

酸素還元活性を有する
カーボンアロイ触媒の原子レベル設計

Atomic-level design for carbon alloy catalysts
with oxygen reduction activity

松山 治薫

電気通信大学大学院 情報理工学研究科
博士 (工学) 学位申請論文

2020 年 3 月

酸素還元活性を有する
カーボンアロイ触媒の原子レベル設計

Atomic-level design for carbon alloy catalysts
with oxygen reduction activity

博士論文審査委員会

基盤理工学専攻	教授	中村 淳 (主査)
基盤理工学専攻	教授	一色 秀夫
基盤理工学専攻	教授	佐々木 成朗
基盤理工学専攻	教授	奥野 剛史
基盤理工学専攻	准教授	瀧 真清

著作権所有者

Copyright by

松山 治薫

Haruyuki Matsuyama

2020 年

Atomic-level design for carbon alloy catalysts with oxygen reduction activity

Haruyuki Matsuyama

Abstract

The oxygen reduction reaction (ORR) activity for the N-doped graphene was investigated using first-principles calculations within the density functional theory. Electrocatalytic activities were evaluated on the basis of the free-energy differences between reaction intermediates.

It has been shown that the graphene nanocluster (GNC) with a N atom around the center of the cluster exhibits a high value of the maximum electrode potential (U_{Max}) comparable to platinum and the selectivity of reaction pathway, being a potential electrocatalyst for next-generation fuel cells. It has also been revealed that water molecules in the reaction field play the important role on the reaction selectivity. On the other hand, the graphene nanoribbon (GNR) with a N atom inside the GNR exhibits a low U_{Max} and no selectivity of reaction pathway. This means that a high ORR activity of N-doped GNC (N-GNC) is derived not from an effect of edge, but from a finite-size effect. The dependence of U_{Max} on the size of a N-GNC was estimated from the free energy of the reaction intermediates. The volcano-shaped U_{Max} trend was predicted as a function of the cluster size. As a result, it has been concluded that the $\text{C}_{215}\text{H}_{36}\text{N}$ ($U_{\text{Max}} = 1.05$ V) is the best size of N-GNCs for the ORR activity. Furthermore, the activation energy for the adsorption of the oxygen molecule was the highest in all reaction steps. Thus, the oxygen adsorption step is the rate-determining process for ORR. The current density per one reaction site was estimated as 10^{-41} - 10^{-43} A/cm² from the activation energy.

Finally, the molecular design for the novel molecular catalyst (Fe phthalocyanine and its derivatives) was demonstrated.

In conclusion, we identified the best doping site and cluster size of the N-GNC and proposed the new derivative of the Fe phthalocyanine molecule. Our findings offer the guiding principles of the atomic-level design for carbon alloy catalyst with high ORR activity.

酸素還元活性を有する カーボンアロイ触媒の原子レベル設計

松山 治薫

概要

グラフェンやカーボンナノチューブ、フラーレンなどの低次元炭素材料は、未来のナノテクノロジーを切り拓く素材として非常に注目されている。さらに、こうした低次元炭素材料に異種元素をドーピングすることで電子状態を変化させ、新規デバイス材料としての展開を図る研究も盛んに行われている。

環境に優しい次世代のエネルギーデバイスである燃料電池の幅広い普及のためには、カソードにおける酸素還元反応 (Oxygen Reduction Reaction: ORR) の高効率化が重要な課題の1つである。現在、ORR 触媒として広く用いられているのは白金などの貴金属である。しかし、貴金属触媒は高コストや希少性、低耐久性などの問題を多く抱えており、反応高効率化による使用量の低減や貴金属フリー材料の開発が進められている。近年、窒素を置換ドーピングしたグラフェンが ORR に対する高い触媒性を有することが実験的に明らかになった。地球上に豊富に存在する炭素と窒素からなり、ORR に対する触媒性を有する窒素ドーピンググラフェンが実用化されれば、高コストや希少性などの問題を解決できる。しかし、窒素ドーピンググラフェン表面上における ORR の原子レベルでの具体的なアクティブサイト、エッジの形状やサイズが触媒性に与える影響、窒素ドーピングサイトと触媒性の関係などは明らかになっておらず、これまで原子レベルでの触媒設計指針は確立されていなかった。

本研究では、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いて、高い ORR 活性を有するカーボンアロイ触媒の原子レベルでの設計指針の提案を行う。Nørskov らにより考案された Computational hydrogen electrode model をベースとして、反応電位や反応経路の選択性といった触媒能の電気化学的特性を熱力学的観点から評価した。主な反応経路としては、酸素分子が直接的に水分子に還元される「4 電子経路」と、過酸化水素に還元される「2 電子経路」の2つを考えた。2 電子経路で生じる過酸化水素はカーボン材料を腐食する恐れがあるため、4 電子経路での反応が望ましい。

エッジに囲まれた有限サイズの窒素ドーピンググラフェンナノクラスター (N-doped graphene nanocluster: N-GNC) 内の窒素原子位置を変化させ、ORR に対する触媒性を評価することで、最適な窒素ドーピングサイトを探った。その結果、熱力学的に安定な GNC のエッジ部分ではなく面内に窒素をドーピングすることで、高い反応電位、反応経路の選択性が得られることがわかった。その際、反応場に存在する水分子が反応経路の選択性

の発現に重要な役割を果たすことも明らかにした。

エッジが無限に広がる窒素ドーピンググラフェンナノリボン (N-GNR) における ORR の窒素原子位置依存性も評価し、エッジの存在が ORR に及ぼす影響を詳細に調べた。N-GNR では、面内窒素ドーピングでは高い触媒性能は得られず、エッジ近傍でのみ反応経路の選択性が発現することがわかった。したがって、N-GNC 面内の高い触媒性能は、エッジ効果ではなく、クラスターの有限サイズ効果に起因することが示唆された。

面内窒素ドーピングの N-GNC について、反応電位や反応経路の選択性のクラスターサイズ依存性を評価した。その結果、クラスターサイズの増大に伴って反応電位が上昇し、半径約 14Å で 4 電子経路における反応電位が最大 (1.07 V) となることが予想された。それより大きなサイズでは反応電位が低下し、半径約 20Å で反応経路の選択性も失われることがわかった。クラスターサイズが増大し、面内における有限サイズ効果が減退することによって、触媒性能が低下する傾向は、エッジのない無限に広い窒素ドーピンググラフェン面内で触媒性能が低いことと矛盾しない。さらに、反応速度に直結する活性化エネルギーはクラスターサイズの増大に伴って低下し、電流密度が増加する傾向があることも明らかにした。したがって、面内窒素ドーピングの N-GNC、特に半径約 14Å に近い $C_{149}H_{30}N$ や $C_{215}H_{36}N$ は、燃料電池のカソード電極触媒として、高い反応電位・電流密度に基づく高出力、反応経路の選択性による高耐久性が期待できる。

最後に、本研究で用いる手法が、実際に作製可能な分子触媒の設計指針となり得るのかを確認した。ごく最近、 FeN_4 構造を中心に持つ鉄フタロシアニン (FePc) 分子の外側の六員環に窒素を置換ドーピングした誘導体 (FeAzPc) が、ORR において、高い反応電位と選択性を有することが実験的に明らかになった。第一原理計算を用いて反応中間体の自由エネルギーを計算し触媒性を評価したところ、確かに FePc よりも FeAzPc の反応電位が高いこと、4 電子経路に対する選択性を有することが示された。FeAzPc の高い ORR 活性は反応中間体が FePc 上よりも吸着しづらいことに起因する可能性も示した。FePc の中心金属原子、置換ドーピングする窒素原子の数や位置、電子状態変化をもたらす修飾基の種類などのスクリーニングによって、さらに高性能な ORR 触媒の設計が期待できる。N-GNC や FeAzPc における原子レベルでの触媒設計指針が示されたことは、さらに高い ORR 活性を有する新規カーボンアロイ触媒の最適化への道を拓くことになるだろう。

目次

第 1 章	序論	1
1.1	はじめに	1
1.2	目的	3
1.3	本論文の構成	4
第 2 章	酸素還元反応 (Oxygen Reduction Reaction: ORR) における触媒	6
2.1	燃料電池	6
2.2	ORR の反応経路	8
2.3	ORR 触媒の現状	10
2.4	カーボンアロイ触媒	10
2.4.1	N-doped graphene	11
2.4.2	N-doped graphene 上の ORR	13
2.5	まとめ	19
第 3 章	計算方法 (ORR の評価方法)	20
3.1	Computational Hydrogen Electrode (CHE) モデル	21
3.2	活性化エネルギー	26
3.3	電流密度	26
第 4 章	N-doped graphene nanocluster (N-GNC) における ORR	27
4.1	計算モデルと計算条件	28
4.2	生成エネルギー	30
4.3	自由エネルギーダイアグラム	32
4.4	U_{Max} の窒素ドーピング位置依存性	34
4.5	反応場に存在する水分子の影響	36
4.6	まとめ	38
第 5 章	N-doped graphene nanoribbon (N-GNR) における ORR	39

5.1	計算モデルと計算条件	40
5.2	U_{Max} の窒素ドーピング位置依存性	42
5.3	反応経路の選択性	44
5.4	OOH 吸着の安定化機構	47
5.5	反応中間体と π^* 電子の相互作用	49
5.6	Pyridinic-N の ORR	52
5.7	まとめ	55
第 6 章	N-doped graphene 面内における ORR	56
6.1	N-doped graphene sheet (N-GS)	57
6.1.1	計算モデルと計算条件	57
6.1.2	自由エネルギーダイアグラム	58
6.2	N-GNC 面内における ORR	59
6.2.1	クラスターサイズ依存性	59
6.2.2	活性化エネルギー	64
6.2.3	電流密度	67
6.3	まとめ	69
第 7 章	鉄フタロシアニン系分子における ORR	71
7.1	鉄フタロシアニン (Fe phthalocyanine: FePc)	72
7.2	計算モデルと計算条件	73
7.3	O_2 分子吸着	74
7.4	ORR に対する触媒性	75
7.5	まとめ	78
第 8 章	結論と今後の展望	79
8.1	結論	79
8.2	今後の課題と展望	81
8.2.1	窒素ドーピンググラフェン	81
8.2.2	フタロシアニン系分子	82
付録 A	第一原理計算	83
付録 B	N-GNR の ORR	92
付録 C	Pristine GNC の ORR	101

付録 D	N_{in} -GNC の ORR	103
付録 E	$\Delta G^{w/o}$	107
付録 F	FePc 系分子の計算 (基底関数の違い)	108
謝辞		110
参考文献		111
研究業績		124

