

## 研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
豊田工業大学 大学院工学研究科	准教授	原 正則

## 研究テーマ

固体高分子形水電解セルを用いたIrO<sub>2</sub>担持ナノ炭素触媒の特性評価

## 研究報告

## 1. 研究の背景と目的

現在、環境・エネルギー問題の解決策として、CO<sub>2</sub>を排出しない脱炭素社会への転換が求められており、太陽光や風力などに由来する再生可能エネルギーを有効に活用した高効率・低環境負荷の発電システムの開発が必要とされている。再生可能エネルギーを用いた発電では、電力の供給が天候や気候に左右されるため、その有効利用のためには、余剰電力を貯蔵し、必要な時に供給するエネルギー貯蔵・供給システムと組み合わせて使用することが必須となる。現在、大規模な余剰電力の貯蔵方法の候補の一つとして、水電解槽を用いて水素を製造・貯蔵し、水素を燃料に用いる燃料電池での発電などにより電力供給を行う水素循環型のエネルギー貯蔵・供給システムの研究が進められている。

再生可能エネルギーの余剰電力の有効活用を目的とした水電解による水素製造において、図1に示すPEWEは装置の小型化、反応の高電流密度化、入力電力変動に対する速い応答性といった観点から研究開発が進められている。しかし、実用化のためには電解効率の向上（現在のエネルギー効率：約70%）とコスト低減が求められている。特に、過電圧が大きく高電位にさらされるアノード触媒には、現在、IrO<sub>2</sub>粉末（粒径：10～100 nm）などのバルクIrO<sub>2</sub>電極が用いられているが、触媒の粒子サイズが大きく、比表面積が小さいために質量活性が小さいという課題がある。そのため、貴金属触媒であるIrO<sub>2</sub>の使用量の低減（目標：0.5 mg cm<sup>-2</sup>以下）やPEWEの高性能化のために触媒性能の向上が必要とされている。

これまで、我々の研究グループでは、水電解反応のアノード触媒として、触媒の担体にナノ炭素材料を用いたIrO<sub>2</sub>担持ナノ炭素触媒（図2）の開発を進めてきており、IrO<sub>2</sub>ナノ粒子に対して高導電性ナノカーボン（グラフェン類およびカーボンナノチューブ）を担体として適用することにより、触媒の比表面積を大きく向上させ、酸性水溶液中におけるモデル系での評価においては市販触媒10倍以上の高活性化を実現している。しかし、ナノカーボンを担体に用いるため、触媒の耐久性については未だ十分とは言えない。また、実際のPEWE用アノード触媒としての性能評価には、実際のセルを用いた実作動条件での特性評価や作製・作動条件の最適化が必要となる。本研究課題では、(1)より高い耐久性を有する異種元素(N, B)ドーパドグラフェンを担体を用いた新規触媒の開発、および(2)本研究室の新規触媒をアノード触媒として適用したPEWEの特性評価の2つの研究を実施した。PEWEの特性評価のため、新規に給水・排気システムを構築し、既存の電気化学測定装置を組み合わせたシステムを構築した。

## 2. 研究成果および考察

本研究は、ナノ炭素材料を担体を用いた高活性なIrO<sub>2</sub>ナノ粒子の新規触媒をアノードに用いたPEWEの開発を目指した研究である。本研究プログラムでは、異種元素修飾グラフェンを担体を用いた新規触媒の合成とモデル反応系（酸性溶液中）での評価、および新規触媒を用いたPEWEでの特性評価によ

