

# ギ酸の接触分解に関する研究

中村 優子, 蓮覚寺聖一, 井上 正美, 西部 慶一

## 緒 言

メタノールやギ酸を貴金属面に接触させると、接触分解による脱水素化反応により水素吸着が起こることが知られている。パラジウムを用いて接触分解により生じた吸着水素を金属内に吸蔵させれば、例えば燃料電池の水素源として簡単に利用できるなどの利点が期待できる。

著者らは燃料電池用水素極へ利用する目的で、水素原料としてメタノール、ホルムアルデヒドおよびギ酸について、パラジウムを基体とした貴金属黒上での接触分解反応を追及し、液組成をアルカリとの混合液にした場合、貴金属黒の中では比較的ポピュラーな白金黒が接触分解には最も活性であることを見いだしてきた<sup>1),2)</sup>。一方、酸性溶液中で水素原料のギ酸はメタノールの酸化、および分解反応の中間生成物で、その H<sub>2</sub> への分解過程について多くの研究が報告されてきたが<sup>3),4)</sup>、アルカリ中での挙動についてはあまり研究されていない。

本報告では、電解液にアルカリを用いれば燃料電池構成材料の耐蝕性の面で有利であると思われるので、電気伝導性の良い30%水酸化カリウム中で白金黒付きパラジウムを用い、ギ酸の接触分解反応を検討した。

## 1. 実験方法

### 1.1 電 極

10×20mm のパラジウム板 (99.95% ニラコ (株) 製) に白金黒を付与し電極とした。また、接触分解水素量とギ酸濃度との関係を求める実験では、同じ面積のパラジウム板にパラジウム黒を付け、さらにその上に白金黒を付けた電極を用いた。

### 1.2 電 解 液

#### 1.2.1 接触分解用溶液

旭ガラス (株) 製特級水酸化カリウム30%溶液に、関東化学 (株) 製特級試薬ギ酸 (精製は行わなかった) を所定の濃度になるよう混合した。

#### 1.2.2 水素吸蔵量測定および Voltammogram 測定用電解液

1 mol · dm<sup>-3</sup> 水酸化カリウム溶液を 500 mA × 20 hr 前電解した後、充分脱気を行なって用いた。

### 1.3 接 触 分 解

密閉容器中で所定の濃度のギ酸溶液に電極を一定時間浸漬し接触分解を行なわせた。

### 1.4 接触分解に伴う水素量測定

接触分解後の試料を取り出し、蒸留水でよく水洗し、水素吸蔵量測定用電解液中へ移し、対極に白金を用いて、数 mA · cm<sup>-2</sup> の電流値で陽分極し、パラジウム中に吸蔵した水素をすべて放出したと思われる +500 mV vs. Pd-H 電極 (同一溶液中) に達するまでに要した電気量を、試料に吸蔵された水

素量 (A・sec) とした。

接触分解中、気相中への逸散水素量はガスクロ (日立製作所製263-50型) にて測定した。

### 1.5 接触分解後の試料の Voltammogram

接触分解後試料を取りだし、蒸留水で水洗後、 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  水酸化カリウム溶液中で陽分極を行なった。参照電極として Pd-H 電極を用い、対極には白金を用いた。Voltammogram は北斗電工(株)製ポテンシostat HAB-151 を用いた。

## 2. 結果および考察

Fig. 1 に、ギ酸と30%水酸化カリウム溶液の混合比を変え6hr接触分解をおこなった場合のパラジウム板に吸蔵された水素量の変化の様子を示す。ギ酸濃度15~20%で最大吸蔵量が得られ、それより高濃度側では濃度増加につれて吸蔵量は急激な減少傾向を示した。

Fig. 2 に各混合液中での吸蔵水素量の経時変化を示す。ギ酸濃度40vol%では数秒以内に吸蔵量が立ち上がり、その後変化はほとんど見られず、定常値に達した。一方、10、15vol%の場合、2~3hrまでは徐々に吸蔵量が増加し、その後極めてゆっくりと増加を続けた。しかし長期間放置後の吸蔵量を測定すると減少が見られた。これは接触分解時、気相中への散逸水素量は無視できる量であったが、序々に空気中の酸素が混入したためと思われる。

