

令和元年6月14日現在

機関番号：17501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05940

研究課題名(和文) 新奇二元機能電極触媒の創製と一体化再生型燃料電池の革新

研究課題名(英文) Creation of Novel Bi-functional Electrocatalyst and Development of Innovative-Unitized Regenerative Fuel Cell

研究代表者

衣本 太郎 (Kinumoto, Taro)

大分大学・理工学部・准教授

研究者番号：90464429

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)：革新型一体化再生型燃料電池の実現に向けて、チタン酸窒化物担持活性炭(TiOxNy/AC)の作製と水素発生反応と酸素還元反応への触媒活性を調べた。活性炭に酸化チタンを担持し、それをアンモニア中で熱処理することによってTiOxNy/ACを作製した。そのTiOxNyの粒径は100nm以下であった。TiOxNy/ACの水素生成反応の調査では過電圧0.1Vで水素が生成することを世界で初めて見出し、酸素還元反応の調査ではその反応開始電位が0.7V以上であることも明らかにした。そして、革新型一体化再生型燃料電池の試作を行って、原理確認を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一体化再生型燃料電池は、水の電気分解で水素と酸素を製造し、それらで燃料電池として発電するCO2フリーの自立型発電機であるが、貴金属を多量に使うなどその実現の難度は高い。本研究では、貴金属を一切使用しないチタン酸窒化物担持活性炭が水素発生反応と酸素還元反応の両方に触媒活性を持つことを世界で初めて実証した。その成果の学術的・社会的意義は大きい。また、それを使った革新型一体化再生型燃料電池の原理確認を行った成果はSDGsに対する貢献として社会的意義が大きいと言える。

研究成果の概要(英文)：The preparation and the electrocatalytic performance of TiOxNy/AC were investigated to realize the innovative-unitized regenerative fuel cell (I-URFC). TiOxNy/AC(activated carbon powder) was successfully prepared through loading of TiO2 crystals on AC by a modified liquid-phase deposition and subsequent NH3 nitridation. The diffraction peaks assigned to TiN and TiO and the broad peak of carbon were found in XRD patterns after NH3 nitridation. The diameter of TiOxNy particles was confirmed to be less than 100 nm.

The hydrogen evolution reaction and oxygen reduction reaction were investigated by hydrodynamic voltammetry. The hydrogen production rate was also estimated by a gas chromatography. Hydrogen production was confirmed at overpotential = 0.1 V. In addition, the onset potential for ORR was estimated over 0.7 V vs. RHE. This result shows that TiOxNy/AC has also a catalytic activity for ORR. The prototype of I-URFC was also investigated.

研究分野：化学

キーワード：一体化再生型燃料電池 水素発生反応 酸素還元反応 二元機能電極触媒

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

1. 研究開始当初の背景

一体化再生型燃料電池 (Unitized Regenerative Fuel Cell; URFC) は、水を電気分解して水素と酸素を製造し、それらで燃料電池として発電する次世代の自立的分散型発電機として期待されている。URFC の水素極では水素発生反応 (HER) と水素酸化反応 (HOR) が、酸素極では酸素発生反応 (OER) と酸素還元反応 (ORR) が進行する。これらの二元機能触媒 (bi-functional catalyst) として水素極に Pt が、酸素極に Pt と Ir が同時に用いられる。しかし ORR と OER の過電圧は大きく、それらの資源量も乏しいため、URFC の実現には、貴金属以外の触媒の開発が一つの主課題となっている。URFC は究極的理想だが、科学的難度が極めて高い。実用化には、既成概念からのパラダイムシフトが必要となっている。

2. 研究の目的

本研究では、代表者が見出した水素発生反応 (HER) と酸素還元反応 (ORR) に二元機能触媒活性を示すチタン酸窒化物担持繊維状活性炭 ($\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{ACF}$) の発見を元に、活性炭 (AC) を用いて、二元機能触媒としてさらに高い触媒活性をもつ $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{AC}$ の作製に取り組み、その HER と ORR への二元機能触媒としての作用機序を解明する。さらに、申請者が新たに提案する「革新型一体化再生型燃料電池 (Innovative-Unitized Regenerative Fuel Cell, I-URFC)」を試作して作動試験を行い、課題を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{AC}$ の作製

