

# XAFS 測定による金属クラスター担持 LDH ナノシートの 活性向上メカニズムの解明

北野 翔、山内美穂

九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所

酸素発生反応（OER）は再生可能エネルギーを水素エネルギーとして貯蓄するプロセスにおいて、鍵を握る反応の一つである。しかし、OER の開始には大きな過電圧の印加が必要となるため、低い過電圧で反応を進行させる高活性な触媒の開発が求められている。層状複水酸化物（LDH）は、2 価と 3 価の金属イオンで構成される金属水酸化物ナノシートと、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る。近年、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ を含む LDH から剥離したナノシート（LDH-ns）が OER に高い活性を示すことが報告された。本研究では、LDH-ns に金属クラスター（Ir, Pt, Au）を担持し、OER のための高活性な電極触媒の合成を試みた。STEM 観察および AFM 測定より、単層に剥離された LDH-ns 上に平均粒径 1-2 nm 程度の金属クラスターが高分散に担持されていることを確認した。1 M KOH 水溶液中で OER を行ったところ、金属クラスター担持ナノシートはナノシートのみと比較して 80 mV 低い過電圧を示した。XAFS 測定から、Au と Pt は 0 価の金属クラスター、Ir は 4 価の酸化物クラスターとして担持されていることがわかった。さらに、ナノシートとクラスター間で電荷移動が生じ、活性点であるナノシートの  $\text{Fe}^{3+}$  の電子状態が変化したため活性が向上したことが明らかとなった。

# International Institute for Carbon-Neutral Energy Research



## XAFS測定による金属クラスター担持LDHナノシートの活性向上メカニズムの解明

Clarification of mechanism of activity enhancement for oxygen evolution reaction on the metal cluster-loaded layered double hydroxide nanosheets

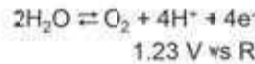
○北野翔, 山内美穂

九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所



## Electrocatalysts for oxygen evolution reaction Layered Double Hydroxide

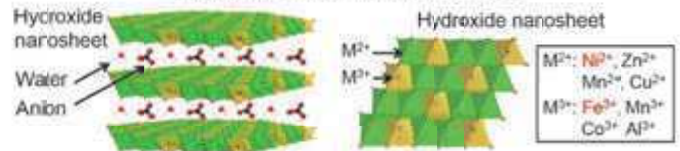
Oxygen Evolution Reaction (OER)



- ◆ Slow kinetics
- ◆ 4-electron transfer step
- ◆ High overpotential

Development of **highly active catalysts** is indispensable.

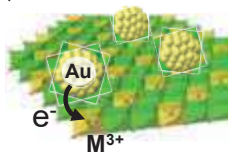
Layered Double hydroxide: LDH



LDH nanosheets show high activities for OER.

## Objectives

Au/NiM-LDH nanosheet (M = Mn<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup>)

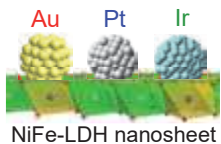


Other metal clusters?

- Charge transfer
- Catalytic performances
- Ensemble effects

Further activity enhancement

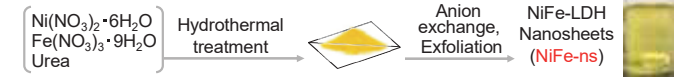
## This study



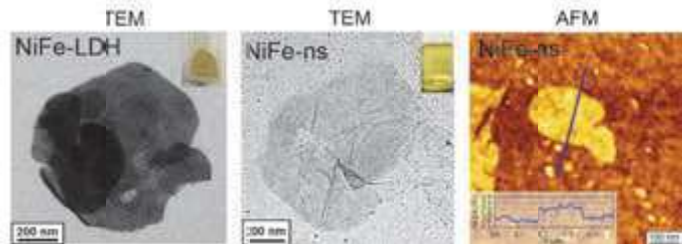
- ◆ Investigation of effects of clusters on catalytic activities of NiFe-LDH nanosheets for OER
- ◆ Development of highly active M/NiFe-LDH nanosheet electrocatalysts for OER

## Synthesis of LDH nanosheets

- ◆ Preparation of LDH nanosheets



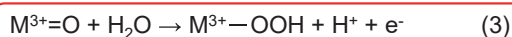
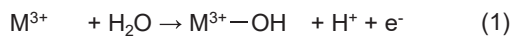
G. Abellan et al., J. Mater. Chem., 2010, 20, 7451



Monolayer NiFe-LDH nanosheets were successfully prepared.

