



Title	Theoretical Studies on Hydrazine-Metal Surfaces Reactions : Adsorption States and Decomposition Reactions
Author(s)	Fadjar, Fathurrahman
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/53968
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (F a d j a r F a t h u r r a h m a n)	
Title	Theoretical Studies on Hydrazine-Metal Surface Reactions -Adsorption States and Decomposition Reactions- (金属表面におけるヒドラジン分子吸着及び分解反応に関する理論的研究)
Abstract of Thesis Hydrazine (N_2H_4) is an inorganic chemical, which is important in various applications. It is mainly used as fuel (monopropellant) for rocket engines and satellites. Recently, hydrazine has been investigated for hydrogen generation and precious-metal-free direct hydrazine fuel cell. Catalytic decomposition of hydrazine on solid surfaces, usually metal catalysts, is an important process in these applications. In practical applications, the decomposition reaction should be controlled. In order to control these reactions, atomistic level understanding of hydrazine-metal surface reactions is important. Significant to this is the information about the adsorption process and decomposition reaction pathways, which can be provided, at least partially, by theoretical studies based on computational methods. In this dissertation, first-principles computational method based on density functional theory (DFT) is used to study several aspects of hydrazine-metal surface reactions. These aspects include hydrazine adsorption configurations on metal surfaces, N—N and N—H bond cleaving, and its dehydrogenation reaction pathways. In the first chapter, background information about hydrazine applications and its decomposition reactions, along with the objectives and the scope of this work, are presented. In the second chapter, the basic theory and computational methods used in this work are described. In the third chapter, the adsorption configurations of hydrazine on various close-packed metal surfaces of $3d$, $4d$, and $5d$ metals are discussed. Two kinds of adsorption configurations are considered: the top and bridging configurations. It is found that for most metal surfaces, the bridging configurations are preferred over the top configurations. Going from metals at the left to the right side of the periodic table, the preference for the bridging configurations over the top configurations becomes weaker. Electronic structure of the adsorbed hydrazine is also analyzed and it is found that the interaction with the surface is dominated by HOMO-derived and HOMO-1-derived orbitals of hydrazine. The results presented in this chapter provide comprehensive information about the relative stability of hydrazine adsorption conformations on close-packed metal surfaces, which are not yet available in the literature. These information are expected to be useful for future experimental works of hydrazine adsorption configurations on metal surfaces. In the fourth chapter, the N—N bond cleaving of hydrazine is discussed, focusing on several $3d$ metal surfaces: Fe(110), Co(0001), Ni(111), Cu(111), and Zn(0001). It is found that the activation energy for N—N bond cleaving increases from Fe(110) to Zn(0001). By analyzing the electronic structure of the transition states, it is found that the increasing activation energy in N—N bond cleaving process is related to the occupation of LUMO-derived molecular orbitals of hydrazine at the transition state. We extend our study to other metal surfaces and establish a linear relationship between activation energy and reaction energy (difference between energy of products with reactants), which is also known as the Brønsted-Evans-Polanyi (BEP) relationship. To the best of our knowledge, this relationship for the N—N bond cleaving of hydrazine has not been reported before. We show that this relationship can be extended to include other energetic parameters, such as adsorption energies, suggesting the applicability of the recently proposed <i>extended</i> BEP relationship. This BEP relationship is expected to be useful in estimating activation energy of N—N bond cleaving for other systems, such as alloy surfaces, utilizing only the adsorption energy as the input. In the fifth chapter, the first N—H bond cleaving of hydrazine is discussed with the focus on late $3d$ metal surfaces and compared with the N—N bond cleaving. It is found that the activation energy for N—H bond cleaving increases from Fe(110) to Zn(0001). This trend is similar to the trend for N—N bond cleaving. For all surfaces, the N—H bond cleaving is found to have a higher activation energy as compared to that for the N—N bond cleaving. From electronic structure analysis, we also found that the occupation of LUMO-derived molecular orbitals of hydrazine at the transition state is responsible for the increasing trend in activation energy. The BEP relationship and the extended BEP relationship for the N—H bond cleaving of hydrazine are also investigated for several metal surfaces. Taking into account the results of the previous chapter, it is found that the N—N bond cleaving is more preferable than the N—H bond cleaving. This N—N bond cleaving is suggested to be responsible for the presence of adsorbed NH_2, which is reported in many experimental studies. In the sixth chapter, the reaction pathways of hydrazine dehydrogenation on Ni(111) surface, which is of special interest, is presented. Two dehydrogenation pathways are considered: direct and NH_2-assisted dehydrogenation. In direct dehydrogenation, the N—H bonds of hydrazine are cleaved directly, which results in H atom adsorption on the surface. Meanwhile, in NH_2-assisted dehydrogenation, the N—H bonds of hydrazine are cleaved by H transfer from hydrazine to the adsorbed NH_2 fragments, which results in ammonia formation. NH_2-assisted dehydrogenation is found to have significantly lower activation energy as compared to the direct dehydrogenation. This result suggests that NH_3 formation is favorable on Ni(111). The results in this chapter are similar to the results of previous computational studies of hydrazine dehydrogenation on Ir(111) and	

Rh(111).

