

イリジウム使用量を 95%以上削減した PEM 水電解触媒の開発

国立研究開発法人理化学研究所 創発物性科学研究センター
足立 精宏、橋爪 大輔
国立研究開発法人理化学研究所 環境資源科学研究センター
李 愛龍、孔 爽、大岡 英史、伏見 和奈
国立研究開発法人理化学研究所 環境資源科学研究センター
東京工業大学 地球生命研究所 中村 龍平
国立研究開発法人理化学研究所 放射光科学研究センター
濱本 諭、大浦 正樹
公益財団法人高輝度光科学研究センター
大淵 博宣、東 晃太郎、金子 拓真、河村 直己
公益財団法人高輝度光科学研究センター
電気通信大学 燃料電池・水素イノベーション研究センター
宇留賀 朋哉

Abstract

世界的な SDGs の潮流の中で、再生エネルギーを用いた水の電気分解によるグリーン水素製造が注目されている。中でも、プロトン交換膜 (PEM) 水電解は電圧応答性が高く、再生可能エネルギーによるグリーン水素製造に適した技術として注目されている。しかし、PEM 水電解の陽極触媒には非常に高価で埋蔵量の少ないイリジウムが用いられており、その使用量の削減が喫緊の課題となっている。我々はマンガン酸化物系触媒に取り組んできており、今回イリジウムを二酸化マンガんに原子状に分散させた酸素発生触媒を開発した。本触媒は、イリジウムの使用量を従来の触媒よりも 95%以上削減しているにもかかわらず、高い活性と安定性を維持した。我々は SPring-8 を活用し、本触媒の多角的な解析を行った。X 線吸収分光 (XAFS) および X 線光電子分光 (XPS) により、本触媒中のイリジウムは +6 価の高酸化状態となっており、これが本触媒の優れた活性・安定性の起源であることを明らかにした。

1. はじめに

水の電気分解 (水電解: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$) は、二酸化炭素を排出しない環境負荷の低い水素製造技術として注目されている。中でも、PEM 水電解は電圧応答性が高く、発電量が変動する再生可能エネルギーによるグリーン水素製造に適した技術として注目されている。しかし、PEM では酸素が発生する陽極は電解によって生じたプロトンにより強酸性環境にさらされ、また、高電流密度を得るため高電圧が印加されるため、耐酸性特性に優れた酸化イリジウムが使われている。酸化イリジウム触媒では粒子表面のイリ

ジウム (Ir) 原子しか触媒反応に寄与しないため、Ir の原子利用効率が低い。そのため、現在の PEM 水電解では、水電解能力 1 kW 当たり、おおよそ 1 g の Ir が必要とされている。Ir の価格は金の約 2 倍、白金の約 4 倍と非常に高価であり、コスト削減が重要な課題となっている。Ir は地殻中の存在量が極めて低く、世界の年間生産量が 7~8 トン/年しかない。2050 年までにカーボンニュートラルを達成するためには水電解能力が 2,000 GW 程度、すなわち約 2,000 トンの Ir を用いた PEM 電解槽設置規模が必要だといわれており、仮に今後 Ir の生産量が多少増加し、そのすべてを

