無電解めっきにより析出させた Pd 粒子の メタン燃焼触媒活性に対するリン含有量の影響

小早川紘一*, 数野敦史*, 千葉 史*, 米倉喜一郎*,
佐藤祐一*, 福原長寿**, 五十嵐哲***

Effect of Codeposited Phosphor Content on the Catalytic Activity of Electroless-deposited Pd Particles for Methane Combustion

Koichi KOBAYAKAWA*, Atsushi KAZUNO*, Fumihito CHIBA*, Kiichiro YONEKURA*,
Yuichi SATO*, Choji FUKUHARA** and Akira IGARASHI***

Key Words : Phosphor Content, Electroless-deposited Pd Particle, Catalytic Activity, Methane Combustion

1. 緒 論

メタンは石油より埋蔵量が多く、硫黄化合物を含まないので、都市ガスとして、発電タービンや自動車エンジンなどの熱機関の燃料として、広く使われてきている。しかし、メタンも高温で燃焼させれば、窒素酸化物が生成する。金属酸化物の粉末やハネカム上に Pd 等の貴金属あるいは遷移金属の微粒子を担持し、そこにメタンと空気の混合ガスを通じると、メタンをより低い温度で燃焼させることができ、窒素酸化物を発生させることなく、熱エネルギーを得られる。また、このメタン燃焼反応は触媒反応なので、稀薄なメタンを燃焼させることができ、メタン熱機関の排ガス中から未燃焼メタンを除去できる。このように、メタン触媒燃焼はさまざまなところに用いられ、あるいは、応用するために盛んに研究されてきている¹⁾。

Pd はメタン触媒燃焼のための触媒として最も活性が高く、これまで伝統的な触媒金属微粒子作製法である含浸法により調製されてきている。しかし、この調製法では Pd 塩の分解・還元を水素雰囲気下、数百°C で数時間以上行うので、多量の熱エネルギーを必要とする。一方、Pd 触媒は、無電解めっき法により、セラミックス粉体上に、より少ない熱エネルギーを用いて容易に調製でき

る²⁾。この方法によって Pd 触媒を調製し、メタン燃焼触媒としての活性を調べたところ、この Pd 触媒は含浸法により調製された Pd 触媒と同等、あるいは、それ以上の触媒活性を示した³⁾。

含浸法による Pd 調製法の場合、析出した Pd 粒子中に Pd 塩のアニオン、特に塩化物イオンが含まれると、メタン燃焼触媒活性が阻害される^{4),5)}。無電解めっき物には、還元剤の成分であるリン、ホウ素、あるいは炭素原子が共析する。青木はジルコニアに無電解めっきにより担持した Ni 粒子のプロパン触媒燃焼に対する活性が、共析したリンの含有量に影響されることを示した⁶⁾。われわれの場合、還元剤にフォスフィン酸ナトリウムを用いているので、析出させた Pd にはリンが含まれる。本研究では、リン含有量の Pd 粒子のメタン燃焼触媒活性に対する影響を調べた。

2. 実験方法

γ -アルミナ粉末(住友化学工業, ASK-GT 00, 粒径 35 μm , 比表面積 154 m^2/g) 17 g を 0.5 g/L PdCl₂ 溶液 (0.04 mol/L 塩酸溶液) 100 mL に分散し、PdCl₂ を吸着させ、水洗し、110°C で乾燥した。この粉末 1.85 g を 70°C に加温した 0.06 mol/L NaH₂PO₄ 溶液 (50 mL) に分散し、Pd 触媒核を粉末上に形成させた後、溶液中に Pd 錯体溶液 (0.03 mol/L PdCl₂, 0.24 mol/L エチレンジアミン, 0.6 mmol/L チオジグリコール酸) を毎分 3.3 mL の速度で Pd 担持量が 1 wt% になるように滴下した。1 wt% の担持に必要な Pd 錯体溶液の滴下量は予め求めておいた。NaH₂PO₄ 溶液の濃度や温度を変えることによって析出物中の P 共析濃度を変えた。得られた Pd 担持アルミナ粉末を、ろ過、洗浄、乾燥して実験に使用した。Pd とリンの析出量は析出物を王水で溶かし、ICP により測定した。

* 神奈川大学 工学部 (〒221-8686 神奈川県横浜市神奈川区六角橋 3-27-1)

Fac. of Eng., Kanagawa Univ. (3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221-8686)

** 八戸工業大学 工学部 (〒031-0814 青森県八戸市妙 88-1) Fac. of Eng., Hachinohe Institute of Technology (88-1, Myo, Hachinohe-shi, Aomori 031-0814)

*** 工学院大学 工学部 (〒192-0015 東京都八王子市中野町 2665-1)

Fac. of Eng., Kogakuin Univ. (2665-1, Nakano-cho, Hachioji-shi, Tokyo 192-0015)

Fig. 1 Relationship between methane conversion and reaction temperature on γ -alumina loaded 1 wt% Pd at various plating conditions.

