文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ 令和 5 年度秀でた利用成果

酸化イリジウムナノ粒子連結布の構造と触媒活性の起源

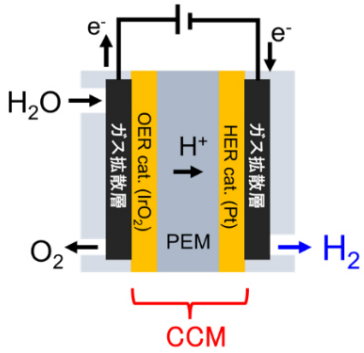
豊田中央研究所　東 相吾，後藤 康友，前川 佳史
名古屋工業大学　浅香 透

左から，東 相吾，後藤 康友，前川 佳史，浅香 透

1．はじめに

カーボンニュートラル（実質的 CO_2 排出量ゼロ）の実現に向けて，世界で様々な取り組みが行われている中，次世代エネルギーとして，水素が重要視されている．中でも，太陽光発電等で得られる再生可能エネルギーを使用し，水を電気分解して得られるグリーン水素は注目されており，安く大量の水素を製造することが強く望まれている．固体高分子形水電解（PEMWE）は，グリーン水素製造の有望な技術の一つであり，**図 1** に示すように，プロトン輸送膜（PEM）の両面に酸素生成（OER）触媒（アノード極側）と水素生成（HER）触媒（カソード極側）を配置した触媒コート膜（CCM）で構成されている．PEMWE の効率は，CCM の性能に大きく依存し，優れた OER 触媒と HER 触媒として，それぞれ酸化イリジウム（IrO_2）や白金（Pt）のナノ粒子といった高価な金属を原料とする材料が使用されている．通常，ナノ粒子触媒は，接着剤（バインダー），かつプロトン伝導パスとしてもはたらくアイオノマーと呼ばれる高分子と混練し触媒インクにして，プロトン輸送膜上にコートされる．ただし，最小限の触媒量でむらなく均一な触媒層を形成し，かつその触媒性能を維持するのが困難であるため，必要量以上の触媒が使用され，コスト高となる課題がある．特に近年のイリジウム（Ir）の価格高騰は大きな課題であり，Ir 使用量の削減が強く望まれている．

できるだけ少ない量で，むらなく均一に PEM 上にコート（貼り付け）できる触媒として，我々は，超軽量で導電性のある IrO_2 ナノ粒子連結不織布（IrO_2-NUNO）を開発した（**図 2**，[1][2]）．IrO_2-NUNO の作製や触媒性能等の詳細については後述するが，我々の開発したナノ粒子連結不織布（NUNO: Nano particles United Non-woven-Object）は，電界紡糸とプラズマ蒸着の組み合わせにより作製され，少量でも自立構造を保持できることから，PEM に直接貼り付けることができる．また，粒子同士が互いに連結しているため，その導電性は保持され，僅かな触媒量にて低抵抗率の高性能 CCM の作製が期待でき



アノード極（OER cat.）：$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

カソード極（HER cat.）：$4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2$

図 1　固体高分子形水電解（PEMWE）の模式図．アノード極とで水から酸素とプロトンが生成し，カソード極で水素が生成する．

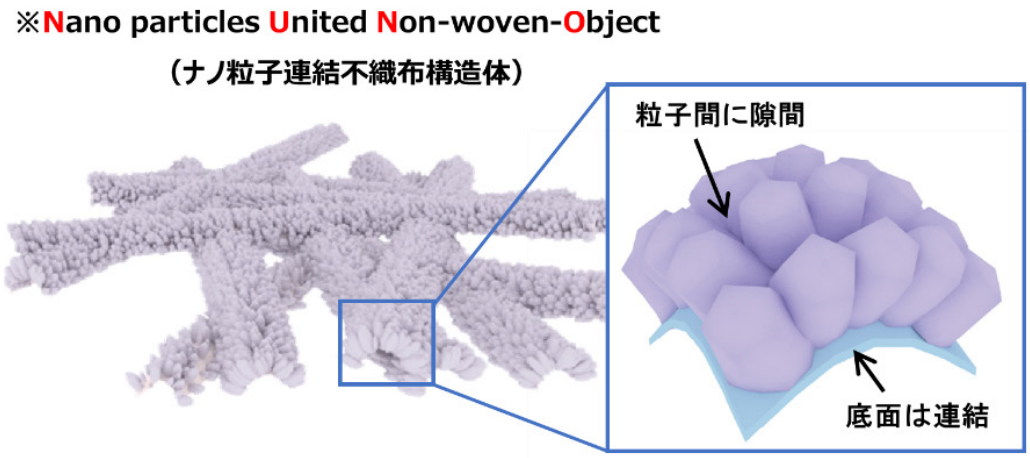


図 2　ナノ粒子連結不織布構造体（NUNO: Nano particles United Non-woven-Object）の模式図.
ナノ粒子からなる繊維によりシートを形成している．粒子間には隙間があり，底面で互いに連結している.

