

# 熱再生型燃料電池のための アセトン水素化/2-プロパノール脱水素触媒の開発

通沢 竜一\*、木村 純弘\*、斉藤 泰和\*、安藤 祐司\*\*、田中 忠良\*\*

\*東京理科大学工学部

〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3

\*\*工業技術院電子技術総合研究所

〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-4

Catalyst Development for Thermoregenerative Fuel Cell Consisting of  
Acetone Hydrogenation / 2-Propanol Dehydrogenation Reaction Pair

Ryuichi TOHRIZAWA\*, Yoshihiro KIMURA\*, Yasukazu SAITO\*  
Yuji ANDO\*\* and Tadayoshi TANAKA\*\*

\* Faculty of Engineering, Science University of Tokyo

Kagurazaka 1-3, Shinjuku, Tokyo 162-8601

\*\*Division of Energy Electrotechnical Laboratory

Umezono 1-1-4, Tsukuba-shi, Ibaraki, 305-8568

A redox reaction pair of acetone hydrogenation/2-propanol dehydrogenation is used as a thermoregenerative fuel cell by converting low-quality heats into electric energy directly, where catalytic dehydrogenation of 2-propanol takes place at 90°C and is coupled with the fuel cell consisting of hydrogen / acetone electrodes. At the positive electrode, catalytic reactions proceed among acetone, proton and electron. Carbon-supported ruthenium and ruthenium-platinum composite catalysts prepared by an impregnation method exhibited certain extents of electricity generation. Catalyst design for better fuel cell electrodes is proposed from a viewpoint such that vacant d-orbitals of the positive-electrode catalyst metals should possess proper lobe extensions and energy levels in order to have large adsorption abilities toward acetone and to yield 2-propanol by facile C-H bond formation.

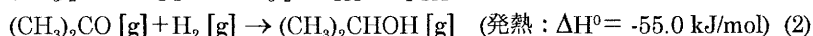
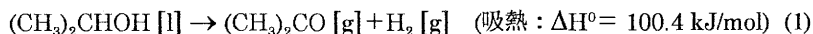
**Key words:** thermoregenerative fuel cell, positive electrode, carbon-supported catalyst

## 1. はじめに

工場廃熱、太陽熱など 100 °C以下の低品位熱の供給で進行する2-プロパノール脱水素反応 (1) と、その反応蒸留生成物であるアセトンと水素が反応する水素化反応 (2) の組合せは、200°C昇温のケミカルヒートポンプを構成する[1]。

他方、化学物質のかたちで貯えられたエネルギーを $\Delta H^{\circ}$ でなく $\Delta G^{\circ}$ として回収するなら、熱再生型燃料電池[2]が構成される(図1)。2-プロパノールを低品位熱で脱水素して得たギブスエネルギーは、負極に水素、正極にアセトンを供給する電極触媒反応を通して直接電気に変換される。そ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、限界電流はプロトン透過およびアセトン還元速度から決定される。カルノーサイクルの制約を受けないことが何よりの利点である。また、酸素分子の解離・イオン化過程が必要な水素/酸素燃料電池とは対照的に、低温かつ還元的雰囲気下で作動する。水素酸素燃料電池では酸素分子の三重結合開裂と4電子移行による陰イオン化という、活性化エネルギーの大きなredox反応過程を必要とするのに比べ、この系ではアセトンカルボニル基二重結合酸素へのプロトン付加と2電子移行型 C-H 結合形成を伴う水素化という、活性化エネルギーの小さな反応で済むことがさらなる利点として特筆される。そのうえ、必ずしもフッ素樹脂ベースである必要がないため、この燃料電池