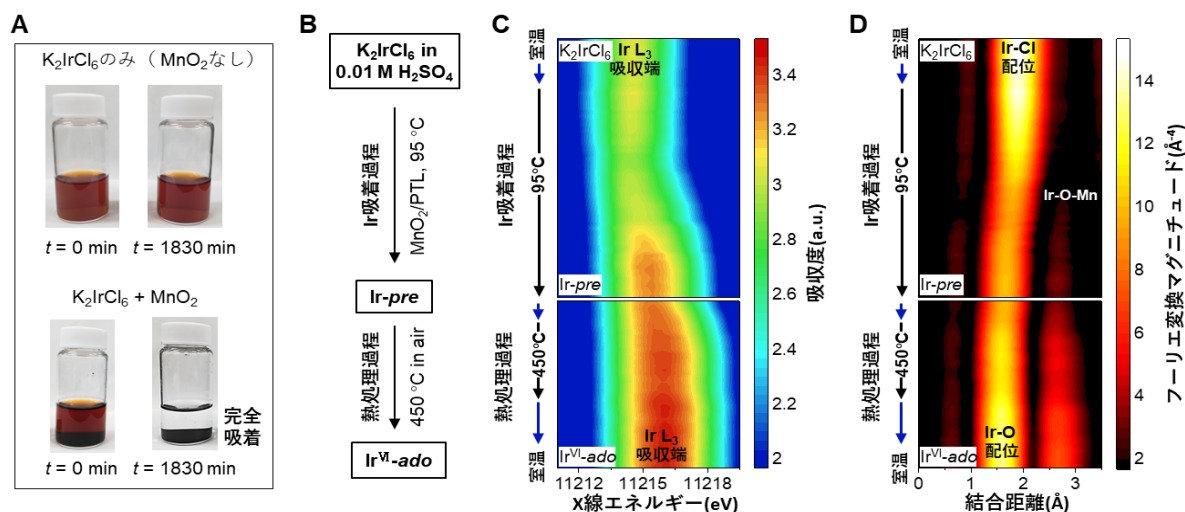


図1 in-situ XAFS による新規イリジウム触媒 (Ir^{VI}-ado 触媒) の合成過程の追跡
 (A) 二酸化マンガン (MnO₂) がイリジウムを吸着する様子。MnO₂ 共存下では、Ir ソース(K₂IrCl₆)由来の赤褐色な溶液が無色透明に変化した (下)。
 (B) Ir^{VI}-ado 触媒の合成過程。
 (C) Ir L₃ 吸収端の XANES の経時変化を示した 2 次元カラーマップ。吸収端が高エネルギー側にシフトし、Ir が酸化されたことが分かる。
 (D) Ir L₃ 吸収端の FT-EXAFS の経時変化を示した 2 次元カラーマップ。結合距離の短縮から、Ir の配位子が塩化物イオンから酸化物イオンに交換されたことが分かる。
 (C) および (D) の左側に示されている青矢印は加熱もしくは冷却プロセスを表し、黒矢印は定温プロセスを表す。

水電解触媒に用いたとしても 150 年分以上の生産量が必要と見積もられている。このため、PEM 水電解の大規模展開には Ir の希少性の課題を解消することが不可欠であり、Ir 使用量を従来の 10 分の 1 以下に低減することが大きな課題として国際的に認知されている。これまで、担持材料の改良や、材料のナノスケール化などにより、Ir の使用量が削減されてきた。Ir の削減だけでなく、実用化に向けては高活性で長寿命な触媒が必須であるが、少量の Ir で活性と安定性を維持できる材料はまだ開発されていなかった。最近我々は、Ir 使用量を抑えつつ、活性と安定性を兼ね備えた水電解触媒の開発に成功した。本研究では、本触媒の高い活性・安定性の起源の解明を目的とし、我々は 5 つのビームラインで 10 回以上実験を重ね、SPring-8 を駆使して多角的に本触媒の構造および化学状態に迫った。以下本稿ではその内容¹⁾を紹介する。

2. イリジウム-マンガン触媒の合成と in-situ XAFS による触媒合成過程の追跡

我々は、PEM 水電解の触媒材料としてマンガン酸化物系に着目して研究を進めてきた^{2, 3)}。その過程で、二酸化マンガンが溶液中の Ir イオンを特異的に吸着することを発見した (図 1A)。この知見を踏まえ、本研究では新たな Ir 触媒材料の合成に挑戦した。触媒の合成の過程は、①MnO₂ の電析、②Ir 吸着、③熱処理の 3 ステップからなる。まず①で MnO₂ 電極を電析法で作製し、得られた電極 (MnO₂/多孔質輸送層 (PTL)) を②で K₂IrCl₆ 前駆体溶液に 95 °C で 6 時間以上浸漬し、Ir の吸着を行った (図 1B の Ir 吸着過程)。その後、③で 450 °C で焼成し、本触媒材料を合成した (図 1B の熱処理過程)。

