

2-プロパノール / アセトン系熱駆動電池電極に用いる パラジウム系炭素担持脱水素触媒のスピルオーバー特性

小川 忠之、木村 純弘、斉藤泰和

東京理科大学工学部

〒162 東京都新宿区神楽坂 1-3

Hydrogen-spillover Characteristics of Carbon-supported Palladium-base Dehydrogenation Catalyst for Electrode of 2-Propanol/Acetone-based Therm driven Cell

Tadayuki OGAWA, Yoshihiro KIMURA, Yasukazu SAITO

Science University of Tokyo, Faculty of Engineering

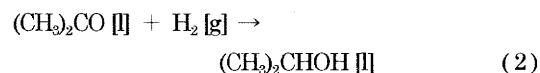
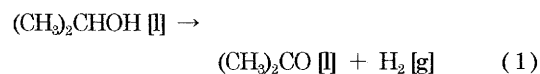
Kagurazaka 1-3, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601

A 2-propanol/acetone-based therm driven cell, consisting of 2-propanol dehydrogenation at the negative electrode and acetone hydrogenation at the positive electrode, is possible to convert low-quality thermal energy lower than 100 °C into electric energy directly. An efficient hydrogen-spillover ability was verified by use of carbon-supported metal catalysts under boiling and refluxing conditions, where the catalyst-to-substrate amount ratio was important. The size effect of palladium fine particles on hydrogen spillover was remarkable. It was found that the composite effect of palladium with ruthenium took an essential role as well.

Key words: Carbon-supported catalyst, 2-Propanol dehydrogenation, Hydrogen spillover, Palladium fine particle, Pd-Ru composite catalyst

1. はじめに

100°C以下で進行する 2-プロパノール液相脱水素反応 (1) はケミカルヒートポンプの吸熱過程であるが、それと加熱なしで進行可能な逆反応のアセトン水素化反応 (2) を組み合わせると、新規の熱再生型燃料電池、ならびに、熱駆動型水素濃淡電池が構成される。後者は負電極触媒上で生成する水素を解離させ、正極でのアセトンの水素還元反応と併せ両極間での水素濃度差を利用するもので、それぞれ電子技術総合研究所田中・安藤らにより提案された¹⁾。熱力学的特性を表 1 に示す。



ところで水素解離能の高い貴金属微粒子と水素受容能のある担体物質 (例えばタングステンブロンズ²⁾、活性炭³⁾) の間の水素移動は、水素分子の解離と担体物質の還元、あるいは活性炭上で進行する脱水素反応を促進し、水素のスピルオーバー現象と呼ばれる。我々は、炭素担持パラジウム触媒の 2-プロパノール脱水素生成水素が触媒上に残留する、炭素担体への水素のスピルオーバー能力に着目した。水素分子としての生成がなければ液相流体の出し入れだけで済むため、電池をコンパクトなものにすることができるからである。

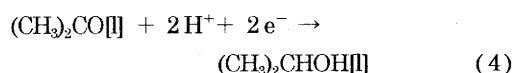
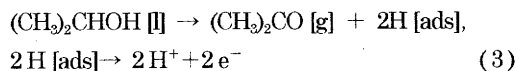


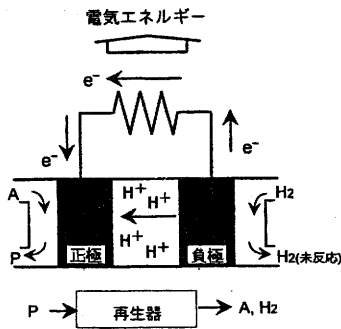
表 1 2-プロパノール/アセトン系の熱力学的特性

物質系	液相		気相		反応系	$\Delta_r H^\circ$ /kJ mol ⁻¹
	ΔH_f°	ΔG_f°	ΔH_f°	ΔG_f°		
2-プロパノール	ΔH_f°	-318.1	-272.8		2-プロパノール(1)/アセトン(g), H ₂ (g)	100.4
	ΔG_f°	-371.9	-365.2		アセトン(1), H ₂ (g)/2-プロパノール(1)	-40.4
アセトン	ΔH_f°	-248.1	-217.3		2-プロパノール(g)/2-プロパノール(1)	-45.4
	ΔG_f°	-307.8	-305.3		アセトン (g)/ アセトン (l)	-30.8

