

# 終 了 報 告 書

S I P (戦略的イノベーション創造プログラム)

課題名「エネルギーキャリア」

研究開発テーマ名「有機ハイドライドを用いた水素供給技術の開発」

(有機ハイドライド電解合成)

研究題目「非貴金属系電解水素化触媒の開発」(~H27)

「水素化触媒担持拡散層による転化率向上と物質移動阻害防止」(H28~)

研究開発期間：平成26年7月1日～平成29年3月31日

研究担当者：山中 一郎

所属研究機関：東京工業大学

## 目次

1. 本研究の目的	1
2. 研究開発目標とマイルストーン	2
3. 研究開発実施内容	4
3-1. 非貴金属および低担持貴金属電極触媒開発研究の実験方法	
3-2. 非貴金属および低担持貴金属電極触媒開発研究の実験結果	
3-3. まとめ	31
3-4. 今後の課題	32
4. 外部発表実績	32
5. 特許出願実績	33
6. 参考文献	34

## 図表一覧

- 図 1. トルエン電解水素化用 PEM 型電解セル
- 図 2. 貴金属触媒担持 GDL によるトルエン水素化反応に用いた反応器および電解水素化における貴金属担持 GDL の役割概念図
- 図 3. Ni/Carbon 電極触媒によるトルエン電解水素反応：各種炭素担体のメチルシクロヘキサン(MCH)収量とファラデー効率への影響
- 図 4. トルエン電解水素反応に対する 20wt% Ni/KB 電極触媒量の影響
- 図 5. 1wt% 貴金属/KB カソードによる 50 mA cm<sup>-2</sup> 定電流電解によるトルエンの電解水素反応
- 図 6. 各種貴金属/KB カソードによるトルエンの 50 mA cm<sup>-2</sup> 定電流電解水素反応：貴金属担持量の影響
- 図 7. 50 mA cm<sup>-2</sup> 定電流電解トルエン水素化における生成物のファラデー効率に対する炭素担体の影響
- 図 8. Rh/KB, Rh/GR1, Rh/VP, Pt/KB カソード触媒によるトルエン定電流電解における(a)MCH のファラデー効率と(b)カソード電位に対する金属担持量の影響
- 図 9. Ru/C カソードによるトルエン電解水素化における炭素担体の影響
- 図 10. Ru/BP3500, Ru/KB カソードによるトルエン電解水素化における電流密度の影響
- 図 11. Ru/KB カソード粒子の TEM-EDS 観察：Ru 担持量 1, 5, 10 wt% の比較
- 図 12. 1,5,10,20 wt% Ru/KB カソード触媒の XRD パターン
- 図 13. (a) 各種貴金属/KB カソードの硫酸水溶液中での LSV 測定によるプロトン

還元活性の比較, および(b)プロトン還元に対するトルエン吸着の影響

- 図 1 4. 各種貴金属/KB 触媒によるトルエン触媒水素化反応
  - 図 1 5. Ru/KB カソード触媒上でのトルエン電解水素化反応の反応機構モデル
  - 図 1 6. Ru と Ir のトルエン電解水素化反応における協奏効果
  - 図 1 7. (a) Ru(5)-Ir(5)/KB、(b) Ru/KB、(c) Ir/KB 触媒の TEM-EDS 観察
  - 図 1 8. Ru-Ir/KB, Ru/KB, Ir/KB の比較 ; (a) H<sup>+</sup>還元 LSV, (b)トルエン触媒水素化活性
  - 図 1 9. Ru-Ir/KB カソード上でのトルエン電解水素化反応の反応機構
  - 図 2 0. Pt/GDL 触媒調製の際の展開溶媒のトルエン水素化活性への影響
  - 図 2 1. Pt/GCL 触媒によるトルエン水素化反応への各種 GDL の影響
  - 図 2 2. 各種金属/GDL(0.1 mg<sub>metal</sub> cm<sup>-2</sup>)触媒によるトルエン水素化反応
  - 図 2 3. Rh/GDL, Ir/GDL, Pt/GDL 触媒によるトルエン水素化反応の経時変化
  - 図 2 4. Rh(0.5)-Ir(0.5)/GDL, Rh(0.5)-Pt(0.5)/GDL, Ir(0.5)-Pt(0.5)/GDL 触媒のトルエン水素化反応の経時変化
  - 図 2 5. 各種溶媒を用いて調製した Pt/GDL の XRD パターン
  - 図 2 6. Pt/GDL 触媒の上面および断面の SEM-観察と EDS による C, F, Pt 分布の観察
  - 図 2 7. Rh-Pt/GDL を用いたトルエン電解水素化反応における水素発生抑制効果
  - 図 2 8. Rh-Pt/GDL 断面の SEM-EDS による観察
  - 図 2 9. Rh-Pt/GDL による水素発生抑制モデル
- 表 1. 本研究で用いた各種炭素担体の略称名と比表面積

## 1. 本研究の目的

### (1) 研究開発構想

日本の電力消費量は年間 1,000 TWh 程度で、東日本大震災前はその 30%の 300 TWh 程度を原子力発電、600 TWh 程度が火力発電であった。現在は火力発電が原子力発電の分も担っており、2012 年は 900 TWh 程度に達している。日本でも再生可能エネルギーの固定価格買い取り制度を充実し、二酸化炭素排出量を抑制するための新エネルギーとしての太陽光、風力、水力、地熱発電の普及に務めている。設備容量としては太陽光、風力、および地熱でそれぞれ 3.62GW、2.24GW、および 0.54GW である。これらの所謂新エネルギーによる発電電力量は全体の 1%程度である。ここで、現状の太陽光発電および風力発電の設備容量と時間の積で求まる電力量に対する実際の発電電力量は 10%台半ばである<sup>1)</sup>。

国内の再生可能エネルギー導入のポテンシャルについての報告は必ずしも十分とは言えないが、太陽光発電では 5~10 TWh、小水力発電では 8~70 TWh、風力発電では 6~数 100 TWh 程度と考えられる<sup>2,4)</sup>。再生可能エネルギーの分布を国際的に見ると、日本は水資源には恵まれているものの、太陽光や風力に関しては適地とは言い難い。太陽光については日本の 180 W/m<sup>2</sup>と比較してアフリカの砂漠地帯でも 200W/m<sup>2</sup>程度で数 10%程度の差であるが、風力は首都圏の 5 m/s に対して南アメリカのパタゴニア地方、オセアニアの南部、西ヨーロッパの北部などでは 9 m/s 程度の風力が得られ、風力エネルギーは風速の 3 乗に比例するので約 6 倍に差がある<sup>5,6)</sup>。

以上のように、国内の再生可能エネルギーは絶対量の不足の他、世界的な適地と比較して稼働率でも劣ると考えられるので、再生可能エネルギーの大規模導入を考える上ではエネルギー貯蔵や輸送と併せて適地を選定する必要がある。実用化されている大規模なエネルギー貯蔵システムとして揚水発電が挙げられるが、この方法は輸送には適さない。エネルギーの輸送と貯蔵を効率よく行うためには化学エネルギーに変換することが有効であり、電力を直接化学エネルギーに変換するプロセスが電気化学システムである。例えば二次電池、蓄電池やリチウムイオン電池は短周期の出力変動の緩和には寄与できると考えられるが、中長周期の出力変動の緩和や大規模エネルギー輸送には適用が困難である<sup>7)</sup>。大量貯蔵・輸送を目的としたエネルギーキャリアとして液体水素、アンモニア、有機ハイドライドなどが候補として上がっている。

本研究では、有機ハイドライドエネルギーキャリア、具体的にはトルエン/メチルシクロヘキサン系に着目し、再生可能エネルギー由来の電力を用いたトルエンと水の電解によるメチルシクロヘキサンの直接合成に有効な電解システムの開発を目的としている。再生可能エネルギー由来の電力を用いて水の電気分解を行い水素を発生させ、固体触媒によるトルエンの水素化反応も考えられるが、水の電気分解プロセスとトルエンの触媒水素化プロセスからなる多段プロセスとなる。また、水の理論分解電圧は 1.23V でありが、トルエンの電解水素化の理論電圧は 1.06 V と低く、明らかにエネルギー的に有利である。本研究プロジェクトの全体像として、大規模化が可能なトルエンの電解水素化用の電解槽を構成する部材の開発、電解合成中に電極上で副生水素によるトルエン水素化に活性を示すガス拡散層の開発を行い、有機ハイドライドをエネルギーキャリアとするための高効率電解シ

システムの基盤技術を整えることにある。

研究期間終了後、トルエンの電解水素化のデモプラントによる実証試験と再生可能エネルギーとの連携のための高耐久化および有機ハイドライド燃料電池システムの試作と実証を行い、国内の太陽光発電や風力発電と連携した実機レベルの実証試験を行うことを想定している。

## (2) 研究期間内に取り組む課題

### 1. 非貴金属系電解水素化触媒の開発

トルエン電解水素化に対して高担持白金電極触媒が有力な候補である<sup>8)</sup>。元素戦略あるいは触媒コストの観点から非白金系電極触媒あるいは低担持貴金属を開発する。研究担当者はこれまでコバルト-窒素-炭素化合物が酸素分子の電気化学還元による過酸化水素合成や二酸化炭素の電気化学還元による一酸化炭素合成に活性であることを見出し報告している<sup>9,10)</sup>。これらの事実はトルエンの電解水素化に対しても活性を示す可能性を示唆している。これを皮切りに各種遷移金属化合物の電解水素化活性を系統的に探索し、新電極触媒の開発を行う。また、低担持非白金電解水素化触媒の開発も行う。この低担持非白金触媒の作用機構およびトルエン水素化の反応機構の解明を行う。

### 2. 水素化触媒担持拡散層による転化率向上と物質移動阻害の防止

トルエン-メチルシクロヘキサン系の有機ハイドライドによる高効率次世代エネルギーシステムの構築と実用化に寄与するため、システムとして必要な要素技術と考えられるカソード拡散層中で発生する水素気泡を還元剤とするトルエン水素化によるメチルシクロヘキサン生成反応に活性な水素化触媒担持拡散層の開発を行う。また触媒開発における要素技術を確立し、かつ拡散層におけるトルエン水素化の反応機構の解明を行う。この水素化触媒担持拡散層をトルエンの電解水素化反応に応用し、水素発生抑制効果および選択率の向上に有効であることを実証する。

## 2. 研究開発目標とマイルストーン

### 研究開発目標 1

(1) 非貴金属系電極触媒の開発を目標に、酸素や二酸化炭素の還元活性を示すコバルト-窒素-炭素化合物や他遷移金属-窒素-炭素化合物がトルエンの電解水素化に対する電極触媒作用の特性を検討し、触媒開発の対象であるかどうか判定する。

- ・ 遷移金属-窒素-炭素化合物の出発原料の影響
- ・ 遷移金属/窒素比などの合成条件の影響
- ・ トルエン電解水素化活性の評価

上記研究開発を系統的に実施し、非貴金属電極触媒としての可能性を判定する。

(2) また、貴金属の使用量を大幅に削減した低貴金属電極触媒の開発も行う。トルエン電解水素化に高活性であることが知られている高担持白金触媒に代替しうる低担持貴金属触媒の開発をめざし、Ir, Ru, Rh, Pd, Au の電極触媒作用を詳細に検討し、高活性低担持貴金属触媒を開発する。

- ・各種炭素担体と Ir, Ru, Rh, Pd, Au との組みあわせによる触媒材料合成
  - ・トルエン電解水素化活性の評価
  - ・電解水素化触媒の作用機構解明および反応機構解明
- 上記研究開発を系統的に実施し、低担持高活性非貴金属電極触媒を開発する。

#### マイルストーン 1

(1) トルエン電解水素化によるメチルシクロヘキサン生成反応に対する遷移金属-窒素-炭素化合物等の非貴金属電極触媒の性能評価および電極触媒開発候補としての可能性の判定。

(2) 電解電流密度  $0.4 \text{ A/cm}^2$  以上のトルエン電解水素化によるメチルシクロヘキサン生成反応に活性な低担持貴金属触媒の開発。

#### 研究開発目標 2

電解電流密度  $0.4 \text{ A/cm}^2$  以上のトルエン電解水素化による定常的かつ選択的メチルシクロヘキサン合成を達成するために、電解水素化反応の阻害要因であるカソード拡散層中での水素気泡の発生を抑制、あるいは消滅できる拡散層担持水素化触媒の開発を行う。

- ・拡散層への水素化触媒担持法の開発。
- ・拡散層担持水素化触媒のトルエン水素化活性の評価法の確立
- ・トルエン水素化反応に高活性を示す拡散層担持水素化触媒の開発

上記研究開発を実施し、拡散層担持水素化触媒のトルエン電解水素化系へ適用し、0 水素気泡発生の抑制効果および水素気泡消滅効果が発現することを実証する。

以上の研究開発により、 $0.4 \text{ A/cm}^2$  以上の高電解電流密度においても、カソード拡散層中での水素気泡発生が無く、定常的にトルエン電解水素化によるメチルシクロヘキサン生成が可能な電解系の実現に貢献する。

#### マイルストーン 2

水素発生条件において、カソード拡散層中での水素気泡発生を抑制し、トルエン電解水素化におけるメチルシクロヘキサン生成のファラデー効率の増加を促進できる拡散層担持水素化触媒の開発。

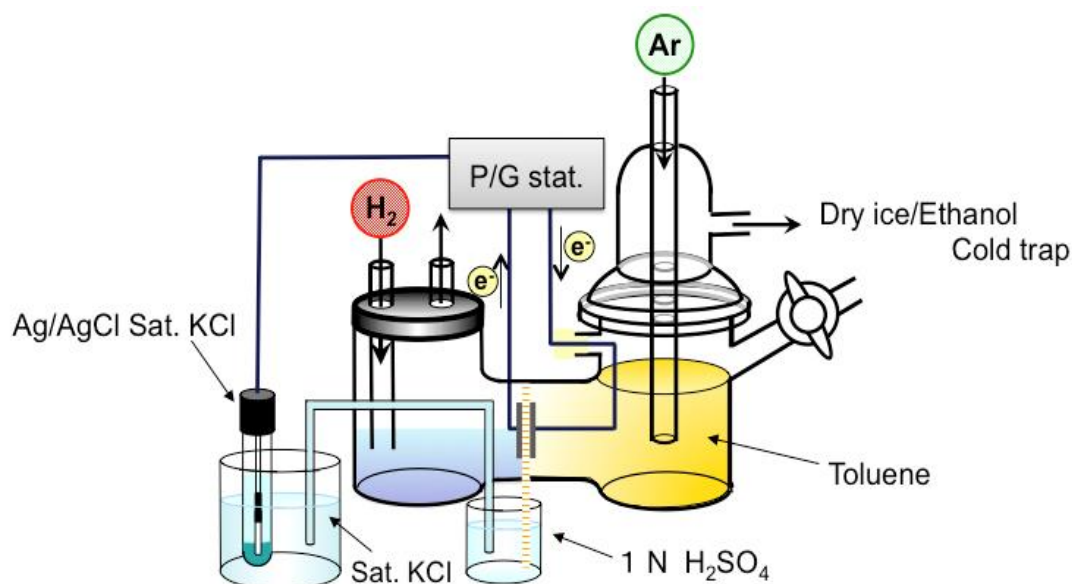
### 3. 研究実施内容

#### 3-1. 非貴金属および低担持貴金属電極触媒開発研究の実験方法

##### 3-1-1. 「非貴金属・低貴金属電解水素化触媒の開発」実験法

本研究に用いた反応装置の概略図と反応式を図1に示した。本反応系のカソード上ではトルエンの水素化反応と副反応である水素の発生が競争関係にある。電極触媒と膜電極接合体の作製方法等について概略を以下に述べる。

