

熱再生型燃料電池のための 炭素担持金属触媒の調製法と特性

三浦 真秀、木村 純弘、斉藤 泰和

東京理科大学工学部

〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3

Preparation and Characteristics of Carbon-supported Metal Catalyst for Thermo-regenerative Fuel Cell

Masahide MIURA, Yoshihiro KIMURA and Yasukazu SAITO

Faculty of Engineering, Science University of Tokyo

1-3 Kagurazaka, Shinjuku, Tokyo 162-8601

The negative electrode catalyst in a newly-proposed thermo-regenerative fuel cell, consisting of 2-propanol dehydrogenation (H-atom generation) and acetone hydrogenation (H-atom consumption), is required to be active for 2-propanol dehydrogenation and hydrogen spillover to carbon support, which is essential to convert low-quality heat (lower than 100°C) into electric energy directly. TEM-images and XRD-spectra analyses revealed that the palladium metal particles supported on porous activated carbon exhibited a bimodal size distribution. The carbon-supported Pd-Ru composite catalyst prepared by a coimpregnation method gave extinct bimetallic effects in these catalytic abilities, as compared with its component palladium or ruthenium particles in addition to its better electrochemical performance than the Pt-Ru composite catalyst.

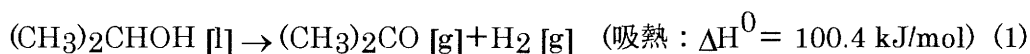
Key words: Thermo-regenerative Fuel Cell, Negative Electrode, Carbon-supported Catalyst

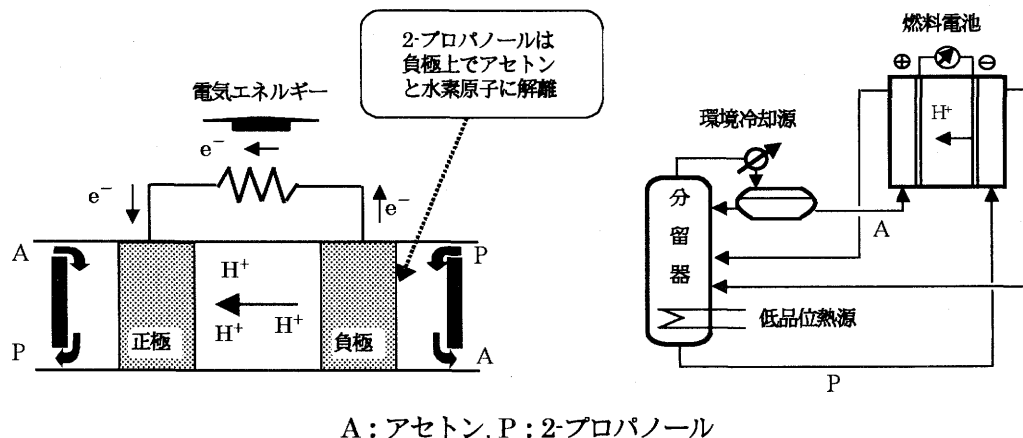
1. はじめに

工場排熱、太陽熱など 100 °C以下の低品位熱の供給で進行する2-プロパノール液相脱水素反応 (1) と、その反応成分であるアセトンと水素からの気相水素化反応 (2) を組合せて、200°Cへ昇温するケミカルヒートポンプが構成される[1]。

このように熱を化学エネルギーに変換貯蔵し、そのエンタルピー変化 ΔH でなく、ギブスエネルギー変化 ΔG として回収するなら、燃料を熱によって再生する熱再生型燃料電池[2]が構成される。水素とアセトンを両極に与える燃料電池の開路電位はアセトン水素化反応に伴うギブスエネルギー変化で決まり、限界電流(回路電位がゼロと

なる電流は膜のプロトン透過能と電極でのアセトン還元反応速度で規定される。反応熱と蒸発熱を与えて2-プロパノールを液相脱水素し、気相混合物の分留冷却でアセトン/水素分離を行ったうえ、負極に水素、正極にアセトンを供給すれば、電極触媒反応を通して低品位熱を直接電気エネルギーに変換するシステムが構築される。水素/アセトン燃料電池は、酸素分子の4電子還元過程を含む水素酸素燃料電池とは対照的に、活性化分極を示さないことが確かめられている[2]。しかもこの燃料電池は酸素を関与させず、正負極・膜のいずれも還元的雰囲気下で動作しているので、電極材料や高分子プロトン透過膜をより広範囲に選択できるという点も、別種の優れた特質と