る．実際に，この IrO_2-NUNO の触媒性能を評価したところ，通常の粉末触媒に比べて酸素生成の触媒活性が高く，かつ安定に駆動することがわかった [1][2]．比表面積が大きく，かつアイオノマーを使用しないなどの効果により，触媒の表面（活性点）露出が多いことが本性能に寄与していると考えられたが，活性点露出増の効果以上に高い触媒活性を示した．この IrO_2-NUNO の高い触媒活性の起源を突き止め，反応メカニズムを明らかにすることは，高活性や高耐久性などの優れた触媒の設計・開発において極めて重要である．

透過型電子顕微鏡（TEM）は，触媒の表面状態を高分解能で直接観察し，構造解析できることから，触媒反応メカニズムを分子レベルで理解するために重要な役割を担っている．日本電子製　原子分解能分析電子顕微鏡 JEM-ARM200F は，収差補正器を用いて 0.1nm 以下の電子線プローブを作ることができ，原子分解能での走査透過電子顕微鏡（STEM）像を得ることができる．IrO_2-NUNO を用いた水の酸化は表面反応であり，反応物分子（H_2O）が触媒表面の原子（Ir，O）と相互作用し，必要な過程を経て生成物（O_2）に変換される．そのため，IrO_2-NUNO の表面構造を，原子レベルで解析することにより，従来のナノ粒子触媒に対して高い活性を示した原因，つまり本 IrO_2-NUNO の高い触媒活性の起源を明らかにできると期待される．そこで，今回，我々は，名古屋工業大学マテリアル先端リサーチインフラ事業（旧ナノテクノロジープラットフォーム事業）を介して，名古屋工業大学 浅香 透准教授のご協力のもと，本事業の先端設備の一つである JEM-ARM200F を用いて，IrO_2-NUNO の構造を詳細に調べた．原子レベルでの構造解析により，通常の IrO_2 ナノ粒子とは異なる IrO2-NUNO の特異な構造を特定し，それが高い触媒活性の起源になっていることを明らかにすることができた [1][2]．本稿では，この IrO_2-NUNO の作製とその優れた触媒性能を，本事業の成果として得た構造解析の結果と併せて紹介する．

2．ナノ粒子連結不織布（NUNO）作製

NUNO は，ナノサイズの金属，または金属酸化物の粒子で形成されるナノ繊維が折り重なってできたシート状の材料であり，電界紡糸とプラズマ蒸着の 2 つの単純なプロセスの組み合わせにより作製される（**図 3a**）．目的に応じた金属や金属酸化物を原料（ターゲット）とし，所定の条件にてプラズマ蒸着することで，様々な組成の NUNO を作製できる [1][2][3]．本研究の IrO_2-NUNO では，水溶性高分子であるポリビニルピロリドン（PVP）のメタノール溶液をチタン金属基板上に電界紡糸して，PVP 不織布を作製した後，その不織布上に Ir を酸素存在下でプラズマ蒸着し，IrO_2/PVP 複合体不織布とした．そして，金属基板から剥がした IrO_2/PVP 複合体不織布から PVP を水洗除去することで，IrO_2-NUNO を得た．**図 3a** に示すように，得られた IrO_2-NUNO は，円筒状の PVP 繊維の上に IrO_2 粒子を蒸着して作製されるため，粒子が隙間をあけて繋がった半円筒状の形をしており，内径約 270nm，外径 400 ～ 500nm であった（**図 3b-d**）．NUNO の内径と厚みは，電界紡糸で作製される PVP 繊維の外径と，プラズマ蒸着される Ir 量により，それぞれ制御可能である．繊維を形成している IrO_2 粒子のサイズは 1 ～ 3nm で，粒子間の隙間により，表面が多く露出していた．この隙間の形成に重要なのは，鋳型となる PVP 繊維のナノ曲面である．ガラスなどの平坦な面の上では原料が密に積み重なり平坦膜となるが，適切な大きさのナノ曲面に原料を積み重ねることで，粒子間に徐々に距離が生じ，隙間ができる．また，ナノ粒子同士が底面で結合したナノ繊維で形成された NUNO は，物理的にも比較的安定であり，水中で撹拌してもバラバラにならずその形状を保持できる．そのため，凹凸のあるような曲面にも転写して使用することも可能である．ちなみに，水洗による PVP 除去は，CCM 作製，あるいは PMWE に組み付けた後に実施でき