第1章 序論

本章では、研究動機となる社会的な背景および本研究の目的を述べ、本論文の構成を説明する。

1.1 はじめに

近年、燃料電池や空気電池は環境に優しいクリーンなエネルギーデバイスとして注目を集めている。化学エネルギーを電気エネルギーに変換する過程で二酸化炭素が発生しない、重量エネルギー密度が高いなどの利点から、自動車や携帯デバイスに導入され始めている。しかし、自動車用燃料電池を筆頭にコスト面での課題が解決されておらず、普及に歯止めがかかっている。現在、燃料電池などのカソードにおいて、酸素還元反応 (Oxygen reduction reaction: ORR) を促進するために白金などの貴金属が広く用いられている。貴金属触媒は高コストや希少性、低耐久性などの問題を多く抱えているため、反応高効率化による使用量の低減や白金フリー材料の開発が進められている。

近年、豊富に存在する炭素と窒素からなる N-doped graphene が、高コストな貴金属の代替材料の一つとして盛んに研究されている。様々な手法で作製された N-doped graphene が ORR に対する触媒性能を発揮することが実験的に明らかにされてきた [1–9]。窒素の濃度、pyridinic-N や graphitic-N など様々な局所構造の存在、欠陥構造など様々な原子レベルの要素が ORR に対する触媒性に影響を及ぼしていると考えられるが、作製された N-doped graphene にはそれらが混在しているため、実際に ORR 活性を支配している因子を実験的に特定することは困難である。一方、理論計算の立場からは N-doped graphene 上の ORR のメカニズムについて、C–N 結合の種類やエッジ効果の影響などが議論されている [10]。しかし、様々な研究者が単発的に ORR 活性の高い構造を提案・主張するのみで、ORR 活性の支配因子にまで言及する例が少ないため、原子レベルでの触媒設計指針は確立されていない。実験的にも理論的にも ORR 活性の高い構造を提案することは確かに重要ではあるが、視点を定めて系統的に ORR 活性の発現および向上メカニズムを解明することが理論計算にしかできない役割であると考えられる。

本研究では、ORR 活性の支配因子を探る視点として、局所的な配置により電子状態を著しく変化させる「窒素位置」、特異的な電子状態や高い化学的反応性を有する「エッジの

存在」、大小により光学的特性などの物性を変化させる「graphene のサイズ」などに注目し、第一原理計算を用いて系統的に ORR 活性を評価することで N-doped graphene 触媒の原子レベルでの設計指針を提案する。具体的には 100~200 程度の原子数からなる有限サイズの N-doped graphene nanocluster (N-GNC) をモデルとし、エッジや面内といった窒素位置の違いが ORR 活性に与える効果を明らかにする。N-GNC と、無限にエッジが広がる N-doped graphene nanoribbon (N-GNR) やエッジのない無限に広い N-doped graphene sheet (N-GS) を比較することにより、ORR におけるエッジの有無や有限 (クラスター化) 効果を議論する。さらにこれまで重要視されてこなかった、ORR によって生じる水分子が触媒活性 (特に反応経路の選択性) に及ぼす影響についても本研究で初めてその重要性を主張する。「窒素位置」、「エッジの存在」、「クラスターサイズ」と ORR 活性の関係、反応場に存在する水分子が反応経路の選択性に及ぼす影響といった独自の視点から N-doped graphene 上における ORR 活性を系統的に理解することで、最終的に最適な窒素位置やクラスターサイズを予測し、原子レベルでの触媒設計指針を提案する。過去の研究で主張されてきた N-doped graphene の ORR 活性に関する様々な議論の一端を収束させ、N-doped graphene における原子レベルでの触媒設計指針を提案することで、高効率な新規貴金属フリー ORR 触媒の実現に向けた研究開発の一端を担う。新材料による ORR 触媒のコストの低下が実現できれば、燃料電池や空気電池のさらなる普及が期待できる。

1.2 目的

本研究では、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いて、高 ORR 活性を有するカーボンアロイ触媒の原子レベルでの設計指針の提案を目的とする。窒素位置、エッジの有無、graphene のサイズなどの各要素が ORR 活性に及ぼす影響を系統的に理解することに重きを置いて、N-doped graphene の ORR 活性を評価する。具体的には、エッジに囲まれた N-GNC の窒素原子位置を変化させ、ORR に対する触媒性 (反応電位や反応経路の選択性) の窒素原子位置依存性を調べることで、最適な窒素ドープサイトを探る。N-GNC 上の ORR において、反応場に存在する水分子の果たす重要な役割についても議論する。エッジが無限に続く N-GNR における ORR の窒素原子位置依存性も評価し、エッジの存在が ORR に及ぼす影響を詳細に理解する。N-doped graphene の面内に注目し、0次元 (nanocluster) から2次元 (sheet) に至るまで、ORR に対する触媒性の変化を調べる。N-GNC の ORR のクラスターサイズ依存性を評価することで、最適なサイズを提案する。最大電極電位に加えて、活性化エネルギーや電流密度を評価し、反応速度論的観点からも ORR に対する触媒性能を明らかにする。最後に、本研究で用いる手法が、新たな分子触媒 (鉄フタロシアニン誘導体) の設計に有用であることを示す。

1.3 本論文の構成

本論文は全 8 章で構成されている。図 1.3.1 は本論文の構成のフローチャートを示す。第 1 章 (本章) では、本研究の着手に至るまでの社会的背景から全体的な流れを述べた後、本研究の目的と論文の構成を示している。第 2 章では、本研究における基礎的な事象として、燃料電池や ORR、窒素ドープグラフェンなどの説明および先行研究例を紹介し、本研究の位置付けを明確にする。第 3 章では、第一原理計算を用いた ORR 活性の評価方法を述べる。第一原理計算の基礎的な理論は付録に示す。第 4 章～第 7 章では、本研究における結果と考察を述べる。第 4 章では、0 次元の N-graphene である N-GNC の ORR に対する触媒性について述べる。窒素の位置や反応サイトの違いが触媒性に及ぼす影響を考察するとともに、反応場に存在する水分子の重要性についても言及する。第 4 章の内容は本論文の関連論文 1 として学術雑誌に掲載されている。第 5 章では、1 次元のグラフェンナノリボンに窒素をドープした N-GNR の ORR に対する触媒性について述べる。エッジの存在や形状が触媒性に及ぼす影響を詳細に考察する。第 5 章の内容は本論文の関連論文 2 として学術雑誌に掲載されている。第 6 章では、N-graphene の面内に注目し、エッジの無い 2 次元の N-graphene や様々なサイズの N-GNC の ORR に対する触媒性を比較する。最適なクラスターサイズを予測し、N-GNC 触媒の原子レベルでの作製指針を提案する。また、熱力学的な ORR 評価に加えて、活性化エネルギーなどの反応速度論的考察も行う。第 4 章～第 6 章では一貫して N-graphene における ORR について議論するが、第 7 章では鉄フタロシアニン分子の ORR に対する触媒性について考察する。実際に作製可能な鉄フタロシアニン系分子の ORR を実験的・理論的に評価し、フィードバックループを行うことで、高性能な新規 ORR 分子触媒となり得る鉄フタロシアニン誘導体の開発指針を与える。実験結果と計算結果の整合性を考察することで、ORR に関する現行の理論的評価手法の有用性を示すとともに、本研究の中心テーマである N-graphene における ORR 活性の考察の妥当性を保証する。最後に、第 8 章で本研究を通して得られた知見を結論としてまとめ、今後の展望についても述べる。

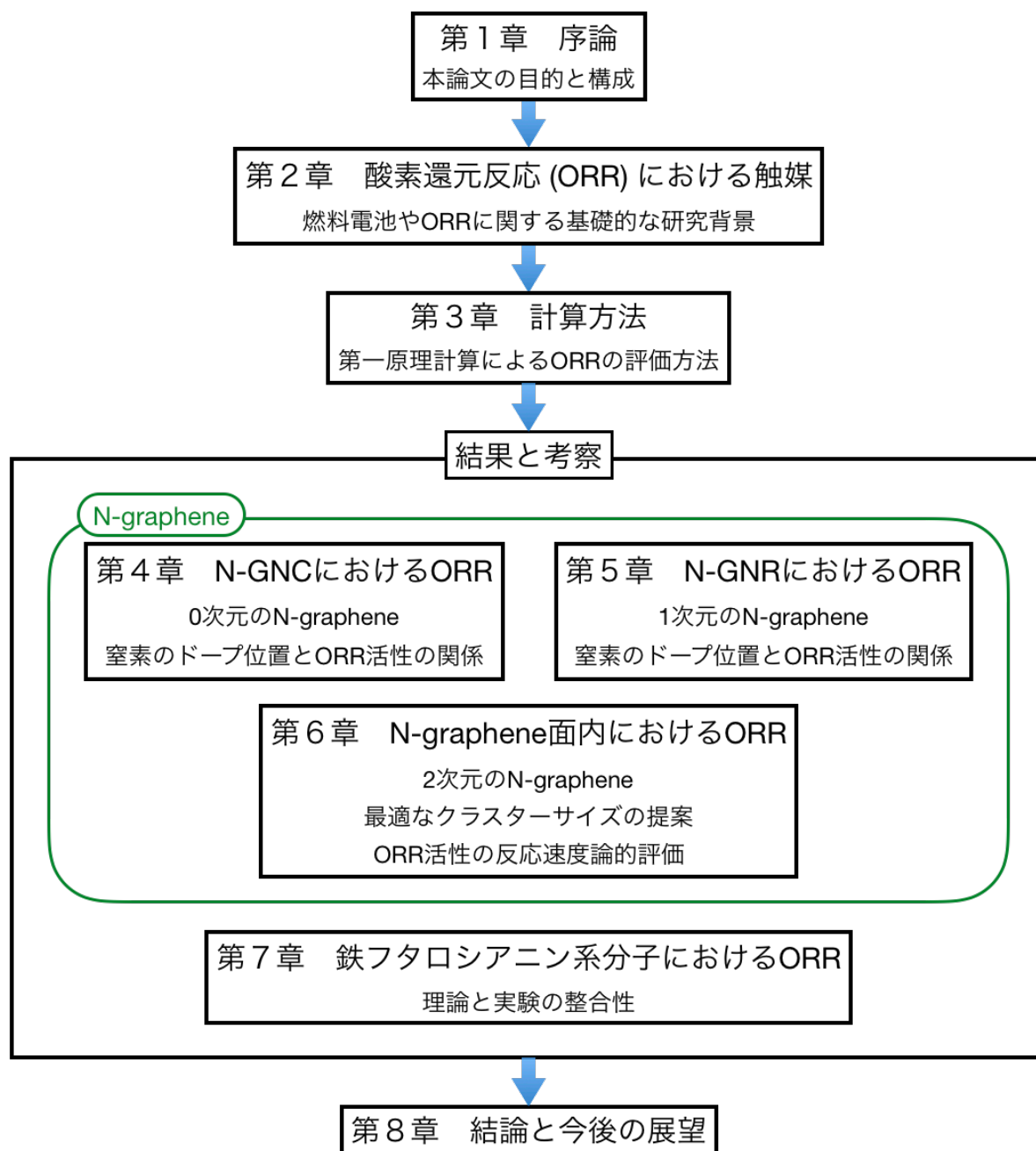


図 1.3.1 本論文の構成

第2章 酸素還元反応 (Oxygen Reduction Reaction: ORR) における触媒

本章では本研究における基礎的な研究背景として、ORR およびその触媒に関する先行研究例を述べる。

2.1 燃料電池

燃料電池とは、水素、メタノール、空気などの流体を燃料として外部から連続的に供給し、水などの反応生成物を連続的に回収する過程でエネルギーを取り出すシステムである。燃料電池は、化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するという点では、通常の化学電池と同様の機能を提供する。しかし、化学電池が反応活物質の閉鎖系であるのに対し、燃料電池は反応活物質を外部から連続的に取り込む開放系であるという点で異なる。電気化学デバイスである燃料電池は、熱機関におけるカルノー効率の制限を受けないため、理論的には100%近いエネルギー変換効率が期待できる [11]。また、小規模でも効率が落ちないことや、低温動作の方が理論効率が高いなどの利点からも燃料電池は古くから注目されてきた。現在の燃料電池の主な課題は、「触媒活性の向上」、「耐久性の向上」、「コストの低減」の3つである。