A : アセトン, P : 2-プロパノール

Fig. 1 2-プロパノール/アセトン系熱再生型燃料電池の原理図と熱駆動発電システムのフローシート

して指摘できる。

負極側作動物質を水素分子でなく2-プロパノールとし、そのメチン基からの解離水素をスピルオーバーさせて得られる高い水素の電気化学ポテンシャルを利用する、という方式も考えられる[3]。両極とも基質が液相の熱再生型燃料電池であって、起電力は両極間の水素定常濃度差で決まる、一種の熱駆動型水素濃淡電池である。電極触媒上の水素濃度定常値は、速度支配によって決まる。電極触媒が本燃料電池成立の鍵を握る所以である。

2-プロパノール/アセトン系熱再生型燃料電池には、高い2-プロパノール脱水素活性と水素スピルオーバー能を併せ持つ、負極に相応しい金属触媒を用いなければならない。本研究では、2-プロパノール脱水素反応でC-H開裂能が高いルテニウム[4]と水素を容易にスピルオーバーするパラジウム[5]に着目し、カーボン担持金属触媒の調製法を中心に、バイメタリック微粒子触媒について検討した。

2 実験方法

2-1 炭素担持パラジウム、ルテニウム触媒の調製

電極触媒に用いる担体炭素には、あらかじめ次の塩基含浸処理を施した。すなわち、KOH 賦活活性炭 (BET 比表面積 3100 m²/g, 細孔比容積 1.78 ml/g, 平均細孔径 2.0 nm, 平均顆粒径 7 μm, 関西熱化学(株)製)[6]を 160°C で 0.5 h 真空脱気し、NaOH 水溶液 (pH 10, 12, 14) を加え、24 h 攪拌後、吸引濾過・水洗浄、真空乾燥を行う、という操作である。その後、担体活性炭を金属塩 (Na₂PdCl₄) 水溶液

中で 24 h 含浸・NaBH₄還元して、炭素担持 Pd 触媒 (5, 10 wt%) を得た。次に炭素担持 Pd-Ru 複合触媒は、Na₂PdCl₄、RuCl₃ 混合水溶液からの吸着・NaBH₄還元による共含浸法と、含浸法調製炭素担持 Pd 触媒への H₄Ru₄(CO)₁₂錯体添加・気相中で加熱攪拌するという、粉体のまま固体化学的反応を行わせる乾式拡散法[7]について検討した。なお結晶性粉末の H₄Ru₄(CO)₁₂ は、Ru₃(CO)₁₂ オクタン溶液に 90°C で水素流通し、沈殿させて得た。

2-2 全含浸吸着パラジウム量の ICP 測定

活性炭塩基前処理における水溶液 pH の違いが金属塩 Na₂PdCl₄・3H₂O の含浸吸着特性に及ぼす影響を調べるため、塩基前処理活性炭を金属塩水溶液に含浸させた 0.25, 0.5, 1, 2, 4, 8, 24 h 後に濾別を行い、濾液中の吸着しなかった Pd(II)種濃度を ICP(理学機器(株)、JY70C)を用いて定量した。

2-3 粉末 X 線回折による Pd 粒子解析

X 線回折装置(理学機器 RINT 2000, Cu 管球, CuKα 1(1.5405 Å)励起, 50 kV, 300 mA)を用い、Scherrer 式から触媒金属微粒子径を求めた。なお、回折ピークの重なり重なりに対しては、プロファイル解析(Jade, Materials Data Inc.)を行い、位置と幅の異なる 2 つのピークを分離・定量した。

2-4 電子顕微鏡による Pd 粒子の観察

調製した活性炭担持パラジウム触媒(10 wt%)について、金属微粒子の粒子の大きさならびに分散状態を、電子顕

微鏡(日本電子、JEM-2010 加速電圧 200KV)により観察した。活性炭外表面(×125,000)および内表面(×230,000)に焦点深度を合わせた TEM 暗視野像から、Pd 金属粒子それぞれ 100 個をサンプリングし、粒径分布を求めた。

2-5 2-プロパノール脱水素触媒特性の測定

2-プロパノール液相脱水素反応は、外部加熱温度90°C、還流冷却温度5°Cの沸騰還流条件を設定し、大気圧下で行った。50ml二口ナス型フラスコに炭素担持パラジウム触媒(5wt%、(0.500+Ru複合担持量)g)を量りとり、2-プロパノール基質1.25 ml(液膜条件)を加えた。生成水素種が炭素担体に取り込まれていく水素スピルオーバー能は、反応後の液相成分のGC定量によるアセトン生成量と気相水素生成量とから算出した(〔アセトン〕-〔水素〕×2〔金属粒子モル量〕)。

