The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Precise Design and Construction of M-Nx Active Sites in Carbon-based Single-atom Catalysts Using Nitrogen-doped Nanographene Precursors
Author(s)	松元, 香樹
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/88024
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　　松元　香樹　　）	
論文題名	Precise Design and Construction of M−N_x Active Sites in Carbon-based Single-atom Catalysts Using Nitrogen-doped Nanographene Precursors （含窒素ナノグラフェン前駆体を利用した単原子カーボン触媒 M−N_x 活性サイトの精密設計および構築）

論文内容の要旨

単原子触媒は固体材料表面に単原子分散した金属原子を活性サイトとして有する触媒である。単原子触媒のなかでも、カーボン(C)担体上に金属(M)－窒素(N)配位構造から構成される M−N_x 活性サイトを有する触媒は「M/N/C 触媒」と呼ばれる。M/N/C 触媒中の金属原子は、巨大な π 系を持つグラフェン層中で配位構造を形成することで電子構造が変化し、特異な酸化還元応答を示す。さらに、グラフェン由来の高い導電性を有することから、特に、M/N/C 触媒を電極触媒として利用する研究が進展している。

M/N/C 触媒は一般的に、触媒原料である金属および含窒素化合物を炭素担体と混合し、焼成処理を施すことで調製される。焼成時には触媒原料がグラファイト構造へ変化し、この過程でグラフェン層中に M−N_x サイトが構築される。一方で、高温下で進行するグラファイト化を原子レベルで制御することは困難であり、活性サイトの不均一化や、金属原子同士のシンタリングによる低活性な金属凝集体の生成が課題となっている。

一方、近年のカーボン材料化学では、グラフェンの部分構造である「ナノグラフェン化合物」を原子レベルで精密に合成する手法が開拓されてきた。代表的な手法であるボトムアップ合成法では、隣接した位置に芳香環をもつ多環芳香族化合物を単位構造として予め調製し、重合化、分子内縮環反応を経て、ナノグラフェン化合物を得る。この手法は単位構造を変換することで、目的のナノグラフェン化合物が合成可能であり、多岐にわたるカーボン材料の精密合成を達成するための強力なアプローチといえる。

本論文では、ナノグラフェン化合物の合成手法を応用した、M/N/C 触媒中に M−N_x サイトを精密かつ効率的に構築する手法の開発に関する研究について記述した。

第一章では、含窒素グラフェンナノリボン前駆体である1,2,3,4−テトラアリル−トリフェニレンを単位構造とするポリマー化合物と鉄イオンを触媒原料に利用することで、触媒調製工程の焼成段階における効率的な Fe−N_x サイトの構築と、それに伴う Fe/N/C 触媒の酸素還元反応（ORR）に対する触媒活性の向上を示した。さらに、酸処理により除去可能な酸化マグネシウム担体を利用し、異なる焼成温度で調製した触媒の構造同定を実施することで、触媒原料のグラファイト化に伴う Fe−N_x サイトの構築過程を検証した。この結果、含窒素グラフェンナノリボン前駆体は、骨格中の隣接した位置に配列された芳香環により、高温下で分子内縮環が誘起され、熱的に安定なグラフェンナノリボン様の構造を経由して、Fe−N_x サイトを有するグラファイト構造に変換されることを明らかとした。

第二章では、第一章で論じた含窒素グラフェンナノリボン前駆体を原料とする M/N/C 触媒の調製手法の展開として、Co−N_x サイトを活性サイトとして有する Co/N/C 触媒調製の試みに関して記載した。本触媒調製手法により Co−N_x サイトが効率的に構築されること、また得られた Co/N/C 触媒が水素発生反応（HER）に対して優れた触媒活性を示すことを種々の構造同定および、電気化学測定から明らかとした。すなわち、本触媒調製手法が、Co/N/C 触媒の調製においても有効に機能することを示した。

第三章では、前章の含窒素グラフェンナノリボン前駆体に改良を加えて設計した 5,6,7,8−テトラフェニル−1,12−ジアザトリフェニレン配位子から成る鉄錯体を原料とする Fe/N/C 触媒の調製に関して記述した。設計した鉄錯体を原料に利用することで、焼成時における鉄凝集体形成の抑制を達成した。また、*in-situ* 蛍光 XAFS 測定および、電気化学測定により、本触媒調製法から得られた Fe/N/C 触媒中の鉄原子は、可逆的に Fe^{2+}/Fe^{3+} の酸化還元応答を示す均一な化学種であり、ORR に対して高い触媒活性を示す Fe−N_4 サイトを形成していることを明らかとした。

