

再生可能エネルギー利用を想定した高性能水電解電極の開発

武藤, 毬佳

<https://hdl.handle.net/2324/2236174>

出版情報 : Kyushu University, 2018, 博士 (工学) , 課程博士
バージョン :
権利関係 :



平成 30 年度 博士論文

再生可能エネルギー利用を想定した 高性能水電解電極触媒の開発



九州大学工学府 水素エネルギーシステム専攻

先進水素システム研究室

武藤 毬佳

主査 九州大学工学府 水素エネルギーシステム専攻

林 灯 教授

副査 九州大学工学府 水素エネルギーシステム専攻

伊藤 衡平 教授

副査 九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所

中嶋 直敏 特任教授

目次

I. Figure リスト.....	4
II. Table リスト.....	8
第1章 序論.....	9
1.1 背景.....	9
1.1.1 再生可能エネルギーの歴史.....	9
1.1.2 水素エネルギーの歴史.....	10
1.1.3 再生可能エネルギーと水素エネルギーの現状.....	11
1.1.4 水素・燃料電池, 水電解セルの現状.....	13
1.2 PEM 形水電解セル.....	15
1.2.1 原理・特徴.....	15
1.2.2 構成材料.....	17
1.2.3 課題.....	18
1.2.4 PEM 形水電解セルの現状.....	19
1.3 再生可能エネルギーの有効利用を見据えた PEM 形水電解セルの課題と本研究の目的, および研究アプローチ.....	21
参考文献.....	25
第2章 実験方法.....	28
2.1 緒言.....	28
2.2 Pt 系触媒とキャラクタリゼーション.....	28
2.2.1 Pt 系触媒.....	28
2.2.2 ポーラス Pt の合成方法.....	28
2.2.3 市販 Pt black.....	29
2.2.4 市販 Pt/KB.....	29
2.2.5 材料解析方法.....	30
2.2.5.1 窒素吸着測定による比表面積と細孔径分布の測定.....	30
2.2.5.2 走査型電子顕微鏡観察による微細構造観察.....	33
2.2.5.3 X 線光電子分光 (XPS) による触媒表面の化学状態の分析.....	34
2.2.5.4 X 線回折測定 (XRD) による構成元素の分析.....	35
2.2.5.5 熱重量分析 (TGA) による合成触媒における残留物の確認.....	36
2.3 Ir 系触媒とキャラクタリゼーション.....	37
2.3.1 Ir 系触媒.....	37
2.3.2 ポーラス Ir の合成方法.....	37
2.3.3 市販 IrO ₂	38
2.3.4 材料解析方法.....	38

2.4	溶液系ハーフセル電気化学評価方法による基礎電気化学特性評価.....	38
2.4.1	3 電極セルの原理	38
2.4.2	電極の作製.....	42
2.4.3	サイクリックボルタンメトリー (CV) およびリニアスイープボルタンメトリー (LSV)	43
2.4.4	回転ディスク電極法 (RDE 法) による電気化学特性評価	44
2.5	MEA 評価による水電解性能評価	45
2.5.1	MEA の作製	45
2.5.2	IV 性能評価	47
2.5.3	インピーダンス測定によるオーミック抵抗の測定.....	48
2.5.4	各種過電圧評価	49
2.5.5	FIB-SEM 観察手法を用いた MEA 断面観察.....	51
2.5.6	誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析手法を用いた金属イオン定量分析.....	51
	参考文献.....	53
第3章	各種アノード触媒のキャラクタリゼーション.....	54
3.1	緒言	54
3.2	Pt 系触媒の材料評価.....	54
3.2.1	窒素吸着測定評価.....	54
3.2.2	XPS 評価	56
3.2.3	XRD 評価.....	59
3.2.4	SEM 観察	60
3.2.5	市販 Pt/KB (TEC10E50E) の材料評価.....	61
3.3	Ir 系触媒の材料評価	64
3.3.1	窒素吸着測定評価.....	64
3.3.2	XPS 評価	66
3.3.3	XRD 評価.....	69
3.3.4	SEM 観察	70
3.5	本章のまとめ.....	71
	参考文献.....	73
第4章	Pt 系触媒の溶液系ハーフセル電気化学評価	74
4.1	緒言	74
4.2	ECSA 評価	74
4.3	ORR 評価	76
4.4	OER 評価	76
4.5	高電位保持に対する耐久性評価.....	77
4.6	本章のまとめ.....	78

参考文献.....	80
第 5 章 Ir 系触媒の溶液系ハーフセル電気化学評価	81
5.1 緒言	81
5.2 ECSA 評価	81
5.3 ORR 評価	82
5.4 OER 評価	83
5.5 本章のまとめ.....	88
参考文献.....	89
第 6 章 Ir 系触媒を用いた MEA 評価	90
6.1 緒言	90
6.2 I-V 性能評価.....	90
6.3 インピーダンス測定.....	91
6.4 各種過電圧評価	92
6.5 アノード構造評価	94
6.6 PEM 形水電解セルの現状との比較.....	100
6.7 本章のまとめ.....	101
参考文献.....	103
第 7 章 再生可能エネルギーの電位変動を模擬したアノード触媒の耐久性評価.....	104
7.1 緒言	104
7.2 再生可能エネルギーの電位変動を模擬したプロトコルの検討	104
7.3 電位サイクル耐久性試験	105
7.4 アノード電極触媒劣化メカニズムの検討.....	113
7.5 本章のまとめ.....	116
参考文献.....	117
第 8 章 ポーラス Ir 触媒をアノードとする水電解セルの電位変動に対する耐久性評価	
118	
8.1 緒言	118
8.2 ポーラス Ir をアノードとする水電解セルにおける電位サイクル耐久性試験	118
8.3 アノード触媒層断面観察	123
8.4 再生可能エネルギーの電位変動における水電解セルアノードの劣化メカニズム	126
8.5 本章のまとめ.....	126
参考文献.....	128
第 9 章 総括と今後の展望.....	129
謝辞.....	135

I. Figure リスト

Figure 1.1 再生可能エネルギーから発電した電力使用フローチャート	12
Figure 1.2 Power to gas のイメージ	13
Figure 1.3 PEM 形水電解セルの模式図	16
Figure 1.4 スルホン酸基を有するフッ素樹脂系イオン交換膜の化学構造	18
Figure 1.5 MC の SEM 像	23
Figure 1.6 MC の合成メカニズム	23
Figure 1.7 Pluronic® F-127 の (a)化学構造式と(b)形成するミセルのイメージ	24
Figure 1.8 カーボンフリーポーラス金属電極触媒の合成イメージ	24
Figure 2.1 ポーラス Pt 焼成スキーム	29
Figure 2.2 試料表面へのガス吸着プロセス	32
Figure 2.3 BJH 法を適用するシリンダー型細孔の概略図	33
Figure 2.4 SEM 観察原理	34
Figure 2.5 XPS 分析によって得られるピークの一例	35
Figure 2.6 結晶中の X 線の回折の原理	36
Figure 2.7 X 線回折法によって得られる回折パターンの例	36
Figure 2.8 ポーラス Ir 焼成スキーム	38
Figure 2.9 溶液系 3 電極セル(ハーフセルセットアップ)の(a)実際の写真と(b)概略図	41
Figure 2.10 参照極のダブルジャンクションの概略図	42
Figure 2.11 Pt 電極上で観察される一般的な CV	44
Figure 2.12 RDE の構造と作動原理	45
Figure 2.13 シングルセル組み立て概略図	48
Figure 2.14 電極/電解質膜界面における単純な等価回路	49
Figure 2.15 Fig. 2.14 に示す等価回路に対応するナイキストプロット	49
Figure 2.16 水電解性能を示す I-V 曲線における各種抵抗成分分離解析手順の解説図	50
Figure 2.17 FIB-SEM 加工, 観察概略図	51
Figure 2.18 本研究における ICP 発光分析のイメージ図	52
Figure 3.1 窒素吸着測定から得られたポーラス Pt(赤)と Pt black(青)の(a)吸脱着等温線と吸脱着等温線の吸着側をもとに解析したポーラス Pt(赤)と Pt black(青)の(b)BJH 細孔径分布	55
Figure 3.2 XPS 測定から得られた(a)ポーラス Pt と(b)Pt black の広域結合エネルギー スペクトル	57
Figure 3.3 XPS 分析から得られた(a)ポーラス Pt と(b)Pt black の Pt4f 結合エネルギー	

スペクトル(黒)とその構成成分分離(紫・青 : Pt(0), 赤・橙 : PtO _{ads} , 緑・黄緑 : Pt(II)).....	58
Figure 3.4 ポーラス Pt(赤)と Pt black(青)の X 線回折パターン	60
Figure 3.5 (a)ポーラス Pt, および(b)Pt black の SEM 像	61
Figure 3.6 XPS 分析から得られた市販 Pt/KB の広域結合エネルギー Spektrum.....	62
Figure 3.7 XPS 分析から得られた市販 Pt/KB の Pt4f 結合エネルギー Spektrum(黒)とその構成成分分離(紫・青 : Pt(0), 赤・橙 : PtO _{ads} , 緑・黄緑 : Pt(II))	62
Figure 3.8 市販 Pt/KB の X 線回折パターン.....	63
Figure 3.9 市販 Pt/KB の SEM 像 (a)低倍率 (b)高倍率	64
Figure 3.10 窒素吸着測定から得られたポーラス Ir(赤)と市販 IrO ₂ (黒)の(a)吸脱着等温線と吸脱着等温線の吸着側をもとに解析したポーラス Ir(赤)と市販 IrO ₂ (黒)の(b)BJH 細孔径分布	65
Figure 3.11 XPS 測定から得られた(a)ポーラス Ir と(b)市販 IrO ₂ の広域結合エネルギー Spektrum	67
Figure 3.12 XPS 分析から得られたポーラス Ir の Ir4f 結合エネルギー Spektrum(黒)とその構成成分分離(紫・青 : Ir(0), 赤・橙 : Ir(III), 緑・黄緑 : Ir(IV))	68
Figure 3.13 XPS 分析から得られた市販 IrO ₂ の Ir4f 結合エネルギー Spektrum(黒)とその構成成分分離(赤・橙 : Ir(III), 緑・黄緑 : Ir(IV)).....	68
Figure 3.14 ポーラス Ir(赤)と市販 IrO ₂ (黒)の X 線回折パターン	70
Figure 3.15 (a)市販 IrO ₂ と(b)ポーラス Ir の SEM 観察像	71
Figure 4.1 ポーラス Pt(赤), Pt black(青), および Pt/KB(黒)を作用極(17.3 μg cm ⁻¹)として得られた CV	75
Figure 4.2 ポーラス Pt (赤), および Pt black (青), Pt/KB (黒) の ECSA.....	75
Figure 4.3 ポーラス Pt(赤), および Pt black(青), Pt/KB(黒)を作用極(17.3 μg cm ⁻¹)として得られた ORR に関する LSV.....	76
Figure 4.4 ポーラス Pt(赤), および Pt black(青), Pt/KB(黒)を作用極(17.3 μg cm ⁻¹)として得られた OER に関する LSV.....	77
Figure 4.5 1.8 V _{RHE} 印加耐久性試験前後においてポーラス Pt(赤), および Pt black(青), Pt/KB(黒)を作用極(17.3 μg cm ⁻¹)として得られた LSV	78
Figure 5.1 ポーラス Ir(赤), および市販 IrO ₂ (黒)を作用極(17.3 μg cm ⁻¹)として得られた CV.....	82
Figure 5.2 ポーラス Ir(赤), および市販 IrO ₂ (黒)を作用極(17.3 μg cm ⁻¹)として得られた ORR に関する LSV	83
Figure 5.3 ポーラス Ir(赤), および市販 IrO ₂ (黒)を作用極(17.3 μg cm ⁻¹)として得られた OER に関する LSV	84
Figure 5.4 電気化学的活性化処理の電位印加ステップパターン.....	85

Figure 5.5 活性化処理前後のポーラス Ir を作用極($17.3 \mu\text{g cm}^{-1}$)として得られた LSV	86
Figure 5.6 活性化処理前後のポーラス Ir(赤), および市販 IrO_2 (黒)作用極($17.3 \mu\text{g cm}^{-1}$)として得られた LSV	86
Figure 5.7 活性化処理前後のポーラス Ir を作用極($17.3 \mu\text{g cm}^{-1}$)として得られた CV	87
Figure 5.8 XPS 分析から得られた活性化処理後のポーラス Ir の Ir4f 結合エネルギースペクトル(黒)とその構成成分分離(赤・橙: Ir(III), 緑・黄緑: Ir(IV))	87
Figure 6.1 市販 IrO_2 (黒), およびポーラス Ir(赤)をアノードとして作製した MEA から得られた I-V 曲線	91
Figure 6.2 市販 IrO_2 (黒), およびポーラス Ir(赤)をアノードとして作製した MEA から得られたナイキスト線図	92
Figure 6.3 市販 IrO_2 (黒), およびポーラス Ir(赤)をアノードとして作製した MEA から得られた I-V 曲線の各種過電圧分離結果	93
Figure 6.4 I-V 性能評価後の市販 IrO_2 をアノードとして作製した MEA のアノード側を上面から観察した SEM 像	95
Figure 6.5 水電解シングルセル組み立て概略図	95
Figure 6.6 アノード集電体として用いた Pt 被膜 Ti 焼結体の SEM 像	96
Figure 6.7 (a)市販 IrO_2 , および (b)ポーラス Ir をアノードとして作製した MEA の I-V 性能評価前のアノード断面 SEM 像	97
Figure 6.8 (a)市販 IrO_2 , および (b)ポーラス Ir をアノードとして作製した MEA の I-V 性能評価後のアノード断面 SEM 像 (バイポーラプレート接触部分)	98
Figure 6.9 (a)市販 IrO_2 , および (b)ポーラス Ir をアノードとして作製した MEA の I-V 性能評価後のアノード断面 SEM 像 (バイポーラプレート非接触部分)	99
Figure 6.10 バイポーラプレート接触部における I-V 性能評価前後の各アノード層の	100
Figure 7.1 太陽光・風力の電位変動を模擬した電位サイクル概略図	105
Figure 7.2 電位サイクル(I)~(III)耐久性試験前後の CV	107
Figure 7.3 電位サイクル(I)~(III)耐久性試験前後の LSV	108
Figure 7.4 電位サイクル(II'), (III')耐久性試験前後の CV	109
Figure 7.5 電位サイクル(II'), (III')耐久性試験前後の LSV	110
Figure 7.6 0 V_{RHE} 印加耐久性試験前後の CV および LSV	111
Figure 7.7 電位サイクル(I), (III')耐久性試験後の電極における空気暴露前後の CV	112
Figure 7.8 電位サイクル(I), (III')耐久性試験後の電極における空気暴露前後の LSV	113

Figure 7.9 pH と電位に対する Ir 系のプールベ図	115
Figure 7.10 触媒表面における Ir イオンの溶出イメージ	115
Figure 8.1 電位サイクル(2000 サイクル)耐久性試験前後の(a)ポーラス Ir と(b)市販 IrO ₂ をアノードとして作製した MEA から得られた I-V 曲線	119
Figure 8.2 電位サイクル(2000 サイクル)耐久性試験前後の(a)市販 IrO ₂ と(b)ポーラス Ir をアノードとして作製した MEA から得られたナイキスト線図	120
Figure 8.3 電位サイクル(2000 サイクル)耐久性試験前後のポーラス Ir をアノードとして作製した MEA から得られた I-V 曲線の各種過電圧分離結果	121
Figure 8.4 電位サイクル(2000 サイクル)耐久性試験前後の市販 IrO ₂ をアノードとして作製した MEA から得られた I-V 曲線の各種過電圧分離結果	122
Figure 8.5 (a)市販 IrO ₂ , および (b)ポーラス Ir をアノードとして作製した MEA の電位サイクル(2000 サイクル)耐久性試験後のアノード断面 SEM 像(バイポーラプレート接触部分)	124
Figure 8.6 (a)市販 IrO ₂ , および (b)ポーラス Ir をアノードとして作製した MEA の電位サイクル(2000 サイクル)耐久性試験後のアノード断面 SEM 像(バイポーラプレート非接触部分)	125
Figure 9.1 Pluronic® P123 を用いて合成したポーラス Ir の SEM 像	132
Figure 9.2 Pluronic® P123 を用いて合成したポーラス Ir, および Pluronic® F-127 を用いて合成したポーラス Ir の (a)吸脱着等温線と (b)吸着側をもとに解析した BJH 細孔径分布	133
Figure 9.3 高耐久化に向けた Ir 溶解抑制水電解セル運転プロトコル概略図	134

II. Table リスト

Table 1.1 水素・燃料電池戦略ロードマップにもとづく数値目標	14
Table 1.2 各種水電解法の特徴.....	15
Table 1.3 PEM 形水電解セルのおもな構成材料.....	18
Table 1.4 アメリカ合衆国エネルギー省(DOE)における PEM 形水電解セルにおける効 率やコストの目標	21
Table 1.5 PEM 形水電解セル報告例の比較	21
Table 2.1 分解物除去を目的とした各焼成条件と得られたポーラス Pt 材料	29
Table 2.2 MEA の作製, セル組立て, I-V 性能測定条件	48
Table 3.1 XPS 分析から得られた各触媒の Pt4f 結合エネルギースペクトルの構成成分 分離結果.....	59
Table 3.2 Scherrer の式をもとに算出した結晶子径.....	60
Table 3.3 XPS 分析から得られた市販 Pt/KB の Pt4f 結合エネルギースペクトルの構成 成分分離結果.....	63
Table 3.4 Scherrer の式をもとに算出した市販 Pt/KB の Pt 結晶子径.....	63
Table 3.5 XPS 分析から得られた各触媒の Ir4f 結合エネルギースペクトルの構成成分 分離結果.....	69
Table 3.6 Pt 系触媒に関する構造評価結果のまとめ.....	72
Table 3.7 Ir 系触媒に関する構造評価結果のまとめ	72
Table 5.1 XPS 分析から得られた各触媒の Ir4f 結合エネルギースペクトルの構成成分 分離結果.....	88
Table 6.1 各 MEA のアノード層厚変化.....	100
Table 6.2 PEM 形水電解セル報告例との比較.....	101
Table 7.1 太陽光・風力の電位変動模擬, およびそれに関連するプロトコル.....	105
Table 8.1 市販 IrO ₂ , ポーラス Ir をアノードとして作製した MEA から得られた耐久 性試験前後のオーミック抵抗.....	120
Table 8.2 各 MEA のアノード層厚変化.....	126

第1章 序論

1.1 背景

1.1.1 再生可能エネルギーの歴史

近年、太陽光や風力等の再生可能エネルギーの利活用が各地でおこなわれているが、日本での本格的な再生可能エネルギーの取り組みが始まったのは 1974 年である。1973 年に起こった第一次オイルショックをきっかけに、1974 年、国家プロジェクトのエネルギー戦略としてサンシャイン計画が開始された。本国策は、中東の石油に依存したエネルギー政策から、長期的かつ、安定的なエネルギーを確保することを目的として、当時の通商産業省（現・経済産業省）主導のもと、産官学の力を結集して進められた。枯渇しないクリーンエネルギーの活用技術の開発を目標として、石油や石炭以外の一次エネルギーとして太陽光発電や、風力発電、地熱発電、二次エネルギーである水素エネルギー、また、石炭の液化・ガス化が主な対象となった^[1]。

さらに、1979 年に 2 度目のオイルショックが起き、新しいエネルギー開発が大幅に進み、1980 年には、新エネルギー開発の中心的な役割を担う新エネルギー開発機構（現在の、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO））が創設された。また、コスト高だったソーラーシステムの普及に向けて、日本太陽エネルギー学会やソーラーシステム振興協会を設立し、ソーラーシステム普及促進のための融資制度が設けられた。さらに同年 10 月に、石油代替エネルギーの開発、および導入の促進に関する法律が施行^[2]され、再生可能エネルギー研究の基盤が形作られた。

1997 年には京都議定書の制定によって先進国の温室効果ガス（二酸化炭素やメタン等）の排出が規制され、世界的に再生可能エネルギーの導入が始まった。日本は、2008～2012 年までの期間に 6%の排出削減を目標に掲げた結果、8.4%減を達成している^[3,4]。

また、この年は新エネルギー利用等の促進に関する特別措置法（新エネルギー法）も施行された。これは、新エネルギー利用等についての国民の努力を促すとともに、経済的・社会的環境に応じたエネルギーの安定的かつ適切な供給の確保を目指した活動を円滑に進めるための政策^[5]であった。

さらに 2002 年、新エネルギー等の電気利用推進（RPS, Renewable portfolio standard 法）により、安定したエネルギーと適正な供給を確保するため、電気事業者对新エネルギーの利用が義務付けられた^[6]。この法律により、再生可能エネルギーは 5 年間で約 2 倍に増えたが、エネルギー全体に占める割合は 1%にも満たなかった。そこで、2012 年に RPS 法に替わる固定価格買取制度を設け、電気事業者に売電する価格を制定し、再生可能エネルギーの導入を容易にした。

このように、再生可能エネルギーは現在までに飛躍的發展を遂げているが、その代表格である太陽光と風力の歴史について述べる。太陽光で発電する太陽電池は、光によって電池内部に電子と正孔が生成され、光電流として回路内を流れる半導体素子のことであり、

1954 年、アメリカのベル研究所にて、pn 接合型結晶シリコン太陽電池として初めて開発された^[7]。これは、現在普及している太陽電池の初期型モデルであり、以後急速に太陽光発電技術が進歩していった。日本では、第一次オイルショックがきっかけで本格的に需要が高まりはじめ、サンシャイン計画が始まった。当時の太陽光発電における課題は、低コスト化と高性能化であり、1970 年代の太陽電池製造コストは 1 W あたり数万円と非常に高額であった。そこで、コストを 100 分の 1 以下の価格である 1 W あたり 100 円まで下げることが目標に据えられた。この計画から太陽電池の技術開発が進歩し、結晶シリコンをはじめ、大幅なコストダウンが可能となるアモルファスシリコン太陽電池など、さまざまな種類の太陽電池に関する原材料や構造、量産技術などが研究された。昨今は、変換効率の向上が課題となっており、NEDO の太陽光発電ロードマップ (PV2030+) により、2020 年には変換効率 20% を、2030 年には 25% を、2050 年には 40% を目指すことが指針^[8]とされている。

また、もう一つの代表格である風力発電は、風の力で風車を回転させ、その回転運動を発電機に伝達することで電気エネルギーを得る原理だが、風が生み出すエネルギーは風速の 3 乗に比例するという最大の特徴^[9]を有している。世界で最初に風力発電を開発した国はデンマークであり、1891 年にポール・ラクールにより 4 枚羽根のオランダ風車型の風力発電装置が建設されたが、第二次世界大戦後には急速に減少し、まったく用いられなくなった。その後、電力網に接続した実験などを経て、第一次オイルショックによって再び風力発電が注目を浴びるようになった^[10]。日本では、1981 年に国内初の 100 kW 大型風車の開発が始まり、1982 年から実証実験が始まった。一方で、ヨーロッパ地方等と比べると、日本の地形は風力発電に適さない可能性があるとして、MW 級の次期大型機の開発を目指して、まずは日本の風の状況を把握するため、風況調査を実施し、1994 年に風況マップが作成された。さらに、風力発電開始当初、台風や落雷で風車が破損するケースがあったことから、2005～2008 年にかけて NEDO によって、日本特有の自然条件に適合する風車のあり方等を定めた日本型風車発電ガイドラインが制定されている。

1.1.2 水素エネルギーの歴史

1.1.1 項で述べたとおり、水素エネルギーは第一次オイルショックの際に再生可能エネルギーを有効に利活用するためのエネルギー媒体（二次エネルギー）として着目されたが、水素がエネルギーとして捉えられる前に、電気化学分野で認識されたのは 1801 年のことである。歴史上初めて電気分解に成功したのは、1800 年にイタリアのボルタが発明したボルタ電池を応用して水の電気分解をおこなったイギリス王立研究所のハンフリー・デービーである。これに続いて、1833 年にはイギリスのマイケル・ファラデーがファラデーの電気分解の法則を発見した。水の電気分解の法則が解明されたのちの 1839 年、イギリスのウィリアム・グローブが、硫酸に浸した二つの白金電極に水素と酸素を供給することで電流を

発生させ、最初の燃料電池の実験に成功した^[11].

水素をエネルギーとする燃料電池の原理は 19 世紀半ばから知られていたが、実用化の歴史は第二次世界大戦後に始まった. イギリスのフランシス・トーマス・バーコンは長年の基礎研究にもとづき、1959 年に出力 5 kW 級の定置型アルカリ電解質形燃料電池を開発した. 同時期に、アメリカのゼネラル・エレクトリック社では、高分子膜を使用した改良型燃料電池の開発に成功し、アメリカ航空宇宙局がこの技術を採用した. その結果、1965 年の有人宇宙飛行計画であるジェミニ 5 号で、炭化水素系樹脂を使用した固体高分子形燃料電池が開発された. 一方、アメリカのプラット・アンド・ホイットニー社でも宇宙用燃料電池の開発が進んでおり、開発されたアルカリ電解質形燃料電池がアポロ計画、およびスペースシャトル計画の電力供給を担った^[12].

1980 年代以降、宇宙用だけではなく産業用電源としても燃料電池の普及が始まったが、1987 年にカナダのバラード・パワー・システムズ社が車載用の固体高分子型燃料電池を開発して以来、年々性能向上を重ね、1990 年代末から 2000 年代初頭にかけて世界的な水素ブームが到来し、燃料電池自動車に期待が集まったが、2000 年代半ばまでに水素エネルギーへの注目は一度落ち着いた.

しかし、昨今、日本で水素エネルギーが大々的に注目されるようになっている. 2014 年のトヨタ自動車による燃料電池自動車 MIRAI の商用化がきっかけとなり、次世代エネルギーのひとつとしてメディアで扱われるようになった. 現在、各分野で研究が着実に進められており、2017 年 12 月には、府省庁横断の国家戦略として水素基本戦略が掲げられている.

1.1.3 再生可能エネルギーと水素エネルギーの現状

1.1.1 項で述べたとおり、太陽光や風力などの再生可能エネルギーの技術発展により、現在では日本各地に各設備が整備され、太陽光発電に関しては、家庭にモジュールが設置されるまでに至っている. 一方で、再生可能エネルギーで発電した電力を直接使用することは当然可能だが、再生可能エネルギーの電力変動は不安定であり、安定的に電力を供給することができないことが課題である.

そこで、再生可能エネルギーと水素エネルギーを組み合わせた Fig. 1.1 に示すようなフローチャートが提案されている. 再生可能エネルギーで発電した電力を直接使用する、二次電池で短期保存（昼から夜）して使用するほかに、発電した電気によって水の電気分解をおこない、水素を製造し、長期保存後利用する 3 つのフローがある. 高い変換効率が利点の二次電池であるが、電気を蓄電する場合、放電による電気の消耗が起こるため、長期間の蓄電ができない. これに対して、電気を水素に変換する場合、体積当たりのエネルギー密度が高いことに加え、ある程度大型貯蔵においては自己消耗も少ない. したがって、水素の形でエネルギーを長期貯蔵することが可能となり、製造した水素を使って燃料電池を

稼働することで、場所や気候、季節を問わずに発電が可能となる。つまり、国内外の離島や未電化地域等のあらゆる場所へ、水素エネルギーとしてクリーンな電力安定供給することができる。また、送電網が必要ないため、再生可能エネルギー活用地と電力消費地が離れていても電力供給が可能である。

また、近年ドイツを中心とした **Power to gas** の実証実験が進められている。**Power to gas** とは、Fig. 1.2 に示すように、再生可能エネルギーから水素を製造、貯蔵し、水素のまま、もしくはメタン化することで、さまざまな用途にエネルギーを使用、または貯蔵できる技術のことである。1980 年代後半から 1990 年代にかけて、欧州では再生可能エネルギーの貯蔵・輸送の大規模展開を目的とした水素製造の実証試験がおこなわれてきた。2010 年以降はドイツを中心に、おもに太陽光や風力の自然変動型再生可能エネルギーからの余剰電力を有効活用することで、低炭素エネルギーシステムの構築を目指すために、**Power to gas** の実証実験が進められている^[13]。またアメリカでも、再生可能エネルギーを電力として利用する水電解において、2020 年までに $2\sim3 \$ \text{kg}^{-1}$ の水素製造コストを目指している^[14]。

再生可能な電力から水素を製造することで、 CO_2 フリーとみなすことができる **Power to Gas** であるが、日本では 2013 年より NEDO と各民間企業の提携によって、水素（または有機ハイドライド）による再生可能エネルギーの貯蔵・利用に関する研究開発等、各分野で研究開発が進められている^[15]。

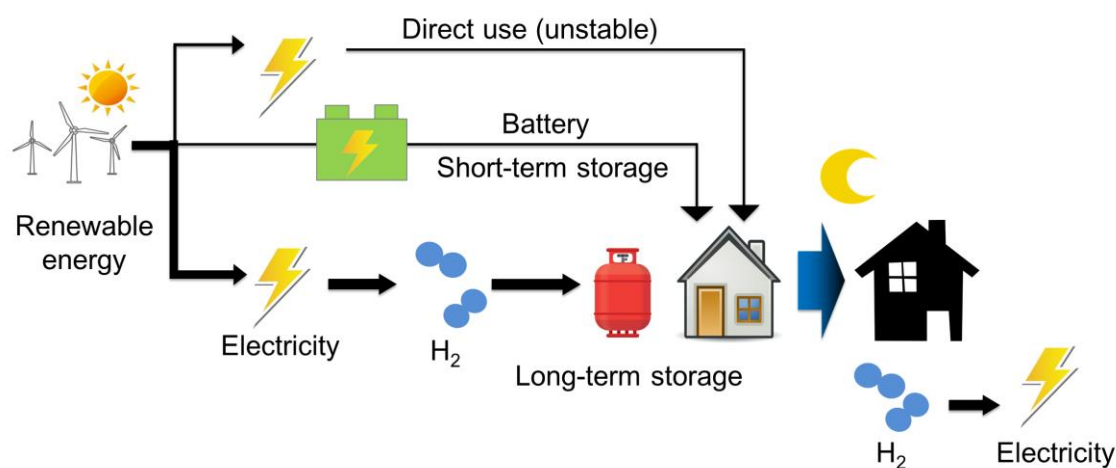


Figure 1.1 再生可能エネルギーから発電した電力使用フローチャート

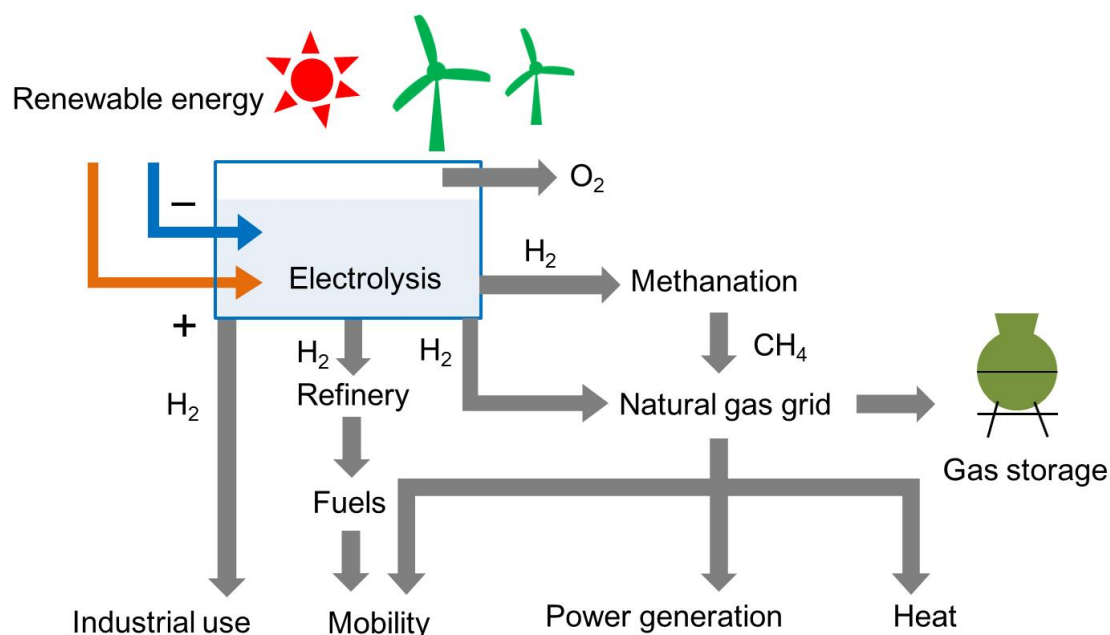


Figure 1.2 Power to gas のイメージ

1.1.4 水素・燃料電池，水電解セルの現状

2015 年に公表された長期エネルギー需給見通し^[16]において，2030 年までに日本のエネルギー自給率を 22～24%に向上することが示され，同年に開催された COP21（国連気候変動枠組条約第 21 回締約国会議）では，2030 年までに日本における二酸化炭素等の温室効果ガス排出量を 2013 年度比で 26%削減する計画が合意された．さらに，2016 年には水素・燃料電池戦略ロードマップ^[17]において，Table 1.1 に示すように燃料電池自動車や，水素ステーション，定置用燃料電池の導入数目標が示された．これらの大規模な水素社会構築に向けた再生可能エネルギーの導入や，二酸化炭素排出量削減を実現するため，1.1.3 項に述べたとおり，再生可能エネルギーを有効活用した水素製造，貯蔵システムの研究が進められている．その中でも，水電解を介した水素製造は，Power to gas の一環として，直接使用やメタン化に向けて重要な役割を担っている．

現在，研究開発段階，一部商用化されている水電解装置として，固体高分子形（PEM, Polymer electrolyte membrane）水電解セル，アルカリ水電解セル，固体酸化物形水電解セル（高温水蒸気水電解セル）が挙げられる．各水電解装置の特徴^[18]を Table 1.2 に示す．水電解装置のうち初めて実用化されたのは，装置の構造が比較的シンプルなアルカリ水電解法である．アルカリ水電解セルは，電極材料として貴金属を使用していないため，低コストで電極を大型化することができる．国内では，株式会社東芝によって大型アルカリ水電解式水素製造装置が研究開発されている^[19]．また，福島県相馬市と株式会社 IHI が 2018 年 4 月に開所した「そうま IHI グリーンエネルギーセンター」内では，旭化成株式会社が，

大型電極を用いたアルカリ水電解設備を設置、運転している。世界最大の電極面積を有する大型アルカリ水電解設備を活用し、これまでの試験研究では、高いエネルギー効率と優れた変動出力応答性を有することが確認されている。さらに、本設備を実際に太陽光発電設備と連携運転させ、実用性を検証する予定も掲げられている^[20]。

しかし、一般的にはアルカリ型水電解セルは、構成材料である隔膜が多孔質材料であるため、電極と隔膜の間にギャップがある構造であり、これが抵抗成分となるほか、エネルギー消費が大きく、電力料金が水素製造コストに大きく影響する課題がある。また、固体酸化物型電解セル（SOEC, Solid oxide electrolysis cell）についても、東芝によって高性能かつ大容量の水素製造に向けた次世代水電解装置の研究開発が進められている^[19]。しかし、まだ商用化には至っておらず、国内における SOEC の商用化例はないのが現状である。

一方で、PEM 形水電解法ではアノード給電体には純水のみが供給され、アルカリ水電解のような配管や補器類における材料腐食の問題がないことに加えて、電流密度やエネルギー効率がよく、装置のコンパクト化が可能である。しかし、イオン交換膜や貴金属触媒の価格が高いことが課題となっている。PEM 形水電解セルについては、国内では株式会社神鋼環境ソリューションによって固体高分子膜を用いた高純度水素酸素発生装置として High-purity Hydrogen Oxygen Generator が市販化されている^[21]。また、九州大学では固体高分子形水電解装置を用いた水素ステーションを設立しており、水素製造の実証もおこなっている^[22]。

Table 1.1 水素・燃料電池戦略ロードマップにもとづく数値目標

([17] Reproduced with permission from NEDO)

	2020 年	2025 年	2030 年
燃料電池自動車	4 万台	20 万台	80 万台
水素ステーション	160 力所	320 力所	900 力所
定置用燃料電池	140 万台	—	530 万台

Table 1.2 各種水電解法の特徴

([18] Reproduced with permission from Ministry of Education)

	固体高分子形水電解	アルカリ水電解	固体酸化物形 水電解
電解質	フッ素樹脂系イオン交換膜	20～30% KOH 水溶液	安定化ジルコニア
伝導イオン	H ⁺	OH ⁻	O ²⁻
温度 / °C	常温～150	50～100	900～1100
特徴	高電流密度, コンパクト	大規模	高効率

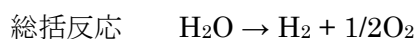
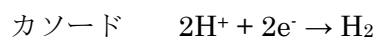
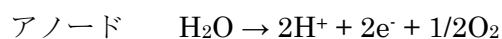
1.2 PEM 形水電解セル

1.2.1 原理・特徴

1.1.4 項で述べたとおり，水電解セルは主に 3 種類に大別されるが，ここでは，多くの利点を有し，PEFC と類似した構造を有することから PEFC 技術の活用が可能であり，本研究でも PEM 形水電解セルの電極触媒材料の開発に取り組んでいることから，PEM 形水電解セルについて詳細に述べる．

PEM 形水電解セルの始まりは，スルホン化ポリスチレンを固体電解質として用いた研究^[23]であり，このコンセプトが現在の固体高分子イオン交換膜を用いた水電解研究につながっている．

一般的な PEM 形水電解セルの模式図を Fig. 1.3 に示す．プロトンを選択的に透過するフッ素樹脂系イオン交換膜を貴金属触媒電極，多孔質系集電体で挟む構造を有している^[24]．PEM 型水電解セルでは，流水状態でセルに電力を供給すると以下に示す反応が起こる．



アノードでは純水が電気分解され，酸素生成反応が起こり，同時に生成された水素イオンが電解質膜を通してカソードに移動する．カソードでは，水素イオンが電子と反応して，水素発生反応が起こる^[25]．発生した各気体は，バイポーラプレートの流路を通して水とともにセル外に排出される仕組みになっている．

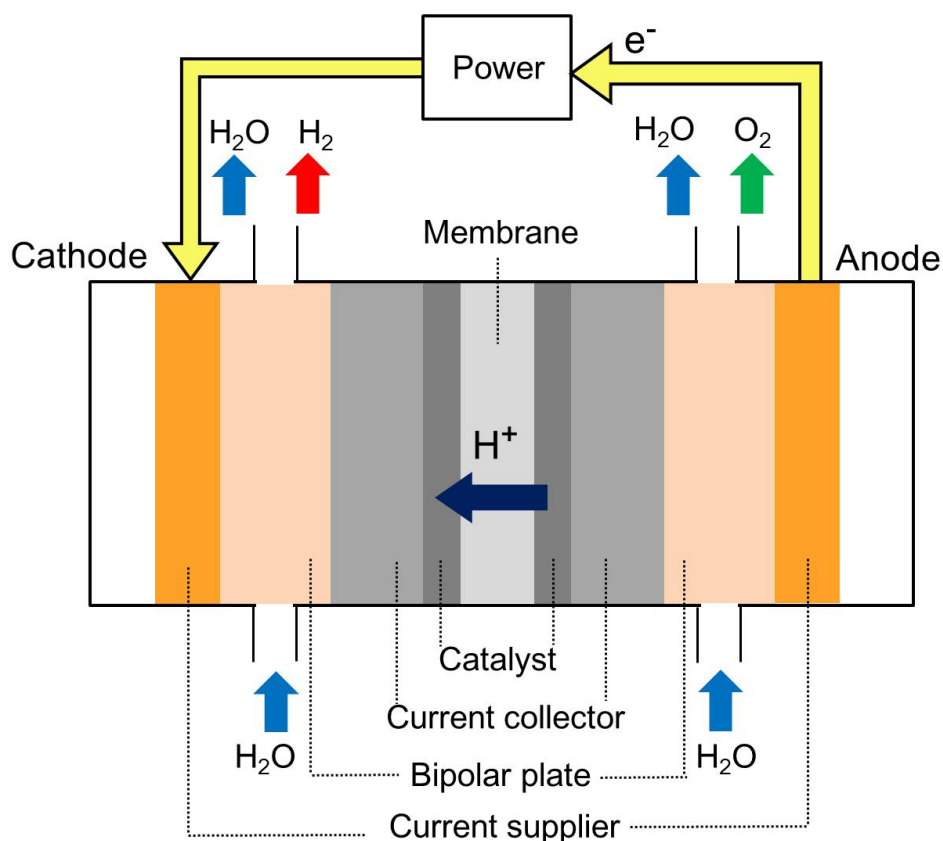


Figure 1.3 PEM 形水電解セルの模式図

PEM 形水電解の特徴としては、PEFC と同様に、電解質膜と電極触媒からなる膜・電極接合体 (MEA, Membrane electrode assembly) で構成されているため、電解質膜が十分に薄く、電極間の距離が非常に小さい。したがって、電極間の電気抵抗が小さく、高い電流密度で運転できる。また、過電圧が低くエネルギー効率が低いほか、気液分離器等が小さいため、装置のコンパクト化が可能なことに加えて、隔膜を兼ねるイオン交換膜が多孔質ではないため、ガス分離能が高く、純度の高い水素を得ることができる^[25]。

また、アルカリ水電解とは異なり、供給するのは純水のみで良く、系内を循環する溶液による循環系の腐食問題が小さく、加圧による 120～150 °C での高温で電解がおこないやすい。さらに、水素ガスは常温、常圧下ではエネルギー密度が低いため、利用の際には高圧化、高圧充填が必須であるが、PEM 形水電解は高圧での運転が可能であり、さらなる性能向上が見込める^[26, 27]。PEM 水電解を高圧運転することで、直接高圧水素製造が可能となり、従来の機械式の圧縮機を省略することができ、例えば、水素ステーションの低コスト化にも貢献できる。

1.2.2 構成材料

PEM 形水電解セルは、固体高分子電解質とアノード触媒、カソード触媒からなる MEA を中心に挟む形で、その両側に、カソード構成部品、アノード構成部品がそれぞれ位置している。具体的には、Table 1.3 に示す材料等で構成されている。固体高分子電解質には、陰イオンの輸率が小さく、 O^{2-} の通過を阻止し、陽イオンの輸率が大きく、 H^+ のみを通過させることが求められるが、一般のスチレン系交換膜では耐性がない。また、フッ素樹脂系膜であっても、カルボン酸基を持つものは高抵抗膜であるため使用できない。そこで、デュポン社が提供する Nafion[®]系のイオン交換膜等、Fig. 1.4 に示すようなスルホン酸基を有するフッ素系高分子膜がよく用いられている。一般的なイオン交換膜は補強材で強化されているが、PEM 形水電解の場合、給電体で保持されているため、Nafion[®] 117 等の補強材のない低抵抗膜も使用できる^[28]。

このような電解質膜のアノード側には Ir 系触媒が用いられており、集電体としての Pt 被膜 Ti、Ti 系バイポーラプレート、給電板の順に並んでいる。一方、カソード側には Pt 系触媒が用いられており、集電体としてのカーボンペーパー、カーボン系バイポーラプレート、給電板の順に配置される。

アノード触媒には、Ir 系触媒が用いられているが、具体的には、酸素発生反応や塩素発生反応のアノードとして使用される Ir、Rh、Pd や、酸化物である IrO_2 、 RuO_2 、 PdO_2 が用いられている。これらの触媒はガス拡散層となる Ti 多孔質体等に被覆されており、ガス拡散層の片面に触媒層を設けた、ガス拡散電極 (GDE, Gas diffusion electrode) の構成をなしている。なかでも、 IrO_2 は酸素発生において突出した活性を有する電極材料であり、もともと水電解電極触媒に適している^[29, 30]。現在、工業電解プロセスで利用されている電極は、Ir や Ru などの白金族金属と、Ti、Ta などのバルブ金属との混合酸化物、または複合酸化物を、熱分解法で Ti 多孔質体上に形成することで作製されている。これらは酸化物被覆 Ti 電極と呼ばれ、酸素発生反応用電極として活用されている^[31, 32]。

一方で、本研究で用いている電極形態は CCM (Catalyst coated membrane) であり、電解質膜の両面に触媒をスプレー印刷することで触媒層を形成している。これら触媒層と電解質膜を、ガス拡散層と組み合わせることで、MEA としている。

Table 1.3 PEM 形水電解セルのおもな構成材料

Component	Material (as an example)
Electrolyte	Fluorinated polymer
Anode catalyst layer	Ir based catalyst
Cathode catalyst layer	Pt based catalyst
Current collector (anode)	Sintered Ti with Pt
Current collector (cathode)	Carbon paper
Bipolar plate (anode)	Ti
Bipolar plate (cathode)	Carbon
Current supplier	Stainless steel

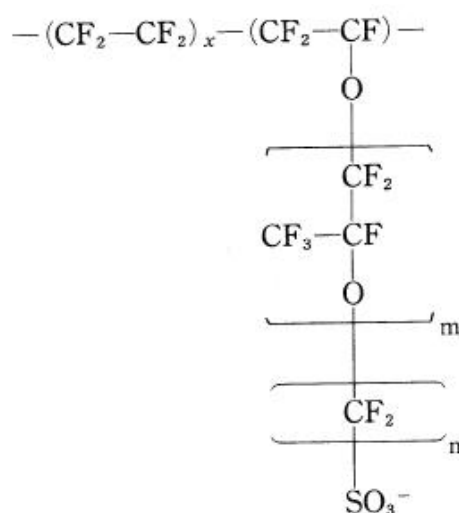


Figure 1.4 スルホン酸基を有するフッ素樹脂系イオン交換膜の化学構造
Nafion の場合, $m \geq 1$, $n=2$

1.2.3 課題

PEM 形水電解に関連する研究は, 基本的な性能の調査^[33]や電極触媒の性能向上に関するもの^[34], 再生可能エネルギーと組み合わせたエネルギーシステムの構築^[35, 36]に関するものなど, 種々の報告がなされているが, 本格的普及に向けてはいまだいくつかの課題がある.

