

金クラスター担持によるLDHナノシート電極上での酸素発生反応の促進

九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 (I²CNER)

○北野翔, 山内美穂

Facilitation of oxygen evolution reaction on LDH nanosheet electrode by Au cluster loading

○Sho Kitano, Miho Yamauchi

International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (I²CNER), Kyushu University, Kyushu University, Japan

【Abstract】

Oxygen evolution reaction (OER) accompanied with 4-electron oxidation of water is a key process in water electrolysis to supply CO₂-free H₂. Recently, we have reported that NiFe layered double hydroxide nanosheet (LDH-ns) loading Au clusters shows high electrocatalytic activities for OER, i.e., Au clusters enhance the activities of LDH-ns composed of Ni²⁺ and Fe³⁺ ions through modification of electronic structure of nanosheets. In this study, we synthesized Au cluster-loaded LDH-ns containing Ni²⁺ and trivalent metal ions, such as Co³⁺ and Mn³⁺, in addition to Fe³⁺, and examined their catalytic activities for OER to elucidate mechanism for activity enhancement by loading of Au clusters. XPS and XAS measurements revealed that charge transfer from Au clusters to LDH-ns occurs and change in electronic states of trivalent metal ions on LDH-ns contributes to enhance catalytic activities.

【序】

再生可能エネルギー由来の電力を使った水電解による水素生成は、次世代のエネルギー運用において必要不可欠な技術である。しかしながら、水の4電子酸化を伴う酸素生成反応 (OER) の進行に必要な大きな過電圧が、その実用化を妨げる要因となっている。層状複水酸化物 (LDH) は、2価と3価の金属水酸化物でできたナノシート (LDH-ns) と、ナノシート間に挿入されるアニオンおよび水分子によって構成される層状化合物であり、Ni²⁺とFe³⁺で構成されるLDHから剥離したLDH-nsがOERに高い活性を示すことが報告されている[1]。最近、我々は、NiFe-LDH-nsに金クラスター (AuNC) を担持することで、OERにおける過電圧を劇的に低減できることを見出した。AuNCからLDH-nsへの電荷移動により、LDH-nsの活性点の電子状態が変化することでOER活性が向上することが示唆されたが、詳細なメカニズムは明らかになっていない。

本研究では、新たにMn³⁺、Co³⁺を含むLDH-nsを合成してAuNCを担持し、構成元素が触媒特性に与える影響を調べるとともに、XPSやXASなどの分光測定によりLDH-nsとAuNCの電子状態を調べ、AuNC担持による過電圧減少のメカニズムを明らかにすることを目的とする。

【方法 (実験)】

NiFe, NiMn-LDHを水熱法[2,3], NiCo-LDHをトポケミカル酸化法[4]によって合成した。LDHの層間に含まれる炭酸、塩素、臭素イオンを過塩素酸イオンに交換し、得られた過塩素酸型LDHをアルゴン雰囲気下でホルムアミドに分散させることで、

LDH-ns のコロイド溶液を調製した。塩化金酸四水和物を DMF に溶解させ、150°C のオイルバス中で 6 時間加熱攪拌することにより、AuNC コロイド溶液を調製した。LDH-ns コロイド溶液と AuNC コロイド溶液を混合することで、AuNC 担持 LDH-ns (Au/LDH-ns) を作製した。Au/LDH-ns のコロイド溶液を、回転電極上に塗布、乾燥させて作用電極を作製した。白金線を対極、Hg/HgO 電極を参照極とした 3 電極系を用い、Ar 雰囲気下、1M KOH 水溶液中で OER の活性評価を行った。

【結果・考察】

XRD, IR, TEM および AFM 測定から、目的とする LDH の合成、過塩素酸型 LDH へのアニオン交換および単層に剥離された LDH-ns が得られたことを確認した。Au/NiMn-LDH-ns の HAADF-STEM 像を Fig. 1 に示す。全ての LDH-ns において、平均粒径 1.2 nm 程度の AuNC がナノシート上に分散性良く担持されていることから、LDH-ns の種類に関わらず、同様の粒径の AuNC の担持に成功したことを確認した。XPS 測定を用いて Au/LDH-ns の電子状態を調べたところ、ナノシート上の AuNC は単独の状態よりも酸化され、一方、LDH-ns の 3 価金属は還元された状態にあることがわかった。すなわち、Au/LDH-ns 上では AuNC から LDH-ns の 3 価金属へ電荷移動が起こり、電子状態が変化することが明らかとなった。

