

## Ru および Pd/Ru 表面における CO 酸化活性に関する理論解析

○安高美奈子<sup>1,2</sup>、石元孝佳<sup>1,2</sup>、古山通久<sup>1,2,3</sup><sup>1</sup>九州大学稲盛フロンティア研究センター (〒819-0395 福岡市西区元岡 744)<sup>2</sup>JST-CREST (〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 K's 五番町)<sup>3</sup>九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所  
(〒819-0395 福岡市西区元岡 744)

## 【緒言】

金属 Ru は家庭用燃料電池における CO 除去触媒として使用されており、優れた性能を持つことが知られている。近年、京都大学・北川グループでは、ナノ粒子化により六方最密充填 (hcp) 構造のみならず面心立方格子 (fcc) 構造を有する Ru ナノ粒子を合成した。fcc 構造を持つ Ru ナノ粒子は粒径が小さくなると hcp 型ナノ粒子よりも CO 酸化活性が向上することが示された[1]。さらに、Ru に Pd を固溶させた Pd/Ru ナノ合金は、単体 Ru よりも高い CO 酸化活性能を持つことや、少量の Pd を添加することでクロスカップリング反応を促進させる効果をもたらすことが確認されている。しかしこれらの触媒活性の発現機構は明らかにされていない。そこで本研究では、結晶構造の異なる Ru ナノ粒子や Pd/Ru 固溶型ナノ合金の表面モデルへの CO および O の吸着性について、密度汎関数理論を用いて解析した。

## 【方法】

Ru ナノ粒子の表面モデルとして hcp 構造は (0001)、(10 $\bar{1}$ 1)、(11 $\bar{2}$ 1) 面、fcc 構造は (111)、(110) 面、Pd/Ru ナノ合金については Ru : Pd = 9 : 1 となる hcp 構造の (0001) 面を取り上げた。これらの表面モデルに対する CO および O の吸着エネルギーや電子状態の解析を密度汎関数プログラムである VASP により実行した。CO 分子については分子吸着、酸素分子については解離吸着とした。

## 【結果】

Pd/Ru 合金上での触媒活性の違いを明らかにするために、Ru(0001) 面と Pd<sub>0.1</sub>/Ru<sub>0.9</sub>(0001) 面との吸着について比較を行った。計算の結果、CO 分子はどちらの表面も on-top サイトへの吸着が安定で、そのエネルギーは、Ru(0001) 面へが -1.95 eV、Pd<sub>0.1</sub>/Ru<sub>0.9</sub>(0001) 面へが -1.95 eV と差は見られなかった。一方、O 原子の最も安定な吸着は hcp-hollow サイトで、吸着エネルギーは Pd<sub>0.1</sub>/Ru<sub>0.9</sub> 合金表面の方が約 0.2 eV 程強くなった (Fig. 1)。つまり合金化により O の吸着性が変化し、触媒活性が高くなることが考えられる。電子状態、構造・物性等の詳細な解析や、fcc/hcp 構造の違いによる Ru ナノ合金の CO 酸化活性の評価については当日報告する。

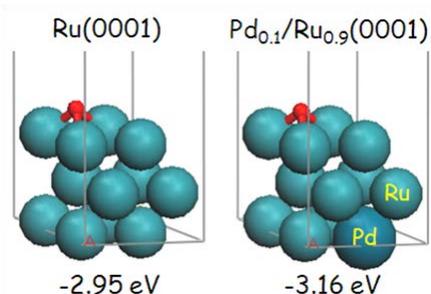


Fig. 1 Ru と Pd<sub>0.1</sub>Ru<sub>0.9</sub> ナノ粒子モデルの (0001) 面に対する O 吸着構造とエネルギー

## 【謝辞】

稲盛フロンティア研究センターの研究活動は京セラ(株)の支援により行われた。関係各位に感謝する。

## 【参考文献】

- [1] K. Kusada, H. Kobayashi, T. Yamamoto, S. Matsumura, N. Sumi, K. Sato, K. Nagaoka, Y. Kubota, and H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.