

# エコ製品の基礎となる高性能機能性材料の探索

## 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<sup>\*1</sup>、相賀 史彦<sup>\*1</sup>、岩沢 美佐子<sup>\*2</sup>

\* 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 24 年 4 月 1 日～平成 25 年 3 月 31 日

## アブストラクト

グラファイトは炭素で構成された層状物質であり、そこから単分子層剥離した物質をグラフェンと呼ばれる。この物質は、学術研究のみならず、機能性材料への応用においても、近年注目されている。本稿では、グラフェンの機能性材料への応用について注目し、構造的に安定なアームチェア型のエッジ（端）構造について、その安定性を生かしつつ酸素還元反応を触媒する機能を持たせる為には、どのような構造・電子的な条件が必要であるか知見を得る事を試みた。計算手法は、密度汎関数法による第一原理電子状態計算を用いている。ピリジン窒素近傍の炭素原子上に電子が局在化し、エネルギーレベルは Fermi レベル近傍に位置している事を明らかにした。これは、窒素置換されたジグザグエッジグラフェンで現れる電子状態に近い状況である。一般に理解されているグラフェンの酸素還元反応触媒メカニズムに当てはめて考えれば、アームチェアエッジグラフェン上でも酸素還元反応が起き得るものと考えられる。

キーワード：グラフェン、アームチェアエッジ、酸素還元反応、密度汎関数法、平面波基底関数、PAW 法

## 1. はじめに

単原子層グラファイトであるグラフェンは、2004 年に Novoselov らによって単離されて以来 [1]、その特異で優れた物性が明らかとなった [1-4]。現在では、その応用面について関心が高まっている。シート状のグラフェンを切断した場合、その切り方によって得られる端（エッジ）構造には、大きく分けて 2 通り考えられる。一つはジグザグエッジ、そしてもう一つはアームチェアエッジと呼称される。グラフェンはその " 蜂の巣構造 " という構造的な特異性から、二つの独立した『副格子』が現れるのであるが、エッジ部分に現れる副格子には、ジグザグエッジであるか、アームチェアエッジかによって電子状態に違いが現れる。ジグザグエッジの場合、2 つの副格子の内、どちらか片方しか現れない (Figure 1a) 一方で、アームチェアエッジの場合では、2 つの副格子は交互に現れる (Figure 1b)。

ここで、便宜上2つの副格子の頂点にスピンを置いて考える。すると、ジグザグエッジの場合、片方の副格子しか現れない事から、強磁性的配列になり、アームチェアエッジでは、交互に副格子が表出するため、反強磁性的配列になる。ジグザグエッジの場合、片方の副格子しか現れない事に由来して"エッジ状態"というエッジ部分の強磁性が発現した電子状態になる。一方のアームチェアエッジでは、副格子が交互に現れる事を反映し、ジグザグエッジのようなエッジ状態が現れる事は無い。

これら2つのエッジ構造について構造安定性を考えた場合、その理解に化学では一般的な極限構造式を用いる事は大変有効である。Figure 2に、ジグザグエッジ、アーム

チェアエッジそれぞれで囲まれた Poly-Aromatic Hydrocarbon (PAH) の構造式を示す[18]。まず、アームチェアエッジで囲まれた場合 (Figure 2a)、単結合-2重結合が交互に現れ、ベンゼン環を交互に敷き詰める事が可能である。つまり、ベンゼン環の共鳴安定化が自然な形で得られる事を意味し、その構造は安定であるといえる。一方のジグザグエッジで囲まれた PAH の場合 (Figure 2b)、事情は異なる。アームチェアエッジと同様に、単結合-2重結合を交互に書いた場合、どうしても単結合のみに囲まれた  $sp^2$  炭素原子が現れて

