

# 多孔質酸化イリジウムの簡便作製 と酸素発生触媒への応用

秋田大学大学院理工学研究科物質科学専攻  
准教授 松本 和也

2022年11月29日

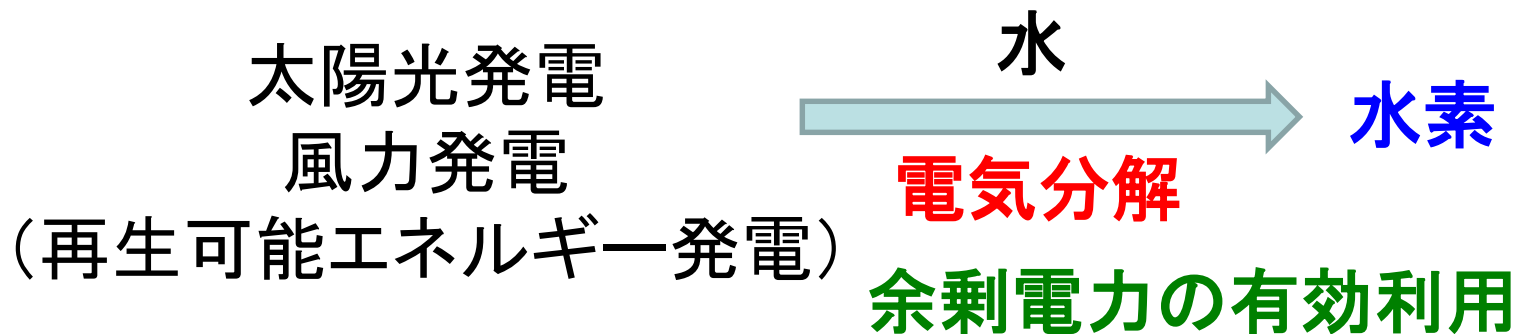
# 研究背景

持続可能社会実現のため、脱炭素技術を用いたエネルギーの安定確保が必要不可欠

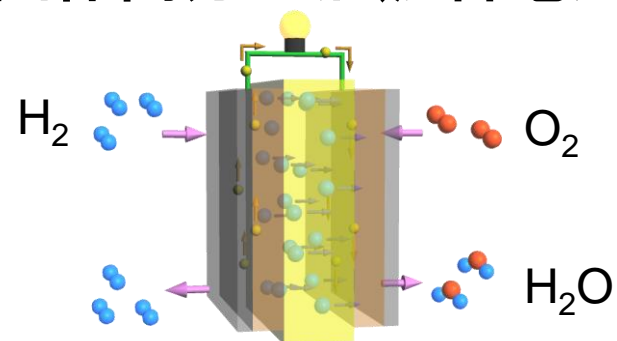
➡ **水素エネルギー**

## 水素製造

- 水蒸気改質
- 製鉄やソーダ工業における副産物
- **水の電気分解**



## 固体高分子形燃料電池

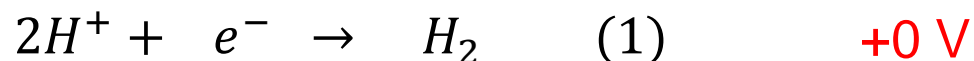


燃料電池自動車等への利用

# 研究背景

## 水の電気分解

### 酸化還元電位



酸性条件下における  
水の電気分解反応

## 水素発生反応 (1)

白金系触媒を用いることで過電圧がほぼ0となる

➡ 一般に白金系触媒が用いられる

**過電圧**：熱力学的に求められる反応の理論電位と実際に必要な電位との差

## 酸素発生反応 (2)

- ・ 水素発生反応よりも高電位が必要となる
- ・ 高電位がかかることにより，触媒の酸化等の劣化が起こる

➡ 高活性かつ高耐久性の**酸素発生触媒**が必要

# 従来技術とその問題点

## 酸素発生触媒

触媒活性

$\text{Ru} > \text{Ir} \doteq \text{RuO}_2 > \text{IrO}_2 \gg \text{その他金属}$

耐久性

$\text{IrO}_2 \gg \text{RuO}_2 > \text{Ir} \gg \text{Ru}$

触媒活性と耐久性のバランスから、 $\text{IrO}_2$ が酸素発生触媒として有望である

## 触媒の高活性化

触媒のナノ微粒子化，多孔質化による高活性化



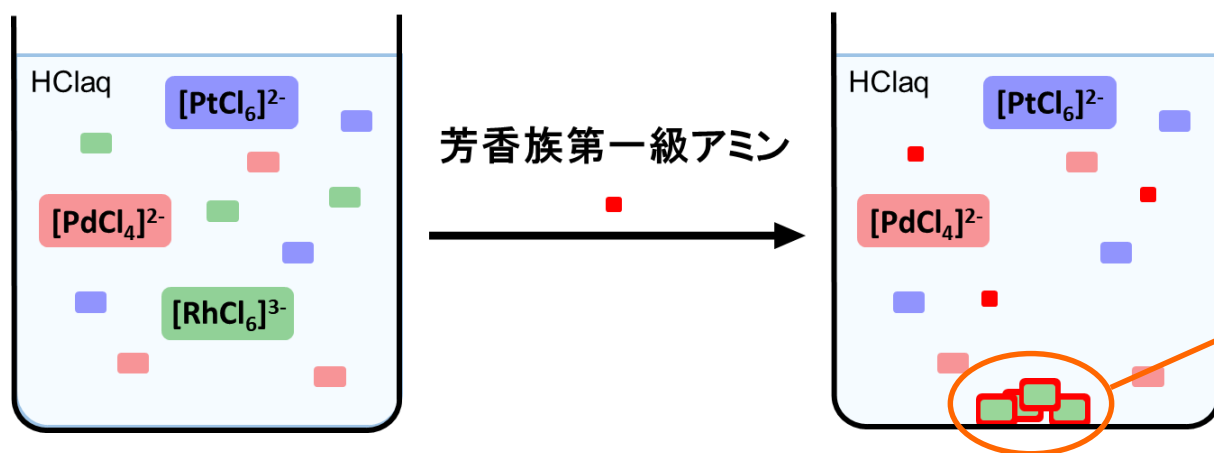
作製手順が煩雑（多段階の操作），作製条件の厳密な制御（pH調整，還元剤量など）が必須

# 新技術の特徴・従来技術との比較

- 触媒作製方法が極めて簡便
- 得られる酸化イリジウム触媒は多孔質構造で比表面積が大きい
- 多孔質酸化イリジウム触媒は極めて高い酸素発生触媒能を示す
- 触媒前駆体が金属選択回収技術により作製できるため、  
低純度の原料(リサイクル原料など)からも触媒が作製可能

# 触媒前駆体の作製方法

## ロジウム選択回収技術



特願2021-184328

WO2017/170444

ACS Omega, 2019, 4, 14613-14620.

ACS Omega, 2019, 4, 1868-1873.

ロジウム含有イオン結晶  
が選択的に回収される

ロジウムとイリジウムは同じ錯イオン形態 ( $[MCl_6]^{3-}$ ) をとる

➡ 芳香族第一級アミンを用いてイリジウム含有イオン結晶が作製できる

## イリジウム含有イオン結晶(触媒前駆体)の作製方法

イリジウム含有塩酸溶液  
( $[IrCl_6]^{3-}$ )

