

| | |
|---------------|---|
| Title | Theoretical Study on Nitric Oxide Adsorption and Oxidation on Metallo-Macrocycles and Ceria-Supported Platinum Cluster |
| Author(s) | Nguyen, Tien Quang |
| Citation | |
| Issue Date | |
| oaire:version | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/26257 |
| rights | |
| Note | やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について をご参照ください。 |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

Synopsis of Thesis

Title: Theoretical Study on Nitric Oxide Adsorption and Oxidation on Metallo-Macrocycles and Ceria-Supported Platinum Cluster

(金属錯体分子鎖及び酸化セリウムに担持した白金クラスターへの一酸化窒素の吸着と酸化反応に関する理論的研究)

Name of Applicant: NGUYEN TIEN QUANG

The adsorption of NO molecule on various metallo-macrocycles and the oxidation of NO on ceria-supported Pt cluster (Pt_4CeO_2) have been studied with the purpose of understanding of the electronic, magnetic properties of metallo-macrocycles as well as the fundamental reactions on Pt_4CeO_2 for molecular devices and diesel oxidation catalysts applications.

By using theoretical method in the framework of Density Functional Theory (DFT), the study in this dissertation will be conducted to find:

- (1) The electronic and magnetic properties of metal tape-porphyrin (MTP), metal phthalocyanine (MPc) and the effect of NO adsorption on their structure, physical properties of those materials;
- (2) The adsorption and dissociation of O_2 molecule and the oxidation mechanism of NO to NO_2 on ceria-supported Pt cluster.

In the relation to (1): The effect of NO adsorption on metallo-macrocycles depends strongly on the central metal. NO strongly bonds with the compounds of Mn, Fe and Co while it weakly interacts with those of Ni, Cu and Zn. The adsorption of NO also strongly modified the electronic and magnetic properties of MTP and MPc. For instance, for FeTP, there is a metal-insulator transition while the magnetic moment is vanished for CoTP. In the case of MPc, NO adsorption leads to the opening of energy gaps of MnPc, FePc and CoPc. While, the electronic structures around the Fermi level of NiPc, CuPc and ZnPc are still mostly retained.

In the relation to (2): O_2 molecule prefers to adsorb on the vertex of cluster. However, the O-O bond length is mostly elongated when it adsorbs on the cluster via Pt-Pt edges. At this site, two unpaired electrons of O_2 are fully coupled by charge transfer to have a peroxide state. As a result, the energy barrier for dissociating O_2 at this site is smallest. For the oxidation of NO on oxygen pre-covered on Pt_4CeO_2 , we found that NO molecule prefers the Eley-Rideal to the Langmuir-Hinshelwood mechanism, where NO directly interact with pre-adsorbed atomic oxygen to form NO_2 without any energy barrier. For NO_2 desorption, the process is easier if NO_2 attaches with the top atom of the Pt_4 cluster.

The results and analysis presented in this dissertation provides an inside understanding on the interaction/reaction of NO with/on different nano-materials. The results of this research contribute significantly to the development and the improvement of new materials for Gas Sensor as well as Diesel Catalyst Filter applications.

論文審査の結果の要旨及び担当者

| | | | |
|---------------------------|-----|-----|-------|
| 氏 名 (NGUYEN TIEN QUANG) | | | |
| 論文審査担当者 | (職) | 氏 名 | |
| | 主 査 | 教授 | 笠井 秀明 |
| | 副 査 | 教授 | 森川 良忠 |
| | 副 査 | 教授 | 山内 和人 |
| | 副 査 | 准教授 | 草部 浩一 |

論文審査の結果の要旨

本論文は、金属原子若しくは金属原子が小数集まったクラスタが担持された場合の物性を、密度汎関数理論に基づいた第一原理計算を援用して解析したものである。金属原子若しくは小数集まったクラスタでは、多数集まった結晶や、その表面とは、また異なった物性を有し、特にそれが存在する環境により様々に変化する。これら物性を測定する場合、また工学的利用に供する場合には、原子又はクラスタは、他の物質に担持される。担持する物質（担体）も環境の一部であり、その物性を左右する。このような担持系について実際の担体を想定して調査し、電子レベルから理解することは、物性物理学において新たな物質系分野の開拓に寄与し、その成果はガスセンサー、バイオセンサー、担持触媒等の物質デザインに直接寄与するものである。

