

Title	Rational Catalyst Design Approach to Heterogeneous Catalysis : Oxidation of Borohydride and Nitric Oxide
Author(s)	Arevalo, Ryan Lacdao
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/52142">https://hdl.handle.net/11094/52142</a>
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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

## Abstract of Thesis

Name ( Ryan Lacdao Arevalo )	
Title	Rational Catalyst Design Approach to Heterogeneous Catalysis: Oxidation of Borohydride and Nitric Oxide (ボロハイドライドおよび一酸化窒素の不均一系触媒酸化反応における触媒材料の知的設計)
Abstract of Thesis	
<p>It can be plausibly argued that much of our modern-day society is highly dependent on heterogeneous catalysis (a form of catalysis where the catalysts and reactants have different phases). Its impact ranges from the field of pharmaceuticals to alternative energy and environmental applications. However, the traditional experimental techniques in discovering catalysts for particular reactions involve trial-and-error methods that are time-consuming, costly and do not guarantee success. On the other hand, modern theoretical techniques use state-of-the-art computational methods at the molecular and catalyst levels to screen the best catalysts. Thus, it is now possible to theoretically screen for potentially active catalytic materials and rationally design catalysts that promote the desired catalytic activity.</p> <p>In this dissertation, an approach to “rational catalyst design” (RCD) is presented which aims to theoretically engineer on the atomic-scale the desired catalysts for various heterogeneous reactions. This employs density functional theory (DFT) calculations at the molecular level, coupled with kinetic Monte Carlo (KMC) method at the catalyst level. In the RCD approach, the reaction mechanism of a catalytic reaction on a conventional catalyst is first built. A conventional catalyst is defined to be the material that is commonly used in experiments and is known to be catalytically active for a particular reaction of interest. The reaction mechanism identifies the relevant features of the elementary steps that comprise the overall reaction such as the rate-determining steps and exothermicity of intermediate reactions. From here, design principles are generated to guide the modification of the conventional catalyst into a new catalyst that promotes the desired reaction.</p> <p>This approach was used to design catalysts for two oxidation reactions of outstanding significance and of different simulation environments. The first one is an electro-oxidation reaction of aqueous phase anion which involves the transfer of electrons to the electrode while the other is an oxidation reaction of a gas phase molecule on the surface. The former requires the treatment of an aqueous environment that takes into consideration the effect of electrode potential and free energies of aqueous phase molecules. The latter requires the simulation of gas-surface reaction kinetics to identify the rate-determining elementary steps and to take into consideration the effect of industrially relevant parameters such as pressure and temperature. In particular, this dissertation presents the integration of several studies on the electro-oxidation of borohydride and oxidation of nitric oxide.</p> <p>Borohydride electro-oxidation. Using Au and Pt as conventional catalysts, it was found that borohydride adsorbs weakly on Au and dissociatively on Pt. This explains the experimental observation that borohydride electro-oxidizes on Au at high overpotential and that hydrogen evolution reaction is facile on Pt. Reaction mechanisms on these conventional catalysts point to the possibility of alloying Au with 3d transition metals (first row in the periodic table). It was found that on pure Au, the initial oxidative adsorption of borohydride is the least exothermic among the elementary reactions considered for the complete eight-electron oxidation process. Interestingly, Au-3d metal alloy surfaces promote this oxidation step at lower electrode potential compared to pure Au due to the enhanced stability of borohydride on these alloy surfaces. The most negative borohydride oxidation potential is achieved by 3d = Co, followed by Fe, Ni, Mn and Cr in order of increasing</p>	

electrode potential. Subsequent to the initial oxidative adsorption of borohydride, the dehydrogenation of elementary species such as  $\text{BH}_3^*$ ,  $\text{BH}_2\text{CH}^*$ , and  $\text{BH}(\text{CH}_2)^*$  are endothermic on pure Au at very low potentials. However, these activated and possibly limiting elementary reaction steps are more exothermic on Au-3d alloys than on pure Au. Following the adsorption of borohydride on the surface, all elementary reaction steps for the complete electro-oxidation process proceed downhill in energy at lower electrode potential on Au-3d alloys than on pure Au.