研究開始段階の課題の一つに、 TiO_xN_y の粒径を研究開始当初比 1/10 の 100 nm 以下にすることもしくは触媒担持率を当初比 1.5 倍の 15% 以上とすることによる触媒活性の向上があった。そこで、 TiO_xN_y の前段階の TiO_2 粒子の担持が容易で、安価な粉末状活性炭 (AC) を用いて、 $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{AC}$ の作製に取り組んだ。

協力企業から様々な比表面積、細孔容積の AC 粉末の提供を受け、チタン源であるフッ化チタン酸アンモニウム水溶液とホウ酸水溶液を用いて TiO_2 粒子を担持させる方法について検討を行った。この際、AC をフッ化チタン酸アンモニウム水溶液に分散させた後、ホウ酸水溶液に分散させて TiO_2 粒子を担持させる方法と、その逆の手順での方法の 2 通りを検討した。担持操作後は、電界放出型電子顕微鏡で形態を観察して粒径を把握し、X 線回折測定により同定を行い、 TiO_2 担持量を熱重量測定で調べた。この熱重量測定は空気中で行い、1000 °C での残存重量割合を担持率と考え、以降で作製する $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{AC}$ の TiO_xN_y 担持率として採用した。

TiO_2 を担持した AC (TiO_2/AC) を、アンモニアガスを流通した電气管状炉で、様々な温度で熱処理 (熱窒化処理) を行って $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{AC}$ を作製した。電界放出型電子顕微鏡で形態を観察して粒径を把握し、X 線回折測定ならびに X 線光電子分光法測定で同定と構成元素の化学状態を調べた。

(2) $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{AC}$ の HER 活性評価

回転リングディスク電極法によって HER 活性を評価した。まず、 $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{AC}$ を所定重量秤取し、超純水とエタノールの混合溶液 (体積比 1:9) を加え、氷浴とした超音波を照射させることで分散させて、触媒インクを作製した。次に、表面を鏡面に研磨したグラッシーカーボン円柱上面に触媒インクを滴下して乾燥させた。その上に陽イオン交換イオノマーである Nafion 溶液を所定量滴下して乾燥させて、 $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{AC}$ をグラッシーカーボン上面に固定化して、ディスク電極を作製した。それをリング電極である白金製リングを備えた回転電極アタッチメントに挿入して、リングディスク電極を完成させた。

電気化学セルである 5 孔ガラスセルに電解液である 0.1 M の過塩素酸水溶液を入れ、対極のカーボンペーパー、参照極の可逆水素電極をそれぞれ別の孔から挿入し、完成させたリングディスク電極を回転装置に取り付けて、セルの真ん中の孔から挿入して、電気化学測定を実施した。

まず、窒素を十分に電解液に流通させて溶存酸素を取り除き、作用極を回転させない状態でサイクリックボルタムメトリー測定を行った。次に、作用極を任意の回転数で回転させてボルタモグラムを得た。この時、ディスク電極の電位範囲を 0.2 V ~ -0.3 V、走査速度を 5 mV / 秒とし、リング電極の電位はディスク電極で発生した水素を酸化して検出するために、0.47 V で一定とした。なお、電位は、全て可逆水素電極基準である。触媒作用機序を明らかにする目的で、Tafel プロットを作成し、傾きである b から、TiO_xNy/AC の触媒活性や律速素反応を推定した。

また、本研究課題実施中に、ガスクロマトグラフィーを購入できたため、水素生成量を実測できることとなり、研究開始当初より精度の高い測定ができるようになった。この場合、硫酸水溶液を電解液とし、アクリル製 2 室電気化学セルを組み立て、陰極室に TiO_xNy/AC を担持したカーボンペーパーを設置し、所定の過電圧で分極して発生した水素をガスクロマトグラフィーに直接導入することで、水素生成量を実測した。

(3) TiO_xNy/AC の ORR 活性評価

回転リングディスク電極法によって HER 活性を評価した。(2)と同様に電気化学セルを組立て、以下の実験手順で実施した。まず、窒素を十分に電解液に流通させて溶存酸素を取り除き、作用極を回転させない状態でサイクリックボルタムメトリー測定を行った。次に、作用極を任意の回転数で回転させてボルタモグラムを得た。この時、電位範囲を 0.05 V ~ 1.0 V とし、走査速度を 10 mV / 秒とした。それから実験操作の後、酸素を電解液に供給して飽和させ、作用極を任意の回転数で回転させて上記の電位範囲と走査速度でボルタモグラムを得た。リング電極の電位は 1.2 V とした。酸素下での電流値から窒素下での電流値を差し引くことで真の ORR 電流値を求めた。それを電位に対してプロットして得られたボルタモグラムから ORR の開始電位を見積もった。また、触媒作用機序を明らかにする目的で、回転数に対して OER 電流をプロットする Koutecky-Levich 解析を行った。

