



Title	Importance of van der Waals Interaction and Hydrogen Bonding in the Adsorptions of Formic Acid and Methane on Metal Surfaces: Density Functional Theory Study
Author(s)	Putra, Septia Eka Marsha
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/85375
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について 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

Abstract of Thesis

Name (SEPTIA EKA MARSHA PUTRA)

Title

Importance of van der Waals Interaction and Hydrogen Bonding in the Adsorptions of Formic Acid and Methane on Metal Surfaces: Density Functional Theory Study
 (金属表面へのギ酸とメタンの吸着におけるファンデルワールス相互作用と水素結合の重要性 : 密度汎関数理論研究)

Abstract of Thesis

I performed density functional theory study on the importance of van der Waals (vdW) interaction and hydrogen bonding in the adsorption of formic acid (HCOOH) and methane (CH₄) on metal surfaces. In this study, I employed Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), PBE with dispersion correction (PBE-D2), and van der Waals density functionals (vdW-DFs) to investigate the vdW interaction.

In monomeric HCOOH, the adsorption energy of monomeric HCOOH by using PBE functional is smaller compared with reported experimental results, while the PBE-D2 and vdW-DFs functionals give better agreement with the experimental results. On the other hand, the calculated energy barrier of monomeric HCOOH decomposition (dehydrogenation process) is almost independent of the vdW correction. The barrier energies of decomposition processes calculated by using PBE-D2 and vdW-DFs functionals are lower compared with barrier energies of desorption, which are seemingly in contradiction with experimental findings, in which no decomposition of monomeric HCOOH on Cu(111) is observed if the surface is exposed to the gas phase HCOOH at room temperature. Therefore, the reaction rate analysis was performed by using first-principles calculation to clarify this contradiction. The reaction rate analysis shows that desorption rate of monomeric HCOOH is faster than that of its decomposition rate at room temperature because of much larger pre-exponential factor for the desorption process. Hence, no decomposition of single molecule HCOOH should take place at room temperature.

I also investigated the polymeric HCOOH formation on Cu(111) and characterized their stability, electronic and vibrational properties. It is found that the vdW interaction and hydrogen bonding stabilize the adsorption of polymeric HCOOH on the Cu(111) surface. Moreover, based on the energetics and dynamics, as well as simulated scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy images, I propose that the α -polymorph is more likely to be formed on the Cu(111) surface. Moreover, the O-H bond dissociation at the edge of the polymer facilitated the dehydrogenation process of polymeric HCOOH on the Cu(111) surface.

In order to further understand the hydrogen bonding interaction with the surface, I investigated the isotope effect of CH₄ on several metal surfaces (e.g. Cu, Rh, Pd, Pt, and Ir). The vdW density functional and quasi harmonic approximation are used to study the isotope effect. Based on the potential energy surface, it is found that deuterated methane has shallower adsorption energies and the equilibrium distance is larger than its isotopmer. Those isotope effect originates from the softening of a C-H bond pointing to the surface leading to the lowering its vibrational frequencies and hence the large zero-point energy difference between methane and deuterated. Furthermore, the C-H bond softening is attributed to the hybridization of the lowest unoccupied molecular orbital and the surfaces, associated with the push-back effect due to the Pauli repulsion between the occupied molecular and substrate states upon adsorption. Finally, I want to emphasized that the vdW and hydrogen bonding interactions are the important keys to understand the behavior of HCOOH and CH₄ adsorption on metal surfaces.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (SEPTIA EKA MARSHA PUTRA)			
	(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	岡田 美智雄
	副 査	准教授	濱田 幾太郎