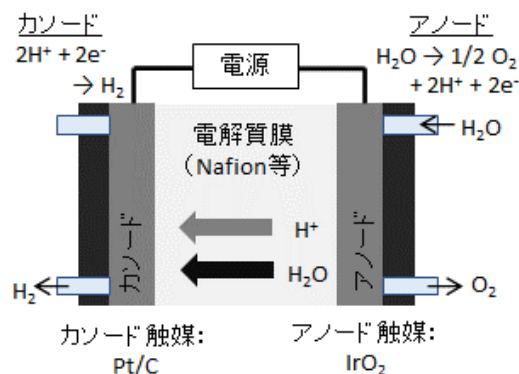


図1 水電解セル(PEWE)の模式図

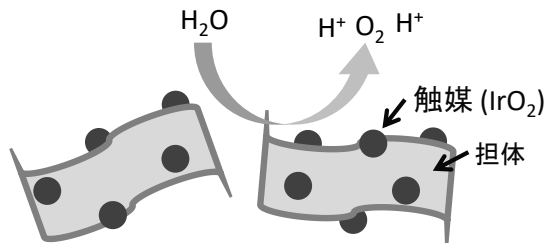


図2 電極触媒上での反応の模式図

る実作動条件での触媒の水電解性能の計測の2つの研究を行った。以下に、(1) 新規IrO<sub>2</sub>担持ヘテロアトム(N, B)ドーピンググラフェン担体担持IrO<sub>2</sub>触媒の開発、および(2) 新規なIrO<sub>2</sub>担持ナノ炭素触媒を電極触媒に用いたPEWEのセル作製とPEWE中での水電解特性評価の研究成果を示す。

### (1) 新規IrO<sub>2</sub>担持ヘテロアトム(N, B)ドーピンググラフェン担体担持IrO<sub>2</sub>触媒の開発

図3に、本研究で当たらに合成したN, Bドーピンググラフェン担体担持IrO<sub>2</sub>触媒の透過電子顕微鏡(TEM)像、IrO<sub>2</sub>触媒の粒子サイズ分散、合成した触媒のモデルを示す。

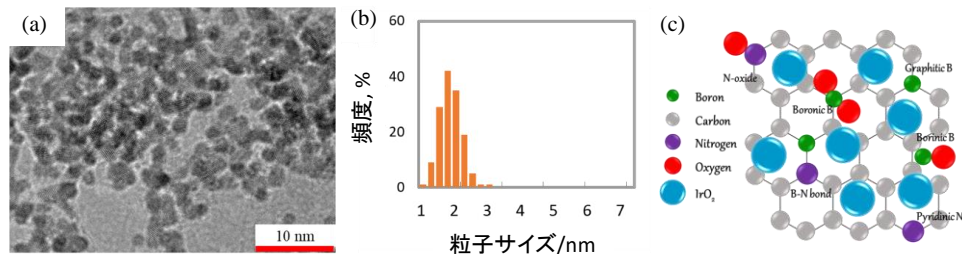


図3 (a) IrO<sub>2</sub>-BN-rGOのTEM像、(b) IrO<sub>2</sub>粒子サイズ分布、および(c) IrO<sub>2</sub>-BN-rGOのモデル

本研究グループがこれまでに開発を行ってきた修飾グラフェンを担体に用いたIrO<sub>2</sub>ナノ粒子触媒(IrO<sub>2</sub>担持還元型酸化グラフェン, IrO<sub>2</sub>-rGOやIrO<sub>2</sub>担持ホウ素ドーピング還元型酸化グラフェン, IrO<sub>2</sub>-B-rGO)では、触媒の活性は高いものの、長期の耐久試験においてはIrO<sub>2</sub>ナノ粒子の凝集や脱落が起こり、酸素還元反応(OER)活性が低下してしまうことが課題となっていた。そこで本研究では、より安定性の高い担体として、窒素とホウ素(B, N)を共ドーピングしたグラフェン担体(BN-rGO)の合成を行い、その担体上にIrO<sub>2</sub>ナノ粒子触媒を担持した触媒(IrO<sub>2</sub>-BN-rGO)の合成を行った。

合成したIrO<sub>2</sub>-BN-rGO触媒を用い、1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中におけるOER測定を行って得られたI-V曲線を図4に示す。IrO<sub>2</sub>-BN-rGO触媒は、市販のIrO<sub>2</sub>粉末触媒やIrO<sub>2</sub>-rGO触媒より高い活性を有しており、OERの開始電位の過電圧ではIrO<sub>2</sub>-B-rGO触媒より活性が低いものの、高電位における反応電流値はほぼ同程度であった。一方、図5に示す電位掃引サイクル(1.2~1.65 V)による触媒の耐久劣化試験でのIrO<sub>2</sub>-BN-rGO触媒の耐久性評価では、12,000サイクル以上の長期のサイクル試験においてもOERの反応過電圧が変化せず、測定した耐久試験の範囲においてはIrO<sub>2</sub>-BN-rGO触媒の劣化が起きないことが分かった。IrO<sub>2</sub>-B-rGO触媒では耐久試験において1000サイクルを超えるとOER活性の低下がみられたのに対し、本研究プロジェクトで開発したIrO<sub>2</sub>-BN-rGO触媒は、高いOER活性を維持しつつ触媒の耐久性を10倍以上向上することに成功した。