しまう。これは、その炭素において共鳴安定化が得られない事を意味し、近隣の炭素と  $\pi$  電子の非局在化が得られないことから、炭素上に  $\pi$  電子は局在化する事になる。これは、構造的には不安定化の方向に働いてしまう。翻って、グラフェンエッジ構造を見た場合、その構造安定性の優劣を二つのエッジ構造について比較すると、アームチェアエッジの方が十分な共鳴安定化が得られる事から、より構造として安定であると考えられる。

構造安定性を見れば、アームチェアエッジグラフェンの方が有利である。一方で、構造安定性から見れば不利に働いてしまうジグザグエッジ部分の局在化した電子は、グラフェン材料の様々な性質を演出するものと考えられている。先般、『カーボンアロイ触媒』として注目された炭素材料[5-14]は、炭素と少量の窒素で構成された材料であるにも関わらず、白金触媒と比べる事が出来るほどの酸素還元反応活性を持った材料であるが、その触媒活性発現機構のキーとなるのは、そのジグザグエッジに現れる局在化した電子であり、加えて少量に置換された窒素原子が非常に重要な役割を持っているものと考えられている[15-17]。窒素含有グラファイトが酸素還元能を持つ事は、1920年代ぐらいから

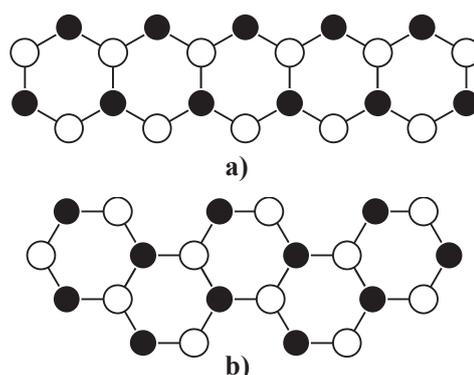


Figure 1. グラフェンエッジにおける二つの副格子[20]の配置  
黒丸・白丸はおのおの独立した副格子である。a) ジグザグエッジ、b) アームチェアエッジ。

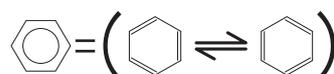
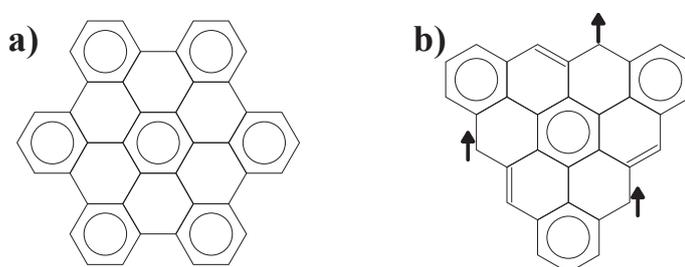


Figure 2. Poly-Aromatic Hydrocarbon (PAH) の共鳴構造[22]  
可能な限り多くのベンゼンの共鳴構造を敷き詰める。a) アームチェアエッジで囲まれた PAH, b) ジグザグエッジで囲まれた PAH。矢印は局在化した  $\pi$  電子を表す。

既に知られた現象では有るが [18,19]、具体的な機能発現メカニズムが提案され盛んに研究がなされる様になったのは、ごく最近の事である。

構造安定性で見ればアームチェアエッジが有利であり、化学反応性という観点であれば、ジグザグエッジの局在化した電子が重要である事が報告されている事を述べた。では、構造安定性を保ちつつ、化学反応性を持たせる場合、それは、構造・電子状態としてどのような特徴を持つ必要があるのか。その興味に対してアプローチするために、まずは『アームチェアエッジの機能化』という観点でシミュレーションを開始した。構造安定性が担保された上で、どのような特徴を付加する事が酸素還元反応に有利な電子状態を達成し得るのかについて検証しようというものである。今回は、アームチェアエッジグラフェンリボンに窒素置換を施す事で、電子状態はどのように変調されるかについて解析を行う事とした。

