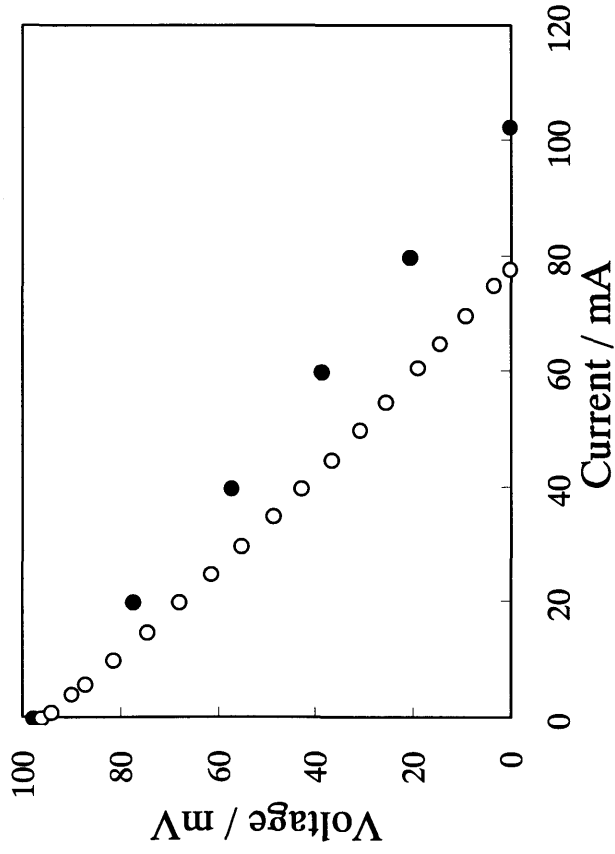
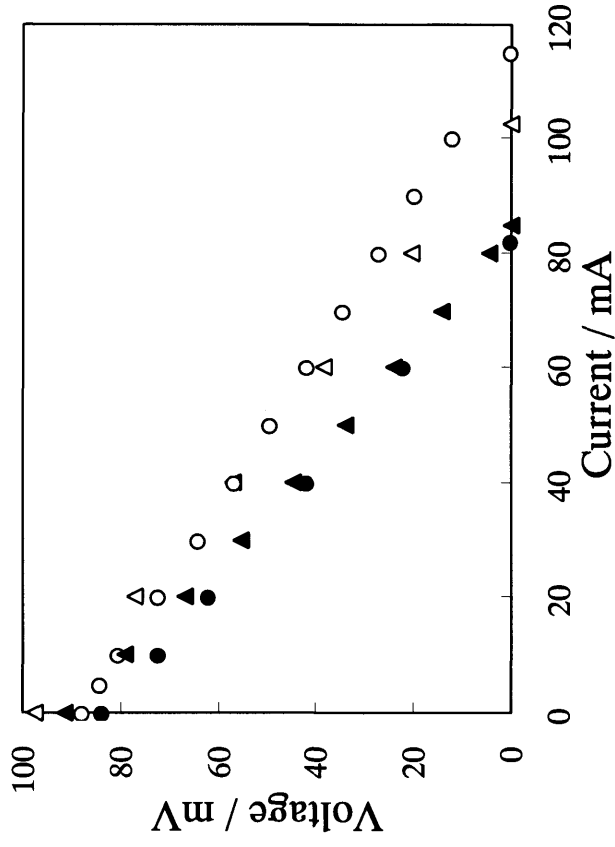


Fig. 3-18 Structure of the experimental cell



Electrolyte: Nafion®117
 Catalyst: 30 wt% Ru-Pt / carbon-cloth
 Temperature around anode: 60 °C
 Temperature around cathode: 51 °C
 ● : T1=0, s=∞
 ○ : T1=1, s=4.0 (data taken from Fig. 3-16)

Fig. 3-19 Effect of T1 and s on I-V characteristics of hydrogen / acetone cell.



Catalyst: 30 wt% Ru-Pt / carbon-cloth
 Temperature around anode: 60 °C
 Temperature around cathode: 51 °C
 Electrolyte:
 ○ : Nafion®115, △: Nafion®117, ● :
 Nafion®112, ▲ : Nafion®1135.

Fig. 3-20 Effect of electrolyte on I-V characteristics of hydrogen / acetone cell.

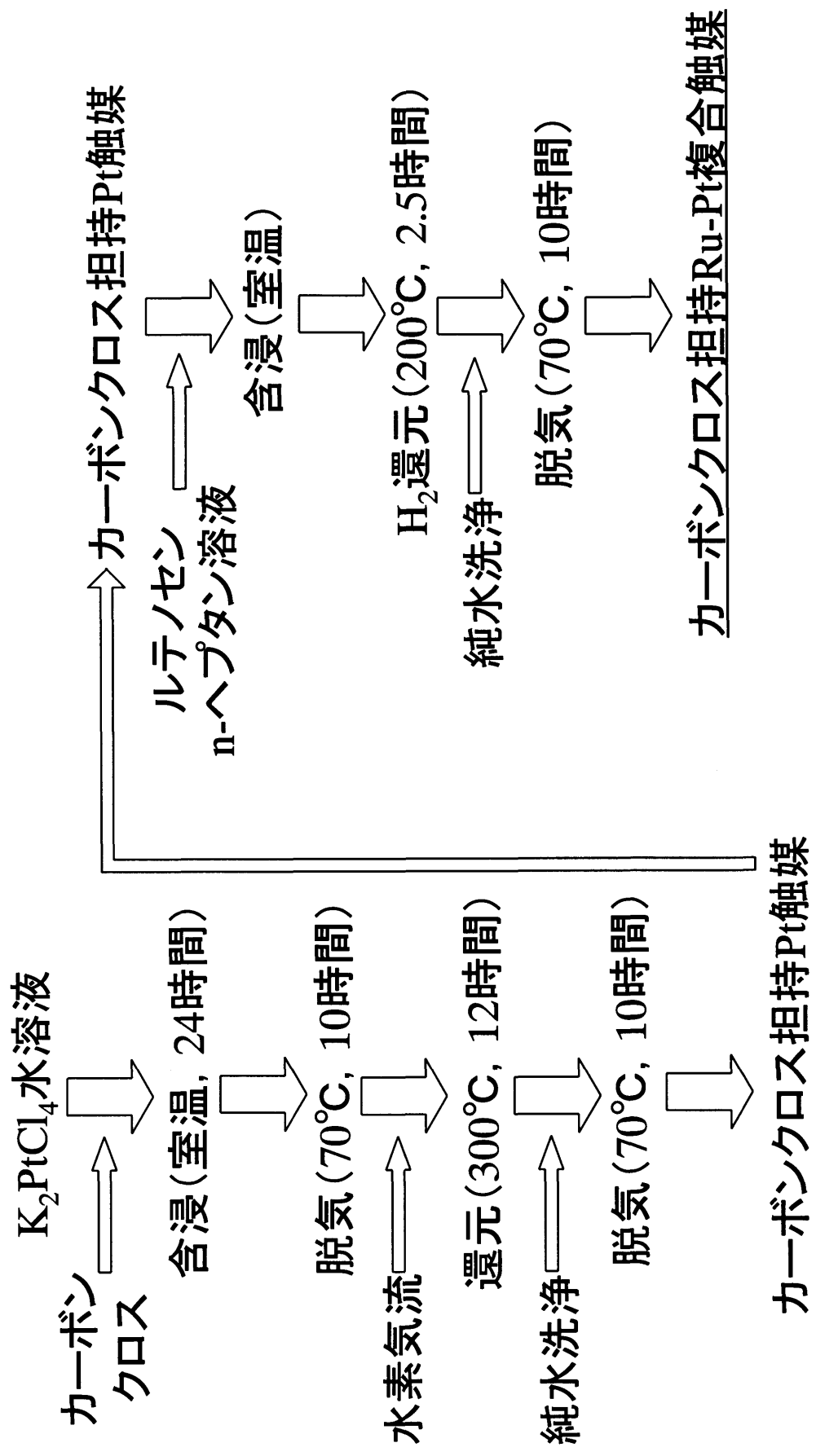
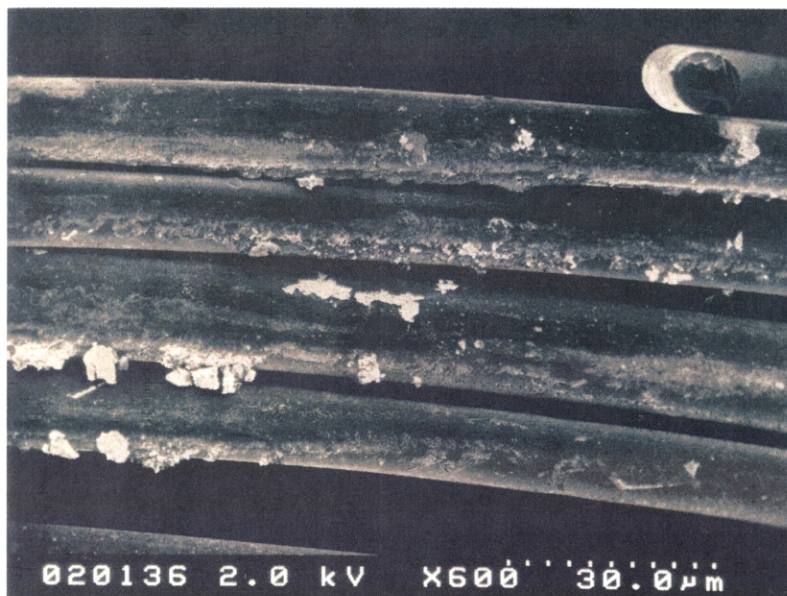
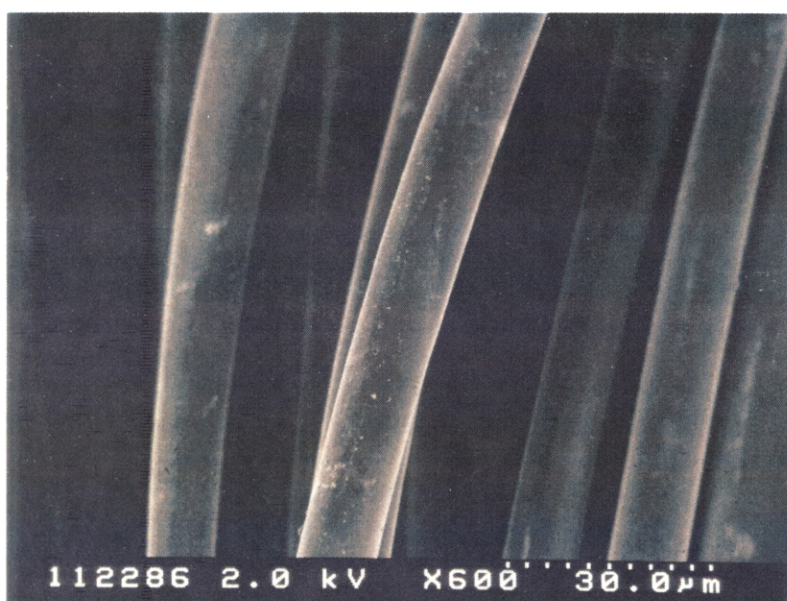


Fig. 3-21 湿式拡散法によるカーボンクロス担持ルテニウム-白金複合触媒の調製法

(a)



(b)



← 30μm →

Fig. 3-22 SEM images of the Ru-Pt catalysts prepared by the co-impregnation method (a) and the wet-migration method (b).

Direct magnification: x600
Accelerating voltage: 2.0 kV

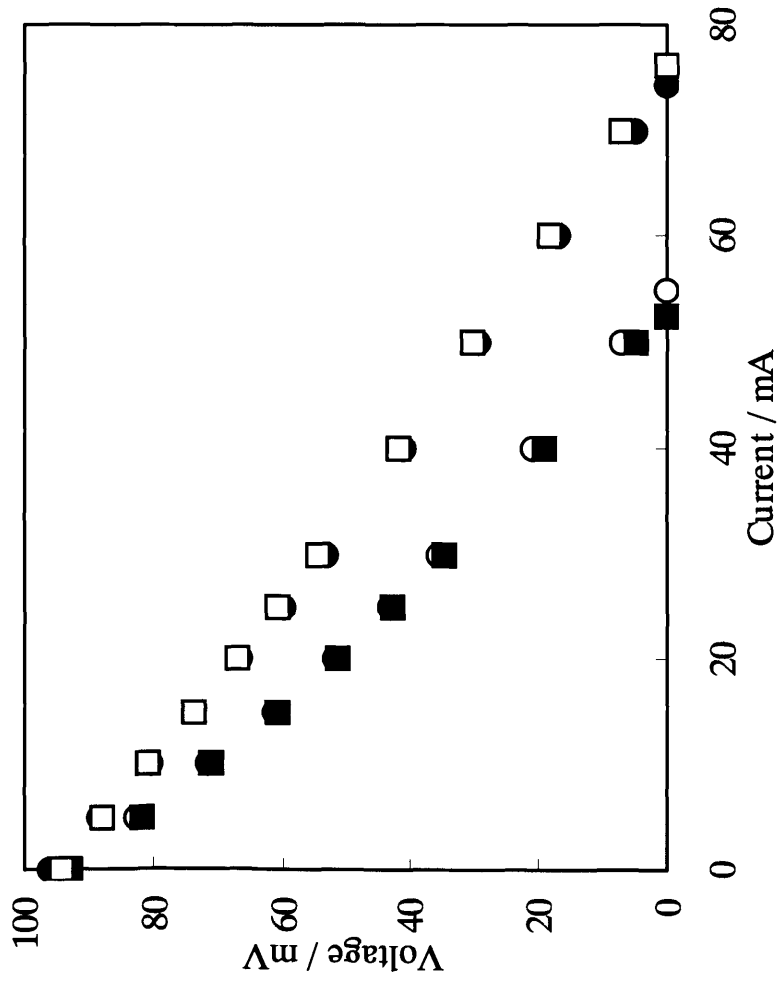


Fig. 3-23 Effect of catalyst loading on I-V characteristics of hydrogen / acetone cell. The set of 2wt% at the anode and 10wt% at the cathode (●), 10-10 (□), 10-2 (○) and 2-2 (■).