Anode	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0.00 V
Cathode	$\text{TL} + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{MCH}$	0.16 V
	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0.00 V



Reaction Temp.	298 K
Reaction Time	120 min
Current	100 mA Galvanostatic
Cathode	Electrode Cat. 10 mg, 10 wt% Nafion® dispersion 50 $\mu\text{L}$ Toluene 25 mL, Ar 20 mL/min (101 kPa)
Anode	Electrode 50 wt% Pt/XC72 10 mg, 10 wt% Nafion® dispersion 50 $\mu\text{L}$ Deionized Water 15 mL, H <sub>2</sub> 20 mL/min (101 kPa)
Reference Electrode	Ag/AgCl sat. KCl

図1. トルエン電解水素化用 PEM 型電解セル

### Co-N-C 化合物電極触媒調製法

非貴金属電極触媒候補として、担当者が酸素還元<sup>9)</sup>や二酸化炭素還元<sup>10)</sup>に活性を示すことを見出した Co-N-C 化合物を合成して検討を行った。Co-N-C 化合物は、以下の手順に従って合成した、(i)エタノール溶媒中で硝酸コバルトとフェナントロリンから錯化合物を調製、(ii)カーボン担体（ケッチェンブラック）に含浸、(iii)溶媒を蒸発させて触媒前駆体（粉体）を調製、(iv)この前駆体を不活性ガス気流中 973K で熱分解して Co-N-C 化合物を合成した。

Co-N-C 化合物の触媒特性は不活性ガス気流中の活性化温度と硝酸コバルトとフェナントロリンの混合比に大きく影響される。実際の実験では活性化温度 573 K から 1173 K まで、また硝酸コバルトとフェナントロリンの混合比も 1 から 8 まで幅広く変化させて検討した。

### 10 wt% Mo<sub>2</sub>C/Carbon 電極触媒調製法

(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O 55.2 mg を水 50 mL に加え、全て溶解するまでホットスターラー上で攪拌した。溶解後、炭素担体として炭素担体を加え加熱し含浸担持した。乾燥後石英ガラス製熱処理管を用いて、He ガスで置換後、He 気流下 1073 K で 2 時間処理をした。なお、昇温速度は 13 K/min である。その他 Fe, Cu, Co, W 等の金属化合物担持炭素は上記調製法に準拠して作製した。

### 10 wt% Ni/Carbon 電極触媒調製法

Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 147 mg をエタノール 50 mL に加え、全て溶解するまでホットスターラー上で攪拌した。溶解後、炭素担体 270 mg を加え加熱し含浸担持した。乾燥後石英ガラス製熱処理管を用いて、He ガスで置換後、H<sub>2</sub> 気流下 423 K で 1 時間、773 K で 2 時間水素還元処理をした。なお、昇温速度は 25 K/min である。

### 炭素担持貴金属電極触媒(貴金属/C)の調製法

各種貴金属担持触媒の調製法を以下に記述した。貴金属前駆体は RuCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, IrCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, HAuCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O を用いた。金属基準の担持量に併せて試薬量を調整するが、基本的に二種類の調製法を用いた。

水素還元法：100 mL ビーカーを用いて貴金属塩とイオン交換水を混合し全量を 50 mL とした。各炭素担体を 145.5 mg 加え、ホットスターラー上(120°C)で加熱しながら攪拌し、水を蒸発させ乾固した。ホットプレート上 70°C で終夜乾燥させ触媒前駆体を調製した。試料を石英製反応管に移し、He (1 atm, 20 mL/min) を流通させ、空気を置換後、H<sub>2</sub> (1 atm, 20 mL/min) を流通させ、150°C で 1 時間、400°C で 2 時間還元処理を行った。なお、昇温速度は 25 K/min である。還元処理後 He 流通下で室温まで冷却し、貴金属/C を調製した。

化学還元法：200 mL ビーカーを用いて貴金属塩とイオン交換水を混合し全量を 100 mL とした。各種炭素担体を 99 mg 加え、ホットスターラー上(25°C)で 1 時間以上攪拌した。貴金



属に対して 10 等量の  $\text{NaBH}_4$  を 20 mL のイオン交換水に溶かして、一気に貴金属前駆体溶液に加え、30 分間攪拌した。吸引濾過しイオン交換水 50 mL で 5 回洗浄後、2-プロパノール 20 mL で 1 回洗浄した。濾物を回収し 40 分間減圧乾燥して触媒を調製した(貴金属/C(BH)).

### 電極の作製法

触媒 10mg, アセトン 500  $\mu\text{L}$  (アノード電極にあつては 400  $\mu\text{L}$ ), 10 wt% Nafion®分散液 50  $\mu\text{L}$  を混合し、超音波により攪拌し、触媒インクを調製した。ホットプレート(60°C)上でガス拡散層シート(GDL-25-BC)に調製した触媒インクをピペットで塗布した。ロータリーポンプを用いて電極を減圧乾燥した。本研究で用いた炭素担体を下表に示した。

表 1. 本研究で用いた各種炭素担体の略称名と比表面積

炭素材料	略称	会社名	比表面積 / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
VULCAN® P	VP	Cabot Corporation	141
Graphene nanoplatelets aggr. 500	GR1	Strem Chemicals, Inc.	415
Graphene nanoplatelets aggr. 750	GR2	Strem Chemicals, Inc.	697
VULCAN® XC-72	XC72	Cabot Corporation	237
VGCF®	VGCF	Showa Denko K.K.	12.9
ケッチェンブラック® カーボンECP	KB	Lion Specialty Chem. Co. Ltd.	818
ケッチェンブラック® カーボンECP600JD	KB <sub>JD</sub>	Lion Specialty Chem. Co. Ltd.	1300
BLACK PEARLS® 2000	BP	Cabot Corporation	1275
BLACK PEARLS® 3500	BP3500	Cabot Corporation	900
Activated Carbon	AC	Wako Pure Chemical Ind, Ltd.	1817

### 膜電極接合体の作製法

アノード、カソード電極を Nafion®膜の両面に置き、ホットプレスで 10 分間プレスした(413 K, 5 MPa). プレス後 5 分間イオン交換水に漬けて Nafion®膜中に十分水を染み込ませ、膜電極接合体 (MEA) とした。

### 電解水素化実験の操作手順

作製した膜電極接合体 (MEA) を図 1 に示したようにセットし、PEM 型電解セルを組み立てる。カソード室にはトルエン 25 mL, アノード室にはイオン交換水を 15 mL 入れた。次いで、カソード室, アノード室を Ar,  $\text{H}_2$  ガスでそれぞれ 20 mL/min で 20 分間パージした。

パージ後、ポテンシオ/ガルバナスタット(IVIUM TECHNOLOGIES, Ivium vertex)を用いて 100 mA 定電流電解を 2 時間行なった。電解開始後、15, 30, 60, 90, 120 分にカソード室から流出するガス流量の測定とガスクロマトグラフィーによる水素生成量の分析を行った。また、反応中はマグネチックスターラーを用いて、カソード室内は常に攪拌している。

## 水素化生成物の分析・定量法

カソード室内の液体とカソード室後方に設置したドライアイスエタノールコールドトラップに溜まった液体を合わせて秤量し、回収量を算出した。内部標準物質として 1 vol% n-プロパノール/トルエン溶液を 1 mL を加えてガスクロマトグラフに導入し分析した。

### SHIMADZU GC-14A FID

カラム : HP-1 (I.D.=0.25 mm, L=100 m, df=0.50  $\mu$ m)、気化室温度 : 250 °C、検出器温度 : 250 °C、カラム温度 : 80 °C、キャリアガス : He、メイクアップガス : N<sub>2</sub>、スプリットガス流量 : 20 mL/min、セプタムパージガス : 20 mL/min、試料導入量 : 0.2  $\mu$ L。

## H<sub>2</sub> の分析・定量法

反応中のカソード室から流出するガス流量をソーブフィルメーターによって測定した。また流出ガスを 0.5 mL サンプリングし、ガスクロマトグラフに導入し、水素生成量を定量した。

SHIMADZU GC-8A TCD、カラム : AC、ガス注入口温度 : 150 °C、検出器温度 : 150 °C、カラム温度 : 室温、キャリアガス : Ar (40 mL/min)。

### 3-1-2. 「金属触媒担持ガス拡散層 (M/GDL) を用いた水素発生の抑制」の実験法

トルエン電解水素化反応において、高電解電流密度の条件や高トルエン転化率の条件では水素ガスが発生しやすくなる。一旦水素ガスが発生すると、ガス拡散層や集電体中に気泡として保持され、物質拡散を阻害し、加速度的に反応効率 (ファラデー効率) が低下することが観測されている。そこで図 2 に示したように、カソード上で発生する水素気泡を還元剤とするトルエンの触媒水素化反応によるメチルシクロヘキサン生成反応が進行すれば、上記難題を解決できる。そこで、トルエンの水素化に活性な拡散層担持水素化触媒を開発することを目的に研究を実施した。

## M/GDL 調製法

各種金属前駆体水溶液 (Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aq, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> aq, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aq, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aq, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aq, RuCl<sub>3</sub> aq, RhCl<sub>3</sub> aq, H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> aq, AgNO<sub>3</sub> aq., ReCl<sub>3</sub> aq. IrCl<sub>3</sub> aq, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> aq. または H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> aq.) を予め調製する。これら金属水溶液について金属基準で 0.2 mg 含まれるように金属溶液を採取する。この金属溶液に対して 2 倍量の各種溶媒 (イオン交換水, アセトン, エタノール, 2-プロパノール) を混合希釈し、触媒前駆体液を調製する。ガス拡散層

(GDL25BC, 2 cm<sup>2</sup>) をパイレックスガラス製シャーレ上に設置し、ホットプレートを用いて 373 K に温める。このガス拡散層に、上述した各種金属溶液を 45  $\mu$ L ずつ押し出しながら塗布する (浸漬法)。各種溶媒を用いたのは、触媒前駆体溶液の浸透性を調整するためである。金属化合物担持 GDL を、水素気流下、573 K で 1 時間還元処理を行った。

## M<sub>1</sub>-M<sub>2</sub>/GDL の調製

金属 M<sub>1</sub> 前駆体水溶液 (RhCl<sub>3</sub> aq., IrCl<sub>3</sub> aq. または H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> aq.) と金属 M<sub>2</sub> 前駆体水溶液を, M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub> 含有量が 0.1 mg ずつになるように混合する。この混合溶液に対して 2 倍量の 2-プロパノール溶媒を混合し, 触媒前駆体液を調製する。ガス拡散層 (GDL25BC, 2 cm<sup>2</sup>) をパイレックスガラス製シャーレ上に設置し, ホットプレートを用いて 373 K に温める。このガス拡散層に, 上述した各種金属溶液を 45 μL ずつ押し出しながら塗布する (浸漬法)。金属化合物担持 GDL を, 水素気流下, 573 K で 1 時間還元処理を行った。この二金属触媒担持ガス拡散層を M<sub>1</sub>(0.1)-M<sub>2</sub>(0.1)/GDL と示す。

## 液相トルエン触媒水素化反応法

並列液相反応装置 (ChemiStation, PPS-2511, EYELA) を用いて水素化反応を行った。図 2 a に示した試験管型反応器にマグネチックスターラー, トルエン 25 mL そして M/GDL 触媒を入れ, 反応管を反応装置にセットした。マグネチックスターラーを 300 rpm で回転させ, 攪拌した。反応管下部のブロックヒーターを加熱し, 反応温度 343K に調節した。反応管上部は 268 K コールドブロックにより冷却し, 還流させた。トルエンに溶解している空気を除去するため, He ガス (1 atm, 30 mL min<sup>-1</sup>) で 15 分間ガスを流通し置換した。He 置換後, 流通ガスを H<sub>2</sub> (1 atm, 10 mL min<sup>-1</sup>) に切り替え, 2 時間流通させることで反応を行なった。反応終了後, 15 分間 He ガスでパージした後, 液体をガスクロマトグラフにより定量した。生成物はメチルシクロヘキサン (MCH) と 1-メチル-1-シクロヘキセン (1-MCHE) のみであり, 他の部分水素化物は検出できなかった。図 2b のようにトルエンの触媒水素化反応が進行し, 完全水素化物の MCH と部分水素化物の 1-MCHE が生成すると考えられる。

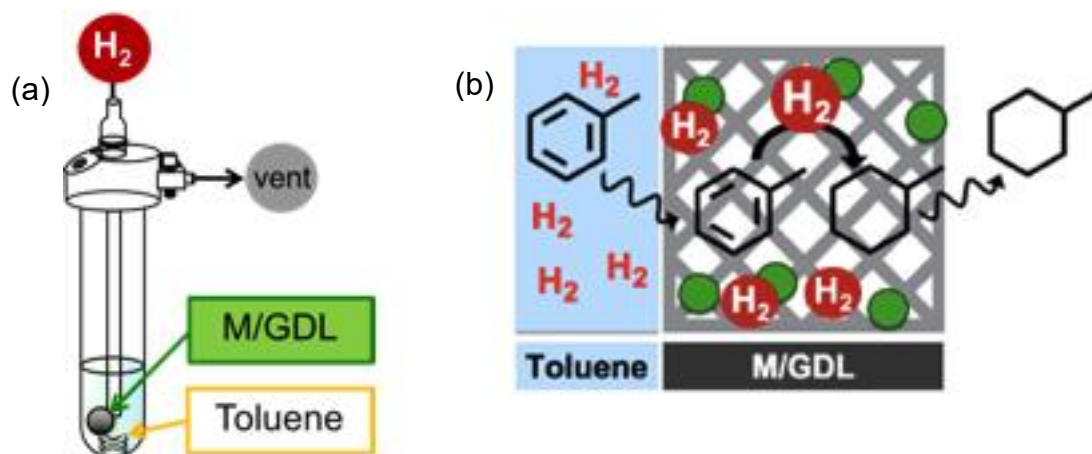


図 2. (a) 貴金属触媒担持 GDL によるトルエン水素化反応に用いた反応器 および (b) 電解水素化における貴金属担持 GDL の役割概念図。

## 3-2. 非貴金属および低担持貴金属電極触媒開発研究の実験結果

### 3-2-1. トルエン電解水素化反応：電極触媒スクリーニング

#### Co-N-C 化合物によるトルエン電解水素化

Co-N-C 化合物を合成する際の反応条件を幅広く変化させて合成した各種 Co-N-C カソードを用いて、 $50 \text{ mA/cm}^2$  定電流トルエン電解水素化を実施した。しかしながら、多量の水素発生が観測され、水素生成ファラデー効率もほぼ 100%程度であり、メチルシクロヘキサン(MCH)は検出できなかった。そこで水素発生を抑制させるために、電解電流密度を 35, 25, 20, 10, 5  $\text{mA/cm}^2$  と絞ってトルエン電解水素化を行ったが、反応生成物はやはり水素のみが検出され、MCH は検出できなかった。電解水素化反応に用いた各種 Co-N-C カソードは、酸素還元による  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成や二酸化炭素還元による CO 生成に対して高活性を示すカソードが含まれていた。しかし、トルエン電解水素化には全く電極触媒作用を示さなかった。以上の実験事実から、Co-N-C 化合物は、トルエン電解水素化には活性を示さないことが明らかとなった。

#### Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W 系によるトルエン電解水素化

Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W について金属、酸化物、炭化物を炭素に担持した化合物を触媒に用い、 $50 \text{ mA/cm}^2$  定電流電解におけるトルエン電解水素化によるメチルシクロヘキサン(MCH)生成活性を検討した。その結果、Ni 化合物触媒がトルエン電解水素化反応に対して僅かな活性を示すことが分かった。

#### Ni/C カソードによる電解水素化反応

Ni を各炭素担体に担持した 20 wt% Ni/C (水素還元温度 673 K) 触媒を用いた 100 mA 定電流電解における MCH 生成量とファラデー効率を図 3 に示す。図 3 より KB 担体が最適であることが分かった。水素還元温度の影響を検討した結果、673 K が最適であることが分かった。

20 wt% Ni/KB (水素還元温度 673 K) 触媒を用いて、触媒インク中の触媒量と Nafion®分散液量を変化させ最適化した。この組成条件で触媒量を 3 から 14mg まで幅広く変化させ、MCH 生成活性に与える影響を検討した結果を図 4 に示した。その結果、触媒量は 10mg が適切であることが分かった。触媒量が 14 mg となると生成量が減少する原因として、塗布した触媒層がひび割れし Nafion®膜と電極がうまく接合されないためであることが考えられる。最適なインク組成は触媒量 10 mg と 10wt% Nafion®分散液 50  $\mu\text{L}$  である。

以上、20 wt% Ni/KB (水素還元温度 673 K) が最も高活性な触媒であり、触媒インク組成は触媒量 10 mg に対して 10wt% Nafion®分散液 50  $\mu\text{L}$  がこの触媒にとって最も適切な条件であることを見出した。この最適化された条件であっても、100 mA 定電流電解におけるメチルシクロヘキサン生成のファラデー効率は 0.12 %に満たないが(図 4)、触媒開発の方向性を変更させる必要がある結論した。

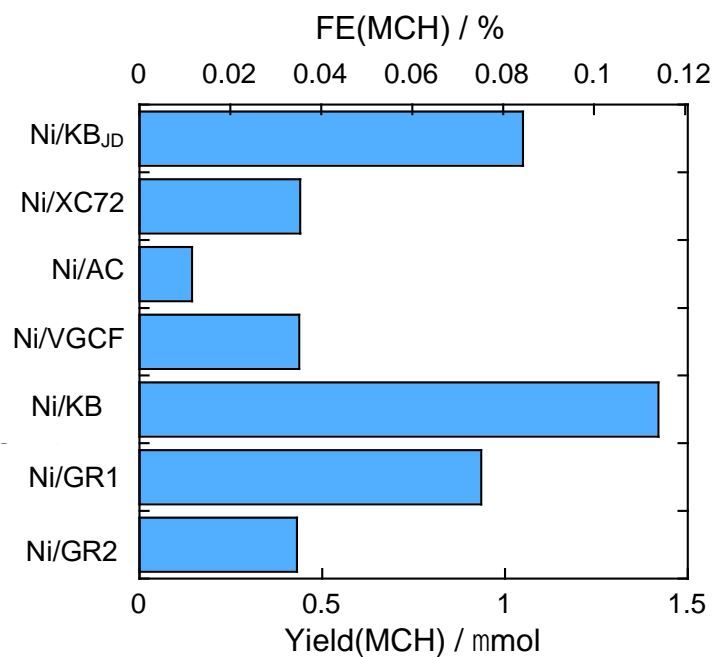


図3. Ni/Carbon 電極触媒によるトルエン電解水素反応：各種炭素担体のメチルシクロヘキサン (MCH) 収量とファラデー効率への影響.

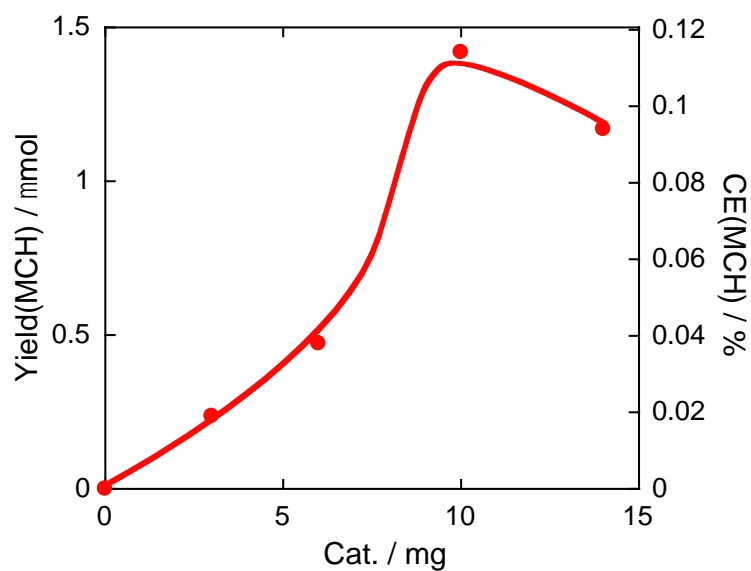


図4. トルエン電解水素反応に対する 20wt% Ni/KB 電極触媒量の影響.

### 3-2-2. 低担持貴金属触媒によるトルエン電解水素化

#### 貴金属触媒スクリーニング

遷移金属触媒によるトルエン電解水素化反応について述べたが、有効な電極触媒の開発には至らなかった。本項ではトルエン電解水素化反応に有効な新規触媒の開発を目指し、貴金属触媒の水素化活性を検討した。白金以外の各種貴金属を検討した結果、低担持量の Ru/KB 触媒が特異的に高い活性を持つことを見出した。

種々の 1 wt% 炭素担持貴金属触媒の検討を行なった。各触媒を用いた  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  定電流電解における MCH の生成量とファラデー効率を図 5 に示す。低担持量では Ru, Rh 触媒は Pt を上回るファラデー効率で MCH を生成し、特に Ru 触媒が高い活性を示した。次項以降では Ru 触媒に注目して触媒開発を進める。また Ru 触媒を用いると少量の部分水素化物が生成した。以降では 1-MCHE の定量を行いその結果を合わせて示した。3-MCHE, 4-MCHE の生成量は  $0.1 \mu\text{mol}$  以下であり、定量は行わない。

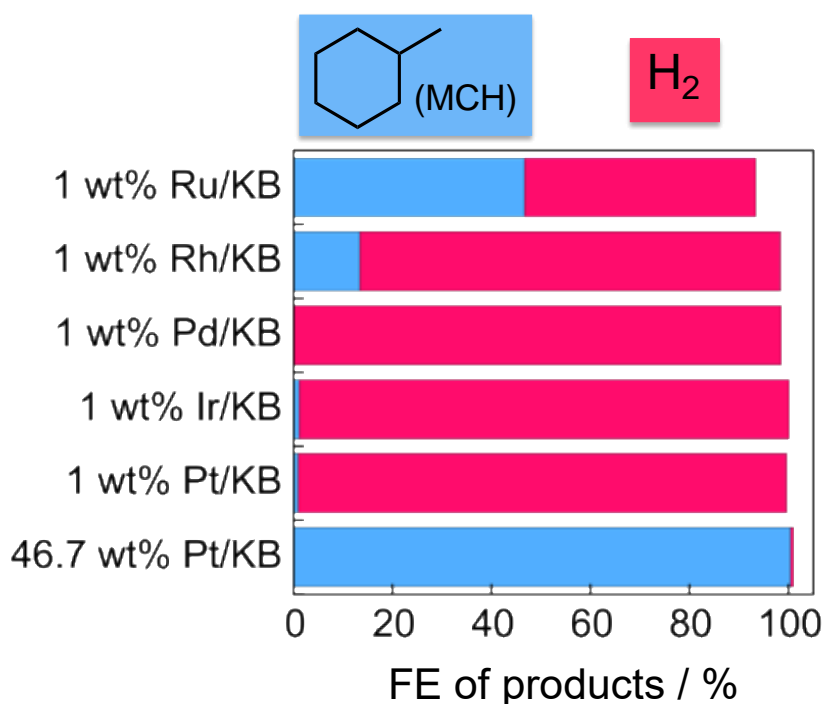


図 5. 1wt%貴金属/KB カソードによる  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  定電流電解によるトルエンの電解水素反応.

#### 貴金属/KB 触媒による電解水素化における貴金属担持量の影響

貴金属を KB 担体に 1 から 20wt%担持したカソードを用いてトルエンの  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  定電流電解水素化反応を行った。図 6 a に金属担持量に対して FE(MCH)を示した。20wt%Ru/KB, 20wt%Rh/KB および 20wt%Ir/KB はほぼ 100%の FE(MCH) (ファラデー効率)を示し、選択

的にトルエン電解水素化反応が進行した。50wt%Pt/KB は図5でも示したようにFE(MCH)=100%であるが、20wt%Pt/KB はFE(MCH)=75%であり、水素発生が併発した。20wt%Pd/KB 及び20wt%Au/KB は不活性であった。金属担持量の減少に伴っていずれのカソードも水素発生が優位となった。しかし、Ru と Rh は担持量が5wt%に減少しても高いFE でメチルシクロヘキサンが生成した。特筆すべきことに Ru はわずか1wt%でもFE(MCH)=71%と活性を維持した。Ru/KB は極めて低いRu 担持量でもトルエン電解水素化反応に有効である事を見いだした。図6bには金属担持量に対して $E_c$  (カソード電位)を示した。トルエン電解水素化反応が優先的に進行する担持量20wt%での電位は、Pt/KB  $\approx$  Ir/KB  $>$  Rh/KB  $>$  Ru/KB であり、Pt/KB や Ir/KB と比較して Ru/KB および Rh/kB はより卑電位、つまり平衡電位(+0.16V)から離れており、大きな過電圧を要することが分かった。しかし Ru および Rh は担持量が減少してもカソード電位の大幅な低下(過電圧の増加)は観測されず、特徴的な電解触媒作用を示すことが分かった。

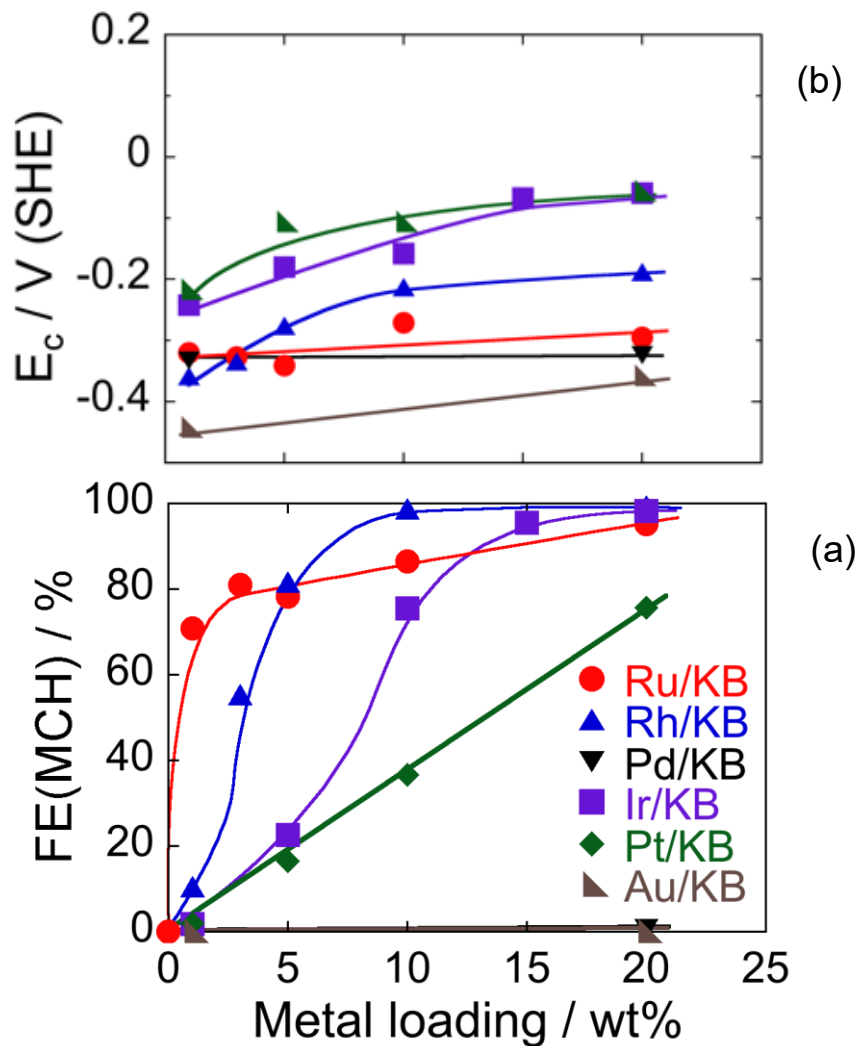


図6. 各種貴金属/KBカソードによるトルエンの50 mA cm<sup>-2</sup>定電流電解水素反応：貴金属担持量の影響。

## Rh/C 触媒による電解水素化

図6で示したように Rh/KB は低担持量でもトルエン電解水素化に活性を示し、MCH が選択率良く生成した。そこで KB 以外の触媒調製項で列挙した炭素担体 (GR1: グラフェン 300, GR2: グラフェン 750, VP: バルカン P, XC72: キャボット XC-72, VGCF: 気相成長カーボンファイバー, KB: ケッチェンブラック, BP: ブラックパール, AC: 活性炭) を用いた Rh/C 電極触媒を調製し、電解水素化活性を調べた。Rh 担持量は水素発生しやすい 3wt% とした。

図7に種々の炭素担体を用いて調製した 3 wt% Rh/C 触媒を用いてトルエン電解水素化反応を行った際の MCH, 1-MCHE, H<sub>2</sub> のファラデー効率とカソード電位の経時変化を示した。炭素担体の種類が FE(MCH) に大きな影響を与えた。Rh/GR1 カソード触媒と Rh/VP カソード触媒は FE(MCH) が約 90% に達した。残りの大部分は水素発生であり、1-MCHE の生成はほとんど確認されなかった。一方、Rh/BP カソード触媒と Rh/AC カソード触媒は FE(MCH) は 20% 以下であり、水素発生が支配的であった。FE(MCH) の序列は Rh/GR1, Rh/VP > Rh/GR2, Rh/XC72, Rh/KB > Rh/VGCF > Rh/AC > Rh/BP であった。

カソード電位については、Rh/GR1 と Rh/VP カソードはカソード電位 -0.1 V 程度で、電解 2 時間の間ほぼ一定であった。比較的小さい過電圧で反応が進行することが分かった。一方、Rh/AC カソードは他の Rh/C カソードと比較して 0.2 V 以上負側の電位を示した。カソード電位の序列は Rh/GR1, Rh/VP > Rh/GR2, Rh/XC72, Rh/VGCF > Rh/KB, Rh/BP >> Rh/AC であった。AC 担体のカソード電位が他のカソード触媒より負側であることは、電気伝導性が低いことに起因すると考えられる。以上の結果から、トルエン電解水素化における Rh 触媒の担体として GR1 と VP が有望であることが分かった。

