

令和 2 年 6 月 26 日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06869

研究課題名（和文）低酸素過電圧を特徴とするナノ/アモルファスハイブリッド触媒の機能解明

研究課題名（英文）Function of Nano/amorphous Hybrid Catalyst with Low Oxygen Overpotential

研究代表者

川口 健次（Kawaguchi, Kenji）

同志社大学・研究開発推進機構・准教授

研究者番号：40744769

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：熱分解法により作製した二酸化ルテニウム被覆チタン電極（RuO₂/Ti電極）において、RuO₂粒子のナノスケールでのサイズの違いが、硫酸水溶液からの酸素発生反応の速度論パラメータである反応表面積およびTafel勾配に及ぼす影響について研究した。RuO₂の平均粒径が5.6 nm, 6.8 nm, 14.6 nm, および21.2 nmと異なる4種類のRuO₂/Ti電極の作製に成功した。
また、本研究では、RuO₂粒子のナノスケールでのサイズの違いが、硫酸水溶液からの酸素発生反応の物質移動過程および電荷移動過程の両方に影響することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、ナノ/アモルファスハイブリッド酸化触媒を取り上げ、学術的な観点から触媒発現機構に関して研究を行い、RuO₂のナノ粒子化が酸素発生反応の物質移動速度および電荷移動速度の両方に影響し、酸素過電圧の低減に寄与することを明らかにした。
本研究結果をもとに継続するナノ/アモルファスハイブリッド酸化触媒の開発は、消費電力の削減が課題である既存の電解プロセスにおいて「省エネルギー化と環境負荷低減」に寄与する。さらには、ナノ/アモルファスハイブリッド酸化触媒を用いた「省エネルギー型の新規電解プロセスの開発」への応用も期待される。

研究成果の概要（英文）：The effects of the nanoscale particle size of RuO₂ in thermally prepared RuO₂-coated Ti anodes on electrochemical kinetic parameters such as the active surface area and Tafel slope for oxygen evolution in sulfuric acid solutions were investigated. RuO₂/Ti anodes with four different average sizes of RuO₂ particles, 5.6 nm, 6.8 nm, 14.6 nm, and 21.2 nm were prepared. The present study reveals that changes in the nanoscale size of RuO₂ affect not only the mass transfer process but also the electron transfer process for oxygen evolution in sulfuric acid solutions.

研究分野：電気化学

キーワード：ナノ/アモルファスハイブリッド酸化触媒 電気化学触媒 酸素発生反応 電解プロセス 省エネルギー

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現在、銅や亜鉛の製造には電解採取法が用いられている。電解採取では通電する電気量によって生産される金属量が決定されるが、その際に消費される電気エネルギーは「電気量×電圧」の積であり、同じ量の金属を生産する場合でも、電圧が低いほど消費エネルギーは小さくなる。電解採取の電圧は陽極と陰極の電位差であり、陰極の電位は目的とする金属の種類によっても変化する。銅や亜鉛の電解採取の場合、陽極では水溶液から酸素が発生するため、電圧を小さくするためには、陽極で生じる酸素発生に対する電位を低くすることが必要である。

本研究代表者は、消費電力の削減が課題である電解プロセスの省エネルギー化を目指し、低酸素発生過電圧を特徴とした『ナノ/アモルファスハイブリッド酸化物触媒』の開発を行っている¹⁻⁵。ナノサイズの RuO₂ 粒子（酸素発生に対して活性）を非晶質の Ta₂O₅ マトリックス（酸素発生に対して不活性）中に高分散させたハイブリッド構造の酸化物触媒層を有した RuO₂-Ta₂O₅/Ti 電極を金属電解採取の陽極として用いると、従来用いられている鉛合金電極に対して大幅な電解電圧の削減が可能であり、この効果は RuO₂ がナノ粒子化することによって得られることが判っている⁵。

2. 研究の目的

本研究では、さらなる電解電圧の削減を目指した酸化物触媒層の設計指針を得るため、ナノメートルオーダーの均一な粒子サイズからなる RuO₂ 触媒層をチタン基体上へ作製し、硫酸水溶液からの酸素発生反応に対する触媒活性を評価するとともに、Tafel 勾配および反応表面積との関係から、RuO₂ ナノ粒子のサイズが酸素発生反応の電荷移動過程および物質移動過程に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 電極作製方法

RuO₂/Ti 電極は以下に示す熱分解法で作製した。前駆体溶液の調製には、溶媒に 1-butanol または ethanol, Ru 塩には RuCl₃ または Ru(NO₃)₃ を用いた。次に、シュウ酸でエッチング処理したチタン板に前駆体溶液を塗布し、乾燥、熱分解の工程を繰り返すことで電極を作製した。熱分解温度は 250 °C ~ 280 °C の範囲で検討し、熱分解時間は 5 分または 20 分とした。なお、一部の電極は RuO₂ 粒子サイズを変化させるために 250 °C, 360 °C または 500 °C の温度で再焼成した。