本触媒の合成過程でどのような変化が起きているかを in-situ XAFS により追跡した。Ir L₃ 吸収端の XAFS 実験は SPring-8 BL14B2 にて蛍光法で実施し

た。合成過程の変化の時間スケールより十分短く、かつ、良好なスペクトルが得られるように、1 スキャンあたり6分で測定を行い、これを110回繰り返した。まずXANESに着目すると、②の吸着の過程でIr L₃吸収端のホワイトラインのピークが高エネルギー側にシフトしており、Irが酸化されていることが分かった(図1C)。さらに③の熱処理でわずかに高エネルギー側にシフトするとともにホワイトラインの強度が大きくなり、Irが元の+4価からさらに酸化されたことが明らかとなった。また、EXAFSに着目すると、②のIr吸着過程で最近接原子との結合距離の短縮および2.6 Å付近に新たな第二近接原子のピークの出現が見られた(図1D)。MnO₂にIrが吸着されたと同時に、K₂IrCl₆とMnO₂の配位子交換反応が進行し、Irの配位子が塩化物イオンから酸化物イオンに交換されたことが明瞭に観測された。

3. 放射光を活用した触媒の構造・化学状態解析

次に、本触媒の構造および化学状態の解析に取り組んだ。最終的に得られた触媒のIr L₃吸収端の動径構造関数をMnO₂のMn K吸収端およびIrO₂のIr L₃吸収端の動径構造関数と比較した。その結果、本触媒ではMnO₂のMn原子の一部がIrに置換された構造で

あることが明らかになった。さらに、重原子であるIrを原子分解能で観察できる高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡(HAADF-STEM)を用いて試料の観察を行った。図2Aの明点はIr原子であり、XAFSの結果と同様にMnO₂のMn原子がIrに置換され、Irが原子レベルで分散されている様子が観測された。

続いて、本触媒のIrの酸化状態を決定するため、SPring-8 BL17SUにおいてX線光電子分光(XPS)実験を行った(図2B)。本触媒のIrの4f光電子のピークは、標準物質として用いた+4価のIrO₂よりも高結合エネルギー側に観測され、文献⁴⁾で示された+6価のピーク位置と良好な一致を示した。

XPSに加えて、XAFSからも化学状態の評価を行った。作製した触媒の価数を評価するために、BL39XUおよびBL36XUにおいて、高エネルギー分解能蛍光検出(HERFD)XANES実験を行った(図2C)。試料から放出された蛍光X線を5枚のGe分光結晶の800反射により分光し、Ir L_{α1}線のみを検出した。その結果、通常のXAFSよりも鋭敏なスペクトルが得られた。本触媒のXANESは、+4価のIrO₂よりも明らかに高エネルギー側にシフトし、かつ、ホワイトラインの強度も増加していた。図2Dのようにホワイトラインの強度と価数には強い相関があり、Irは+5.8±0.1価で