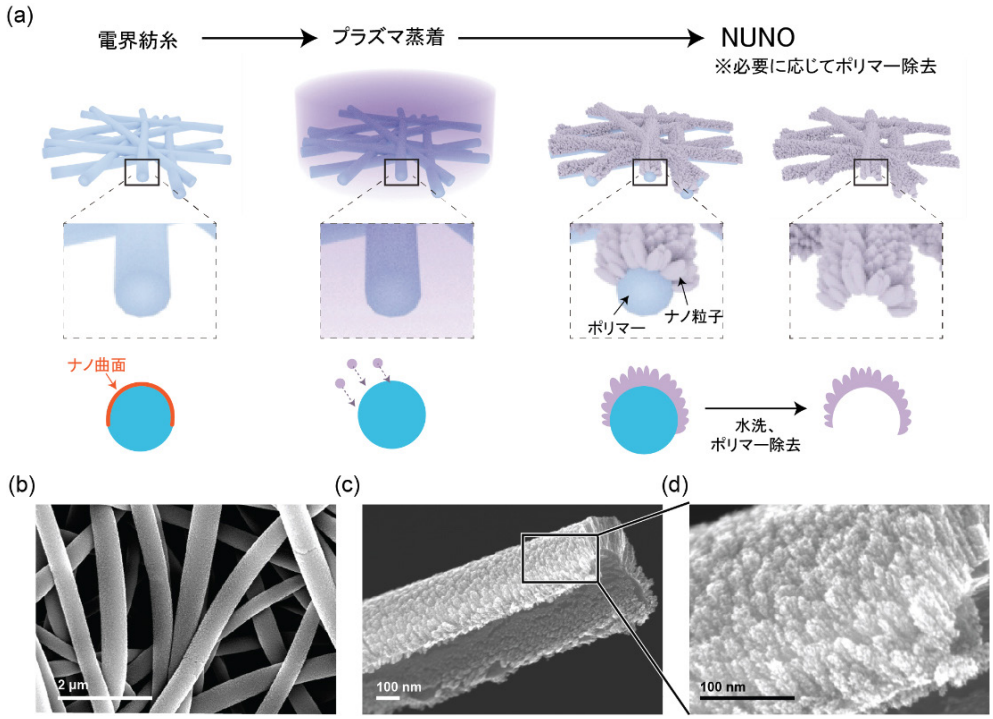


図 3　NUNO の作製工程（電界紡糸 → プラズマ蒸着 → ポリマー除去）のイメージ（a）．IrO_2-NUNO の SEM 写真（b-d）．連結したナノ粒子が繊維を形成しており，繊維の断面は扇形状となっている．（参考文献 [1] から転載）．

るため，試料作製から PMWE の組み付けまでのすべての工程を，溶媒を使用せず乾燥条件にて実施できる．

3．電極触媒評価 [1]