(2) 電極の分析および電気化学測定

作製した電極は、XRD で結晶構造の解析、SEM により表面形態を観察した。また、粒径および粒径分布の解析には画像解析ソフト「image J」を用いた。電気化学測定には 3 電極式電気化学セルと 2.0 mol/L の硫酸浴を無攪拌、40 °C で使用した。

4. 研究成果

(1) RuO₂ の粒径分布および平均粒径

Ru(NO₃)₃ を ethanol に溶解させた前駆体溶液を用いて、250 °C, 5 分で熱分解して作製した電極を 250 °C, 3 分の条件で再焼成した電極（条件 A）と、260 °C, 5 分の熱分解条件（条件 B）で作製した電極を SEM 観察した。その結果、いずれも触媒層は平坦部とクラックのみから構成されており、数十 nm 以上に成長した RuO₂ 粒子は観察されなかった。また、図 1 に示した条件 A で作製した電極 (A) の表面 SEM 像を画像解析した結果、粒径分布は 3 nm ~ 9 nm, 平均粒子径は 5.6 nm であった。また、(B) の電極では、粒径分布は 5 nm ~ 11 nm, 平均粒子径は 6.8 nm であった。次に、上記よりも、より平均粒子径が大きい RuO₂ 触媒層を作製するために、条件 B で得られた電極を 360 °C, 2 時間（条件 C）または 500 °C, 30 分（条件 D）の条件で再焼成した。その結果、これらの電極では局所的な粒子成長はなく、SEM 像から電極 (C) は RuO₂ の平均粒径が 14.6 nm, 電極 (D) は 21.2 nm であることが判った。以上のように、本研究では、ナノメートルオーダーで粒子サイズの異なる RuO₂ ナノ粒子層の作製に成功した。

(2) RuO₂ ナノ粒子層の電気化学的解析

図 2a にこれら 4 種類の電極の硫酸溶液中におけるサイクリックボルタモグラム (CV) を示した。この測定では電位走査範囲を 0.85 V ~ 1.05 V とした。このような酸素発生が起こらない電位範囲で測定した電気二重層の充電電流に対して時間積分して求めた充電電気量を比較することで、酸素発生に対する反応表面積を評価することができる。図 2a の CV から電気二重層の充電電気量を求めた結果、(A) は 63.8 mC/cm², (B) は 23.8 mC/cm², (C) は 5.9 mC/cm², (D) は 3.5 mC/cm² となり、RuO₂ 粒子サイズが小さいほど充電電気量が大きく、酸素発生に対する反応表面積が増加することが示唆された。また、図 2b に示した硫酸溶液中でのリニアスイープボルタモグラム (LSV) から、粒子サイズが小さく充電電気量の大きい (A) の電極が、(B) や (C), (D) の電極よりも酸素発生の開始電位がより卑であり、同一電位での酸素発生電流は大きくなった。つまり、充電電気量と同じ傾向で分極特性に違いが見られた。

次に、図 2b の LSV から Tafel 勾配を求めた結果、(A) は 35 mV/dec, (B) は 37 mV/dec, (C) は 41 mV/dec, (D) は 44 mV/dec であり、RuO₂ の粒子サイズが小さくなるほど Tafel 勾配が小さくなる傾向を示した。すなわち、RuO₂ のナノメートルオーダーでの粒子サイズの違いは、反応表面積

に対する影響だけでなく、反応の律速段階に依存する Tafel 勾配にも影響しており、本研究の結果から平均粒径で 21.2 nm から 5.6 nm への変化が、酸素発生反応の電荷移動過程の抵抗を小さくすることが明らかとなった。

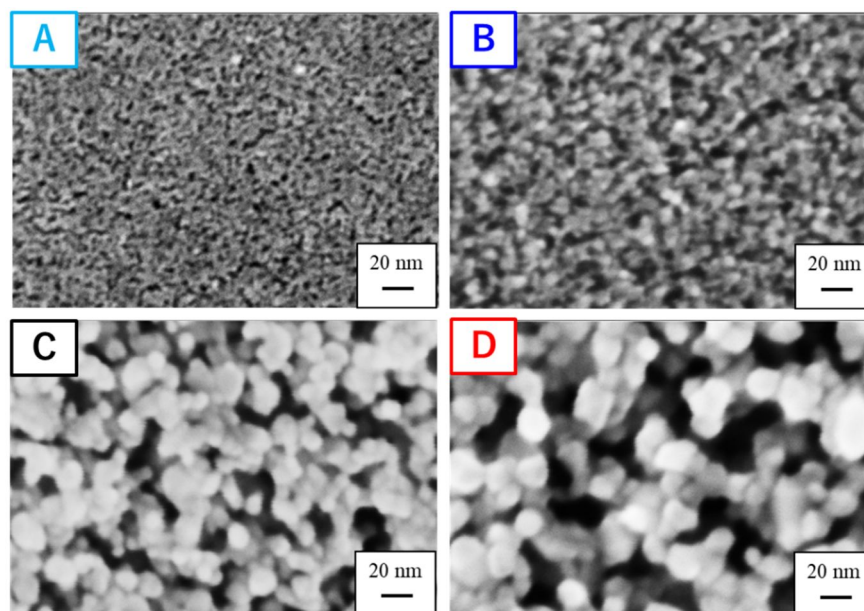


図 1 RuO₂ 触媒層の表面形態 .

