

令和 2 年 5 月 20 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14323

研究課題名（和文）新規な金属ナノ粒子担持LDHナノシート電極触媒材料の合成

研究課題名（英文）Development of novel metal nanoparticle-loaded LDH nanosheet electrocatalysts

研究代表者

北野 翔（Kitano, Sho）

北海道大学・工学研究院・特任助教

研究者番号：50736840

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、層状複水酸化物（LDH）から剥離した水酸化物ナノシートに金属ナノ粒子を担持することで、酸素発生反応（OER）に高活性な新規電極触媒を合成した。金属ナノ粒子の担持により、2価の金属イオンとして $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ を含むLDHナノシートの活性が向上することが分かった。金属ナノ粒子の担持により、OERに有効な電極構造が構築されることに加えて、ナノシートとナノ粒子間における電荷移動によって活性点の電子状態が変化し、反応性が向上することが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属空気電池は、現在実用化されているリチウムイオン電池の5倍以上の電気容量を持ち、将来の再生可能エネルギー社会において重要な位置を占める技術である。金属空気電池における最大の課題は、充電時に進行するOERにおけるエネルギーロスであり、OERを低過電圧で進行させる電極触媒の開発は、金属空気電池の実用化に不可欠である。本研究は、低下電圧でOERを進行させる高活性な電極触媒を開発すると共に、電極触媒の開発アプローチに新たな指針を与えるものである。

研究成果の概要（英文）：In this study, we synthesized novel highly active electrocatalysts for the oxygen evolution reaction (OER), metal nanoparticle-loaded layered double hydroxide (LDH) nanosheets. Loading of metal nanoparticles enabled to enhance catalytic activities of LDH nanosheets composed of  $\text{Co}^{2+}$  or  $\text{Ni}^{2+}$  as divalent metal ions. We found that enhancement of catalytic activities was achieved by construction of effective electrode structure for OER and change in electronic states of active sites due to charge transfer between nanosheets and nanoparticles.

研究分野：電気化学

キーワード：電極触媒 ナノシート 酸素発生反応 ナノ粒子

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

化石燃料への依存から脱却し、再生可能エネルギー由来の電力に基づく持続可能な社会を実現のためには、電気エネルギーを化学エネルギーに変換する電気化学反応が重要な役割を担うのである。電気化学的な水の酸化反応である酸素発生反応 (OER) は、リチウム空気電池の充電や水電解による水素燃料の生成など、次世代のエネルギー運用技術に関わる反応の一つである。しかしながら、水の4電子酸化を伴うOERを進行させるためには、理論電圧を大きく超える過電圧を印加する必要がある、これがエネルギー損失の原因となることから、実用化を妨げる問題となっている。OERを効率的に進行させる電極触媒材料の開発が長年に渡って行われてきたが、未だ実用化に十分な性能は達成されていない。

近年、新たな電極触媒材料として層状複水酸化物 (LDH) が注目されている。LDHは、2価と3価 (または4価) の金属元素で構成される金属水酸化物ナノシートに、層間水および層間アニオンが挿入された六角板形状の層状化合物である。LDHは、様々な2価と3価の金属元素の組み合わせが報告されており、非常に多くの種類が合成されている。これまでに、いくつかの金属イオンの組み合わせで構成されるLDHがOERに活性を示すことが報告されてきた。しかし、LDHは半導体的な性質を有するため電子伝導性に乏しく、高い活性を達成することが困難であった。LDHは、その結晶構造に由来して高効率にOERを進行させる活性点を有するため、反応性を向上させる新たなアプローチが求められる。

### 2. 研究の目的

低い過電圧でOERを進行させるLDH電極触媒の合成を目指し、LDHから剥離した水酸化物ナノシートに金属ナノ粒子を担持することで、活性点の増加、高伝導な電子移動経路の形成、3次元電極構造の構築、活性点の電子状態の変化という4つの観点から活性の向上を試みることで、高活性な金属ナノ粒子担持LDHナノシート電極触媒を開発することを目的とする。また、LDHの金属イオンの種類と価数を検討することで、金属ナノ粒子担持LDHナノシートにおける触媒特性を明らかにすると共に、OERに効果的な触媒設計指針を得ることを目指す。

