

令和3年度

修士論文

Ir と Ru を含んだパイロクロア酸化物の創製

Fabrication of Pyrochlore Oxides Containing

Ir and Ru

高知工科大学 大学院工学研究科基盤工学専攻

マテリアル工学コース

1245138 松本 愛香

Aika Matsumoto

指導教員 藤田 武志 教授

目次

第 1 章	序論	1
1.1	はじめに.....	1
1.2	水の電気分解における効率的な触媒の検討.....	2
1.3	混合金属酸化物を利用した触媒の開発.....	5
1.4	ナノポーラス構造の導入.....	7
1.5	本研究の意義.....	9
第 2 章	実験方法	10
2.1	試薬・試料.....	10
2.2	使用機器.....	10
2.3	材料の調製.....	11
2.3.1	$A_2Ru_2O_7$ と $A_2Ir_2O_7$ の調製.....	11
2.3.2	$A_2(Ru_xIr_{1-x})_2O_7$ と $RuIrO_x$ の調製.....	13
2.3.3	酸化物のナノポーラス化.....	14
2.4	分析.....	15
2.4.1	物理特性評価.....	15
2.4.2	電気化学特性評価.....	16
第 3 章	結果と考察	17
3.1	$A_2Ru_2O_7$ と $A_2Ir_2O_7$ の評価.....	17
3.2	$A_2(Ru_xIr_{1-x})_2O_7$ と $RuIrO_x$ の評価.....	20
3.3	ナノポーラス化した酸化物の評価.....	33
第 4 章	結論	43
第 5 章	参考文献	45
第 6 章	謝辞	46

第1章 序論

1.1 はじめに

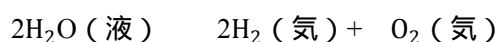
現在，世界のエネルギー消費量は石油換算で年平均 2.5% で増加し続けている [1]．そこで，持続可能な社会の実現に向けて，環境問題の観点から再生可能エネルギーを利用した水素製造が注目されている．水素は宇宙で最も軽く，地球上にあらゆる種類の化合物として豊富に存在する物質である．また，石油や石炭・食品廃棄物などのバイオマスの中にも含まれているため，多岐にわたる原料から水素を得ることができる．その中でも，水に電圧をかけて得る水の電気分解が，水素を得るクリーンな方法として最も有用である．水素エネルギーは，利用時に二酸化炭素 (CO_2) を排出しないことや水素は二次エネルギーであるため，熱や電気として利用することができる．このような性質があるため，水素は持続可能なエネルギー源としての利用が期待されている．水素を水の電気分解から得る際に，効率的に反応を進めるために触媒を使用している．触媒には貴金属が最も性能が高いと知られている．触媒の開発には，粒子サイズを小さくし，反応表面積を大きくする方法や，貴金属をより豊富な金属で置換して金属酸化物を作る方法がある．金属酸化物を作製する際には，様々な金属の組み合わせを行うことが重要である．そのために近年，多くの金属酸化物触媒の検討されてきた．また，本研究室では，材料をナノレベルに組織制御し，新奇材料の開発を目指している．

本書では，金属酸化物とそれをナノポーラス化することで，水の電気分解における新規高効率触媒開発を試みた結果について記した．

1.2 水の電気分解における効率的な触媒の検討

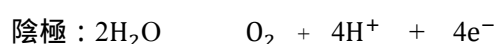
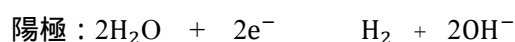
電気分解によって水 (H₂O) は水素 (H₂) と酸素 (O₂) に分けられる。この水素が持続可能なエネルギー源として有用である。

水の電気分解



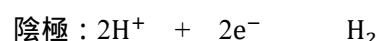
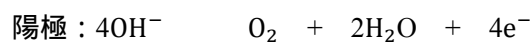
この反応を電極ごとに分けると、陽極では酸化反応、陰極では還元反応が起こる。しかし、純水はごくわずかに電離するが、その数は少なく、電離速度も小さいので電気分解すると、陽極では水酸化物イオン (OH⁻)、陰極では水素イオン (H⁺) にそれぞれ取り囲まれてしまい、結果的に電極には逆の電圧がかかる。これにより、電子 (e⁻) のやり取りを阻害するため、純水は電気分解ができない。

純水の電気分解



そこで、水の電気分解を行うために少量の水酸化ナトリウム (NaOH) や硫酸を溶かす方法を用いる。少量の NaOH を溶かした場合、それぞれの電極反応は、陽極では水から電離した少量の OH⁻ と NaOH から電離した OH⁻ が引き寄せられ、4つの OH⁻ から1つの O₂ が発生し、4つの e⁻ が放出される。陰極では水から電離した少量の H⁺ と NaOH から電離した Na⁺ が引き寄せられ、陽極の反応で放出された4つの e⁻ を4つの H⁺ が受け取り、2つの H₂ が発生する。

アルカリ性電解質での水の電気分解



以上のことから、水の電気分解は、酸素発生反応 (Oxygen Evolution Reaction: OER) と水素発生反応 (Hydrogen Evolution Reaction: HER) で構成されている (Figure 1-1)。水の電気分解には、しばしば触媒が利用され、様々な高性能触媒が報告されてきたが、さらに優れた特性を持つ触媒の開発が重要な課題となっている [2]。

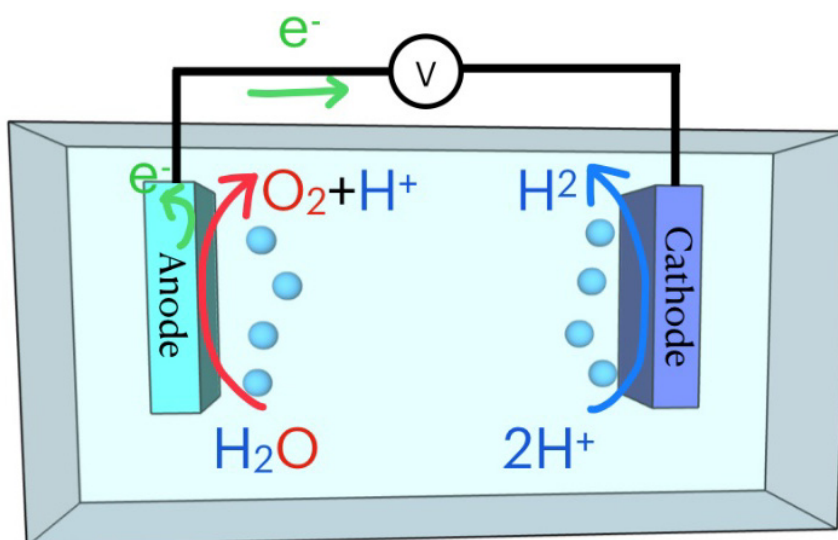


Figure 1-1. 水の電気分解模式図 [2]

水の電気分解は、風力や太陽光などの断続的な再生可能エネルギー源と組み合わせた場合に、大規模な貯蔵と再生可能エネルギーの変換に重要な役割を果たすことが期待される。水素は、高压ガスや液化水素、有機ハイドライド（水素をトルエン等の有機物に化合させたもの）などで容易に転送及び保存できるため再生可能エネルギーを熱及び輸送部門にも分配可能である。

陽極で起こる OER は、常に大きな過電位を伴い、その結果、大きなエネルギー損失が発生する。そこで、適切な電極触媒を用いて可能な限り小さな過電位で OER を促進することが必要である。現在、酸性条件下での OER において、活性と安定性を両立させた触媒として酸化イリジウム (IrO_2) が挙げられる (Figure 1-2)。 IrO_2 はコストが高く、同じ条件下の酸化ルテニウム (RuO_2) に比べて構造安定性は高いが、固有の活性が低いという問題がある。しかし、安定した触媒材料として、Ir や Ru の代わりになる触媒が無いため、Ir や Ru をベースとした触媒の開発戦略が検討されている。

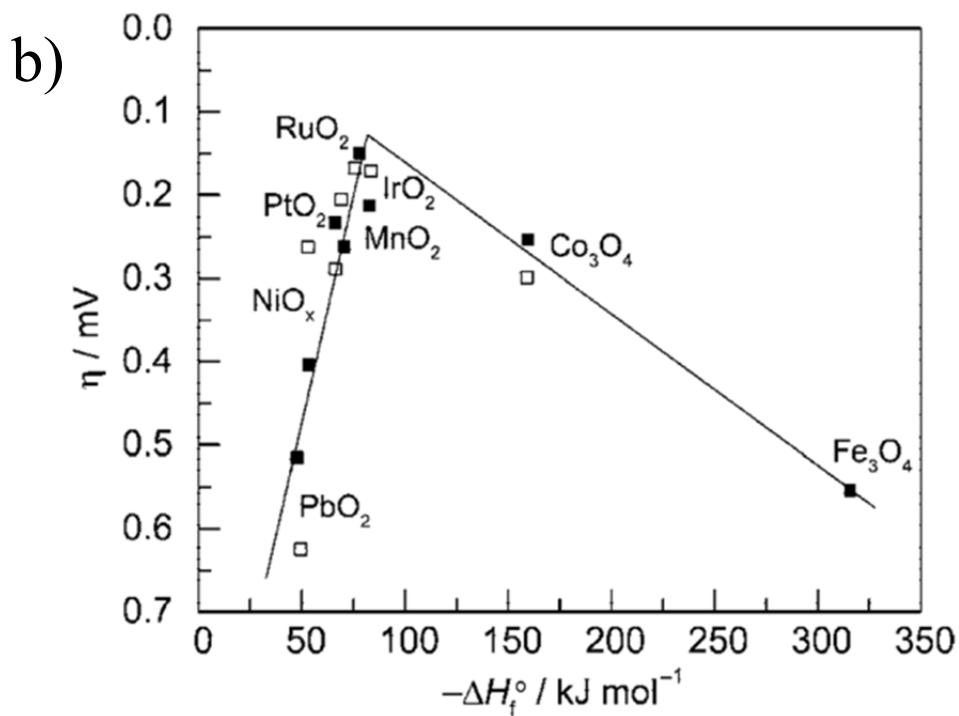
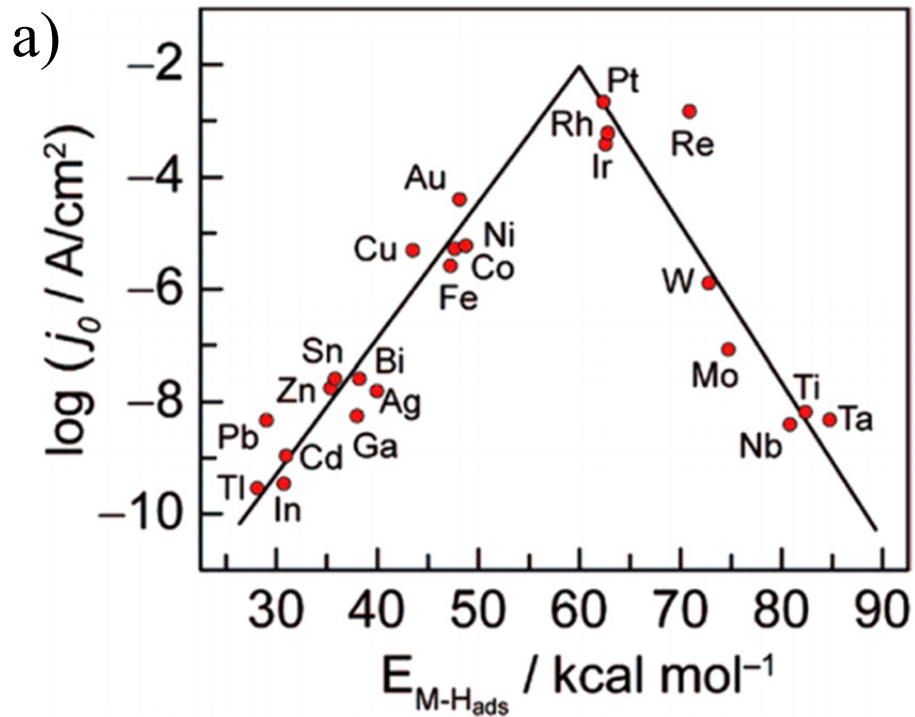


Figure 1-2 . (a) 酸性溶液中での HER 活性 , (b) 金属酸化物の酸性溶液及び塩基性溶液における OER を示した Volcano plot [3]

1.3 混合金属酸化物を利用した触媒の開発

水の電気分解における電極触媒として，Ir や Ru をベースとしたものが活性と安定性を両立するためには必須の材料である．高い触媒活性を維持しながら，触媒安定性を改善するための戦略としては，以下の2点が例として挙げられる．

粒子サイズを小さくする，または高表面積の支持体上に触媒を担持する．

貴金属をより豊富な金属で置換して金属酸化物をつくる．

近年，貴金属の含有量を減らし，固有の活性を高めるために，有望な戦略が開発されている．それは，複雑な金属酸化物の合成である．ペロブスカイト構造やパイロクロア構造を有する酸化物 ($A_2B_2O_7$) は A^{3+}/B^{4+} ， A^{2+}/B^{5+} の組み合わせからなり，様々な金属酸化物の組み合わせの合成が可能となる (Figure 1-3) ．

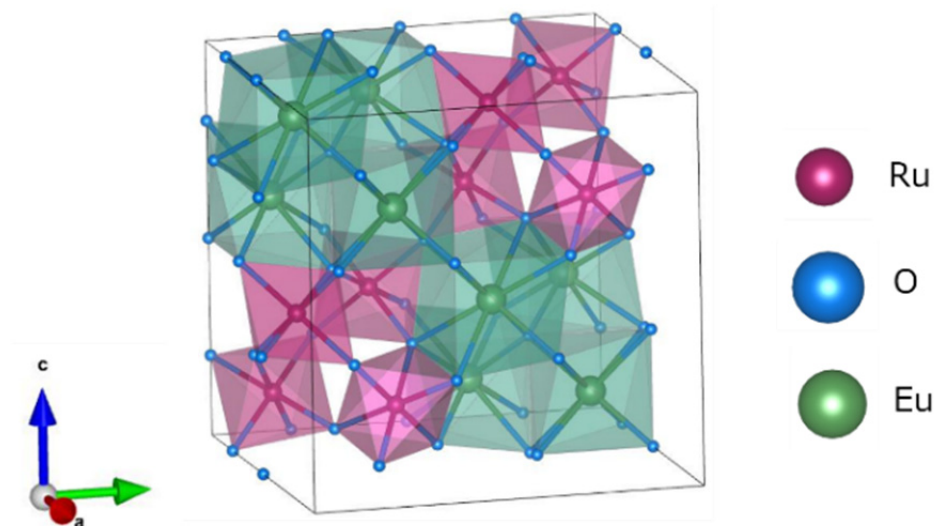


Figure 1-3 . パイロクロア酸化物の結晶構造 ($Eu_2Ru_2O_7$) [4]

パイロクロア酸化物は，ペロブスカイト酸化物と並んで 2 種類の金属元素からなる金属酸化物の大きなファミリーをなす．この二つの酸化物の違いは，A のイオン半径が比較的小さいときにパイロクロア構造，大きいときにペロブスカイト構造が現れる [5] ．すなわち， $B = Nb, Ti, Ta$ のとき，A のイオン半径を r_A とすると， $1.00 < r_A < 1.12$ の時パイロクロア構造をとり， $1.12 < r_A < 1.33$ の時ペロブスカイトスラブ構造をとる (Figure 1-3) ．ペロブスカイトスラブ構造とは， $A_nB_nO_{3n+2}$ で表されるペロブスカイト関連層状構造のことを他と区別した呼び方である [6] ．