## 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、用いたプログラムは、東京大学生産技術研究所で開発・公開されている PHASE[21] である。基底関数は Projector Augmented Wave (PAW) 法による平面波基底関数を用い、交換相関関数は PBE96 を採用した。波動関数のカットオフエネルギーは 30Ry、電荷密度カットオフエネルギーは 240Ry とした。k-点サンプリングは、Monkhorst-Pack 法を用い、 $16 \times 1 \times 1$  メッシュ分割した。バンド分散と状態密度 (DOS) 解析の際は、構造最適化計算で得られた電子密度を用いて、k 点サンプリングは  $\Gamma$  点から X 点までを 141 メッシュで分割している。本計算は、全てにおいてスピン分極を考慮して実行されている。

### 2.2. モデル構造

本計算で用いたモデル構造は、ナノスケールの幅を持ったグラフェンであり、端はアームチェアエッジ構造を持ち水素終端している。b 軸方向ならびに c 軸方向には真空層をそれぞれ 15Å 設けた。まず始めに、エッジを持たないグラフェンシート構造を作成し、そこから任意サイズのアームチェアエッジグラフェンリボンを作成するのであるが、その際に用いる、グラフェンシートの単位格子サイズ  $a_0$  値は、DFT 計算による構造最適化より得られた値  $a_0 = 2.498\text{\AA}$  を用いた。Figure 3 に、今回計算に用いたアームチェアエッジのグラフェンリボン構造を図示する。この単位胞に含まれる炭素原子数は 72、水素原子は 12 である。以上までのモデリングによって、単位胞は  $a = 12.980\text{\AA}$ ,  $b = 29.980\text{\AA}$ ,  $c = 15.000\text{\AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$  となった。この単位胞には 3次元の周期境界条件をかけており、a 軸方向にグラフェンリボンは伸びている。

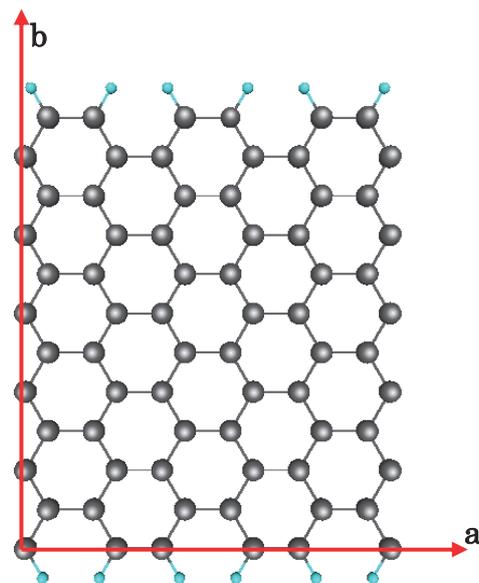


Figure 3. アームチェアエッジグラフェンリボンの計算モデル

Figure 3 に示した構造は置換アームチェアエッジグラフェンの基本モデル構造であり、このモデル構造に対して窒素置換を行う。窒素原子の入り方には (1) アミン型、(2) ピリジン型、(3) 4 級窒素型の 3 パターン考えられる (Figure 4a)。アミン型、あるいはピリジン型はグラフェンのエッジ端において現れる構造であり、水素原子の扱い方が異なる。Figure 4b にアミン型・ピリジン型それぞれにおける水素原子の扱い方の違いと、それに対応する構造式を示す。アミン型の場合、窒素原子と水素原子は共有結合を形成し、窒素原子上垂直方向の軌道には、2 電子占有しているものとみなす事が出来る。一方で、ピリジン型の場合では状況が異なる。そもそもピリジン窒素には水素と共有結合を形成しておらず、その窒素原子が持つ二つの軌道は、1) C-N-C 結合角面上に対して一つは赤道位方向を向きそこには 2 電子占有、2) もう片方は、軸方位を向きそこには 1 電子が占有、といった電子状態になっている。本計算においてピリジン型窒素は、2 電子占有の赤道位を向いたローンペアにプロトン ( $H^+$ ) が配位した状態をモデルとした。これは『強酸性下にある』ピリジン窒素をモデル化したものであり、周囲のプロトンが結合した状態と看做している。4 級窒素型は、窒素原子が持つ 3 結合の全てが炭素と結合した状態である (Figure 4a-(3))。

