



# 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             | <a href="https://hdl.handle.net/2115/92145">https://hdl.handle.net/2115/92145</a>                                                                        |
| Rights(URL)         | <a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>                                                  |
| Type                | doctoral thesis                                                                                                                                          |
| File Information    | KIM_Chorong_review.pdf, 審査の要旨                                                                                                                            |



## 学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (工学) 氏名 KIM Chorong

審査担当者 主 査 教 授 朝倉 清高  
副 査 教 授 大沼 正人  
副 査 教 授 高草木 達 (地球環境科学研究院)

## 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、単原子触媒 (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。SAC は通常、金属種と担体の両方と強く相互作用する表面 OH 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、この単原子の幾何学的、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。したがって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。そこで金チョロン氏は、構造の規定しやすい単結晶酸化物を有機金属リンカ-で事前修飾し、単原子を得ることが困難な銅単原子種を作製する試みを行い、偏光全反射蛍光 X 線吸収微細構造 (PTRF-XAFS) により、単原子構造であることを示すとともに、密度汎関数法 (DFT) と併用して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 法の欠点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ている。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ている。

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アミノ基と  $\text{TiO}_2(110)$  の水酸基で挟んだ銅化学種の PTRF-XAFS スペクトルを測定して、単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 計算で銅単原子種の構造最適化を行った。また、構造安定性とその要因に関して電子状態から考察した。その結果、実験で得られた構造と DFT 計算の構造と一致しないことがわかった。

第 5 章では、DFT 計算から最適化された構造を基づいて、PTRF-XAFS 解析を再検討した。DFT

計算より求めた構造を元にして PTRF-XAFS を再現できる銅構造が存在することを示した。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て、立体構造を決定できる唯一の手法である PTRF-XAFS でもユニークに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。

以上要するに、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て、SAC 合成法に対する指針を明らかにした。さらに、本研究は PTRF-XAFS の限界と DFT 法の併用の重要性を明らかにした。よって触媒科学、放射光科学への貢献が大であり、金チョロン氏は、博士(工学)を授与される十分な資格があると判断された。