芳香族第一級アミン



イリジウム含有イオン結晶

振とう, 攪拌, 静置など

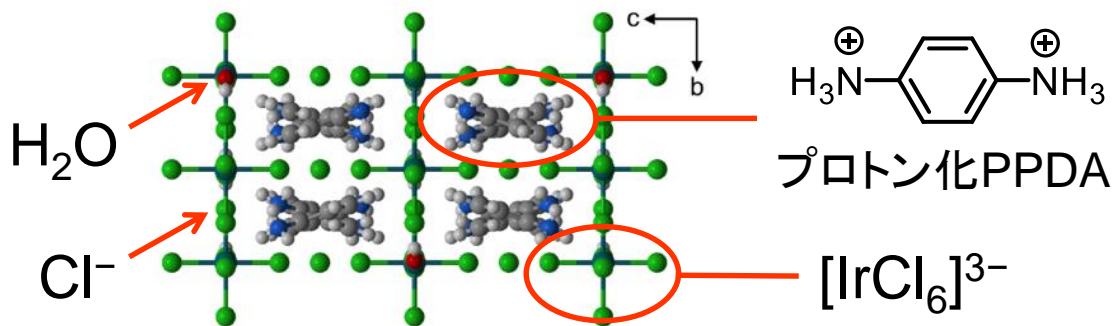
# 多孔質触媒の作製方法

イリジウム含有イオン結晶を焼成することで有機成分(アミン化合物)等が除去され、多孔質酸化イリジウムが得られる

## p-フェニレンジアミン(PPDA)とイリジウムからなるイオン結晶

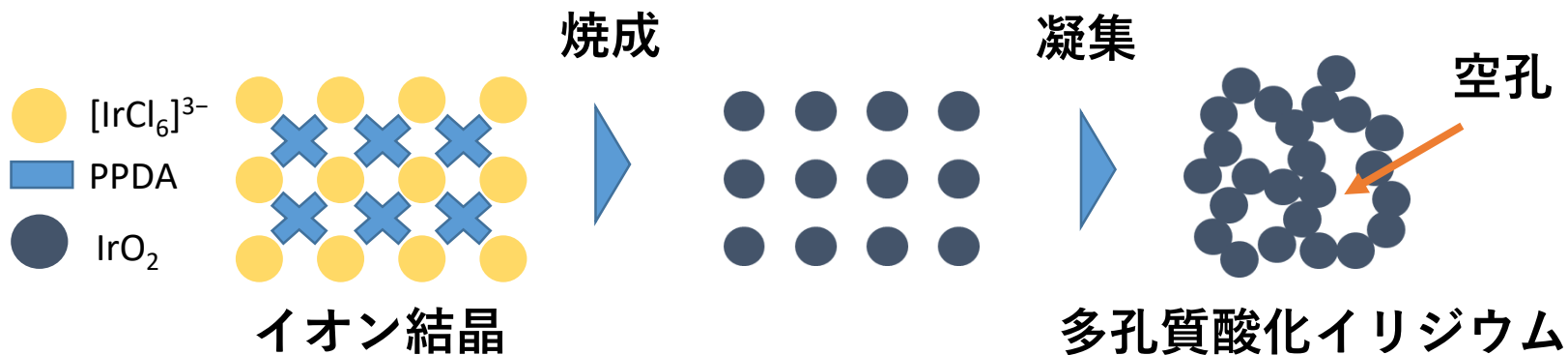


