Osaka University Knowledge Archive

Title	Density functional theory-based studies on precious metal-free surfaces as alternative catalysts for green energy applications : Carbon nanotubes and copper oxide
Author(s)	Moreno, Joaquin Lorenzo Valmoria
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/53964
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

Form 3

Abstract of Thesis

Name (Joaquin Lorenzo Valmoria Moreno)	
Title	Density functional theory-based studies on precious metal-free surfaces as alternative catalysts for green energy applications: Carbon nanotubes and copper oxide（密度汎関数理論によるグリーンエネルギー技術に向けた貴金属フリー触媒に関する理論的研究：カーボンナノチューブと酸化銅）

Abstract of Thesis

Many catalytic reactions utilize late transition metals such as platinum, rhodium, and palladium. These include oxidation and reduction processes in devices for "green energy" applications, e.g. the oxygen reduction reaction (ORR) in the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) and NO reduction and CO oxidation in the three-way catalytic converter for automotive exhausts. However, the aforementioned metals are known to be expensive and limited in supply – thus, they are often referred to as precious metals. The need to lower costs by reducing the consumption of these precious metals has necessitated the search for alternative precious metal-free catalysts.

The interaction of simple gas molecules, e.g. oxygen, nitrogen oxide, and carbon monoxide, with precious metal-free surfaces is studied using density functional theory-based calculations to contribute to the understanding of the oxidation and reduction reactions. In the first part, the possibility of copper oxides as potential catalyst material in the three-way catalytic converter, wherein NO_x, CO, and hydrocarbons are converted into less hazardous gases, is explored. In the second part, the interaction of oxygen with single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) and graphene is investigated for potential use as a catalyst for oxygen reduction in the PEMFC.

NO reduction is believed to be the rate limiting step in the catalytic converter. Therefore, the dissociation of NO on $Cu_2O(111)$ and CuO(110) surfaces was first investigated. The NO molecule strongly adsorbs on Cu-terminated CuO(110) and Cu2O(111) surfaces and have shown better reactivity than Cu(111) surface for NO dissociation. The strong electron transfer from the unsaturated Cu atoms to the NO molecule accounted for the easier dissociation of the NO molecule on the Cu-terminated surfaces. The interaction of subsurface O atoms caused the shift of the d-band of the unsaturated Cu atoms, thus providing more occupied states near the Fermi energy. This allowed the excellent hybridization between the d states of the unsaturated Cu atoms and anti-bonding $\pi*$ states of the NO molecule, as evidenced by the strong back-donation. Next, CO oxidation was investigated. The CO molecule adsorbs on the Cu-terminated copper oxide surfaces and reacts with a coadsorbed O adatom, forming an adsorbed CO_2 molecule. Similar with the case of NO reduction, the unsaturated Cu atoms on the surfaces are responsible for the good reactivity of the copper oxides with CO. Comparing the results on copper oxide with the benchmark catalyst, rhodium, the copper oxide surfaces provide lower activation energy barrier for both NO reduction and CO oxidation. Thus, it can be concluded that copper oxides are indeed promising as precious metal-free catalysts for the purification of automotive exhausts.

The interaction of oxygen with SWCNTs was investigated by looking at the effects of surface curvature, as well as that of Fe-filling inside the SWCNTs. A comparative study on the interaction of oxygen with SWCNTs and graphene was conducted. SWCNTs used in the study have chiralities of (3,3), (5,0), (5,5) and (8,0), listed in order of decreasing surface curvature. The effect of curvature on the adsorption of atomic and molecular oxygen on SWCNTs and graphene was analyzed by investigating its adsorption energetics, structural properties, and charge distributions. The oxygen atom is strongly chemisorbed on the bridge site of the SWCNTs and the adsorption energy increases with greater curvature. The adsorption is accompanied by a large electron transfer from the carbon atoms in the bridge site to the adsorbed oxygen atom, and is likewise enhanced by greater curvature. The effect of surface curvature on the molecular adsorption of oxygen was then investigated. The oxygen molecule