これらのことより、ギ酸濃度20%近傍を境に低濃度領域と高濃度領域では接触分解過程が異なると考えられる。

Fig. 3 にギ酸濃度40%溶液に各時間浸漬し接触分解を行なわせた試料を充分水洗後、ギ酸を含まないアルカリ液中で測定した電流-電位曲線を示す。どの曲線に対しても (A)、(B) 2種の酸化ピークが得られた。この2個のピーク群は2回目以降の走査では完全に消失しており、このピークが金属面の酸化などによるものではなく、表面吸着種によるものと推定される。電位が貴の領域の0.65V vs. Pd-H (同一溶液中) 付近のピーク (A) については接触分解時間に依存せず、(B) については分解に要した時間が短いほど (A) 側にシフトし、接触分解時間依存性が見られた。

Capon や Parson は<sup>5)</sup>、ギ酸の電解酸化に

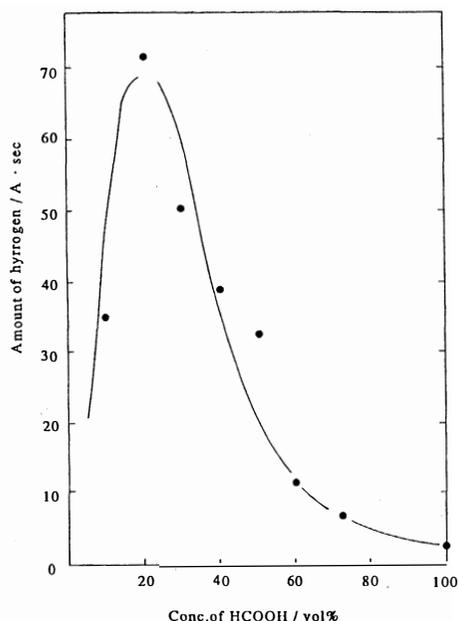


Fig. 1 Relation between concentration of formic acid in 30% KOH solution and amount of absorbed hydrogen in Pd plate

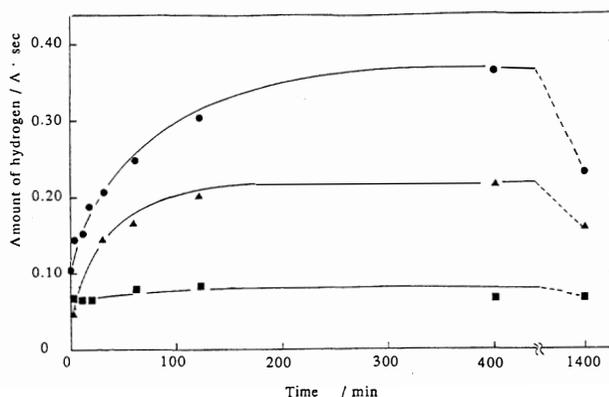


Fig. 2 Time course of the amount of absorbed hydrogen in Pd plate in HCOOH-30% KOH  
 ▲: 10vol% HCOOH ●: 15vol% HCOOH  
 ■: 40vol% HCOOH

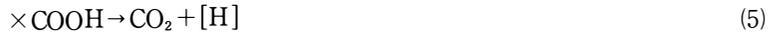
対し、



を示し、(1)式で生じた反応中間体の吸着種  $\times\text{COOH}$  が(2)式に従って  $\text{CO}_2$  を生じる反応が主経路であるが、吸着水素が存在する水素領域では(1)式で生じた  $\times\text{COOH}$  が吸着水素と反応し強吸着種  $\times\text{COH}$  に変わり表面被毒種となって蓄積し酸化反応を阻害するとしている。彼らの提唱した酸化経路を妥当であるとすれば、接触分解反応に対してパラジウムを用いた場合、金属内部に取り込まれる原子状水素を  $[\text{H}]$  で表すと、(1)に対して解離反応、



および(2)、(3)式に対して



と書き換えることができる。従って、(A)のピーク群は反応(4)における反応中間体  $\times\text{COOH}$  生成によるものであり、(B)のピーク群は(6)式に従い  $\times\text{COOH}$  より派生した反応阻害物質によるものと考えられる。このことは、パラジウム内への吸着水素量が接触分解時間に関係なく僅かであること (Fig. 1) より、電極表面に被毒物質を生成し、水素が吸着されにくくなった実験事実と一致する。

また(A)のピークが数秒の短時間で得られることより、(4)式の反応速度は早いと考えられる。

Fig. 4、および Fig. 5 にアルカリ溶液中のギ酸濃度の比較的低い5%、および15%の場合の各接触時間における電流-電位曲線を示す。両曲線とも40%の場合に見られた0.65V vs. Pd-H (同一溶液中) 付近での吸着種の酸化に相当する(A)のピーク群が得られるが、(B)に相当するピーク群は検出されなかった。なお比較のために Fig. 4 にギ酸混合液中に浸漬する前のブランク試料の電流-電位曲線を実線で示す。15%の場合、(A)のピーク群は分解時間5分まではピーク電流は増加し、その後分解

