

2024年10月30日

報道関係者各位

国立大学法人筑波大学
国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学
高知県公立大学法人高知工科大学

高耐久性の酸化イリジウム代替卑金属合金アノードを開発

次世代エネルギーとして注目される水素を運ぶためのキャリアの一つに、メチルシクロヘキサン (MCH) があります。本研究では、水とトルエンから MCH を直接合成する Direct MCH[®]法 (有機ハイドライド電解合成法) に用いる貴金属電極を代替する高耐久高被毒耐性卑金属電極を開発しました。

次世代エネルギーとして注目される水素は、気体であるため、安全かつ大量に輸送することが困難です。そこで、水素を安全かつ効率よく運ぶためのキャリアとして、液体のメチルシクロヘキサン (MCH) を用いる方法が有望視されています。近年、MCH を製造する新たな方法として Direct MCH[®]法 (有機ハイドライド電解合成法) が開発されました。この方法では、水とトルエンから一段階で MCH を合成できる一方、強酸性条件下でカソード (陰極) 側に存在するトルエンがアノード (陽極: 酸化イリジウム) 側に染み出し、酸化されてポリマーを形成してアノード表面を覆うために、電極性能が損なわれます。そのため、実用化に向け、触媒耐久性が高く、より安価なアノード用金属が求められています。

本研究では、9つの卑金属元素から構成された高エントロピー合金電極を開発するとともに、Direct MCH[®]法においてアノード性能劣化の要因となる、トルエンによる触媒被毒メカニズムの解明に成功しました。これにより、トルエンの酸化体である安息香酸がポリマー化に大きく寄与しており、トルエンを安息香酸へ酸化させないことがアノード耐久性を向上させる鍵であることが示唆されました。

この高エントロピー合金を Direct MCH[®]法のアノードに用いたところ、従来の酸化イリジウムと比べて初期性能で 0.37 V 余計に電圧が必要なものの、格段に耐久性に優れており、50 円/g 以下の低価格で作製できることから、十分に酸化イリジウム代替が可能と考えられ、大規模水素サプライチェーン構築に貢献すると期待されます。

研究代表者

筑波大学数理物質系

伊藤 良一 准教授

谷本 久典 准教授

名古屋大学大学院工学研究科

大戸 達彦 准教授

高知工科大学理工学群

藤田 武志 教授

研究の背景

カーボンニュートラル社会の実現のための方策の一つとして、水素エネルギーの活用が挙げられます。しかしながら、水素は気体であるため扱いが難しく、また、水素の生産地と消費地が近接しているとは限らないことから、安全かつ大規模に水素輸送を行う水素サプライチェーンの構築が求められています。水素を安全かつ効率よく運ぶための手段として「メチルシクロヘキサン (MCH)」を水素キャリアとして用いる方法が有望視されています。MCH は常温・常圧で液体であり、水素と比べ体積当たり 500 倍以上の水素を含む、という特徴があります。MCH は通常、①水電解により水素を生成し、②得られた水素をトルエンに付加する、という 2 段階の工程を経て製造されますが、その工程を簡略化し、水とトルエンから一段階の反応で MCH を製造する Direct MCH[®]法 (有機ハイドライド電解合成法)^{注1)} が注目されています。

Direct MCH[®]法は、固体高分子形 (PEM) 水電解のシステムにおいて、カソード (陰極) 側にトルエンを投入することで、プロトン (水素イオン) を直接トルエンへ電気化学的に付加し、MCH を製造する方法です。水素ガスを用いることなく、アノード (陽極) から送られてくるプロトンを使ってワンステップでトルエンへ水素付加ができる利点があります。目的地に運搬された MCH は、既存の石油プラントを活用して脱水素化することで、トルエンを再生するとともに水素ガスが容易に得られます。

その一方で、この方法では、電解反応中にトルエンがカソード側からアノード (酸化イリジウム) 側へ染み出し、強酸性条件下でトルエンと電気化学反応を起こすとポリマーが形成され、これがアノード表面を被毒 (被覆) して、最終的に電極能力が低下することが課題となります。しかしながら、これまで、強酸性条件下で腐食しない卑金属はなく、酸化イリジウムを代替するアノード材料の探索は進んでいませんでした。