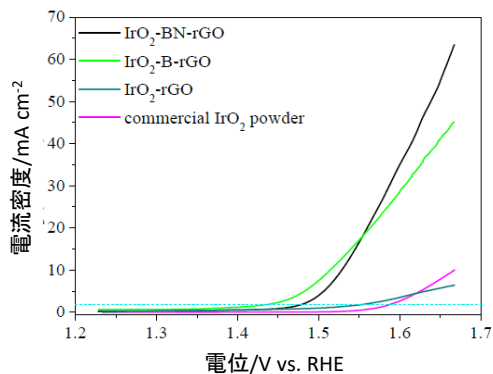


図4 IrO<sub>2</sub>-BN-rGO、IrO<sub>2</sub>-B-rGO、IrO<sub>2</sub>-rGO、およびIrO<sub>2</sub>粉末触媒上での酸素発生反応(OER)のI-V曲線

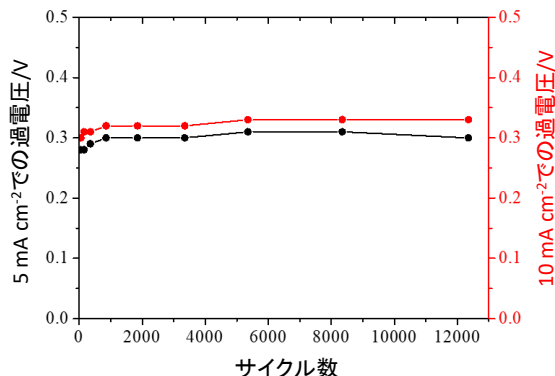


図5 IrO<sub>2</sub>-BN-rGOでの酸素発生反応(OER)の過電圧のサイクル特性

今回作製したIrO<sub>2</sub>-BN-rGO触媒は高活性と高耐久性を両立した触媒であるが、一方で、一回の合成反応では少量の触媒しか作製できないという課題がある。このため、PEWEでの評価に必要な触媒量の作製には2か月程度の期間が必要となり、あまり現実的ではない。今後は、触媒の合成手法を改善し、大量の触媒を一度に合成可能な方法を開発する必要がある。

### (2) 新規なIrO<sub>2</sub>担持ナノ炭素触媒を電極触媒に用いたPEWEのセル作製とPEWE中での水電解特性評価

本研究グループで開発した修飾グラフェンに担持したIrO<sub>2</sub>触媒のPEWE実セルにおける特性評価のため、図6のモデルに示すPEWE特性評価システムを構築し、図7に示すアノードにIrO<sub>2</sub>触媒、カソードにPt/C触媒(Pt: 10 wt.%)を担持したガス拡散電極(GDE)を用いて作製した膜電極接合体(MEA)を用い、水電解特性の評価を行った。構築した評価システムの写真を図8に示す。

