

Title	Two-dimensional metal-free carbon nitride materials as catalysts for energy applications (CO <sub>2</sub> RR, N <sub>2</sub> RR, and ORR): A density functional theory study
Author(s)	Wang, Yuelin
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/95930">https://doi.org/10.18910/95930</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

## Abstract of Thesis

Name ( WANG YUELIN )

Title

Two-dimensional metal-free carbon nitride materials as catalysts for energy applications (CO<sub>2</sub>RR, N<sub>2</sub>RR, and ORR): A density functional theory study (エネルギー分野への応用 (CO<sub>2</sub>RR、N<sub>2</sub>RR及びORR) における触媒としての二次元メタルフリー窒化炭素材料: 密度汎関数理論の研究)

Metal-free carbon nitride materials (CN<sub>x</sub>) have exhibited impressive catalytic activity for various energy conversion reactions, such as carbon dioxide reduction reaction (CO<sub>2</sub>RR), nitrogen reaction reaction/nitrogen fixation (N<sub>2</sub>RR), and oxygen reduction reaction (ORR). Their unique surface chemistry and abundant functional groups facilitate the interaction with reactants, leading to improved reaction kinetics and selectivity. In this thesis, to investigate the specific active site in CN<sub>x</sub> for different catalytic reactions (CO<sub>2</sub>RR, N<sub>2</sub>RR, and ORR), I used density functional theory (DFT) to calculate the catalytic mechanism and activity of CO<sub>2</sub>RR, N<sub>2</sub>RR, and ORR on C<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, B-doped g-C<sub>9</sub>N<sub>10</sub> and N-doped graphdiyne (NGDY), respectively.

Firstly, N=N linkage has Lewis base sites, which can be hybridized with Lewis acid molecule CO<sub>2</sub>, and may improve CO<sub>2</sub>RR activity. To prove this, a new-type nitrogen-rich carbon nitride material, C<sub>3</sub>N<sub>5</sub> with azo (-N=N-) linkage, was investigated as a photocatalyst for CO<sub>2</sub> reduction. The DFT results showed the C<sub>3</sub>N<sub>5</sub> has a longer visible-light region in the absorption spectrum with 2.0 eV of band gap. Compared with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, which has a band gap of 2.7 eV, the C<sub>3</sub>N<sub>5</sub> has much higher photocatalytic efficiency than g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. The Gibbs free energies for possible CO<sub>2</sub> reaction paths on C<sub>3</sub>N<sub>5</sub> showed that CO<sub>2</sub> can be efficiently reduced to CH<sub>4</sub> and CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH.

Secondly, the B atom is an electron-deficient atom with Lewis acid characteristics that can drive the “σ donation-π backdonation” with Lewis base N<sub>2</sub>. To prove this, I systemically investigated the mechanism of N<sub>2</sub> adsorption and fixation on B-doped g-C<sub>9</sub>N<sub>10</sub>, a new carbon nitride material, with three different doping configurations, namely substitutions of B at C (B<sub>C1</sub>), N (B<sub>N1</sub>) sites, and B anchored g-C<sub>9</sub>N<sub>10</sub> (B<sub>A</sub>). I found that N<sub>2</sub>RR can only proceed on B<sub>N1</sub> and B<sub>A</sub> due to N<sub>2</sub> chemisorption ability. B<sub>N1</sub> has a good N<sub>2</sub>RR catalytic activity and selectivity while doping B<sub>A</sub> is blocked by H poisoning due to stronger binding with H.

Finally, unlike graphene, GDY has a large pore with high mass transfer efficiency and is composed of sp- and sp<sup>2</sup>-hybridized carbon atoms with a nonuniform electronic distribution. N-doping was found to favor sp-hybridized carbon atoms as the most preferable sites, and these sp-N were identified as highly attractive centers for capturing O<sub>2</sub> molecules. To prove this, I systematically studied the ORR mechanism on sp-NIGDY and pyridinic (Pyri)-NGDY support by graphene (G) with solvation effect. I found that the dissociative mechanism is preferred on sp-NIGDY/G and the surface is easily terminated by the OH\* intermediate, while the OH\* pre-adsorbed surface (sp-NIGDY(OH)/G) prefers the associative mechanism. Pyri-NGDY/G also prefers the associative mechanism without any termination. Then, the solvation effect stabilizes all ORR intermediates in both cases. From the calculated free energy diagram, a model with water solvent gives a more appropriate estimation of the overpotential than the one without water solvent, and sp-NIGDY/G with OH\* pre-adsorbed has a lower overpotential (0.46 V) which is close to the experiment value (0.36 V), compared with Pyri-NGDY/G (0.75 V).

