

課題番号 : 2015A-E07
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(4)
Program Title (English) : In-situ XAFS Study of Hydrazine Oxidation Catalysts (4)
利用者名(日本語) : 坂本友和、広田翔平、増田晃之、岸浩史、田中裕久
Username (English) : T. Sakamoto, S. Hirota, T. Masuda, H. Kishi, H. Tanaka
所属名(日本語) : ダイハツ工業株式会社
Affiliation (English) : DAIHATSU MOTORS CO., LTD.
キーワード : 燃料電池、ヒドラジン酸化触媒、In-situ XAFS

1. 概要 (Summary)

次世代のパワーデバイスとして期待される燃料電池を多用途に広げていくには、燃料の多様化が重要である。メタノール、エタノール、ホウ化水素、ギ酸、2-プロパノール、ジメチルエーテル、アンモニア及びヒドラジンなどの液体燃料は水素を含む液体の化学物質であり、水素を電子のキャリアとするエネルギーと考えられる。液体燃料の利点は高いエネルギー密度だけでなく、エネルギー需給両側において取扱いが簡便となることがあげられる。液体燃料を想定した場合、これまでのガソリンスタンド同等の簡易なインフラ整備で十分であり、エネルギー需給両側の地理的・時間的ギャップを埋めてエネルギーを濃縮・平準化でき、再生エネルギー適用範囲の拡大に貢献できる。

軽自動車メーカーとして次世代環境対策技術としての燃料電池自動車を考えると、コストと車両システムにおいてよりシンプルな姿にこだわり、今の軽自動車のように身近に愛される燃料電池自動車を提案したいと考えている。そのため我々は、エネルギー密度の高い液体燃料として水加ヒドラジンを使用し、電極触媒材料として貴重な貴金属資源を使わないアニオン形燃料電池自動車の開発に取り組んできた。

本研究では、アノード反応であるヒドラジン酸化メカニズムを解明するため、実燃料、電極触媒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 メタルに対して、電極電位を変化させた際の電子状態、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. 実験(目的,方法) (Experimental)

触媒は含浸法で合成された Ni 担持カーボン触媒を

使用した。電解液は 1M KOH と 1M KOH + 10% 水加ヒドラジン (HH) の 2 種類を調製し、送液ポンプで電極表面へ供給した。電位は -1.05 V ~ -0.85 V (vs. Hg/HgO) とし、ポテンシオスタットで制御した。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 に各電位における 1 M KOH + 10% HH 中の Ni-K 吸収端スペクトルを示す。乾燥状態の Ni/C 触媒の吸収端ピークはほとんど Ni foil と一致することから、触媒中には酸化物がほとんどなく、大部分は Ni のメタル粒子であることがわかる。第一ピークの強度が Ni foil と比較して 0.1 程度高いのは表面の酸化皮膜等が影響しているためであると考えられる。今回のその場解析では 10%HH を使用しているが、ヒドラジン濃度が 10%であってもスペクトルの S/N は良く、気泡によるノイズが少ない事がわかる。(従来は 0.1 M HH)

乾燥状態の触媒のスペクトルと、発電状態のスペクトルを比較すると Ni-K 吸収端の立ち上り位置がメタル側へシフトしていることがわかる。この傾向はヒドラジンの有無に影響を受けず、いずれの場合でも発電状態ではメタル側へシフトする。シフト幅は測定誤差などでは説明がつかず、何らかの構造変化が影響していると考えられる。しかしながら、バルク全体の構造変化までのダイナミックな変化ではなく、あくまで最表面の構造変化を示唆していると考えられる。吸着種による構造変化においては、ヒドラジン有無に関わらないということより、OH⁻の吸着による電子状態の変化であると考えられる。これらの結果より、Ni メタル最表面は広い電位範囲で OH⁻の吸着が示唆された。

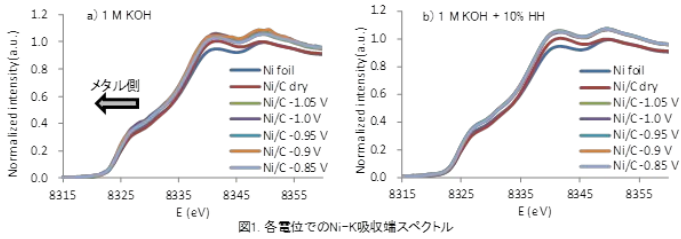


図1. 各電位でのNi-K吸収端スペクトル

4. その他・特記事項 (Others)

なし。

共同研究者 松村大樹、田村和久、西畑保雄（日本原子力研究開発機構）