### 3. 研究の方法

様々な金属イオンの組み合わせで構成されるLDHを水熱法および共沈法により合成した。合成されたLDHは、ナノシートと結合性の強い $\text{CO}_3^{2-}$ がアニオンとして挿入されているため、既報を参考に剥離が容易な $\text{ClO}_4^-$ に交換した。アニオン交換して得られた $\text{ClO}_4^-$ 型LDHは、ホルムアミドに分散させて剥離し、LDHナノシートのコロイド溶液を調製した。金属ナノ粒子は、既報に従いN,N-ジメチルホルムアミド (DMF) を溶媒兼安定剤として用いて、Au, Pt, Irナノ粒子をコロイド分散液の状態で作製した。ナノシートとナノ粒子のコロイド分散液を混合することにより、ナノ粒子がナノシート上に高分散に担持されたNPs/LDH-nsを合成した。回転電極装置を用いて、合成した触媒のアルカリ水溶液中におけるOER活性を評価した。

### 4. 研究成果

水熱法および共沈法で合成した $\text{Co}^{2+}\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}\text{Ti}^{4+}$ -LDHのXRDパターンを図1に示す。いずれの試料においてもハイドロタルサイト型の結晶構造を有することがわかった。また、SEMおよびTEM観察より全ての試料において2次元状のプレート形状を有することを確認した。アニオン交換した $\text{Ni}^{2+}\text{Co}^{3+}$ -LDHをホルムアミド中で剥離して得られたナノシートTEM像およびPtナノ粒子を担持したナノシートのHAADF-STEM像を図2に示す。剥離後のナノシートも2次元形状を維持しており、Ptナノ粒子を担持したナノシートにおいては、粒径5nm程度のPtナノ粒子が高分散にナノシート上に担持されていることがわかった。いずれのLDHにおいても剥離後は2次元状のナノシートが得られ、粒径数nmのナノ粒子が高分散に担持されることがわかった。これらの結果より、ナノシートとナノ粒子をコロイド分散液の状態に混合する本手法が、ナノ粒子を高分散に担持する上で有効であることがわかった。

回転電極装置を用い、合成したLDHナノシートおよびAuナノ粒子を担持したLDHナノシートにおけるOER活性の評価を行った。未担持およびAu担持 $\text{Co}^{2+}\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ -LDHナノシートを用いて、1M KOH水溶液中でリニアスウィープボルタメトリーを行った結果を図3に示す。全ての試料において、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。Auナノ粒子を担持した $\text{Co}^{2+}\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ -LDHは、各々の未担持のLDHよりも低い過電圧で反応を進行させたこと

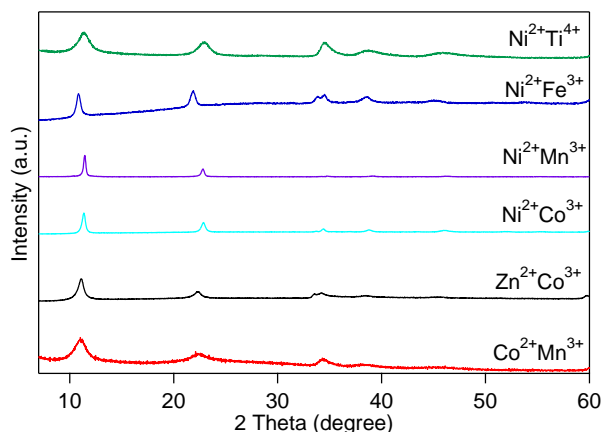


図1 合成したLDHのXRDパターン

から、Au ナノ粒子担持により活性を向上させることに成功した。一方で、ZnCo-LDH は Au ナノ粒子の有無に関わらず、ほぼ同様の過電圧を示した。また、 $\text{Ni}^{2+}\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}\text{Mn}^{3+}$ -LDH ナノシートにおいても同様に Au ナノ粒子担持による活性の向上がみられた。これらの結果から、2 価の金属イオンとして  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  を含む LDH ナノシートにおいては、Au ナノ粒子担持により活性が向上することがわかった。また、Pt、Ir ナノ粒子を担持した場合も同様の傾向がみられた。

