

# 水素で熱を電気にする

斉藤泰和

東京理科大学 工学部 〒162 - 8201 東京都新宿区神楽坂 1 - 3

2-プロパノール/アセトン系熱駆動型水素濃度電池は 100°C以下の低品位排熱を利用して電極間の熱力学的な水素活動度比を元手に電気エネルギーを得る新規の熱電変換システムである。負極触媒の水素スピルオーバー能を持たせると、水酸基とメチン基から解離した水素はそのままプロトンと電子に変わるのでそれだけ、水素分子からより有利である。負極での高い2-プロパノール脱水素能と水素スピルオーバー能をもつパラジウム系電極触媒は、スピルオーバー能を持たない白金系電極より優れた電流電圧特性を与えた。開路起電力が反応の標準ギブスエネルギー変化 $\Delta G^0$ に依らず、電極触媒で決まることの見られてある。

## 1. 緒言

100°C以下の熱でもそれを直接電気エネルギーに変える2-プロパノール/アセトン系熱駆動型水素濃度電池 (Fig. 1)は、負極にPd系複合触媒を用いると、2-プロパノール脱水素反応により生じる解離水素が気相水素を経由せずに、電極上で直ちにプロトンおよび電子へと変えることができる。

吸熱的2-プロパノール脱水素反応において炭素担持Pd-Fe, Pd-Ru複合金属触媒は、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発現した。その複合触媒の特性を生かして2-プロパノール/アセトン系熱駆動型水素濃度電池を作製し、異種複合金属負極触媒ならびに金属担持量による電流電圧特性の比較検討を試みた。

## 2. 実験

### 2.1. 炭素担持Pd系複合金属触媒の調製

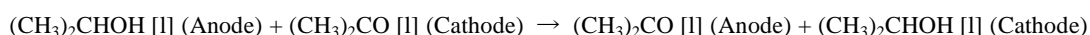
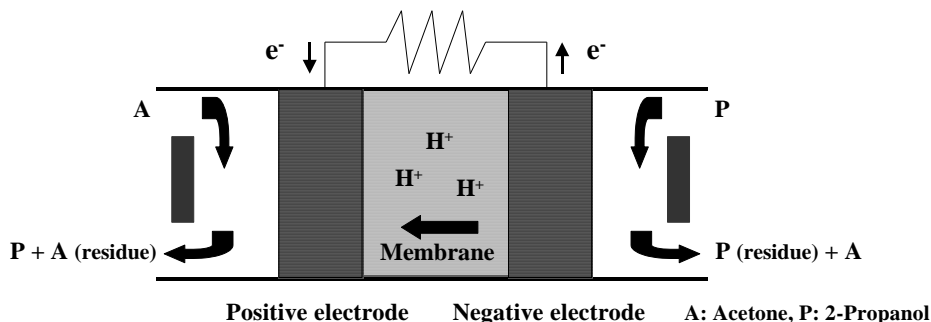
炭素担持Pd系複合金属触媒は、塩基前処理(pH 14)を施した高表面積活性炭(関西熱化学製、BET比表面積3110cm<sup>2</sup>・g<sup>-1</sup>)<sup>4)</sup>を、モル比の異なるNa<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>とRuCl<sub>3</sub>混合水溶液、またはNa<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>とFeCl<sub>2</sub>混合水溶液を24時間含浸吸着、NaBH<sub>4</sub>水溶液還元という共浸法で調製した。

### 2.2. 回分式2-プロパノール液相脱水素反応

液相2-プロパノール脱水素反応による触媒活性の評価は、外部加熱温度90°C、還流冷却温度5°Cの沸騰還流条件を課し、大気圧下で行った50 ml二コナス型フラスコに触媒量0.5 gを量りとり、2-プロパノール基質1.25 mlを加えた(過熱液状態)。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ガスクロ定量分析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} / [Pd金属モル量]。