2-Propanol:acetone:water=5:5:90 (vol%).

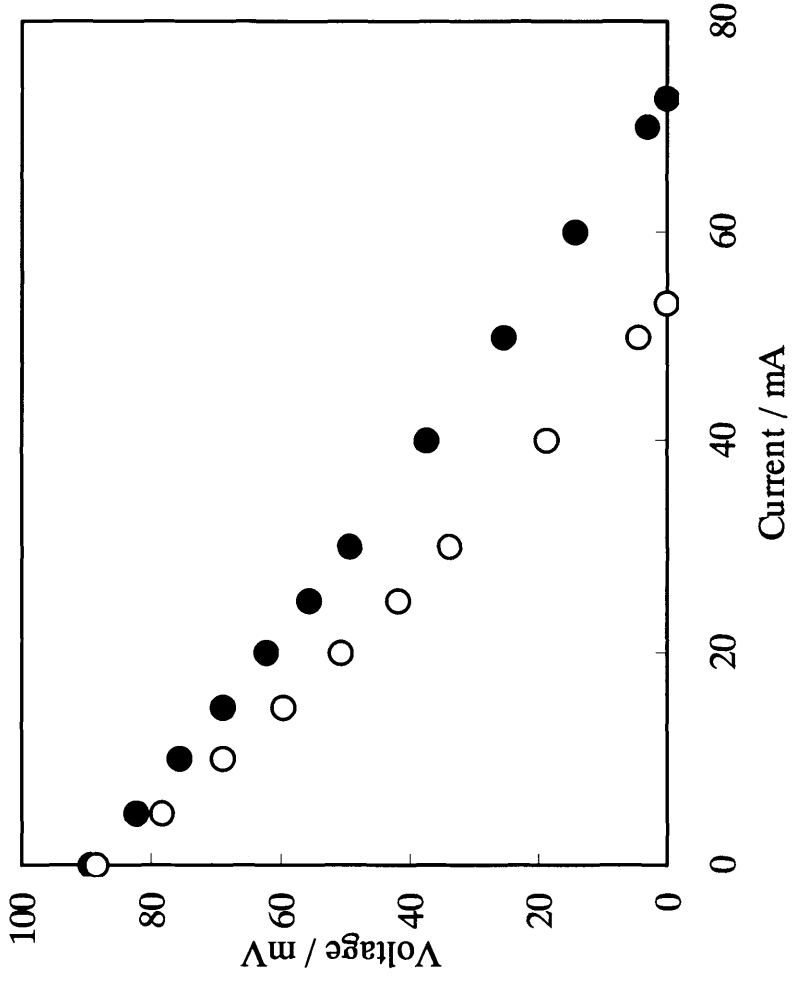


Fig. 3-24 Effect of catalyst preparation method on I-V characteristics of hydrogen / acetone cell. 20wt% Ru-Pt/carbon-cloth prepared by the co-impregnation method (○) and wet-migration method (●) at the cathode.

2-Propanol:acetone:water=10:10:80 (vol%).

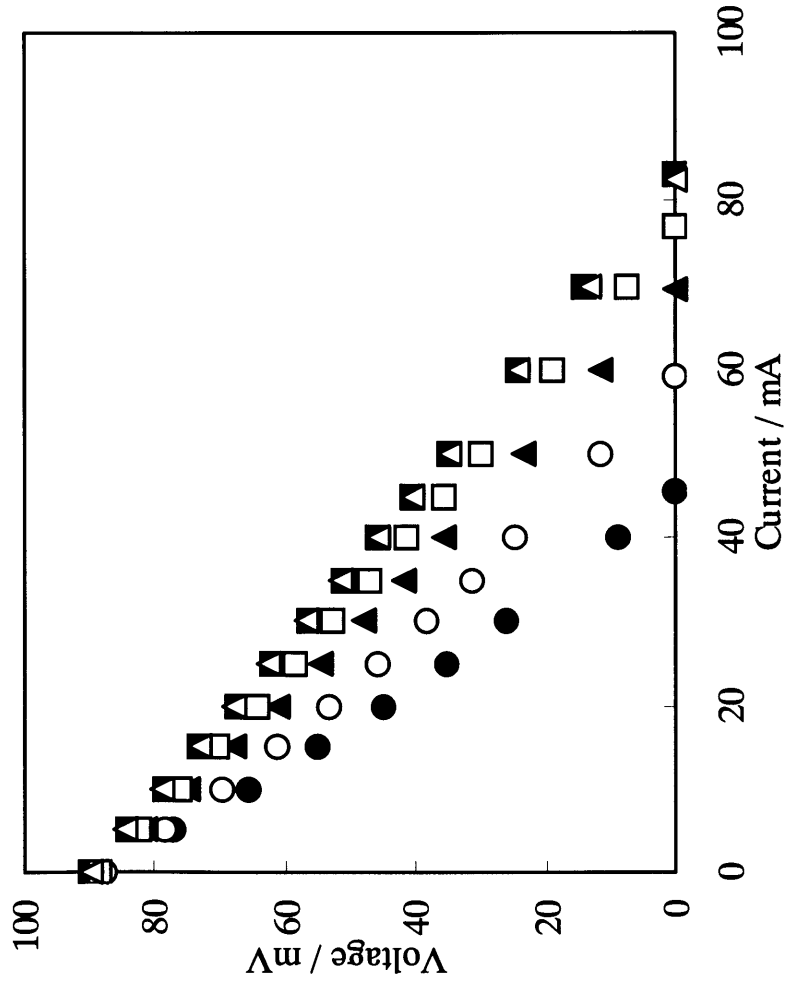


Fig. 3-25 Effect of sulfuric acid concentration at the cathode on I-V characteristics of hydrogen / acetone cell. Sulfuric acid concentration of 50.0 mmol/l (Δ), 25.0 (\blacksquare), 12.5 (\square), 5.0 (\blacktriangle), 0.625 (\circ), and 0.0 (\bullet).
2-Propanol:acetone:water=10:10:80 (vol%).

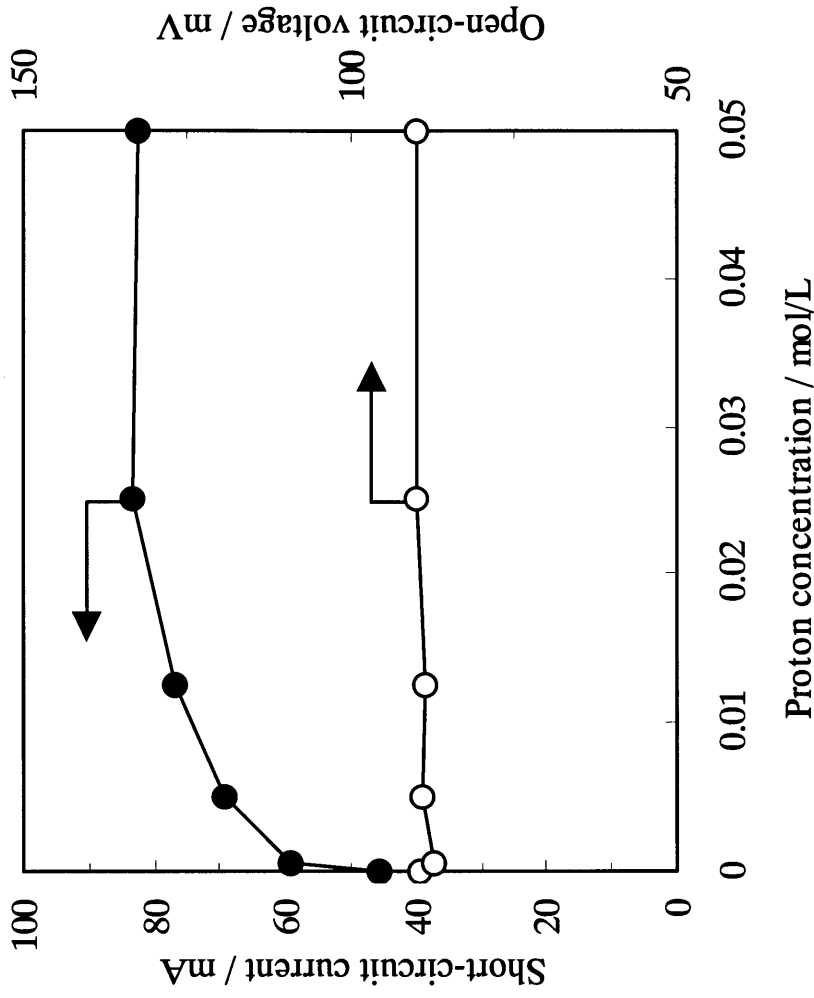


Fig. 3-26 Effect of sulfuric acid concentration at the cathode on short-circuit current and open-circuit voltage of hydrogen / acetone cell (data taken from Fig. 3-25).

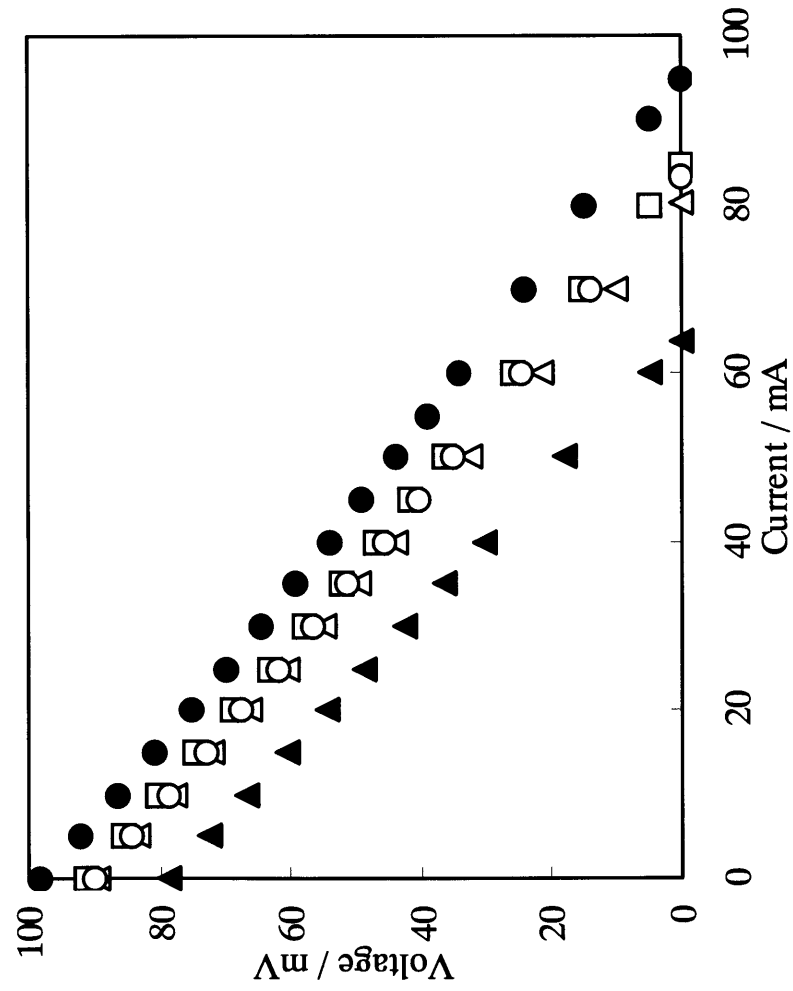


Fig. 3-27 Effect of composition of catholyte on I-V characteristics of hydrogen / acetone cell. Composition shown in Table 1 of I (○), II (▲), III (□), IV (●), and V (△).