イオン結晶の外観

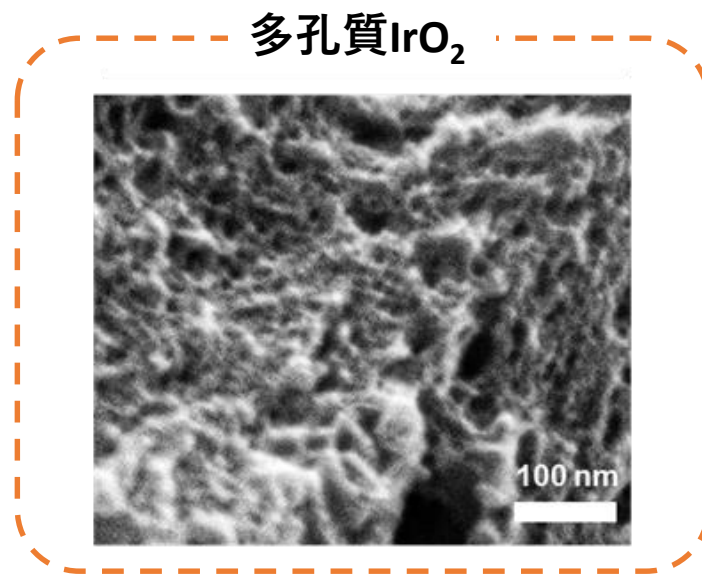
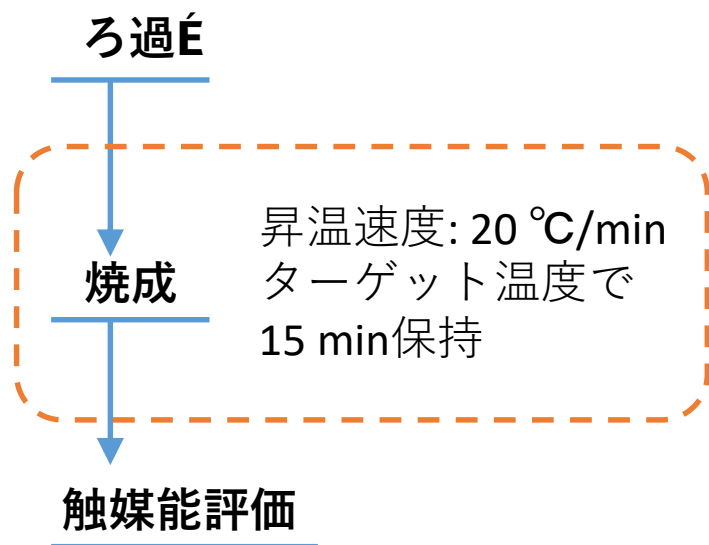
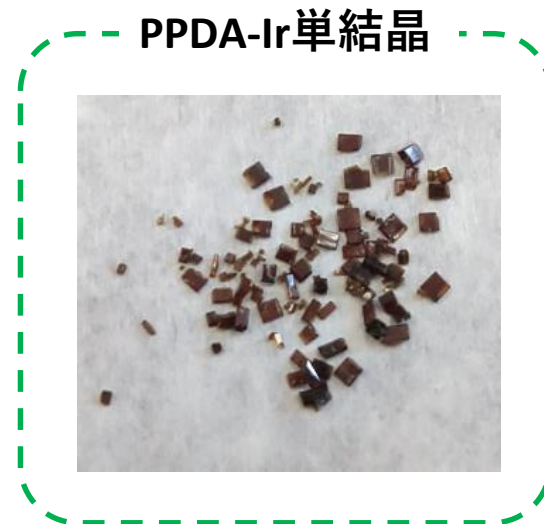
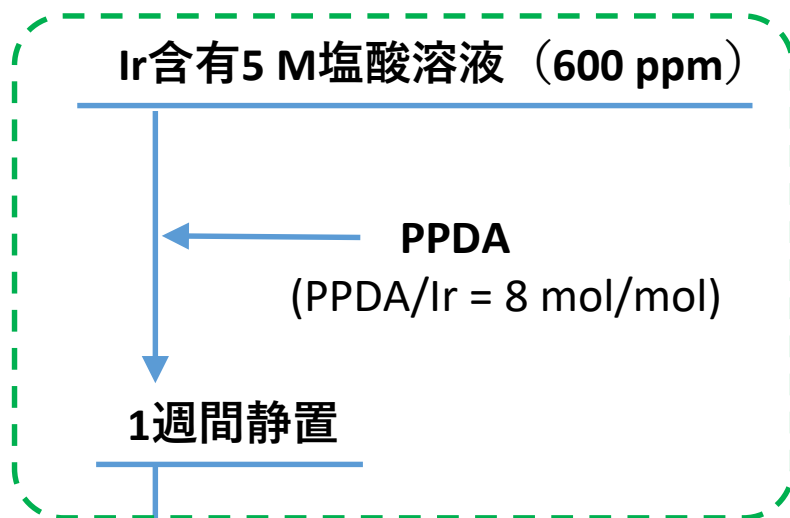