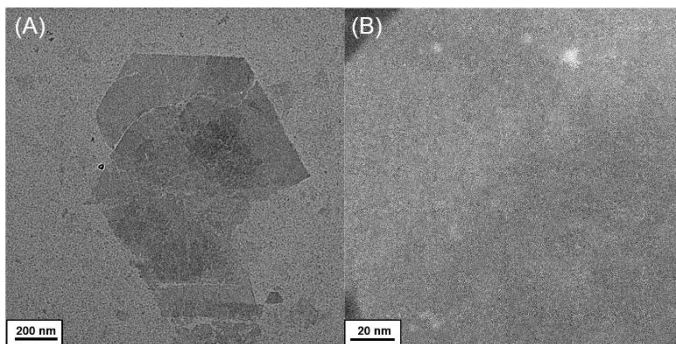


図 2 剥離した  $\text{Ni}^{2+}\text{Co}^{2+}$  ナノシート TEM 像 (A) および Pt ナノ粒子を担持したナノシートの HAADF-STEM 像 (B)

金属ナノ粒子による高活性化の起

源を明らかにするために、LDH ナノシートおよび金属ナノ粒子の XPS 測定を行った。その結果、金属ナノ粒子の担持によって  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  を含むナノシートの 3 価の金属イオン ( $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$ ) のスペクトルが低エネルギー側へシフトし、一方で、ナノ粒子の金属のスペクトルは高エネルギー側にシフトしていることがわかった。また、ナノシートの 2 価の金属イオンのスペクトルには変化は見られなかった。これらの結果から、金属ナノ粒子からナノシートの 3 価の金属イオンへ電荷移動が生じていることが明らかとなった。OER における LDH の活性点は 3 価の金属イオンであることが報告されている。このことから、金属ナノ粒子の担持により、活性点の電子状態が変化したことが高活性化に寄与したと考えられる。また、ナノ粒子の担持による電極構造の変化を検討するために、合成した触媒の電気化学的表面積 (ECSA) を測定した。その結果、金属ナノ粒子の担持に伴って ECSA の増加が見られたことから、OER に有利な電極構造が構築されたと考えられる。

次に、4 価の金属イオンを含む  $\text{Ni}^{2+}\text{Ti}^{4+}$ -LDH に関して、その特性を調べた。合成した  $\text{Ni}^{2+}\text{Ti}^{4+}$ -LDH ナノシートおよび Ir ナノ粒子を担持した LDH ナノシート ( $\text{Ir}/\text{Ni}^{2+}\text{Ti}^{4+}$ -LDH) における OER 活性評価を行った結果を図 4 に示す。 $\text{Ir}/\text{Ni}^{2+}\text{Ti}^{4+}$ -LDH における OER 開始電位は、 $\text{Ni}^{2+}\text{Ti}^{4+}$ -LDH および Ir のみの場合の開始電位よりも低い値を示した。また、 $\text{Ir}/\text{Ni}^{2+}\text{Ti}^{4+}$ -LDH における電流値は、Ir ナノ粒子と  $\text{NiTi}$ -LDH の合計の電流値よりも大きかったことから、 $\text{Ir}/\text{LDH}$  の高い活性は Ir ナノ粒子と  $\text{NiTi}$ -LDH ナノシートの協奏効果に由来すると考えられる。XPS 測定を行ったところ、 $\text{NiTi}$ -LDH の Ni、Ti の価数は、原料と同様にそれぞれ 2 価、4 価であることを確認した。一方で、Ir クラスタは、3 価と 4 価の中間のスペクトルを示したことから、酸化物状態のクラスタであることが明らかになった。また、 $\text{Ir}/\text{Ni}^{2+}\text{Ti}^{4+}$ -LDH においては、それぞれの材料単独のスペクトルと比較すると、Ir のスペクトルは低エネルギー側へ、 $\text{Ni}^{2+}\text{Ti}^{4+}$ -LDH ナノシートの Ti のスペクトルは高エネルギー側へ若干のシフトがみられた。この結果から、他の LDH の場合とは異なり、ナノシートの  $\text{Ti}^{4+}$  から Ir ナノ粒子へ電荷移動が生じていることが明らかとなった。