3. 結果および考察

3-1 活性炭担体塩基前処理濃度とPd/C触媒粒径及び触媒能

Pd/C触媒 (5 wt%) のXRD粒径はPt/C触媒の場合と同様[8]、塩基前処理pHが高い程小さく抑えられ(Table 1)、2-プロパノール脱水素活性と水素スピルオーバー能はともに向上した(Fig. 2)。活性炭への含浸金属塩に関する吸着量経時変化のICP分析から、前処理pHが高い程、パラジウム塩化物は吸着速度が速く、吸着量も多いことがわかった(Fig. 3)。pH制御の手法が白金ほど有効に働かないのは、パラジウム(II)配位Cl⁻と液相OH⁻との陰イオン交換が白金(II)よりも容易なため、と思われる。その一方、活性炭顆粒内の細孔内に吸着する金属塩は、還元段階において一挙にかつ一様に多数の結晶核を形成し、そのあとも温和な温度条件にある。そのために粒子成長は抑制されると考えられる。

3-2 TEM像観察塩基前処理活性炭担持Pd金属微粒子の粒径分布

NaOH水溶液(pH=14)でマイクロ細孔内のみpHを高める「塩基前処理」を行い、そこへ金属塩を含浸担持させ調製した10wt% - Pd/C触媒は、焦点深度を変えたTEM像から、炭素顆粒内部に約5 nm、外部に約11 nm程度の金属粒子を生成し(Fig. 4)、粒径分布はバイモーダルであることがわかった(Fig. 5)。

Table 1 担体塩基前処理と炭素担持 Pd 触媒 (5 wt%、含浸法)の XRD 粒径

活性炭塩基前処理 pH	金属粒径[nm] (Scherrer 法)
前処理ナシ	17.4
10	17.0
12	15.2
14	12.1

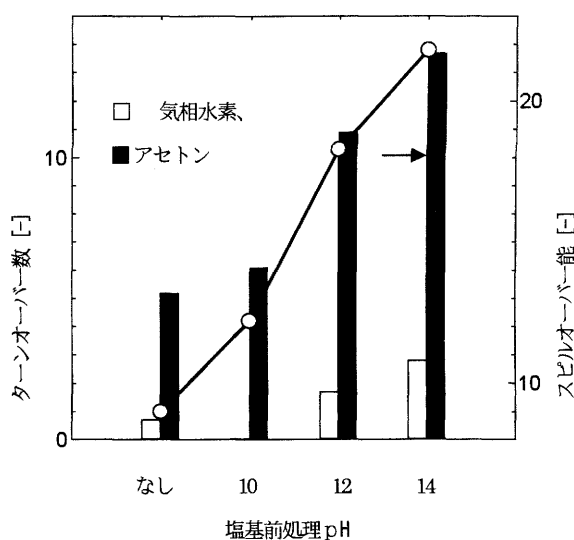


Fig. 2 Pd/C 触媒の反応活性と塩基前処理の影響

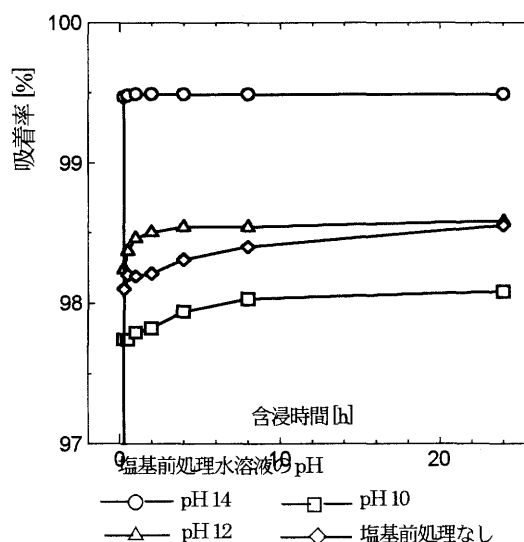
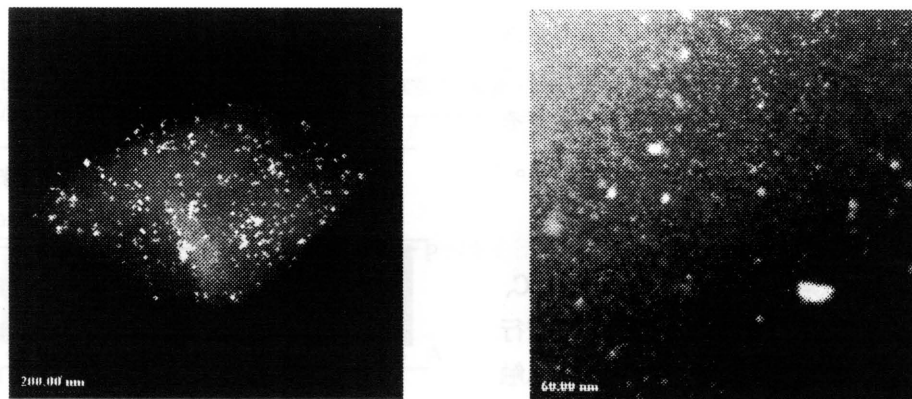


