

課題番号 : 2014A-E09  
 利用課題名 (日本語) : 水加ヒドラジン酸化触媒の In-situ XAFS 解析 (2)  
 Program Title (English) : Operando XAFS Study of hydrazine oxidation catalysts for use in anion exchange membrane fuel cell (2)  
 利用者名 (日本語) : 坂本 友和<sup>1)</sup>、松村 大樹<sup>2)</sup>、西野 英理子<sup>1)</sup>、岸 浩史<sup>1)</sup>、朝澤 浩一郎<sup>1)</sup>、田村 和久<sup>2)</sup>、西畑 保雄<sup>2)</sup>、田中 裕久<sup>1)</sup>  
 Username (English) : T. Sakamoto<sup>1)</sup>, D. Matsumura<sup>2)</sup>, E. Nishino<sup>1)</sup>, H. Kishi<sup>1)</sup>, K. Asazawa<sup>1)</sup>, K. Tamura<sup>2)</sup>, Y. Nishihata<sup>2)</sup>, H. Tanaka<sup>1)</sup>  
 所属名 (日本語) : 1) ダイハツ工業株式会社, 2) 日本原子力研究開発機構  
 Affiliation (English) : 1) Daihatsu Motor CO., LTD., 2) Japan Atomic Energy Agency  
 キーワード : アニオン形燃料電池、In-situ XAFS、ヒドラジン酸化触媒、局所構造

### 1. 概要 (Summary)

近年、石油資源枯渇の問題や地震などの非常時におけるエネルギーグリッドの役割から次世代自動車として期待されるのが燃料電池車である。我々はエネルギー密度が高い水加ヒドラジンを燃料として用いたアニオン形燃料電池の研究開発を産官学連携で進めている。今回、アニオン形燃料電池用アノード触媒として応用するため Ni-M/C (M = Zn, Mo, Cu) ヒドラジン酸化触媒をメカノケミカル法で合成した。各種触媒のヒドラジン酸化反応中の局所構造と電子状態は In-situ XAFS を用いて解析され、電気化学的酸化反応における選択性の違いを系統的に取得された吸収端と EXAFS スペクトルから解析した。その結果、Ni の電子状態と合金化効果によって選択性が支配されていることが示唆され、今後の材料開発の設計指針を得ることができた。

### 2. 実験(目的,方法) (Experimental)

50wt% Ni-Zn/C、50wt% Ni-Mo/C、50wt% Ni-Cu/C 電極触媒はメカノケミカル法で合成された。その場解析のため合成された触媒、溶媒、イオノマーを混合し、カーボンペーパーへ塗布、乾燥させ、電極シートを作製した。作製された電極シートは専用の解析用セルにセットされた。その他、解析セルには参照電極 (Hg/HgO)、補助電極 (Pt コイル)、作用電極 (カーボン)、電解液供給/排出チューブが取り付けられた。

電解液中の電極触媒の電位制御としてポテンシオスタット (BAS/A1s660a) が用いられた。局所構造のその場解析として BL14-B1 の透過法 XAFS が用いられた。

### 3. 結果と考察 (Results and Discussion)

図 1 に発電中の Ni-Mo/C の Ni-K 端の吸収端スペクトルと EXAFS 領域の動径分布関数を示す。参考として Ni/C のスペクトルも合わせて示す。図 1 を見ると発電中の Ni3Mo/C の Ni-K 端の酸化状態は Ni/C と比較して低い。

これは Ni の酸化状態とアンモニア排出量に強い相関があることが示唆されたと考える。その他の触媒においてメカノケミカル法で合成された Ni-Zn/C の Zn は金属的であり、Ni と Zn の合金化効果で高い活性を示すことが示唆された。また、Ni-Cu/C の構造は Ni3Cu で帰属でき、Cu との合金化は選択性を悪化させると考える。

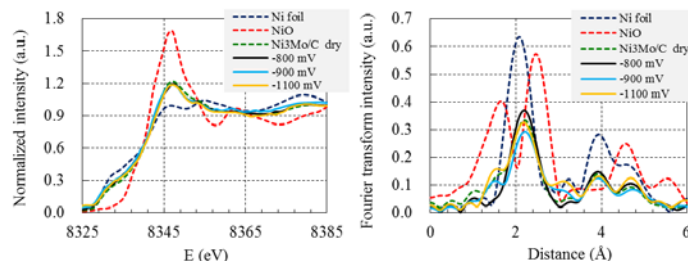


図 1. ヒドラジン酸化反応の Ni3Mo/C の Ni-K 吸収端と EXAFS 動径分布関数

### 4. その他・特記事項 (Others)

なし。