LDH ナノシートと金属ナノ粒子間における電荷移動は、ナノシートの伝導帯準位とナノ粒子のフェルミ準位のエネルギー差に由来すると考えられる。

すなわち、 $\text{Co}^{2+}\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ -LDH においては、伝導帯のエネルギーレベルが金属ナノ粒子のそれよりも低いため、金属ナノ粒子からナノシートへ電荷が移動し、ナノシートの伝導帯を主に形成する 3 価金属イオンが還元されたと考えられる。一方で、 $\text{Ni}^{2+}\text{Ti}^{4+}$ -LDH においては  $\text{Ti}^{4+}$  で構成される伝導帯の準位が高く、ナノシートからナノ粒子で電荷移動が生じたと考えられる。本触媒系においては、金属ナノ粒子からナノシートに電荷移動する場合の方が活性向上の程度は大きく、伝導帯のエネルギー準位が低いほど高い活性を示すことが分かった。以上の結果から、LDH ナノシートへ金属ナノ粒子を担持することにより、OER における過電圧を低減

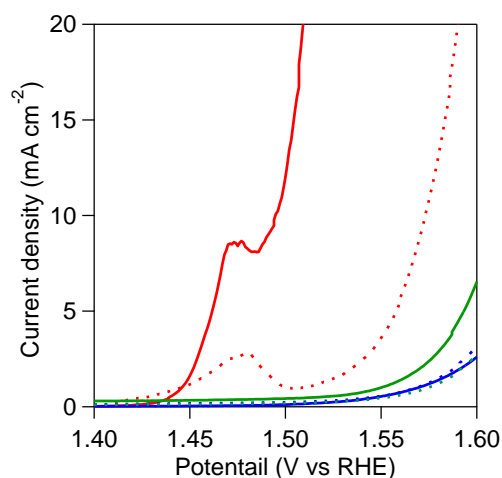


図 3 未担持 (点線) および Au ナノ粒子担持 LDH ナノシート (実線) の I-V カーブ (赤:  $\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ 、青:  $\text{Zn}^{2+}\text{Co}^{3+}$ 、緑:  $\text{Co}^{2+}\text{Mn}^{3+}$ )

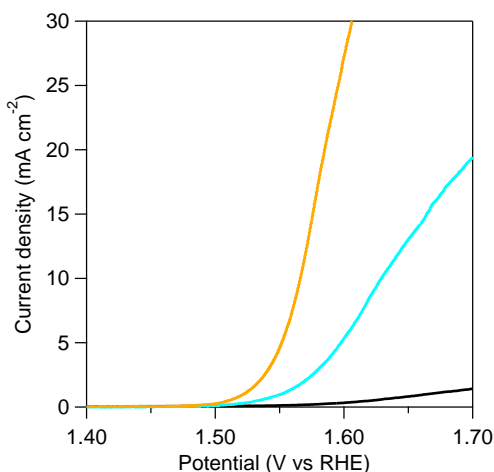


図 4 Ir ナノ粒子 (黒)、未担持 (水色) および Ir ナノ粒子担持  $\text{Ni}^{2+}\text{Ti}^{4+}$ -LDH ナノシート (橙色) の I-V カーブ

し、高活性な電極触媒を合成することに成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Sho Kitano, Miho Yamauchi
2. 発表標題 Catalytic activity enhancement in oxygen evolution reaction on LDH nanosheets by metal-cluster loading
3. 学会等名 AMERICAS INTERNATIONAL MEETING ON ELECTROCHEMISTRY AND SOLID STATE SCIENCE 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 北野翔、山内美穂
2. 発表標題 金属クラスター担持層状複水酸化物ナノシート電極における酸素発生反応
3. 学会等名 ナノ学会第17回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 北野翔、山内美穂
2. 発表標題 金属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
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sho Kitano, Miho Yamauchi
2. 発表標題 Metal-cluster-loading effects on layered double hydroxide nanosheet electrocatalysts for oxygen evolution reaction
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 北野 翔, 山内 美穂
2. 発表標題 金属クラスター担持層状複水酸化物ナノシート電極触媒上における酸素発生反応
3. 学会等名 第59回電池討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 北野 翔, 山内 美穂
2. 発表標題 金クラスター担持層状複水酸化物ナノシート電極触媒を用いた酸素発生反応
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 北野 翔, 山内 美穂
2. 発表標題 酸素発生反応のための金クラスター担持LDHナノシートにおける電極触媒特性
3. 学会等名 2018年電気化学秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 北野 翔, 山内 美穂
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第12回分子化学討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----