

Title	Structural and dynamical properties of hydrogen in graphene and platinum surface systems
Author(s)	Roman, Tanglaw Abat
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/1222">http://hdl.handle.net/11094/1222</a>
DOI	
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	タングラウ アバット ロマン Tanglaw Abat Roman
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 23798 号
学位授与年月日	平成22年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科精密科学・応用物理学専攻
学位論文名	Structural and dynamical properties of hydrogen in graphene and platinum surface systems (グラフェン及び白金表面系における水素の吸着構造と動的挙動に関する理論的研究)
論文審査委員	(主査) 教授 笠井 秀明 (副査) 教授 小林 慶裕 教授 菅原 康弘 教授 森川 良忠 教授 岡田美智雄 (理学研究科)

## 論文内容の要旨

This dissertation is an integration of several studies on the hydrogen-graphite and hydrogen-platinum systems, which are academic standards for reactions relevant in realizing the vision of practical hydrogen systems. The studies I discuss here are carried out *ab initio*, meaning no empirical parameters are employed in the theoretical treatment of the condensed matter systems. Electronic structure calculations here are based on density functional theory, an exact theory for many-body problems which has greatly accelerated not only the understanding of physical/chemical processes at the atomic level, but also the search for new materials and the systematic design of new devices and chemical processes. Total energy calculations parametric in nuclear coordinates were then used as the potential energy term for discussing hydrogen atomic reactions of concern in these studies, in accordance with the Born-Oppenheimer picture.

More specifically, in this dissertation I discuss results on the following: (1) Hydrogen atomic adsorption & clustering on graphene: Among the most stable groups of two/three H atoms, the adsorption per H atom is found stronger as compared with the adsorption of isolated H atoms on graphene, and so favorable cluster formation of H on the graphene surface is ascertained. Results also show that the H-graphene system is an excellent example of substrate effects being much more important, compared with direct adsorbate interaction, in determining the nature of grouping/ordering of adsorbed species on a surface; (2) Effects of adsorbed hydrogen on the electronic states of graphene: The adsorption of hydrogen breaks the strong C-C bonding network of graphene in a rather extended range – an event that affects the material's reactivity to subsequent hydrogen, and hence promotes cluster formation. A hydrogen atom on graphene is also shown to be easily identified and distinguished from pairs at a very local level through its effects on graphene electronic states near the Fermi level; (3) Graphene two-face hydrogenation and saturation: Calculations for the closest pairing using both faces of graphene suggest not only more strongly adsorbed states, but barrierless entries for the subsequent incoming hydrogen atom. The ensuing fully hydrogenated material is stable, and has a structure greatly distinct from graphene. (4) H-Pt(111) revisited: Calculated hydrogen atom motion states on Pt(111) within different numerical treatments are discussed. Adsorption states on high-symmetry sites are found very close with each other,

leading to a very low barrier to surface diffusion; (5) The role of lattice defects – vacancies: Application to a hypothetical 'rough' Pt surface is also discussed – a benchmark for understanding the role of vacancies on actual surfaces, which should lie between the two extremes for the Pt surface presented here. The edges of vacancies trap adsorbed H strongly, a factor that leads to increased difficulty of hydrogen diffusion as compared to that on the ideal surface. The hydrogen atom is however still more unlikely to reside at or enter a surface vacancy itself, much more the subsurface; (6) Co-adsorbed H and CO interaction on platinum: A clear nonattractive interaction of hydrogen with CO is confirmed, most notably with oxygen, which retains its strong H-repulsive traits in the Pt-bound CO case. Inhibiting effects of CO greater than what is expected from simple adsorption site exclusion are discussed with regard to adsorption/desorption and mobility on platinum, as well as possibilities of surface-bound COH and HCO formation.

## 論文審査の結果の要旨

白金は燃料電池の触媒として最も広く使われている物質で、燃料電池の実用性能の向上には、白金表面の触媒反応に関する理解が必須である。またグラフェン上の水素化・脱水素過程への理解は燃料電池システムの水素貯蔵への応用に有用であることに加え、星間物質での反応解明にとっても重要である。本論文では第一原理電子状態計算手法と、水素原子の量子性を考慮した第一原理量子状態計算手法を用いて、これらの表面系における水素の吸着構造及び動的挙動を解明し、不均一触媒の基礎的な理解と触媒の被毒に対処する知見を得ることを目標としている。本論文における主な成果を要約すると以下のとおりである。

### (1) グラフェン上における吸着水素のクラスター形成：

2個及び3個の水素原子からなるクラスターは共通して、水素原子が孤立して吸着する場合と比較してより強固にグラフェン表面に吸着する。またその際に、吸着水素がグラフェン表面上に特徴的な格子歪みを誘起し、安定なクラスター構造を形成することを示している。この結果からグラフェンは、吸着子がクラスターを形成する際に、吸着子間の直接相互作用より基板の格子歪みを介した効果が顕著に現れる系であるということを示している。

### (2) グラフェンの電子状態への水素吸着の影響：

水素の吸着により広範囲でグラフェンの強固な C=C 結合ネットワークが破壊されることを示した。この C=C 結合の破壊は次に吸着する水素とグラフェンの反応性に影響し、吸着水素のクラスター形成を促進することを見出している。また、グラフェン上の吸着水素の状態が孤立水素原子か水素原子対かによって、グラフェンのフェルミレベル近傍の電子状態が異なることを見出し、走査トンネル顕微鏡により2つの状態を容易に区別できることを示した。本論文で得られた STM 像の計算結果は実験結果とよく一致している。

### (3) グラフェン両面の水素化と飽和：

グラフェンを挟むように、表裏の両面から最隣接炭素原子上に水素原子が対を作って吸着するシミュレーションを行った。こうした吸着構造はより強固な吸着状態を実現し、さらに吸着する水素原子が活性化障壁なく吸着できることを指摘している。このようにして、完全に水素化されたグラフェンは安定で、その構造はグラフェンと大きく異なっていることを示している。

### (4) Pt(111)表面での水素の量子吸着状態：

Pt(111)上の水素原子の第一原理量子状態計算を行い、高い対称性を持つサイト近傍での量子吸着状態は互

いに近く、そのため拡散の活性化障壁が低くなっていることを指摘している。

### (5) 水素吸着における Pt 表面の空孔欠陥の影響：

清浄表面との比較のため、現実の表面に存在しうる空孔欠陥を導入した表面についても議論している。空孔の端に水素原子は強固に束縛され、理想的な表面と比較して水素の拡散が困難になる要因となっていることを指摘している。また、水素原子は空孔自体には侵入することも束縛されることもないことを見出し、空孔を通してのサブ表面への水素侵入は起こりにくいことを示している。

### (6) 白金表面上に共吸着した水素と一酸化炭素の相互作用：

白金表面に吸着した水素と一酸化炭素間に、斥力相互作用を確認している。この相互作用は特に一酸化炭素の酸素原子と水素間に顕著にみられる。白金表面上での水素吸着、脱離、表面拡散における一酸化炭素被毒の効果は、単純に一酸化炭素が吸着サイトを埋めるという効果よりも大きいことを示している。さらに白金表面に吸着した COH および HCO の形成の可能性についても議論している。

以上のように、本論文は白金表面及びグラフェン上での水素原子の吸着構造および動的挙動に関して第一原理電子状態計算を援用し、さらに水素原子の挙動には第一原理量子状態計算を用いて理論的研究を行っている。得られた知見は学術的側面のみならず、社会に現在必要とされている技術開発についても有益であり、応用物理学、特に物性物理学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。