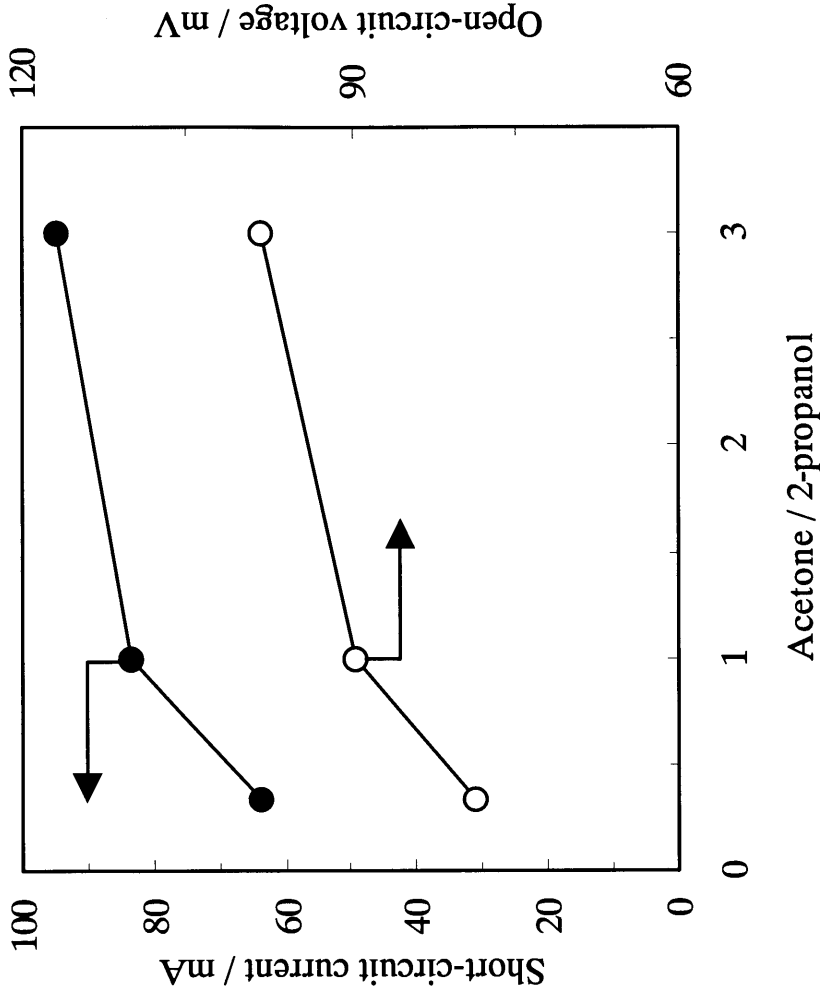


Fig. 3-28 Effect of acetone / 2-propanol ratio in catholyte on short-circuit current and open-circuit voltage of hydrogen / acetone cell.

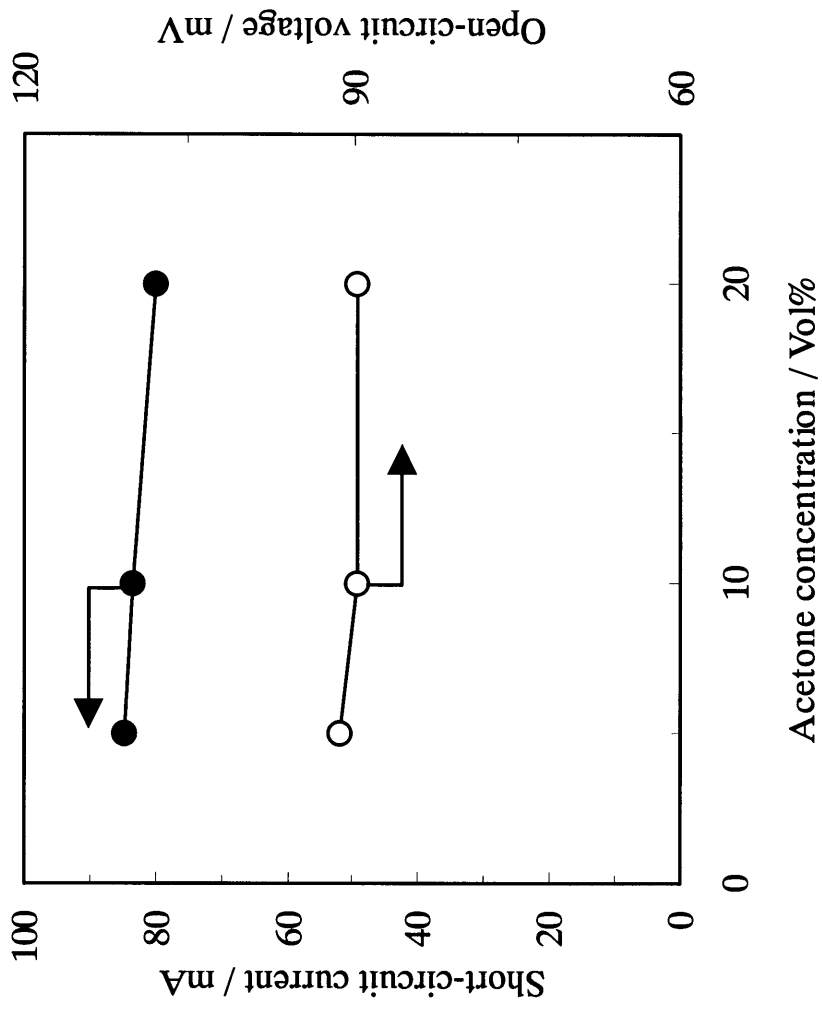


Fig. 3-29 Effect of acetone concentration in catholyte on short-circuit current and open-circuit voltage of hydrogen / acetone cell.

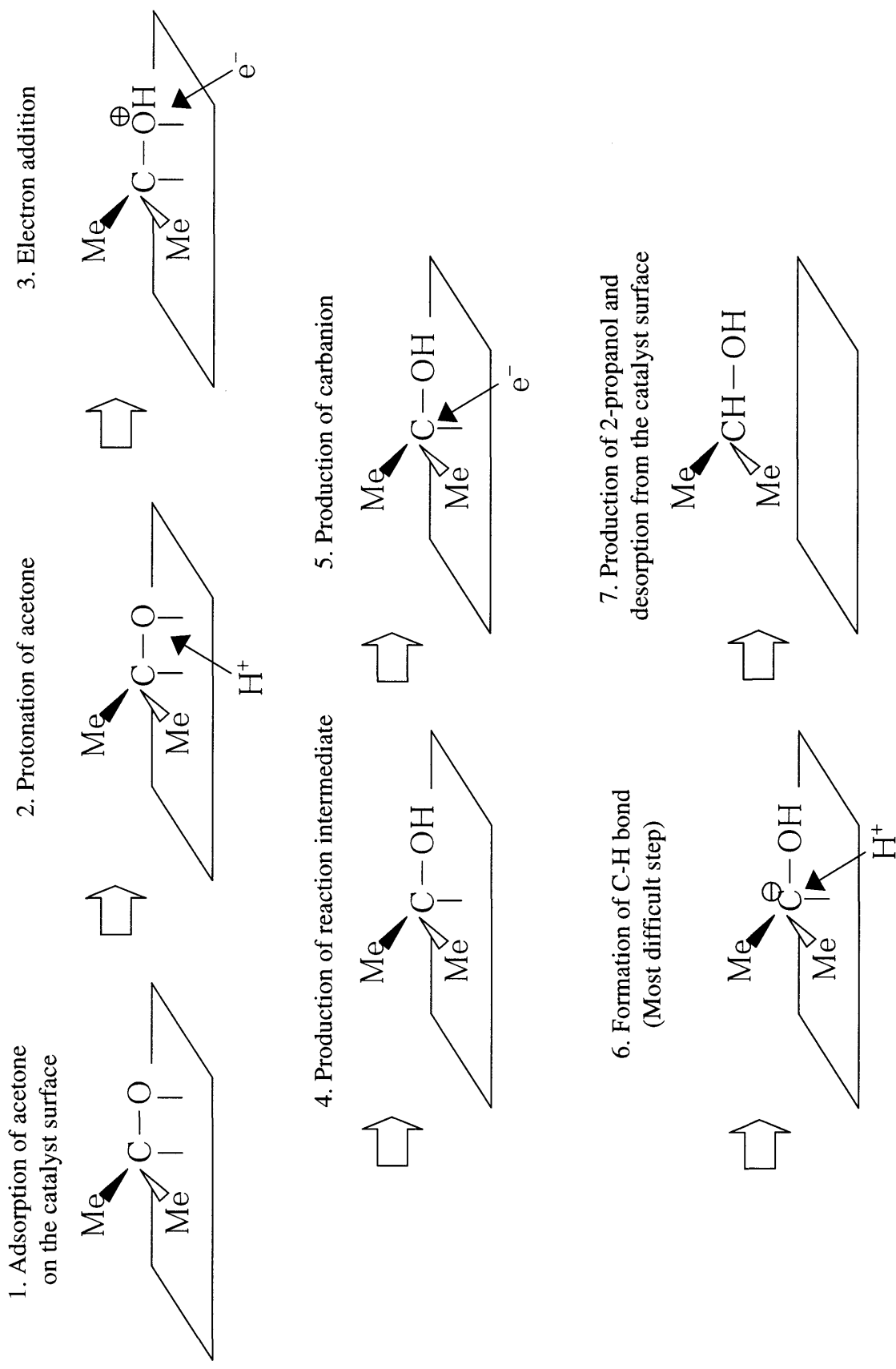


Fig. 3-30 触媒上でアセトンが2-プロパノールに転化する触媒反応機構

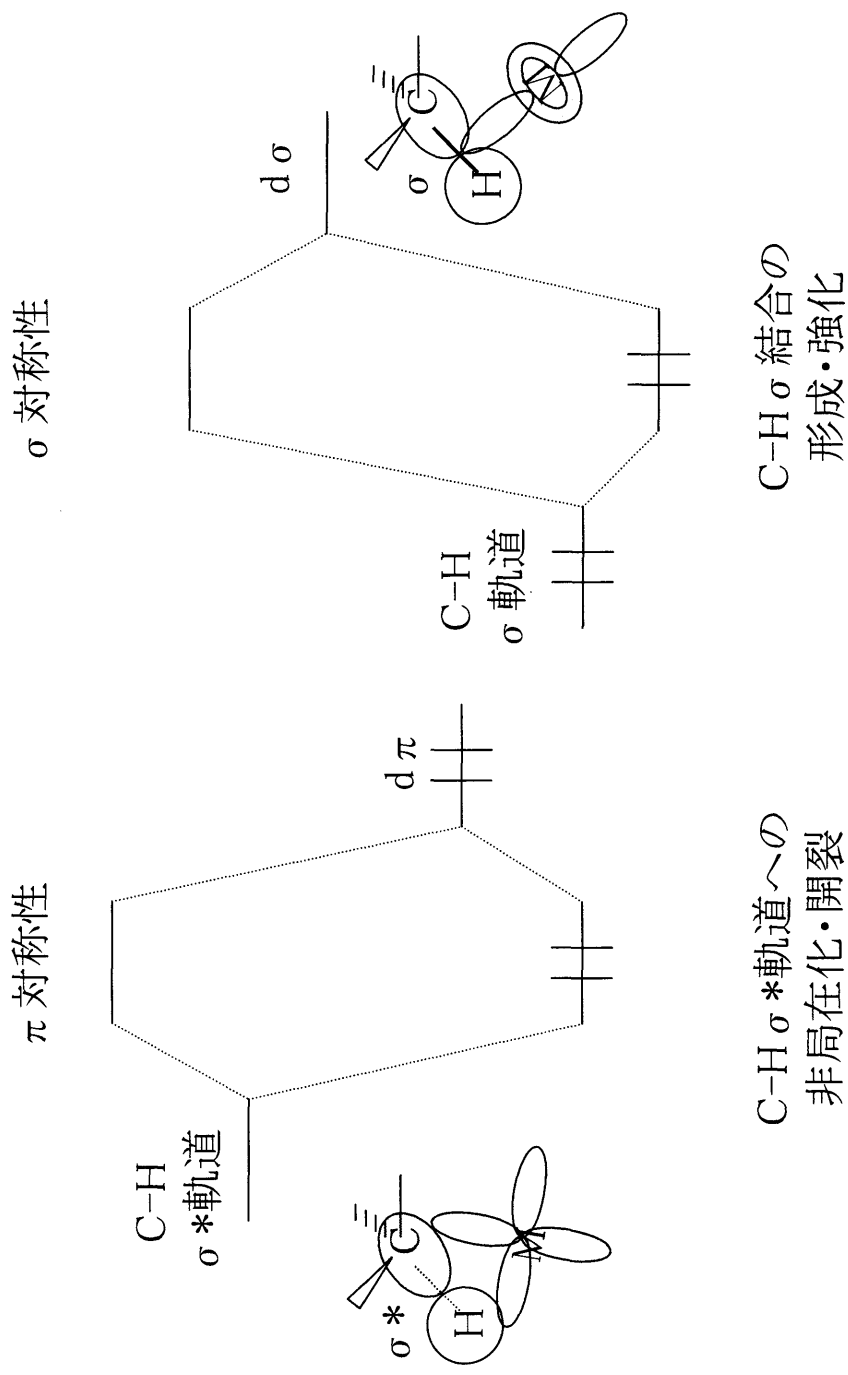


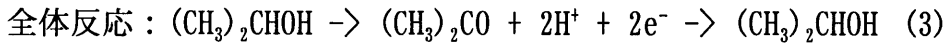
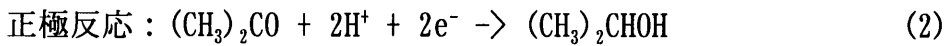
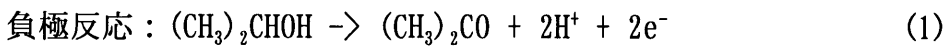
Fig. 3-31 触媒金属d軌道とメチン基C-H結合の軌道相関