炭素担持パラジウム系触媒の最適調製、脱水素反応方式を検討し、できるだけ多くの水素をスピルオーバーさせる条件を見いだしたので、ここに報告する。

2. 2-プロパノール/アセトン系熱再生型燃料電池と熱駆動電池の原理

2-プロパノール/アセトン/水素系熱再生型燃料電池では、反応 (1) と (2) が別個に進行する。図 1 に示すように、

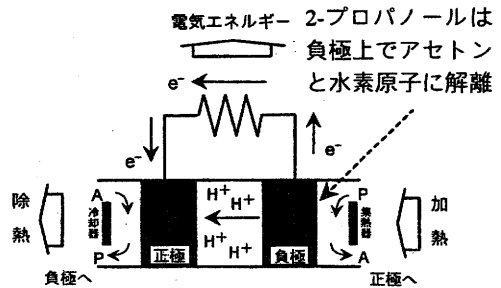


熱反応により A と H₂ を再生
A: アセトン、P: 2-プロパノール

図 1 再生型燃料電池の原理図

アセトン水を水素化して 2-プロパノールを生成する際に発電し、再生器で熱化学的に 2-プロパノールからアセトンと水素を生成するので、熱エネルギーは化学物質を循環させつつ電気エネルギーに変換される¹⁾。熱再生型燃料電池の開放起電力は、負極に供給される水素と正極に供給されるアセトンが反応する際のギブスエネルギー変化で与えられ、低温ほど有利である。水素化・脱水素反応の組合せは種々考えられ、表 2 にそれらの特性値を示す。

熱駆動型水素濃淡電池では図 2 に示すように、加熱された負極金属触媒が 2-プロパノール脱水素反応を進



A: アセトン、P: 2-プロパノール

図 2 熱駆動型水素濃淡電池の原理図

表 2 水素化・脱水素反応の可逆的 redox 過程を利用した熱再生型燃料電池の特性値¹⁾

反応系	開放起電力 / V (25 °C)	再生器反応温度 / °C	電池側反応温度 / °C
メタノール/ホルムアルデヒド	0.29	64.5	25.0
エタノール/アセトアルデヒド	0.21	78.3	25.0
2-プロパノール/アセトン	0.14	82.5	25.0
シクロヘキサン/ベンゼン	0.17	81.0	25.0
メチルシクロヘキサン/トルエン	0.16	100.0	25.0
エチルシクロヘキサン/エチルベンゼン	0.17	131.8	25.0
シクロヘキサノール/シクロヘキサン	0.14	161.5	25.0

行させる。供給 2-プロパノールをアセトンと水素原子に解離させ、負極炭素にスピルオーバーした水素はプロトンと電子にわかれる(式(3))。それらは高分子電解質膜と外部回路を経て正極に達し、アセトンと反応して2-プロパノールを再生する(式(4))。その起電力は両極での水素濃度差から決まり、電流はスピルオーバー水素が飽和した後に溢れ出る水素の流れが決める。正極にアセトン水素化能の高い触媒、負極に 2-プロパノール脱水素活性化ならびに水素スピルオーバー能の高い触媒を用い、高い起電力と電流密度を得ることができる。

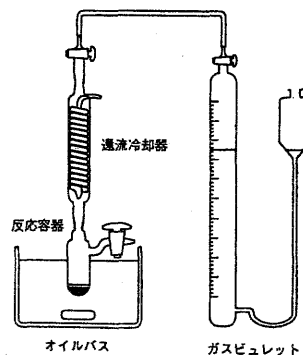


図 3 回分式 2-プロパノール液相脱水素反応装置

3. 炭素担持微粒パラジウム系金属触媒の調製と 2-プロパノール脱水素反応解析

3-1. 担体活性炭の前処理

所定量の高表面積活性炭 (関西熱化学 (株) 製、KOH 賦活、BET 比表面積 $3100 \text{ m}^2/\text{g}$)⁴⁾ を NaOH 水溶液 (pH 12) に加え室温で 24 時間攪拌、吸引濾過・水洗浄後、吸引濾過 (2 h) して乾燥させた。