1.2.1 項で述べたとおり, PEM 形水電解は多くの利点を有する一方で, コスト面の課題がある^[37]. 運転雰囲気が強酸性, また高電位のため, 電極触媒として使用できる材料が限られる. したがって, Ir や Pt 等の貴金属を用いるため, 電極触媒材料におけるコストが高く, 貴金属量の最適化の研究等がおこなわれている^[38].

一方, 同様に貴金属触媒を使用する PEFC 等の電気化学デバイスにおける電極触媒では, 貴金属使用量を減らすため, 一般的に, 貴金属ナノ粒子をカーボン担体上に担持させた電

極触媒が使用されている。カーボン担体に金属ナノ粒子を高分散担持させることで比表面積が向上でき、少ない使用量で触媒活性を発現できる^[39]。しかし、燃料電池自動車の起動停止の際に、燃料極に空気（酸素）が入ると、内部電池が形成され、カソードの一部が過渡的に開回路電圧より高い電圧になり、局所的かつ異常な高電位がカーボン劣化を起こす事例^[40]が挙げられている。カーボンの酸化劣化が起こると、担持されていた金属ナノ粒子が移動、凝集し、本来の活性を発現できなくなり、結果として触媒活性の低減につながる^[41]。PEFC に比べ、さらに高電位雰囲気下に置かれる PEM 形水電解アノードでは、急激なカーボン酸化劣化^[42]が起こるため、カーボン担体の使用は不可能である。したがって、電極触媒としての金属の高比表面積化が困難であり、現状、多量の貴金属が用いられている^[43]。

そこで、この課題に対して、カーボン担体を使用しない金属ナノ粒子触媒が多く研究されている。その一つとして、カーボンの代替材料として金属酸化物や金属炭化物などを担体として用いて、貴金属を高分散担持する研究例^[44-49]が報告されている。しかし、このような担体材料はカーボンに比べて導電性が十分に得られない問題もある。

そこで、ナノ粒子型の金属を Au や ITO 等の基板上に形成することで高比表面積化を目指す研究^[50-52]が報告されている。しかし、高い触媒活性を有するナノ粒子触媒であるが、薄膜形状等の触媒粉末としては機能できる一方で、水電解セルとしてセル組立（デバイス化）した場合、ナノ粒子構造を保持できずに凝集してしまうことから、ナノ粒子特有の高い機能性を十分に発現できない課題がある。

1.2.4 PEM 形水電解セルの現状

NEDO による水素製造・輸送・供給技術ロードマップ^[53]では、PEM 形水電解セルについて、高耐久性高分子膜、耐久性向上のほか、再生可能エネルギー電力との組合せ検討や電力変動対策や、電解槽高圧化等による低コスト化など、様々な指針が示されており、2020 年までの水電解製造装置のコスト目標が約 5 万円 kW^{-1} ^[54]とされている。一方で、アメリカ合衆国エネルギー省（DOE）によって示されている PEM 形水電解セルにおける効率やコストの 2020 年目標は、システム効率 44 kWh/kg 、システムコスト 300 \$ kW^{-1} ^[55]であり、日本と比べてかなり高い目標値となっている。詳細な目標値を Table 1.4 に示す。システムコストについては、セル・スタックのスケールアップとスタック改善で 20%減、高電流密度化と合わせて 40%減を見込んでおり、大幅に低減する目標となっている。

このような目標値を達成するべく、PEM 形水電解セルの電極触媒高性能化に関する研究が進められている。1.2.3 項に述べたとおり、水電解アノード触媒は金属ナノ粒子型や酸化物担体型など様々な形態で開発されているが、水電解セル化して性能評価をおこなっている報告が少ないのが現状である。PEFC セル化と比較してもより困難な点も多く、溶液系ハーフセルと水電解セルの間には、主に 3 つの技術的ギャップが存在すると考えられる。一つ目は電子伝導パスに関してで、アノードで利用できる最適な担体がないため、触媒粉

体を作製して MEA にした場合、電子伝導パスの確保が難しい。二つ目はプロトン伝導パスについてで、電解液に浸すことができる溶液系ハーフセルでは、プロトン移動に問題がなくても、MEA では電解質膜が固体のため、プロトンの伝導パスの確保に課題がある。つまり、触媒層内でプロトン伝導を担うナフィオン量の最適化も重要である。三つ目は力学的耐性が重要で、PEFC と比較して、ナノ、またはマイクロレベルのガスが発生するため、内圧が高くなり、セル形状の維持がより難しい。

これらの要因から、水電解セル性能評価まで到達する報告例は少ないが、その中でも、セル性能評価をおこなっている報告例を Table 1.5 に示している。電流密度 1 A cm^{-2} におけるセル電圧等の各条件、および各種電解質膜厚^[56,57]や電極面積を考慮して換算した IR フリー電圧をまとめている。Adams-fusion 法によって金属前駆体 ($\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) から合成された IrO_2 触媒は、高比表面積を示すナノ粒子型の触媒^[58]である。また、ハードテンプレート法として、Ir 前駆体とゼオライト（鋳型）からポーラス構造を合成し、ゼオライトを HF 処理によって除去した IrO_2 触媒が報告^[59]されている。さらに、 $\text{IrCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液中でカーボンペーパー上に IrO_2 を電析させる触媒も報告^[60]されている。

これらの IR フリー電圧を比較すると、水電解標準触媒として使用されている市販 IrO_2 (Surepure® Chemetals 製) において報告されている性能^[61]より高い水電解性能が示されているが、市販 IrO_2 の金属担持量は他の報告より極端に少ないことを考慮すると、Ir 質量あたりの性能では市販 IrO_2 は最も高い性能を有すると考えられる。カーボンペーパー上に IrO_2 を電析させる触媒において最も高い性能が示されており、電析による金属担持量は他の報告より非常に少ないと考えられる一方で、1.2.3 項で述べたとおり、担体であるカーボンペーパーの酸化劣化が起こるため、高電位耐久性は極めて低いと考えられる。また、Adams-fusion 法による触媒合成では、 $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を用いるため、残留した Cl^- によって、OER 発生と競合する塩素発生反応 (CER, Chlorine evolution reaction) が起こり^[62,63]、OER 反応を阻害する可能性がある。また、ハードテンプレート法による触媒合成では、ゼオライトの除去に危険性の高い HF を使用する必要があり、合成が容易でない欠点がある。これらを考慮すると、市販 IrO_2 を超える水電解セルアノードは存在しないのが現状である。

Table 1.4 アメリカ合衆国エネルギー省(DOE)における PEM 形水電解セルにおける効率やコストの目標

([55] Reproduced with permission from DOE)

Characteristics	Units	2011	2015	2020 Target
Electrolyzer system capital cost	\$ kg ⁻¹	0.7	0.5	0.5
	\$ kW ⁻¹	430	300	300
System energy efficiency	% (LHV)	67	72	75
	kWh kg ⁻¹	50	46	44
Stack energy efficiency	% (LHV)	74	76	77
	kWh kg ⁻¹	45	44	43

Table 1.5 PEM 形水電解セル報告例の比較

([58-61] Reproduced with permission from *International journal of hydrogen energy*, *ChemSusChem*, *Applied Catalysis B: Environmental*.)

Catalyst	Voltage at 1 A cm ⁻² / V	IR free Voltage at 1 A cm ⁻² / V	Nafion membrane type	Metal loading / mg cm ⁻²	Electrode area /cm ²	Temperature / °C
IrO ₂ (adams)	1.66	1.64	Nafion® 112	3	5	80
IrO ₂ (hard temprate)	1.63	1.59	Nafion® 115	1.5	5	80
IrO ₂ /CP	1.6	1.58	Nafion® 212	—	4	90
Commercial IrO ₂	1.84	1.83	Nafion® 115	0.1	25	80

1.3 再生可能エネルギーの有効利用を見据えた PEM 形水電解セルの課題と本研究の目的、および研究アプローチ

再生可能エネルギーの中でも、太陽光や風力は変動が大きく、時間的、かつ空間的需要と整合性のない電力を大規模に貯蔵、輸送する手段が必要である。そこで、1.1.3 項で述べたとおり、太陽光や風力を電力源とした水電解システムの構築が、それらを有効活用できる手法として挙げられる。この場合、水電解システムが再生可能エネルギーの電力変動に追従することが必須であるが、この電力変動に由来する特有の触媒劣化過程は未解明であり、それらを評価するための耐久性プロトコルの作成が必要不可欠である。そして、劣化

過程を考察した上で、耐久性を有する電極触媒開発につなげることが重要である。

このような背景を受け、再生可能エネルギーの有効利用を目的とした PEM 形水電解の本格的な普及に向けては、主に二つの課題が挙げられる。一つ目は、1.2.3 項で述べたように PEM 形水電解自身の課題で、貴金属の大量使用によるコスト面の課題である。高電位のため、電極触媒として使用できる材料が限られ、カーボン担体の使用が不可能であるため、結果として Ir 等の貴金属触媒材料の使用量が多い。二つ目は、再生可能エネルギーを電力源とする場合特有の課題で、水電解システムが電力変動に対応することが必須であるが、これらを適用した際に起こる特有の触媒劣化過程は未解明であり、それらを評価するための耐久性プロトコルも存在しない。

そこで、本研究では、まず一つ目の課題解決として、PEM 形水電解セルアノード材料の高性能、高耐久化を挙げ、これまで PEFC 電極触媒材料として研究されている Fig. 1.5 に示すメソポーラスカーボン (MC, Mesoporous carbon) のコンセプト^[64-69]を応用したカーボンフリーのポーラス金属電極触媒の開発を目的とした。次に、二つ目の課題解決に向けては、太陽光や風力の電位変動に対する耐性向上を挙げ、太陽光や風力の電位変動を模擬した耐久性試験をおこない、未解明である電極劣化メカニズムの把握を通して、耐久性プロトコルの確立・評価を目的とした。

一つ目の課題解決方法として着目する MC は、Fig. 1.6 に示すとおり、カーボン前駆体と界面活性剤から合成される、レソシノールとホルムアルデヒドの混合体の親水基 (-OH) 部分が、界面活性剤である Pluronic® F-127 (Fig. 1.7) ^[70]が形成するミセルの親水基部分と相互作用し、自己組織化した構造体により形成される。さらに構造体を焼成することで、Pluronic® F-127 が分解除去され、カーボン化を経て得られる MC は、高比表面積に加え、熱や機械的な応力への耐久性などの利点を有しているため、デバイス化後もポーラス構造を保持できる特徴を有する。また、ハードテンプレートを使用する合成方法^[71, 72]と比較して、テンプレートを HF 等で取り除く必要がなく合成が容易である。

本研究では、これらの特徴を活かして、オール金属で構成される金属系ポーラス電極触媒の開発に取り組んだ。Fig. 1.8 に示すように、界面活性剤である Pluronic® F-127 を用いミセルを形成し、金属前駆体との集合体を熱還元・分解後、界面活性剤を取り除くことで、ポーラス構造を形成する合成方法を試みた。Pluronic® F-127 ミセルと金属前駆体の相互作用は、MC 合成時に比べて小さいことからランダムな細孔構造が予想されるが、高比表面積化、水電解の効率に影響する水やガスの物質移動抵抗の低減の点で十分に期待できる^[73]。また、オール金属で構成することで、酸化物担体を利用した電極触媒に比べ、導電性に優位性があると考えられる。本論では、第 2 章の実験方法で、ポーラス Pt、およびポーラス Ir の合成方法、第 3 章でキャラクタリゼーションについて述べ、第 4 章、および第 5 章では、それぞれの基礎電気化学特性について、溶液系ハーフセル電気化学評価法を用いて検討した。さらに、第 6 章ではポーラス Ir をアノードに用いた水電解セルの評価をおこなった。

二つ目の課題解決に向けた研究アプローチとしては、実際の太陽光や風力の電位変動を想定したプロトコルによる耐久性試験をおこない、水電解電力源として再生可能エネルギーを利用する場合に起こる、特有の性能劣化過程を検討した。本論では、第 7 章で、そのプロトコルを提案し、まずは市販 IrO_2 を用いて、溶液系ハーフセル評価法により耐久性評価をおこなった。また、電極触媒の劣化メカニズムについても検討した。最後に、第 8 章において、ポーラス Ir をアノードとする水電解セルにおいて、電位サイクルプロトコルを適用し、課題抽出までをおこなった。

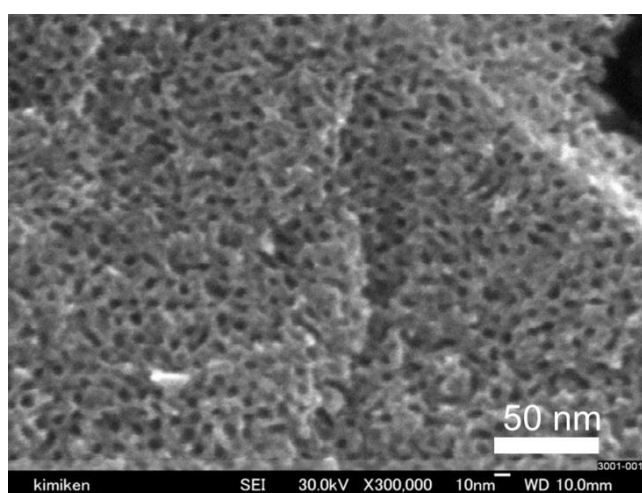


Figure 1.5 MC の SEM 像

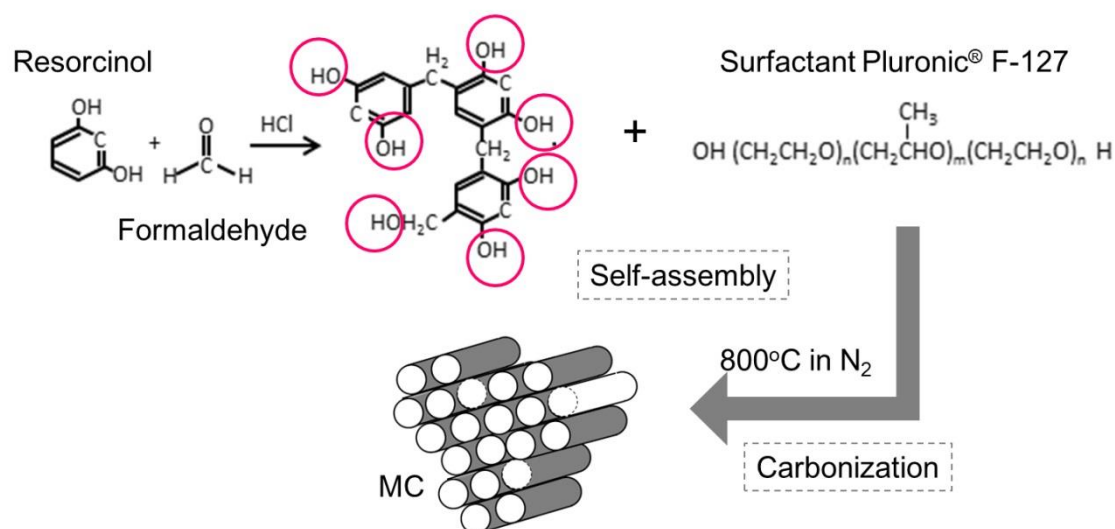


Figure 1.6 MC の合成メカニズム

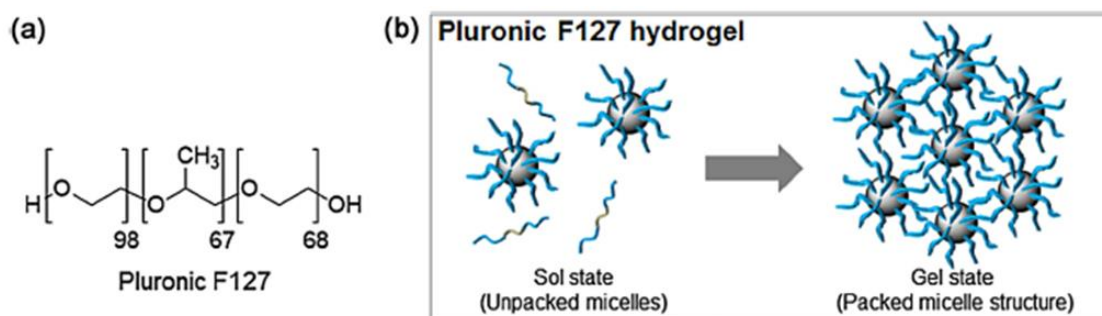


Figure 1.7 Pluronic® F-127 の (a)化学構造式と(b)形成するミセルのイメージ

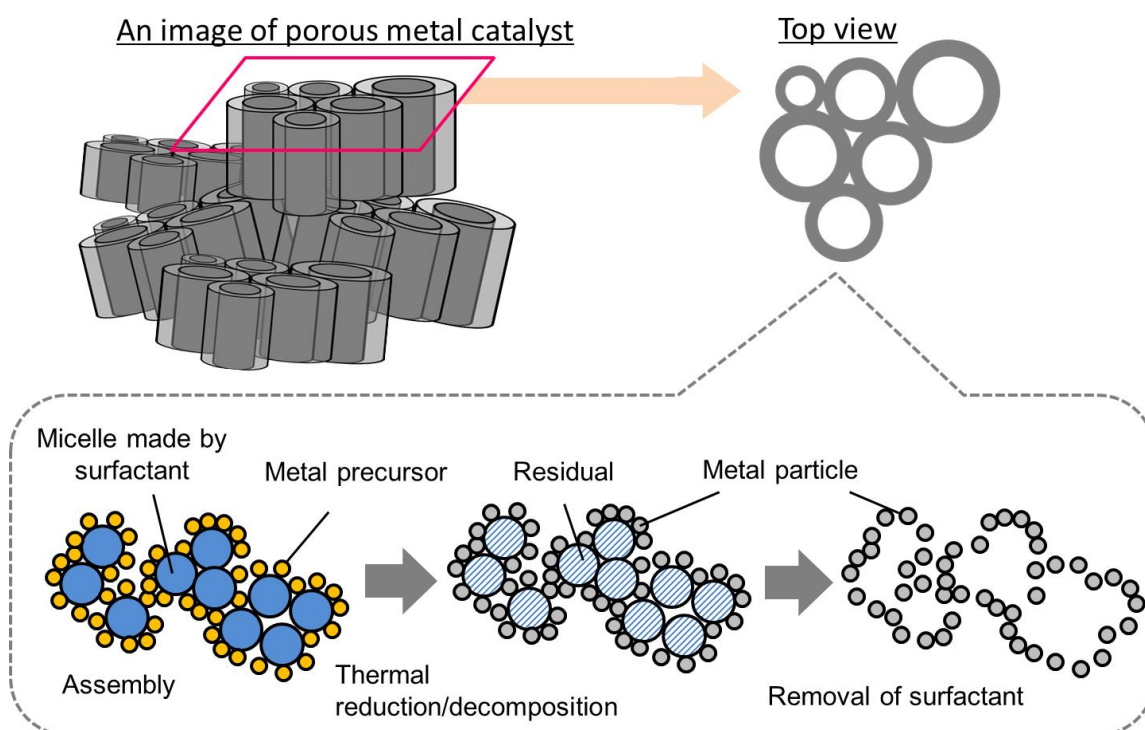


Figure 1.8 カーボンフリーポーラス金属電極触媒の合成イメージ

参考文献

- [1] Focus NEDO, 特別号, September (2014).
- [2] 経済産業省 資源エネルギー庁, <http://www.enecho.meti.go.jp/>, 2018.12.10 閲覧.
- [3] 全国地球温暖化防止活動推進センター,
http://www.jccca.org/trend_world/kyoto_protocol/kyo01.html, 2018.12.10 閲覧.
- [4] 首相官邸 地球温暖化対策推進本部, 平成 26 年度京都議定書目標達成計画の進捗状況
- [5] 内閣府, 新エネルギー利用等の促進に関する特別措置法施行令 (平成九年政令第二百八号)
- [6] 経済産業省 資源エネルギー庁 RPS 法「電気事業者による新エネルギー等の利用に関する特別措置法施行令」, <http://www.rps.go.jp/RPS/new-contents/top/main.html>, 2018.12.10 閲覧.
- [7] 産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター, 太陽電池の本, 日刊工業新聞社 (2007).
- [8] 公益社団法人 化学工学会 緊急提言委員会, ゼロから見直すエネルギー, 丸善出版株式会社 (2012).
- [9] 漆原次郎, 次世代エネルギーの基本からカラクリまでわかる本, オーム株式会社 (2010).
- [10] 牛山泉, 風力発電の歴史, 株式会社オーム社 (2013).
- [11] 永田裕二, 燃料電池という選択, ダイヤモンド・ビジネス企画 (2014).
- [12] 吉岡斉, 公益財団法人日本学術協会 学術の動向, 6 (2016).
- [13] 柴田喜朗, 我が国における Power to Gas の可能性,
<https://eneken.ieej.or.jp/data/6442.pdf> (2015), 2018.12.10 閲覧.
- [14] 米国エネルギー省, Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan,
https://www.energy.gov/sites/prod/files/2014/12/f19/fcto_myRDD_full_document.pdf
(2011), 2018.12.10 閲覧.
- [15] NEDO 新エネルギー部 燃料電池・水素グループ, Power to Gas に関する取り組み状況,
http://www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/energy/suiso_nenryodenchi/co2free/pdf/001_03_00.pdf, (2016) , 2018.12.10 閲覧.
- [16] 経済産業省, 長期エネルギー需給見通し,
http://www.meti.go.jp/press/2015/07/20150716004/20150716004_2.pdf, (2015),
2018.12.10 閲覧.
- [17] 経済産業省 水素・燃料電池戦略協議会・水素・燃料電池戦略ロードマップ,
http://www.nedo.go.jp/library/battery_hydrogen.html, 2018.12.10 閲覧.
- [18] 文部科学省 科学技術政策研究所 科学技術動向研究センター, 図解 水素エネルギー最前線, 株式会社工業調査会 (2003).
- [19] 東芝エネルギーシステムズ株式会社,

- https://www.toshiba-energy.com/hydrogen/rd/index_j.htm, 2018.12.10 閲覧.
- [20] 旭化成株式会社, <http://www.asahi-kasei.co.jp/asahi/jp/news/2018/ze180522.html>, 2018.12.10 閲覧.
- [21] 株式会社神鋼環境ソリューション,
https://www.kobelco-eco.co.jp/product/suisohassei/hhog_qa.html, 2018.12.10 閲覧.
- [22] 杉村丈一ら, 伝熱, **48**, 203, 48-53 (2009).
- [23] W. T. Grubb, *Journal of Electrochemical Society*, **106**, 4, 275-277 (1959).
- [24] S. Dutta, *Int. J. Hydrogen Energy*, **15**, 6, 379-386 (1990).
- [25] 阿部勲夫, 水素エネルギーシステム, vol.**33**, No.1 (2008).
- [26] 客野貴広ら, 高圧水電解による高圧水素の製造動力の推定, 電学論 B, **124**, 4, 605-611 (2004).
- [27] P. Medina et al, *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**, 5173-5186 (2010).
- [28] 竹中啓恭, 燃料協会誌, 第 **70** 巻, 6 号 (1991).
- [29] A. Osaka et al., *Journal of Non-Crystalline Solids*, **178**, 313-319 (1994).
- [30] M. H. Miles et al, *J. Electrochem. Soc*, **123**, 10, 1459-1461 (1976).
- [31] 石原顕光ら, 水素エネルギーシステム, Vol.**41**, No.1 (2016).
- [32] 盛満正嗣, *Journal of MMIJ*, Vol. **130**, 415-420 (2014).
- [33] S. Siracusano et al, *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, 1939-1946 (2012).
- [34] E. Mayousse, *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, 10474-10481 (2011).
- [35] F. Barbir, *Solar Energy*, **78**, 661-669 (2005).
- [36] 佐々木加津也ら, 風力エネルギー利用シンポジウム, **27**, 161-164 (2005).
- [37] K. E. Ayers et al, *ECS Transactions*, **33**, 1, 3-15 (2010).
- [38] M. Bernt et al, *Journal of The Electrochemical Society*, **165**, 5, F305-F314 (2018).
- [39] E. Antolini, *Applied Catalysis B: Environmental*, **88**, 1-24 (2009).
- [40] R. Borup et al., *Chem. Rev.*, **107**, 3904-3951 (2007).
- [41] Y. Shao-Horn et al., *Top Catal*, **46**, 285-305 (2007).
- [42] K. Kinoshita et al, *Carbon*, 11403-411 (1973).
- [43] E. Rasten et al, *Electrochimica Acta*, **48**, 3945-3952 (2003).
- [44] T. Ioroi, et al., *ECS Trans*, **69** (17), 919-924 (2015).
- [45] F. Karimi et al, *Electrochimica Acta*, **246**, 654-670 (2017).
- [46] M. Yin et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, **144**, 112-120 (2014).
- [47] J. Polonsky et al, *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**, 3072-3078 (2014).
- [48] L. Ma et al, *International Journal of Hydrogen*, **34**, 678-684 (2009).
- [49] S-Y. Huang et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 13898-13899 (2009).
- [50] Ehab N. El Sawy, et al., *J. Mater. Chem.*, **19**, 8244-8252 (2009).

-
- [51] T.Nakagawa, *et al.*, *J Phys. Chem. C*, **113**, 12958-12961 (2009).
- [52] G.C. da Silva et al, *Applied Catalysis B: Environmental*, **218**, 287-297 (2017).
- [53] NEDO 水素製造・輸送・供給技術ロードマップ,
<http://www.nedo.go.jp/content/100642945.pdf>, 2018.12.10 閲覧.
- [54] みずほ情報総研,
http://www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/energy/suiso_nenryodenchi/co2free/pdf/011_02_00.pdf, 2018.12.10 閲覧.
- [55] アメリカ合衆国エネルギー省 DOE,
https://www.energy.gov/sites/prod/files/2015/06/f23/fcto_myrrdd_production.pdf,
2018.12.10 閲覧.
- [56] SIGMA-ALDRICH,
<https://www.sigmaaldrich.com/japan/materialscience/alternative/nafiction.html>,
2018.12.10 閲覧.
- [57] 飯田卓志ら, 水素エネルギーシステム, VoL**27**, No.1 (2002).
- [58] S. Song et al, *International journal of hydrogen energy*, **33**, 4955-4961(2008).
- [59] G. Li et al, *ChemSusChem*, **5**, 858-861 (2012).
- [60] B-S. Lee et al, *Applied Catalysis B: Environmental*, **179**, 285–291 (2015).
- [61] C. Rozain et al, *Applied Catalysis B: Environmental*, **182**, 153-160 (2016).
- [62] Daniel F. Abbott et al, *Chem. Mater.*, **28**, 6591-6604 (2016).
- [63] J.G. Vos et al, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **819**, 260-268 (2018).
- [64] A. Hayashi, et al., *Electrochimica Acta*, **53**, 6117-6125 (2008).
- [65] A. Hayashi et al, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 12149–12153 (2009).
- [66] A. Hayashi, et al, *Chem. Lett.*, **38**, 346 (2009).
- [67] Y. Minamida, et al, *ECS trans.*, **64**, 3, 137 (2014).
- [68] Y. Sonoda, et al, *Chem. Lett.*, **44**, 503–505 (2015).
- [69] B. Fu, et al, *ECS trans.*, **75**, 14, 827 (2016).
- [70] Y-S. Jung et al, *Carbohydrate Polymers*, **156**, 403-408 (2017).
- [71] M. Asai et al, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **253**, 199-202 (2005).
- [72] G. Li et al, *Chem Sus Chem*, **5**, 858-861 (2012).
- [73] C. M. A. Parlett et al, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 3876-3893 (2013).

第2章 実験方法

2.1 緒言

本章では、本研究に関わる実験方法として、触媒合成から材料キャラクタリゼーション、各種電気化学評価方法について説明する。まず、触媒合成としては、第1章で述べたとおり、高性能、および高耐久化が期待できるポーラス Pt, ポーラス Ir について詳しく説明する。

次に、材料キャラクタリゼーションとしては、窒素吸着測定や SEM 観察から、ポーラス構造の解析をおこなったほか、X 線光電子分光, X 線回折測定を用いた解析をおこなったので、これらに関わる各種分析法について説明する。最後に、電気化学特性を評価するために用いた電気化学測定法について概説する。

2.2 Pt 系触媒とキャラクタリゼーション

2.2.1 Pt 系触媒

本研究で、Pt 系触媒としてポーラス Pt を合成したほか、この合成触媒の構造や電気化学特性を比較する目的で、市販の Pt black, Pt/KB も使用した。

2.2.2 ポーラス Pt の合成方法

本研究では、1.2.3 項, 1.3 項で述べたとおり、水電解アノードではカーボン担体は酸化劣化してしまい使用できないことから、カーボンフリーポーラス電極触媒の開発を目指し、オール金属で構成されるポーラス Pt の合成に取り組んだ。

1.3 項の Fig. 1.8 にイメージ図を示したとおり、ポーラス構造を形成するためのソフトテンプレートとして、界面活性剤 Pluronic®F-127 (SIGMA-ALDRICH) を使用し、金属前駆体として Pt(acac)₂ (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) を用いた。具体的には、Pluronic® F-127 (0.945 g) を Milli-Q water (超純水) (4.35 g) /Ethanol (5.75 g) /5N HCl (150 μ L) (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) 混合溶液に溶解させた後、Pt(acac)₂ (bis platinum acetylacetonate) (0.675 g) を混合した。混合物は、様々な攪拌・乾燥条件を検討後、最適化をおこない、ウォーターバスを用いて 30°C で 6 h 攪拌後、室温で 6 h 静置し、ドライオーブンを用いて 80°C で 6 h 乾燥させた。

ポーラス構造を最適化するため、界面活性剤と金属前駆体から得られた固形物において、金属前駆体が熱還元され、鋳型である界面活性剤が除去される焼成条件を検討した。Pt(acac)₂ の急激な還元反応を防ぎ、粒子成長を抑制するため、窒素雰囲気、1°C min⁻¹ の昇温速度にて、210°C で 3 h, 240°C で 3 h 焼成することで、Pt 前駆体の還元をおこなった。さらに、界面活性剤の分解のために 400°C で 3 h 焼成後、分解物除去の焼成条件において

は、完全に界面活性剤を取り除くために様々な条件を検討した。界面活性剤が完全に取
除けたかどうかについては TG 分析 (2.2.5.5 項にて説明) をおこなうことで確認した。分
解物を除去するために検討した焼成条件で得られた結果を Table 2.1 にまとめている。

得られた結果をもとに、最適なポーラス Pt の焼成条件としては Fig. 2.1 に示すスキーム
に決定した。

Table 2.1 分解物除去を目的とした各焼成条件と得られたポーラス Pt 材料

Condition	Atmosphere	Temperature / °C	Time / min	Weight change / %	Structure
original	N ₂	400	180	-62.3	Residual
original+I	Air	210	10	-0.88	Agglomerated particle
original+II	Air	200	10	-4.49	Agglomerated particle
original+III	Humidified N ₂	200	10	-3.60	No Agglomerated particle

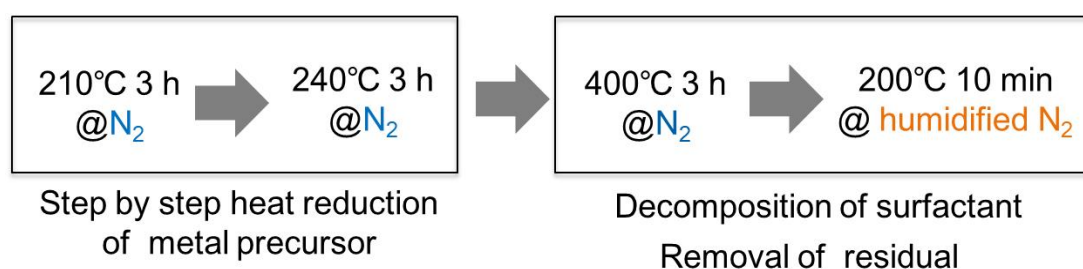


Figure 2.1 ポーラス Pt 焼成スキーム

2.2.3 市販 Pt black

合成したポーラス Pt 触媒の比較対象として、同様に Pt のみから構成される市販 Pt black (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) を用いた。

2.2.4 市販 Pt/KB

本研究のポーラス Pt や市販 Pt black とは大きく構造が異なるが、電気化学評価における比較対象として、Pt ナノ粒子がカーボン担体上に高分散した構造を有し、標準触媒として用いられている市販 Pt/KB (TEC10E50E, TKK) を用いた。

2.2.5 材料解析方法

作製した触媒、および各種市販触媒について、次の材料評価をおこなった。

2.2.5.1 窒素吸着測定による比表面積と細孔径分布の測定

触媒における電気化学性能は、単位質量あたりの表面積が大きい方が良い。したがって、小さな細孔から形成されるポーラス構造を有する場合、有効表面積が大きく高い触媒性能が期待できる。また、電気化学プロセスに関わる反応物、生成物等の物質輸送には一定量の異なるサイズの細孔が存在することが望ましい^[1]。そこで、窒素吸着法により、本研究で用いた電極触媒の比表面積、細孔分布を測定した。

窒素吸着測定では、粉体粒子の表面に吸着占有面積が既知のガス分子を吸着させ、その量から試料の比表面積を求めることが可能である。ガス吸着法による表面積測定、および細孔分布測定は主に物理吸着に対応しておこなわれる。ある圧力 p において固体表面に吸着する気体分子（吸着質）のガス吸着量 v と相対圧 p/p_0 との関係、すなわち吸着等温線と、ガス分子の吸着過程を Fig. 2.2 に示す。ここで、 p は吸着ガス分子数＝脱着ガス分子数となった吸着平衡状態時の圧力を、 p_0 は容器内の気体が液体になる量と液体が気体になる量が一定となった状態、つまり気液平衡時の圧力である飽和蒸気圧を示す。

比表面積の測定においては Langmuir の局在性単分子吸着理論^[2]をもとにして吸着過程を動力的に解析できる BET (Brunauer emmett teller) 理論^[3]が適用されている。BET 理論によって以下の式(2.1)が導かれる。

$$\frac{p}{\{v(p_0 - p)\}} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c - 1)}{v_m c} \times \frac{p}{p_0} \quad (2.1)$$

ここで、 v_m ：単分子層吸着量 (Fig. 2.2 の単分子層吸着のガス量)

c ：吸着分子の凝縮係数

p/p_0 と $p/\{v(p_0 - p)\}$ をプロットすることにより、式 (2.1) から直線が得られる。この直線の勾配、および切片から v_m と c を求めることができる。 v_m を求めることができれば、分子の占有面積やアボガドロ定数から比表面積を計算することができる^[4]。

また、ガス分子の凝縮から細孔分布を測定する手法として、吸着質が脱離するときの相対圧と吸着量の関係である脱着等温線から細孔径を求める BJH (Barret joyner halenda) 法^[5]がある。BJH 法は、Fig. 2.3 に示すようなシリンダー型の細孔を仮定した細孔構造解析手法である。各相対圧におけるシリンダー型細孔の半径（ケルビン半径、 r_k ）は、Kelvin 式（式 2.2）によって算出される。

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2\gamma V_m}{RT} \times \frac{1}{r_k} \quad (2.2)$$

ここで, γ : 表面張力

V_m : モル体積

r_k : ケルビン半径

本研究では, 窒素吸着測定前の前処理として, 各触媒に含まれる水分や溶媒を気化させる目的で, 200°C で 2 時間の乾燥をおこなった. BELSORP-mini II-VS (BEL Japan) を用い, 液体窒素雰囲気 (-196°C) にて, 窒素ガスをサンプル管内に流し, サンプル表面へ窒素ガスを吸着させて吸脱着等温線を得た. 得られた吸脱着等温線から, BET 法によって比表面積を算出した. さらに, 吸脱着等温線の吸着側に対して BJH 法を適用し, 細孔径分布を求めた.