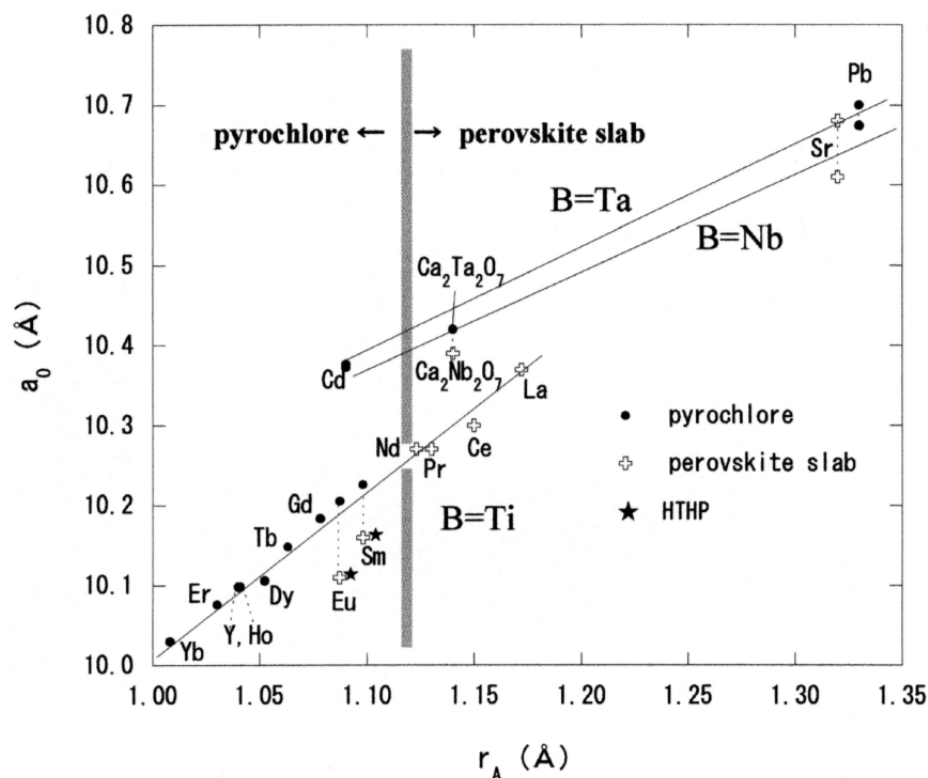


Figure 1-4 . $A_2B_2O_7$ 型立方晶パイロクロア構造を仮定したときの格子定数 a_0 と A のイオン半径 r_A の関係 [6]

さらに、パイロクロア酸化物は、電極触媒として有効であると報告されている。 $Y_2[Ru_{1.6}Y_{0.4}]O_7$ [7], $Pb_2Ru_2O_{6.5}$ [8], $Bi_{2.4}Ru_2O_{6.5}$ [9] など優れた OER 活性を示しており、有望な新規触媒材料として期待されている。これらの成果を挙げているにも関わらず、基礎的なメカニズムや触媒活性と電子構造の依存性などの相関関係については、ほとんど解明されていない。しかし、近年ランタノイド金属において触媒活性と電子構造について相関関係があることが明らかとなった [10]。この関係性に注目し、本研究では、Ir と Ru をベースにパイロクロア酸化物を作製する戦略をたてた。

また近年、Ru と Ir を同時に含んだ材料 ($RuIrO_x$) の作製が報告され、高い触媒性能を示している [11]。このことから、Ir と Ru を同時に含んだ金属酸化物を作製し、さらに、豊富な他の金属と酸化物を作製することで Ir と Ru の含有量を減らし、固有の活性を高め、安定性を維持できる触媒の開発が望まれる。

1.4 ナノポーラス構造の導入

ナノポーラス構造とは、ある合金から 1 種類の金属を何らかの手法で取り除くことで得られる一つながりの構造体である。特徴として、可変なナノ多孔サイズ、大量生産可能、バルク形状、良好な熱・電気伝導性、高い安定性といったものが挙げられる。また、ポーラスについてもナノスケールからサイズ制御可能である [12]。軽量で、内部表面積が大きく、電気伝導性と熱伝導性が高く、高速質量輸送特性を示すポーラス材料には、多くの応用が見込まれている [13]。

ナノポーラス構造を有するナノポーラス金属を得る方法として主に用いられる脱合金化（脱成分腐食・選択エッチングとも称する）は、2 元系合金を出発材料とし、2 成分のうち電解液（酸など）中で電位の印可を行うか、自然腐食し、片方の卑な成分 B のみを選択的に除去する。この B が溶解する過程で残ったもう片方の貴な成分 A がナノポーラス構造を形成する（Figure 1-5）。

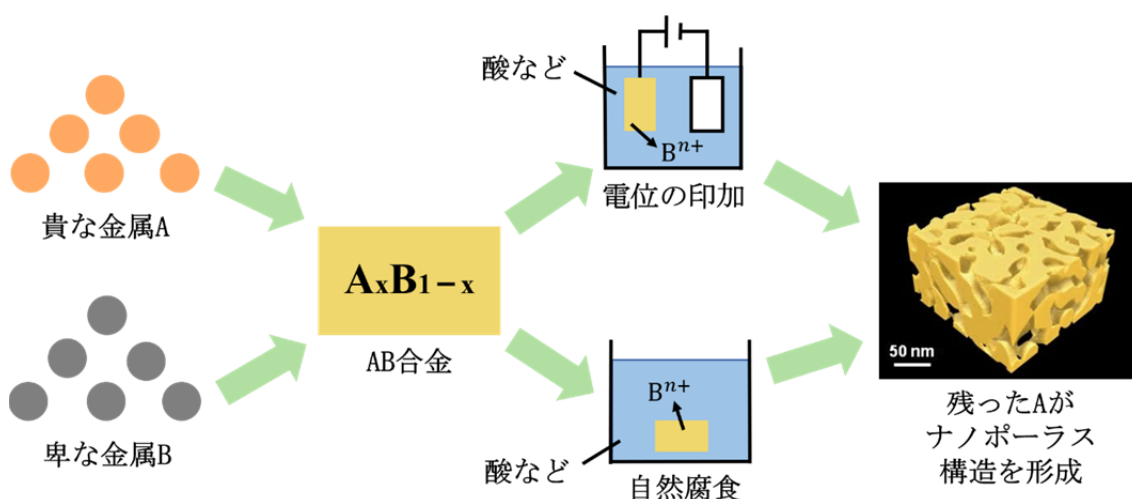


Figure 1-5 . ナノポーラス構造の作製模式図 [2]

以上のように、ナノポーラス金属の作製は非常に容易である。さらに、腐食温度や時間などを制御することで孔サイズを制御することが可能となる。また、ナノポーラス金属の中でも最も研究数の多いナノポーラス金 (np-Au) は、出発材料であるホワイトゴールド箔が厚さ 100 nm、重さ 0.12 mg/cm² と非常に薄く軽量であることから、Au の使用量を抑えることができ、どのような基板にも付着させることができるので汎用性が高いという利点がある [14]。脱合金化により得られた np-Au を熱処理や酸処理を行うことで孔径や気孔性状が制御可能となる (Figure 1-6)。

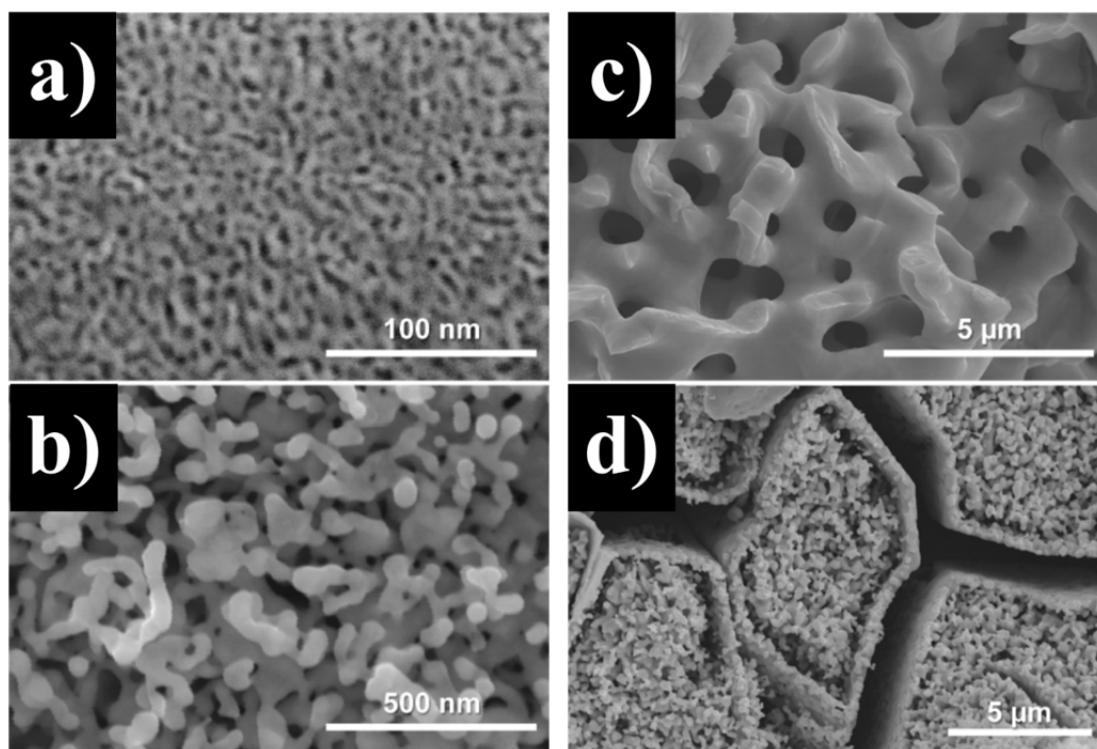


Figure 1-6 . 脱合金化により作成した np - Au の SEM 像 (a) 電界腐食 , (b) 自然腐食 (c) 熱処理 , (b) 酸処理により孔径を粗大化させた np - Au の SEM 像 [15]

様々なナノポーラス金属が電極触媒として有効であると報告されている。例えば、np-Ir₇₀Ni₁₅Co₁₅ [16]、Ir-Ni-Ta-(B) [17]、MoS₂ [18] など卑金属と貴金属を組み合わせることで、触媒性能は維持したまま、希少な金属の量を減らすことが可能となる。

本研究では、パイロクロア酸化物にナノポーラス構造を導入することで、反応面積を大きくし、少量の貴金属で高効率な触媒の開発を行った。

1.5 本研究の意義

高効率 OER 電極触媒として、パイロクロア酸化物の新しい合成戦略を示す。この戦略は、Ru と Ir をベースに様々な金属を組み合わせて合成を行い、作製したパイロクロア酸化物の構造的関係性を調査することである。さらに、パイロクロア構造を用いて、Ru と Ir を同時に含んだ酸化物の作製も試みた。この作製したパイロクロア酸化物にナノポーラス構造を導入し、比表面積の向上を試みた。

第2章 実験方法

2.1 試薬・試料

ニトロシル硝酸ルテニウム (), Ru 31.3% min , 酢酸イリジウム , 酢酸プラセオジウム () n 水和物, 99.9% , (酢酸プラセオジウム () : 71 ~ 78 %) , 酢酸ネオジウム - 水和物, 99.9% , 酢酸ユウロピウム () n 水和物, 99.9% , (n = 4) , 酢酸ガドリニウム () 四水和物 (99.9%-Gd) (REO) , 酢酸テルビウム () 四水和物, 99.9% , 酢酸ホルミウム () 一水和物 (99.9%-Ho) , L-アスパラギン酸 (以下 L-AA) , 塩酸 , 酸化イリジウム () (n = 7/3) , イソプロピルアルコール , 5%ナフィオンTM 分散溶液 DE521 CS タイプ , 水酸化カリウム , 塩化カリウム , 寒天は富士フイルム和光純薬株式会社から購入した .

2.2 使用機器

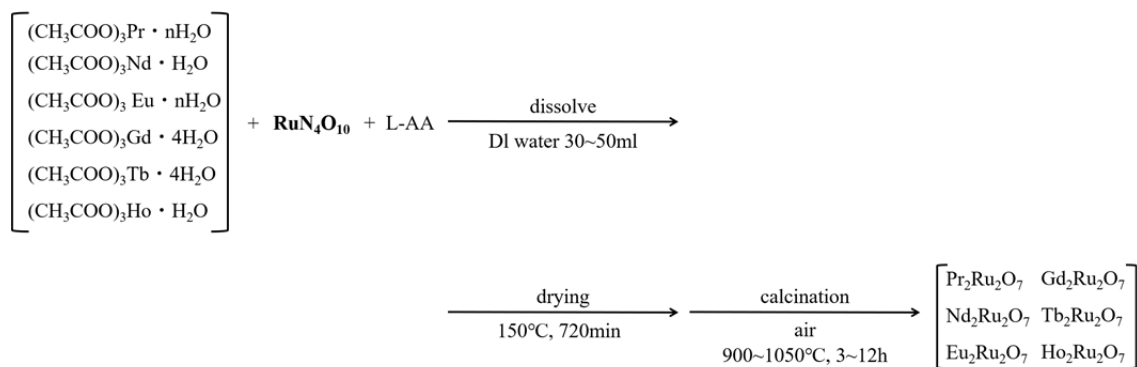
セラミックホットスターラー (デジタルタイプ) CHPS シリーズ (AS ONE, CHPS-170DF), マルチオープン (AS ONE, MOV-300SB) , 卓上高温管状真空雰囲気炉 (FULL-TECH, FT-01VAC-1650) , マイクロ冷却遠心機 (久保田商事株式会社, 3700) , 電気化学計測器 (Ivium, Vertex 100mA) , 回転電極装置 (北斗電工, HR-301) , 回転電極 (RDE, 北斗電工, HR2-D1-GC5) , 全自動多目的 X 線回折装置 (Rigaku, SmartLab SE, 以下 XRD) , 電界放出型走査電子顕微鏡 (HITACH SU8020, 以下 SEM) , 透過型電子顕微鏡 (JEOL, NEOARM, 以下 TEM) を使用した .

2.3 材料の調製

2.3.1 $A_2Ru_2O_7$ と $A_2Ir_2O_7$ の調製

$A_2Ru_2O_7$ の合成

Scheme 2.3-1

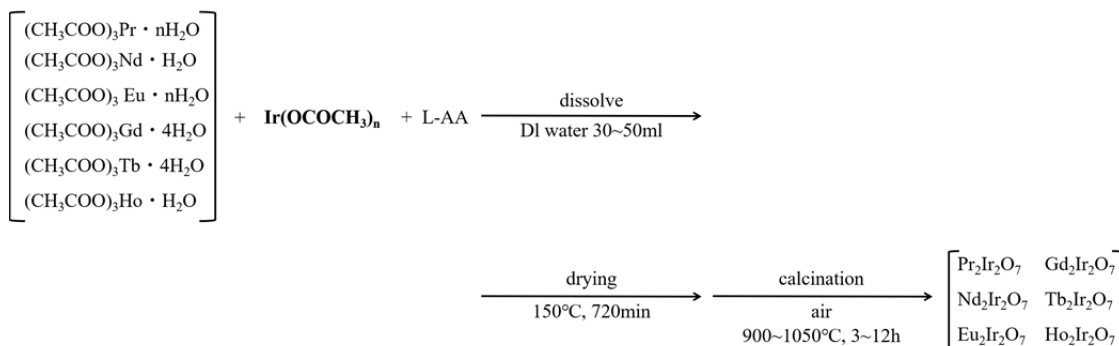


錯体重合法[13] (Scheme 2.3-1) によって前駆体を作製した . $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Pr} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (107.6 mg, 0.315 mmol), $\text{RuN}_4\text{O}_{10}$ (100 mg, 0.315 mmol), L-AA (125.8 mg, 0.945 mmol) を 30 mL ~ 50 mL の脱イオン水に溶解し , 得られた溶液を 60°C で 3 時間攪拌した後 , 150°C のオーブンで 12 時間加熱し , 固体前駆体を得た . 続いて , この固体を乳鉢と乳棒で粉碎 (1 ~ 2 分) して微粉末とした . この粉末をアルミナボートに移し , 空气中 1050°C で 3 時間連続焼成した . 得られた粉末を室温まで冷却した . そして , $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ を得た .

他のパイロクロア酸化物については , A サイトの量を変更したが , 他の合成条件は変更しなかった , 得られた試料は , $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Nd} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (106.9 mg, 0.315 mmol), $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Eu} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (126.3 mg, 0.315 mmol), $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Gd} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (128.0 mg, 0.315 mmol), $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Tb} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (128.6 mg, 0.315 mmol), $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Ho} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (107.9 mg, 0.315 mmol) をそれぞれ合成に使用した [19] .