第4章 2-プロパノール／アセトン系電池

4.1. <緒言>

100℃以下の低品位熱を電気に変換する2-プロパノール／アセトン／水素系熱再生型電池の各要素技術（2-プロパノール液相脱水素反応、水素／アセトン系電池）について、2章および3章で検討を行った。このシステム（Fig. 1-4）は、2-プロパノール脱水素反応により得られた水素とアセトンが水素／アセトン系電池の負極と正極にそれぞれ供給され、水素化反応を行うものである。

水素の代わりに2-プロパノールを液相のまま電池の負極に直接供給して、負極上で2-プロパノール脱水素反応を進行させることができれば、2-プロパノール脱水素反応器が不要な熱再生型電池を構成することができる。この電池を2-プロパノール／アセトン系電池と称し、その構成をFig. 4-1に示すとともに各電極反応と全体反応をEq. (1)～(3)に示す。



まず、加熱された負極に2-プロパノールが供給され、アセトン、プロトン、電子を生成する（Eq. (1)）。プロトンと電子は各々電解質、外部回路を経て正極に送られる。正極では、アセトン、プロトン、電子から2-プロパノールが生成し、再び負極に送られ1サイクルとなる。水素／アセトン系電池の起電力はアセトン水素化反応のギブス自由エネルギー変化で決まるけれども、2-プロパノール／アセトン系電池の起電力は両極間の水素濃度差が開放起電力を決定する[1]。したがって、負極上における2-プロパノール脱水素反応により生成する水素の活動度に依存するため、反応の標準ギブス自由エネルギー変化から求められる水素／アセトン系電池の起電力とは異なると考えられる。また、2-プロパノール／アセトン系電池では2-プロパノール脱水素反応器が不要となるので、水素／アセトン系に比べ系統的に有利になると考えられる。

本章では、2-プロパノール／アセトン系電池の基礎的な特性について検討した結果について述べる。4.2. では、電流電圧特性の温度依存性を調べ、電池負極における水素圧力差の観点から水素／アセトン系電池と比較しつつ両電池の差異について考察した。また、電極面積の違いが回路起電力と内部抵抗に及ぼす影響についても、両タイプの電池について比較検討を行った[2]。4.3. では、負極における見かけ水素圧を増大させることを目的として水素スピルオーバー能を有する触媒を負極に担持し、水素スピルオーバー能と電流電圧特性の関係について検討した結果について述べる[3]。4.4. では2-プロパノール／アセトン系電池の特徴と出力特性を向上させるための条件についてまとめている。

Fig. 4-1に示されるように、究極的には2-プロパノール／アセトン系電池のアノードは、アノードと熱交換器が一体になったシステムでなければならない。また、定常的にカソード側を除熱する必要がある。しかしながら、本研究の主な目的は、2-プロパノール／アセトン系電池の基礎特性に関する知見を得ることであり、現状では触媒の活性が十分でない

ことから、ここでは反応容器全体をヒーターで均一に加熱した状態で検討を行った。

4.2. <2-プロパノール／アセトン系電池の基礎特性の検討>

2-プロパノール／アセトン系電池の基礎特性に関する知見を得ることを目的として、反応温度や電極面積が電流電圧特性に及ぼす影響について水素／アセトン系電池と比較しつつ検討を行った。両者の基礎特性の違いを明らかにすることを目的としたため、触媒金属種の探索は特に行わず、まずは、3章で示したように、水素／アセトン系電池の電極触媒として良好な活性を示した同じルテニウム－白金複合触媒を2-プロパノール／アセトン系電池の電極触媒として使用し、検討した。

4.2.1. 実験方法

4.2.1.1. 電極触媒の調製

電極触媒はFig. 3-1の手順に従って調製した。すなわち、炭素担体にはフェルト状活性炭（クラクティブCH720-25、クラレケミカル(株)製）を使用し、炭素担体を金属塩（ $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, K_2PtCl_4 ）水溶液に含浸後、乾燥、水素還元、洗浄・乾燥という手順でルテニウム－白金複合触媒（Ru: 2.5wt%, Pt: 2.5wt%）を調製した。

4.2.1.2. 2-プロパノール／アセトン系電池

実験に用いた電池の内部構成をFig. 4-2に示す。電極面積が 4 cm^2 (2x2)と 16 cm^2 (4x4)の2種類の電池筐体を使用した。固体高分子電解質膜を中心にして、電極触媒（カーボンクロス担持ルテニウム－白金：1枚）、集電板の順に配置した。電極触媒と集電板を1 mmの厚さに収めるように配置した。集電板の厚さを3.3.1.2.と同様に1 mmと仮定して T_1 や s を算出すると、各々ゼロ、無限大となる（ $T_1 = 1-1 = 0$, $s = 1 / T_1 = \infty$ ）。

正極には濃度10 vol%のアセトン水溶液を毎分1 mL供給した。負極には50 vol%の2-プロパノール水溶液を毎分1 mL供給した。比較のため、同じ装置を用いて水素／アセトン系電池についても検討したが、その時の水素ガス供給速度は50 ml/minとした。電流電圧特性の計測システムをFig. 4-3に示す。負極への供給物質は異なっているが、それ以外については3.3.1.2.と同じ構成である。

4.2.2. 結果と考察

4.2.2.1. 2-プロパノール／アセトン系電池の出力特性

2-プロパノール／アセトン系電池の出力特性を Fig. 4-4 に、電極面積あたりの特性を Fig. 4-5 に示す。電流電圧特性が直線的な関係を示すことから、本電池の活性化分極および拡散分極が極めて小さく、電極上において2-プロパノール脱水素反応やアセトン水素化反応が速やかに進行していることが示唆される。拡散分極が小さいのは反応物質を気体ではなく液体（2-プロパノールやアセトンの水溶液）として供給しているためと考えられる。

反応温度が同じ場合、電極面積が大きいほど電流値は大きくなるが、電極面積比（ $4=16/4$ ）程には上昇していないことがわかる。一連の実験において、アセトンおよび2-プロパノール水溶液供給速度は電極面積に関係なく毎分1 mLであるため、単位電極面積当たり

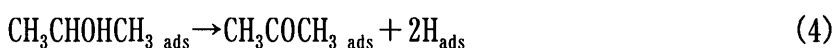
のアセトンおよび2-プロパノール供給速度は、電極面積が4x4 cm²の場合は2x2 cm²の場合の4分の1になっている。また、Fig. 4-2に示したように電極形状は正方形であるため、電極の四隅においては、反応物質の供給および生成物の除去が効率的に行われていない可能性がある。特に電極面積が大きいほどその影響が顕著になると考えられる。これらの違いが反応速度、すなわち電極面積あたりの電流値の減少をもたらしていると考えられる。今後、4x4 cm²における電極面積あたりの出力を向上させるには、反応物質の供給速度と電流値の関係について検討するとともに、反応物質の流れを考慮した反応容器の構成を考える必要がある。

短絡電流値は反応温度が高い程大きくなった。電流電圧特性の傾きは電池全体の内部抵抗、すなわち反応抵抗や電解質膜の抵抗等の総和を示している。この温度域においては、温度が高いほど固体高分子電解質膜のプロトン導電性やアセトン水素化反応速度が上昇すると考えられるので、電池全体の内部抵抗は内部温度の上昇に伴い減少すると思われる。比較のために行った水素／アセトン系においても同様の傾向がみられた (Fig. 4-6, 4-7)。

開放起電力の大きさは水素／アセトン系電池のそれよりも著しく小さかった。水素／アセトン系の開放起電力の理論値はギブス自由エネルギーの温度変化から算出されるが、実験的に求められた起電力の大きさは理論値とほぼ一致し、反応温度が高いほど開放起電力の値は小さくなった (Table 4-1)。2-プロパノール／アセトン系においても、反応温度が高いほど開放起電力は小さくなったが、その温度依存性は水素／アセトン系ほど大きくなかった (Table 4-2)。そこで、2-プロパノール／アセトン系電池の開放起電力とその温度依存性について考察した。

4.2.2.2. 負極における見かけ水素圧

2-プロパノール／アセトン系電池の負極に供給された2-プロパノールは電極上でアセトンと水素に分解され、生成アセトンは2-プロパノール水溶液とともに系外に排出される (Eq. (4))。



他方、生成した水素は電極上に吸着すれば、その化学的性質は水素／アセトン系における負極吸着水素と変わらない。したがって、2-プロパノール／アセトン系と水素／アセトン系の開放起電力の違いは、両電池の負極における見かけ水素圧の違いに起因する、と考えることができる。

水素／アセトン系の負極における水素圧は温度に依らず1気圧である。しかし、2-プロパノール／アセトン系においては、Eq. (4)で示される2-プロパノール分解反応速度と定常状態における解離水素の被覆度のあり方によって、負極における見かけの水素圧が変化すると考えられる。そこで、以下の手順により、負極の見かけ水素圧を算出した。

電池の正極で進行するアセトン水素化反応 (Eq. (2)) の平衡は、この温度域では生成系に大きく偏っているが、ギブス自由エネルギー変化から水素解離圧を算出できる。化学平衡の条件は Eq. (5) で表される。

$$\mu[(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}(l)] - \mu[(\text{CH}_3)_2\text{CO}(l)] - \mu[\text{H}_2(g)] = 0 \quad (5)$$

式中の l, g は各々液相、気相を示す。液体については圧力の影響は小さいので、標準化学ポテンシャルに等しいとすると、Eq. (5) は以下のように書き換えられる。

$$\mu^\circ[(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}(l)] - \mu^\circ[(\text{CH}_3)_2\text{CO}(l)] - \mu^\circ[\text{H}_2(g)] = R \cdot T \cdot \ln(p_{\text{acc}}) \quad (6)$$

ここで、 p_{acc} は正極（アセトン極）における見かけの水素圧である。上式の左辺は標準ギブス自由エネルギー変化に等しいので、 p_{acc} を算出することが出来る。また、2-プロパノール／アセトン系電池は水素イオンの濃淡電池とみなすことができるので、起電力の大きさは正極と負極の水素圧の違いとして表現できる (Eq. (7))。

$$E = R \cdot T \cdot \ln(p_{2-p}/p_{\text{acc}}) / (n \cdot F) \quad (7)$$

ここで p_{2-p} は、2-プロパノール／アセトン系の負極（2-プロパノール極）における見かけ水素圧で、Eq. (6) と Eq. (7) より算出できる。このようにして求められた、2-プロパノール／アセトン系電池の負極における見かけ水素圧 (p_{2-p})、および正極における見かけ水素圧 (p_{acc}) を Table 4-3 に纏めた。

この結果から明らかなように、2-プロパノール／アセトン系の負極に生じる 2-プロパノールからの解離水素は温度上昇に伴い増大し、それに伴い負極の見かけ水素圧は高くなる。この見かけ水素圧は水素／アセトン系の負極水素圧 (1 気圧) よりも遥かに小さい。2-プロパノール／アセトン系の起電力が水素／アセトン系のそれよりも小さいのは、そのためである。

また、アセトン水素化反応のギブス自由エネルギー変化は反応温度の上昇に伴い減少する。そのため、水素／アセトン系電池の開放起電力は、高温ほど小さくなる。一方、負極水素圧の上昇はアセトン水素化反応の起電力を高める方向に作用する。そのため、負極水素圧が一定な水素／アセトン系に比べて、2-プロパノール／アセトン系においては、温度上昇に伴う起電力低下の割合が小さくなる、と考えられる。

負極における 2-プロパノールの解離を促進し、定常的に見かけ水素圧を高めることができれば、2-プロパノール／アセトン系電池の起電力を一層増大させることが可能になる。2-プロパノールの分解反応速度も、解離水素の吸着能も触媒種に依存するので、例えばパラジウム系の触媒を用いて、触媒金属粒子上に吸着している水素原子を炭素担体上に溢れ出させる（スピルオーバー）ことができれば、負極上に見かけ水素圧を定常的に高めることができ、より大きな起電力を得ることが可能になるとと思われる。

4.3. <負極触媒のスピルオーバー能と電流電圧特性の関係>

2-プロパノール／アセトン系電池の起電力を一層増大させることを目的として、水素スピルオーバー能を持つパラジウム系触媒に着目し、パラジウム金属にメチン水素開裂能を

有すると考えられるルテニウムや鉄を複合させた触媒を新たに調製し、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について検討した。さらにパラジウム系触媒を負極に用いた時の電流電圧特性を測定し、水素スピルオーバー能や触媒活性が、開放起電力や短絡電流値に及ぼす影響について考察した。

4.3.1. 実験方法

4.3.1.1. 活性炭担持複合金属触媒の調製と触媒評価

2-プロパノール脱水素反応に用いる触媒はFig. 4-8の手順に従って調製した。まず、KOH賦活活性炭（関西熱化学，B.E.T.比表面積3100 m²/g）を水酸化ナトリウム水溶液（pH 14）に浸漬し、室温で24時間攪拌後、純水で洗浄し70℃で10時間脱気、という塩基前処理を施した。活性炭を担体としてPt-Ru, Pt-Fe, Pd-Ru, Pd-Fe, Pd-Ru-Feの5種類の複合触媒を、複合金属モル比を変えて金属塩化物前駆体の混合水溶液（100 ml）からの24時間含浸吸着、NaBH₄水溶液還元、純水洗浄、真空脱気を経る手法で調製した。Pt, Ru, Pd, Feの前駆体には各々K₂PtCl₄, RuCl₃·3H₂O, Na₂PdCl₄, FeCl₂を用いた。金属担持率は5 wt%である。

