

# アニオン交換膜形燃料電池アノード電極用 Ru ナノ粒子触媒のサイズ効果 Size Effect of Ru Nanoparticle Catalyst for Anode of Anion Exchange Membrane Fuel Cell

大山 順也<sup>1,2</sup>, 薩摩 篤<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>名古屋大学大学院工学研究科, 〒464-8603 名古屋市千種区不老町

<sup>2</sup>京都大学 ESICB, 〒615-8520 京都市西京区桂

Junya Ohyama<sup>1,2</sup> and Atsushi Satsuma<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, chikusaku, Nagoya, 464-8603, Japan

<sup>2</sup> Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University, Katsura, Nishikyō-ku, Kyoto 615-8520, Japan

## 1 はじめに

アニオン交換膜型燃料電池(AEMFC)は、電極触媒に低腐食環境を提供するため、触媒材料として Pt 以外の金属が使用可能である。我々はこれまでに燃料として水素を用いた AEMFC 単セル試験において、Ru が Pt に匹敵するアノード電極触媒活性を示すことを見出してきた<sup>1)</sup>。Ru ナノ粒子触媒は、CO 酸化反応等において、粒子サイズや構造に依存する特異な触媒活性が発現することが報告されている。そこで本研究では、Ru ナノ粒子のサイズが水素酸化活性へ及ぼす影響を検討した<sup>2)</sup>。また、サイズ効果を明らかにするために、X 線吸収微細構造(XAFS)分光法を用いて Ru ナノ粒子触媒の化学状態および局所構造を解析した。

## 2 実験

Ru/C (Ru 担持量: 50wt%)は、RuCl<sub>3</sub> 水溶液を CB (Valcan XC-72R)存在下、NaBH<sub>4</sub> を用いて還元することにより合成した。Ru ナノ粒子のサイズを変化させるために、液相還元温度を 0°C から 35°C まで変化させた。また、25°C で調製した Ru/C を 100-400°C で H<sub>2</sub> 処理を行うことでも、粒子サイズを制御した。

水素酸化反応(HOR)活性は、H<sub>2</sub> で飽和した 0.1 M NaOH 水溶液中、回転ディスク電極法により評価した。触媒のバインダーには、トクヤマ製 AS-4 を用いた。電気化学表面積(ECSA)は、Cu のアンダーポテンシャル析出から求めた。

Ru K 殻 XAFS 測定は、BL-NW10A で行った。

## 3 結果および考察

調製した Ru ナノ粒子のサイズを透過型電子顕微鏡(TEM)観察により解析した。その結果、還元温度および熱処理温度を高くするに従って粒子サイズが大きくなることが分かった。調製した Ru ナノ粒子触媒を用いて HOR を行い、交換電流密度を求めた。

Fig. 1 に、ECSA あたりの交換電流密度(SA: Specific Activity)のサイズ依存性を示す。Ru 触媒の

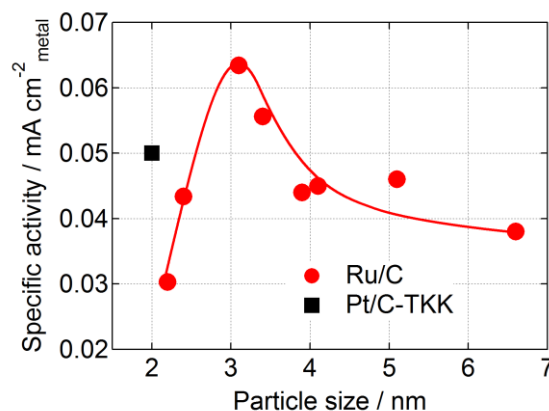
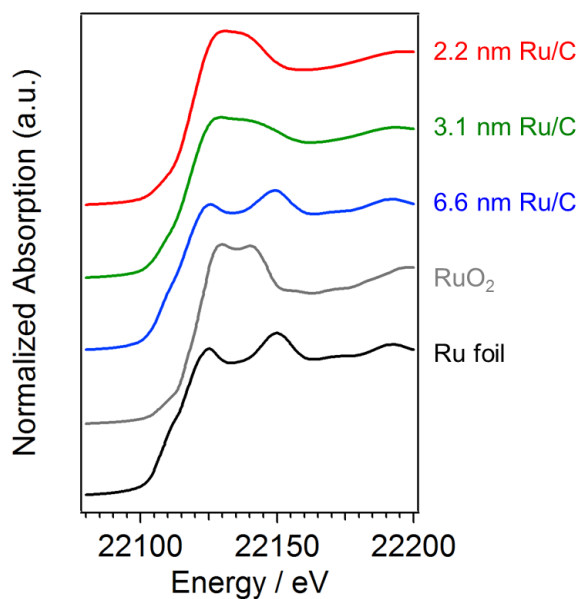