A₂Ir₂O₇ の合成

Scheme 2.3-2



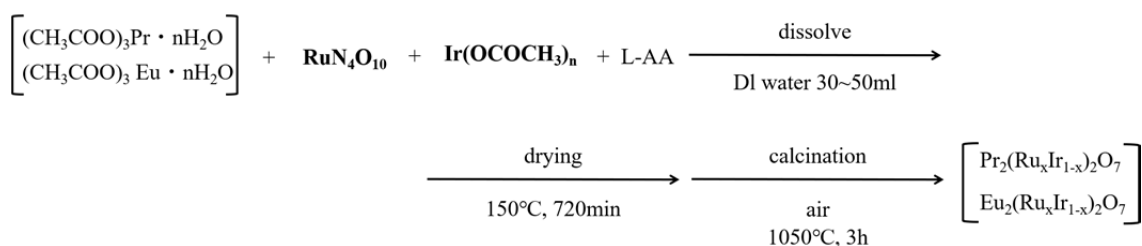
錯体重合法 [13] (Scheme 2.3-2) により前駆体を作製した。(CH₃COO)₃Pr · nH₂O (96.6 mg, 0.283 mmol), Ir(OCOCH₃)_n (100 mg, 0.283 mmol), L-AA (113 mg, 0.849 mmol) を 30 mL ~ 50 mL 脱イオン水に溶解し, 得られた溶液を 60 °C で 3 時間攪拌した後, 150 °C のオーブンで 12 時間加熱し, 固体前駆体を得た。続いて, この固体を乳鉢と乳棒で粉砕 (1 ~ 2 分) し て微粉末とした。この粉末をアルミナボートに移し, 空気中 1050 °C で 3 時間連続焼成した。得られた粉末を室温まで冷却した。そして, Pr₂Ir₂O₇ を取得した。

他のパイロクロア酸化物については, A サイトの量を変更したが, 他の合成条件は変更しなかった。得られた試料は, (CH₃COO)₃Nd · H₂O (96.0 mg, 0.283 mmol), (CH₃COO)₃Eu · nH₂O (113.5 mg, 0.283 mmol), (CH₃COO)₃Gd · 4H₂O (115 mg, 0.283 mmol), (CH₃COO)₃Tb · 4H₂O (115.5 mg, 0.283 mmol), (CH₃COO)₃Ho · H₂O (96.8 mg, 0.283 mmol) をそれぞれ合成に使用した。

2.3.2 $A_2(Ru_xIr_{1-x})_2O_7$ と $RuIrO_x$ の調製

$A_2(Ru_xIr_{1-x})_2O_7$ の合成

Scheme 2.3-3



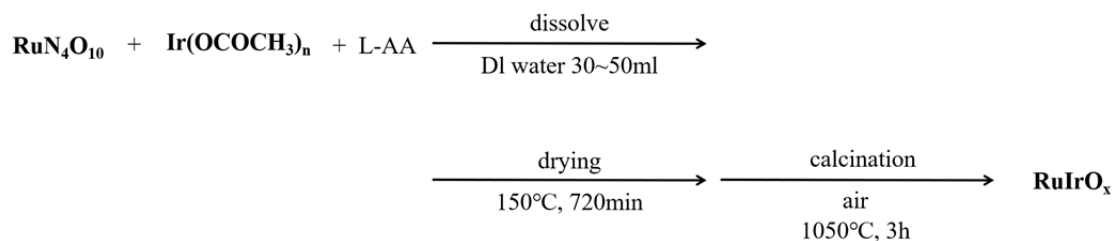
はじめに、 $Pr_2(Ru_xIr_{1-x})_2O_7$ ($x = 0.5$) の合成例を示す。前駆体を錯体重合法 [13] (Scheme 2.3-3) で作製した。 $(CH_3COO)_3Pr \cdot nH_2O$ (150 mg, 0.439 mmol), RuN_4O_{10} (69.6 mg, 0.220 mmol), $Ir(OCOCH_3)_n$ (38.9 mg, 0.220 mmol), L-AA (175.4 mg, 1.317 mmol) は 30 mL ~ 50 mL 脱イオン水に溶解させた。得られた溶液を 60°C で 3 時間攪拌した後、 150°C のオーブンで 12 時間加熱し、固体前駆体を得た。続いて、この固体を乳鉢と乳棒で粉砕 (1~2 分) して微粉末とした。この粉末をアルミナボートに移し、空気中 1050°C で 3 時間連続焼成した。得られた粉末を室温まで冷却した。そして、 $Pr_2(Ru_xIr_{1-x})_2O_7$ ($x = 0.5$) を取得した。

ルテニウムとイリジウムのモル比が異なる他の $Pr_2(Ru_xIr_{1-x})_2O_7$ については、 RuN_4O_{10} の量を変更したが、他の合成条件は変えずに行った。ルテニウムとイリジウムのモル比の異なる試料 (例: Ru : Ir = 4 : 1, Ru : Ir = 2 : 1, Ru : Ir = 1 : 4) は、 RuN_4O_{10} をそれぞれ 111.4 mg (0.351 mmol), 92.9 mg (0.293 mmol), 46.4 mg (0.146 mmol), 27.9 mg (0.088 mmol) で合成に使用した。

次に、 $Eu_2(Ru_xIr_{1-x})_2O_7$ の合成方法を示す。合成方法は、 $Pr_2(Ru_xIr_{1-x})_2O_7$ と同様である。ルテニウムとイリジウムのモル比が異なる $Eu_2(Ru_xIr_{1-x})_2O_7$ については、 RuN_4O_{10} の量を変更したが、他の合成条件は変更しなかった。ルテニウムとイリジウムのモル比が異なる試料 (例: Ru : Ir = 4 : 1, Ru : Ir = 2 : 1, Ru : Ir = 1 : 1, Ru : Ir = 1 : 2, Ru : Ir = 1 : 4) は、それぞれ 115.7 mg (0.365 mmol), 96.4 mg (0.304 mmol), 72.3 mg (0.228 mmol), 48.2 mg (0.152 mmol), 28.9 mg (0.091 mmol) で合成に使用した。

RuIrO_x の合成

Scheme 2.3-4

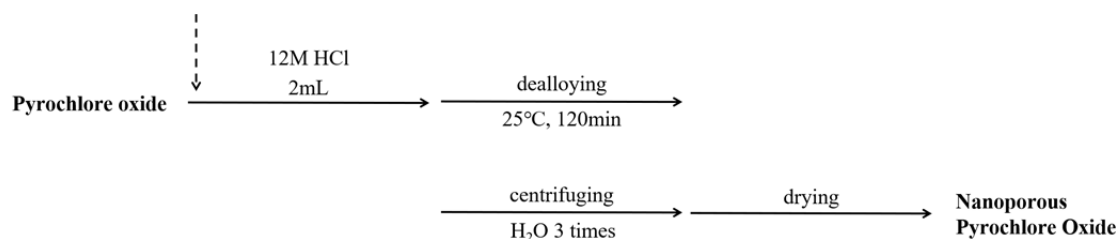


錯体重合法 [13] (Scheme 2.3-4) によって前駆体を作製した。RuN₄O₁₀ (100 mg, 0.315 mmol), Ir(OCOCH₃)_n (111.4 mg, 0.315 mmol), L-AA (125.8 mg, 0.945 mmol) を 30 mL ~ 50 mL 脱イオン水に溶解し, 得られた溶液を 60 °C で 3 時間攪拌した後, 150 °C のオーブンで 12 時間加熱し, 固体前駆体を得た。続いて, この固体を乳鉢と乳棒で粉碎 (1 ~ 2 分) して微粉末とした。この粉末をアルミナポートに移し, 空気中 1050 °C で連続焼成した (3 時間)。得られた粉末を室温まで冷却した。そして, RuIrO_x を得た。

2.3.3 酸化物のナノポーラス化

パイロクロア酸化物のナノポーラス化

Scheme 2.3-5



ナノポーラス化したパイロクロア酸化物は以下のように合成した。Pr₂Ru₂O₇ (58.3 mg), Pr₂Ir₂O₇ (43.8 mg), Pr₂(Ru_xIr_{1-x})₂O₇ (Ru : Ir = 4 : 1) (20.2 mg), Pr₂(Ru_xIr_{1-x})₂O₇ (Ru : Ir = 1 : 1) (5.13 mg) を 12M HCl (2 ml) に加え, 25 °C で 24 時間自然腐食させた。その後, 遠沈管に移し, 遠心分離 (12,000 rpm, 15 分, 25 °C, 蒸留水) とデカンテーションにより沈殿物を回

収した．同条件で遠心分離とデカンテーションをさらに3回繰り返した後，60～80℃（大気中）で乾燥させた．

2.4 分析

2.4.1 物理特性評価

XRD

試料は，シリコン無反射試料板上にのせ，薬さじで平らにならした．その後，粉末回折法を用いてサンプルを測定した．

SEM

試料は，アルミニウム製の試料台にカーボン製の両面テープで固定した．その後，SEMを使用してサンプルの解析を行った．また，加速電圧10 kV～30 kVでSEM像を得た．

TEM

試料は，TEMメッシュグリッド（Cu）上にのせ，TEM及びSTEM/EDSを使用して解析を行った．また，加速電圧200 kVでTEM，STEM像を得た．

2.4.2 電気化学特性評価

電気化学的測定は、ポテンシオガルバノスタットを用いた三電極方式で行った (Figure 2-1) . 対極には Pt ワイヤー, 参照電極には飽和 Ag/AgCl を用いた. 作用電極には, パイロクロア酸化物触媒を担持した直径 5 mm のグラッシーカーボン (GC) を使用した. パイロクロア酸化物触媒 5 mg, 脱イオン水 10 mL, イソプロピルアルコール 90 mL, 5 wt % ナフイオン溶液 40 μl を用いて触媒インク懸濁液を調製した. このインク懸濁液を 30 分間超音波処理して, 研磨済み RDE 電極 (0.19625 cm^2) 上に 5 μl を堆積させ, 触媒の総担持量を約 25.5 mg/cm^2 とした. IrO_2 触媒 5 mg, 脱イオン水 10 mL, イソプロピルアルコール 90 mL, 5 wt % ナフイオン溶液 40 μl を用いて触媒インク懸濁液を調製した. このインク懸濁液を 15 分間超音波処理した後, 研磨済み RDE 電極 (0.19625 cm^2) 上に 5 μl を堆積し, 触媒の総担持量を約 25.5 mg/cm^2 とした. 1.0 M KOH 電解質は KOH から調製し, 測定中は酸素雰囲気下にした[16].

サイクリックボルタンメトリーは, OER 電流が寄与しないように 1.0 V ~ 1.85 V の電位範囲で, 10 mV s^{-1} で安定した表面容量が測定されるまで記録された. 次に, この作用電極を用いて, 10 mA/cm^2 で $\text{Pr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ (Ru : Ir = 1 : 1) 1.55 V vs RHE と IrO_2 1.61 V vs RHE で長時間耐久テスト (クロノアンペロメトリー) を実施した. アルカリ電解質として 1.0 M KOH を用いた[14]. また, 作用電極にはカーボンペーパーを用いた. カーボンペーパー上に触媒インクを 10 μl 滴下した (10 mg/cm^2) .

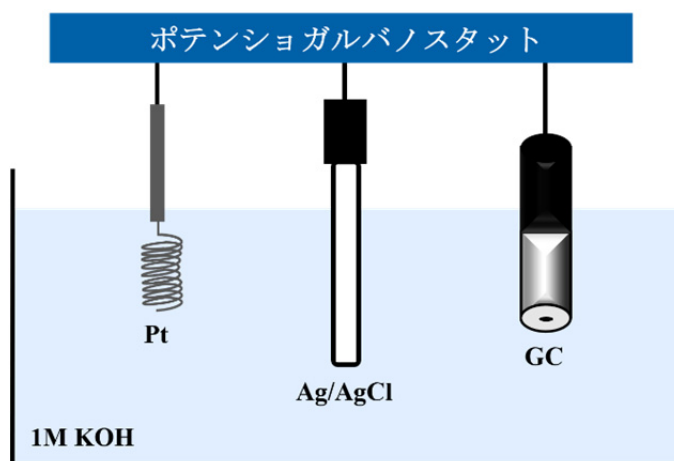


Figure 2-1 . 三電極方式模式図

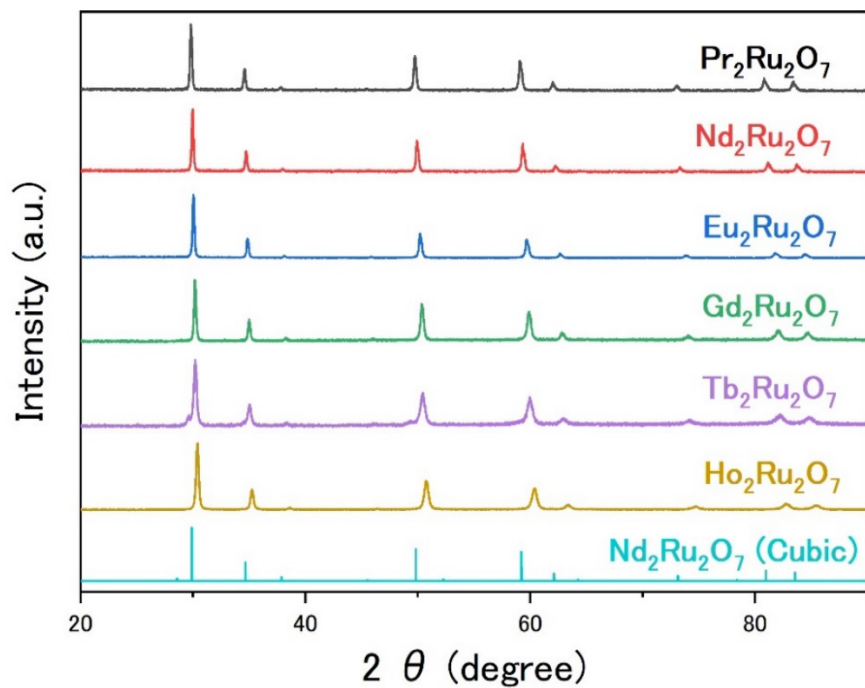
第3章 結果と考察

3.1 $A_2Ru_2O_7$ と $A_2Ir_2O_7$ の評価

XRD

作製した種々の金属酸化物触媒の結晶状態を確認するため、XRD 測定を行った (Figure 3.1-3-1)。作製した種々の金属酸化物触媒はパイロクロア構造 (ダイヤモンド構造) が確認された。このことから、目的のパイロクロア酸化物が得られた。また、リートベルト解析を用いてイオン半径と格子定数の関係性についてグラフにまとめた (Figure 3.1-2)。この結果から、どちらの組み合わせもイオン半径と格子定数は線形依存性を示すことが明らかとなった。

【 $A_2Ru_2O_7$ (A = Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Ho) のパイロクロア酸化物 】



【 $A_2Ir_2O_7$ (A = Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Ho) のパイロクロア酸化物 】

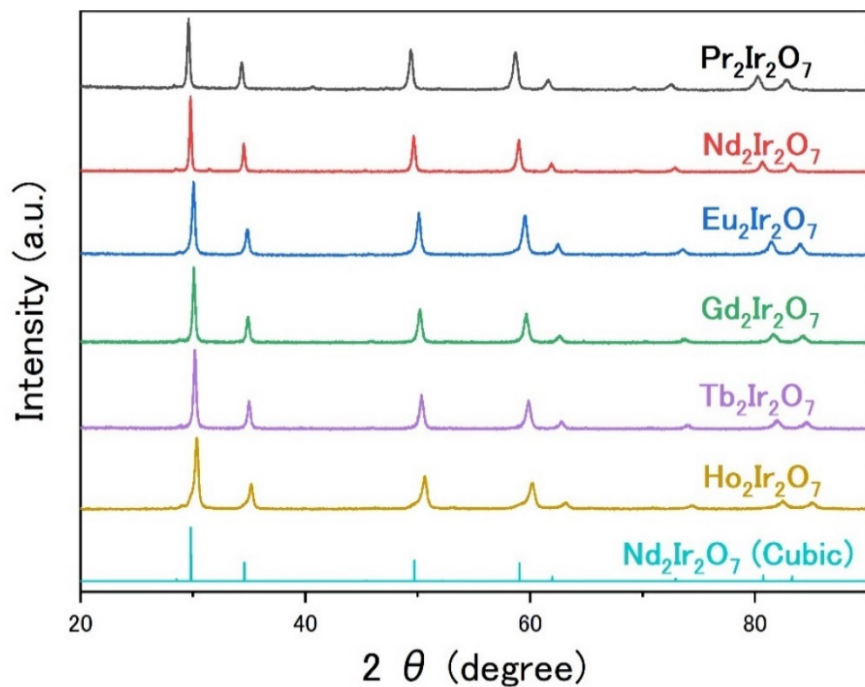
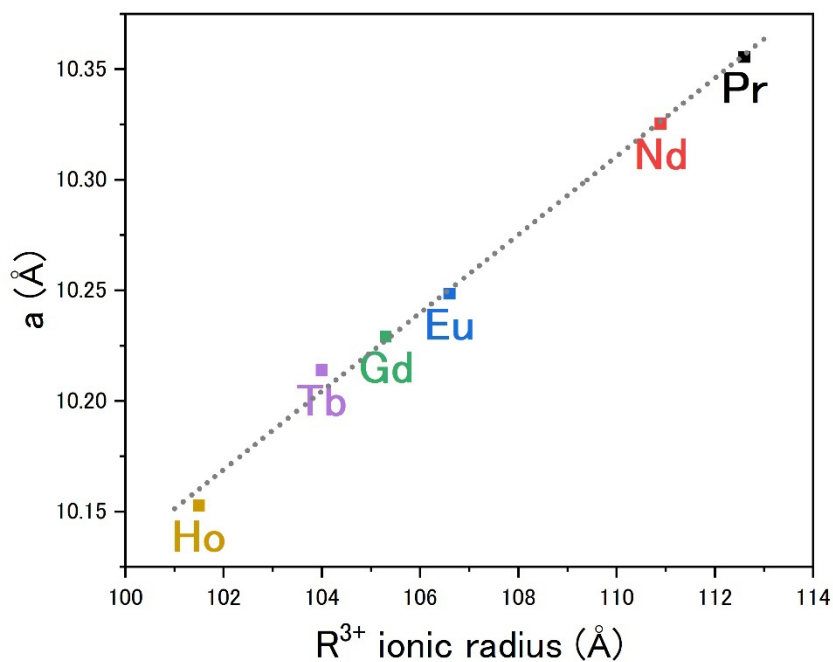


