

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05142

研究課題名（和文）炭化タングステン合成に及ぼすカーボン担体の影響とその水素発生触媒活性

研究課題名（英文）Influence of carbon substrates on the synthesis of tungsten carbides and their catalytic activities for hydrogen evolution reaction.

研究代表者

尾崎 純一（JOZAKI, JUN-ICHI）

群馬大学・大学院理工学府・教授

研究者番号：30214125

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、水素発生（HER）用WxC/C触媒を、W03とカーボン材料の反応により得る反応を取り上げ、カーボン原料への窒素ドーピングのHER活性に対する影響を検討した。窒素ドーピングは高担持量までWxC分散性保持、それによる高活性発現をもたらした。分散性保持効果は、窒素ドーピングによるWxC形成の初期反応（W03/W）開始温度を低下させ、これは高融点の金属タングステンがより低温で生じたことに基づくものと理解された。ガス拡散電極を用いた水素発生試験では、WxC触媒搭載量に伴い増加する水素発生速度を観測した。しかしながら、そのHER活性は白金触媒に比べて低く、さらなる高活性化が必要であることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

再生可能エネルギーを用いた水電解は、水素社会を構築する上での重要な技術である。本研究では、水素発生用炭化タングステン触媒の高活性化のための材料科学的条件を明らかにし、かつ実際の利用形態に近いガス拡散セルを用いた評価より、現状の問題点を明らかにした。これらの成果は、当該触媒開発におけるカーボン材料の優位性を示すのみならず、水素社会実現に拍車をかける成果である。

研究成果の概要（英文）：This study investigated the reaction of WxC/C catalyst for hydrogen evolution (HER) with W03 and carbon to determine the effect of nitrogen doping of the carbon source on the HER activity. Nitrogen doping maintained the highly dispersed state of WxC up to high loadings, resulting in high HER catalytic activity, which was explained by the action of the nitrogen doping of lowering the onset deposition temperature of the metallic tungsten particles with high melting temperature. Hydrogen evolution tests using a cell equipped with gas diffusion electrode revealed an increased hydrogen evolution rate with increasing WxC catalyst loading. However, the HER activity was not enough compared to the Pt catalysts, indicating the need for further increase in activity.

研究分野：無機材料科学、電気化学、反応工学、触媒化学

キーワード：カーボン担体 窒素ドーピング 炭化タングステン 水素発生触媒 材料反応工学

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水素製造用の水電解用カソード触媒として、水素発生反応 (HER) に対し活性な非貴金属触媒の開発が求められている。我々は、炭化タングステン触媒 (W_xC/C) に注目し、この触媒をタングステン化合物とカーボン原料とを加熱して調製する方法の検討を進めてきた。この方法は、異なる特性を持つカーボン原料を用いることで、得られる炭化タングステンの物理化学的性状を制御できる可能性を持つ。原料カーボンに窒素やリンなどの異種元素を導入することでその表面元素組成を変えたカーボン原料を用いることで、HER 活性の向上を図れる可能性が示されている。しかし、更に活性を向上させるために、炭化タングステン (W_xC) の担持量を増加させていくと、ある担持量以上で HER 活性が低下する現象を見出したが、そのメカニズムは未解明である。また、高い HER 触媒活性を持つ炭化タングステン触媒合成に求められるカーボン原料の特性は明らかになっていない。

2. 研究の目的

本研究では高い HER 触媒活性を持つ炭化タングステン触媒合成に求められる炭素源カーボン原料が持つべき特性の要件を明らかにすることを目的とし、次の項目について調査した。 W_xC 担持量の増加に伴う HER 触媒活性低下の原因を解明する。カーボン担体の特性として窒素ドープを取り上げ、ドープ量が生成する W_xC の構造・組成、そして HER 活性に及ぼす影響を検討する。

3. 研究の方法

原料カーボンとして Vulcan XC-72R (以下 C と略す) と、これに窒素プラズマ処理により導入量を変えた窒素ドープカーボン (以下 NC) を用いた。なお、NC については、プラズマ処理時間によりその導入量を変えたものも調製した。 W_xC 担持カーボン触媒の調製は、C または NC への塩基性水溶液からの WO_3 の含浸担持と、それに続く 1000 °C での熱処理からなる一連の操作により調製した。これらを W_xC/C および W_xC/NC と表す。なお、 W_xC 担持率の変更は、 WO_3 担持量を変えることにより行った。

NC の窒素ドープ率、 W_xC/C および W_xC/NC の W_xC の導入率を X 線光電子分光法 (XPS) により評価した。また、 W_xC の結晶構造を X 線回折法 (XRD) により、そしてその分散状態を透過型電子顕微鏡 (TEM) によりそれぞれ評価した。

