

Title	A DFT Study on the Interaction of Hydroperoxo (OOH) and Some Methanol Decomposition Species with Pt and Pt-alloy Surfaces
Author(s)	Wahyu, Tri Cahyanto
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59954
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【 4 】

氏 名	ワヒュ トリ チャヒヤント Wahyu Tri Cahyanto
博士の専攻分野の名称	博 士（工学）
学 位 記 番 号	第 2 5 5 8 9 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 24 年 6 月 30 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	A DFT Study on the Interaction of Hydroperoxo (OOH) and Some Methanol Decomposition Species with Pt and Pt-alloy Surfaces (ヒドロペルオキシ (OOH) および各種メタノール分解粒子と白金および白金合金表面との相互作用に関する密度汎関数理論に基づく研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 笹井 秀明 (副査) 教 授 菅原 康弘 教 授 森川 良忠 教 授 Verma Prabhat

論 文 内 容 の 要 旨

Adsorption and dissociation of molecules on surfaces are two fundamental surface processes in the surface science. Applications on these surface-molecule interactions to wide range industry are addressed to the use of transition metals as catalysts, which are believed to have high catalytic activity to accelerate the reaction. Among the transition metals, platinum (Pt) is the most commonly used catalyst material because of its catalytic activity for many electrochemical reactions. However, growth in the knowledge on the modification of the chemical reactivity by surface-alloying shows various degrees of success in the development of catalysts.

This thesis is concerned with the use of Pt-based alloy catalysts for any fundamental surface reactions. The objective is to investigate the nature of surface-adsorbate interaction related to the role of alloying metal with regard to catalytic and surface reaction processes. These studies are carried out by density functional theory (DFT) in calculating the total energy. Projector Augmented Wave (PAW) method is used in the calculation.

In this study, interaction of Pt, PtRu and PtRuMo-alloy surfaces with hydroperoxo (OOH) is presented. The surface processes of adsorption and dissociation of OOH is explored as one of the most important steps in the surface reaction. The dissociation of OOH_{ad} into O_{ad} and OH_{ad} on Pt(111) is activated, in excellent agreement with experiments and other theoretical works. On the other hand, this study gives the first report on the non-activated dissociation of OOH on binary and ternary metal alloy systems, PtRu and PtRuMo.

Discussion on how such reaction proceeds and how the enhanced Ru-O and Mo-O bond affecting this spontaneous OOH dissociation in these systems is explained in detail. Analysis by using the charge transfer notes that the larger surface-adsorbate charge transfer is observed on PtRuMo and PtRu surfaces and Mo in PtRuMo donates the largest amount of charge followed by Ru in PtRu, implying the role of Mo and Ru on the adsorption and dissociation of OOH on alloy surfaces.

Moreover, the role of alloying metal Mo and Ru on Pt-based alloy surfaces on the adsorption of methanol and its decomposition species is also considered. The discussion on the preferential adsorption site of methanol (CH₃OH), methoxy (CH₃O), formaldehyde (H₂CO) and formyl (HCO) and their energetics is presented. This study describes the nature of adsorption in relation with energetic properties and charge transfers (CT) to clarify the role of alloying metal Ru and Mo on adsorption properties. The largest charge transfer is observed in the adsorption on PtRuMo, followed by adsorption on PtRu, and then adsorption on Pt surfaces, results in the binding energy between molecules and surfaces is strongest on PtRuMo, followed by PtRu and Pt. It is found that the Mo in the PtRuMo donates the largest amount of charge followed by Ru in the PtRu and then by Pt in the pure Pt surface. Because Ru and Mo have lesser filled d-orbital than Pt, replacing Ru and/or Mo on Pt surfaces to form Pt-alloy surfaces, indeed increase the d-orbital vacancy. It results to a d-orbital higher in energy or a d-band closer to the Fermi level causing strong interaction with adsorbates. From the structural adsorption geometry, this study may also predict that the methanol and its decomposition species rotate on the surfaces during decomposition process. The structural geometry of shorter C-O bond length of methanol decomposition species on Pt surface leads to suggestion that CO formation is more probable on Pt than on PtRu and PtRuMo surfaces.

