

令和元年6月12日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05746

研究課題名(和文)非貴金属系複合酸化物電極触媒の先導的研究

研究課題名(英文)Advancement of non-precious metal composite oxide electrocatalysis

研究代表者

光島 重徳 (MITSUSHIMA, Shigenori)

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：70323938

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：燃料電池や工業電解などの電気化学プロセスの効率を決定する電極触媒には、触媒活性、電子伝導性、安定性を持つ貴金属や貴金属酸化物が多く用いられている。しかしながら、エネルギー分野などの応用分野では低コスト化が重要であるため、省貴金属、さらには脱貴金属が必須である。本研究では、貴金属量を大幅に低減した酸素電極反応を行うための基礎検討として、チタン酸化物の安定性について注目し、チタンを低酸素分圧で熱処理して耐食性の優れた導電性酸化物薄膜の調製法を見出し、IrO<sub>2</sub>を微量熱分解被覆した導電性チタン酸化物の酸素発生電極が通常の製法のものより高耐久であることを示し、貴金属使用量削減に向けた指針を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

燃料電池や工業電解がエネルギーシステムの中で重要な役割を果たすためには低コスト化が必須であり、このためには貴金属使用量削減技術の開発が重要である。本研究では、高温、低酸素分圧下で緻密な保護被膜を形成してから微量貴金属担持することにより、高性能と高耐久性を両立した。さらに、保護被膜に貴金属酸化物を担持すると保護被膜の電子伝導性が向上するなどの相互作用の可能性も見出し、実用的な見地と新たな学術の展開につながる実験結果を得た。

研究成果の概要(英文)：Electrocatalysts, which is one of key factor to improve efficiency of electrochemical processes such as fuel cells and industrial electrolysis, always uses precious metal or its oxide that has catalytic activity, electronic conductivity, and stability. However, precious metal reduction or free is essential because cost reduction is very important for practical applications such as energy field. In this fundamental study, we focused on stability of titanium oxide to reduce precious metal loading for oxygen electrode reaction and found preparation method of anti-corrosive and good electronic conductive oxide layer on titanium (TiO<sub>x</sub>/Ti). We demonstrated small amount IrO<sub>2</sub> loaded TiO<sub>x</sub>/Ti is more durable than conventional one as a method to reduce precious metal loading.

研究分野：応用電気化学

キーワード：水電解 酸素発生電極

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

燃料電池や工業電解などの電気化学プロセスの効率を決定する電極触媒には、触媒活性と電子伝導性を貴金属や貴金属酸化物が多く用いられている。たとえば、固体高分子形燃料電池の電極触媒には白金あるいは白金合金担持カーボン触媒、工業電解の酸素発生電極ではチタン基板上に担持した酸化イリジウム系触媒が用いられている。電極反応では、電極触媒上に活物質が吸着、電荷移動並びに化学反応の後、生成物が脱離する。したがって、電極触媒は活物質が選択的に吸着し、活物質との間の電子の授受、授受した電子の移動などが要求される。電子の授受には遷移金属の d バンドの状態が重要であり、かつ電子伝導性や化学的安定性が要求され、白金族貴金属系の合金や酸化物が選択されてきた。しかしながら、エネルギー分野などで大量に貴金属材料を使用することは困難であり、省貴金属、さらには脱貴金属が必須である。

我々はこれまでに酸素分圧が非常に低い条件で調製した酸素欠陥を有する 4,5 族酸化物系ナノ粒子が酸素還元触媒活性を有することを明らかにした。この系は、電子伝導性が乏しい酸化物触媒粒子の表面に電子伝導を担う析出炭素層を有する複合材料であると考えている。また、イオン化ポテンシャル等で酸化物自体の d バンドの状態は白金などに比較的近いようである。しかし、表面の析出炭素層は非晶質の薄膜であり、電位が高い状態では析出炭素層が酸化され、性能劣化が激しい。また、TiO<sub>2</sub> 粉末に 20% の Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉末を添加してメカノケミカル法により均一な複合酸化物とした後、4% H<sub>2</sub> 雰囲気中、1050°C で焼成すると Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> と Nb ドープ TiO<sub>2</sub> に相分離した構造となり、酸素還元電極触媒として機能することを見出している。このとき、Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> は電子伝導性を有するが、酸素還元触媒能を持たないこと、Nb ドープ TiO<sub>2</sub> は酸素還元触媒能を有することから、本材料は、Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> が電子伝導性を、Nb ドープ TiO<sub>2</sub> が酸素還元触媒を有する複合材料であると考えられる。

