

令和 5 年 6 月 7 日現在

機関番号：17501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05674

研究課題名(和文) 新奇二元機能電極触媒の性能向上と革新型一体化再生型燃料電池の実現

研究課題名(英文) Improvement of Novel Bi-functional Electrocatalyst and Realization 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) 3,400,000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、チタン酸窒化物担持活性炭(TiON/AC)の組成等と水素発生反応および酸素還元反応への触媒活性との相関を明らかにし、革新型一体化再生型燃料電池の動作を可能とするTiON/ACの開発を進めてきた。特に、TiON/ACの作製時の窒素化温度と水素発生反応および酸素還元反応への触媒活性の関係を調べ、前者の触媒活性は、800℃での窒素処理で最大となることと後者の触媒活性・反応開始電位も窒素化温度に依存し、窒素導入割合と相関があることを明らかにした。以上、TiON/ACの触媒活性の決定因子はその表面の窒素割合で、加えて導電率も決定因子であろうことが明らかになった。

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の水素発生反応と酸素還元反応の触媒活性の決定因子を明らかにした点で、成果の学術的意義は非常に高い。この知見が礎となって研究が発展することで、革新的な一体化再生型燃料電池の実現に繋がると期待される。

研究成果の概要(英文)：Aiming at the realization of an innovative integrated regenerative fuel cell, the correlation between the composition of titanium oxynitride supported activated carbon (TiON/AC) and the catalytic activity for hydrogen evolution and oxygen reduction reactions are investigated.

In particular, the relationship between the nitridation temperature for the preparation of TiON/AC and the catalytic activity for hydrogen evolution and oxygen reduction reactions was investigated. It was clarified that the catalytic activity for hydrogen evolution reaction was maximized when the nitridation temperature was 800°C. Furthermore, the catalytic activity and the onset potential for oxygen reduction reaction were also depended on the nitridation temperature, i.e., the nitrogen ratio of TiON/AC.

Thus, this study clarifies that nitrogen content of the surface is the determining factor for the catalytic activity of TiON/AC, but in addition, the electrical conductivity would be also an important factor.

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 (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CO₂フリーの自立型発電機で、SDGsへの再生可能エネルギーの導入促進と災害対策の理由から実現が望まれている。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の過電圧は大きくて貴金属以外の触媒もない現状で、科学的難度が高く実現に至っていない。

本研究では、そのブレークスルーを目指して、代表者が開発した水素発生反応と酸素還元反応に触媒として働く新奇二元機能電極触媒としてのチタン酸窒化物担持活性炭の作用メカニズムを科学的に明らかにし、より高活性な触媒を開発して革新型の一体化再生型燃料電池の実現を目指した。

2. 研究の目的

本研究では、代表者が見出したHERとORRへの二元機能触媒性を有するチタン酸窒化物担持活性炭のHERとORRへの反応活性点、反応メカニズムおよび触媒作用機序を明らかにすることを目的とした。また、その知見に基づいて、活性点の増加による触媒性能の向上を目指し、高活性な新奇二元機能触媒を開発し、そのチタン酸窒化物担持活性炭を用いた革新型一体化再生型燃料電池のプロトタイプを試作して課題を明らかにすることも目指した。

3. 研究の方法

(1)TiON/ACの作製

チタン酸窒化物担持活性炭(TiON/AC)を、粉末状活性炭に、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TiO₂粒子を担持させて酸化チタン担持活性炭(TiO₂/AC)を作製後、アンモニア気流中で加熱処理する熱窒化処理により作製した。これまでの成果を元に、チタン酸窒化物の担持率が15 wt%であるTiON/ACの作製を目指した。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(XRD)測定ならびにX線光電子分光(XPS)測定で同定と構成元素の化学状態を調べた。

(2)水素生成反応への触媒活性評価

(1)で作製したTiON/ACを、一体化再生型燃料電池の電極として用いることを念頭に、固体高分子形燃料電池の電極構造と類似の構造を有する電極の作製を試みた。

所定量のTiON/ACを陽イオンアイオノマーであるNafion分散溶液と2-プロパノールとの混合液に加え、攪拌して懸濁液を作製後、それを炭素繊維不織布に塗布、乾燥させて作製した。固体高分子形燃料電池で使われる電極触媒と粒径が大きく異なるため、電極上の粗密に注意を払いながら作製した。

水素生成反応への触媒活性評価のために、Nafion膜を隔膜とする二室式電解セルを組み立てた。電解液として0.5 mol dm⁻³硫酸水溶液を調製し、対電極室にカーボンペーパーを入れて対電極に、作用電極室には、参照電極となる銀-塩化銀電極と作製した電極を導電性ホルダー棒に取り付けて設置した。

水素生成反応への触媒活性は水素生成速度で評価することとした。作用電極室に設けたガス入口から窒素を一定流量で供給し、作用電極室のガス出口から排出されるガスをガスクロマトグラフィーに直接導入して、窒素ガス中に含まれる生成した水素量を定量する実験系を構築した。実際には、所定の電圧で電気分解(クロノアンペロメトリー)して、水素量を定量し、TiONの単位重量と単位時間で除して、水素生成速度を求めた。