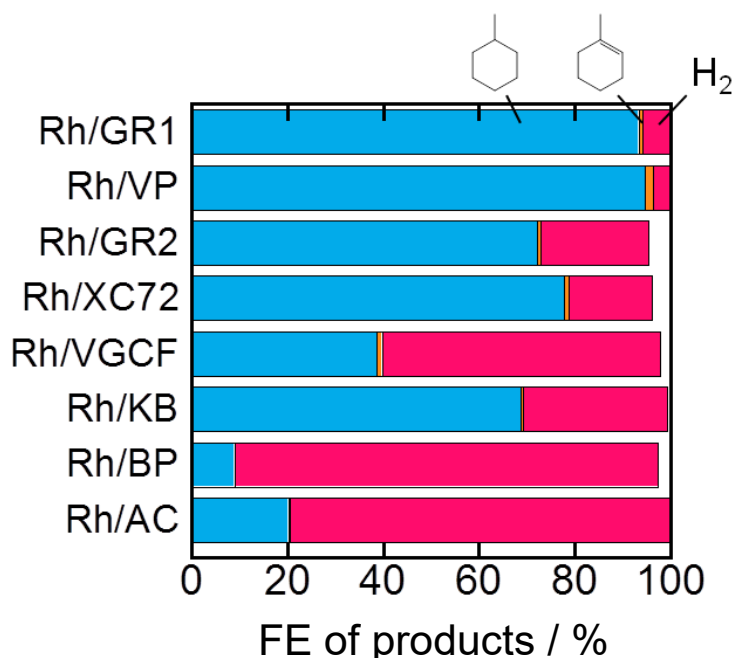


図7. 50 mA cm<sup>-2</sup> 定電流電解トルエン水素化における生成物のファラデー効率に対する炭素担体の影響。



### Rh/C 触媒における Rh 担持量の影響

図8に貴金属担持量を変化させたとき Rh/GR1, Rh/VP, Rh/KB および Pt/KB の  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  定電流電解反応における MCH ファラデー効率とカソード電位を示した. Rh/KB の担持量依存性は既に示したが, Rh/C カソード触媒は Rh 担持量が高くなるにつれ FE(MCH)が増加する傾向を示した. Rh/GR1 カソード触媒と Rh/VP カソード触媒は Rh 担持量に対し, 同等の FE(MCH)を示した. Rh/GR1 カソード触媒, Rh/VP カソード触媒および Rh/KB カソード触媒は Rh 担持量がそれぞれ 3, 3, 10 wt% で FE(MCH)が 90%を超えた. 一方, Pt/KB カソード触媒は Pt 担持量の増加とともに FE(MCH)は直線的に増加し 10 wt%での FE(MCH)は 40%程度であり, 水素発生が優勢であった. Rh/GR1, Rh/VP は Rh/KB と同様に Rh 担持量が増加するとともに, カソード電位は正側にシフトした. Rh/GR1 と Rh/VP は, いずれの Rh 担持量においても Rh/KB より正側で反応が進行した. また, Pt/KB は 5~10 wt%の間で担持量を変化させてもカソード電位は一定(約-0.30 V)であった. 高担持量では FE(MCH)がほぼ 100%でトルエンを電解水素化することが知られている Pt/KB は, 低担持量域(<10 wt%)ではトルエン電解水素化活性は低いことがわかった. Rh は高価ではあるが, カソード電位の高さとファラデー効率の高さを考慮すると, 3 wt% Rh/GR1 と 3 wt% Rh/VP はトルエン電解水素化に対して有望なカソード触媒であると考えられる.

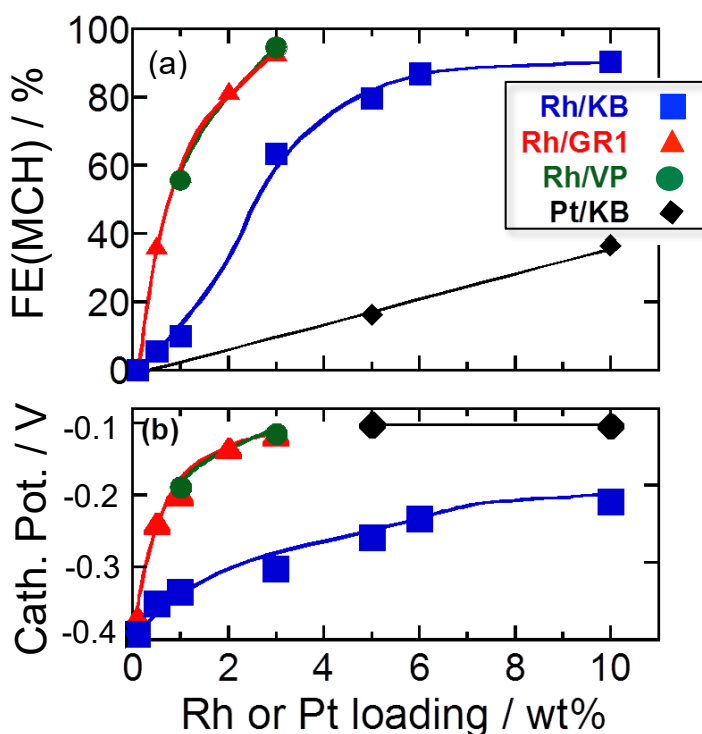


図8. Rh/KB, Rh/GR1, Rh/VP, Pt/KB カソード触媒によるトルエン定電流電解における (a) MCH のファラデー効率と (b) カソード電位に対する金属担持量の影響

## Ru/C 触媒による電解水素化

図9には各種炭素担体を用いた時の1wt%Ru/Cカソードによる50 mA/cm<sup>2</sup>定電流電解によるトルエン電解水素化反応のMCH, 1-MCHE, H<sub>2</sub>のファラデー効率を示した。炭素担体の種類がFE(MCH)に大きな影響を与えた。炭素担体として、BP3500,VP, AB, KBが高いFE(MCH)を示した。一方、3wt%Rh担持では有効であったGR1は水素発生が主となり有効ではなかった。金属により炭素担体の効果が異なることは興味深い。この原因としてカソード電位が要因の一つとして考えられる。50 mA/cm<sup>2</sup>定電流電解におけるRu/BPやRu/KBカソードの電位は-0.3 V付近であり、Rhより約0.2 V低かった。この低い作動電位が各炭素担体の水素発生に影響を及ぼしていると感じられる。

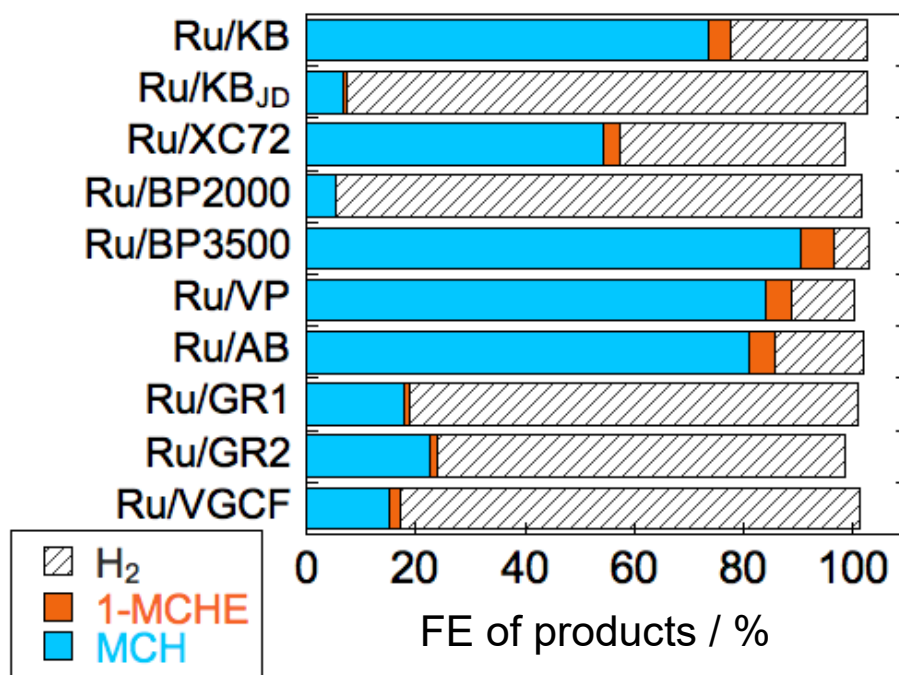


図9. Ru/C カソードによるトルエン電解水素化における炭素担体の影響。

図10には、1wt%Ru/BP3500とRu/KBカソード用いて、定電流トルエン電解水素における電解電流密度の影響を検討した。電解電流密度を50から400 mA/cm<sup>2</sup>まで変化させたところ、Ru/BP3500カソードは作動電位は低くなるものの、かなり高いFE(MCH)を示し有望であることが分かった。Ru/KBカソードも200 mA cm<sup>-2</sup>まではトルエン電解水素化が主反応として進行するものの、それ以上では水素発生が主になることが分かった。

1wt%Ru/Cカソードは3wt%Rh/Cカソードに比較すると作動電位が低くエネルギー的には不利であるが、Ru(200-700円/g)はRh(4,000-8,000円/g)に比較して安価であり、かつ担持量(使用量)を少ないことが特徴となる。また炭素担体としてはKBはBPに比較して安価で性質が安定しているメリットがある。このような事情を鑑みると、最終的な社会実装を考えると電極コストが安いRu/KBが有力であると考えられる。

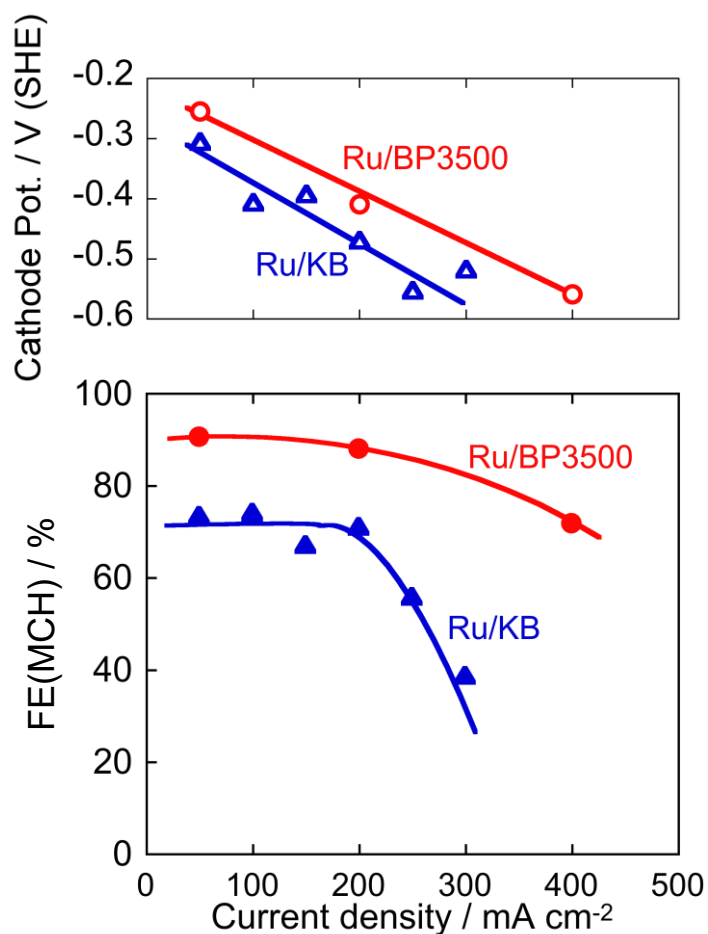


図 10. Ru/BP3500, Ru/KB カソードによるトルエン電解水素化における電流密度の影響.

Ru/KB カソードによるトルエン電解水素化を実用化に近づけるためには, 高いファラデー効率を維持したまま, 作動電位を 0.2 V 以上高めることが必要条件となる. この目的を達成するためには, まず Ru/KB 触媒のキャラクタリゼーションを実施し, Ru の触媒作用およびトルエン電解水素化反応の反応機構を解明し, どこが問題なのか, 何を改良すべきなのか明白にする必要があると考えられる. 次項以降, Ru/KB のキャラクタリゼーションおよび機構解明の研究を実施した.

## Ru/KB カソード触媒のキャラクタリゼーション

Ru/KB カソード触媒の特徴を明らかにするために透過電子顕微鏡(TEM-EDS)を用いて Ru 粒子を観察した. 図 11 に示したように Ru 担持量 1,5,10wt%の試料について比較検討した. KB の微細なグラフェンに基づく層状構造が観察できる. この KB 炭素担体場に微細な粒子が観測される, EDS による特性 X 線からいずれも Ru であることが分かった. 予想に反して Ru 担持量が 1,5,10wt%と大きく変化しても 3 者間で Ru 粒子径に大きな差はなく, それぞれ平均粒子径が 1.6, 1.6, 1.9 nm であった. 図 12 に示したように, 1, 5,10 wt%の 3 試料に加え 20wt%Ru/KB について XRD 測定を行ったが, KB 由来の回折線以外は観測されなかった. こことは KB 場の Ru がアモルファスであるか, あるいは 2 nm 以下の微細結晶であることを意味している. この結果は TEM-EDS 観察と矛盾しない. これらの結果から, KB 担体場の微細な Ru 粒子がトルエン電解水素化に対して高活性であることを強く示唆している.

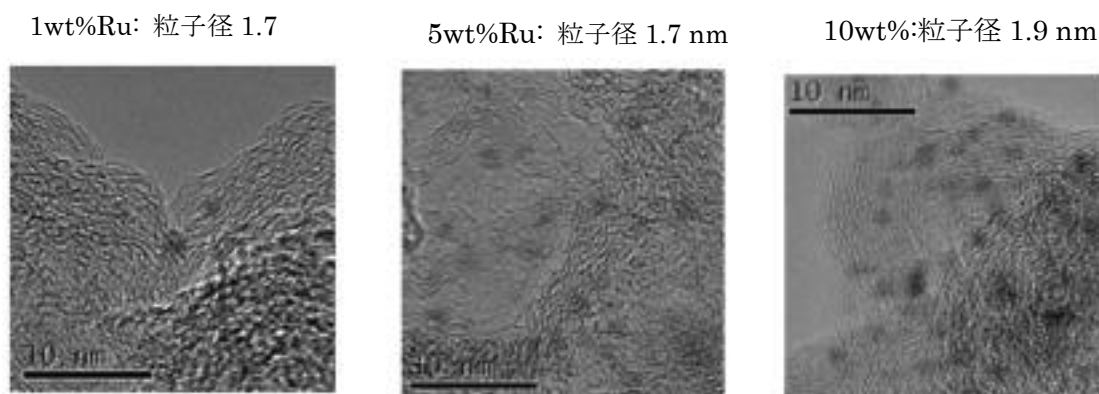


図 11. Ru/KB カソード粒子の TEM-EDS 観察 : Ru 担持量 1, 5, 10 wt%の比較.