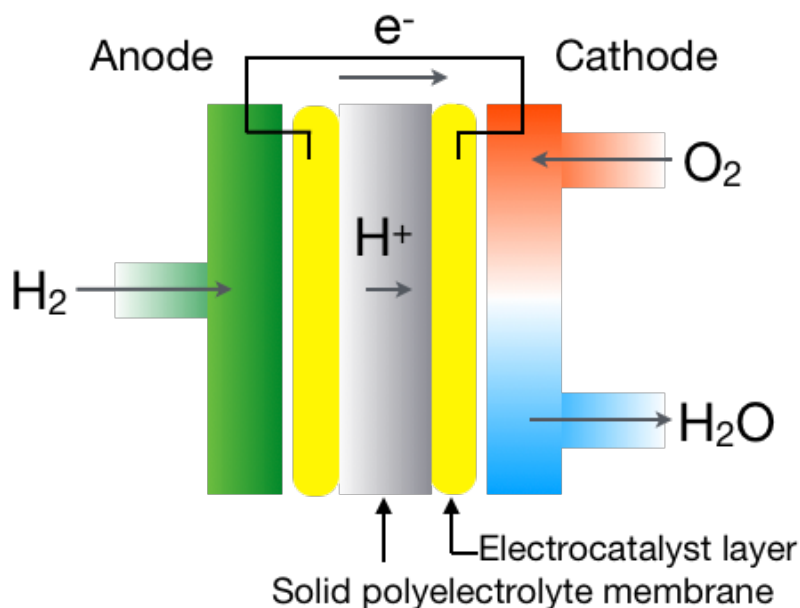


図 2.1.1 固体高分子形燃料電池の模式図

固体高分子形燃料電池は、イオン電導性を有する高分子膜を電解質として用いる燃料電池である。図 2.1.1 は、固体高分子形燃料電池の模式図を示す。まず燃料極 (anode) で水素が燃料として供給され、水素酸化反応 ($\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$) より、水素イオンと電子に分解される。その後、水素イオンは電解質、電子は外部導線を通して空気極 (cathode) に移動する。Cathode では、空気中から取り込んだ酸素と、移動してきた水素イオンと電子が ORR ($\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) を起こし、水が発生する。これらの反応から、理論上は約 1.23V の電位が得られると考えられているが、実際には電極での損失などにより 0.7V 程度しか得られない [11]。現在 cathode での主要な ORR 触媒は白金等の貴金属である。Anode での水素酸化反応の反応速度は十分であるが、cathode での ORR の反応速度は非常に遅く、反応を促進するためには大量の白金を必要とし、コストが上昇する。また、高電位にさらされる cathode において反応速度が遅いことは耐久性にも悪影響を与える。したがって、cathode での酸素還元反応に対する新たな触媒材料が求められている。

2.2 ORR の反応経路

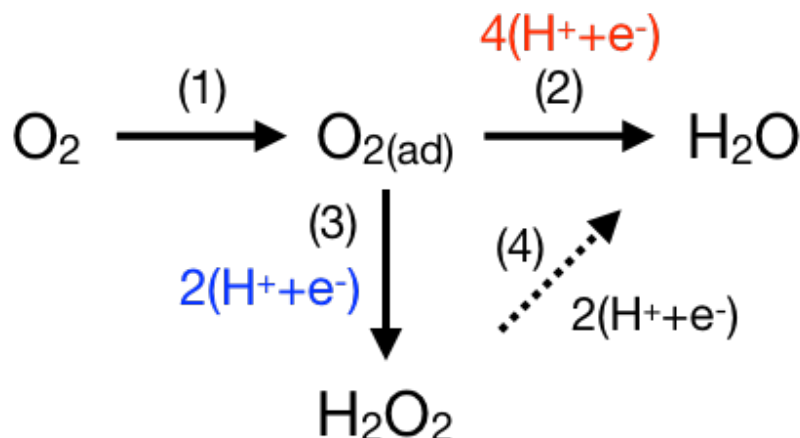


図 2.2.1 酸素還元反応のスキーム図

ORR には、主に「直接 4 電子経路」、「連続 4 電子経路」、「2 電子経路」の 3 つの反応経路がある。ORR のスキームは 1976 年に Wroblowa らによって一般化された [12]。図 2.2.1 は、酸性環境における ORR のスキーム図を示す。4 電子経路は O_2 を H_2O に、2 電子経路は O_2 を H_2O_2 に、それぞれ還元する経路である [4, 12–21]。直接 4 電子経路では、 O_2 分子が 4 つの電子を伴って、直接的に H_2O 分子に還元されるのに対し、連続 4 電子経路では、 O_2 分子が 2 つの電子を伴って H_2O_2 分子に還元された後、さらに 2 つの電子を伴って H_2O に還元される。 H_2O_2 分子が吸着せず脱離すれば、2 電子経路となる。2 電子経路での反応は、反応電子数が 4 電子経路の半分であり、電力効率が良くないため、すべての O_2 分子が直接 4 電子経路で還元されることが理想である。また、2 電子経路によって生じる H_2O_2 はカーボン材料を腐食する可能性が高いため、本研究で対象とする N-doped graphene のようなカーボン系触媒においては 4 電子経路に対する選択性は非常に重要な機能である。カーボン系触媒では、 H_2O_2 は安定には吸着しないことが知られているため、本研究においては連続 4 電子経路は扱わない。以降で「4 電子経路」は「直接 4 電子経路」を意味する。

4 電子経路と 2 電子経路の反応経路の選択性は、金属ベースの触媒でこれまで多く議論されてきた。反応経路の選択性は、金属やその表面の方位に強く依存することが知られており [22]、表面における反応中間体の吸着の安定性に支配されている。しかし、反応選択性の発現については理解が不十分である。また、反応中間体の安定性は、反応場に存在する水の影響を受けることが知られており、例えば、Pt 触媒表面では、ORR の

中間体は水分子によって安定化することが示唆されている [23, 24]。本研究で対象とする N-graphene については、ORR の始状態である O_2 分子の吸着の安定性が反応場の水分子に強く影響を受けることが報告されている [20]。さらに ORR によって生成される水分子が ORR 活性に強い影響を及ぼすことも示唆されている [25]。しかし、反応場に存在する水分子が反応経路の選択性に与える影響は明らかにされていない。本研究では、反応場に存在する水分子の効果にも注目し、ORR における 4 電子経路と 2 電子経路の反応経路の選択性を議論する。

2.3 ORR 触媒の現状

燃料電池や空気電池の cathode における ORR を促進するために、現在は主に白金などの貴金属が電極触媒として使用されている。特に、カーボン担体に白金を分散担持した Pt/C が最も一般的な ORR 触媒である。Pt 粒子を分散して使用することで反応表面積を大きくし、Pt バルクよりも使用量を低減している。しかし、Pt の希少性を考えると、さらなる使用量低減と代替材料の開発が必要である。使用量低減のために、Pt などの貴金属をナノ粒子化する研究が行われている [26–30]。Pt と他の金属元素を組み合わせた材料の ORR 活性が高いことも報告されている [26, 29–39]。代替材料としてナノカーボン材料をベースとしたカーボンアロイ触媒の研究も盛んに行われている。

2.4 カーボンアロイ触媒

カーボンアロイ触媒は炭素原子の集合体をベースとした触媒材料であり、貴金属の使用量低減や代替材料となることが期待されている。金属単原子をドーピングした炭素材料が ORR 活性を示すことが報告されている [40–44]。Sn をドーピングした graphene などが高い ORR 活性を有することも示唆されている [41]。Fe と N-graphene を組み合わせた材料が Pt に匹敵する ORR 活性を示すことも報告されている [45]。一方、完全なメタルフリー触媒として、窒素やホウ素などの非金属原子をドーピングしたナノカーボン材料も盛んに研究されている。特に、窒素をドーピングしたナノカーボン材料は ORR に対する触媒性を有することが実験的に明らかになっており [6, 46–52]、豊富に存在する炭素と窒素で構成されている点も含めて注目を集めている。本節では、ナノカーボンの中でも graphene に注目し、N-doped graphene の触媒研究の近年の進展を概観する。

2.4.1 N-doped graphene

一般に graphene へのドーピングには、graphene 表面にガスや有機分子などを吸着させる表面ドーピングと、graphene 格子内の炭素原子を窒素原子などで置き換える置換型ドーピングの 2 種類がある。置換型ドーピング graphene の一つである N-doped graphene は、燃料電池触媒、電子デバイス [53]、センサーなど応用性が高く、その物性に関する様々な研究がされている。ドーピングされた窒素原子近傍の炭素原子のスピ密度や電荷分布が変化することで graphene 表面上に化学反応性の高い領域ができ、ORR 触媒などへの応用が期待されている。ORR における反応サイトを増加させるためには、1 つの graphene あたりの窒素の数を多くすることや、窒素を含む小さな graphene を数多く作るなどの方法が考えられる。

