OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	Theoretical Study on Oxygen and Borohydride Reaction on Metal Surfaces
Author(s)	Mary, Clare Sison Escaño
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27528
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【14】

氏　　名	Mary Clare Sison Escaño（メアリ　クレア　スイソン　エスカニョ）
博士の専攻分野の名称	博　士（工学）
学 位 記 番 号	第　２５６２８　号
学位授与年月日	平成24年９月25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	Theoretical Study on Oxygen and Borohydride Reaction on Metal Surfaces （金属表面上での酸素分子及びテトラヒドロホウ酸イオンの反応に関する理論的研究）
論文審査委員	（主査） 教　授　笹井　秀明 （副査） 教　授　森川　良忠　　教　授　岡田　美智雄 准教授　Wilson Agerico Diño

論 文 内 容 の 要 旨

The reactivity of simple molecules on metal surfaces has been studied in the light of the need to contribute to the understanding of two major chemical reactions of outstanding practical importance: oxidation and dehydrogenation. Both the oxidation and dehydrogenation are key reactions in energy conversion systems such as fuel cell. For instance, the oxidation of metal surface is often an initial step in oxidation reduction reaction (ORR). Dehydrogenation of chemical hydrides, on the other hand, has increasingly attracted researchers in field of hydrogen generation or in its potential as anodic fuel. An atomistic modeling of the interaction of the simple molecules, such as oxygen and borohydride, with metals, focusing on the fundamental energetic, geometric and electronic properties, is conducted to advance current understanding of chemical reactivities. Mainly, density functional theory (DFT) calculations are conducted to study the:

(1) magnetic effects on oxygen (O_2) reaction on Pt; and
(2) changes in borohydride structures with respect to metal catalyst (Pt vs Os), H_2O co-adsorption, and electric field.

In relation to (1), the dissociative adsorption of oxygen on Pt crystalline surface is activated and that the dissociated oxygen atoms (O_{ad}) are strongly bound on the surface. Reduced binding energy of O_{ad} on surface has been attained on some Pt monolayer bimetallic structures (MBS), however, weakly bound oxygen atom on surface also indicates high dissociation barrier, which is often undesirable. Fundamentally, such change in the stability of O_{ad} on Pt arises from the shift in Pt-d band due to strain effects or hetero-metal bonding. This thesis integrates the theoretical works done, employing DFT calculations, to explore the changes in reaction energy profile of oxygen on Pt due to magnetic effects. Using Pt/M {where M = Fe(001) and Co(001)}, a magnetic moment is induced on Pt (now aptly called ferromagnetic Pt/M). The spin-down components of d-states are shifted towards the Fermi level (E_F). The oxygen reaction on the ferromagnetic Pt/M is compared with the reference

system, Pt(100)-(1x1) (denoted as paramagnetic Pt or pure Pt). A decrease in both the oxygen dissociative adsorption barrier and the dissociated oxygen atoms binding energy, with respect to that of the reference surface is attained. This phenomenon is termed as O_2 "activation". Interestingly, an emergence of non-activated dissociative adsorption on Pt/Fe is noted. We found that the O-O scission on Pt/M is promoted due to π^* - d_{zz} hybridization changing the occupation of the π^*- states of O_2 on Pt/M as compared with pure Pt. An easier dissociation of O_2 on Pt/Fe and Pt/Co as compared to Pt has been observed in half-cell experiments. Using a combination of DFT calculations and Monte-Carlo simulations, the transition temperature of the ferromagnetic Pt/M is found to be higher than room temperature, indicating that its reactivity can be retained at a wide temperature range.