単結晶構造

## イオン結晶の焼成による多孔質触媒の作製方法



# 多孔質触媒の作製





# 触媒能評価(電気化学測定)

## 電気化学測定条件

電解質溶液：0.5 M硫酸

作用電極：グラッシーカーボン，参照電極：Ag/AgCl，対極：白金

比較サンプル：IrO<sub>2</sub> (Aldrich社より購入)

## 電気化学的活性表面積 (ECSA)

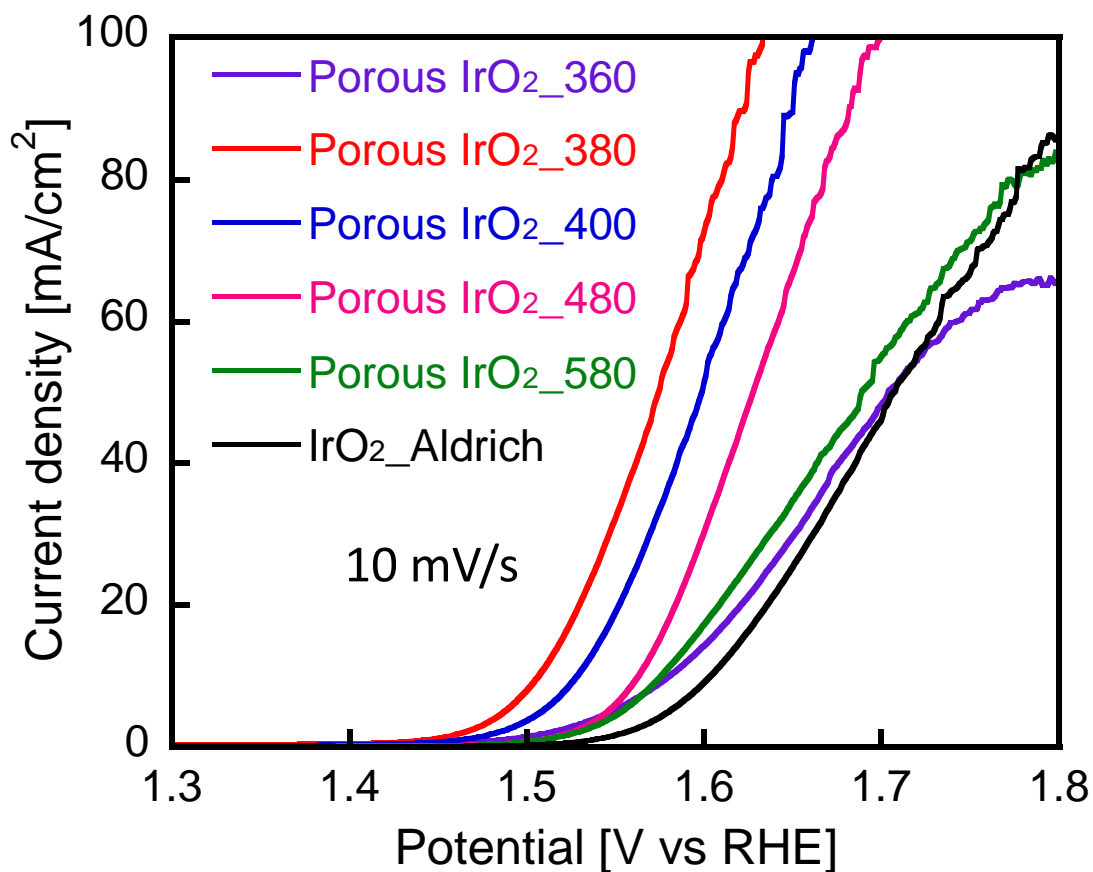
サイクリックボルタンメトリーにおいて走査速度を変化させ、  
電気二重層の大きさの変化量から算出