Figure 3.1-1. 作製した種々のパイロクロア酸化物触媒の XRD 回折パターン

【 $A_2Ru_2O_7$ (A = Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Ho) のパイロクロア酸化物 】



【 $A_2Ir_2O_7$ (A = Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Ho) のパイロクロア酸化物 】

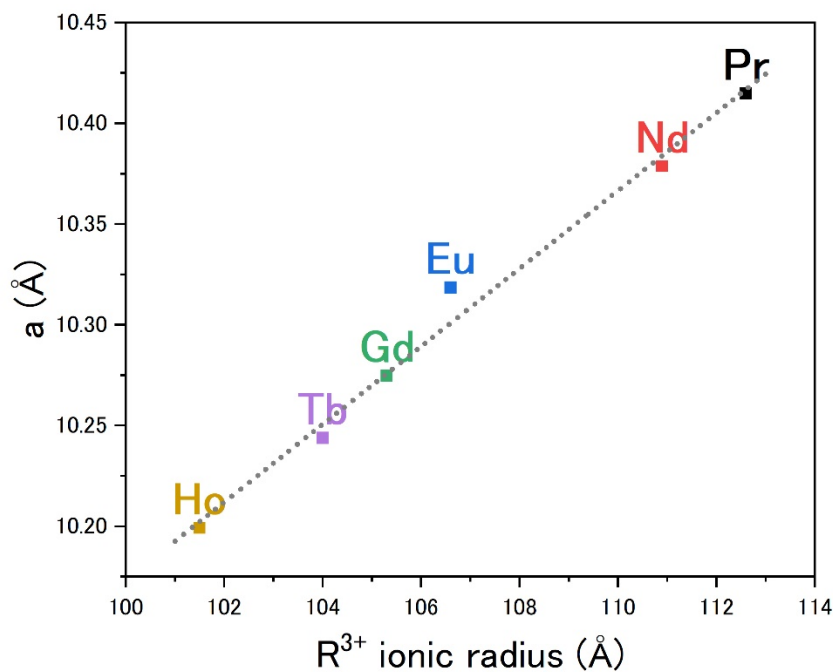


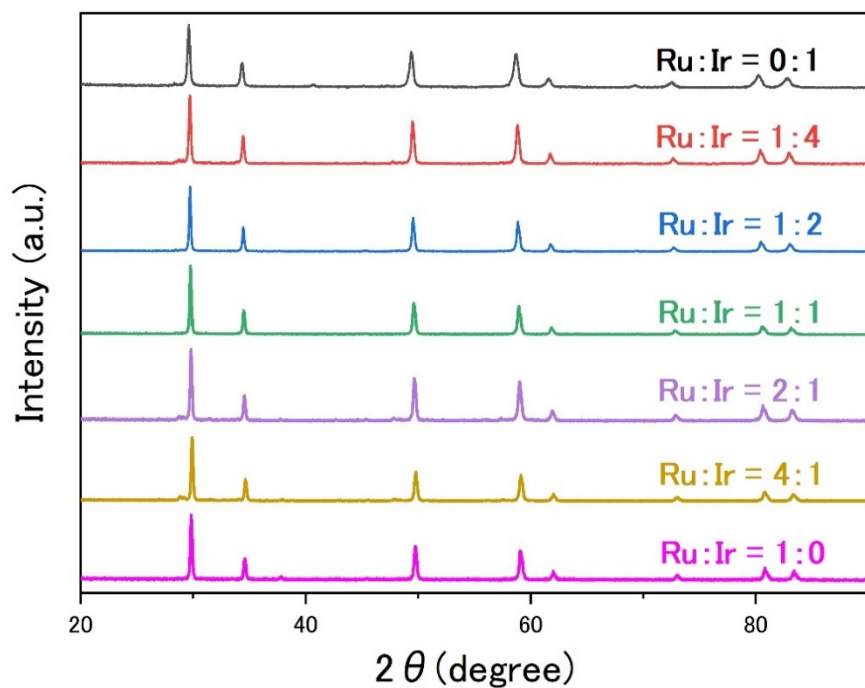
Figure 3.1-2. $R_2Ru_2O_7$, $R_2Ir_2O_7$ (R = Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Ho) のイオン半径と格子定数の関係を示したグラフ

3.2 $A_2(Ru_xIr_{1-x})_2O_7$ と $RuIrO_x$ の評価

XRD

作製した種々の金属酸化物触媒の結晶状態を確認するため、XRD 測定を行った (Figure 3.2-1) . Figure 3.1-1 の結果と同様に、パイロクロア酸化物が合成できていることが確認された . また、Figure 3.1-2 と同様に、リートベルト解析からイオン半径と $Ir/(Ru+Ir)$ 比の関係をグラフに示した (Figure 3.2-2) . こちらも線形依存性を示した .

【 $\text{Pr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ のモル比を変えたパイロクロア酸化物 】



【 $\text{Eu}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ のモル比を変えたパイロクロア酸化物 】

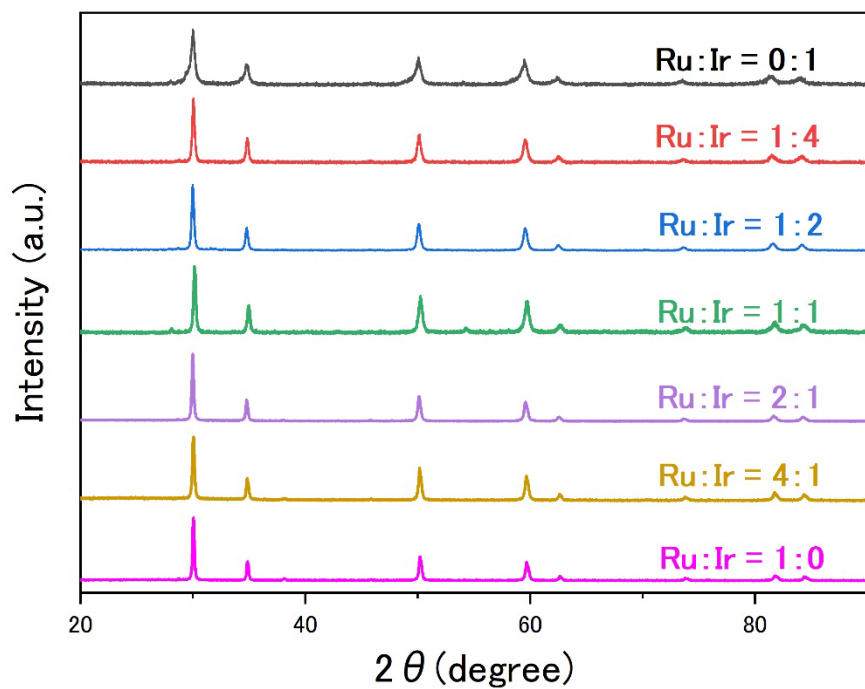
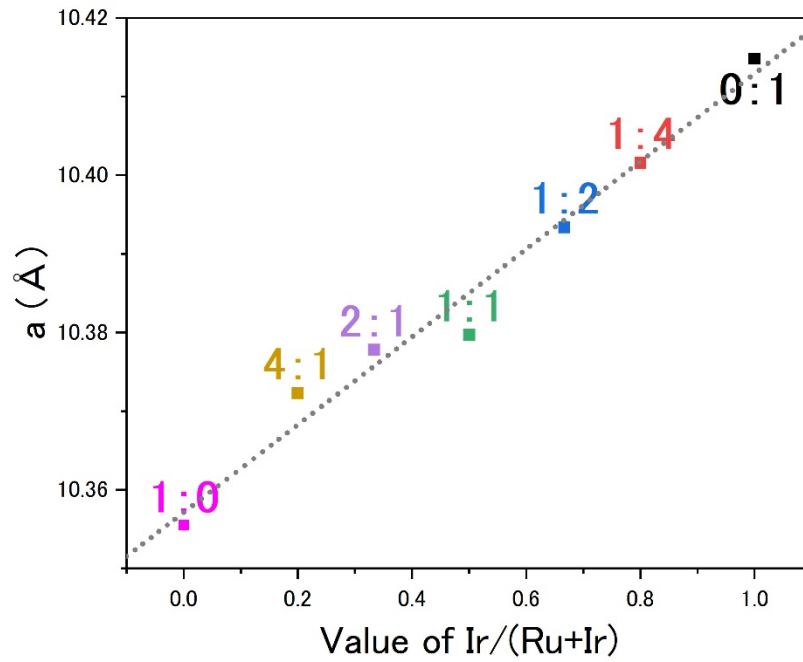


Figure 3.2-1. $\text{Pr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$, $\text{Eu}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ の XRD 回折パターン

【 $\text{Pr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ のモル比を変えたパイロクロア酸化物 】



【 $\text{Eu}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ のモル比を変えたパイロクロア酸化物 】

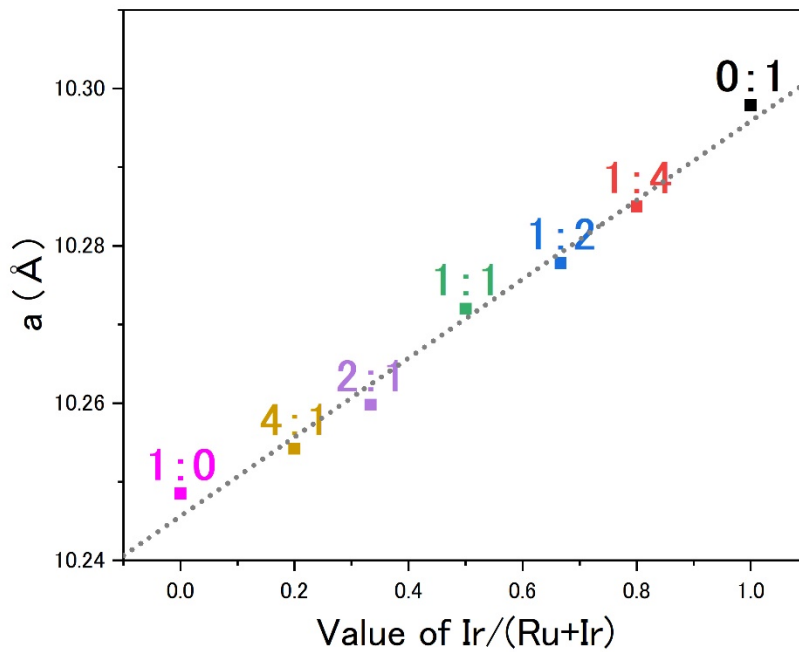


Figure 3.2-2. $\text{Pr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$, $\text{Eu}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ のイオン半径と $\text{Ir}/(\text{Ru} + \text{Ir})$ 比の関係を示したグラフ

XRD

次に、比較としてパイロクロア構造を導入せずに Ru と Ir を同時に含んだ酸化物の合成を試みた。結晶状態を確認するために XRD 測定を行った (Figure 3.2-3)。結果から、Ru と Ir と酸化物を合成したものができているように見られた。

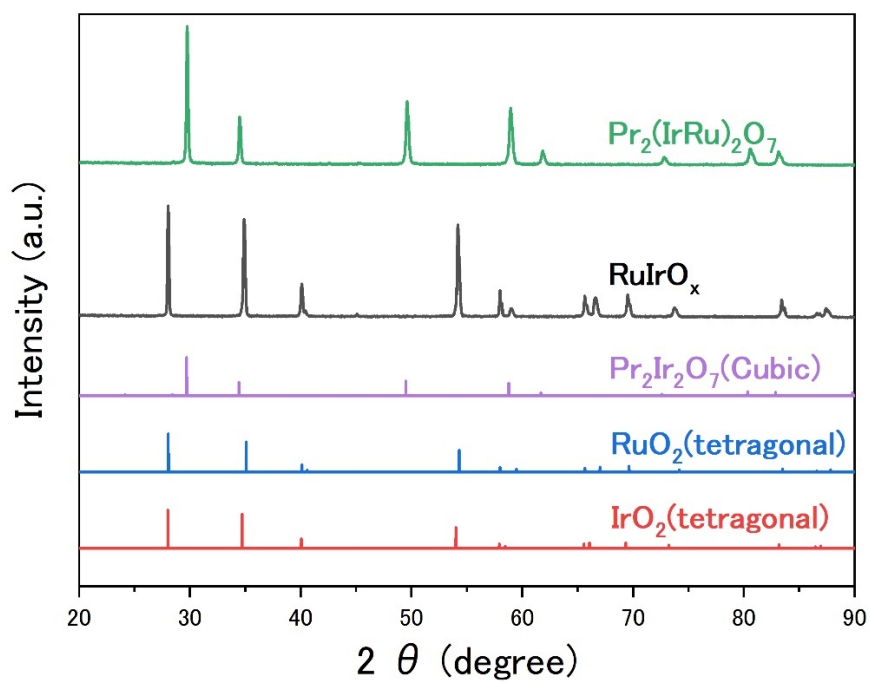
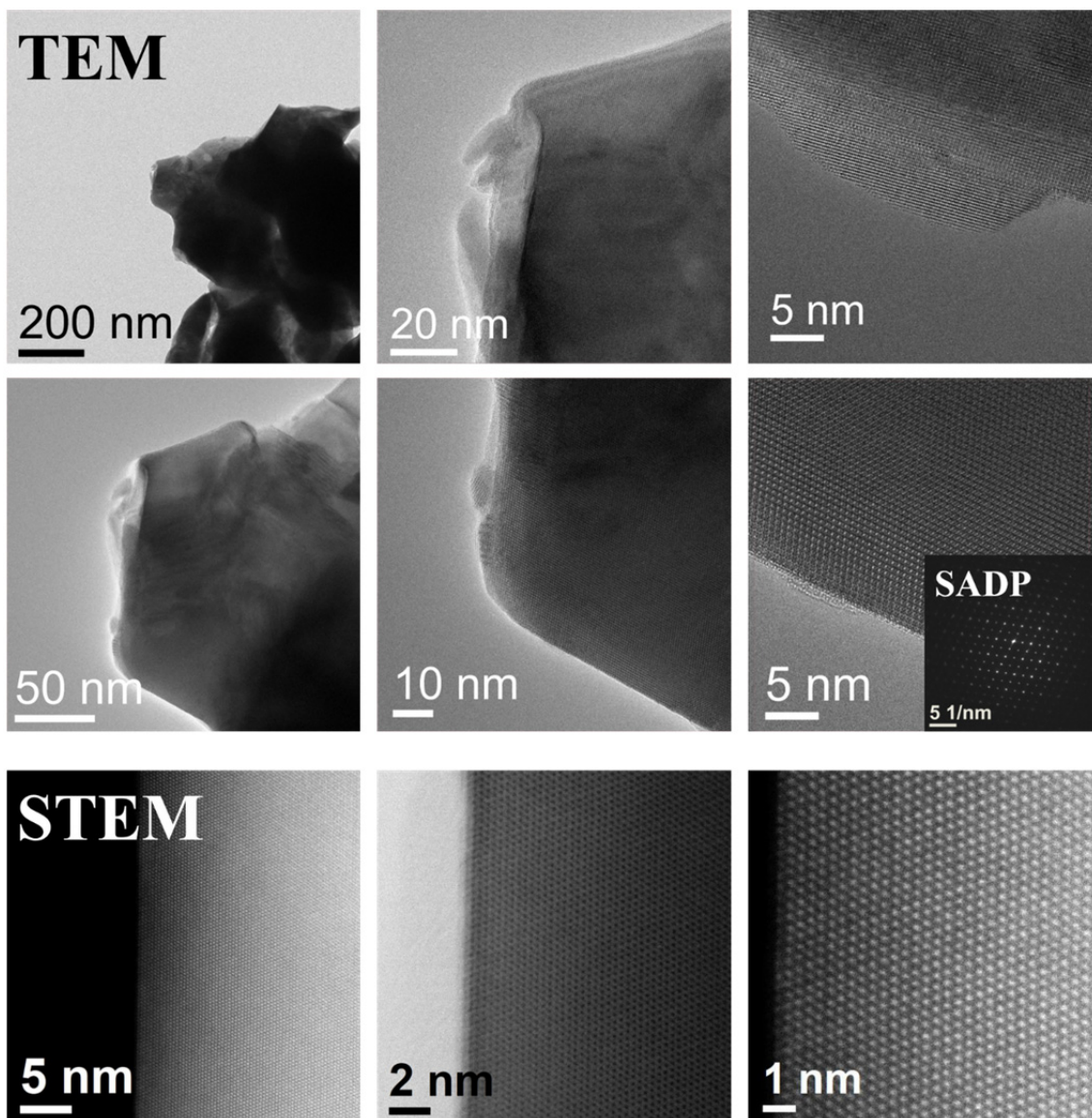