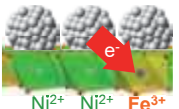
## Catalytic properties of M/NiFe-ns

Reaction steps for OER



M<sup>3+</sup>=O bonding energy Strong : Rate-determining step (3)  
Weak : Rate-determining step (2)

Excess amount



NiFe-LDH: Strong bonding energy : (3)

Decrease of bonding energy  
→ Decrease in OER activity

Activity enhancement by control of oxidative states of Fe<sup>3+</sup>

## Summary

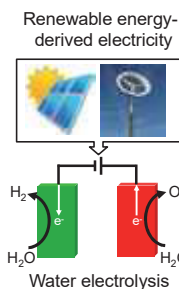
- ◆ Loading of Au, Pt and IrO<sub>2</sub> clusters enhanced the catalytic activities of NiFe-LDH-ns.
- ◆ The activities of NiFe-ns depended on the oxidative states of Fe<sup>3+</sup> active site regardless of clusters.
- ◆ The IrO<sub>2</sub> clusters also works as OER catalyst and IrO<sub>2</sub>/NiFe-ns showed higher activities than those of Au, Pt/NiFe-ns in the more positive potential.

We clarified effects of loading of clusters on catalytic activities of NiFe-ns and achieved to synthesis highly active IrO<sub>2</sub>/NiFe-ns through dual enhancement.

# XAFS測定による金属クラスター担持LDHナノシートの 活性向上メカニズムの解明

○北野 翔、山内美穂 (カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所)

## Introduction



Oxygen Evolution Reaction (OER)

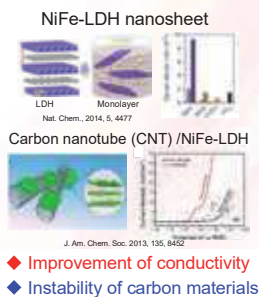
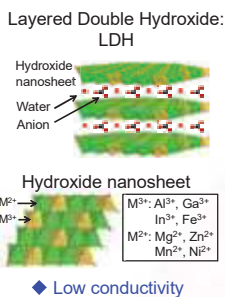
$$4\text{OH}^- \leftrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$$

1.23 V vs RHE (in alkaline solution)

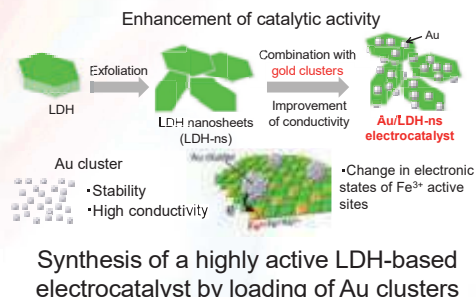
- ◆ 4-electron transfer step
- ◆ High overpotential

