

# 低環境負荷材料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 26 年 4 月 1 日～平成 27 年 2 月 28 日

## アブストラクト

グラフェンは、ハチの巣構造を持った単原子層化合物であり、最も新しい炭素の同素体である。単原子層・ハチの巣構造という特異な構造より由来するグラフェンの特徴的な性質は、様々な方面での応用が期待されている。その一つとして、選択的な酸素還元能力の触媒応用がある。金属触媒では、酸素還元のみならず、プロトン還元し水素発生まで起きてしまう事から、場面によって安全上の問題が発生する。グラフェンを基本骨格とする触媒材料であれば選択的な酸素還元能の為、代替材料として興味深い。一方で、グラフェンのプロトン還元能が乏しい事について、明確な理解は進んでいない。そこで本プロジェクトでは、グラフェンが持つ選択的酸素還元能について分子論的な理解を得るべく、難プロトン還元性の由来について高精度第一原理電子状態計算を用いた解析を行った。

キーワード：グラフェン，ジグザグエッジ，アームチェアエッジ，密度汎関数計算

## 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]、グラフェンはその "蜂の巣構造" という構造的な特異性に由来する優れた物性が明らかとなり [1-4]、現在はその応用面について関心が高い。グラフェンシートを切断した場合、その切る方向によって、得られる端（エッジ）構造には、大きく分けて 2 通りある（Figure 1）。一つはアームチェアエッジ、そしてもう一つはジグザグエッジと称される。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、化学で一般的な芳香族化合物の極限構造式を用いた理解は、大変有効である。Figure 2 に、アーム

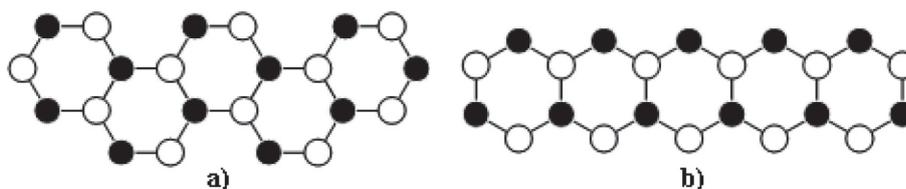


Figure 1 グラフェンエッジにおける二つの副格子の配置。黒丸・白丸はおのおのの独立した副格子である。  
a) アームチェアエッジ， b) ジグザグエッジ。

ムチェアエッジ、ジグザグエッジそれぞれで囲まれた Poly-Aromatic Hydrocarbon (PAH) の構造式を示す。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。これはつまり、共鳴安定化が自然な形で得られる事を意味し、その構造は熱力学的にも安定である。一方、ジグザグエッジで囲まれた PAH の場合 (Figure 2b) では、事情が異なる。アームチェアエッジの場合と同様に単結合-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

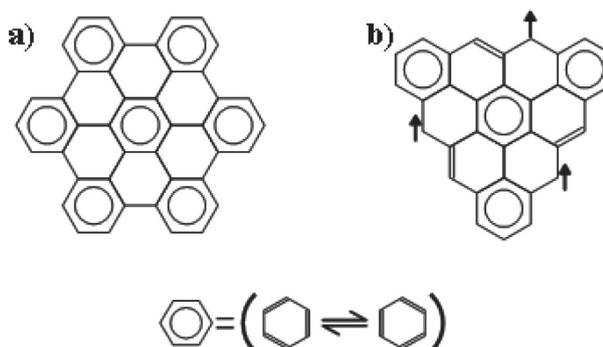


Figure 2 Poly-Aromatic Hydrocarbon (PAH) の共鳴構造 [18]. 可能な限り多くのベンゼンの共鳴構造を敷き詰める. a) アームチェアエッジで囲まれた PAH, b) ジグザグエッジで囲まれた PAH. 矢印は局在化した  $\pi$  電子を表す.

