



Title	First-principles investigations of NO chemistry on Cu surfaces and sintering-resistant properties of Sr3Ti2O7-supported Pd: towards the development of novel NOx purification catalysts
Author(s)	Pham, Ngoc Thanh
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/89607">https://hdl.handle.net/11094/89607</a>
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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 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

## Abstract of Thesis

Name ( PHAM THANH NGOC )	
Title	First-principles investigations of NO chemistry on Cu surfaces and sintering-resistant properties of Sr <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -supported Pd: towards the development of novel NO <sub>x</sub> purification catalysts(銅表面におけるNOの化学、および、Sr <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> に担持された Pdの熱劣化抑制に関する第一原理電子状態計算による研究: 新しい NO <sub>x</sub> 浄化触媒の開発に向けて)
<p>The development of novel NO<sub>x</sub> catalysts for the automobile three-way catalyst (TWC) converter plays a key role in environmental protection. Finding (i) alternative materials to replace the rare and expensive platinum group metals (PGMs) or (ii) minimum use of PGMs are of great interest. A mechanistic understanding of catalytic behaviors from advanced computational studies is undoubtedly required. In this thesis, I provide density functional theory (DFT) studies on the adsorption and dissociation of nitric oxide (NO) on Cu surfaces, which is a catalytic model for NO reaction on Cu catalysts. I reveal the role of the intermolecular interactions among adsorbed NO and of NO with a common gas in TWC, i.e., water (H<sub>2</sub>O) in NO chemistry on Cu surfaces. Moreover, by using machine learning enhanced global optimization (GOFEE) and DFT-based thermodynamics, I study the stability of the Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (STO-327)-supported Pd catalyst under the TWC operating atmosphere to reveal the electronic metal-support interaction (EMSI) mechanism and sintering-resistance properties.</p> <p>Firstly, I study the formation of NO trimer on Cu(111) by van der Waals density functional (vdW-DF) method. This is motivated by a recent experimentally peculiar finding that NO thermodynamically adsorbs in a trimeric configuration rather than monomeric or dimeric ones on Cu(111). The stability of NO trimer arises mainly from the hybridization among 2π* orbitals of NO. The relatively weak interaction between the NO and Cu substrate allows partially occupation of 2π* orbitals, resulting in additional intermolecular bonding among adsorbed NO molecules.</p> <p>Secondly, I study the co-adsorption of NO and H<sub>2</sub>O on Cu(111) and provide theoretical insights into the interactions that contribute to stabilization of the mixed NO-H<sub>2</sub>O complexes as compared to the pure NO and H<sub>2</sub>O clusters on Cu(111). The attractive NO-H<sub>2</sub>O interaction originates mainly from the direct hydrogen bonding between H<sub>2</sub>O and negatively charged NO upon adsorption on Cu(111). Moreover, the direct hydrogen bonding also induces an additional back donation process from Cu(111), further strengthening the NO-H<sub>2</sub>O co-adsorption.</p> <p>Thirdly, the role of hydrogen bonding between NO and H<sub>2</sub>O in promoting the NO dissociation on Cu(110) is clarified. I find that an upright NO adsorbed at a short-bridge site (SB-N*O) and a side-on NO at a hollow site connecting two short-bridge sites (N*O*) are the two most stable molecularly adsorbed states, and the latter is the precursor for the dissociation process. The hydrogen bonding between H<sub>2</sub>O and N*O* plays a decisive role in lowering activation energy for N-O bond cleaving.</p> <p>Fourthly, the configuration change from SB-N*O to N*O* on Cu(110) under repulsive interaction with the tip apex is studied. I find that not only the repulsive interaction but also the rigidity of tip apex at reduced tip-surface distance play important roles in inducing the configurational change of adsorbed NO. The obtained insights are beneficial for the development of atomic manipulation or molecular switching.</p> <p>Finally, I reveal the composition and stability of small Pd clusters supported on STO-327 with emphasis on the influences of Pd oxidation state and cluster sizes on their EMSI. Under oxidative regime, Pd<sup>2+</sup> is stable and the EMSI is further enhanced from metallic to oxidized state by additionally interfacial O - Sr/Ti bonds with STO surfaces. More importantly, compared with conventional γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, STO-supported Pd<sub>x</sub>O<sub>y</sub> clusters display a stronger EMSI, thus a higher stability against sintering process due to a better charge transfer from the support materials. The formation of highly anchored and stable PdO clusters with some magic clusters in terms of stability is proposed as the main origin for the sintering resistance under oxidative conditions.</p> <p>In summary, the (i) intermolecular interaction of adsorbed NO on Cu surfaces and (ii) the precise atomic composition and EMSI of the novel sintering-resistant STO-327-supported Pd catalysts are studied in this dissertation. The obtained results may be helpful to design the novel NO<sub>x</sub> catalyst for TWC converter.</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( PHAM THANH NGOC )		
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 小野寛太
	副 査	准教授 濱田幾太郎