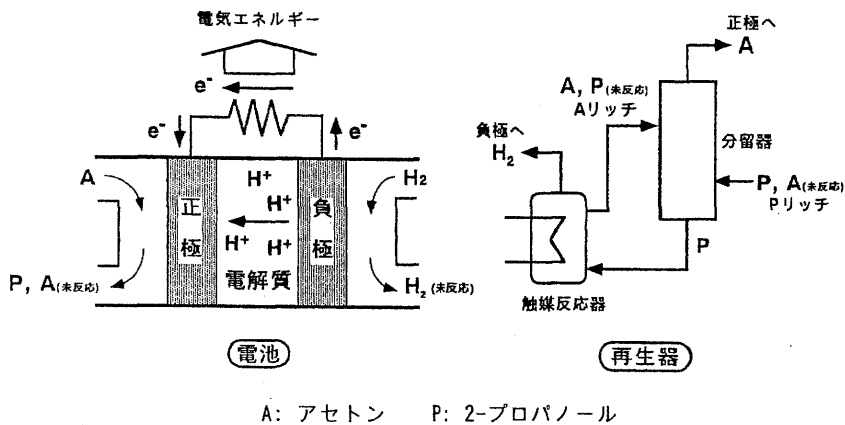


図1 熱再生型燃料電池の原理図

は高分子プロトン透過膜の選択肢が広がるという特徴を持ち、疎の点も有利である。

負極側作動物質を水素から2-プロパノールに換え、解離水素をスピルオーバーさせて得られる高い水素濃度を利用する場合には、起電力が両極間の水素定常濃度差で決まる熱駆動型水素濃淡電池が形成される[3]。

本燃料電池においては、電極触媒が開発の鍵を握っている。なぜなら、電極触媒上の水素濃度定常値は両極における電気化学的触媒反応の速度支配によって定まるからである。

本研究では、正極触媒は導電性の高いカーボンクロスと非常に大きな比表面積を持つ活性炭を担体とし、2-プロパノール中に含まれるアセトンを経率的に吸着するナノサイズ金属微粒子[4]をそこに担持させて調製した。炭素担持ルテニウムおよびルテニウム-白金バイメタリック触媒で2-プロパノール脱水素特性を調べ、アセトン還元電極特性と対比し、それらを通して、正極触媒の適切な開発指針を得ようと試みた。

## 2. 実験方法

### 2-1 炭素担持微粒金属触媒の調製

高表面積活性炭(BET比表面積 3100 m<sup>2</sup>/g、関西熱化学(株))を秤量、1 g に対し100 mlの pH12 NaOH 水溶液に加えて室温で 24 時間攪拌し、その後吸引ろ過・70 °Cで10時間真空乾燥を、最後に160 °C で1時間真空乾燥するという活性炭前処理を

行った。塩化ルテニウム(III)または塩化白金酸(II)カリウムとの混合物を金属量 100 mg に対し100 ml の水に溶かし、そこへ前処理活性炭を所定の担持率となるように懸濁させ、室温で 48 時間攪拌混合、吸引ろ過して、70 °C において10 時間真空乾燥を行い、160 °C ・1時間真空乾燥をして炭素担持ルテニウムならびにルテニウム-白金バイメタリック触媒を調製(含浸法)した。

それと別に、まずRu<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>を超音波照射下ペンタンに溶解させ、所定担持率の前処理活性炭を加えて懸濁液とし、室温で 24 時間攪拌混合後 50 °C ・真空脱気し、110 °C で2時間水素流通下Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>種の生成[5]・拡散を行わせ、次に水素雰囲気・160 °C で1時間同錯体を熱分解し、160 °C ・1時間真空乾燥して炭素担持ルテニウム触媒を調製(拡散法)した。

### 2-2 2-プロパノール脱水素触媒特性

200 ml のナス型フラスコに2-プロパノール100 mlと炭素担持触媒100 mgを加え攪拌速度500 rpmで懸濁分散させたのち、外部加熱温度90°C(沸点82.4°C)・沸騰還流条件(冷却水5°C)下で2時間脱水素反応を行い、ガスビュレットで水素生成量を15分間隔で追跡した。水素生成速度はラングミュア型速度式で整理し(触媒特性)、炭素担持ルテニウム微粒子の粒径はXRD(Scherrerの式[6])により解析した。

### 2-3 炭素担持電極触媒の調製

カーボンクロス(BET表面積 2500 m<sup>2</sup>/g、クラレ

表1 炭素担持ルテニウム金属触媒の調製法と2-プロパノール脱水素触媒活性

担持率 (wt%)	反応速度定数 k (mol/h·metal-g)	吸着阻害定数 K (dm <sup>3</sup> /mmol)
5	4.63	0.017
20	2.25	0.175
5	3.48	0.013
20	0.64	0.045