Slow kinetics

Highly active electrocatalysts

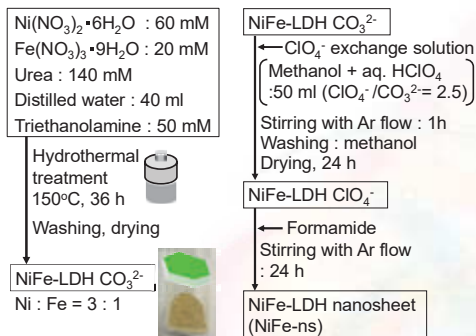


## Objective



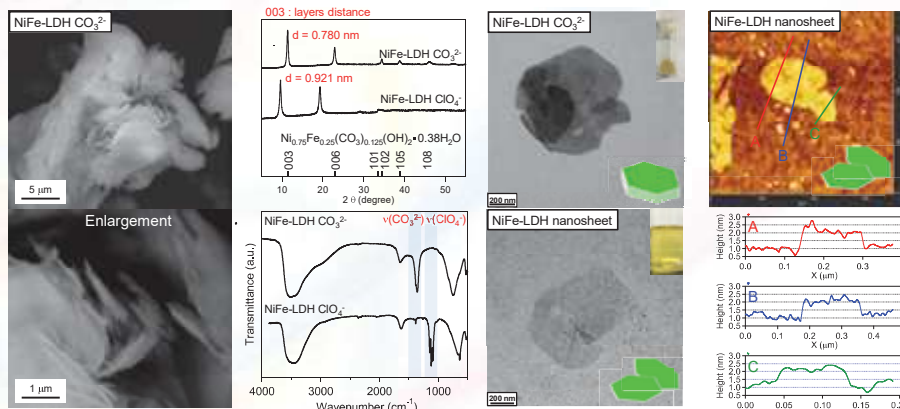
## Results and discussion

### Synthesis of NiFe-LDH nanosheet

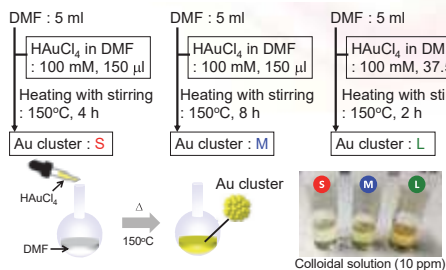


G. Abellan, et al., J. Mater. Chem., 2010, 20, 7451  
Iyi, et al., Appl. Clay Sci., 2011, 54, 132

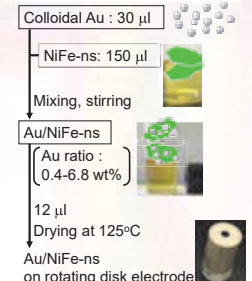
### Characterization of NiFe-LDH nanosheet



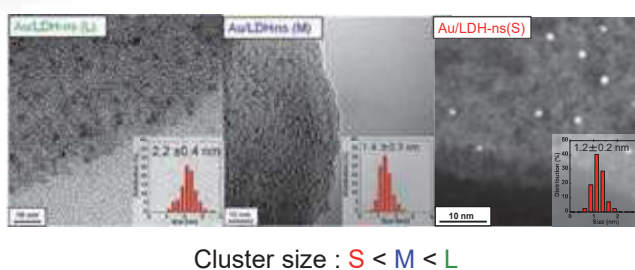
### Synthesis of gold nanoclusters



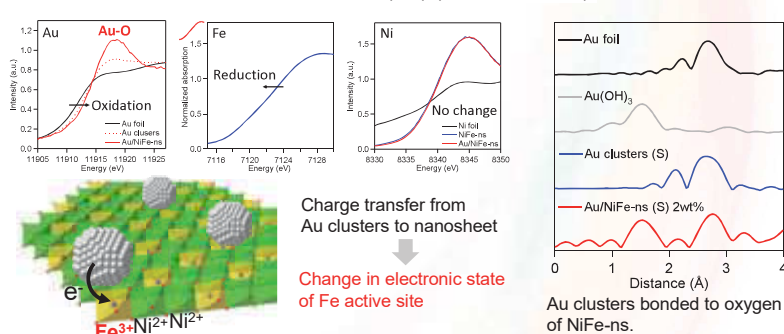
### Synthesis of Au/LDH-ns



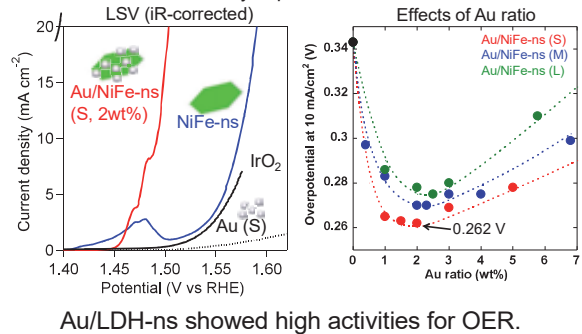
### TEM & STEM



### XAFS measurement (Au(S)/NiFe-ns, 2wt%)



### Catalytic performances



## Conclusions

- ◆ The Au/NiFe-ns showed much higher activity than that of NiFe-ns, indicating that application of Au clusters to NiFe-ns significantly improved catalytic activities.
- ◆ Performances of the Au/NiFe-ns electrocatalyst depended on size and amount of gold clusters, and smaller Au clusters were preferable for higher performances of the Au/NiFe-ns.