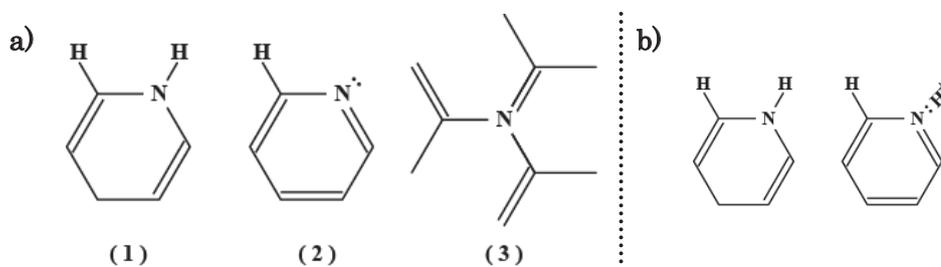


Figure 4. 窒素置換の様態

a) 窒素原子のグラフェンリボン内への置換形態。(1) アミン型、(2) ピリジン型、(3) 4 級窒素型。b) アミンとピリジンそれぞれにおける水素原子の結合

### 3. 計算結果と議論

#### 3.1. ピリジン型窒素置換

まず始めに、アームチェアエッジグラフェンリボンの電子状態について、バンド分散と電子状態密度 (DOS) を Figure 5 に示す。先に述べたように、グラフェン端構造がアームチェアの場合の特徴として up-spin, down-spin が交互に現れることであり (Figure 1)、ジグザグエッジグラフェンの様な Fermi レベル近傍において、up-あるいは down-spin がグラフェンエッジ部分に局在化したような電子状態にはなっていない。ギャップも開いていることも確認でき、そのギャップ幅は凡そ  $0.5eV$