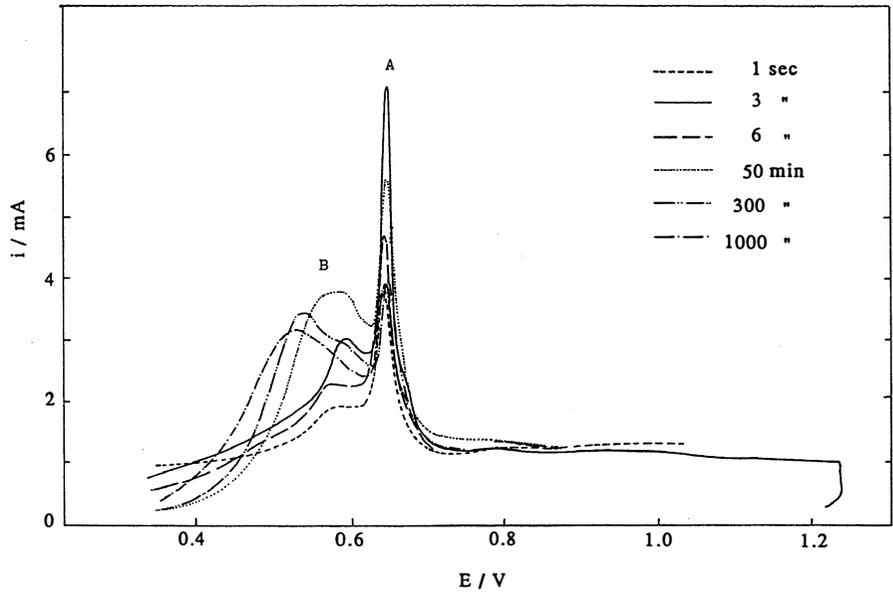


Fig. 3 Voltammograms of the surface species after the decomposition of HCOOH on Pd electrode with various dipping time in a 40vol% HCOOH-30% KOH solution

時間の増加につれて減少すると同時に、ピーク幅にも徐々に広がりが見られる。さらに、(B)に相当するピークが認められないことより、分解にともなって放出される水素はパラジウム内に吸蔵され、金属表面に吸着水素は存在せず、表面被毒物を生じる反応が進行しないためと考えられる。この推論によれば、Fig. 1 に示した水素吸蔵量の経時変化をよく説明できる。

従って、この場合の分解過程は、まず、(4)式により中間生成物  $\times\text{COOH}$  を生じ、ついで(5)式により水素吸蔵が進行する。

さらに、電流-電位曲線での走査速度とピーク電位の関係より、吸着種の情報を得るため、Srinivasan と Gileadi らの強吸着種の酸化反応に対する理論モデル<sup>5)</sup>を用いた。



の酸化反応に対して Langmuire 吸着が成り立ち、sweep 初期 ( $t=0$ ) に被覆率  $\theta=1$  を仮定すると faradaic current,  $i_F$  は

$$i_F = k_1 \theta \exp\left[\frac{(1-\alpha)EF}{RT}\right] \tag{8}$$

E: 電極電位,  $k_1$ : 速度定数,  $\alpha$ : 遷移係数, R: 気体定数, F: ファラデー定数  
逆反応の場合も同様と考えるとピーク電流  $i_p$  は

$$i_p = q\theta_p(1-\alpha)\frac{F}{RT}v \tag{9}$$

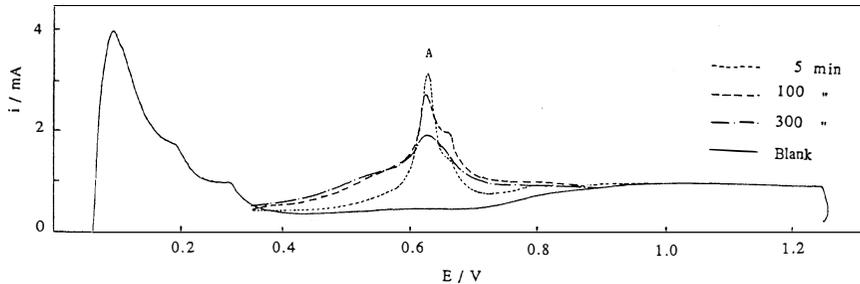


Fig. 4 Voltammograms of the surface species after the decomposition of HCOOH on Pd electrode with various dipping time in a 5vol% HCOOH-30% KOH solution

