

# 機能性ナノ材料の基礎物性と構造の TEM 観察

[研究代表者] 糸井弘行 (工学部応用化学科)

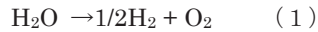
[共同研究者] 紅谷篤史、東 相吾、立川 卓 (㈱豊田中央研究所)

## 研究成果の概要

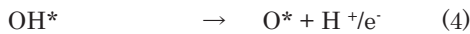
水素のエネルギー材料としての利用が始まる中、化石燃料を利用しない、低コストかつ大規模水素生産システムが求められている。高分子膜型電解システム（以後、PEMEC と記す。\*PEMEC:Proton Exchange Membrane Electrolysis Cells)は水を電気分解するシステムの一つであり、実用化実績のあるアルカリ電解システムの多くの弱点を原理上克服できる可能性があるだけでなく、高圧の水素（約7MPa程度以下）を直接取り出すことができるなどの特徴がある

ことから、水素製造の有力な候補の一つとされている。

いずれのシステムも水を電気化学的に分解することで（式1）水素と酸素を得るが、



その分解に要する電圧は、熱力学的に見積られる室温での理論分解電圧、1.23 V に対して大きな値となる。そこで通常、触媒材料を電極上に塗布して利用することで、過電圧を下げる試みがなされるが、PEMEC ではこのコア材料であるプロトン伝導性高分子膜の PEM が、スルホン酸基を表面に有しているため、これまで触媒材料としてアルカリ電解システムで利用可能であった高効率低コストなニッケル、コバルト、鉄などの遷移金属の触媒としての利用を制限してきた。結果として、酸に耐えうる貴金属、例えば白金が水素生成反応（HER:Hydrogen Evolution Reaction 式2）を進めるための電極上に、酸化イリジウム（IrO<sub>2</sub>）が、全体反応の律速となっている酸素発生反応（OER:Oxygen Evolution Reaction 式3-6 は提案されている、酸性溶液中の4電子反応）のための電極の表面に塗工され、触媒として用いられている。なお、HER 過電圧（可逆水素電極:Rreversible Hydrogen Electrode (RHE) の電位からのずれ）は触媒として白金を用いることで、例えば 10 mAcm<sup>-2</sup> に到達するに必要な過電圧は数 10 mV のレベルに既に到達しているが、OER 過電圧 (RHE から 1.23 V の電位を 0 V としたそこからの電位のずれ) は HER 過電圧と比較して 300 ~500 mV 以上と一桁高い。



(アスタリスクは反応活性点を示し、例えば OH\* は反応活性点に吸着した OH を表現している)。

本共同研究では OER 触媒として重要な IrO<sub>2</sub>、及びその他の元素種で作製したナノ材料について透過電子顕微鏡観察を行った。ナノ粒子の TEM 観察が可能である事が実証できた。

**研究分野:** エネルギー貯蔵・変換材料、キャパシタ、水素貯蔵

**キーワード:** ナノ材料、触媒、透過電子顕微鏡

## 1. 研究開始当初の背景

水素のエネルギー材料としての利用が始まる中、化石燃

料を利用しない低コストかつ大規模水素生産システムが求められている。高分子膜型電解システム(PEMEC)は水を電気分解するシステムの一つであり、実用化実績のあるアルカリ電解システムの多くの弱点を原理上克服できる可能性があるだけでなく、高圧の水素を直接取り出すことができることから、水素製造法の有力な候補の一つとされている。水の電気分解に要する電圧を下げるため触媒材料を塗布した電極が用いられるが、PEMECのコア材料であるプロトン伝導性高分子膜はスルホン酸基を表面に有しているため、触媒材料としては酸に耐えうる貴金属が使われる。特に、水の電気分解における律速反応である酸素発生反応(OER)のための触媒材料としては、希少資源である酸化イリジウム( $\text{IrO}_2$ )が用いられており、ナノ粒子化により材料の有効利用率を増やす事が広く検討されている。しかし、従来の液相法によるナノ材料合成では、ナノ粒子からなる触媒層の作製プロセスや製造時の安全性、環境への影響など実用化へのハードルは高い。

これらの課題解決を目的とし、豊田中研東研究グループにおいて、ナノ粒子が原子レベルで連結した自立したナノ粒子連結体の作製を検討し高い性能と安全性を実証してきた。さらなる性能向上を目指し、本共同研究では酸化イリジウムだけでなく、多様な材料について、原子レベルで観察し、将来のさらなる性能向上に必要な基礎科学的な知見の獲得を目指した。

## 2. 研究の目的

ナノ粒子連結体の構造を観察するため、条件を変えて作製したナノ粒子連結体の透過電子顕微鏡(TEM)観察、及び物性測定を行う。また、水電解触媒性能を明らかにするためにモデル触媒を作製し詳細を明らかにする

## 3. 研究の方法

豊田中研東研究グループで研究しているナノ粒子連結体について構造のTEM観察と物性調査を実施する。ナノ材料を豊田中研東研究グループで主に作製し、TEMを利用した材料の観察と解析を愛知工大糸井研究室で協力して行う。材料作製やTEM観察に必要な前処理などについては糸井研究室実験室においても安全管理の元、必要に応じて実施した。

## 4. 研究成果

条件を変えて作製したナノ材料のTEM観察、及び物性測定を行い、条件を変えて作製した酸化イリジウムナノ粒子連結体だけでなく、その他の材料からなるナノ粒子連結体についてもTEM観察が可能である事を実証できた。また、愛知工大糸井研究室のナノ粒子を作製する技術を活かし、水電解触媒性能を比較するための標準試料の作製に成功した。

## 5. 本研究に関する発表

なし