調製した W_xC/C および W_xC/NC について、酸性条件 ($0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液) 下での HER 触媒活性を、回転ディスク電極を用いたリニアスイープボルタノメトリー (LSV) により評価した。作用極は、 W_xC/C または W_xC/NC をナフィオンによりガラス状カーボンディスク電極に結着したものとした。基準電極には可逆水素電極 (RHE) を、対極にはガラス状カーボンをそれぞれ用い 3 極式セルを構成した。HER 活性の評価は、電位を 0 V から負方向へと掃引して得られたボルタモグラムを解析して行った。本報告では、HER 触媒活性を -1 mA/cm^2 を与える電位 E_{H2} で評価した。また、このボルタモグラムから Tafel 勾配を求め、反応メカニズムを推定した。

触媒層内の物質移動などマクロな視点を含めた「材料反応工学」的研究を行うために、ガス拡散電極を備えたセルを用い、調製した W_xC/NC 触媒の性能評価を実施した。

4. 研究成果

4. 1 W_xC 担持量の増加に伴う HER 触媒活性低下の原因解明

これまでの研究において、筆者らはタングステン担持率が 60 から 70 wt.% に増加する際に、大幅な HER 活性の低下を観測している。そこで、本研究では、未ドープならびに窒素ドープカーボンに対するタングステン担持率を 8 ~ 70 wt.% の範囲で変えた試料、 W_xC/C と W_xC/NC を調製した。これらの触媒の HER 活性を評価するとともに、触媒のキャラクタリゼーションを行い、HER 触媒活性と生成炭化タングステンの特性、ならびにこれらに対する原料カーボン特性の影響を検討した。

図 1 に、タングステン担持率に対する W_xC 担持カーボン触媒の HER 活性の変化を示す。 W_xC/C および W_xC/NC いずれの系も共通の傾向を示した。すなわち、HER 活性はタングステン担持率とともに増加し (領域 1)、ある特定の担持率以上で急激に減少する傾向に転じる (領域 2)。また、同じ担持率で HER 触媒活性を比較した場合、 W_xC/NC が W_xC/C よりも高い活性を示した。また、減少に転じるタングステン担持率 (境界担持率) は W_xC/NC の方が高く、NC を原料カーボンに用いることで高活性と高担持率の両面から有利であることが明らかになった。

TEM 観察ならびに XRD 測定より、タングステン担持率に伴う活性変化は、生成した W_xC の分散状態の変化に帰されることが示された。 W_xC/NC ならびに W_xC/C 両者ともに、HER 活性が担持率とともに増加する領域 1 では W_xC 粒子径は変化せず、活性が低下する領域 2 では著しく W_xC 粒子径が増加していた。つまり、領域 1 で見られたタングステン担持率の増加は、触媒活性を持つ W_xC 粒子数が増加することによる反応活性点の増加により、また、領域 2 では担持率の増加が粒子径の増加による反応表面積の減少により、それぞれ観察された活性の変化が見られたと結論した。 W_xC/NC の境界担持率が高いことから、原料カーボンへの窒素ドープは W_xC

の凝集を抑制する作用があるものと推定された。

表 1 に示すように、領域 1 にある W_xC/C と W_xC/NC の Tafel 勾配は等しく、ともに $\sim 60 \text{ mV decade}^{-1}$ の値を与えた。このことは、両触媒で起きている一連の HER 反応について、その律速段階が同じであり、それが図 2 に示した HER メカニズムのうち(b)もしくは(c)に対応する。したがって、これらの触媒の領域 1 における活性変化は、反応メカニズムの変化ではなく、それが起こる反応活性点数の変化に帰される。