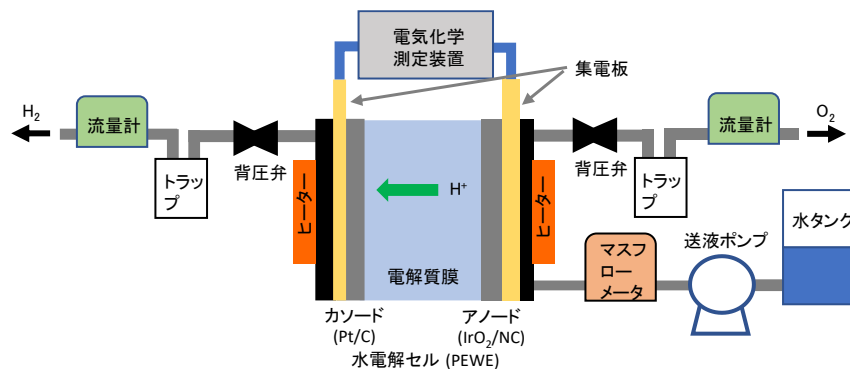


図6 水電解セル(PEWE)の性能評価システム

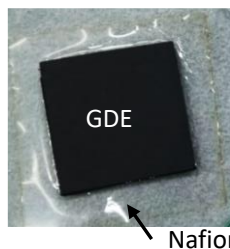


図7 水電解セル(PEWE)の膜電極接合体(MEA)の写真

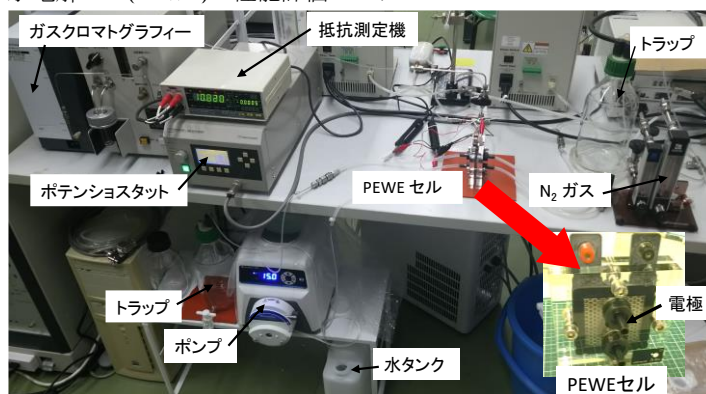


図8 水電解セル(PEWE)の性能評価システム写真

図9に構築した特性評価システムを用いて得られたPEWEの水電解特性を示す。アノードの電極材にはIrO<sub>2</sub>の無いカーボンのみ(点線)、市販のIrO<sub>2</sub>粉末(赤線)、IrO<sub>2</sub>-rGO触媒(黒線)、およびIrO<sub>2</sub>-B-rGO触媒(青線)を用いた。市販のIrO<sub>2</sub>粉末触媒のIrO<sub>2</sub>担持量は2.0 mg/cm<sup>2</sup>であるのに対し、IrO<sub>2</sub>-rGO触媒ではIrO<sub>2</sub>担持量は0.5 mg/cm<sup>2</sup>で同程度以上の活性を示し、触媒量を1/4に低減できることが分かった。さらにIrO<sub>2</sub>-B-rGO触媒ではIrO<sub>2</sub>担持量0.4 mg/cm<sup>2</sup>でIrO<sub>2</sub>-rGO触媒の3倍程度の水電解電流値を示し、高いOER活性を有することが示された。しかし、今回作製したPEWEでは室温・常圧での動作という点を考慮しても未だに水電解槽の作動性能が低く、今後は触媒の開発のみならず、MEAの作製手法やPEWEセルの構築方法などについても更なる改善が必要であることが分かった。

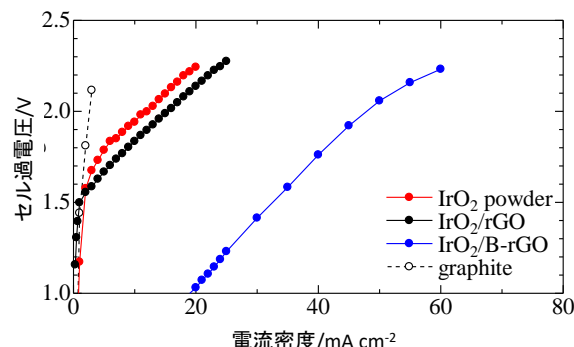


図9 水電解セル(PEWE)を用いた触媒の特性評価  
温度：室温、水供給量：2 ml / min

### 3. 将来展望

本研究では、PEWEの性能向上を目指し、新奇な異種元素修飾グラフェンを担体に用いたIrO<sub>2</sub>触媒の開発とPEWEを用いた新規アノード触媒の特性評価を行った。高OER活性と高耐久性を有する触媒の開発に成功し、PEWEの評価ではIrO<sub>2</sub>担持修飾グラフェン触媒を用いて構成したGDEが高い特性を持つことを実証した。本研究で得られた新規触媒の合成および特性評価の知見は、今後の触媒開発の進展と高活性なアノード触媒を用いた水素製造技術の発展に大きく寄与すると期待される。

### 4. 研究発表

#### 論文発表

1. P. Joshi, H.-H. Huang, M. Hara, M. Yoshimura, 'Contribution of BN-co-doped Reduced Graphene Oxide as a Catalyst Support on Activity of Iridium Oxide for Oxygen Evolution Reaction.' *J. Mater. Chem. A*, **9**, 9066-9080 (2021). DOI: 10.1039/d1ta00158b

#### 学会発表

1. 原正則, Perna Joshi, Rohit Yadav, 吉村雅満, 「修飾グラフェンを担体に用いた IrRuO<sub>x</sub> 合金ナノ粒子水電解アノード触媒の開発」電気化学会 第88回大会 (オンライン) 1N11, 2021, (3/22).