OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	A Study of the Oxygen Reduction Reaction on Single-Atom Catalyst Using Combined DFT and Solvation Theory
Author(s)	Zainul Abidin, Azim Fitri Bin
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/92911
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 （ZAINUL ABIDIN AZIM FITRI BIN）	
Title	A Study of the Oxygen Reduction Reaction on Single-Atom Catalyst Using Combined DFT and Solvation Theory (溶媒和理論と融合した密度汎関数理論による単一原子触媒上での酸素還元反応の研究)

Abstract of Thesis

Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) devices offer vast potential as an alternative to power supply. The PEMFCs largely rely on the cathodic reaction of electrochemical oxygen reduction reaction (ORR) to determine the overall system performance. It is well established that single-atom catalysts, particularly, nitrogen-coordinated transition metals, i.e., Fe-N_4-C and Co-N_4-C catalysts have remarkably high catalytic activity against ORR. However, a profound understanding of their mechanistic reaction at electrode-electrolyte interface is needed for substantial improvement of their ORR activity at a lower energy cost. Therefore, first-principle electronic structure calculation is crucial to provide atomic insight. The mechanism of ORR on the Fe-N_4-C and Co-N_4-C sites have been widely studied in many publications using density functional theory (DFT) calculation based on the computational hydrogen electrode (CHE). Yet, there is much debate and discrepancy.

As for the first topic, I present an investigation of the nature of the interaction between water and graphene doped with nitrogen by means of the van der Waals density functional. Here, I analyzed different water adsorption orientations on different N doped configurations, mainly, graphitic N and pyridinic N, to understand the role of the N dopant in the electrochemical interface. This work suggests that the local N configuration play a key role in determining the stable water configuration with the dispersion force playing an important role in water adsorption. With the graphitic N, water prefers to orient with its oxygen pointing towards the surface, whereas for the pyridinic N, it prefers to orient with its hydrogens towards the surface, suggesting that the charge states for the graphitic N and the pyridinic N are positive and negative, respectively. This study has great implications for modeling the interface between water and nitrogen-contained graphitic system.

As for the second topic, I show a study of the ORR activity on the Fe-N_4-C and Co-N_4-C sites in vacuum conditions. This work is important as there are discrepancies in the estimation of the potential determining step (PDS) and ORR overpotential among the previous DFT studies besides the inclusion of dispersion correction and the solvation effect. I assess the accuracy of the theoretical approach using different class of exchange-correlation functionals, i.e., Perdew-Burke-Ernzerholf (PBE), revised PBE (RPBE), those with Grimme's semiempirical dispersion correction (PBE+D3 and RPBE+D3), and the Bayesian error estimate functional with the non-local correlation (BEEF-vdW) on the reaction energies of ORR on the Fe-N_4-C and Co-N_4-C catalyst in graphene and those with OH-termination. Here, I found the RPBE+D3 is the only functional predicted the PDS and the overpotential consistent with those using BEEF-vdW in both surfaces. This finding suggests the proper choice of the exchange-correlation functional is crucial for a precise description of the catalytic activity of this system.

Finally, I investigate the mechanism of ORR on the Fe-N_4-C and Co-N_4-C using the DFT calculations combined with an implicit solvation model based on the effective screening medium method and reference interaction site model (ESM-RISM) to include the effect of solution environment and electrode potential. It was found that the Fe-N_4-C and Co-N_4-C show comparable activities within the constant electrode potential simulation, in contrast to the result obtained using the conventional charge neutral simulations, in which the superior performance of Co-N_4-C is predicted. The constant potential method allows the variable charge and thus, results in a potential dependence of the reaction free energies different from that with the neutral calculation in which the potential dependence is included in an *ad hoc* manner. This work clarifies the role of electrolyte solution and shows the importance of the variable charge state through the constant potential calculation, which is enabled by ESM-RISM. This work is a step towards more realistic simulation of the electrochemical reaction.

