

新規ルテニウムリン化物の調製と構造解析

(名大院理¹・名大物国セ²) ○中西 舞¹・森山 拓海¹・邨次 智¹・唯 美津木^{1,2}

Preparation and structural characterization of new ruthenium phosphide (¹Graduate School of Science, Nagoya University, ²Research Center for Materials Science, Nagoya University)

○Mai Nakanishi,¹ Takumi Moriyama,¹ Satoshi Muratsugu,¹ Mizuki Tada^{1,2}

Metal phosphides are expected to be applied as catalysts, and ruthenium phosphide (Ru₂P) is reported to be highly active for the deoxygenation reaction of sulfoxides and hydrogen evolution reaction due to its tolerance to sulfur poisoning. We prepared new metal phosphides with the incorporation of another transition metal species to Ru₂P in order to develop new properties of metal phosphides, and Pt was incorporated into the Ru phosphides. New multi component ruthenium phosphide (denoted as **compound 1**) was prepared, and its XRD pattern suggested that its crystalline structure was similar to that of Rh₂P (a CaF₂-type structure). Detailed structural characterizations of **compound 1** through TEM, HAADF-STEM, XPS and XAFS are investigated.

Keywords : Metal phosphide, Ruthenium, Alloy

金属リン化物は触媒材料としての展開が期待される無機化合物群の一つであり、その中でもルテニウムリン化物 (Ru₂P, RuP₂) は、硫黄種に対する高被毒耐性に由来するスルホキシドの脱酸素化^[1]や水素発生反応 (HER)^[2]において高い触媒特性を示すことが近年報告されている。金属リン化物の更なる高機能化・新規触媒機能の開拓を志向し、本研究では、Ru₂P に対し第三の遷移金属元素を複合させた、新規ルテニウム-遷移金属複合リン化物の調製を目指した。第三の遷移金属元素として、酸素発生反応 (ORR) にも高い活性を示す白金 (Pt) を選択し、硫黄種に対する高被毒耐性を兼ね備えた HER/ORR 触媒の開発を目指した。

新規 Ru-Pt 複合リン化物の調製は、Ru₂P の調製法を基にして、Ru 塩前駆体に加えて Pt 塩前駆体も混合することで行った。調製条件を最適化して得られた固体粉末試料 (**compound 1** と略記) の XRD では、明瞭な回折パターンが観測された。この回折パターンは Ru₂P のそれとは一致せず、白金リン化物 (例: PtP₂) と異なる回折パターンであった (図 1)。既存の粉末結晶データベースとの比較により、**compound 1** はロジウムリン化物 (Rh₂P) と同じ空間群 (*Fm-3m* (225))である CaF₂型構造をもつことであることが推察された。**compound 1** の ICP-OES より、Pt/Ru/P がモル比 1/1/1 と求まり、組成比を考慮した粉末 XRD のシミュレーションにより、CaF₂ 型構造であることを確認した。

compound 1 の構造について、TEM, HAADF-STEM による格子像、面間隔解析、XPS, XAFS による構成する元素の価数、局所配位構造解析を行ったので、併せて報告する。

[1] H. Ishikawa et al., *JACS Au*, **2022**, 2, 419–427.

[2] Z. Pu et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 11559–11564.

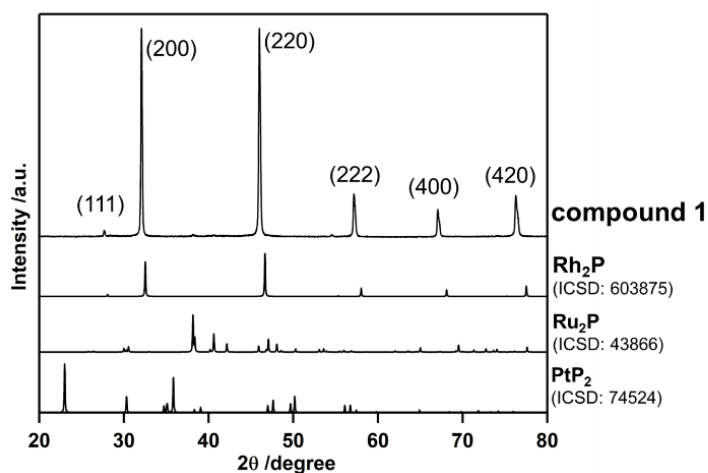


図 1 調製した Ru-Pt 複合リン化物の粉末 XRD。