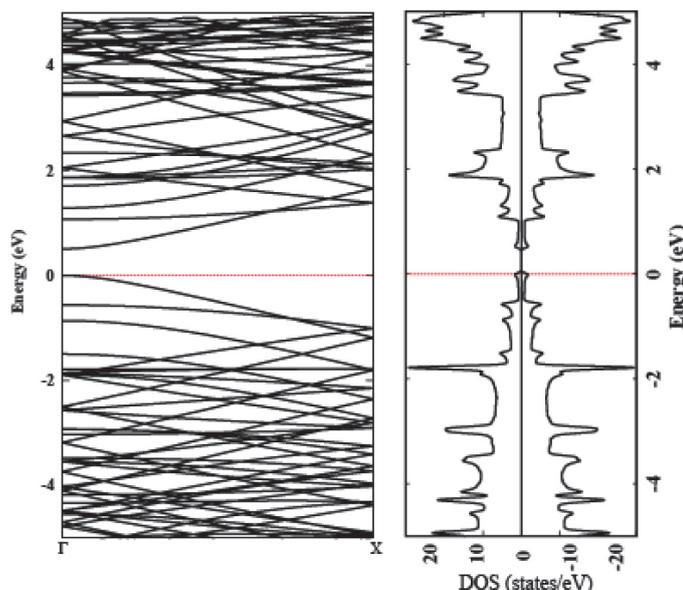


Figure 5. 無置換アームチェアグラフェンリボンのバンド分散と電子状態密度  
左：バンド分散、右：電子状態密度

である。次に、本稿の主題である窒素置換を行い、その結果について Figure 6 に示す。本計算では、スピン分極の自由度を持たせているが、ピリジン置換させたのみではスピン分極は見られない。バレンス側にて、最も Fermi レベル側にあるバンドに注目すると、 $\Gamma$  点から X 点に向けてエネルギーは下がっていることが分かる。それは、無置換グラフェンにおいても同様なのだが、その変化の傾きを見ると変化が見られ、ピリジン化したものの方が、バンドの曲率が若干低下している。波数ベクトルに対してエネルギーの変化が若干でも小さくなった事が示すのは、占有軌道のポテンシャルの感じ方が変化したことにあると考えられる。窒素置換によって隣接炭素原子核の引力ポテンシャルの遮蔽効果が低下した事で、電子軌道は原子核側に引き込まれ、引力的相互作用による安定化が得られる。これを電子から見れば、核引力増加の影響で格子内の運動が若干束縛されることになる。この事から、若干電子の有効質量が増加したが為に、バンド分散の傾きが小さくなったものと考えられる。

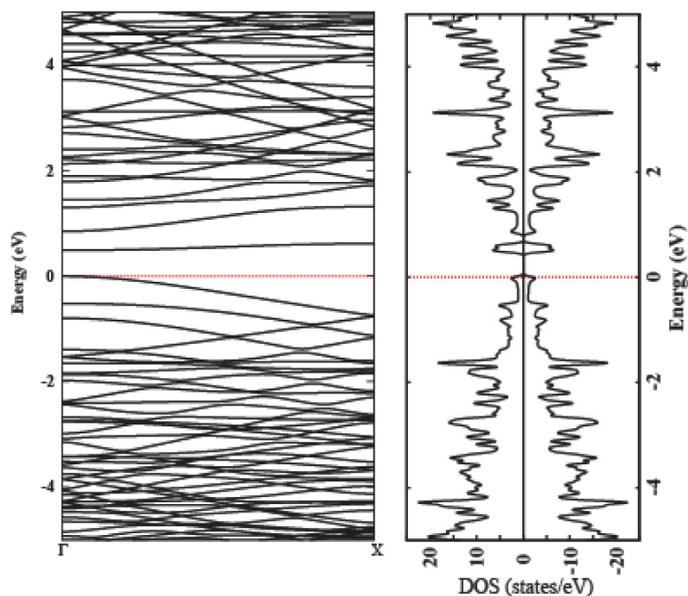


Figure 6. ピリジン窒素置換アームチェアグラフェンリボンのバンド分散と電子状態密度

### 3.2. ピリジン型窒素置換+四級窒素置換

続いて、ピリジン窒素置換をそのまま、更に4級窒素置換を行った場合の電子状態について解析をおこなう。想定される4級窒素の入り方は、複数考えられる。今回は、ピリジン窒素近傍への置換とグラフェンリボン中央部分に置換された場合について解析を行う事とした。Figure 7 に4級窒素置換位置を示す。先ず、Figure 7 に示した置換位置における構造安定性について Table 1 に示す。構造安定性はグラフェンリボン中央部分の位置 e が最も高い事が判る。続いて位置 b、位置 d、a が続き、位置 c にある場合が中では最も構造安定性が低いとの計算結果である。ピリジン窒素に対して6員環を共有するような形で、尚且つ "N-C-N(Py)" 結合を形成する事が構造安定性を低下させる方向に働いていると見られる。かつて報告者は、2010 年度に提出した地球シ