(4) I-URFC の試作

硫酸水溶液を電解液とした I-URFC を試作した。当初は陽イオン交換膜を電解質膜とした I-URFC を試作する予定であったが、HER と ORR への二元機能触媒としての作用機序の解明に時間を要したため、本研究実施期間では I-URFC の原理確認を最優先で行うこととした。

4. 研究成果

(1) TiO_xNy/AC の作製

TiO₂ の担持操作後、電界放出型走査型電子顕微鏡での観察や熱重量測定を行った結果、活性炭をホウ酸水溶液に分散させた後にフッ化チタン酸アンモニウム水溶液を加える方法が AC 上での TiO₂ の担持状態が最も良好であることと担持率が最大 30wt% 超まで TiO₂ を担持できることを見出した。

次に、アンモニアガス流通中での熱窒化処理を、窒化が有意に進むと考えられる 700 以上の任意の温度で行った。その後、X 線回折法や X 線光電子分光法などで調べた結果、800 以上で明確に TiO₂ から TiO_xNy へと組成が変化、すなわち AC 上の TiO₂ の窒化が進むことが明らかとなった。なお、当初計画通り、全自動元素分析装置での窒素量の測定を試みたが、有効な結果が得られなかったと判断されたため、X 線光電子分光法で推量することとした。

TiO_xNy 担持率が 15wt% である TiO_xNy/AC の電界放出型電子顕微鏡像の一例を図 1 に示す。

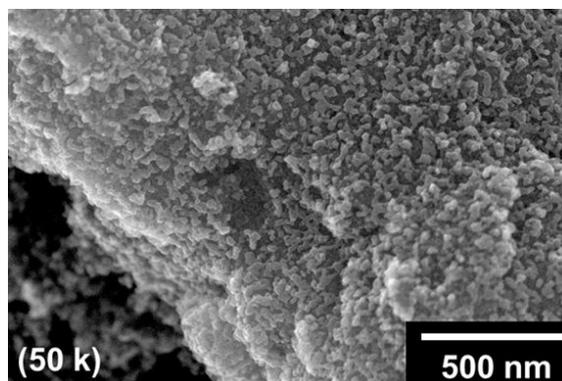


図 1. TiOxNy/AC の電界放出型電子顕微鏡像の一例。大きな活性炭の表面に数十 nm 径の TiOxNy 粒子が担持されている。

図より、100 nm 以下の TiOxNy 粒子がより大きな AC 粉末状に分散して担持されている様子が認められ、研究当初課題の 粒径を研究開始当初比 1/10 の 100 nm 以下にすることと 触媒担持率を当初比 1.5 倍の 15% 以上にすることの両方の目的を達成できた。

(2) TiOxNy/AC の HER 活性評価

回転リングディスク電極法による測定結果から、TiOxNy/AC のディスク電流(図 2 下、実線)は-0.16 V 程度まで AC(図 2 下、点線)と同様であったが、それより卑な電位で TiOxNy/AC の電流の方が大きくなった。一方、そのリング電流(図 2 上、実線)は AC(図 2 上、点線)と大きく異なり、0 V 付近からディスクで発生した水素の酸化反応($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$)によると考えられる酸化電流が認められた。よって、TiOxNy/AC が HER へ触媒活性を有することを初めて明らかにできた。そして、リング電流が 0.2 μA に達した電位を HER 開始電位と考えると、-0.04 V vs. RHE となり、TiON/AC は 40 mV ほどの過電圧の HER 触媒になりうると考えられた。この過電圧はこれまで報告されてきた非貴金属 HER 触媒の例の中でも極めて小さな値である。また、測定結果から Tafel プロットを作成して傾きである b 値を求めたが、律速素反応を決定するには、測定手法の見直しとデータの蓄積・精査が必要であることがわかった。

