



# XAFS 分光法による各種方法で調製した Ru ナノ粒子の電子状態の解析

田中 淳皓, 朝倉 博行  
近畿大学

キーワード：ルテニウム, 酸化チタン, 光触媒, 核水素化反応

## 1. 背景と研究目的

酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) に光を照射することで、正孔と励起電子が生成し、それぞれが酸化および還元反応を引き起こす。本研究では、励起電子の還元作用を利用した物質変換反応に注目している。一例として、 $\text{Rh/TiO}_2$  による安息香酸 (BA) からシクロヘキサンカルボン酸 (CCA) への光触媒的核水素化を報告している<sup>[1]</sup>。しかし、Rh は高価であることから、その代替として Pd コア Ru シェル粒子を修飾した  $\text{TiO}_2$  が  $\text{Rh/TiO}_2$  に匹敵する核水素化能を示すことを見いだした<sup>[2]</sup>。この研究では、核水素化の活性点が表面の金属状態の  $\text{Ru}^0$  であると結論されており、Pd を使用しない  $\text{Ru/TiO}_2$  光触媒がこの反応を進行させることができれば元素戦略的にさらに有利となる。そこで、本研究では Ru のみからなる試料 ( $\text{Ru/TiO}_2$ ) を各種手法 (光析出法および含浸-水素還元法) にて調製し、Ru の状態を評価した。

## 2. 実験内容

【光析出法】試験管に  $\text{TiO}_2$ 、塩化ルテニウム ( $\text{RuCl}_3$ ) 60 vol% メタノールを加えた。この試験管内の液相および気相を 10 分間ずつアルゴン置換し、高圧水銀灯の紫外光 ( $\lambda > 300 \text{ nm}$ ) を 8 時間照射した。光照射後、得られた触媒をろ過・洗浄し、乾燥させた。【含浸-水素還元法】ガラス皿に  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{RuCl}_3$  水溶液を加え、含浸させた。乾燥後、めのう乳鉢で粉碎し、水素還元 ( $\text{H}_2$  流通下,  $300^\circ\text{C}$  1 h) を行い  $\text{Ru/TiO}_2$  を得た。

## 3. 結果および考察

各種方法 (光析出法 (photo) および含浸-水素還元法 (imp)) で調製した  $\text{Ru/TiO}_2$  は BA から CCA への光触媒的核水素化に活性を示した。両方法で調製した  $\text{Ru/TiO}_2$  の Ru K 吸収端 XANES スペクトルを Ru 粉末と  $\text{RuO}_2$  粉末のスペクトルと共に Fig. 1 に示す。いずれの  $\text{Ru/TiO}_2$  も金属 Ru と  $\text{RuO}_2$  の両方を含む XANES スペクトルを示した。この分析結果から、 $\text{Ru/TiO}_2$  には金属種と酸化 Ru 種の両方が存在することがわかった。 $\text{Ru/TiO}_2\text{-imp}$  では、含浸後の試料を水素還元処理をすることで金属 Ru が  $\text{TiO}_2$  上に生成し、大気暴露により触媒表面の Ru が酸化され、金属 Ru だけでなく  $\text{RuO}_2$  も存在していることが示唆された。また、 $\text{Ru/TiO}_2\text{-photo}$  では、光生成した電子により  $\text{TiO}_2$  表面に Ru 金属が析出し ( $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}$  の還元電位:  $0.599 \text{ V vs NHE}$ )、洗浄と乾燥の過程で、金属 Ru の一部が  $\text{RuO}_2$  に酸化され、 $\text{Ru/TiO}_2$  の金属状態と酸化状態が共存したことが示唆された。フーリエ変換後の EXAFS スペクトルも Ru 種の状態を支持している (Fig. 2)。上記の還元電位から、光触媒反応中の Ru 種は金属であることが予想され、これが環水素化活性に寄与していることが考えられる。

## 4. 参考文献

1. K. Nakanishi *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, 8, 139 (2018).
2. K. Nakanishi *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 25, 21868 (2023).

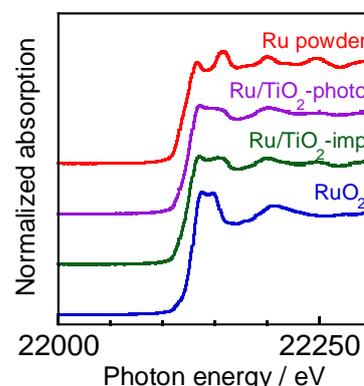


Fig. 1 Ru K-edge XANES spectra of  $\text{Ru/TiO}_2\text{-imp}$ ,  $\text{Ru/TiO}_2\text{-photo}$ , Ru powder and  $\text{RuO}_2$ .

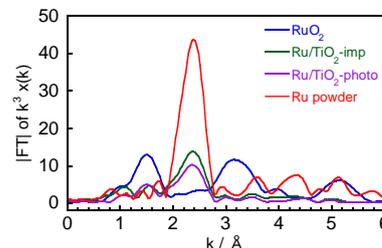


Fig. 2 Fourier transforms of EXAFS spectra of  $\text{Ru/TiO}_2\text{-imp}$ ,  $\text{Ru/TiO}_2\text{-photo}$ , Ru powder and  $\text{RuO}_2$  at the Ru K-edge. ( $k$ -range =  $3\text{-}12 \text{ \AA}^{-1}$ ).