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℃、還流冷却温度5℃の沸騰還流条件を課し、窒素雰囲気、大気圧下で行った。50 mL二口ナスフラスコに触媒500 mgを量りとり、2-プロパノール1.25 mLを加えた（過熱液膜状態）。反応によって触媒上に生成した水素種は水素分子として気相に排出されるが、炭素担体上に白金[4, 5]、パラジウム[6]、鉄やコバルト[7]などを担持した触媒を用いると一部の水素種は金属触媒粒子から活性炭担体上へ溢れ出て担体上に保持されることが、1960年代以降Boudartらによって報告されており、水素スピルオーバー現象と呼ばれている[8]。この現象は特にパラジウム系の触媒において顕著であるので、本液膜反応においても見出されると考え、以下の式を用いて水素スピルオーバー能（ η_{HVD} ）を算出した。

$$\eta_{\text{HVD}} = ([\text{acetone}] - [\text{Hydrogen gas}]) \times 2 / [\text{Catalyst metal}] \quad (8)$$

ここに、[acetone]: 反応2時間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, [Hydrogen gas]: 反応2時間後の気相水素生成量, [Catalyst metal]: 触媒金属量、である。

Eq. (8)では全ての触媒金属原子が担体上に露出しておりバルク金属は存在しないと仮定している。水素種は1対1で金属原子上に吸着するので、全ての触媒金属原子が担体上に露出していて、その全ての触媒金属原子に水素が吸着していると仮定した時の η_{HVD} は1と求められる。実際には金属は粒子として存在するので、Eq. (8)で算出したスピルオーバー能は正確な値とは言えないが、少なくとも η_{HVD} が1を超えれば水素スピルオーバーは起きていると考えることができる。

4.3.1.2. 2-プロパノール/アセトン系電池

電極触媒はFig. 3-1の手順に従って調製した。すなわち、電気伝導性を有するカーボンクロスに所定量の K₂PtCl₄/RuCl₃·3H₂O, Na₂PdCl₄/RuCl₃·3H₂O, Na₂PdCl₄/FeCl₂, Na₂PdCl₄/RuCl₃·3H₂O/FeCl₂混合水溶液を含浸吸着後、乾燥、水素還元、洗浄・乾燥という手順で電極触媒（金属担持率：30wt%）を調製した。

電流電圧特性に用いたセルの構造および計測系は Fig. 4-2, 4-3 に示したものと同じである。電極面積は 4 cm² である。電解質膜に Nafion®117、集電板にナスロン®、正極触媒にカーボンプロセス担持 Pt-Ru (30wt%)、負極にカーボンプロセス担持 Pd-Ru, Pd-Fe, Pt-Ru, Pd-Ru-Fe 複合金属触媒 (30wt%) を用いた。正極には 10 vol% のアセトン水溶液、負極には 50 vol% の 2-プロパノール水溶液を、各々毎分 0.8 mL ずつ供給した。反応温度は 60°C である。

得られた電流電圧特性から、ネルンスト式 (Eq. (9))、ファラデー則 (Eq. (10)) を用いて、開放起電力から水素活動度比 $[H]_- / [H]_+$ と、短絡電流値からプロトン生成・移動速度 mol/sec を算出し、電極触媒の電気化学的評価を行った。

$$\Delta E = R \cdot T \cdot \ln([H]_- / [H]_+) / n / F \quad (9)$$

$$I_{sc} = n \cdot F \cdot v \quad (10)$$

4.3.1.3. 触媒のキャラクタリゼーション

調製した電極触媒は、EDX 附設走査型電子顕微鏡 (Jeol, JSM-6700, JSM-6301)、EDX および EELS 附設透過型電子顕微鏡 (Jeol, JEM-2010F) および X 線回折装置 (Rigaku, RINT 2000) を用いて分析した。Sherrer の式を用いて金属粒子径を算出した。

$$D = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta) \quad (11)$$

ここに、D: 粒子径, β : 半値幅, θ : 回折角, λ : 励起波長, K: Sherrer 定数 (Pd(111) 面に対しては 1.155) である。

4.3.2. 結果と考察

4.3.2.1. 触媒のキャラクタリゼーション

活性炭担持パラジウム-鉄複合金属触媒の XRD 解析の結果、面心立方晶 (fcc) パラジウム金属バルクに見合うメインピークが得られた。Pd に対し Fe の複合比が高い程ピーク強度が小さくなった。また、Sherrer 法から算出した XRD 径を Table 4-4 にまとめた。

活性炭担持パラジウム-ルテニウム複合金属触媒の SEM 像を Fig. 4-9 に示す。炭素担体の外表面には相対的に大きな粒子が成長していたのに対し、炭素担体の内部にはミクロ孔の大きさにほぼ等しい 10 nm 程度の小粒子が存在することがわかる。SEM-EDX による分析の結果、金属の組成は粒子によって異なることが明らかになった。また、粒径の大きいものほど Pd の割合が高く、粒径が小さいものでは Ru や Fe の割合が高かった (Fig. 4-10)。Pd 金属への Fe 原子の固溶は、固溶率の増加と共に格子定数を小さくすることが既に報告されており [9]、Pd-Fe 系では合金を形成していると考えられる。

活性炭担持パラジウム-ルテニウム複合金属触媒の TEM 像を Fig. 4-11 に示す。Pd と Ru の組成が Pd/Ru=0.90, 1.56 の粒子において、ともに明確な格子縞が観察されたことから、これらの金属粒子は単結晶であることがわかる。EELS により得られたプラズマ損失スペクトルを Fig. 4-12 に示す。明確な格子縞が観察されたこれらの金属粒子のスペクトルは Pd や Ru のそれと異なっていることがわかる。以上の結果より、活性炭担持パラジウム-ルテ

ニウム複合金属触媒では粒子レベルで Pd と Ru が合金を形成していると考えられる。

4.3.2.2. 活性炭担持複合金属触媒による 2-プロパノール脱水素反応

活性炭担持 Pd-Ru, Pd-Fe 複合触媒を用いて 2-プロパノール脱水素反応を行ったところ、触媒金属の複合効果が顕著に現れた。活性炭担持 Pd-Fe 複合触媒を用いて 2-プロパノール脱水素反応を行った時の、Pd-Fe 複合比と反応 2 時間におけるアセトン転化率、気相水素生成量、スピルオーバー能の関係を Fig. 4-13 に示す。活性炭担持 Fe 触媒は殆ど脱水素活性を示さないが、Pd を複合させると触媒活性を示す。液相中に見出されるアセトン量よりも気相生成水素量の方が少ないため、生成水素の一部は金属触媒粒子中に取り込まれているか炭素担体上へスピルオーバーしていると考えられる。水素スピルオーバー能は Pd/Fe 比が 14/1 の時に最も大きくなり 46.3 と求められた。金属原子 1 個当たり 46.3 個の水素原子が吸着するとは考えられず、水素が炭素担体上へスピルオーバーしていると考えざるを得ない。同様に、活性炭担持 Pd-Ru 複合触媒を用いた時の、Pd-Ru 複合比と反応 2 時間におけるアセトン転化率、気相水素生成量、スピルオーバー能の関係を Fig. 4-14 に示す。気相生成水素量は活性炭担持 Ru 触媒の時に最も大きくなり、Pd/Ru 比が増大するほど減少した。活性炭担持 Ru 触媒を用いた時は、気相生成水素量に見合うアセトンが液相中に見出され、水素のスピルオーバーは見出されなかったが、Ru に Pd を複合させると液相中に見出されるアセトン量よりも気相生成水素量の方が少なくなった。Eq. (8) から求められるスピルオーバー能は Pd/Ru 比が 10/1 の時に最も大きくなり、55.5 と求められた。

活性炭担持 Pd 系および Pt 系複合金属触媒の金属複合比、2-プロパノール脱水素活性およびスピルオーバー能を Table 4-5 にまとめた。高いスピルオーバー能を発現するためには Pd 金属は不可欠であり、Pt 系触媒は一般にスピルオーバー能が低いことがわかる。

液相中に見出されるアセトン量よりも気相生成水素量の方が少ない理由として、酸化した炭素担体が水素により還元している可能性も否定できないが Pt 系触媒や Pd 系触媒は金属種が異なる以外は同じ調製手法を用いている。したがって、Pt 系および Pd 系触媒における水素スピルオーバー能の違いは炭素の酸化だけでは説明できず、Pd 系触媒では Pt 系触媒よりも水素スピルオーバーが顕著であると言える。

炭素材料を用いた水素貯蔵の研究は活発に行われており S. Orimo らは、グラファイトの格子欠陥部分において、物理吸着と化学吸着の間程度の力で水素が吸着しており、炭素材料による水素貯蔵には、この欠陥構造が重要な役割を果たすと主張している [10]。水素スピルオーバー現象においても Orimo らが主張する欠陥部分（エッジ）が重要な役割を果たしていると考えられる。最も水素スピルオーバー能が高かった Pd-Ru 系で水素貯蔵性能を評価すると、炭素担体 475 mg に対して水素原子が 13.3 mmol スピルオーバーしているので、水素貯蔵能は重量比で 2.8wt% と算出された。

この値は炭素系材料の水素貯蔵能としては非常に大きな値だが、一般に水素貯蔵物質では水素と材料との固気相接触により水素貯蔵量を求めるのに対し、今回の実験では、気相生成水素量と生成アセトン量との差から間接的に求めていること、また、今回の実験では炭素担持 Pd-Ru は直接気相とは接しておらず、2-プロパノールとアセトンとの混合溶液を介している。このように、今回の実験では水素貯蔵能の一般的測定条件とは測定条件が大

大きく異なっており、2.8wt%という値をPd-Ru系の水素貯蔵能と考えるべきではなく、Pd-Ru系の水素貯蔵能については一般的な手法により別途検証する必要があると考えられる。

既に報告されている2-プロパノール脱水素反応機構によると、RuやFe上では2-プロパノールのメチン水素開裂が容易に進行する[11]。一方Pd金属粒子は吸着水素種をPd金属表面から炭素担体へ供給することにより水素スピルオーバー能を発現する。このため、PdとRuもしくはFeの合金粒子は2-プロパノールの水酸基とメチン基から水素を引き抜き、炭素担体上へ効率的に水素をスピルオーバーするものと思われる。

Fig. 4-10の結果から明らかなように粒子毎に金属組成が異なるのでPd/Fe=14やPd/Ru=10といった仕込み比に重要な意味はないと考えられる。むしろ、各粒子に2種類の金属が含まれていることが、メチン水素開裂が容易なFeやRuとスピルオーバー能を有するPdとのバイメタリック効果をもたらす上で重要と考えられる。

Eq. (8)で算出した水素スピルオーバー能にはバルク金属は考慮されていない。そこで、以下を仮定してPd-Fe (Pd/Fe=14/1)の水素スピルオーバー能を算出し直した。

[仮定]

- ・全ての金属粒子径がXRD径に一致する
- ・全ての金属粒子は半球として担持されている
- ・吸着水素種は金属粒子中に吸蔵されない
- ・PdとFeの仕込み比は14/1だが、簡単のためPd単独の定数を用いて計算

金属粒径は8.0 nmなので、仕込みPdのうち表面に露出している割合は18.44%と算出される(計算の詳細は付録)。したがって、これらを考慮した水素スピルオーバー能は $251.1 (46.3 / 0.1844)$ と算出された。

4.3.2.3. 2-プロパノール/アセトン系電池の出力特性

活性炭担持Pd系およびPt系複合金属触媒を負極に用いた時の2-プロパノール/アセトン系電池の出力特性をFig. 4-15に示す。Fig. 4-4と同様に電流電圧特性が直線的な関係を示すことから、活性化分極および拡散分極が極めて小さいことが示唆される。

2-プロパノール/アセトン系電池の開放起電力および短絡電流値の大きさは負極触媒の金属種に大きく依存していた。開放起電力が反応の標準ギブス自由エネルギー変化に依らないことを示している。活性炭担持Pd系複合電極の開放起電力はPt系のそれよりも大きく、Pd-Fe複合電極の開放起電力は特に大きかった。Pd系複合電極では解離吸着水素種が炭素担体上へスピルオーバーするため、スピルオーバー能を持たないPt-Ru複合電極よりも炭素担体上の見かけ水素圧が定常的に高められる分、開放起電力が大きくなると考えられる。短絡電流値の大きさはPd-Ru>Pd-Ru-Fe>Pt-Ru>Pd-Feとなり、過熱液膜状態における2-プロパノール脱水素反応におけるアセトン転化率と同じ序列を与えた(Table 4-5, Fig. 4-15)。短絡電流値を求める反応条件下では、電流の大きさは負極の見かけ水素圧の大きさよりも、負極における脱水素反応速度の大きさに依存するため、と思われる。

2-プロパノール/アセトン系電池の開放起電力の大きさから求めた両極間の水素活動度比をTable 4-6にまとめた。負極における水素活動度の大きさは触媒金属種に大きく依存しており、水素スピルオーバー能を有するPd-Fe複合電極上の水素活動度はPt-Ruの約9

倍であることが明らかとなった。2-プロパノール/アセトン系電池の起電力は負極の水素活動度が高いほど増大する。したがって、2-プロパノール/アセトン系電池については、外部仕事を加えることを通して負極の見かけ水素圧を高めることにより、その分だけ起電力を高めることが可能になると考えられる。また、短絡電流値からファラデー則を用いて算出したプロトン移動速度 v (Table 4-6) は別途過熱液膜式 2-プロパノール脱水素反応より求めた脱水素反応速度よりも極めて小さな値をとっており (Table 4-7) 短絡電流値改善の余地はなお大きいと考えられる。