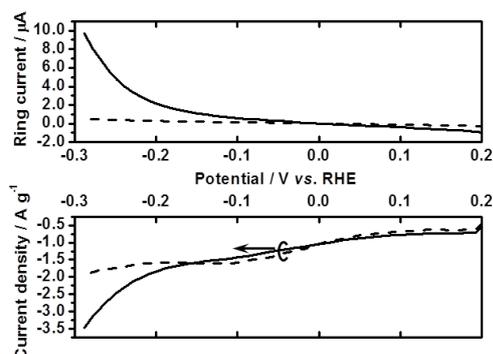


図 2. HER 測定結果の一例。上図がリング電極での電流、下図がディスク電極の電流を示している。また、実線が TiOxNy/AC、点線が AC である。

さらにガスクロマトグラフィーを用いた定常分極法による測定結果から、熱窒化処理 800 と 900 で作製した TiOxNy/AC について、過電圧 0.1 V で水素が生成することを世界で初めて確認できた。

X 線光電子分光法による測定結果と HER 活性との相関から、HER 活性に及ぼす因子について検討した。そして、TiOxNy/AC 中の TiON と TiN の比と水素生成量に関係があることを見出し、Ti および N の化学状態が HER 活性を決定する一つの主要因となることを明らかにした。そして、HER に対する TiOxNy/AC の触媒作用機序において、N が反応活性点となっている可能性も見出した。

(3) TiO_xNy/AC の ORR 活性評価

熱窒化速度の上昇にともない開始電位が貴へと向上すること、900 で熱窒化処理して得た TiO_xNy/AC の ORR 開始電位は 0.7 V 以上と AC(TiO_xNy 未担持品)に比べて貴であることを明らかにし、TiO_xNy/AC において TiO_xNy が ORR への触媒として作用していることを見出した。

また、ORR への触媒作用機序を明らかにする目的で、ある TiO_xNy の担持率の TiO_xNy/AC の ORR 測定結果を用いて Koutecky-Levich プロットによる解析を行った。その結果、反応電子数は概ね 2 と推定できたが、TiO_xNy/AC の ORR 活性が AC の比表面積と関係があることも同時に明らかとなった。

(4) I-URFC の試作

硫酸水溶液を電解液とした I-URFC を TiO_xNy/AC を用いて試作し、水の電気分解反応である HER と発電反応である ORR が一つのセルで行えること、すなわち I-URFC の原理を確認できた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計3件)

- (1) Toya Furushiro, Taro Kinumoto, Tomoki Tsumura, Masahiro Toyoda, Mitsunori Hitomi, Takayuki Yoshikawa and Takayuki Yamada, Titanium Oxynitride Catalyzed Activated Carbons as The Hydrogen Production in Sulfuric Acid Solution, AiMES2018, Cancun, Mexico , OCT/2018.
- (2) 古代東也、衣本太郎、富田徹、津村朋樹、豊田昌宏、人見充則、吉川貴行、山田隆之、チタン酸窒化物担持活性炭の作製と硫酸水溶液中での水素生成の評価、電気化学会第 85 回大会、東京理科大学、2018 年 3 月。
- (3) 衣本太郎、富田徹、永濱俊樹、津村朋樹、豊田昌宏、人見充則、吉川貴行、山田隆之、新しい電気化学的水素発生反応触媒としてのチタン酸窒化物担持活性炭、第 40 回電解科学技術討論会、アクトシティ浜松、2017 年 11 月。

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称:水素製造触媒の製造方法

発明者:衣本太郎、人見充則、吉川貴行、山田隆之

権利者:国立大学法人大分大学、株式会社クラレ

種類:特許

番号:特願 2016-222914

出願年:2016 年

国内外の別: 国内

〔その他〕(依頼講演2件、展示会2件)

- (1) 衣本太郎、燃料電池・FCH部会 第 250 回定例研究会、大阪科学技術センタ、2018 年 3 月
- (2) 水素を作る:PtG 非貴金属水電解水素製造用触媒、イノベーションジャパン 2017、2017 年 8 月
- (3) 活性炭を用いる非貴金属水素製造用触媒、西日本製造技術イノベーション 2017、2017 年 6 月
- (4) 衣本太郎、第 3 回水素関連先端研究セミナー、九経交流プラザ、2017 年 2 月

6. 研究組織

(1) 研究分担者なし。

(2) 研究協力者なし。