Au/LDH-ns および未担持 LDH-ns を用いた時のリニアスイープボルタメトリー (LSV) 曲線を Fig. 2 に示す。貴方向への電位の掃引に伴い、OER の理論電位 (1.23 V vs RHE) よりも貴な電位で、反応の進行にともなう電流密度の増大がみられた。作製した全ての Au/LDH-ns 上において、未担持の場合より卑な電位で電流密度が増大したことから、AuNC 担持により OER における過電圧が減少することがわかった。また、減少の程度は 3 価金属種に依存し、Fe を含む LDH-ns で最も大きかった。OER における LDH-ns の活性点は、3 価金属イオン上にあることが知られている。他の LDH と比較すると、Fe の 3d 軌道によって構成される NiFe-LDH-ns の伝導帯下端は最も低いエネルギーをとるため、Au クラスタからより多くの電子が導入されることが推測される。つまり、AuNC の担持により 3 価金属が還元されることで、LDH と反応中間体との結合エネルギーが弱まるために反応が促進され、過電圧が減少すると考えられる。以上のように、本研究では、AuNC 担持による LDH-ns の電子構造の変化と触媒特性の関連性を明らかにした。

【参考文献】

- [1] F. Song, *et al.*, *Nat. Commun.* **5**, 4477 (2014)
- [2] G. Abellan *et al.*, *J. Mater. Chem.* **20**, 7451 (2010)
- [3] T. Sasaki *et al.*, *Nanoscale* **8**, 10425 (2016)
- [4] R. Ma *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 5257 (2007)

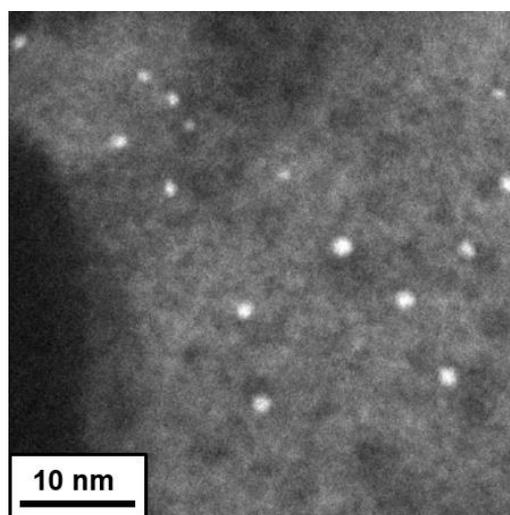


Fig.1 A HAADF-STEM image of Au/NiMn-LDH-ns.

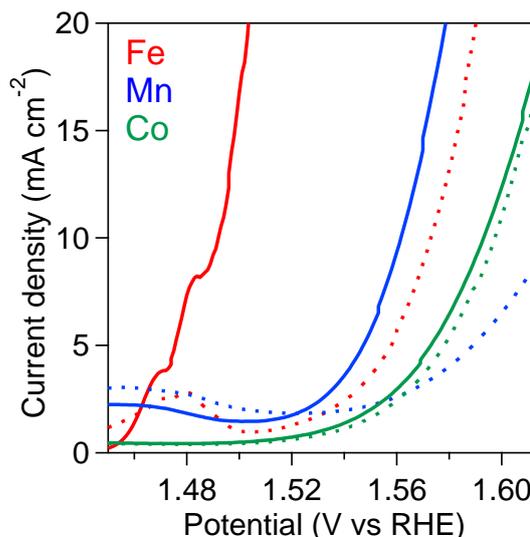


Fig.2 IR polarization curves on the Au/LDH-ns (solid) and pristine LDH-ns (dotted) and in 1 M KOH aqueous solution.