In conclusion, we have provided new information regarding hydrazine adsorption, a comparison between N—N and first N—H bond cleaving of hydrazine, and the dehydrogenation reaction pathways of hydrazine on Ni(111) surface. This information can be used as a guide to control the decomposition reaction of hydrazine and as a foundation for further studies of hydrazine-metal surface reactions in more complicated environments. As an example of the application of the results presented in this work, we consider the direct hydrazine fuel cell. In this type of fuel cell, the decomposition of hydrazine should be minimized because it does not produce electricity and will lead to lower utilization of hydrazine. Ammonia production is regarded as a sign of this inefficiency. We propose NiZn alloy as a catalyst which has low ammonia production and thus can be used for a more efficient direct hydrazine fuel cell.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (Fadjjar Fathurrahman)			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	准教授	Diño Wilson Agerico Tan
	副 査	教授	菅原 康弘
	副 査	教授	民谷 栄一
	副 査	教授	小口 多美夫
	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

ヒドラジンは、常温液体保存が容易な強い還元剤であり、各種化学プロセスにおける還元剤、脱酸素剤、水素生成剤、ロケット燃料として利用されている。近年、グリーンエネルギー技術開発・普及促進の観点から貴金属フリー液体燃料電池の燃料としての活用が期待されている。これら工学的活用技術の開発において、ヒドラジンと金属表面との基本的な相互作用を、原子・電子の微視的なレベルから解析し理解することは重要である。本論文では、特にヒドラジンを貴金属フリー燃料電池の燃料に使った場合の燃料極電極触媒の材料開発に貢献すべく、各種遷移金属表面でのヒドラジンの分子吸着状態、ヒドラジン内の N-N 結合および、N-H 結合解離の素反応過程等を、密度汎関数理論を基にした第一原理計算を援用して調査し、燃料極電極触媒材料開発に有益な知見を与えている。

本論文第一章では、3d, 4d, および 5d 遷移金属の最密充填表面におけるヒドラジン分子の吸着状態を調査している。その結果、ほとんどの表面上において、最表面で隣接する 2 原子間に跨って吸着する状態 (ブリッジサイト吸着) が、1 つの最表面原子上に吸着する状態 (トップサイト吸着) よりもエネルギー的に安定であることを見出している。さらに、この吸着状態の傾向は、吸着後に起こりうる反応傾向を示唆するものであることを議論している。

本論文第二章では、3d 遷移金属表面上でのヒドラジン分解における初期過程である N-N 結合および N-H 結合の解離反応を調査している。その結果、3d 遷移金属表面上では、N-N の解離が N-H の解離よりも起こりやすいことが見出されている。また、Fe(110)から Zn(0001)へかけては、周期表を右に行くにしたがって N-N、N-H の両解離反応ともに、活性化障壁が大きくなることを見出している。この傾向は、ヒドラジン分子の LUMO (最低空軌道) の反応遷移状態における電子占有数の傾向に対応していることも見出している。

本論文第三章では、燃料極電極触媒として有力視されている Ni(111)表面上におけるヒドラジンの脱水素化反応の詳細を議論している。特に主反応と目される、吸着ヒドラジンから N-H 結合が切れ水素が表面に吸着する過程と、表面上に予め生成し吸着している NH_2 が水素脱離を補助する過程の 2 種類を比較調査している。その結果、後者は NH_2 が吸着ヒドラジンから水素を引き抜きアンモニア NH_3 になる反応であり、その活性化障壁は前者の脱水素化反応より低く、この反応が起こりやすいことを明らかにしている。すなわち、前章で明らかになったブリッジサイト上での N-N 結合解離による NH_2 生成に加え、Ni(111)ではこの水素添加反応により、燃料極反応の副反応で、発電に寄与しないアンモニア生成反応が著しく活性化していることを示している。

本論文では、得られた知見から燃料極電極触媒表面においてのアンモニア生成を抑制するための触媒設計指針を提唱している。N-N 結合解離の活性化障壁が高い表面を選ぶことで NH_2 生成を抑えることができる。この要求を満たす元素は Zn であるが、N-H 解離反応の活性化障壁も同時に高くなるため、N-H 解離が必要な燃料電池電極触媒には向かない。N-N および N-H 解離の活性化障壁が中程度である Ni に、Zn を加えた合金系を考える。この合金化により、Ni - Ni のブリ

ツジサイトは、Ni トップサイトより多く減少する。そこでは Ni-Ni ブリッジサイトで起こる N-N 解離の抑制が、N-H 解離の抑制より強くなると考えられる。すなわち、NiZn 合金がより好ましい燃料極電極触媒材料の候補になりうると結論づけている。

本論文は、ヒドラジンと遷移金属表面との基本的な相互作用を原子・電子の微視的な観点から調査したもので、より複雑な環境下でのヒドラジン-金属表面反応系研究の基盤になるといえる。特にヒドラジンを燃料に用いた貴金属フリー燃料電池の燃料極触媒反応において副生成物のアンモニアを抑制する触媒材料開発に有益な知見をもたらすものである。ここで得られた知見は、応用物理学、特に物性物理学や関連分野の科学および技術の発展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。