以上本著者は、ナノグラフェン化合物の合成手法から着想し、設計した含窒素ナノグラフェン前駆体を触媒原料に利用することにより、焼成時における原料のグラファイト化を制御することで、M/N/C 触媒中に M−N_x サイトを精密かつ効率的に構築する手法を確立した。本手法は、均一な金属活性サイトを有する M/N/C 触媒を調製する新たなアプローチであり、本研究で得られた知見は、今後の単原子カーボン触媒開発に大いに貢献すると期待される。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　松元　香樹　）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教授	林　高史
	副 査	教授	桑畑　進
	副 査	教授	南方　聖司
	副 査	教授	櫻井　英博
	副 査	教授	今中　信人
	副 査	教授	宇山　浩
	副 査	教授	藤内　謙光
	副 査	教授	佐伯　昭紀
	副 査	教授	中山　健一
	副 査	教授	能木　雅也
	副 査	教授	古澤　孝弘

論文審査の結果の要旨

単原子触媒は固体材料表面に単原子分散した金属元素を活性サイトとして有する触媒である。単原子触媒のなかでも、カーボン担体上に金属－窒素配位構造から構成される$M-N_x$活性サイトを有する固体材料は「M/N/C 触媒」と呼ばれる。$M-N_x$サイトを形成する金属元素はグラフェン層中に存在することで電子構造が変化し、特異な酸化還元応答を示す。さらに、グラフェン由来の高い導電性を示すことから、M/N/C 触媒は、特に、優れた電極触媒として注目されている。しかしながら、M/N/C 触媒の調製には一般的に、金属、窒素、炭素原子を有する触媒前駆体を高温で焼成する工程が必要であり、$M-N_x$サイトを精密、かつ効率的に構築することは困難である。

以上の研究背景から、本著者は、焼成時における$M-N_x$サイトの精密構築をめざし、ナノグラフェン化合物の合成手法を応用した新たなM/N/C触媒の調製手法の確立を達成している。

第一章では、含窒素グラフェンナノリボン前駆体を触媒原料とすることで、焼成時における効率的な$Fe-N_x$サイトの構築、および、Fe/N/C 触媒の酸素還元反応（ORR）に対する触媒活性の向上が達成されることを示している。さらに、異なる焼成温度で調製した触媒の構造同定を実施し、含窒素グラフェンナノリボン前駆体が、高温下で熱的に安定なグラフェンナノリボン様の構造を経由して $Fe-N_x$サイトを有するグラファイト構造に変換されることを実証している。

第二章では、第一章で示している含窒素グラフェンナノリボン前駆体を原料とする M/N/C 触媒の調製手法を応用し、$Co-N_x$サイトを活性サイトとして有する Co/N/C 触媒を調製している。種々の構造同定および、電気化学測定により、含窒素グラフェンナノリボン前駆体を利用することで $Co-N_x$サイトが効率的に構築されること、および、得られた触媒が水素発生反応（HER)に対して優れた触媒活性を示すことを明らかとしている。

第三章では、第一章、第二章で利用した含窒素グラフェンナノリボン前駆体に改良を加えて設計した5,6,7,8−テトラフェニル−1,12−ジアザトリフェニレン配位子から成る鉄錯体を原料として Fe/N/C 触媒を調製している。設計した鉄錯体が有する強固なキレート配位構造により、焼成時において、フリーな鉄原子間のシンタリングによって発生する低活性な鉄凝集体の形成が抑制されることを報告している。また、*in-situ* 蛍光XAFS測定および、電気化学測定により、得られた Fe/N/C 触媒中の鉄原子は、可逆的に Fe^{2+}/Fe^{3+} の酸化還元応答を示す均一な化学種であり、ORR に対して高い触媒活性を示す $Fe-N_4$サイトを形成していることを明らかとしている。

以上のように、本論文はナノグラフェン化合物の合成手法を応用した、新たな M/N/C 触媒の調製手法を開発し、$M-N_x$サイトの精密かつ効率的な構築、および、触媒活性の向上に対して、X線分光法や電気化学測定を始めとする様々な実験結果を基に、その効果を示している。本成果は、均一な金属活性サイトを有する M/N/C 触媒を調製する新たなアプローチを提示するものであり、今後の触媒開発設計に重要な指針を与えている。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。