### 2.3. 2-プロパノール/アセトン系熱駆動型水素濃度電池の電流電圧特性

炭素顆粒で得られた知見を生かすべく、電気伝導性も必要なことからカーボンを電極担体に用い、所定量のNa<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>とRuCl<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>とFeCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>とRuCl<sub>3</sub>混合水溶液を共浸吸着の後、水素流通下300°C、10時間の還元処理、蒸留水洗浄・真空乾燥を経て、カーボンを担持Pd-Ru, Pd-Fe, Pt-Ru複合触媒をそれぞれ調製した。電流電圧特性の測定は電解質としてNafion®117(Du Pont社製)、集電板としてステンレス鋼繊維ナスロン(日本精線株式会社)を用いて行った。装置全体をヒーターで加熱し触媒層温度(電極面積: 2×2 cm<sup>2</sup>)を熱電対で測定しつつ、正極は共通して30 wt%のPt-Ru複合金属触

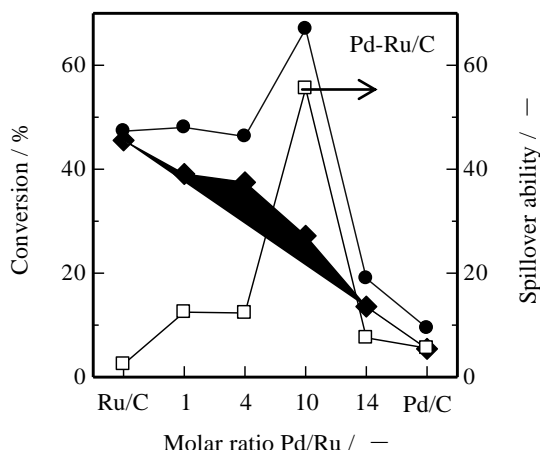
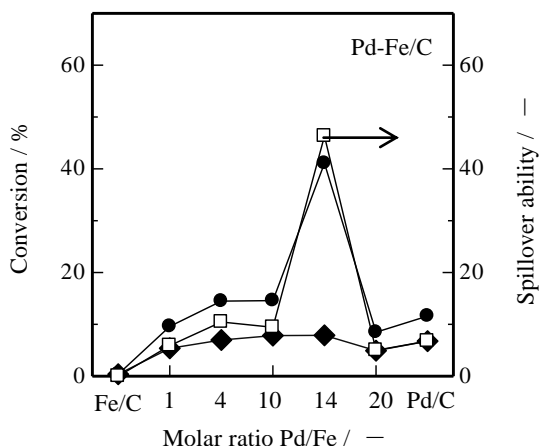


Standard Gibbs energy change of this reaction:  $\Delta G^0 = 0$

Gibbs energy change as thermodynamical activity ratio of hydrogen between electrodes:  $\Delta G = -RT(\ln [\text{H}]_- / [\text{H}]_+)$

Open circuit voltage from Nernst's equation:  $\Delta E = RT (\ln [\text{H}]_- / [\text{H}]_+) / nF$

Fig. 1 Principle of 2-propanol/acetone thermo-driven hydrogen concentration cell



Conversion (2 h): ● Acetone / % ◆ Hydrogen(gas) / %  
 □ Hydrogen spillover ability / %  
 Co-impregnated Pd-Fe/C and Pd-Ru/C (5 metal-wt%)  
 Reaction conditions: Catalyst 500 mg / 2-propanol 1.25 ml  
 under boiling (90°C) and refluxing (5°C)

Fig. 2 Dehydrogenation and spillover ability from 2-propanol with Pd-Fe/C and Pd-Ru/C

媒負極Pd-Fe、Pd-Ru、Pt-Ru 複合金属触媒を電解質膜に圧着・装填して反応させた。基質は正極に 10 vol% アセトン水溶液、負極に 50 vol% 2-プロパノール水溶液を、0.8 ml/min の速度で供給した。得られた電流電圧特性値を使い、(1)ネルンスト式と(2)ファラデー則を用いて、開路起電力から水素活動度比 $[H]_{-}/[H]_{+}$ 、限界電流値からプロトン生成・移動速度 $[mol/s]$ をそれぞれ算出し、電極触媒を電気化学的に評価した。