しまう。これは、その炭素において共鳴安定化が得られ難い事を意味し、炭素上に  $\pi$  電子は局在化する事になる。近傍の炭素と  $\pi$  電子の非局在化による共鳴エネルギーの利得が得られないことから、熱力学的に不安定な構造と言える。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。

構造安定性の観点では、アームチェアエッジの方がジグザグエッジよりも有利である。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に局在化した電子は、グラフェン材料の特異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、ジグザグエッジに現れる局在化した電子であり、加えて、窒素原子を少量含有することが非常に重要な役割を持つものと考えられている [15,16]。機能メカニズムは凡そ次のようである [17]。まず、ジグザグエッジの炭素 A の DOS は、Figure 3a の様な Fermi レベルを挟んで up, down 両方に鋭くピークが現れる。その一方で、炭素 B にはその様な状態は現れていない。次に、B 位置にある炭素原子が窒素原子に置換された状態を考える。炭素原子から窒素原子に置換されることで、占有できる軌道の数は変化しないものの電子数は一つ増え、さらに核からの引力的ポテンシャルが増加するといった 2 つの変化が起きる。窒素原子からの影響で、結合した隣接炭素に帰属される電子は窒素側に引寄せられ、見かけ上窒素と結合した炭素原子の電子占有数は減少することになる (Figure 3b)。その結果として、該当の炭素原子において、核からの引力的ポテンシャルに対する電子による遮蔽効果は減少することになり、炭素上の軌道はより低エネルギー側に落ち込む事になる。この効果は、ジグザグエッジ炭素 A において、Fermi レベル近傍コンダクションバンド側軌道にも影響し、Fermi レベル下のバレンスバンド側にシフトし、その軌道に電子が入る (Figure 3c)。つまり、化学反応において最も大きな役割を示す Fermi 近傍の電子状態 (反応有機化学の言葉で言えば HOMO レベル) が増加する事であり、この局在化電子が酸素分子の還元に参加しているというのである。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

酸素還元反応については、グラフェンジグザグエッジ領域に現れる局在化した電子が寄与している事が考えられると述べた。一方でグラフェン材料の特徴として、プロトン還元反応に対しては不活性であり、選択的に酸素還元が起きる材料である事が知られている [20]。金属触媒の場合、例えば白金触媒においては、酸素還元、プロトン還元双方とも容易に起きることが知られている。酸素還元能を持つ点では同じであるにも関わらず、プロトン還元に対しては大きく異なる事の由来は何処に由来しているのかについて、現状、明確な理解は得られていない。さらに、グラフェンの難プロトン還元性は、含窒素グラフェンにする事でその傾向はより強いものとなる [20]。そこで、エッジを持ったグラフェンにおけるプロトン還元不活性の由来について、特に含窒素グラフェンにおいて更にプロトン還元能が低下する事の理論的な理解を得る事を目的として本プロジェクトを開始した。

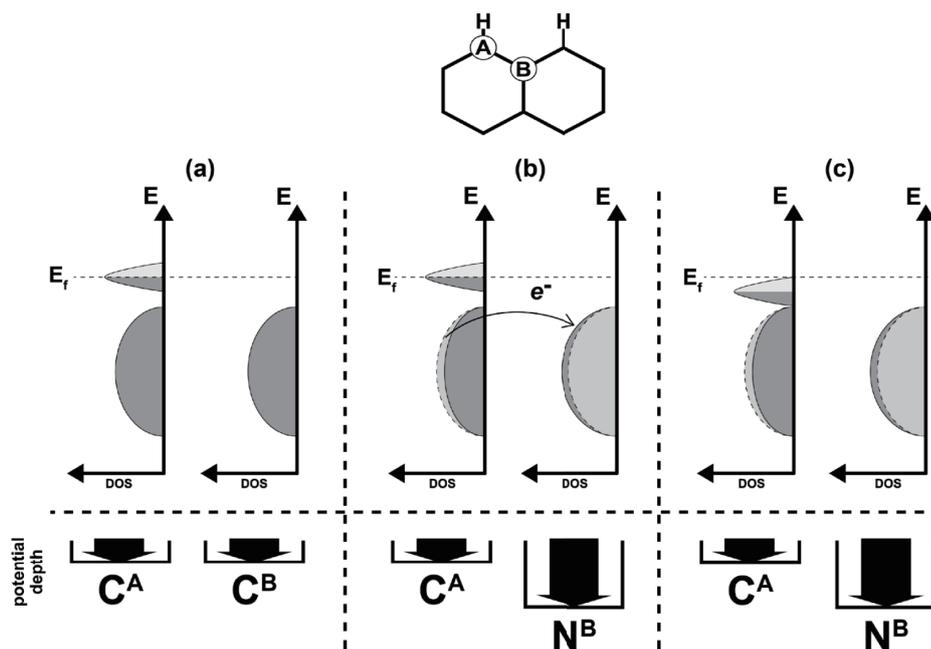


Figure 3 N 置換ジグザグエッジグラフェンにおける Fermi 近傍の電子状態変化 [17]