Fig. 3 塩基前処理活性炭への Pd(II)種の吸着



活性炭外部にピント(125,000倍)

活性炭内部にピント(230,000倍)

Fig. 4 Pd/C (10 wt%)触媒 TEM 像と焦点深度

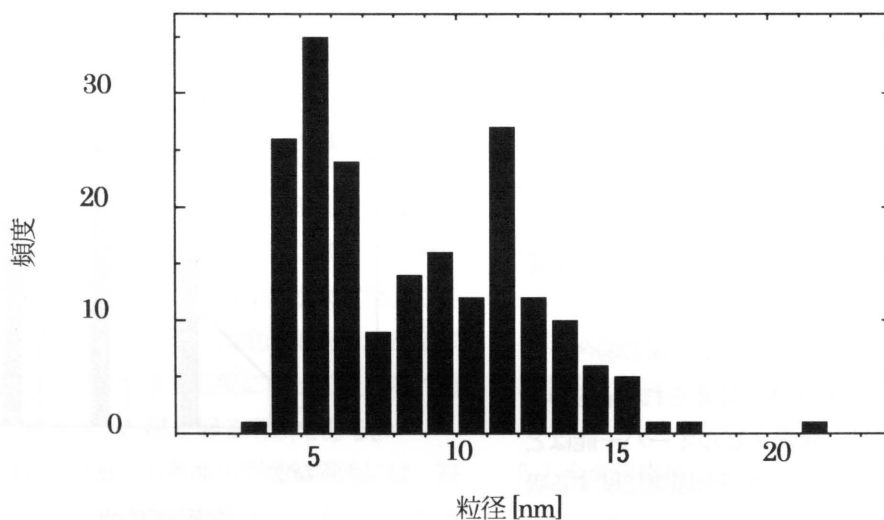


Fig. 5 Pd/C (10 wt%)触媒の金属粒径分布

3-3 塩基前処理活性炭担持Pd金属微粒子に対する粉末X線解析

3-3-1 XRDスペクトルのピーク分離

バイモーダル粒径分布を持つ 10wt%Pd/C の XRD 法による同定結果を Fig. 6 に示す。Pd 回折ピークはそれぞれの比較的シャープなピークの裾野の低角側に、幅広いピークの重なりが確認された。これら幅の異なるピークは結晶子径における大きさの二極化によるものと考え、デコンボリューション・プログラムで処理したところ、その二つはうまく分離することができた(Fig. 7)。

3-3-2 XRD 結晶子径の算出

パラジウム(111)(200)(220)(311)(222)面回折ピークの幅の広いものと狭いものそれぞれについて Willson-Hall 法を用いて結晶子径の算出を行った(Fig. 8 および 9)。

解析の結果、幅の広い回折ピークから 45 nm および幅の狭い回折ピークから 10.2 nm の結晶子径が得られた。TEM 像解析から求められた約 5 nm と約 11 nm の二つの分布極大に、極めてよく対応している。

ところで、X 線回折ピークの線幅 β と粒子径 ϵ 、格子歪 η の間には、励起波長 λ 、回折角 θ のとき次の関係式が成立する[9]。

$$\beta \cos \theta / \lambda = 1 / \epsilon + 2 \eta \cdot \sin \theta / \lambda$$

パラジウム(111)(200)(220)(311)(222)面の回折ピークには、幅の広く、弱い低角度側ピークと幅の狭く強い高角度側ピークがそれぞれ対になって存在している。低角度側と高角度側のそれぞれについて、線幅の回折角依存性を表す Hall 式の直線プロット(Fig. 8 および 9)から、粒子径と格子歪の値を求めた。標準偏差は大粒径側(2.9×10^{-4})よりも強度の小さい小粒径側(3.1×10^{-3})の方が大きくて、若干