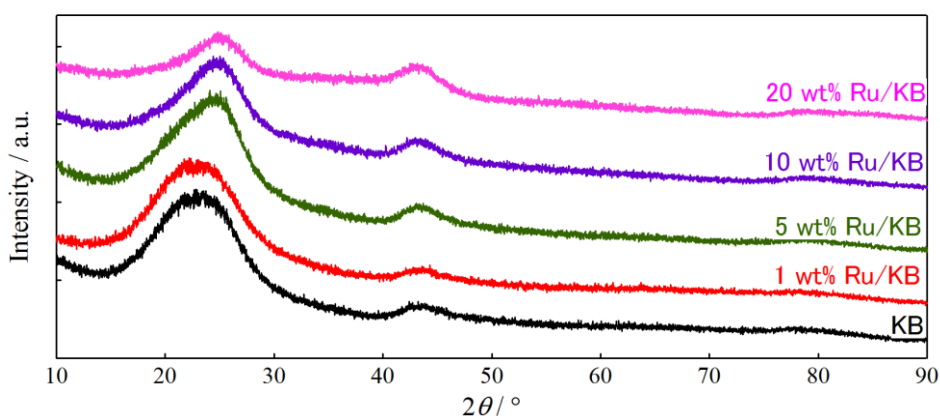


図 12. 1, 5, 10, 20 wt% Ru/KB カソード触媒の XRD パターン.

## Ru/KB カソード触媒の触媒作用

貴金属/KB の電極触媒作用について知見を得るために以下の検討を行った。硫酸水溶液中でのリニアスイープボルタメトリー(LSV)の測定を行い、1wt%貴金属/KB の  $H^+$ 還元反応による水素発生活性を評価した (図 13a)。ナフィオンは強酸であり、硫酸水溶液中の触媒作用と類似していると考えられる。 $H^+$ 還元電位は  $Pt/KB > Rh/KB > Ir/KB \gg Ru/KB$  であり、 $Ru/KB$  は大きな水素発生の過電圧が観測された。これは図 6 で観測されたトルエン電解水素化反応に対する過電圧と類似の傾向であった。水素発生反応は  $H^+$ 還元によって生成する吸着水素種 ( $H_{ad}$ ) を経て進行すると考えられている。トルエン電解水素化においても  $H_{ad}$  が反応に関与していると考えた。

次に 1wt% $Ru/KB$  を用いて、メチルシクロヘキサン中で-0.15 V 定電位電解を行い、水素を発生させた (図 13b,  $FE(H_2) = 100\%$ )。ここにトルエンを添加すると、電流値が半減して水素発生が抑制された。この現象はトルエンが  $Ru$  表面に強く吸着し、水素発生を阻害していると考えた。

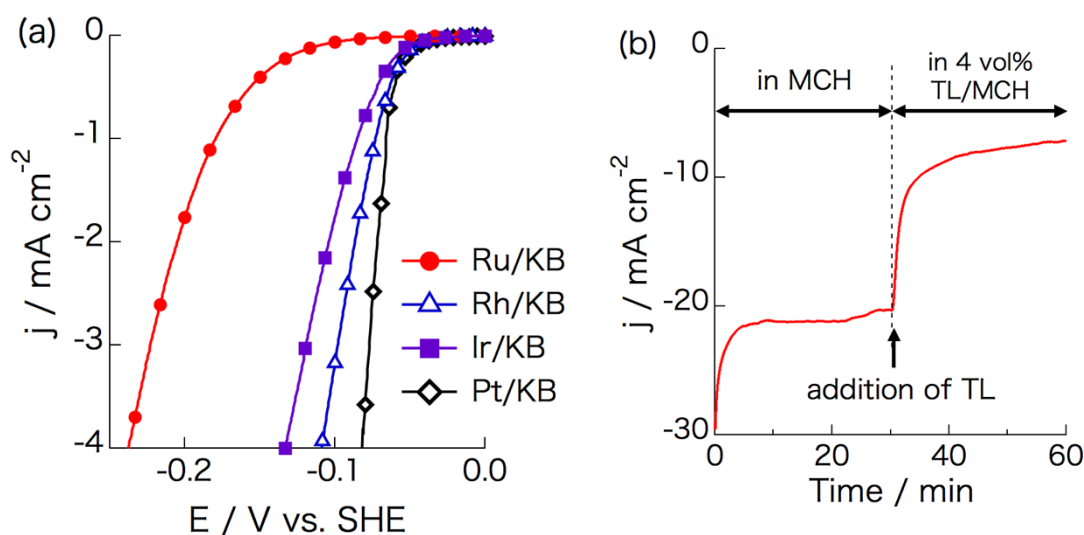


図 13. (a) 各種貴金属/KB カソードの硫酸水溶液中での LSV 測定によるプロトン還元活性の比較, および (b) プロトン還元に対するトルエン吸着の影響.

吸着水素( $H_{ad}$ )に関して知見を得るために、1wt%貴金属/KB を固体触媒として用いて 6.0 MPa 水素加圧下、トルエンの触媒水素化反応を行った。この結果を図 14 に示した。触媒水素化反応は水素分子の貴金属触媒上への解離吸着に引き続き、吸着水素( $H_{ad}$ )と吸着トルエン( $TL_{ad}$ )の表面反応、この 2 過程を経て進行すると考えられる。高压条件での水素化速度は後者の速度を強く反映する。 $Ru/KB$  と  $Rh/KB$  触媒では高い水素化活性を示した。 $Ru$  や  $Rh$  表面では  $H_{ad}$  と  $TL_{ad}$  の反応は高速で進行すると考えられる。また、触媒水素化速度の序列は電解水素化反応における  $FE(MCH)$  の序列と一致した。この事から電解水素化反応は触媒水素化反応と同じ反応経路を経ると考えられる。

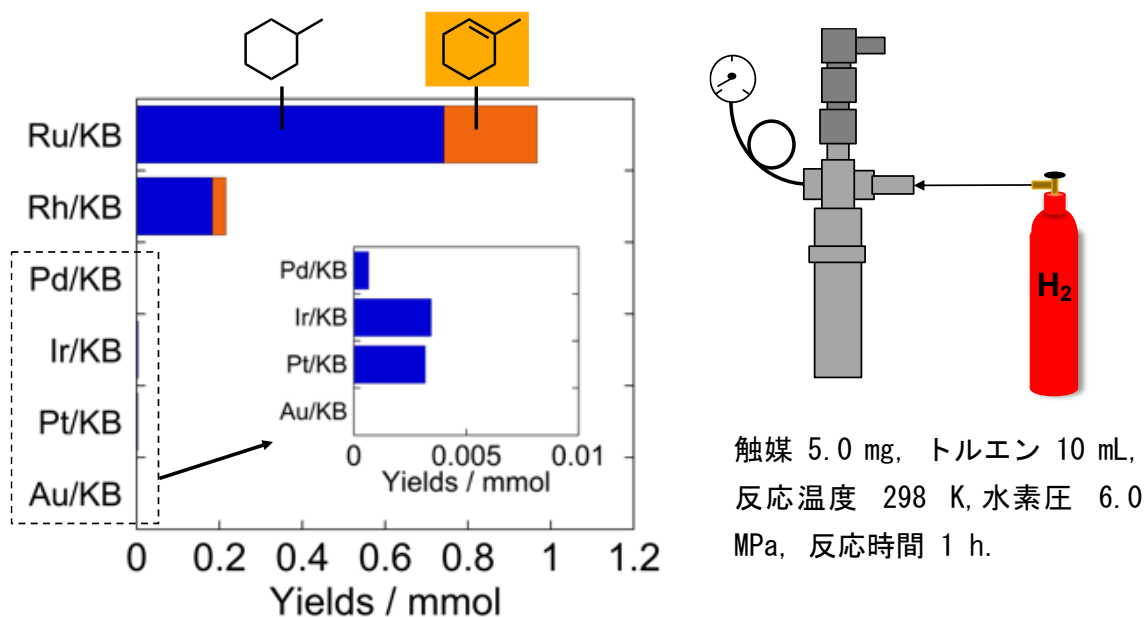


図 14. 各種貴金属/KB 触媒によるトルエン触媒水素化反応.

以上より、トルエン電解水素化反応に対して図 15 の反応スキームを提案した。H<sup>+</sup>の電解還元により金属表面に吸着水素種 (H<sub>ad</sub>) を生成し (H<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> → H<sub>ad</sub>, step 1), H<sub>ad</sub>と金属上に吸着したトルエンが触媒的に反応してトルエン水素化が進行する (TL + 6H<sub>ad</sub> → MCH, step 2). また、副反応である水素発生反応は、H<sub>ad</sub> 同士のカップリングにより進行する (2H<sub>ad</sub> → H<sub>2</sub>, step 3). トルエン電解水素化反応における過電圧は H<sup>+</sup>還元 (step 1) に対する過電圧を反映し、FE(MCH)は金属表面における H<sub>ad</sub>とトルエンの反応速度 (step 2) と H<sub>ad</sub> 同士のカップリング速度 (step 3) の比によって決定される。このような反応機構であることが分かった。

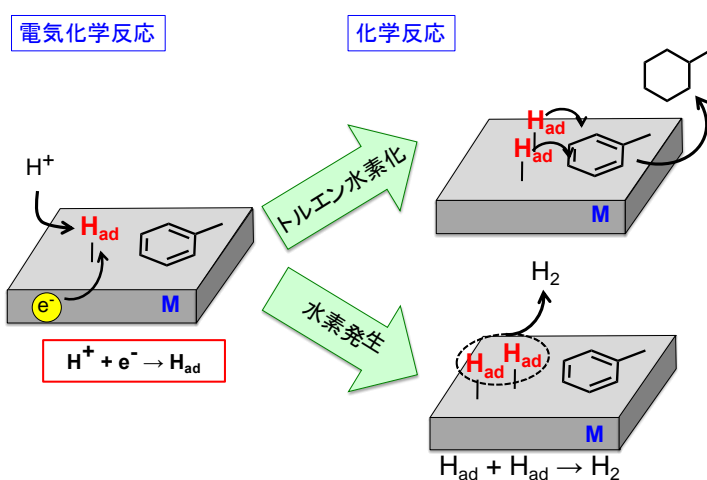


図 15. Ru/KB カソード触媒上でのトルエン電解水素化反応の反応機構モデル.

### 3-2-3 Ru-Ir/KB カソード触媒によるトルエン電解水素化

Ru のトルエン電解水素化に対する大きな過電圧は Ru/KB 電極触媒の課題である。上述のスキームに従えば、Ru/KB の H<sup>+</sup>還元能を向上させる事ができれば、過電圧の低減が可能である。

#### Ru と Ir の協奏効果

Ru と H<sup>+</sup>還元に関与する Ir との協奏効果を期待し、Ru(10)/KB, Ir(10)/KB 及び Ru(5)-Ir(5)/KB カソードを用いて 0.2 A cm<sup>-2</sup> 定電流トルエン電解水素化反応を行った。この時の結果を図 16 に示した。図 6 でも類似のことを述べたが、Ru(10)/KB は 94% と高い FE(MCH)を示したが E<sub>c</sub>は-0.330 V と負であり、トルエン電解水素化反応に対して 0.49 V の大きな過電圧を示した。Ir(10)/KB カソードではより高電位で 0.2 A cm<sup>-2</sup> 電解が進行するが、主生成物は水素であり低い FE(MCH)を示した。Ru/KB に Ir を添加した Ru(5)-Ir(5)/KB カソードでは、86% の高い FE(MCH)を維持したまま、カソード電位 -0.183 V と Ir(10)/KB カソードと同程度の貴な電位で反応が進行した。この時のトルエン電解水素化に対する過電圧は 0.34 V であり、Ru(10)/KB カソードに比較して大きく減少した。このように、Ru/KB に対する Ir の添加によって高い FE(MCH)を維持したまま過電圧が大幅に減少することを見出した。また、0.2 A cm<sup>-2</sup> の高電解電流条件で Ru(5)-Ir(5)/KB カソードと 50wt%Pt/KB カソードを比較すると、Ru(5)-Ir(5)/KB カソードでは E<sub>c</sub>は約 0.1 V 負ではあるが、より高い FE(MCH)を示し、Ru(5)-Ir(5)/KB カソードは 50wt%Pt/KB カソードに匹敵するトルエン電解水素化活性を示す事が分かった Ru と Ir の協奏的な電極触媒作用を発見した。

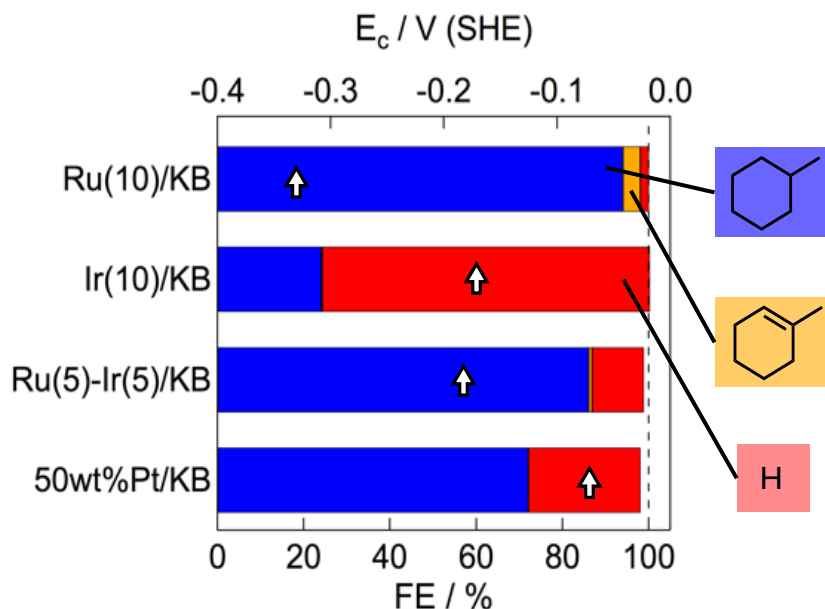


図 16. Ru と Ir のトルエン電解水素化反応における協奏効果.

