

酸素発生反応のための金クラスター担持 NiFe-LDH ナノシート電極 における触媒特性

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

再生可能エネルギー由来の電力を用いた水電解によるグリーンな水素生成は、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。水の 4 電子酸化を伴う酸素生成反応は未だ過電圧が高く、高活性な電極触媒の合成が求められている。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、Ni²⁺と Fe³⁺を含む LDH (NiFe-LDH) から剥離したナノシートが酸素発生反応に高い活性を示すことが報告された。本研究では、NiFe-LDH ナノシート (LDH-ns) に金クラスターを担持し、酸素発生反応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 水溶液中で酸素発生反応を行ったところ、金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、ナノシートと金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 Fe³⁺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。

酸素発生反応のための金クラスター担持NiFe-LDHナノシート電極における触媒特性

○ 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)

Introduction

Renewable energy-derived electricity

Water electrolysis

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

Layered Double Hydroxide: LDH

Hydroxide nanosheet

M²⁺: Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺, Fe³⁺

M²⁺: Mg²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺

◆ Low conductivity

Objective

Enhancement of catalytic activity

LDH → Exfoliation → LDH nanosheets (LDH-ns) → Combination with gold clusters → Au/LDH-ns electrocatalyst

Au cluster

- ◆ Stability
- ◆ High conductivity

Improvement of conductivity

◆ Improvement of conductivity

◆ Instability of carbon materials

Synthesis of a highly active LDH-based electrocatalyst by loading of Au clusters

Results and discussion

Synthesis of NiFe-LDH nanosheet

Ni(NO₃)₂·6H₂O : 60 mM
Fe(NO₃)₃·9H₂O : 20 mM
Urea : 140 mM
Distilled water : 40 ml
Triethanolamine : 50 mM

Hydrothermal treatment 150°C, 36 h

Washing, drying

NiFe-LDH CO₃²⁻
Ni : Fe = 3 : 1

NiFe-LDH CO₃²⁻ → ClO₄⁻ exchange solution (Methanol + aq. HClO₄ : 50 ml (ClO₄⁻/CO₃²⁻ = 2.5))

Stirring with Ar flow : 1h
Washing : methanol
Drying, 24 h

NiFe-LDH ClO₄⁻

Formamide
Stirring with Ar flow : 24 h

NiFe-LDH nanosheet (NiFe-ns)

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

Characterization of NiFe-LDH nanosheet

NiFe-LDH CO₃²⁻

5 μm

Enlargement

1 μm

003 : layers distance

d = 0.780 nm (NiFe-LDH CO₃²⁻)
d = 0.921 nm (NiFe-LDH ClO₄⁻)

Ni_{0.75}Fe_{0.25}(CO₃)_{0.125}(OH)₂·0.38H₂O

003, 006, 011, 015, 108

Transmittance (a.u.)

Wavenumber (cm⁻¹)

NiFe-LDH nanosheet

NiFe-LDH nanosheet

Height (nm) vs X (μm) profiles A, B, C.

Synthesis of gold nanoclusters

DMF : 5 ml

H AuCl₄ in DMF : 100 mM, 150 μl

Heating with stirring : 150°C, 4 h

Au cluster : S

H AuCl₄ in DMF : 100 mM, 150 μl

Heating with stirring : 150°C, 8 h

Au cluster : M

H AuCl₄ in DMF : 100 mM, 37.5 μl

Heating with stirring : 150°C, 2 h

Au cluster : L

Colloidal solution (10 ppm)

Synthesis of Au/LDH-ns

Colloidal Au : 30 μl

NiFe-ns : 150 μl

Mixing, stirring

Au/NiFe-ns (Au ratio : 0.4-6.8 wt%)

12 μl

Drying at 125°C

Au/NiFe-ns on rotating disk electrode

TEM & STEM

Au/LDH-ns (L), (M), (S)

Cluster size : S < M < L

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

Au, Fe, Ni XAFS spectra

Intensity (a.u.) vs Energy (eV)

Charge transfer from Au clusters to nanosheet

Change in electronic state of Fe active site

Catalytic performances

LSV (iR-corrected)

Current density (mA cm⁻²) vs Potential (V vs RHE)

Au/NiFe-ns (S, 2wt%), NiFe-ns, Au (S), IrO₂

Effects of Au ratio

Overpotential at 10 mA/cm² (V) vs Au ratio (wt%)

Au/NiFe-ns (S), Au/NiFe-ns (M), Au/NiFe-ns (L)

0.262 V

Au/LDH-ns showed high activities for OER.

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.