化学(株)を秤量し、1 gに対して100 mlの pH 12 NaOH 水溶液に加えて室温で 24 時間攪拌し、攪拌後吸引ろ過・70 °Cで 10 時間真空乾燥を行い、最後に 160 °C で1 時間真空乾燥してカーボクロスの前処理とした。塩化ルテニウム(III)または塩化白金酸(II)カリウムとの混合物を金属量 100 mg に対し100 ml の水に溶かし、そこに前処理したカーボクロスを入れ室温で 48 時間攪拌混合し、吸引ろ過して、70°C において10時間真空乾燥を行い、160°C・1 時間真空乾燥して炭素担持電極触媒を調製した。

#### 2-4 正極特性の検討

固体高分子電解質膜(Nafion、Du Pont)の両側に、内側から電極触媒、集電盤(ステンレス鋼繊維ナスロン、日本精線(株))、電極触媒、スペンサーの順番で挟み込み反応装置を作製した。正極には前項のようにして作製した触媒を用い、負極には同じく含浸法でカーボクロスに白金とルテニウムを複合担持(担持率 30 wt%)し調製した触媒を共通して用いた。

正極にはアセトン水を10 vol% に希釈した溶液を 100 ml/minで、負極にはチューブポンプを用いて1気圧水素を100 ml/minで供給し、反応器内温度を 80 °Cに保持して電流・電圧特性を電流電圧源/モニター(アドバンテスト(株))により測定した。また、活性炭粉末を担体とした金属触媒の2-プロパノール脱水素特性と、カーボクロス担体とした金属触媒正極の電極特性を比較した。

### 3. 結果および考察

#### 3-1 2-プロパノール脱水素特性に及ぼす触媒調製法と金属担持率の効果

表2 含浸法調整ルテニウム金属触媒の担持率と2-プロパノール脱水素触媒特性

担持率 (wt%)	反応速度定数 k (mol/h·metal-g)	吸着阻害定数 K (dm <sup>3</sup> /mmol)
5	4.63	0.017
10	1.58	0.060
15	1.40	0.065
20	2.25	0.175

表3 担持率の等しいルテニウム金属触媒の調整法と2-プロパノール脱水素触媒特性

調製法	担持率 (wt%)	速度定数 k (mol/h·metal-g)	吸着阻害定数 K (dm <sup>3</sup> /mmol)
含浸法	20	2.25	0.175
拡散法	20	0.64	0.045
含浸法+含浸法	10+10	0.90	0.077
含浸法+拡散法	10+10	0.42	0.041

ルテニウム金属担持率 5 および 20 wt% の触媒を含浸法と拡散法で調製した。2-プロパノール脱水素触媒反応はラングミュア型反応速度式でよく整理され、

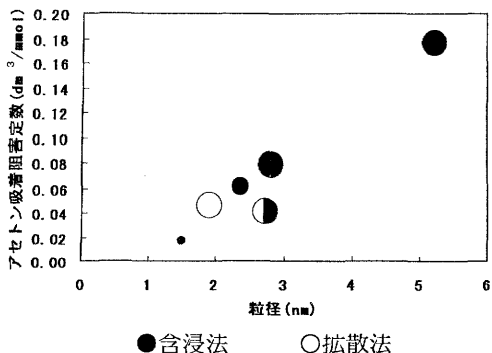
$$v = k / (1 + K[\text{アセトン}])$$

表1に示すような反応速度定数 k およびアセトン吸着阻害定数 K が求められた。アセトン吸着阻害定数 K は2-プロパノール中に含まれるアセトンの触媒表面への吸着に関する指標(アセトン吸着能)となる。この値は担持率に依らず含浸法の方が大きく、正極触媒としての適格性を持つと判断された。ルテニウム金属担持率 5、10、15、20 wt% を含浸法調製した触媒 4 種について比較したところ、アセトン吸着能は担持率が大きいほど高くなることが分かった(表2)。

含浸法調製 10 wt% 触媒に改めて含浸法を施し、担持率をさらに 10 wt% 分高めたもの、同様に拡散法を施して担持率を合計 20 wt% にしたものについても2-プロパノール脱水素特性を調べた。分割・追加担持してもアセトン吸着能は向上しないことが分かった(表3)。