研究内容と成果

まず、産業で多用される一般的なアーク溶解法により、9 つの卑金属元素 (Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo) の高純度の金属インゴットを融解させて合金化した高エントロピー合金^{注2)} をアノードとして採用しました。作製した合金インゴットは透過型電子顕微鏡などを用いて、9 つの元素が原子レベルで混ざり合っているのを確認しました (図 1)。また、被毒メカニズムを理解するために、上記の 9 元合金から Nb (不動態^{注3)} 性質が強い) を除いた 8 元合金と、Cu (ポリマー化触媒能力が強い) を追加した 10 元合金を作製し、同様に構造同定しました。

これらの 8 元合金、9 元合金、10 元合金をそれぞれ板状に加工した合金インゴット、および、従来の酸化イリジウムをアノードとして採用し、図 2 のような 3 極式電気化学測定手法を用いて各種電気化学性能評価を行いました。電解液には、PEM 水電解を模擬した 0.5 M 硫酸性水溶液にトルエンを飽和させたものを用いました。Direct MCH[®]法において PEM 水電解性能の劣化をもたらす要因と考えられるトルエン被毒の加速劣化試験を行ったところ、酸化イリジウムはトルエン投入直後に (トルエン飽和条件下で) 電解性能の大幅な減少が確認されました (図 3)。9 元合金は 40 時間に渡って電極性能を保持しており、酸化イリジウムと同じ電流密度を得るには 0.37V 余計に過電圧が必要なものの、瞬時に失活する酸化イリジウムよりも格段にアノード耐久性が優れていることが分かりました。また、8 元合金と 10 元合金は、酸化イリジウムと比べてゆっくりと失活していくことが明らかとなりました。

次に、これらの卑金属合金が高被毒耐久性を発揮するメカニズムを解明するため、アノードで生じるトルエン被毒メカニズムを多角的に検証しました。上記の加速劣化試験後の電極表面をフーリエ変換赤外線分光 (FT-IR) 法により分析を行ったところ、酸化イリジウムでは、表面にポリマー存在時に顕著に表れる CH₂ 結合および CH₃ 結合が観測され、X 線光電子分光 (XPS) 法でも、同様に CH₂ 結合および CH₃

結合が存在していることが示されました。同様に、9元合金および10元合金表面でも極微量のポリマーが確認されましたが、10元合金のほうが9元合金よりポリマーの特徴が強く出ていました。これらの結果から、アノード表面上でトルエンが電気化学反応に巻き込まれ、ポリマー化による触媒被毒を起こしていると考えられました。

さらに、上記の加速劣化試験後の電解液をガスクロマトグラフ質量分析 (GC-MS) 法によって、ポリマー化を起こしている分子種を追究しました。すると、酸化イリジウムアノードを用いた加速劣化試験後の電解液からはトルエンがなくなり、トルエンの酸化体である安息香酸が検出されました。一方、9元合金アノードを用いた加速劣化試験後の電解液からはトルエンがなくなったものの、安息香酸は検出されず、ベンズアルデヒドで酸化反応が止まっていることが明らかとなりました。トルエンは酸化が進むにつれて、ベンジルアルコール、ベンズアルデヒド、安息香酸と変化しますが、そのうちのどれがポリマー化に寄与しているか理解するために、これらをそれぞれ電解液に添加し、同様に加速劣化試験を行いました (図 4)。その結果、酸化イリジウムはベンジルアルコールと安息香酸を添加したときの性能劣化が非常に素早く、表面上でのポリマー化を確認しました。また、9元合金は、安息香酸の場合のみ、添加してから少し時間が経過した後、性能が劣化し始め、表面上でのポリマー化が始まることが明らかとなりました。これらの結果から、安息香酸が電極表面でのポリマー化に重要な役割を果たしていることが示唆されました。

最後に、機械学習分子動力学法^{注4)}と第一原理計算を組み合わせた反応シミュレーションを行いました。構造サンプリングによって、図 5 (a) のような9元合金モデルを作成し、アノード反応と同条件にするため合金表面を酸化させ、その表面へのトルエン分子の吸着エネルギーを計算しました。トルエン分子の酸化表面への吸着は、図 5 (b-c) のように、メチル基が頭から吸着するパターンとベンゼン環が横になったパターンが存在します。両者の吸着エネルギーを比較した結果、前者の吸着エネルギーの強さは、後者のそれと比べて半分以下となり、トルエン分子は表面に対して寝た形で吸着することが明らかとなりました。また、トルエン分子の吸着エネルギーを文献値と比較したところ、9元合金表面へのトルエン分子の吸着力は、酸化イリジウム表面への吸着力と比べて四分の一と弱いことが分かりました。つまり、9元合金は酸化イリジウムと比べてトルエン分子を電極表面に集める能力が低いことを意味しています。また、一般的にトルエン分子の酸化は、メチル基が頭から触媒表面に吸着する経路で起こることから、ベンゼン環が寝た形からメチル基を垂直に立たせるプロセスが加わることで、トルエン分子の酸化を遅らせている可能性もあります。さらに、トルエン分子の吸着エネルギーの強さは、9元合金中で触媒活性点として働く Ni 上か不動態を形成している Nb 上かによって変化することが分かりました (図 5 (d))。この計算結果から、不動態元素 Nb が表面に多いとトルエン分子吸着を遅延し、かつ安息香酸の生成を阻害してポリマー生成を邪魔していることが示されました。

