機能性ナノ粒子設計シミュレーション

プロジェクト責任者

吉田 孝史 株式会社東芝 研究開発センター

著者

吉田 孝史 *1、伊藤 聡 *1、相賀 史彦 *1、岩沢 美佐子 *2

*1 株式会社東芝 研究開発センター

*2 独立行政法人海洋研究開発機構

利用施設: 独立行政法人海洋研究開発機構 地球シミュレータ **利用期間**: 平成 21 年 11 月 1 日~平成 22 年 3 月 31 日

アブストラクト

触媒として産業応用上重要な機能性ナノ材料の基礎特性の解析を行った。注目する現象は、ナノグラフ ァイトのジグザグエッジ近傍における酸化反応であり、酸化触媒活性をグラフェン材料は持ち得るのか、 あるいは付与する事が可能であるのかについて 密度汎関数法計算を用いて解析を行った。地球シミュレ ータを利用する事で、ナノグラファイトに酸化反応活性を持たせるために重要な知見を得た。このような 知見をさらに蓄積することで、産業応用上重要な材料の開発が加速されることが期待される。

キーワード: ナノグラファイト, グラフェン, ジグザグエッジ, 密度汎関数法計算, 脱プロトン

1. 本プロジェクトの目的

カーボンアロイ触媒というものがある[1]。これは、フェノール樹脂と金属ポルフィリンあるいは金 属フタロシアニンの混合物を熱処理することで得られるナノグラフファイトを主とした炭素材料であ り、その触媒活性は非常に興味深い。それは、ポルフィリンやフタロシアニンに予め内包された金属(Fe やCo)が触媒反応に寄与するのではなく、ナノグラファイト骨格部分が酸素還元反応(ORR)触媒と して機能している可能性が指摘されている。カーボンアロイ触媒はナノグラファイト構造で構成され ているのであるが、単層のナノグラファイト(=グラフェン)のジグザグ端は『エッジ状態』と呼ば れる特異な電子状態を持つことが知られており[2]、近年注目されている。この特異的な電子状態を持 つジグザグ構造領域で元素置換を行い、ORR 反応障壁について密度汎関数法計算を用いて解析する試 みが、Ikeda らによってなされた[3]。そこでは、グラファイトのジグザグ端部分では Fermi レベル上 に縮退した電子状態が存在するが、そこに添加元素(窒素原子)が加わる事で Fermi レベルはコンダ クションバンド側へシフトし、フェルミレベル近傍の反応に寄与する電子状態が増加する事で、その 電子が触媒反応に寄与していると述べられている。

我々は、上記の知見を参考にし、現状では ORR 活性を持つ材料として報告されているカーボンアロ イ触媒が、他にどの様な機能を発現する可能性があるかについて検証を試みている。今回の地球シミュ レータを用いた解析では、カーボンアロイ触媒に係る基礎的知見を得る事を目指し、酸化触媒活性を グラフェン材料は持ち得るのか、あるいは付与する事が可能であるのかについて評価することを目的 とした。

2. 計算の詳細

2.1 第一原理電子状態計算に関して

本計算は一般化密度勾配近似(GGA)の密度汎関数理論(DFT)を用いた第一原理分子動力学法計 算であり、交換相関関数はPBE96である。基底関数は平面波基底関数で、Vanderbilt型のウルトラソ フト擬ポテンシャルを用いている[4]。逆格子空間における波動関数のカットオフエネルギーは75Ry、 実空間における電荷密度のカットオフエネルギーは525Ryとした。*k*-点サンプリングはメッシュ法を 用い、逆格子空間を4×1×1メッシュで分割した。本計算は全てにおいてスピン分極を考慮している。 計算プログラムは、東京大学生産技術研究所にて開発され、公開されている PHASE ver. 8.00[5]を用 いた。計算は4ノードを使用し、この場合の実行性能は0.770TFLOPS (effective: 23.5%)であった。

2.2 モデル構造

本計算のモデル構造は、ジグザグエッジを持つグラフェンリボンを基本構造とし、Figure 1a にその構造を示す。このグラフェンリボンには a 軸方向に周期境界条件を課している。b 軸方向、c 軸方向についても周期境界条件を課しているが、b 軸方向(Figure 1a でいえばボックスの厚み方向)に 10Åの真空層を設け c 軸方向には 12Åの真空層を設けている。以上のモデリングにより単位胞の大きさは a = 9.852 Å, b = 10.000 Å, c = 24.463 Å となった。続いて、反応解析を行う際の反応初期構造となる メタノール分子のグラフェンリボンへの吸着構造は、水酸基がグラフェンリボンのエッジ領域に向き、メチル基はリボン内側に向いたものを反応初期状態とした(Figure 1b)。



Figure 1. グラフェンのモデル構造とグラフェンリボンへのメタノー ル吸着構造.