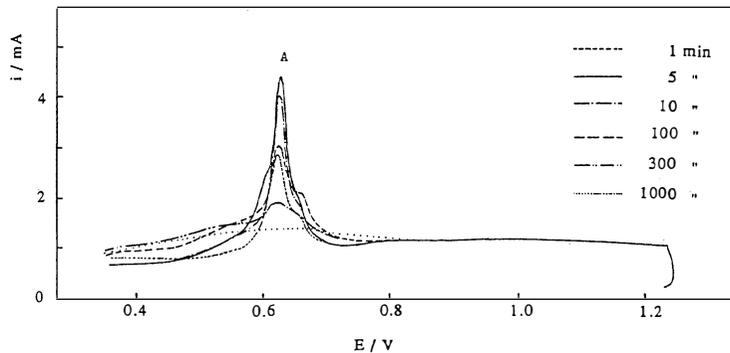


Fig. 5 Voltammograms of the surface species after the decomposition of HCOOH on Pd electrode with various dipping time in a 15vol% HCOOH-30% KOH solution

$\theta_p$ : ピーク電流値での被覆率,  $q$ : (7)式の吸着中間体の monolayer を形成するのに必要な電荷,  $V$ : 走査速度であらわせる。

よって, (8)と(9)よりピーク電流  $i_p$  に対応するピーク電位  $E_p$  は

$$E_p = \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln \frac{q(1-\alpha)F}{k_1 RT} + \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln v \quad (10)$$

として与えられる。

Fig. 6 に高いギ酸濃度80%における (A)(B) のピークに対するピーク電位と走査速度の関係を示す。これより (A) ピークの通過係数  $\alpha = 0.44$ , (B) に対して0.34を得た。Fig. 7 に低濃度側5%で得られた関係を示す。低濃度側では, (A) のピークに対し  $\alpha = 0.43$  を得た。Fig. 8 にギ酸のみの場合を示す。この場合も (A) ピークの通過係数  $\alpha$  は0.40, (B) に対して0.34を得た。これらのことから各濃度における (A), (B) ピークに属する吸着種は同一であるといえる。

以上のことより, (A) に対する吸着種は接触分解反応の反応中間体である  $\times\text{COOH}$ , (B) はそれより派生して分解反応を阻害している  $\times\text{COH}$  と推定すれば, 実験結果とよく対応している。

これまでギ酸の酸化はアルカリ溶液中では白金は不活性とされてきたが, 白金黒付きパラジウム板を用いた場合, 接触分解反応に関しては解離吸着によって生じた水素を金属内部に吸着

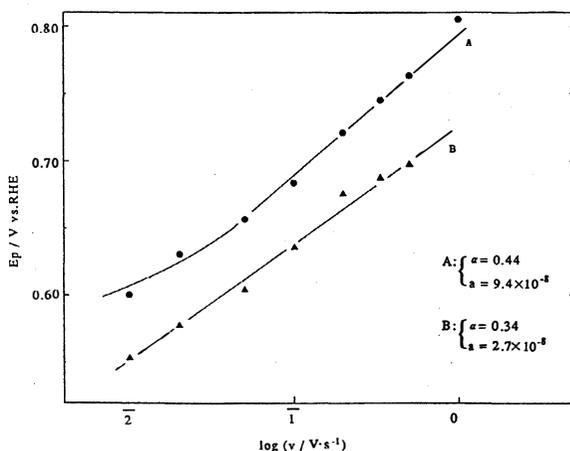


Fig. 6 Plots of the peak potential vs. the log of the sweep speed in 80 vol% HCOOH for a 5 minutes dip

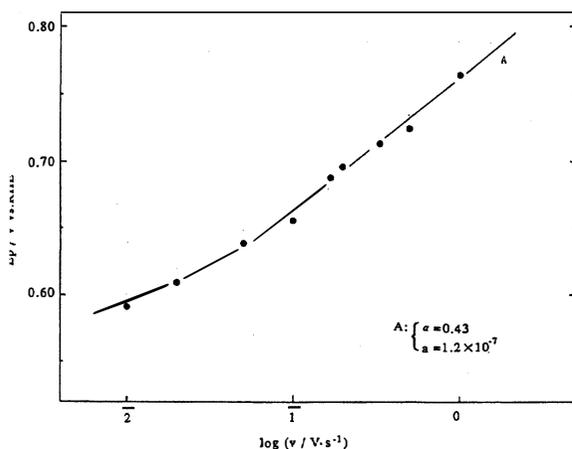


Fig. 7 Plot of the peak potential vs. the log of the sweep speed in 5 vol% HCOOH for a 5 minutes dip