4.4. <2-プロパノール/アセトン系電池の特徴>

2-プロパノール脱水素反応器が不要な 2-プロパノール/アセトン系電池について、その特徴を明らかにするために、水素/アセトン系電池と比較しつつ出力特性の検討を行った。その結果、2-プロパノール/アセトン系電池の起電力は水素/アセトン系よりも小さく、その理由は負極上の見かけ水素圧が小さいためと結論された。

水素スピルオーバー能を有するパラジウム系触媒を負極に用いると、スピルオーバー能を持たない白金系に比べ起電力は大きくなった。解離吸着水素種が炭素担体上へスピルオーバーする分、炭素担体上の見かけ水素圧が定常的に高められるためと考えられる。

2-プロパノール/アセトン系電池の起電力は、負極における 2-プロパノール脱水素反応によって生成する水素の活動度に依存する。したがって、2-プロパノール/アセトン系電池については、外部から仕事を加えることにより負極の平衡をずらし、負極の見かけ水素圧を高めることにより、その分だけ起電力を高めることが可能になると考えられる。

水素/アセトン系電池と 2-プロパノール/アセトン系電池の負極における違いを模式的に Fig. 4-16 に示した。水素/アセトン系電池の負極においては水素分子と解離吸着水素種との間に平衡が成り立っている。それに対して、2-プロパノール/アセトン系電池の負極においては、2-プロパノールが液体で供給されるため反応サイトの被覆率は水素/アセトン系に比べ高くなるが 2-プロパノールやアセトンの吸着が主で解離吸着水素種は少ないために見かけの水素圧が小さくなり、起電力もまた小さくなると考えられる。しかしながら、負極において 2-プロパノールからアセトンと水素が生成する過程は非平衡過程(吸熱過程)であるため、触媒の性能によって定常的な負極の見かけ水素圧が変わると考えられる。さらにスピルオーバー現象を利用できれば見かけ水素圧を一層高めることが可能になる。

現状での 2-プロパノール/アセトン系電池の起電力は水素/アセトン系には及ばないが、負極における 2-プロパノール脱水素反応を水素スピルオーバー現象と上手く組み合われて効率的に進行させることができれば起電力が一層増大すると考えられる。2章において検討した過熱液膜式脱水素反応は液相懸濁式よりも遥かに高い脱水素活性を有する。したがって、2-プロパノール/アセトン系電池の負極上で過熱液膜式脱水素反応を進行させることができれば、一層大きな起電力が得られるものと期待される。

4.5. <引用文献>

[1] 佐々木智一、三浦真秀、齋藤泰和、安藤祐司、田中忠良, “2-プロパノール/アセトン

系熱再生型燃料電池の電極触媒特性”, *触媒*, 45 (2), 80-82, 2003.

[2] 安藤祐司、田中忠良、齋藤泰和, “2-プロパノール/アセトン/水素系熱再生型燃料電池出力に及ぼす負極水素圧の影響”, *水素エネルギーシステム*, 28 (1), 67-72, 2003.

[3] Y. Ando, T. Sasaki, Y. Yatabe, Y. Saito, and T. Tanaka, “Characteristics of Hydrogen Concentration Cell Constituted with a Redox Pair of 2-Propanol Dehydrogenation and Acetone Hydrogenation”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 78 (6), 1026 (2005).

[4] A. J. Robell, E. V. Ballou, M. Boudart, *J. Phys. Chem.*, 68, 2748 (1964).

[5] M. Boudart, A. W. Aldag, M. A. Vannice, *J. Catal.*, 18, 46 (1970)

[6] T. Suzuki, S. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 38, 2020 (1965).

[7] 浅岡、正水、藤元、功刀, “活性炭触媒における水素のスピルオーバー, 逆スピルオーバー現象”, *日本化学会誌*, 1976 (3), 388-393, 1976.

[8] K. Fujimoto, *J. Japan Petroleum Institute*, 27, 463 (1984).

[9] Pd-Fe solid solution: fcc, homogeneous alloys, *Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals*, vol. 2 (1967)

[10] S. Orimo, A. Zuttel, L. Schlapbach, G. Majer, T. Fukunaga and H. Fujii, *Journal of Alloys and Compounds*, 716, 356-357 (2003)

[11] Y. Ando, M. Yamashita and Y. Saito, “Reaction mechanism of 2-propanol dehydrogenation with a carbon-supported Ru-Pt composite catalyst in the liquid phase”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 76 (10), 2045-2049 (2003).

[付録]

M: Pd の原子量 (=106.4 g/mol)

ρ : Pd の密度 (=12.02 g/cm³)

r: バルク金属の粒径 (=8.0 \cdot 10⁻⁷ cm)

r_{pd}: Pd バルク金属中の Pd 結合半径 (=0.138 \cdot 10⁻⁷)

N_A: アボガドロ数 (=6.02 \cdot 10²³ mol⁻¹)

m: 仕込みパラジウム量 (=0.025 g)

より、

仕込み Pd の原子数: $m \cdot N_A / M$ (個)

仕込み Pd の体積: m/ρ (cm^3)

バルク金属 1 粒子(半球)の体積: $0.5 \cdot 4 \cdot \pi \cdot (r/2)^3/3$ (cm^3)

バルク金属粒子数: $m/\rho / (0.5 \cdot 4 \cdot \pi \cdot (r/2)^3/3)$ (個)

全金属表面積: $0.5 \cdot 4 \cdot \pi \cdot (r/2)^2 \cdot m/\rho / (0.5 \cdot 4 \cdot \pi \cdot (r/2)^3/3)$ (cm^2)

バルク表面において 1 個の Pd 原子が占める表面積: $\pi \cdot (r_{\text{Pd}})^2$ (cm^2)

バルク表面に露出している Pd 原子数:

$$0.5 \cdot 4 \cdot \pi \cdot (r/2)^2 \cdot m/\rho / (0.5 \cdot 4 \cdot \pi \cdot (r/2)^3/3) / (\pi \cdot (r_{\text{Pd}})^2) \text{ (個)}$$

バルク表面に露出している Pd の割合:

$$0.5 \cdot 4 \cdot \pi \cdot (r/2)^2 \cdot m/\rho / (0.5 \cdot 4 \cdot \pi \cdot (r/2)^3/3) / (\pi \cdot (r_{\text{Pd}})^2) / (m \cdot N_A/M)$$

$$= 1/\rho / ((r/2)/3) / (\pi \cdot (r_{\text{Pd}})^2) / (N_A/M)$$

$$= 0.1844$$

以上

Table 4-1 水素／アセトン系における
開放起電力の温度依存性

電極面積 (cm ²)	起電力 (mV)		
	20℃	40℃	60℃
2 x 2	143.8	130.4	122.5
4 x 4	129.7	118.6	109.7
理論値	132.2	118.2	104.1

Table 4-2 2-プロパノール／アセトン系に
おける開放起電力の温度依存性

電極面積 (cm ²)	起電力 (mV)		
	20℃	40℃	60℃
2 x 2	27.0	23.4	22.9
4 x 4	26.6	22.8	20.2

Table 4-3 2-プロパノール／アセトン系、
水素／アセトン系電池の正負極における
水素圧(電極面積 4x4 cm²)

	反応温度		
	20℃	40℃	60℃
p_{2-p} (atm)	2.3×10^{-4}	8.5×10^{-4}	2.9×10^{-3}
p_{H_2} (atm)	1	1	1
p_{ace} (atm)	2.8×10^{-5}	1.5×10^{-4}	7.1×10^{-4}

p_{2-p} : 2-プロパノール／アセトン系の負極見かけ水素圧

p_{H_2} : 水素／アセトン系の負極水素圧

p_{ace} : 正極見かけ水素圧

**Table 4-4 Sherrer size of carbon-supported
Pd-Fe composite metal catalysts**

Pd-Fe molar ratio	Sherrer size D / nm
1	7.8
4	6.6
10	7.7
14	8.0
20	12.4
Pd/Carbon	13.2

Table 4-5 2-Propanol dehydrogenation and hydrogen spillover
with carbon-supported composite metal catalysts

Catalyst metal (molar ratio)	Pt-Ru/C (Pt/Ru=1)	Pt-Fe/C (Pt/Fe=10)	Pd-Ru/C (Pd/Ru=10)	Pd-Fe/C (Pd/Fe=14)	Pd-Ru-Fe/C (70:7:5)
Acetone conversion / %	42.9	49.0	67.0	41.1	45.7
H ₂ (gas) conversion / %	39.5	43.3	27.2	7.9	26.9
Spillover ability / -	4.8	7.9	55.5	46.3	26.3

Spillover ability: [H(ads)] / [Pd metal] = ([acetone] – [H₂]) x 2 / [Pd metal]

Co-impregnated Pt-Ru/C, Pt-Fe/C, Pd-Ru/C, Pd-Fe/C and Pd-Ru-Fe/C (5 metal-wt%)

Reaction conditions: Catalyst 500 mg / 2-propanol 1.25 ml under boiling (90 °C) and Refluxing (5 °C) for 2 h.

Table 4-6 Rate analysis on electrode catalysts

Anode	V_{OC} / mV	$[\text{H}]/[\text{H}]_+^{1)} / -$	I_{SC} / mA	$v^2) \times 10^{-8} / \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
Pd-Fe/CC	64.2	87.6	1.4	0.7
Pd-Ru/CC	51.9	37.2	7.1	3.6
Pd-Ru-Fe/CC	44.8	22.7	5.2	2.6
Pt-Ru/CC	32.7	9.8	3.4	1.7

1) Nernst equation: $E = RT (\ln [\text{H}]/[\text{H}]_+) / nF$

2) Maximum reaction rate obtained from short-circuit current $I_{SC} = nFv$

Table 4-7 Rate of proton migration in hydrogen concentration cell compared to catalytic 2-propanol dehydrogenation

Item	Rate / $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$	Catalyst (Pd/Fe=14) Load / support	Temp. / °C	2-propanol / vol%	Measurement Apparatus
H ⁺ migration	0.72 ¹⁾	30 wt% / carbon cloth	60	50	Fuel cell
2-propanol dehydrogenation	6.00 93.5	5 wt% / carbon granule 5 wt% / carbon granule	60 90	100 100	Liquid-film ²⁾ Liquid-film ²⁾

1) Maximum reaction rate obtained from short-circuit current $I_{SC}=nFv$

2) Reaction condition: Catalyst 500 mg (Pd-Fe/C, 5 wt%-metal, Pd/Fe=14) / substrate 1.25 ml