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

金属合金表面上におけるヒドロペルオキシ (OOH) の吸着や解離についての研究は、基礎科学的にも工学的にも重要である。物性物理学の観点から考えると、表面吸着系の理解を深めるのみならず、触媒デザインに対する知見を得るためにも、一層の研究が必要である。OOH は比較的簡単な構造を持つため、メタノールやその分解粒子など、より複雑な分子についての吸着子-表面相互作用を理解する上で良いモデルとなる。これらの相互作用に関する研究の応用分野の 1 つに、燃料電池技術分野があげられる。OOH と表面の相互作用は水素燃料電池のカソードで重要となることは良く知られているが、近年、ダイレクトメタノール燃料電池では、アノードにおいて果たす役割についても注目され始めている。アノードでは電極触媒表面とメタノールの分解粒子との反応は観測されていたが、表面と OOH との相互作用はこれまで注目されていなかった。相互作用の特性を理解することは触媒デザインという応用にも寄与する知見を与え物性物理学を発展させる上でも欠かせないものである。

本研究は白金（1 1 1）表面および白金 (Pt)、ルテニウム (Ru)、モリブデン (Mo) から成る PtRu や PtRuMo などの Pt ベースの合金 (111) 表面における吸着子と表面の相互作用の理解を通して、反応における表面原子の d 電子の効果を明らかにすることを目的とする。研究は OOH およびメタノール分解粒子と金属表面との相互作用について、密度汎関数理論 (DFT) に基づく第一原理計算手法を用いて行った。特に PtRuMo の三元合金表面における表面反応過程は理論的に明らかにされていないため、本研究によって触媒のデザインや表面科学に対する新たな知見が得られるものとして期待されている。

Pt、PtRu、PtRuMo 表面上における OOH の吸着エネルギーを調べた結果、Pt<PtRu<PtRuMo の順で大きくなっており、吸着による電荷移動量もこの順序に大きくなっていることがわかった。さらに、表面吸着時の 0-0 の結合長も PtRuMo 表面で最大となり、Pt 表面で最小となった。この結果は以下のように説明できる。金属表面に吸着する時、OOH の最高被占分子軌道 (HOMO) は金属の d 軌道との重なりによって結合軌道と反結合軌道に分裂する。このときの電子軌道のエネルギーシフトは、PtRuMo>PtRu>Pt の順に大きくなる。これは、PtRuMo 表面上での OOH 吸着エネルギーとその際の電荷移動が最も大きくなるという結果を裏付けるものである。さらに、PtRu 表面や PtRuMo 表面上における OOH の 0 および OH への解離過程の活性化障壁は、Pt 表面上に比べ非常に小さくほとんど無いことが分かった。この結果は、Pt-0

に比べ、Ru-O や Mo-O の結合が強くなることと、O-O 結合長から考えられる O-O 結合力強度の順の結果と符合する。

さらに Pt および Pt ベースの合金(111)表面上でのメタノール(CH_3OH)や、その分解粒子であるメトキシ(CH_3O)、ホルムアルデヒド(CH_2O)、ホルミル(CHO)の表面吸着特性についても考察を行った。その結果、Pt 表面の原子が Ru 原子や Mo 原子で置き換わった際には、吸着エネルギーや電荷移動量が増大するという、OOH の場合と同様の傾向が見られた。すなわち、上記の全ての吸着子について表面の Ru 原子、Mo 原子の存在によって d 軌道のエネルギー準位が高くなり、フェルミ準位に近づくという結果が得られる。この場合、結合および反結合軌道のエネルギーシフトは大きくなり、表面と吸着子との間に強い引力相互作用がもたらされる。また、PtRu 表面や PtRuMo 表面に比べ、Pt 表面上では C-O 結合が強い為に CO 分子として残留しやすいことも明らかになった。これは CO 被毒作用の軽減に合金化が有効であることを示唆している。

本研究は合金表面上の表面-吸着子相互作用に関するもので、物性物理学の発展に貢献するものである。得られた成果は触媒デザインという工学的応用面においても重要であり、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。