Figure 3.2-3. RuIrO_x の XRD 回折パターン

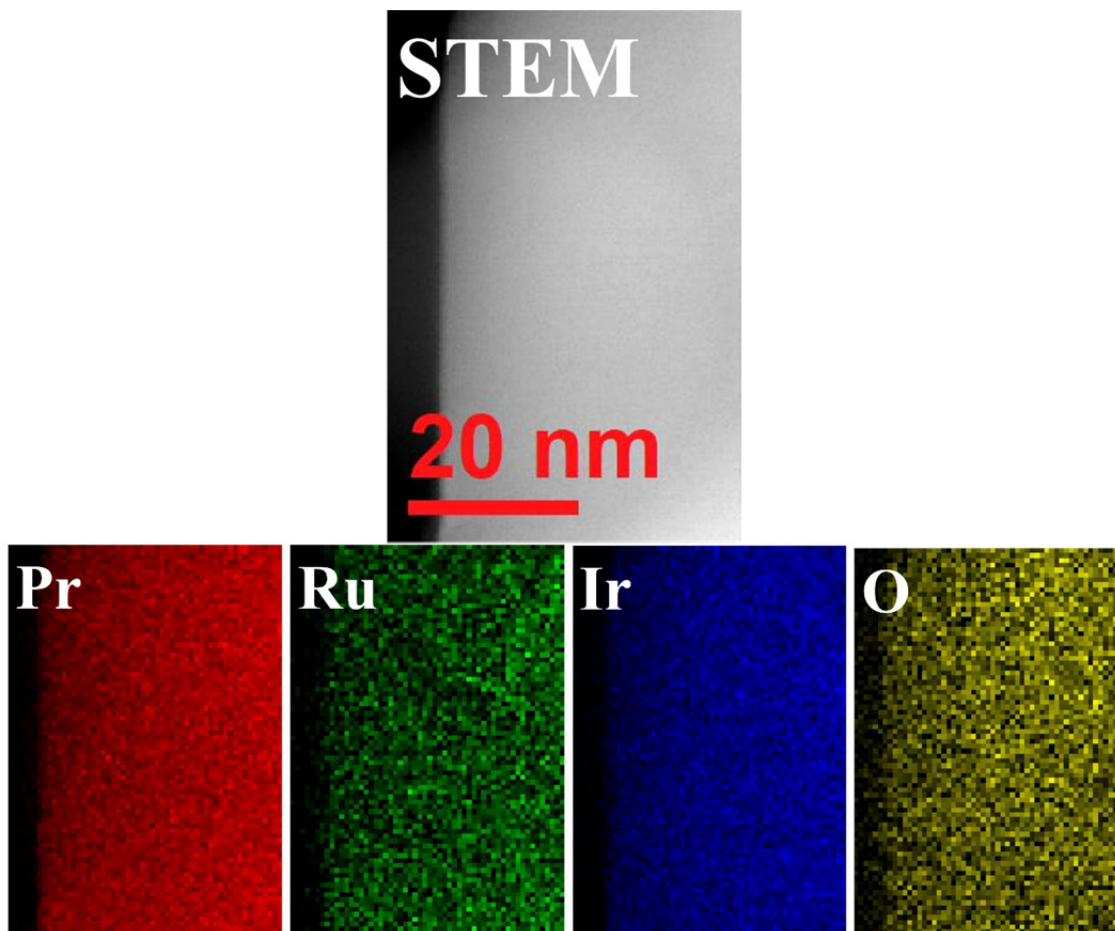
TEM

Ru と Ir が均一に分布しているか確認するため、TEM 観察を行った。Pr₂(Ru_xIr_{1-x})₂O₇, Eu₂(Ru_xIr_{1-x})₂O₇, RuIrO_x の TEM, STEM, SADP 像を以下に示す

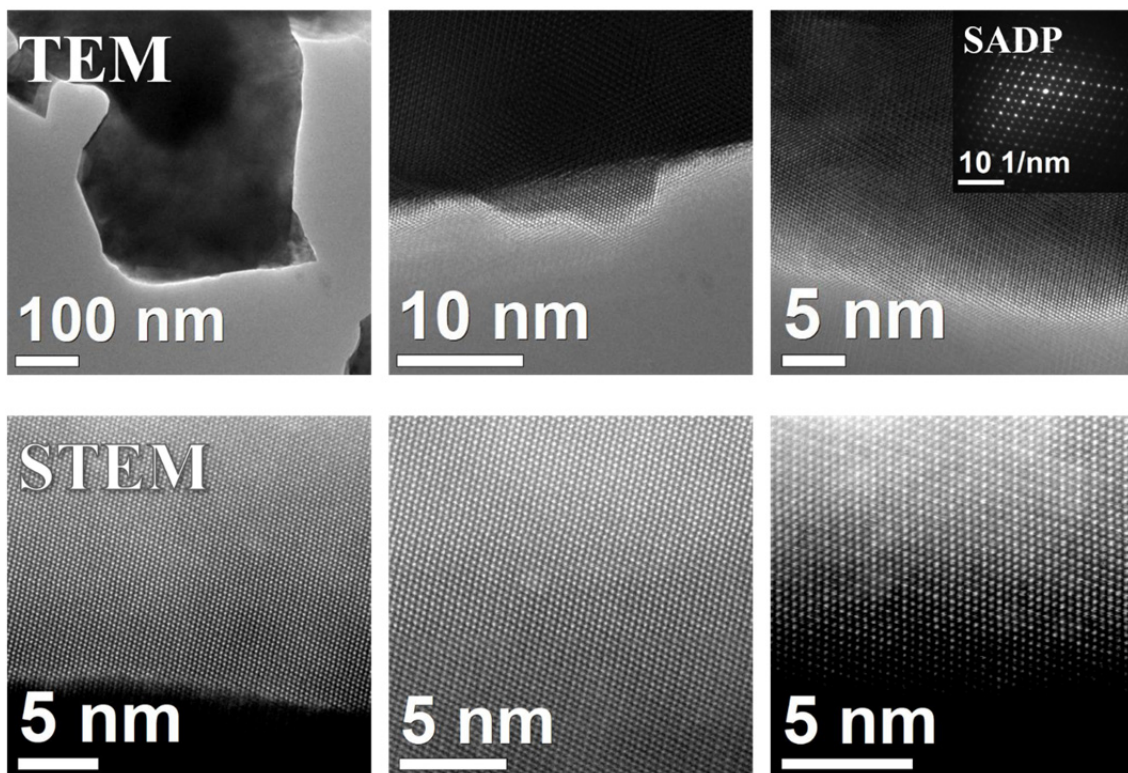
【 Pr₂(Ru_xIr_{1-x})₂O₇ (Ru : Ir = 1 : 1) の TEM 像 , SADP 像 , STEM 像 】



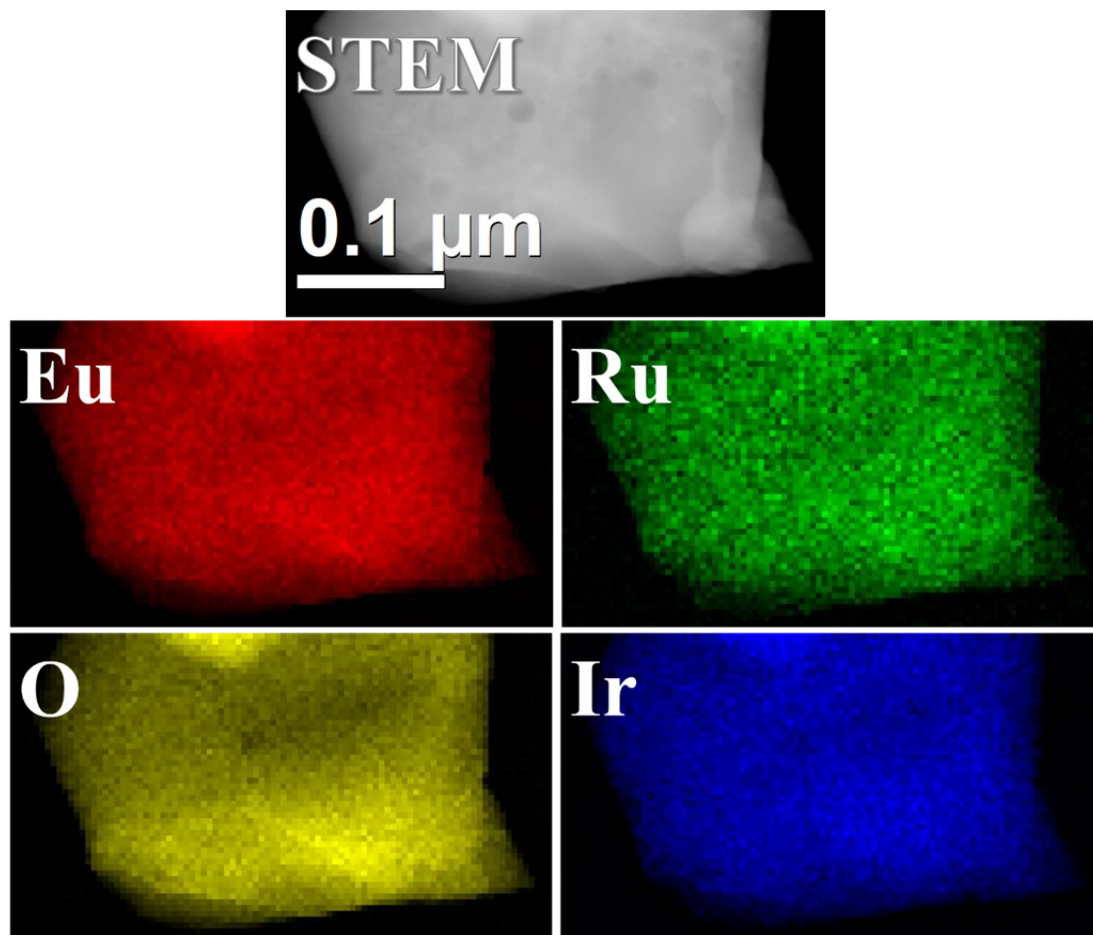
【 $\text{Pr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ (Ru : Ir = 1 : 1) の STEM 像と STEM-EDS マッピング 】



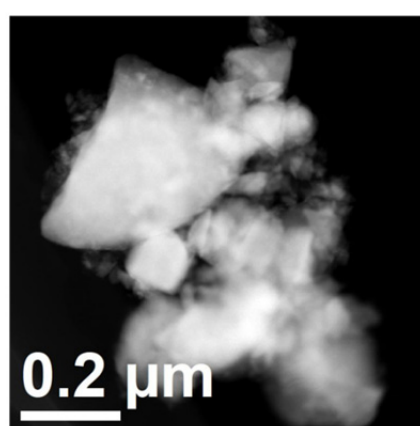
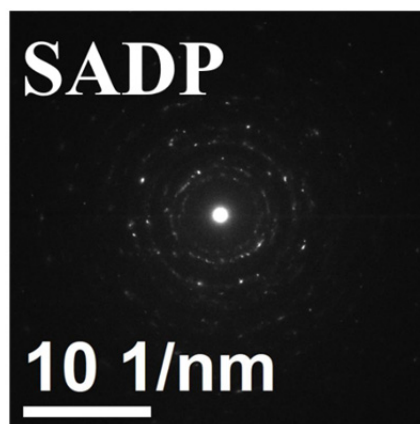
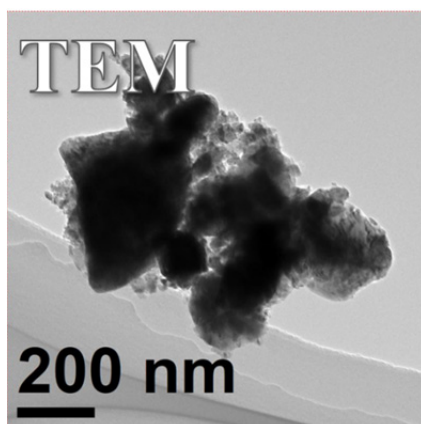
【 $\text{Eu}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ (Ru : Ir = 1 : 1) の TEM 像 , SADP 像 , STEM 像 】



【 $\text{Eu}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ (Ru : Ir = 1 : 1) の STEM 像と STEM-EDS マッピング 】