サンプル名	焼成温度 (°C)	ECSA (m <sup>2</sup> /g)
Porous IrO <sub>2</sub> _360	360	158
<b>Porous IrO<sub>2</sub>_380</b>	<b>380</b>	<b>536</b>
Porous IrO <sub>2</sub> _400	400	448
Porous IrO <sub>2</sub> _480	480	188
Porous IrO <sub>2</sub> _580	580	95
IrO <sub>2</sub> _Aldrich	—	36

380 °Cで焼成した多孔質  
IrO<sub>2</sub>が最も表面積が大きく、  
高い活性が期待される。

# 触媒能評価(電気化学測定)

## 酸素発生反応



サンプル名	酸素発生過電圧 (V) @ 10 mA/cm <sup>2</sup>
Porous IrO <sub>2</sub> _360	0.344
<b>Porous IrO<sub>2</sub>_380</b>	<b>0.270</b>
Porous IrO <sub>2</sub> _400	0.285
Porous IrO <sub>2</sub> _480	0.326
Porous IrO <sub>2</sub> _580	0.339
IrO <sub>2</sub> _Aldrich	0.356

380 °Cで焼成した多孔質触媒が最も低い過電圧を示した。

# 触媒能評価(電気化学測定)

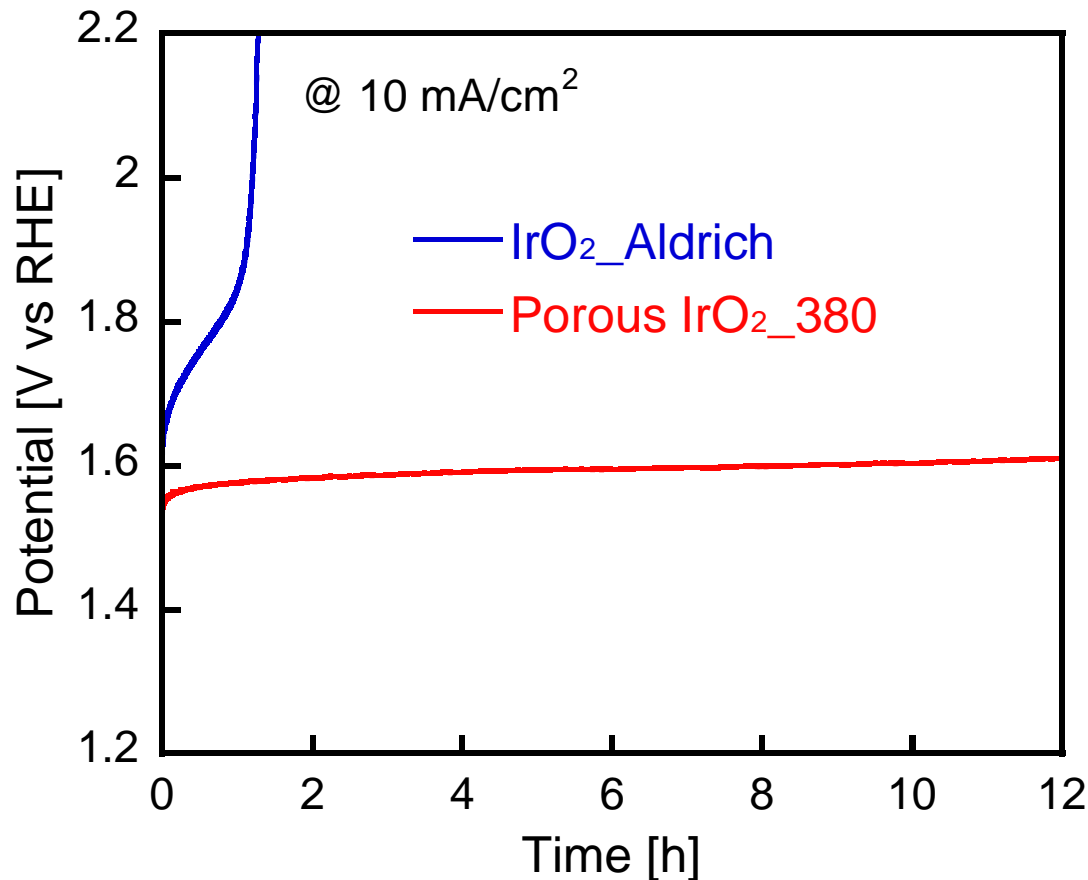
## 既報の酸素発生触媒との比較

サンプル名	酸素発生過電圧 (V) @ 10 mA/cm <sup>2</sup>	文献