$$\text{Nernst 式 } \Delta E = RT (\ln [H]_{-} / [H]_{+}) / nF \quad (1)$$

$$\text{Faraday 則 } I_{lim} = nFv \quad (2)$$

### 3. 結果と考察

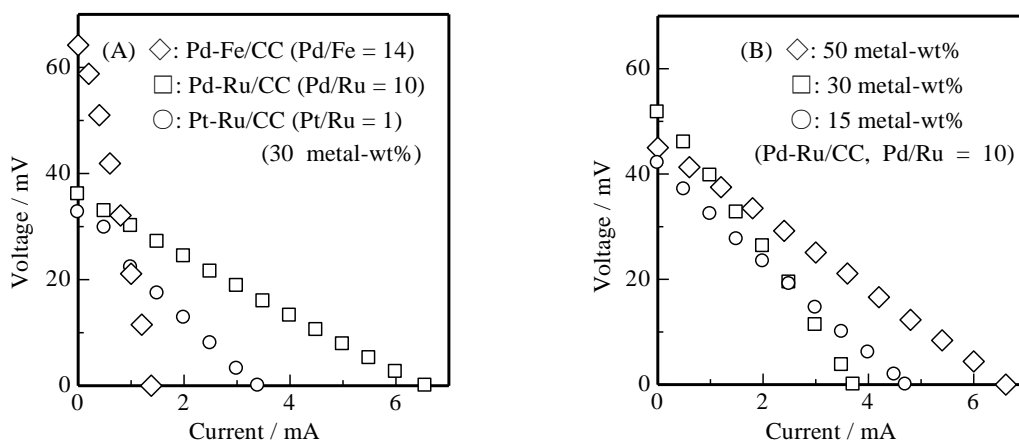
#### 3.1. 複合触媒の2-プロパノール脱水素特性

水素スピルオーバー能を持たない炭素担持 Pt-Ru<sup>3</sup>、Pt-Fe<sup>6</sup> 複合金属触媒でも、2-プロパノール脱水素活性が高いという知見は得られている。共浸漬法調製・炭素担持 Pd-Ru、Pd-Fe 複合金属触媒による液相2-プロパノール脱水素反応は、複合モル比 Pd/Ru = 10、Pd/Fe = 14 のときに、それぞれPd、Ru、Fe 単独触媒よりも優れた2-プロパノール脱水素活性と水素スピルオーバー能を発現した(Fig. 2)。2-プロパノール脱水素反応に重要なメチン基 C-H 結合の開裂活性はFe、Ru 金属が高く、Pd 金属は活性炭担体へ容易に水素をスピルオーバーするので、両者の複合効果が反応全体を円滑に進行させたと考えられる。

含浸漬法調製炭素担持Pd触媒のTEM像観察から、活性炭内部に約5 nm、外表面に約11 nm 程度の金属微粒子が偏在するバイモーダルな粒子特性を示すことがわかった<sup>7</sup>。

#### 3.2. 2-プロパノール/アセトン系熱駆動型水素濃淡電池の電流電圧特性

2-プロパノール/アセトン系熱駆動型水素濃淡電池の電流電圧特性は、負極触媒の金属種に大きく依存することが見出された(Fig. 3(A))。濃淡電池の開路起電力は、反応の標準ギブスエネルギー変化 $\Delta G^0$ に依存しない。Pd-Fe 複合電極の開路起電力が大きく、電流電圧特性はPd-Ru 複合電極がPt-Ru 系よりも優れていた。



Positive electrode: Pt-Ru/CC (30 wt%, Pt/Ru molar ratio: 1)  
 Flow rate: 0.8 ml/min as aqueous solutions (Cathode: 50 vol% 2-propanol; anode: 10 vol% acetone)  
 Electrolyte: Nafion117® (thickness 0.183mm) 2 × 2 cm<sup>2</sup> Cell temp.: 60°C

Fig. 3 Current-voltage characteristics of 2-propanol/acetone thermo-driven hydrogen concentration cell

Table 1 Rate analyses on electrode catalysts

Negative electrode	OCV / mV	$[H]_-/[H]_+$ <sup>1)</sup> / -	$I_{lim.}$ / mA	Max migration rate $v$ <sup>2)</sup> / $\times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$
Pd-Fe/CC	64.2	86.5	1.38	0.72
Pd-Ru/CC	36.1	12.3	6.56	3.40
Pt-Ru/CC	32.7	9.70	3.40	1.76