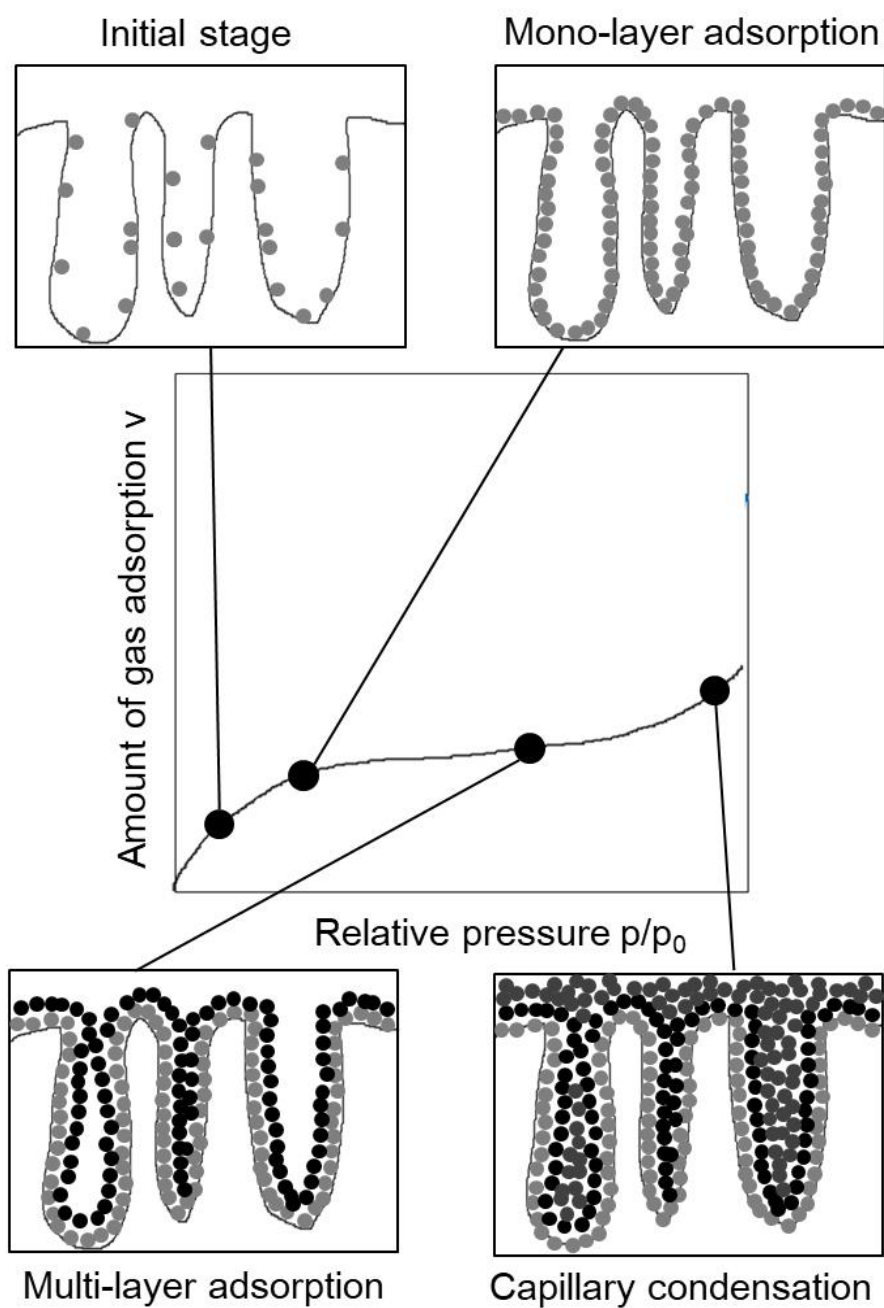


Figure 2.2 試料表面へのガス吸着プロセス

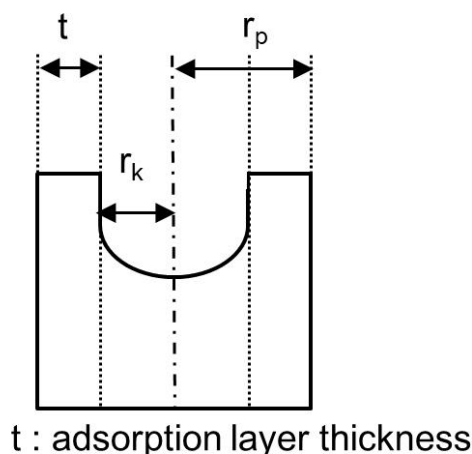


Figure 2.3 BJH 法を適用するシリンダー型細孔の概略図

2.2.5.2 走査型電子顕微鏡観察による微細構造観察

触媒を構成する微細構造は、触媒性能に大きな影響を与える。触媒の表面形態を観察することで、窒素吸着測定から得られる細孔径分布情報と一致しているかの確認も可能である。そこで、手軽に微細な構造形態を評価できる走査型電子顕微鏡を用いて、触媒表面の微細構造を観察した。

走査型電子顕微鏡 (SEM, Scanning electron microscope) は、集束電子線をプローブとして、試料表面から発生する二次電子で走査像を形成する装置である。Figure 2.4 に SEM 観察原理の概略図を示す。装置は、プローブとなる電子を発生させる電子源、電子源から発生させた電子を収束し微小径のプローブを形成、走査する電子光学系、観察試料ステージ、試料から発生する二次電子の検出器から構成されている。電子プローブの走査と同期して、検出した信号をブラウン管上に表示することにより SEM 像を形成する^[6]。

本研究では、電界放出型走査電子顕微鏡 S-5200 (日立ハイテクノロジー) を用いて、合成触媒や市販触媒の電気化学特性に寄与する触媒構造の微細構造の観察をおこなった。なお、観察における加速電圧は 30 kV とした。

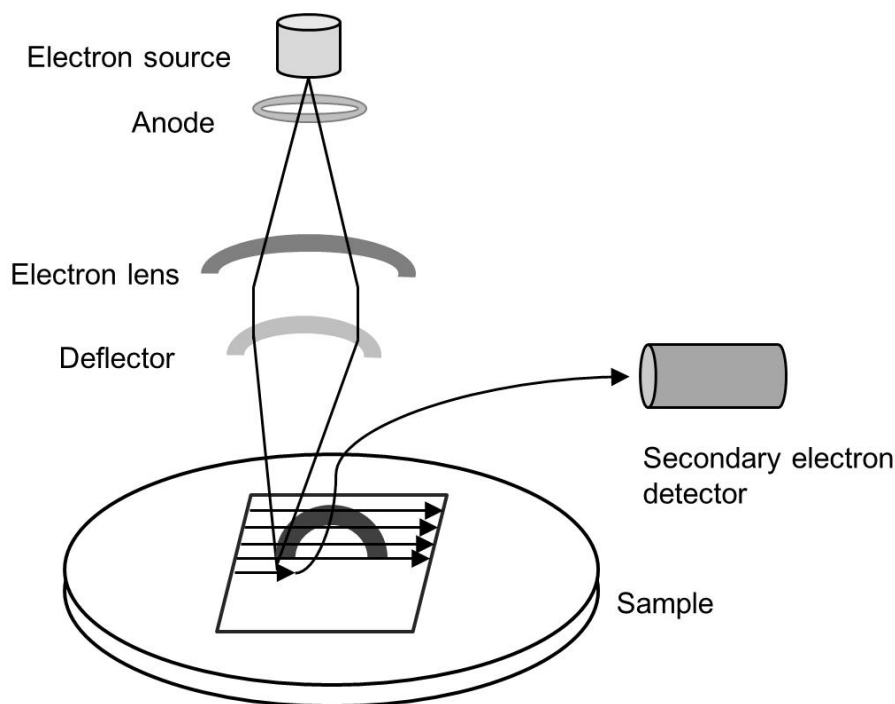


Figure 2.4 SEM 観察原理

2.2.5.3 X線光電子分光 (XPS) による触媒表面の化学状態の分析

化学反応は触媒表面で起こるため、触媒表面を構成する元素の化学状態によって、触媒性能は変化すると考えられる。化学状態は元素の酸化程度によって異なり、種々の価電子数の元素によって構成されている。そこで、触媒性能に寄与する各触媒の表面化学状態を分析した。

XPS 分析は、X 線により励起され試料表面（深さ 1～2 nm）^[7]から放出した光電子の運動エネルギーを分光する手法である。MgK α や AlK α 等の軟 X 線を測定対象物質に照射することで、イオン化に伴い放出される光電子 e^- を捕捉し、エネルギー分析をおこなう。観測される電子のエネルギー分布は、物質の内殻や価電子帯の情報を有しており、各軌道電子の結合エネルギーを求めることができる。分析によって得られる結合エネルギーに対応する強度ピークの一列を Fig. 2.5 に示す。この結合エネルギーは元素ごとに異なるため、容易に元素の同定が可能となる。また、同一元素の同一軌道の結合エネルギーは、注目する原子の周辺の状態や環境により、値が変化する。この変化量、すなわち化学シフトを測定することで、元素の状態解析が可能である^[8]。

本研究では、KRATOS AXIS ULTRA (SHIMADZU) を用い、導電性カーボンテープ上に触媒を固定して測定をおこない、合成触媒や市販触媒の化学結合状態を観察した。

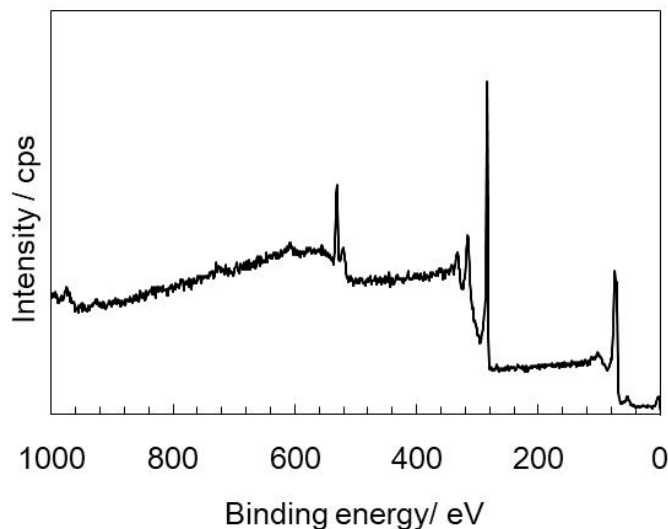


Figure 2.5 XPS 分析によって得られるピークの一例

2.2.5.4 X線回折測定（XRD）による構成元素の分析

表面を構成する元素の情報を理解するだけではなく、触媒全体の結晶構造も理解することが重要である。そこで、触媒全体を構成する元素の情報を得ることを目的として XRD 測定をおこなった。

XRD 測定は、測定対象に向かって X 線源を数度ずつ移動させながら X 線を照射することで、各角度における強度を測定し、種々の物質が有するピークと照らし合わせることで物質を特定する手法である。測定原理には、X 線の回折現象が用いられている。原子が規則正しく配列している物質に、原子間隔と同程度の波長を持つ X 線が入射すると、電子により散乱した X 線は干渉し合い、特定の方向で強め合う。Figure 2.6 に結晶による X 線の回折を示す。第一層目の結晶面で散乱される X 線と、第二結晶面で散乱される X 線の行路差は、 $2d \sin\theta$ となる。この行路差が入射 X 線の波長 λ の整数 n 倍となりブラッグの式(式(2.3))が成り立つとき、回折 X 線が観測される。

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (2.3)$$

ここで、 d : 格子面間隔

θ : ブラッグ角

2θ : 回折角（入射 X 線方向と回折 X 線方向とのなす角度）

つまり、既知波長 λ の入射 X 線を物質に入射し、回折角 2θ とその X 線強度を測定することによって、回折パターンを得ることができる。粉末 X 線回折法により得られた回折パターン例を Fig. 2.7 に示す。横軸に回折角度 (2θ)、縦軸に回折強度 (cps) が示される。回折角度 2θ は物質の格子面間隔 d に、回折強度は原子や分子の配列程度と原子種に依存す

る。またピーク幅は結晶粒の大きさや結晶の歪み等に依存する結晶性によって決まるため、これらの情報を組み合わせることで、様々な分析が可能となる⁹⁾。

本研究では、RINT-Ultima III/PSA (RIGAKU) を用いた。なお、線源は $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54$ Å) 管球を使用し、管電圧 40 kV、管電流 40 mA において測定をおこなった。

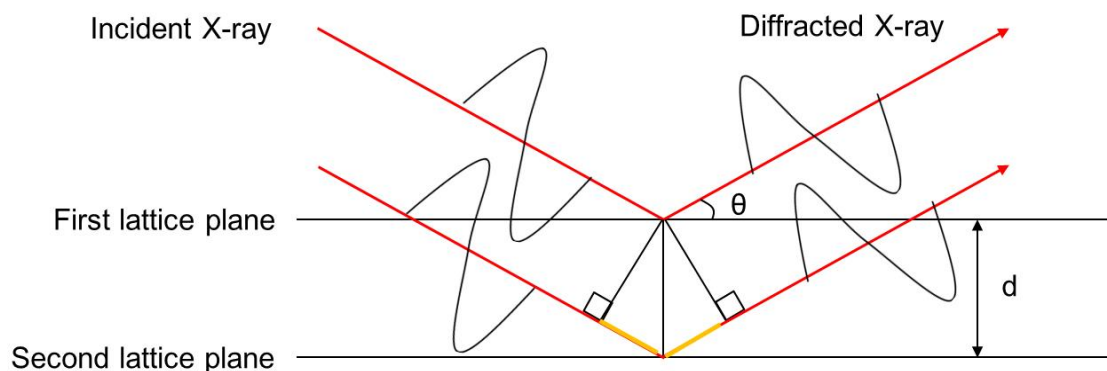


Figure 2.6 結晶中の X 線の回折の原理

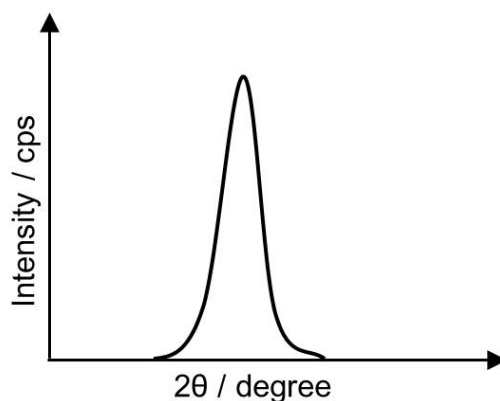


Figure 2.7 X 線回折法によって得られる回折パターンの例

2.2.5.5 熱重量分析 (TGA) による合成触媒における残留物の確認

ポーラス触媒合成において界面活性剤を用い、分解除去することでポーラス構造を形成しているため、分解された界面活性剤が触媒内に残留すると、ポーラス構造の形成に影響することから、完全に界面活性剤が除去できているかどうかを確認する必要がある。そこで、熱重量分析 (TGA, Thermogravimetry analysis) を用いて残留物の有無の確認をおこなった。

TGA は、試料を一定の速度で加熱、あるいは一定の温度で保持したときの重量変化を測定する手法であり、蒸発、分解、酸化、還元等の重量変化を伴う化学的、または物理的変

化の測定が可能である。任意のプログラムに伴って物質の温度を変化させながら、その物質の質量を温度の関数として測定する。試料に重量変化が起こると天秤系のバランスに変化が生じるため、この変化を光電変換素子で検出し、これを電氣的に増幅して天秤ビームに取り付けたフィードバックコイルに電流が流し、電磁力を発生させることにより天秤ビームを水平に戻す。このときの電流値を重量変化として記録することで、試料の重量変化を測定できる^[10]。

本研究では、ThermoPlus TG8120 (Rigaku) を用いて、 $4^{\circ}\text{C min}^{-1}$ の昇温速度で 800°C まで合成触媒を加熱することで、出発材料である界面活性剤の残留の有無を調べた。

2.3 Ir 系触媒とキャラクターゼーション

2.3.1 Ir 系触媒

本研究で、Ir 系触媒としてポーラス Ir を合成したほか、この合成触媒の構造や電気化学特性を比較する目的で、市販の IrO_2 も使用した。

2.3.2 ポーラス Ir の合成方法

2.2 項におけるポーラス Pt 電極触媒の合成と同様に、ポーラス Ir 電極触媒合成に取り組んだ。ポーラス Pt の合成には $\text{Pt}(\text{acac})_2$ を用いたが、同じアセチルアセトナート系で構成される $\text{Ir}(\text{acac})_3$ を用いることで、界面活性剤と金属前駆体で形成される類似した集合体の形成を試みた。

具体的には、ポーラス構造を形成するためのソフトテンプレートとして、界面活性剤 Pluronic® F-127 (SIGMA-ALDRICH) を使用し、金属前駆体として $\text{Ir}(\text{acac})_3$ (Tokuriki honten) を用いた。Pluronic® F127 (0.4275 g) を Milli-Q water (超純水) (2.875 g) / 2-propanol (2.175 g) / 5N HCl (75 μL) (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) からなる溶液に溶解させた後、 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ (0.840 g) を混合し、ウォーターバスを用いて 30°C で 6 h 攪拌後、室温で 6 h 静置し、ドライオーブンをを用いて 80°C で 6 h 乾燥させた。

得られた固形物についてはまず、 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ の最適な還元条件を検討するために、予備実験として金属錯体とアセトンからなる混合液をカーボン担体に滴下する acac (acetylacetonate) 法^[11]によって $\text{Ir}(\text{acac})_3$ を Vulcan カーボン上に担持したサンプルを用いて検討した。得られた $\text{Ir}(\text{acac})_3/\text{Vulcan}$ サンプルを、空気雰囲気または窒素雰囲気にて、 $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ の昇温速度において 210°C で 3 h、さらに 255°C で 3 h 焼成し、TG 分析による残留率を金属担持率として算出した。その結果、空気雰囲気焼成で 49.8%、窒素雰囲気焼成で 8.06% の金属担持率であったことから、窒素雰囲気では十分な還元が起こらないことを確認した。 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ の熱分解と昇華はわずかな温度差で競争的に起こるため、窒素雰囲気下では、Ir の熱還元が起こる前に $\text{Ir}(\text{acac})_3$ が昇華し、窒素フローに伴い、炉外に流出し

たとえている。そこで、金属担持率が高かった空気雰囲気において、焼成温度のさらなる最適化をおこなった。2段階目の焼成温度 255°C を 240°C に変更したサンプルの金属担持率を分析した結果、62.6%となり、より高い担持率、つまり Ir 触媒の生成を示した。

以上の結果から、段階的な $\text{Ir}(\text{acac})_3$ の熱還元に関しては、空気雰囲気において 1°C min^{-1} の昇温速度で 210°C まで昇温後 3 h 保持し、さらに 240°C まで昇温後 3 h 保持することで、Ir 前駆体の還元をおこなった。その後、界面活性剤の除去については、400°C の窒素雰囲気にて 3 h 焼成することでおこない、TG 分析より、分解物の残存がないことを確認した。得られた結果をもとに、最適なポーラス Ir の焼成条件としては Fig. 2.8 に示すスキームに決定した。

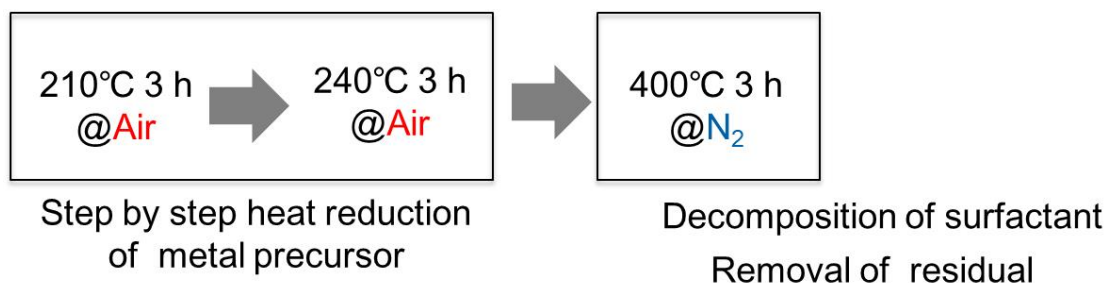


Figure 2.8 ポーラス Ir 焼成スキーム

2.3.3 市販 IrO_2

合成したポーラス Ir の比較対象として、同様に担体を用いず、水電解アノード触媒として最も性能が高い市販触媒 IrO_2 (Tokuriki Honten Co. Ltd.) を用いた。

2.3.4 材料解析方法

作製した触媒、および市販触媒について、2.2.5 項に示す材料解析方法を用いて、Pt 系触媒と同様の材料評価をおこなった。具体的には、触媒のポーラス構造を確認するため、窒素吸着測定から比表面積、細孔径分布の評価、SEM 観察による触媒微細構造観察をおこなった。また、触媒性能に寄与する表面を形成する元素の化学状態を観察するため XPS 分析を、触媒全体の構成元素を確認するため XRD 測定をおこなった。

2.4 溶液系ハーフセル電気化学評価方法による基礎電気化学特性評価

2.4.1 3 電極セルの原理

合成したポーラス触媒、各種市販触媒の基礎電気化学特性を評価する目的で、溶液系ハ

ーフセルでの評価をおこなった。実際の水電解セルでは、電極触媒にはイオノマーを混合し、電解質膜にスプレー印刷後、ホットプレスすることで MEA 化した後、アノード反応、およびカソード反応を同時に評価するが、MEA の場合、イオノマーの影響や、反応物、および生成物の物質輸送影響等も受けやすく、より高度な技術が求められる。そこで、より簡便でかつ、より少量のサンプルを用いて、個々の電極触媒における酸素還元反応 (ORR, Oxygen reduction reaction) 活性や酸素発生反応 (OER, Oxygen evolution reaction) 活性等の基礎的な触媒性能を評価できる溶液系ハーフセルを、まず最初のステップとして用いた。

本研究では、基礎電気化学特性評価として、Fig. 2.9 に示すような溶液系 3 電極セルを用いた評価をおこなった。電気化学測定では、電解セルに対して電圧を加えるため、最低でも 2 本の電極が必要である。しかし、2 電極方式では、2 つの電極上で生じる酸化と還元それぞれの電極反応に関わる情報を分離して得ることができない。そこで、第 3 の電極として、参照電極を加えた 3 電極方式によって、注目する作用電極の電位を測定することが可能となり、反応の進み方を知ることができる。3 電極セルでは、参照極、作用極、対極の 3 つの電極が用いられる [12, 13]。

参照極は、測定中の電位の基準を与える電極であり、電極反応が可逆であること、応答性、再現性に優れていること、電極の固体層 (Ag/AgCl など) が溶解しないこと、液間電位差がない、もしくは小さいことなどの条件が必要である。

本研究では、電位が溶液の pH に依存せず、電位の再現性が高い Ag/AgCl sat'd KCl 電極を用いている。特に、塩化物が作用極表面に付着するのを防ぐため、参照極が 2 層になったダブルジャンクション (Fig. 2.10) を用いている。参照極内側のガラス管内の溶液には飽和 KCl が用いられ、外側には測定に用いられるものと同じ電解液が挿入されている。また、作用極との間の IR 抵抗を最小限にするため、作用極とルギン管を通して接近させて用いている。最後に、可逆水素電位 (RHE, Reversible hydrogen electrode) に換算し、電位は RHE 基準で示している。

作用極は検討する反応が起きる電気伝導体または半導体からなり、大きく二つの役割を持つ。一つ目は、電極を構成する材料自体が反応する物質であり、電気化学反応が起こる。二つ目は、貴金属電極や炭素電極などのように電極材料自体は変化することがなく基板として働き、電極上に固定した材料や、溶液中に溶解している化学種の電気化学反応を測定することができる。

本研究では、後者の目的で、電気、熱の良伝導体であり、化学薬品への耐食性や耐熱性に優れるグラッシーカーボン (GC, Glassy carbon, ϕ 5 mm) を基板として使い、2.4.2 項で詳しく説明するとおり、触媒分散液を滴下、固定することで作用電極としている。本研究では GC 基板電極を高電位でも使用しているものの、比較的短時間の使用であり、実験終了後の GC 表面に目視による変化は見られないことから、本測定において GC 自体の劣化はなく、対象試料の電気化学特性を正確に測定できていると考えている。

対極は、作用電極をある電位に設定する際、設定電位で電流が支障なく流れるように、作用電極に直列につながれた別の電極として用いられる。具体的には、対極自体が反応しないような金や白金が通常用いられ、ポテンシオスタット等の電源に過大な負荷にならないよう、有効面積が作用電極よりも十分大きいことが望ましい。

本研究では、先端に約 $\phi 1.5 \text{ cm}$ の円盤状の白金板がついた白金線を対極として用いた。

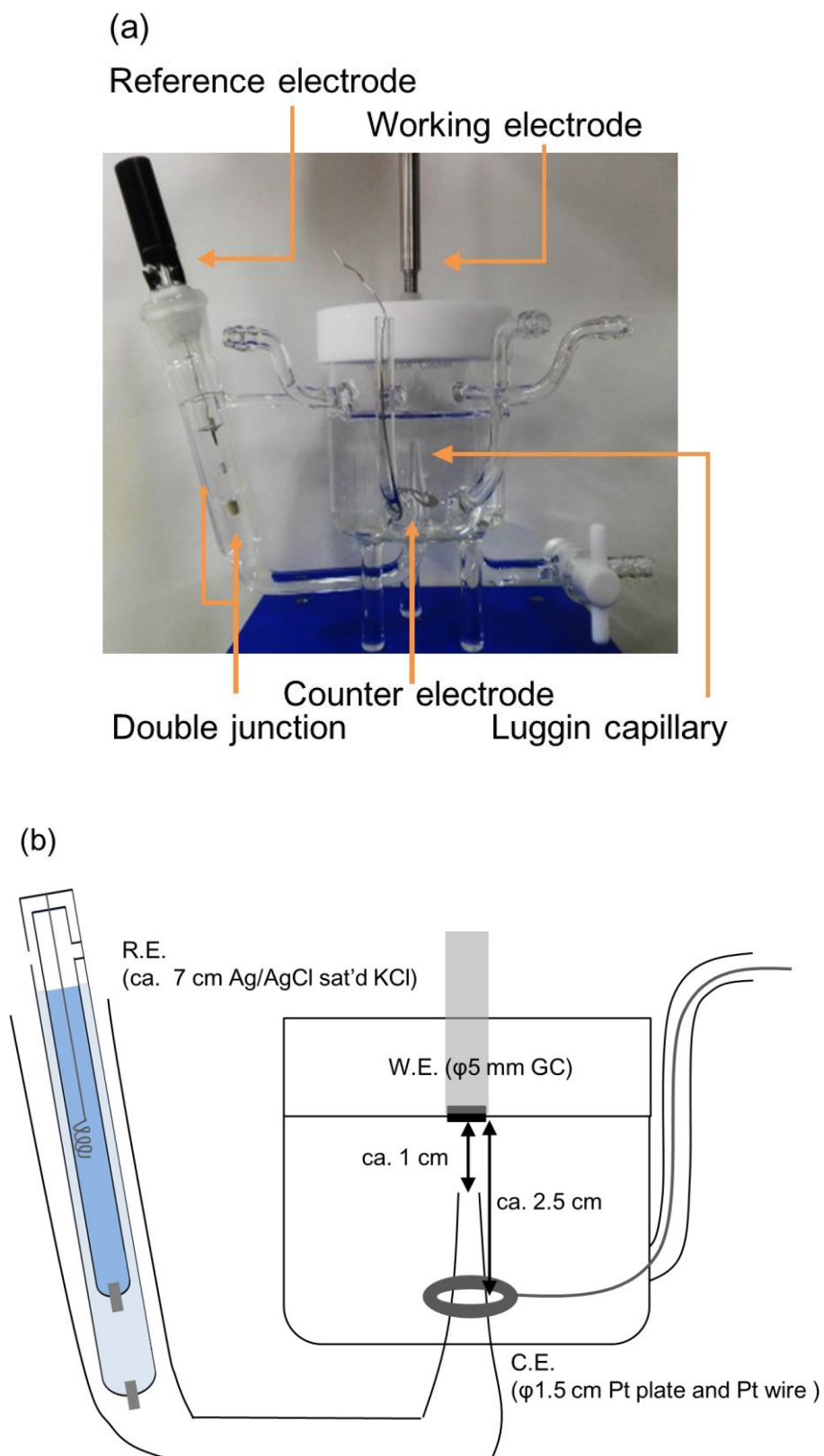


Figure 2.9 溶液系 3 電極セル(ハーフセルセットアップ)の(a)実際の写真と(b)概略図

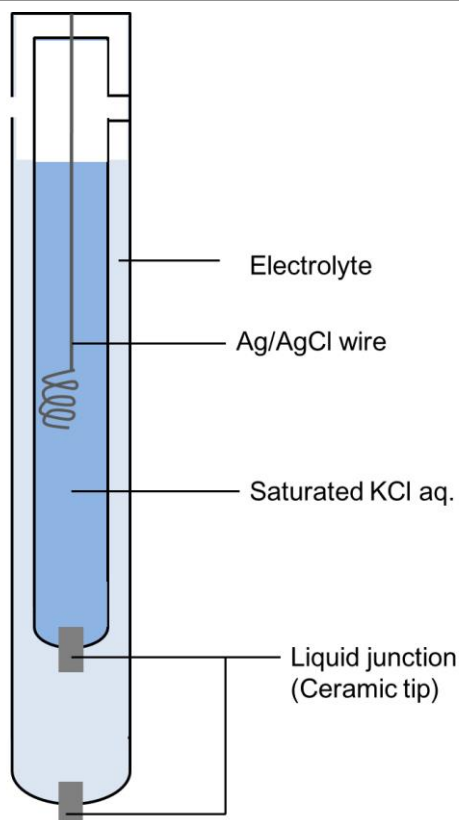


Figure 2.10 参照極のダブルジャンクションの概略図

2.4.2 電極の作製

Pt 系触媒として、合成したポーラス Pt, および Pt black, 市販 Pt/KB, Ir 系触媒として、合成したポーラス Ir, 市販 IrO₂ をそれぞれ使用した。

各種触媒 (Pt/KB 除く) において、触媒粉末 (0.0043 g) を Milli-Q water (超純水) (0.35 mL), および 2-propanol (2.56 mL) (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) に混合した後、超音波ホモジナイザーを使用して、氷水冷下で 30 min 攪拌して触媒が高分散した分散液を作製した。作製した分散液をグラッシーカーボン (GC, Glassy Carbon) (φ5 mm, Tokai Fine Carbon Co., Ltd.) 上に 2.3 μL 滴下し、室温にて一晩乾燥させた。

また、市販の Pt/KB については、触媒粉末 (0.0093 g) を Milli-Q water (超純水) (9.5 mL), および 2-propanol (3 mL) に混合、高分散して作製した分散液から電極を作製した。

作用極上の触媒量に関しては、全ての作用極において、「固体高分子形燃料電池の目標・研究開発課題と評価方法の提案」^[14]で推奨されている金属担持量 $17.3 \mu\text{g cm}^{-2}$ となるように調整した。また、本測定における GC 上の触媒層厚さは十分に薄く、ナフィオンイオノマーを用いた固定化を必要とせず、通常の測定が可能であることから、本研究では触媒自身の活性、および耐久性を測定することを優先し、ナフィオンイオノマーを使用しないこととした。

2.4.3 サイクリックボルタンメトリー (CV) およびリニアスイープボルタンメトリー (LSV)

CV, および LSV は電位掃引によって時間とともに電位を変えながら電流を測定することで, 電位-電流曲線が得られる手法である. 具体的には, 溶液を静止させた状態である特定の二つの電位間で電極電位を掃引し, 電流値を測定することで得られる^[15]. 電位を両方向へサイクルする場合に CV と呼び, 電位を一方向へのみ掃引する場合に LSV と呼ぶ.

本研究では, HZ-7000 (HOKUTO DENKO) を用い, 溶液系ハーフセルセットアップにて 0.05~1.2 V_{RHE} の電位範囲で CV, および LSV 測定をおこなった. また, 同電位範囲で ORR 活性, 0.5~1.8 V_{RHE} にて OER 活性を評価した. なお, OER 活性は IR 補正による校正をおこない, 溶液抵抗を除いた値とした.

測定環境として, 室温にて電解液に 0.1 M HClO₄ (SIGMA-ALDRICH) を用い, 2.4.2 項で説明した方法で作製した作用極を, 参照極には Ag/AgCl(sat. KCl) を, 対極に Pt wire を用いた. なお, 電極電位はすべて可逆水素電位に対する値に変換した. 掃引速度は CV, および OER 活性評価では 50 mV s⁻¹, ORR 活性評価では 20 mV s⁻¹ とした. CV の測定電位範囲において 50 サイクルのクリーニング後, 各種測定をおこなった.

また, Pt 電極では一般的に Fig. 2.11 に示すような CV が得られ, アノード領域の 0.05~0.4 V 付近で Pt 上からの水素の脱離波が確認できる^[16]. 本領域における電気量から電気化学的活性表面積 (ECSA, Electrochemically active surface area) を算出することができる. 解析ソフト (HSV-110 REMOTE SYSTEM, HOKUTO DENKO) を用い, 50 サイクルのクリーニング後の 3 サイクル分の CV データにおける各水素脱離波領域の電気量を求め, 式 (2.4) から ECSA を求めた. 式 (2.4) 中には, 吸着水素 1 原子が Pt 表面上から脱離する際に必要な単位面積当たりの電気量 210 μC cm⁻²^[17], および電極上の金属担持量を用いている.

$$\text{ECSA} = \frac{\text{水素脱離領域の電荷量 } Q [\text{C}]}{\text{Pt 多結晶表面の水素吸脱着電荷量 } 2.10 [\text{C m}^{-2}] \cdot \text{電極上の Pt 担持量 } m_{\text{Pt}} [\text{g}]} \quad (2.4)$$

Pt 系触媒では Pt 表面に H が吸着するため, Fig.2.11 のような H 吸脱着波が確認されるが, すべての金属において H 吸脱着が起こり, このような波形が観察されるとは限らない. したがって, H 吸脱着波を示さない金属系触媒においては, 本手法を用いて ECSA を求めることは不可能である.

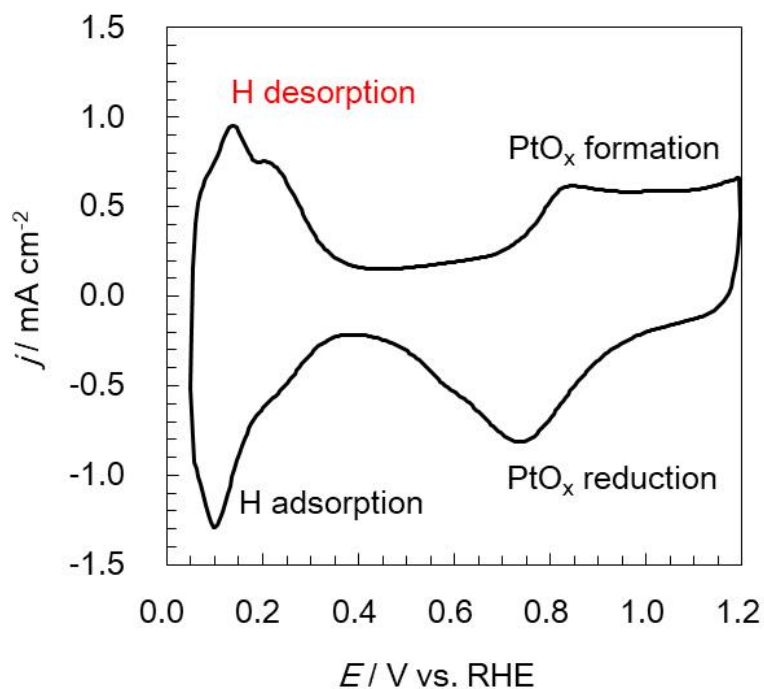


Figure 2.11 Pt 電極上で観察される一般的な CV

2.4.4 回転ディスク電極法 (RDE 法) による電気化学特性評価

一般的な溶液系ハーフセルを用いた電気化学測定においては CV が得られるが、作用電極を回転させて強制流動を発生させることで、対流ボルタンメトリーが得られる。作用電極として、回転ディスク電極 (RDE, Rotating disk electrode) を用いることで、反応物質、および生成物質の物質移動速度に律速されることなく、電極表面上での電荷移動速度の評価が可能となり、電極活性を定量的に解析することができる。

本研究で使用する RDE の構造を Fig. 2.12 に示す。触媒分散液を滴下、乾燥させた GC ディスク電極をテフロン製管に取り付け、GC ディスク電極とシャフトの導通を確保する。電極を電解液に浸して回転させると、電極近傍の溶液は渦状の電極平面に沿った流れをつくり、電解液が電極面に垂直方向から供給される。したがって、電極回転数によって反応物や生成物の拡散速度を制御できる。

RDE を用いた測定では、電極反応において物質移動速度が律速になると、電流値がある一定の値に達し、これは拡散限界電流密度 (i_{lim}) と呼ばれている。得られる拡散限界電流密度値は、式 (2.5) によって表される^[13]。

$$i_{lim} = 0.62nFAD^{\frac{2}{3}}\omega^{\frac{1}{2}}cv^{-\frac{1}{6}} \quad (2.5)$$

ここで、 n : 反応電子数
 F : ファラデー定数 (96485 C mol⁻¹)
 A : 電極幾何面積 / cm²
 c : 反応物のバルク濃度 / mol cm⁻³
 D : 反応物の拡散係数 / cm² s⁻¹
 ω : ディスク電極の回転角速度 / rad s⁻¹
 ν : 溶液の粘性 / cm² s⁻¹

拡散限界電流密度は、電極回転数 ω の平方根に比例し、 F , c , D , ν は固有値であるため、電極幾何面積によって得られる拡散限界電流密度値の大きさは決まっている。したがって、本研究では $\phi 5$ mm の GC 電極上に触媒が製膜され、1600 rpm の回転数において得られる最大の拡散限界電流密度値は、6 mA cm⁻² となる。

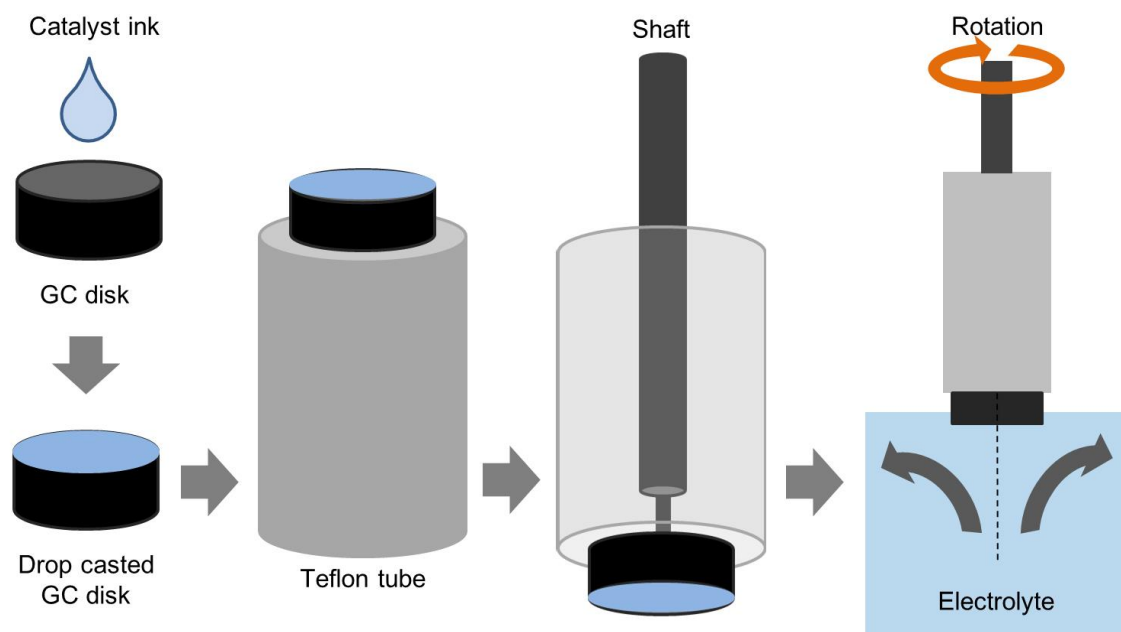


Figure 2.12 RDE の構造と作動原理

2.5 MEA 評価による水電解性能評価

2.5.1 MEA の作製

2.4 項において、溶液系 3 電極セルにおける電極触媒性能の評価法を示したが、実際の水電解セルでは、電極触媒は MEA 化され、集電体、金属セパレータ等に挟み込むことで、水電解性能を評価できる。そこで、MEA 化に際して、アノード触媒として、ポーラス Ir または

は市販 IrO_2 を，カソード触媒として TKK 製の 46.5% Pt/KB (TEC10E50E) を用いた．反応に寄与する三相界面形成に必要な電解質イオノマーとして，5% Nafion[®] (SIGMA ALDRICH) を用いた．また，電解質膜としては，Nafion[®] 117 (Dupont[™]) を用いた．各種作製条件については Table 2.2 にまとめている．

触媒分散液の作製においては，カソード，およびアノードの各触媒粉末をそれぞれバイアルびんに秤量し，少量の Milli-Q water (超純水)，および 99.5% Ethanol, 5% Nafion を加え，触媒分散液を作製した．なお，分散液の固形成分の算出は，式 (2.6) を用いておこない，アノードで 0.05，カソードで 0.03 とした．また，ナフィオン比はアノードで 0.33，カソードで 0.28^[18] とした．具体的には，アノード触媒 (0.0815 g) に Milli-Q water (超純水) (196 μL)，Ethanol (1764 μL)，5% Nafion (919 μL) を混合した．また，カソード触媒 (0.0907 g) に Milli-Q water (超純水) (431 μL)，Ethanol (3877 μL)，5% Nafion (807 μL) を混合した．

$$\text{固形成分 [wt. \%]} = \frac{m + V_{\text{Nafion}} \times d_{\text{Nafion}} \times 0.05}{m + V_{\text{Nafion}} \times d_{\text{Nafion}} + V_{\text{Ethanol}} \times d_{\text{Ethanol}} + V_{\text{water}} \times d_{\text{water}}} \quad (2.6)$$

ここで, m : 触媒粉末の重量 / mg

V : 各溶液の体積 / mL

d_{Nafion} : Nafion イオノマー溶液の密度 0.93 g mL^{-1}

d_{Ethanol} : Ethanol 溶液の密度 0.79 g mL^{-1}

分散液は, 1 h スターラーを用いて攪拌後, さらに高分散させるため, 超音波ホモジナイザーを用いて氷水冷下で 30 min 攪拌した.

攪拌後のカソード触媒分散液を触媒スプレー印刷機のサンプル管に入れ, 電解質膜 Nafion® 117 の片面に 1 cm^2 の正方形型に印刷した. さらに, 同様の手法で, アノード触媒分散液を Nafion® 117 の未印刷面にスプレーすることで, 両面ともに印刷した. なお, 触媒量はカソードで 0.3 mg cm^{-2} , アノードで 0.1 mg cm^{-2} とした. また, FIB-SEM を用いた MEA 断面の観察のため, アノードの触媒担持量を 0.5 mg cm^{-2} とした MEA も作製した. 実際の印刷触媒量については, 同時にスプレー印刷したカーボンペーパー上の触媒量を計測することで決定した.

電解質膜両面に印刷後, ナフィオン電解質膜が軟化するガラス転移温度付近である 132°C ^[19] に設定したプレス台にて, 0.82 kN において 190 s ホットプレスすることで, 触媒層内のナフィオンイオノマーと Nafion® 117 電解質膜の接着をおこなった.

2.5.2 IV 性能評価

I-V 曲線を得ることで水電解における基本的な性能を得ることができる. 作製した MEA の水電解性能評価にあたって, Fig. 2.13 に示すようにシングルセルを組み立てた. MEA の両側に, それぞれカソード集電体 (CC, Current collector) として撥水处理済みカーボンペーパー (GDL29BA, EC-CC1-060T) を, アノード CC として Pt 被膜 Ti 焼結体 (日工テクノ) をそれぞれ配置し, 流路付バイポーラプレート, 給電板, 絶縁シート, 締付け板を順に両極に配置し, 4 N m の締結圧にてボルト固定した.

恒温器 (DK240S, ヤマト科学株式会社) 内に治具を固定し, 送液ポンプ (EHN-B11VC1R, イワキ株式会社) を用いて, セル両側の流路端から水を 1 mL min^{-1} の流速で流し, 反対の流路端を排出口とした. なお, セル, および流水を含めて炉内は 80°C に設定した. セル組立て, および測定条件については Table 2.2 にまとめている. 上記の条件下で, Solartron 社製の Electrochemical Interface (S11287) を用いて, 電圧を 1.3 V から 2.0 V まで変化させて, それに対応する電流を測定することで I-V 曲線を得た.

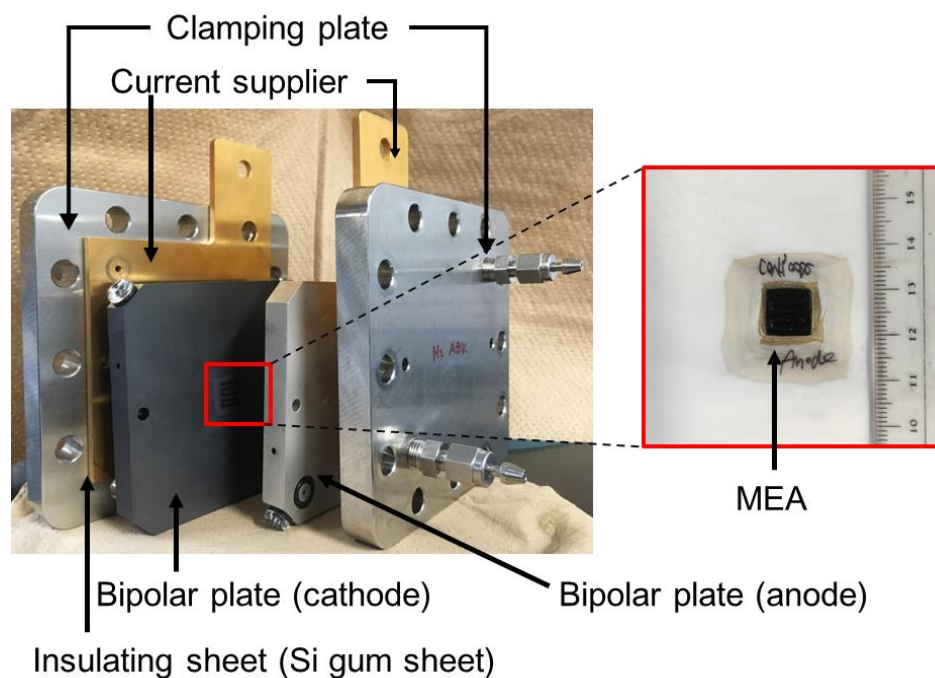


Figure 2.13 シングルセル組み立て概略図

Table 2.2 MEA の作製, セル組み立て, I-V 性能測定条件

Electrolyte	Nafion®117
Anode CL	Ir catalysts (0.1 mg cm ⁻²)
Cathode CL	46.5% Pt/C (TEC10E50E) (0.5 mg cm ⁻²)
Electrode area	1 cm ² (square)
Current collector (Anode)	Sintered Ti with Pt
Current collector(Cathode)	Carbon paper
Flow rate / mL min ⁻¹	1
Temperature / °C	80

2.5.3 インピーダンス測定によるオーミック抵抗の測定

電気化学インピーダンス測定 (EIS, Electrochemical impedance spectroscopy) 法では, セルを定負荷状態に保ち, 微小な交流電流を負荷し, その際のセル電圧を測定する^[20]. 水電解セルの電極/電解質膜界面における単純な等価回路を Fig. 2.14 に示す. 測定したインピーダンス (Z' , $-Z''$) を, Fig. 2.15 に示すような複素平面に表示 (ナイキストプロット) することで各パラメータ値として, R_{sol} : オーミック抵抗 (電解質膜抵抗), R_{ct} : 電荷移動抵抗 (触媒による反応抵抗), C_{dl} : 電気二重層容量を求めることができる^[21].

本研究では, Solartron 社製の Frequency Response Analyzer (1255B) を用いて, Table 2.2 に示した流量でセルに水を流した状態で, 1000 kHz から 0.1 Hz まで周波数を変化させることでナイキストプロットを取得し, R_{sol} : オーム抵抗を分離した.