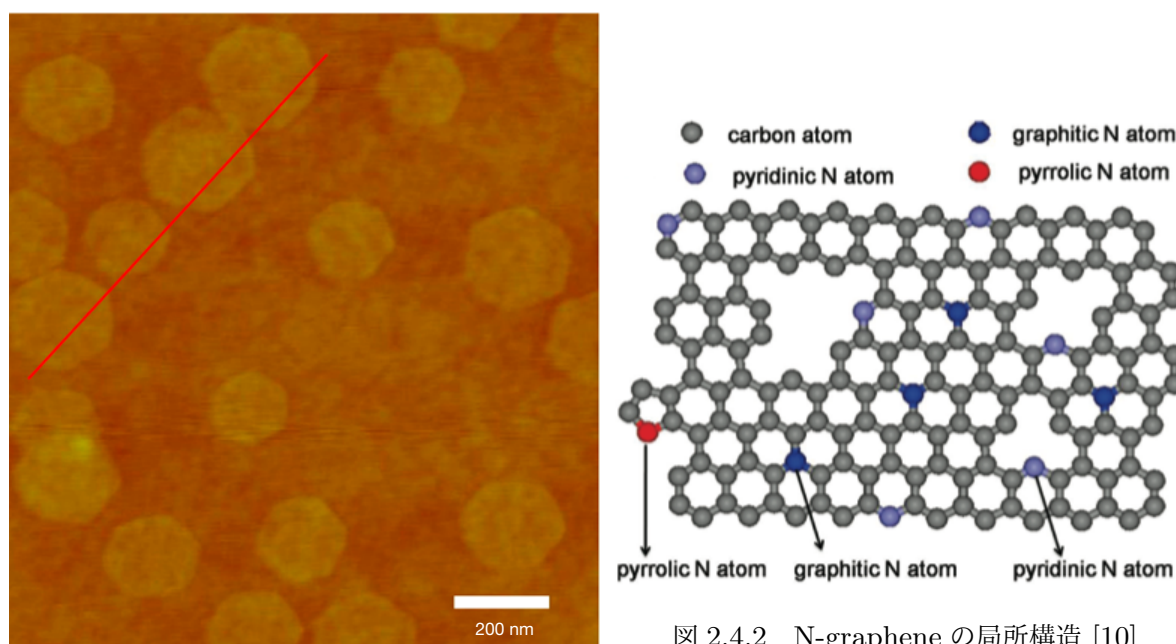


図 2.4.2 N-graphene の局所構造 [10]

図 2.4.1 N-graphene nano dot の AFM 像 [54]

図 2.4.1 は、PECVD (plasma-enhanced chemical vapor deposition) 法で作製された N-doped graphene nano dot の AFM (Atomic Force Microscope) 像を示す。対称性の高い graphene nanocluster の作製に成功しており [54–61]、同様に、クラスター状の N-doped graphene も作製されている [54]。Graphene 格子内にドーピングされた窒素原子は主に、”graphitic-N”、”pyridinic-N”、”pyrrolic-N”と呼ばれる 3 つの結合種を持つことが知られている [10]。図 2.4.2 は、3 つの結合種を含む N-doped graphene を示す。

Graphitic N と pyridinic-N は sp^2 混成軌道を、pyrrolic-N は sp^3 混成軌道を形成し、いずれも通常の graphene とは異なる性質を示す。Pyridine を原料として Ni (111) 面上で結晶成長させた N-doped graphene には graphitic-N と pyridinic-N が混在していることが報告されている [62]。一般的に、N-doped graphene において、ORR の反応サイトは窒素最近接の炭素原子上だとされている。したがって、N-doped graphene 中に含まれる局所的な C-N 結合の違いに依存して、ORR 活性が変化することは十分考えられる。

一般的に、窒素は graphene 面内よりも化学的反応性の高いエッジにドーピングされやすいことが明らかになっている [72–75]。理論計算からも窒素のドーピング位置のエッジからの距離と熱力学的安定性が評価されている。図 2.4.3 は、N-doped graphene nanoribbon の生成エネルギーと窒素のエッジからの距離の関係性を示す [75]。エッジ部分に窒素は非常にドーピングされやすく、面内との生成エネルギー差は 1eV 以上であり、熱力学的に窒素を面内にドーピングすることが非常に困難であることが示唆されている。

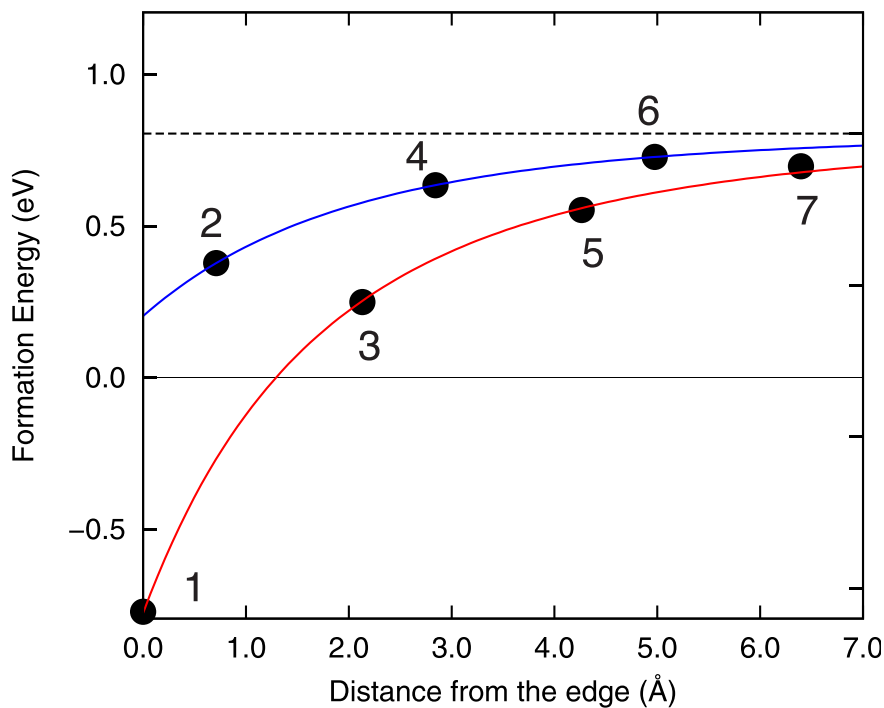


図 2.4.3 N-doped graphene nanoribbon の生成エネルギーの窒素位置依存性 [75]

2.4.2 N-doped graphene 上の ORR

近年、N-doped graphene が ORR に対する触媒性を有することが実験的に明らかになった [1–9]。図 2.4.4 は、N-doped graphene の LSV (linear sweep voltammetry) を示す [3]。何もドーピングしていない graphene では、ORR 活性を示さないが、窒素をドーピングすることで ORR 活性が発現することがわかる。さらに白金触媒に匹敵する ORR 活性を有する N-doped graphene も報告されている。 [1, 2, 7–9, 63–65]。

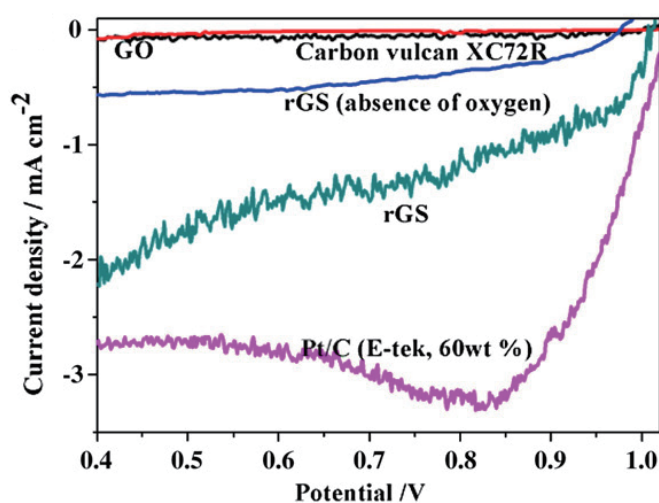


図 2.4.4 N-graphene の LSV [3]

ORR に対して、C–N 結合の種類、局所的な活性サイトの存在、エッジ効果が及ぼす影響などに関して様々な議論が展開されてきたが、N-doped graphene 上の ORR における原子レベルでのメカニズムについて見解の一致は見られてこなかった。多くの研究者たちが、実験をもとに、pyridinic-N を含む N-doped graphene が高い ORR 活性を有すると主張している [2–6, 64]。Wu らは、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ から N-doped graphene を作製し、pyridinic-N が活性サイトとなって、過電圧が減少することを示している [4]。Zeng らは、エッジにおける pyridinic-N と graphitic-N の含有率が高いグラファイトライクカーボンが高い ORR 活性を示すと主張している [6]。Pyridinic-N に隣接する炭素原子が、ORR における始状態である O_2 分子の吸着サイトとなり、ORR の活性サイトとなることも報告されている [5]。対照的に Geng らは、graphitic-N が ORR 活性の高さを決定づける支配要素であると主張している [9]。

このように、C–N 結合種という 1 点に関しても実験的に N-doped graphene 上の ORR のメカニズムを理解するのは非常に困難で、理論的なアプローチから N-doped graphene

上の ORR に関する様々な研究がなされてきた [13, 22, 66–71]。

一般的に、窒素は graphene 面内よりも化学的反応性の高いエッジにドーピングされやすいことが明らかになっていることから [72–75]、エッジ近傍や欠陥における ORR 活性に関する研究が数多くなされている [13, 21, 65–67, 76–82]。Chai らは、欠陥構造により ORR 活性の向上が可能であると主張している [67]。また、Wang らは、窒素だけでなくホウ素を共ドーピングすることで ORR をさらに活性化できると報告している [68]。無限に長いエッジを有する N-doped graphene nanoribbon が高い ORR 活性を示すことも明らかにされている [63, 81]。エッジにドーピングした窒素近傍の炭素原子が ORR の活性サイトとなることも示唆されている [21, 66, 77–79]。図 2.4.5、図 2.4.6 は、N-doped graphene nanoribbon [81] や N-doped graphene dot [66] のエッジでの ORR 活性を示す。エッジから 2 番目の位置にドーピングされた窒素に隣接するエッジ炭素原子で高い ORR 活性を示すことが示唆されている。

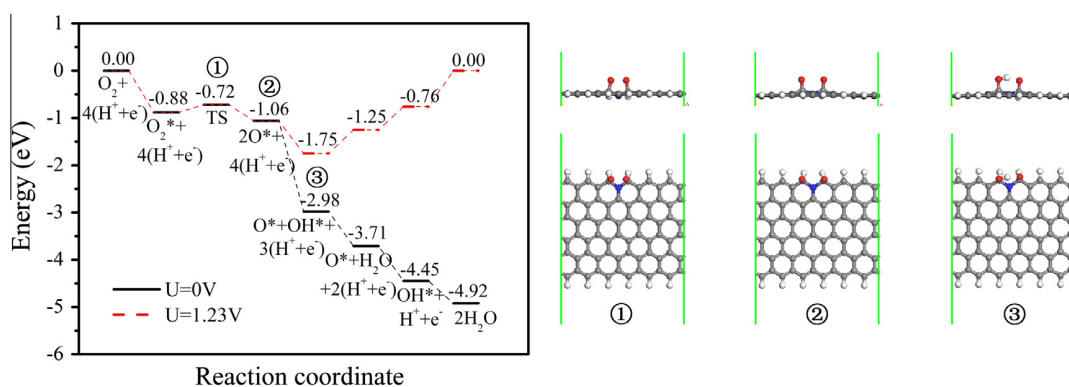


図 2.4.5 N-graphene nanoribbon のエッジでの ORR 活性 [81]

