

課題番号 : 2014B-E12
 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 (3)
 Program Title (English) : Operando XAFS Study of hydrazine oxidation catalysts for use in anion exchange membrane fuel cell (3)
 利用者名 (日本語) : 坂本 友和¹⁾、松村 大樹²⁾、岸 浩史¹⁾、朝澤 浩一郎¹⁾、田村 和久²⁾、西畑 保雄²⁾、田中 裕久¹⁾
 Username (English) : T. Sakamoto¹⁾, D. Matsumura²⁾, H. Kishi¹⁾, K. Asazawa¹⁾, K. Tamura²⁾, Y. Nishihata²⁾, H. Tanaka¹⁾
 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) R&D Division, Daihatsu Motor Co., Ltd. 2) Japan Atomic Energy Agency
 キーワード : アニオン形燃料電池, 水加ヒドラジン, XAFS その場解析, 反応メカニズム

1. 概要 (Summary)

水加ヒドラジンを燃料とするアニオン形燃料電池の課題は出力と耐久性の両立に加え, アンモニア排出量の低減も求められる. 今回, アノード触媒として Ni 酸化物表面上でのヒドラジン酸化反応メカニズムと反応中の触媒の電子状態を XAFS によるその場解析で解明したので報告する.

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

50wt% Ni/C 電極触媒は液相還元法で合成され, 直接塗布により電極シートを作製した. 電極シートは専用の解析用セルにセットされた. 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/Als660a) 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 に各電位での XANES スペクトルを示す. なお, 図中の電位は全て Hg/HgO 参照電極に対する電位を示している. 図 1 より, ヒドラジンの存在有無共に Ni-K 吸収端の最大強度は電位依存していることがわかる. 図 2 に 1M KOH, 1M KOH + 0.1M HH 中における各電位に保持した時の触媒の Ni-K 吸収端の強度を示す. 1.64 付近に示す点線は触媒乾燥状態での Ni-K 端強度を示しており, このラインより強度が高い場合は酸化側, 低い場合は還元側へと触媒の電子状態が変化していることを示す. 図 2 より, ヒドラジンの有無に関係なく, 低電位 (-1.2V) では触媒の電子状態は酸化側であり, 高電位へ進むに従い触媒の電子

状態は還元側へとシフトしている. これは触媒表面の吸着種からの電子の局在化が示唆されており OH⁻とヒドラジンの吸着エネルギーを考慮すると OH⁻の電子の局在化に由来すると考える. つまり Ni 酸化物表面上での電気化学的なヒドラジンの酸化反応は OH⁻の吸着から始まり, ヒドラジンが吸着種にダイレクトに反応することで進行すると考える. 今後は理論計算によっても反応メカニズムを検証し, 実験との整合を確認する.

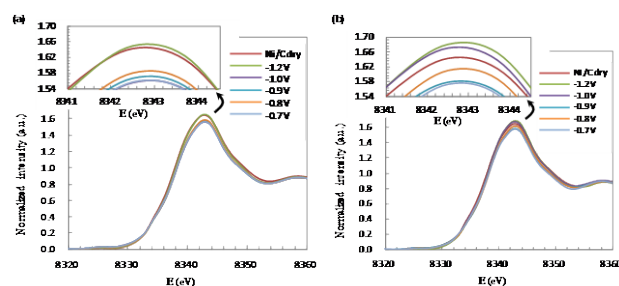


図 1. Ni-K 端の XANES スペクトル a) 1M KOH 中, b) 1M KOH + 0.1M HH

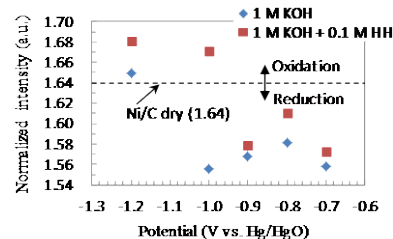


図 2. 保持電位と XANES 強度との関係

4. その他・特記事項 (Others)

なし