IrO_2-NUNO を転写した Ti 基板を作用電極とし，Pt コイルをカウンター電極，水素電極を参照電極として，IrO_2-NUNO の電気化学評価および触媒評価を実施した（**図 4a**）．電極に所定の電流を流すと，IrO_2-NUNO 表面から酸素発生が確認された．また，重量当たりの電気二重層キャパシター（EDLC）値は 170 ～ 230 F g_{Ir}^{-1} であり，これまでに報告されている湿式法にて作製された IrO_2 ナノ粒子（インク触媒）の系（50 ～ 180 F g_{Ir}^{-1}, [4][5][6][7][8][9][10][11]）よりも高い値を示し，市販の Ir 箔に対しても 10 倍以上高い面積当たりの EDLC 値であった．実際に，1.48V（vs. RHE）で印加した時の触媒活性も，いずれの質量担持量においても，インク触媒よりも高い質量活性を示した（**図 4b**）．IrO_2-NUNO の比表面積が従来のナノ粒子よりも 1.6 倍以上高いことやアイオノマー等の不使用による表面露出増の影響により，この高い活性を得ることができたと考えられた．一方，触媒活性点が単位時間あたりにどれだけ機能するかを示す触媒回転頻度（TOF）を求めると，IrO_2-NUNO は，内径 271nm，担持量 100 mg_{Ir} cm^{-2} において最も高い質量活性を示し，その TOF 値は 0.159 s^{-1} であった（**図 4c**）．これは，従来の IrO_2 ナノ粒子触媒の TOF 値（0.005 ～ 0.066 s^{-1}, [4][5][6][7][8][9][10][11]）と比べて，前例のない高い値であり，表面積や表面露出などの予期した効果以外の要因，高い触媒活性の起源が別にあることが示唆された．そこで，IrO_2-NUNO の表面構造を，ARIM 設備の原子分解能分析電子顕微鏡 JEM-ARM200F（日本電子製）で観察し，その原子配列を詳細に解析した．**図 5a-c** に IrO_2-NUNO の高角度散乱暗視野（HAADF）-STEM 像を示す．IrO_2-NUNO, はルチル結晶であり，その表面に幅の短い微細なステップとテラスが多く見られ，それらは (100) 面，(231) 面，(121) 面，(301) 面であった．表面エネルギーが最小となる Wulff 構造で決定される IrO_2 の形状（平衡状態）では，これらの結晶面は現れず，最も安定な終端である (110) 面が露出する（**図 5d**）．IrO_2-NUNO における結晶表面の出現頻度を統計的に分析した結果，IrO_2 粒子ではほとんど現れない結晶面が多数露出しており，Wulff 構造とは全くことなることがわかった（**図 5e**）．この露出結晶面分布の結果をもとに，IrO_2-NUNO の結晶構造を構築すると，IrO_2-NUNO は**図 5f** に示すような縦長の構造となり，SEM や TEM で見られた粒子形状にも一致した．また，OH 基が形成されやすい低配位 Ir 原子が表面に多く存在していることも原子像観察から推定され，X 線光電子分光法（XPS）やオペランド X 線吸収分光法（XAS）にて Ir の状態を解析した結果，実際に IrO_2-NUNO には OH 基が多いことを確認できた．水との相互作用の強い OH 基が IrO_2-NUNO 表面に多数形成されることで，高い触媒性能を実現できたと考えられ，低配位 Ir 原子が表面に多く露出したこの NUNO の特異な結晶構造が，高い触媒活性の起源であることを特定できた．

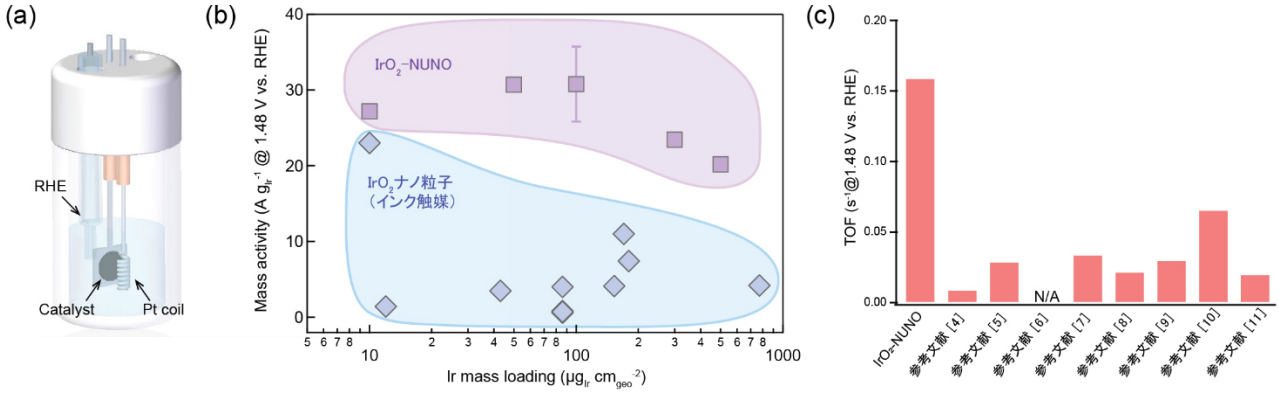


図 4　電気化学評価に用いた 3 極セルの模式図（a）．種々の担持量における IrO_2-NUNO と IrO_2 ナノ粒子（インク触媒，参考文献値 [4][5][6][7][8][9][10][11]）の触媒重量活性（b）と TOF 値（c）．いずれの担持量においても IrO_2-NUNO の方が高い触媒重量活性を示し，TOF 値でも，IrO_2-NUNO が突出して高い値を示した．（参考文献 [1] から転載）．