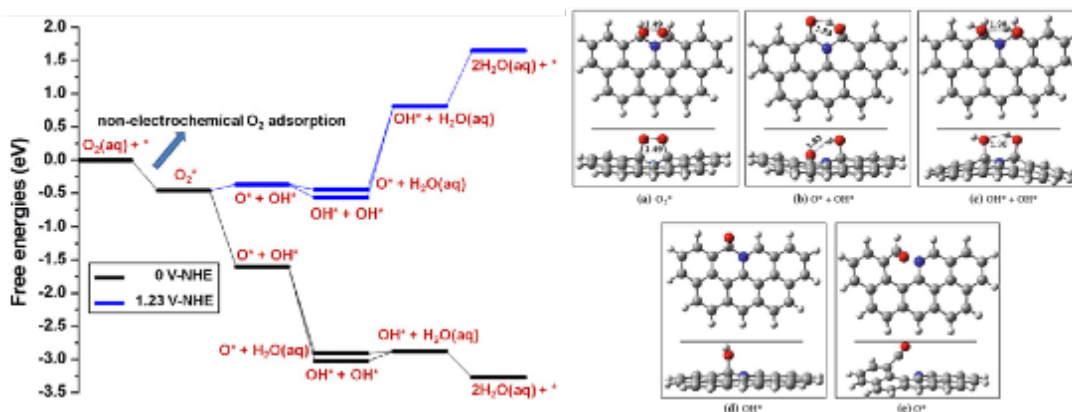


図 2.4.6 N-graphene dot のエッジでの ORR 活性 [66]

図 2.4.7 は、N-doped graphene nanoribbon の酸素発生反応 (Oxygen evolution reaction: OER) および ORR における過電圧の反応中間体の自由エネルギー依存性を示す [78]。Li らの計算によって、窒素のドーピング位置やエッジの形状によって OER や ORR に対する触媒性能は変化すること、エッジ近傍の触媒性能が高いことを示唆された。

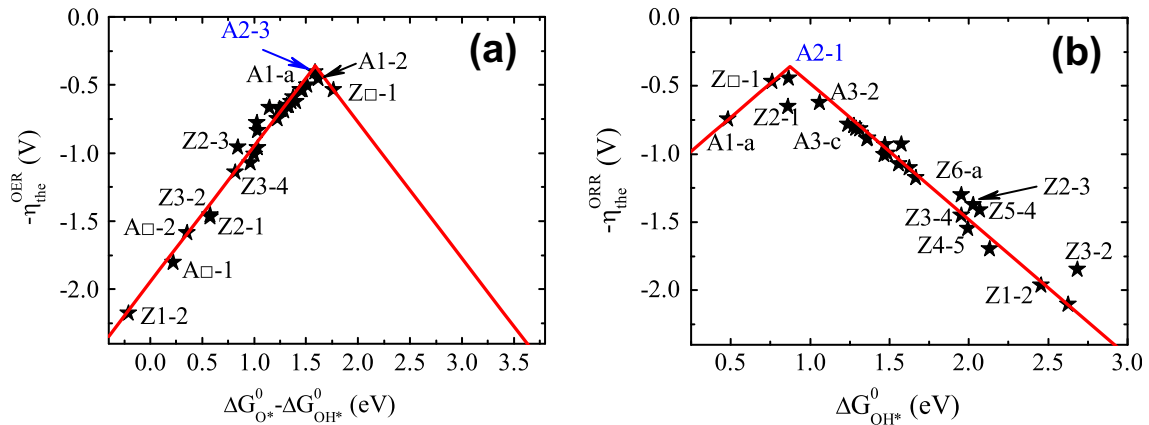


図 2.4.7 N-graphene nanoribbon の OER および ORR に対する触媒性 [78]

図 2.4.8 は、エッジ近傍における pyridinic、graphitic、pyrrolic-N という C-N 結合種と ORR の過電圧の関係を示す [79]。Saidi らは、窒素ドーピングナノカーボンのエッジにおいて、pyridinic-N と graphitic-N の両方が活性サイトの支配要素となると主張している。Pyridinic-N が最も過電圧が低く ORR 活性が高いが、graphitic-N も pyridinic-N に次ぐ高い ORR 活性を有することが示唆された。

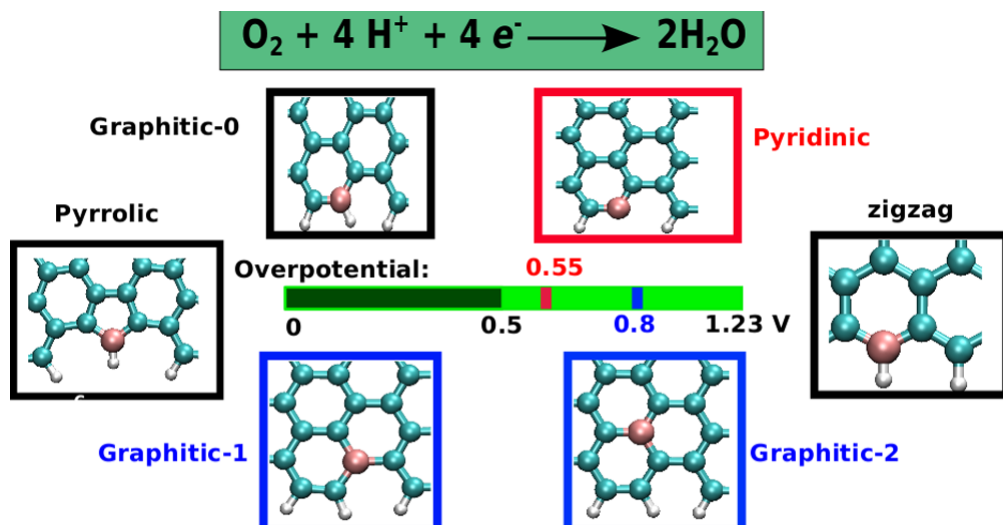


図 2.4.8 ORR における過電圧と C-N 結合種の関係 [79]

近年、エッジに囲まれたクラスター状の N-graphene が ORR に対する触媒性を有することが報告された [8,16,84,85]。クラスター状にすることにより被表面積が増大し、ORR 活性が増大すると考えられる。また、graphene のクラスターはサイズや形状によって電子状態が変化することが明らかになっている [59]。クラスター状の N-graphene のエッジ近傍の ORR 活性のクラスターサイズ依存性が理論計算によって評価された [86]。図 2.4.9 は、N-graphene のエッジ近傍の ORR 活性を示す。C₂₃H₁₂N, C₅₃H₁₈N, C₉₅H₂₄N とクラスターサイズが大きくなると、過電圧は 0.79, 0.88, 1.05 V と上昇することが示唆された。クラスターサイズの増大に伴って、反応中間体とエッジ炭素原子との結合が強くなり、反応がスムーズに進行しなくなることが原因として考察されている。エッジ近傍については、クラスターサイズに対する系統的な理論計算が行われているが、クラスターの面内については系統的な理解は得られていない。

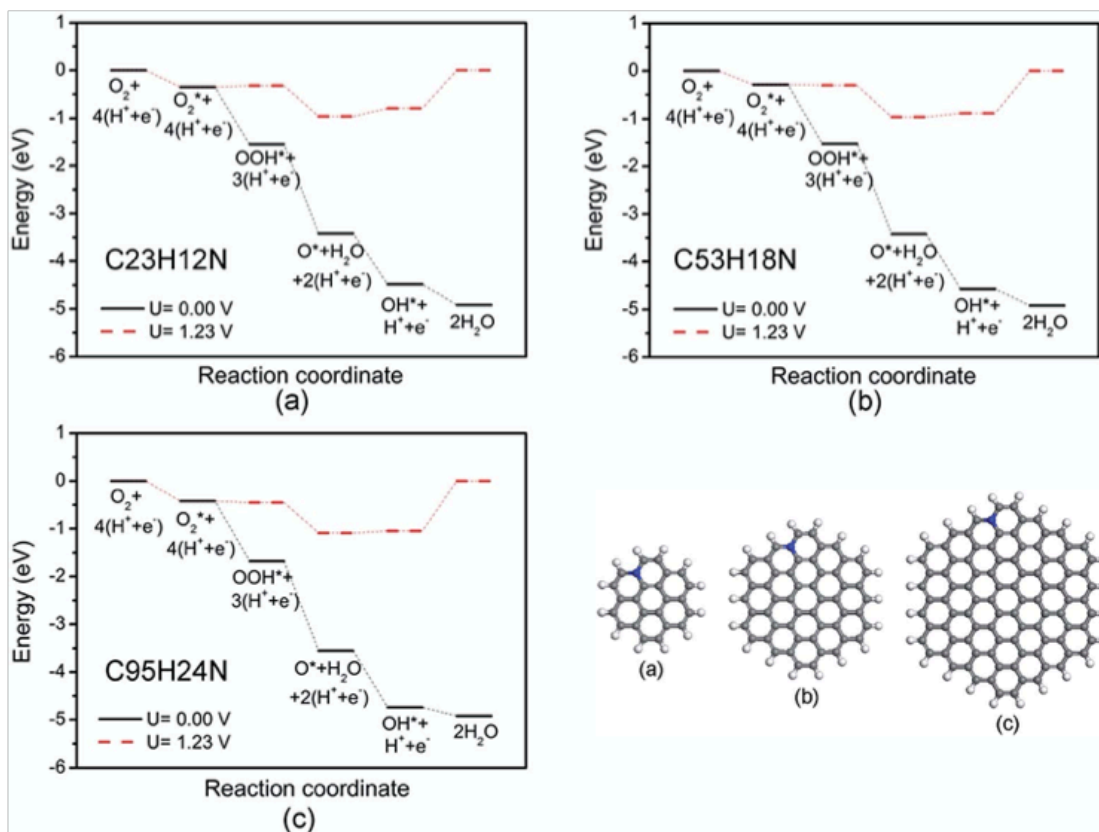


図 2.4.9 クラスター状の N-graphene のエッジ近傍の ORR 活性 [86]