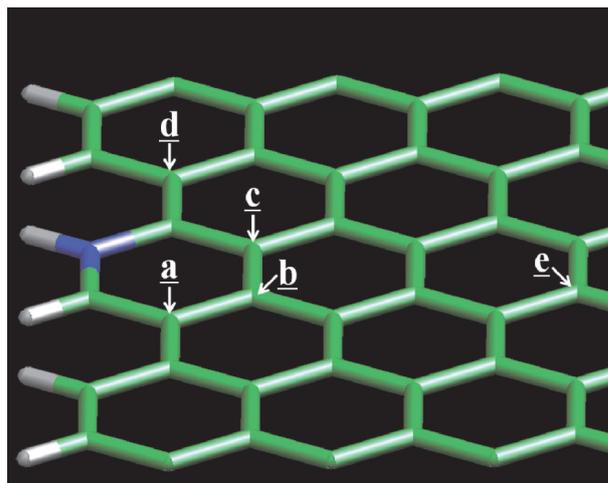


Figure 7. 4級窒素の置換位置

緑色の蜂の巣格子はグラフェンを構成する炭素部分を表す。青色は窒素、白色は水素を表し、アルファベット a~e の位置にそれぞれ独立に窒素置換を行う。

ミュレータ利用成果報告において、エッジを持たないグラフェンシートについて窒素置換位置と構造安定性・仕事関数の変化について報告した [23]。その中で、グラフェンシート内にピリジン型で窒素置換された場合、構造安定性は低いことを示したのであるが、今回のような、エッジを持つような場合においても同様な傾向を示している。更に、その報告書の中で、窒素置換位置は6員環を共有しない形態で置換されることが構造安定性に有利に働く事も示しており、今回の例で言えば位置 d や位置 e が安定置換位置であることに対応している。エッジを持たないグラフェンシートでみられる、窒素置換位置と構造安定性との関係は、アームチェアエッジグラフェンの場合でもそのまま反映されているのである。

Figure 8 に最も構造が安定な位置 e 置換と、その次に安定な構造である位置 b について、DOS を示す。前節で見たように、ピリジン置換のみの場合では、up-, down-spin のスプリットは全く現れなかったのであるが、置換位置 b のようなエッジ近傍に4級炭素原子が置換された場合、状況は大きく異にし、up-, down-spin はスプリットしている。加えて、Fermi レベル近傍において明らかに鋭く局在化した電子状態が現れている。これは、ジグザグエッジグラフェンの窒素置換で得られる DOS に近い状況が達成されている。Figure 9 に、Fermi レベル近傍コンダクションバンド側の局在化した電子状態が、どのような電子密度分布を持っているかについて、 $E_f \sim -0.05$  eV の狭いエネルギー範囲における解析結果を示す。相当するエネルギー範囲に、確かにグラフェンのアームチェアエッジ周辺に電子密度の高い領域が局在化している。特に興味深い事は、窒素原子上に電子が分布しているだけでなく、隣接の結合した炭素原子上にも電子が局在化していることである。この状況は、ジグザグエッジグラフェンの窒素置換においても見られる状況であり、前述のカーボンアロイ触媒の反応中心は、この様な炭素上に局在化した電子が作用していると考えられている。その解釈に従うのであれば、アームチェアエッジグラフェンにおいても、窒素原子の置換形態とその存在比率によって、ジグザグエッジグラフェンの場合と似た状況を作り出す事が可能である事を表している。

Table 1. 4級窒素置換位置と構造安定性

置換位置	Total Energy [au]	$\Delta E$ [eV]	$E_f$ [au]
a	-6.79175091E+02	0.0000	-0.13517
b	-6.79185540E+02	-0.2843	-0.14021
c	-6.79172804E+02	0.0623	-0.13530
d	-6.79179494E+02	-0.1198	-0.13384
e	-6.79190414E+02	-0.4169	-0.12342

