水加ヒドラジン酸化触媒の In-situ XAFS 解析

Analysis of hydrazine oxidation catalysts using In-situ XAFS

坂本 友和¹⁾、松村 大樹²⁾、朝澤浩一郎¹⁾、西畑保雄²⁾、田中裕久¹⁾

Tomokazu SAKAMOTO, Daiju MATSUMURA, Koichiro ASAZAWA, Yasuo NISHIHATA, Hirohisa TANAKA

¹⁾ダイハツエ業(株) ²⁾(独)日本原子力研究開発機構

(概要)

SPring-8 BL14-B1 (原子力機構ビームライン)にて XAFS を用いたヒドラジンを燃料としたアニ オン形燃料電池用アノード触媒の局所構造と電子状態をその場解析した。今回の解析は世界初のチ ャレンジであったが、1M KOH 中と 1M KOH + 0.1 M 水加ヒドラジン中にて系統的に電位を変化させ たときの Ni/C、Ni_{0.87}Zn_{0.13}/C、Co/C のメタル元素 (Ni、Zn、Co)の XANES、EXAFS スペクトルを取 得することができた。In-situ XAFS 解析により Ni_{0.87}Zn_{0.13}/C のヒドラジン酸化活性要因の1つとし て、Zn の犠牲防食効果が強く示唆された。1M KOH 中の Co/C の Co-K 端はダイナミックに電位依存 し、低電位側から高電位側へ電位を走査すると、その構造は Co メタルから酸化 Co へと大きく変化 させる。しかしながら、1M KOH + 0.1M 水加ヒドラジン中ではヒドラジンの還元により Co-K 端は メタルで安定であり、ヒドラジン酸化活性に Co メタルが寄与していることが示唆された。一方、 Ni/C においては 1M KOH、1M KOH + 0.1M 水加ヒドラジン中の両方で Ni-K 端は Ni メタルで安定で あり、Ni メタルがヒドラジン酸化活性に寄与していることが示唆された。

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. 目的

近年、石油資源枯渇の問題や地震など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。近年数々の燃料電池車に搭載されている燃料電池は、 長年の研究開発によって内燃機関に匹敵する優れた性能を有するようになってきている。しかしな がら強酸性の電解質膜が使用されているため、電極触媒には耐蝕性に優れた白金の使用が不可欠で ある。そのためコストがかさみ、普及への足かせとなっている。また燃料となる水素の補給時のイ ンフラ整備や安全性の確保も大きな課題である。これらの課題を解決するため「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」の研究開発をダイハツが中心となり産官学連携で進めてい る。その電解質膜はアルカリ性であるため、電極触媒に高い耐蝕性は必要なく、ニッケル (Ni)、 コバルト (Co)、鉄 (Fe) などからなる安価な非白金電極触媒を使用できる。さらに常温常圧で液 体の水加ヒドラジンを燃料とするため、高圧水素に比べエネルギー密度が高い。また水加ヒドラジ ンはガソリンと同等の取り扱いができるので、既存のインフラを活用できるメリットがある。

アノード触媒の開発として、多元系合金触媒の開発に注力しており、これまでに Ni-M 系合金触 媒が Ni 触媒より水加ヒドラジン酸化活性が高く、燃料電池の出力向上に寄与することを確認して いる【1-3】。アノード電極触媒の開発において出力と同等に反応選択性も重要なファクターである。 電気化学的なヒドラジン酸化反応は式(1)にて表される。

電気化学反応	$N_2H_4 + 40H^- \Rightarrow 4H_20 + N_2 + 4e^-$	(1)
分解反応(化学反応)	$3N_2H_4 \implies 4N_2 + NH_3$	(2)