これまで熱力学的な窒素ドーピングのしやすさから、N-grapheneのエッジ近傍に焦点を当てて、ORR 活性が評価されてきた。その一方で、表面積の大きい面内も利用することができれば、反応サイトを増やすことができ ORR 活性をさらに向上できると考え、graphene 面内に窒素を積極的に取り込むための手法も研究されてきた。近年、Solution Plasma process [87] を用いて、非熱平衡状態でナノカーボン合成する手法が開発された。図 2.4.10 は、Solution Plasma の模式図を示す。ピリジンなどの窒素を含むカーボンモノマーを熱力学過程を経ずに液中低温プラズマ (solution plasma) で重合することにより、窒素やホウ素を面内に積極的に取り込んだナノカーボンの作製が試みられている [1,88,89]。

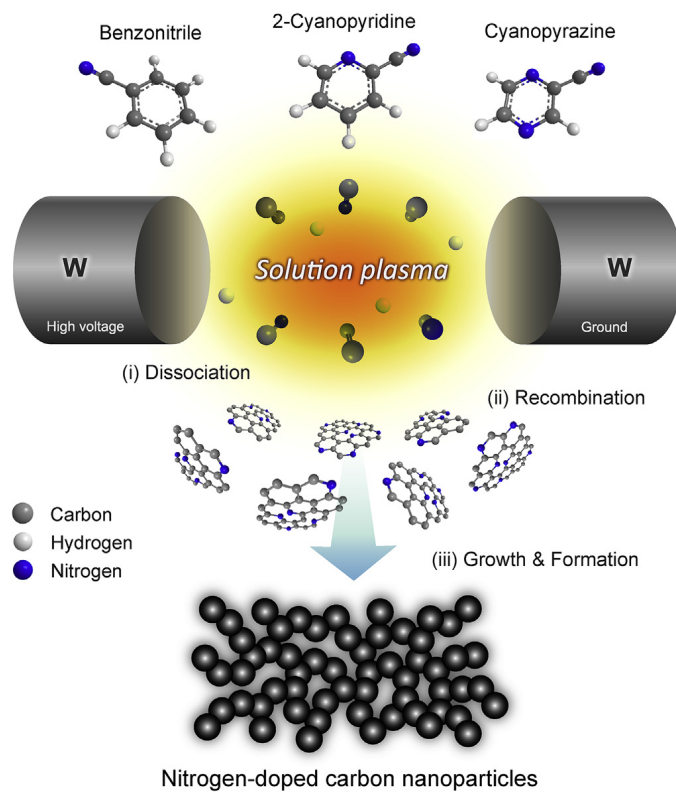


図 2.4.10 Solution Plasma による窒素ドーピングナノカーボン材料の作製 [89]

2.5 まとめ

実験による先行研究により、N-graphene が高い ORR 活性を持つことが明らかになっているが、N-graphene の作製手法によって ORR における触媒性能の良し悪しは様々であることが報告されている。Pyridinic や graphitic などの C-N 結合種によって ORR 活性が変わることなどが示唆され、理論計算による触媒性の評価も盛んに行われている。熱力学的に窒素は graphene のエッジにドーピングされやすいことから、ORR 活性については graphene のエッジに注目して多くの研究がなされてきた。しかし、ドーピングされた窒素近傍の電子状態はエッジからの窒素の距離に依存して劇的に変化すること [74, 75, 83] や Solution Plasma process [87] などの非熱平衡状態下での面内に窒素を取り込んだ N-graphene の作製手法の発展を考慮すると、ORR 活性についてエッジだけでなく面内も含めた議論が必要になってくる。

実際に作製される N-graphene は欠陥、様々な C-N 結合種、エッジと面内、大きさなどの構造的要素が混在しているかつ、どの要素が ORR 活性を支配する因子であるか明らかにされていないため、最適な N-graphene 触媒を作製するのが難しいのが現状である。そのため様々な理論研究者たちが様々な構造の N-graphene を評価し、ORR 活性の高いモデルを主張・提案している。しかし、多くの研究者が単発的に ORR 活性の高い N-graphene の構造を提案しており、詳細な比較検討が十分になされえとらず、真に最適な構造や ORR 活性を支配する因子は明らかにされていない。

本研究では、原子レベルでの窒素の位置に注目し、理論計算を用いて N-graphene の ORR 活性を評価する。Solution plasma による面内窒素ドーピング graphene の作製に取り組んでいる共同研究グループ (東北大) との連携も踏まえ、N-graphene 面内に焦点を当て、ORR 活性の窒素位置依存性 (エッジと面内の違い) やクラスターサイズ依存性 (有限系と無限系) を系統的に理解することに注力する。窒素位置や N-graphene の大きさなどのシンプルな要素において、ORR に対する触媒性を系統的に理解することで、高い ORR 活性を有する N-graphene の原子レベルでの触媒設計の指針の一端を明らかにすることを目指す。

第3章 計算方法 (ORR の評価方法)

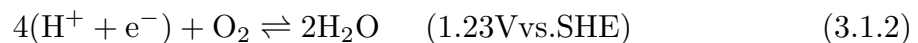
本章では ORR に対する触媒性について、密度汎関数理論に基づく第一原理計算 (DFT 計算) を用いた評価方法の詳細を述べる。触媒性能を表す指標は主に、「活性」、「選択性」、「耐久性」の 3 つがある。活性は反応速度や限界電位が増大する機能、選択性は反応経路を選ぶ機能、寿命は反応を維持する機能を表す。理論計算を用いることで、熱力学的手法による限界電位評価や、反応速度論的手法による電流密度評価などが可能である。本研究では、Computational Hydrogen Electrode Model (CHE) [69] モデルを ORR に対する触媒性の熱力学的な評価に用いる。解析に必要なエネルギーは密度汎関数理論に基づく第一原理計算により求める。第一原理計算の原理は付録 A に記す。また、遷移状態計算により、活性化エネルギーを求め、ORR の反応速度論的な評価についても言及する。

3.1 Computational Hydrogen Electrode (CHE) モデル

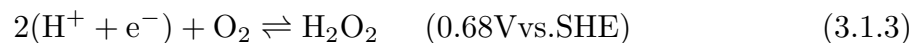
2004年にNørskovらが提案したCHEモデル[69]は、ORRに対する触媒性の理論計算による熱力学的評価手法である。Ptなどの貴金属触媒において、実験結果とCHEモデルによる計算結果の整合性が高いことから、主要な触媒性評価方法として知られている[69]。CHEモデルでは、触媒およびORR中間状態の全エネルギーを第一原理計算によって求め、反応中間状態と終状態との自由エネルギー差を導き、ORRの自由エネルギーダイアグラムを描く[22, 69, 70]。参照電極電位として $\text{pH} = 0, T = 298 \text{ K}, 1 \text{ bar}$ における水素の酸化還元電位、つまり標準水素電極 (Standard Hydrogen Electrode : SHE) 電位を 0 V とするモデルを用いる。



各経路における平衡状態については、直接4電子経路の場合を

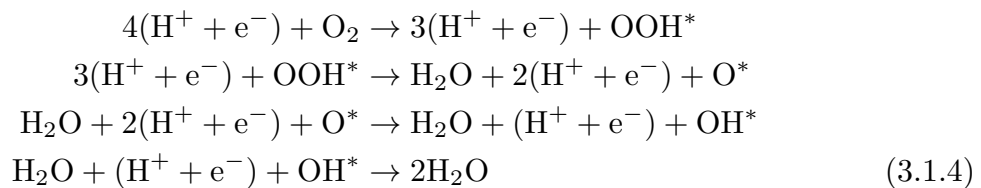


とし、2電子経路の場合を

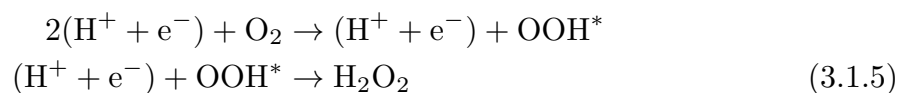


としている。

反応過程については、直接4電子経路の場合を



とし、2電子経路の場合を



としている。ここで"*"は反応中間体が触媒表面に吸着していることを示す。反応自由エネルギー ΔG は次式のように定義する。

$$\Delta G = \Delta G_0 + \Delta G_U + \Delta G_{\text{pH}} + \Delta G_{\text{W}} + \Delta G_{\text{field}} \quad (3.1.6)$$

ここで、 ΔG_0 はギブスの自由エネルギー、 ΔG_U は電極電位 U の影響、 ΔG_{pH} は溶媒の

pH の影響、 ΔG_W は反応場に存在する水の影響、 ΔG_{field} は電極表面に存在する電気二重層の影響である。

ギブスの自由エネルギー ΔG_0 は

$$\Delta G_0 = \Delta E + \Delta ZPE - T\Delta S \quad (3.1.7)$$

と定義し、 ΔE は始状態および反応中間体と終状態との全エネルギー差、 ΔZPE は零点振動エネルギー、 ΔS はエントロピーの差を表す。

各経路における始状態および反応中間体と終状態との全エネルギー差 ΔE は直接 4 電子経路の場合、

$$\Delta E_{O_2} = E(O_2) + 2E(H_2) - 2E(H_2O) \quad (3.1.8)$$

$$\Delta E_{OOH} = E(OOH^*) - E(*) + \frac{3}{2}E(H_2) - 2E(H_2O) \quad (3.1.9)$$

$$\Delta E_O = E(O^*) - E(*) + E(H_2) - E(H_2O) \quad (3.1.10)$$

$$\Delta E_{OH} = E(OH^*) - E(*) + \frac{1}{2}E(H_2) - E(H_2O) \quad (3.1.11)$$

と表され、2 電子経路の場合、

$$\Delta E_{O_2} = E(O_2) + E(H_2) - E(H_2O_2) \quad (3.1.12)$$

$$\Delta E_{OOH} = E(OOH^*) - E(*) + \frac{1}{2}E(H_2) - E(H_2O_2) \quad (3.1.13)$$

と表される。ここで、 $E(*)$ は反応中間体が吸着していない触媒（本研究の場合は窒素ドーピンググラフェン）の全エネルギー、 $E(H_2), E(H_2O_2)$ はそれぞれ 1 分子の水素分子および水分子の全エネルギーを表す。また、直接 4 電子経路において始状態と終状態との全エネルギー差 ΔE_{O_2} は

$$\Delta E_{O_2} = 4e \times 1.23V = 4.92eV \quad (3.1.14)$$

である。よって、式 (3.1.8) および式 (3.1.14) より 1 分子の酸素分子の全エネルギー $E(O_2)$ は

$$\begin{aligned} E(O_2) &= \Delta E_{O_2} - 2E(H_2) + 2E(H_2O) \\ &= 4.92 - 2E(H_2) + 2E(H_2O) \end{aligned} \quad (3.1.15)$$

