

Title	酸素還元反応触媒の開発を目的としたハイスループット実験法の確立
Author(s)	柳山, 鏡
Citation	
Issue Date	2026-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	<a href="https://hdl.handle.net/10119/20604">https://hdl.handle.net/10119/20604</a>
Rights	
Description	Supervisor: 谷池 俊明, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	柳山 鏡		
学位の種類	博士 (マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 634 号		
学位授与年月日	令和 8 年 3 月 25 日		
論文題目	Development of High-Throughput Approach for Oxygen Reduction Reaction Catalysts		
論文審査委員	谷池 俊明	北陸先端科学技術大学院大学	教授
	大平 圭介	同	教授
	後藤 和馬	同	教授
	松見 紀佳	同	教授
	勝又 健一	東京理科大学	教授

### 論文の内容の要旨

Proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) are a key technology for achieving decarbonization in transportation and power generation while maintaining high performance, and they are expected to serve as a cornerstone of future clean energy infrastructure. In PEMFCs, the hydrogen oxidation reaction occurs at the anode, while the oxygen reduction reaction (ORR) takes place at the cathode, typically catalyzed by platinum on carbon. However, the sluggish kinetics of the ORR requires a large amount of platinum, making the reduction of platinum usage one of the major challenges in current PEMFC technology. To address this issue, extensive efforts have been devoted to developing cost-effective and high-performance catalysts. Nevertheless, the low reproducibility and low throughput of catalyst evaluation have significantly hindered further progress. This thesis aims to address these limitations and establish a novel high-throughput approach to accelerate the development of ORR catalysts.

In **Chapter 2**, 105 catalyst films with a wide range of uniformities were prepared using the same Pt/C catalysts to construct a dataset of microscopic images and electrochemical performance. From the obtained images, 42 features were extracted through multiple analytical approaches, and key features were identified for each electrochemical parameter using decision tree classification. These features enabled a higher-resolution and more quantitative assignment of film uniformity than conventional qualitative visual inspection. It was also revealed that a single feature alone could not fully account for the electrochemical performance. By combining multiple features, the superiority and inferiority of samples could be distinguished with greater accuracy than by visual inspection, ultimately leading to the successful proposal of deployable descriptor sets for quantitative and objective evaluation of film uniformity.

In **Chapter 3**, a comprehensive refinement of the rotating disk electrode (RDE) measurement workflow was undertaken to enhance reproducibility. The refinement encompassed catalyst pretreatment, ink pipetting, drying, film uniformity evaluation, electrode selection, and gas bubbling procedures. Implementation of these improvements reduced the coefficient of variation (Std/Avg) of the kinetic current density,  $j_k$  (representing the current at the infinite oxygen supply condition) from 27% to 6%. Several factors were found to be critical. The removal of catalyst aggregation and moisture absorption prior to ink preparation markedly stabilized ink preparation and sampling. In pipetting, the repetitive dispensing mode significantly improved consistency, reducing the variation from 9.23% to 2.33% compared with conventional single dispensing. Controlled drying within a thermostatic chamber was also essential for reproducible film formation; for inks composed of 2-propanol and water, drying at approximately 30 °C yielded uniform catalyst films. Electrode quality strongly affected the measured ORR activity, and electrodes with well-polished surfaces and low resistance were preferred. Moreover, gas bubbling from the surface through a micro-bubbler, rather than from within the liquid phase, minimized bubble adhesion and improved stability. Through these refinements, the coefficient of variation of  $j_k$  improved by 4.5 times, suggesting that the efficiency in reflecting the true catalytic performance increased approximately 20-fold. These results demonstrate that systematic optimization of each experimental step can substantially enhance the reproducibility and reliability of RDE-based ORR evaluations.