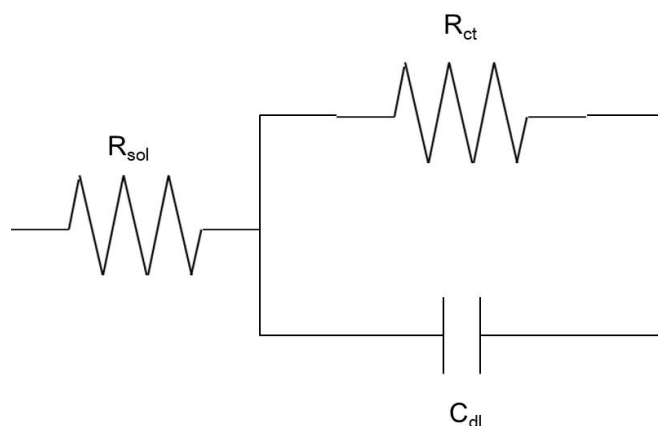


Figure 2.14 電極/電解質膜界面における単純な等価回路

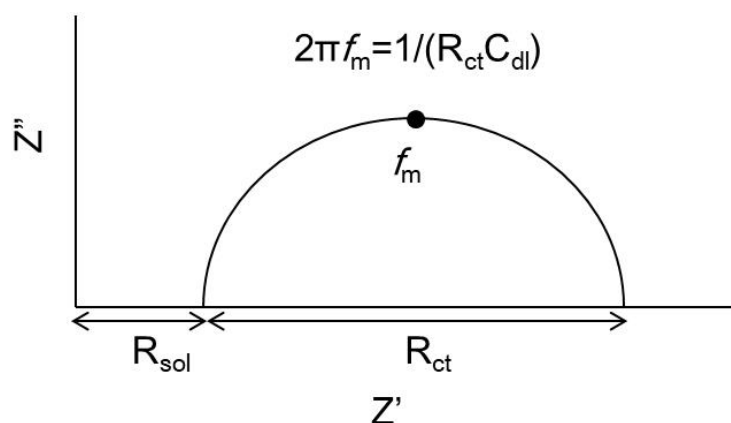


Figure 2.15 Fig. 2.14 に示す等価回路に対応するナイキストプロット

2.5.4 各種過電圧評価

NEDO が推奨している PEFC セルに対する過電圧分離解析方法^[22]や, その他の水電解研究報告^[23]を参考に, 水電解性能を示す I-V 曲線から各種抵抗成分の分離解析を以下の手順でおこなった. また, Fig. 2.16 に解析方法を分かりやすく図に表している.

- ① オーミック過電圧に関しては、各電流密度値とそれに対応する内部セル抵抗について、 $jA\text{ cm}^{-2} \times R\Omega\text{ cm}^2$ より算出することで求める。
- ② インピーダンス測定から得られた内部セル抵抗をもとに、IR 損を差し引いた IR free 電圧を求め、x 軸を対数化した電流密度 ($\log_{10}(j)$)、y 軸を IR free 電圧とした Tafel plot (Fig. 2.16(a)) を作成する。
- ③ 作図した Tafel プロットのうち、低電流密度域 (約 500 mA cm^{-2} まで) において直線性のある領域から回帰直線 $y=ax+b$ 式を算出する。(Fig. 2.16(b)参照)
- ④ 分析したい点における電流密度値を回帰式の x として代入し、回帰式上での電圧 y を求める。(Fig. 2.16(c)参照)
- ⑤ 80°C の水電解における反応物、生成物の活量を 1 としてネルンスト式から求められる理論的な起電圧 1.18 V と、④で求めた電圧 y との差 ($1.18-y$) が活性化過電圧となる。(Fig. 2.16(c)参照)
- ⑥ ④における電流密度 x における回帰式上での電圧 y と IR free 電圧の差が濃度過電圧となる。(Fig. 2.16(c)参照)

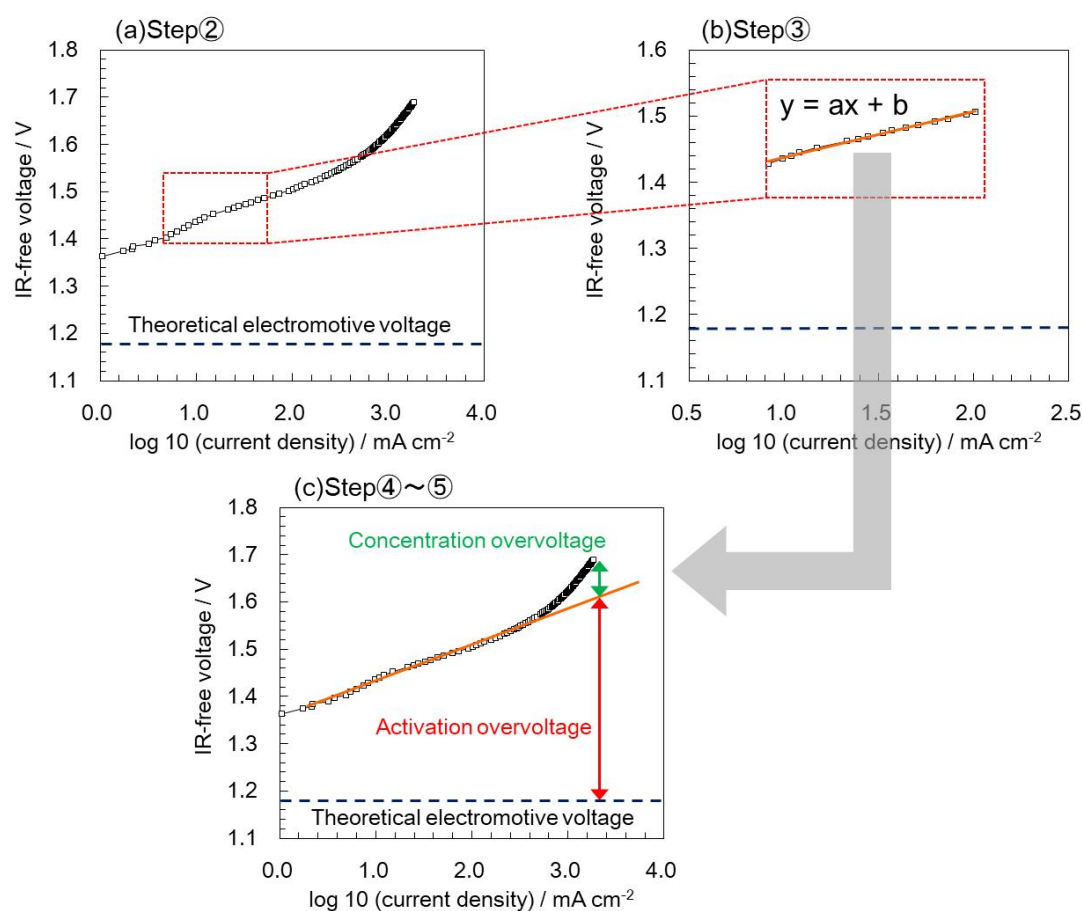


Figure 2.16 水電解性能を示す I-V 曲線における各種抵抗成分分離解析手順の解説図

2.5.5 FIB-SEM 観察手法を用いた MEA 断面観察

MEA 化した電極触媒について電気化学特性評価のほかに、性能に寄与すると考えられる構造観察をおこなうことは必要不可欠となる。そこで、MEA のアノード断面を切り出し、電極触媒の断面層を観察できる FIB-SEM 観察をおこなった。

FIB-SEM 観察手法の概略図を Fig. 2.17 に示す。集束イオンビーム (FIB, Focused ion beam) 装置では、集束したイオンビームを試料に照射し、加工をおこなうことができる。SEM と組み合わせることで、イオン源から放出されたイオンを静電レンズで試料上に集束させ、試料から放出される二次電子を検出し、走査顕微鏡像を得ることができる。さらに、FIB 加工と SEM 観察を繰り返しおこない、得られた連続 SEM 像を再構成することにより、試料の三次元解析も可能である^[24]。試料内部の観察したい箇所の構造を切り出すことができるため、3D デバイスや高機能材料の解析、品質管理等に用いられている^[25]。

本研究では、Helios NanoLab 600i (Thermo Fisher Scientific K. K.) を用い、MEA アノードの Ir 系触媒の断面観察をおこなった。なお、荒加工時で 9.4 nA、仕上げ加工時で 0.4 nA の電流値で加工した。また、イオン源として Ga を使用した。

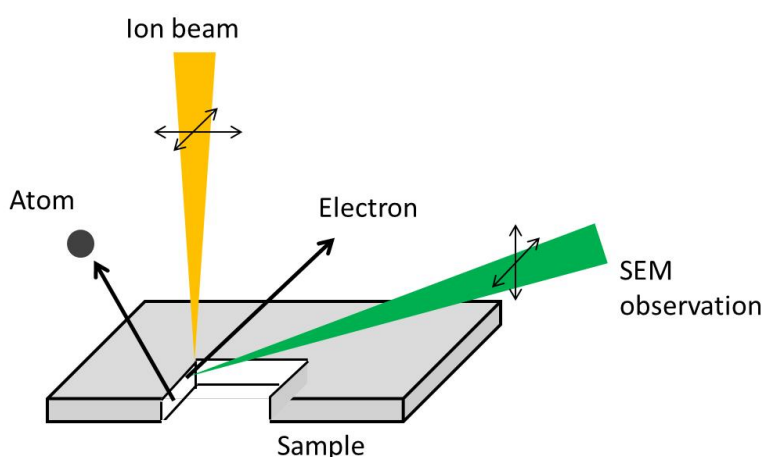


Figure 2.17 FIB-SEM 加工，観察概略図

2.5.6 誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析手法を用いた金属イオン定量分析

溶液系ハーフセルにおける電極触媒耐久性試験の際、使用した電解液中に電極触媒の Ir イオンが溶け出す可能性がある。そして、電解液中の Ir イオン量を検出することで、電解液中に溶け出した触媒量を算出することができる。そこで、溶出 Ir イオンの定量化を目的として、誘導結合プラズマ (ICP, Inductively coupled plasma) 発光分析をおこなった。

本研究における ICP 発光分析のイメージ図を Fig. 2.18 に示す。ICP 発光分析では、励起源部のトーチにアルゴンガスを流し、誘導コイルに励起電源からの高周波電力をかけて、トーチ上にプラズマを生成する。プラズマ安定後に、試料溶液をプラズマ中に導入すると、

測定対象元素の原子またはイオンが励起されて発光する。この発光を集光して分光器の入口スリット上に結像させ、測定元素の発光源を選択し、出口スリットを通して検出器に導くことで、試料溶液に含まれる元素の定性、定量分析がおこなえる^[26]。

本研究では、ICPE-9000 Plasma Atomic Emission Spectrometer (SHIMADZU) を用い、電解液中に含まれる Ir イオンの定量分析をおこなった。

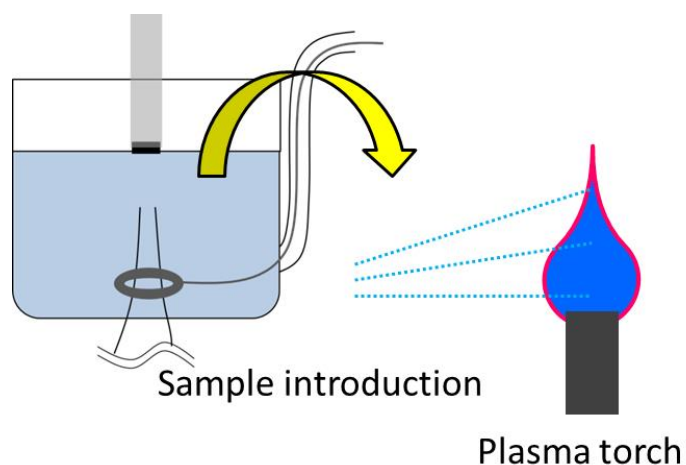


Figure 2.18 本研究における ICP 発光分析のイメージ図

参考文献

- [1] C. M. A. Parlett et al, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 3876-3893 (2013).
- [2] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361 (1918).
- [3] S. Brunauer et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
- [4] 野呂純二ら, *ぶんせき*, **7**, 349-355 (2009).
- [5] E. P. Barrett et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 373 (1951).
- [6] 日本表面科学会, ナノテクノロジーのための走査電子顕微鏡, 丸善株式会社 (2004).
- [7] 副島啓義, 表面科学, 第5巻, 第3号 (1984).
- [8] 日本表面科学会, X線光電子分光法, 丸善株式会社 (1998).
- [9] 早稲田嘉夫ら, X線構造解析, 株式会社内田老鶴圃 (1998).
- [10] 一般社団法人 日本分析機器工業会,
<https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/cta/tga/>, 2018.12.10 閲覧.
- [11] A. Hayashi et al, *Electrochimica Acta*, **53**, 6117-6125 (2008).
- [12] 春山志郎, 表面技術者のための電気化学, 丸善株式会社 (2005).
- [13] 社団法人電気化学会, 電気化学測定マニュアル 基礎編, 丸善株式会社 (2002).
- [14] 固体高分子形燃料電池の目標・研究開発課題と評価方法の提案, 燃料電池実用化推進協議会, (2011).
- [15] 渡部正ら, 電気化学, 丸善株式会社 (2001).
- [16] C. F. Zinola et al, *Journal of Applied Electrochemistry*, **24**, 119-125 (1994).
- [17] J. A. S. Bett et al, *Journal of Catalysis*, **41**, 124-133 (1976).
- [18] H. Li et al, *Journal of Power Sources*, **318**, 192-199 (2016).
- [19] T. Ishida et al, *Journal of Materials Science*, Vol. **56**, No. 11, 1005-1109 (2007).
- [20] 社団法人電気化学会, 電気化学測定マニュアル基礎編, 丸善株式会社 (2002).
- [21] 板垣昌幸, 表面技術, Vol.58, No. 3 (2007).
- [22] 固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発基盤技術開発「セル評価解析の共通基盤技術」セル評価解析プロトコル, NEDO (2014).
- [23] S. Siracusano et al, *Journal of Power Sources*, **366**, 105-114 (2017).
- [24] T. Prill et al, *Scanning*, **35**, 189-195 (2013).
- [25] 一般社団法人 日本分析機器工業会分析機器情報,
<https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/em/fib/>., 2018.12.10 閲覧.
- [26] 原口紘丞, ICP 発光分析の基礎と応用, 講談社サイエンティフィク (1986).

第3章 各種アノード触媒のキャラクタリゼーション

3.1 緒言

本章では、合成したポーラス Pt, ポーラス Ir, および各種市販触媒について材料評価をおこない、その特性の比較をおこなった。市販触媒は、合成したポーラス触媒を相対的に評価するために取り上げた。Pt 系触媒に関しては、市販触媒として Pt black, および Pt/KB (TEC10E50E) を用いた。Ir 系触媒に関しては、市販触媒として IrO₂ を用いた。

電極触媒のキャラクタリゼーションには、多方面からの評価が必要である。そこで具体的には、窒素吸着測定をおこなうことで、BET 比表面積と細孔径分布について評価した。また、X 線光電子分光 (XPS) を用いて、各種触媒の表面に存在する元素の組成と化学結合状態を解析したほか、X 線回折測定 (XRD) をおこない、各種触媒中の構成元素を確認した。さらに、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて、各種触媒の構造を画像解析した。

3.2 項に Pt 系触媒の評価、3.3 項に Ir 系触媒の評価について述べる。なお、Pt 系触媒については、オール金属で構成されているポーラス Pt, および Pt black と、Pt 微粒子がカーボン担体上に高分散に担持されている Pt/KB の 2 種類に分けて述べている。

3.2 Pt 系触媒の材料評価

3.2.1 窒素吸着測定評価

合成したポーラス Pt 触媒, および市販 Pt black のオール金属の触媒について、窒素吸着測定をおこなった。窒素吸着測定から得られた各触媒の窒素吸着等温線と、その吸着側に対応する BJH 細孔径分布をそれぞれ Fig. 3.1 に示す。細孔構造を有する材料に窒素が吸着し脱着する過程でみられるヒステリシスが、Fig. 3.1(a)でみられている^[1]。また、その吸脱着等温線から解析された BET 比表面積は、ポーラス Pt で 32.4 m²g⁻¹, Pt black で 14.3 m²g⁻¹ で、Figure 3.1(b)に示す細孔径分布から、ポーラス Pt は直径約 100 nm までのランダムな細孔構造を形成していることに対して、Pt black は直径約 30 nm までの粒子間細孔を形成していることが確認できた。また、2 nm 以下のマイクロ孔領域に着目すると、Pt black ではほとんど存在しないことに対して、ポーラス Pt では明らかな存在が確認できた。そして、ポーラス Pt が Pt black の約 2 倍の比表面積を有することは、主にこのマイクロ孔の存在の有無が大きく影響していると考察した。

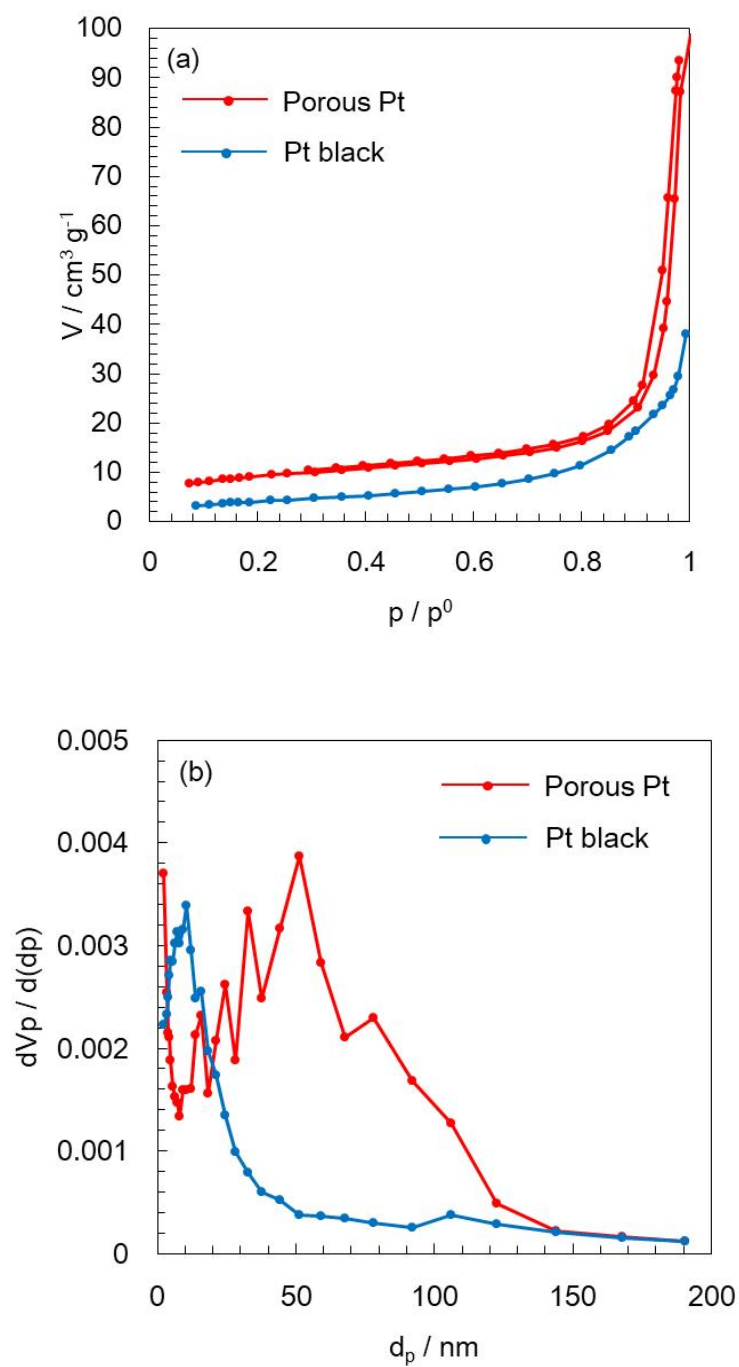


Figure 3.1 窒素吸着測定から得られたポーラス Pt(赤)と Pt black(青)の(a)吸脱着等温線と吸脱着等温線の吸着側をもとに解析したポーラス Pt(赤)と Pt black(青)の(b)BJH 細孔径分布

3.2.2 XPS 評価

ポーラス Pt, および Pt black の表面に存在する元素の組成と化学結合状態を確認した. XPS 分析において得られた各触媒の広域結合エネルギースペクトルを Fig. 3.2 に示す. 広域結合エネルギースペクトルより, 表面に Pt, O, および C の各元素が存在することが確認できた^[2]. 検出された C は, 試料台に触媒粉末を固定する際に用いたカーボンテープ由来であり, C1s ピークを用いた校正をおこなった. その上で, Pt 4f に着目し, 各触媒の 68 ~ 78 eV 領域の XPS 分析結果を Fig. 3.3 に示している. 観察された主なピークは, 低エネルギー側からそれぞれ Pt4f_{7/2}, Pt4f_{5/2} 由来の結合エネルギーピークとして帰属できる. さらに, これらのピークを分離解析した結果を, Fig. 3.3 に示すとともに, Table 3.1 にまとめている.

金属 Pt (0) の結合エネルギーは 71.2 ~ 71.5 eV (Pt4f_{7/2}) と 74.5 ~ 74.8 eV (Pt4f_{5/2}) に, O が Pt 表面に吸着した状態の PtO_{ads} の結合エネルギーは 72.1 eV (Pt4f_{7/2}) と 75.4 eV (Pt4f_{5/2}) 付近に, PtO (Pt (II)) の結合エネルギーは 72.9 ~ 73.8 eV (Pt4f_{7/2}) と 76.2 ~ 77.1 eV (Pt4f_{5/2}) に, さらに PtO₂ (Pt (IV)) の結合エネルギーは 74.2 ~ 74.6 eV (Pt4f_{7/2}) と 77.5 ~ 77.9 eV (Pt4f_{5/2}) にそれぞれ現れる^[3-5]. ポーラス Pt で観察された大きなピークは, Pt(0), および PtO_{ads} の結合エネルギーに近いことから, わずかに PtO を含むものの, 主に金属 Pt と PtO_{ads} で触媒表面が形成されていることが示唆された. また, Pt black において観察されたピークも, Pt(0) や PtO_{ads} の結合エネルギーに近いことから, 触媒表面に存在する Pt は主に金属 Pt と PtO_{ads} である一方で, ポーラス Pt よりも PtO の割合が大きいことから, ポーラス Pt より酸化している, あるいは酸化されやすいことが確認できた.

したがって, 両触媒表面ともやや PtO を含むものの, おもに金属 Pt, PtO_{ads} で形成されており, 特にポーラス Pt 表面には酸化物が少ないことが示唆された.

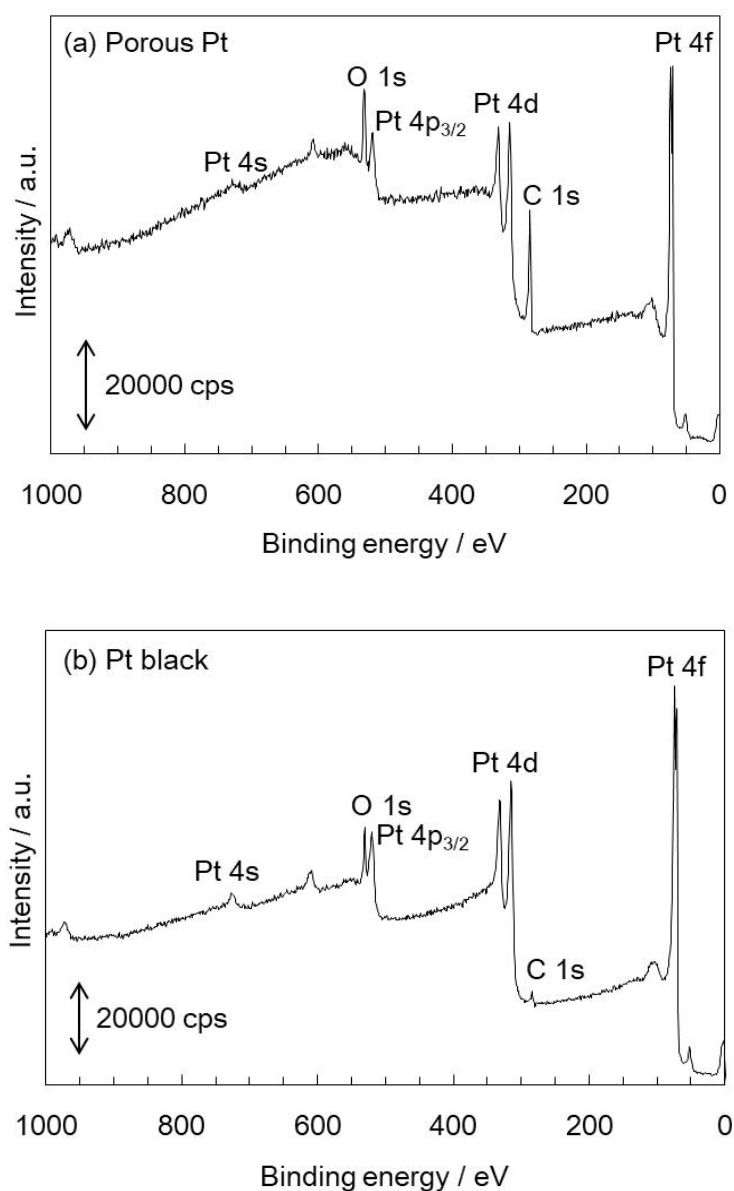


Figure 3.2 XPS 測定から得られた(a)ポーラス Pt と(b)Pt black の広域結合エネルギースペクトル

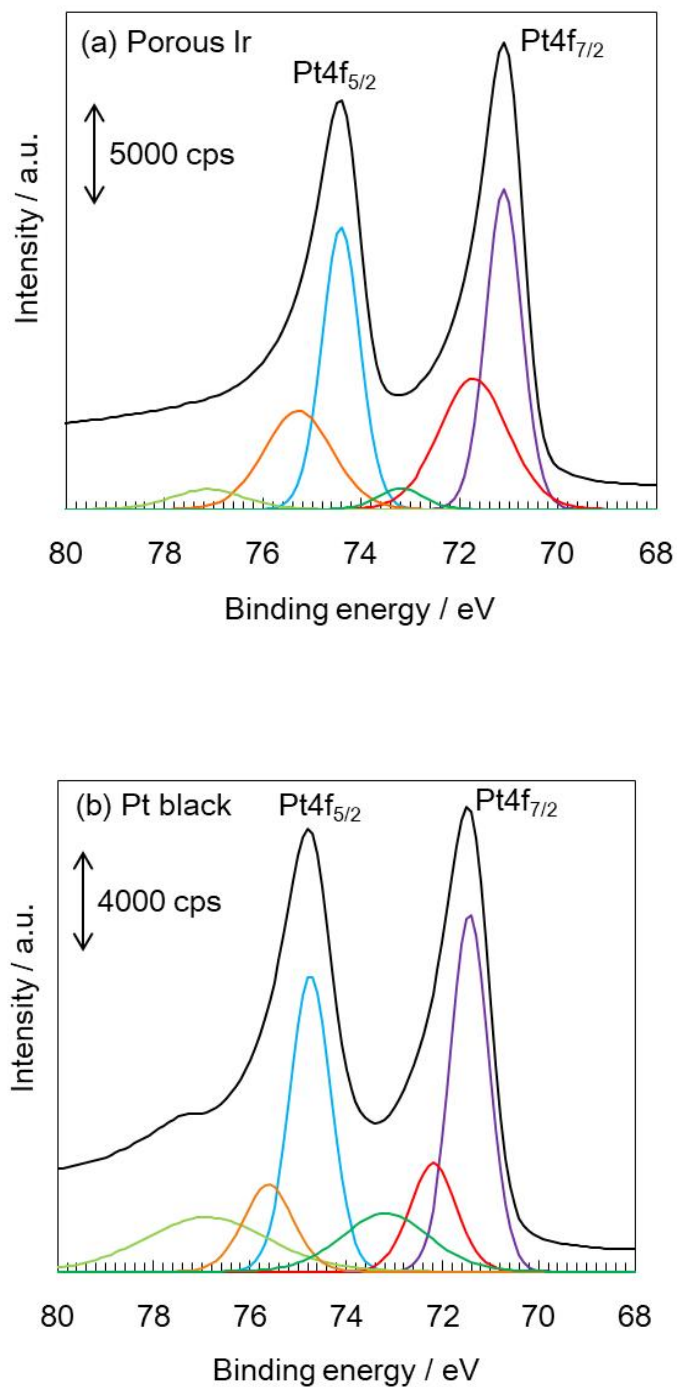


Figure 3.3 XPS 分析から得られた(a)ポーラス Pt と(b)Pt black の Pt4f 結合エネルギースペクトル(黒)とその構成成分分離(紫・青 : Pt(0), 赤・橙 : PtO_{ads}, 緑・黄緑 : Pt(II))

Table 3.1 XPS 分析から得られた各触媒の Pt4f 結合エネルギースペクトルの構成成分分離結果

		Porous Pt		Pt black	
	peak	B.E.	atomic conc.	B.E.	atomic conc.
	assignment	/ eV	/ %	/ eV	/ %
Pt4f _{7/2}	Pt(0)	71.1	28.43	71.5	28.99
Pt4f _{7/2}	PtO _{ads}	71.7	22.37	72.2	10.69
Pt4f _{7/2}	PtO (Pt(II))	73.2	2.36	73.2	10.90
Pt4f _{5/2}	Pt(0)	74.4	26.52	74.7	25.71
Pt4f _{5/2}	PtO _{ads}	75.3	16.65	75.6	9.24
Pt4f _{5/2}	PtO (Pt(II))	77.1	3.36	76.9	14.46

3.2.3 XRD 評価

ポーラス Pt と Pt black について XRD 測定をおこなった。その結果を Fig. 3.4 に示す。Figure 3.4 より、ポーラス Pt と Pt black は同様の回折ピークを有しており、両触媒とも 39.8°に Pt (111), 46.2°に Pt(200), 67.4°に Pt (220)のピークが観察された。これらは、典型的な金属 Pt のピーク⁶⁾と一致していることから、触媒全体が主に金属 Pt で構成されていることが示唆された。

また、Scherrer の式⁷⁾をもとに、各種回折ピークより算出した結晶子径を Table 3.2 に示す。結晶子とは、単結晶とみなせる最大の集まりのことであり、一個の粒は複数の結晶子によって構成されている。どの回折ピークから求めた結晶子径からも、ポーラス Pt は Pt black より小さい結晶子径を有していることが確認できた。

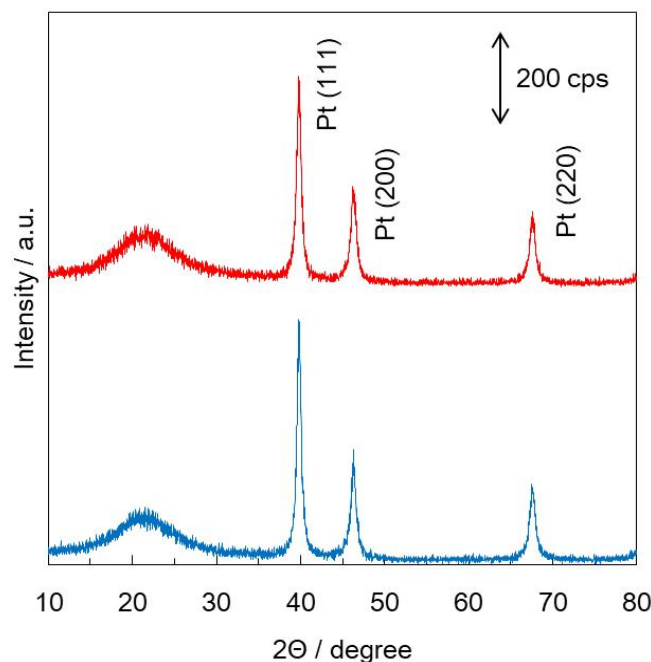


Figure 3.4 ポーラス Pt(赤)と Pt black(青)の X 線回折パターン

Table 3.2 Scherrer の式をもとに算出した結晶子径

		XRD peak		
		Pt (111)	Pt (200)	Pt (220)
Crystallite size / nm	Porous Pt	13.7	11.5	12.6
	Pt black	15.2	15.5	17.2

3.2.4 SEM 観察

ポーラス Pt, および市販 Pt black の構造について, SEM 観察を用いて明らかにし, 比較をおこなった. ポーラス Pt, および市販 Pt black の SEM 像を Fig. 3.5 に示す. Pt black は, SEM 画像より約 $1\mu\text{m}$ 以下の塊状の形態であることが確認されたが, XRD 測定において約 15 nm の結晶子径であることが明らかになっていることから, 結晶子が集合した Pt 凝集体で形成されていることがわかった. 一方で, ポーラス Pt は約 20 nm の Pt 凝集体によって, ポーラス構造が形成されていることがわかった. その細孔直径は約 50~100 nm 程度であることが SEM 画像からわかる. これは, 3.2.1 項の窒素吸着測定から求めた細孔径分布の結果とほとんど一致しており, メソ, マクロ孔を有していることが SEM 観察からも確認できた.

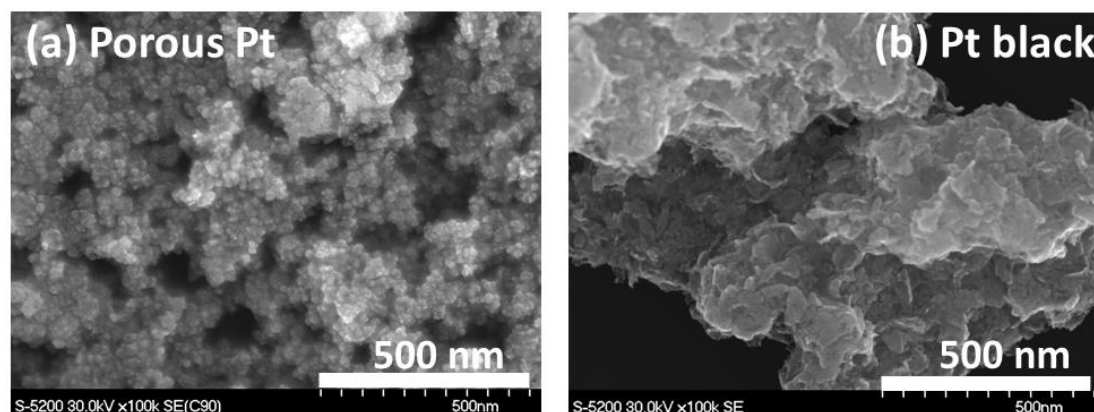


Figure 3.5 (a)ポーラス Pt, および(b)Pt black の SEM 像

3.2.5 市販 Pt/KB (TEC10E50E) の材料評価

市販 Pt/KB (TEC10E50E) は、カーボン担体上に Pt 微粒子が高分散担持されている構造を有し、本研究のポーラス Pt や市販 Pt black とは大きく構造が異なるが、電気化学評価において標準触媒として用いられており、本研究でも電気化学評価をおこなうにあたり、Pt 部分に係る材料評価を XPS 分析、XRD 測定、および SEM 観察を用いておこなった。

XPS 分析において得られた広域結合エネルギースペクトルを Fig. 3.6 に示す。広域結合エネルギースペクトルより、表面に Pt, O, および C の各元素が存在することが確認できた^[4]。検出された C は担体である KB, また 3.2.2 項と同様にカーボンテープ由来であると考えられ、C1s ピークを用いた校正をおこなった。その上で、Pt 4f に着目し、各触媒の 68～78 eV 領域の XPS 分析結果を Fig. 3.7 に示す。観察された主なピークは、低エネルギー側からそれぞれ Pt4f_{7/2}, Pt4f_{5/2} 由来の結合エネルギーピークとして帰属できる。さらに、これらのピークを分離解析した結果を、Fig. 3.7 に示すとともに、Table 3.3 にまとめている。

Pt/KB で観察されたピークを分離し、3.2.2 項で述べたとおり化学結合状態を検討した結果、Pt black と同様にやや PtO を含むことがわかった。一方で、ポーラス Pt や Pt black では、PtO_{ads} よりも金属 Pt の割合が大きいことに対して、Pt/KB の触媒表面は、金属 Pt よりも PtO_{ads} が多く形成されていることが示唆された。また、Pt/KB の広域結合エネルギースペクトル (Fig. 3.6) と、3.2.2 項のポーラス Pt や Pt black の広域結合エネルギースペクトルを比較した結果からも、Pt/KB では O1s のピーク強度が大きいことから、検出された O の量が多いことが確認できた。

一方、Fig. 3.8 に示す XRD 測定の結果より、市販 Pt/KB のカーボン上の Pt は主に金属 Pt で構成されており、Scherrer の式より算出したその結晶子径 (Table 3.4) は、どの回折ピークから求めた結晶子径においても、約 2～3 nm であることが確認できた。

さらに、SEM 画像 (Fig. 3.9) から、約 2～3 nm の Pt 粒子 (画像上の白色の粒子) がカーボン担体上に高分散担持されている構造が確認できた。

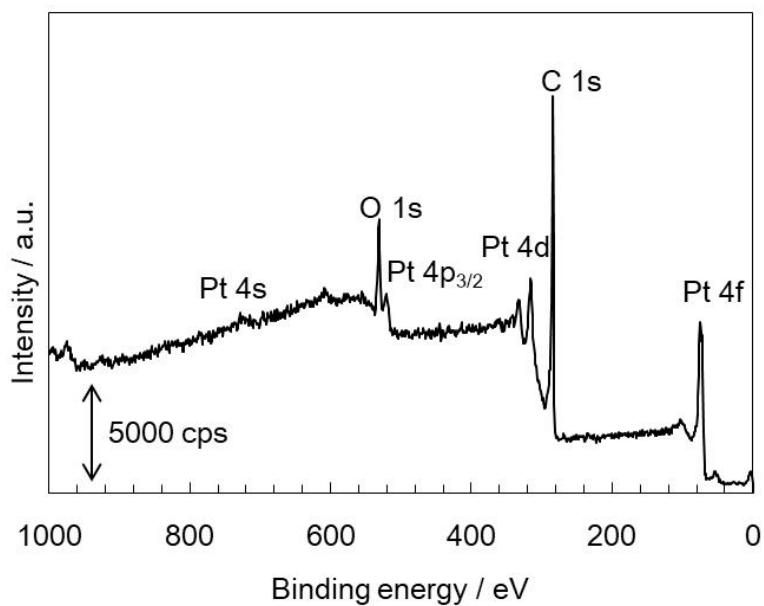


Figure 3.6 XPS 分析から得られた市販 Pt/KB の広域結合エネルギースペクトル

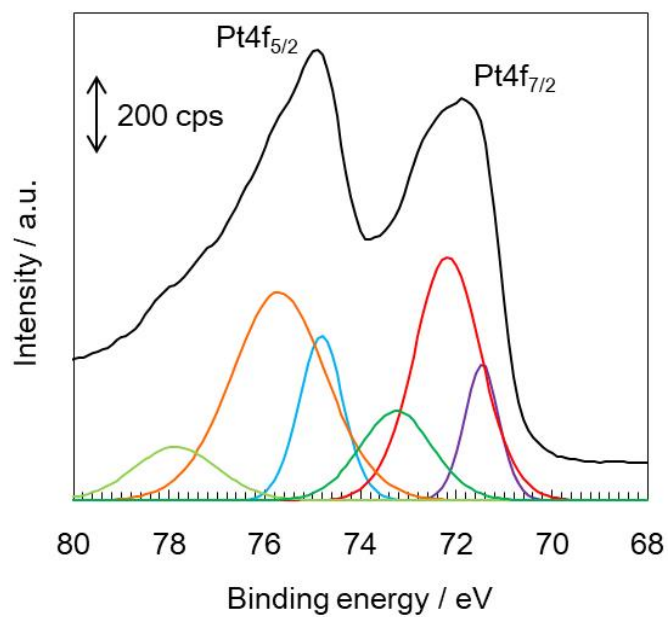


Figure 3.7 XPS 分析から得られた市販 Pt/KB の Pt4f 結合エネルギースペクトル(黒)とその構成成分分離(紫・青 : Pt(0), 赤・橙 : PtO_{ads}, 緑・黄緑 : Pt(II))

Table 3.3 XPS 分析から得られた市販 Pt/KB の Pt4f 結合エネルギースペクトルの構成成分分離結果

Peak assignment		B.E. / eV	Atomic conc. / %
Pt4f _{7/2}	Pt(0)	71.5	8.09
Pt4f _{7/2}	PtO _{ads}	72.2	27.59
Pt4f _{7/2}	PtO (Pt(II))	73.3	10.97
Pt4f _{5/2}	Pt(0)	74.8	12.28
Pt4f _{5/2}	PtO _{ads}	75.7	33.37
Pt4f _{5/2}	PtO (Pt(II))	77.9	7.69

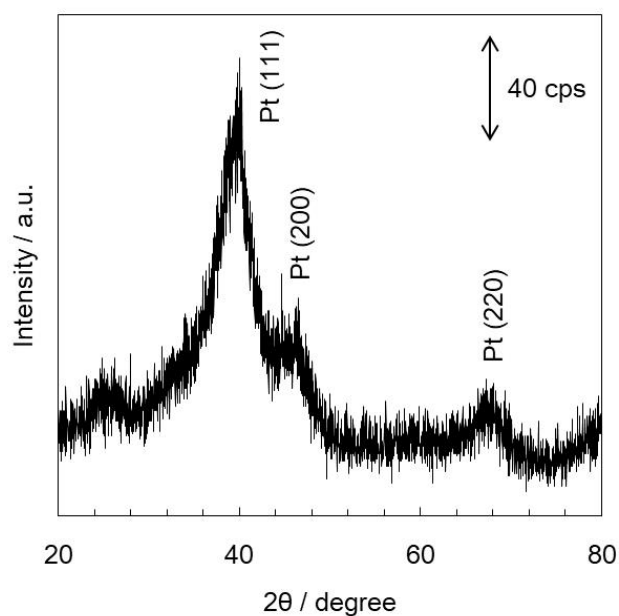


Figure 3.8 市販 Pt/KB の X 線回折パターン

Table 3.4 Scherrer の式をもとに算出した市販 Pt/KB の Pt 結晶子径

	XRD peak		
	Pt (111)	Pt (200)	Pt (220)
Crystallite size / nm	2.2	2.2	2.9

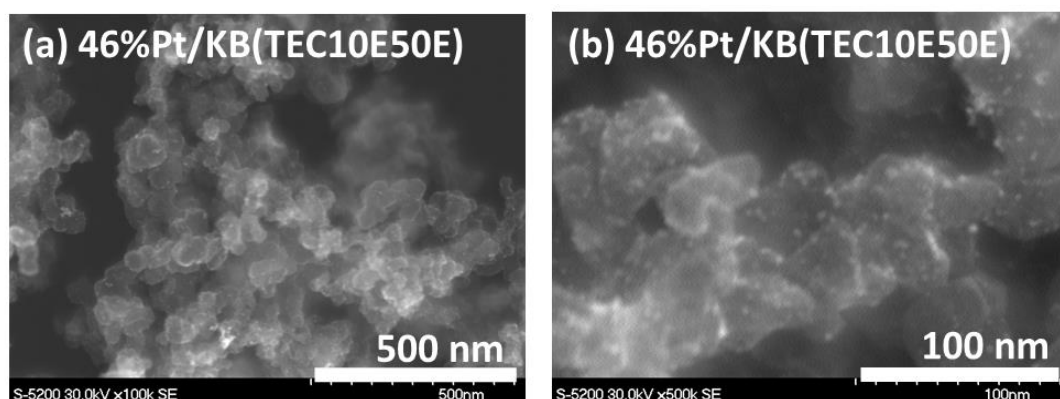


Figure 3.9 市販 Pt/KB の SEM 像 (a)低倍率 (b)高倍率

3.3 Ir 系触媒の材料評価

3.3.1 窒素吸着測定評価

合成したポーラス Ir 触媒，市販 IrO_2 触媒について，窒素吸着測定をおこなった．窒素吸着測定から得られた各触媒の窒素吸脱着等温線と，その吸着側に対応する BJH 細孔径分布をそれぞれ Fig. 3.10 に示す．Figure 3.10(a)の吸脱着等温線では，Fig. 3.1(a)と同様に，ポーラス構造由来のヒステリシスがみられ，BET 法を適用して求めた BET 比表面積はそれぞれ，ポーラス Ir で $42.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，市販 IrO_2 で $41.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であり，ポーラス Ir は市販触媒とほぼ同等の比表面積を有することが確認できた．

一方で，Fig. 3.10(b)に示す細孔径分布を見ると，両触媒は異なる細孔構造を示した．2 nm 以下のマイクロ孔に関しては，市販 IrO_2 においてより多くみられる結果となった．また，ポーラス Ir は直径約 10～70 nm のメソ，マクロ孔を多く有する一方で，市販 IrO_2 はメソ孔よりも多くのマイクロ孔を有することがわかった．

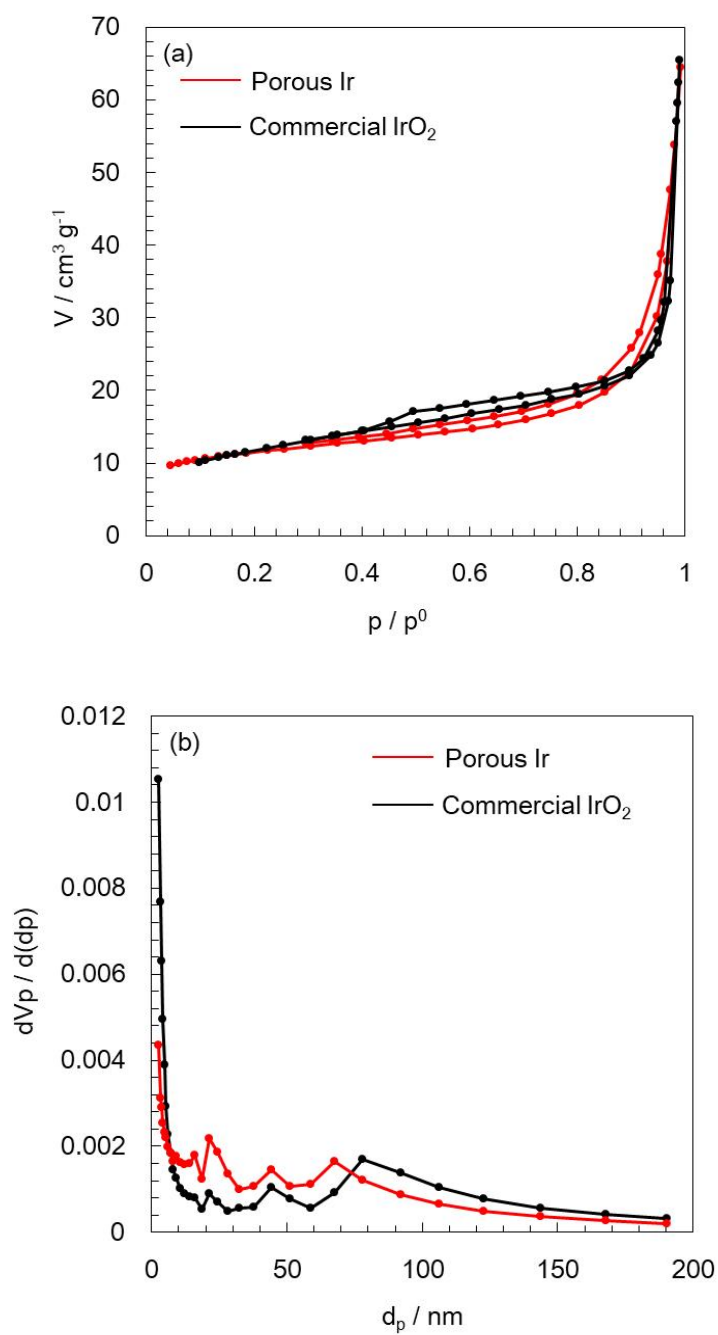


Figure 3.10 窒素吸着測定から得られたポーラス Ir(赤)と市販 IrO₂(黒)の(a)吸脱着等温線と吸脱着等温線の吸着側をもとに解析したポーラス Ir(赤)と市販 IrO₂(黒)の(b)BJH 細孔径分布

3.3.2 XPS 評価

ポーラス Ir, および市販 IrO₂ 表面に存在する元素の組成と化学結合状態を確認した. XPS 分析において得られた各触媒の広域結合エネルギースペクトルを Fig. 3.11 に示す. 広域結合エネルギースペクトルより, 表面に Ir, O, および C の各元素が存在することが確認できた^[1]. 3.2.2 項と同様に, 検出された C はカーボンテープ由来であり, C1s ピークを用いた校正をおこなった. その上で, Ir4f に着目し, 58~70 eV 領域の XPS 分析結果をそれぞれ Fig. 3.12, 3.13 に示す. 観察された主なピークは, 低エネルギー側からそれぞれ Ir4f_{7/2}, Ir4f_{5/2} のピークとして帰属できる. さらに, これらのピークを分離解析した結果を, Fig. 3.12, 3.13 に示すとともに, Table 3.5 にまとめている.