と表される。また、2 電子経路において始状態と終状態との全エネルギー差 ΔE_{O_2} は

$$\Delta E_{O_2} = 2e \times 0.68V = 1.36eV \quad (3.1.16)$$

である。よって、式 (3.1.12) および式 (3.1.16) より 1 分子の過酸化水素の全エネルギー

$E(\text{H}_2\text{O}_2)$ は

$$\begin{aligned} E(\text{H}_2\text{O}_2) &= E(\text{O}_2) + E(\text{H}_2) - \Delta E_{\text{O}_2} \\ &= \{4.92 - 2E(\text{H}_2) + 2E(\text{H}_2\text{O})\} + E(\text{H}_2) - 1.36\text{eV} \\ &= 3.56 - E(\text{H}_2) + 2E(\text{H}_2\text{O}) \end{aligned} \quad (3.1.17)$$

と表される。よって、2電子経路の ΔE_{OOH} は

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{OOH}} &= E(\text{OOH}^*) - E(*) + \frac{1}{2}E(\text{H}_2) - E(\text{H}_2\text{O}_2) \\ &= E(\text{OOH}^*) - E(*) + \frac{1}{2}E(\text{H}_2) - \{3.56 - E(\text{H}_2) + 2E(\text{H}_2\text{O})\} \\ &= E(\text{OOH}^*) - E(*) + \frac{3}{2}E(\text{H}_2) - 2E(\text{H}_2\text{O}) - 3.56\text{eV} \end{aligned} \quad (3.1.18)$$

と表される。以上から、最終的に ΔE は直接4電子経路の場合、

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{O}_2} &= 4.92\text{eV} \\ \Delta E_{\text{OOH}} &= E(\text{OOH}^*) - E(*) + \frac{3}{2}E(\text{H}_2) - 2E(\text{H}_2\text{O}) \\ \Delta E_{\text{O}} &= E(\text{O}^*) - E(*) + E(\text{H}_2) - E(\text{H}_2\text{O}) \\ \Delta E_{\text{OH}} &= E(\text{OH}^*) - E(*) + \frac{1}{2}E(\text{H}_2) - E(\text{H}_2\text{O}) \end{aligned} \quad (3.1.19)$$

2電子経路の場合、

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{O}_2} &= 1.36\text{eV} \\ \Delta E_{\text{OOH}} &= E(\text{OOH}^*) - E(*) + \frac{3}{2}E(\text{H}_2) - 2E(\text{H}_2\text{O}) - 3.56\text{eV} \end{aligned} \quad (3.1.20)$$

と表される。

また、電極電位 U の影響 ΔG_U は

$$\Delta G_U = -neU \quad (3.1.21)$$

である。ここで、 n は各反応中間状態における電子数、 e は素電荷である。

溶媒の pH の影響 ΔG_{pH} は

$$\Delta G_{\text{pH}} = k_B T \ln a_{\text{H}^+} \quad (3.1.22)$$

である。ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は温度、 a_{H^+} は水素イオンの活量であり、酸性極限 ($\text{pH} = 0$) のときは、 $a_{\text{H}^+} = 1$ となるので、

$$\Delta G_{\text{pH}} = 0 \quad (3.1.23)$$

である。

結局、式 (3.1.6)、式 (3.1.7)、式 (3.1.21)、式 (3.1.23) より、反応自由エネルギー ΔG は

$$\Delta G = \Delta E + \Delta ZPE - T\Delta S - neU + \Delta G_W + \Delta G_{\text{field}} \quad (3.1.24)$$

となる。

各経路において、反応の進行に伴う反応自由エネルギー ΔG の変化をダイアグラムとして描く。図 3.1.1 は直接 4 電子経路と 2 電子経路のエネルギーダイアグラムの模式図を示す。

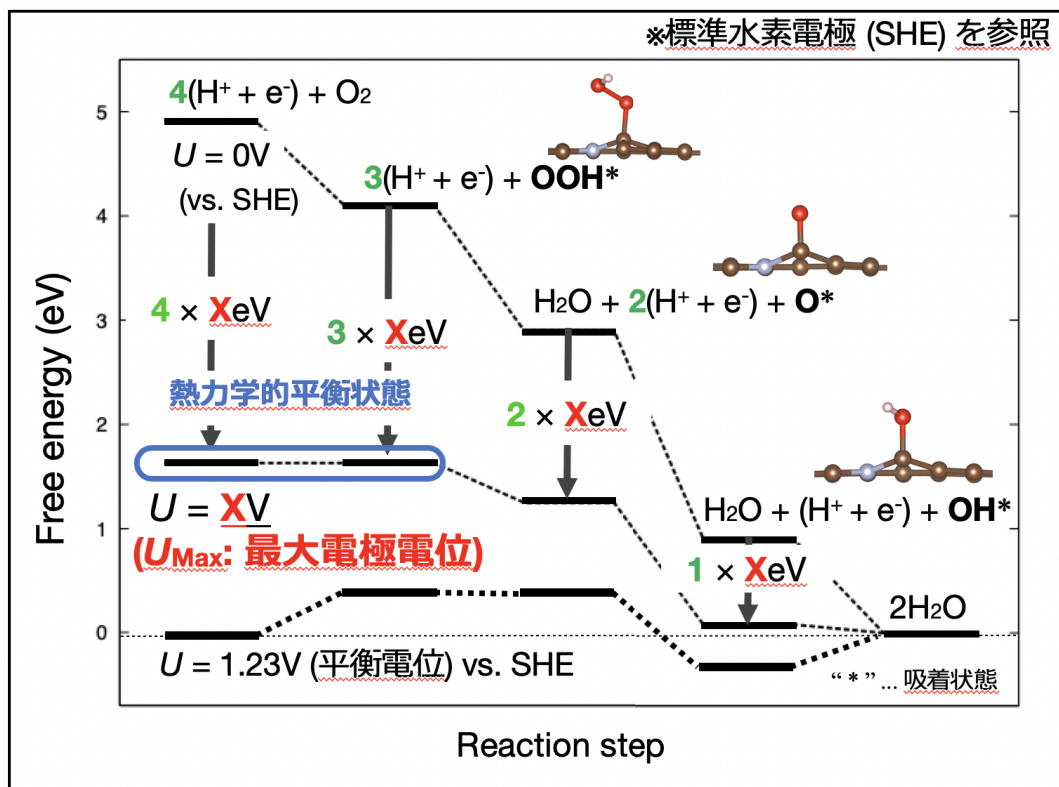


図 3.1.1 エネルギーダイアグラムの例

エネルギーダイアグラムからある反応素過程が熱力学的平衡状態となる電位を求めることで、各経路において酸素還元反応が進行する最大電極電位を求めることができる。最大電極電位が大きいほど過電圧が小さくなるため、エネルギーロスが少なくなる。また、直接 4 電子経路と 2 電子経路の最大電極電位が異なる場合には、電極電位を変化させることで反応経路を選択できる可能性が示される。

以上より、対象とする物質表面上における反応自由エネルギーのエネルギーダイアグラムを描くことで、反応経路の選択性と限界電位を評価することができる。

ΔG_W は、図 3.1.2 のような計算モデルを用いて、以下の式 3.1.25 で求める [23]。

$$\begin{aligned}\Delta G_W(\text{OOH}) &= E(\text{OOH}^* + \text{H}_2\text{O}) - E(\text{OOH}^*) - E(\text{H}_2\text{O}) \\ \Delta G_W(\text{O}) &= E(\text{O}^* + \text{H}_2\text{O}) - E(\text{O}^*) - E(\text{H}_2\text{O}) \\ \Delta G_W(\text{OH}) &= E(\text{OH}^* + \text{H}_2\text{O}) - E(\text{OH}^*) - E(\text{H}_2\text{O})\end{aligned}\quad (3.1.25)$$

図 3.1.2 は、反応場に水分子が存在する場合の反応中間体状態の計算モデルを示す。

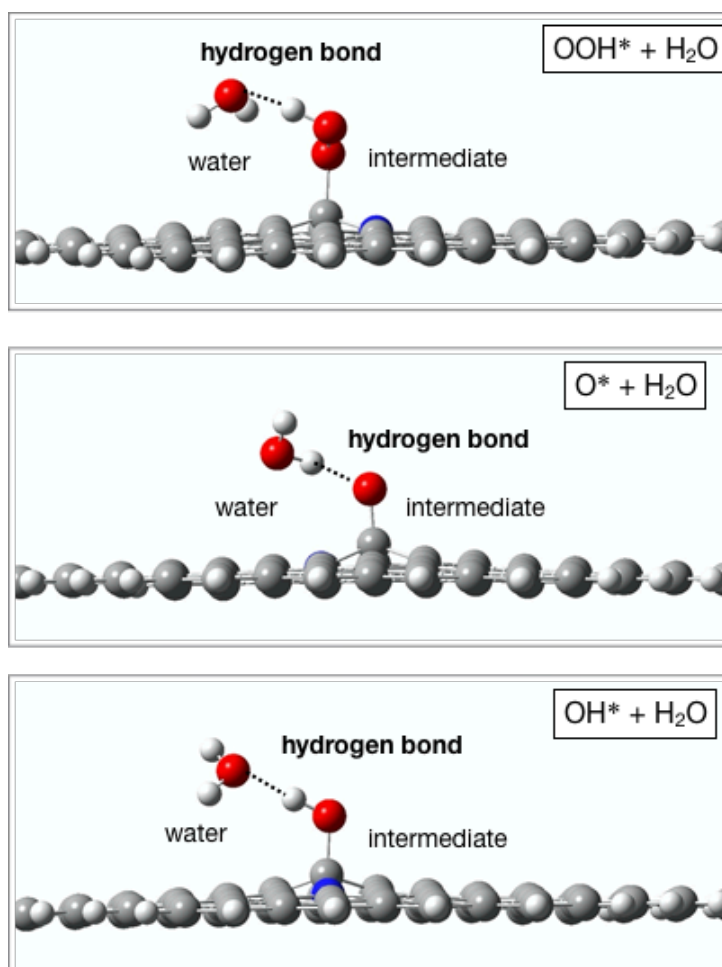


図 3.1.2 水分子 + 反応中間体吸着モデル (白球: 水素、灰球: 炭素、赤球: 酸素)

これにより、反応場に存在する水が反応中間体に対して水素結合を形成し、吸着を安定化させるエネルギー (ΔG_W) を求めることができる。

3.2 活性化エネルギー

反応が起こる際には、一時的にエネルギーの高い状態である遷移状態 (Transition state: TS) を経ることが多い。その際の反応前と TS とのエネルギー差を活性化エネルギーと呼ぶ。各反応中間体間の TS の構造および全エネルギーを計算することで活性化エネルギーを求める。TS を計算するには反応前後で原子の種類と数を等しくしなければならないが、ORR においては反応中間体 A から反応中間体 B に遷移する際に外部から H^+ イオンを供給する必要がある。本研究では、活性化エネルギーを求めたいメインの反応サイトとは異なるサイト (窒素最近接炭素原子) に OH を吸着した状態を始状態とし、反応中間体 A から反応中間体 B に遷移した後は OH^* が O^* となることで、原子の種類と数の等しいモデルを考えた。 OH^* + 反応中間体 A および O^* + 反応中間体 B をそれぞれ構造最適化した構造を入力ファイルとして、Quadratic synchronous transit (QST) 法 [90] を用いて TS を計算した。