一方、寸法安定性電極(DSA)とも呼ばれる工業電解での実用電極触媒はチタン上に中間層を設けて耐蝕処理した上で、塩化イリジウム酸系の触媒前駆体を熱分解で担持して複合酸化物触媒層を調製する。この複合酸化物触媒層は干潟構造とも呼ばれ、亀甲模様のモルフォロジーを持ち、チタンや中間層を酸化した被膜が電極の腐食を抑制している。したがって、電子伝導性と触媒層を兼ね備えた触媒層を耐蝕処理した金属でサポートしている電極である。中間層には耐食性に優れた 4,5 族遷移金属酸化物層が形成しているが、酸化イリジウムなどの貴金属酸化物触媒層との中間層の抵抗は実用上問題とならない低い値である。しかし、この中間層の酸化物の電子伝導性については必ずしも明確に説明できていない。

### 2. 研究の目的

本研究では、貴金属量を大幅に低減した酸素電極反応を行うための基礎検討として、チタン酸化物の安定性について注目し、チタンを低酸素分圧で熱処理した導電性酸化物薄膜を作製、電子伝導性及び電気化学特性を明らかにすること、IrO<sub>2</sub> を微量熱分解被覆した導電性チタン酸化物の酸素発生電極を作製評価して貴金属使用量削減に向けた指針を得ることを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### 3.1 電気化学的測定手順

Ti 基材に、Ti ロッド (システムズエンジニアリング製 純度: 99.9%、φ: 5 mm、h: 4 mm) を使用した。基材表面に低酸素分圧焼成にて酸化物層を形成し、TiO<sub>x</sub>/Ti 電極とし、安定性評価を行った。また、この電極に塩化イリジウム酸ブタノール溶液をごく少量滴下し、熱分解することで熱分解被覆電極を作製し、耐久性試験を実施し、比較した。電極の作製の詳細は以下のとおりである。

まず初めに、Ti ロッドをアセトンならびに超純水にて 10 分超音波洗浄を行った。この Ti ロッドを表 1 の条件にて焼成を行った。なお、表中の酸素分圧は  $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  の平衡が成立するとして推算した値である。

表 1 低酸素分圧酸化の条件

焼成温度 [°C]	焼成時間[h]	0.01 % O <sub>2</sub> / Ar ガス [mL/min]	4% H <sub>2</sub> / Ar ガス [mL/min]	酸素分圧 [atm]
1050	10	125	50	$2.06 \times 10^{-16}$
1050	20	125	50	$2.06 \times 10^{-16}$
1050	10	100	50	$1.61 \times 10^{-16}$

比較対象として、基材を空気中で 500°C にて 1 時間焼成した電極、未処理の基材の Ti 電極についても評価した。

これらの電極に以下の手順で IrO<sub>2</sub> を担持した。塩化イリジウム酸六水和物(和光純薬工業株式会社、和光一級)をブタノールに Ir 金属濃度が  $5 \text{ mg cm}^{-3}$  となるように溶解し前駆体溶液とした。この溶液を担持量が  $0.02 \text{ mg cm}^{-2}$  となるように滴下、乾燥して後、1 時間、空気中にて 400°C で熱処理を行い、熱分解被覆電極とした。

以上の電極を評価する電気化学測定には三電極式セルを用いた。対極にグラッシーカーボンプレート (厚さ 2 mm, 東海カーボン製) 参照極には可逆水素電極 (RHE) を使用した。測定は

温度  $30 \pm 1^\circ\text{C}$  にて電解質に  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  水溶液を用い、窒素雰囲気で行った。

