

Title	Theoretical Study of Hydrazine Adsorption on Metal Surfaces
Author(s)	Agusta, Mohammad Kemal
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/59183">https://hdl.handle.net/11094/59183</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。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>〉</a> をご参照ください。

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

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

Osaka University

氏名	アグスタ モハマド ケマル Agusta Mohammad Kemal
博士の専攻分野の名称	博士 (工学)
学位記番号	第 25489 号
学位授与年月日	平成24年3月22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 of Hydrazine Adsorption on Metal Surfaces (金属表面上のヒドラジン吸着に関する理論的研究)
論文審査委員	(主査) 教授 笠井 秀明 (副査) 教授 菅原 康弘 教授 高原 淳一 教授 赤井 久純

### 論文内容の要旨

Theoretical study of hydrazine ( $N_2H_4$ ) adsorption on metal surfaces is conducted by using first-principles calculation method based on density functional theory. The study is motivated by unavailability of the theoretical model to describe hydrazine adsorption on metal surfaces despite its increasing importance in various applications especially in non-platinum based fuel-cell technology.

Fundamental concept of adsorption of hydrazine on metal surfaces is presented in this dissertation. The aim is to establish a molecular level of understanding on the adsorption process of hydrazine on metal surface: its structure, reactivity and the underlying mechanism. It is expected to provide physical insights and a conceptual framework to rationalize and interpret the data obtained from experiment or to contribute to the development of the related technologies.

Some background of the problems and motivations of the research are described in Chapter 1. An overview of atom and molecule bonding with metal surface is presented.

The basis of calculations in this work is the density functional theory. It is used in accurate self-consistent calculation of the adsorption properties. By combining it with techniques of perturbation theory, fundamental mechanisms can be elucidated and models can be proposed. Therefore, Chapter 2 is dedicated to give a short introduction to density functional theory and perturbational molecular orbital theory.

Hydrazine molecular structure is discussed in Chapter 3. Hydrazine molecule can be viewed as two  $NH_2$  groups connected via  $\sigma$  N - N bond. It possesses several structural conformations due to internal rotation around its N - N axis and attentions are given to the three critical conformations of anti, gauche and cis.

The relative stability among the conformations is ruled by the minimization of the lone-pair repulsion between

two  $NH_2$  groups. The lone-pair repulsion in hydrazine is a manifestation of the occupancy of highest occupied molecular orbital (HOMO) which is an anti-bonding  $\pi$ -type of orbital. In the gas-phase, the minimization of lone-pair repulsion can be achieved by twisting the molecular structure into a gauche type of conformation, allowing an effective overlap (charge-transfer) between the lone-pair and the orbital belong to N - H bonds. Such overlap is found to lower the energy level of HOMO and improve the stability of the molecular structure. Thus, gauche-conformation is the most stable conformation for hydrazine in the gas-phase while anti and cis conformation is transition states for the internal rotation around N - N axis.

Adsorption on surface is expected to perturb the electronic structure and modifies structural stability of the adsorbed molecule. Chapter 4 discusses the effect of the interaction with the surface on relative stability of conformations by using hydrazine adsorption on Ni(111) and Ni(100) surfaces as models. In the adsorbed state, the stable conformation is changed into anti-conformation. Origin of the stabilization is the charge transfer between hydrazine anti-bonding HOMO and Ni  $d$ -band, which is mainly responsible in stabilizing bonding between hydrazine and Ni surface. In perturbation scheme, the charge transfer corresponds to the first-order mixing between HOMO and surface  $d_z^2$  orbital enabling hydrazine molecule to stabilize without changing the conformation to gauche. Investigation on optimized adsorption geometries and Potential Energy Curve (PEC) reveals that hydrazine prefers adsorption on surface top-site with its N - N axis tilted from the surface. The nature of the stability of adsorption structures in each conformation is confirmed by vibrational calculations and compared with the relevant experimental data based on HREELS measurements. The calculated vibration frequencies are found to be in agreement with experimental data.

In Chapter 5, the study is extended to the adsorption on various metal surfaces (Cu(111), Ni(111), Co(0001), Pd(111) and Pt(111)), focusing on the relationship between the binding energy and electronic-structure properties to explain the trends of the adsorption stability. The adsorption is strongest on Pt(111) and weakest on Cu(111). A model to predict the chemisorption strength in term of interaction between lone-pair and surface  $d$  and  $sp$ -band is proposed. It is found that for the adsorption on the surface atoms to the left and right in a row of the periodic table, the trend of the binding energy can be explained by the  $d$ -band center concept where the binding strength is determined by the occupation of the derived adsorbate-substrate anti-bonding states. However, for the adsorption on the surface atoms to up and down in a group of the periodic table, it is necessary to consider the trend on the value of the adsorbate-substrate coupling element. The model reveals that the interaction between the adsorbate and the  $d$ -states is dominated by repulsion. Interaction with surface  $sp$  states plays important role in overcoming the repulsion and stabilizing the bonding. The model could capture the trend of the binding strength and could explain the stronger chemisorption with longer bond. It contributes to the understanding of physics and chemistry of molecular chemisorption with lone-pair characteristic.

