

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 24 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15373

研究課題名（和文）単層ナノシート担体を用いた金属クラスター電極触媒の電子状態制御

研究課題名（英文）Modulation of electronic states of metal cluster electrocatalysts using monolayer nanosheet supports

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）：OERに活性なイリジウムクラスターを電極触媒として、層状複水酸化物（LDH）および遷移金属カルコゲナイド（TMD）の単層ナノシートを複合した。LDHを担体とした場合はイリジウムが還元的に、TMDを担体とした場合は酸化的に変化することがわかった。OERを行ったところ、TMDに担持したイリジウムクラスターが高い活性を示す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

酸素発生反応(OER)は、水の電気分解をはじめ、近年ではCO₂還元による有用化合物合成や窒素還元によるアンモニア生成など様々な反応系において、水由来の水素を利用するための重要なアノード反応である。また、ポストリチウムイオンとして期待される金属空気電池の充電時の反応でもあることから、次世代のエネルギー運用技術において不可欠である。本研究は、これらの反応系のエネルギー効率に直結するOERの過電圧を低減させる材料開発の取り組みであり、電極触媒の高活性化に新たな指針を与えるものである。

研究成果の概要（英文）：Iridium clusters which are active for oxygen evolution reaction were composited with monolayer nanosheets of layered double hydroxide (LDH) and transition metal chalcogenides (TMD) as electrocatalysts. OER revealed that iridium clusters supported on LDH were highly active. We found that electronic states of iridium clusters were changed to reductive on the LDH nanosheets and oxidative on the TMD nanosheets. High OER performances were achieved on the iridium cluster-loaded TMD nanosheets.

研究分野：電気化学

キーワード：ナノシート 層状複水酸化物 クラスター 酸素発生反応

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。電気化学的な水の酸化反応である酸素発生反応 (OER) は、水の電解による水素製造や金属空気電池の充電など、次世代のエネルギー運用技術に関わる重要な反応の一つである。しかし、OER の進行には大きな過電圧を必要とするため、小さな過電圧で OER を進行させる高活性な電極触媒の開発が求められている。OER の過電圧を決定する要素の一つとして、電極触媒上における反応中間体の吸着エネルギーが寄与することが知られており、触媒の電子状態が吸着エネルギーを決定することが報告されている。このことから、触媒の電子状態を制御することが出来れば、小さい過電圧で OER を進行させる高活性な電極触媒を開発することが期待できる。電子状態を制御するアプローチの一つとして、金属酸化物などと複合化することにより材料間の電荷移動を生じさせ、触媒の電子状態を変化させる方法が知られている。しかし、電荷移動の程度は金属酸化物担体の結晶面に依存し、金属酸化物の構成金属が異なると酸化物担体の結晶面や結晶構造、形状も異なるため、電荷移動を精密に制御することは難しい。このような背景から、触媒の電子状態を正確に制御可能な新たな手法の確立が必要となる。

2. 研究の目的

本研究では、層状複水酸化物 (LDH) から剥離した金属水酸化物単層ナノシートおよび液相法で直接合成した金属ダイカルコゲナイド単層ナノシートに金属クラスター触媒を担持することで、金属クラスター触媒の電子状態を精密かつ自在に制御したクラスター担持ナノシート電極触媒を合成する。単層ナノシートは高アスペクト比な材料であり、クラスター触媒はほぼ同じ結晶面に担持されることから、自在な電子状態制御を可能とすることが期待される。クラスター担持単層ナノシート触媒により、電子状態を制御して OER 活性を向上させることを目的とする。

3. 研究の方法

Ni および Ti を含む LDH を水熱法により合成した。合成された LDH はナノシートと結合性の強い 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 ClO_4^- に交換した。アニオン交換して得られた 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。オレイルアミンとオクタデセンを溶媒として、ワンポット法により単層の WS_2 ナノシートを合成した。合成した WS_2 はアセチルアセトンに分散させることでコロイド溶液を作製した。金属クラスターは、DMF またはエチレングリコールを溶媒兼安定剤として用い、コロイド分散液として合成した。クラスターとナノシートのコロイド分散液を混合することで高分散にクラスターが担持された触媒を合成した。合成した担持触媒の分散液に水を加えることで触媒を沈殿させ、洗浄、乾燥させることで触媒を回収した。

