BL-6A, BL-9C, AR-NW10A/2024G047, 2025G124 XAFS 測定を用いたリチウム空気電池正極用 Ru 触媒の構造解析 XAFS Study of Ru Catalyst for Lithium–Air Battery Positive Electrode

中山意風,山本清意,畠山義清*,白石壮志 群馬大学大学院理工学府 〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1 Ifu NAKAYAMA, Seii YAMAMOTO, Yoshikiyo HATAKEYAMA* and Soshi SIRAISHI

Gunma University, 1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu, Gunma 376-8515, Japan

1. はじめに

リチウム空気電池(Lithium-Air Battery: LAB) は、負極に金属リチウム、正極に多孔質炭素 を用いる蓄電池である。リチウムイオン電池 を凌駕する容量を有し、次世代の蓄電池とし て注目されている。LABの放充電反応の模式 図を図1に示した。





放電時に金属リチウムが溶解し、正極上で 酸素とリチウムイオンが反応することで、 Li₂O₂が析出する。このLi₂O₂が絶縁性かつ電 解液に不溶であり、酸素の拡散阻害が生じる。 また、4V以上に達する高い充電電圧が電解液 の分解を引き起こし、蓄電池としての機能を 失ってしまう。このような問題からLABは実 用化に至ってない。

この問題を解決するために、LABの正極に 多孔質炭素材料を用い、貴金属や金属酸化物 を触媒として担持させることで充電特性を向 上させる試みがなされている。特にRuは、数 ある触媒の中でも高い充電電圧低減効果を示 し、RuCl₃aq.への含浸・還元により炭素上へ簡 便に担持できることが報告されている[1]。そ こで本研究では、最適サイズのメソ孔を有す る Carbon Aerogel (CA)を原料炭として調製 した比表面積 2000 m²/g 程度の賦活 CA(ACA) に Ru 触媒を担持させる。今回はこのようにし て調製した Ru 担持 ACA を試料として SAXS、 XAFS による分析を行う。

2. <u>実験</u>

CA の CO₂ 賦活を 900 ℃ で 1.5 時間行い、 ACA を得た。得られた ACA、RuCl₃・3H₂O、 蒸留水を重量比 1: 1: 200 の割合で混合し、超 音波を 30 分照射して含浸・分散した。その後 吸引ろ過により分離した RuCl₃ 含有 ACA を 60 ℃ で一晩乾燥させた。さらにロータリーキ ルン炉を用い、10% H₂/N₂雰囲気下において昇 温速度 10 ℃/min で 900 ℃、1000℃ まで加熱 し、その温度を 2 時間保持した。ここで得ら れた試料を Ru900、Ru1000 と表記する。

ACA 上の Ru 粒子のサイズを評価するため、 SAXS 測定を行った。測定は BL-6A にて実施 した。測定は波長 1.5 Å、カメラ長 930 mm に おいて行い、検出器には PILATAS3 1M を用い た。また、Ru-K 吸収端の XAFS 測定を AR-NW10A において透過法、Step scan mode にて 実施した。

3. <u>結果および考察</u>

得られた SAXS パターンに理論散乱曲線に よる fitting 解析を行い、導出した粒径文応曲 線を図 2 に示した。それぞれサイズ分布の異 なる Ru ナノ粒子が担持されていることがわ かる。ナノ粒子の生成は透過電子顕微鏡でも 確認している。ピークの位置より、Ru900 は Ru1000 より粒子径が小さいことがわかる。調 製の参考にした既報と同様に、処理温度が高 い場合に粒子がより大きく成長したものと考 えられる。





また図3に、調製した2試料と標準試料であるRu、RuO2のK吸収端XANESスペクトルを示した。調製した試料の吸収端はRu標準に近く、酸化物ではなく金属の状態であると考えられる。



図3 各試料の XANES スペクトル

さらに図4に調製した2試料と標準試料で あるRu、RuO2のEXAFS振動のフーリエ変換 (FT)強度を示した。調製した試料のRu-Ru 結合に帰属されるピーク強度が小さくなって いることがわかる。これはナノ粒子化により 表面原子が増えたためと考えられる。また酸 化物に顕著なRu-Oのピーク位置においてわ ずかながら強度の増大が見られた。

表1に各試料のRu-Ruの結合距離と配位数 を示した。各試料の結合距離、配位数がとも に金属Ruより減少している。また配位数の傾 向はSAXSの結果と矛盾しないことがわかる。



図4 各試料の EXAFS 振動の FT 強度

表1 各試料の Ru-Ru 結合距離と配位数

	結合距離[Å]	配位数
Ru std	2.70	12
Ru900	2.67	7.0
Ru1000	2.67	8.3

今後 K 吸収端のシフトや EXAFS 解析から 得られる構造パラメータについて、オペラン ド XAFS 測定の結果と比較を行い、放充電特 性に Ru ナノ粒子がどのように寄与している か解明していく。

4. <u>まとめ</u>

ACA 上に Ru ナノ粒子を担持させることに 成功した。また SAXS の解析より Ru900 は Ru1000 と比較し、粒子径が小さいことがわか った。さらに XAFS の結果から Ru ナノ粒子 の結合距離、配位数が金属 Ru より小さいこと もわかった。すでにオペランド XAFS 測定を 実施済みであり、今後放充電曲線と比較しつ つ、触媒として機能する Ru ナノ粒子の電子状 態・構造変化や耐久性を明らかとする。

参考文献

- [1] R. A. Wong, et al., ACS Energy Lett., 3, 592– 597 (2018).
- [2] Q. Hu, et al., Nat. Commun., 13, 3958 (2022).

* y-htkym@gunma-u.ac.jp