

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	固体高分子形水電解用イリジウム系ナノ粒子連結触媒の開発
Title(English)	
著者(和文)	杉田佳之
Author(English)	Yoshiyuki Sugita
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11960号, 授与年月日:2021年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:山口 猛央,多湖 輝興,平山 雅章,本倉 健,田巻 孝敬
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11960号, Conferred date:2021/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 (工学) Doctor of
学生氏名： Student's Name	杉田佳之		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	山口猛央
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	田巻孝敬

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、「固体高分子形水電解用イリジウム系ナノ粒子連結触媒の開発」と題し、固体高分子形水電解 (PEM 水電解) 用酸素発生反応 (OER) 触媒として、貴金属触媒の使用量を減らすことを目的に、ナノ粒子同士が連結した導電性連結ネットワーク構造とすることにより、OER 触媒の高表面積・高活性化を目指した内容であり、5 章より構成されている。

第 1 章「緒論」では、PEM 水電解および OER 触媒について概観し、貴金属使用量が多い OER 触媒について使用量低減へ向けた開発が重要であること、高表面積・高活性化が有効であることを示している。また、球状 SiO_2 上に高密度にナノ粒子を担持することで連結ネットワーク構造を形成する Ir 系ナノ粒子連結触媒の新規性について示している。

第 2 章「Ir ナノ粒子連結触媒の構造と電気化学特性」では、ナノ粒子連結ネットワーク構造を有する Ir ナノ粒子連結触媒 Ir/ SiO_2 の構造と電気化学特性に与える影響について明らかにしている。カチオン性ポリマーで修飾した球状 SiO_2 にポリオール反応を行うことで、Ir ナノ粒子を SiO_2 テンプレート上に高密度に担持させナノ粒子連結触媒 Ir/ SiO_2 を合成している。構造評価により、Ir/ SiO_2 は市販材料よりも小さな粒子で構成された連結ネットワーク構造を有することを示している。また、高表面積であることに加え、金属表面に電気化学的酸化処理を行うことで形成させた酸化物表面は、高い OER 活性を発現することを示している。

第 3 章「IrRu ナノ粒子連結触媒の構造と電気化学特性」では、Ru の表面に Ir 層を形成した Core-shell 型 IrRu ナノ粒子連結触媒 IrRu/ SiO_2 について、合成条件により Ir-shell 層の厚みを制御し、Ir-shell 層の厚みが電気化学特性に与える影響について明らかにしている。合成法として、Ru 前駆体と Ir 前駆体を同時に加える 1-step 合成と、先に Ru 前駆体により Ru/ SiO_2 ナノ粒子を合成した後に Ir 前駆体を加える 2-step 合成について検討している。2-step 合成だけでなく、1-step 合成でも Ir 前駆体と Ru 前駆体の還元温度の違いにより Ru ナノ粒子が先に生成することで、Core-shell 型ナノ粒子が形成することを示している。また、反応温度や仕込み前駆体濃度により、Ir-shell 層の厚みが制御可能であることを示している。続いて、電気化学評価により、Ir 質量当たりの OER 活性と 100 サイクル試験における耐久性を評価し、Ir-shell 層の厚みが OER 活性・耐久性に与える影響を評価している。Ir-shell 層が薄いと Ru が表面に露出した部分では Ru の溶出により活性が低下し、Ir-shell 層が厚いと Ru による高活性化の効果が低くなるため、Ir-shell 層厚みに応じて volcano 型の活性が得られることを示している。また、IrRu/ SiO_2 における活性低下の主要因である Ru の溶出を Ir-shell 層が抑制するため、Ir-shell 層が厚いほど 100 サイクルにおける活性保持率が高くなることを示している。