interacts weakly with SWCNTs and the interaction is mainly due to van der Waals forces. Greater surface curvature also enhances the adsorption energy. The energy barriers for O_2 dissociation are reduced with increasing curvature. The sp3-like hybridization of the carbon atoms in SWCNTs with large curvature accounts for the stronger interaction with oxygen. A greater degree of depletion of antibonding π^* states is also observed for larger curvatures, resulting in larger HOMO-LUMO gaps, which is consistent with the enhanced adsorption energies. The interaction of oxygen and H_2O_2 with SWCNTs filled with Fe was also studied. While the presence of Fe inside SWCNTs results in a slightly weaker oxygen adsorption, the energy barrier for O2 dissociation is reduced and Fe-filled SWCNTs are resistant to oxidation from H_2O_2 poisoning. It should be noted that H_2O_2 selectively destroys semiconducting SWCNTs due to the hole-doping effect induced by H_2O_2 interaction. With the exception of ultra-small diameter SWCNTs (~4Å), the presence of Fe inside SWCNT changes the electronic property of the SWCNTs to metallic, thus preventing the degradation of the material due to H_2O_2 poisoning and allowing oxygen reduction reactions that involve peroxide intermediates. Therefore, the presence of Fe improves the catalytic potential of SWCNTs due to the reduced O2 dissociation energy barrier and resistance to H_2O_2 poisoning.

In summary, DFT-based calculations were conducted to study the interaction of simple gas molecules (such as O, NO, and CO), with precious metal-free surfaces. A detailed analysis of the NO reduction and CO oxidation processes on Cu(111), CuO(110), and Cu_2O(111) surfaces was obtained. The excellent reactivity of the copper oxides with both NO and CO make them good catalysts for NO reduction and CO oxidation, and may be of potential use as an alternative catalyst for the three-way catalytic converter. The effects of surface curvature and the presence of Fe on the interaction of oxygen with SWCNTs were explained as well. By combining the effect of surface curvature and Fe-filling, the reactivity of SWCNTs with oxygen can be increased and its durability towards H_2O_2 poisoning improved, thus opening numerous possibilities for designing CNT-based precious metal-free catalysts for oxygen reduction in the PEMFC.

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（ JOAQUIN LORENZO VALMORIA MORENO ）			
論文審査担当者		（職）	氏　　名
	主 査	准教授	Diño Wilson Agerico Tan
	副 査	教授	森川良忠
	副 査	教授	岡田美智雄（理学研究科化学専攻）
	副 査	准教授	草部浩一（基礎工学研究科物質創成専攻）
	副 査	准教授	白井光雲（産業科学研究所）
	副 査	招へい教授	笠井秀明（国際交流推進センター）

論文審査の結果の要旨

内燃機関の排ガス浄化触媒や、化石燃料の燃焼による従来の発電方法に代わり有害な排ガスを出さない固体高分子形燃料電池はともにグリーンエネルギー関連デバイスであるが、ガソリン内燃機関の三元触媒や燃料電池の電極触媒では、資源的に貴重な、白金、ロジウム、パラジウム等の貴金属に依存しているのが現状である。貴金属代替触媒の開発には、まず、触媒となる非貴金属材料表面と反応物である気体分子との相互作用について、原子・電子のレベルから調査することが肝要である。本論文は、非貴金属材料として酸化銅およびカーボンナノチューブを取り上げ、それらの表面と気体分子との相互作用について密度汎関数理論に基づく第一原理計算を援用して解析したものである。本論文は、理論的による反応機構の解明を目的としており、その成果は社会的にも重要度を増している省貴金属さらには貴金属代替材料による新規触媒開発に貢献するものである。