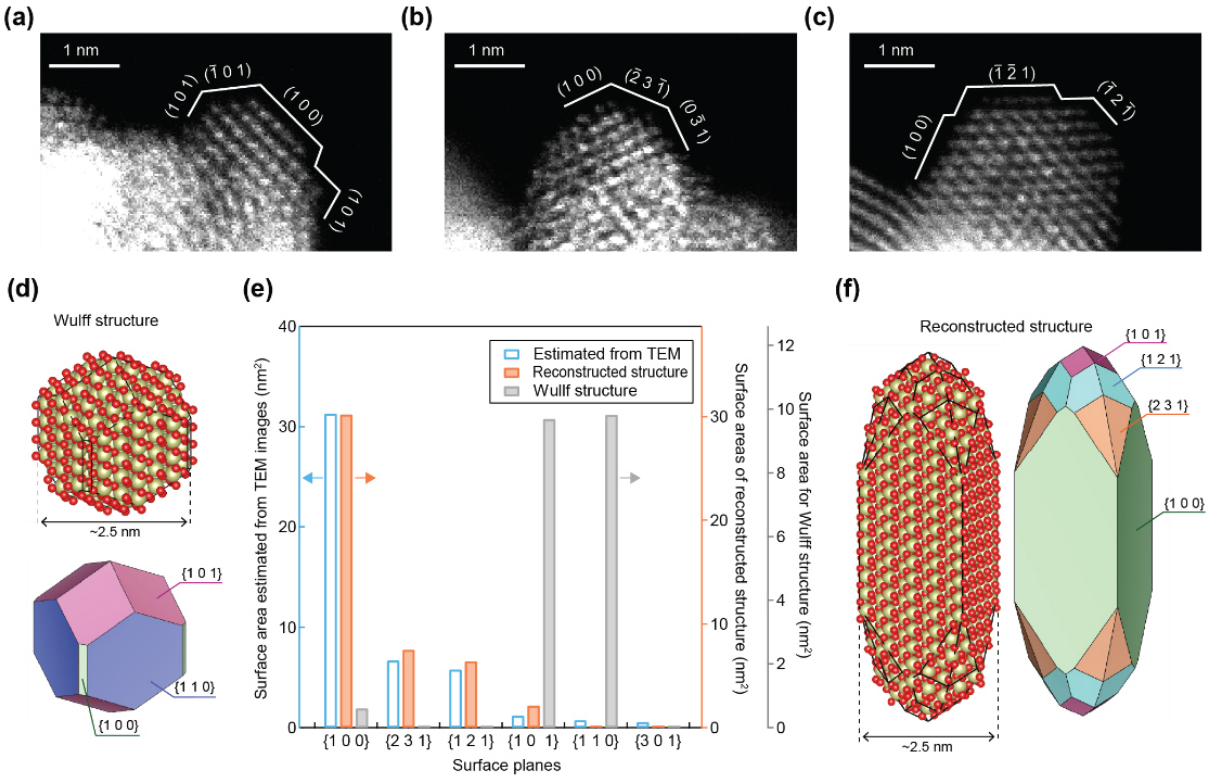


図 5　IrO_2-NUNO 表面の HAADF-STEM 像（a-c）．Wulff 構造から推定した直径 2.5nm の IrO_2 ナノ粒子の平衡形状（d）．HAADF-STEM 像から推定された露出結晶表面の表面積分布（水色の棒グラフが IrO_2-NUNO，灰色の棒グラフは（d）に示したモデルナノ粒子の表面積分布で，オレンジ色の棒グラフは（f）に示した構造モデルの表面積分布）（e）．IrO_2-NUNO の各露出結晶表面の表面積の合計を考慮して再現した IrO_2 ナノ粒子（f）．IrO_2-NUNO は通常の IrO_2 ナノ粒子とは異なる特異な構造であることがわかった．（参考文献 [2] から転載）．

4．水電解セル評価 [2]

IrO_2-NUNO（OER 触媒），ナフィオン（PEM），IrO_2-NUNO と同様にして作製した Pt-NUNO（HER 触媒）を重ね，ホットプレスして CCM とした（**図 6**a）．IrO_2-NUNO と Pt-NUNO ともに PEM 表面を均一に覆っており，触媒層の厚さはそれぞれ約 2μm であった（**図 6**b, c）．**図 6**d に，Ir 量を変えて作製した CCM による PEMWE の電流電位曲線を示す．すべての電流密度において，NUNO を用いた CCM の動作セル電圧は，ナノ粒子触媒を通常のインクプロセスを用いて触媒層とした系と比べて低く，低電圧で駆動することがわかった．チタン多孔体に Pt と Ir を電気化学的に析出させて触媒層（0.16 mg_{Ir} cm^{-2}）とした最も優れた触媒として報告された系 [12] と比べても，約 1/3 の Ir 量（0.05 mg_{Ir} cm^{-2}）にて同等の性能を示した．また，電流密度 7 A cm^{-2} における動作電圧も 2V 未満であった．我々の知る限り，本系のような少量の Ir 触媒を

