



Title	Chemistry of CO <sub>2</sub> Adsorption and Reaction on the Copper Surfaces
Author(s)	Muttaqien, Fahdzi
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/67137">https://doi.org/10.18910/67137</a>
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 (FAHDZI MUTTAQIEN)	
Title	Chemistry of CO <sub>2</sub> Adsorption and Reaction on the Copper Surfaces (銅表面上における二酸化炭素の吸着と化学反応過程の研究)
<p>Many fundamental and practical aspects of CO<sub>2</sub> chemistry on metal surfaces attract considerable attentions due to its important in the industry, energy, and environmental management. Experimental as well as theoretical studies have been conducted to investigate this issue. However, many important aspects are still under debate. Dissociative adsorption of CO<sub>2</sub> and its hydrogenation on metal catalyst are two well-known examples that take considerable researchers attention. As my contribution in these issues, I studied the dissociative adsorption of CO<sub>2</sub> and formate decomposition in my thesis. The thesis is organized as follows:</p> <p><b>Chapter 1:</b> General outlook of CO<sub>2</sub> chemistry on Cu surfaces and its important in the industry application</p> <p><b>Chapter 2:</b> Investigation of dissociative adsorption of CO<sub>2</sub> on the flat, stepped, and kinked Cu surfaces. This study is motivated by the experimental evidences of CO<sub>2</sub> dissociation at below 150 K on stepped Cu surface. My thorough analysis showed that CO<sub>2</sub> does not dissociate on “ideal” flat, stepped, and/or kinked Cu surfaces at below 150 K. The CO<sub>2</sub> dissociation may be attributed to other factors such as Cu adatoms, gas phase or condensed CO<sub>2</sub>, or other gas phase molecules. Thus, I also investigated the effect of Cu adatoms in the CO<sub>2</sub> dissociation. Particularly, on the stepped and/or kinked Cu surfaces, the CO<sub>2</sub> dissociation may be followed by the Cu–O–Cu chain formation.</p> <p><b>Chapter 3:</b> Investigation of CO<sub>2</sub> adsorption on the Cu surfaces from density functional theory calculations as well as the temperature programmed desorption and X-ray photoelectron spectroscopy studies. Several exchange-correlation functionals have been considered to characterize CO<sub>2</sub> adsorption on the copper surfaces. I used the van der Waals density functionals (vdW-DFs), <i>i.e.</i>, the original vdW-DF (vdW-DF1), optB86b-vdW, and rev-vdW-DF2, as well as the PBE with dispersion correction (PBE-D2). It is found that vdW-DF1 and rev-vdW-DF2 functionals slightly underestimate the equilibrium adsorption energy, while PBE-D2 and optB86b-vdW functionals give better agreement with the experimental estimation for CO<sub>2</sub> on Cu(111). The calculated CO<sub>2</sub> adsorption energies on the flat, stepped, and kinked Cu surfaces are 20 – 27 kJ/mol, which are compatible with the general notion of physisorbed species on solid surfaces.</p> <p><b>Chapter 4:</b> Desorption dynamics of CO<sub>2</sub> from formate decomposition on Cu(111). Here, I performed <i>ab initio</i> molecular dynamics analysis of formate decomposition to CO<sub>2</sub> and H on the Cu(111) surface to elucidate the enhancement factors of formate synthesis. I showed that the desorbed CO<sub>2</sub> has approximately twice larger bending vibrational energy than the translational, rotational, and stretching vibrational energies. Since formate synthesis, the reverse reaction of formate decomposition, had been suggested experimentally to occur by the Eley–Rideal mechanism, I propose that the formate synthesis can be enhanced if the bending vibrational mode of CO<sub>2</sub> is excited rather than the translational and/or stretching vibrational modes.</p> <p><b>Chapter 5:</b> Summary and future works. In the last chapter, I summarized all the achievements during my doctoral study in this thesis. I also provide some future plans in the related topics.</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏名 ( FAHDZI MUTTAQIEN )	
論文審査担当者	(職) 氏名
	主査 教授 森川 良忠
	副査 教授 桑原 裕司
	副査 教授 小口 多美夫
	副査 教授 岡田 美智雄