3-2. 炭素担持パラジウム触媒の含浸法調製

所定量の塩化パラジウム水溶液に NaOH 処理活性炭を加え、24 時間室温で含浸吸着させた後、 NaBH_4 を室温で滴下 ($1 \text{ ml}/\text{min}$) し、2 時間還元攪拌した。吸引濾過・水洗浄、 60°C 、4 時間真空脱気し、炭素担持パラジウム触媒 (5、10 wt%) を得た。

3-3. 炭素担持パラジウム触媒の乾式拡散法調製

同じ活性炭にビスアセチルアセトナトパラジウム(II) $\text{Pd}(\text{acac})_2$ またはトリシジベンジリデンアセトンジパラジウム(0) $\text{Pd}_2(\text{DBA})_3$ を混合し、 N_2 雰囲気下、室温で 24 時間攪拌し、パラジウム錯体を炭素担体表面で熱移動・分散させた。その後 180°C で 1 時間、 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ は H_2 流通下、 $\text{Pd}_2(\text{DBA})_3$ は N_2 流通下攪拌し、 $\text{Pd}(\text{II})$ の還元または配位子の熱解離により、炭素担持パラジウム触媒 (5 wt%) を得た。

3-4. 炭素担持ルテニウム-パラジウム複合触媒の調製

所定量の $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水溶液に NaOH 処理活性炭を加え、3-2 と同様の方法により、含浸法調製ルテニウム触媒を得た。

更に、この触媒に $\text{Pd}_2(\text{DBA})_3$ を加え、窒素流通下 120

$^\circ\text{C}$ 、1 時間攪拌した後、温度を 180°C に上げ、1 時間そのまま攪拌することで配位子を脱離させ (乾式拡散法調製)、炭素担持ルテニウム-パラジウム触媒 (5 wt%) を得た。

3-5. 炭素担持金属触媒を用いた 2-プロパノール液相脱水素反応

50 ml シュレンク管に所定量の炭素担持金属触媒を 100°C 、1 時間真空脱気した後、種々の液量の 2-プロパノールを加え、外部加熱温度 90°C で回分式反応装置 (図 3) を用い、4 時間沸騰還流加熱した。気相生成量の経時変化をガスビュレットで追跡し、反応終了後、溶液をガスクロマトグラフィー (島津製作所製 GC-8APT、PEG20M カラム) で分析・定量した。

3-6. 水素スピルオーバー能の評価方法

金属種バルクが担体へ水素を流出させる能力を水素スピルオーバー能と呼び、式 (5) に示すように、液相アセトン生成分子数から気相生成水素分子数を引いて得た水素原子数を金属種の全原子数で除して求める。

$$r = \frac{2x([\text{Acetone}] - [\text{H}_2])}{[\text{Metal}]} \quad (5)$$

3-7. 粒径測定

金属粒径は TEM (日本電子製、JEM-2010) と XRD (理学機器 RAD-C System) を使用して、粒子 200 個の平均径ならびに回折ピーク半値幅から求めた。

3-8. 粒子組成解析

炭素担持ルテニウム-パラジウム複合金属触媒については電子ビーム 2 nm 径で TEM-EDX 分析を行い、結晶格子縞の見える粒子および粒子の见えない炭素担体領域に対して、金属組成を測定した。結晶格子縞から得られる格子定数も、粒子組成情報を与えた。

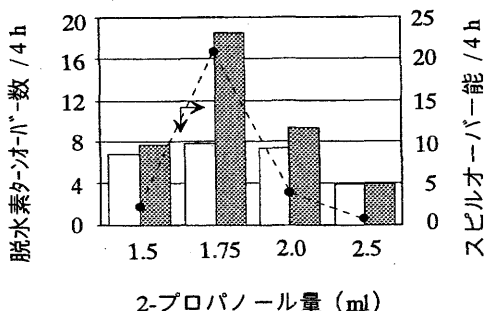
4. 液膜型脱水素触媒反応方式の特質

炭素担持パラジウム触媒 (10 wt%, 0.50 g) に基質 2-プロパノール量比を変え、90 °C加熱、5 °C冷却で沸騰還流条件下、4 時間反応させて得た水素生成量、アセトン生成量及び水素スピルオーバー能を図 4 に示した。炭素担持パラジウム触媒を用いた場合、他の貴金属触媒と異なり、式(1)で表されるようにアセトンと気相水素生成量の比が 1 : 1 にならず、全水素量のうち一部分が気相中へ放出され残りは触媒中へ残留するため、この図のようになる。基質液量 2.5 ml で始めたとき触媒は終始溶液に浸漬したままであったが、2.0 ml を加えると溶液でようやく湿潤し、その状態の方が反応速度は大きかった。溶液を減らし 1.75 ml を加えると、若干表面が乾いた状態になり反応速度は最大となった。さらに減らし 1.5 ml で始めると、触媒表面に供給される液相 2-プ