【 RuIrO_x (パイロクロア構造なし) の TEM 像, SADP 像, STEM 像 】



【 RuIrO_x (パイロクロア構造なし) の STEM 像と STEM-EDS マッピング 】

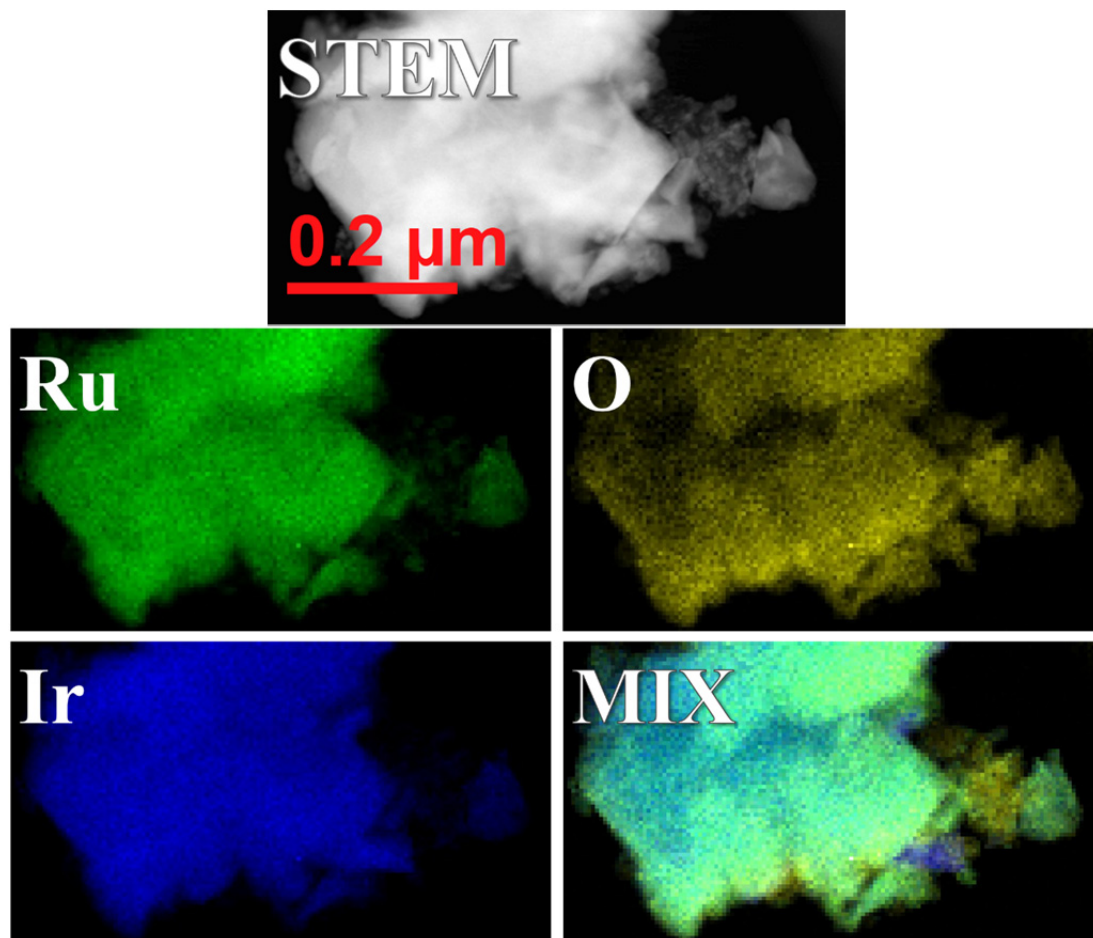


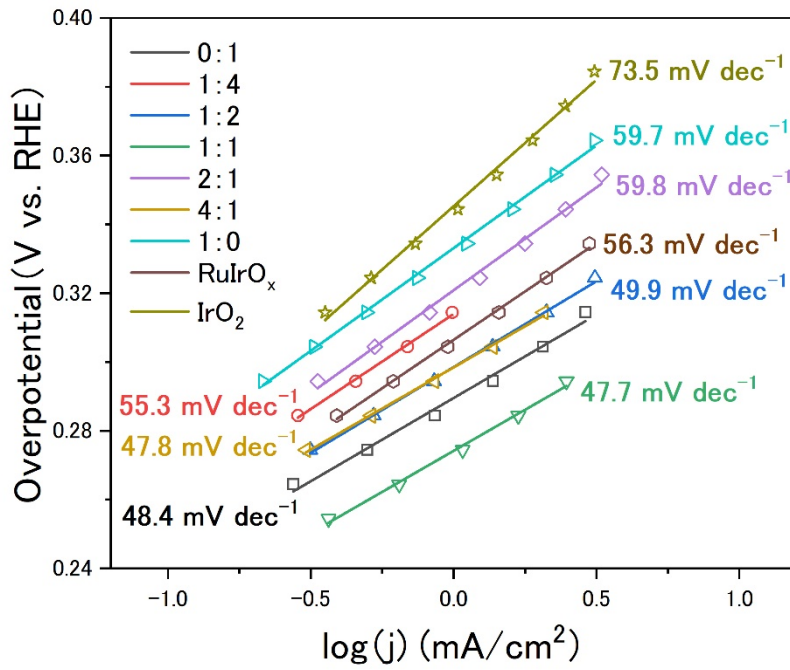
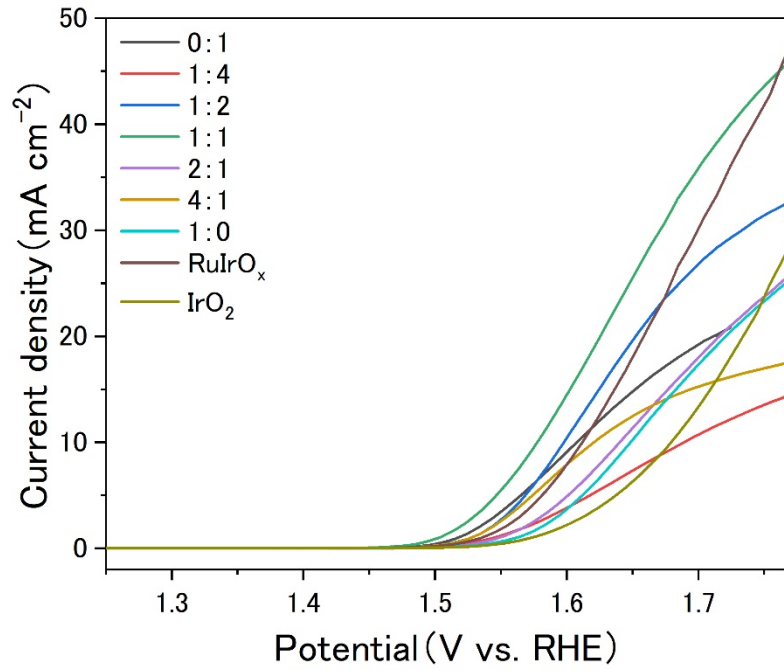
Figure 3.2-4. Pr₂(Ru_xIr_{1-x})₂O₇ (Ru : Ir = 1 : 1), Eu₂(Ru_xIr_{1-x})₂O₇ (Ru : Ir = 1 : 1), RuIrO_x の STEM 像 , TEM 像 , SADR と STEM-EDS マッピング

パイロクロア構造を導入したものは , Ru と Ir が均一に分布していることを確認された . 一方 , パイロクロア構造を導入せずに酸化物を作製した触媒では , Ru と Ir が一部 , 均一な部分と不均一な部分が確認された (Figure 3.2-4) . 電子回折パターン (SADP) より , (1 1 0) 面が確認され , ダイヤモンド構造であり , パイロクロア構造であると確認された . この結果より , パイロクロア構造を導入することで Ru と Ir を均一に含んだ金属酸化物を合成することが可能であり , Ru と Ir を同時に含んだ酸化物を合成する戦略として有効である .

電気化学測定

$\text{Pr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$, $\text{Eu}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$, RuIrO_x についてアルカリ条件下での OER 測定を行った．比較触媒として IrO_2 を用いた (**Figure 3.2-5**) ． 1.0 V ~ 1.85 V の電位範囲で測定された． OER 測定の結果に基づき，Tafel plot し，Tafel slope を用いて触媒性能を比較した．

【 $\text{Pr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ のモル比を変えたパイロクロア酸化物 】



【 $\text{Eu}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ のモル比を変えたパイロクロア酸化物 】

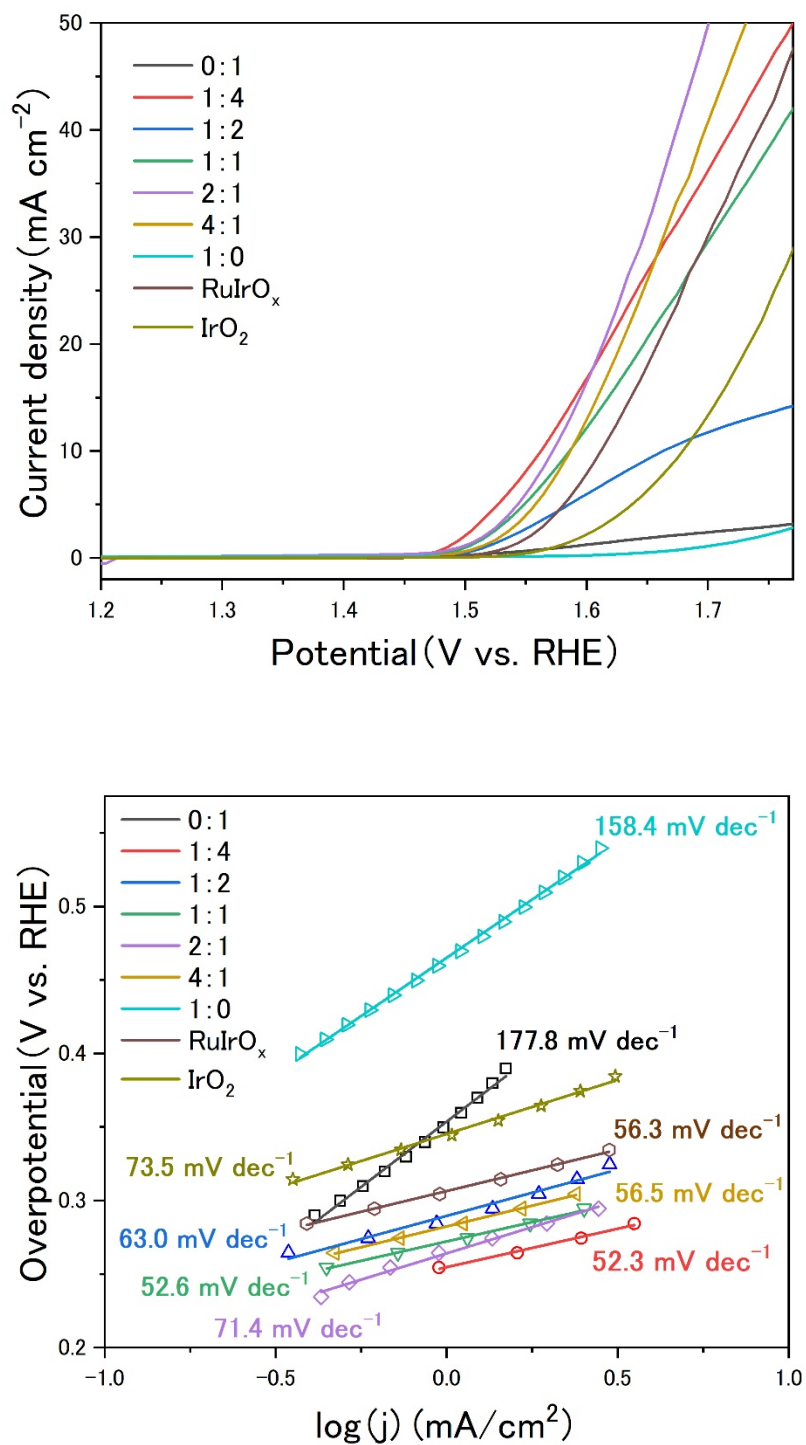


Figure 3.2-5. $\text{Pr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$, $\text{Eu}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ の Ru と Ir のモル比を変えたパイロクロア酸化物の OER 活性と Tafel slope

この結果から、それぞれ、 $\text{Pr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ ($\text{Ru} : \text{Ir} = 1 : 1$)、 $\text{Eu}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ ($\text{Ru} : \text{Ir} = 1 : 4$) の立ち上がり電圧が低いという結果になった。二つのうち、 $\text{Pr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ ($\text{Ru} : \text{Ir} = 1 : 1$) の方が最も触媒活性が高かった。また、Figure 3.2-2 と比較して、Ru と Ir の混合比と触媒性能に線形性はみられなかった。

3.3 ナノポーラス化した酸化物の評価

XRD

作製した種々のナノポーラス化した酸化物について XRD 測定を行った (Figure 3.3-1)。脱合金化した $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ($\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ - dealloyed) のみ構造の変化が確認された。このことから、表面が選択腐食されている可能性がある。

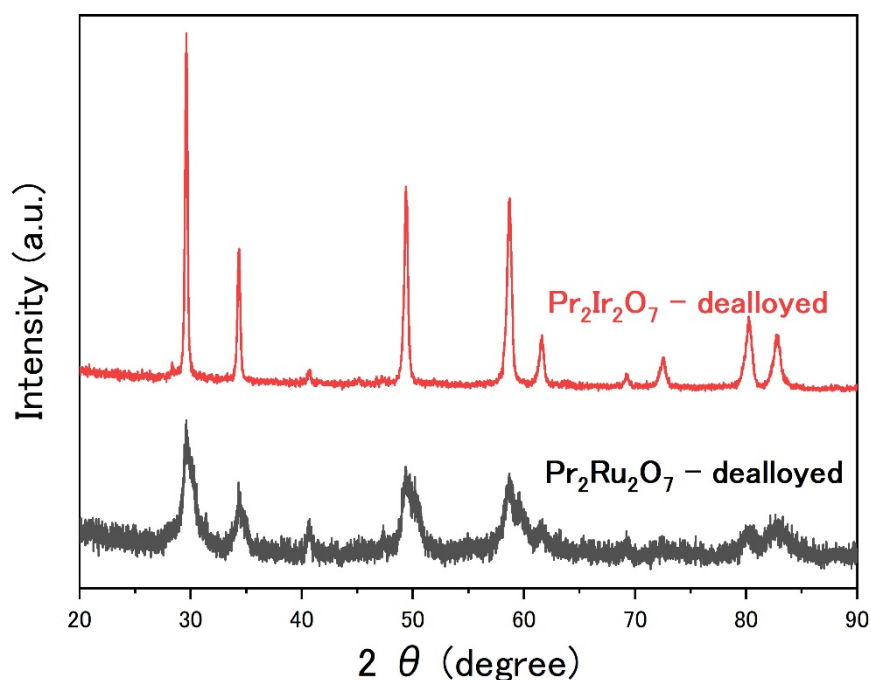
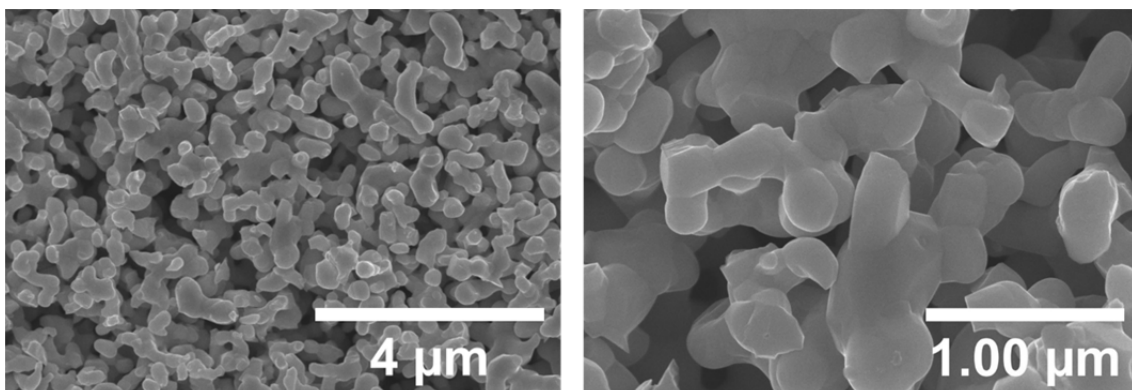


Figure 3.3-1. $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ をそれぞれ脱合金化した XRD 回折パターン

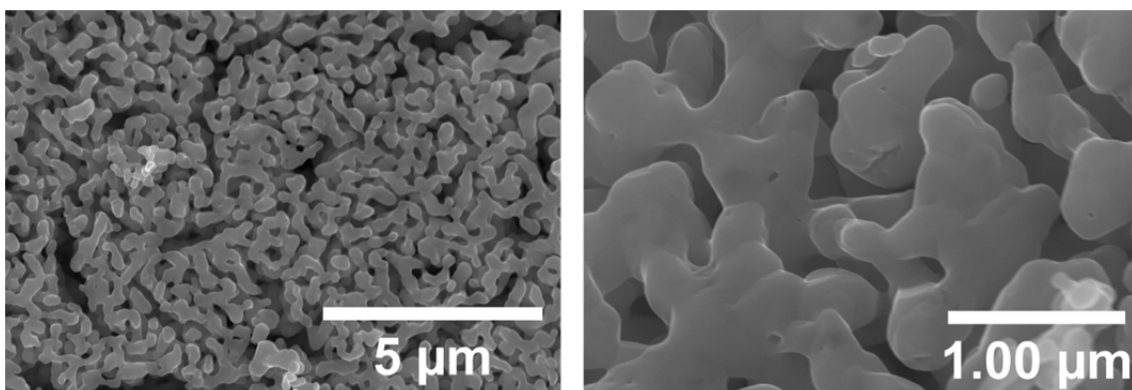
SEM

$\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, 脱合金化した $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, ($\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ -dealloyed), $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$, 脱合金化した $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ($\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ -dealloyed) の SEM 像を以下に示す (Figure 3.3-2) .