アメリカ国立標準技術研究所 (NIST, National institute of standards and technology) が提供するデータを参考に解析すると, IrO₂ に由来するピークが Ir(III)として 61.1 eV と 64.1 eV^[8]に, Ir(IV)として 62.4 eV と 65.0 eV^[9]に現れ, 主成分であることがわかった. 一方, 低エネルギー側の 60.9 eV に金属 Ir のピーク^[10]も含まれていることがわかった. つまり, ポーラス Ir は表面にわずかに金属 Ir を含んでいることが確認できた.

市販 IrO₂ においては, Ir(III)として 61.6 eV と 64.6 eV, Ir(IV)として 62.7 eV と 66.4 eV にピークが現れたが, Ir(0)に帰属できるピークは見られなかった. つまり, 市販 IrO₂ の表面には Ir(0)は含まれないことがわかった.

したがって, 触媒表面に関して言うと, ポーラス Ir はわずかに金属 Ir を含むものの, 両触媒は主に Ir 酸化物で形成されていると判断した.

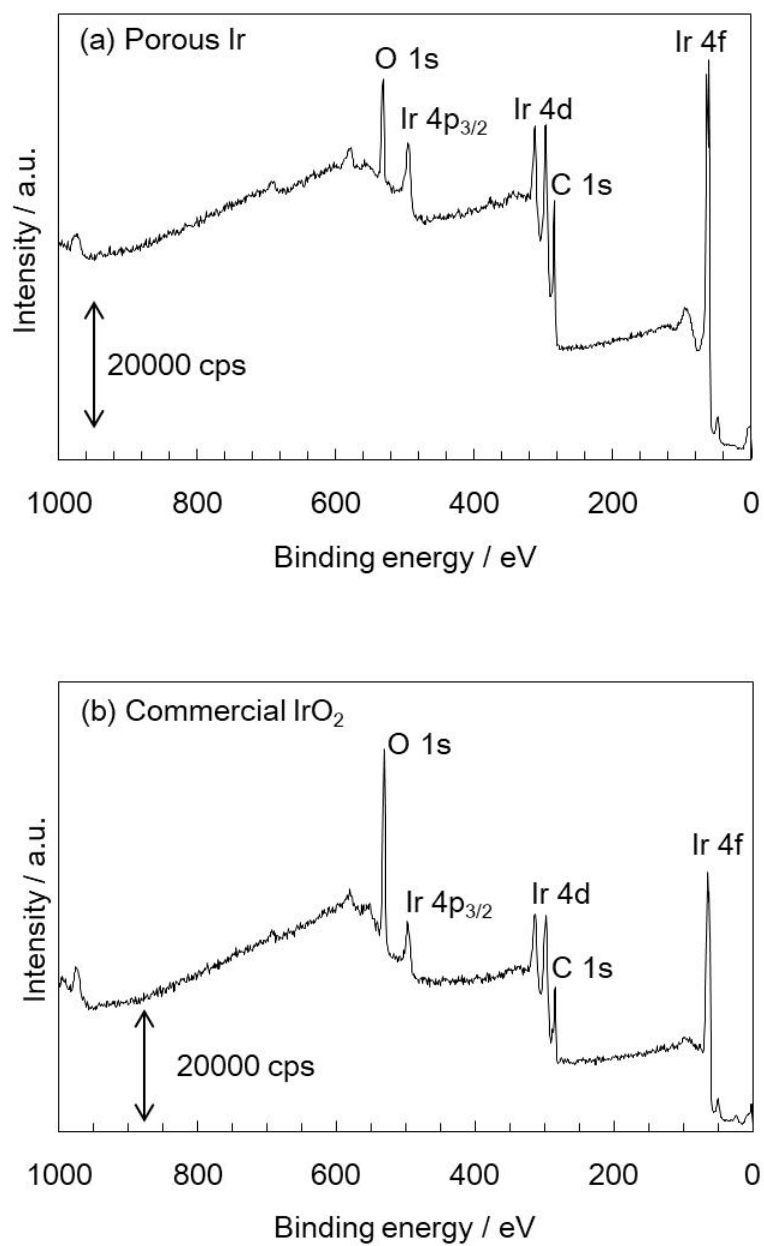


Figure 3.11 XPS測定から得られた(a)ポーラス Ir と(b)市販 IrO₂の広域結合エネルギースペクトル

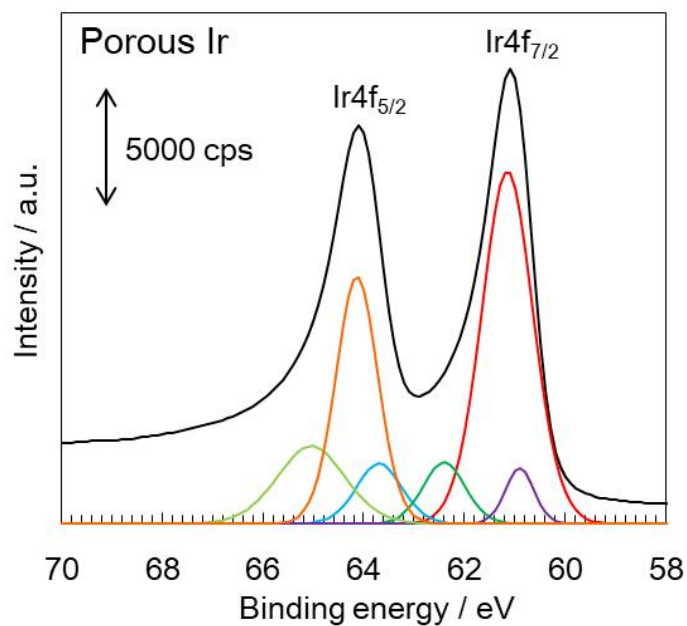


Figure 3.12 XPS 分析から得られたポーラス Ir の Ir4f 結合エネルギースペクトル(黒)とその構成成分分離(紫・青 : Ir(0), 赤・橙 : Ir(III), 緑・黄緑 : Ir(IV))

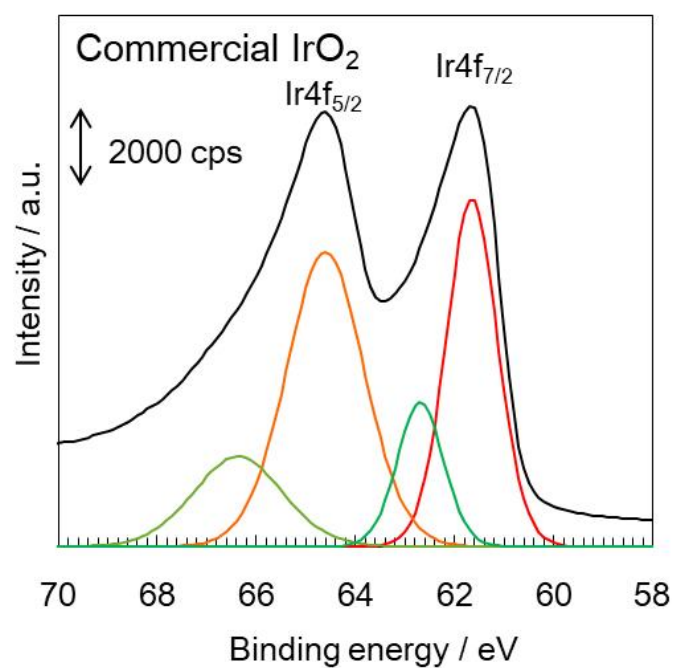


Figure 3.13 XPS 分析から得られた市販 IrO_2 の Ir4f 結合エネルギースペクトル(黒)とその構成成分分離(赤・橙 : Ir(III), 緑・黄緑 : Ir(IV))

Table 3.5 XPS 分析から得られた各触媒の Ir4f 結合エネルギースペクトルの構成成分分離結果

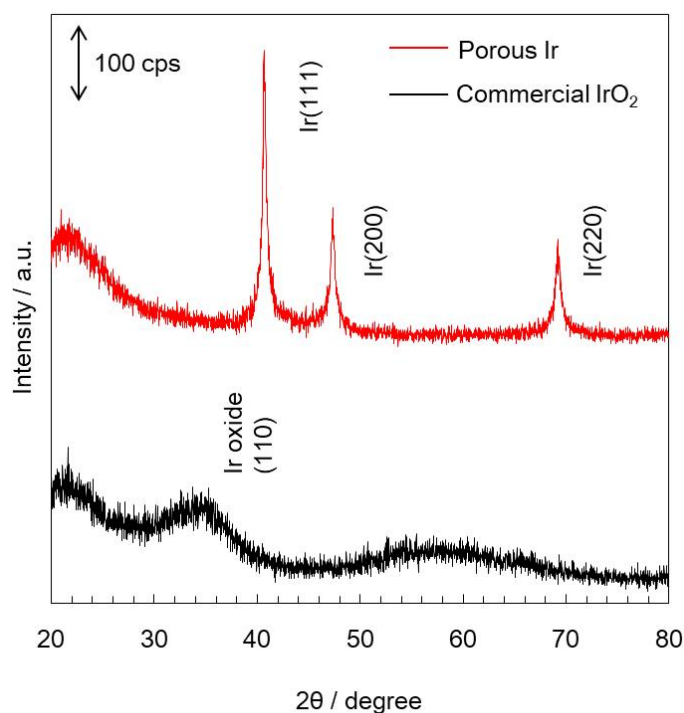
Peak assignment	Porous Ir		Commercial IrO ₂	
	B.E. / eV	Atomic conc. / %	B.E. / eV	Atomic conc. / %
Ir4f _{7/2} Ir(0)	60.9	3.95		
Ir4f _{7/2} Ir(III)	61.1	44.26	61.6	32.02
Ir4f _{7/2} Ir(IV)	62.4	6.39	62.7	12.06
Ir4f _{5/2} Ir(0)	63.6	6.8		
Ir4f _{5/2} Ir(III)	64.1	25.51	64.6	41.34
Ir4f _{5/2} Ir(IV)	65.0	13.08	66.4	14.58

3.3.3 XRD 評価

ポーラス Ir と市販 IrO₂ について、XRD 測定をおこなった。その結果を Fig. 3.14 に示す。市販 IrO₂ については、主に Ir 酸化物で構成されていることが確認できた^[11]。また、ハイドロサーマル法によって得られた IrO_x は、XRD 測定においてアモルファス構造かつ、小さな結晶子サイズを示すことが報告されている^[12]が、Fig. 3.16 に示す市販 IrO₂ で観察されたピークとハイドロサーマル法で得られる IrO_x の XRD 回折パターンが一致していることから、市販 IrO₂ も同様の構造を有していると推測できる。

一方で、ポーラス Ir は主に金属 Ir で構成されていることが確認できた。XPS 分析の結果では、ポーラス Ir の触媒表面はわずかに金属 Ir を含み、主に Ir 酸化物で構成されていることが明らかになっていたが、XRD 測定では異なる結果が得られた。

これについて、XPS 分析における検出深さは表面 1~2 nm^[13]であることにに対して、XRD 測定では試料によって異なるが数十 nm~数十 μm の深さを検出^[14]でき、材料全体の平均的な状態を評価することを考慮すると、ポーラス Ir は金属 Ir で構成されていると判断できる。また、表面に現れた酸化物ピークは、ポーラス Ir サンプルを移動する際に、空気雰囲気下で表面に酸素が吸着した結果、検出されたと考えられる。したがってポーラス Ir は主に金属 Ir で、市販 IrO₂ は主に Ir 酸化物で構成されていると考察した。

Figure 3.14 ポーラス Ir(赤)と市販 IrO₂(黒)の X 線回折パターン

3.3.4 SEM 観察

ポーラス Ir, および市販 IrO₂ の構造について, SEM 観察を用いて明らかにし, 比較をおこなった. ポーラス Ir, および市販 IrO₂ の SEM 像を Fig. 3.15 に示す. 市販 IrO₂ が約 300 nm までの IrO_x 凝集体で形成されている一方で, ポーラス Ir は, 一つ一つの粒子に着目すると, スケールの 1 目盛 (50 nm) 程度前後の微粒子が確認できたことから, 約 50 nm までの Ir/IrO_x の凝集体によってポーラス構造が形成されていることが確認できた.

3.3.1 項で述べたとおり, 両触媒はほぼ同等の BET 比表面積を有していることから, Fig. 3.15 の観察倍率では確認できなかったが, 市販 IrO₂ も微粒子の凝集体から構成されていることが考えられる.

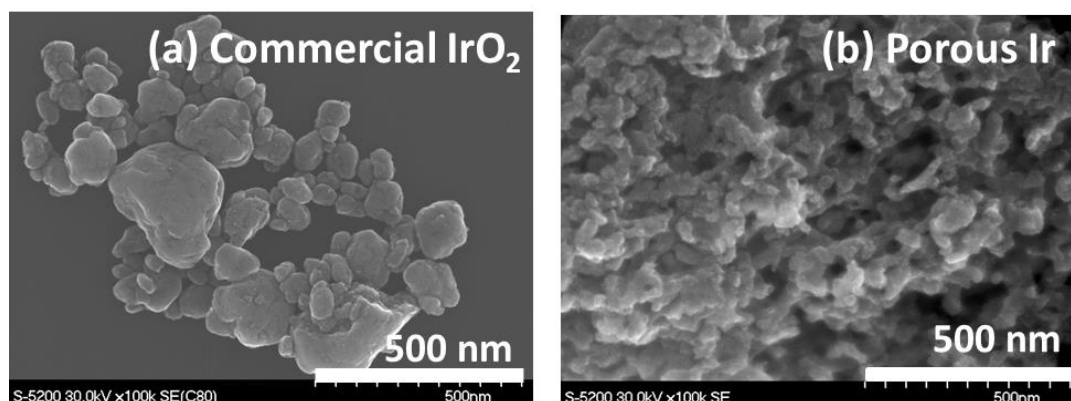


Figure 3.15 (a)市販 IrO_2 と(b)ポーラス Ir の SEM 観察像

3.5 本章のまとめ

本章では、合成したポーラス Pt、合成したポーラス Ir、および市販触媒について材料評価をおこなった。

Pt 系触媒として、合成したポーラス Pt と市販 Pt black、市販 Pt/KB を比較検討した結果を Table 3.6 にまとめている。ポーラス Pt と市販 Pt black の窒素吸着測定から得られた吸着等温線、および細孔径分布より、ポーラス Pt は Pt black より主にマイクロ孔を多く有し、約 2 倍の BET 比表面積を示すことがわかった。また、XPS 分析、および XRD 測定結果より、ポーラス Pt と Pt black はどちらも主に金属 Pt で構成されていることが確認できた。さらに、SEM 観察より、Pt black は約 $1\mu\text{m}$ 以下の塊状の Pt 凝集体で形成されているのに対し、ポーラス Pt は約 20 nm の Pt 凝集体によってポーラス構造が形成されていることが確認できた。

また、電気化学評価における標準触媒である市販 Pt/KB (TEC10E50E) について材料評価した結果、XPS 分析の結果より、触媒表面は金属 Pt や PtO_{ads} 、PtO で形成されているものの、ポーラス Pt や Pt black とは異なり、 PtO_{ads} の割合が大きいことがわかった。一方、XRD 測定の結果より、市販 Pt/KB のカーボン上の Pt は金属 Pt で構成されており、その結晶子径は、約 2~3 nm であることが確認できた。XPS と XRD の結果を総合して考察すると、KB 上に分散された Pt ナノ粒子は活性比表面積が大きいことから、表面に酸素を吸着しやすいことを示唆していると考えられる。さらに、SEM 画像からも、約 2~3 nm の Pt 粒子がカーボン担体上に高分散担持されていることが確認できた。以上の結果から、ポーラス Pt や市販 Pt black とは全く異なる Pt 構造を有することが確認できた。

また、Ir 系触媒として、合成したポーラス Ir と市販 IrO_2 の構造を比較検討した結果を Table 3.7 にまとめている。窒素吸着測定より、ポーラス Ir と市販 IrO_2 は同等の BET 比表面積を有している一方で、異なる細孔構造が観察された。市販 IrO_2 は主にマイクロ孔を多く有していることに対して、ポーラス Ir はマイクロ孔が少ないが、約 10~70 nm の孔を多

く有することが確認できた。

さらに、XPS 分析から触媒表面の化学状態を検討した結果、ポーラス Ir はわずかに金属 Ir を含むものの、両触媒とも Ir 酸化物で形成されていることがわかった。しかし、XRD 測定の結果、ポーラス Ir は主に金属 Ir で、市販 IrO₂ は主に Ir 酸化物でそれぞれ構成されていることが確認できた。

XRD 測定における検出深さは XPS 分析の検出深さより深く、材料全体の平均的な状態を評価することを考慮すると、ポーラス Ir は金属 Ir で構成されていると判断できる。したがってポーラス Ir は主に金属 Ir で、市販 IrO₂ は主に Ir 酸化物で構成されていると考察した。

以上の結果から、界面活性剤と金属前駆体の組織化を利用した構造体を焼成することで、ポーラス構造を有するポーラス Pt 触媒、ポーラス Ir 触媒を合成できることがわかった。また、第4章以降の電気化学評価をおこなう各種触媒について、物性、および構造確認ができた。市販材料は粒子間細孔しか有していない一方で、合成したポーラス材料では明確なポーラス構造が確認できたことから、高比表面積化に加え、水電解反応において水やガスの物質移動抵抗の低減が期待できると考えられる^[15]。

Table 3.6 Pt 系触媒に関する構造評価結果のまとめ

	Porous Pt	Pt black	Pt/KB
BET surface area / m ² g ⁻¹	32.4	14.3	-
Pore size distribution / nm	~30	~100	-
Chemical state by XPS	Pt(0), PtO _{ads} Pt(II)	Pt(0) PtO _{ads} , Pt(II)	PtO _{ads} >Pt(0), Pt(II)
Chemical state by XRD	Pt	Pt	Pt
Average crystallite size / nm	12.6	16.0	2.4
Structure by SEM obserbation	porous structure	aggregated particle	high dispersted Pt on a carbon

Table 3.7 Ir 系触媒に関する構造評価結果のまとめ

	Porous Ir	commercial IrO ₂
BET surface area / m ² g ⁻¹	42.1	41.3
Pore size distribution / nm	10~70	micro pore
Chemical state by XPS	Ir(III)>Ir(IV), Ir(0)	Ir(III), Ir(IV)
Chemical state by XRD	Ir	Ir oxide
Structure by SEM obserbation	porous structure	aggregated particle

参考文献

- [1] 仲井和之, 色材, **69**(10), 708-712 (1996).
- [2] X線光電子分析 ESCA スペクトル表, 島津製作所 応用技術部分析センター
- [3] B. Yue, et al., *J. Mater. Chem.*, **18**, 1747-1750 (2008).
- [4] K.S. Kim et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6296-6297 (1971).
- [5] M. Watanabe et al, *J. Electroanal. Chem.*, **229**, 395-406 (1987).
- [6] Y. Zhang et al, *Journal of Power Sources*, **195**, 142-145 (2010).
- [7] Scherrer P., *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, **26**, 98-100 (1918).
- [8] NIST (National Institute of Standards and Technology), <http://srdata.nist.gov/xps/>.
- [9] H.Y. Hall et al, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1**, 80, 135-152 (1984).
- [10] M. Peuckert, *Surface Science*, **144**, 451-464 (1984).
- [11] A. Osaka et al, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **178**, 313-319 (1994).
- [12] G.C. da Silva et al, *Applied Catalysis B: Environmental*, **218**, 287-297 (2017).
- [13] 副島啓義, 表面科学, 第**5**巻, 第3号 (1984).
- [14] A. Broadhurst et al, *Acta Cryst.*, **A61**, 139-146 (2005).
- [15] C. M. A. Parlett et al, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 3876-3893 (2013).

第4章 Pt 系触媒の溶液系ハーフセル電気化学評価

4.1 緒言

本章では、合成したポーラス Pt をはじめ、Pt black、および市販 Pt/KB について、第2章の2.4項で説明した溶液系ハーフセル評価法を用いて、CV、およびLSVにより、電気化学特性評価をおこなった。具体的には、ECSA、およびORR、およびOERについて評価した。ORR および OER 活性測定時には、回転ディスク電極 (RDE) を用いた。また、OER 測定では IR 補正をおこなった。

さらに、各触媒の高電位での耐久性を評価するため、クロノアンペロメトリー法による高電位保持耐久性試験をおこない、試験前後の OER 活性を比較した。

4.2 ECSA 評価

合成したポーラス Pt、Pt black、および市販 Pt/KB の CV 測定をおこなった。その結果を Fig. 4.1 に示す。すべての触媒において、酸性水溶液中で一般的な Pt で観察される CV^[1]と同様の波形が得られた。Figure 4.1 において、0.05~0.4 V_{RHE} 付近のピークは Pt 表面上への H の吸脱着波を、0.4~0.7 V_{RHE} は電気二重層を示している。また、アノード領域の 0.8~0.9 V_{RHE} は Pt 表面の酸化物形成反応を示し、カソード領域の 0.8 V_{RHE} 付近のピークはその表面酸化物の還元反応を示している。

観察される H 吸脱着ピークのうち、アノード領域の水素脱離域部分から算出した ECSA を Fig. 4.2 に示す。ポーラス Pt の ECSA が 12.4 m² g⁻¹であることに対して、Pt black の ECSA は 4.7 m² g⁻¹であり、ポーラス構造を導入することで、電気化学活性表面積を向上することができた。

一方、電気化学評価において標準触媒として一般的に使用される Pt/KB はポーラス Pt や Pt black と異なり、カーボン担体上に Pt 粒子が高分散されている構造を有することから、ECSA が 76.5 m² g⁻¹と、ポーラス Pt の約 6 倍の電気化学活性表面積を有することがわかった。

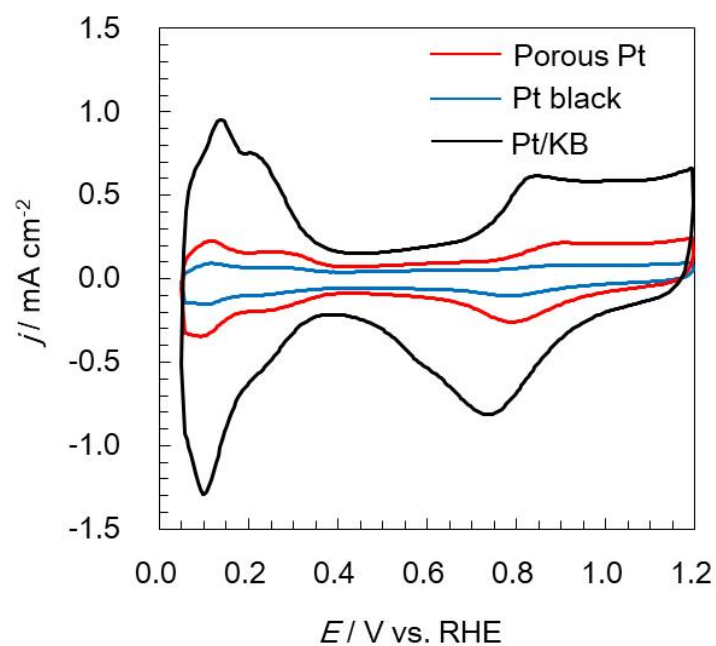


Figure 4.1 ポーラス Pt(赤), Pt black(青), および Pt/KB(黒)を作用極($17.3 \mu\text{g cm}^{-1}$)として得られた CV

0.1 M HClO₄ 中, 窒素飽和雰囲気下, 50 mV s^{-1} で測定

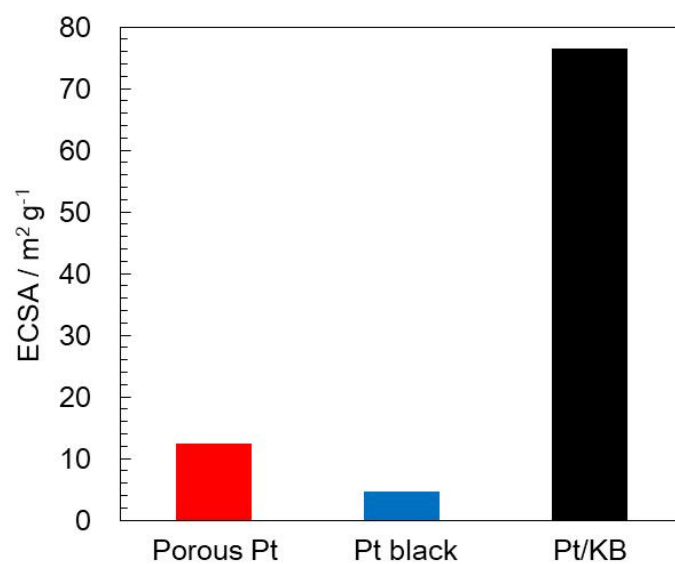


Figure 4.2 ポーラス Pt (赤), および Pt black (青), Pt/KB (黒) の ECSA

4.3 ORR 評価

各触媒の ORR 活性を評価した. 1600 rpm における ORR 活性を示す LSV の結果を Fig. 4.3 に示す. 2.4.4 項で示したとおり, 本測定では 6 mA cm^{-2} 程度の拡散限界電流密度が得られることが予想され, Pt/KB は標準触媒として十分な ORR 活性を示していることがわかる. その Pt/KB に比べ, ポーラス Pt は ORR 開始電位, 拡散限界電流密度ともに, 若干低いものの, ほぼ同等の結果が得られ, ORR 活性が十分に高いことがわかった. 一方, Pt black については拡散限界電流密度値が半分にも満たない結果となった. これは, ORR 活性評価において十分な電気化学活性表面積を有さないことを意味していると考えられる.

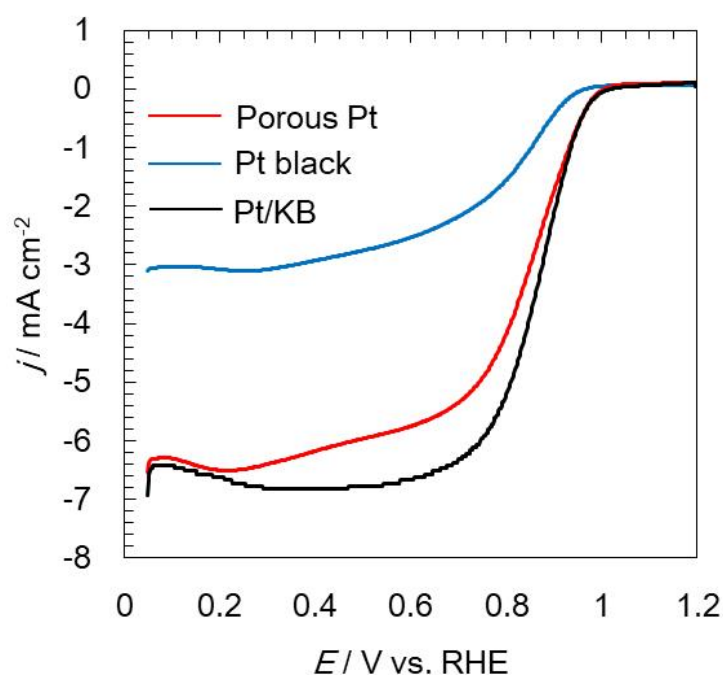


Figure 4.3 ポーラス Pt(赤), および Pt black(青), Pt/KB(黒)を作用極($17.3 \mu\text{g cm}^{-1}$)として得られた ORR に関する LSV

0.1 M HClO_4 中, 酸素飽和雰囲気下, 20 mV s^{-1} , 1600 rpm で測定

4.4 OER 評価

各触媒の OER 活性を評価した. IR 補正後の 1600 rpm における OER 活性を示す LSV の結果を Fig. 4.4 に示す. ポーラス Pt は標準触媒である Pt/KB と同等の OER 活性を示し, 妥当な OER 開始電位が得られた. 一方, Pt black はポーラス Pt に比べて, その低い電気化学比表面積から, 低い OER 活性を示した.

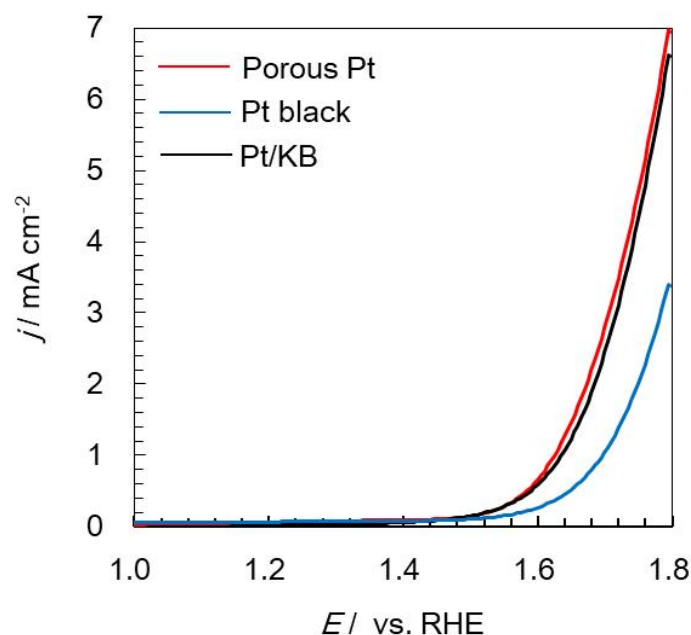


Figure 4.4 ポーラス Pt(赤), および Pt black(青), Pt/KB(黒)を作用極($17.3 \mu\text{g cm}^{-1}$)として得られた OER に関する LSV

0.1 M HClO_4 中, 窒素飽和雰囲気下, 50 mV s^{-1} , 1600 rpm, IR 補正で測定

4.5 高電位保持に対する耐久性評価

水電解アノードとして触媒を使用する場合, $1.8 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 程度の高電位雰囲気下に置かれるため, 各触媒について, 高電位における耐久性を評価する目的で, クロノアンペロメトリー法を用いて, $1.8 \text{ V}_{\text{RHE}}$ で 10 min の印加をおこなった. $1.8 \text{ V}_{\text{RHE}}$ の印加前後の OER (アノード反応) の活性の変化を Fig. 4.5 に示す.

高電位印加耐久性試験後, Pt/KB の OER 活性が急激に低下した一方で, ポーラス Pt と Pt black は OER 活性を保持していることが確認できた. Pt/KB のみで活性低下が起こった理由として, 高電位におけるカーボンの酸化劣化²⁴が起こり, 担持されていた Pt ナノ粒子が移動, 凝集し, 本来の活性を発現できなくなり, 結果として触媒活性の低下につながった²⁵と考察できる. また, カーボン担体の酸化劣化により, カーボンの導電性が低下したことや, 作用極基板の GC 上から触媒が剥がれ落ちた物理的劣化も含まれていると考えられる.

Pt/KB の OER 活性が急激に低下したことに対し, ポーラス Pt はカーボンフリー効果により OER 活性は低下せず, 活性を保持したと考えられる. 同様の理由から, カーボンを含まない Pt black についても OER 活性の低下は観察されなかったと考察できる.

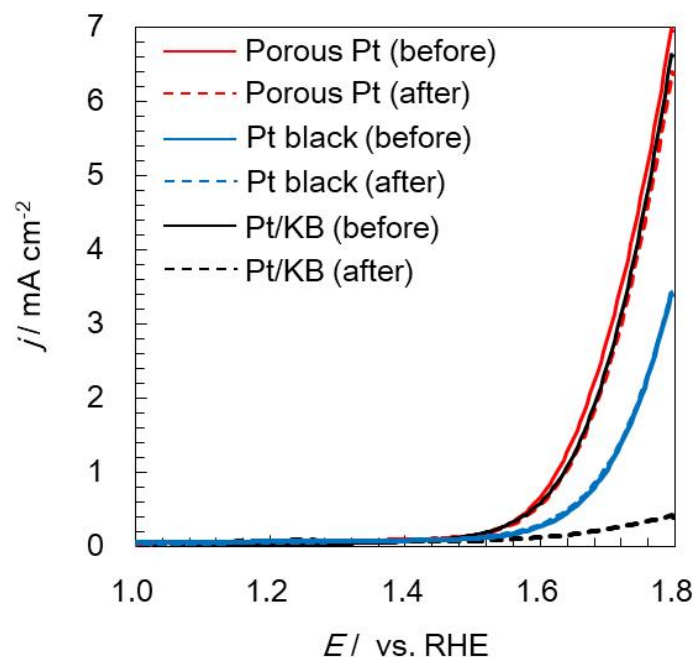


Figure 4.5 1.8 V_{RHE} 印加耐久性試験前後においてポーラス Pt(赤), および Pt black(青), Pt/KB(黒)を作用極(17.3 $\mu\text{g cm}^{-1}$)として得られた LSV

実線：耐久性試験前 破線：耐久性試験後

0.1 M HClO₄ 中, 窒素飽和雰囲気下, 50 mV s⁻¹, 1600 rpm, IR 補正で測定

4.6 本章のまとめ

本章では, Pt 系触媒の電気化学特性評価として, ECSA, および ORR 活性, OER 活性を評価した.

ポーラス Pt は, 同様にカーボン担体を用いない Pt 系触媒である Pt black と比べ約 2.5 倍の ECSA を示し, ポーラス構造を導入したことで ECSA の向上がみられたと考えられる. このポーラス構造の導入の効果は, ORR 活性, および OER 活性にも現れ, ポーラス Pt は Pt black より高い活性を発現することを確認できた. 標準触媒の Pt/KB と比較した場合, カーボン担体上に Pt 微粒子が分散した構造を有し, ポーラス Pt とは異なる構造であることから, ECSA はポーラス Pt の約 6 倍を示す結果となった. 一方, ORR 活性, OER 活性ともに, ポーラス Pt は Pt/KB と同等の性能を示すことがわかった. したがって, ECSA の値から考察すると, ECSA が小さすぎると, ORR 活性, OER 活性に影響し活性が低下するが, 一定値以上の ECSA を有する場合, 溶液系ハーフセル評価法においては ORR, および OER 活性への ECSA の影響はほとんどないことがわかった.

初期活性に関しては上記に述べたとおりだが, 高電位に対する耐久性については, クロノアンペロメトリー法による高電位印加耐久性試験をおこなった結果, Pt/KB はカーボン

の酸化劣化により OER 活性が低下した一方で、ポーラス Pt, および Pt black はカーボンフリー効果により活性を保持できた.

つまり, 水電解アノード触媒として, 本研究の Pt 系触媒の中では, ポーラス Pt が初期活性, および耐久性の両面から最も適することがわかった. また, ORR 活性も十分に高いことから, 本触媒は燃料電池・水電解可逆デバイスの電極触媒としても十分使用できる可能性が示唆された.

参考文献

- [1] E. Mendez et al, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **477**, 41-51 (1999).
- [2] K. Kinoshita et al, *Carbon*, **11**, 403-411 (1973).
- [3] Y. Shao-Horn et al., *Top Catal*, **46**, 285-305 (2007).

第5章 Ir 系触媒の溶液系ハーフセル電気化学評価

5.1 緒言

本章では、合成したポーラス Ir、および市販 IrO_2 について第 2 章の 2.4 項で説明した溶液系ハーフセル評価法を用い、CV、および LSV により電気化学特性を評価した。具体的には、ECSA、および ORR、OER について評価した。ORR 活性、および OER 活性測定時には RDE を用いた。また、OER 測定では、IR 補正をおこなった。

5.2 ECSA 評価

合成したポーラス Ir と市販 IrO_2 の CV 測定をおこなった。その結果を Fig. 5.1 に示す。ポーラス Ir の低電位領域において、市販 IrO_2 では観察されなかった水素吸脱着波が確認できた。一般的に、酸性水溶液中の金属 Ir では $0.06 \sim 0.45 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 付近において水素吸脱着領域が観察されることが知られている^[1]ことから、市販 IrO_2 は完全に酸化されているのに対し、ポーラス Ir 表面に H が吸脱着できる金属 Ir サイトが存在することがわかった。しかしながら、2.4.3 項で示したとおり、Ir メタルに対しては H の吸脱着が起こるものの、 IrO_2 上では起こらないことから、H 吸脱着を用いた ECSA の評価は不可能であると判断した。また、3.3.1 項で、この二つの触媒の BET 比表面積は大きく異なることがわかっていて、Fig. 5.1 に示す電気二重層を比較すると、大きな違いがみられた。その理由として、市販 IrO_2 では、電位掃引に伴う酸化に起因するブロードな Ir(III)/Ir(IV) のレドックスピークが観察されることが知られている^[2, 3]ことから、単なる電気二重層の違いではなく、Ir の状態の相違によるものと考察した。

したがって、電気化学評価の結果から、市販 IrO_2 は主に酸化物で形成されている一方で、ポーラス Ir は金属 Ir を含むことが示唆された。

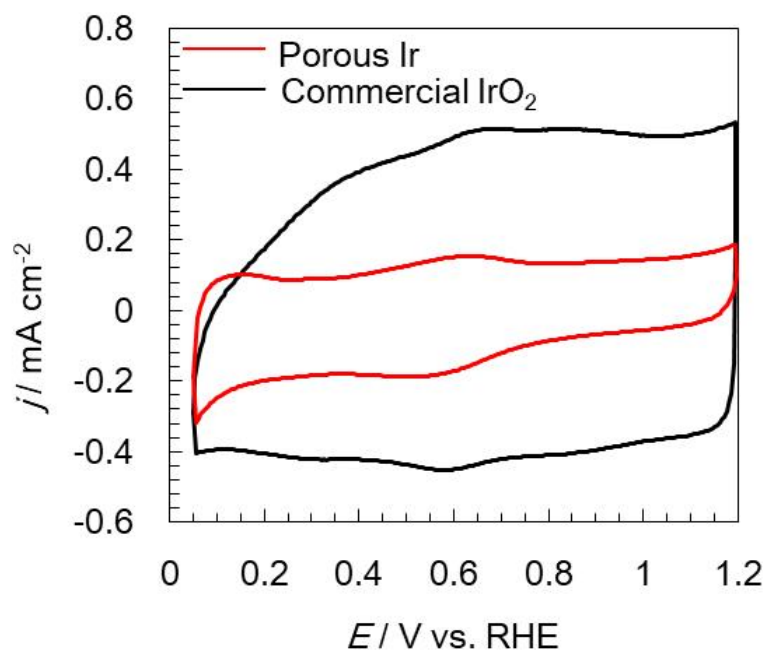


Figure 5.1 ポーラス Ir(赤), および市販 IrO_2 (黒)を作用極($17.3 \mu\text{g cm}^{-1}$)として得られた CV 0.1 M HClO_4 中, 窒素飽和雰囲気下, 50 mV s^{-1} で測定

5.3 ORR 評価

各触媒の ORR 活性を評価するため, 溶液系ハーフセルにて RDE を用いた電気化学測定をおこなった結果を Fig. 5.2 に示す. ポーラス Ir の ORR 開始電位は市販 IrO_2 より貴側であることから, 市販 IrO_2 より高い ORR 活性を有することが確認できた. したがって, 触媒表面にわずかに金属 Ir を含むポーラス Ir は, 酸化 Ir と比較して ORR 触媒としてより高い活性を有することが示唆された.

しかし, Ir 系触媒は OER 活性にまさる一方で, ORR 活性は不十分であることが知られている^[4]. 実際, 4.3 項で述べた Pt 系触媒の ORR 活性と比較すると, ORR 開始電位は大幅に卑側にシフトしており, 電流密度も低いことは明らかである.