Ti 電極の電気化学的安定性を評価は、以下の手順で行った。前処理として、走査範囲  $0.05 - 1.2 \text{ V}$ 、走査速度  $200 \text{ mV s}^{-1}$  で Cyclic Voltammetry (以下 CV) を 300 サイクル行った。次に、下限電位:  $0.6 \text{ V vs. RHE}$ 、上限電位を  $1.2 \text{ V vs. RHE}$  にて走査速度:  $5 \text{ mVs}^{-1}$  で Slow Scan Voltammetry (SSV) を 10 サイクルしてから、SSV の上限電位にて交流インピーダンス法 (EIS) を振幅:  $10 \text{ mV}$ 、周波数:  $10^6 - 10^{-1} \text{ Hz}$  で行った。その後、上限電位を  $1.6, 1.8, 2.0 \text{ V vs. RHE}$  の順で測定し、さらに、上限電位を  $2.0, 1.8, 1.6, 1.4, 1.2 \text{ V vs. RHE}$  の順で SSV を 3 サイクル行った。

熱分解被覆電極の初期性能評価では Ti 電極の電気化学的安定性評価と同じ三電極式セル、耐久性試験では対極を白金板とした二電極式セルを用いた。温度  $30 \pm 1^\circ\text{C}$  とし、 $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  水溶液を電解質とした。前処理として、走査範囲  $0.05 - 1.2 \text{ V}$ 、走査速度  $200 \text{ mV s}^{-1}$  で CV を 300 サイクル行った。走査範囲  $0.6 - 2.0 \text{ V}$ 、走査速度  $5 \text{ mV s}^{-1}$  で、SSV を 5 サイクル行った。交流インピーダンス法 (EIS) を振幅:  $10 \text{ mV}$ 、周波数:  $10^6 - 10^{-1} \text{ Hz}$  で行った。保持電位は  $1.6, 1.65, 1.7 \text{ V vs. RHE}$  の順で測定した。

寿命評価は定電流試験を行い、電流密度  $150 \text{ mA cm}^{-2}$  にてセル電圧が  $6 \text{ V}$  に達しまで通電した。

### 3.2 電気化学的安定性の評価

Ti 電極の電気化学的安定性評価として、腐食量を算出した。まず CV での腐食量の算出方法を示す。図 1 に腐食量を求めるためのサイクリックボルタモグラムの時間と電流ならびに電位の関係の測定例を示す。このような結果から、酸化電気量:  $Q_a$ 、還元電気量:  $Q_c$  をそれぞれ以下の式から算出した。

$$Q_a = \int |I| dt \quad (I \geq 0) \quad (1)$$

$$Q_c = \int |I| dt \quad (I < 0) \quad (2)$$

$$\text{腐食量} : (Q_a - Q_c) / (Q_a + Q_c) \quad (3)$$

腐食量の規格化は  $Q_a$  と  $Q_c$  の差を全電気量  $Q_a + Q_c$  で除した値とした。この値は、腐食などの非可逆過程の電気量を電気二重層容量や電極表面の酸化還元などの可逆過程の電気量と非可逆な過程の和で除した値である。明確な酸化還元を含まない主に電気二重層の充放電の電気量は実表面積に比例すると考えられること、定常に達した段階では腐食電流の割合が比較的小さい ( $Q_a - Q_c / Q_a + Q_c$ ) と考えられることから、実表面積当たりの腐食量に近い指標であると考えている。この値を用いて、サイクル依存性を導いた。

