OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Theoretical Study of Oxygen Reduction Reaction Mechanism on Transition-Metal Nitrogen Based (TM-Nx-based)Active Sites
Author(s)	Saputro, Adhitya Gandaryus
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/50540
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

Form 3

Abstract of Thesis

Name （SAPUTRO ADHITYA GANDARYUS）	
Title	Theoretical Study of Oxygen Reduction Reaction Mechanism on Transition-Metal Nitrogen Based (TM-Nx-based) Active Sites (遷移金属—窒素ベース活性サイトにおける酸素還元反応機構に関する理論的研究)

Abstract of Thesis

The search for alternative oxygen reduction reaction (ORR) catalysts based on non-precious metal catalysts (NPMCs) to replace the scarce platinum metal in the cathode of polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) has become a very important research topic in the alternative energy research field. In recent years, a class of NPMC which is formed by applying high temperature pyrolysis to TM/N/C (TM = transition metals) containing moieties has gained a lot of attention due to its high ORR activity and stability under the fuel cell working condition. Applying high temperature pyrolysis to TM/N/C containing moieties makes the catalyst to have various nitrogen moieties and TM-Nx sites. While these newly formed sites are believed to have the most important factors that responsible for the enhancement of ORR activity of the pyrolized catalyst, it is not clearly understood what is the benefit of these structural/electronic changes toward the ORR activity of the catalyst. Understanding the catalytic nature of theses active sites is very important in order to gain insights into how to further improve the catalytic ability of the pyrolized NPMC.

In this thesis we conduct the first-principles investigations based on the density functional theory (DFT) to understand the detail ORR mechanism on TM-Nx active sites of pyrrolized NPMCs. TM-Nx active sites configurations are divided into three groups: (1) TM-Nx active sites of the unpyrolized TM-Nx catalyst that have not been decomposed after high temperature pyrolisis, (2) pyrolized TM-Nx active sites that are formed at the edges of graphitic carbon (edge-TM-Nx), and (3) pyrolized TM-Nx active sites that are incorporated into graphitic carbon (TM-Nx-graphene).

This thesis mainly focuses on three subjects:

1. The interaction of O_2 molecule with TM-Nx active sites.
2. ORR mechanisms on unpyrolized and pyrolized TM-Nx active sites.
3. The interaction of TM-Nx and metal-free active sites and its effect on ORR mechanism at these active sites.

For the case of O_2 adsorption, we find that O_2 adsorption configuration is greatly affected by the shape and the composition of frontier molecular orbitals (FMOs) of TM-Nx active sites. O_2 side-on adsorption could be realized in TM-N_2 active sites which have bent N-TM-N angle and strong d_{xz}/d_{yz}-orbitals characters in their FMOs, regardless of the type of nitrogen ligand and the type of TM atom. The O_2 side-on adsorption configuration is not feasible on the TM-N_4 active site due to the geometric constraint of the TM-N_4 planar conformation.

The ORR mechanisms on all TM-Nx active sites that have strong TM- O_2 interaction follow a direct four-electron reduction pathway to produce water. This four-electron reduction pathway can be facilitated because these active sites could easily decompose H_2O_2 molecule into (2*OH) or (*O + H_2O). Generally, edge-TM-N_2 active sites have stronger molecular adsorption energy as compared to other TM-Nx active sites configurations. However, this strong molecular adsorption results in endothermic profiles for several important ORR steps (*HO_2 formation and *OH reduction), even at electrode potential U = 0 V. This makes edge-TM-N_2 active sites to be easily poisoned by *OH during ORR process. This suggests that pyrolized edge-TM-N_2 active sites will have a relatively slower ORR rates as compared to other TM-Nx active sites configurations.

For the study of interaction between TM-Nx and metal-free active sites and its effect on their ORR activities, we particularly choose Fe-N_4-edge-graphene and quaternary-N-doped zigzag edge as the representative of TM-Nx and metal-free active sites, respectively. We find that the interaction of Fe-N_4 and quaternary-N-doped sites at the zigzag edge of graphene enhances the ORR activity of the quaternary-N-doped active site. However, the ORR activity of the Fe-N_4 site is not affected by this interaction.

Results of this thesis provide some answers to the major debate in NPMCs research field about whether or not the TM-Nx site is a part of the catalytic site of pyrolized NPMCs. Our results suggest that TM-Nx active site really works as an ORR center in pyrolized NPMCs. This TM-Nx site contributes to the enhancement of ORR activity of pyrolized catalyst by catalyzing ORR through a four-electron reduction pathway, which is in agreement with experimental works on the ORR activity of heat treated TM/N/C containing moieties.

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（SAPUTRO ADHITYA GANDARYUS）

	（職）	氏　名
論文審査担当者		
主 査	（教　授）	笠井　秀明
副 査	（教　授）	小口　多美夫
副 査	（教　授）	尾方　成信
副 査	（准教授）	後藤　英和

論文審査の結果の要旨

有機化合物の熱分解物質による非貴金属触媒(NPMC)は、固体高分子型燃料電池カソードにおける従来の白金ベース触媒に取って代わる代替触媒の候補の一つとして知られている。この触媒は酸素還元反応(ORR)において高い性能を示す一方、その活性部位の不均一性のため明確な触媒反応機構が未解明であった。本論文では、NPMC の活性部位を特定して、各部位の詳細な ORR 機構を、密度汎関数理論に基づいた第一原理計算を援用して理論的に解析している。
本論文では特に (1) 熱分解物質中の窒素配位遷移金属(TM-Nx)活性部位の ORR 機構および (2) 同触媒の TM-Nx 活性部位と Nx 活性部位の相乗効果に焦点を当てて議論している。
本論文の第一章において、NPMC の TM-Nx 活性部位単独の ORR 活性を調査している。その結果、TM-Nx 活性部位は 4 電子還元経路を通じて ORR に触媒作用を示し、TM-Nx 活性部位単独で ORR 活性に貢献するということが見出された。

第二章では、TM-Nx 活性部位および Nx 活性部位として、グラフェン内の $Fe-N_4$ 活性部位およびグラフェンのジグザグエッジの炭素 4 つを窒素に置換した N_4 活性部位を取り上げている。$Fe-N_4$ 活性部位と N_4 活性部位の相乗効果は N_4 活性部位の ORR 活性を上昇させるが、$Fe-N_4$ 部位の活性はこの相乗効果に影響されないことを明らかにした。

本研究の結論は NPMC 研究分野における主な論点であった、TM-Nx 部位がこの触媒の活性部位であるかどうかという議論に新たな答えを与えるものである。これまで ORR 活性上昇を担う活性部位は N_4 活性部位であり、遷移金属元素は単にこれらの N_4 活性部位の生成にのみ寄与していると議論されてきた。本研究により、TM-Nx 部位は単独で 4 電子還元経路を通じて ORR 活性の上昇に寄与していることが分かった。この結果は、遷移金属、窒素、炭素を含む熱分解物質触媒の ORR 活性を調べた過去の実験結果をも説明できる。

さらに、本論文ではこれまでの過去の研究で着目されてこなかった、TM-Nx 部位と N_4 部位の相乗効果の重要性を指摘している。本論文の結果は N_4 部位の ORR 活性上昇に TM-Nx 部位の存在が重要であることを示しており、この相乗効果は高い ORR 活性を有する新規 NPMC のデザインのために重要である。

本研究で得られた知見は応用物理学、特に物性物理学、および関連する触媒工学分野の発展に大きく貢献するものである。したがって、本論文は、博士論文として価値あるものとして認める。