

氏名	大野 秀明		
博士の専攻分野の名称	博士（工学）		
学位記番号	医工農博第16号		
学位授与年月日	平成31年3月20日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
専攻名	グリーンエネルギー変換工学特別教育プログラム		
学位論文題目	Research on Oxygen Evolution Catalysts with High Performances and Low Noble Metal Amounts for Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis （高性能、低貴金属化に向けた固体高分子形水電解用酸素発生触媒に関する研究）		
論文審査委員	主査	教授	内田 裕之
		准教授	野原 慎士
		教授	柿沼 克良
		教授	熊田 伸弘
		山梨大学客員准教授	柳田 真利
		大邱慶北科学技術大学（韓国）教授	Hasuck Kim

学位論文内容の要旨

本論文では、固体高分子形水電解（PEMWE）の新しい酸素発生（OER）触媒の開発に関する研究について述べている。

第1章は緒言であり、PEMWEの研究背景、作動原理と研究課題について述べている。太陽光、風力発電等の再生可能エネルギー発電の導入が世界的に急速に増加しつつある。これらは出力の変動が激しいため、今後、系統へ大量投入するためには電力を平準化するための技術開発が必須である。リチウムイオン電池等の蓄電池は短期間・中小規模の蓄電に適しているものの、長期・大規模蓄電にはコストと設置体積が過大になる。それゆえ大規模な蓄電には、水電解により水素として貯蔵する”Power to Gas”への取組みが検討されている。水素は長期保存と輸送が可能で、電力が必要な時には燃料電池で高効率発電が可能である。また、水素ステーションに輸送して燃料電池自動車に補給ができる。

水電解は、アルカリ水電解、固体酸化物形水蒸気電解と PEMWE に分類できる。中でも

PEMWE は、高電流密度でも効率が高く、室温からの起動が可能である。しかし、電極触媒に Pt や IrO_2 等の貴金属や貴金属酸化物を数 mg cm^{-2} 用いていたため、コストが高いことが欠点である。本研究では、貴金属使用量を従来の 1/10 以下に低減しても 90%以上の効率を維持する新しい酸素発生 (OER) 触媒の開発を目指している。

第 2 章では、Ir 系触媒を連珠状酸化スズ担体に高分散することを提案し、触媒合成とキャラクターゼーションを行っている。山梨大学では、固体高分子形燃料電池用の高電位耐久性担体として連珠状 M-SnO_2 ($\text{M}=\text{Nb, Ta, Sb}$) を火炎熱分解法で合成し、白金を高分散することにより、高活性と耐久性が両立できることが見出されていた。そこで、この連珠状 M-SnO_2 に Ir 系ナノ粒子を高分散した OER 触媒を合成した。まず、 Nb-SnO_2 担体に $\text{Ir}_{100-y}\text{Pt}_y$ ナノ粒子をナノカプセル法により合成し、OER 活性に対する Pt の添加率の効果をチャンネルフローセル (CFE) を用いて 0.1 M HClO_4 電解液中で調べた。Pt の減少とともに、OER 質量活性が向上し、Ir が 100 atom%で最も活性が高くなった。しかし、Pt の減少とともに、 Nb-SnO_2 担体への金属担持率が減少したため、新たにコロイド法により所定量の Ir を高分散した触媒を合成した。合成した触媒の XRD、金属担持量、XPS による Ir の電子状態、透過電子顕微鏡 (TEM) 観察などにより、目的とする触媒が合成されていることを確認した。TEM 観察により、連珠状 Nb-SnO_2 担体上に約 2 nm の粒子が均一に高分散されていることがわかった。XRD では Nb-SnO_2 担体に帰属されるピークのみが観察された。これは Ir の結晶子が小さすぎることに起因している。Ir は、金属状態と 4 価の状態 Ir(IV) が混合しており、 IrO_x として表すことを決めた。1.5 V での OER 質量活性は従来の IrO_2+Pt 触媒の 20 倍以上高く、極めて有望であることを示した。