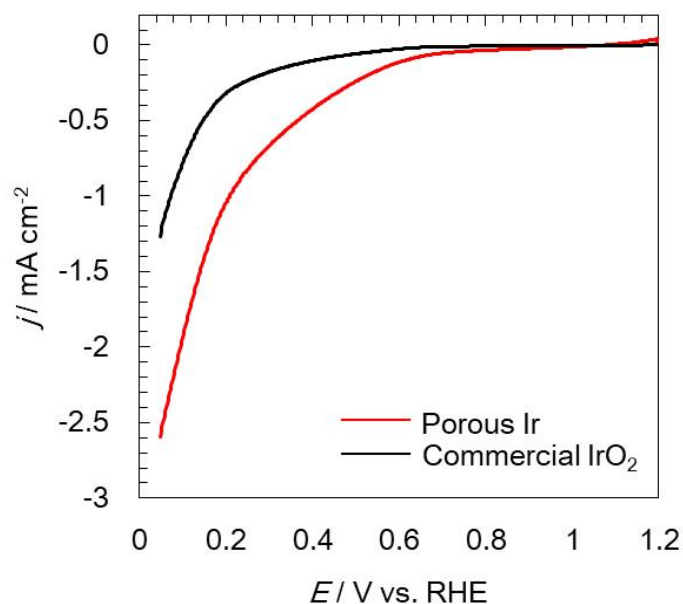


Figure 5.2 ポーラス Ir(赤), および市販 IrO₂(黒)を作用極(17.3 μg cm⁻¹)として得られた ORR に関する LSV

0.1 M HClO₄ 中, 酸素飽和雰囲気下, 20 mV s⁻¹, 1600 rpm で測定

5.4 OER 評価

各触媒の OER 活性を評価した. IR 補正後の 1600 rpm における OER 活性を示す LSV の結果を Fig. 5.3 に示す. ポーラス Ir の OER 活性は市販 IrO₂ より低い結果となった.

一般的に, 金属 Ir と酸化 Ir を比較すると, 酸化 Ir は金属 Ir と同等, あるいは高い OER 活性を示している. 金属 Ir も OER 開始電位付近では表面が酸化 Ir に変化していることを考えると, OER 開始電位に大きな差は生じないが, その後の電流密度の増加速度が異なると考えられる. したがって, ポーラス Ir の OER 活性が低かった要因として, 触媒表面の Ir が十分に酸化された状態ではなかったと考察した.

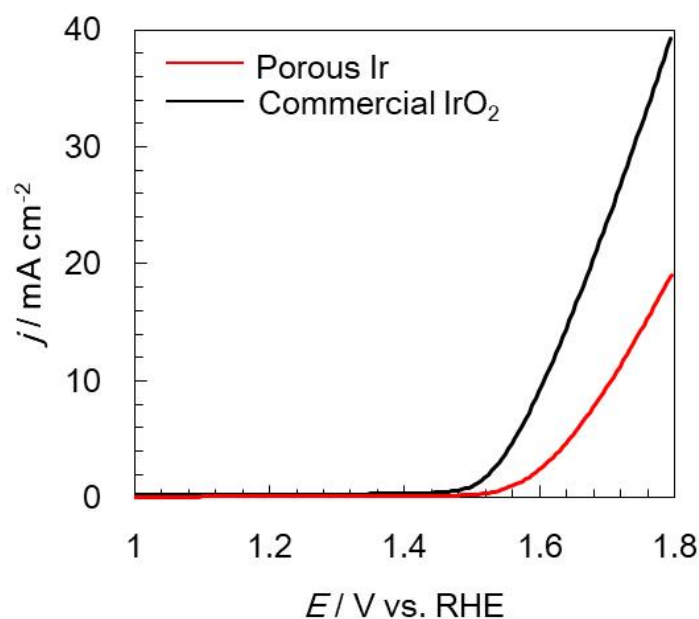


Figure 5.3 ポーラス Ir(赤), および市販 IrO₂(黒)を作用極(17.3 $\mu\text{g cm}^{-1}$)として得られた OER に関する LSV

0.1 M HClO₄ 中, 窒素飽和雰囲気下, 50 mV s⁻¹, 1600 rpm, IR 補正で測定

そこで, ポーラス Ir に対して電気化学的手法を用いて表面活性化処理をおこなった. 電気化学的手法のほかに, 気相での加熱による活性化処理法⁵⁾も考えられるが, 触媒粒子の凝集を防ぐこと, また, 表面のみを酸化させて内部の金属 Ir を保持することが導電性の観点からも有利であることから, 電気化学的手法を採用した.

はじめに, 金属 Ir が酸化されると考えられる高電位において, 1.8 V_{RHE} で 10 min のクロノアンペロメトリー法による活性化処理を試みたが, OER 活性の向上は確認できなかった.

次に, 下限電位と上限電位を設定した任意の電位間でサイクリックボルタンメトリーを繰り返す処理をおこなった. 下限電位を 0.5 V_{RHE}, 上限電位を 1.4 V_{RHE} として, Fig. 5.4 に示すような矩形波を 100 ステップ印加した結果, 1.8 V_{RHE} における電流密度が 1.1 倍向上した. そこで, 上限電位をさらに高電位に設定した 1.7 V_{RHE} で処理をおこなった結果, 1.8 V_{RHE} における電流密度は 1.5 倍向上した.

上限電位を高くするにつれて OER 活性の向上が確認できたことから, さらに上限電位を上げて 1.8 V_{RHE} に設定し, 10, 100, 1000 ステップを段階的に印加した. 印加ステップ数の異なるポーラス Ir の OER 活性を Fig. 5.5 に示す. その結果, 印加ごとに OER 活性が向上し, 1000 ステップ印加後には, 1.8 V_{RHE} における電流密度が 2 倍に向上し, Fig. 5.6 に示すとおり, 市販 IrO₂ と同等の性能を示した. つまり, 電気化学的活性化処理により, ポ

ーラス Ir の OER 活性の向上に成功した。

そこで、活性化処理前後のポーラス Ir の CV の比較をおこなった。Figure 5.7 に示されるとおり、活性化処理後のポーラス Ir の CV 波形は若干変化し、H 吸脱着を示すピークが消失し、よりブロードな Ir(III)/Ir(IV)のレドックスピークが観察され、Fig. 5.1 の市販 IrO₂ の CV 波形に近づく傾向がみられた。

さらに、得られた触媒の活性化処理前後の表面化学状態の変化を調べるため、XPS 分析をおこなった。活性化処理後のポーラス Ir の Ir4f 結合エネルギー^[6,7]について Fig. 5.8 に示している。また、ピーク分離から得られた各成分量を活性化処理前後で比較した結果を Table 5.1 に示す。活性化処理前のポーラス Ir は表面にも金属 Ir が少量存在したが、活性化処理後、消失する結果となった。また、酸化物がより形成された場合、Ir4f ピークが高エネルギーにシフトすることが報告されている^[8]。3.3.2 項で示したポーラス Ir の Ir4f のオリジナルピークは低エネルギー側から 61.1 eV, 64.1 eV であった一方で、活性化処理後のポーラス Ir の Ir4f のオリジナルピークは低エネルギー側から 62.0 eV, 64.9 eV であり、高エネルギー側にシフトしていることが確認できたことから、酸化物が形成されたと考えられる。

以上のことから、電気化学的な酸化還元を繰り返すことで、ポーラス Ir 表面に吸着していた不純物が除去され、活性化されたことで、表面が酸化されやすくなり、酸化物の状態で反応に寄与できるようになったと考察できる。

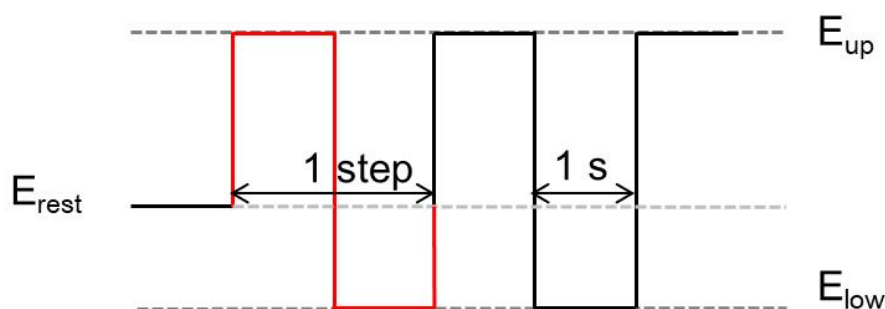


Figure 5.4 電気化学的活性化処理の電位印加ステップパターン

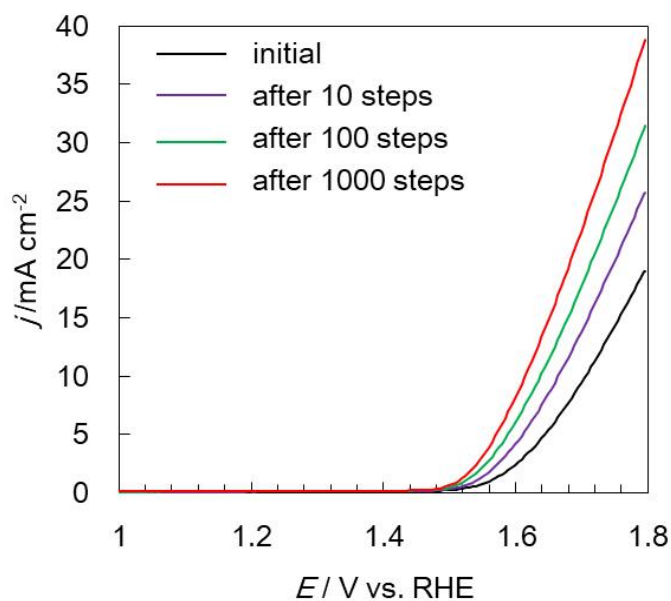


Figure 5.5 活性化処理前後のポーラス Ir を作用極($17.3 \mu\text{g cm}^{-1}$)として得られた LSV
 黒：活性化処理前 紫：10 ステップ活性化電位印加後 緑：100 ステップ活性化電位印加後 赤：1000 ステップ活性化電位印加後
 0.1 M HClO_4 中、窒素飽和雰囲気下、 50 mV s^{-1} , 1600 rpm, IR 補正で測定

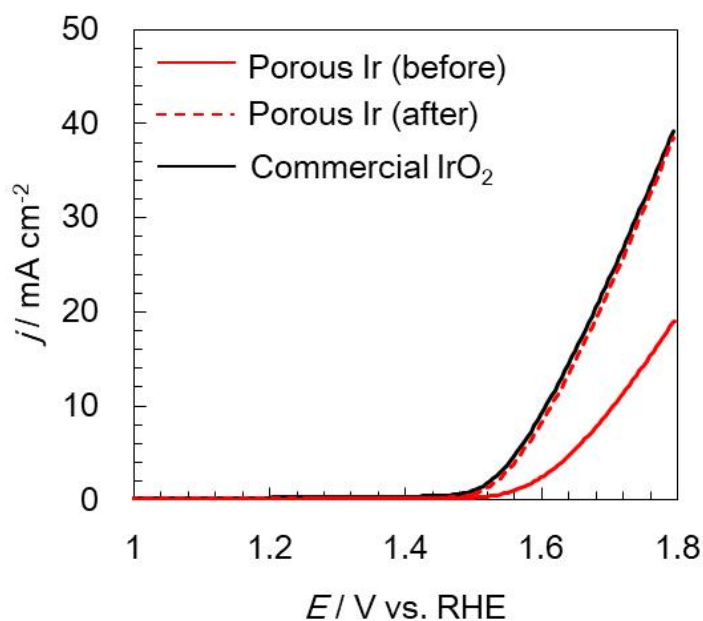


Figure 5.6 活性化処理前後のポーラス Ir(赤), および市販 IrO_2 (黒)作用極($17.3 \mu\text{g cm}^{-1}$)として得られた LSV
 実線：活性化処理なし 破線：活性化処理後
 0.1 M HClO_4 中、窒素飽和雰囲気下、 50 mV s^{-1} , 1600 rpm, IR 補正で測定

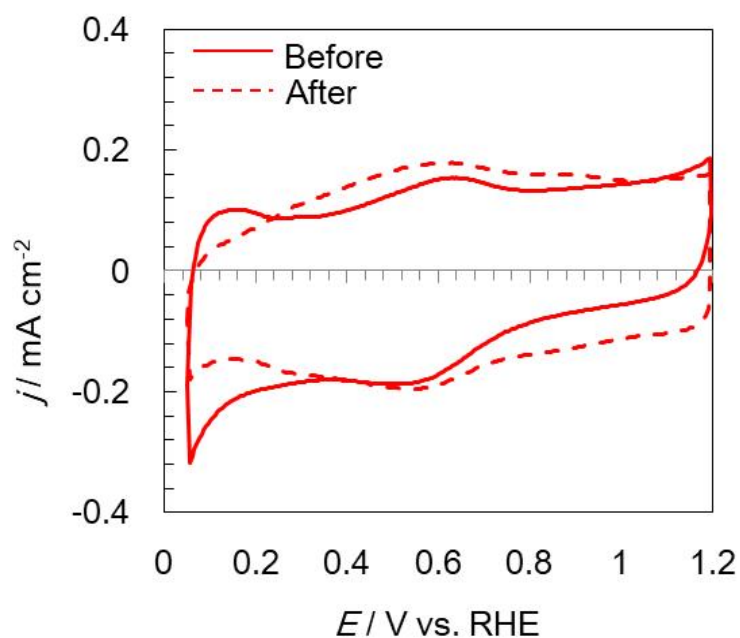


Figure 5.7 活性化処理前後のポーラス Ir を作用極($17.3 \mu\text{g cm}^{-1}$)として得られた CV

実線：活性化処理なし 破線：活性化処理後

0.1 M HClO_4 中、窒素飽和雰囲気下、 50 mV s^{-1} で測定

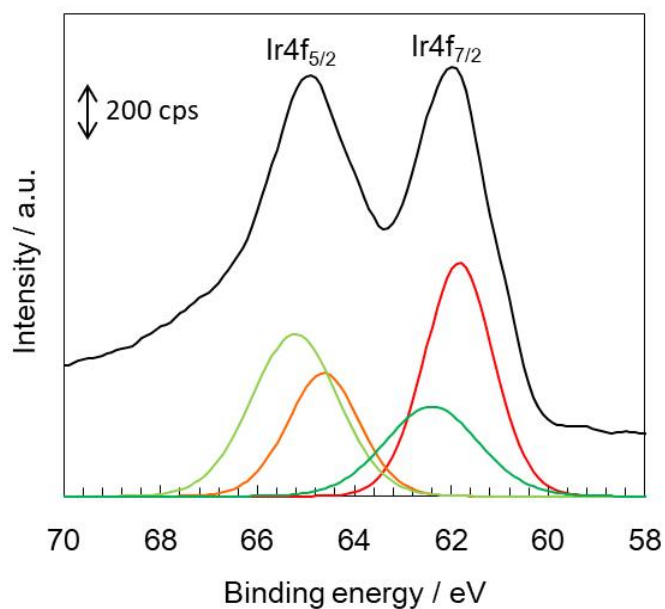


Figure 5.8 XPS 分析から得られた活性化処理後のポーラス Ir の Ir4f 結合エネルギースペクトル(黒)とその構成成分分離(赤・橙：Ir(III)，緑・黄緑：Ir(IV))

Table 5.1 XPS 分析から得られた各触媒の Ir4f 結合エネルギースペクトルの構成成分分離結果

Peak assignment	Porous Ir		Activated porous Ir	
	B.E. / eV	Atomic conc. / %	B.E. / eV	Atomic conc. / %
Ir4f _{7/2} Ir(0)	60.9	3.95		
Ir4f _{7/2} Ir(III)	61.1	44.26	61.9	33.74
Ir4f _{7/2} Ir(IV)	62.4	6.39	62.4	17.73
Ir4f _{5/2} Ir(0)	63.6	6.8		
Ir4f _{5/2} Ir(III)	64.1	25.51	64.6	18.84
Ir4f _{5/2} Ir(IV)	65	13.08	65.2	29.69

5.5 本章のまとめ

本章では、Ir 系触媒の電気化学特性評価として、ECSA、および ORR 活性、OER 活性の評価を試みた。

ポーラス Ir と市販 IrO₂ の CV 波形を比較した結果、ポーラス Ir において、市販 IrO₂ では観察されなかった金属 Ir 上の水素吸脱着波がわずかに確認されたが、Ir メタルに対しては H の吸脱着が起こるものの、IrO₂ 上では起こらないことから、H 吸脱着を用いた ECSA の評価は不可能であると判断した。一方、Ir(III)/Ir(IV) レドックスピークの情報が得られ、市販 IrO₂ ではそれがよりブロードに現れることがわかった。つまり、電気化学評価からも、ポーラス Ir は金属 Ir を含む一方で、市販 IrO₂ は酸化物で形成されていることが示唆された。

ORR 活性を評価した結果、ポーラス Ir は市販 IrO₂ よりやや高い活性を有することが確認できたが、Pt 系触媒と比較すると、十分な ORR 活性は示さなかった。

OER 活性に関しては、ポーラス Ir は市販 IrO₂ より低い活性を示したが、これは触媒表面が十分に酸化されていないことに由来すると考察し、電気化学的酸化還元処理による活性化処理を試みた。その結果、ポーラス Ir の OER 活性は向上し、市販 IrO₂ と同等の活性を示した。

さらに、活性化処理前後のポーラス Ir について、触媒表面の化学状態変化を検討するため、活性化処理後のポーラス Ir について XPS 測定をおこなった結果、反応に寄与する触媒表面において金属 Ir は検出されなかったことから、電気化学的な活性化処理を通して表面が酸化されやすくなったことで、OER 活性が向上できたことがわかった。

したがって、ポーラス Ir は表面活性化処理をおこなうことで、十分に高い OER 活性を示し、水電解デバイスのアノード電極触媒として十分な性能を発現できる可能性が示唆された。

参考文献

- [1] J. Mozota et al, *Electrochimica Acta*, **28**, 1, 1-8 (1983).
- [2] C. Rozain et al, *Applied Catalysis B: Environmental*, **182**, 153-160 (2016).
- [3] G.C. da Silva et al, *Applied Catalysis B: Environmental*, **218**, 287-297 (2017).
- [4] Miles MH et al, *Journal of the Electrochemical Society*, **123**, 10, 1459-1461 (1976).
- [5] H. Li et al, *ECS Transactions*, **75**(14), 1095-1105 (2016).
- [6] NIST (National Institute of Standards and Technology), <http://srdata.nist.gov/xps/>., 2018.12.10 閲覧.
- [7] M. Peuckert, *Surface Science*, **144**, 451-464 (1984).
- [8] V. Pfeifer et al, *Surf. Interface Anal.*, **48**, 261-273 (2016).

第6章 Ir 系触媒を用いた MEA 評価

6.1 緒言

本章では、第4～5章溶液系ハーフセル OER 特性の結果を受けて、より活性の高いポーラス Ir をアノード材料に用いて、2.4.1 項で説明した方法で MEA を作製し、水電解セルとしての性能評価をおこなった。

具体的には、市販 IrO_2 、およびポーラス Ir を用いた各種 MEA を作製し、I-V 性能、およびインピーダンスを測定後、I-V 曲線から各種過電圧を分離するとともに、各種抵抗成分について比較検討した。また、電気化学評価以外にも、アノード層の構造評価として、FIB-SEM 観察手法を用いた MEA 断面の観察をおこなった。

6.2 I-V 性能評価

市販 IrO_2 、およびポーラス Ir をアノードとして作製した各 MEA における I-V 曲線を Fig. 6.1 に示す。2.5 項で説明したように、Nafion® 117 電解質膜に対してカソードに 0.3 mg cm^{-2} の Pt/KB を、アノードに 0.1 mg cm^{-2} の Ir 系触媒をそれぞれスプレー印刷した MEA を用いた。カソード CC として撥水处理済みカーボンペーパーを、アノード CC として Pt 被膜 Ti 焼結体を用い、 1 mL min^{-1} の水流量で試験をおこなった。なお、測定温度は 80°C とした。

ポーラス Ir の OER 開始電位は市販 IrO_2 より卑側であり過電圧が小さいことから、高い水電解性能を示した。5.4 項で示したとおり、OER 活性に関しては市販 IrO_2 とポーラス Ir は同等の性能を示したことに對し、ポーラス構造を有するポーラス Ir は水電解デバイス化した際に優位性を有することがわかった。

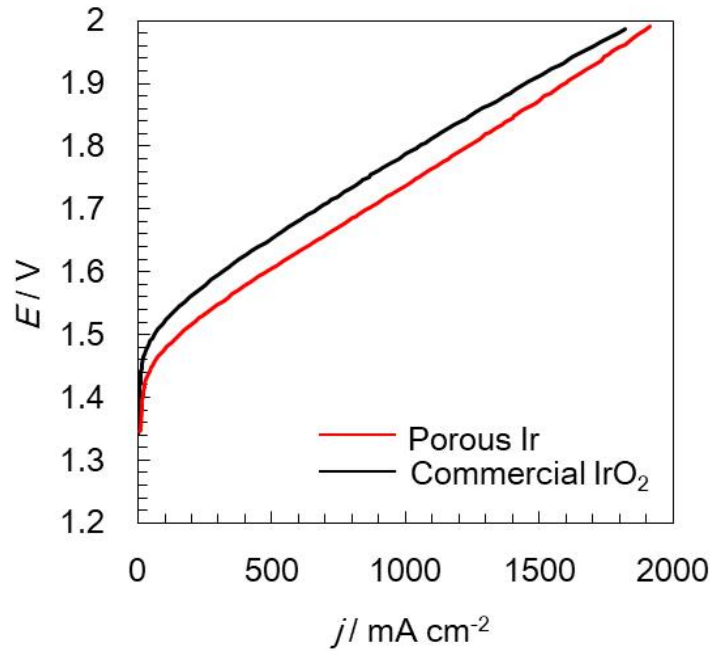


Figure 6.1 市販 IrO_2 (黒), およびポーラス Ir(赤)をアノードとして作製した MEA から得られた I-V 曲線

6.3 インピーダンス測定

各 MEA のオーミック抵抗を評価する目的でインピーダンス測定を, 2.4.3 項で示した条件下 (1000 kHz~0.1 Hz) でおこなった. 得られたナイキスト線図を Fig. 6.2 に示す. z' 軸との交点となる R_s の値がオーミック抵抗値を示し, 市販 IrO_2 を用いた MEA で 0.15Ω , ポーラス Ir を用いた MEA で 0.15Ω であり, オーミック抵抗は同等であることが確認できた. そこで, 得られたオーミック抵抗は主にナフィオン電解質膜由来であると考え, ナフィオン電解質膜 Nafion® 117 のオーミック抵抗 R を式 (6.1) ^[1] によって求めた. なお, 膜厚は Nafion® 117 の典型的な厚さである $183 \mu\text{m}$ を, 80°C , 100%加湿でのナフィオンのプロトン伝導度は 0.06 S cm^{-1} ^[1] を, 電極面積は MEA の面積 1 cm^2 を用いた.

$$R = \frac{L}{\sigma \times A} \quad (6.1)$$

ここで, L : 膜厚 (cm)

σ : プロトン伝導度 (S cm^{-1})

A : 電極面積 (cm^2)

80°C , 100%加湿における Nafion® 117 のオーミック抵抗を算出した結果, 0.31Ω であることから, 実験で得られた抵抗値は約半分のオーミック抵抗値を示すことがわかった. こ

れについて、100%加湿と液水の違いから、オーミック抵抗値の差を考察した．式 (6.1) で使用したプロトン伝導度は、水蒸気 100%の状態であり、液水でのナフィオンの水の吸収量は水蒸気雰囲気約 2 倍であることが報告²⁾されている．つまり、液水雰囲気である水電解セルにおいては、プロトン伝導が高くなり、結果としてオーミック抵抗が下がったと考えられる．

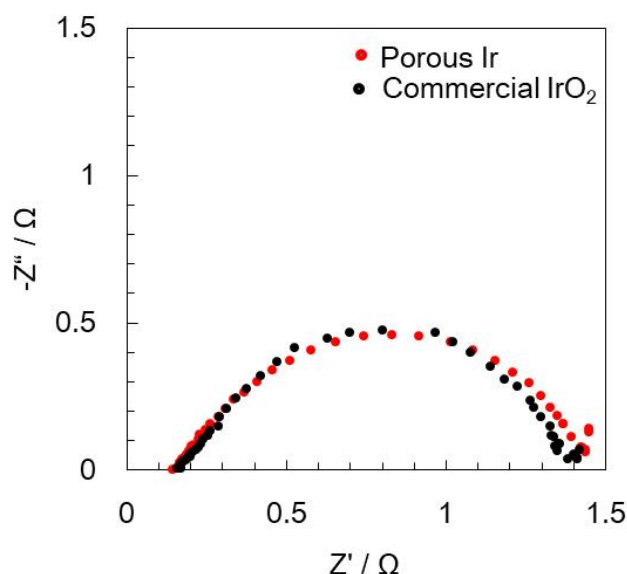


Figure 6.2 市販 IrO_2 (黒), およびポーラス Ir(赤)をアノードとして作製した MEA から得られたナイキスト線図

6.4 各種過電圧評価

MEA で得られた I-V 曲線について、2.5.4 項に示した方法を用いて、各種過電圧を分離した結果を Fig. 6.3 に示す．オーミック抵抗 (Fig. 6.3(a)) は、6.3 項で示したとおり同等であることが示された．活性化過電圧 (Fig. 6.3(b)) において、ポーラス Ir は市販 IrO_2 より低い過電圧を示したことから、活性化過電圧の違いが I-V 性能の差に大きく寄与したと考えられる．ポーラス Ir において活性化過電圧が低減された要因としては、デバイス化されてもその構造を維持できるポーラス Ir の利点から、市販 IrO_2 ナノ粒子に比べ、より大きな活性比表面積を保持できたことによると考察した．

濃度過電圧 (Fig. 6.3(c)) に関しては、ポーラス Ir を用いた場合において、ポーラス構造の効果で低下できると予想していたが、どちらの MEA においても、濃度過電圧は非常に小さく、大きな差はみられない結果となった．

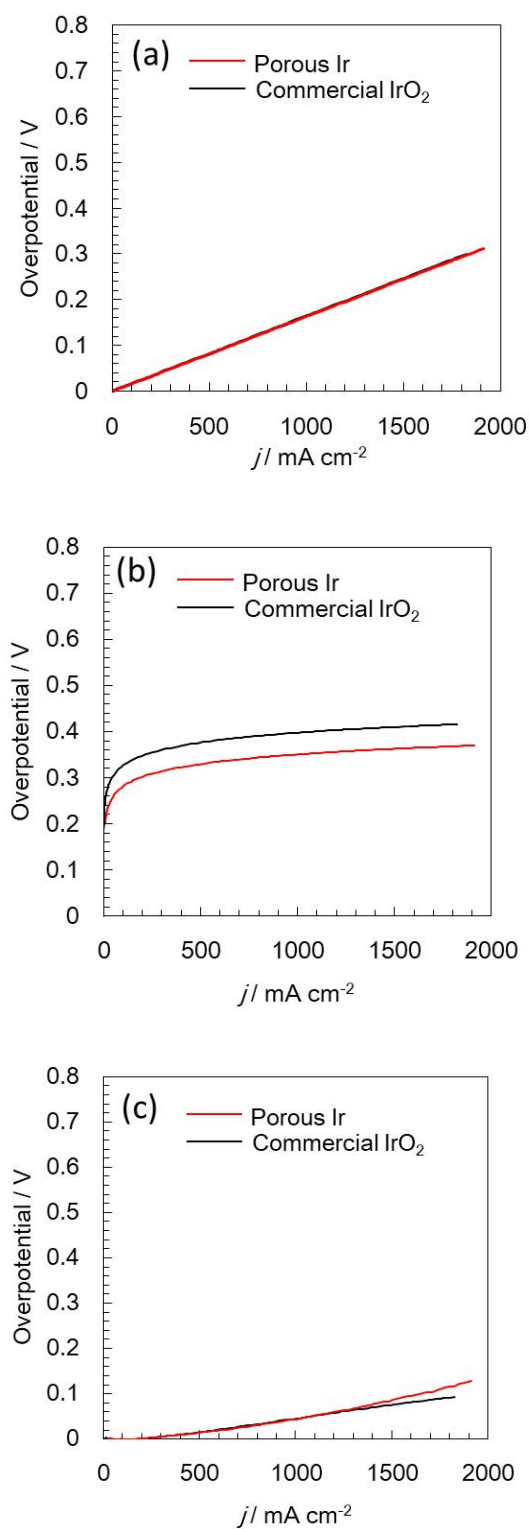


Figure 6.3 市販 IrO_2 (黒), およびポーラス Ir(赤)をアノードとして作製した MEA から得られた I-V 曲線の各種過電圧分離結果

(a)オーミック抵抗 (b)活性化過電圧 (c)濃度過電圧

6.5 アノード構造評価

電気化学評価以外にも、アノード層の構造評価として FIB-SEM^[3]を用いて、作製した MEA のアノード断面を加工、観察した。この時、アノード 0.1 mg cm^{-2} の Ir 系触媒では断面観察が難しかったため、十分なアノード厚さを確保する目的でアノード 0.5 mg cm^{-2} の MEA を用いておこなった。具体的には、2.5.5 項に示したとおり、荒加工時で 9.4 nA 、仕上げ加工時で 0.4 nA の電流値で加工し、その断面の SEM 観察をおこなった。

市販 IrO_2 をアノードとして作製した MEA について、I-V 性能評価後のアノード側を上から観察した SEM 像を Fig. 6.4 に示している。また、シングルセル組み立て時のイメージ図を Fig. 6.5 に示す。Figure 6.4 に示されるように、バイポーラプレートの流路形状に対応した痕がアノード表面に観察された。また、アノード表面上には、バイポーラプレートとの接触または非接触部（流路部分）の二つの領域が確認でき、触媒部分には Ti メッシュ痕（ファイバー痕）がみられた。この Ti メッシュ痕は、Fig. 6.6 に示すアノード集電体として用いた Pt 被膜 Ti 焼結体の形状と一致していることが確認できた。Figure 6.5 に示すように、バイポーラプレート接触部では締結圧による圧縮が起こり、非接触部ではガス形成による膨張が起こった^[4]と考えられる。同様のアノード表面構造がポーラス Ir を用いた MEA においても観察された。

I-V 性能評価前の市販 IrO_2 、およびポーラス Ir を用いた MEA アノード断面を Fig. 6.7 に、また、IV 性能評価後のバイポーラプレート接触部における各触媒の MEA アノード断面を Fig. 6.8 に示している。また、I-V 性能評価後のバイポーラプレート非接触部における各触媒の MEA アノード断面を Fig. 6.9 に示している。さらに、アノード層厚変化について Table 6.1 にまとめている。

I-V 性能評価前の MEA アノードの膜厚は、市販 IrO_2 よりポーラス Ir がわずかながら厚いことが確認できた。一方、I-V 性能評価後のバイポーラプレート接触部では、市販 IrO_2 の膜厚が減少したことに対して、ポーラス Ir は膜厚を保持していることが確認できた。これは、Fig. 6.10 のアノード膜厚変化のイメージ図に示すように、セル組み立てに伴う締結圧によって、市販 IrO_2 はナノ粒子の緻密化^[5]が起こり薄膜化した一方で、ポーラス Ir はそのポーラス構造を保持したことによってセル組立て前後で同等の膜厚を保持したと考えられる。

また、I-V 性能評価後のバイポーラプレート非接触部では、市販 IrO_2 、ポーラス Ir ともに膜厚が増加していることが確認できた。膜厚の増加はガス発生によって起こったと考えられるが、とくにポーラス Ir において膜厚の増加傾向が大きかった。この膨張により、アノード層内で剥離が起こり、導電パスの破断が懸念される^[6]が、ポーラス Ir を用いた場合には、1.5 倍以上にアノード厚さが増加しても、活性化過電圧は市販 IrO_2 より低いことを顧慮すると、そのような導電パス破断は起こっていないことがわかった。つまり、ポーラス構造は、ガス発生によるアノード層の膨張に対しても、高い耐久性を示す可能性が示唆された。

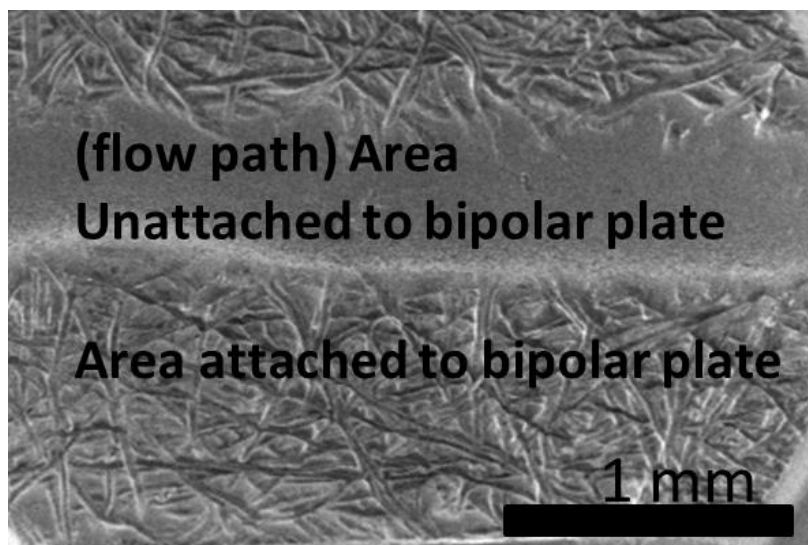


Figure 6.4 I-V 性能評価後の市販 IrO_2 をアノードとして作製した MEA のアノード側を上
面から観察した SEM 像

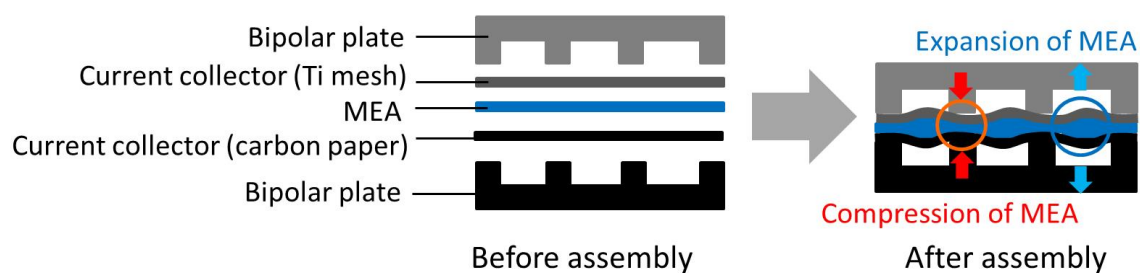


Figure 6.5 水電解シングルセル組み立て概略図

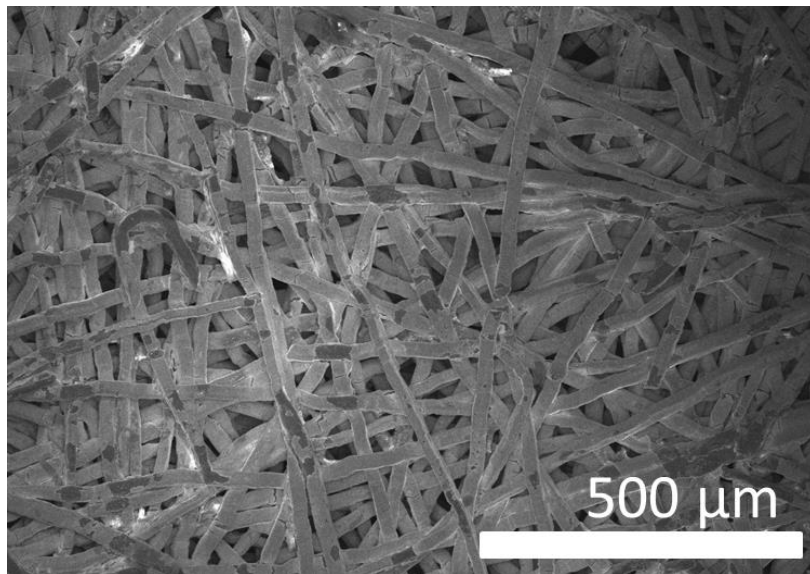


Figure 6.6 アノード集電体として用いた Pt 被膜 Ti 焼結体の SEM 像

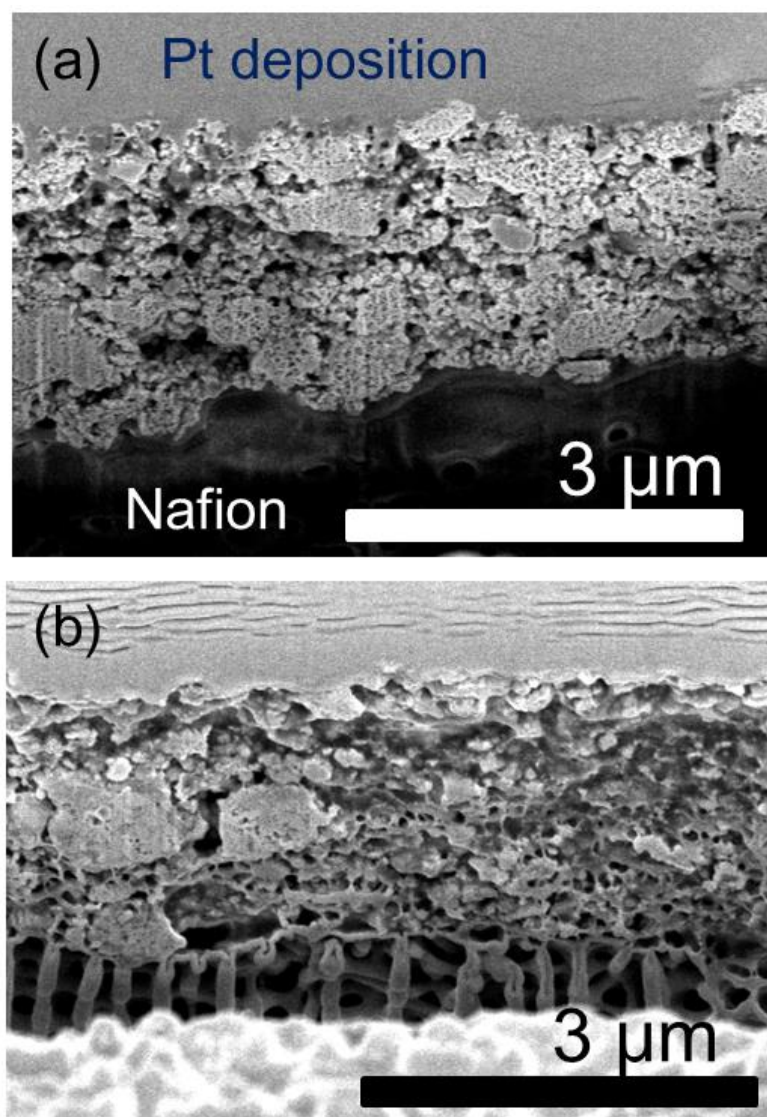


Figure 6.7 (a)市販 IrO_2 , および (b)ポーラス Ir をアノードとして作製した MEA の I-V 性能評価前のアノード断面 SEM 像

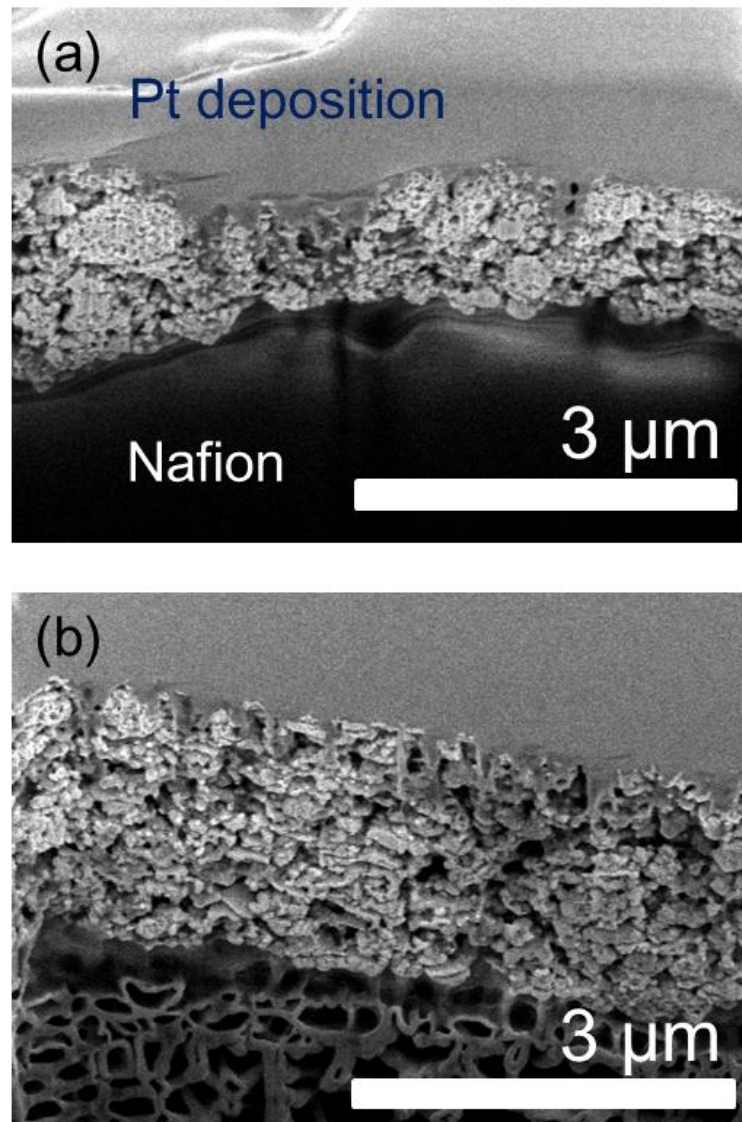


Figure 6.8 (a)市販 IrO_2 , および (b)ポーラス Ir をアノードとして作製した MEA の I-V 性能評価後のアノード断面 SEM 像 (バイポーラプレート接触部分)

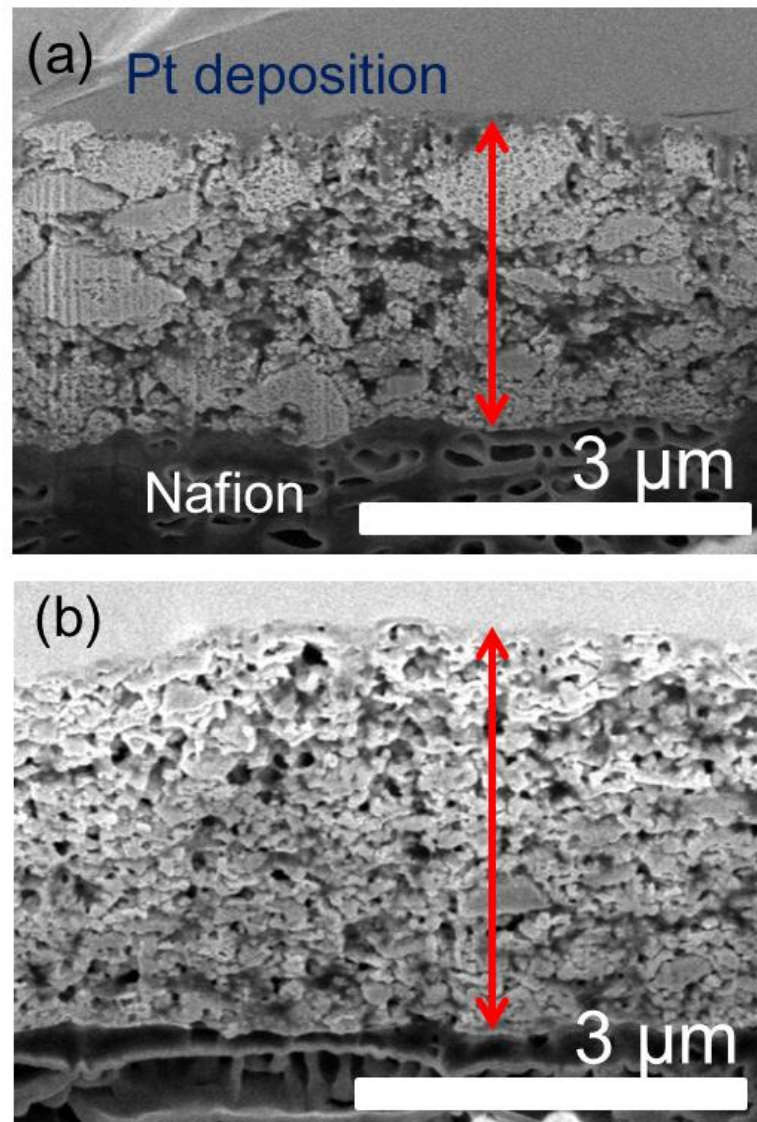


Figure 6.9 (a)市販 IrO_2 , および (b)ポーラス Ir をアノードとして作製した MEA の I-V 性能評価後のアノード断面 SEM 像 (バイポーラプレート非接触部分)

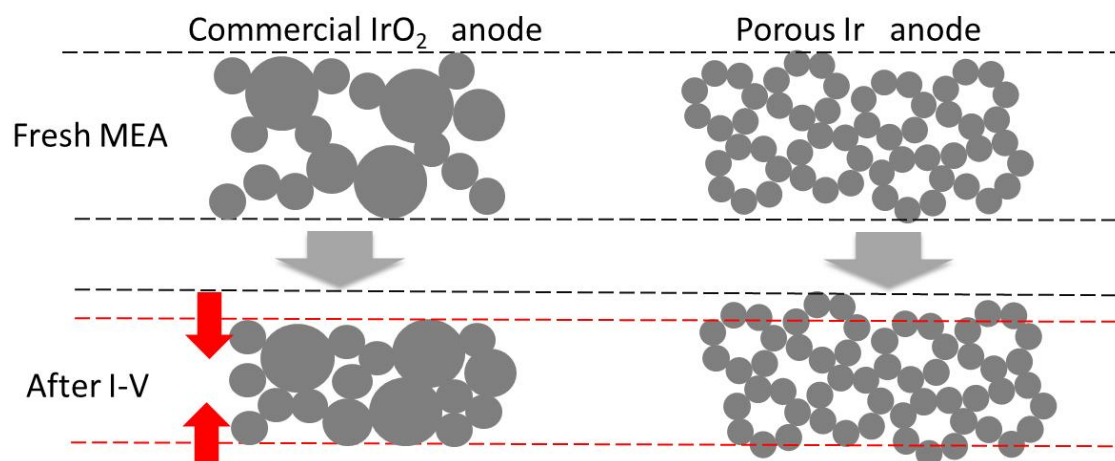


Figure 6.10 バイポーラプレート接触部における I-V 性能評価前後の各アノード層の構造イメージ図

Table 6.1 各 MEA のアノード層厚変化

	MEA with commercial IrO ₂ anode	MEA with porous Ir anode
Fresh	2.15 μm	2.33 μm
After I-V (attached)	1.47 μm	2.27 μm
After I-V (unattached)	2.55 μm	3.59 μm

6.6 PEM 形水電解セルの現状との比較

1.2.4 項において、現在報告されている PEM 形水電解セルアノード触媒の性能について挙げたが、これらの報告例と、本研究のポーラス Ir をアノードとする水電解セルとの性能比較をおこなった。その結果を Table 6.2 にまとめている。本研究のポーラス Ir を用いた水電解セルの電流密度 1 A cm^{-2} におけるセル電圧は 1.73 V であり、固体高分子電解質膜や電極面積を考慮した IR フリー電圧に換算すると、 1.43 V となる。したがって、これまでの PEM 形水電解セルの報告例と比較しても、高い水電解性能を有することがわかった。

さらに、Adams-fusion 法における Cl-残留や、IrO₂ ナノ粒子を電析させるカーボンペーパー担体のカーボン酸化劣化がないことに加え、ハードテンプレート法で鋳型除去に必要とされる HF 等の危険性のある薬品を使用しない等、ポーラス Ir は性能面に加えた利点も有することから、水電解アノード触媒としてポーラス Ir が優位性を示すことが明らかとなった。

Table 6.2 PEM 形水電解セル報告例との比較

([7-10] Reproduced with permission from *International journal of hydrogen energy*, *ChemSusChem*, *Applied Catalysis B: Environmental*.)