a) ジグザグエッジにある炭素原子の状態密度(DOS)と炭素のポテンシャル. 横点線は Fermi レベル. b) B 位置炭素を窒素に置換. ポテンシャルは深くなり, その影響により近接炭素 A の電子占有状態は低下する (実線: 置換後, 破線: 置換前). c) 炭素 A のポテンシャルに対する電子による遮蔽効果が小さくなった事から, コンダクションバンド側にあった非占有状態が Fermi レベル下に下がる。

## 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 Projector Augmented Wave (PAW) 法による平面波基底を用いている。PAW 法の計算負荷は、擬ポテンシャル法と一般に同等であり、それにも関わらず全電子波動関数が得られるという利点から、現在、平面波基底を用いた DFT 計算を行う際のスタンダードな手法になっている。

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。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。計算プログラムは、東京大学生産技術研究所で開発・公開

されている PHASE/0 [21] を用いた。地球シミュレータでの利用は、主に 4 ノード (32 CPUs) を利用して実施した。

## 2.2 グラフェンリボン構造 (アームチェアエッジ、ジグザグエッジ)

アームチェアエッジは、リボン幅 (= 炭素レイヤー数:  $N$ ) にバンドギャップが依存する事が知られている。ここでは、 $N = 12$  の半導体的なアームチェアグラフェンリボンを母体構造とした (Figure 4a)。一方のジグザグエッジグラフェンの場合、Fermi レベル近傍にエネルギーを持った電子状態は、ジグザグエッジ部分に局在化した電子へ帰属される。スピン分極を考慮した計算の場合、有限サイズのリボン幅では、両エッジに現れた局在化スピンの影響で、ブリルアンゾーンエッジ近傍で Fermi レベル領域のバンド分散にギャップが現れる [22]。この事は、今回解析したい元素置換効果を評価する際にシステムサイズ依存性が現れてしまう為、注意すべき点である。可能な限りシステムサイズ依存性を低減するには、単純に考えればリボン幅を拡張すれば良いのであるが、計算機リソースや計算時間を考慮すると限度がある。本計算では、前述のアームチェアエッジグラフェン構造を構成している炭素数をそろえる (炭素数: 96 原子) 事でシステムサイズを固定し、グラフェンリボン幅を炭素レイヤー数で  $N = 16$  と設定した (Figure 4b)。窒素原子の置換位置であるが、論文等で報告されている様に、エッジ領域への置換がジグザグ・アームチェア双方とも安定である事 [23, 24] は、今回の計算においても導出している。したがって、ここで議論する窒素置換位置は、エッジ領域に置換された状態に対して行うこととした (Figure 5)。

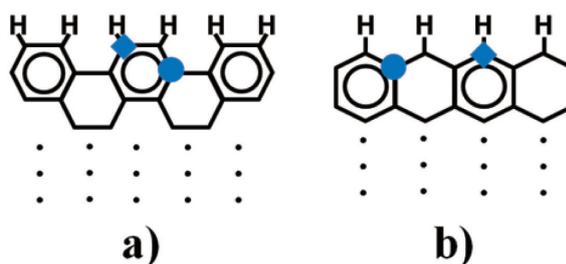


Figure 4 窒素原子置換位置. 窒素置換は、エッジ片方側に◆あるいは●で示した位置に一原子置換する。a) アームチェアエッジでの置換位置。b) ジグザグエッジでの置換位置。置換窒素の状態は、◆:ピロール型、●:四級型。