#### 3-2 触媒の粒径とアセトン吸着能

炭素担持ルテニウム触媒の金属粒径とアセトン吸着阻害定数の関係(図2)から、アセトン吸着阻害定数(アセトン吸着能)は金属粒径が大き



●含浸法 ○拡散法  
丸が小さい方から順に担持率(5, 10, 20 wt%)の大きさを示す。

図2 アセトン吸着阻害定数と粒径および調製法の関係

なるほど増大する傾向が認められた。ルテニウム金属粒子の成長にとっては、拡散法より含浸法で調製したものの方が有利で、分割担持法は粒径とアセトン吸着能をともに小さく抑えることが分かった。

### 3-3 2-プロパノール脱水素特性に及ぼす触媒担体の効果

2-プロパノール脱水素触媒の担体効果については、カーボクロスよりも高比表面積活性炭粉末を担体とする方が遙かに活性は高かった(図3)。これは活性炭粉末の比表面積がカーボクロスよりも大きく、そのため金属種は均一に担持され有効な活性サイト数が多くなるためと思われる。ただし担体が同じな

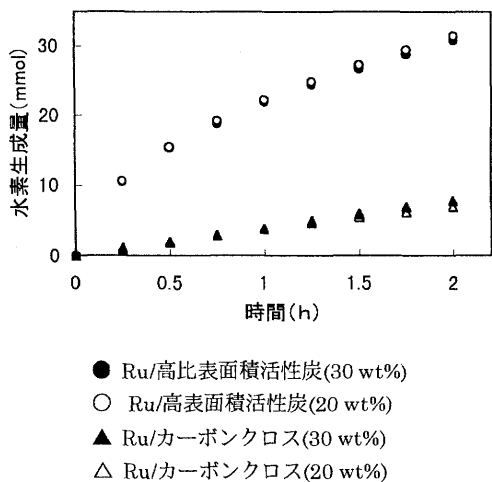
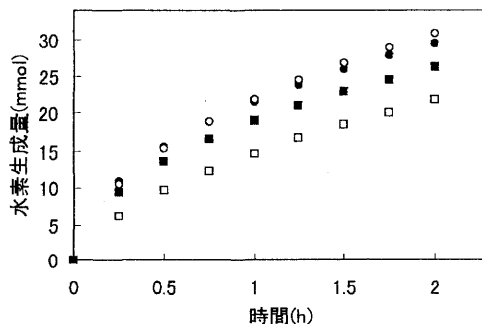


図3 金属ルテニウム触媒の2-プロパノール脱水素活性と担体

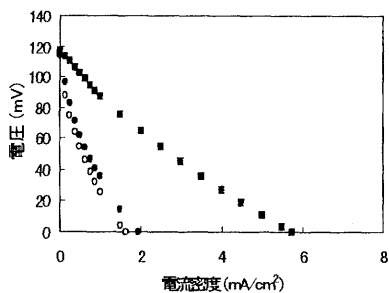


○ Ru/高比表面積活性炭(30 wt%)  
□ Ru/高比表面積活性炭(5 wt%)  
● Ru-Pt/高比表面積活性炭(30 wt%, 1:1)  
■ Ru-Pt/高比表面積活性炭(5 wt%, 1:1)  
図4 水素生成量の経時変化と金属種

ら、担持率の影響はほとんど現れないことが分かった。なお、同じ担持率でルテニウム触媒とルテニウム-白金複合触媒を比較したところ、脱水素活性は担持率30 wt%では大差ないのに、5 wt%では白金を複合させることによる活性の向上があった(図4)。白金添加によるルテニウム2-プロパノール脱水素活性の向上は、既に報告[7]されている通りである。ルテニウムによるメチン基水素の解離と白金による水素分子の脱離が相乗し、脱水素活性を高めたものと考えられている[8]。

### 3-4 電極触媒特性

電流・電圧特性は担持率にあまり依存しないのに、ルテニウムに白金を複合させた触媒を正極に用いたところ、起電力を0 mVとしたときに流れる最大電流値(制限電流)はルテニウム単独に比べて大きく向上した。しかも通常の水素-酸素燃料電池で寄与の大きい活性化分極、すなわち低電流域においてみられる電圧の急激な落ち込み(酸素分子の開裂・還元反応の活性化エネルギーに見合う電圧低下)、ならびに濃度分極、すなわち高電流域においてみられる反応物質の拡散律速に伴う電圧の急激な落ち込みは、水素-アセトン燃料電池の場合にはともに現れなかった。図5にみるように電流に対し電圧が直線的に低下していく関係が得られたのは、そこで進行する電気化学反応はオーム抵抗支配と考えてよいことを示すものである[9]。電極触媒と高分子プロ



● Ru/カーボクロス(30wt%)  
○ Ru/カーボクロス(20wt%)  
■ Ru-Pt/カーボクロス(1 : 1, 30 wt%)  
反応温度 : 80°C、水素供給速度 : 100 ml/min.  
アセトン+水(10:90)供給速度 : 1ml/min.