水色:水素原子,黄色:炭素原子,赤色:酸素原子

2.3 反応解析方法

本研究では、水酸基側のプロトン脱離反応について解析を行う。反応解析方法として一般的である 結合間距離をオーダーパラメータとして定義した。具体的な解析方法であるが、先ず、反応始状態 / 終状態について構造最適化計算を行う。そこで得られた全原子の座標情報を元に、仮想的な中間状態 を始状態 / 終状態の原子座標から線形補間する形で複数の構造を得る。得られた、複数の構造+始状態・ 終状態の各構造において、メタノールのヒドロキシル基(OH基)を構成している酸素原子と水素原子 の座標を固定しながら構造最適化計算を行い、全エネルギーを算出する事で反応エネルギーのプロファ イルを得るものとした。

3. 結果と議論

3.1 無置換グラフェンリボンエッジ上におけるメタノール脱プロトン化反応

メタノール分子がグラフェンリボンに吸着する際の構造は、水酸基のプロトンをグラフェンエッジ 側に向けた構造が安定であったため、その構造を反応初期構造として考えた。そして、終状態である が今回は Figure 2 に示した特徴を持つ状態を仮定した。この根拠であるが、先の Fujita らの先行的な 理論的解析 [2] やそれを元に我々で行った解析結果より、ジグザグエッジ部分を構成する炭素原子の p. 軌道は、フェルミレベル近傍に電子状態密度を持っている事が分かっている。Ikeda らはそのエッジ状 態が酸素還元反応に寄与している事を示している [3]。これらの事から、酸化反応においてもこのエッ ジ状態が寄与できるのではないかという考えが背景にある。そして、Scheme 1 に示した有機電子論的 解釈から、水酸基から脱離したプロトンがグラフェンエッジ部分にトラップした場合、隣接の炭素原 子はプラス電荷側にシフトする事が考えられる。そこに電子豊富なメトキシ基(MeO)が結合を形成 するものと考えたのである。





Scheme 1. プロトンのグラフェンエッジ 部分へのトラップと電子移動 グラフェ ンのエッジ領域のみを示している。

Table 1 に 構造最適化後の反応終状態における主な結合長、結合角そして面外変角について記す。 先ず結合長に関しては、メトキシ基が結合した炭素原子は結合を四つ持つ sp³ 混成軌道を持った構造 となり、隣接の炭素原子との結合長は 1.519Å, 1.483Å, 1.498Å とグラフェンリボンにおける C-C 結合 長= 1.43Å と比較して明らかに伸長が見られる。メタノールの水酸基側の水素が解離し結合したエッ ジ部分の炭素原子との結合長(C(1)---C(3))が最も長くなっており、その結合長は sp³ 炭素 - sp³ 炭素 間距離に相当している。グラフェン炭素-酸素間結合(O---C(1))は 1.51Å と共有結合を形成している。

先に示した終状態を元に反応解析を行う。状態を区別するオーダーパラメータは、O---H間距離と した。始状態は r(O---H)=0.9685Å であり、終状態は 2.4774Å である。中間状態は、2.3 で述べた方法 で中間状態を発生させ O---H 間距離のみを固定し構造最適化を行った。Figure 3 に 計算結果を示す。 反応障壁に当たる O---H 間距離は 1.6305Å であり、その反応障壁エネルギーは 1.68eV であった。終 状態は始状態と比較して 1.32eV も高く、反応は吸熱反応であることが分かる。一般にカーボンアロイ 触媒はメタノールに対して不活性で、選択的に酸素を還元する性質を持つことが特長 [1] であり、今回 の結果はその性質を再現しているものと考えられ、定性的な傾向としてはグラフェンリボンエッジ領 域でのメタノール脱プロトン化反応は困難である事が分かる。