## 論文審査の結果の要旨

単分子の NO 分子は不対電子を一つ持つラジカルであり、表面科学分野でよく研究されてきた CO 分子吸着に比較して吸着状態や反応性がかなり異なり、その複雑性のために解明が進んでいなかった。また、NO 分子の還元は自動車排気ガス浄化触媒反応で重要な過程である。そのため、NO 分子の固体表面上への吸着は基礎科学的にも応用上も重要な研究テーマである。さらに、自動車排気ガス浄化触媒では貴金属を酸化物の担体に担持した触媒が用いられるが、高温の排ガスにさらされるため熱劣化を抑制することが課題である。本論文では NO 分子の Cu 表面上での吸着、および分子間相互作用についてファン・デル・ワールス相互作用を取り入れた高精度な第一原理電子状態計算手法を用いて詳細な研究を行っている。また、層状ペロブスカイト型酸化物に担持された Pd クラスターの熱劣化抑制機構について、機械学習法と第一原理計算手法とを組み合わせた研究を行っている。これらの研究から以下の知見を得ている。

- 1) Cu(111)表面上では NO 分子は三量体を形成することが極低温の走査トンネル顕微鏡(STM)を用いた実験的研究で見出されていた。本論文では第一原理電子状態計算により NO 分子の不対電子である  $2\pi^*$  軌道電子は Cu 表面上に吸着するとフェルミ準位付近に共鳴状態を形成することを示し、NO 分子が二量体を形成するとこの  $2\pi^*$  軌道同士が混成して結合性・反結合性軌道を形成し、結合性軌道が主に占有されるため安定化することを示している。三量体になるとさらに三分子の  $2\pi^*$  軌道が混成し安定化することを見出している。この NO 分子間の  $2\pi^*$  軌道混成が Cu(111)表面上での NO 三量体形成の物理的起源であることを明確に示している。
- 2) Cu(111)表面上で NO と H<sub>2</sub>O 分子が複合錯体を形成することが実験的に見出されていたが、これは NO と H<sub>2</sub>O との直接的な水素結合によって安定化していることを明確に示している。NO は気相分子では水素結合を形成することは無いが Cu(111)表面に吸着すると基板金属から NO 分子への  $\pi^*$  逆供与によって負に帯電し、それによって H<sub>2</sub>O 分子との水素結合が形成されることも示している。さらに、水素結合形成により  $\pi^*$  逆供与がより増え結合を強めていることも示している。
- 3) Cu(110)表面上で NO 分子と H<sub>2</sub>O 分子が水素結合をすると N-O 結合の解離が促進される物理的要因も理論的に明らかにしている。NO 分子が H<sub>2</sub>O 分子と水素結合して複合体を形成し、そこから解離する反応経路を求めて、遷移状態、および終状態が格段に安定化され、N-O 結合の解離が極めて低い活性化障壁で可能となることを理論的に明確に示している。
- 4) AFM の実験において Cu 探針の先端に NO を吸着させた NO 修飾 Cu 探針は無修飾の Cu 探針に比較して Cu(110) 表面上に吸着した NO を upright 吸着構造から side-on 吸着構造に構造変化を効率的に起こすことが実験的に報

告されていた。本論文ではこの物理的要因を第一原理電子状態計算手法を用いて調べ、NO 修飾探針が表面吸着構造変化を引き起こす要因として、探針先端の化学的不活性化と構造的剛性の両方が重要な役割を果たしていることを明確に示している。さらに、O 原子を吸着させた探針がより剛性が高く吸着 NO 分子の構造変化をより容易に起こすことを理論的に予測している。

- 5) 層状ペロブスカイト型酸化物である  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7(\text{STO})$  上に担持された Pd 金属触媒は熱劣化が抑制されることが実験的に報告されている。本論文では第一原理電子状態計算手法と機械学習法を組み合わせた理論的手法により Pd クラスターと STO 基板との相互作用 (Electronic Metal-Support Interaction, EMSI) について詳しく調べている。その結果、Pd 金属クラスターは酸化物上で三次元的な構造を取り基板との凝着エネルギーが弱いのにに対し、PdO クラスターは二次元的な構造を取り、EMSI が強いことを見出している。また、従来の触媒で使用されている  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  酸化物上での PdO クラスターに比較して STO 酸化物上ではかなり安定になり EMSI が強いことを明確に示している。さらに重要なことには、PdO はあるサイズのところで特異的に安定化する、すなわちクラスターサイズに関してマジックナンバーが存在することを見出している。これらを引き起こす重要な物理的要因には酸化物担体から PdO クラスターへの電子移動が重要であることを指摘している。

以上のように、NO 分子の Cu 表面上での吸着、および分子間相互作用による吸着の安定化、解離反応過程の促進機構、さらには層状ペロブスカイト酸化物上での Pd クラスターの熱連化抑制機構について第一原理電子状態計算と機械学習法を組み合わせることにより新たな有用な知見を与えており、これらは基礎科学的に重要なみならず、今後の自動車排ガス浄化触媒を開発する上で有用な指針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。