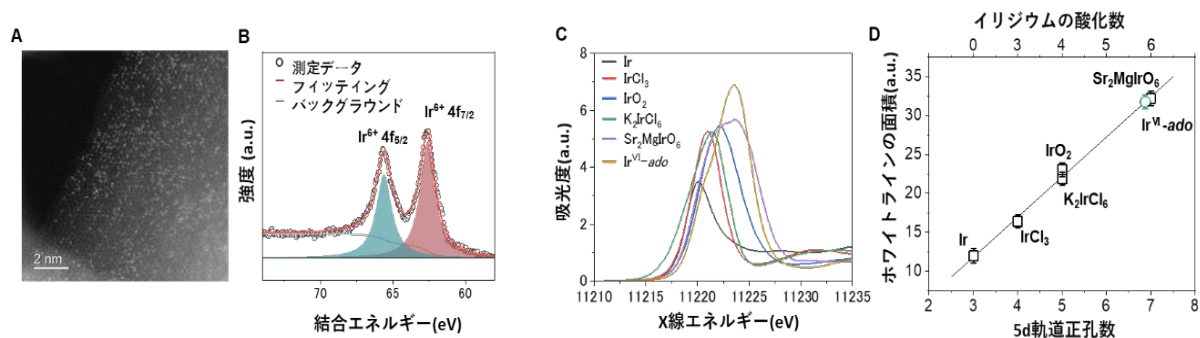


図2 Ir^{VI}-ado触媒のHAADF-STEM画像およびIrの酸化数の特定

- (A) Ir^{VI}-ado触媒のHAADF-STEM画像。Ir原子(白い点)は原子レベルで均一にMnO₂に分散している。
- (B) Ir^{VI}-ado触媒のIr 4f XPSスペクトル。観測された二つのピークはいずれも+6価のIrで精度よくフィッティングすることができた。
- (C) Ir^{VI}-ado触媒および標準試料のIr L₃吸収端のHERFD-XANESスペクトル。
- (D) Ir L₃吸収端のホワイトラインのピークの面積とIrの5d軌道に含まれる正孔数の関係。ピーク面積と酸化数の関係性を示した検量線は標準サンプル(黒)として用いた金属状態のIr、IrCl₃、K₂IrCl₆、IrO₂、Sr₂MgIrO₆から作成し、Ir^{VI}-ado触媒のX線吸収ピーク(緑)から酸化数を+5.8±0.1と算出した。