ロパノール量が減り、反応速度は低下した。触媒量に対して基質液量比が多い場合、触媒層は常に溶液の沸点と同じ温度になり、この状態では 2-プロパノールの供給量は充分に多量である。逆に、極端に基質液量が少ない場合、触媒層温度は外部温度と沸点の中間にまで上がるが、2-プロパノールの供給量は減少する。しかし、触媒量/基質液量比を最適に調節すれば、供給 2-プロパノール量が充分量で、かつ触媒層の温度が外部加熱温度に近づくため、アセトンの脱離は促進される。したがって、この条件を満たすと考えられる基質液量 1.75ml の時に、アセトン生成量が最大になったと思われる。

アセトン生成量の最も大きい触媒量/基質液量比の時、スピルオーバー能も大きい (r=21.4) ことがわかった。パラジウムが水素を吸蔵しても最大 r=2 に止まるので、金属水素化物としての値を大幅に上回る水素が炭素担体上へスピルオーバーされ、残留させられたことになる。

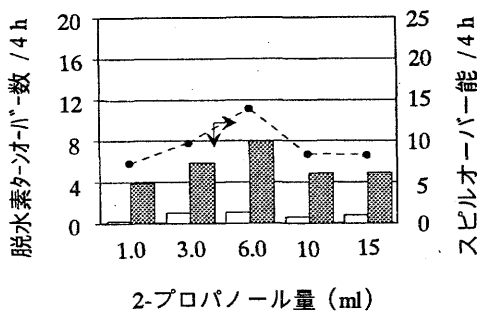
他方、担持率の低い炭素担持パラジウム触媒 (5 wt%、1.0 g) に所定の範囲で基質 2-プロパノール量を加え、水素生成量、アセトン生成量及び水素スピルオーバー能を求めたところ、図 5 に示すような結果を得た。この場合もアセトン生成量が多い程、スピルオーバー能も高くなるという、同じ傾向にあった。



脱酸素ターンオーバー数：気相水素 □

アセトン ■、水素スピルオーバー能：●

含浸法調製 Pd/C (10 wt%) 0.5 g
1.5, 1.75, 2.0, 2.5 ml
2-プロパノール / シュレンク管 (50 ml)
沸騰還流加熱 (90 °C、5 °C冷却、4 時間)



含浸法調製 Pd/C (5 wt%) 1.0 g
1.0, 3.0, 6.0, 10, 15 ml
2-プロパノール / シュレンク管 (50 ml)
沸騰還流加熱 (90 °C、5 °C冷却、4 時間)

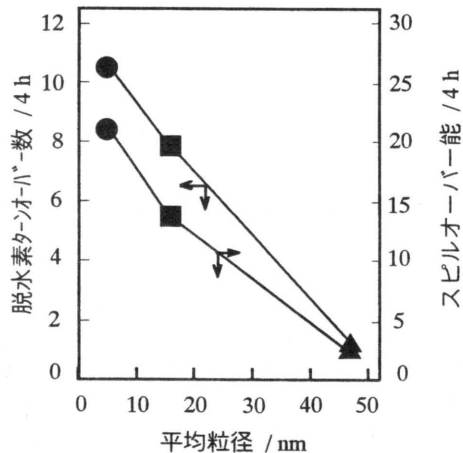
図4 炭素担持パラジウム金属触媒(10wt%)による生成気体水素・アセトン量と触媒量/溶液量比