■ : 0.06 mol/L NaH_2PO_2 (70°C), P content ; 25.5%
 ▲ : 0.06 mol/L NaH_2PO_2 (50°C), P content ; 16.7%
 ● : 0.01 mol/L NaH_2PO_2 (70°C), P content ; 9.3%

Pd 担持アルミナ粉末のメタン触媒燃焼活性は酸化反応装置を用い、メタン反応率(燃焼したメタンの量/供給したメタンの量, 実験としてはそれぞれの濃度をガスクロマトグラフィーにより測定した)により調べた。供給ガス中のメタン濃度は1%で、空間速度(1時間のガス供給体積/触媒体積)は10,000 h⁻¹であった。

3. 結果および考察

γ -アルミナにPdを担持すると0.1%の担持量で大きな触媒効果を示し、担持量を増すと活性はさらに増す。しかし、活性増大の程度は担持量とともに通減するので、Pd 担持量は1 wt%で十分であると考えた。析出したPdの直径は2~3 nmで、よく分散していることがTEM写真により確認された。

Pd 担持量を一定とし、リン含有量(本稿では、析出物の総質量中に占めるPの質量の割合を、含有量と表す)を変えるために、 NaH_2PO_2 浴の濃度と温度を変えた。異なるめっき条件でPdを1 wt%担持させたアルミナ粉末における、メタン反応温度とメタン反応率の関係を図1に示した。還元剤濃度0.01 mol/L、浴温70°Cで調製した触媒(P含有量9.3%)で最も低い温度からメタンの燃焼が起こり、また、最も低い温度でメタンは完全燃焼した。還元剤濃度が0.06 mol/Lの場合、Pdめっき時の浴温を変えても、得られた試料(70°Cで調製した試料のP含有率25.2%, 50°C調製試料では16.7%)の触媒活性はほとんど同じであった。

図1の結果を、メタン反応率が50%となる温度と析出物中のP含有量の関係で示すと図2となる。P含有量が低くなると反応率50%温度が大きく低下した。調製した試料の場合、めっき温度が低いとPdの析出速度

Fig. 2 Relationship between temperature of methane 50% conversion and Pd content in deposits.

が少し遅くなった(図2でP含有量16.7%の試料)。1 wt%担持するのに70°Cでは105秒を要し、50°Cの場合には120秒を要した。しかし、Pd析出速度の違いは1割ほどなので、Pd粒子の触媒活性には影響していないと考える。

リン共析量3.7 wt%以上のPd膜を250°C以上に加熱すると、Pd相の結晶化と同時にPd₆Pが結晶成長する⁷⁾。粉末上に析出させた粒子についても同様のことが起こるとすれば、本実験の場合、メタンの反応開始と同時にPd₆Pが生成していることになる。しかし、担持量1 wt%ではPd量が少ないので、10 wt%にした試料を調製し、燃焼試験後にXRD解析したところ、Pd₆Pの生成は認められなかった。これは、Pdの量が少なかったためで、実際にはPd₆Pが生成していると考えられる。したがって、P含有量の増加によるPd担持試料の触媒活性の低下は、触媒であるPdの有効量の減少によるものと考えられる。あるいは、メタンまたは酸素、あるいは両者のPd粒子への吸着がPd₆Pの存在によって妨害されたとも考えられる。妨害機構の詳しい検討は今後の課題である。

(Received June 24, 1999; Accepted September 6, 1999)

文 献

- 1) *Catal. Today*, 47, (1999). メタンの触媒燃焼・触媒酸化を中心に触媒燃焼が特集されている。
- 2) 佐藤祐一, 藤橋勝治, 斎藤 学, 関野修二, 小早川紘一, 早田輝信; 表面技術, 42, 827 (1991)
- 3) 佐藤祐一, 吉田 徹, 小早川紘一, 福原長寿, 五十嵐哲; 表面技術協会第88回講演大会講演要旨集, 21 C-18 (1993)
- 4) C. F. Cullis, B. M. Willatt; *J. Catal.*, 86, 187 (1984)
- 5) D. O. Simone, T. Kennelly, N. L. Brungard, R. J. Farrauto; *Appl. Catal.*, 70, 87 (1991)
- 6) 電気鍍金研究会; 無電解めっき 基礎と応用, p. 93 (日刊工業新聞社, 1994)
- 7) 水本省三, 縄舟秀美, 内田 衛, 芳賀正記; 表面技術, 40, 477 (1989)