図5 アセトン/水素系熱再生型燃料電池の電流・電圧特性

トン透過膜の接合および正極触媒にはなお多くの改善の余地が残されている。

電極触媒上では図6のような機構で反応が進行すると考えられる[10]。まず、アセトンが吸着し、そのカルボニル酸素にプロトンが付加する。電子が加わったあと、さらに炭素-水素間に化学結合が形成されれば生成物の2-プロパノールとなる。ルテニウムのみを担持させた場合、図5にみるように電流電圧特性の担持率依存性は小さかった。しかしながら図2によればルテニウム担持率を上げるとアセトン吸着能は向上することが示されているので、アセ

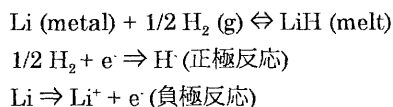
トンを水素化する電極触媒反応にとっては、①のアセトン吸着段階は重要とは言えない。

Ru-Pt複合効果に関しては、C-H結合の開裂あるいは形成の段階で正逆反応における特徴は、図5と図6の実験結果によく現れていることが分かった。

メチン基C-H結合の開裂と形成に対しては、関与する金属d軌道が結合電子の非局在化を可能にする軌道対称性のあり方から、関与する金属d軌道がdπかdσかで互いに異なる役割を果たすことが指摘される(図7)[11]。電極触媒に望ましい活性金属種の特質は、C-H結合の形成を促すdσ型空軌道の広がり準位の安定化であると言えよう[12,13]。

4. おわりに

熱再生型燃料電池に関しては、GE グループからHytecが提案されている[14]。融解水素リチウムの生成(750 K)と熱分解(1200 K)を組み合わせたものである。



本研究では2-プロパノール/アセトン/水素系熱再生型燃料電池(80~90 °C)を、逆反応にあたる2-プロパノール脱水素能と電極触媒特性とを対比する観点から検討した。

