

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)	要約
Type(English)	Outline

論文要約

物質理工学院 応用化学系 応用化学コース
杉田 佳之

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た。また、球状 SiO₂ 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た。

第2章では、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/SiO₂ 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た。カチオン性ポリマーで修飾した球状 SiO₂ にポリオール反応を行うことで、Ir ナノ粒子を SiO₂ 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/SiO₂ を合成した。構造評価により、Ir/SiO₂ 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た。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 活性を発現した。

第3章では、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/SiO₂ 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た。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/SiO₂ 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た。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た。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た。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た。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た。また、IrRu/SiO₂ 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た。

第4章では、第2章の Ir/SiO₂ と第3章の IrRu/SiO₂ 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た。Ir/SiO₂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た。一方で、IrRu/SiO₂を用いたMEAは、Ir/SiO₂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た。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た。

第5章では、本論文の成果を総括し、今後の展望を示した。

以上、本論文は、ナノ粒子をSiO₂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。