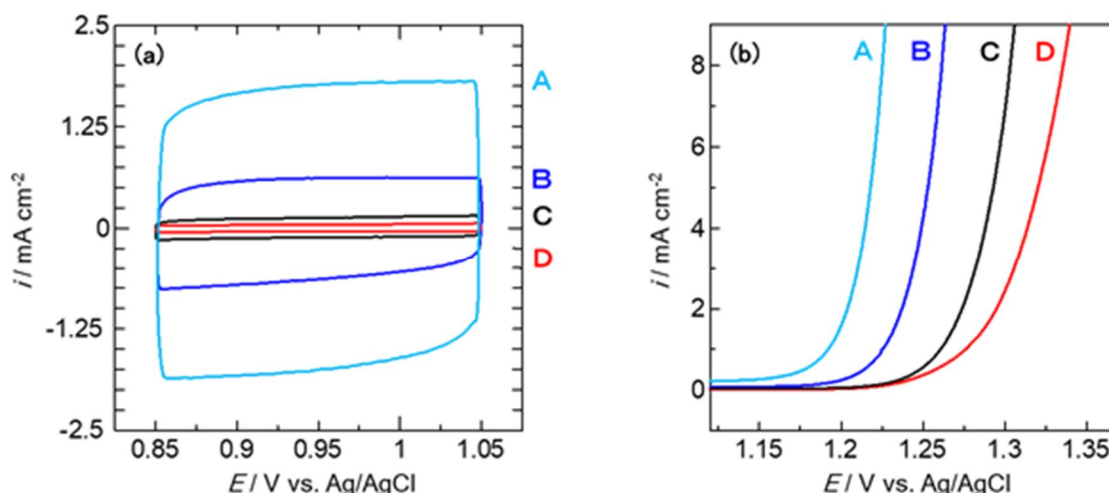


図 2 RuO₂ ナノ粒子層の硫酸溶液中における電気化学測定結果 .(a)サイクリックボルタモグラム (CV), (b)リニアスイープボルタモグラム (LSV) .

(3) 総括

本研究では、RuO₂ ナノ粒子で構成された触媒層をチタン基体上に形成する方法、および得られた触媒層について RuO₂ の粒子サイズと酸素発生反応に対する触媒活性を検討した結果、平均粒径が 5.6 nm ~ 21.2 nm の範囲で異なる 4 種類の RuO₂ 触媒層の作製に成功し、またこれら 4 種類の RuO₂ 触媒層の分極特性から、上記のような粒径の違いが酸素発生反応の物質移動過程に影響する反応表面積だけでなく、電荷移動過程に影響する Tafel 勾配にも違いをもたらすことを明らかにした。これらの結果から、さらなる電解電圧の削減を目指した酸化物触媒層の開発が期待される。

< 引用文献 >

- K. Kawaguchi, G. M. Haarberg, and M. Morimitsu, *Electrochemistry*, **77**, 879 (2009).
- K. Kawaguchi, G. M. Haarberg, and M. Morimitsu, *ECS Trans.*, **50 (19)**, 75 (2013).
- K. Kawaguchi and M. Morimitsu, *Electrochemistry*, **83**, 256 (2015).
- K. Kawaguchi and M. Morimitsu, *Journal of MMIJ*, **131**, 129 (2015).
- M. Morimitsu, *Journal of MMIJ*, **130**, 415 (2014).

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 Kenji Kawaguchi, Shuhei Kimura, Masatsugu Morimitsu	4. 巻 -
2. 論文標題 Catalytic Activity of Nanosized Ruthenium Oxide-Coated Titanium Anodes Prepared by Thermal Decomposition for Oxygen Evolution in Sulfuric Acid Solutions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Electrocatalysis	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1007/s12678-020-00610-1	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5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 川口健次, 木村秀平, 盛満正嗣
2. 発表標題 硫酸溶液中でのRuO ₂ ナノ粒子層における酸素発生反応の速度論解析
3. 学会等名 資源・素材2018（福岡）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiromu Furushima, Kenji Kawaguchi, Masatsugu Morimitsu
2. 発表標題 A Novel Method to Suppress Unwanted Anodic Deposition of Manganese Oxide in Zinc Electrowinning
3. 学会等名 AiMES 2018（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kenji Kawaguchi, Masatsugu Morimitsu
2. 発表標題 Development of Nano/amorphous Hybrid Oxide Catalyst for Anodic Reactions in Acidic Aqueous Solution
3. 学会等名 ANEM 2018（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kenji Kawaguchi, Shuhei Kimura, Masatsugu Morimitsu
2. 発表標題 Kinetics of Nano RuO ₂ Prepared by Thermal Decomposition for Oxygen Evolution in Acidic Aqueous Solution
3. 学会等名 The 69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 川口健次, 古島広夢, 盛満正嗣
2. 発表標題 ナノ/アモルファスハイブリッド酸化物を用いた亜鉛電解採取におけるアノード電着及びカソード溶解の抑制
3. 学会等名 表面技術協会第140回講演大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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