Porous IrO <sub>2</sub> _380	0.270	This work
IrO <sub>2</sub> /CNT	0.293	<i>ACS Catal.</i> , <b>2017</b> , 7, 5983-5986.
PPY-Ir-450	0.291	<i>Int. J. Hydro. Ener.</i> , <b>2020</b> , 45, 33491-33499.
IrO <sub>2</sub> @MTO-S	0.280	<i>ChemCatChem</i> , <b>2018</b> , 10, 1-11.
IrO <sub>2</sub> /GCN	0.276	<i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> , <b>2019</b> , 58, 12540-12544.
Nanoporous IrO <sub>2</sub>	0.282	<i>Nanoscale</i> , <b>2017</b> , 9, 9291-9298.
Rh <sub>22</sub> Ir <sub>78</sub> /VXC	0.292	<i>ACS Nano</i> , <b>2019</b> , 13, 13225-13234.

本研究の多孔質IrO<sub>2</sub>触媒は報告されているIrベースの酸素発生触媒と同等もしくはそれ以上の活性を有していた。

# 触媒能評価(電気化学測定)

## 耐久性評価

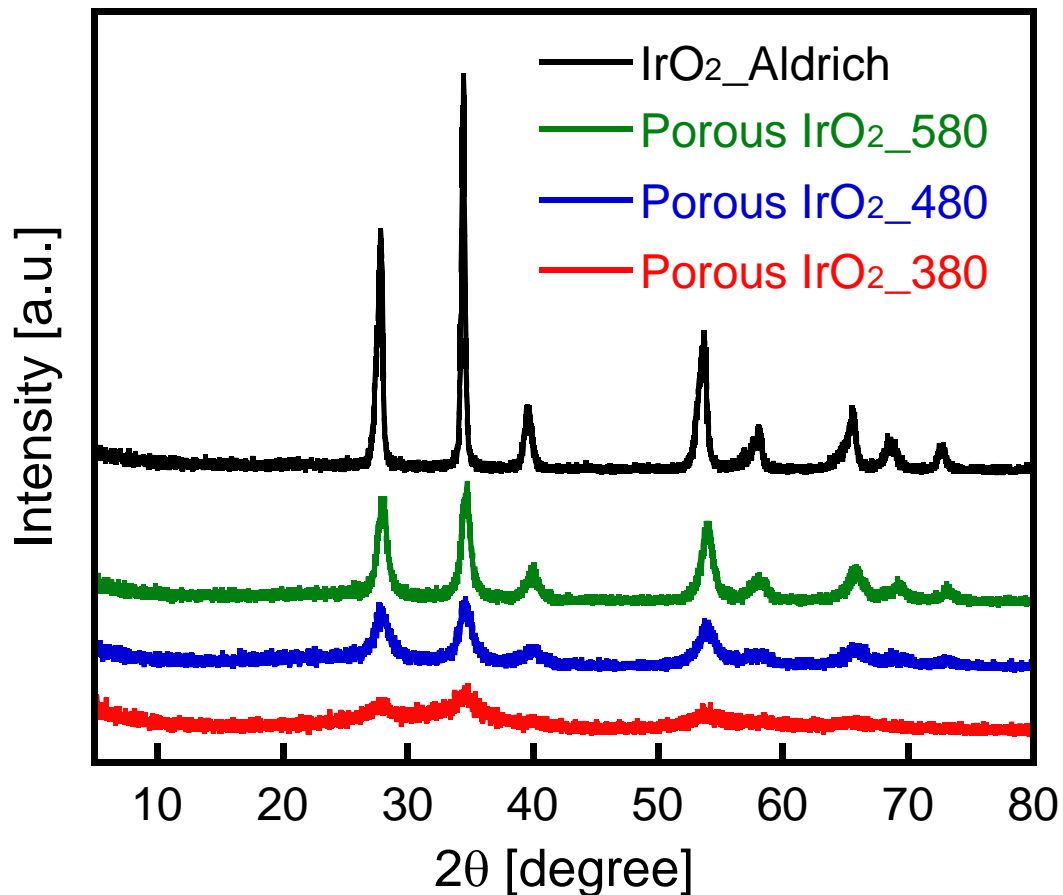


一定電流密度で酸素発生を行ったところ、市販のIrO<sub>2</sub>触媒はすぐに過電圧が大きく上昇したが、多孔質IrO<sub>2</sub>触媒は12時間経っても過電圧がほとんど変わらず、耐久性が高いことが明らかとなった。