次に、SSV での腐食量の算出方法を示す。図 2 に示すような上限電位を  $2.0 \text{ V vs. RHE}$  としたときの SSV において記述する。酸素発生電流による電気量が含まれることを除外して、相対的な耐食性を評価するため、 $1.2 \text{ V}$  以下における酸化電気量ならびに還元電気量で評価した。また、CV の時とは違い、酸化電気量の差と全電気量に大きな差が見られないことから表記法を、それぞれ、酸化電気量:  $Q_{aSSV}$ 、還元電気量:  $Q_{cSSV}$  とし、それぞれ以下の式にて算出した。

$$Q_{aSSV} = \int_{E=0.6}^{E=1.2} |I| dt \quad (I \geq 0) \quad (4)$$

$$Q_{cSSV} = \int_{E=1.2}^{E=0.6} |I| dt \quad (I < 0) \quad (5)$$

$$\text{腐食量} : (Q_{aSSV} - Q_{cSSV}) / (Q_{aSSV} + Q_{cSSV}) \quad (6)$$

### 3.3 電極の物性評価

低酸素分圧焼成を行った Ti ロッドを同定するために、薄膜 XRD 測定を行った。また、Ir 担持量を調べるために XRF 測定を行った。XRD 測定には、UltimaIV X-RAY DIFFRACTOMETER ((株)Rigaku)を用いた。X 線源には  $\text{CuK}\alpha$  線を用い、疑似平行ビーム法 ( $2\theta$  法) で固定角を  $2^\circ$ 、 $2^\circ \text{ min}^{-1}$  の走査速度で  $20^\circ - 90^\circ$ 、X 線管電圧:  $40 \text{ kV}$ 、管電圧:  $40 \text{ mA}$  にて測定を行った。XRF での触媒層中の Ir 量を測定では、測定時間  $300 \text{ 秒}$ 、管電圧  $50 \text{ kV}$ 、管電流  $1000 \mu\text{A}$ 、コリメータを  $\phi 0.1 \text{ mm}$  の条件にて 7 点にて測定を行い、Ir を定量した。

## 4. 研究成果

図 3 に未焼成の Ti rod(紫)、 $500^\circ\text{C}$  にて 1 時間空気焼成した Ti rod(橙)、 $p(\text{O}_2) = 1.84 \times 10^{-17} \text{ atm}$  で  $1050^\circ\text{C}$  にて 10 時間(水色)あるいは 20 時間(青)焼成した Ti 電極、および  $p(\text{O}_2) = 1.43 \times 10^{-17}$

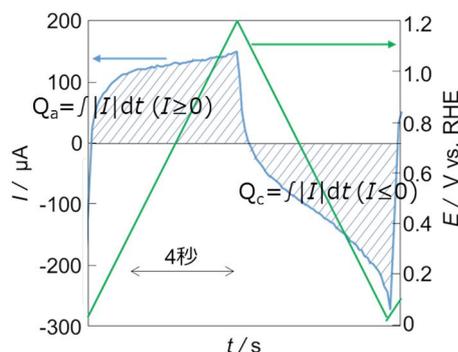


図 1 CV による安定性評価の電気量

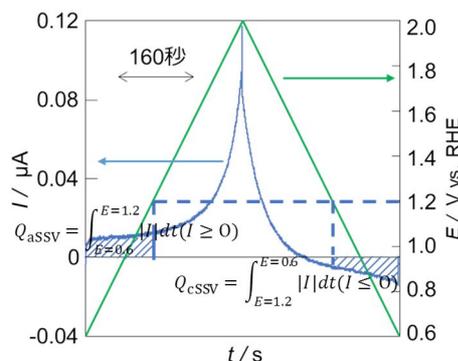


図 2 SSV による安定性評価の電気量

atm で 1050 °C にて 10 時間焼成した電極(緑)の XRD を示す。500 °C にて 1 時間焼成した電極は、未焼成の未焼成の Ti ロッドと同じパターンであったが、電極表面の色が赤い色に変化したことから、薄い酸化層(TiO<sub>2</sub>)が形成したと考えられる。また、p(O<sub>2</sub>) = 2.06×10<sup>-16</sup> atm で 1050 °C の 10 時間焼成を行った電極は、TiO<sub>2</sub> のピークが確認された。一方、20 時間の焼成では、TiO<sub>2</sub> ならびに導電性チタン酸化物である Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> との混合層であった。また、p(O<sub>2</sub>) = 1.61×10<sup>-16</sup> atm で 1050 °C にて 10 時間焼成した電極においても、TiO<sub>2</sub> ならびに Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> との混合層であった。以後、これらの電極を Ti , TiO<sub>2</sub>\_500 / Ti , TiO<sub>2</sub>\_1050\_10 h / Ti , Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>\_1050\_20 h / Ti , Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>\_1050\_10 h / Ti と表記する。