第 3 章では、連珠状 M-SnO_2 ($\text{M}=\text{Nb, Ta, Sb}$) に IrO_x を高分散した触媒を合成し、CFE を用いた 0.1 M HClO_4 電解液中と PEMWE 単セルでの性能を測定し、高性能化のための指針を明らかにしている。これら 3 種類の担体に高分散した IrO_x の平均粒径と粒径分布と担持率はほぼ同じレベルであった。唯一異なっていたのは、担体の電子伝導率で、 $\text{Nb-SnO}_2 < \text{Ta-SnO}_2 < \text{Sb-SnO}_2$ の序列であった。 IrO_x の高分散により、n 型 SnO_2 の空乏層が縮小して触媒の電子伝導率は 2 桁から 1 桁向上したが、序列はそのままであった。CFE、0.1 M HClO_4 電解液中、80°C で評価した 1.5 V における OER 質量活性は 10 A mgIr^{-1} を超えており、従来の IrO_2+Pt 触媒の 27~36 倍高かった。これは、 0.1 mgIr cm^{-2} の触媒量で酸素極電位 1.5 V、 1 A cm^{-2} の電解が可能であることを示唆している。電解質膜のオーム抵抗とカソード過電圧を加えると 1.65 V となり、電圧効率は 90%となる。Tafel 勾配は約 50 mV で市販 IrO_2+Pt 触媒の 60 mV よりも小さくなっており、ナノ粒子化による表面積の増加に加えて SnO_2 担体との相互作用によって活性が向上したと考えられる。ただし、OER 質量活性は

$\text{IrO}_x/\text{Sb-SnO}_2 < \text{IrO}_x/\text{Nb-SnO}_2 < \text{IrO}_x/\text{Ta-SnO}_2$ の順で伝導率には依存しなかった。

他方、単セルの試験では、 $\text{IrO}_x/\text{Nb-SnO}_2 < \text{IrO}_x/\text{Ta-SnO}_2 < \text{IrO}_x/\text{Sb-SnO}_2$ の順に（伝導率の序列と同じ）性能が向上し、 $\text{IrO}_x/\text{Sb-SnO}_2$ を用いた単セルで 1 A cm^{-2} 、 1.61 V の電解が実現できた。このような性能向上は以下のように考えられた。CFE での作用極上の触媒層の厚さは約 2 原子層程度であったが、単セルの触媒層は約 $10 \mu\text{m}$ であり、触媒の伝導率が高いほど、触媒全体が有効に機能したと考えられた。このような知見は本研究により初めて見出されたもので、今後の高性能化の重要な指針である。

第 4 章では、 $\text{IrO}_x/\text{Sb-SnO}_2$ 触媒の耐久性向上について研究している。上記のように $\text{IrO}_x/\text{Sb-SnO}_2$ を用いた単セルの初期性能は高いが、数時間の作動中に電圧上昇が観察された。原因を調べた結果、 IrO_x ナノ粒子が担体から脱落していることがわかった。そこで、 $\text{IrO}_x/\text{Sb-SnO}_2$ 触媒を熱処理した。 N_2 中での熱処理により、 IrO_x が部分的に SnO_2 担体中に固溶するが、これを低温、水素中で処理すると、再び粒子が現れた。 N_2 中での熱処理温度を 350°C とし、水素中 150°C で処理することにより、 80°C 、 1.5 V で 23 A mgIr^{-1} の高い OER 活性に達することを明らかにできた。今後、この触媒を用いた単セル試験を計画している。