4. 研究成果

XRD 測定により、水熱法で合成した LDH はハイドロタルサイト構造を有しており、アニオン交換によって層間隔に由来するピークがシフトしたことから、目的の LDH を合成できたことがわかった。アニオン交換 LDH をアルゴン下においてホルムアミド中に分散させることで、コロイド分散液が得られた。得られた単層 LDH ナノシートおよびイリジウムクラスターを担持した触媒の TEM 像および HAADF-STEM 像を図 1 に示す。単層 LDH ナノシートは、幅数百ナノメートル程度のシート形状であり、複合化によって LDH ナノシート状にイリジウムクラスターが高分散に担持されたことがわかった。これらの結果より、ナノシートとクラスターをそれぞれコロイド分散液として合成して混合する本手法が、クラスターを高分散に担持する上で有効であることがわかった。また、イリジウムクラスターの平均粒径は 1.2 nm であることがわかった。

続いて、ワンポット法により単層 WS_2 ナノシートの合成を試みた。XRD 測定の結果、 WS_2 の層間回折に由来するピークが見られなかったことから、オレイルアミンとオクタデセンを溶媒とする本手法により、単層の WS_2 ナノシートを直接合成することに成功した。イリジウムクラスターを担持した触媒の HAADF-STEM 像を図 2 に示す。直径十数 nm の WS_2 ナノシートに平均粒径 1.2 nm のイリジウムクラスターが担持されたことが確認された。これらの結果からコロイド分散液を混合して担持することにより、単層ナノシートの種類にかかわらず、ほぼ同様のクラスターを担持することに成功した。

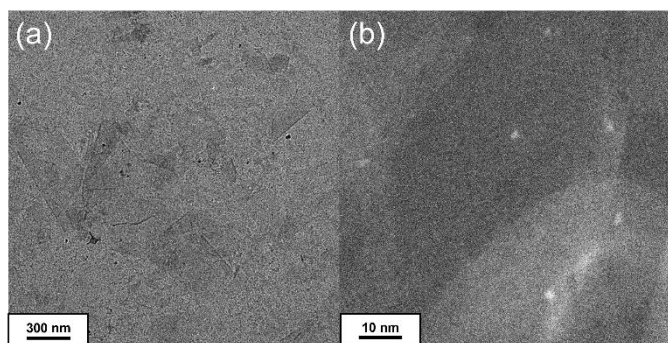


図 1 (a)剥離した単層 LDH ナノシート TEM 像および(b)イリジウムクラスターを担持したナノシートの HAADF-STEM 像

イリジウムクラスターの電子状態を調べるためにナノシート上への担持前後におけるイリジウムクラスターの XPS 測定の結果を図 3 に示す。ナノシートに担持していない状態のイリジウムクラスターの $4f_{7/2}$ のピークは 60.9 eV のエネルギーを示したことから、 0 価の金属状態であることがわかった。LDH ナノシート上に担持されたイリジウムクラスターは、クラスター単独のスペクトルと比較して低エネルギー側へピークがシフトしたことから、クラスターの電子状態が還元的に変化したことがわかった。一方で、 WS_2 ナノシート上のイリジウムクラスターのスペクトルは、クラスター単独の場合と比較して高エネルギーシフトしていたことから、電子状態が酸化的に変化したことがわかった。これは、ナノシートとクラスターのフェルミレベルの差によって、クラスターとナノシート間で電荷移動が生じたことが原因と考えられる。以上の結果から、異なる単層ナノシートへの担持により、イリジウムクラスターの電子状態を制御できることが明らかとなった。