第 4 章「ナノ粒子連結触媒を用いた固体高分子形水電解用触媒層の開発」では、第 2 章の Ir/ SiO_2 と第 3 章の IrRu/ SiO_2 をアノード触媒として用いて作製した膜電極接合体 (MEA) について水電解試験および構造解析を行い、MEA の電解性能と劣化機構について明らかにしている。Ir/ SiO_2 を用いた MEA は、市販材料を用いた既往の報告に比べて Ir 使用量が少ないにもかかわらず十分な水電解性能を示し、4 A cm^{-2} まで物質移動抵抗の影響がなく高効率に運転できることを示している。一方で、IrRu/ SiO_2 を用いた MEA は、Ir/ SiO_2 を用いた MEA よりもわずかに高い水電解性能を示したが、1 A cm^{-2} の定電流保持試験では運転初期から劣化することを明らかにしている。XPS 分析および SEM 観察により、運転初期でも Ru の溶出によりナノ粒子連結ネットワーク構造および触媒層構造が崩れて接触抵抗が増加したこと、および金属触媒の酸化に伴う活性低下によって性能が低下したことを明らかにし、耐久性に関する課題を提示している。

第 5 章「総括及び今後の展望」では、本論文の成果を総括し、今後の展望を述べている。

以上、本論文は、ナノ粒子を SiO_2 上へ高密度に担持して形成させた連結ネットワーク構造を有する Ir および IrRu ナノ粒子連結触媒が PEM 水電解の OER 触媒として有用であることを明らかにし、また、ナノ粒子触媒の構造が OER 活性および水電解試験における劣化機構に与える影響を解明することで、OER 触媒および触媒層としての設計指針の獲得に貢献した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース：	応用化学	系
Department of, Graduate major in	応用化学	コース
学生氏名：	杉田佳之	
Student's Name		

申請学位 (専攻分野)：	博士	(工学)
Academic Degree Requested	Doctor of	
指導教員 (主)：	山口猛央	
Academic Supervisor(main)		
指導教員 (副)：	田巻孝敬	
Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In this study, Ir-based connected nanoparticle catalysts were developed for oxygen evolution reaction (OER) in polymer electrolyte membrane (PEM) water electrolysis.

The catalysts show electron conductivity and a high surface area without any conducting supports. The electron conducting support can be eliminated due to the formation of electron-conducting networks by the coating of Ir nanoparticles onto silica templates with high density.

Ir/SiO₂ was synthesized using polyol method. The catalyst had smaller crystallite size and lower oxidation state compared to a commercially available catalyst. Ir/SiO₂ was electrochemically evaluated in acidic solution. Comparing to commercial catalyst, Ir/SiO₂ showed 5.2 times higher OER mass activity because it had electrochemical oxidized surface and smaller nanoparticles showing higher specific surface area activity and higher electrochemical surface area, respectively.

In addition, IrRu/SiO₂ were synthesized using 2-step or 1-step methods. Core-shell IrRu nanoparticles were formed by the both methods because Ir formed on the surface of Ru/SiO₂ nanoparticles in 2-step synthesis and Ru precursor redacted at a lower temperature than Ir precursor in 1-step synthesis. Ir-shell thickness can be controlled by reaction conditions. IrRu/SiO₂ showed volcano-shaped Ir-based OER mass activities related to Ir-shell thickness. IrRu/SiO₂ having too thinner or thicker Ir-shell thickness showed lower activity due to Ru dissolution or lower enhancement from Ru to Ir, respectively. IrRu/SiO₂ showing the highest activity had 1–2 Ir layers. IrRu/SiO₂ having the thicker Ir-shell layer showed the higher retention of the activity because Ir-shell layer prevented Ru dissolution.

Furthermore, Membrane electrode assembly (MEA) using Ir/SiO₂ showed higher water electrolysis performance despite a low Ir loading of 0.3 mg cm⁻², and performed at high current density of 4 A cm⁻² without mass transfer resistance. MEA using IrRu/SiO₂ showed higher performance at initial. However, by retaining 1 A cm⁻², the performance was below the MEA using Ir/SiO₂ due to degradation of IrRu/SiO₂. The results of structural analysis indicated that the decreasing of the performance was caused by Ru dissolution and oxidation of the catalyst.

This study showed that Ir-based connected nanoparticle catalysts are promising for use as an anode catalyst for water electrolysis, and made it clear that a degradation mechanism of MEA using the catalysts. The results of this study contributed to design OER catalyst for PEM water electrolysis.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).