Nitric oxide oxidation. KMC simulations of the oxidation of nitric oxide shows that the overall oxidation proceeds via the Eley-Rideal mechanism with  $\text{O}_2$  dissociative adsorption as the rate-determining step. The oxidation path via the Langmuir-Hinshelwood mechanism is very slow (largely activated and endothermic) and does not significantly contribute to the overall reaction. This intrinsic endothermicity of nitric oxide oxidation on the surface is due to the strong Pt-O bond. Considering the previous knowledge that Pt overlayer on 3d transition metals show weaker binding for O compared to pure Pt because of the downward shift in the Pt d-band of the bimetallic systems, and that dissociative adsorption of  $\text{O}_2$  gas has low activation barrier on these bimetallic systems due to the important role played by the induced spin polarization of the Pt d-states, it is reasonable to replace the lower layers of Pt with relatively inexpensive 3d transition metals to achieve the desired reaction for nitric oxide oxidation. Indeed, it was found that the Pt pseudomorphic monolayer on 3d transition metals promotes a thermodynamically and kinetically favorable oxidation of nitric oxide compared to pure Pt. Such results are attributed to the weaker binding of O and NO on the bimetallic surfaces and the change in the binding configuration of  $\text{NO}_2$  into a structure that promotes easier NO bond formation.

Despite the outstanding achievement of first-principles calculations to rationally design heterogeneous catalysts, there are many remaining challenges that continue to form an active and exciting field of research for theoreticians. These include among others, a dynamical approach to the electric double layer that simulates the dynamic feature of the charged metal/aqueous interfaces and the improvement of the predictive power of first-principles KMC.

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( Ryan Lacdao Arevalo )			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	笠井 秀明
	副 査	教授	森川 良忠
	副 査	教授	小口 多美夫
	副 査	教授	久保 孝史
<b>論文審査の結果の要旨</b>			
<p>今日の産業社会では、不均一系触媒反応(触媒と反応物質の相が異なる反応)が極めて重要であるといっても過言ではない。製薬から代替エネルギーや環境に優しい材料の開発まで幅広い分野で不均一系触媒反応は活用されている。しかしながら、従来の試行錯誤を繰り返す実験による新規の触媒開発手法は、開発時間が長く、開発コストが高くなりがちであり、成功もまた保障されていない。一方で、シミュレーション手法は、反応分子や触媒の反応機構を原子・電子レベルで解明し、最良の触媒材料の探査に大いに貢献すると期待されている。近年、コンピュータによる望む反応を促進する触媒材料の探査及び知的設計は可能になりつつある。本論文では、種々の不均一系触媒反応における触媒材料の原子レベルで設計することを目的とした知的触媒材料設計(RCD)を試みている。具体例として、ポロハイドライド及び一酸化窒素の酸化触媒反応機構を取り上げている。</p> <p>ポロハイドライドは、加水分解反応により水素を発生する材料であり、その水素発生効率の良さから次世代のエネルギー源として期待されている。しかし、ポロハイドライドそのままでは空気中の水分と反応してしまうため、アルカリ水溶液に溶かして保存する。この液体状態から水素を発生させるためには、Pt を用いた触媒が必要である。実用化と大量普及のためには Pt の使用量の削減及び液体状態での反応性の向上が必要不可欠である。この条件を満たす新規触媒材料の設計のためには、触媒酸化反応の機構を解明することが極めて重要であると考えられる。</p> <p>一酸化窒素の酸化反応は、ディーゼルエンジンの排ガス処理で重要となる反応である。ガソリンエンジンと異なりディーゼルエンジンの排ガスは常に酸素過多になるため窒素酸化物の還元には尿素 (SCR(Urea-Selective Catalytic Reduction)) が用いられる。この時、一酸化窒素は、前処理として NO<sub>2</sub> に酸化しなければならない。従来は貴金属がその触媒に用いられて来たが、クリーンディーゼルの更なる普及には、省貴金属化・高効率化が求められており、産業応用上も重要な触媒反応である。</p> <p>本論文ではポロハイドライド及び一酸化窒素の不均一系触媒酸化反応の反応機構を電子レベルで第一原理計算とキネティックモンテカルロ法(KMC法)を援用し、解析を行っている。ポロハイドライドの触媒酸化反応は水溶液と電極表面の間の電子の授受に伴う反応であり、電極のポテンシャルと水溶液中の水の影響を解析に取り込む必要がある。本論文では液相の状態と電極のポテンシャルを取り込んだ自由エネルギーを算出し、解析している。一酸化窒素の反応は、複数の素反応に分けられる気相と表面との反応であり、各反応の反応速度や温度や圧力などの影響を無視することができない。そこで、KMC法を援用し、これらの影響を取り込んだ解析を行っている。</p> <p>本論文の主要な成果を以下に要約する。</p> <p>1) ポロハイドライドの酸化反応では Au と Pt を触媒として、解析を行っている。ポロハイドライドの吸着に関して、同分子は Au 上では弱く吸着し、Pt 上には解離吸着することを示している。これは、Au を触媒とした場合では過電圧状態ではポロハイドライドが酸化されることと Pt を触媒とした場合では加水分解反応がたやすく起こるといふ実験と</p>			