第 5 章では、総括と今後の展望を述べている。

論文審査結果の要旨

第 1 章は緒言であり、固体高分子形水電解 (PEMWE) の研究背景、作動原理と研究課題について述べている。大規模な余剰電力で水電解して製造した水素を貯蔵する”Power to Gas”への取組みが検討されている。水電解法の中で PEMWE は、高電流密度でも効率が高く、室温からの起動が可能である。しかし、電極触媒に Pt や IrO_2 等の貴金属や貴金属酸化物を数 mg cm^{-2} 用いているため、高いコストが欠点である。本研究では、貴金属使用量を従来の $1/10$ 以下に低減しても 90% 以上の効率を維持する新しい酸素発生 (OER) 触媒の開発を目指している。本章における課題発見と解決方法に関する論理の展開は適切であった。ただし、これまでの PEMWE 開発について、もう少し詳しく述べるように助言があった。

第 2 章では、Ir 系触媒を連珠状酸化スズ担体に高分散することを提案し、触媒合成とキャラクターゼーションを行っている。山梨大学で開発された高電位耐久性担体・連珠状 Nb-SnO_2 に、最終的にはコロイド法により約 2 nm の Ir 系ナノ粒子を高分散した OER 触媒を合成した。Ir は、金属状態と 4 価の状態 Ir(IV) が混合しており、 IrO_x として表記している。 1.5 V での OER 質量活性は従来の IrO_2+Pt 触媒の 20 倍以上高く、極めて有望であることを示した。最終試験では、XPS ピークの解釈、水電解条件で安定な価数状態は何か

という質疑応答があった。熱処理条件等の略記法、研究成果の位置づけ等について、わかりやすくまとめる必要性が助言された。

第3章では、連珠状 $M\text{-SnO}_2$ ($M=\text{Nb, Ta, Sb}$) に IrO_x を高分散した触媒を合成し、0.1 M HClO_4 電解液中と PEMWE 単セルでの性能を測定し、高性能化のための指針を明らかにしている。0.1 M HClO_4 電解液中、 80°C 、1.5 V における OER 質量活性は 10 A mgIr^{-1} を超えており、従来の IrO_2+Pt 触媒の 27~36 倍高かった。ナノ粒子化による表面積の増加に加えて SnO_2 担体との相互作用によって活性が向上したことを考察している。単セル試験では、 $\text{IrO}_x/\text{Nb-SnO}_2 < \text{IrO}_x/\text{Ta-SnO}_2 < \text{IrO}_x/\text{Sb-SnO}_2$ の順に性能が向上し、 $\text{IrO}_x/\text{Sb-SnO}_2$ を用いた単セルで 80°C 、 1 A cm^{-2} 、1.61 V の電解が実現できた。このような性能向上を以下のように考察している。CFE での作用極上の触媒層の厚さは約 2 原子層程度であったが、単セルの触媒層は約 $10 \mu\text{m}$ であり、触媒の伝導率が高いほど、触媒全体が有効に機能したと考えられた。このような知見は本研究で初めて見出されたもので、今後の高性能化の重要な指針である。最終試験では、どのような相互作用により活性向上しているのか議論され、追加の考察について助言された。

第4章では、 $\text{IrO}_x/\text{Sb-SnO}_2$ 触媒の耐久性向上に関する研究を行っている。 $\text{IrO}_x/\text{Sb-SnO}_2$ を用いた単セルの初期性能は高いが、数時間の作動中に電圧の上昇が観察された。原因を調べた結果、 IrO_x ナノ粒子が担体から脱落していることがわかった。そこで、 $\text{IrO}_x/\text{Sb-SnO}_2$ 触媒を熱処理して安定化する方法を見出している。今後、この触媒を用いた単セル試験を計画している。最終審査では、耐久性向上の重要性が議論された。

第5章は、総括と今後の展望を述べている。公聴会および最終審査の議論をもとに改訂される予定である。

これらにより、専門学力と問題発見・解決能力を確認した。

上記の審査の結果、大野秀明氏は、博士の学位取得にふさわしい基礎および専門知識と問題発見・解決能力を有していると判断できた。

以上の結果を総合的に判断し、審査員全員の合意のもとで合格と判定した。