図5 炭素担持パラジウム金属触媒(5wt%)による生成気体水素・アセトン量と触媒量/溶液量比

5. 乾式拡散調製炭素担持パラジウム触媒の水素スピルオーバー特性

炭素担持パラジウム触媒 0.5 g に 2-プロパノール 3.0 ml を加えて還流加熱し、4 時間後の気相水素生成量とアセトン量を求めたところ、乾式拡散法により前駆体 $\text{Pd}_2(\text{DBA})_3$ から調製した炭素担持パラジウム触媒がアセトン生成速度も水素スピルオーバー能も最大値であった。調製前駆体の異なるパラジウム触媒を比較したところ、金属粒径が小さいほど有利であることがわかった(図 6)。 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 前駆体の場合は還元反応の際の発熱で凝集するため金属粒子の成長が著しく、平均粒径は 47 nm (TEM)となり、粒径分布も広がりを持った(図 7)。それに対し、吸熱的な配位子脱離のみで金属原子を生じる零価錯体 $\text{Pd}_2(\text{DBA})_3$ からの乾式拡散法調製においては、粒子成長が抑えられ平均粒径は 4.8 nm (TEM) と求められた(図 8)。比較的粒径がそろったパラジウムナノ粒子が調製され、しかも炭素内部で一様に分散していることがわかる。脱水素活性と水素スピルオーバー能は塩化パラジウムからの含浸法調製に比し 2 倍近くに達しており、小粒径の金属パラジウムを与えるこの乾式拡散

法は、簡便かつ粒径制御が容易なパラジウム触媒調製法であるといえる。



- : $\text{Pd}_2(\text{DBA})_3$ 錯体 (乾式拡散法、 N_2 下 180°C)
- : 塩化パラジウム (含浸法、 NaBH_4 還元)
- ▲ : $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 錯体 (乾式拡散法、 H_2 下 180°C)

Pd/C (5wt%) 0.50 g、2-プロパノール 3.0 ml 沸騰還流(90°C 加熱、 5°C 冷却)、4 時間反応
図 6 炭素担持パラジウム金属粒径と脱水素活性・スピルオーバー能との関係

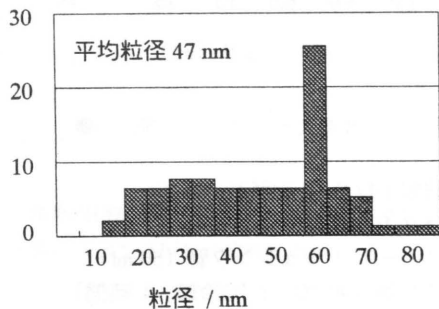
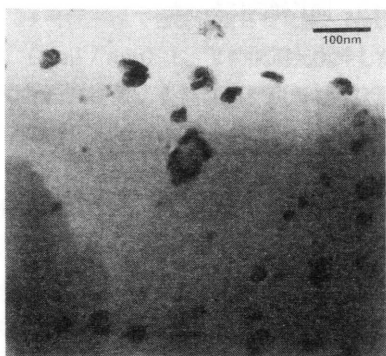


図 7 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ から乾式調整した炭素担持パラジウム触媒粒子の粒径分布

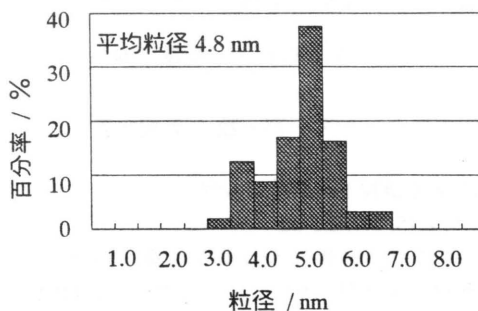
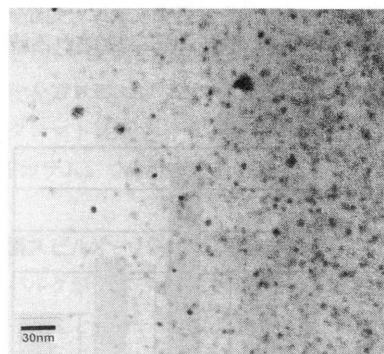


図 8 $\text{Pd}_2(\text{acac})_3$ から乾式調整した炭素担持パラジウム触媒粒子の粒径分布

6. 炭素担持金属触媒の複合効果

活性炭担体に金属ルテニウムを担持させ、その後金属パラジウムを担持する方法で調製した炭素担持ルテニウム・パラジウム複合触媒は、触媒量/基質液量が同じ条件の場合、図 9 に示すように炭素担持パラジウム触媒よりも高い触媒活性とスピルオーバー能を与えた。ルテニウムは2-プロパノールメチン基のC-H開裂能が高く⁵⁾、パラジウムは解離水素を取り込みスピルオーバーさせる能力が高いので、両金属種による上述の複合効果はよく理解することができる。

