



Title	Electrocatalysts with Metal Atoms as Active Centers: Exploring the Correlation Between Coordination Number and Catalytic Performance
Author(s)	大橋, 圭太郎
Citation	大阪大学, 2025, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/101695
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、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

論文内容の要旨

氏名 (大橋 圭太郎)	
論文題名	Electrocatalysts with Metal Atoms as Active Centers: Exploring the Correlation Between Coordination Number and Catalytic Performance (金属原子を活性中心とする電極触媒：配位数と触媒性能の相関の解明)
論文内容の要旨	

金属原子を活性中心とする不均一系触媒材料において、その活性を制御する手法の一つとして金属触媒のサイズ制御が広く研究されている。ナノ粒子からナノクラスター、さらには単原子へと金属触媒のサイズを縮小することで、単なる活性サイト数の増加にとどまらず、エネルギー準位の離散化や金属－担体間相互作用の顕在化といった質的变化が生じる。本研究では、このような反応活性の触媒サイズ依存性発現の要因として、金属活性中心の配位数に焦点を当てて検討を行った。金属活性中心の配位数の変化は、触媒の電子構造や反応中間体との結合様式の変調につながることから、バルク金属とは異なる特異的な触媒作用を発現することが期待される。こうした特異性は電気－化学エネルギー変換の高効率化や高選択性発現の観点からも大変魅力的である。このような背景をもとに、本研究では、金属活性中心の配位数と電極触媒活性との相関を明らかにすることを目的とした。特に、N₂, CO₂, COなどの小分子を対象とする電気化学アップグレーディング反応への応用を目指し、実験および計算化学の両面からその特性を詳細に検討した。

まず、銅ナノクラスター (CuNCs) を用いて、COの電解還元におけるC₂以上の有機化合物 (C₂₊) の生成活性と表面の金属配位数との相関を解明することを試みた。その結果、C₂₊の生成速度はCuNCsのサイズ増大、すなわち表面配位数の増加に伴って向上することが明らかとなった。第一原理計算に基づく最小エネルギー経路探索の結果、表面配位数の多いテラスサイトにおいてCOの二量化反応が効率的に進行することが示された。次に第一原理分子動力学計算を用いて、単一銅原子触媒上でのC-C結合形成メカニズムを検討した。その結果、隣接する銅原子が存在しないため、CuNCs上で生じる吸着COの二量化反応は進行せず、代わりに吸着CH₀種と遊離COの間でC-C結合が形成されることが明らかとなった。この結果は、単原子触媒がナノ粒子やナノクラスターとは異なる特異な反応特性を示すことを裏付けている。さらに、第一原理計算を用いて、単原子触媒上での窒素電解還元によるアンモニア生成に関する全素反応の反応ギブスエネルギーを算出することで、単原子活性中心の担体との配位結合数と電極触媒活性の相関を検証した。その結果、配位結合数が減少すると中間体の吸着が強まり、逆に配位結合数が増加すると中間体の吸着が弱まることが明らかとなった。これは、単原子触媒の活性を最適化する上で、金属中心の選択に加えて担体との配位結合数の調整が極めて重要であることを示している。

以上の結果を基に、触媒開発における表面金属活性中心の配位数および単原子触媒の担体との配位結合数の重要性を示すとともに、小分子電解還元に適した電極触媒の設計開発に向けた今後の重点課題と発展の可能性について述べている。

論文審査の結果の要旨及び担当者

	氏　名　　(大橋　圭太郎)	
	(職)	氏　名
論文審査担当者	主　查	教　授
	副　查	教　授
	副　查	教　授
	副　查	准　教　授

論文審査の結果の要旨

電気化学反応による高付加価値物質の生成は、常温常圧で進行するため、オンサイト・オンデマンド型の原料・燃料製造技術としての発展が期待される。金属原子を活性中心とする不均一系電極触媒材料では、その活性を制御する手段の一つとして、金属触媒のサイズ制御が広く研究されている。ナノ粒子からナノクラスター、さらには単原子へと金属触媒のサイズを縮小すると、単なる活性サイト数の増加にとどまらず、エネルギー準位の離散化や金属一担体間相互作用の顕在化などの質的変化も生じる。これらの質的変化のうち、本研究では特に金属触媒のサイズ縮小に伴う金属活性中心の配位数の変化に焦点を当てている。金属活性中心の配位数の変化は、反応物との吸着の強さや結合様式との変調につながることから、バルク金属とは異なる特異な電極触媒活性を発現することが期待される。学位論文においては、金属電極触媒を用いた小分子のアップグレーディング反応に関する動向と展望について説明し、本論文研究の位置づけについて述べている。その上で、以下の研究成果について論述している。

第二章では、金属粒子電極触媒の粒子サイズ変化に伴う表面配位数の変化が電極触媒活性に及ぼす影響を解明することを目的とした。そこで、銅ナノクラスター(CuNCs)のCO電解還元反応(CORR)活性における粒子サイズ依存性を評価し、さらに第一原理計算を用いて表面配位数の変化がCORRに与える影響を解析した。その結果、活性サイトあたりのC₂₊生成速度は、CuNCsのサイズ増大、すなわち表面配位数の増加に伴って向上することが明らかになった。また、第一原理計算による最小エネルギー経路探索の結果、表面配位数が大きいテラスサイトでは、C₂₊生成において重要な素反応であるCO二量化反応が効率的に進行することが示された。これらの結果は、金属触媒のサイズ変化に伴う表面配位数の変化が電極触媒性能に密接に関係していることを示している。

第三章では、隣接する金属原子を持たない単原子触媒におけるCORRの特性について、第一原理計算を用いて議論を展開した。特に、第一原理分子動力学計算に基づく解析により、COの1電子還元体である*CH₀に溶媒和されたCOが挿入することでC-C結合が形成されるメカニズムが明らかとなった。この知見は、金属一金属間の配位数が0の単原子触媒では、凝集状態の金属触媒と比較して電極触媒上の反応経路が大きく変化することを示している。

第四章では、異なる配位サイトを有する各種共有結合性有機構造体に单一金属原子を担持させ、単原子活性中心と担体の配位結合数および電極触媒活性との相関を、窒素還元反応をモデルに第一原理計算を用いて体系的に評価した。金属中心のd電子数の減少および配位数の低下に伴い、中間体の吸着エネルギーが増加することが明らかになった。その結果、2配位ではコバルト中心、3配位では鉄中心、4配位ではマンガン中心がそれぞれ最も高活性を示すことが示唆された。これは、配位数が金属中心の種類に匹敵するほど活性に大きな影響を与える因子であることを示している。

以上の結果から、電極触媒反応において金属活性中心の配位数が活性および選択性に及ぼす影響が体系的に明らかにされた。これは、高効率な電極触媒材料の設計に向けた重要な基礎的・応用的知見であり、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。