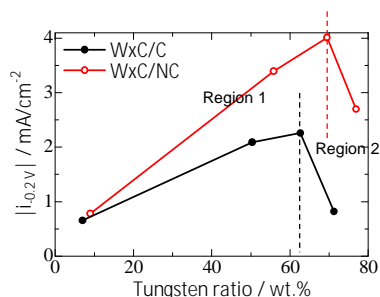


図 1 HER 活性のタン
グステン担持率依存性

表 1 W_xC/C と W_xC/NC
の Tafel 勾配

Sample	Tafel slope / mV decade^{-1}
W_xC/C	61
W_xC/NC	60

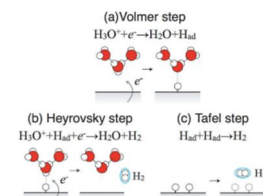


図 2 3 種の HER 反応
メカニズム

4.2 W_xC の構造・組成、HER 活性に及ぼす窒素ドーブ量の影響

4.1 において、窒素ドーブカーボン为原料とする触媒 W_xC/NC が、未ドーブカーボンを原料とする触媒 W_xC/C に比べて高い HER 活性を持つことを示した。ここでは、窒素ドーブ量を変えた原料カーボンを用いて W_xC/NC を調製し、窒素が生成した W_xC の性状に及ぼす影響を詳細に検討した。はじめに、ここでは窒素プラズマ処理を用い、その処理時間を変えることで窒素ドーブ量を制御できることを確認した(図 3)。異なる窒素ドーブ量の原料カーボンを用いて得た W_xC の粒子径は、窒素ドーブ量とともに減少した(図 4)。図 5 は、 W_xC 粒子径に対する HER 触媒活性の変化を表すプロットである。なお、ここでは HER 活性を電流密度 i が $-10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の時の電位 (HER 反応開始電位 $=E_{H_2}$) で表す。この図より、HER 触媒活性は、 W_xC 粒子径が小さいほど高くなる傾向を有し、それは原料カーボンへの窒素ドーブを増加させることで実現できることを明らかにした。

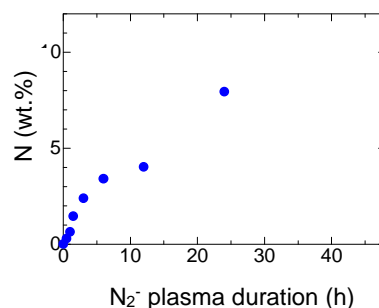


図 3 窒素ドーブ量のプラズマ
処理時間依存性

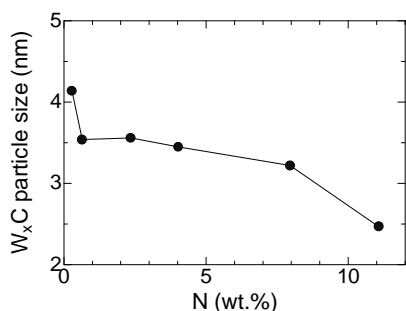


図 4 窒素ドーブ量と W_xC 粒子径
の関係

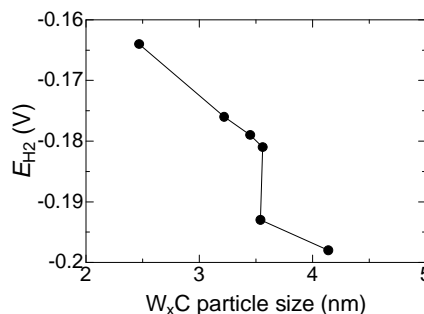


図 5 HER 触媒活性と W_xC
粒子径の関係

4.3 W_xC 生成に及ぼすドーブ窒素の影響とそのメカニズム

4.2 で明らかにした窒素ドーブ原料カーボンの使用による微粒子化について、そのメカニズムを熱分析により解明する検討を進めた。本研究で取り上げた W_xC 生成メカニズムを図 6 に示す。はじめに、原料カーボンと酸化タングステンの接触界面における還元反応により金属 W が生成する。この際、 WO_3 の酸素原子がカーボンと反応して CO_2 として系外に脱離するため、重量減少が起こる。この温度を反応開始温度と呼ぶことに、TG-DTA において重量減少が始まる温度として定義した。生成した金属 W はその後、浸炭反応により W_xC が界面で生じカーボン上に W_xC が析出した触媒が形成される。

図 7 に反応開始温度と粒子径との関係を示した。反応開始温度が低いほど粒子径が小さくな

る傾向にある。WO₃ および W の融点は 1473°C(1746K)と 3400°C(3673K)であり、タンマン温度は 600°C(873K)と 1564°C(1837K)と推定される。WO₃ W への転換によりタンマン温度が上昇し、粒子移動による凝集が阻害されることになる。このことを考慮すると、反応開始温度は WO₃ W への転換温度であり、この転換がより低温で生じることで加熱に伴う凝集が抑制され、その結果として W_xC 微粒子が形成されると理解できる。4.2 で述べた W_xC 粒子径が原料カーボンへの窒素ドーピングにより減少する事実から、原料カーボンにドーピングされた窒素原子は、還元反応 WO₃ W を起こりやすくする作用をもつものと結論できる。

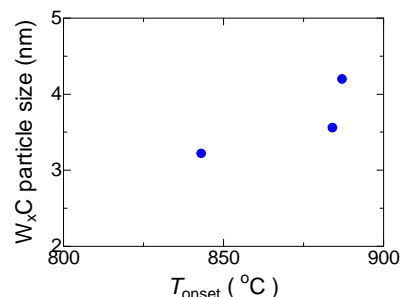
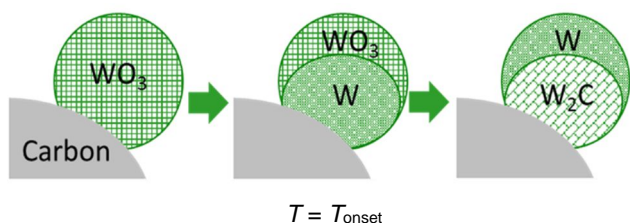