TEM 写真によると凝集した粒子が多数あって、それを拡大観察すると 5 nm 程度の1次粒子の集合体であることがわかる(図 10)。Pd (111) 面と見られる格子縞も観察され、その格子面間隔は Pd 結晶の値 (= 2.3 Å) にほぼ一致した。触媒前駆体であるパラジウム零価錯体の熱分解反応により配位子が脱離した後、結晶成長し、格子縞の見えるほどの結晶性粒子を作り出すことが明らかとなった。金属結晶格子の見える金属粒子部および担体炭素部について TEM-EDX 分析を行った結果、表 3 に示すような金属種の分布が確認された。複合金属触媒においては粒子組成は均一でなく、担体内に高分散

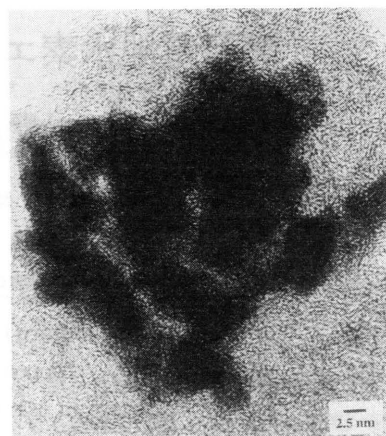


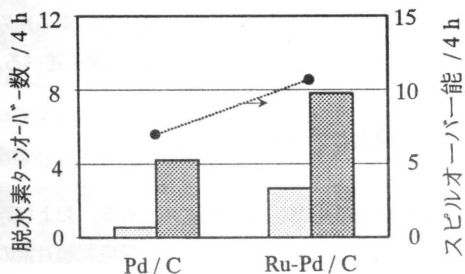
図 10 炭素担持パラジウム・ルテニウム複合金属触媒の TEM 写真

かつ一様な Ru 微粒子とところどころ存在する Pd 2 次粒子とが前述の複合効果を与えていることになる。

7. 結言

沸騰還流条件下、炭素担持パラジウム触媒の 2-プロパノール脱水素活性と水素スピルオーバー能は、2-プロパノール基質で湿潤させた、いわゆる液膜状態にしたときに大きく、さらにパラジウム金属粒径が小さいほど優れ、ルテニウムが加わると一層良くなった。

熱駆動型水素濃淡電池の開放起電力および電流密度の向上には、負極触媒の側で 2-プロパノール脱水素活性、水素スピルオーバー能の向上が必要で、Pd 金属の微細化、高分散化、ルテニウムとの複合化はそれぞれ有効であることが明らかとなった。



ターオーバー数：気相水素 □ アセトン ■
 スピルオーバー能 / metal: ...●...
 Pd/C (5 metal-wt %) 0.50 g
 Ru-Pd/C (Ru : Pd = 1 : 1, 5 metal-wt %) 0.50 g
 2-プロパノール (3.0 ml) / 50 ml ナスプラスチック
 沸騰還流加熱 (90 °C、5 °C 冷却、4 時間)

図 9 パラジウム系炭素担持触媒の生成気相水素・アセトン量と触媒量/溶液量比

表 3 炭素担持複合金属触媒の金属種分布

	パラジウム / atom%	ルテニウム / atom%
金属粒子部	76.0	24.0
担体炭素部	43.2	56.8

引用文献

- 1) 安藤 祐司、田中 忠良、土井 卓也、高島 工、新・省エネルギー研究会資料、電気学会、資料番号 ESC-96-2 (1996); idem, 太陽/風力エネルギー講演論文集, 229 (1995).
- 2) A. J. Robell, E. V. Ballou, M. Boudart, *J. Phys. Chem.*, 68, 2748 (1964); M. Boudart, A. W. Aldag, M. A. Vannicem, *J. Catal.* 18, 64 (1970).
- 3) K. Fujimoto, *J. Jap. Petrol. Inst.*, 27, 463 (1984).
- 4) T. Otowa, M. Yamada, R. Tanibata, M. Kawakami, "Gas Separation Technology", ed. By E. F. Vansant, R. Denofls, Elsevier, Amsterdam (1990), pp. 263-170.
- 5) M. Yamashita, T. Kawamura, M. Suzuki, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64, 272 (1991).