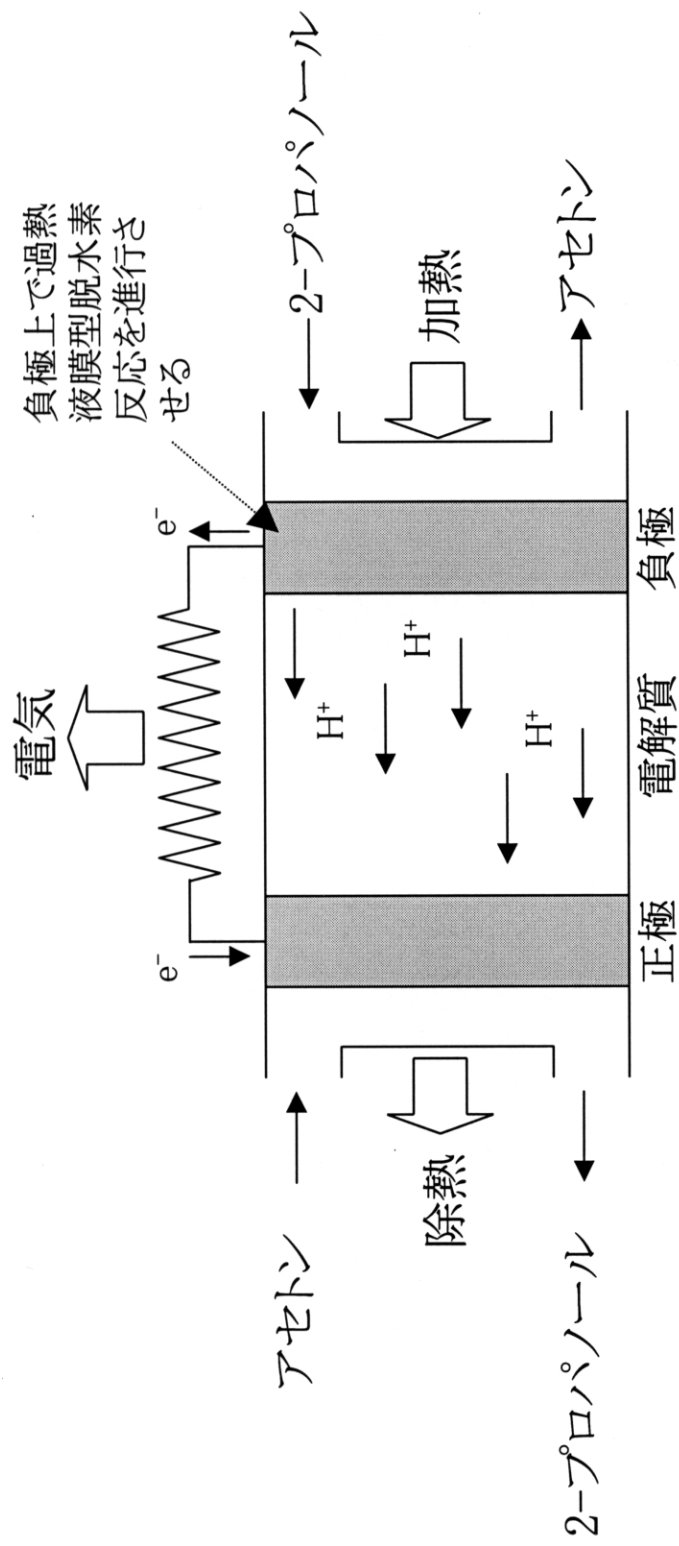


Fig. 4-1 2-プロパノール／アセトン系熱再生型電池

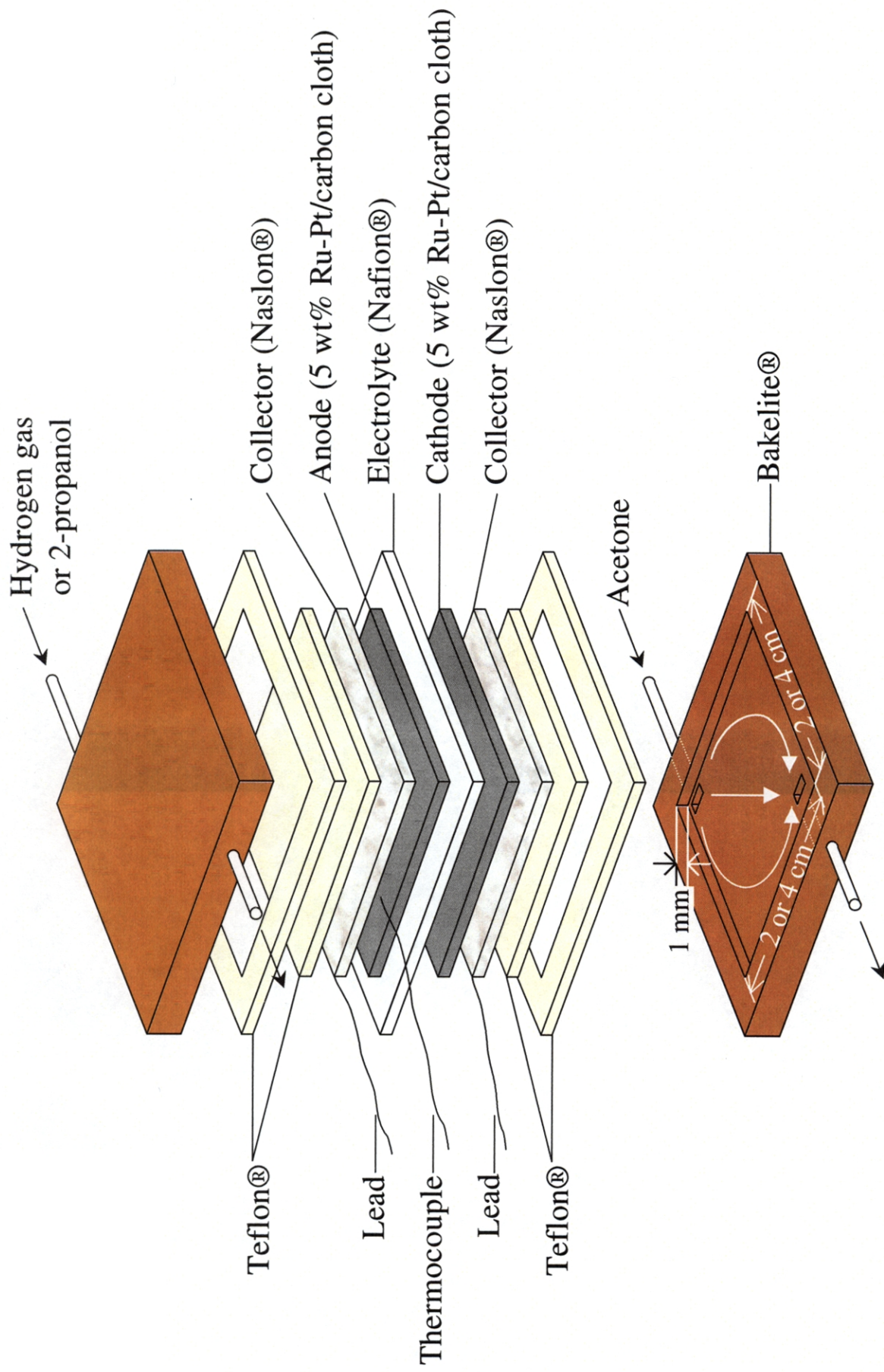


Fig. 4-2 Structure of the experimental cell

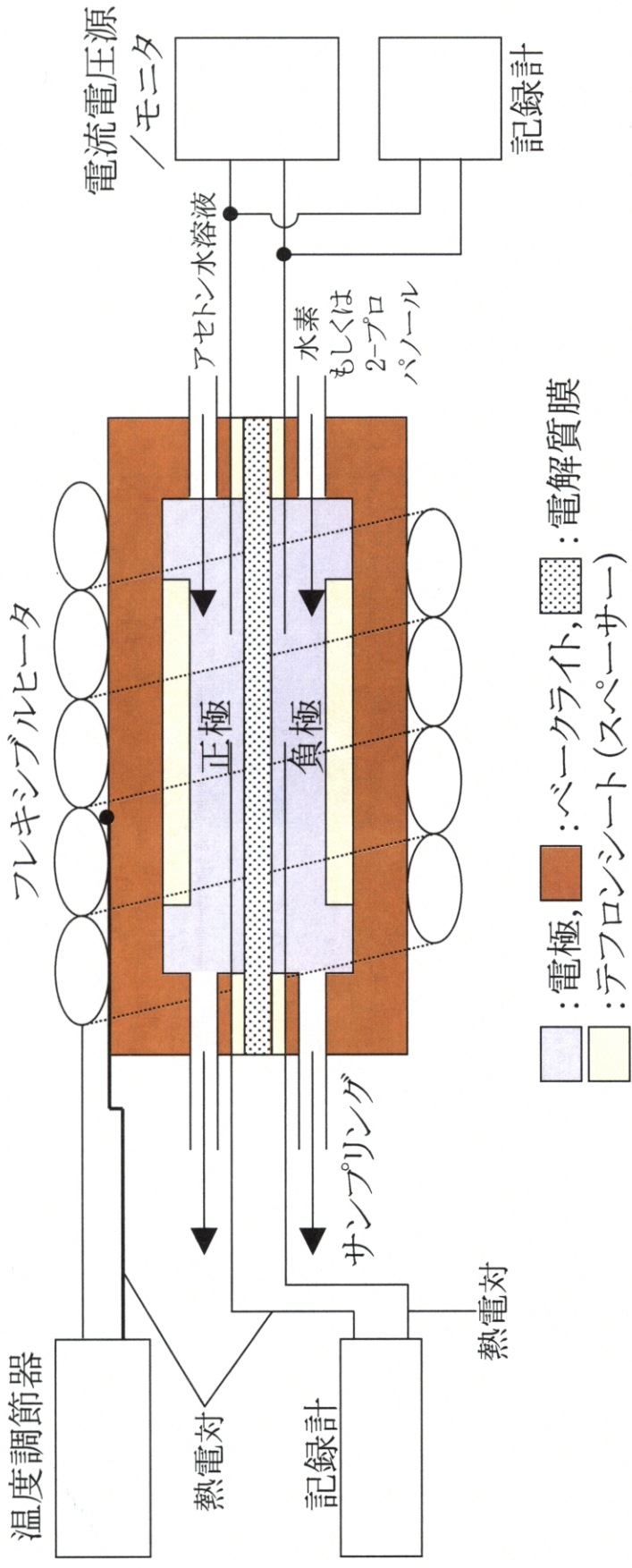


Fig. 4-3 2-プロパノール/アセトン系電池

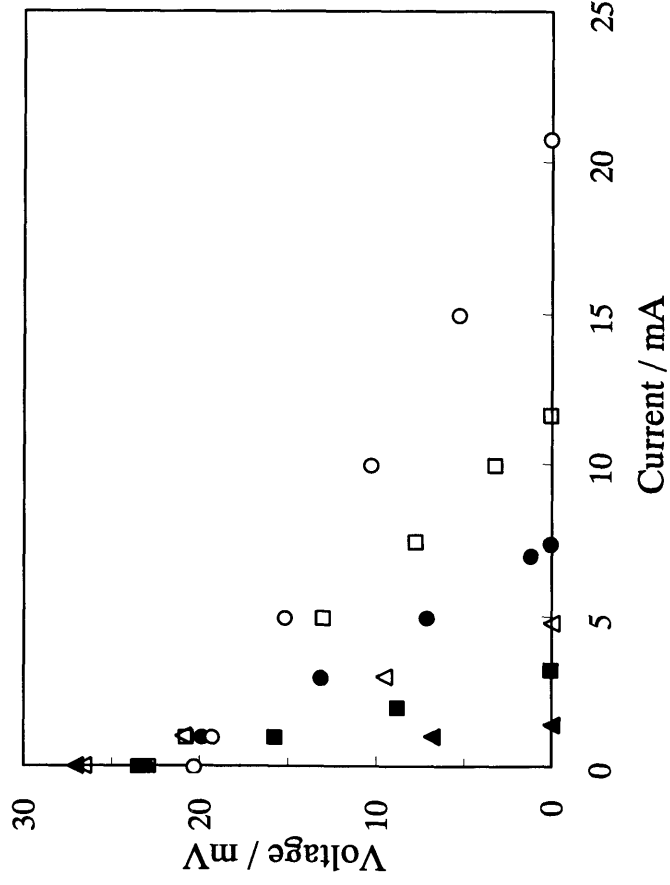


Fig. 4-4 Effects of electrode area and cell temperature on I-V characteristics of 2-propanol / acetone cell

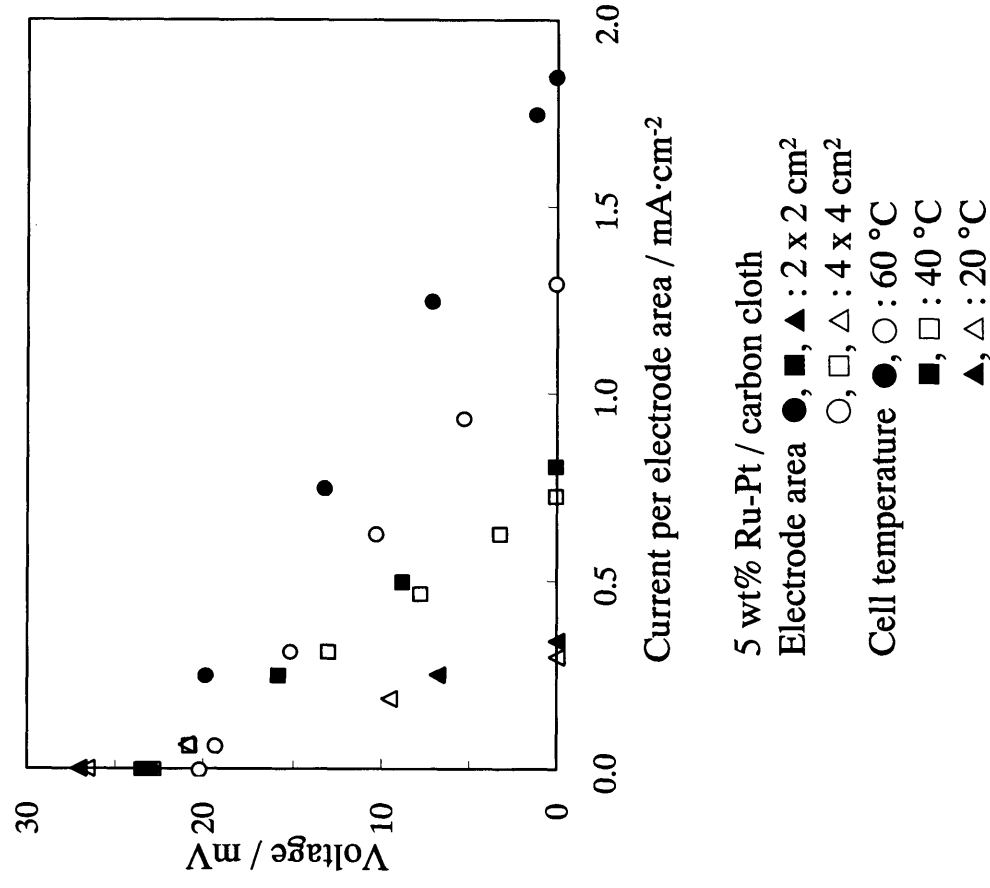


Fig. 4-5 Effects of electrode area and cell temperature on I-V characteristics per electrode area of 2-propanol / acetone cell