## Ru-Ir/KB カソード触媒のキャラクタリゼーション

図 17 に Ru(5)-Ir(5)/KB, Ru(10)/KB 及び Ir(10)/KB 電極触媒の TEM 像とここから計測した粒子径分布を示した。いずれの電極触媒においても粒子径分布に大きな差は無く、平均粒子径は 2.1~2.5 nm であった。図 17 (a) には Ru(5)-Ir(5)/KB の HRTEM 像も示した。粒子全体に連続した格子縞が観測され、粒子は単結晶である事が分かった。この単結晶粒子を EDS 観察したところ、Ru と Ir が質量比 1:1 で検出され、Ru(5)-Ir(5)/KB 電極触媒において Ru と Ir の均一な合金形成を示唆している。Ru(5)-Ir(5)/KB 電極触媒の XRD パターンでは Ir (fcc)由来の回折線は観測されず、Ru 同様の hcp 構造の回折パターンを観測した。また、それらの回折線は Ru(10)/KB と比較して僅かに低角シフトしていた。XRD の結果は TEM-EDS 同様に Ru(5)-Ir(5)/KB における Ru と Ir の合金化を示している。また、Ru(5)-Ir(5)/KB と Ru(10)/KB 電極触媒の Ru 3p<sub>3/2</sub>, 及び Ru(5)-Ir(5)/KB と Ir(10)/KB の Ir 4f 領域の XPS スペクトルのいずれにおいても電子状態の大きな変化は観測されなかった。以上の結果より、Ru-Ir/KB 電極触媒において、Ru と Ir は hcp 構造の Ru-Ir 合金を形成し、合金形成によって Ru と Ir の電子状態は殆ど変化しない事を示していた。

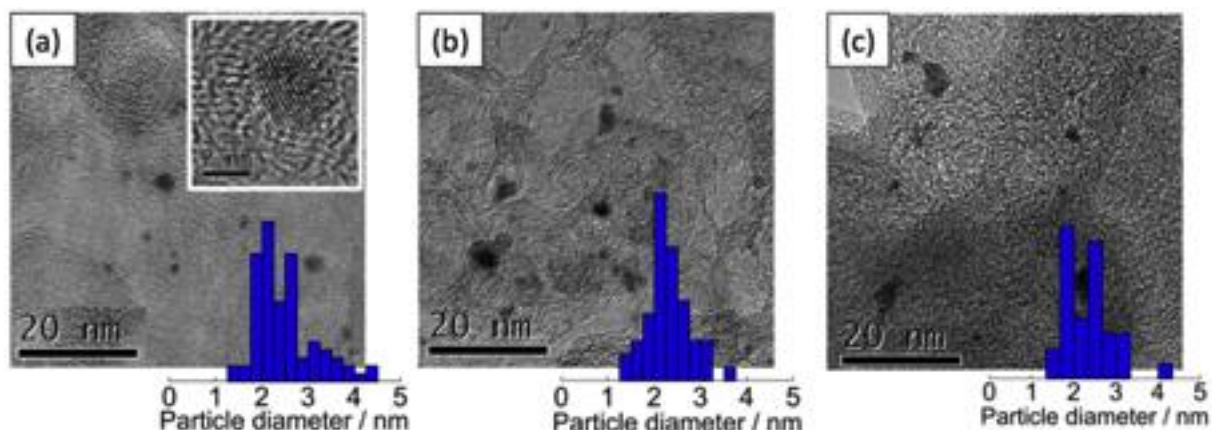


図 17. (a) Ru(5)-Ir(5)/KB、(b) Ru/KB、(c) Ir/KB 触媒の TEM-EDS 観察。

## Ru-Ir/KB カソード触媒の触媒作用機構

Ru-Ir/KB 電極触媒の電解水素化活性について知見を得るために、以下の検討を行なった。図 18(a)には、0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq.中の LSV によって H<sup>+</sup>還元による水素発生活性を評価した結果を示した。H<sup>+</sup>還元に対する -10 mA cm<sup>-2</sup>での過電圧は Ir(10)/KB (20 mV) ≈ Ru(5)-Ir(5)/KB (29 mV) << Ru(10)/KB (181 mV)であり、Ru(5)-Ir(5)/KB と Ir(10)/KB は高い H<sup>+</sup>還元能を示す事がわかった。

図 18(b)には、6.0 MPa 水素加圧下における触媒水素化反応を検討した。Ir(10)/KB 触媒は低活性であり、Ru(5)-Ir(5)/KB 及び Ru(10)/KB 触媒は高い活性を示した。Ru(5)-Ir(5)/KB 及



び Ru(10)/KB 上の  $H_{ad}$  とトルエンの反応は極めて速いと考えられる。また、触媒中の全 Ru 当たりの水素消費速度 (TOF(Ru)) は Ru(5)-Ir(5)/KB と Ru(10)/KB 触媒でほぼ一致した。以上の結果から以下の反応モデルが考えられる。図 18(a) LSV 測定で述べたように、Ru-Ir 合金表面において  $H^+$ 還元による  $H_{ad}$  生成 (step 1) は小さな過電圧で進行する。図 12(b)の触媒水素化反応の結果より、 $H_{ad}$  とトルエンの反応 (step 2) は高速で進行する。これが Ru(5)-Ir(5)/KB 電極触媒がトルエン電解水素化反応において小さな過電圧かつ高い FE(MCH)を示した理由であると考えられる。

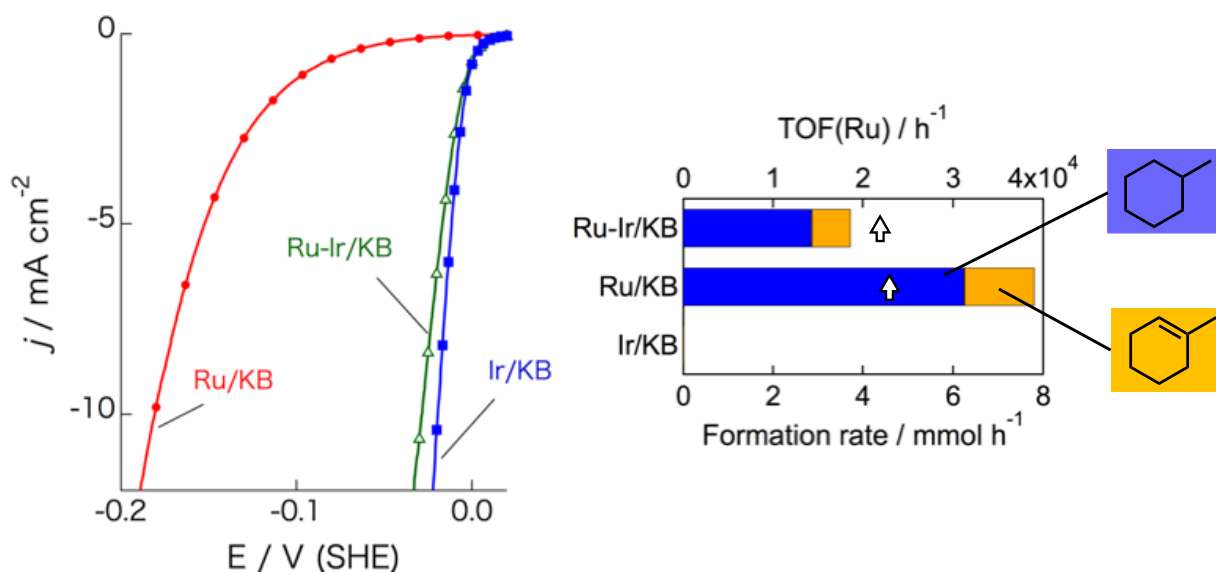


図 18. Ru-Ir/KB, Ru/KB, Ir/KB の比較 ; (a)  $H^+$ 還元 LSV, (b)トルエン触媒水素化活性.

さらに、Ru と Ir の作用機構について知見を得るために、Ru(10)/KB と Ir(10)/KB を物理混合した Ru(10)/KB + Ir(10)/KB カソードのトルエン電解水素化活性を検討した。Ru(10)/KB + Ir(10)/KB では、Ir(10)/KB より僅かに負の電位で反応が進行し FE(MCH)は Ir(10)/KB を大きく上回った。物理混合した触媒でも、Ru(5)-Ir(5)/KB と類似の協奏効果が観測された。この実験事実は、Ir 上に発生した  $H_{ad}$  が KB 上をスピルオーバーして Ru 上に移動し、Ru 上の吸着トルエンを水素化したことをしめしている。Ru(5)-Ir(5)/KB において、XPS より合金化によって Ru と Ir の電子状態は大きく変化しない事、Ru-Ir 合金は単独の Ir と同等の高い  $H^+$ 還元活性を示す事、トルエン触媒的水素化において Ru(5)-Ir(5)/KB と Ru(10)/KB 触媒の TOF(Ru)がほぼ一致した事から、Ru-Ir 合金中であっても Ru と Ir はそれぞれの金属としての性質を強く示すと考えられる。

### Ru-Ir/KB カソードによるトルエン電解水素化反応のメカニズム

図 19 に示したように、Ru(5)-Ir(5)/KB 上のトルエン電解水素化反応は、Ir の高い  $H^+$ 還元能により Ir 上に電気化学的に発生した  $H_{ad}$  が Ru 上に供給され、Ru 上で活性化された活性水素種( $H^*$ )が吸着トルエンと反応して電解水素化反応が進行したと考えられる。言い換えると、Ru-Ir/KB において Ir は  $H^+$ 還元触媒、Ru はトルエン水素化触媒として機能の分担を行いトルエン電解水素化に協奏的に作用したと考えられる。

Ru と Ir の協奏はトルエン電解水素化に対して有効である事を見出した。水素化触媒と  $H^+$ 還元触媒の機能の分担の概念は、より高活性の電極触媒の開発の為の強力な手段となりうると考える。

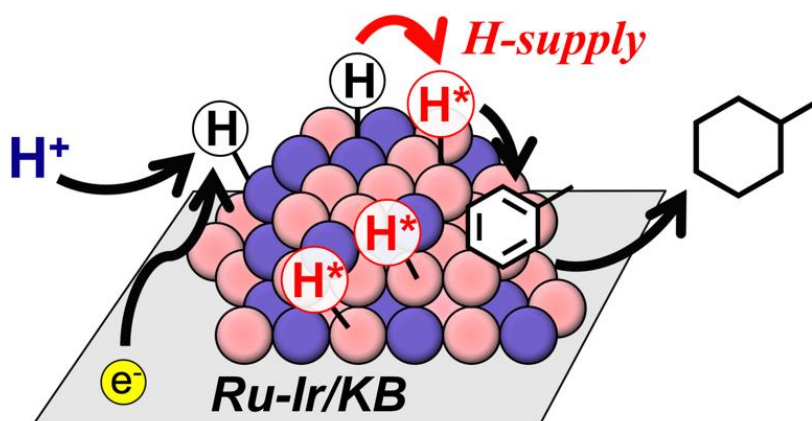


図 19. Ru-Ir/KB カソード上でのトルエン電解水素化反応の反応機構

### 3-2-4. M/GDL 触媒によるトルエン水素化反応

図2に示したコンセプトに従い、GDL 担持貴金属触媒(M/GDL)を調製して水素分子によるトルエン水素化反応を実施し、高活性な M/GDL をトルエン電解水素化反応に適用し、水素発生条件下における抑制効果を評価した。

#### Pt/GDL の調製溶媒の影響

Pt/GDL を調製する際の金属前駆体水溶液 ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \text{ aq.}$ ) と混合させる各種溶媒 (イオン交換水, アセトン, エタノール, 2-プロパノール) の影響を検討した。各溶媒で調製した Pt/GDL 触媒を用いてトルエン水素化反応を行った時の MCH と 1-MCHE の生成量および水素消費速度を図 20 に示した。

エタノール, 2-プロパノール溶媒を用いて調製した Pt/GDL 触媒は高い水素化活性を示した。これとは対照的に、イオン交換水で調製した Pt/GDL 触媒を用いると、MCH および 1-MCHE を全く生成しなかった。アセトンおよびヘキサンを用いて調製した Pt/GDL 触媒は活性が低かった。イオン交換水を用いた場合、GDL 25BC の炭素基材に 5wt%PTFE 撥水化処理が施してあり、この撥水性のため金属液が GDL の内部に含浸せず、GDL 表面に大きな Pt 化合物粒子として偏析したと考えられる。アセトンを用いた場合、金属溶液の大部分が GDL 層をすり抜けて反対側まで浸透したのを観察した。結果的に GDL 上に金属化合物が上手く担持できなかつたよ考えられる。ヘキサンの場合、GDL となじまず偏析してるように見えた。高い水素化活性を示したエタノールと 2-プロパノール溶媒は親水性と疎水性両極性を持ち、GDL の炭素表面と適度になじみ上手く浸漬できたと考えられる。両溶媒を用いた Pt/GDL 触媒間に大きな活性の違いはなかつたので、より調製しやすかつた 2-プロパノールを用いた。また、念のため GDL のみを用いた場合もトルエン触媒水素化反応を行った。Pt/GDL 触媒に比べて非常に低活性であつた。上記実験において金属溶液を再現性よく浸漬できる条件について、温度と押し出し量を調整して検討した。適切な温度は 373K で 45 $\mu\text{L}$  ずつ押し出して浸漬すると良いことを確認した。

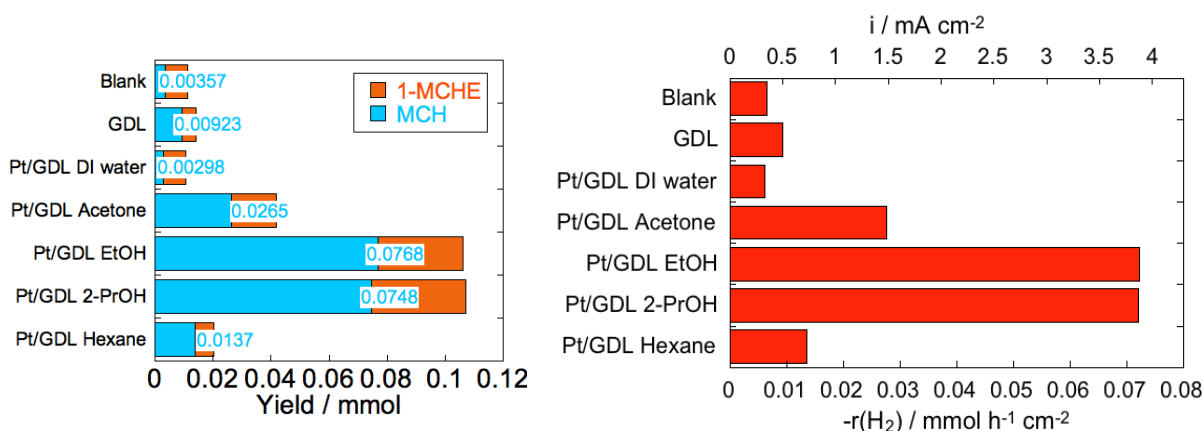


図 20. Pt/GDL 触媒調製の際の展開溶媒のトルエン水素化活性への影響。

## Pt/GDL の GDL 種類の影響

ガス拡散層 GDL-25CC は 10wt%PTFE 撥水化処理されている。5wt%PTFE 撥水化処理された GDL-25BC や無撥水化処理 GDL-25AC より塩化白金酸溶液が浸漬されにくかった。各 Pt/GDL 触媒の水素化活性を公平に評価するために、塩化白金酸溶液量を半分に減らし、Pt の担持量を 0.10 から 0.05  $\text{mg}_{\text{metal}} \text{cm}^{-2}$  に変更して実験を行った。0.05  $\text{mg}_{\text{metal}} \text{cm}^{-2}$  Pt/GDL-25AC, Pt/GDL-25BC, Pt/GDL-25CC を調製した後、シャーレの上に白金前駆体水溶液のオレンジ色の跡は観察されなかった。従って各種 GDL 上の白金担持量は一定である。水素還元 0.05  $\text{mg}_{\text{metal}} \text{cm}^{-2}$  Pt/GDL 触媒のトルエン水素化反応の活性評価の結果を図 21 に示した。