論文審査の結果の要旨

従来、主要なエネルギー源として化石燃料が使用されてきたが、環境破壊や地球温暖化、資源の枯渇などが懸念され、脱炭素化社会の実現が世界的な課題となり、そのための技術開発が行われている。その中でも燃料電池は、クリーンで理論的には高効率になり得る次世代のエネルギー変換デバイスとして期待されている。固体高分子形燃料電池は自動車の動力源や家庭用の電力供給として開発・普及が期待されている。その燃料としては水素を用いるのが一般的であり、圧縮水素ガスの生産と貯蔵に関して大きな注目を集めている。従来、圧縮水素ガスは高压ガスボンベに貯蔵されていたが、水素の損失、重量、体積容量の少なさ、保管および輸送中の安全上の懸念など、課題が多い。これらの課題を解決する液体化水素キャリアーとして、蟻酸(HCOOH)が注目されている。蟻酸分子は、触媒反応により水素と二酸化炭素に分解することができる。また、天然ガスの主要成分であるメタン(CH₄)の活用も重要な課題である。したがって、金属触媒表面での蟻酸分子やメタン分子の吸着状態や、脱水素反応性、およびそれらを支配する電子論的要因を解明することが重要である。そこで、本学位論文では蟻酸、およびメタン分子の金属表面上での吸着と解離反応に関して第一原理電子状態計算手法による詳細な研究を行なっている。特に、これらの分子の金属表面上での吸着は、弱い結合エネルギーで吸着するため、引力的なファン・デル・ワールス相互作用が重要な役割を果たすが、従来の密度汎関数理論でよく用いられてきた一般化密度勾配近似ではこの相互作用が全く記述できなかった。本学位論文では最近のファン・デル・ワールス相互作用を取り入れた van der Waals 汎関数 (vdW-DF)を用いることにより、定量的に精度良い詳細な研究を行なっている。

Cu(111)表面上でのモノマーの蟻酸吸着に関しては、分解プロセスの活性化障壁は、脱離の活性化エネルギーと比較して低い、という計算結果が得られた。一方、実験的にはCu(111)上のモノマー蟻酸分子は室温では解離せずに脱離過程が優勢である、と報告させれおり、実験結果と理論的な結果は矛盾するように見える。しかしながら、活性化障壁と頻度因子を密度汎関数理論から精度良く求め、反応速度論によって解析したところ、脱離過程の頻度因子が解離過程の頻度因子よりはるかに大きいため、室温では分子の脱離速度が解離速度よりも速くなり、一方、低温では活性化障壁の影響が大きく、解離過程の方が脱離過程よりも速くなる逆転現象がおこることを明らかにした。これによって、一見

矛盾するような実験結果と計算結果は、反応速度解析をすることによって説明可能であることを明かにした。

次に、Cu (111) 上でのポリマー化した蟻酸分子吸着を調べ、それらの安定性、電子のおよび振動的特性について詳細な研究を行なっている。モノマー吸着に比較してポリマー化した蟻酸分子の吸着は、分子-基板間の vdW 相互作用に加え、分子間に水素結合を形成することによって安定化することを明らかにした。さらに、走査型トンネル顕微鏡や原子間力顕微鏡の画像と理論的にシミュレートした画像を比較することにより、 α 多形が Cu (111) 表面に形成される可能性が高いことを提案している。さらに、ポリマーの端での O-H 結合解離は、ポリマーの脱水素プロセスを促進することも示した。

最後に、金属表面 (Cu, Rh, Pd, Pt, Ir など) に吸着した CH_4 の示す同位体効果について詳細な研究を行なっている。まず、vdW 密度汎関数および準調和近似を使用して、同位体効果を研究し、重水素化メタンは吸着エネルギーが浅く、平衡距離はその軽水素のメタンよりも大きく、他の炭化水素において実験的に観測されていた逆同位体効果を定量的に再現した。そして、これらの同位体効果は、表面原子に近い C-H 結合のソフト化に起因し、その振動周波数が低下するため、メタンと重水素化物のゼロ点エネルギーの差が大きくなることを明快に示した。さらに、C-H 結合のソフト化は、分子の最低空軌道と表面電子状態の混成に起因することも示した。

本論文は金属表面に弱く吸着する分子の吸着エネルギーを最近のファン・デル・ワールスエネルギー汎関数を用いて高い精度で計算し、それによりこれまでは謎であった吸着状態や分解過程、同位体効果などを明らかにし、基礎科学的見知からは大変興味深い結果を報告している。さらに、これらの研究は応用上複雑な触媒反応過程を研究するための重要な基盤を与える研究であると評価できる。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。