燃料電池における理想的な反応式は(1)であるが、触媒の選択性が低い場合、式(2)で表され る副反応によりアンモニアが生成されることがある。液体燃料電池の自動車あるいは定置型への応 用を考えるとき、アンモニアは無害化する必要があり、アンモニア処理システムは燃料電池システ ムの肥大化、コストアップにつながる。好ましくはアノード電極触媒の反応選択性を向上させ、ア ンモニア処理システムのような構成機器を必要としない液体燃料形燃料電池が望まれる。これまで の評価により Ni 触媒は Co 触媒と比較して、水加ヒドラジンとの副反応(化学反応)によるアンモニア生成量は低いことを確認した【4】。

このようにアノード電極触媒の組成、構造はヒドラジン酸化反応における性能、選択性へ大きく 影響するため、電極触媒と水加ヒドラジンの相互作用、反応機構の理解が必要であるが、世界的に もほとんど研究がなされていないのが現実である。本研究では、実燃料、電極触媒、電極からなる 半電池構成の「その場」測定環境を構成する。その上で、実燃料である水加ヒドラジンを供給した 「その場」XAFS 測定を行い、アノード電極触媒を構成する Ni, Co 等の金属元素に対して、電極電 位を変化させた際の局所構造変化を系統的に取得する。それらを解析することで、局所構造と性能、 選択性との相関を得る。

2. 方法

50wt% Ni/C、50wt% Ni_{0.87}Zn_{0.13}/C、50wt% Co/C 電極触媒は含浸法で合成された。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/Hg0)、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/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. 結果及び考察

<u>3.1 ドライ条件でのNi、Ni_{0.87}Zn_{0.13}/C、Co/CのXAFS 解析</u>

図1にサンプルドライ状態でのNi/C、Ni_{0.87}Zn_{0.13}/C、Co/Cのそれぞれの吸収端のXANESスペクトルとEXAFSの動径分布関数を示す。XANESスペクトルを見ると、Ni_{0.87}Zn_{0.13}/CのNi-K端立上りがNi/Cと比較して低エネルギー側へシフトしていること、合わせて第一ピークの強度が減少していることからNi_{0.87}Zn_{0.13}/CのNiはメタリックであると確認できた。EXAFS領域の動径分布関数を見ると、Ni_{0.87}Zn_{0.13}/CはNi foilと強度以外一致していることからNiメタルで帰属できる。一方、Ni/Cの最近接原子ピークはNi foilより遠いことからNi-0の構造がスペクトルに現れていると考えられる。Ni_{0.87}Zn_{0.13}/C中のNi はZnの犠牲防食効果によりNi/Cと比較して、よりメタリックで維持されているものと考える。

CoについてはCo foilと比較して酸化状態であり、おそらくCoOもしくはCo₃O₄が含まれると考えられる。 今後、XRD 解析にて相互確認する。





図 1. ドライ状態での XAFS 解析結果

3.2 Ni/Cの1M KOH中In-situ XAFS 解析

図2に1M KOH中のCVスペクトルとi-tカーブを示し、図3にIn-situ XAFS 解析結果をまとめる。XAFS 解析セルにおいても比較的きれいなCVを取れている。また、i-tカーブも電位依存しているので解析セル において電気化学的には大きな問題はないと考える。ただし、低電位側でのi-tカーブが若干不安定である が、これは水素生成による波形の乱れであると考える。また、全ての電位おけるi-tに小さなノイズがのっ ているが、これは供給ポンプの脈動が影響していると考える。これらの問題に対しては次回の実験までに対 策を講じる。各電位における XAFS 解析の結果、1M KOH 発電中の Ni の局所構造に大きな変化は見られなか った。ドライ状態での Ni/C は Ni foil と比較して酸化よりであったが、1M KOH の各電位においてもその構 造を維持していることがわかった。