用いた系では，これまでの報告の中で最も低い電圧であった．IrO_2-NUNO の高い触媒活性に加え，ナノ粒子同士が互いに連結した NUNO の特別な構造により，本性能が実現できたと考える．また，1 A cm^{-2}（水素が 9 mL min^{-1} cm^{-2} で生成）におけるセル電位は 1.6 V とほぼ一定であり，1400 時間以上駆動させても電位上昇は僅かしか見られなかった．PEMWE における電位上昇の原因として，Ir の溶解が挙げられる [13]．通常のナノ粒子触媒の系では，粒子同士が物理的に接触しているため，Ir の溶解により触媒粒子が孤立し，その接触は失われやすい（**図 7b**）．一方，IrO_2-NUNO では，HAADF-STEM 像に見られるように粒子同士が化学的にドメイン界面で接合して，その導電性が確保されている（**図 7a**）．そのため，粒子の一部が溶解し粒子が小さくなっても，その結合は保持され，1400 時間以上の長時間安定駆動を実現できたと考える（**図 7b**）．

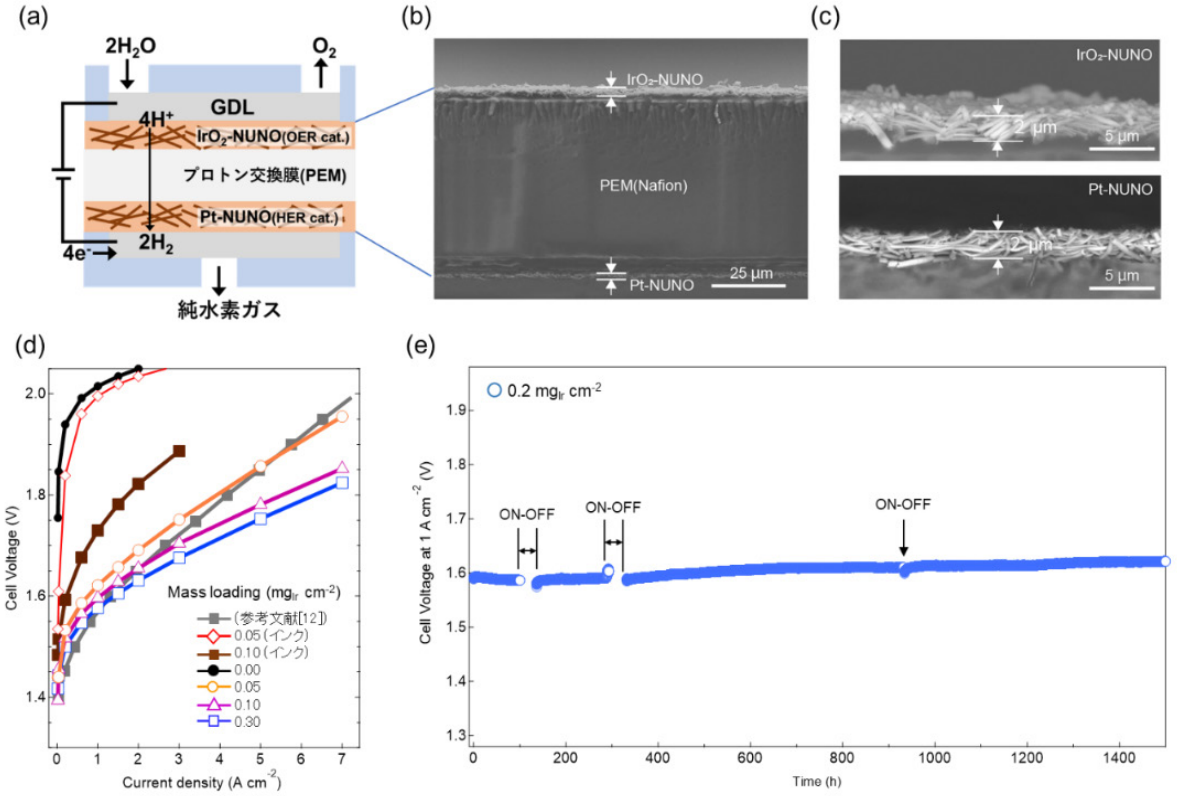


図 6　IrO_2-NUNO と Pt-NUNO を触媒層とした PEMWE のイメージ（a）と CCM の断面 SEM 写真（b, c）．種々の IrO_2 担持量の NUNO 触媒と従来のナノ粒子（インク）触媒を使用した CCM の動作電圧変化曲線の比較（d）．従来触媒（インク）よりも低電圧で駆動．1 A cm^{-2} の電流密度下での IrO_2-NUNO（0.2 mg_{Ir} cm^{-2}）の CCM での長期安定性試験（e）．1400 時間以上安定に駆動．（参考文献 [2] から転載）．