以上の結果から、トルエンによる触媒被毒メカニズムを図 6 にまとめました。酸化イリジウムアノードでは、酸化イリジウムによってトルエンが安息香酸まで酸化され、安息香酸と溶解したイリジウムイオンからポリマー形成が促進される結果、触媒表面がポリマーによって覆われて触媒能力を失活します。一方、9元合金アノードでは、9元合金がトルエンを安息香酸まで酸化できないため、触媒表面がポリマーによって覆われることがなくなるもしくは著しくポリマー化が遅くなり、触媒能力が維持されると推測されます。また、9元合金から Nb を除いた8元合金は、不動態化の役割を担いつつトルエン吸着を遅延させている Nb がなくなったことから電極劣化が加速され、9元合金に Cu を加えた10合金は、Cuによりポリマー化が促進されたと考えることができます。このように、電極材料そのものが保有する吸着能力や触媒能力が、電極の耐久性や被毒メカニズムに大きく関わっていることが明確になりました。

今後の展開

今回開発した9元合金は、トルエン被毒耐性がありかつ酸性条件下で腐食しない卑金属アノードによる酸化イリジウムアノード代替電極として、Direct MCH®法の発展および日本の大規模水素サプライチェーン構築に貢献することが期待されます。また、本研究で明らかにした電極の被毒メカニズムは、有機物が存在している際の高耐久卑金属電極設計に非常に有用であり、有機物と一緒に電解しなければならない多種多様な電解手法また直接型メタノール燃料電池手法などの電極の非貴金属化にも資すると考えられます。