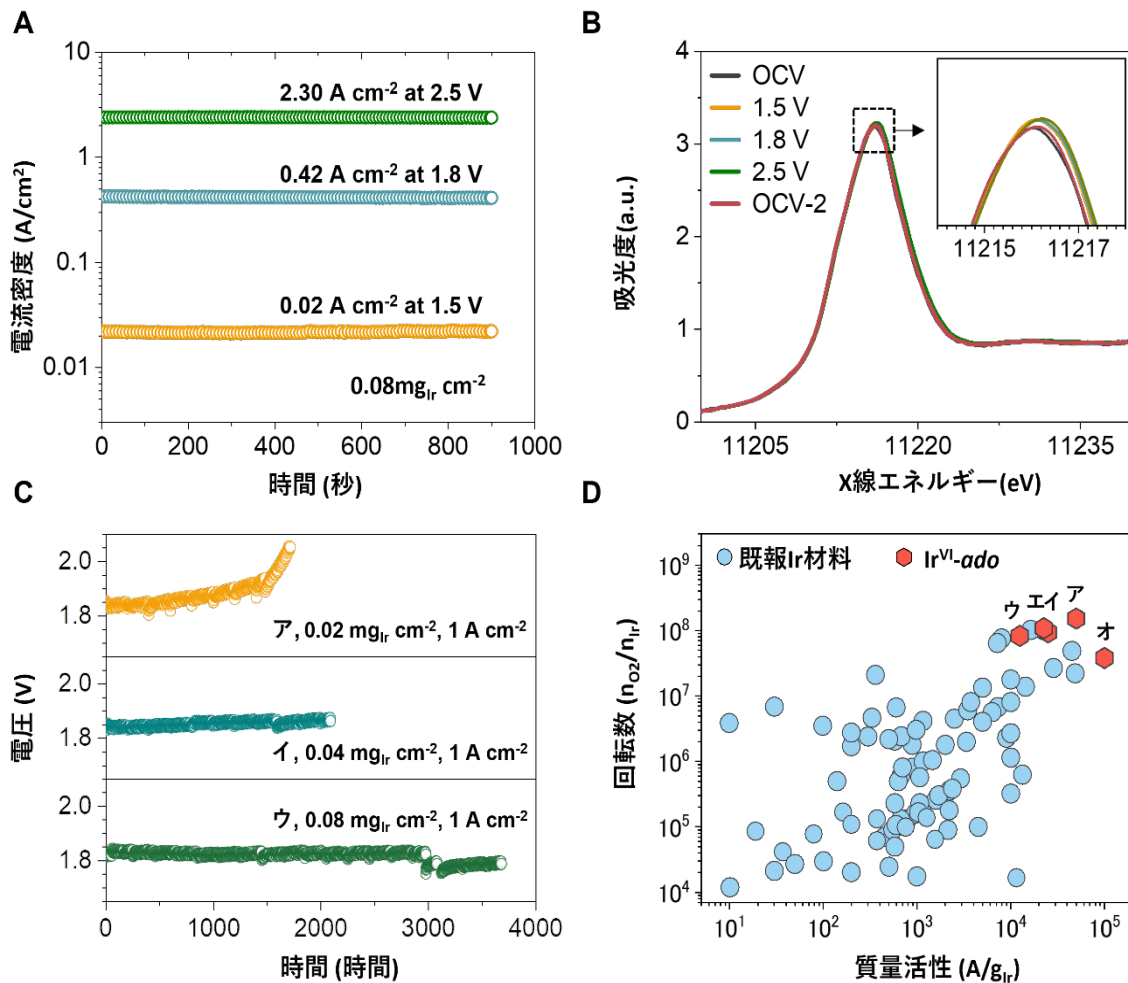


図3 $\text{Ir}^{\text{VI}}\text{-ado}$ 触媒の安定性の評価

- (A) 0.08 mg/cm^2 Ir を含む $\text{Ir}^{\text{VI}}\text{-ado}$ 触媒を用いた、PEM セルにおける電解測定の結果。電解電圧は 1.5、1.8 および 2.5 V である。
- (B) パネル A と同じ PEM セルを用いて測定した $\text{Ir}^{\text{VI}}\text{-ado}$ 触媒の Ir L_3 吸収端の XANES スペクトル。セル電圧を変えてもスペクトル変化が小さく、Ir が +6 価状態を維持していることが分かった。なお、OCV は測定前の開回路電圧、OCV-2 はすべての測定後に開回路電圧に戻したスペクトルに対応する。
- (C) 市販の PEM セルにおいて電解を行った際の $\text{Ir}^{\text{VI}}\text{-ado}$ 触媒のセル電圧。担持量を変えた 3 つの材料のデータを示す。
- (D) $\text{Ir}^{\text{VI}}\text{-ado}$ 触媒および文献で報告された Ir 触媒の比較。質量活性に対する触媒回転数をプロットした。(ア) ~ (ウ) は、図 3C の曲線 (ア) ~ (ウ) に対応する。(エ) はイリジウム担持量 0.08 mg/cm^2 、電流密度 1.8 A/cm^2 の場合、(オ) はイリジウム担持量 0.02 mg/cm^2 、電流密度 2.0 A/cm^2 の場合の耐久性試験の結果を示す。電解実験はいずれも 80°C で行った。

であると推定された。また、Ir-O 結合距離と価数にも相関があり、EXAFS から得た結合距離から推定した +5.7 価はホワイトライン強度から推定した値と近い値であった。

通常 Ir の酸化物では Ir は +4 価の酸化状態を取ることが多いが、以上の実験結果を踏まえ、本触媒では +6 価の状態となっていることが明らかとなった。こま

での結果から、本触媒が原子状に分散された +6 価の Ir 酸化物 (atomically-dispersed oxide) であることが判明したため、以下本触媒を $\text{Ir}^{\text{VI}}\text{-ado}$ 触媒と呼ぶ。 $\text{Ir}^{\text{VI}}\text{-ado}$ 触媒では MnO_2 の表面に Ir が原子レベルで分散されているため、ほぼ全ての Ir が水の電気分解に関与することができ、原子利用率の向上につながっている。+6 価の Ir は理論的に高活性な酸素発生触媒と