まず、GDL-25AC, GDL-25BC, GDL-25CC のみで水素化反応を行ったが、単独では水素活性はなかった。図 21 から明らかのように、Pt/GDL-25BC の水素反応活性が最も高かった。Pt/GDL-25BC, Pt/GDL-25CC の水素化反応活性の相対誤差は 6-8%であった。再現性のある値だと判断できる。Pt/GDL-25AC の場合は相対誤差が約 25%と大きかった。金属担持法について改善の余地がある。以後、M/GDL の調製には GDL-25BC を用いることにした。

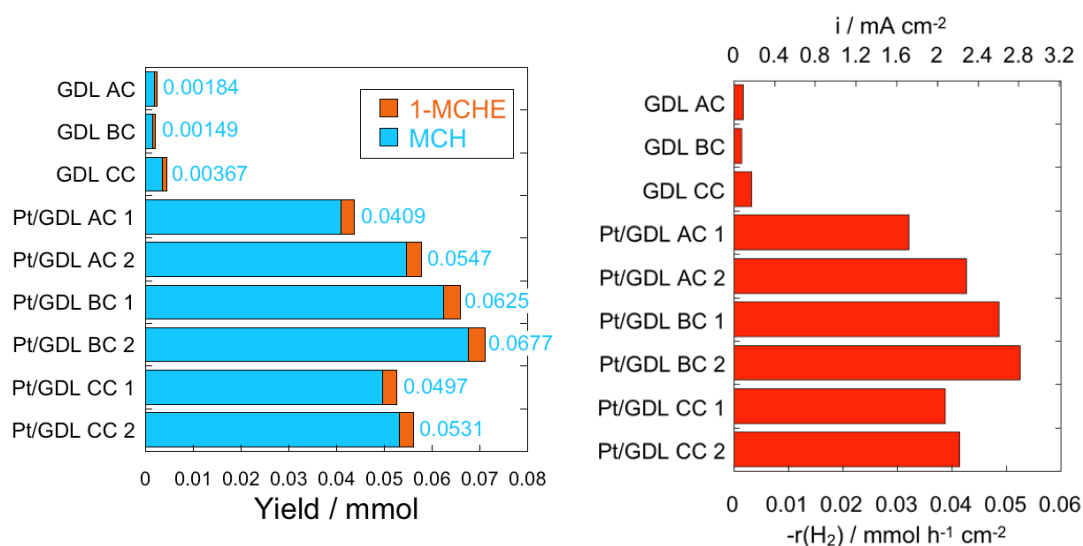


図 21. Pt/GDL 触媒によるトルエン水素化反応への各種 GDL の影響。

## M/GDL(0.1 $\text{mg}_{\text{metal}} \text{cm}^{-2}$ )によるトルエン触媒水素化反応

調製した金属担持ガス拡散層 (M/GDL, M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Ir, Pt, Au) を用いてトルエン水素化の活性を評価した。各触媒とも生成物は MCH と 1-MCHE であった。図 22 に MCH と 1-MCHE の生成量および水素消費速度を示した。Rh/GDL, Ir/GDL, Pt/GDL 触媒は高活性であった。しかし、どの触媒も部分水素化物の 1-MCHE の生成量が多く、MCH 選択性にの向上という意味において改善しなければならない。

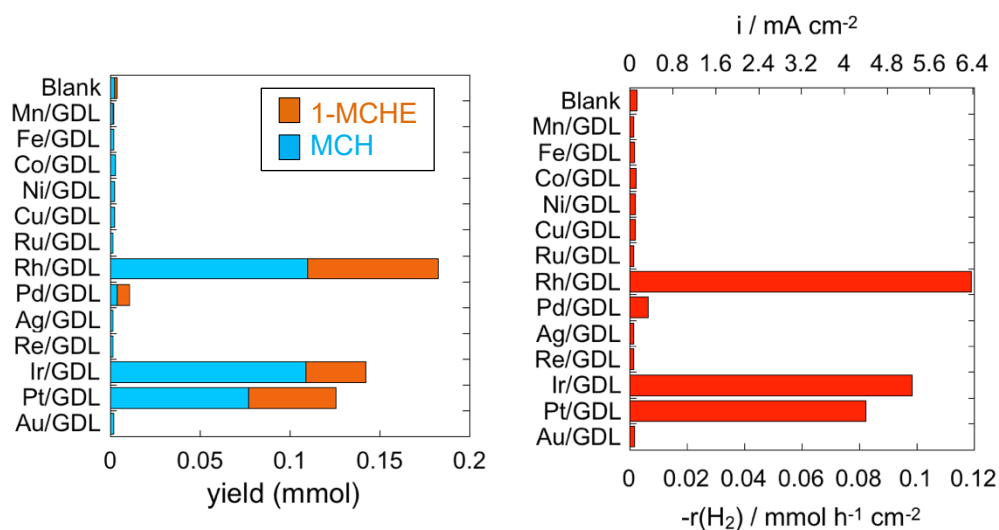


図 22. 各種金属/GDL ( $0.1 \text{ mg}_{\text{metal}} \text{ cm}^{-2}$ ) 触媒によるトルエン水素化反

### M/GDL( $0.1 \text{ mg}_{\text{metal}} \text{ cm}^{-2}$ )触媒によるトルエン水素化反応の経時変化

金属担持量  $0.1 \text{ mg}_{\text{metal}} \text{ cm}^{-2}$  の Rh/GDL, Ir/GDL および Pt/GDL 触媒を用いてトルエン触媒水素化反応を行なった時の反応時間の影響を検討した. 図 23 に各触媒を用いた時の MCH と 1-MCHE の生成量の時間変化を示した. Pt/GDL 触媒は水素化反応開始から 120 分まで定常的に水素化反応が進行した. MCH 生成速度はほぼ一定であったがやや頭打ちの傾向が観測された. 1-MCHE 生成速度は 60 分以降頭打ちの傾向が観測された. Ir/GDL 触媒も Pt/GDL 触媒と同様の経時変化を示し, 定常的に水素化反応が進行した. 一方 Rh/GDL 触媒は活性はやや低いものの反応時間とともに加速してくる傾向が観測された. Rh 表面の還元状態の変化が起きていると考えられる.

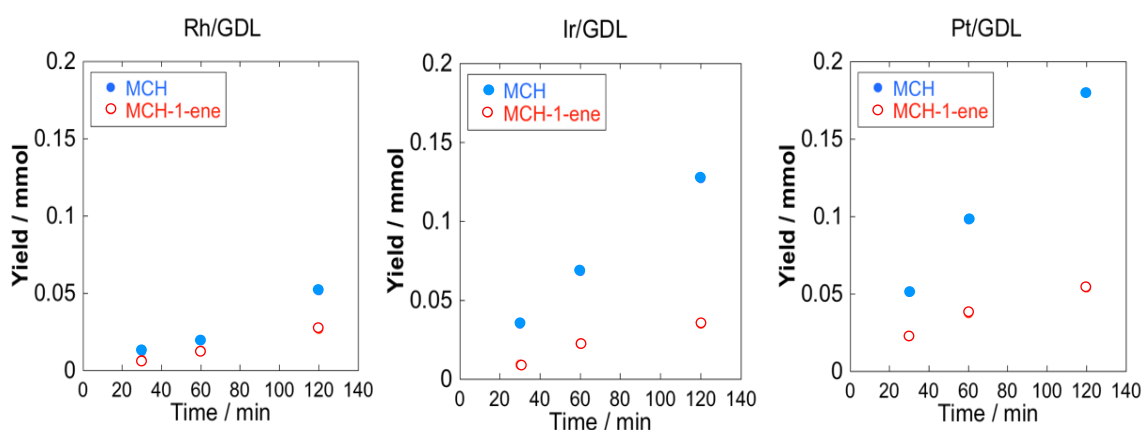


図 23. Rh/GDL, Ir/GDL, Pt/GDL 触媒によるトルエン水素化反応の経時変化

### M<sub>1</sub>(0.5)-M<sub>2</sub>(0.5)/GDL 触媒によるトルエン水素化反応の経時変化

トルエン水素化に活性であった Pt, Ir, Rh についてそれぞれを組み合わせた Rh-Ir/GDL 触媒, Rh-Pt/GDL 触媒, Ir-Pt/GDL 触媒についてトルエンの水素化反応を行ったときの経時変化を図 24 に示した. いずれの組み合わせもトルエン水素化反応が定常的に進行した. Pt, Ir, Rh ともそれぞれ単独で水素化反応を行ったとき (図 23) よりも水素化活性が向上した. 特に Rh-Pt/GDL 触媒は 1-MCHE の生成も加速されたが, MCH 生成と合わせて大きく水素化活性が向上した. Pt と Rh 間に協奏的な効果が発現していると考えられる. このことは効果の大小はあるものの Pt と Ir, Ir と Rh 間でも観測されおり, 大変興味深い反応結果であると考えられる.

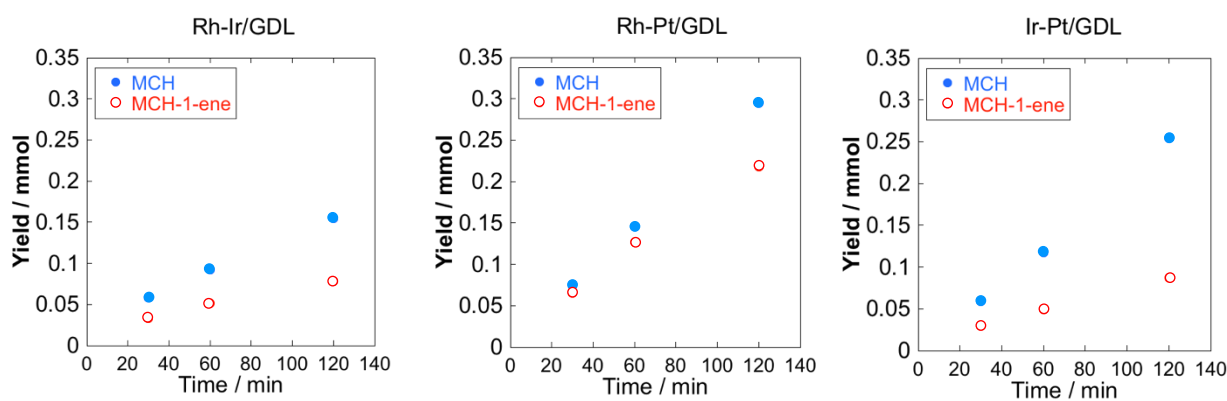


図 24. Rh(0.5)-Ir(0.5)/GDL, Rh(0.5)-Pt(0.5)/GDL, Ir(0.5)-Pt(0.5)/GDL 触媒のトルエン水素化反応の経時変化

### Pt/GDL 触媒のキャラクタリゼーション

Pt/GDL 触媒の調製の時に用いた溶媒の種類により, 大きく触媒水素化反応活性が異なることが観測された (図 20). そこで各触媒について, XRD 測定および SEM 像観察によるキャラクタリゼーションを行った. 図 25 に各種溶媒を用いて調製した  $0.1 \text{ mg}_{\text{metal}} \text{ cm}^{-2}$  Pt/GDL 触媒の X 線回折 (XRD) パターンを示した. アセトン, エタノールおよび 2-プロパノールを用いて調製した Pt/GDL 触媒では, GDL 由来の回折線以外の回折線は観測されなかった. Pt/GDL 上の Pt 結晶子径が小さく, 観測できなかったと考えられる. これらは水素化活性が高かった Pt/GDL である. 一方, イオン交換水 およびヘキサンでは Pt 金属由来の回折線が観測された. Pt 金属結晶が成長し, 大きな結晶粒子として存在していることを示している. これらは水素化活性が低かった Pt/GDL である. イオン交換水 およびヘキサン溶媒を用いた場合には, 塩化白金酸が GDL 上に偏析し, 大きな Pt 金属結晶に成長したと解釈できる. エタノール, 2-プロパノール, あるいはアセトン溶媒を用いた場合には GDL 上に塩化白金酸が分散し, 微細な Pt 金属結晶として担持できたと考えられる.

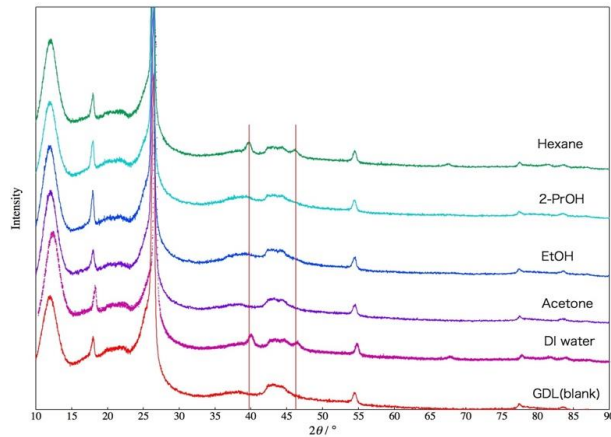


図 25. 各種溶媒を用いて調製した Pt/GDL の XRD パターン

図 26 の上図 4 枚は  $0.1 \text{ mg}_{\text{metal}} \text{ cm}^{-2}$  Pt/GDL 触媒のマイクロポーラスレイヤーの上面から撮影した SEM 像である。用いた GDL 25BC は炭素基材に 5wt%PTFE 撥水化処理が施してある。EDS による元素マッピングから炭素やフッ素が GDL 全体に分布していることが確認できた。塩化白金酸水溶液を GDL に浸漬する操作は、手作業であり均一性が疑われるが、Pt の分布は均一であることが分かった。図 26 の下図 4 枚は、断面を観察するために Pt/GDL を物理的に折り、GDL のマイクロポーラスレイヤー層とカーボンファイバー層が見えるように試料を固定して観察した写真である。EDS による F 元素マッピングから、マイクロポーラス層にしか F は検出されず、PTFE 撥水化処理はマイクロポーラス層に限定されていることが確認できた。Pt 元素マッピングから、Pt の分布は F の分布と重なっており、つまり Pt のほとんどはマイクロポーラス層に存在し、かつ微細な Pt 金属結晶が高分散していることがわかった。この Pt 担持状況が高活性 Pt/GDL 触媒の条件であることを強く示唆している。