触媒能評価の結果より、本研究で作製した多孔質IrO<sub>2</sub>触媒は酸素発生反応に対する高い活性と高い耐久性を有する優れた触媒であることが明らかとなった。

# 構造と触媒活性

## 粉末XRD測定結果



サンプル名	酸素発生過電圧 (V) @ 10 mA/cm <sup>2</sup>
Porous IrO <sub>2</sub> _380	0.270
Porous IrO <sub>2</sub> _480	0.326
Porous IrO <sub>2</sub> _580	0.339
IrO <sub>2</sub> _Aldrich	0.356

IrO<sub>2</sub>の結晶性が低い（アモルファス成分が多い）方が酸素発生触媒能が高い

# アミンの種類と触媒性能

イオン結晶(触媒前駆体)作製に用いるアミン化合物の種類と触媒性能の関係

触媒	イオン結晶	焼成温度(°C)	ECSA (m <sup>2</sup> /g)	酸素発生過電圧 (V) @ 10 mA/cm <sup>2</sup>
多孔質酸化イリジウム	Ir(III)-PPDA	380	536	0.270
	Ir(III)-BuA	380	380	0.281
	Ir(III)-Melamine	380	671	0.276
	Ir(III)-MXDA	380	543	0.269
酸化イリジウム (市販品)	—	—	36	0.356
多孔質酸化ルテニウム	Ru(III)-PPDA	380	200	0.244
酸化ルテニウム (市販品)	—	—	57	0.274

PPDA: *p*-フェニレンジアミン, BuA: 4-ブチルアニリン, Melamine: メラミン, MXDA: *m*-キシリレンジアミン

アミン化合物を変化させても、優れた酸素発生触媒能を示した

# 金属の選択回収と触媒化

金属混合塩酸溶液 (5 M HCl)

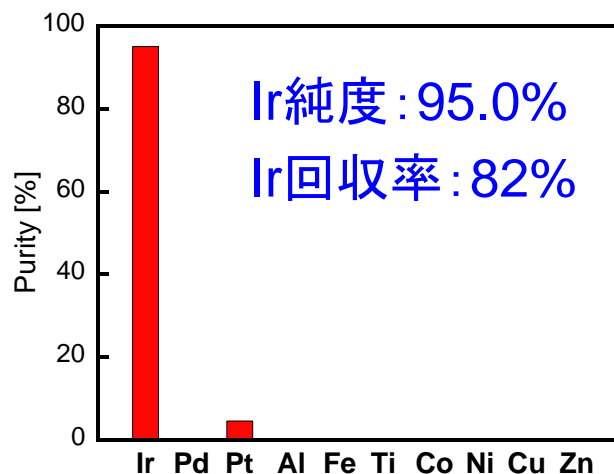
Ir, Pd, Pt, Al, Fe, Ti, Co,  
Ni, Cu, Zn (各600 ppm)

PPDA

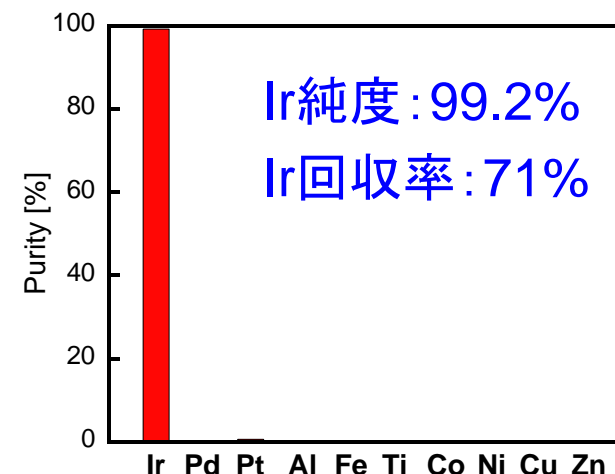
(PPDA/Ir = 15 mol/mol)