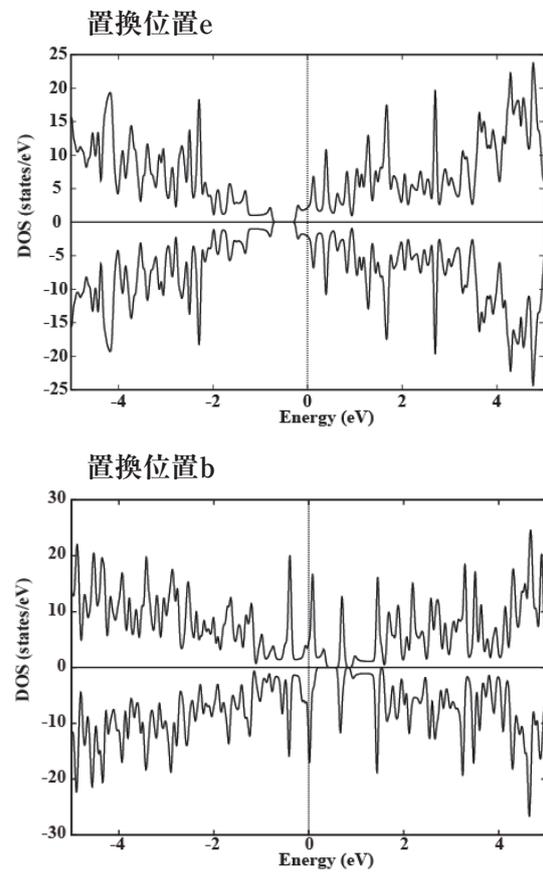


Figure 8. ピリジン+4級窒素置換アームチェアグラフェンリボンの電子状態密度

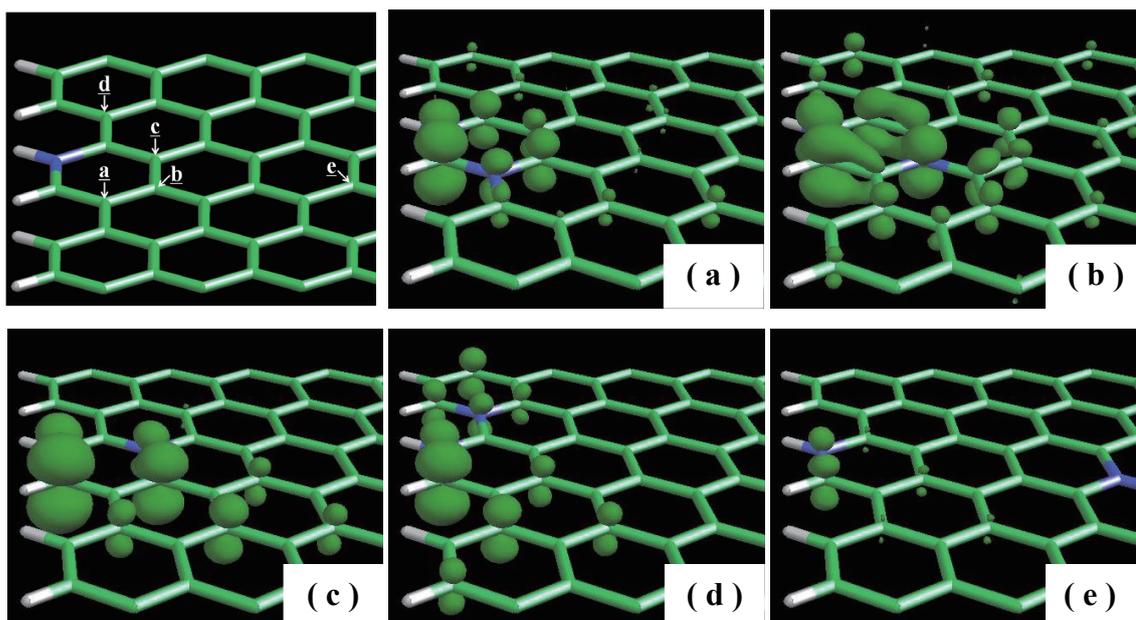


Figure 9. ピリジン+4級窒素置換アームチェアグラフェンリボンの電子密度解析。

a ~ e は4級窒素の置換位置を表す。緑色雲状部分に電子は分布している。電子密度を表示する際の設定は、エネルギー範囲を  $E_f \sim -0.05$  eV、グリッドサイズを  $0.1\text{\AA}$ 、等値面  $0.001e$  で表示している。

#### 4. まとめ

今回、構造的に安定なアームチェアエッジグラフェンの機能化という観点で解析を行い、窒素置換と電子状態変化について解析を行った。主題を強酸下における酸素還元反応触媒への可能性に据えたので、プロトンでキャップされたピリジン骨格を窒素置換の基本構造としてモデル化し計算を行った。その中で、以下の5つの重要な知見を得た。