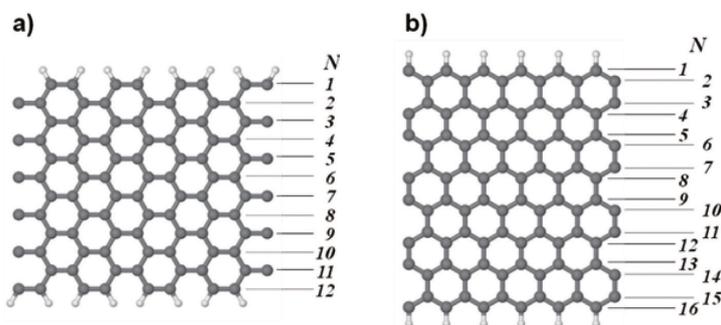


Figure 5 グラフェンリボンモデル構造。a) アームチェアエッジグラフェンリボン、b) ジグザグエッジグラフェンリボン

## 2.3 起きにくい事象を理解する為のモデル

反応性を示さないものを、如何に評価するかは本研究の根本的な問題であり、何を以て不活性である事を示すのが適当であるのかは、明確な理解がある訳では無い。そこで、以下の様な反応メカニズムを仮定することとした。

1. 電極における還元反応であるので、グラフェンの電荷状態は中性ではなく、電子が注入された事によるマイナス電荷をもった状態にある。
2. プロトンはグラフェンから電子を直接受け取る。

3. 電子を直接受け取る際に、プロトンとグラフェンは結合を形成する。
4. プロトンが還元され、水素分子が発生するにはグラフェンに結合したプロトンに対して、さらにプロトンが攻撃する (Eley-Rideal 型のメカニズム)。
5. グラフェンとプロトン間の結合がより強ければ、グラフェンとプロトン間の結合に関する電子は、より束縛されている事になるので、水素分子生成の反応障壁は、より高くなる。

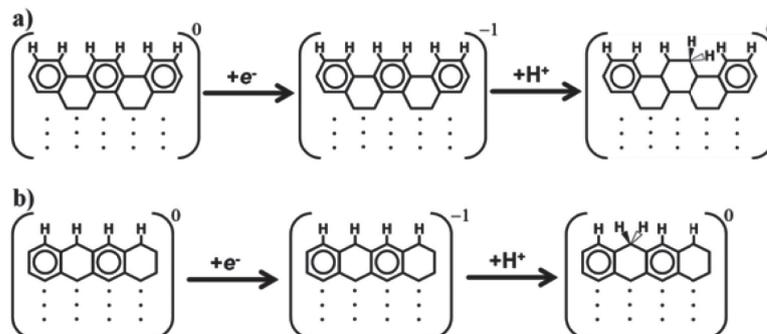


Figure 6 本計算で仮定したプロトン還元反応の反応経路。グラフェンエッジにプロトンが結合するまでを扱い、アームチェアエッジ、ジグザグエッジそれぞれに対して3つの反応中間状態について計算を行う。  
a) アームチェアエッジの場合、b) ジグザグエッジの場合

以上までを考慮した上で、Figure 6 に示すようなアームチェアエッジ、ジグザグエッジそれぞれに対して3つの反応中間体を想定し、それらについて全エネルギー計算を行う事で電子注入後の系の安定性やプロトン結合エネルギーを評価する事とした。

電子親和性 ( $\Delta E_e$ ) は、グラフェンに注入された電子の安定性を比較する為の指標としてここでは定義し、下記の式で近似的に算出する

$$\Delta E_e = E^{-1} - E^0 \quad \dots \text{Eq. 1}$$

もう一方、注入された電子に対してプロトンが攻撃し炭素間に結合が形成される。これを、結合水素安定化 ( $\Delta E_{Had}$ ) とここでは定義し、下記式で近似する。

$$\Delta E_{Had} = E_{Had} - (E^0 + E_H) \quad \dots \text{Eq. 2}$$

ここでは、 $E^0$  を電荷中性状態におけるグラフェンリボンの全エネルギー、 $E^{-1}$  をグラフェンリボンに1電子注入後の全エネルギー、 $E_{Had}$  をエッジにプロトンが結合した後のグラフェンリボン全エネルギー、そして、 $E_H$  を水素原子の全エネルギーとした。本稿では、以上のエネルギー解析を行う事で、窒素置換前後の構造安定性を比較する事とした。今回、酸素還元反応との比較を行う事を試みるため、上記プロトン還元反応解析と同等な反応解析を酸素還元反応についても行うこととした。反応経路/反応サイト近傍のモデル化については、既に報告がなされているので [15]、それらを参考にする事で Figure 7 示すような反応経路をジグザグエッジ・アームチェアエッジ双方について計算を行う事とした。