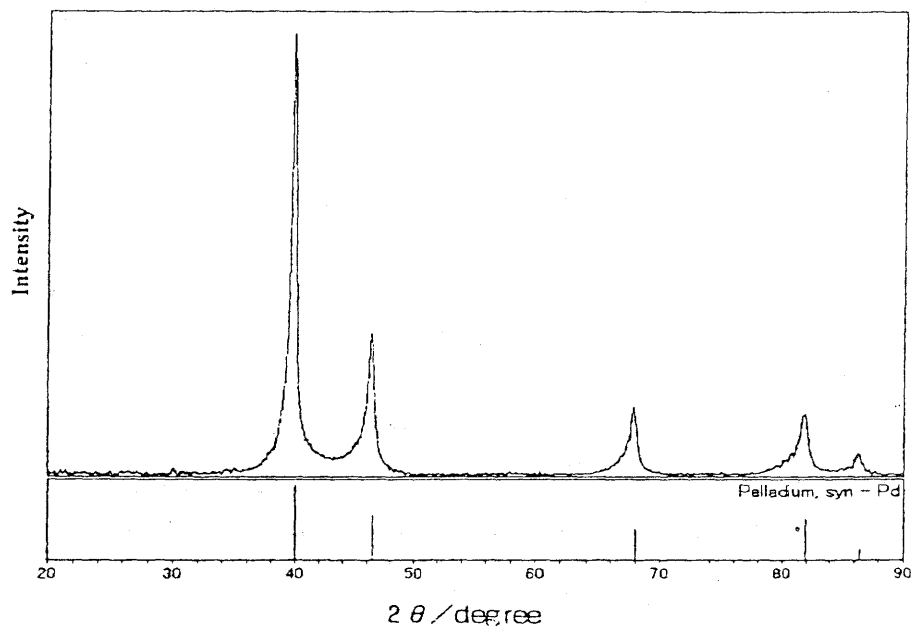


Fig. 6 バイモーダル粒径分布をもつPd/C試料の
粉末X線回折による同定結果

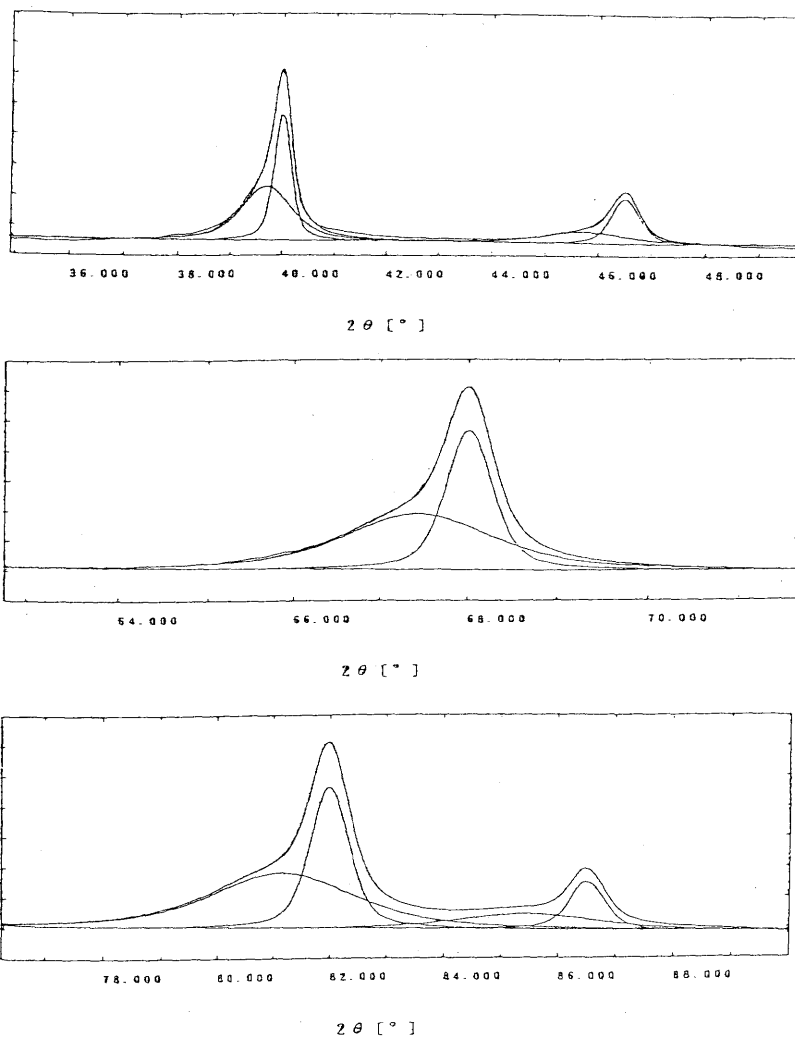


Fig. 7 バイモーダル粒径分布をもつPd/C試料の
粉末X線回折ピークの変換

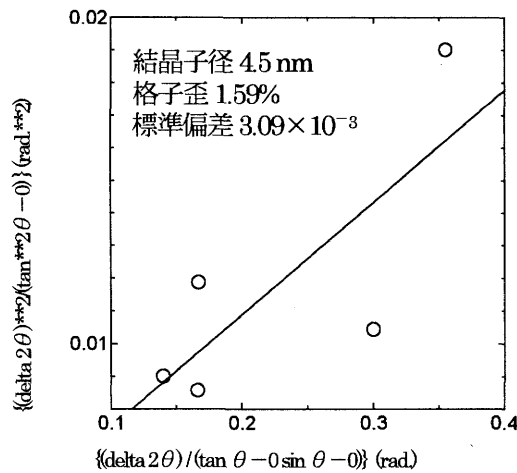


Fig. 8 小粒径側 Pd 回折ピークの Willson-Hall プロット

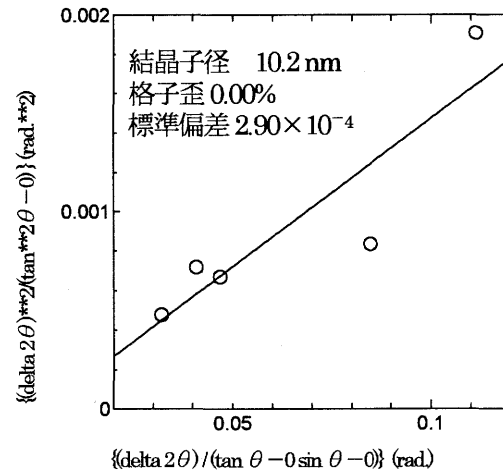


Fig. 9 大粒径側 Pd 回折ピークの Willson-Hall プロット

ばらつきはであるものの、回折ピークの非対称性は結晶子径分布の二極化と対応することが裏付けられた。なお、格子歪みは小粒径で 1.59%、大粒径で 0.00%と求められ、後述するように、大粒子粒径はパラジウムバルク金属・面心立方晶の格子定数に近いので、格子歪の違いはよく理解された。

2-プロパノールから水素とアセトンへの転化過程も水素スピルオーバーも、触媒粒径が小さく[3]、格子歪みが大きい程速い、と考えられる。したがって、バイモーダル粒径分布をもつ炭素担持パラジウム触媒の 2-プロパノール脱水素活性に対しては、小粒径粒子の方が大きく寄与すると推測される。幅の広いピークが鋭いピークよりも低角度側にシフトする結果は、パラジウム原子間の結合性格の違いを反映するものであり、水素スピルオーバー能との関連から興味深い。

3-3-3 格子定数の精密測定

格子面(Pd(111)(200)(220)(311)(222))についてピーク分離を行い、小粒径側、大粒径側のそれぞれで一定の格子定数値を得た。位置と幅が異なる回折ピーク 2 組は、スペクトルを非対称的なかたちに行っている。パラジウム結晶粒子は、粒径と格子定数の異なる 2 組の粒子群に二極化し、成長していることになる。結晶成長機構に違いのあることが示唆される。含浸炭素担持金属触媒の調製に当たっては、あらかじめ活性炭担体に塩基処理を施してある。担体ミクロ細孔内の水酸化物イオンは選択的に Pd(II)塩化物配位子と置換し、それによって金属塩化物前駆体の吸着速度が促進制御されると考えられる。すなわ

Table 2 炭素担持パラジウム触媒 X 線回折ピーク分離から求まる 2 種の格子定数

Fcc 晶 Pd 格子面指数(h k l)	格子定数[p m]	
	小粒径側	大粒径側
(111)	392.4	389.5
(200)	395.8	389.8
(220)	392.3	389.1
(311)	392.6	389.3
(222)	393.1	389.3
最小自乗法平均値	392.8	389.0