結合長	C0	1.4302	
	C(1)O	1.5084	
	C(1)C(2)	1.4827	
	C(1)C(3)	1.5187	
	C(1)C(4)	1.4980	
結合角	COC(1)	119.04	
	C(2)C(1)C(3)	111.02	
	C(2)C(1)C(4)	113.25	
	C(3)C(1)C(4)	113.44	
	OC(1)C(2)	106.12	C(1) C(4)
	OC(1)C(3)	104.22	C(3)
	OC(1)C(4)	108.07	C(2)
二面角	C-O-C(1)-C(4)	17.28	
面外変角	C(4)-C(2)-C(3)-C(1)	29.41	

Table 1. 終状態構造 単位:距離 =Å, 角度 =deg.



 $0.9650 \ 1.1650 \ 1.3650 \ 1.5650 \ 1.7650 \ 1.9650 \ 2.1650 \ 2.3650 \ 2.5650 \ 2.7650$ O----H distance [Å]





Table 2. 反応遷移状態構造 単位:距離=Å,角度=deg.

グラフェンリボン上のメタノール脱プロトン化反応の反応遷移状態の構造について注目し、Table 2 に反応遷移状態の構造パラメータを示す。H(1) はメタノール酸素から離れ、グラフェン炭素 C(3) 側に 接近しているが、H(1)---C(3) 距離は平衡 C---H 結合距離である 1.09Å と比べると 0.08Å 程度長く、ほ ぼ垂直に位置した炭素 p. 軌道に配位した様な構造となっている。グラフェンリボンのエッジ炭素 C(3) 周りの構造は平面性を失いつつあり、面外変角は 12.75° とメタノール分子の方向へ持ち上がった構造 を取るようになっている。電子豊富な酸素原子を持つメトキシアニオンは配位結合を形成し安定化す る事が出来ない状態になっており、言わば電子がむき出しの状態でグラフェンリボン上に『浮いた』 様な状態にある。白金のような金属基板であれば配位結合を形成する事で電子状態を安定化させるこ

とが可能であるが、無置換グラフェン上ではその様な配位場が存在せずその結果として反応障壁が非 常に高い状態になってしまう事が見て取れる。グラフェン側にアニオンの配位が可能な領域を設ける 事が必要であり、そのことが反応障壁を低下させるには重要であると考えられる。

3.2 元素置換(B,N) グラフェンリボンエッジ上におけるメタノール脱プロトン化反応

先に述べたが、グラフェンのジグザグエッジ炭素では特異な電子状態を持ち、フェルミレベルをま

たぐ様な形でαスピン・βスピンが分裂する電子状態が 安定状態として得られる事が示されている[2]。グラフェ ンのフェルミレベルをバレンスバンド側かコンダクショ ンバンド側にシフトさせる事で、電子供与的(N置換) か受容的(B置換)であるかをコントロールでき、他の 研究機関による論文でも同様の報告がなされている[6]。



Figure 4. グラフェンエッジへの元素置換 置換位置 X と注目する隣接エッジ炭素 (赤).

この様な背景を踏まえた上で、ここではグラフェンリボンのエッジ部分にホウ素 (B) ないしは窒素 (N) を置換した場合における脱プロトン化反応について解析を行う事とした。終状態構造は 3.1 で示した 無置換グラフェンエッジ上の構造を元に、Figure 4 にある X 位置に各々原子置換を行ったものについ て構造最適化計算を行った。得られた最適化構造について N 置換は Table 3、B 置換については Table 4 に 各々示す。

先ず、B 置換では B – O 間距離が 1.5Å と共有単結合が形成されている。B 原子は sp³ ライクとなっていることから、B 置換位置周辺は平面構造が崩れており、B 原子は周囲の炭素原子より面外変角 29.83° と持ち上がった構造になっている。

続いて N 置換であるが、N-O 間距離が先の無置換や B 置換と比較して大きく離れている事が分か

る。4級アミンの状態で炭素共役 系に組み込まれた場合、非共有電 子対がグラフェンシート面に対し て垂直に立つようになる。この様 な状態であると、酸素のような電 子豊富な元素と結合を形成するに は不利であり、その結果としてN - 0 間距離が大きく離れたものと 理解できる。N原子周りは、ほぼ 平面である事から、共役系が形成 されている事が見て取れる。これ らの事からメトキシアニオンは、 グラフェンリボンとは共有結合を 形成してはおらず、van der Waals 相互作用による物理的な吸着であ ることが理解できる。

Table 3. 終状態構造(N 置換) 単位:距離 =Å, 角度 =deg.