Catalyst	Voltage at 1 A cm ⁻² / V	IR free Voltage at 1 A cm ⁻² / V	Nafion membrane type	Metal loading / mg cm ⁻²	Electrode area /cm ²	Temperature / °C
IrO ₂ (adams)	1.66	1.64	Nafion® 112	3	5	80
IrO ₂ (hard temprate)	1.63	1.59	Nafion® 115	1.5	5	80
IrO ₂ /CP	1.6	1.58	Nafion® 212	—	4	90
Commercial IrO ₂	1.84	1.83	Nafion® 115	0.1	25	80
Porous Ir	1.73	1.43	Nafion® 117	0.1	1	80

6.7 本章のまとめ

本章では、ポーラス Ir、および市販 IrO₂ をアノードとして用いた MEA 作製し、性能を評価した。

I-V 性能を比較した結果、ポーラス Ir を用いた場合には市販 IrO₂ を用いた場合に比べ、高い水電解性能を示し、デバイス化におけるポーラス構造の優位性を示すことがわかった。高い性能に寄与した詳細な因子を検討するため、インピーダンス測定、および I-V 曲線の過電圧分離解析をおこなった結果、両触媒とも同等のオーミック抵抗、および濃度過電圧を示したことに對し、ポーラス Ir は市販 IrO₂ より低い活性化過電圧を示した。したがって、ポーラス構造保持によって、市販 IrO₂ より大きな活性比表面積が保持され、活性化過電圧が低減し、高い水電解性能を発現したと考察した。

さらに、アノード層構造評価をおこなうために、FIB-SEM 手法を用いて MEA のアノード断面を観察した。I-V 性能評価後、またバイポーラプレートへの接触の有無でアノード厚さが変化することがわかった。I-V 性能評価前、および I-V 性能評価後のバイポーラプレート接触部、バイポーラプレート非接触部の各 MEA におけるアノード厚さを比較検討した結果、I-V 性能評価前の初期段階では、ポーラス Ir を用いたアノードは市販 IrO₂ よりやや厚いことがわかった。I-V 性能評価後には、バイポーラプレート接触部において、市販 IrO₂ を用いたアノードはナノ粒子構造の緻密化によって薄膜化された一方で、ポーラス Ir を用いたアノードではポーラス構造を有することにより、I-V 性能評価前と同等の膜厚を維持で

きることがわかった。バイポーラプレート非接触部においては、ガス発生により、両触媒アノードにおいて膜厚の増加を確認したが、特にポーラス Ir において 1.5 倍以上に増加した。ガス発生によるアノードの膨張は、アノード層内で剥離が起こり、導電パスの破断が懸念されるが、ポーラス Ir を用いた場合には、そのポーラス構造の効果で、アノード層の膨張に対しても高い耐久性を示す可能性が示唆された。つまり、粉末触媒では同等の OER 活性を示したポーラス Ir、および市販 IrO_2 ではあったが、水電解デバイス化した際には、期待していたポーラス構造効果が発現し、ポーラス Ir の優位性が確認できた。

また、Table 6.2 にまとめたとおり、本研究におけるポーラス Ir からなる水電解セルは、PEM 形水電解セルの現状と比較しても、IR フリー電圧 $1.43 \text{ V@電流密度 } 1 \text{ A cm}^{-2}$ と、高い水電解性能を有し、さらにカーボン酸化劣化や、Cl-残留、危険性の高い合成法等の欠点を有さず、容易な手法で合成できる触媒であることから、水電解アノード触媒としてポーラス Ir が優位性を有することを示すことができた。

参考文献

- [1] L. Christiani et al, *Journal of Polymerscience*, **52**, 2991-2997 (2014).
- [2] T. A. Zawodzinski et al, *J. Phys. Chem.*, **95**, 6040-6044 (1991).
- [3] R. Singh et al, *Journal of The Electrochemical Society*, **161**, 4, F415-F424 (2014).
- [4] S-D.Yim et al, *Current Applied Physics*, **10**, S59-S61 (2010).
- [5] H. Wu et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 7634-7636 (2014).
- [6] 竹中啓恭, 表面技術, Vol. **46**, No.8 (1995).
- [7] C. Rozain et al, *Applied Catalysis B: Environmental*, **182**, 153-160 (2016).
- [8] S. Song et al, *International journal of hydrogen energy*, **33**, 4955-4961(2008).
- [9] G. Li et al, *ChemSusChem*, **5**, 858-861 (2012).
- [10] B-S. Lee et al, *Applied Catalysis B: Environmental*, **179**, 285-291 (2015).

第7章 再生可能エネルギーの電位変動を模擬したアノード触媒の耐久性評価

7.1 緒言

本章では、再生可能エネルギーの電位変動に対するアノード触媒の耐久性を評価する目的で、再生可能エネルギーの中でも変動の激しい太陽光や風力の電位変動を模擬したプロトコルの作成を試みた。具体的には、実際の運転条件を考慮し、水電解運転中の電位変動に加え、起動停止サイクルにより電位変動の模擬を試みた。

対象とする電極触媒としては市販 IrO_2 を用い、2.3 項に示す溶液系ハーフセル評価法を用いて、電位変動に伴い OER 活性がどのように変化するかについて検討した。なお、OER 測定では IR 補正をおこなった。さらに、誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析法を用いて、Ir の溶出についても検討し、触媒の劣化のメカニズムを考察した。

7.2 再生可能エネルギーの電位変動を模擬したプロトコルの検討

再生可能エネルギーの中でも変動の激しい太陽光や風力の電位変動に着目し、それを模擬したプロトコルの作成を試みた。太陽光の電力変動は $10^1 \sim 10^2$ 秒、風力の電力変動は 10^1 秒に相当するというデータ^[1]をもとに、10 秒間隔で、例えば電位を低電位から高電位まで変動し、Fig. 7.1 に示すような 1 周期 20 秒の電位サイクルプロトコルを作成した。この周期をもとに通常運転時に起こる電位変動 ((I) $1.5 \sim 2.0 \text{ V}_{\text{RHE}}$)、開回路電位 (OCV, Open circuit voltage) からの変動も含めた電位変動 ((II) $1.2 \sim 2.0 \text{ V}_{\text{RHE}}$)、起動停止による電位変動 ((III) $0.0 \sim 2.0 \text{ V}_{\text{RHE}}$) を模擬した。詳細な条件について Table 7.1 にまとめている。また、Table 1 に示すように、(II)と(III)については、掃引速度を(I)と同様とした条件(II'), (III')についても検討した。各種条件において、溶液系ハーフセル評価法を用いて、500 サイクル (1 周期=1 サイクル) 印加後の OER 活性を初期 OER 活性と比較した。

今回はプロトコル作成を一つの目的としていることから、電極触媒には市販 IrO_2 を用い、また、二つ目の目的として、電極触媒自身の耐久性の検討を目的としていることから、作用極作製はイオノマーを添加しないでおこなった。

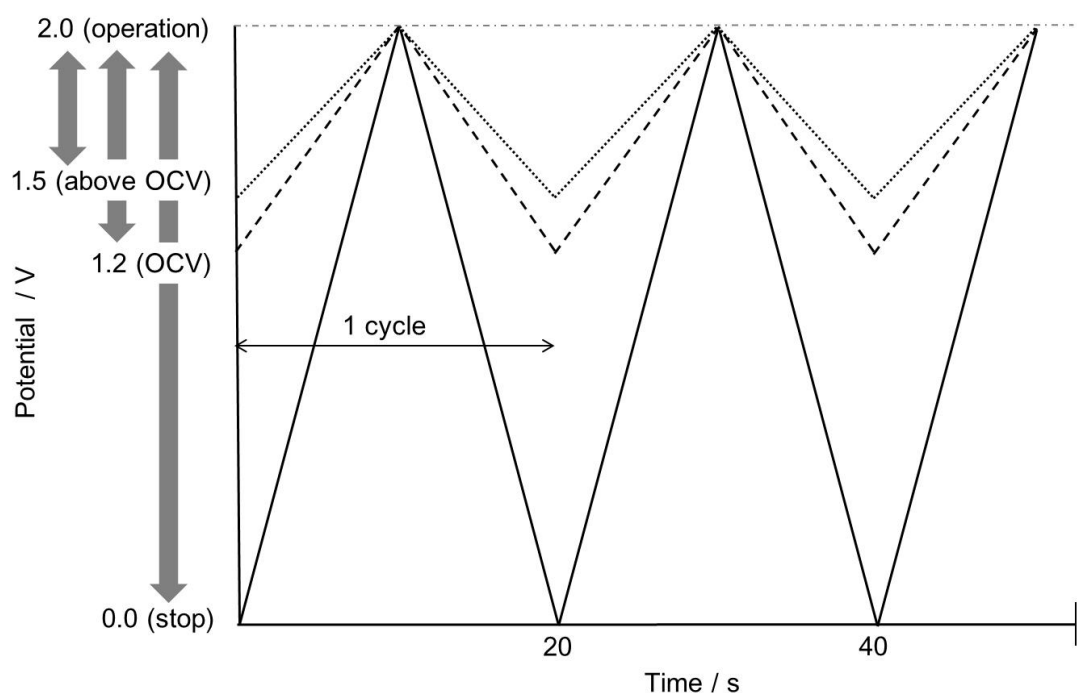


Figure 7.1 太陽光・風力の電位変動を模擬した電位サイクル概略図

Table 7.1 太陽光・風力の電位変動模擬, およびそれに関連するプロトコル

No.	E_{low} / V vs. RHE	E_{up} / V vs. RHE	Scan rate / mV s^{-1}	Time for 1 cycle / s
I	1.5	2.0	50	20
II	1.2	2.0	80	20
III	0.0	2.0	200	20
II'	1.2	2.0	50	32
III'	0.0	2.0	50	80

7.3 電位サイクル耐久性試験

Table 7.1 に示す各電位サイクルプロトコルにおける電位サイクル耐久性試験をおこない, 試験前後の CV, および LSV を取得し, 比較した. 電位サイクルプロトコル(I)~(III)において得られた結果について Fig. 7.2, 7.3 に示す. 条件(I)において, 耐久性試験前後で CV 波形が大きく変化し, 初期状態では観察されなかった Ir(III)/Ir(IV)に由来するレドックスピーク^[2, 3]が顕著に現れた. OER 活性に関しては, ほぼ失活する結果となった. 条件(II)に関しては, 若干の CV 波形の変化がみられたとともに, OER 活性が初期の半分程度にまで低下した. また, 条件(III)では, CV 波形の変化, および OER 活性の低下は確認されなかった.

電位掃引範囲の違いによって OER 活性が低下することが明らかになったことを受け, OER 活性低下に寄与する因子を詳細に検討するため, 次に電位サイクル(II'), (III')を用い

た耐久性試験をおこなった。(I)～(III)の 3 つの条件のなかで、条件(I)はもっとも電位範囲が短く、高電位領域をもっとも遅い掃引速度で走査されることから、高電位に置かれる時間が性能劣化に寄与した可能性があることを考慮して、前述したとおり、条件(II)、(III)において掃引速度を条件(I)に合わせた条件が(II')、(III')により示されている。

電位サイクル(II')、(III')の耐久性試験前後で得られた CV、および LSV を Fig. 7.4, 7.5 に示す。条件(II')では、CV 波形の変化と OER 活性の大きな低下がみられた一方で、条件(III')では、CV 波形の変化はほとんどみられず、OER 活性の低下に関しても、条件(II')より緩和される結果が得られた。したがって、(I)、(II')、(III')の比較から、掃引速度が同等、つまり高電位に置かれる時間が同様の場合であっても、電位サイクルの範囲の違いが OER 活性低下に影響することがわかった。つまり、単なる高電位の印加時間と OER 活性低下の間には相関性がみられないことがわかった。

ここで、水電解システムの起動停止に相当する条件(III)についてさらに検討した。今回の電位サイクル試験では、0 V_{RHE} での保持を含まないため、実際のシャットダウン時を模擬して、クロノアンペロメトリー法を用いて、0 V_{RHE}, 12 h 保持における耐久性試験をおこなった。得られた 0 V_{RHE}, 12 h 保持前後の CV、および LSV の結果を Fig. 7.6 に示す。耐久性試験前後で CV 波形、および OER 活性に変化はみられなかった。0 V_{RHE} では酸化 Ir が Ir に変化することで、CV 波形の変化や OER 活性の低下が考えられたが、今回の実験からはそのような結果は得られなかった。おそらく、全体が IrO₂ からなる電極触媒に対して、表面が還元されただけでは、酸化電位に掃引された際にすぐに表面酸化され、結果として OER 活性が保持できたのではないかと考えている。

さらに、OER 活性低下について詳細に検討するため、最も性能が低下した条件(I)と、ほとんど変化がみられなかった(III')において、耐久性試験後の電極を 5 min 空気暴露し、その前後の CV と LSV を比較した。その結果を Fig. 7.7, 7.8 に示す。条件(III')では、空気暴露後、CV 波形にほとんど変化はないものの、OER 活性は初期状態まで回復した。つまり、耐久性試験後に観察された活性低下は、電極表面に発生した酸素泡が活性点を覆ったことによる一時的な低下^[4]であったと考えられる。したがって、条件(III')でみられた活性低下は可逆的であり、電極触媒の劣化ではないと言える。

一方、条件(I)では、CV 波形に関しては、初期状態まで回復したことに対し、OER 活性は酸素泡の除去により若干回復することは確認できたものの、初期状態からの明らかな低下が確認できた。したがって、条件(I)における性能低下は不可逆な劣化であると考えられる。

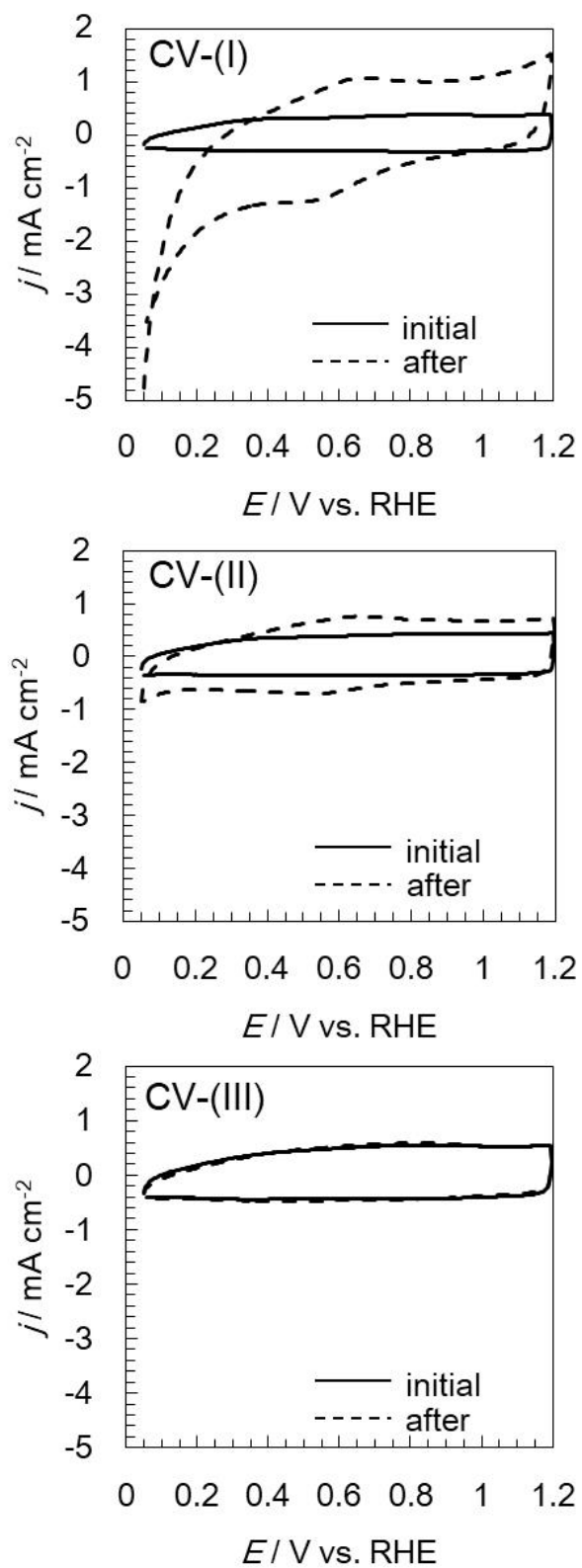


Figure 7.2 電位サイクル(I)~(III)耐久性試験前後の CV

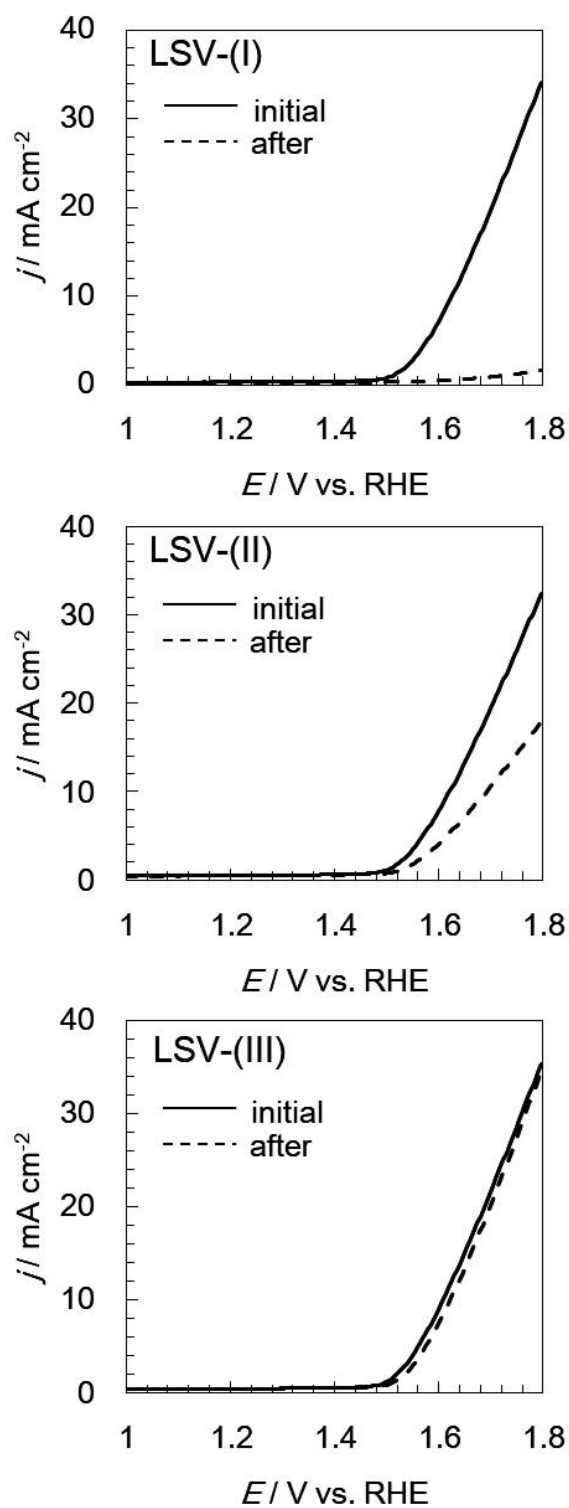


Figure 7.3 電位サイクル(I~(III))耐久性試験前後の LSV
0.1 M HClO_4 中, 窒素飽和雰囲気下, 1600 rpm, IR 補正で測定

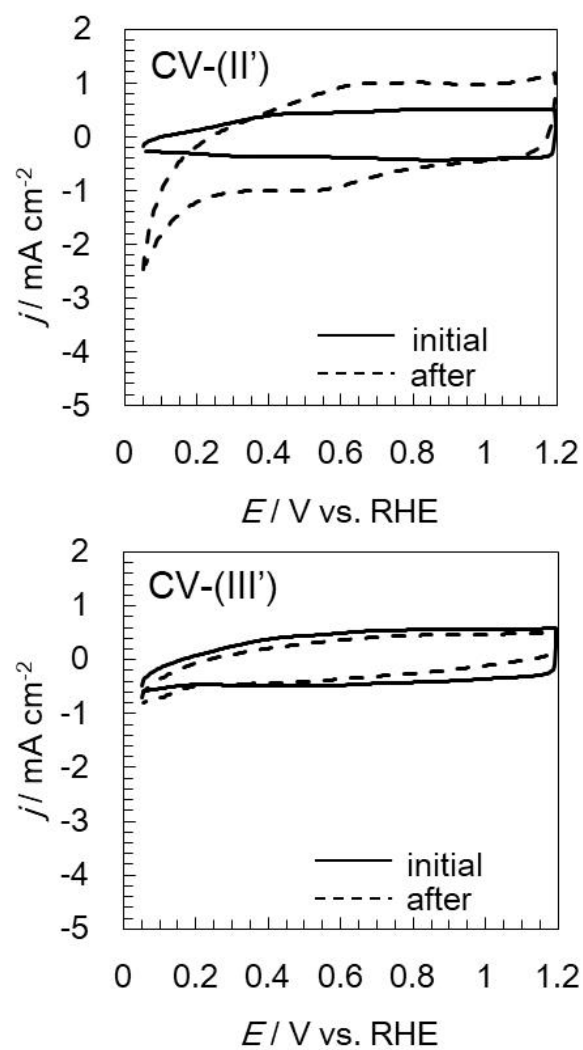


Figure 7.4 電位サイクル(II'), (III')耐久性試験前後の CV

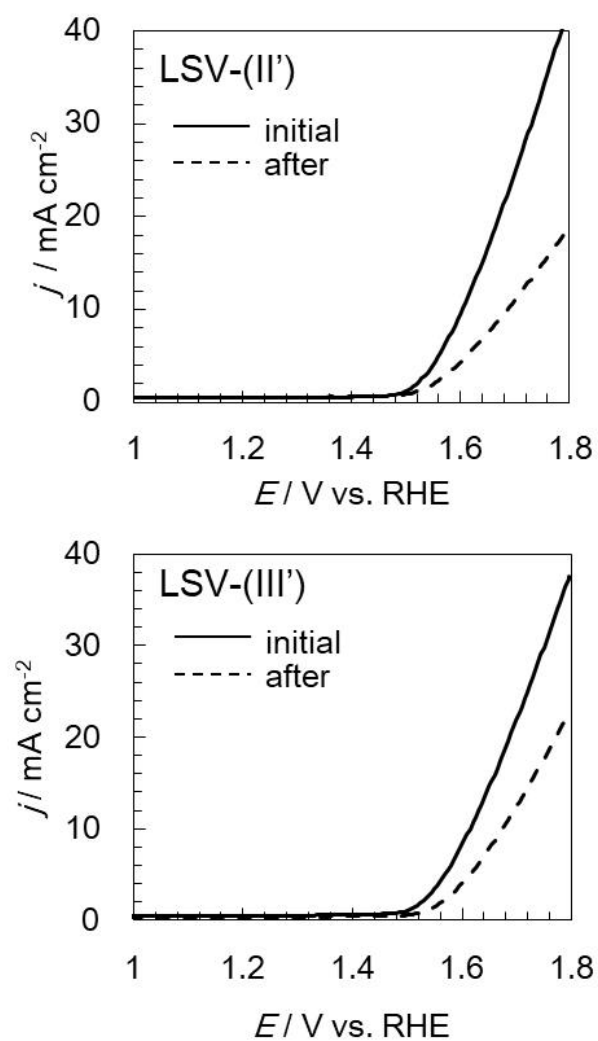


Figure 7.5 電位サイクル(II'), (III')耐久性試験前後の LSV
0.1 M HClO_4 中, 窒素飽和雰囲気下, 1600 rpm, IR 補正で測定

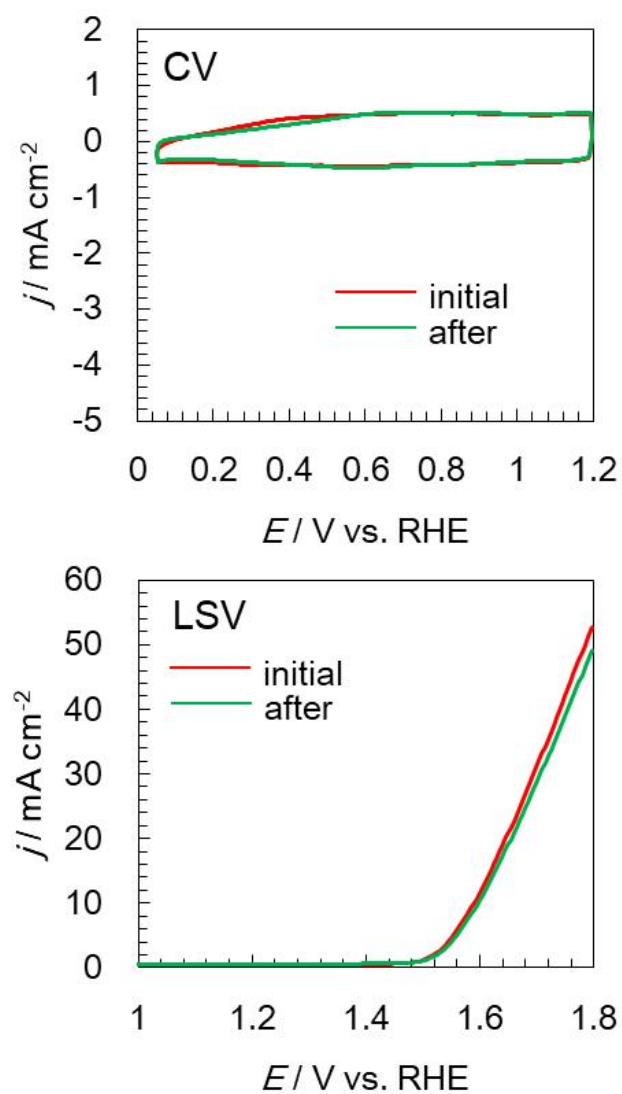


Figure 7.6 0 V_{RHE} 印加耐久性試験前後の CV および LSV

LSV は 0.1 M HClO₄ 中，窒素飽和雰囲気下，1600 rpm，IR 補正で測定

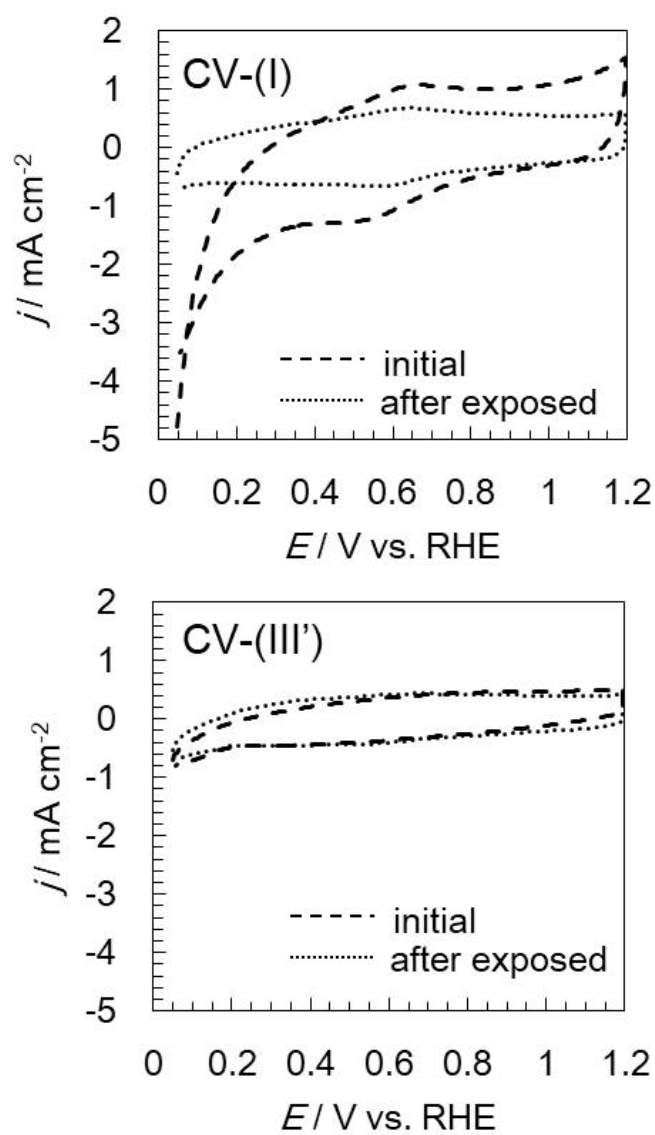


Figure 7.7 電位サイクル(I), (III')耐久性試験後の電極における空気暴露前後の CV

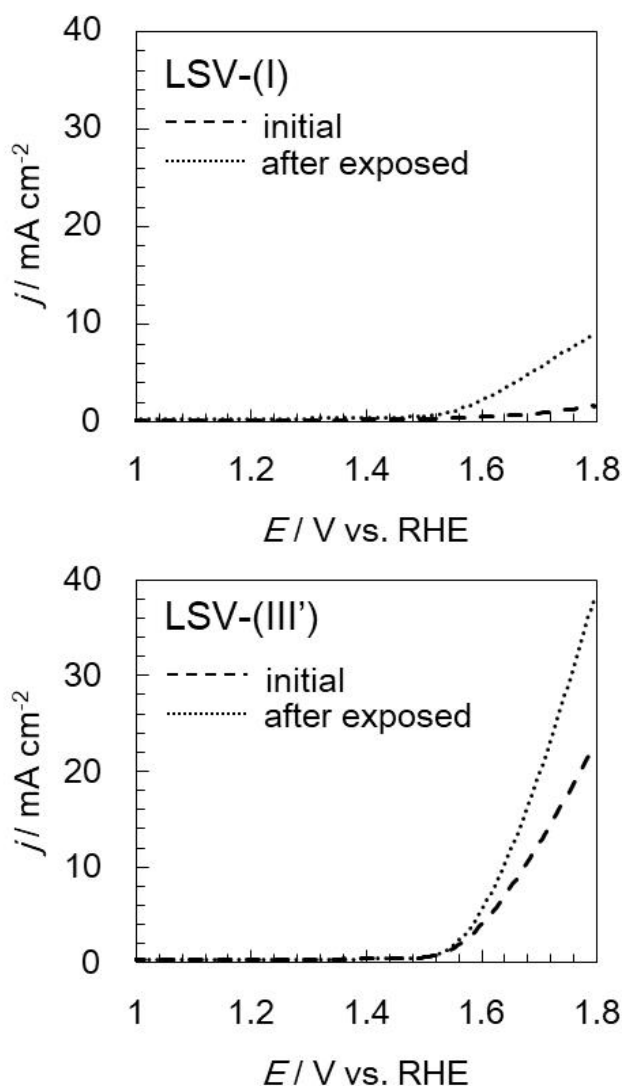


Figure 7.8 電位サイクル(I, (III'))耐久性試験後の電極における空気暴露前後の LSV
0.1 M HClO₄ 中, 窒素飽和雰囲気下, 1600 rpm, IR 補正で測定

7.4 アノード電極触媒劣化メカニズムの検討

実際の太陽光・風力の電位変動を模擬した種々の電位サイクル耐久性試験の結果, 通常運転時に起こる電位変動を模擬した条件(I)において最も激しい OER 活性の低下が確認され, これが不可逆な電極触媒の劣化であることを受けて, その劣化メカニズムの検討を試みた.

まず, これまでの報告によるプールベ図⁵⁾を Figure 7.9 に示す. プールベ図より, pH1 のとき IrO₂ は約 0.9~1.8 V で安定に存在するが, 1.8 V 以上でさらに酸化され, IrO₂(OH) となる. この IrO₂(OH) は Ir(OH)₃ または Ir₂O₃ となり, これらは pH1 の電解液に容易に溶

けることが報告されている^[6-8]。したがって、Fig. 7.10 の溶出イメージに示すような IrO_2 触媒の溶解が OER 活性低下のひとつの要因であると考えられる。一方で、CV の電気二重層領域は減少せず、むしろやや増大していることから、CV の結果からは電極触媒の溶解は確認できなかった。電極触媒の溶解によって表面粗さが増大し、電極面積の向上につながる可能性^[9]も考えられることから、電気化学評価のみでは、電極触媒の溶解の有無は判断できないことがわかった。

そこで、Ir イオンの溶解を確認するため、ICP 分析法を用い、電解液中に溶解した Ir イオンの濃度の測定を試みた。電位サイクル条件(I)、および条件(III')耐久性試験前後の電解液を用いて ICP 分析をおこなった。仮に、GC 電極表面上に固定したすべての電極触媒が電解液に溶解した場合、Ir 濃度は 67.9 ppb (100%)となる。これに対して、電解液の Ir 濃度 (溶解%) は、条件(I)で 8.36 ppb (12.3%)、条件(III')で 4.53 ppb (6.7%)であることがわかった。条件(III')においても Ir 溶解が確認された一方で、条件(I)では約 2 倍の溶解量を確認できたことから、 IrO_2 の溶解が、不可逆な OER 活性の低下の一要因であることがわかった。

また、電位サイクルにおいて低電位まで電位を掃引することは、不安定な $\text{IrO}_2(\text{OH})$ がより IrO_2 に再還元されることにつながり、耐久性向上に効果的であったと考えられる。

一方、条件(I)で 12.3%程度しか Ir 溶解が確認されていないことに対し、それ以上に OER 活性が低下していることを考慮すると、Ir の溶解以外の劣化要因も存在することを示している。例えば、酸素ガス発生に伴う電極触媒の剥離等が考えられる。

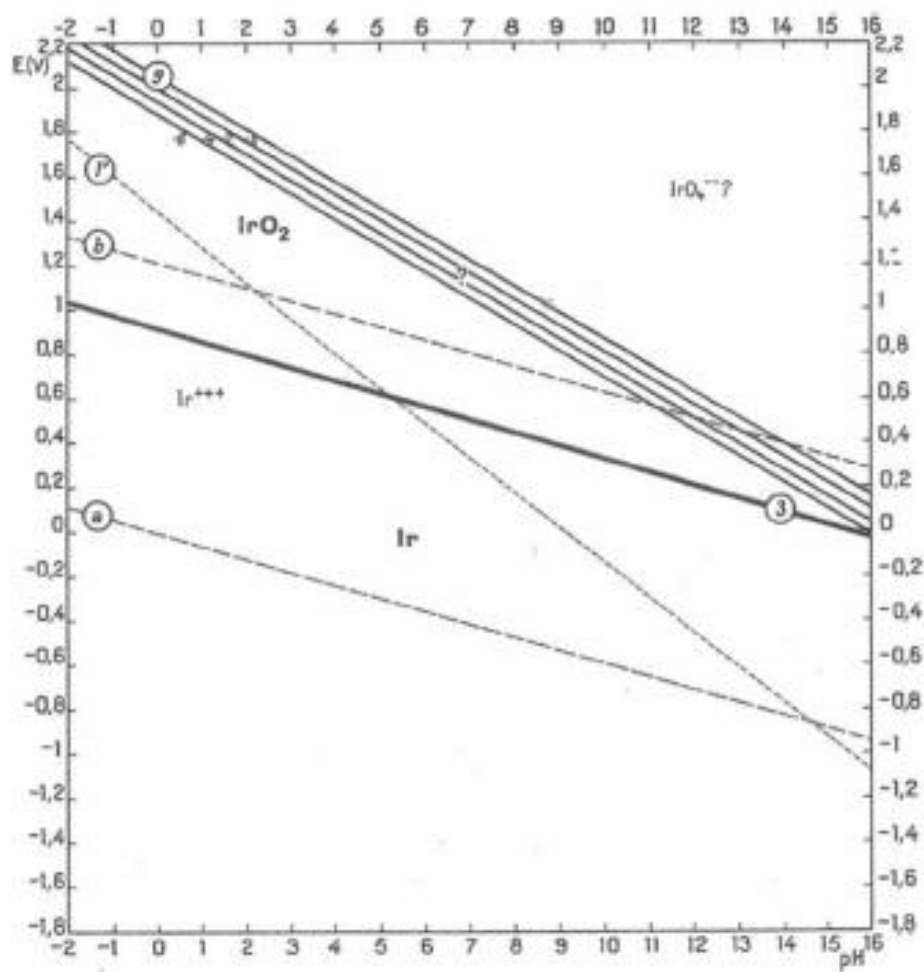


Figure 7.9 pH と電位に対する Ir 系のプルベ図
 ([5] Reproduced with permission from *Corros. Sci.*)

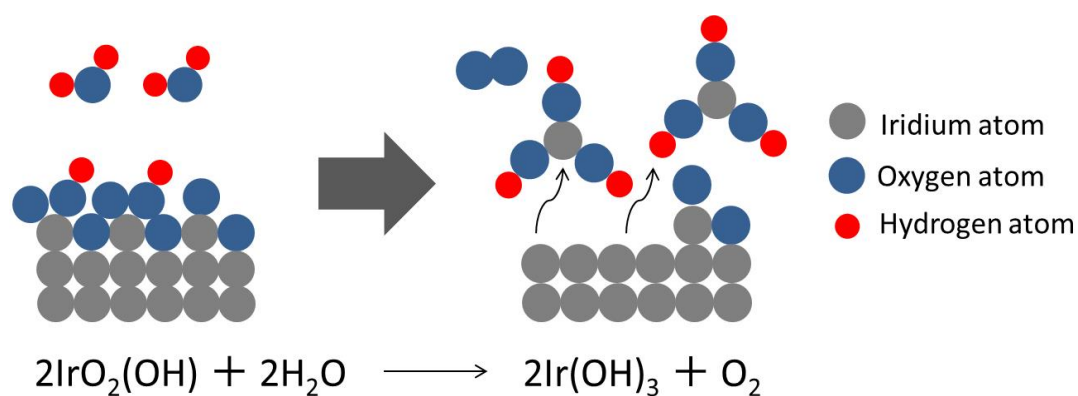


Figure 7.10 触媒表面における Ir イオンの溶出イメージ

7.5 本章のまとめ

本章では、再生可能エネルギーの中でも変動の激しい太陽光、および風力の電位変動を模擬したプロトコルの作成を試みた。1 周期 20 秒として、通常運転時に起こる電位変動、OCV からの変動も含めた電位変動、起動停止による電位変動の 3 条件を模擬したプロトコルを作成した。対象とする電極触媒には、市販 IrO_2 を用い、溶液系ハーフセル評価法により、電位サイクルに対する耐久性を評価した。

上記の 3 つの条件、および関連する電位サイクルで耐久性試験をおこなった結果、高電位上限を一定にする中で、0 V_{RHE} を含む低電位への掃引が含まれない場合、OER 活性が大きく低下することがわかった。また、低電位での掃引を含むプロトコルでみられた OER 活性低下は一時的な可逆変化であったことに対し、1.5~2.0 V_{RHE} 電位サイクルでは不可逆な OER 活性低下であり、電極触媒の劣化によることが示唆された。

そこで、電極触媒の劣化メカニズムについて検討した。プールベ図より、 IrO_2 がさらに酸化すると、1.8 V 以上で $\text{IrO}_2(\text{OH})$ になることがわかった。そして、この $\text{IrO}_2(\text{OH})$ は溶解性の高い $\text{Ir}(\text{OH})_3$ や Ir_2O_3 などの不安定な $\text{Ir}(\text{III})$ 複合物になり、これらが溶解することが性能低下の一つの要因になる可能性が明らかになった。そこで、Ir の電解液中への溶解を検証するため、耐久性試験後の電解液について ICP 分析をおこない、Ir 溶解量を確認した結果、OER 活性が最も低下した条件(I)で、最も高い Ir 溶解が確認できた。したがって、高電位領域での変動のみを繰り返す通常運転時には、Ir 溶解が起こり、電極触媒の劣化のひとつの要因となることが明らかとなった。

一方、Ir 溶解だけでは、OER 活性の低下をすべて説明できないこともわかった。例えば、酸素ガス発生に伴う電極触媒の剥離等の要因が考えられると考察した。

また、この溶解は変動の周期が長いほど加速されることが予測できることから、太陽光エネルギーの変動に関しては、より注意が必要であることもわかった。一方、低電位まで掃引することで OER 活性の低下を低減できることがわかっていることから、電位変動に対する耐久性を向上するためには、意図的に低電位を負荷することも一つの対策法として考えられる。

参考文献

- [1] 「原子力・エネルギー」図面集, 一般財団法人 日本原子力文化財団,
https://www.ene100.jp/zumen_cat/chap3, 2018.12.10 閲覧.
- [2] C. Rozain et al, *Applied Catalysis B: Environmental*, **182**, 153-160 (2016).
- [3] G.C. da Silva et al, *Applied Catalysis B: Environmental*, **218**, 287-297 (2017).
- [4] Y. Liang et al, *Nat Mater*, **10**, 780-786 (2011).
- [5] M. Pourbaix, *Corros. Sci.*, **14**, 25-82 (1974).
- [6] S. Cherevko et al, *J. Electroanal. Chem*, **773**, 69-78 (2016).
- [7] S. Cherevko et al, *J. Electroanal. Chem*, **774**, 102-110 (2016).
- [8] Q. Feng et al, *J. Power Sources*, **366**, 33-55 (2017).
- [9] S. Siracusano et al, *Journal of Power Sources*, **366**, 105-114 (2017).