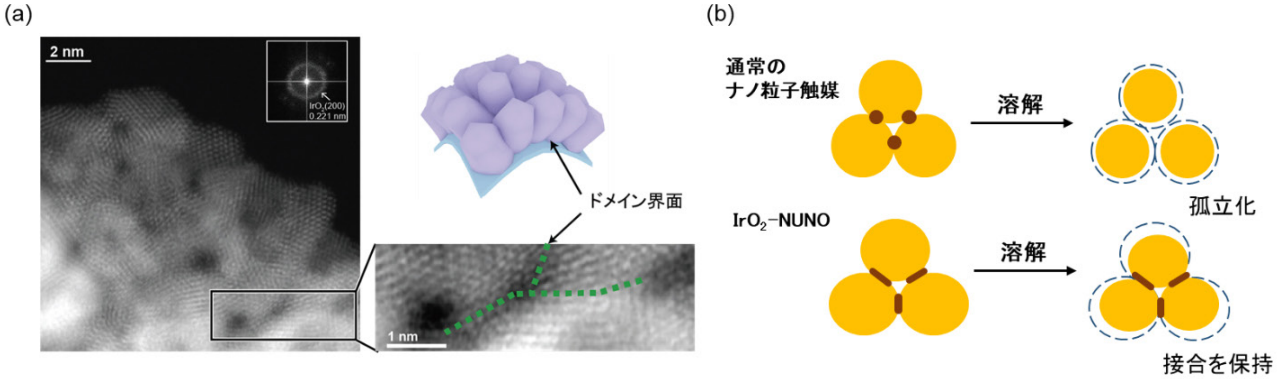


図 7　IrO_2-NUNO の HAADF-STEM 像（a）．ドメイン界面でナノ粒子同士が接合している．通常のナノ粒子触媒と IrO_2-NUNO での溶解による形状変化のイメージ（b）．通常のナノ粒子触媒では，溶解により孤立化するのに対し，IrO_2-NUNO では接合が保持される．（参考文献 [1] [2] から転載）．

5．まとめ

本稿では，新規材料であるナノ粒子連結不織布 NUNO と，その水電解触媒としての優れた性能について紹介した．電界紡糸とプラズマ蒸着の組み合わせで作製した IrO_2-NUNO は，1 ～ 3nm のナノ粒子が連結した繊維により形成されるシート状の触媒材料であり超軽量，大比表面積，導電性などの特徴を示し，PEMWE の触媒層として利用した結果，世界トップクラスの触媒性能と安定性を示した．原子分解能 TEM 等の解析手段を用いて，IrO_2-NUNO の構造を詳細に解析した結果，熱力学的に安定な IrO_2 ナノ粒子 (Wulff 構造）ではほとんど現れない結晶面が表面に多数露出した特異な構造を有していることがわかった．この特異な構造における多数の低配位 Ir 原子の露出がこの高い触媒活性の起源と特定できた．また，ナノ粒子同士がドメイン界面で化学的に連結した IrO_2-NUNO の構造が，1400 時間以上の長時間安定駆動の実現に大きく寄与していることも明らかにできた．しかしながら，CCM への高電位負荷やナフィオン表面の強酸性による IrO_2 の溶解は，未だ避けられない課題である．本課題の解決を含めて，触媒の改良や開発には，今回示したように原子レベルでの構造解析が不可欠であり，引き続き，本事業を活用し，実用化に向けての研究を促進させていきたい．

6．謝辞

本研究は，文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業（現マテリアル先端リサーチインフラ事業）課題番号：JPMXP09S21NI0018, 22NI0109（名古屋工業大学）の支援を受けて実施した．名古屋工業大学 浅香 透准教授には，TEM および STEM 観察による構造解析に加え，考察に関しての議論等の多大な協力を頂いた．ここに，深く感謝申し上げる．

参考文献

[1] S. Higashi, T. Tachikawa, K. Oh-ishi, K. Shigetoh, K. Takechi, A. Beniya “Freestanding interconnected nanocluster textiles for efficient oxygen evolution reaction”, *J. Mater. Chem. A* **8** (2020) 25061-25072.

