

# ナノポーラス Ru 触媒の創製

平成 19 年度入学 ミネラルプロセッシング分野 本村 隼一

## 1. 研究目的

貴な金属と卑な金属の固溶体から電解液中で卑な金属のみを電気化学的に溶かし出す(脱合金化)と、貴な金属のナノポーラス構造が得られる。このナノポーラス金属は巨大な表面積をもち、さらには表面効果やサイズ効果により、バルク(緻密)状態では有しない性質を発現することがある。本研究では電解による脱合金化を行うことで、これまでに作製例のないナノポーラスルテニウム(Ru)を作製する。また、他の白金族元素と異なり Ru はバルク状態では一酸化炭素(CO)酸化触媒特性に乏しいことが知られているが、Ru をナノポーラス化することにより CO 酸化触媒特性が発現するかを評価する。

## 2. ナノポーラス Ru の創製

Ar 雰囲気下のアーク溶解により Ru : M = 20 : 80 (M = Al, Co, Fe, Mn, Ni), Ru : N = 16 : 84 (N = Ti, Cr) (組成はモル比)の合金を作製後、金属間化合物が生成されない温度で Ar + 5% $H_2$  雰囲気下 24 時間の均質化熱処理を施した(例:  $Ru_{0.2}Mn_{0.8}$  合金は 1273 K)。続いて各合金を作用電極として、0.1 mol/L 硫酸中での分極曲線を測定した。この結果、 $Ru_{0.2}Mn_{0.8}$  合金に +700 mV (飽和カロメル電極基準)の電位をかけたときに最も電流密度が大きかった。この条件で Mn が硫酸中に効率的に溶出し、残った Ru がナノポーラス構造を形成することが推測された。

以上を受け、 $Ru_{0.2}Mn_{0.8}$  合金を作用電極として、0.1 mol/L 硫酸中 +700 mV (飽和カロメル電極基準)の定電位電解を電流がほぼ流れなくなるまで行い、電解後試料を X 線回折(XRD)分析・エネルギー分散 X 線(EDX)分光分析・走査型電子顕微鏡(SEM)観察・ガス吸着による細孔分布測定に供した。

XRD 分析では金属 Ru 相の形成を、また EDX 分光分析では Ru が主成分として含まれていることを検出した。また SEM 観察により数 nm オーダの微細構造を確認した(図 1)。さらに細孔分布測定により、比表面積が  $51.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、平均細孔径が約 6 nm であることがわかった。以上の観察および分析により、数 nm オーダの多孔質構造と大きな比表面積を持つナノポーラス Ru の作製に成功したことが示された。

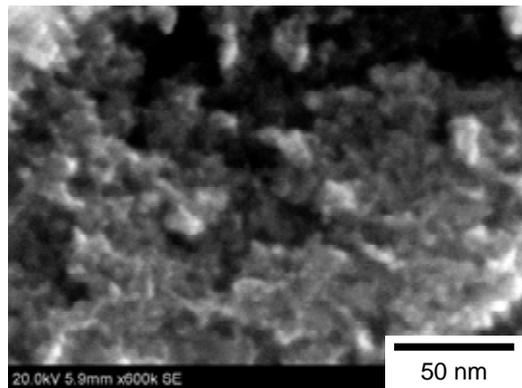


図 1 ナノポーラス Ru の SEM 像

## 3. CO 酸化触媒特性

上記の手法で作製したナノポーラス Ru の触媒性能を確かめるため、CO 酸化反応( $CO + 1/2O_2 = CO_2$ )触媒特性を評価した。約 100 mg のナノポーラス Ru 試料を詰めたガラス反応管に 323 ~ 473 K の温度で  $CO : O_2 = 2 : 1$  のガスを流し、出口ガスの CO 濃度をガスクロマトグラフ装置で測定した。

図 2 が実験結果である。398 K において 75%の CO 反応率を示し、423 K 以上の高温では 100%の反応率を示した。この実験により、ナノポーラス Ru が CO 酸化反応触媒としての性能を有することを確かめた。

## 4. まとめ

脱合金化により孔径約 6 nm のナノポーラス Ru の創製に成功した。得られたナノポーラス Ru は 398 K 以上の温度で CO 酸化触媒特性を発現した。

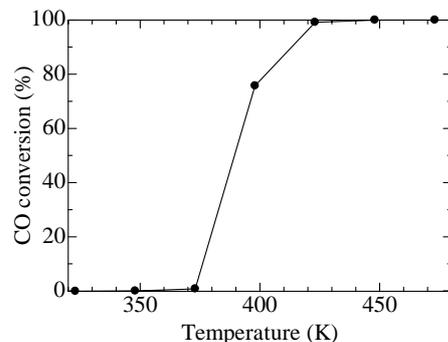


図 2 ナノポーラス Ru 触媒の CO 反応率と温度の関係