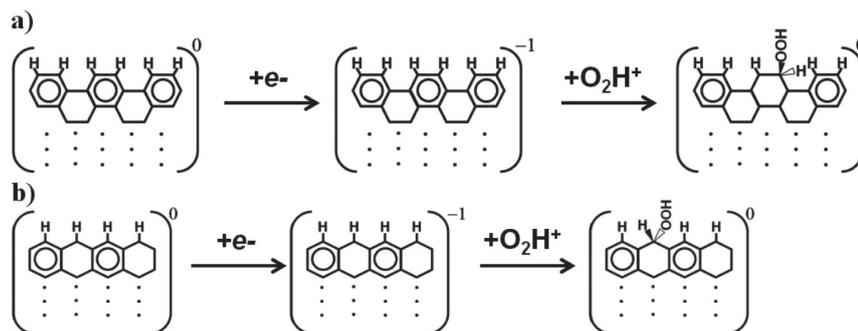


Figure 7 酸素還元反応の反応経路. グラフェンエッジにペルヒドロキシカチオンが結合するまでを扱い、アームチェアエッジ、ジグザグエッジそれぞれに対して3つの反応中間状態について計算を行う。  
a) アームチェアエッジの場合、b) ジグザグエッジの場合

### 3. 結果と考察

まず、無置換状態でのアームチェアエッジ並びに、ジグザグエッジにプロトン (H+) / ペルヒドロキシカチオン (OOH<sup>+</sup>) が結合を形成するまでのエネルギープロファイルを Figure 8 に示す。この計算結果から理解できる事は、プロトンのグラフェンエッジ部分への結合形成による構造安定化の獲得は非常に大きい事である。比較の為に、プロトンの水分子との結合並びに酸素分子との結合についても同じ計算手法、計算精度で行っているが、それら安定化の獲得と比較しても大きな値である事が分かる。これは、プロトンとエッジ炭素間に共有結合が形成された事を反映していると理解する事が出来る。一方で、ペルヒドロキシカチオンの場合では、炭素原子との結合はプロトンの場合と同様共有結合的である事は、結合相手のエッジグラフェン炭素周辺部分の構造をみる事で理解する事が出来るが、グラフェンエッジと結合する事で得られる構造安定化は、プロトンの場合よりも 3 eV 以上小さい。真空状態での反応解析であるので、溶媒効果の影響は一切考慮されておらず、酸素原子が結合した事によるエッジ部分での分極誘起や、分極誘起と溶媒との静電的相互作用は構造安定化に有利に働