合成した触媒を用いて、 1 M KOH 水溶液中で OER を行った結果を図 4 に示す。単独の NiTi-LDH および WS_2 単層ナノシートは OER に対してほぼ活性を示さなかった。一方で、イリジウムクラスターを含む触媒は OER 活性を示したことから、OER における活性種はイリジウムのみであることが確認された。イリジウムを担持した触媒の活性はナノシートの種類に依存することがわかった。 Ir/LDH はイリジウム単独よりも低い活性を示したのに対し、 Ir/WS_2 はイリジウム単独よりも高い OER 活性を示すことが明らかになった。この活性差は、活性点であるイリジウムクラスターの電子状態が大きく寄与していると考えられる。これまでの OER の既報において、OER における触媒活性は、活性点上における反応中間体の吸着エネルギーに依存することが知られており、触媒の電子状態が吸着エネルギーを決定することが報告されている。電極触媒の OER 活性は反応中間体の吸着エネルギーに対して火山型の傾向を示すことから、最適な吸着エネルギーを示す電子状態を有する電極触媒ほど高い活性を示す。イリジウムにおいては、中間体の最適な吸着状態を示す最適な電子状態よりも還元的な電子状態であることが報告されている。 WS_2 上に担持されたイリジウムクラスターはより酸化的な電子状態に変化したことから、最適な吸着エネルギーを示す電子状態に近づいたため、OER 活性が向上したと考えられる。一方で、 NiTi-LDH 上に担持された場合、その電子状態は還元的に変化し、最適な電子状態からさらに遠ざかるため、OER 活性が低下したと考えられる。

以上より、本研究では単層ナノシートをイリジウムナノ粒子と複合することでその電子状態を制御することに成功した。本研究で得られた知見は OER だけでなく様々なクラスター電極触媒、反応系に適用できることが期待される。

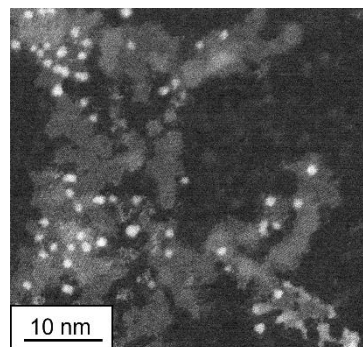


図 2 Ir/ WS_2 単層ナノシートの HAADF-STEM 像

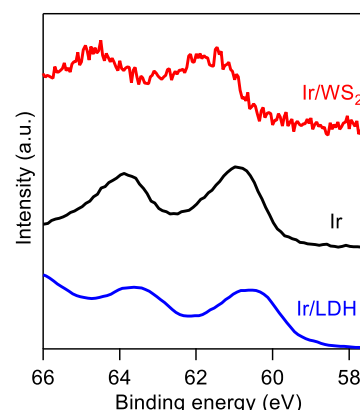


図 3 ナノシート担持および未担持の Ir クラスターの XPS スペクトル

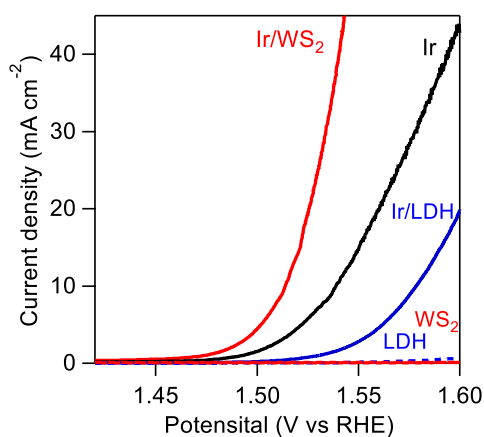


図 4 未担持ナノシート、Ir 担持ナノシートおよび Ir の I-V カーブ

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nishimoto Masahiro, Kitano Sho, Kowalski Damian, Aoki Yoshitaka, Habazaki Hiroki	4. 巻 9
2. 論文標題 Highly Active and Durable FeNiCo Oxyhydroxide Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysts Derived from Fluoride Precursors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 9465 ~ 9473
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acssuschemeng.1c03116	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 田鎖玲子, 北野翔, Damian Kowalski, 青木芳尚, 幅崎浩樹
2. 発表標題 金属ナノ粒子担持遷移金属ダイカルコゲナイド触媒の電気化学特性
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2021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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------