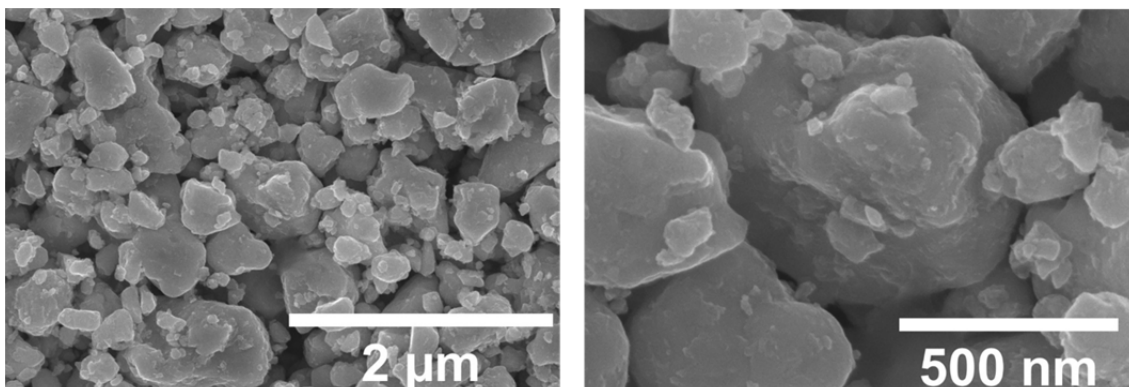
【脱合金化前の $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 】



【脱合金化後の $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$: 12M HCl で 24 時間自然腐食】



【脱合金化前の $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 】



【脱合金化後の $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$: 12M HCl で 24 時間自然腐食】

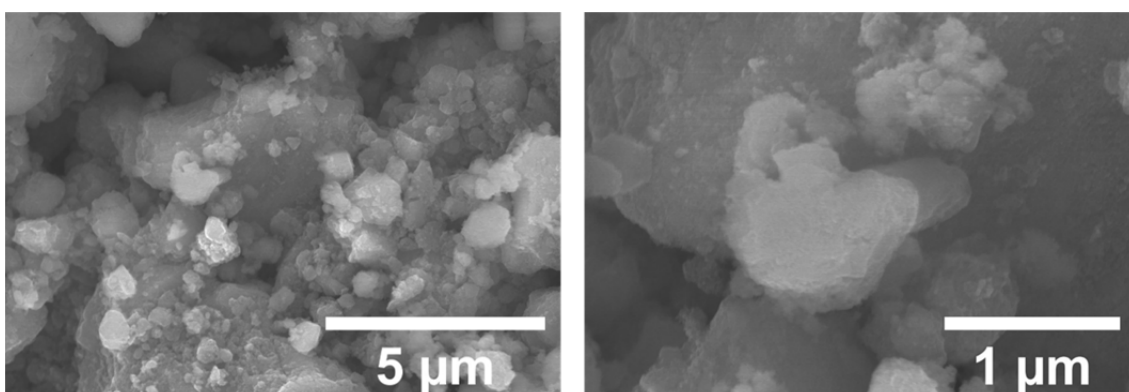
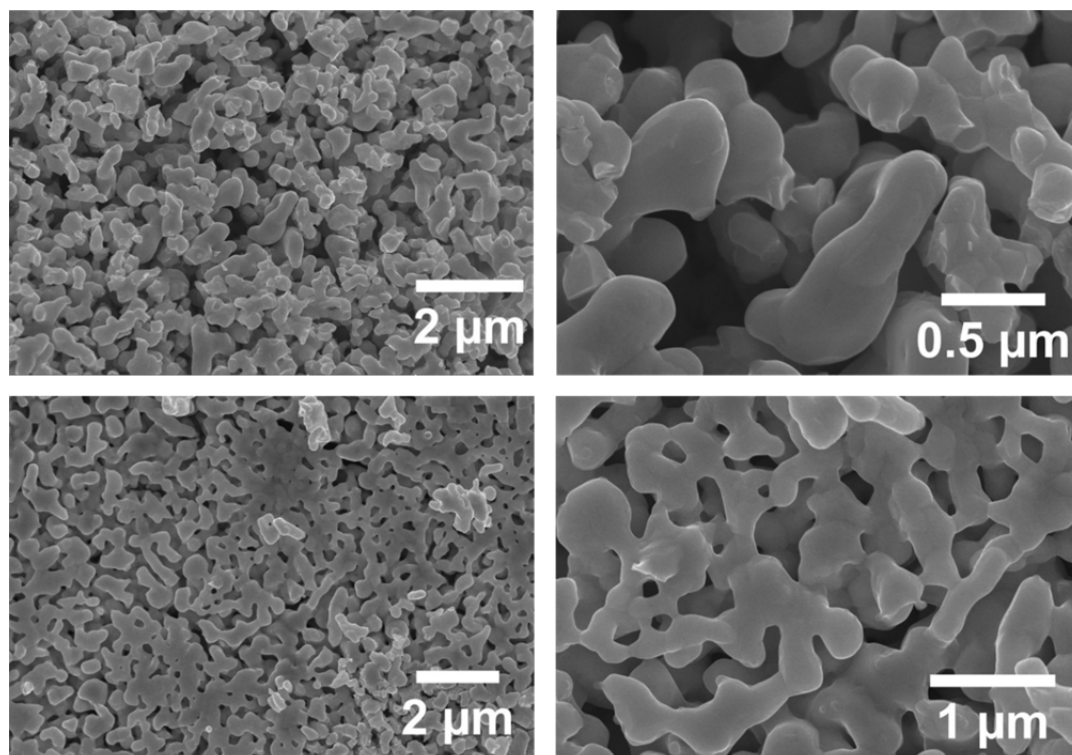


Figure 3.3-2. 脱合金化前後の $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ と脱合金化前後の $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の SEM 像

脱合金化した $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, ($\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ - dealloyed) のみ表面の変化を確認した．角ばっていた結晶が丸みを帯びたように変化していた．しかし，構造的には大きな変化はみられなかった．

次に， $\text{Pr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ ($\text{Ru} : \text{Ir} = 1 : 1$) の脱合金化を行った． $\text{Pr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ ($\text{Ru} : \text{Ir} = 1 : 1$) の脱合金化前の SEM 観察を行ったところ，一部，ポラス構造を確認した．また，脱合金化後の $\text{Pr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ ($\text{Ru} : \text{Ir} = 1 : 1$) も同様に一部ポラス構造が確認された (Figure 3.3-3)．この結果から，結晶構造に変化はないと考えられる．

【脱合金化前の $\text{Pr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ (Ru : Ir = 1 : 1)】



【脱合金化後の $\text{Pr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ (Ru : Ir = 1 : 1) : 12M HCl で 24 時間自然腐食】

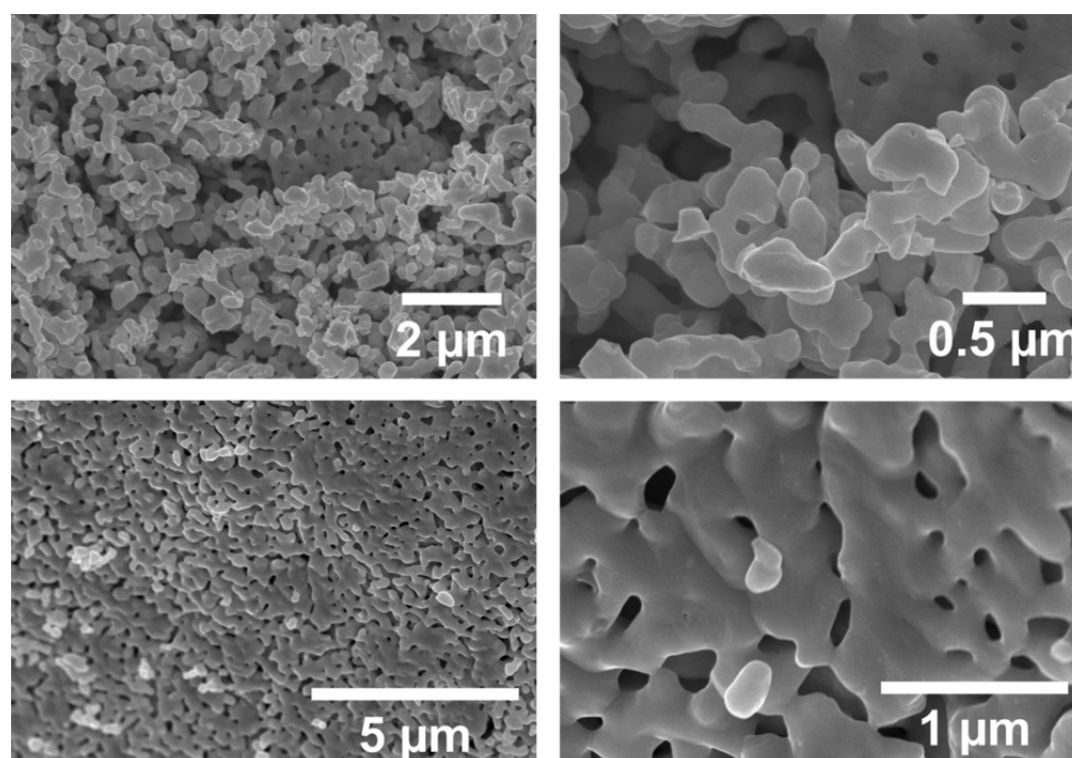
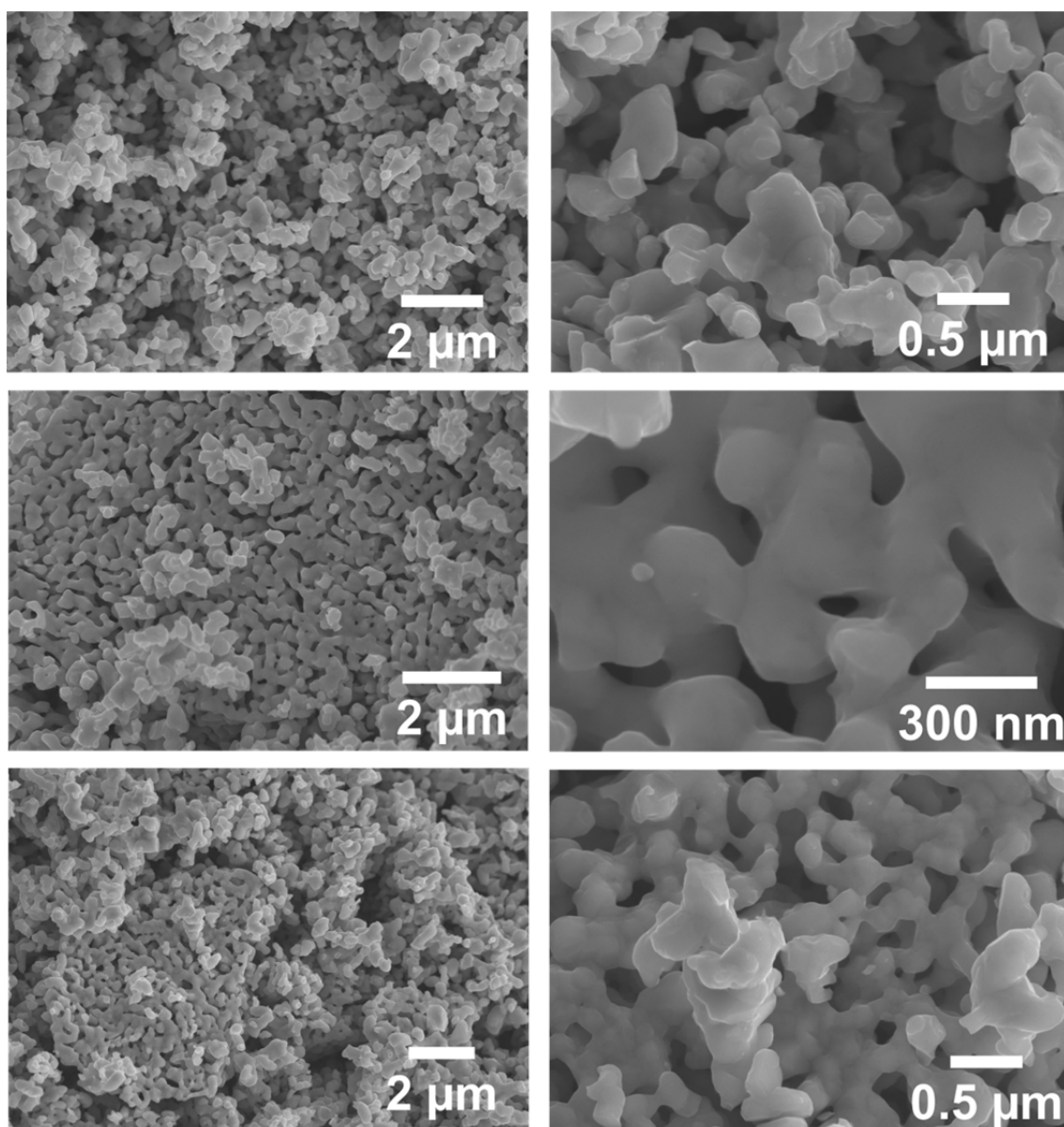


Figure 3.3-3. 脱合金化前後の $\text{Pr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ (Ru : Ir = 1 : 1) の SEM 像

さらに，Figure 3.3-2 の結果から，Ir が腐食に影響を与えると考え，Ir の合成比が少ない， $\text{Pr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ (Ru : Ir = 4 : 1) の脱合金化を行った．同様に SEM 観察を行ったところ，脱合金化前は $\text{Pr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ (Ru : Ir = 1 : 1) と同様に一部ナノポーラス構造を確認することができたが，脱合金化後は，ナノポーラス構造が壊れていることが確認された (Figure 3.3-4) ．

【脱合金化前の $\text{Pr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ (Ru : Ir = 4 : 1)】



【脱合金化後の $\text{Pr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ (Ru : Ir = 4 : 1) : 12M HCl で 24 時間自然腐食】

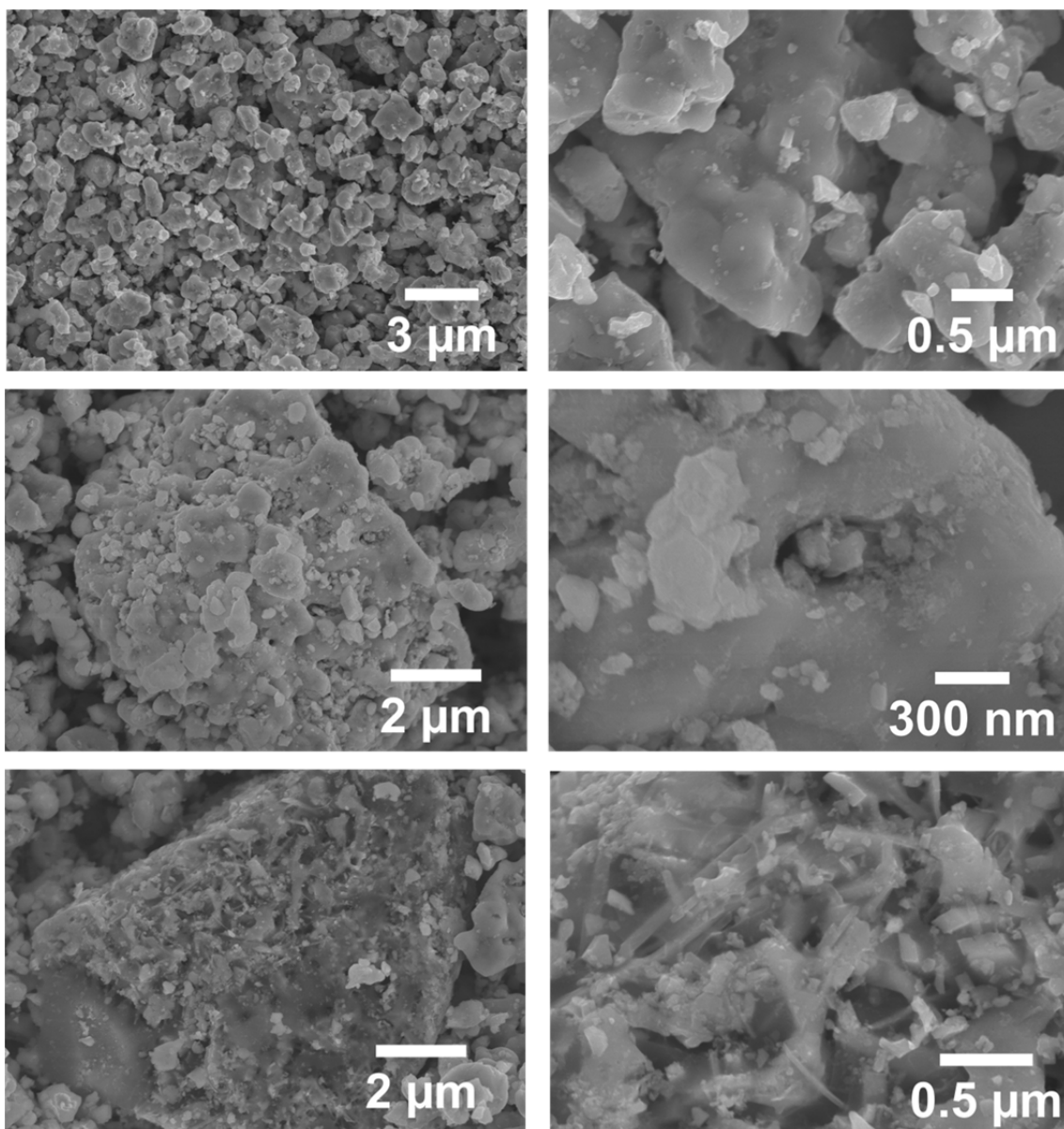


Figure 3.3-4. 脱合金化前後の $\text{Pr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ (Ru : Ir = 4 : 1) の SEM 像

電気化学測定

脱合金化した $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, ($\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ - dealloyed) , 脱合金化した $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ($\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ - dealloyed) のアルカリ条件下での OER 測定を行った . さらに , OER 性能を評価するために , $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ (Ru : Ir = 1 : 1) も参照材料として検討した . 1.3 V ~ 1.7 V の電位範囲で測定を行った .

