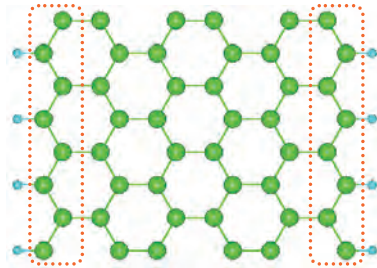
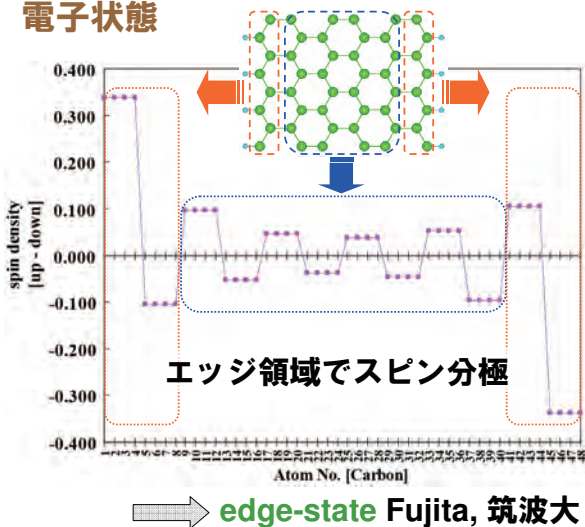


# 機能性ナノ粒子設計シミュレーション（2009年度利用課題） （東芝研究開発センター）○吉田 孝史, 相賀 史彦

～グラフェン材料における分子吸着・反応～

## ジグザグエッジグラフェンリボンの電子状態

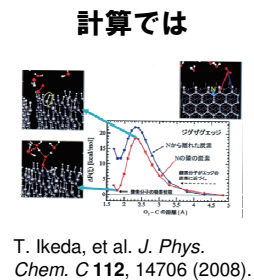
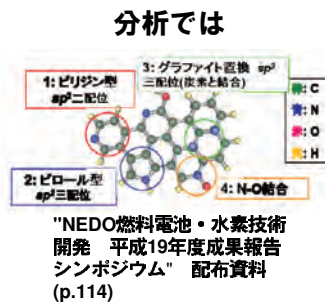


グラフェンはエッジ部分に電子的な特徴を持つ。分子吸着や反応において、そのエッジ部分ではグラファイトとは異なる性質を示す事が期待される。

## カーボンアロイ触媒で反応に寄与する部分とは？

カーボンアロイ触媒というのがある

『フェノール樹脂+金属内包フタロシアン』の熱処理で得られる材料（カーボンアロイ）は酸素還元能を持つ



ORR活性が高いものはXPS解析で四級窒素骨格を多く持つ（上図で言えば『3』の部分）

ジグザグエッジの谷部分に窒素原子が置換され、その隣接炭素原子上で反応障壁は低くなる

注目点：

触媒機能の発現は、金属（Fe, Co）ではなく炭素や窒素部分にある

グラファイト（グラフェン）のジグザグエッジ領域が反応に寄与していると考えられている

## 本プロジェクトの目的

金属内包フタロシアン熱処理生成物は**選択的酸素還元触媒**

では、何がしかの処理で**酸化触媒能**を持たせる事は可能であるか？

について第一原理計算による解析より知見を得る

## 計算の条件

平面波基底DFT計算プログラム：PHASE ver. 8.00<sup>\*)</sup>

\*) 革新的シミュレーションソフトウェアの研究開発プロジェクト成果物

・交換相関関数：GGA-PBE

・Vanderbilt型ウルトラソフト擬ポテンシャル

・カットオフエネルギー

波動関数：75Ry

電荷密度：525Ry

・k点サンプリング：メッシュ法

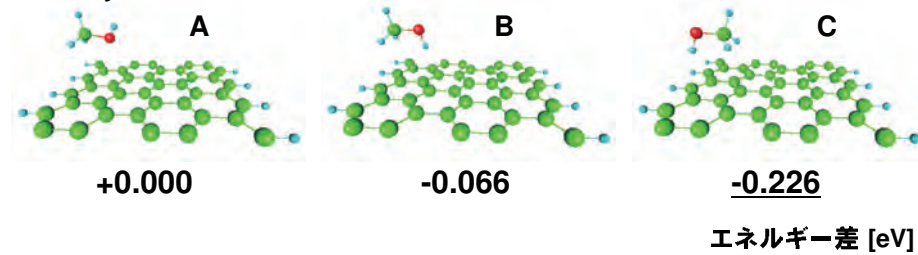
・ユニットセルサイズ：9.852Å×10.000Å×24.463Å

(周期境界条件)

利用ノード数 (/ジョブ)：4ノード

## グラフェンエッジへのメタノール吸着（1）

Mono layer

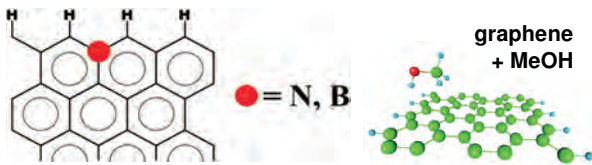


構造Cは、エッジ炭素とのOH/ $\pi$ 相互作用により構造が安定化しているものと考えられる

エッジ炭素：電子密度が若干高くなる

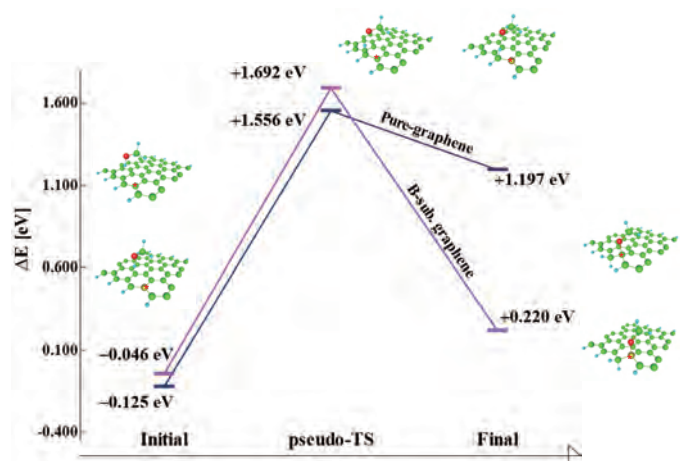
## グラフェンエッジへのメタノール吸着（2）

元素（N, B）置換後の吸着エネルギー



無置換	N置換	B置換
-0.125	+0.004	-0.046
吸着エネルギー [eV]		Pt(111)表面 ca. -0.2 eV

## グラフェン表面の脱水素反応



➡ 元素置換による反応障壁の低下は見られず

（ホウ素はMeOの配位場として機能）

## まとめ

1. グラフェンのエッジ部分にメタノールを接近させた場合、メチル基との立体障害の影響で、反応に十分な位置にまで吸着することは困難である。
2. グラフェンエッジ部分にメタノール分子を接近させた場合、OH基をグラフェンエッジ部分に向けた状態であると、 $-0.125\text{eV}$ の吸着安定化が得られる。
3. 2の安定吸着構造を元にグラフェンに元素置換を行った場合、N置換では吸着安定化は得られなくなる。一方でB置換の場合では吸着安定化が得られる。

現状では、酸化触媒能のような反応経路、それを発現させる置換元素は見出せない。