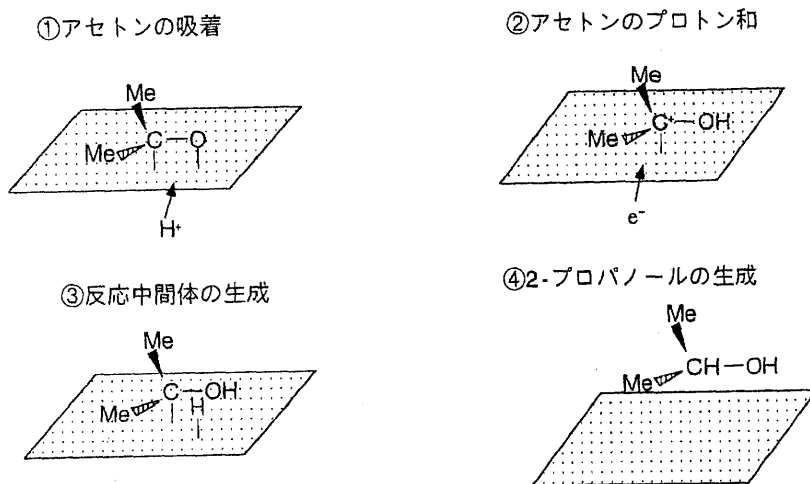


図6 電極触媒上でアセトンが2-プロパノールに転化する触媒反応機構

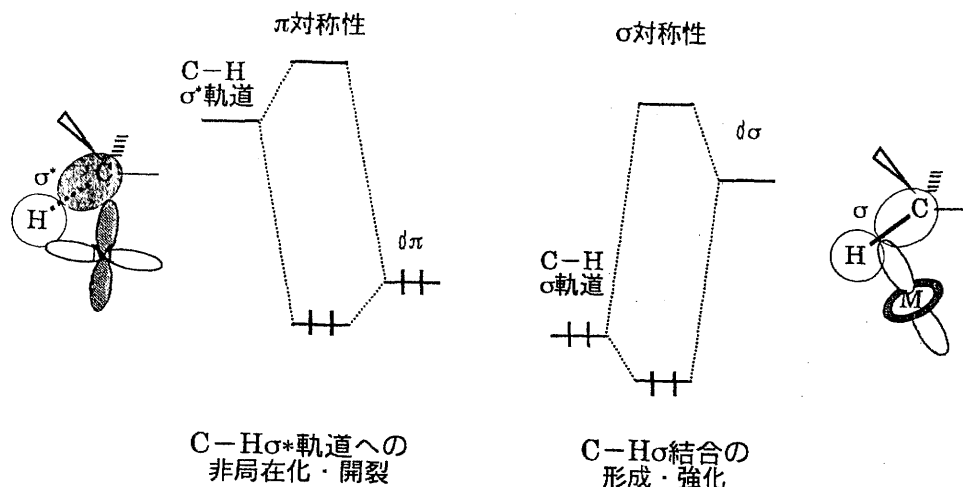


図7 触媒金属d軌道とメチン基C-H結合の軌道相関

アセトン吸着による反応障害の最も著しかった触媒は含浸法でいちどきに20 wt%担持させたもので、ルテニウム金属粒径もそのとき最大になった。正極にアセトンが吸着する過程は、電極触媒反応の進行に必須である。正極触媒として調製し電流・電圧特性を調べた結果は、ルテニウム担持率とアセトン吸着能とは密接に関係しているにも拘わらず電極特性は担持率に依存しないというものであった。他方、ルテニウムに白金を複合させて担持させたところ、2-プロパノール脱水素活性とアセトン吸着能は大差なかったのに電極特性は著しく向上した。これらのことから、アセトン還元を行う正極触媒が保有すべき機能は、アセトン吸着能ばかりでなく、C-H結合形成機能(開裂能ではなく)も必要と推論された。

C-H結合開裂を効果的に進行させるには、炭素の原子軌道と水素の原子軌道が位相を異にして重なり合う $\sigma^*$ 軌道に、遷移金属種側からd電子が移行することが必須である。この場合は、 $d\pi$ 型空軌道からの電子の非局在化が決め手になる。逆にC-H結合形成にとって望ましい触媒特性は、遷移金属種d軌道のうちの $d\sigma$ 型空軌道の広がりや準位の安定化である。

今後はアセトン吸着能の高いルテニウム金属種にC-H結合形成を有利にする他の遷移金属種を複合させ、吸着カルボニル基へのプロトン付加ならびに電子付加のあと、ヒドロキシイソプロピル基への水素種付加を円滑に進行させるバイメタリック触媒を広く検討し、正極触媒としてのさらなる適格性を探索するアプローチが望まれる。

### 引用文献

- 1) Y. Saito, H. Kameyama, K. Yoshida, *Int. J. Energy Res.*, 11, 549(1987).
- 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).
- 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) M. Nakabayashi, M. Yamashita, Y. Saito, *Chem. Lett.*, 1275(1994).
- 6) 加藤誠軌、X線回折分析、内田老鶴圃、247頁(1990).
- 7) E. Ito, M. Yamashita, S. hagiwara, Y. Saito, *Chem. Lett.*, 351(1991).
- 8) 斉藤泰和、表面、33, 1(1995).
- 9) 高橋武彦、燃料電池、共立出版(第2版)、29-34頁(1992).
- 10) 中西香爾、黒野昌庸、中平靖弘訳、モリソン・ポイド有機化学、東京化学同人(第4版)、1109-1111頁(1985).
- 11) L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.*, 4186(1958).
- 12) K. Koga, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* 94, 5454(1990); L. A. Barns, M. Rossi, C. W. Bauschlicher, Jr., *J. Chem. Phys.*, 93, 609(1990).
- 13) 御園生誠、斉藤泰和、触媒化学、丸善、81-91頁(1999).
- 14) P. Roy, S. A. Salamah, *Hydrogen Energy Progress IX* (Ed. T. N. Veziroglu, C. D.- J. Potter), vol. 3, 1623(1992).