TiO<sub>2</sub>\_1050\_10 h / Ti , Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>\_1050\_20 h / Ti , Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>\_1050\_10 h / Ti の焼成前後の重量増加は、6.3 mg , 13.6 mg , 5.8 mg であった。重量増加分が全て Ti から TiO<sub>2</sub> が生成したと仮定したときの電極の酸化物厚さは、TiO<sub>2</sub>\_1050\_10 h / Ti で 76 μm、Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>\_1050\_20 h / Ti で 164 μm、Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>\_1050\_10 h / Ti の酸化物厚さは 69 μm であった。

TiO<sub>2</sub>\_500 / Ti , TiO<sub>2</sub>\_1050\_10 h / Ti , Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>\_1050\_20 h / Ti , Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>\_1050\_10 h / Ti の CV を 3.2 電気化学的安定性の評価に示した手法で求めた腐食量のサイクル依存性を図 4 に示す。Ti では約 100 サイクル以降は 0.20 で一定であった。これは酸化被膜が耐食性保護膜として十分に機能せず定期的に腐食していることを示す。この値からは、酸化物被膜が成長しているか、Ti が溶出しているかの区別をできない。一方、TiO<sub>2</sub>\_500 / Ti , TiO<sub>2</sub>\_1050\_10 h / Ti ならびに Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>\_1050\_10 h / Ti は約 200 サイクル以降に 0.05、Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>\_1050\_20 h / Ti では約 50 サイクル以降にて 0.02 で一定となった。焼成した電極は、Ti の約 1/4 あるいは 1/10 に腐食速度が抑制されており、耐食性保護膜としての機能が優れていることを示す。

図 5 に SSV の上限電位を順次高くした後、上限電位を下げた結果について、3.2 電気化学的安定性の評価に示した手法で求めた腐食量の上限電位依存性を示す。何れも上限電位を上げていく過程で腐食層が強固になって腐食量が減少し、上限電位を下げる過程ではほぼ一定の値を示した。Ti は 0.6 で一定となったことから定期的に腐食が進行していると考えられる。TiO<sub>2</sub>\_500 / Ti は 0.1 で一定、TiO<sub>2</sub>\_1050\_10 h / Ti , Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>\_1050\_10 h / Ti は 0 で一定となったことから、これらの表面処理により腐食が抑制抑制されたと考えられる。Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>\_1050\_20 h / Ti は -0.3 で一定となったことから、2.0 V vs. RHE 以上の SSV で形成した電極表面の酸化膜が上限電位を下げる過程で還元された可能性がある。

図 6 に SSV シーケンス時の TiO<sub>x</sub>/Ti の EIS から求めた表面酸化物抵抗の上限電位依存性を示す。Ti の抵抗は 1.8 V vs. RHE 以下の電位では 0.4 kΩcm<sup>2</sup> であったが、上限電位 2.0 V vs. RHE の SSV 後は 4 kΩcm<sup>2</sup> に増大した。TiO<sub>2</sub>\_500 / Ti の抵抗は上限電位 1.6 V vs. RHE の電位では 2 kΩcm<sup>2</sup>