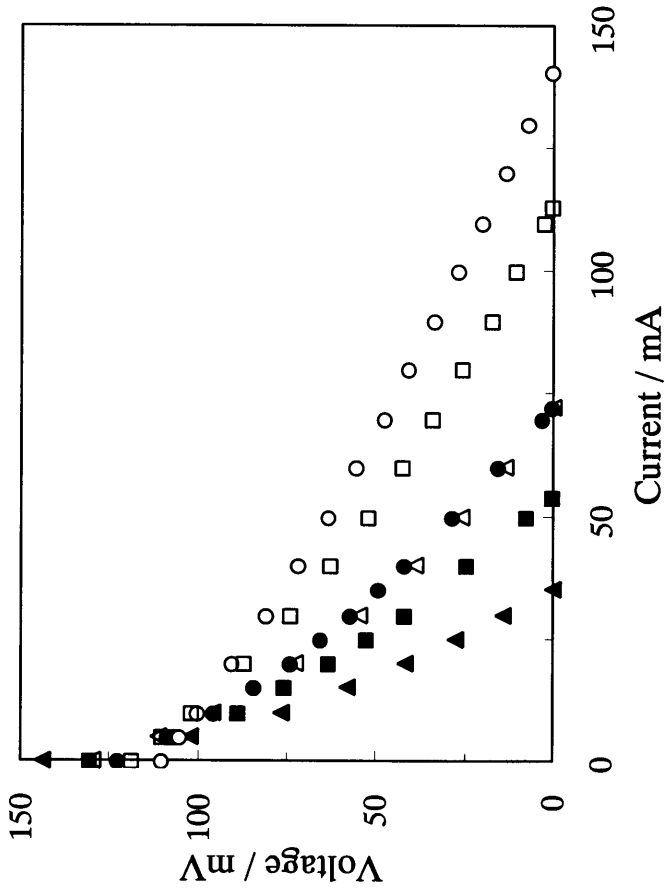


Fig. 4-6 Effects of electrode area and cell temperature on I-V characteristics of hydrogen / acetone cell

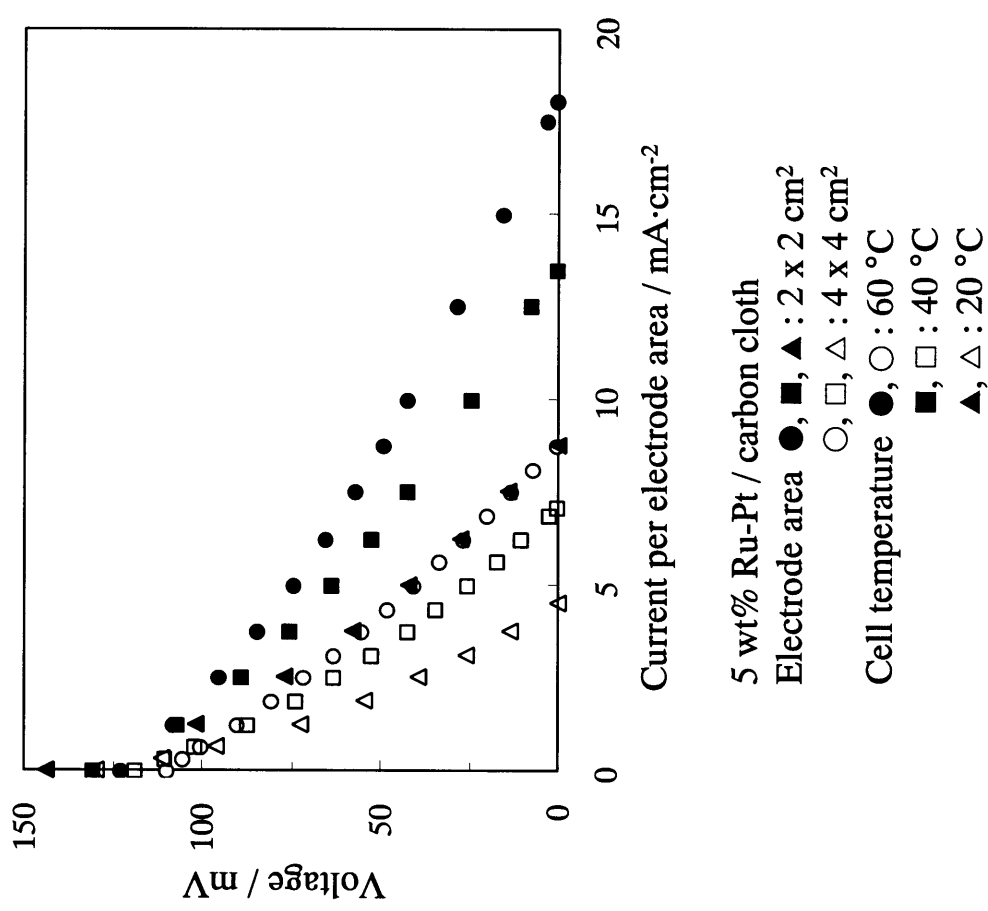


Fig. 4-7 Effects of electrode area and cell temperature on I-V characteristics per electrode area of hydrogen / acetone cell

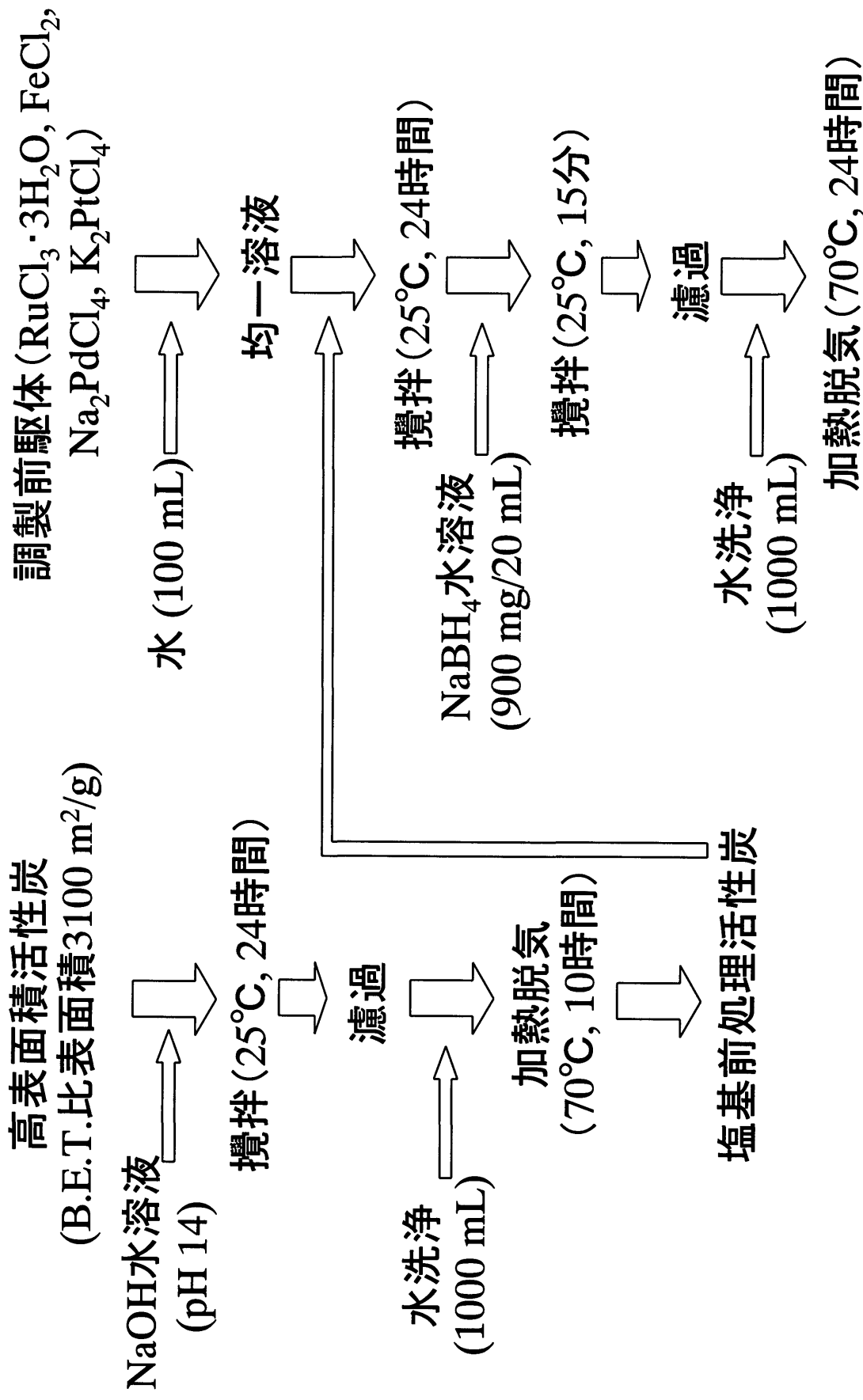


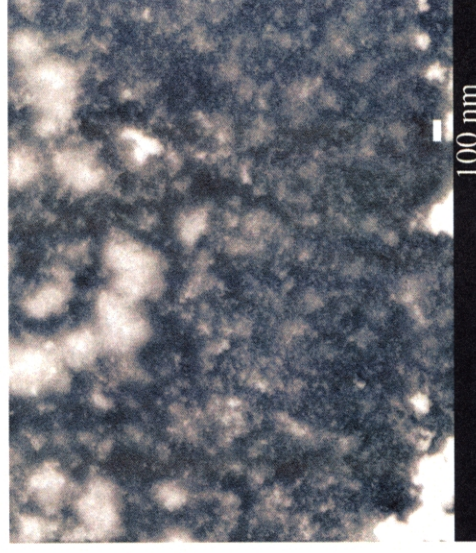
Fig. 4-8 塩基前処理活性炭への複合金属触媒の担持法



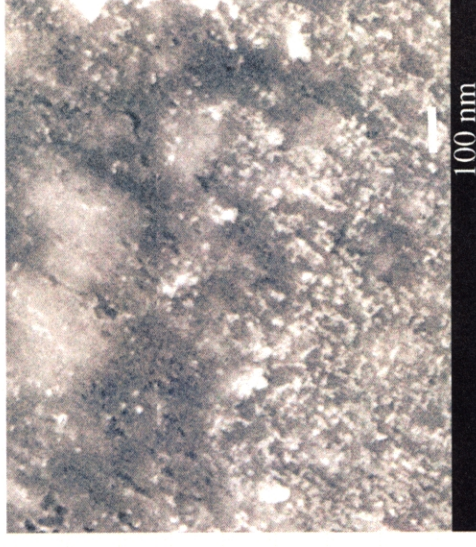
(A) Magnification: × 100



(B) Magnification: × 500



(C) Magnification: × 50,000

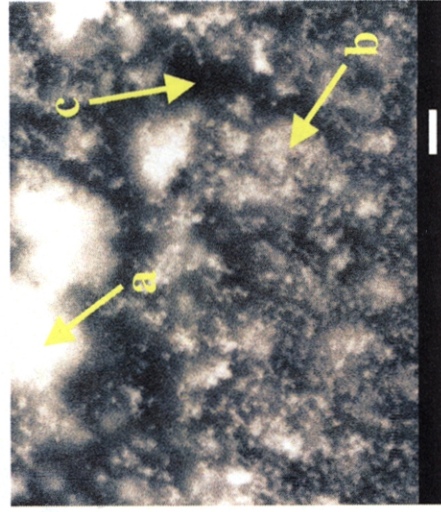


(D) Magnification: × 100,000

Catalyst: Pd-Ru/CC (Pd/Ru = 10, 30 wt%)

FE-SEM (JEOL Co., JSM-6700F, Accel. voltage: 5.0 kV, Beam: 10 nm ϕ)

Fig. 4-9 FE-SEM images of a carbon cloth-supported Pd-Ru composite catalyst

Pd-Ru/CC (Pd/Ru = 10, 30 wt %)

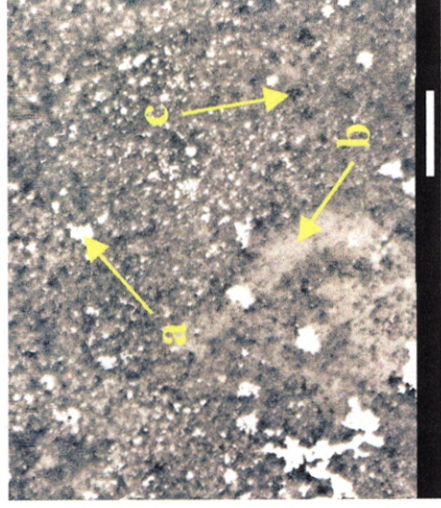
100 nm
Magnification: × 100,000

Spot	Pd / %	Ru / %
White (a)	92.7	7.3
Gray (b)	61.1	38.9
Black (c)	64.7	35.3

FE-SEM (JSM-6700F, Accel. voltage: 5.0 kV, Beam: 10 nm ϕ)

Spot	Pd / %	Ru / %
White	95.0	5.0
Gray	74.9	25.1
Black	79.8	20.2

SEM(JSM-6301F, Accel. voltage: 10.0 kV)

Pd-Fe/CC (Pd/Fe = 14, 30 wt %)

1 μ m
Magnification: × 20,000

Spot	Pd / %	Fe / %
White (a)	81.1	18.9
Gray (b)	50.5	49.5
Black (c)	45.7	54.3

SEM(JSM-6301F, Accel. voltage: 15.0 kV)

Spot	Pd / %	Fe / %
White	95.8	4.2
Gray	75.3	24.7
Black	74.3	25.7

Fig. 4-10 FE-SEM image and EDX analyses of carbon cloth-supported composite catalysts