ち、細孔内に強く吸着し、そこで NaBH₄還元を受けると、金属粒径抑制効果は大きい(顆粒内部に生成)のに対して、液相内で水酸化物イオンとの交換のうえ顆粒表面に捕捉されるパラジウム種は、細孔内と違って移動が容易なため、還元後の結晶成長が著しい(顆粒表面に生成)。このようにして大小二極化したパラジウム粒子が調製されたものと推論される。

なお、パラジウムバルク金属・面心立方晶の格子定数は 388.5pm であり、大粒子粒径はそれに近い。また、格子定数より明らかにされた、小粒径側の格子面間隔の方が大粒子や金属バルクに較べて広いという結果は、バルク金属とナノサイズ金属の結合力の差を反映するとされる[10]。それと同時に、パラジウム金属格子の間に水素原子が入り込み、自由に動きまわり、表面とは反対側の界面から炭素担体上に移動するスピルオーバー現象は、表面積の大きい小粒子の方が有利となる。

表面に大粒子、内部に小粒子が多いバイモーダルナノ

サイズ金属は、電子伝導特性と化学反応特性を両立させねばならない電極触媒調製の立場から見ると、極めて重要な知見といえることができる。

3-2 パラジウム-ルテニウム複合触媒の機能

脱水素活性が低くスピルオーバー能の高いPd単独触媒と、2-プロパノールメチン基C-H結合開裂能が高く、スピルオーバー能を持たないRu単独触媒の特徴を生かした共含浸法調製Pd-Ru/C触媒は、2-プロパノール脱水素活性および水素スピルオーバー能のそれぞれに顕著な複合効果を示し、Pd/Ru比10のとき最大値を与えることがわかった (Fig. 10)。

複合効果の現れやすさは、脱水素活性・スピルオーバー能ともに、ルテニウム錯体前駆体からの乾式法より、塩化物の混成水溶液を用いた共含浸法の方が大きかった (Table 3)。塩基前処理・共含浸法は粒子の成長を抑制するだけでなく (XRD測定)、共含浸の過程でPd、Ru両金属塩の活性炭への吸着速度を揃える傾向 (ICP分析) にあることから、マイクロ細孔内で粒子レベルの複合組成が揃いやすくなる要因になると考えられる。

他方、乾式複合法では、担体上の錯体前駆体が十分に活性炭マイクロ細孔内まで熱拡散する前の段階で分解した可能性がある。

乾式法は水素雰囲気下で調製する方がよく解離水素による分解促進のないアルゴン雰囲気下では、炭素担持単

独触媒の物理混合処理に較べても活性は低かった。

なお、同じ2-プロパノール/アセトン系熱再生型燃料電池の電流電圧特性で、負極触媒にPt-Ru/Cを用いた場合と比較したところ、開路起電力はPd-Ru負極触媒を用いた方が、スピルオーバー能を持たないPt-Ru触媒電極における値を大きく凌駕することが見出された[11]。ここに求められた結果は、熱再生型電極触媒の開発指針を策定する上で極めて重要である。Pd-Ru負極触媒の担体炭素上で、スピルオーバー水素によって水素活動度が定常的に高められるため、Pt-Ru触媒とは異なる電気化学特性が得られたもの、と考えられるからである。

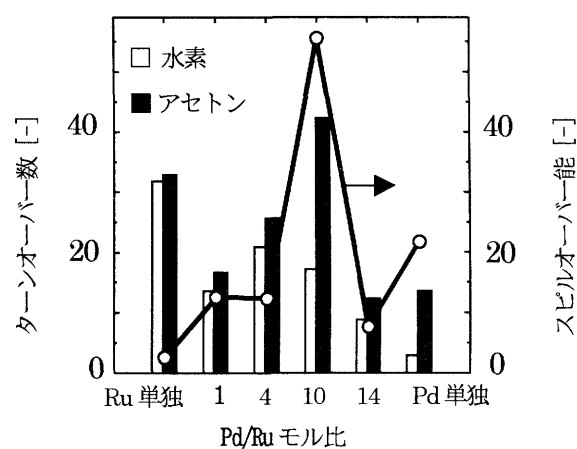


Fig. 10 共含浸法調製 Pd-Ru/C 複合触媒の 2-プロパノール脱水素能とスピルオーバー能

Table 3 Pd-Ru/C 触媒 (モル比 Pd/Ru=10) の複合化調製法と脱水素活性・水素スピルオーバー能の関係

調製方法	気相水素 T.O.N. (2 h 転化率 [%])	スピルオーバー能 (2 h 転化率 [%]*1)	アセトン T.O.N. (2 h 転化率 [%])
物理混合	16.3(25.7)	4.0(2.9)	18.1(28.6)
乾式法 (Ar 雰囲気下)	10.4(16.4)	4.0(2.9)	12.2(19.3)
乾式法 (H ₂ 雰囲気下)	21.5(33.9)	9.8(7.0)	25.9(40.9)
共含浸法	17.2(27.2)	55.5(39.8)	42.5(67.0)
Pd/C (5 wt%)	2.8(4.0)	21.8(15.6)	13.7(19.6)
Ru/C (5 wt%)	30.2(45.5)	2.5(1.8)	33.0(47.3)