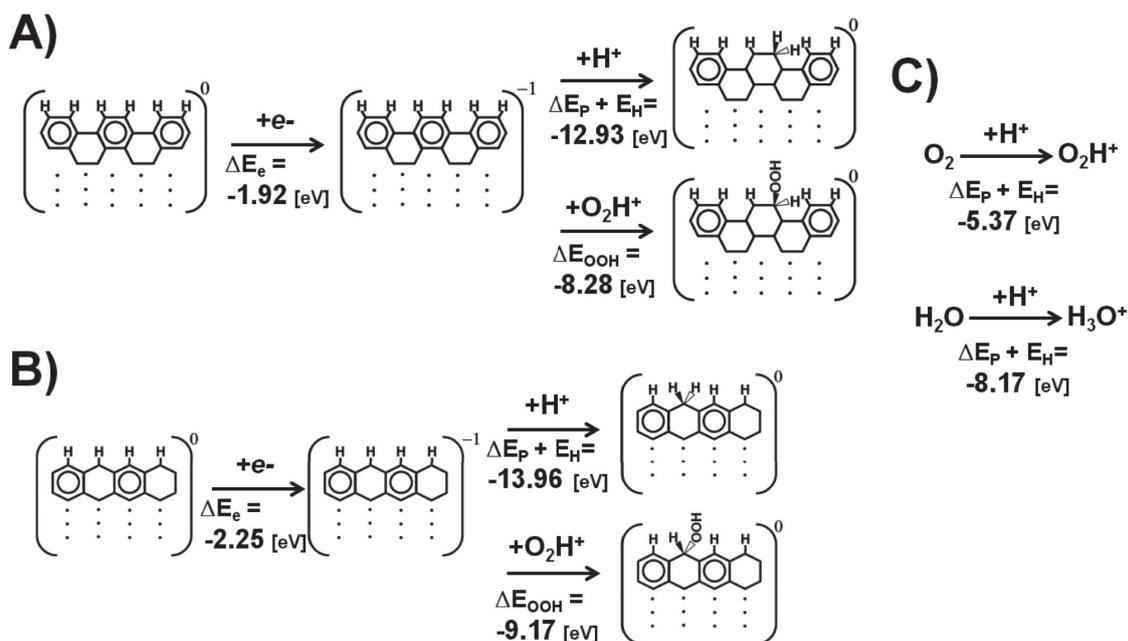


Figure 8. 反応エネルギープロファイル. A) アームチェアエッジの場合、B) ジグザグエッジの場合、C) (上) 酸素分子にプロトンがトラップされた場合、(下) 水分子にプロトンがトラップされた場合

く筈であり、プロトン還元／酸素還元同士を比較するには、溶媒効果を適宜考慮した計算を行う必要がある。一方で、元素置換を行った際に反応傾向が偏向するか否か（反応しやすさの変化）については、溶媒効果の影響を完全に無視する事は出来ないものの、定性的な傾向をつかむことは期待できる。Table 1は窒素置換効果について、プロトン／ペルヒドロキシカチオンがグラフェンエッジに結合するまでのエネルギー変化について示している。ジグザグエッジの場合、プロトンとの結合形成における窒素置換の影響は、ほぼ見られない事が分かる。一方のペルヒドロキシカチオンの結合では、特異的にピロール (Pyrrol) 型窒素置換において、安定化エネルギーの減少がみられる。一方、アームチェアエッジの場合では、プロトン／ペルヒドロキシカチオンの結合形成に関してジグザグエッジとは若干異なった傾向を持ち、ピロール置換にて結合安定化が大きくなる事が明らかになった。

Table 1. グラフェンエッジへの窒素置換後の反応中間体形成時におけるエネルギー変化.

Pristine: 無置換, Quat.: 四級型

### A) zigzag

	$\Delta E_p + E_H$ [eV]	$\Delta E_{OOH}$ [eV]
<b>Pristine</b>	<b>-13.96</b>	<b>-9.17</b>
<b>Quat.</b>	<b>-13.96</b>	<b>-9.30</b>
<b>Pyrrol</b>	<b>-13.33</b>	<b>-5.64</b>

### B) armchair

	$\Delta E_p + E_H$ [eV]	$\Delta E_{OOH}$ [eV]
<b>Pristine</b>	<b>-12.93</b>	<b>-8.28</b>
<b>Quat.</b>	<b>-13.96</b>	<b>-9.67</b>
<b>Pyrrol</b>	<b>-14.41</b>	<b>-10.09</b>

## 4. まとめ

実験結果では、窒素置換を行うとプロトン還元電位が高電位側にシフト、つまりは、反応障壁が高くなったのであるが、今回の計算結果からでは、この実験結果に対する十分な説明は難しい。引き続き、溶媒効果を入れた計算や、異なる反応シナリオについて詳細に検証する事で、難プロトン還元性に関する詳細に迫る事を目指す。

## 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 and W. M. Wright, *J. Chem. Soc. (London)* **127**, 1347 (1925).
- 19) E. K. Redeland and W. M. Wright, *J. Chem. Soc. (London)* **128**, 1813 (1926).
- 20) "Electrochemical property of nitrogen-doped carbon" N. Yoshinaga, K. Naito, S. Mataka and Y. Akasaka, Material Research Society 2013 fall meeting (2013).
- 21) <https://azuma.nims.go.jp/cms>
- 22) "Physics and Chemistry of Graphene: Graphene to Nanographene" T. Enoki and T. Ando, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., USA (2013).
- 23) S.-F. Huang, K. Terakura, T. Ozaki, T. Ikeda, M. Boero, M. Oshima, J. Ozaki and S. Miyata, *Phys. Rev B* **80**, 235410 (2009).
- 24) S. S. Yu, W. T. Zheng, Q. B. Wen and Q. Jiang, *Carbon* **46**, 537 (2008).