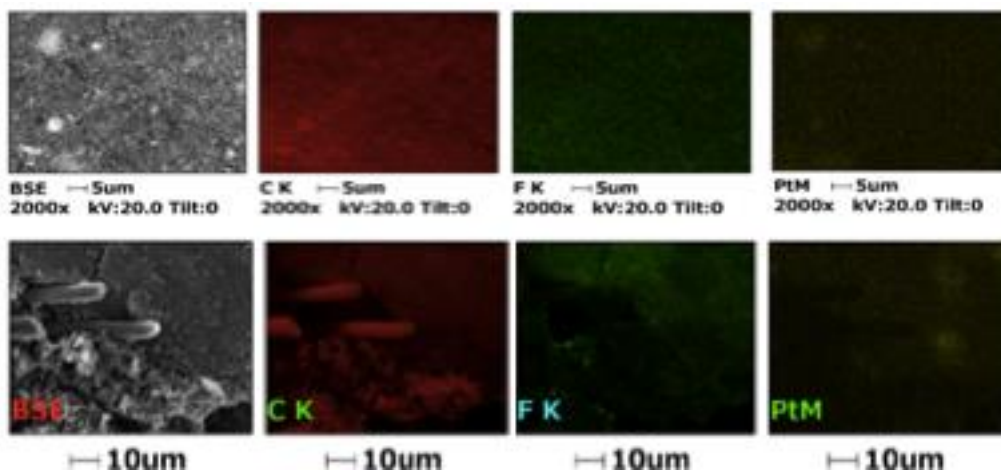


図 26. Pt/GDL 触媒の上面および断面の SEM-観察と EDS による C, F, Pt 分布の観

## Rh-Pt/GDL を用いたトルエンの電解水素化

50wt%Pt/KB アノード上でのトルエン電解水素化反応において、Rh-Pt/GDL の水素ガス発生抑制効果を検討した。GDL に担持した Rh と Pt 合計貴金属量は  $0.1 \text{ mg cm}^{-2}$  である。比較として貴金属を担持していない GDL を用いた結果も示した。1-10%トルエン/メチルシクロヘキサン溶液を用い、水素が発生しやすい条件で  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  定電流電解を行った。図 27 に発生水素、1-MCHE およびトルエン減少量から算出した MCH 生成のファラデー(電流)効率を示した。トルエン濃度 10% の条件では、Rh-Pt/GDL と GDL を比較すると明らかに Rh-Pt/GDL の方が水素発生抑制効果が小さく、水素発生抑制効果があることが分かった。トルエン濃度 5% でも Rh-Pt/GDL を用いることにより、水素発生が抑制されている。トルエン濃度 1% では、標準の GDL を用いた水素発生が主反応となっている。この条件はトルエン転化率 99% を意味しており、反応物であるトルエン自体が枯渇している非常に厳しい条件である。このような条件でもわずかに水素発生が抑制されており、Rh-Pt/GDL が極めて有効に機能していることが分かった。

図 28 に Rh-Pt/GDL の断面を SEM-EDS により観察した結果を示した。カーボンペーパーのファイバー構造とガス拡散層の平滑な面が観察できる。Rh および Pt の分布状態を観察したところ、我々の思惑通りにガス拡散層部に Rh と Pt が担持されていることが分かった。

以上のことから、図 29 に示したようにガス拡散層に担持された Rh-Pt が電解で発生してしまった水素を還元剤としてトルエンを水素化して MCH を生成することにより、結果的にファラデー効率を改善していると考えられる。

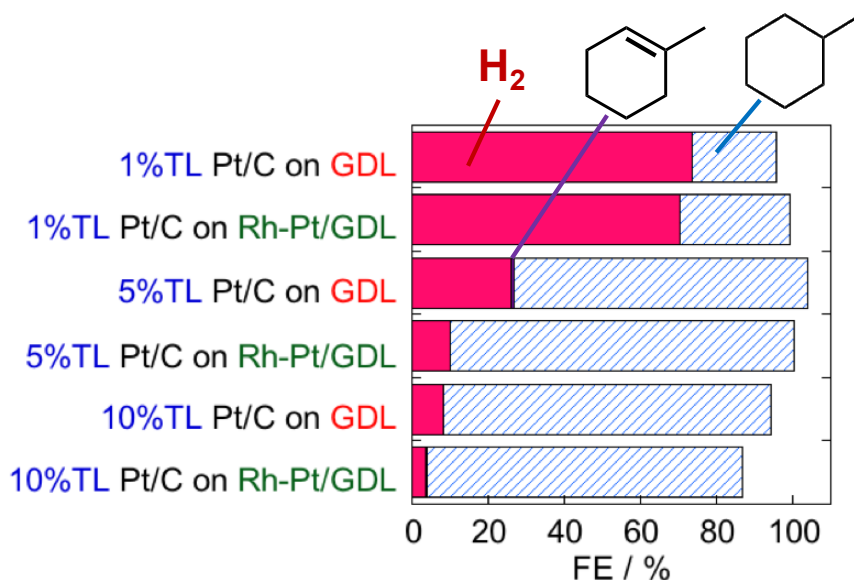


図 27. Rh-Pt/GDL を用いたトルエン電解水素化反応における水素発生抑制効果



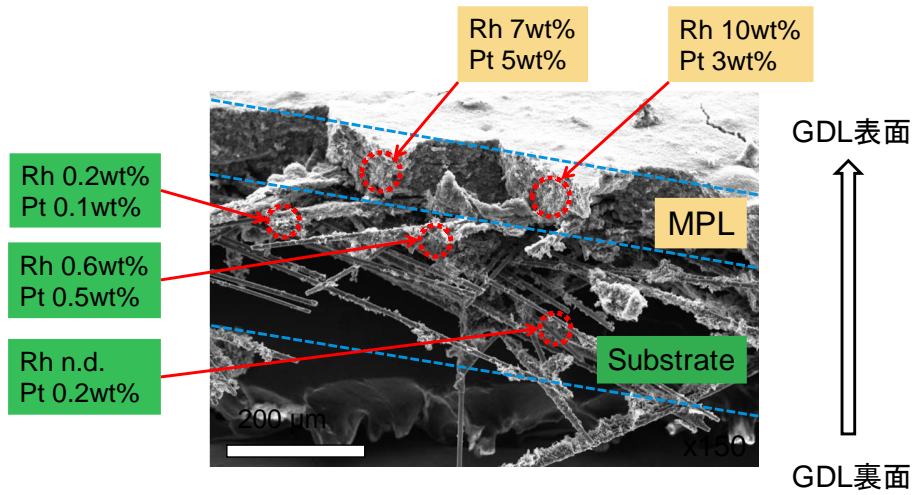


図 28. Rh-Pt/GDL 断面の SEM-EDS による観察

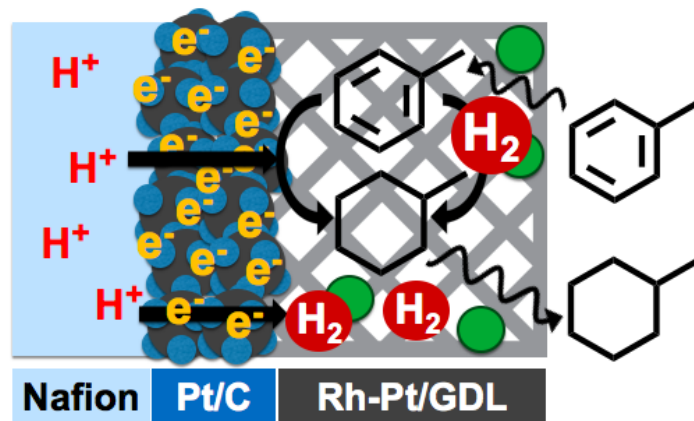


図 29. Rh-Pt/GDL による水素発生抑制モデル

### 3-3. まとめ

トルエン電解水素化反応に有効な非貴金属カソード触媒の探索および低担持貴金属触媒の開発および作用機構の解明を目的に研究を実施した。酸素や二酸化炭素の水素化に有効な各種 Co-N-C 化合物はトルエンの水素化には不活性であり、電極触媒作用を示さないことが明らかとなった。他の遷移金属、遷移金属炭化物や窒化物についてもスクリーニングを行ったが金属 Ni がわずかな水素化活性を示すのみであった。既に高活性であることが知られている 50wt%Pt/C カソード触媒に場は遠く及ばないことが明白になった。

トルエン電解水素化によるメチルシクロヘキサンの実用化に貢献できるようにカソード開発の方針を変更し、高担持 Pt/C カソードに匹敵あるいは凌駕しうる可能性がある低貴金属担持カソードの開発を行った。低担持貴金属担持 KB カソードについて検討した結果、Rh と Ru が 10wt%以下の低担持量で高い MCH 生成速度、選択性を示すことを見出した。

Rh については各種炭素材料を担体として用いてトルエン電解水素化反応を行ったところ、炭素担体の種類によりトルエン電解水素化活性が大きく変化した。Rh/GR1 カソードと Rh/VP カソードは特に活性が高く、担持量 3 wt%で FE(MCH)が 90%を超え、カソード電位も約-0.1 V 程度であり、比較的小さい過電圧でトルエン電解水素化反応を選択的に進行させることが分かった。3 wt% Rh/VP カソードは 500 mA/cm<sup>2</sup>の高電流密度でもトルエン電解水素化を高い選択性(FE(MCH)=80%)で進行し、有望な触媒であることを見出した。

Ru はトルエン電解水素化反応を 1wt%の低担持量でも選択的に進行させる特筆すべき触媒作用を有していることが明らかとなった。しかし、Rh 系カソードに比較すると作動電位が 0.2V 程度低く改善すべき特性があることが分かった。これを改善すべく、Ru と他の貴金属間の協奏効果を検討した結果、Ru と Ir の間に顕著な協奏効果が発現し、5%Ru-5%Ir/KB カソードの MCH 生成活性は 50wt%Pt/KB カソードに匹敵し、また作動電位も高電位であり小さい過電圧で機能することを見出した。Ru-Ir/KB カソードは非白金カソードとして極めて有効である。

トルエン電解水素化反応系を実用化に近づけるためには、トルエン転化率が高い状態でも水素ガスの発生を抑制し、ガス拡散層での気泡発生による物質拡散阻害を防止する手法の開発が重要である。この目的のために、ガス拡散層(GDL)に水素化触媒を担持し、発生水素分子(気泡)とトルエンを触媒的に反応させてメチルシクロヘキサンに変換することにより気泡が消失する反応系を検討した。各種金属担持ガス拡散層(M/GDL, M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Ir, Pt, Au)を調製してトルエンの触媒水素化活性を検討した結果、Rh-Pt/GDL 触媒が高活性であり、Rh と Pt が協奏的に作用して水素化活性が進行することを見出した。Rh-Pt/GDL を 50wt%Pt/KB カソードを用いたトルエン電解水素化反応に適用し、水素発生条件で検討したところ、水素発生速度が減速して FE(MCH)が向上した。Rh-Pt/GDL が触媒として作用し、気泡水素がトルエンを水素化してメチルシクロヘキサンに変換することが実証できた。

### 3-4. 今後の課題

低貴金属担持カソードとして 5%Ru-5%Ir/KB カソードを開発した。このカソードのトルエン電解水素化活性は高活性であると認識されている 50wt%Pt/KB カソードに匹敵した。Ru-Ir/KB カソードは触媒作用の機能の分担、つまり Ir は活性水素生成サイト、Ru はトルエン活性化吸着サイトとして役割分担することでトルエン水素化反応が迅速に進行していると考えている。この作用機構モデルを拡張すれば、50wt%Pt/KB カソードを凌駕し、より高電位で水素化反応が実現できるカソード触媒の開発が可能であると考えられる。

また、水素ガスによりトルエンを水素化可能な Rh-Pt/GDL を開発した。電解槽の実用化を想定した場合、高電流密度の電解条件でトルエン転化率を 95%以上、FE(MCH)90%以上でトルエン水素化を実現する必要がある。このような高電流密度条件では外乱により水素発生が起り易くなると予想でき、一度水素気泡が発生するとトルエンやメチルシクロヘキサンの物質移動を阻害し、加速度的に水素発生が進行して FE(MCH)の急激な低下をまねくと考えられる。このような状況でも迅速に気泡水素と未反応トルエンとの水素化を触媒可能な高活性な触媒/GDL を開発する必要がある。今回開発した Rh-Pt/GDL をベースに飛躍的に水素化活性を高めた触媒開発が必要である。

上述したように、高電位かつ高速でトルエンを電解水素化可能なカソードの開発、そして発生してしまった水素気泡の迅速除去が可能な水素化触媒/GDL の開発が、トルエン/メチルシクロヘキサン系有機ハイドライドが実用化する上で重要は技術開発要素であると考えられる。

## 4. 外部発表実績

### (1) 論文発表

<査読付き> 2件

(1) Selective Electrohydrogenation of Toluene to Methylcyclohexane using Carbon-Supported Non-Platinum Electrocatalysts in the Hydrogen Storage System, Yuta Inami, Hitoshi Ogihara, and Ichiro Yamanaka, *ChemSelect*, **2017**, 2 (1), 1939-1943 (10.1002/slct.201601321).

(2) Electrocatalysis, Effects of Carbon Supports on Ru Electrocatalysis for the Electrohydrogenation of Toluene to Methylcyclohexane, Yuta Inami, Hitoshi Ogihara, Ichiro Yamanaka, *Electrocatalysis*, **2017** (DOI:10.1007/s12678-017-0409-3)

<査読なし (総説等含む)> 0件

### (2) 学会、展示会等発表

<招待講演> 国内 0 件、海外 0 件

<口頭発表> 国内 5 件、海外 0 件

(1) 第 116 回触媒討論会 3H01(2014.9.19, 広島大), Ru/C 電極触媒によるトルエンの電解水素化反応, 井波, 荻原, 山中.

(2) 第 116 回触媒討論会 3H02(2014.9.19, 広島大), Rh 電極触媒によるトルエン電解水素化反応, 木谷, 井波, 荻原, 山中.

(3) 第 118 回触媒討論会 A, 3E10 (2016.9.23, 岩手大), 非白金カソード触媒によるトルエン電解水素化反応および触媒作用機構, 井波, 荻原, 山中.

(4) 第 119 回触媒討論会 B, 1B08, 50-52, (2017.3.21, 首都大), トルエン電解水素化反応における Ru-Ir/KB カソードの Ru-Ir 協奏効果, 井波, 荻原, 山中.

(5) 第 120 回触媒討論会 A, 3H03 (2017, 9, 13. 愛媛大), 水素化触媒担持ガス拡散層を用いたトルエン電解水素化反応, MANEE-IN, Nutnicha・井波雄太・荻原仁志・山中一郎

<ポスター発表> 国内 0 件、海外 0 件

<展示会、ワークショップ、シンポジウム等> 国内 0 件、海外 0 件

(3) プレス発表  
なし

(4) マスメディア等取材による公表  
なし

## 5. 特許出願実績

	出願番号	発明の名称	出願年月日	出願人
1	なし			
2				
3				
4				
5				
6				
7				

## 6. 参考文献

- (1) 資源エネルギー庁 エネルギー白書 2012 第2部  
<http://www.enecho.meti.go.jp/topics/hakusho/2012/index.htm>
- (2) 環境省委託事業 平成22年度再生可能エネルギー導入ポテンシャル調査報告書 平成23年3月.
- (3) 三菱重工 風力講座 1.3 世界の風資源  
[http://www.mhi.co.jp/products/expand/wind\\_kouza\\_0103.html](http://www.mhi.co.jp/products/expand/wind_kouza_0103.html).
- (4) 風力発電導入ガイドブック改訂第9版, NEDO, p.88 (2008)
- (5) <http://www.3tier.com/en/support/resource-maps/>
- (6) 太田健一郎, 大城善郎, 水素エネルギーシステム, **38**, 116 (2013).
- (7) NEDO 燃料電池・水素技術開発部蓄電技術開発室, NEDO 二次電池技術開発ロードマップ(Battery M2010)(2010).<http://www.meti.go.jp/report/downloadfiles/g100519a05j.pdf>
- (8) JX Nippon Oil & Energy Corporation, WO2013187066 A1, 2013-12-19.
- (9) I. Yamanaka, R. Ichihashi, T. Iwasaki, N. Nishimura, T. Murayama, W. Ueda, S. Takenaka, *Electrochim Acta*, **2013**, *108*, 321-329.
- (10) I. Yamanaka, K. Tabata, W. Mino, T. Furusawa, *ISIJ Int*, **2014**, *55*, 399-403.