



Title	Two-dimensional metal-free carbon nitride materials as catalysts for energy applications (CO2RR, N2RR, 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	https://doi.org/10.18910/95930
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (WANG YUELIN)		
Title	<p>Two-dimensional metal-free carbon nitride materials as catalysts for energy applications (CO₂RR, N₂RR, and ORR): A density functional theory study (エネルギー分野への応用 (CO₂RR、N₂RR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)</p> <p>Metal-free carbon nitride materials (CN_x) have exhibited impressive catalytic activity for various energy conversion reactions, such as carbon dioxide reduction reaction (CO₂RR), nitrogen reaction reaction/nitrogen fixation (N₂RR), 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_x for different catalytic reactions (CO₂RR, N₂RR, and ORR), I used density functional theory (DFT) to calculate the catalytic mechanism and activity of CO₂RR, N₂RR, and ORR on C₃N₅, B-doped g-C₉N₁₀ and N-doped graphdiyne (NGDY), respectively.</p> <p>Firstly, N=N linkage has Lewis base sites, which can be hybridized with Lewis acid molecule CO₂, and may improve CO₂RR activity. To prove this, a new-type nitrogen-rich carbon nitride material, C₃N₅ with azo (-N=N-) linkage, was investigated as a photocatalyst for CO₂ reduction. The DFT results showed the C₃N₅ has a longer visible-light region in the absorption spectrum with 2.0 eV of band gap. Compared with g-C₃N₄, which has a band gap of 2.7 eV, the C₃N₅ has much higher photocatalytic efficiency than g-C₃N₄. The Gibbs free energies for possible CO₂ reaction paths on C₃N₅ showed that CO₂ can be efficiently reduced to CH₄ and CH₃CH₂OH.</p> <p>Secondly, the B atom is an electron-deficient atom with Lewis acid characteristics that can drive the “σ donation-π backdonation” with Lewis base N₂. To prove this, I systematically investigated the mechanism of N₂ adsorption and fixation on B-doped g-C₉N₁₀, a new carbon nitride material, with three different doping configurations, namely substitutions of B at C (B_{C1}), N (B_{N1}) sites, and B anchored g-C₉N₁₀ (B_A). I found that N₂RR can only proceed on B_{N1} and B_A due to N₂ chemisorption ability. B_{N1} has a good N₂RR catalytic activity and selectivity while doping B_A is blocked by H poisoning due to stronger binging with H.</p> <p>Finally, unlike graphene, GDY has a large pore with high mass transfer efficiency and is composed of sp- and sp²-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 O₂ molecules. To prove this, I systematically studied the ORR mechanism on sp-N1GDY and pyridinic (Pyri)-NGDY support by graphene (G) with solvation effect. I found that the dissociative mechanism is preferred on sp-N1GDY/G and the surface is easily terminated by the OH* intermediate, while the OH* pre-adsorbed surface (sp-N1GDY(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-N1GDY/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).</p> <p>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.</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏名 (WANG YUE LIN)	
	(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

論文審査の結果の要旨

メタルフリー窒化炭素材料 (CN_x) 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(CO₂RR)、窒素還元反応(N₂RR)、酸素還元反応(ORR)) に対する CN_x 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。

最初にCO₂RRを取り上げている。CO₂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、C₆N₇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C₃N₅触媒を用いたCO₂RRの光触媒反応機構の研究を行っている。その結果、C₃N₅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-C₃N₄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-C₃N₄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、C₃N₅ 上での考えられる CO₂ の還元反応経路のギズ自由エネルギーを計算することにより、CO₂ が CH₄ と CH₃CH₂OH に効率的に還元できることを示している。

次にN₂RRを取り上げている。N₂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-C₉N₁₀にホウ素(B)原子をドープ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N₂RRの光触媒反応について調べている。Bのドープサイトとして、1) Cと置換 (B_{C1})、2) Nと置換(B_{N1})、および3)Bがアンカーとしてg-C₉N₁₀に結合したサイト(B_A)での反応を調べている。その結果、B_{N1}サイトはN₂RR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_A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。

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原子をドープした触媒を取り上げている。N原子のドープ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を示している。

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CO₂RR、N₂RR、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。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。