【 脱合金化後の $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 】

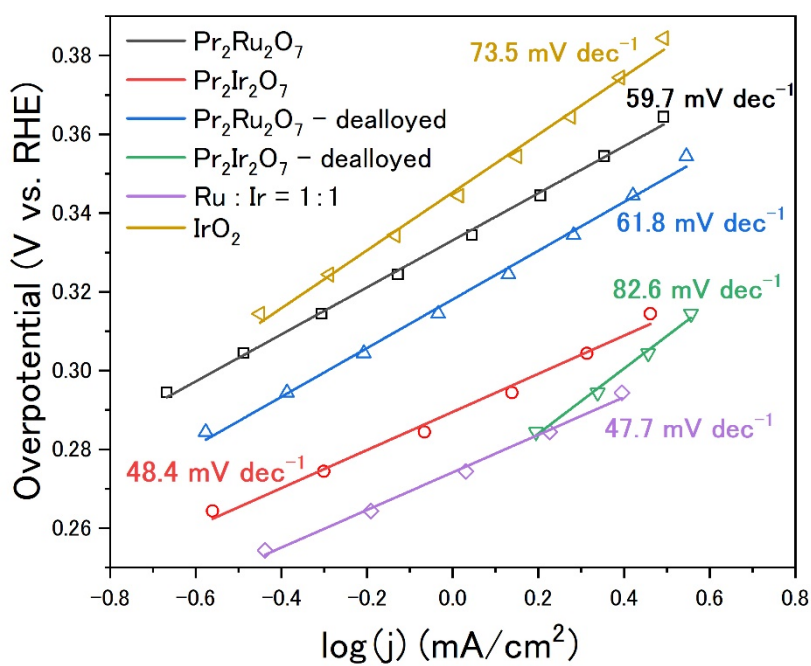
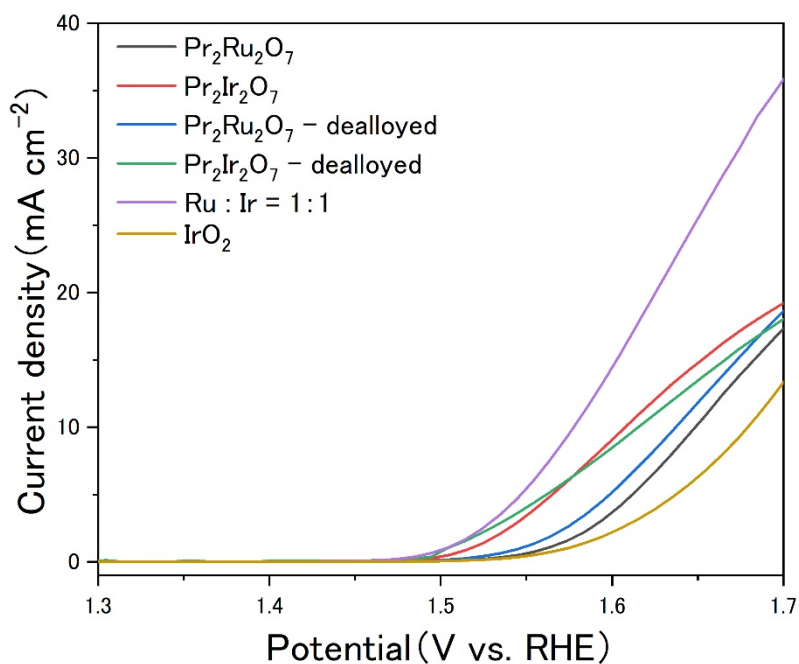


Figure 3.3-5. 脱合金化した $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ と $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の OER 活性と Tafel slope

比較したところ、 $\text{Pr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ (Ru : Ir = 1 : 1) が立ち上がり電圧が最も低いという結果になった (Figure 3.3-5)。このことから、Figure 1-2 から IrO_2 と RuO_2 が OER 触媒として高効率であることから、Ir と Ru が同量で均一に含まれていることから触媒性能が向上したと考える。また、一部ポーラス構造が含まれていたことから反応面積が大きくなったことも考えられる。

最後に、長時間耐久テストの結果を以下に示す。この結果から、 $\text{Pr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ (Ru : Ir = 1 : 1) が安定した触媒性能を示した (Figure 3.3-6)。

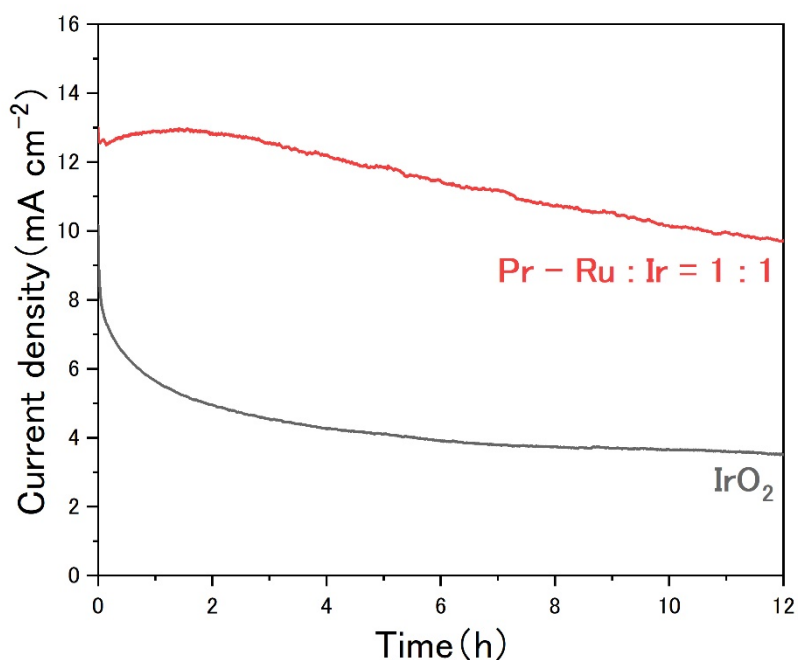


Figure 3.3-6. 1.0M KOH 中の $\text{Pr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ (Ru : Ir = 1 : 1), IrO_2 のクロノアンペロメトリ一測定

XRD

長時間耐久テスト後の $\text{Pr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ (Ru : Ir = 1 : 1) の XRD 測定を行った (Figure 3.3-6). その結果, テスト前後での触媒の結晶構造の変化はみられなかった .

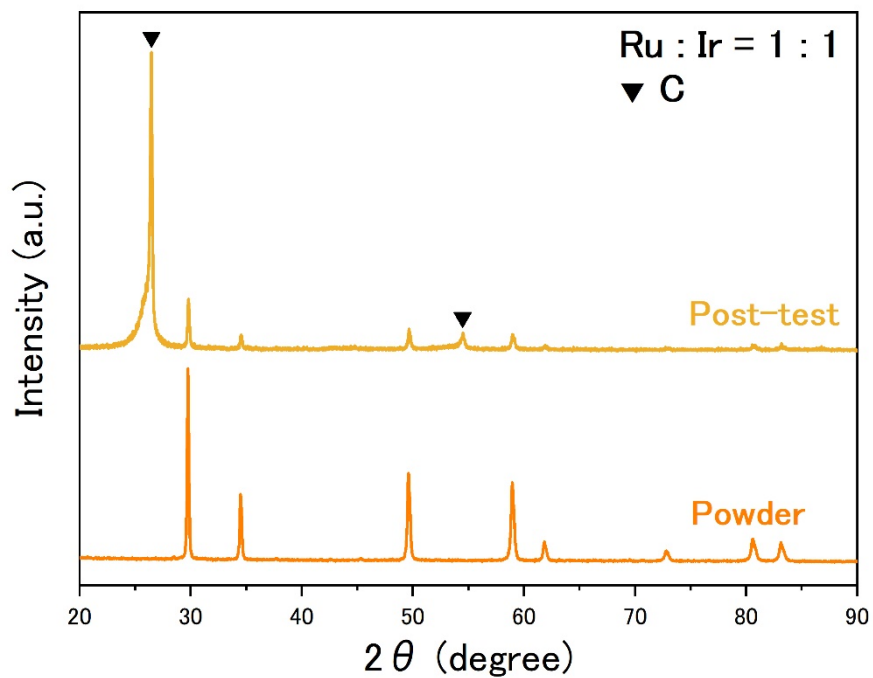


Figure 3.3-7. テスト後の Carbon Sheet 上に担持された $\text{Pr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ (Ru : Ir = 1 : 1) と合成したままの触媒の XRD 回折パターン

第4章 結論

本書では、高効率 OER 電極触媒として、パイロクロア酸化物の新しい合成戦略とその触媒性能についての結果を記した。

はじめに、Ru と Ir をベースにランタノイド金属 (Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Ho) とのパイロクロア酸化物の合成を行った。リートベルト解析から構造の関係性を評価し、イオン半径が大きくなると格子定数も大きくなることが明らかとなった。次に、Ru と Ir を同時に含んだパイロクロア酸化物の合成を行った。A サイトには Pr と Eu を用いた。同様にリートベルト解析を行い、Ir/(Ru+Ir)の比が大きくなると格子定数も大きくなることが明らかとなった。さらに、構造の比較として、パイロクロア構造を導入せずに Ru と Ir を同時に含んだ酸化物の合成を行った。TEM 観察の結果、パイロクロア構造を導入した $\text{Pr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ と $\text{Eu}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ が Ru と Ir が均一に分布していることが確認された。この結果から、パイロクロア構造を導入した Ru と Ir を同時に含んだ酸化物の合成戦略は有用であることが明らかとなった。

次に、作製したパイロクロア酸化物のナノポーラス化を行った。塩酸を用いた自然腐食で脱合金化を行ったところ、 $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ にわずかな結晶構造の変化が見られた。しかし、 $\text{Pr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ (Ru : Ir = 1 : 1) をナノポーラス化したものは、構造の変化が見られなかった。 $\text{Pr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ (Ru : Ir = 1 : 1) の SEM 観察から、一部ポーラス構造を確認することができた。

最後に、作製したパイロクロア酸化物の電気化学測定を行い、触媒性能を評価した。 $\text{Pr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ と $\text{Eu}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ において Ru と Ir のモル比を変えたもの (Ru : Ir = 1 : 0, Ru : Ir = 4 : 1, Ru : Ir = 2 : 1, Ru : Ir = 1 : 1, Ru : Ir = 1 : 2, Ru : Ir = 1 : 4, Ru : Ir = 0 : 1) について触媒性能を比較したところ、 $\text{Pr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ (Ru : Ir = 1 : 1) が最も性能が良いことが明らかとなった。また、パイロクロア酸化物をナノポーラス化したものの性能を比較したところ、ナノポーラス化前後で性能の変化は無かった。これは、構造の変化が見られなかったため、新奇性能の付与ができなかったと考えられる。

以上より、新規高効率 OER 電極触媒の合成戦略として、Ru と Ir を同時に含んだパイロクロア酸化物の合成戦略が有用であることを示した。また、作製した種々の酸化物の電気化学測定結果から、 $\text{Pr}_2(\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x})_2\text{O}_7$ (Ru : Ir = 1 : 1) において Tafel slope が 47.7 mV dec^{-1} と高い活性を示し、長時間耐久テストでも安定した性能を示した。このことから、OER において新たな電極触媒として利用可能であり、Ru と Ir をパイロクロア酸化物に同時に混合することは高活性な触媒作製に有効であることが明らかとなった。

今後の展望としては、A サイトに他のランタノイド金属を用いて新たなパイロクロア酸化物の合成を検討している。例えば、ランタン (La) やセリウム (Ce) などを想定している。さらに、本研究ではパイロクロア酸化物のナノポーラス化において比表面積の向上をすることができなかったため、ナノポーラス化の条件を再考する必要がある。腐食温度や電位の印加を行うなどして、条件の検討を行っていく。

第5章 参考文献

- 1) 第 1 節 エネルギー需要の概要, 経済産業省 資源エネルギー庁.
<https://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2020html/2-2-1.html>.
- 2) 松本 愛香, 高知工科大学卒業論文, 2020.
- 3) Ya Yan, Bao Yu Xia, Bin Zhao and Xin Wang, *J. Master. Chem.A*, 4, 2016, 17587-17603.
- 4) Koichi Momma and Fujio Izumi, *IUCr Newsletter*, No.7, 2006. 106-119.
- 5) M. A. Subramanian, G. Aravamudan and G. V. Subba Rao, *Progress in Solid State Chemistry*, 15, 1983. 55-143.
- 6) 釜田 美紗子, 秋重 幸邦, 島根大学教育学部紀要(自然科学)第 36 巻, 2002. 65 - 69.
- 7) Jaemin Kim, Pei-Chieh Shih, Yao Qin, Zaid Al-Bardan, and Cheng-Jun Sun and Hong Yang, *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 57, 2018. 13877-13881.
- 8) J. Park et al., *Energy & Environmental Science*, 10, 2017. 129-136.
- 9) Javier Parrondo, Morgan George, Christopher Capuano, Katherine E. Ayers and Vijay Ramani, *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 2015, 10819-10828.
- 10) Chunyan Shang, Cong Cao, Dayou Yu, Yu Yan, Yitao Lin, Hongliang Li, Tingting Zheng, Xupeng Yan, Wenchao Yu, Shiming Zhou, Jie Zeng, *Advanced Materials*, 31, 2018. 1805104.
- 11) Zewen Zhuang et al., *Nature Communications*, 10, 2019. 4875
- 12) AONBARR. ナノポーラス金属の特徴, AONBARR, 2012 年.
<https://www.aonbarr.co.jp/pg96.html>.
- 13) ナノポーラス材料: 普遍的な作製方法, *AIMR Research*, 2018 年.
- 14) 藤田武志、伊藤良一、ナノポーラス金属と触媒・エネルギー分野への応用、*化学工業* 2020 年第 7 巻 1 月号 pp.32-39.
- 15) 袴田昌高, *まてりあ* 第 50 巻 第 4 号, 2011. 168-171.
- 16) Yang Zhao, Min Luo, Shufen Chu, Ming Peng, Boyang Liu, Qiuli Wu, Pan Liu, Frank M.F. de Groot, Yongwen Tan, *Nano Energy* 59, 2019. 146-153.
- 17) Ming-Xing Li, Shao-Fan Zhao, Zhen Lu, Akihiko Hirata, Ping Wen, Hai-Yang Bai, MingWei Chen, Jan Schroers, YanHui Liu, Wei-Hua Wang. *Nature* 569, 2019, 99-103.
- 18) Yanguang Li, Hailiang Wang, Liming Xie, Yongye Liang, Guosong Hong, and Hongjie Dai, *American Chemical Society* 133, 2011. 7296-7299.
- 19) Xiao Liang, Lei Shi, Rui Cao, Gang Wan, Wensheng Yan, Hui Chen, Yipu Liu, Xiaoxin Zou, *Advanced Materials*, 32, 2020, 2001430.
- 20) 春田 正毅, [化学の要点シリーズ 7] ナノ粒子, 共立出版, 2013.
- 21) Daniel F. Abbott, Rebecca K. Pittkowski, Kateřina Macounová, Roman Nebel, Elena Marelli, Emiliana Fabbri, Ivano E. Castelli, Petr Krtil, and Thomas J. Schmidt, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, 2019, 37748-37760.
- 22) Kosei Sugahara, Keigo Kamata, Satoshi Muratsugu, and Michikazu Hara, *2017 ACS Omega*, 2, 2017, 1608-1616.

第6章 謝辞

本研究の遂行並びに本論文の執筆にあたり、ご指導、ご鞭撻賜りました高知工科大学環境理工学群教授 藤田武志 工学博士に心より御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、貴重なご指導，ご助言を賜りました筑波大学数理物質系准教授 伊藤良一 理学博士に心より御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、ご指導賜りました高知工科大学環境理工学群助教 Cai Zexing 氏に心より御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、多くのご指導，ご協力を賜りました筑波大学藤田・伊藤研究室の皆様心より御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、ご協力いただきました藤田研究室同輩、後輩諸氏に心より感謝申し上げます。

最後に、学生生活を送るにあたり、支援を下された家族、友人に心より感謝申し上げます。

研究業績

口頭発表

○松本愛香・藤田武志, 「Ir と Ru を含んだパイロクロア酸化物の創製」, 日本金属学会 2021 年秋季 (第 169 回) 講演大会, 一般講演, 材料化学, 表面・界面・触媒部門, 2021/09