	C0	1.3684	
	N(1)O	2.4162	
結合長	N(1)C(2)	1.3493	
	N(1)C(3)	1.4825	
	N(1)C(4)	1.3877	
	CON(1)	104.35	
	C(2)N(1)C(3)	116.22	
	C(2)N(1)C(4)	121.76	
結合角	C(3)N(1)C(4)	121.09	
	ON(1)C(2)	98.97	C(3) N(1) C(4)
	ON(1)C(3)	84.63	
	ON(1)C(4)	95.77	
二面角	C-O-N(1)-C(4)	27.37	
面外変角	N(1)-C(2)-C(3)-C(4)	6.05	

Table 4. 終状態構造(B置換) 単位:距離 =Å,角度 =deg.

	C0	1.4178	
	B(1)O	1.5443	
結合長	B(1)C(2)	1.5540	
	B(1)C(3)	1.5767	
	B(1)C(4)	1.5855	C
	COB(1)	121.59	
	C(2)B(1)C(3)	115.07	
	C(2)B(1)C(4)	112.12	C(2) B(1)
結合角	C(3)B(1)C(4)	112.41	C(4)
	OB(1)C(2)	96.09	C (2)
	OB(1)C(3)	111.98	
	OB(1)C(4)	107.89	
二面角	C-O-B(1)-C(4)	9.50	
面外変角	C(4)-C(2)-C(3)-B(1)	29.83	

反応解析結果を示す。まず、Figure 5 は B 置換グラフェンリボンにおける解析結果である。反応始 状態 / 終状態間のエネルギー差は +0.266 eV と吸熱反応になるが、先に解析した無置換グラフェンの 場合と比較して 1.056 eV ものエネルギー差の低下が見られる。これは、B – O 結合形成による寄与 が大きい事は容易に考えられ、B 原子が活性な MeO の酸素を安定化させることに大きく寄与している 事が理解できる。次に反応活性状態は 1.738eV と無置換状態と比較して若干反応障壁エネルギーは増 加している ($\Delta\Delta E^{\dagger} = 0.06eV$)。一方で、反応遷移状態の前後で 1.03eV もの大きな障壁エネルギーの 低下が起きており、これは無置換グラフェン上では見られなかったものである。反応障壁前後の構造 に関して r(O---H)=1.7298Å(擬遷移状態) と 1.9768Å(擬遷移状態 [後]) にある状態を Figure 6 に示す。

ここから分かる事は、反応障壁前後でB-O間距離の大きな変化、つまりはB-O結合形成の有無が決定的に異なる点である。Figure 6で示すように、 擬遷移状態におけるB-O間距離は 3.2168Å と大きく離れているのに対して、擬遷移状態後では、速やかに 1.5445Å とほぼ終状態でのB-O結合距離 と同じ値になっている。B---O結合形成が大きく系の安定化に寄与している事が分かる結果である。

最後に、N 置換グラフェン上での反応解析であ る。反応初期の r(O---H) が~ 1.58Å 程度までの伸 張であれば安定構造を得ることが出来たのである が、r(O---H) = 1.58Å 以上伸ばすと途端に構造最適

化が困難になり、安定構造を見積もる 事が出来なくなってしまった。従って本 稿では、途中まで得られた最適化構造 を元に幾つか結果を述べるに留めたい と思う。Figure 7 に反応エネルギープ ロファイルを示す。この中で興味深い のは、終状態 / 始状態間のエネルギー 差が +1.298 eV と無置換グラフェンリ

ボンでの値より 0.024 eV 低い値になっている事と、 O---H 間距離伸張に伴うエネルギー増加が、無置 換や B 置換グラフェン上のそれと比較して緩やか である事が上げられる。O---H 間距離について例を 挙げれば、1.4859Å(N 置換), 1.4959Å(B 置換) そし て 1.4365Å(無置換)の ΔE 値はそれぞれ 1.119eV, 1.571eV, 1.497eV である。恐らくは、酸素から離れ た水素(プロトン)がグラフェンに置換されている N 原子との静電的な相互作用によって安定化されて いる為ではないかと考えられる。N 置換グラフェン



