

燃料電池用ルテニウム触媒の XAFS による構造解析 Analysis of Ru Catalyst for Fuel Cell by XAFS

谷田 肇^a, 茂木 昌都^a, 高尾 直樹^a, 与儀 千尋^a, 今井 英人^a,
大西 智弘^b, 滝本 大裕^b, 杉本 渉^b

Hajime Tanida^a, Masato Mogi^a, Naoki Takao^a, Chihiro Yogi^a, Hideto Imai^a,
Tomohiro Ohnishi^b, Daisuke Takimoto^b, Wataru Sugimoto^b

^a(株)日産アーク, ^b信州大学

^aNISSAN ARC LTD., ^bShinshu University,

高活性かつ高耐久性燃料電池アノード触媒として、Ru を含む、ナノ粒子、ナノシート型触媒が注目を集めている。本課題では、一連の触媒の Ru 含有構造制御触媒の構造解析を実施する最初のステップとして行ったルテニウムナノ粒子の XAFS 測定結果を報告する。

キーワード： 燃料電池触媒、in situ XAFS、常圧室温水素還元

背景と研究目的：

固体高分子形燃料電池 (PEFC) の普及拡大には、生産コスト削減の達成が不可欠である。触媒が占めるコストの割合は大きく、触媒中の白金量を抑えることと、触媒自体の性能寿命を延ばすことが解決手段として重要である。信州大学において開発した白金ルテニウムコアシェルナノシート触媒は、PEFC に向けて開発した触媒であり、単原子層のルテニウムナノシートを単原子もしくは数原子層相当の白金が覆う 2 次元の広がりを持つ構造を持つナノマテリアルである [1]。触媒の形態が、2 次元に広がるシート構造であるため、ナノ粒子に比べて、比表面積が大きく高活性である。さらに低次元系の効果により、ナノ粒子に比べて、耐久性が高く、性能寿命を延ばすことに成功している。このことから PEFC が抱える普及の障壁に対して、課題解決を導く可能性を有する。本触媒は、PEFC の課題を解決するために考案・合成されたものであり、その物性解析は、今後の研究開発の指針となるものである。

XAFS 法は産業界における実用レベルの解析手法として確立している。近年の触媒開発は、コアシェルなど複雑な構造を有する触媒が主流となり、数原子層厚の制御が求められるようになってきている。それと共に触媒自体の詳細な解析も困難となっている。同様に数原子層厚のナノシートも、その構造の特異性から TEM や XRD などの従来の解析法では、その詳細な構造評価が困難である。しかし、XAFS による解析によって、配位数や原子間距離など詳細な構造解析と電子状態を評価し、2 次元のナノシートと 3 次元の粒子の差異を明らかにすることが可能となり、ナノシート触媒の高活性高耐久性の要因を明らかにすることが出来ると考えられる。この要因を特定することが出来れば、触媒開発の新たな指針となり、次世代燃料電池の開発が加速される。

本課題では、一連の触媒の Ru 含有構造制御触媒の構造解析を実施する最初のステップとして行ったルテニウムナノ粒子の XAFS 測定結果を報告する。

ナノ粒子は粒径が小さくなるほど、比表面積が大きく、表面酸化物の割合が中心の金属に比べて大きくなり、XAFS 解析においても、表面酸化物による影響を受けやすい。真の構造を分析するためには表面の酸化物のみを除去する適度な条件で前処理を行う必要がある。ルテニウムナノ粒子において、表面酸化物除去の効果を確認した。

実験：

測定試料は、カーボンに担持したルテニウムナノ粒子試料で、Ru K 吸収端について透過法 XAFS 測定を行った。セルに水素ガス 100% を流した。測定は常圧、室温で行った。分光結晶は Si(311)、高調波除去ミラーは Rh コート 2 枚で、傾き角は 3.8 mrad とした。検出器は、入射光強度計測には長さ 17 cm のイオンチャンバーで、窒素 75% とアルゴン 25% を混合したガスを用い、透過光強度計測には、長さ 31 cm のイオンチャンバーで、窒素 30% とアルゴン 70% を混合したガスを用いた。試料前のスリットは縦 1 mm、横 3 mm とした。測定は 1 スペクトル当たり約 5 分の Quick Scan

法で行った。

結果および考察：

図1~3に標準試料としての、ルテニウム金属、酸化ルテニウムとともに、水素還元処理前、水素還元処理後の窒素雰囲気下の XANES、EXAFS $\chi^2 k^2$ 、フーリエ変換スペクトルをそれぞれ示した。水素を流し始めて、5分以内にスペクトルは変化し、その後はほとんど変わらなかった。水素を30分以上流した後、窒素にガスを切り換えてもスペクトルは変化しなかった。