参考図

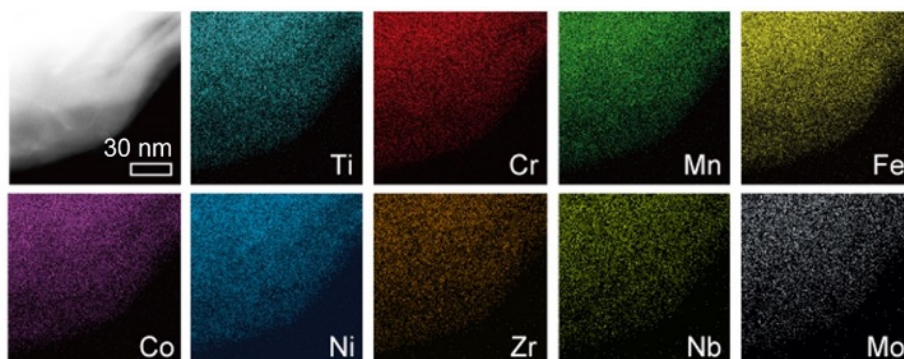


図1 9元合金の透過型電子顕微鏡像とその場元素マッピング。
9つの元素が原子レベルで混じりあっている様子。スケールバーは30 nm。

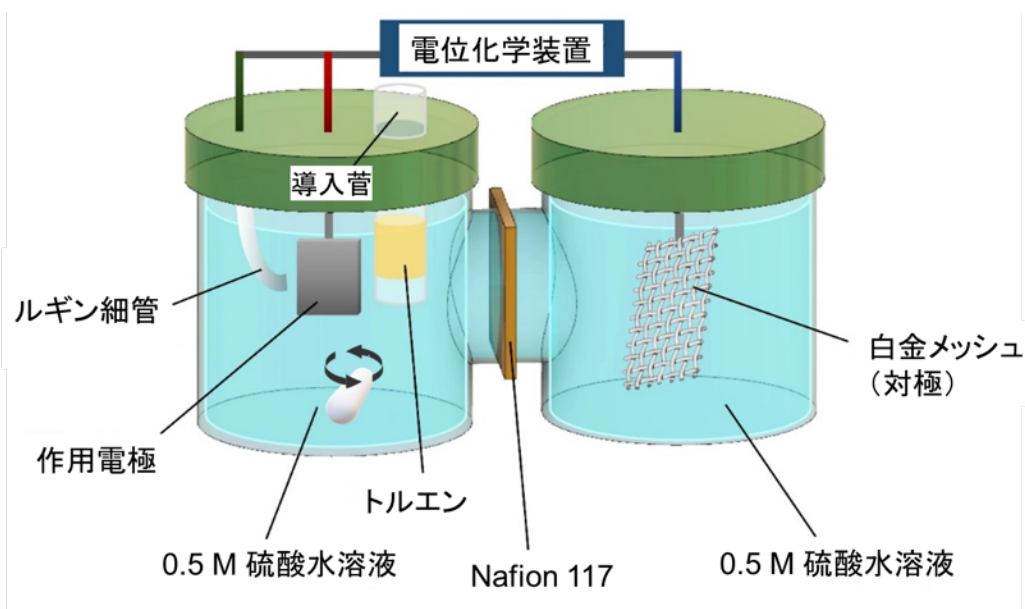


図2 トルエン被毒試験用電気化学セルセットアップ。
トルエンを直接電解液に混ぜないようにチューブにためておくことで、作用電極（アノード）室のトルエン飽和環境を構築した。トルエンの酸化体もそれぞれ同様に投入した。

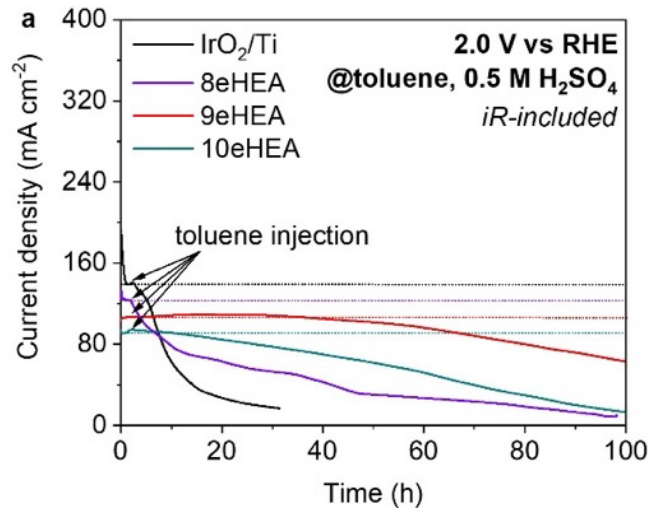


図3 0.5 M 硫酸水溶液中でのトルエン被毒加速劣化試験結果。
 黒が酸化イリジウムアノード、紫が8元合金アノード、赤が9元合金アノード、緑が10元合金アノード。
 破線は各電極の安定時の電流値を示す。測定電位は2.0 V (vs. RHE)。図中の矢印はトルエン投入時刻（3時間後）を示す。