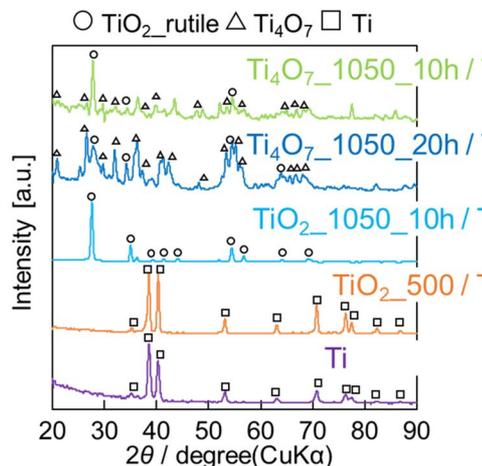


図 3 TiO<sub>x</sub>/Ti の入射角 2° の薄膜 X 線の XRD パターン

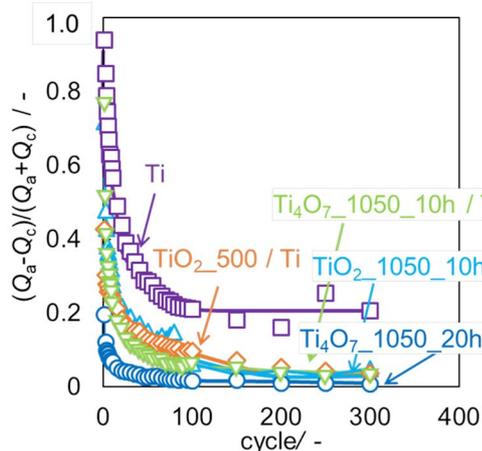


図 4 CV から求めた TiO<sub>x</sub>/Ti の腐食量のサイクル数依存性

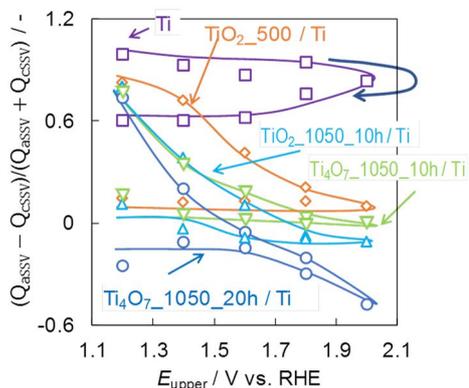


図 5 SSV から求めた TiO<sub>x</sub>/Ti の腐食量の上限電位依存性

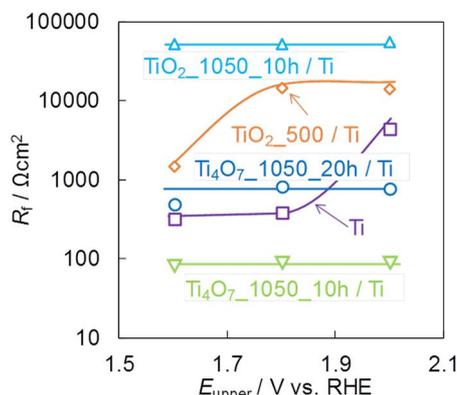


図 6 SSV シーケンス時の TiO<sub>x</sub>/Ti の EIS から求めた表面酸化物抵抗の上限電位依存性

であったが、上限電位 1.8 V vs. RHE での SSV 後は 14 kΩcm<sup>2</sup> に増大し、この値で安定になった。この 2 つの電極は初期の抵抗は比較的小さかったが、高電位でアノード酸化して抵抗が増大した。TiO<sub>2</sub>\_1050\_10 h / Ti の抵抗は上限電位に関わりなく約 52 kΩcm<sup>2</sup> の大きな値で一定であった。この電極は調製時の酸化物層が厚く、酸化物の電導度も低かったため、高抵抗で安定であったと考えられる。一方、Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>\_1050\_20 h / Ti と Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>\_1050\_10 h / Ti の抵抗は TiO<sub>2</sub>\_1050\_10 h / Ti に比べると非常に低い 0.8 kΩcm<sup>2</sup> と 0.08 kΩcm<sup>2</sup> で一定であった。Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>\_1050\_20 h / Ti と Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>\_1050\_10 h / Ti は導電性酸化物である Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> が生成したことにより、他の電極よりも抵抗が低くなったと考えられる。また、Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>\_1050\_10 h / Ti の抵抗が Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>\_1050\_20 h / Ti に比べ抵抗が小さかったことは、焼成時間が前者の方が短く酸素分圧も低いことから膜厚が薄かったためであると考えられる。

以上の通り、低酸素分圧焼成により耐食性が高く低抵抗な電極が調製できる。この電極に IrO<sub>2</sub> を微量担持し初期性能評価ならびに耐久性評価を行い、比較検討を行った。