1. ピリジン型置換のみの場合、バレンスバンド側の DOS は、無置換グラフェンの場合と大きな違いは見られない。
2. ピリジン+4級窒素置換について、ピリジン窒素に対して6員環を共有するような形で N-C-N(Py) 結合を形成してしまうと、構造安定性が低下する。
3. ピリジン型置換された位置近傍の位置に4級窒素型でもう一つ窒素置換された場合、Fermi レベル近傍に鋭く局在化した電子状態が現れるようになる。
4. ピリジン+4級窒素置換で現れた Fermi 近傍に局在化した電子状態について、その電子分布はアームチェアエッジ近傍に集中しており、特にピリジン窒素隣接の炭素原子に局在化している様子は、ジグザグエッジグラフェンと似た状態である。
5. 一方で、グラフェンリボンの深い位置に4級窒素が置換された場合、エッジ部分にある窒素原子近傍の電子局在化に対して、非常に小さな影響しか及ぼさない。

#### 参考文献

- 1) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- 2) C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Science* **321**, 385 (2008).

- 3) A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau, *Nano Lett.* **8**, 902 (2008).
- 4) K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Kilma, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer, *Solid State Commun.* **146**, 351 (2008).
- 5) J. Ozaki, N. Kimura, T. Anahara, A. Oya, *Carbon* **45**, 1847 (2007).
- 6) J. Ozaki, T. Anahara, N. Kimura, A. Oya, *Carbon* **44**, 3358 (2006).
- 7) J. Ozaki, S. Tanifuji, N. Kimura, A. Furuichi, A. Oya, *Carbon* **44**, 1324 (2006).
- 8) 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).
- 9) A. H. C. Sirk, S. A. Campbell, V. I. Birss, *J. Electrochem. Soc.* **155**, B592 (2008).
- 10) C. Médard, M. Lefèvre, J. P. Dodelet, F. Jaouen, G. Lindbergh, *Electrochem. Acta* **51**, 3202 (2006).
- 11) G.-Q. Sun, J.-T. Wang, S. Gupta, R. F. Savinell, *J. Appl. Electrochem.* **31**, 1025 (2001).
- 12) R. Jiang, D. Chu, *J. Electrochem. Soc.* **147**, 4605 (2000).
- 13) G.-Q. Sun, J.-T. Wang, R. F. Savinell, *J. Appl. Electrochem.* **28**, 1087 (1998).
- 14) S. Gupta, D. Tryk, S. K. Zecevic, W. Aldred, D. Guo, R. F. Savinell, *J. Appl. Electrochem.* **28**, 673 (1998).
- 15) H. Niwa, K. Horiba, Y. Harada, M. Oshima, T. Ikeda, K. Terakura, J.-I. Ozaki, and S. Miyata, *J. Power Sources* **187**, 93 (2009).
- 16) T. Ikeda, M. Boero, S.-F. Huang, K. Terakura, M. Oshima and J. Ozaki, *J. Phys. Chem. C* **112**, 14706 (2008).
- 17) "白金代替カーボンアロイ触媒", 宮田清藏 監修, CMC 出版 (2010).
- 18) E. K. Redeland, W. M. Wright, *J. Chem. Soc. (London)* **127**, 1347 (1925).
- 19) E. K. Redeland, W. M. Wright, *J. Chem. Soc. (London)* **128**, 1813 (1926).
- 20) E. H. Lieb, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1201 (1989).
- 21) <http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/riss/>
- 22) "Physics and Chemistry of Graphene" ed. by T. Enoki and T. Ando, Pan Stanford Publishing (2013).
- 23) 平成 24 年度「地球シミュレータ産業戦略利用プログラム」利用成果報告書、pp.113 - pp.122(2013)