0.9650 1.1650 1.3650 1.5650 1.7650 1.9650 2.1650 2.3650 2.5650 2.7650 O---H distance [Å]

Figure 5. B 置換グラフェンリボン上におけるメ タノールの水酸基側の脱プロトン化反応エネル ギープロファイル





0.9650 1.1650 1.3650 1.5650 1.7650 1.9650 2.1650 2.3650 2.5650 2.7650 O---H distance [Å]

Figure 7. N 置換グラフェンリボン上における メタノールの水酸基側の脱プロトン化反応エネ ルギープロファイル に関しては、今後の課題としたい。

4. まとめ

グラフェン上でのメタノール分子脱プロトン化反応解析を行ったのであるが、本解析では想定した ような脱プロトン化反応は困難である事が分かった。そのような中で、元素置換について以下の3つ の傾向が明らかとなった。

- メタノール分子の水酸基側プロトン脱離に関して、無置換グラフェンリボンエッジではその脱離反応障壁は +1.681eV と高く、白金 (111) 面上での相当する反応と比較して 0.9eV 高い事から、水酸基 側プロトン脱離反応は起き得ない反応である。これは実験結果を反映している。
- 2. グラフェンリボンのエッジ領域にホウ素置換を行った場合、プロトン脱離後に得られる MeO の酸素原子とホウ素原子間に共有結合が形成される。その結果として、反応終状態の安定化は得られるが、反応障壁の低下には寄与しない。
- 3. 窒素置換に関しては若干のメタノール分子の O---H 結合距離伸張によるエネルギー増加が低減され る傾向が見られる。

現在の機能性ナノ材料は複雑であるが、地球シミュレータによって得られるナノスケールのシミュ レーション結果は、実験データと比較・検証していくことでより現実に即した系を解析できるだけで は無く、こうした知見が産業応用上重要な製品の研究開発に大きな寄与を与えるであろう事が期待さ れる。

参考文献

- (a) J. Ozaki, N. Kimura, T. Anahara, A. Oya, Carbon 45, 1847 (2007). (b) J. Ozaki, T. Anahara, N. Kimura, A. Oya, Carbon 44, 3358 (2006). (c) J. Ozaki, S. Tanifuji, N. Kimura, A. Furuichi, A. Oya, Carbon 44, 1324 (2006). (d) J. Ozaki, K. Nozawa, K. Yamada, Y. Uchiyama, Y. Yoshimoto, A. Furuichi, T. Yokoyama, A. Oya, L. J. Grown, and J. D. Cashion, J. Appl. Electrochem. 36, 239 (2006).
 (e) A. H. C. Sirk, S. A. Campbell, V. I. Birss, J. Electrochem. Soc. 155, B592 (2008). (f) C. Médard, M. Lefèvre, J. P. Dodelet, F. Jaouen, G. Lindbergh, Electrochem. Acta 51, 3202 (2006). (g) G.-Q. Sun, J.-T. Wang, S. Gupta, R. F. Savinell, J. Appl. Electrochem. 31, 1025 (2001). (h) R. Jiang, D. Chu, J. Electrochem. Soc. 147, 4605 (2000). (i) G.-Q. Sun, J.-T. Wang, R. F. Savinell, J. Appl. Electrochem. 28, 1087 (1998). (j) S. Gupta, D. Tryk, S. K. Zecevic, W. Aldred, D. Guo, R. F. Savinell, J. Appl. Electrochem. 28, 673 (1998).
- 2) M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada, K. Kusakabe, J. Phys. Soc. Jpn. 65, 1920 (1999).
- T. Ikeda, M. Boero, S.-F. Huang, K. Terakura, M. Oshima, J. Ozaki, J. Phys. Chem. C 112, 14706 (2008).
- 4) D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 90, 7892 (1990).
- 5) http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/rss21/index.html
- 6) (a) C. K. Acharya, C. H. Turner, J. Phys. Chem. B 110, 17706 (2006). (b) C. K. Acharya, C. H. Turner, J. Phys. Chem. C 111, 14804 (2007). (c) C. K. Acharya, D. I. Sullivan, C. H. Turner, J. Phys. Chem. C 112, 13607 (2008).