よく一致すると指摘している。この結果は、**Au**と**3d**遷移金属からなる合金がボロハイドライドの酸化反応を促進する触媒として有用であることを示している。

②) ボロハイドライドの酸化反応による水素の生成は、8個の酸化反応から構成される。本論文では、清浄な**Au**表面へのボロハイドライドの吸着は、最も発熱量の小さい反応であると指摘している。**Ar 3d**遷移金属の合金表面は、清浄な**Au**と比較して、電位が低い状態からこの吸着が起こることを明らかにしている。そして、それは表面上でのボロハイドライドの安定性の変化に起因することを示している。**3d**遷移金属に関して反応の始まる電位の低い順に**Co**、**Fe**、**Ni**、**Mn**、**Cr**となることを明らかにしている。この吸着反応に続く $\text{BH}_3^*$ と $\text{BH}_2\text{CH}$ 及び $\text{BH}(\text{CH}_2)^*$ の脱水素反応は、清浄な**Au**の場合、電位が低い状態では吸熱反応であり、一方で合金表面では発熱反応である。また、つづくすべての素反応は、合金表面上では発熱反応であり、前駆状態よりも安定化する反応であることを明らかにしている。これは**Ar 3d**遷移金属合金が触媒として機能することを示唆している。

③) 一酸化窒素の酸化反応ではLangmuir-Hinshelwood型の反応は反応速度が遅い吸熱反応であり、酸化反応が進行しにくいことが分かり、酸素の解離吸着を伴うEley-Rideal型の反応の方が起きやすいことをKMC法のシミュレーションにより示している。**Pt-O**結合は極めて強く、表面上での一酸化窒素の酸化反応は本来吸熱反応であり、反応速度が遅い。先行研究では、**3d**遷移金属表面に**Pt**を蒸着させることで、**Pt**のdバンドがフェルミエネルギー近傍からより低い準位へシフトし、**Pt-O**結合が弱まり、酸化反応が起きやすくなることが示されている。そこで、第一原理計算を援用し**3d**遷移金属表面に**Pt**をものレイヤー乗せた構造で反応解析を行い、一酸化窒素の酸化反応における活性化障壁が小さくなることを明らかにしている。**3d**遷移金属の中でも、**Mn**が最も活性化障壁が小さくなり、反応も発熱反応になり清浄な**Pt**よりも触媒として好ましいということを指摘している。これらの結果は合金では表面と一酸化窒素の結合を弱めることで触媒性能が向上することを示しており、新規触媒設計に重要な知見を与えている。

これらの研究成果は、不均一系触媒酸を設計するうえで重要な知見を提供している。本研究で示された結果は、ボロハイドライド及び一酸化窒素の酸化反応における触媒の解析に留まらず、次世代の新規触媒設計に貢献する優れた研究成果である。以上から本論文は、次世代科学技術・材料開発に重要な知見を与えることができ、応用物理学、特に物性物理学に寄与するところが大きい。よって本論文を博士論文として価値あるものとして認める。