OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	DFT Study of the Adsorption States of an Organic Molecule Overlayer and a Single Platinum Atom on Graphene
Author(s)	Wella, Sasfan Arman
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/73552
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

Form 3

Abstract of Thesis

Name (SASFAN ARMAN WELLA)	
Title	DFT Study of the Adsorption States of an Organic Molecule Overlayer and a Single Platinum Atom on Graphene (密度汎関数理論によるグラフェン上の有機分子層および単原子Ptの吸着状態に関する研究)

Abstract of Thesis

Graphene is attracting enormous attention due to its outstanding electrical, mechanical, thermal and chemical properties. Understanding of the interactions of graphene with other atoms, nano-particles, or molecules is indispensable to find novel or improved usage of graphene in wide range of applications. First-principles electronic structure theory is a very powerful tool to understand the atomic, electronic, and chemical properties of materials in atomic scale and to clarify important factors governing the properties of materials, which should be useful knowledge to design new materials with desired properties. In this Ph.D work, I used DFT and investigated three topics.

As the first topic, I studied the interaction of graphene with organic molecules, especially, the effect of organic adsorbates on the image potential states (IPSs), which are relevant to molecular-based electronic devices. In the case of metal surfaces, the presence of IPSs is a universal nature, characterized by a set of unoccupied states quantized to a Rydberg series analogous to the hydrogen atom. In this study, I extended the concept of the IPS-derived interlayer states to molecular adsorption on solid surfaces. Naphthalene adsorption on HOPG is typically used as a model of aromatic molecules physisorbed on solid surfaces. Recent experiments have revealed that naphthalene molecules form a well-ordered superstructure on HOPG, and more importantly, the lowest IPS behaves almost as a free electron, despite the presence of the naphthalene overlayer. This is explained by assuming that the molecular overlayer is a dielectric medium with uniform permittivity and only shifts the Rydberg series with the effective mass m^* unchanged from the electronic mass m_e. On the other hand, the well-known Kronig-Penny theory suggests an increase in m^* if naphthalene acts as a periodic potential for the IPSs. To develop a coherent picture of the IPSs at organic-solid interfaces, I performed first-principles calculations of a simplified model composed of naphthalene on graphene. The results show that the intermolecular interaction induces IPS-like states on the naphthalene overlayer, which hybridize with the graphene IPSs. The impact of the naphthalene adsorption appears most prominently in the anisotropic m^* of the resultant hybrid IPSs, which strongly reflects the molecular structure of naphthalene. It is expected that similar hybrid IPSs widely exist at interface of organic-solid surfaces.

As the second topic, I studied the interaction of graphene with single Pt atoms to clarify the origin for the improved catalytic reactivities. The single-atom catalysis is one of the most promising ways to enhance the catalytic activity and to reduce the amount of precious metals used. Pt atoms deposited on graphene has been reported to show enhanced catalytic activity for some chemical reactions, e.g. methanol oxidation in DMFC. However, the precise atomic structure, the key to understand the origin of the improved catalytic activity, is yet to be clarified. As my contribution in this issue, I present here a computational study to investigate the structure of platinum adsorbed on graphene with special emphasis on the edges of graphene nanoribbons (GNRs). By means of DFT-based thermodynamics, it is found that the single Pt atom is preferentially adsorbed at the edge rather than on graphene, the good news regarding the search of a dense dispersion metal single atom on a support material. The calculated core level shifts (CLSs) for the stable structures are in reasonable agreement with the experiment. Large positive CLS indicate the strong interaction between single Pt atoms and graphene.

As the third topic, the catalytic activities of single Pt atoms anchored at the edge of GNRs (Pt@GNRs) are predicted based on the adsorption energies from DFT calculations combined with a kinetic modelling. Compared with the Pt(111) surface, Pt@GNRs show a better activity in CO oxidation reaction, which is presumably the origin for the improved CO tolerance in the anode electrode in DMFC. Some Pt@GNRs in metastable configurations are expected to be efficient catalysts for oxygen reduction reaction. This study could be a basis for further investigation of the development of single-atom catalysts based on Pt and graphene related materials.

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（ SASFAN ARMAN WELLA ）		
	（職）	氏　名	
論文審査担当者	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（産業科学研究所）
	副 査	准教授	濱 田　幾太郎

論文審査の結果の要旨

本論文は、グラフェン上の原子や分子の安定吸着構造を理論的に探索し、電子的特性や化学反応性を支配する要因を明らかにし、それらの知見に基づき、原子吸着や分子吸着によってグラフェンの電子構造や化学反応性を制御し、電子デバイスや不均一触媒などへ応用する際の理論的指針を提案するものである。

グラフェンは、その優れた電気的、機械的、熱的、化学的特性により、非常に注目されている。グラフェンの物理的・化学的性質を制御し、幅位広い分野で有効に活用していくためには、まず、グラフェンと原子、ナノ粒子や分子との相互作用を理解していくことが極めて重要である。

本論文では、主として三つの課題について研究を行なっている。まず一つ目は、ナフタレン分子が吸着したグラフェン上に形成される鏡像ポテンシャル状態(Image Potential State, IPS)の起源である。IPS は金属表面上のみならず、グラファイト表面やグラフェン面上にも形成されることが実験的、および、理論的研究によって示されている。有機分子が吸着したグラファイト上においても IPS が観測されるが、吸着分子によってその様相は大きく変わることが報告され、その起源については統一的な見解が確立されていなかった。本論文では、近年提案されたファン・デル・ワールス(vdW)相互作用を精度よく記述することが可能な vdW 汎関数を用いてグラフェン上に吸着したナフタレン分子の吸着構造を明らかにし、さらにそこで形成される IPS の起源について詳しく調べた。その結果、ナフタレン分子は Rydberg 状態を持つが、孤立したナフタレン単分子層を形成した際に、これらの Rydberg 状態が混成して IPS 状の状態を形成し、さらに、この単分子層の IPS 状態とグラフェンの IPS 状態が混成して吸着分子層上に混成 IPS が形成されること、また、この混成 IPS の有効質量は分子間の Rydberg 状態の混成具合によって大きく変わることを見出した。このように有機分子が吸着したグラフェン状の IPS の起源、および、その有効質量を支配する要因が明らかとなった。

二つ目の課題は、グラフェンリボンのエッジに結合した単原子 Pt の構造と電子状態の解明である。グラフェン状に担持された Pt は直接メタノール燃料電池電極反応に高活性な触媒反応性を示すことが報告されていたが、その局所的な構造や電子状態は明らかにされていなかった。共同研究を行っていた北海道大学の郷原グループが高分解能電子顕微鏡で Pt はグラフェンのエッジに吸着しているとの観測結果の報告に基づき、エッジに吸着した Pt の構造と電子状態について第一原理電子状態計算を用いた研究を行い、炭素と水素の化学ポテンシャルの関数として安定構造の相図を求める事に成功した。

三つ目の課題は、上記で求めたグラフェンエッジに吸着した Pt の触媒反応性を調べるために、酸素原子や水素原子、CO 分子、OH ラジカルなどの吸着について調べたところ、Pt(111)表面上への吸着に比べて、グラフェンエッジに結合した Pt 上への吸着では CO 分子は結合が弱くなり、OH ラジカルの場合は結合が強くなる傾向が見出され、直接メタノール燃料電池電極触媒反応で問題となる CO 被毒の問題が大きく軽減される要因が明らかとなった。

以上のように、本論文はグラフェン上の IPS の電子的性質や担持 Pt 触媒の化学的性質を支配する要因を明らかにし、それによって、これらを制御する指針を理論的に提案し、今後の応用に有用な知見を与えるものである。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。