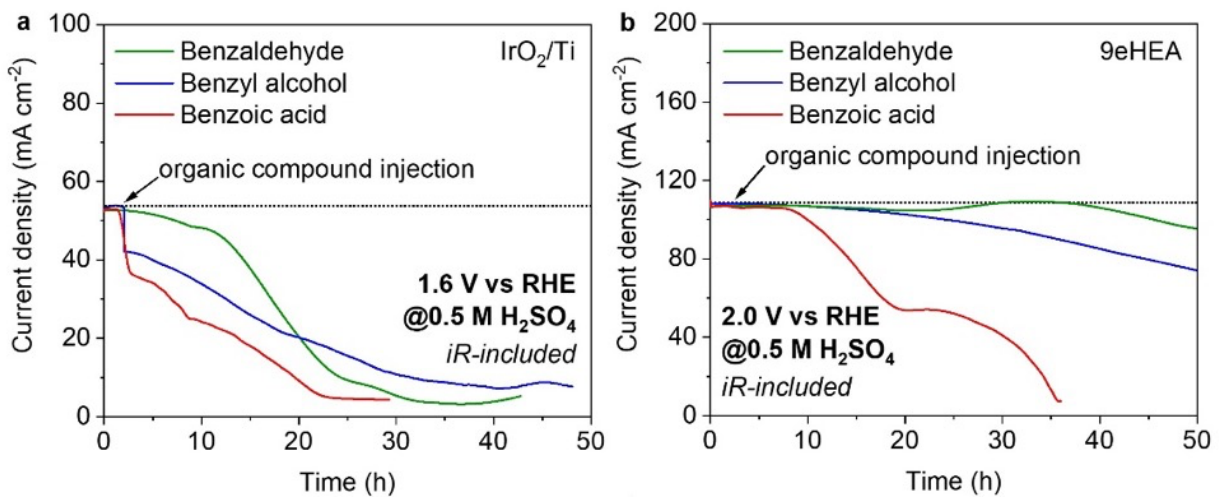


図4 0.5 M 硫酸水溶液中でのトルエン酸化体を用いた触媒被毒加速劣化試験結果。
 a: 酸化イリジウムアノードを用いた被毒試験。測定電位は1.6 V (vs. RHE: 可逆水素電極)。
 b: 9元合金アノードを用いた被毒試験。測定電位は2.0 V (vs. RHE)。
 破線は各電極の安定時の電流値を示す。図中の矢印はトルエン酸化体投入時刻（3時間後）を示す。緑がベンズアルデヒド、青がベンジルアルコール、赤が安息香酸を投入したときの電流密度変化である。