図 7 に Ti, TiO<sub>2</sub>\_500 / Ti, TiO<sub>2</sub>\_1050\_10 h / Ti, Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>\_1050\_20 h / Ti, Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>\_1050\_10 h / Ti に IrO<sub>2</sub> を微量熱分解被覆した電極、IrO<sub>2</sub> / Ti, IrO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub>\_500 / Ti, IrO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub>\_1050\_10 h / Ti, IrO<sub>2</sub> / Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>\_1050\_20 h / Ti, IrO<sub>2</sub> / Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>\_1050\_10 h / Ti の 5 サイクル目の SSV の結果を示す。初期性能は、IrO<sub>2</sub> / Ti > IrO<sub>2</sub> / Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>\_1050\_10 h / Ti > IrO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub>\_1050\_10 h / Ti > IrO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub>\_500 / Ti > IrO<sub>2</sub> / Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>\_1050\_20 h / Ti となり、このように 1.8 V vs. RHE における電流密度 *i* は IrO<sub>2</sub> / Ti が高かった。これは、図 8 に示した EIS で求めた表面酸化物の抵抗が小さかった影響により、高電流密度で最も高性能であったと考えられる。しかし、IrO<sub>2</sub> / Ti は酸素発生開始電位はむしろ低めであり、Ti 表面の酸化処理により酸素発生触媒活性は向上する可能性がある。これに次いで、IrO<sub>2</sub> / Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>\_1050\_10 h / Ti が高い活性を示したこれは、薄い Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 層が形成したためと考えられる。3 番目に性能が良かった IrO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub>\_1050\_10 h / Ti も電極表面に低次のチタン酸化物が形成し、抵抗が小さかったと考えられる。一方、IrO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub>\_500 / Ti と IrO<sub>2</sub> / Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>\_1050\_20 h / Ti の電極は、他の 3 つの電極に比べて初期性能が低かった。高電流密度域の初期性能については図 14 に示した表面酸化物の抵抗の影響が非常に大きかった。

図 9 に IrO<sub>2</sub> / Ti, IrO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub>\_500 / Ti, IrO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub>\_1050\_10 h / Ti, IrO<sub>2</sub> / Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>\_1050\_20 h / Ti, IrO<sub>2</sub> / Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>\_1050\_10 h / Ti の耐久性試験の結果を示す。耐久性が優れた順序は、IrO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub>\_1050\_10 h / Ti > IrO<sub>2</sub> / Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>\_1050\_20 h / Ti > IrO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub>\_500 / Ti > IrO<sub>2</sub> / Ti = IrO<sub>2</sub> / Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>\_1050\_10 h / Ti となった。全体的に、焼成を行ってから IrO<sub>2</sub> を熱分解被覆した電極は、寿命が向上した。特に、酸素分圧が p(O<sub>2</sub>) = 2.06 × 10<sup>-16</sup> で焼成した 2 つの電極は、耐久性に優れていた。

今回の電極は、どれも微量の IrO<sub>2</sub> をほぼ同じ量熱分解被覆した。したがって、電極間の IrO<sub>2</sub> 消費量の差の影響は小さいこと、IrO<sub>2</sub> のコーティングが連続膜にはなっておらず、通常の工業電解用電極と比較して IrO<sub>2</sub> と基板の界面が露出していて弱いと考えられる。したがって、Ti 電極表面の酸化物が低抵抗で高耐久性であることが必要である。