Fig. 1 金属表面積あたりの交換電流密度のサイズ依存性

SA は、約 3 nm で最大となる山型のサイズ依存性を示した。

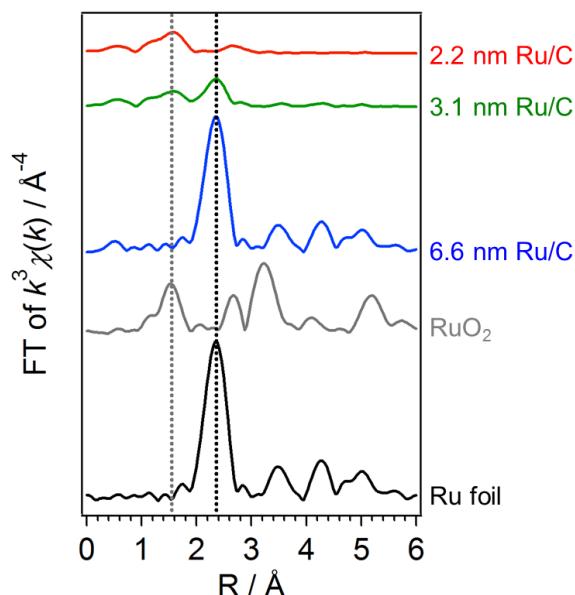
3 nm の Ru ナノ粒子触媒が特異的に高い活性を示した原因を検討するために、Ru K 殻 XAFS 分光法を用いて Ru ナノ粒子触媒のキャラクタリゼーションを行った。Fig. 2 に、平均粒子径が 2.2 nm, 3.1 nm, 6.6 nm の Ru ナノ粒子触媒の X 線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルを示す。それぞれのスペクトルをリファレンスである Ru foil および RuO<sub>2</sub> のスペクトルの線形結合でフィッティングし、Ru ナノ粒子触媒の Ru 金属と酸化物の組成を求めた。その結果、Table 1 に示すように、粒子サイズが小さいほど Ru 酸化物の組成が大きいことが分かった。Fig. 3 にフーリエ変換後の広域 XAFS (FT-EXAFS)スペクトルを示す。2.2 nm の Ru ナノ粒子触媒の FT-EXAFS には、Ru-O 間の散乱 (1.57 Å) および小さな Ru-(O)-Ru 間の散乱 (2.65 and 3.22 Å) が見られた。リファレンスの RuO<sub>2</sub> と比べると、Ru-O に対する Ru-(O)-Ru のピーク強度比が小さい。これは、アモルファス状の Ru 酸化物が生成していることを示唆する。一方、3.1 nm の Ru ナノ粒子触媒では、Ru-O 間の散乱に由来するピークに加え、Ru 金属の Ru-Ru 間の散乱に



**Fig. 2** Ru ナノ粒子触媒とリファレンス( $\text{RuO}_2$ , Ru foil) の Ru K 殻 XANES スペクトル

**Table 1.** XANES 解析から求めた Ru ナノ粒子触媒の Ru 金属と Ru 酸化物の組成

Sample	Ru	$\text{RuO}_2$	R factor
2.2 nm Ru/C	20.5	79.5	0.018
3.1 nm Ru/C	47.2	52.8	0.014
6.6 nm Ru/C	88.4	11.6	0.005



**Fig. 3** Ru ナノ粒子触媒とリファレンス( $\text{RuO}_2$ , Ru foil) の Ru K 殻 FT-EXAFS スペクトル

由来するピークが見られた。さらに、Ru ナノ粒子が 6.6 nm と大きくなると、Ru-Ru のピークが大きくなり、Ru-O のピークが見られなくなったことから、Ru 金属微結晶が成長したことが示唆された。一方、電気化学的なキャラクタリゼーションから、2 nm 程度の Ru ナノ粒子は、Ru 酸化物が金属に還元される電位でも還元されないが、Ru ナノ粒子が 3 nm 以上になると Ru 酸化物は Ru 金属に還元されることがわかった。さらに、収差補正 TEM を用いて Ru 触媒を観察した結果、2.2 nm の Ru ナノ粒子はアモルファス状であったが、3.1 nm の Ru 触媒では、乱雑な表面を有する Ru 金属微結晶が観察され、6.6 nm になると、明確な Ru 金属の結晶と面が見られた。

以上より、Ru ナノ粒子触媒が 3 nm で特異的に高い触媒活性を示すのは、乱雑な Ru 金属表面を有するためであり、2 nm 程度の Ru ナノ粒子触媒は、アモルファスの Ru 酸化物であるため HOR 活性が低く、また、3 nm 以上に大きくなっていくと明確な Ru 金属結晶面が生成するために活性が低下すると考えた。

#### 参考文献

- [1] J. Ohyama, T. Sato, A. Satsuma, *J. Power Sources*, **225**, 311 (2013).  
 [2] J. Ohyama, T. Sato, Y. Yamamoto, S. Arai, A. Satsuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 8016, (2013).

\* ohyama@apchem.nagoya-u.ac.jp