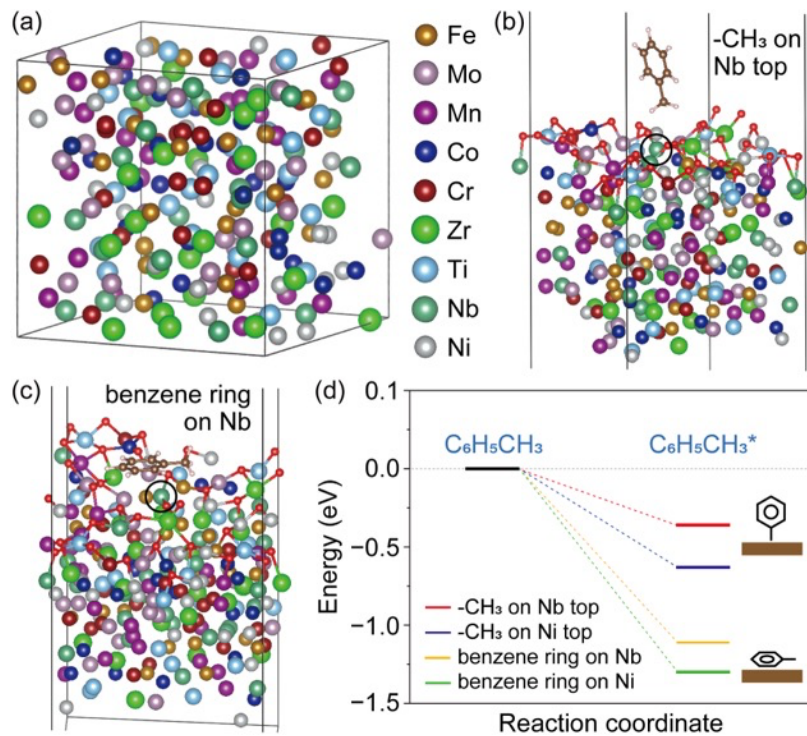


図5 9元合金構造モデルと反応シミュレーション結果。

a: 216個の原子から構成される9元合金構造モデル。

b: 表面酸化された9元合金構造モデル上のNbヘトルエンを縦型で表面に吸着させた(メチル基吸着)モデル。

c: 表面酸化された9元合金構造モデル上のNbヘトルエンを横型で表面に吸着させた(ベンゼン環吸着)モデル。

d: 触媒活性元素Niと不動態元素Nbに対する縦型と横型でのトルエン吸着エネルギープロファイル。トルエンは優先的に横型で表面へ吸着する。

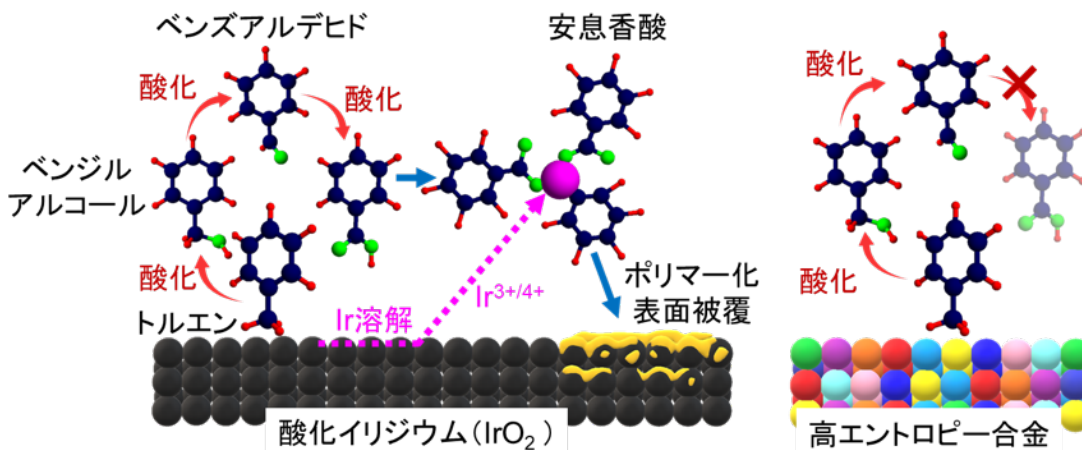


図6 酸化イリジウムと9元合金に対するトルエン被毒メカニズム。分子モデル中の青、赤、緑玉は、炭素、水素、酸素を示す。一部溶解したピンク球のイリジウムイオンによって安息香酸錯体が形成され、ポリマー化及び表面被覆に繋がっていると考えられる。

用語解説

注1) Direct MCH[®]法 (有機ハイドライド電解合成法)

これまで複雑であった MCH 製造を電解槽のみのシンプルなプロセスで実現できる方法。陽極では、水の電気分解により酸素が発生し、陰極ではトルエンがメチルシクロヘキサン (MCH) に変換される。

注2) 高エントロピー合金

5 つ以上の多元素、かつ、ほぼ等原子量から構成される固溶体合金。機械強度と触媒能力が劇的に向上し、強固な結合を持つことから、化学反応に対する安定性に優れることが報告されている。

注3) 不動態

金属表面が酸化され、それ以上腐食が進行しなくなった状態。つまり、金属表面が金属酸化物に覆われている状態である。

注4) 機械学習分子動力学法

物理定数以外のパラメータを必要としない第一原理計算をあらかじめ行い、その結果を再現するような原子間相互作用を機械学習によって求め、それを用いて高速・大規模な分子動力学シミュレーションを行う手法。

研究資金

本研究は、ENEOS 水素基金、JST-さきがけ (JPMJPR2115)、岩谷科学技術研究助成、科研費による研究プロジェクト (JP19H05166, JP21H02037, JP21H00153, JP21H00140, JP22K18929, JP23K17661, JP24H00478)、JACI 公益社団法人新化学技術推進協会・新化学技術研究奨励賞ステップアップ賞、文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォーム材料研究機構微細構造解析プラットフォーム (Grant Number: JPMXP09A20NM0013)、東北大学金属材料研究所新素材共同研究開発センター共同研究 (Proposal No. 202211-CRKEQ-0002) の一環として実施されました。

掲載論文

【題名】 Toluene-Poisoning-Resistant High-Entropy Non-Noble Metal Anode for Direct One-Step Hydrogenation of Toluene to Methylcyclohexane

(Direct MCH[®]法で用いるトルエン被毒耐性がある高エントロピー卑金属合金アノードの開発)

【著者名】 Aimi A. H. Tajuddin, Tatsuhiko Ohto, Hisanori Tanimoto, Takeshi Fujita, Atsushi Fukazawa, Yuto Shimoyama, Yoshitatsu Misu, Kaori Takano, Koji Matsuoka, Yoshikazu Ito

【掲載誌】 *ChemSusChem*

【掲載日】 2024 年 10 月 24 日

【DOI】 10.1002/cssc.202401071

問い合わせ先

【研究全般に関すること】

伊藤 良一 (いとう よしかず)

筑波大学数理物質系 准教授

URL: <https://www.u.tsukuba.ac.jp/~ito.yoshikazu.ga/index.html>

【理論シミュレーションに関すること】

大戸 達彦（おおと たつひこ）

名古屋大学大学院工学研究科 准教授

URL: https://profs.provost.nagoya-u.ac.jp/html/100012642_ja.html

【取材・報道に関すること】

筑波大学広報局

TEL: 029-853-2040

E-mail: kohositu@un.tsukuba.ac.jp

名古屋大学広報課

TEL : 052-558-9735

E-mail : nu_research@t.mail.nagoya-u.ac.jp

高知工科大学広報課

Tel : 0887-53-1080

E-mail : kouhou@ml.kochi-tech.ac.jp