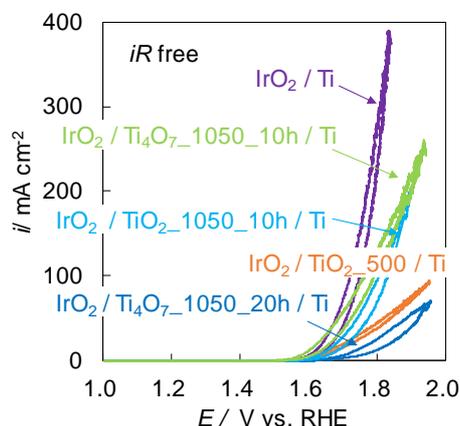


図 7 微量 IrO<sub>2</sub> 担持電極の初期の酸素発生分極特性

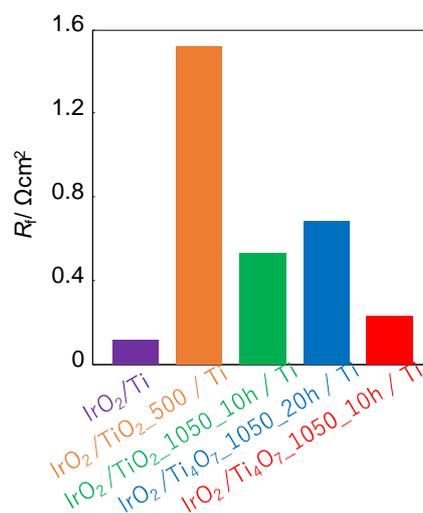


図 8 微量 IrO<sub>2</sub> 担持電極の表面酸化物層抵抗

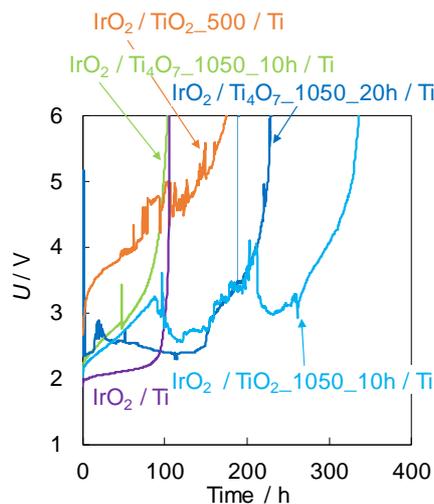


図 9 微量 IrO<sub>2</sub> 担持電極の耐久性評価

IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>\_1050\_10h/Ti は下地単独の評価では、安定であるものの酸化物の抵抗が比較的大きかったため、酸素発生電極としては高性能が期待できなかったにもかかわらず、IrO<sub>2</sub>を微量担持することで表面酸化物の抵抗も低下し高活性、高耐久性電極となった。したがって、IrO<sub>2</sub>/担持に伴いTiO<sub>2</sub>と何らかの相互作用があったと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 7 件)

永井 誠之, 松澤 幸一, 石原 顕光, 光島 重徳, 太田 健一郎, “PEFC 用材料としての溶融塩合成法を用いた導電性チタン酸化物”, 第 23 回燃料電池シンポジウム (2016).

永井 誠之, 石原 顕光, 松澤 幸一, 光島 重徳, PEM 水電解における担体の基礎検討, 第 9 回新電極触媒シンポジウム (2016).

永井 誠之, 松澤 幸一, 黒田 義之, 石原 顕光, 光島 重徳, “酸性溶液中における酸素発生アノード電極担体としての導電性チタン酸化物”, 電気化学会電解科学技術委員会第 27 回電極材料研究会 (2017).

M. Nagai, Y. Kuroda, K. Matsuzawa, A. Ishihara and S. Mitsushima, “Sputtered niobium doped titanium oxide film as electrocatalyst for oxygen electrode”, IUMRS-ICAM 2017, The 15th International Conference on Advanced Materials (2017).

永井 誠之, 黒田 義之, 松澤 幸一, 石原 顕光, 光島 重徳, “酸性溶液中における酸素発生電極基板材料としての導電性チタン酸化物”, 触媒学会第 10 回新電極シンポジウム & 宿泊セミナー (2017).

永井 誠之, 黒田 義之, 松澤 幸一, 石原 顕光, 光島 重徳, “酸性溶液中における導電性チタン酸化物の電気化学的安定性”, 電気化学会電解科学技術委員会第 41 回電解技術討論会 (2017).

S. Mitsushima, M. Nagai, Y. Kuroda, “Precious metal oxide loading reduction of dimensionally stable electrodes for oxygen evolution reaction.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 件)

〔その他〕

ホームページ等 なし

## 6. 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：永井 誠之

ローマ字氏名：NAGAI, Masayuki

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。