して働くことが予想されていたが^{55,61}、その実現は長らく困難だった。Ir^{VI}-*ado*触媒では、MnO₂が単なる担体としてだけでなく酸化剤としても働くことで、珍しい+6価の高活性のIrが得られている。さらに、Ir-O結合が強くなることで触媒の耐久性も向上しており、これが本触媒の活性・耐久性の起源であると考えられる。

4. 触媒の性能の評価

上記のプロトコルに従ってIr担持量が0.02、0.04、0.08 mg/cm²のIr^{VI}-*ado*触媒を合成した。現在実用化されている電極におけるIr使用量が2–4 mg/cm²であることを踏まえると、本触媒では95%以上のIr使用量の削減に成功している。Ir担持量の異なるこれらの3種類の触媒を用いて、PEM環境における水電解特性の評価を行った。

市販のPEMセルを用いて工業レベルの1 A/cm²の電流密度で耐久性試験を行った。Ir担持量が0.02、0.04および0.08 mg/cm²のIr^{VI}-*ado*触媒の寿命はそれぞれ1,710時間、2,000時間および3,800時間だった(図3C)。これまでの文献と比較しても、活性・安定性ともにPEM環境下において優れた特性を示した(図3D)。

さらに、BL14B2で触媒動作中のoperando XAFS測定を行い、電解中のIrの酸化状態の変化を評価した。水電解反応では、特に高電流密度条件下で激しく気泡が発生するため、気泡がX線の光路上に干渉せずに背面に逃げるように工夫した独自のoperando XAFS用の電解セルを開発した。そのセルを用いてoperando XAFS実験を行い、PEM環境において2.3 A/cm²の高電流条件下でIr^{VI}-*ado*触媒が+6価のIrの状態を維持していることを確認した(図3A、B)。

さらに、PTL基板の構造、電析されたMnO₂の厚み、膜電極複合体(MEA)の作製条件などを最適化することで、Ir^{VI}-*ado*触媒のさらなる活性と安定性の向上を試みた。その結果、0.08 mg/cm²イリジウムを含むIr^{VI}-*ado*触媒から2 Vで4 A/cm²の電流密度が得られた。また、1.8 A/cm²の電流密度で2,500時間以上、水電解反応が継続した。これは、0.08 mg/cm²のイリジウム使用量でも、82%の電圧効率(理論上電解が起きる電圧に対する、実際に印加した電圧の比)を維持しながら、水素製造が可能であることを実証する結果であ

る。また、これは、イリジウム1 g当たり約40 kWの電力密度(40 kW/g_{Ir})に相当し、イリジウムの年間生産量を踏まえると、年間約324 GWのPEM水電解槽を設置できることを示唆している。さらに、電圧効率を82%と仮定すると、年間260 GW以上の水素製造が可能となり、世界の持続可能なエネルギー供給に向けて重要な貢献となることが期待される。

5. おわりに

本研究では、マンガンとイリジウムの相互作用を活用することで、高酸化状態(+6価)の新規イリジウム触媒(Ir^{VI}-*ado*触媒)を開発した。この材料は低貴金属使用量・高活性・長寿命の三拍子揃った触媒であり、PEM水電解を展開する上でボトルネックである貴金属使用量を軽減し、2050年カーボンニュートラル実現に貢献することが期待される。この成果は、国際連合が定めた17の持続可能な開発目標(SDGs)のうち、「7.エネルギーをみんなにそしてクリーンに」に貢献するものである。