(3)酸素還元反応への触媒活性評価

酸素還元反応への触媒活性は、回転電極法で行った。鏡面研磨したグラッシーカーボン円板の表面にTiON/AC懸濁液を滴下して乾燥させ、作用電極を作製した。5孔ガラスセルを準備し、0.5 mol dm⁻³硫酸水溶液を注ぎ入れ、対電極に測定に影響の少ない素材としてカーボンペーパーを、参照電極に可逆水素電極を使用した。TiON/ACを担持したグラッシーカーボン円板を回転電極ホルダーに挿入し、それを回転電極装置に取り付けて、所定の回転数で回転させながら分極して測定した。

4. 研究成果

(1)TiON/ACの作製

TiO₂/ACのXRDパターンにおいて、活性炭由来のブロードな回折ピークとAnatase型TiO₂に帰属される回折ピークが確認された。また、熱重量測定の結果からACに対するTiO₂の担持率は約15 wt%で狙い通りであった。

熱窒化処理後の生成物の XRD パターンにおいて、熱窒化温度が 700 °C 以上で、活性炭由来のブロードな回折ピークに加えて TiN または TiO₂ に帰属されるピークが確認された。600 °C では TiN や TiO₂ のピークは認められなかったことから、700 °C 以上で TiO₂ の窒化および還元が有意に進行するとわかった。組成の把握のために、XRD パターンから TiN 割合を Vegard 則で見積った。結果、700、800 および 900 °C の熱窒化温度に対して、それぞれ 0.23、0.62、1.00 と求まり、熱窒化温度が高くなるにつれて内部への窒素の導入割合が増加した。これらのことと元素分析の結果も含めて考えると、TiO₂ と TiN の混合相から TiN の単相へと変化すると考えられた。なお、700 °C 以上の熱窒化処理後での TiON/AC の電子顕微鏡画像の一例を図 1 に示す。TiON 粒子は直径が 20 nm 程度で、丸みを帯びていると考えられた。

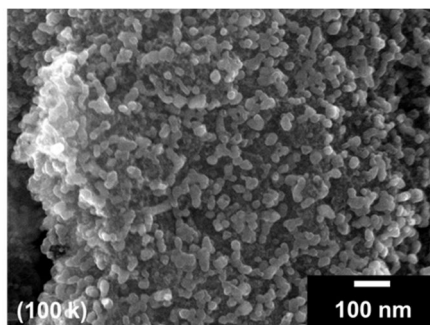


図 1 TiON/AC の電子顕微鏡画像の一例。20 nm 程度の粒を TiON 粒子と考えた。

XPS の N1s や Ti2p のスペクトルから、全ての生成物に窒素が導入されていると確認された。600 °C の熱窒化処理後の XRD 結果では、TiO₂ や TiN の回折ピークは確認されなかったが、XPS の N1s スペクトルでは Ti と N の結合に由来するピークがわずかに認められ、表面に窒素が導入されてコアシェル型構造になっていることが示唆された。

また、Ti2p スペクトルにおいて、熱窒化温度が高くなるほどピークが低エネルギー側にシフトしたことから、窒化による還元が進行したと考えられた。表面のチタンと窒素の割合を求めため、XPS 測定結果からチタンに対する窒素の割合 (N/Ti 比) を見積もった結果、Vegard 測で求めた TiN 割合と同様に、N/Ti 比も熱窒化温度が高くなると増大する傾向が認められ、このことから熱窒化処理温度を高くするとコアシェル型粒子から TiN の単相粒子へと変化すると考えられた。

(2) 水素生成反応への触媒活性評価

クロノアンペロメトリーの結果より、過電圧が 0.1 V でも還元電流が確認され、TiON/AC はこのように小さな過電圧でも HER が進行する触媒であることがわかった。また、TiON/AC の熱窒化温度が高くなると電流値は増大し、0.1、0.2、0.3 V のいずれの過電圧でも 800 °C で熱窒化処理を行った TiON/AC の水素生成速度が最も高くなることが明らかとなった。ただ、残念ながらその水素生成速度は未だ十分ではなく、向上が必要であることも課題として確認できた。

さて以上のように、熱窒化温度と水素生成速度には相関が認められた。そこで、TiN 割合と N/Ti 比および水素生成速度との関係に注目した。本研究の範囲で最も大きい水素生成速度となった過電圧が 0.3 V 時のそれらの関係図を図 2 に示す。