図 2. Ni/C の 1M KOH 中の CV スペクトルと i-t カーブ





3.3 Ni/Cの1M KOH + 0.1M HH中 In-situ XAFS 解析

図4に1M KOH + 0.1M HH 中のCV スペクトルとi-t カーブを示し、図5に In-situ XAFS 解析結果をまと める。1M KOH + 0.1M HH 中のCV では約-1.0V ~ -0.9Vの範囲からヒドラジン酸化によるアノード電流が 観察される。i-t カーブを見ると-0.9V以外の電位においてスパイクノイズが観察されるが、これは低電位 側では水素、高電位側では窒素が反応によって生成され、生成ガスによって活物質の拡散が阻害されている ためと推測される。また、1M KOH 中と同様の理由により小さなノイズも見られる。高電位(-0.5V ~ -0.4 V)条件において、i-t カーブの時間が増えるに従い酸化電流値が減少している。高電位ではNi メタルの構 造が維持できず、触媒表面が OH あるいは H₂O によって酸化されるため活性を減少していると推測する。図 10の XAFS 解析結果を見ると、1M KOH 同様に Ni のバルク構造は維持していることがわかる。これらの結果 より Ni/C のバルク構造は 1M KOH 中、1M KOH + 0.1 M HH 中ともに安定した構造を維持していることがわか った。





図 5. Ni/C の 1M KOH + 0.1M HH 中の In-situ XAFS 解析結果

3.4 Co/Cの1M KOH中In-situ XAFS解析

図 6 に 1M KOH 中の CV スペクトルと i-t カーブを示し、図 7 に In-situ XAFS 解析結果をまとめる。これ までのサンプル同様に Co/C においても CV スペクトルはきれいに測定できている。i-t カーブにおいても電 位依存した電流値が測定できていることがわかる。また、これまでの Ni 系のサンプルと比較して、i-t カ ーブのノイズが若干少ないこともわかる。

図7のXAFS解析結果を見ると、これまでのサンプルとは大きく異なり、Co-K端はダイナミックに電位依存し、局所構造が大きく変化していることが分かる。低電位から高電位になるに従い、メタル側から酸化側へと規則的に変化している。この大きな変化は触媒表面だけの変化ではなく、Coバルクの構造自体が変化していることが示唆された。



図 6. Co/C の 1M KOH 中の CV スペクトルと i-t カーブ



図 7. Co/C の 1M KOH 中の In-situ XAFS 解析結果

3.5 Co/Cの1M KOH + 0.1M HH中 In-situ XAFS 解析

図8に1M KOH + 0.1M HH 中のCV スペクトルとi-t カーブを示し、図9に In-situ XAFS 解析結果をまとめる。これまでのサンプル同様に Co/C においてもヒドラジン酸化によるアノード電流はきれいに測定できている。i-t カーブにおいて、 $-0.9V \sim -0.5V$ の高電位条件においてスパイクノイズが見られる。これまでのサンプル同様に、高電位(-0.5V)条件における電流値は時間の増加に伴い大きく減少している。

図9のXAFS解析結果を見ると、1MKOH中とは異なり、局所構造の大きな変化は見られない。ヒドラジンによって還元されたCoの構造は各電位条件でも安定している。ただし-0.5V条件下では若干酸化側へシフトしている。これはi-tの結果とも一致し、Co表面が大きく酸化したため、XANESにも現れたと考える。



図 8. Co/C の 1M KOH + 0.1M HH 中の CV スペクトルと i-t カーブ



図 9. Co/C の 1M KOH + 0.1M HH 中の In-situ XAFS 解析結果

4. 引用(参照)文献等

1) T. Sakamoto, K. Asazawa, K. Yamada, and H. Tanaka, Catal. Today 164 (2011) 181-185.

2) T. Sakamoto, K. Asazawa, U. Martinez, B. Halevi, T. Suzuki, S. Arai, D. Matsumura, Y. Nishihata, P. Atanassov, and H. Tanaka, J. Power Sources 234 (2013) 252-259.

3) T. Sakamoto, K. Asazawa, J. Sanabria-Chinchilla, U. Martinez, B. Halevi, P. Atanassov, P. Strasser, and H. Tanaka, J. Power Sources 247 (2014) 605-611.

4) K. Asazawa, T. Sakamoto, S. Yamaguchi, K. Yamada, H. Fujikawa, H. Tanaka, and K. Oguro, J. Electrochemi. Soc., 156(4) (2009) B509-B512.