謝辞

放射光実験は大型放射光施設「SPring-8」のビームラインBL14B2(XAFS)、BL39XU(HERFD-XANES)、BL36XU(HERFD-XANES)、BL17SU(XPS、XAFS)、およびBL44B2(SR-PXRD)で実施した(JASRI課題: 2021A1664、2021B1892、2022A1761、2022A1776、2022B1667、2023B1661、2023A1395、2023A1431、2023B1372、理研課題: 20220060、20230043)。STEM測定の際には、西湖大学物質科学共用施設センターの蔣齊可博士の支援を受けた。SR-PXRD測定の際には、理化学研究所放射光科学研究センターの加藤健一専任研究員、日本技術センターの繁田和也氏の技術支援を受けた。EDXマッピングの際には理化学研究所創発物性科学研究センター物質評価支援チームの井ノ上大嗣専門技術員の技術支援を受けた。XRFでは株式会社リガクの高橋学人氏の支援を受けた。

本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)「水素利用等先導研究開発事業JPNP14021(研究代表者:和田智之)」の委託事業の成果が一部含まれる。また、科学技術振興機構

(JST)革新的GX技術創出事業GteX Program Japan
「グリーン水素製造用革新的水電解システムの開発
(研究代表者:高鍋和広、JPMJGX23H2)」による助
成を受けて行われた。

参考文献

- [1] A. Li *et al.*: *Science* **384** (2024) 666-670.
[2] A. Li *et al.*: *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** (2019) 5054-5058.
[3] S. Kong *et al.*: *Nat. Catal.* **7** (2024) 252-261.
[4] J.-J. Velasco-Vélez *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.* **143** (2021)
12524-12534.
[5] L. C. Seitz *et al.*: *Science* **353** (2016) 1011-1014.
[6] R. A. Flores *et al.*: *Chem. Mater.* **32** (2020) 5854-5863.

足立 精宏 ADACHI Kiyohiro

(国) 理化学研究所
創発物性科学研究センター 物質評価支援チーム
〒351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1
TEL : 050-3502-5291
e-mail : kiyohiro.adachi@riken.jp

橋爪 大輔 HASHIZUME Daisuke

(国) 理化学研究所
創発物性科学研究センター 物質評価支援チーム
〒351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1

李 愛龍 LI Ailong

(国) 理化学研究所
環境資源科学研究センター 生体機能触媒研究チーム
〒351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1

孔 爽 KONG Shuang

(国) 理化学研究所
環境資源科学研究センター 生体機能触媒研究チーム
〒351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1

大岡 英史 OOKA Hideshi

(国) 理化学研究所
環境資源科学研究センター 生体機能触媒研究チーム
〒351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1

伏見 和奈 FUSHIMI Kazuna

(国) 理化学研究所
環境資源科学研究センター 生体機能触媒研究チーム

〒351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1

中村 龍平 NAKAMURA Ryuhei

(国) 理化学研究所
環境資源科学研究センター 生体機能触媒研究チーム
東京工業大学 地球生命研究所
〒351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1
e-mail : ryuhei.nakamura@riken.jp

濱本 諭 HAMAMOTO Satoru

(国) 理化学研究所
放射光科学研究センター
軟X線分光利用システム開発チーム
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

大浦 正樹 OURA Masaki

(国) 理化学研究所
放射光科学研究センター
軟X線分光利用システム開発チーム
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

大淵 博宣 OFUCHI Hironori

(公財) 高輝度光科学研究センター
放射光利用研究基盤センター 産業利用・産学連携推進室
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

東 晃太郎 HIGASHI Kotaro

(公財) 高輝度光科学研究センター
放射光利用研究基盤センター 分光推進室
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

金子 拓真 KANEKO Takuma

(公財) 高輝度光科学研究センター
放射光利用研究基盤センター 研究プロジェクト推進室
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

河村 直己 KAWAMURA Naomi

(公財) 高輝度光科学研究センター
放射光利用研究基盤センター 分光推進室
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

宇留賀 朋哉 URUGA Tomoya

(公財) 高輝度光科学研究センター
放射光利用研究基盤センター 研究プロジェクト推進室
電気通信大学 燃料電池・水素イノベーション研究センター
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1