図6 W_xC/C 生成過程と反応開始温度の定義

図7 反応開始温度と W_xC 粒子径の関係

4.4 ガス拡散電極セルを用いた水素発生挙動の評価

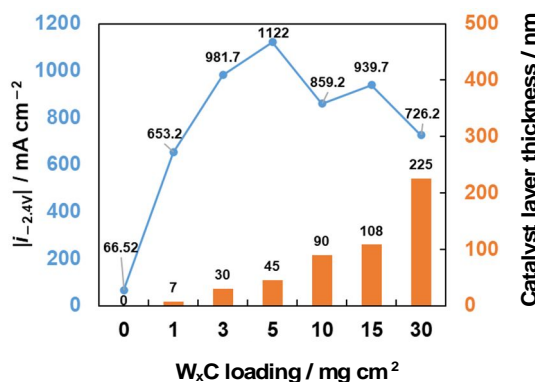


図8 触媒搭載量に対する水素発生速度と触媒層厚の関係

4.2 で調製した W_xC/CNC をガス拡散集電体に塗布し、これをセルに組み込んだ実装試験を実施した。なお、ここで用いた W_xC/CNC 触媒の重量活性は、Pt/C 触媒の 15 分の 1 程度である。ガス拡散集電体に、その搭載量を変えて塗布したガス拡散電極を調製し、その HER 特性を評価した。図8に示すように、水素発生速度は、触媒搭載量が 5 mg cm⁻² まで増加し、それ以上の搭載量で低下した。同図に示した触媒層厚は搭載量に伴い増加しており、触媒搭載量増加による膜厚増加が、触媒層内の物質移動を妨げているためと推察した。以上の結果より、触媒搭載量増加による水素発生速度増加には限界があること、したがって W_xC/CNC 触媒の重量活性向上が必要であることが示された。

5. 結論

高い HER 触媒活性を持つ炭化タングステン触媒合成に求められる炭素源カーボン原料が持つべき特性の要件を明らかにすることを目的とした研究を実施した。W_xC/C 触媒の HER 活性は、タングステン担持率とともに増加するが、ある担持率(境界担持率)以上で活性が低下した。この傾向は窒素ドーピングカーボンを原料として調製した W_xC/CNC 触媒でも認められた。しかしながら、W_xC/CNC 触媒の活性は、W_xC/C 触媒のそれに比べて高く、かつ境界担持率も増加した。カーボンにドーピングされた窒素は、その導入に伴って HER 触媒活性の増加と生成 W_xC 粒子径の減少をもたらした。この原因は、カーボン表面に導入された窒素原子が、WO₃ W 転換反応温度を低下させ、よりタンマン温度の低い W をより低温で生成させる作用を有し、これが後の熱処理におけるタングステン化合物粒子の凝集を抑制するためであると理解した。調製した W_xC/CNC 触媒から触媒搭載量を変えたガス拡散電極を調製し、そのセル性能評価を行った。その結果、触媒搭載量の増加によりセルの水素発生速度が増加することを確認した。しかしながら、触媒搭載量の増加は限定的であり、さらに高活性を持つ W_xC の開発が望まれる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 熊井戸 椋大1, 小林 里江子1,2, 石井 孝文1, 今城 靖雄1,2, 尾崎 純一1, (群馬大・院理工1, 日清紡HD2)
2. 発表標題 炭化タングステン微粒子形成に及ぼす原料カーボンへのNドーブの影響
3. 学会等名 第48回 炭素材料学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 白瀬祥汰1, 尾崎純一1, 小林里江子1,2, (群馬大・院理工1, 日清紡HD2)
2. 発表標題 安定相であるW ₂ C の選択的合成に及ぼす原料カーボンブラックの影響
3. 学会等名 第50回炭素材料学会年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 白瀬祥汰1, 小林里江子1,2, 尾崎純一1, (群馬大・院理工1, 日清紡HD2)
2. 発表標題 異なる結晶性をもつ原料カーボンから調整したWC触媒のHER活性
3. 学会等名 第59回炭素材料夏季セミナー
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 白瀬祥汰1, 小林里江子1,2, 尾崎純一1, (群馬大・院理工1, 日清紡HD2)
2. 発表標題 高結晶性カーボンを原料とした炭化タングステンHER触媒の調製とPEMセル実装
3. 学会等名 第49回 炭素材料学会年会
4. 発表年 2022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
研究 分担 者	小林 里江子 (KOBAYASHI RIEKO) (70600013)	群馬大学・大学院理工学府・助教 (12301)	

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
---------	---------