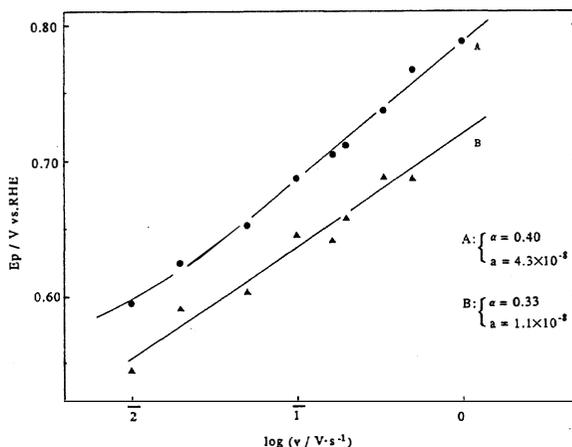


Fig. 8 Plots of the peak potential vs. the log of the sweep speed in 100 vol% HCOOH for a 5 minutes dip

するため、ギ酸の比較的低い濃度で活性を示した。

### 3. 結 論

ギ酸を30%水酸化カリウム溶液中で白金黒付きパラジウム板上で接触分解反応させた場合、ギ酸濃度約20%を境に高濃度側と低濃度側では分解過程において反応吸着種に違いが見られた。全濃度範囲では分解反応の中間体である吸着種  $\times\text{COOH}$  が生じている。低濃度側では吸着種  $\times\text{COOH}$  の  $\text{CO}_2$  へ分解を経て分解反応が進行しパラジウム板内への水素吸蔵量は増加するが、高濃度側では吸着種  $\times\text{COOH}$  が表面被毒種  $\times\text{COH}$  となって蓄積するため分解反応は阻止され、水素の吸蔵量が少ないことが明らかとなった。

#### 参 考 文 献

- 1) 中村優子, 蓮覚寺聖一, 白鳥 一: 電気化学協会講演要旨集, 第48回大会, 18(1981).
- 2) 中村優子, 蓮覚寺聖一, 白鳥 一: 電気化学協会秋季大会講演要旨集, 79(1981).
- 3) A. Capon and R. Parsons: *Electroanal. Chem.*, **45**, 205(1973).
- 4) A. Capon and R. Parsons: *Electroanal. Chem.*, **44**, 1(1973)
- 5) S. Srinivasan and E. Gileadi: *Electrochim. Acta* **11**, 321(1966)

電気化学会協会北陸支部秋季大会, 1988年10月発表

## Catalytic decomposition of formic acid in alkaline solution

Yuuko Nakamura, Seichi Rengakuji, Masami Inoue  
and Keiichi Nishibe

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Toyama University

In order to obtain hydrogen as an energy source for fuel cell, the catalytic decomposition of formic acid was investigated on a platinized palladium plate in 30% KOH solution. The hydrogen once formed by the decomposition of formic acid was absorbed in platinized palladium plate by dipping method. The amount of absorbed hydrogen was increased with increasing the concentration of formic acid up to 20 vol% of formic acid and decreased above higher concentration. Voltammetric study demonstrates two kinds of adsorbed species of (A) and (B) according to the decomposition process. (A) was observed in any concentration of formic acid in alkaline solution, while (B) was not observed in dilute solution (below 20%). The properties of (A) and (B) were discussed.

〔英文和訳〕

### ギ酸の接触分解に関する研究

中村 優子, 蓮覚寺聖一, 井上 正美, 西部 慶一

水素を燃料電池用エネルギー源として使用する目的で、白金黒付きパラジウム板上30% KOH 溶液中でギ酸の接触分解を行なった。ギ酸の分解により生じた水素を白金黒付きパラジウム板に浸漬法により吸蔵させた。吸蔵された水素量はギ酸濃度 20vol% までは増加し、それを越える濃度では減少した。Voltammogram の研究より、分解過程に関して (A)、(B) 二種の吸着種の存在が明らかとなった。(A) の吸着種はアルカリ中のギ酸の全濃度範囲で観測されたが、吸着種 (B) はギ酸の薄い濃度領域 (20%以下) では観察されなかった。(A)、(B) の性質について検討した。