図1より、ルテニウムの酸化状態について、22110~22130 eV 付近を比較すると、還元前のルテニウムナノ粒子は酸化ルテニウムに近い状態であったのが、還元後のルテニウムナノ粒子はルテニウム金属に近くなり、ルテニウムが還元されていることが確認できる。

図2のEXAFSスペクトルから、ルテニウム周りの構造について、 8 \AA^{-1} 付近までの振動の周期から、還元前のルテニウムナノ粒子は酸化ルテニウムに近く、還元後のルテニウムナノ粒子はルテニウム金属に近いことが分かる。酸化ルテニウムの 8 \AA^{-1} 以上のスペクトルは Ru-Ru 結合による振動構造であり、還元前のルテニウムナノ粒子の Ru-Ru 結合が少なく、ルテニウムナノ粒子表面のルテニウムのみ酸化されていることが示唆される。

図3のフーリエ変換スペクトルは位相補正をしておらず、実際の結合長とは異なるが、還元前のルテニウムナノ粒子のフーリエ変換からは、 1.5 \AA 付近に存在する酸化ルテニウムの Ru-O 結合に由来するピークと、 2.3 \AA 付近に存在するルテニウム金属の Ru-Ru 結合に由来するピークが観測され、それぞれのピーク高さは小さい。これはルテニウムについて両方の状態が存在していることを示している。また、 3.2 \AA 付近の酸化ルテニウムの Ru-Ru 結合に由来するピークが存在せず、このフーリエ変換からもルテニウムナノ粒子表面のルテニウムのみ酸化されていることが確認される。還元後は Ru-O 結合に由来するピークは観測されなくなり、ルテニウム金属に由来する Ru-Ru 結合のみが観測される。ルテニウムナノ粒子はルテニウム金属に比べ、ルテニウム周りの配位数が小さいため、フーリエ変換のピーク高さが低い。

今後、ルテニウムナノシートの測定を実施する計画である。

参考文献：

[1] D. Takimoto, et al. *J. Catal.* **345**, 207-215 (2017).

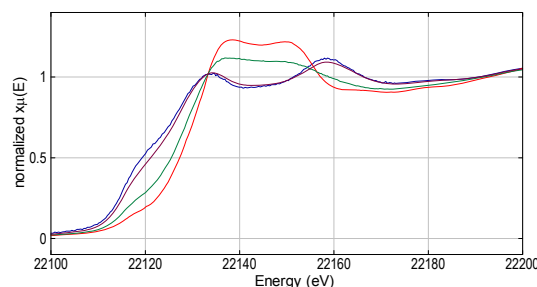


図1. Ru K 吸収端 XANES スペクトル。青：Ru 金属、赤：RuO₂、緑：還元前の Ru ナノ粒子、紫：還元後の Ru ナノ粒子。

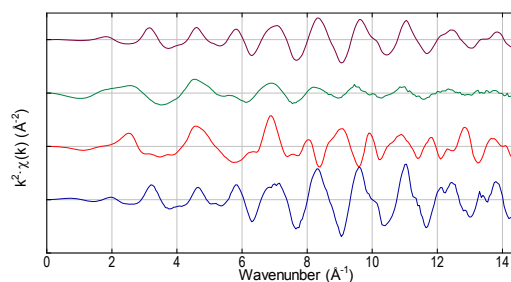


図2. Ru K 吸収端 EXAFS $\chi^2 k^2$ スペクトル。青：Ru 金属、赤：RuO₂、緑：還元前の Ru ナノ粒子、紫：還元後の Ru ナノ粒子。

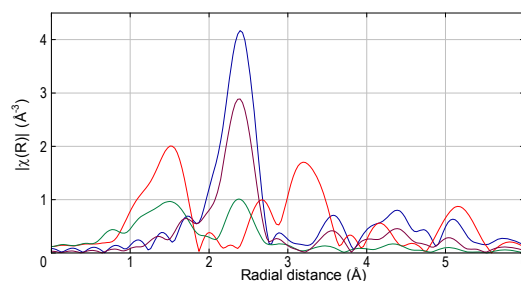


図3. Ru K 吸収端フーリエ変換スペクトル。青：Ru 金属、赤：RuO₂、緑：還元前の Ru ナノ粒子、紫：還元後の Ru ナノ粒子。