## 論文審査の結果の要旨

金属表面上でのヒドラジン ( $N_2H_4$ ) の反応は、ナノ粒子の合成等の化学工業から代替エネルギー関連技術まで様々な分野へ応用が期待されている。最も重要な応用分野の一つとして、貴金属を用いない燃料電池であるダイレクトヒドラジン燃料電池がある。しかし、新規燃料電池触媒の開発において、金属表面とヒドラジンの相互作用のメカニズムがまだ解明されていないことが問題となっている。加えて、孤立電子対と立体配座自由度を持つ分子の表面吸着のモデルケースとして、このメカニズムの解明は基礎科学の観点からも興味を持たれている。このように、このメカニズムを解明することにより、物性物理学の発展から新規燃料電池触媒の開発まで寄与することができ、基礎科学・応用の両面から重要である。本論文では、金属表面でのヒドラジンの吸着過程、特に吸着構造、反応性に注目している。密度汎関数理論に基づいた第一原理電子状態計算手法を援用して、金属表面とヒドラジンの相互作用のメカニズムを原子レベルで解明することを目的としている。本論文における主な成果を要約すると以下の通りである。

1) 気相でのヒドラジンの安定な立体配座及びその起源について調査している。N-N 結合軸周りの内部回転により、ヒドラジンは様々な立体配座を持っており、中でもゴーシュ、アンチ、シスの二つの立体配座が重要である。気相においては、ゴーシュ配座が最も安定である。ゴーシュ配座は、孤立電子対から N-H 結合に電子が遷移することにより、孤立電子対間の反発が小さくなることで安定化することを確認している。

2) 金属表面上でのヒドラジンの安定吸着構造とその起源について調査している。金属表面上にヒドラジンが吸着した場合、反結合軌道であるヒドラジンの最高占有軌道 (HOMO) と金属表面の d バンド間の 1 次電子遷移により、アンチ配座が最も安定な配座になることを指摘している。アンチ配座の吸着の安定性は、ヒドラジン-金属表面間に形成される反結合軌道の占有率に依存していることを明らかにしている。さらに、金属表面との相互作用により、ヒドラジンの HOMO とその次の占有軌道 (HOMO-1) の混成が引き起こされることを指摘している。2 次電子遷移に相当するこの軌道混成により、HOMO-1 軌道の電荷が結合領域に偏極し、ヒドラジンと金属表面間に配位結合が形成されることを明らかにしている。また、第一原理電子状態計算手法を援用して振動数解析を行っている。その結果は High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy (HREELS) による実験の結果と一致しており、遷移状態でシス配座となり、これが表面上でのヒドラジン分解に対する前駆状態であると指摘している。

3) ヒドラジンの吸着特性の表面金属種依存性とその起源について調査している。具体的には、様々な金属 (Co(0001), Ni(111), Cu(111), Pd(111), Pt(111)) 表面上でのヒドラジン吸着特性を比較・解析している。これらの金属表面に対する解析から、周期表の周期と族に対する傾向を調査している。その結果、周期に対する傾向は d バンドセンターモデルで説明できることを指摘している。また、族に対する傾向を理解するため、ヒドラジンと金属表面の d バンド間のカップリング行列要素の大きさを含んだモデルを摂動計算に基づいて構築している。このモデルを用いて、ほとんどの表面上で、ヒドラジン-金属表面間に存在する引力的相互作用に匹敵する大きさの斥力的相互作用が存在することを明らかにしている。また、d 軌道に起因する斥力的相互作用と sp 軌道に起因する引力的相互作用の競合により、最適な吸着距離が決定されると指摘し、結合がより強いにもかかわらず、結合距離が長くなるという傾向について説明している。

以上のように、本論文は金属表面上でのヒドラジンの吸着特性に関して、密度汎関数理論に基づいた第一原理電子状態計算手法を援用して理論的研究を行っている。得られた知見は、金属表面上での孤立電子対を持った分子の表面吸着メカニズムの解明という基礎的な面のみならず、新規燃料電池電極のデザインに有用な指針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。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。