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（ZAINUL ABIDIN AZIM FITRI BIN）	
論文審査担当者	（職）	氏　名
	主 査　准教授	濱田幾太郎
	副 査　教授	森川良忠
	副 査　教授	桑原裕司
	副 査　教授	浜口智志

論文審査の結果の要旨

プロトン交換膜燃料電池（PEMFC）は環境調和性の高いエネルギー変換デバイスとして注目を集めている。PEMFC の性能は主にカソードで起こる電気化学酸素還元反応（ORR）によって決定されており、そこで使用される触媒の高性能化が求められている。酸素還元反応の触媒としては白金が最も活性が良いことが知られているが、更なる高活性化が望まれている。さらに白金を中心とした貴金属は高価であり、白金や白金族金属を使用しない、安価でなおかつ白金族金属と同程度の活性を示す触媒の開発が求められている。近年、鉄やコバルトを窒素ドープグラフェンに埋め込んだ触媒（Fe-N_4-C, Co-N_4-C）が白金と同程度の高い ORR 活性を示すことが報告され精力的に研究がなされているが、それらの有する ORR 活性の起源は明らかになっていない。

本博士論文では密度汎関数理論（DFT）に基づく電子状態計算、さらには電気化学界面の環境を高精度にモデリングするために DFT と溶媒理論を組み合わせた計算を実施し、Fe-N_4-C, Co-N_4-C 上の ORR の微視的機構を明らかにするための研究を実施し、以下のような知見が得られている。

(1) 電気化学触媒反応は固体と液体の界面における反応であり、そのモデリングを適切に行うためには水と表面の相互作用を正しく記述する必要がある。しかしながら、本論文で注目している窒素ドープグラフェンと水界面の相互作用を詳細に調べた研究はほとんど無い。そこで水分子とグラフェンの弱い相互作用を高精度に記述可能な交換相関汎関数を用いた DFT 計算を実施し、様々な水の配向と吸着位置についてのポテンシャルエネルギーを評価している。ドープした窒素の種類によってその荷電状態が異なることに由来する、異なる水の安定構造が得られている。本研究で得られたポテンシャルエネルギー曲線はグラフェンと水界面の量子/古典ハイブリッド計算手法によるモデリングにも有用である。

(2) 一般に原子・分子の理論的な吸着エネルギーは計算に使用する交換相関汎関数に大きく依存するため、適切なものを選択する必要がある。Fe-N_4-C, Co-N_4-C 上の ORR メカニズムの正しい理解に向けて、反応中間体の汎関数依存性を系統的に調べている。具体的には表面吸着系を中心に実験結果を高精度に再現するために設計された Bayesian error estimate functional with the nonlocal correlation（BEEF-vdW）汎関数を用いた真空環境における ORR 反応中間体の吸着エネルギーと反応メカニズムを評価、それを参照系とし、同様の計算をさらにより簡便で計算効率の高い密度汎関数を用いて実行することで最も適切なものを選択している。その結果、RPBE-D3 と呼ばれる半経験的ファンデルワールス力補正を入れた一般化勾配近似法による密度汎関数が BEEF-vdW による結果を再現することを明らかにしている。

(3) 電気化学反応を詳細に理解するためには反応中間体の安定性について、溶媒および電極電位の効果を取り入れることが重要である。しかし多くのシミュレーションにおいてはこれらの効果は真空環境下におけるエネルギーへの補正として取り入れられている。ここでは有効遮蔽媒質法と相互作用点モデルを組み合わせた ESM-RISM という量子/古典ハイブリッド法の一つを用い、電気化学環境における Fe-N_4-C, Co-N_4-C 上での ORR のメカニズム解明を行っている。DFT-ESM-RISM 計算を実施し、ORR 反応中間体の安定性および反応メカニズムについての溶媒と電極電位の効果を系統的に調べている。溶媒効果に加えて、一定電位により可能となった非中性表面とその反応中間体の安定性に対する大きな効果を明らかにしている。

以上のように本論文は $Fe-N_4-C$、$Co-N_4-C$ にとどまらない、電気化学触媒反応研究における適切な密度汎関数の選択の重要性、さらには溶媒和と電極電位の役割を明らかにしたものである。これらは不均一触媒反応や電気化学触媒反応のモデリングとシミュレーションにおける極めて重要な因子を明らかにしたものであり、電気化学触媒反応シミュレーションのフロンティアを大きく前進させるものである。

よって本論文は博士論文として価値あるものとして認める。