In **Chapter 4**, a new high-throughput experimental approach based on a stirring method for the evaluation of ORR catalysts was developed. Owing to its simple configuration, ease of operation, and low cost, this setup is highly suitable for high-throughput measurements compared with conventional techniques such as the RDE method. Using this platform, several samples with varied catalyst loadings and ionomer contents were systematically examined to validate the reliability and advantages of the proposed approach. As a result, the kinetic region in the obtained current-voltage curves was significantly expanded, enabling direct extraction of current values. The results demonstrate that the developed approach provides a practical and scalable framework for accelerating the screening and optimization of ORR catalysts.

Through these findings, the present thesis establishes a foundation for a reproducible high-throughput evaluation workflow that bridges the gap between conventional electrochemical testing and combinatorial catalyst discovery.

**Keywords:** High-throughput experimentation, oxygen reduction reaction, reproducibility, rotating disk electrode method, image analysis, machine learning

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、酸素還元反応（ORR）に係る電極触媒研究において、実験的な研究開発の効率を飛躍的に向上させる手法開発の成果をまとめたものである。

将来の水素社会において、プロトン交換膜燃料電池は極めて重要な役割を担うと期待されているが、その性能はカソードで進行する ORR が遅いことによって律速されている。このため、現状では白金を大量に使用した触媒が不可欠であり、燃料電池の広範な普及を妨げる要因となっている。一方で、触媒開発においては、金属種の選択、担体構造、アイオノマーの分子設計、インク組成など、多数のパラメータが複雑に影響するにもかかわらず、電極触媒の調製および評価に関する実験効率が低く、再現性にも大きな課題がある。実際、文献間で同一触媒の性能値が大きく異なる例も少なくない。本研究は、電極触媒の調製から評価に至る一連の実験工程を通して再現性と実験効率を同時に向上させ、研究全体のスループットを飛躍的に改善することを目的としている。

第 2 章では、触媒膜の塗布および乾燥工程において生じる不均一性が性能ばらつきの主要因であることに着目し、従来の定性的あるいは限定的な定量評価に代わる、触媒膜均一性の新たな定量指標を検討している。具体的には、同一触媒を用いて 105 点の触媒膜について顕微鏡像および ORR 性能のデータセットを取得し、顕微鏡像から触媒膜の均一性を複数の視点で定量化する手法を提案した。さらに、各種 ORR 性能との相関を最大化する均一性指標およびその組み合わせを抽出し、従来の目視による評価と比較して、はるかに高い精度で ORR 性能の良否を予測可能であることを示した。

第 3 章では、電極触媒の調製および評価の各工程における誤差要因を体系的に検討し、それぞれの工程で誤差を最小化するための実験プロトコルを提案している。具体例として、 $\mu\text{L}$  レベルのインクを高精度に塗布するためのピペット技術や、温度を含めた乾燥雰囲気の詳細な管理手法を導入した。その結果、ORR 性能の標準偏差を従来法の約 1/4.5 に低減し、5%の標準誤差を得るために必要な実験数を従来プロトコルの約 1/20 に削減できることを実証した。

第 4 章では、ORR 性能評価に広く用いられている回転ディスク法に代わる手法として、磁気攪拌法を提案している。本手法は、実験器具の組み立て時間を約 1/6 に、コストを約 1/10 に低減できるとともに、並列化が容易であるという利点を有する。さらに、回転ディスク法における対流とは異なり、乱流による酸素供給を用いることで供給律速を抑制し、反応速度を単一条件で直接評価できる点に特徴がある。回転速度を変化させて外挿的に反応速度を求める必要がある回転ディスク法と

比較して、迅速な評価が可能であり、両手法で得られた触媒性能の定量値には高い正の相関が認められた。

以上のように、本論文は、**ORR** 分野において、電極触媒の調製から評価に至る実験工程を効率および信頼性の両面から通貫して検討した初めての研究である。属人的要素の強い本分野において、再現性の高い迅速な実験を実現するための体系的な指針を示しており、波及効果は極めて大きい。よって、本論文は博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値あるものと認められる。