



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Experimental and theoretical studies for the structure of copper single-atom catalyst [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	KIM, Chorong
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15846号
Issue Date	2024-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/92145
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	KIM_Chorong_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 KIM Chorong

学 位 論 文 題 名

Experimental and theoretical studies for the structure of copper single-atom catalyst

(銅単原子触媒の構造に関する実験的および理論的研究)

酸化物担体上に孤立した原子はユニークな触媒活性を示し、single-atom catalyst(SAC)と呼ばれる。その高い触媒活性と貴金属のコスト削減効果により、最近注目を集めている。通常の SAC は、金属種と担体の両方と強く相互作用する表面水酸基やリンカー分子を介し、金属種を酸化物表面に固定化することで得られる。その結果、単原子の幾何学的、および電子的特性は、単原子周囲の局所配位環境によって主に決定される。このため、触媒特性を理解するには、単原子周囲の局所配位環境を明確に決定することが重要である。通常の SAC は、微細孔構造を持つ多結晶酸化物粉体上に金属種を高分散させるため、単原子周囲の局所配位環境を明確に決定することは困難である。そこで私は、単原子構造の規定しやすい単結晶酸化物を担体として使い、その表面を有機リンカー分子で事前修飾し、銅の単原子高分散を試みた。偏光全反射蛍光 X 線吸収微細構造 (PTRF-XAFS) により、単原子構造でことを示しとともに、密度汎関数 (DFT) と併用し、単原子周囲の局所配位環境を決定した。この研究を通して、単原子分散決定因子を提案するとともに、単結晶表面に高分散した原子構造を立体的に決定できる唯一の手法である PTRF-XAFS 法の致命的な欠陥とその改善策を提案した。

本論文は 6 章からなる。

第 1 章は概論であり、一般的な触媒反応における不均一触媒の問題点を述べた上で、単原子触媒の優位性を示した。

第 2 章では、得られた触媒の構造決定のための実験的、および理論的方法について述べた。この章では、主に構造解析のため行った PTRF-XAFS 測定と解析法について述べ、DFT 計算による理論的手法の詳細を説明した。

第 3 章では、事前修飾にされた $\text{TiO}_2(110)$ 表面上の銅単原子の調製とその構造決定について示した。アントラニル酸に浸漬した $\text{TiO}_2(110)$ に銅を蒸着し、アントラニル酸にある NH_2 基と $\text{TiO}_2(110)$ の水酸基で挟んだ銅化学種の PTRF-XAFS 法を測定し、原子上分散

であることを示した。FEFF コードによるシミュレーションから銅単原子周囲の局所配位環境を 3 次元的に決定し、そのモデル構造を提案した。

第 4 章では、PTRF-XAFS で得られた局所構造から $\text{TiO}_2(110)$ 表面全体の構造と電子状態を得るため、DFT 計算で銅 SAC の構造最適化を行った。その結果、実験で得られた構造では DFT 計算において、銅 SAC の構造を再現できないことがわかった。銅 SAC の最適化構造は、アントラニル酸が $\text{TiO}_2(110)$ 表面に傾き、銅の局所配位構造は $\text{TiO}_2(110)$ 表面に対してより直線上の構造を示した。構造安定性とその要因に関して DFT の電子状態から考察した。

第 5 章では、DFT 計算から最適化された構造に基づいて、銅 SAC の構造を立て直し、新しいモデル構造と PTRF-XAFS 結果との比較を行った。この結果、銅 SAC の PTRF-XAFS を DFT 計算より求めた構造で再現できることを示した。単結晶表面に高分散した金属種を 3 方向の異なる方向から測定し、立体構造を決定できる唯一の手法である PTRF-XAFS でも決定できない構造があり、DFT 計算との併用が欠かせないことを示した。また、他の SAC の構造と比較し、単原子分散決定因子の適用範囲を提案した。

第 6 章では本文の総括を述べた。第 3-5 章の内容を総括し、SAC 構造を合成するための決定要因および PTRF-XAFS 法の限界について議論した。最後に SAC の今後の展望に関して述べた。

以上本論文では、通常単原子触媒を得ることが困難である銅原子を事前修飾により合成し、その表面の局所構造を PTRF-XAFS と DFT とを併用して求め、SAC 構造決定要因を明らかにし、今後の SAC 合成法に対する指針を提案した。