1) From Nernst equation:  $E = RT (\ln [H]_-/[H]_+) / nF$

2) From Faraday's law:  $I_{lim.} = nFv$

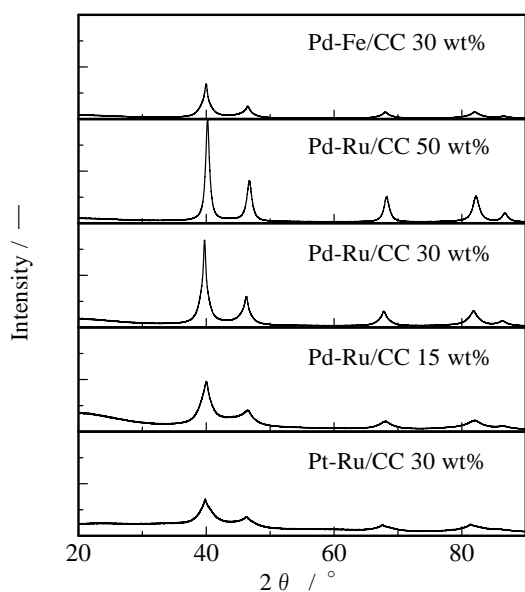


Fig. 4 XRD patterns of electrode catalysts

Pd系複合電極の水素活動度は、スピルオーバー能を持たないPt-Ru複合電極よりも定常的に高く、その分、電気化学的に有利なため、と考えられる。このように炭素担体上の溶解水素濃度増大を通して、2-プロパノール脱水素活性だけでなく水素スピルオーバー能も、負極電極触媒特性と深く関わることが明らかとなった。なお限界電流値は、負極金属担持量が多いといくら改善された(Fig. 3(B))。XRDチャート(Fig. 4)からは、パラジウム金属バルクに見合うメインピークが確認された。電極触媒調製にあたって、水素流通量元条件(300°C、10 h)および金属担持量のあり方が、金属粒子状態、さらには触媒活性へ大きな影響を与えると考えられた。

ネルンスト式とファラデー則を用い、2-プロパノール/アセトン系熱濃型水素濃淡電池の電気化学的特性をまとめた(Table 1)。Pd-Fe複合電極では、2-プロパノール脱水素活性と水素スピルオーバー能が相まって、水素活動度比を向上させることがわかった。他方、プロトンと電子の移動速度に関しては、Pd-Ru複合電極の方が大きかった。

#### 4. まとめ

2-プロパノール/アセトン系熱濃型水素濃淡電池・負極は

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担持金属触媒を用意しなければならない。

2-プロパノール/アセトン系熱濃型水素濃淡電池の開路起電力から、両極間の水素活動度比が求められ、その値は水素スピルオーバー能の高いパラジウム系負極で大きく、負極の水素活動度が電位の決定に重要な役割を果たすと推論された。またファラデー則を用い、限界電流値からプロトン生成・最大移動速度 $v$ を算出した。別途回分式夜相2-プロパノール脱水素反応で求められている水素スピルオーバー速度と比較する限り、その値は極めて小さかった。水素濃淡電池におけるプロトン移動については、その向上をはかるさらなる吟味が必要である。その際、有機化合物のクロスオーバーを抑えるプロトン交換膜の採用は有効であろう。また電極触媒調製の際の水素流通量元条件および金属担持量と、金属粒子状態あるいは触媒活性との関係も、さらに検討の必要があるように思われる。

開路起電力が電池反応の標準ギブスエネルギー変化に依らない2-プロパノール/アセトン系水素濃淡電池は、2-プロパノール脱水素活性と水素スピルオーバーを有する負極触媒、ならびにプロトンと電子により速やかにアセトン水を水素化する正極触媒の果す、反応速度支配の役割が大きい。電極機能特性と電子伝導特性の両面で改善・向上をはかる観点から、金属触媒の最適設計設計が求められる。

#### 5. 文献

- 1) 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); 通沢 竜一, 木村 純弘, 斉藤 泰和, 安藤 祐司, 田中 忠良, 水素エネルギーシステム, 24, 31(1999).
- 2) K. Fujimoto, *J. Jap. Petrol. Inst.*, 27, 463(1984).
- 3) 浅野 真太郎, 斉藤 泰和, *触媒*, 41, 465(1999).
- 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) N. Meng, S. Shinoda, Y. Saito, *Int. J. Hydrogen Energy*, 22, 361(1997).
- 6) 永井 直宏, 斉藤 泰和, *触媒*, 39(6), 474(1997).
- 7) 三浦 真秀, 木村 純弘, 斉藤 泰和, 水素エネルギーシステム, 26, 1(2001).