*1 スピルオーバー水素の転化率 (アセトン転化率と気相水素転化率との差)

4. おわりに

2-プロパノール/アセトン系熱再生型燃料電池の負極には、高い2-プロパノール脱水素活性と水素スピルオーバー能を併せ持ち、電気伝導性とプロトン移動性も兼ね備えたカーボン担持金属触媒を用意する必要がある。本研究では、2-プロパノールメチン基のC-H開裂能が高いルテニウムと、水素を容易にスピルオーバーするパラジウムに着目し、高表面積・多孔性炭素担体を用いた共含浸法、ならびに、あらかじめ含浸法で調製した炭素担持パラジウム触媒に対し、水素雰囲気下で錯体前駆体を加える乾式拡散法を採用してPd-Ru複合微粒金属を調製し、それぞれの触媒能を比較検討した。

炭素担体の塩基前処理pHが高い程、Pd/C触媒のXRD粒径は小さく抑えられ、高い2-プロパノール脱水素活性・水素スピルオーバー能を与える。炭素担持Pd-Ru複合金属触媒の共含浸法調製においてその知見を生かし、2-プロパノール脱水素活性も水素スピルオーバー能もさらに向上させることができた。その際、Pd/Ru比10のときに最大の複合効果を与えることがわかった。

なお、塩基前処理を施した活性炭と Na_2PdCl_4 から含浸法で調製した炭素担持パラジウム微粒子は、平均粒径の異なるバイモーダルな粒径分布をとることが見出された。しかもTEM焦点深度解析と併せ、活性炭外表面に金属バルクと同じ格子定数で歪のない大粒子が成長し、他方、顆粒内部には金属原子間距離が短く歪が大きく、粒径のよく揃った小粒子を生じさせていることが明らかとなった。

電極反応特性と電子伝導特性の両面から金属触媒の最適設計指針が求められているとき、ここに述べたような手法で調製されるバイモーダル型複合金属微粒子の果たす役割は、極めて大きなものがあるかと期待される。

本研究を行うにあたり、試料の測定とご助言を賜りました、日本電子(株)電子光学機器技術本部 本田敏和氏(TEM)、理学電気(株)大阪分析センター久保高活氏(XRD)に感謝いたします。

参考文献

1. 野田 道雄、篠田 純雄、斉藤 泰和、日本化学会誌、1017(1984); Y. Saito, H. Kameyama, K. Yoshida, *Int. J. Energy Res.*, 11, 549(1987); Y. Saito, M. Yamashita, E. Ito, N. Meng, *Int. J. Hydrogen Energy*, 19, 223(1994); N. Meng, Y. Ando, S. Shinoda, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 72, 669(1999).
2. 安藤 祐司、田中 忠良、土井 卓也、高島 工、太陽/風力エネルギー論文集、229(1995); 安藤 祐司、田中 忠良、鴨志田 隼司、idem, 283(2000).
3. 小川 忠之、木村 純弘、斉藤 泰和、水素エネルギーシステム、23, 10(1998).
4. M. Yamashita, T. Kawamura, M. Suzuki, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64, 272(1991).
5. K. Fujimoto, *J. Jap. Petrol. Inst.*, 27, 463(1984).
6. T. Otowa, M. Yamada, R. Tanibata, M. Kawakami, "Gas Separation Technology", ed. by E. F. Vansant, R. Denolf, Elsevier, Amsterdam(1990), pp.263-170.
7. M. Nakabayashi, M. Yamashita, Y. Saito, *Chem.*, 229(1987).
8. 浅野 真太郎・斉藤 泰和、触媒、41、465(1999).
9. W. H. Hall, *Proc. Phys. Soc.*, A62, 741(1949).
10. 斉藤 進六 監修、超微粒粒子ハンドブック、富士テクノシステム、126(1990).
11. 三浦 真秀、高田 隼人、安藤 祐司、田中 忠良、斉藤 泰和、未発表。