From my works, I would like to emphasize that depending on target reactions, it is possible to introduce specific active sites to design new catalysts based on theoretical simulations.

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( W A N G Y U E L I N )			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	森川 良忠
	副 査	教授	山内 和人
	副 査	教授	有馬 健太
	副 査	准教授	濱田 幾太郎
<b>論文審査の結果の要旨</b>			
<p>メタルフリー窒化炭素材料 (CN<sub>x</sub>) はさまざまな触媒反応、特にエネルギー変換で重要な化学物質の反応に対して優れた触媒活性を示すことで最近注目を集めている。それらの反応の活性サイトを同定し、反応性を支配する要因を特定することにより、表面やエッジをさまざまな官能基によって修飾し、より望ましい反応性、すなわち高い触媒反応活性と選択性を持つ新たな触媒を自在に開発することが可能になると期待できる。この論文では、エネルギー変換に重要な触媒反応 (二酸化炭素還元反応(CO<sub>2</sub>RR)、窒素還元反応(N<sub>2</sub>RR)、酸素還元反応(ORR)) に対するCN<sub>x</sub>の特定の活性部位を明らかにするために、密度汎関数理論 (DFT) を使用して、化学反応過程のシミュレーションを行なっている。</p> <p>最初にCO<sub>2</sub>RRを取り上げている。CO<sub>2</sub>は分子が屈曲することによりルイス酸となり、ルイス塩基に強く吸着することが可能となる。そこで、C<sub>6</sub>N<sub>7</sub>ユニットをアゾ基(-N=N-)によって結合した新しいタイプの窒化炭素であるC<sub>3</sub>N<sub>5</sub>触媒を用いたCO<sub>2</sub>RRの光触媒反応機構の研究を行っている。その結果、C<sub>3</sub>N<sub>5</sub> の吸収スペクトルは 2.0 eV のバンドギャップを持ち、窒化炭素の代表的な光触媒であるg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の2.7eVのバンドギャップと比較して、より長い波長の可視光吸収領域を持っていることを明らかにし、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> よりもはるかに高い光吸収効率を持っていることを示している。さらに、C<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 上での考えられる CO<sub>2</sub> の還元反応経路のギブズ自由エネルギーを計算することにより、CO<sub>2</sub> が CH<sub>4</sub> と CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH に効率的に還元できることを示している。</p> <p>次にN<sub>2</sub>RRを取り上げている。N<sub>2</sub>はルイス塩基でありルイス酸に対して電子対を供与することにより強く結合を作ることができると期待できる。そこで、新しい窒化炭素材料であるg-C<sub>9</sub>N<sub>10</sub>にホウ素(B)原子をドーブすることにより強いルイス酸の特性を持つ反応サイトを形成し、そこでのN<sub>2</sub>RRの光触媒反応について調べている。Bのドーブサイトとして、1) Cと置換 (B<sub>C1</sub>)、2) Nと置換(B<sub>N1</sub>)、および3)Bがアンカーとしてg-C<sub>9</sub>N<sub>10</sub>に結合したサイト(B<sub>A</sub>)での反応を調べている。その結果、B<sub>N1</sub>サイトはN<sub>2</sub>RRに対して高い活性と選択性を持つ良い触媒反応活性サイトとなるが、B<sub>A</sub>サイトは強い水素吸着によってブロックされてしまうことを見出している。</p> <p>3番目に、ORRの触媒として、グラフェンに比較して大きな細孔を持つために高い物質移動効率を持つグラフディン (graphdiyne, GDY)にN原子をドーブした触媒を取り上げている。N原子のドーブ場所としていくつか考えられ、本論文ではsp混成を持つsp-N1GDYおよびピリジンとなるpyri-NGDYにおけるORRについて調べている。その結果、sp-N1GDYでは酸素分子が解離吸着して反応が進みOH基が強く吸着して反応が止まることを示している。さらに、このOH基が強く吸着しているsp-N1GDYでは酸素分子は解離せずに吸着し、還元反応が進むことを見出している。すでにOHが吸着したsp-N1GDYでのORRは過電圧が0.46eVとなり、実験的に報告されている0.36Vと近い高い活性を与えることを見出している。その際、溶媒効果を取り入れることが、過電圧を精度良く見積もることが必須であることも示している。</p> <p>以上のように、本論文ではメタルフリー窒化炭素材料におけるCO<sub>2</sub>RR、N<sub>2</sub>RR、およびORRの三つの代表的な反応について、DFTを用いた高精度なシミュレーションにより、それらの反応の活性サイトを特定し、反応性を支配する要因を明らかにしており、基礎科学的に重要であるのみならず、今後より高活性かつ高選択性を持つ新しい触媒を開発する指針を与える応用上も重要な結果を提出している。</p> <p>よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。</p>			