本論文第一章では、三元触媒の代替触媒候補として酸化銅を取り上げ、酸化銅表面における窒素酸化物および一酸化炭素の吸着および表面反応について調査している。その結果、NOはCuO(110)とCuO_2(111)の双方において、表面が銅終端する場合に強く吸着することを示しており、さらにNOの分子解離に対しては、清浄な金属表面Cu(111)よりも高い触媒活性を有することを明らかにしている。この高い活性は、酸化銅表面の最表面銅原子においてｄ軌道がフェルミレベル近傍に持ち上がった結果、NOのπ*軌道と強い軌道混成が生じ、逆電子供与が生じることに起因していることを指摘している。COに関しては、同様に表面が銅終端の場合に分子状で吸着し、さらに表面に共吸着した酸素原子と反応し、CO_2を形成することを明らかにしている。これら酸化銅におけるNOの還元反応とCOの酸化反応における活性化障壁は、三元触媒として一般的に用いられているロジウム表面での活性化障壁よりも低くなることを見出している。これらの結果から酸化銅がガソリン内燃機関の排ガス浄化触媒材料候補として非常に有力であることを示唆している。

本論文第二章では、固体高分子形燃料電池における空気極の非貴金属電極触媒として、応用が期待されているカーボンナノチューブを取り上げ、その表面と酸素原子および酸素分子との相互作用について調査している。その結果、単層カーボンナノチューブでは、酸素原子は表面に強く化学吸着し、カーボンナノチューブの曲率の増加とともに吸着が促進されることを見出している。なお、酸素原子の吸着時に、炭素原子から酸素原子への電子移動が見られ、曲率が増すにつれてその移動量も増加することを示している。酸素分子の場合は、単層カーボンナノチューブ表面上でファンデルワールス力に起因して、分子状のまま吸着する物理吸着状態が存在することを見出した。物理吸着状態での表面との相互作用は、曲率が増すにつれて酸素原子の場合と同様に強くなることを見出している。なお、この物理吸着状態から前述の化学吸着状態への分子解離反応に対しては活性化障壁が存在することを示しており、曲率の増大によってその活性化障壁は低減されることを明らかにしている。次に、鉄原子を内包した単層カーボンナノチューブと酸素ならびに過酸化水素との相互作用をそれぞれ調査している。その結果、内包鉄原子により酸素の吸着相互作用が僅かに弱められ、分子解離反応に対する活性化障壁が小さくなることを見出している。過酸化水素は条件により空気極反応で発生し、電解質膜の劣化要因の一つと考えられ、また、半導体的なカーボンナノチューブでは、過酸化水素との相互作用において正孔が導入され分解される傾向にあることが知られている。しかしながら、鉄を内包

した単層カーボンナノチューブでは、直径が非常に小さい場合（約4 Å）を除き、金属的な電子状態を示し、過酸化水素による分解を防ぐことを明らかにしている。カーボンナノチューブに過酸化水素に対する耐性を持たせることにより、過酸化物を介した酸素還元反応も活用できるようになることを見出している。以上のように、固体高分子形燃料電池の空気極電極触媒の貴金属代替材料としてカーボンナノチューブは、そのままでは活用できないが、チューブ曲率の制御と鉄内包により、好ましい特性をもった材料候補にできることを示した。

本論文では、貴金属代替触媒材料の探査に貢献すべく、触媒となる非貴金属材料表面と反応物である気体分子との反応について、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を援用することにより、電子論的な反応機構を解明している。ここでは、ガソリン内燃機関の排ガスに含まれる主要有毒成分であるNOおよびCOと、酸化銅の銅終端表面との反応について深い洞察がなされている。また、単層カーボンナノチューブと、酸素および過酸化水素との相互作用において、曲率や鉄内包の効果について詳細な解析を行っている。その結果、それぞれが、ガソリン内燃機関の排ガス浄化触媒および固体高分子形燃料電池の空気極電極触媒の貴金属代替材料の有力な候補になれる根拠を示した。このように本論文は、グリーンエネルギーデバイスの開発に貢献する貴金属代替材料設計に指針を与えるものとなっている。ここで得られた知見は、応用物理学、特に物性物理学および関連分野の科学・技術の発展に大いに寄与するものである。よって、本論文は博士授与に値する論文であると認める。