振とう, ろ過

金属含有沈殿物



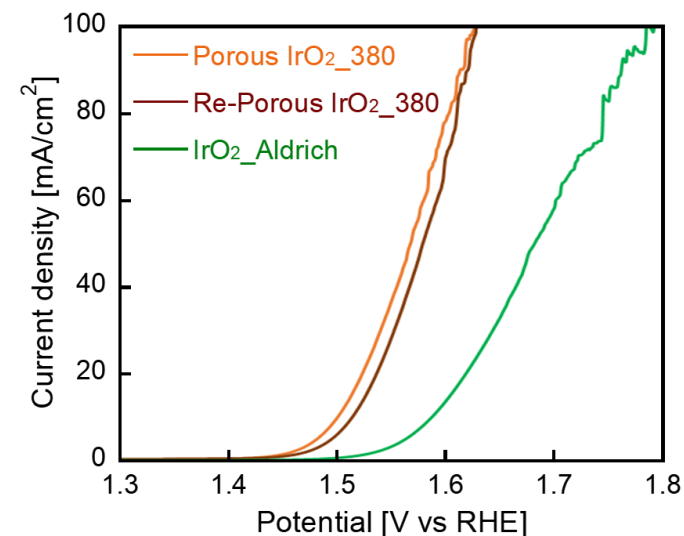
塩酸に再溶解させ, 同様の操作で沈殿物を作製



## 回収した金属の触媒化

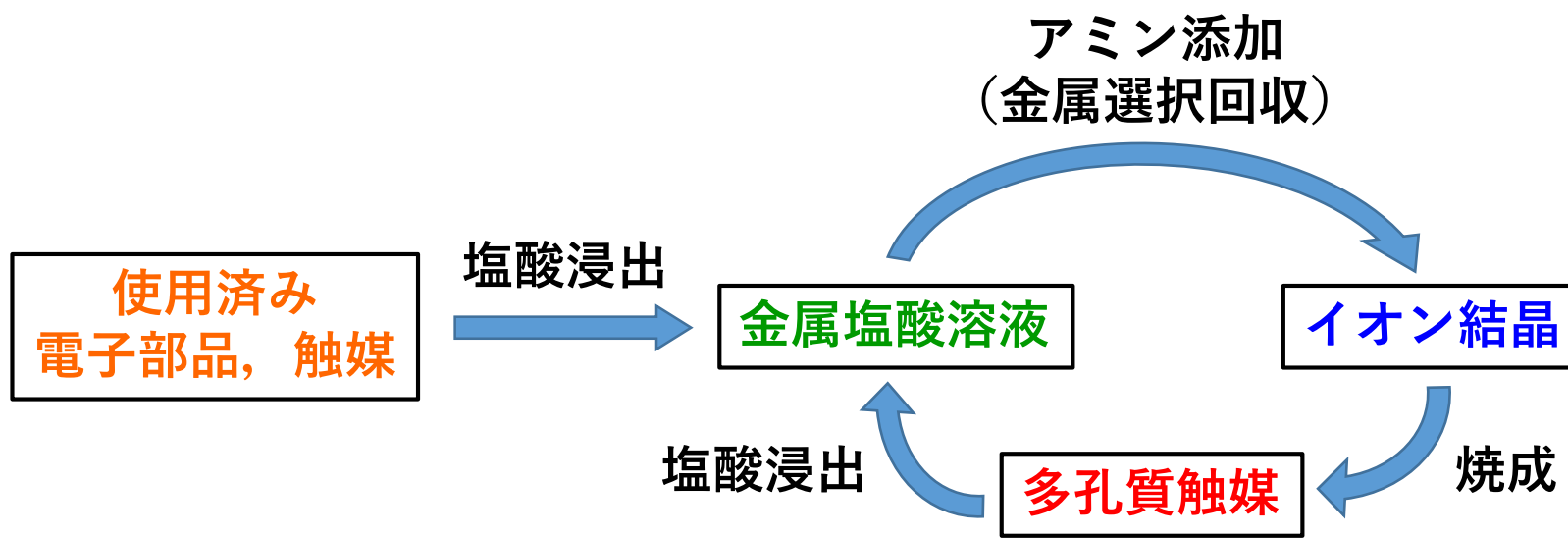
回収した沈殿物を焼成して触媒化  
(Re-Porous IrO<sub>2</sub>)

触媒性能の低下は見られない



# 多孔質酸化イリジウム触媒の特徴

- IrO<sub>2</sub>触媒として最高レベルの酸素発生触媒能
- 触媒作製が極めて簡便
- 低品位（低純度）の原料からも触媒作製可能
- 触媒のリサイクルが可能





# 想定される用途

- 水素製造に用いられる酸素発生触媒として利用可能である
- 比表面積が大きいため、高活性な化学反応触媒としても利用可能である

# 実用化に向けた課題

- さらなる高活性化・耐久性向上のため、触媒作製条件の最適化や触媒の合金化などの検討が必要
- 触媒作製のスケールアップや触媒のリサイクル性の検討が必要

# 企業への期待

- 非常に簡便な方法にも関わらず、高活性な触媒を作製可能であるため、これまで白金族金属触媒を扱ってこなかった企業でも採用しやすい
- 白金族金属の触媒化や回収に興味のある企業との共同研究を希望する

# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 新規多孔質酸化金属
- 出願番号 : 特願2021-213884
- 出願人 : 国立大学法人秋田大学
- 発明者 : 松本和也, 寺境光俊

# お問い合わせ先

**秋田大学 産学連携推進機構**  
**特任准教授 藤原 将司**

**TEL 018-889 - 2712**

**FAX 018-837 - 5356**

**e-mail [staff@crc.akita-u.ac.jp](mailto:staff@crc.akita-u.ac.jp)**