[2] S. Higashi, A. Beniya, “Ultralight conductive IrO_2 nanostructured textile enables highly efficient hydrogen and oxygen evolution reaction: Importance of catalyst layer sheet resistance”, *Appl. Catal. B: Environ.* **321** (2023) 122030.

[3] S. Higashi, T. Matsui, A. Beniya, “Rapid Solar Heating of Antimicrobial Ag and Cu_2O Nanostructured Plasmonic Textile for Clean Water Production”, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **14** (2022) 40214-40222.

[4] F. Godínez-Salomón, L. Albiter, S. M. Alia, B. S. Pivovar, L. E. Camacho-Forero, P. B. Balbuena, R. Mendoza-Cruz, M. J. Arellano-Jimenez, C. P. Rhodes, “Self-Supported Hydrous Iridium — Nickel Oxide Two-Dimensional Nanoframes for High Activity Oxygen Evolution Electrocatalysts”, *ACS Catal.* **8** (2018) 10498-10520.

[5] H. N. Nong, T. Reier, H.-S. Oh, M. Gliech, P. Paciok, T. H. T. Vu, D. Teschner, M. Heggen, V. Petkov, R. Schlögl, T. Jones, P. Strasser, “A unique oxygen ligand environment facilitates water oxidation in hole-doped $IrNiO_x$ core–shell electrocatalysts”, *Nat Catal.* **1** (2018) 841-851.

[6] X. Liang, L. Shi, Y. Liu, H. Chen, R. Si, W. Yan, Q. Zhang, G.-D. Li, L. Yang, X. Zou, “Activating Inert, Nonprecious Perovskites with Iridium Dopants for Efficient Oxygen Evolution Reaction under Acidic Conditions”, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **58** (2019) 7631-7635.

[7] L. Yang, G. Yu, X. Ai, W. Yan, H. Duan, W. Chen, X. Li, T. Wang, C. Zhang, X. Huang, J.-S. Chen, X. Zou, “Efficient oxygen evolution electrocatalysis in acid by a perovskite with face-sharing IrO_6 octahedral dimers”, *Nat. Commun.* **9** (2018) 5236.

[8] D. F. Abbott, D. Lebedev, K. Waltar, M. Povia, M. Nachtegaal, E. Fabbri, C. Coperet, T. J. Schmidt, “Iridium Oxide for the Oxygen Evolution Reaction: Correlation between Particle Size, Morphology, and the Surface Hydroxo Layer from Operando XAS”, *Chem. Mater.* **28** (2016) 6591-6604.

[9] Y. Lee, J. Suntivich, K. J. May, E. E. Perry, Y. Shao-Horn, “Synthesis and Activities of Rutile IrO_2 and RuO_2 Nanoparticles for Oxygen Evolution in Acid and Alkaline Solutions”, *J. Phys. Chem. Lett.* **3** (2012) 399-404.

[10] J. Chen, P. Cui, G. Zhao, K. Rui, M. Lao, Y. Chen, X. Zheng, Y. Jiang, H. Pan, S. X. Dou, W. Sun, “Low-Coordinate Iridium Oxide Confined on Graphitic Carbon Nitride for Highly Efficient Oxygen Evolution”, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **58** (2019) 12540-12544.

[11] B. M. Tackett, W. Sheng, S. Kattel, S. Yao, B. Yan, K. A. Kuttiyiel, Q. Wu, J. G. Chen, “Reducing Iridium Loading in Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysts Using Core — Shell Particles with Nitride Cores”, *ACS Catal.* **8** (2018) 2615-2621.

[12] A. Lim, J. Kim, H. Jin Lee, H.-J. Kim, S. J. Yoo, J. H. Jang, H. Y. Park, Y.-E. Sung, H. S. Park, “Low-loading

IrO_2 supported on Pt for catalysis of PEM water electrolysis and regenerative fuel cells", *Appl. Catal. B: Environ.* **272** (2020) 118955.
[13] F. Fouda-Onana, M. Chandesris, V. Méedeau, S. Chelghoum, D. Thoby, N. Guillet, "Investigation on the degradation of MEAs for PEM water electrolysers part I: effects of testing conditions on MEA performances and membrane properties", *Int. J. Hydrog. Energy* **41** (2016) 16627–16636.

（豊田中央研究所　後藤 康友）

【お問い合わせ】
名古屋工業大学　マテリアル先端リサーチインフラ
E-mail hihara@nitech.ac.jp

ホームページ
https://nano.web.nitech.ac.jp/index.html