On the other hand, for (2), a general consensus that hydrogen evolution is prevalent on Pt has been established and has been attributed to the high activity of the catalyst towards hydrolysis of borohydride. So far, there has been no idea on why such reaction occurs until an experiment suggests large surface coverage of hydrogen on the surface (H_{ad}) after a sequence of electrochemical-chemical steps: (1) $BH_4^- \rightarrow BH_{4ad} + e^-$ and (2) $BH_{4ad} \rightarrow BH_{ad} + 3H_{ad}$. We performed DFT calculations to verify and explain, in terms of Pt surface electronic property, the chemical step (2). We found that borohydride adsorption is dissociative on Pt. Such dissociative adsorption is observed on 5d transition metals, except on Os (molecular). The difference in the B-H bond breaking process on Os and Pt is drawn. We found that B-H breaking is activated on Os and non-activated on Pt. This difference arises from the nature of the d_{yz} and d_{zz} states at the E_F. The significant elongation B-H bond on Os implies vulnerability of the molecular structure towards B-H breaking upon interaction with external factors such as H_2O co-adsorption and electric field. We then determined the changes in the BH_{4ad} structures, in terms of changes in B-H bond lengths, upon H_2O_{ad} co-adsorption and applied electric field. We noted that BH_{4ad} structures change with H_2O_{ad} co-adsorption due to electrostatic interactions. In the presence of homogenous electric field, the binding energy of the BH_{4ad} shifts due to first and second order Stark effect. This (de)stabilization, in turn, changes the B-H bond lengths, albeit minimal. However, with H_2O_{ad} co-adsorption, the applied negative electric field can stabilize H_2O monomer while deviating the H from the planar configuration, reducing the electrostatic interaction between the co-adsorbed species and the promotion of B-H breaking due to H_2O co-adsorption is significantly reduced.

論文審査の結果の要旨

白金は燃料電池の有効な電極触媒として最も広く用いられており、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，触媒材料の金属種，合金化，触媒表面の共吸着不純物分子や外部電場などが触媒作用へ与える影響を理解することは，反応性・耐久性を向上させた新規燃料電池電極触媒の知的設計の実現に加え，多くの触媒反応の理解に繋がる普遍的な知見であるという観点からも重要である。本論文では，第一原理電子状態計算手法を援用して白金表面の酸素還元反応における磁性の影響，白金とオスミウムの比較から材料金属種による触媒作用の差異及び共吸着水分子と外部電場がテトラヒドロホウ酸イオンの吸着状態へ与える影響を調査し，実用に供する燃料電池技術開発に寄与する知見を得ている。本論文における主な成果を以下に要約する。

(1) 強磁性遷移金属基盤上の白金原子膜における酸素還元反応

密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算手法とモンテカルロ法を組み合わせ，常磁性純白金表面上と遷移金属(本論文では鉄及びコバルト)基盤上の強磁性白金原子膜表面上での酸素還元反応について調査している。これらの表面上での酸素分子の解離吸着エネルギーを比較することにより，酸素還元反応における磁性の影響を明らかにしている。特に，強磁性遷移金属基盤上の白金原子膜表面では純白金表面の場合と比較し，酸素分子の解離吸着の活性化障壁，吸着エネルギーが共に減少するということを確認している。このような活性化障壁の減少は，半電池セル実験による白金表面とコバルト基盤上の白金原子膜表面の酸素還元反応の比較実験結果と一致している。この作用の起源は，強磁性遷移金属基盤との相互作用により白金原子膜が磁化され，電子状態のスピン分裂により，表面から真空方向に突き出た d_{zz} 電子状態のエネルギーがフェルミレベル近傍に移動するためであることを見出している。また，遷移金属基盤上の白金原子膜のキュリー温度は室温よりもかなり高いことも計算で確認し，広い温度範囲で高い反応性が維持できることを指摘している。

(2) テトラヒドロホウ酸イオンの脱水素反応

密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算手法を援用して，実験から推測されていた白金表面上でのテトラヒドロホウ酸イオンの脱水素反応の初期過程($BH_{4ad} \rightarrow BH_{ad} + 3H_{ad}$)を確認し，燃料電池電極触媒表面のテトラヒドロホウ酸イオンの解離作用の起源を調査している。その結果，白金表面上でテトラヒドロホウ酸イオンは活性化障壁無しに解離吸着する一方，比較対象として調査したオスミウム表面上では解離せず分子状吸着することを示している。この傾向は実験結果と一致している。この反応性の差異の起源は，フェルミレベル近傍に存在する d 電子状態密度にある白金とオスミウムの差異によるものであることを見出している。さらに，オスミウム表面上においても共吸着した水分子や外部電場が存在すれば，テトラヒドロホウ酸イオンの脱水素反応が促進されることも明らかにしている。

以上のように，本論文は触媒に用いる材料金属種，磁性の効果，触媒表面上の共吸着不純物分子や外部電場が触媒作用へ与える影響に関して第一原理電子状態計算を援用して理論的に解明している。得られた知見は学術面のみならず，実社会に現在必要とされている技術開発に関しても有益であり，応用物理学，特に量子エンジニアリングデザイン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。