第8章 ポーラス Ir 触媒をアノードとする水電解セルの電位変動に対する耐久性評価

8.1 緒言

本章では、第 7 章で検討した太陽光・風力の電位変動を模擬した耐久性プロトコルの中で、もっとも市販 IrO_2 触媒が劣化し、OER 活性が低下した条件を、本研究で開発したポーラス Ir をアノードとする水電解セルに適用した。

触媒劣化の一要因として明らかになった Ir 溶解に加え、ハーフセルでは明らかにできなかったガス発生に伴う物理的な劣化に関して詳細に検討し、課題抽出をおこなった。

8.2 ポーラス Ir をアノードとする水電解セルにおける電位サイクル耐久性試験

ポーラス Ir をアノードとする MEA について、第 7 章においてもっとも I-V 性能の低下が確認された条件(II)1.5~2.0 V, 50 mV s⁻¹ (7.2 項参照) を用いて、耐久性試験をおこなった。ハーフセルにおける耐久性試験で用いた 500 サイクルに比べ、より明らかな変化を確認するためにサイクル数に関しては 2000 サイクルとした。耐久性試験前後で、I-V 性能評価、およびインピーダンス測定をおこなった。また、比較として市販 IrO_2 をアノードとする MEA についても同様に評価した。

ポーラス Ir, また市販 IrO_2 をアノードとする MEA における耐久性試験前後の I-V 性能を Fig. 8.1 に示す。耐久性試験後、市販 IrO_2 からなる MEA の I-V 性能が低下したことに對して、ポーラス Ir からなる MEA の I-V 性能には変化がみられなかった。したがって、ポーラス Ir は市販より高い電位サイクル耐久性を有することが確認できた。

また、より詳細に検討するため、インピーダンス測定から得られたオーミック抵抗 (Fig. 8.2) を用いて各種過電圧分離をおこなった結果をそれぞれ Fig. 8.3, 8.4 に示す。また、セル抵抗値について Table 8.1 にまとめている。両触媒の MEA において、得られたオーミック抵抗は第 6 章で考察したとおり Nafion® 117 由来の抵抗であり、耐久性試験前後で変化はない結果となった。さらに、ポーラス Ir からなる MEA では活性化過電圧の変化はほぼ同等であり、濃度過電圧はわずかに増加する傾向がみられた。一方で、I-V 性能低下した市販 IrO_2 からなる MEA では、活性化過電圧の増加に加え、濃度過電圧が特に上昇していることが確認できた。したがって、これらの過電圧の増加、特に濃度過電圧の増加が性能低下に大きく影響していることがわかった。

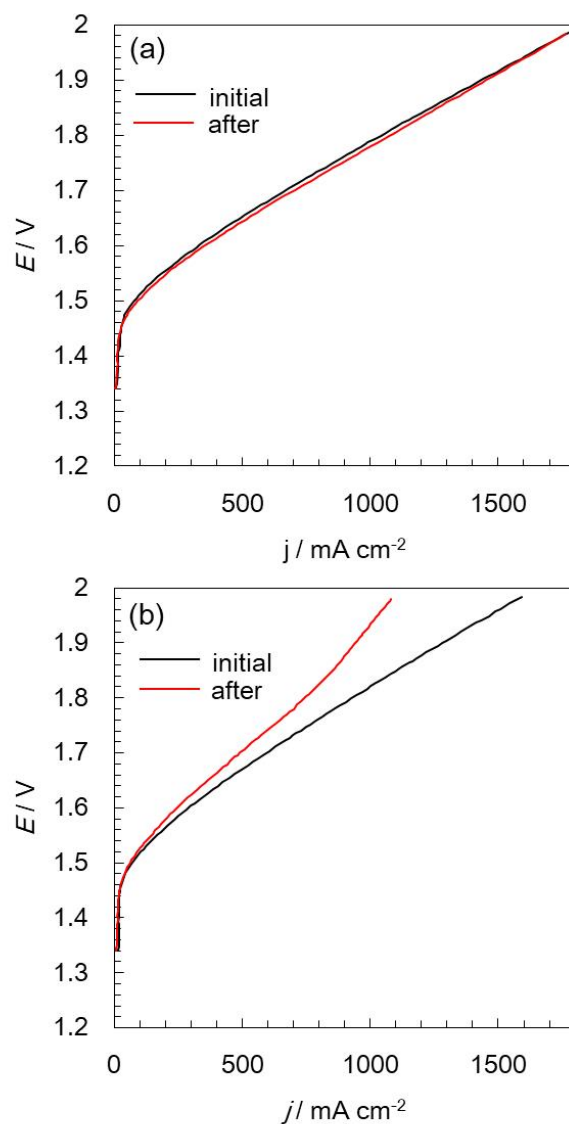


Figure 8.1 電位サイクル(2000 サイクル)耐久性試験前後の(a)ポーラス Ir と(b)市販 IrO_2 をアノードとして作製した MEA から得られた I-V 曲線
黒線：初期 赤線：耐久性試験後

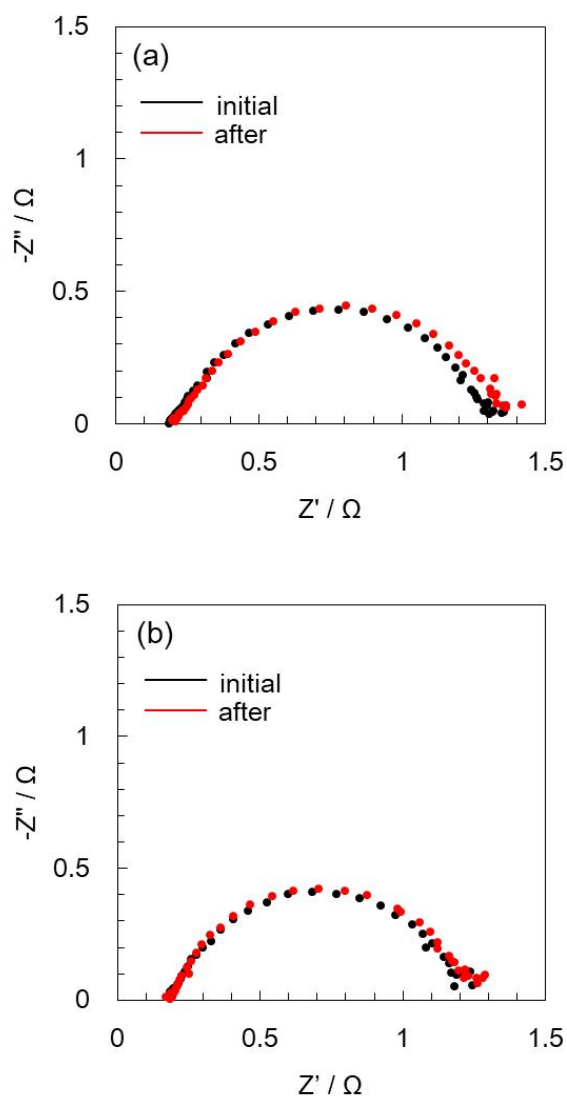


Figure 8.2 電位サイクル(2000 サイクル)耐久性試験前後の(a)市販 IrO_2 と(b)ポラス Ir をアノードとして作製した MEA から得られたナイキスト線図

黒線：初期 赤線：耐久性試験後

Table 8.1 市販 IrO_2 , ポラス Ir をアノードとして作製した MEA から得られた耐久性試験前後のオーミック抵抗

	Ohmic resistance / Ω	
	MEA with commercial IrO_2	MEA with porous Ir
Initial	0.19	0.19
After durability test	0.20	0.17

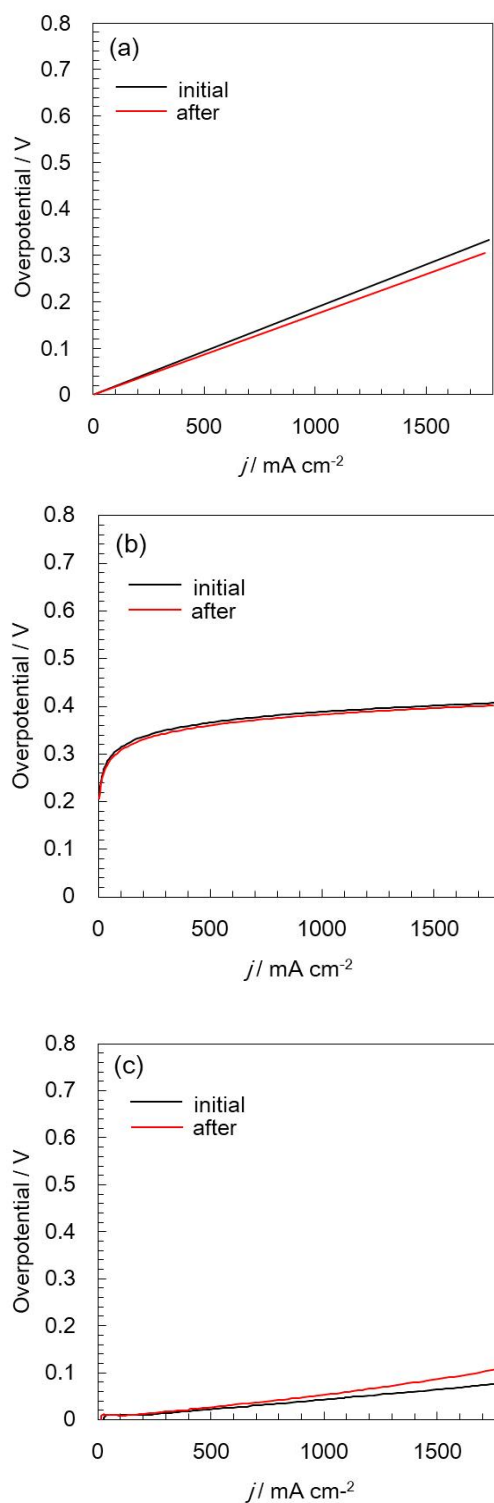


Figure 8.3 電位サイクル(2000 サイクル)耐久性試験前後のポーラス Ir をアノードとして作製した MEA から得られた I-V 曲線の各種過電圧分離結果

(a)オーミック抵抗 (b)活性化過電圧 (c)濃度過電圧

黒線：初期 赤線：耐久性試験後

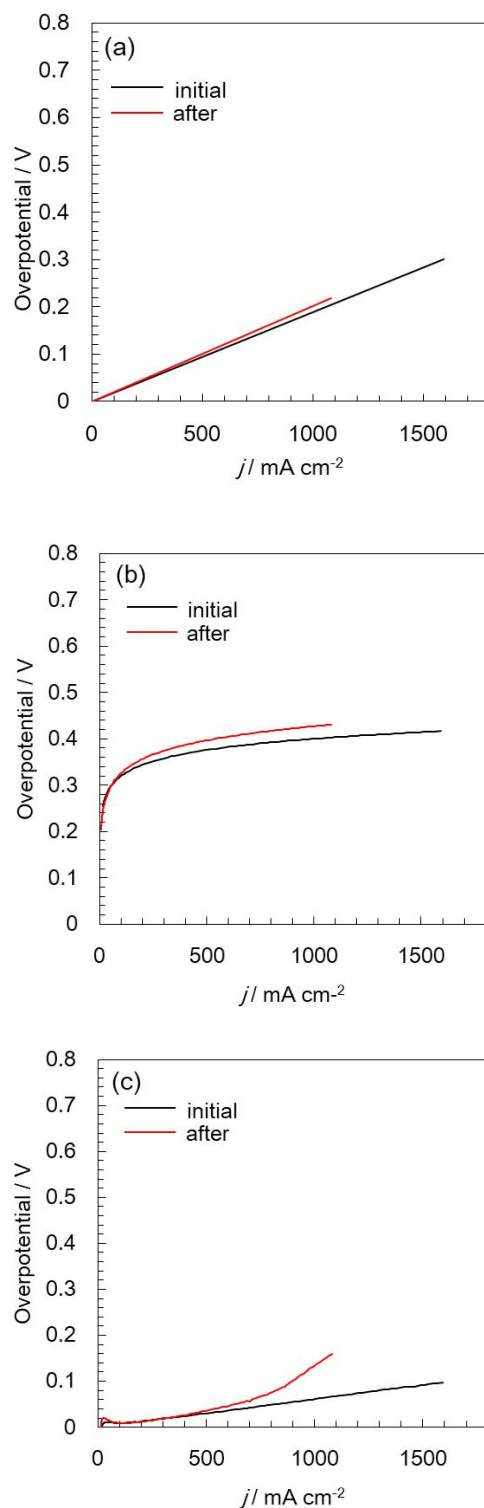


Figure 8.4 電位サイクル(2000サイクル)耐久性試験前後の市販 IrO_2 をアノードとして作製した MEA から得られた I-V 曲線の各種過電圧分離結果

(a)オーミック抵抗 (b)活性化過電圧 (c)濃度過電圧

黒線：初期 赤線：耐久性試験後

8.3 アノード触媒層断面観察

市販 IrO_2 において、濃度過電圧、および活性化過電圧の増加が性能低下に影響していることが明らかになったことをうけて、MEA アノード層の構造変化と各過電圧の相関性を検討するため、FIB-SEM を用いて、8.2 項における耐久性試験後の各触媒の MEA のアノード断面層を観察した。第 6 章で述べたとおり、バイポーラプレートとの接触部分、または非接触部分においてそれぞれ層厚を観察した。バイポーラプレートとの接触部分のアノード断面 SEM 像を Fig. 8.5 に、バイポーラプレートとの非接触部分のアノード断面 SEM 像を Fig. 8.6 に示す。また、耐久性試験前後の両触媒の各箇所における膜厚変化を Table 8.2 にまとめている。バイポーラプレート接触部では、市販 IrO_2 からなる MEA のアノード層厚に変化はなかったものの、アノード内に空洞化や緻密化等がみられ、不均一化が起こっていることが確認できた。一方で、ポーラス Ir からなる MEA のアノード層厚は、市販 IrO_2 の I-V 性能評価時に観察された薄膜化と同様に層厚の減少が確認されたが、均一なポーラス構造が保持されていた。したがって、高電位運転においても、ポーラス構造効果を保持できることがわかった。また、バイポーラプレート非接触部では、市販 IrO_2 からなる MEA のアノード層厚は増加しており、ガス発生による膨張^[1]が構造の破断や不均一化を引き起こしていることが確認できた。一方で、ポーラス Ir からなる MEA のアノード層厚に変化はなく、膨張への耐性が示された。

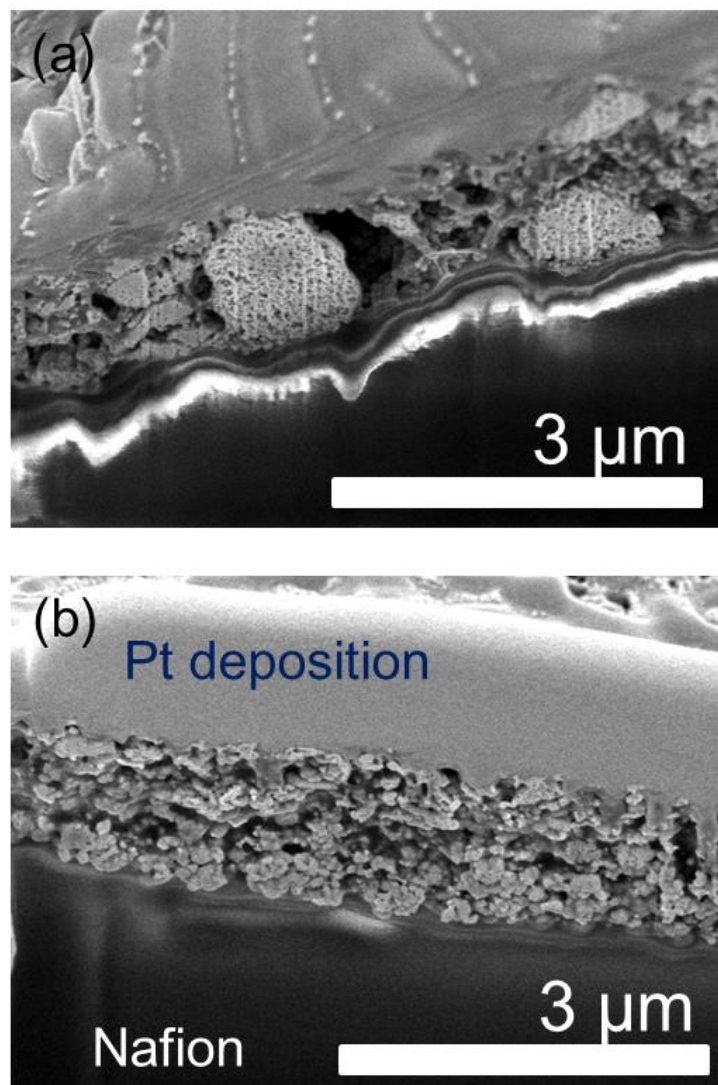


Figure 8.5 (a)市販 IrO₂, および (b)ポーラス Ir をアノードとして作製した MEA の電位サイクル(2000 サイクル)耐久性試験後のアノード断面 SEM 像(バイポーラプレート接触部分)

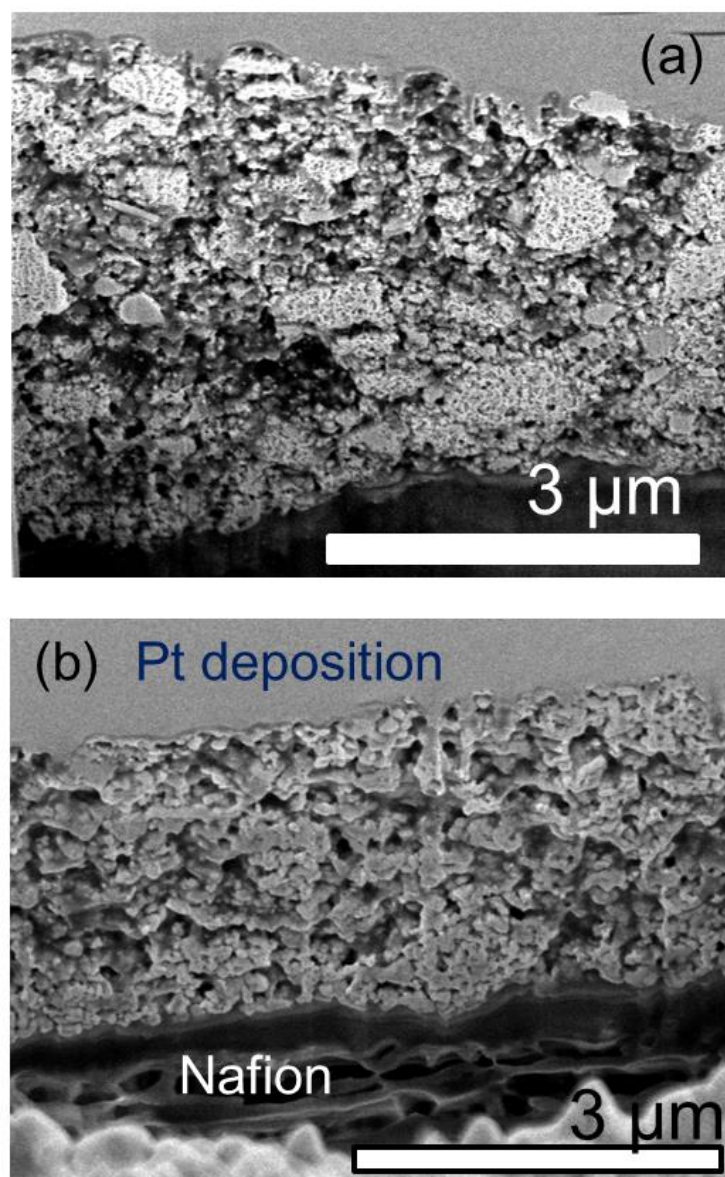


Figure 8.6 (a)市販 IrO_2 , および (b)ポラス Ir をアノードとして作製した MEA の電位サイクル(2000 サイクル)耐久性試験後のアノード断面 SEM 像(バイポーラプレート非接触部分)

Table 8.2 各 MEA のアノード層厚変化

	MEA with commercial IrO ₂ anode	MEA with porous Ir anode
After I-V (attached)	1.47 μm	2.27 μm
After durability test (attached)	1.64 μm	1.27 μm
After I-V (unattached)	2.55 μm	3.59 μm
After durability test (unattached)	4.36 μm	3.23 μm

8.4 再生可能エネルギーの電位変動における水電解セルアノードの劣化メカニズム

7 章での溶液系ハーフセル, および本章での水電解セルにおける再生可能エネルギー電位変動模擬耐久性試験を通して, 水電解性能の低下に寄与する二つの劣化要因を抽出した.

一つ目は, Ir イオン溶解であり, これはハーフセル耐久性試験では顕著に確認でき, 水電解セル耐久性試験では抑制されていることがわかった. ハーフセルにおいては, 電解質が溶液であるため, 溶解した Ir イオンの拡散が速く, Ir の還元が不可逆であったと考えられる. しかし, Ir がイオン化されるメカニズムは, 水電解セルにおいても同様であるため, 実際の水電解セルでの長期運転に向けては課題となると考えられる.

二つ目は, ガス発生によるアノード層の物理的劣化であり, ハーフセル耐久性試験では触媒の脱落が確認でき, 水電解セル耐久性試験では剥離や層の不均一化が顕著に観察された. 水電解セル化されたアノード触媒層では, ガス発生による膨張剥離によって導電パスの破断^[3]が起り, 活性化過電圧の増加が起こった. また, 空洞化や緻密化^[4]等の層の不均一化によって濃度過電圧が大幅に増加することがわかった. 実際の市販 IrO₂ 水電解セルでは, これらの劣化要因が課題となった一方で, ポーラス Ir 水電解セルでは高耐久性を示したことから, これらの課題はポーラス構造導入によって解決できると考えられる.

8.5 本章のまとめ

本章では, 第 7 章の溶液系ハーフセル耐久性評価で最も性能低下を示した条件を水電解セルに適用し, 本研究で作製したポーラス Ir, および市販 IrO₂ をアノードとした水電解セルに対して電位変動サイクル耐久性試験をおこなった.

耐久性試験前後の I-V 性能を比較した結果, 市販 IrO₂ からなる MEA では性能低下が観察された一方で, ポーラス Ir からなる MEA は性能を維持できることを確認した. 詳細な過電圧分離の結果, 耐久性試験前後のオーミック過電圧に変化はないことが確認できた. 一方で, 市販 IrO₂ からなる MEA では濃度過電圧と活性化過電圧の増加傾向が確認されたが, ポーラス Ir からなる MEA では活性化過電圧は変化がなく, 濃度過電圧の増加も小さ

い結果となった。

そこで、FIB-SEM を用いて各 MEA のアノード触媒断面層を観察し、触媒層構造変化と過電圧の相関性の検討をおこなった。その結果、耐久性試験後の市販 IrO_2 アノードではガス発生に伴う膨張剥離や層の不均一化が観察された。したがって、市販 IrO_2 アノードでは、膨張剥離によって導電パスが破断し、活性化過電圧が増加したことに加え、空洞化や緻密化等の層の不均一化によって濃度過電圧が増加したと考えられる。一方で、ポーラス Ir アノードでは薄膜化は起こったものの、ポーラス構造を維持していることがわかった。また、ガス発生に対するアノード層の膨張への耐性を有しており、ポーラス構造効果がみられた。つまり、実際の水電解セルの高電位耐久性においては、ガス発生由来の物理的な劣化の課題が支配的に示されたが、ポーラス構造の導入によって、高耐久性を発現できることがわかった。

また、第 7 章、および本章における再生可能エネルギー電位変動模擬耐久性試験を通して、水電解性能の低下に寄与する二つの劣化メカニズムが明らかになった。一つ目は、高電位領域における Ir イオン溶解である。Ir がイオン化されるメカニズムは、固体高分子電解質が用いられる実際の水電解セルでも同様であるため、長期運転に向けては課題になると考えられる。二つ目は、ガス発生による物理的劣化であり、ハーフセル耐久性試験では触媒の脱落が確認でき、水電解セル耐久性試験ではガス発生による膨張剥離によって導電パスの破断や、空洞化・緻密化等の層の不均一化が観察された。実際の市販 IrO_2 水電解セルは、層の構造変化由来の活性化過電圧や濃度過電圧の増加が課題となった一方で、ポーラス Ir 水電解セルでは高耐久性を示したことから、これらの課題はポーラス構造導入によって解決できると考えられる。

参考文献

- [1] L. Christiani et al, *Journal of Polymerscience*, **52**, 2991-2997 (2014).
- [2] S-D.Yim et al, *Current Applied Physics*, **10**, S59-S61 (2010).
- [3] 竹中啓恭, 表面技術, Vol. **46**, No.8 (1995).
- [4] H. Wu et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 7634-7636 (2014).

第9章 総括と今後の展望

本研究では、国のエネルギー基本戦略でも重要視される再生可能エネルギーと水素エネルギーの融合を目標とし、再生可能エネルギーの中でも変動の激しい太陽光、および風力の有効活用による水電解水素製造に着目した。多くの利点を有する PEM 形水電解セルは市販化されている一方で、本格的普及に向けて主に二つの課題があり、①高電位下ではカーボンの酸化劣化が起こるため、アノード電極触媒としてカーボン担体を使用できないことにより、高コストにつながっていること、②太陽光・風力利用時特有の電位変動に対する触媒劣化過程が未解明であることが挙げられる。

そこで、まず①の課題解決として、PEM 形水電解セルにおける高性能かつ、高耐久の達成を目指し、カーボン担体を用いずに高比表面積かつ物質輸送抵抗の低減を実現できるカーボンフリーポーラスアノード電極触媒（ポーラス Pt, およびポーラス Ir）の研究開発に取り組んだ。また、②の課題解決として、太陽光や風力の電位変動を模擬した耐久性プロトコルの確立を目的として、実環境を模擬した耐久性試験をおこない、電極触媒の劣化メカニズムの把握、および高耐久電極触媒の提案に取り組んだ。

具体的には、一つ目の課題解決として、これまでに、本研究室で研究されている PEFC 電極触媒担体のメソポーラスカーボン (MC) に着目し、ポーラス構造形成による、高比表面積化と水やガスの物質移動抵抗の低減等の特徴を活かして、MC のコンセプトを水電解電極触媒に応用した。具体的には、課題の多い水電解アノード電極触媒において、高電位下ではカーボン担体を使用できないことから、オール金属で構成され、高性能かつ高耐久を実現できるカーボンフリーポーラス電極触媒の開発をおこなうことで一つ目の課題解決に取り組んだ。金属系電極触媒として、水電解デバイスや燃料電池・水電解可逆デバイスにおける利用も想定し、ポーラス Pt, およびポーラス Ir の合成に取り組み。さらに、これらの構造、基礎電気化学特性、セル性能の評価をおこない市販触媒と比較した。

ポーラス Pt については、Pt(acac)₂ と Pluronic®F-127 を出発材料に用いて合成し、市販 Pt black や Pt/KB と各種構造、性能を比較した。窒素吸着測定より、ランダムなポーラス構造が確認でき、Pt black の約 2 倍の BET 比表面積を示した。また、SEM 観察において、Pt 凝集体によってポーラス構造が形成されていることが確認できた。電気化学特性を評価した結果に関しては、Pt ナノ粒子がカーボン担体上に高分散担持された構造を有する市販 Pt/KB と比べると、ポーラス Pt の ECSA は Pt/KB の約 1/6 にとどまったが、OER, および ORR 活性はほぼ同等であり、また Pt black と比べると、ECSA, OER, ORR とともに、より高いことがわかった。さらに、高電位保持における耐久性に着目すると、Pt/KB ではカーボンの酸化劣化が起こり、OER 活性が低下した一方で、ポーラス Pt ではカーボンフリー効果により OER 活性が保持されることが確認できた。つまり、高活性かつ、高耐久なポーラス Pt の合成に成功した。

ポーラス Ir については、Ir(acac)₃ と Pluronic®F-127 を出発材料に用いて合成し、市販 IrO₂ と各種構造、性能を比較した。窒素吸着測定より、両触媒は同等の BET 比表面積を有

している一方で、ポーラス Ir は市販 IrO₂ よりマイクロ孔が少ないが、約 10~70 nm の孔を多く有することがわかった。また、XPS 分析、および XRD 測定の結果から、ポーラス Ir は表面に酸素の吸着がみられたものの、おもに金属 Ir で構成されていることに対し、市販 IrO₂ は主に Ir 酸化物で構成されていることが確認できた。これらの触媒の電気化学特性を評価した結果、ポーラス Ir は市販 IrO₂ より低い初期 OER 活性を示したが、電気化学的酸化還元処理によって表面活性化に成功し、市販 IrO₂ と同等の OER 活性を発現できることが確認できた。

次に、より OER 活性が高いポーラス Ir をアノードに用いて水電解セルの作製と性能評価をおこなった。その結果、市販 IrO₂ をアノードに用いた水電解セルに比べ、高い I-V 性能を示し、過電圧分離より活性化過電圧が低減できていることがわかった。これに関して、市販 IrO₂ ではナノ粒子の緻密化が起こる一方で、ポーラス Ir ではポーラス構造が保持され、高比表面積を保持できたことに起因すると考察した。そこで、FIB-SEM を用いてアノード触媒断面層を観察した結果、初期段階からポーラス Ir は市販 IrO₂ より若干厚く、また I-V 性能評価後に市販 IrO₂ アノードが薄膜化したことに対して、ポーラス Ir アノードは膜厚を保持できていることがわかった。つまり、機械的な締結圧に対して、ポーラス構造を有するポーラス Ir はより強い耐性を持つことがわかった。また、ガス発生に伴うアノードの膨張に対しても、高い耐性を示すことがわかった。

また、二つ目の課題解決として、具体的には、再生可能エネルギーを電力源とした場合に起こる特有の性能劣化過程について検討するため、実際の太陽光や風力の電位変動を想定したプロトコルを作成し、市販 IrO₂ を用いた溶液系ハーフセルにおいて耐久性試験をおこなった。

1 周期 20 秒として、通常運転時に起こる電位変動、OCV からの変動も含めた電位変動、起動停止による電位変動の 3 つの条件を模擬した耐久性試験をおこなった結果、高電位上限を一定にする中で、0 V_{RHE} を含む低電位への掃引が含まれない場合、OER 活性が大きく低下し、性能低下は不可逆なもので、電極触媒劣化によることが示唆された。そこで、IrO₂ がさらに酸化すると、IrO₂(OH)を経由して、溶解性の高い Ir(OH)₃ や Ir₂O₃ などの不安定な Ir(III)複合物が形成されることに着目し、電解液中への Ir 溶解を検証するため、耐久性試験後の電解液に対して ICP 分析をおこなった。その結果、OER 活性が激しく低下した条件下で、もっとも高い Ir 溶解が確認でき、触媒劣化の一つの要因となることがわかった。一方、Ir の溶解だけでは OER 活性低下は定量的に説明できないことから、ガス発生に伴う物理的な電極劣化も示唆された。

さらに、市販 IrO₂ が最も劣化した再生可能エネルギー電位変動模擬条件を用い、本研究で作製したポーラス Ir をアノードとした水電解セルに対して耐久性試験をおこなった。市販 IrO₂ からなる MEA では、濃度過電圧と活性化過電圧の増加が影響した性能低下が観察された一方で、ポーラス Ir からなる MEA は性能を維持できることを確認した。そこで、FIB-SEM を用いてアノード触媒断面層を観察した結果、耐久性試験後に市販 IrO₂ アノード

ドはガス発生に伴う膨張剥離や層の不均一化が起こった一方で、ポーラス Ir アノードはポーラス構造を保持できていることがわかった。つまり、ポーラス構造の導入によって高い高電位耐久性を示すことがわかった。

以上をまとめると、本研究ではこれまでに報告例のなかった、より簡便なソフトテンプレート法を用いて、水電解アノード触媒として高活性かつ高耐久なポーラス Ir 触媒の合成に初めて成功した。また、多くの電極触媒が、水電解セルとしての評価にまで至らない中で、ポーラス Ir を用いて水電解セル化を可能とし、これまでの性能を超える水電解セルの開発に成功した。

今後の展望として、さらなる触媒性能、および耐久性の改善方法を提案する。一つ目として、さらなる高活性化を目指してポーラス構造の最適化を提案する。本研究では、出発材料の界面活性剤として Pluronic® F-127 を用いたが、その他の界面活性剤として Pluronic® P123 を用いた合成によりポーラス構造が変化することを確認している。Pluronic® P123 を用いて合成したポーラス Ir の SEM 像、および窒素吸着測定から得られた吸脱着等温線と細孔径分布を Fig. 9.1, 9.2 に示す。Pluronic® P123 を用いた場合、Pluronic® F-127 を用いたポーラス Ir よりも、よりブロードな細孔径分布を有していることが確認できた。今後、細孔径分布と性能、および耐久性の相関性の詳細な検討をおこなうことで、ポーラス構造の最適化が可能であると考えられる。

また、二つ目としては、再生可能エネルギー電位変動に対する耐久性の向上を提案する。高電位下での運転における Ir 溶解が性能低下の一要因であることが明らかになったが、低電位への電位掃引により、Ir イオンの還元をおこなうことで、Ir 溶解を抑制できることがわかっている。したがって、Fig. 9.3 の電極触媒劣化抑制プロトコル概略図に示すように、高電位サイクル範囲内で変動する電位に対して意図的な低電位電位への掃引、例えばシャットダウンプロセスを挿入することで、Ir 溶解に対する耐久性を向上できると考えられるため、このような運転プロトコルを提案することで、高耐久化が可能であると考えられる。

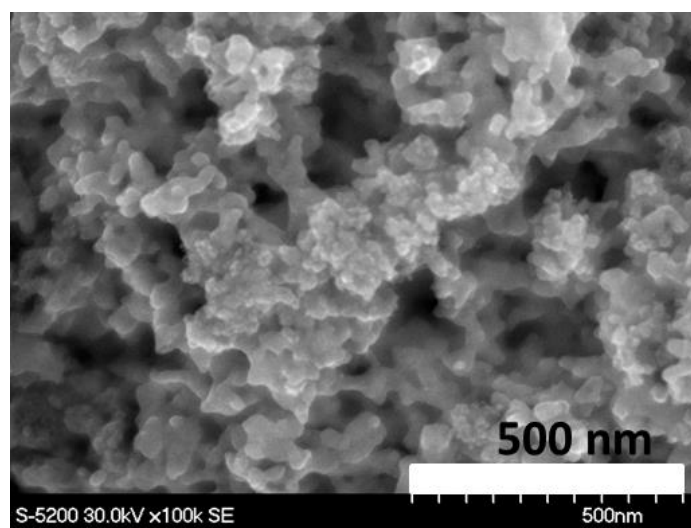


Figure 9.1 Pluronic® P123 を用いて合成したポーラス Ir の SEM 像

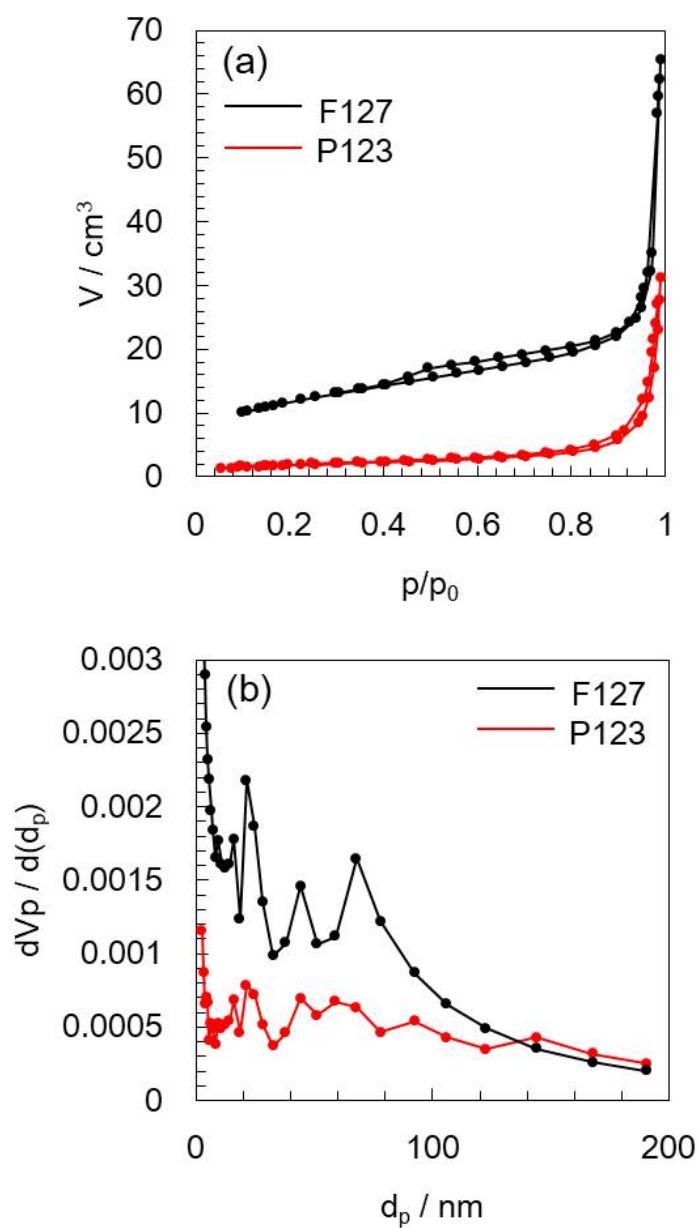


Figure 9.2 Pluronic® P123 を用いて合成したポーラス Ir, および Pluronic® F-127 を用いて合成したポーラス Ir の (a)吸脱着等温線と (b)吸着側をもとに解析した BJH 細孔径分布 (黒)Pluronic® F-127 使用 (赤)Pluronic® P123 使用

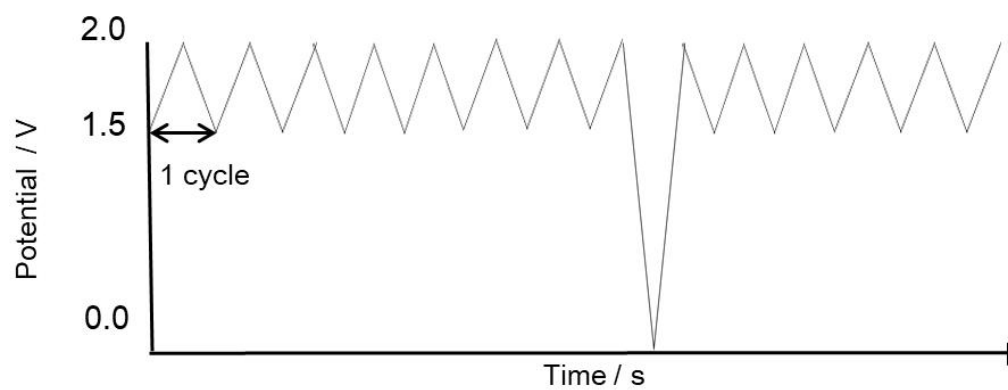


Figure 9.3 高耐久化に向けた Ir 溶解抑制水電解セル運転プロトコル概略図

謝辞

本博士論文は、九州大学工学府水素エネルギーシステム専攻博士課程在学中に、先進水素システム研究室においておこなった研究をまとめたものです。

本研究に関して終始ご指導ご鞭撻を頂きました、指導教員の林灯教授に心より感謝申し上げます。林先生は、北海道大学修士課程出身の私を快く受け入れてくださり、熱心にご指導していただきました。研究を進める中でたくさんのアドバイスを頂き、ディスカッションに多くの時間を割いていただきました。また、実験に関することだけではなく、研究申請書の書き方や論文の組み立て方など、わかりやすくするための表現や、研究の意義を伝えられるような執筆法など、書面的なスキルを上げることができました。本当にありがとうございました。

また、副査としてのご協力を快諾していただいた伊藤衡平教授、中嶋直敏特任教授に厚く感謝申し上げます。伊藤先生には、特に水電解に関する知識や、読みやすい論文構成のアドバイスをいただきました。中嶋先生には、特に研究の立ち位置や新規性など、自らの研究をアピールすることの重要性等をご指摘いただきました。

さらに、研究過程においては、佐々木一成教授、白鳥祐介准教授、Stephen LYTH 准教授、西原正通准教授、松田潤子准教授、立川雄也助教、George HARRINGTON 特任助教、Hung Cuong PHAM 特任助教らに、研究の進捗に関わる様々なご指摘をいただきました、感謝申し上げます。

実験においては、学術研究員の野田志云様、テクニカルスタッフの永山まゆみ様、坂本美緒様に大変お世話になりました。また、事務手続き等では、財津あゆみ様に大変お世話になりました、感謝申し上げます。

研究生活においては、博士課程の Nguyen Thi Giang Huong さん、黄亭維さん、Albert MUFUNDIRWA さん、二村聖太郎さん、同じく博士課程出身の Ting CHEN さんとたくさんのお話ことができました。特に、Huong さんと黄さんとは、研究の話や生活の話、いろいろなお話ができて楽しかったです、ありがとうございました。また、修了していった学生さんも含め、先進水素システム、水素利用プロセスの修士課程、学部生の皆さんと研究のお話しをできて、様々な知識を広げることができました。研究以外の生活においても、皆さんの輪に入れて頂けて、とても楽しい三年間を過ごせました。特に、同じ先進水素システム研究室の皆さんには感謝しています。

九州大学先進水素システム研究室で過ごした三年間は、今後の人生において大きな自信になると確信しています。関係各位、多方面に感謝申し上げます。

※本研究は、福岡水素エネルギー戦略会議再エネ利用水素製造実証事業補助金「再エネ対応水電解技術開発」による支援を受けました。また、イリジウム系試薬に関しましては、株式会社徳力本店よりサンプル提供頂きました。厚く御礼申し上げます。

2018 年 12 月 武藤毬佳