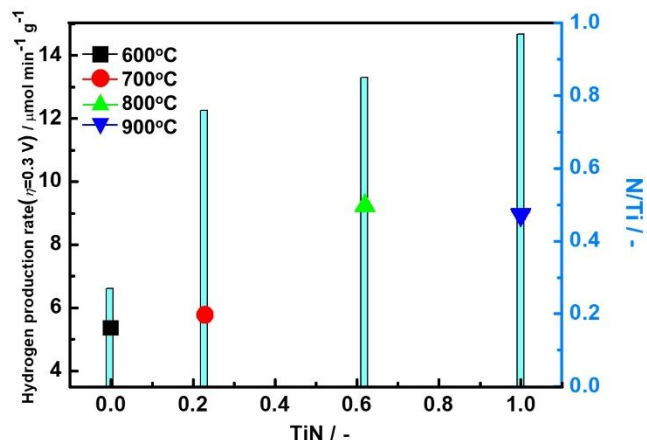


図 2 水素生成速度と TiN 割合および N/Ti 比との関係。

図からわかるように、熱窒化温度が上がり TiN 割合が大きくなると水素生成速度 (図中プロット) は増加し、前述のように 800 °C で最大となった。このように、本研究において TiON/AC 内

の窒素の割合と水素生成速度との間に相関があることが明らかとなったので、さらなる触媒活性の向上を目指して、その原因について考察した。

窒素が導入されることにより変わりうる物性として、表面状態と導電性がある。前者については(1)で述べた。後者について明らかにするために、交流インピーダンス測定と粉体抵抗を測定した。それらの結果、水素生成速度が最大の 800 で最も抵抗が小さいことがわかった。これら抵抗が小さいことが、水素生成速度が向上する要因と考えられるため、表面の窒素割合に加えて、導電性が水素生成速度を決定する要因になることが示され、さらなる性能向上に対する材料設計指針が得られた。

また、比表面積の異なる活性炭を用いて TiON/AC を作製し、水素生成速度を測定した結果、AC の比表面積が大きくなるにつれて、大きくなる傾向となった。この理由は明確ではないが、明らかにすることでより性能を高めることができると考えている。なお、図 2 において最大の水素生成速度は $9 \mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$ 程度であったが、本研究の範囲で 3 倍以上の最大 $30 \mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$ 程度の TiON/AC の合成も確認できた。窒素割合と関係がある活性点の増加と導電性の改善によると考えている。

(3) 酸素還元反応への触媒活性評価

酸素還元反応への触媒活性を回転電極法で測定したが、その際、酸素還元反応による反応電流かを明確にするため、酸素雰囲気だけでなく窒素雰囲気でも測定し、それらの電流の差分を真の酸素還元反応電流として考えた。

酸素還元反応の開始電位は、熱窒化温度が 600、700、800 および 900 でそれぞれ 0.53、0.52、0.59 および 0.70 V である、熱窒化温度が高くなるほど、反応開始電位が貴になると確認された。しかし、活性が測定に対して十分でなく、それ以上の解析をするに至らなかった。しかし、反応開始電位が高いほど活性が良好であると考えられるので、水素生成反応への触媒活性と同様に、TiON/AC の酸素還元反応への触媒活性の決定因子も、チタン酸窒化物粒子の最表面の窒素量と導電率が関係していると推察している。

また、本研究では最終的に触媒支持体の炭素網への触媒固定方法を検討し、電解質膜に陽イオン交換膜を用いて I-URFC セルを組み立てる試験を行う予定を立てていた。それについて、(2) 水素生成反応への触媒活性評価において、炭素網として炭素繊維不織布を用いた電極の作製に成功した。特に大きな脱落もなく安定して形態を保つことができることもわかった。加えて、セルを構築するにあたっては、TiON/AC と対になる電極が必要であるが、この候補材料として、チタンとビスマスの混合酸化物とルテニウムとビスマスの混合酸化物を複合させた材料を開発し、論文を発表した。最終的に TiON/AC の活性がまだ十分でないことからプロトタイプセルを組み立てるには至らなかったが、主構成材料となる電極の作製方法や対電極素材の発見の大きな成果を挙げる事ができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Olu Pierre-Yves, Yokomizo Eiko, Kinumoto Taro	4. 巻 5
2. 論文標題 Improving Both the Activity and Stability for the Oxygen Evolution Reaction with Bismuth Ruthenate Epitaxially Grown on Bismuth Titanate Pyrochlore	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 11450 ~ 11461
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaem.2c01894	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 杉山舞優、衣本太郎
2. 発表標題 チタン酸窒化物担持活性炭の作製と硫酸水溶液中での酸素還元反応と水素発生反応
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉山舞優、古代東也、衣本太郎
2. 発表標題 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発生反応の検討
3. 学会等名 第45回電解技術討論会-ソーダ工業技術討論会-
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉山舞優、古代東也、衣本太郎
2. 発表標題 チタン酸窒化物担持活性炭の作製と硫酸水溶液中での酸素還元反応の検討
3. 学会等名 第88回電気化学学会大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Toya Furushiro, Taro Kinumoto, Seitaro Funatsu, Mitsunori Hitomi, Takayuki Yoshikawa and Takayuki Yamada
2. 発表標題 Hydrogen Evolution Reaction and Oxygen Reduction Reaction of Titanium Oxynitride Catalyzed Activated Carbon in Acid Aqueous Solution
3. 学会等名 236th ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

大分大学理工学部衣本研究室HP https://www.appc.oita-u.ac.jp/kinumoto-lab/
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------