## 論文審査の結果の要旨

本論文の要旨は、CO<sub>2</sub>分子の銅表面上への物理吸着状態を精度よく記述する理論的手法を検討するとともに、CO<sub>2</sub>の銅触媒表面上での反応素過程を理論的に明らかにし、それらの知見に基づき、CO<sub>2</sub>をメタノールや蟻酸へ水素化する反応を促進する新たな方法を理論的に提案するものである。

CO<sub>2</sub>の水素化反応は工業的に重要な反応の素過程であるため、従来からよく研究がなされてきた。特に近年、CO<sub>2</sub>は地球温暖化の原因物質であること、また、メタノールや蟻酸を水素燃料のキャリアーとして使用できる可能性があることからCO<sub>2</sub>の高効率な水素化触媒の開発をめざした研究が極めて活発に行われるようになってきている。理論的に固体触媒表面上での反応過程を解明し、その反応性を支配する要因を明らかにすることにより、従来にない高効率かつ安価な触媒を開発することが可能になると期待できる。そのため、高精度な密度汎関数理論(DFT)による触媒反応過程の研究は大きな役割を果たすとして、よく利用されるようになってきている。

しかしながら、CO<sub>2</sub>は比較的不活性な分子であり、固体表面上には弱く物理吸着する場合が多い。従来のDFTでよく用いられる一般化密度勾配近似(GGA)汎関数では、化学結合を精度よく記述することに力が注がれ、長距離の電子相関効果に起因する物理吸着状態は精度が悪いことが知られていた。そのため、CO<sub>2</sub>の触媒反応過程の第一段階として重要な物理吸着状態について、十分な研究が行われていなかった。本論文では最近提案されたファン・デル・ワールス相互作用の効果を取り入れた高精度なエネルギー汎関数(vdW-DF)を用いてCu(111)、およびそのステップ、キンク表面上でのCO<sub>2</sub>吸着状態の系統的な研究を行い、最新の精密な実験的結果と詳細に比較し、CO<sub>2</sub>の銅表面上への吸着状態について明らかにした。

20年以上前から、Cu表面のステップでは150K以下の低温でCO<sub>2</sub>が解離吸着する可能性が報告され、最近も90K程度でも解離するとの実験的報告があった。本論文において、高精度なDFTを用いてCO<sub>2</sub>のCu(111)平坦表面、ステップ・キンクサイトでの解離吸着過程について調べ、100K以下で解離するにはエネルギー障壁が大きく、実験的に観測されている解離吸着は、表面上に存在するアドアトムや気相分子との反応などの要因による可能性が高いと結論した。

さらに、CO<sub>2</sub>の水素化の第一段階の中間体として重要なフォーメートが、銅表面上で分解する際に脱離してくるCO<sub>2</sub>の運動状態について、高精度なvdW-DFを用いた第一原理分子動力学法により詳細に調べたところ、解離の際に放出されるエネルギーの半分近くがCO<sub>2</sub>のO-C-O変角振動モードを励起していることが明らかとなった。この逆反応であるCO<sub>2</sub>と吸着水素からフォーメートを生成させる反応は、気相のCO<sub>2</sub>と表面吸着水素原子とが直接反応するEley-Rideal型の反応であることが指摘されており、このことと併せて、気相CO<sub>2</sub>のO-C-O変角振動モードを選択的に励起することにより、フォーメートの生成反応は劇的に促進されること理論的に予測した。フォーメートは従来の触媒反応過程では生成速度が遅いことが知られ、反応が促進されれば応用上極めて有用となる。

以上のように、本論文はCO<sub>2</sub>の銅表面上における吸着状態を精度よく記述する理論的手法を検討し、さらに化学反応の素過程について調べ、それらに基づき、応用上重要なCO<sub>2</sub>の水素化反応を促進する新たな方法を理論的に提案するものである。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。