本論文では、特徴的な担持系として次の二つを取り上げている。一つは金属錯体分子であり、もう一つは、セリア（酸化セリウム）表面に担持された白金クラスタである。前者は、担体をポルフィリンテープ（PT）およびフタロシアニン（Pc）とし、その分子構造の4つのピロールの窒素に囲まれた配位座に金属原子 X (X=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) が配位した金属錯体で、中心錯体金属原子への一酸化窒素の吸着およびその担体の電子伝導性への影響を詳細に調べている。後者は内燃機関の排ガス浄化触媒で見られる触媒担持系で、ここでは一酸化窒素分子の酸化反応過程に関する現象を詳細に調べている。

本論文の成果を要約すると以下のとおりである。

(1) PT 及び Pc に配位した中心金属原子種の依存性を解析し、電子状態と磁気構造が強く依存することを明らかにしている。これらの特性変化の原因として中心金属の 3d 軌道が重要な役割を果たしていることを指摘している。フェルミレベル近傍の電子準位への中心金属の 3d 軌道からの寄与は、Mn から Zn まで原子番号の増加に伴い減衰している。Mn の場合、フェルミレベル近傍の電子状態は Mn の d_{xz} 及び d_{yz} 軌道から構成されている。Co の場合、 d_{xz} 及び d_{yz} 軌道は閉殻構造を取り、 d_{zz} 軌道はフェルミレベル直上の非占有軌道を構成している。原子番号の増加に伴い中心金属の d 軌道低エネルギー側にシフトし、占有されていく。その結果、一酸化窒素吸着に関しては、d 軌道が閉殻構造となる Co などの原子番号が大きい場合は、一酸化窒素分子側とは軌道混成を伴わない物理吸着となり吸着エネルギーが小さい。一方で Mn などの原子番号が小さい場合は、d 軌道と一酸化窒素分子側の軌道とが混成し、化学吸着となる。その時、混成する軌道が d_{zz} の場合、一酸化窒素分子はその分子軸を PT および Pc 分子面に垂直にして吸着し、 d_{xz} 或いは d_{yz} の場合は、垂直から傾いた状態で吸着することを見出している。一酸化窒素の吸着は、これらに加えて、PT 及び Pc の電子伝導性と磁性を大きく変えることを指摘している。すなわち、中心金属の d 電子軌道の占有電子数と軌道配置により、PT では金属-絶縁体転移を誘起すること、Pc では HOMO-LUMO ギャップの大きさが変化すること、中心金属への一酸化窒素分子吸着により、PT 及び Pc 両方で、磁化が変化することも示している。

(2) セリア表面に担持された正四面体ピラミッド構造の白金クラスタでの一酸化窒素分子の酸化反応について解析し、触媒作用への担持効果を見出している。白金クラスタの正四面体底面がセリア表面と接した時、クラスタは表面に強く結合しうることを指摘している。この強い結合はクラスタを表面に強く束縛し、マイグレーションを阻害し高温での凝集を妨げることを示唆している。またこの担持により、クラスタから表面へ電子移動が生じ、クラスタは酸化し、

孤立した白金クラスタに比べて、酸素分子のクラスタへの吸着エネルギーを低下させている。これは、セリア表面への担持により、白金クラスタの酸化が抑制されることを意味している。また、酸素分子の解離吸着エネルギーは、白金クラスタの頂上部へ吸着するよりも、白金クラスタと表面の接合面近くへ吸着する方が 1eV 以上大きくなり、安定化することを示している。これは、前者と比較して、後者では白金クラスタから酸素分子の反結合性軌道への電子移動が大きく、酸素分子間距離が伸びることに起因している。白金クラスタでの一酸化窒素の酸化反応は、表面に吸着した一酸化窒素に直接酸素分子が衝突する Eley-Rideal 型機構のほうが、分子解離吸着した酸素と吸着した一酸化窒素の反応である Langmuir-Hinshelwood 型機構よりも起こりやすく、その反応は活性化障壁を伴わないことを明らかにしている。

本論文は、ポルフィリンテープおよびフタロシアニンに金属原子が配位した系（金属錯体）において、中心金属に一酸化窒素が、吸着した場合の電子物性および磁性変化の中心金属原子種依存性を系統的に調査し、一酸化窒素吸着で誘起される物性変化の電子的機構を明らかにしていた。これらの成果は、ガス分子センサーや、バイオセンサーの材料設計にも有用な情報を与えるものである。また、セリアに担持した白金クラスタの研究では、一酸化窒素の酸化反応に関わる素反応過程を調査し、触媒活性のセリア表面への担持効果を微視的機構から明らかにしている。研究成果は各種反応の触媒材料や機能性材料の設計指針を示すものである。以上のように本論文は特定の物質系の物性評価・解析にとどまらず、その物性の電子論的起源にまで達し、計算機マテリアルデザインに貢献する優れた研究である。これらの成果は応用物理学、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。