3.3 電流密度

活性化エネルギーから電流密度を導く。ORR における電流密度 (i) は以下の式で表される。[69, 91]

$$i = 2e \frac{N_{\text{site}}}{A} \times k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (3.3.1)$$

式 (3.3.1) において、 e は電気素量、 N_{site} は反応サイト数、 A は表面積、 k_0 は prefactor、 E_a は活性化エネルギー、 k_B はボルツマン定数、 T は温度である。 $A = 1\text{cm}^2$ 、 $T = 300\text{K}$ とし、 E_a は第一原理計算で求めた各反応素過程の値、 k_0 は文献値 [92] を用いた。

第4章 N-doped graphene nanocluster (N-GNC) における ORR

本章では、エッジに囲まれた有限サイズの N-graphene の中でも 0 次元に分類されるナノクラスター (N-GNC) の ORR に対する触媒性を評価する。窒素のドーピング位置や反応サイトを系統的に変化させ、ORR における N-GNC 中の最適な窒素位置を探るとともに、反応場に存在する水分子が ORR に及ぼす影響を詳細に議論する。

4.1 計算モデルと計算条件

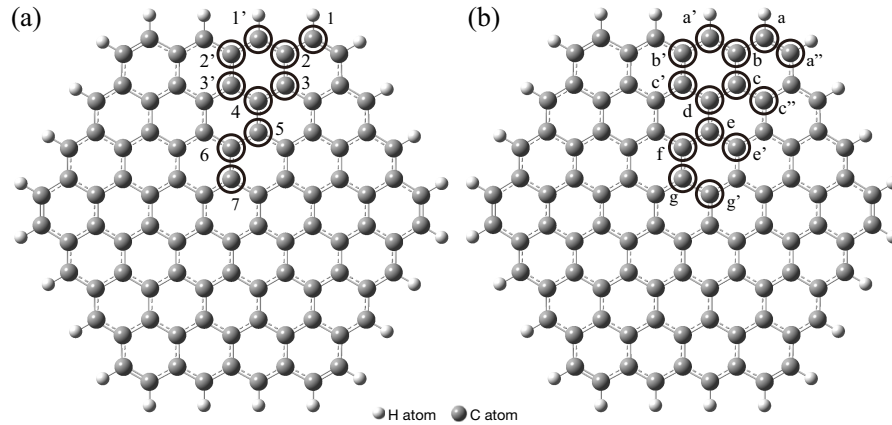


図 4.1.1 N-GNC の計算モデル (灰球: 炭素、白球: 水素) (a) 窒素ドーピング位置 (1~7)、(b) 反応サイト (a~g')

図 4.1.1 は、N-GNC の計算モデルを示す。六角形の GNC 中の炭素原子 1 つを窒素原子と置換したモデルを考え、窒素ドーピング位置をエッジ側から数えて 1-7 とした。反応サイトは窒素原子最近接の炭素原子上であると仮定し、各ドーピング位置の対称性を考慮して a-g' とした。窒素ドーピング位置 “x” および反応サイト “y” を用いて、モデル “x-y” と表記する。

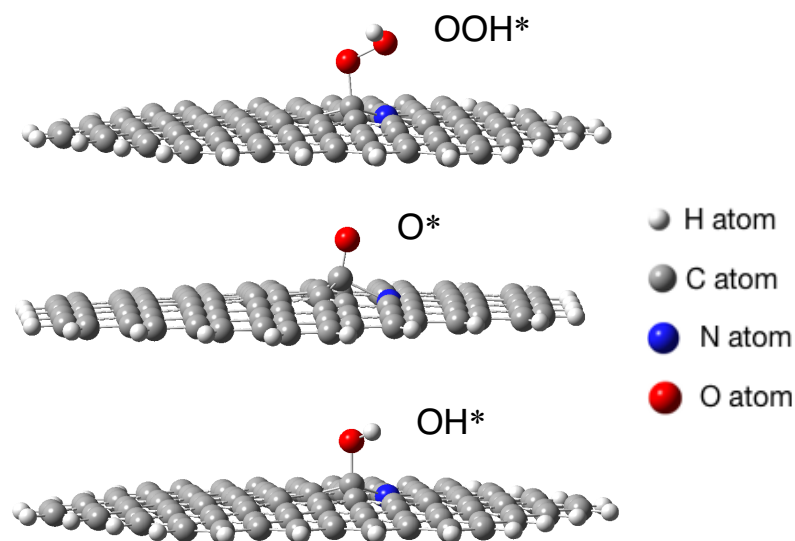


図 4.1.2 N-GNC における反応中間体 (OOH, O, OH) の吸着モデル (灰球: 炭素、白球: 水素、青球: 窒素、赤球: 酸素、*: 吸着状態)

図 4.1.2 は、N-GNC における反応中間体吸着モデルを示す。反応サイトとなる炭素原子上に反応中間体 (OOH, O, OH) が吸着したモデルの全エネルギー計算および構造最適化計算を実行し、ORR における反応自由エネルギーを算出した。

すべての DFT 計算は Gaussian09 [93] を用いて実行し、交換相関項は B3LYP [94,95]、基底関数は 6-31g (d, p) [96] とした。構造最適化の収束条件は、「各原子にかかる力 < 0.0003 Ha/bohr」とした。

4.2 生成エネルギー

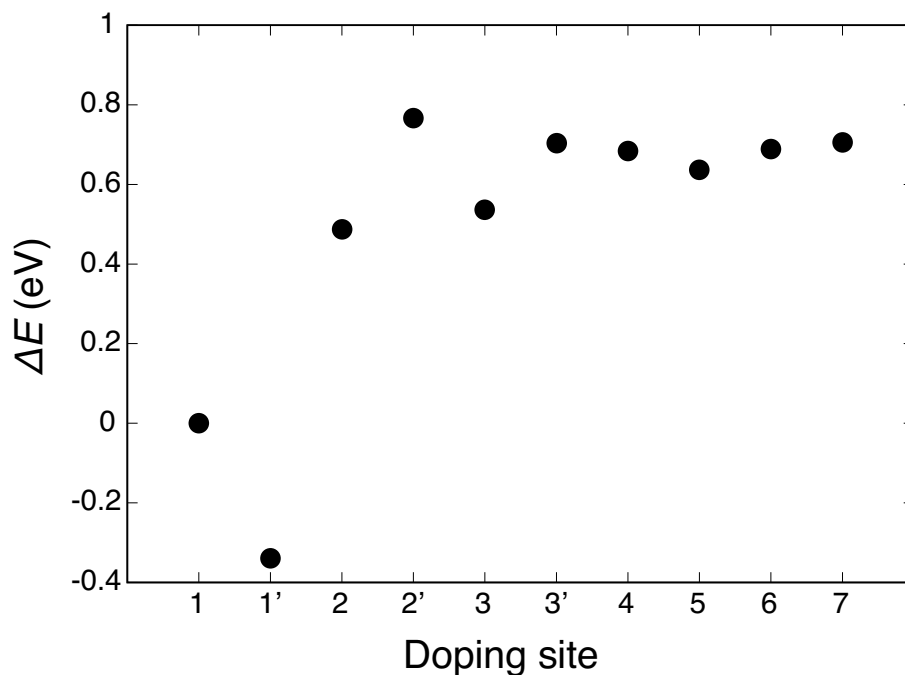


図 4.2.1 N-GNC の生成エネルギー (窒素位置 1 の N-GNC の全エネルギー = 0 eV)

窒素のドーピング位置を 1-7 と変化させ、窒素位置 1 の N-GNC の全エネルギー (E_1) を 0 eV としたときの、各窒素位置の N-GNC の全エネルギー (E_n : n は窒素位置) を比較することで、N-GNC の生成エネルギー ($\Delta E = E_n - E_1$) の窒素位置依存性を調べた。図 4.2.1 は、窒素ドーピング位置 1 を基準とした N-GNC の生成エネルギーを示す。窒素は面内に比べて、エッジ位置である 1 や 1' に非常にドーピングされやすいことがわかる。これは過去の研究結果 [73–75] と一致しており、熱平衡環境下での合成では、面内に窒素をドーピングすることが困難であることを意味している。

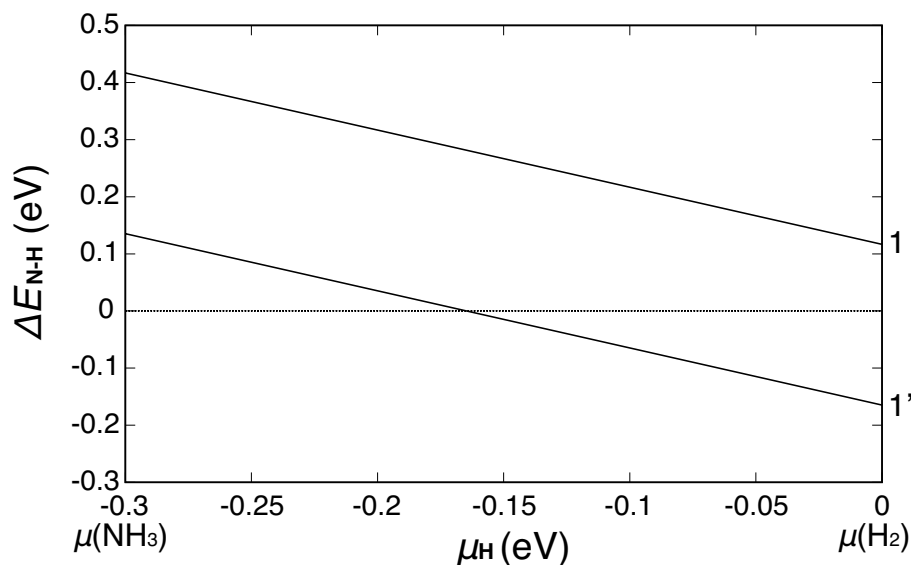


図 4.2.2 N-GNC エッジの N-H 結合の生成エネルギー (正: pyridinic 安定、負: H 終端安定)

Zigzag graphene nanoribbon (GNR) のエッジにドーピングされた窒素や pyrrole などの五員環分子中の窒素は水素終端された状態で安定に存在することが知られている [75]。一般的に、pyridine などの六員環分子中における窒素は水素終端されていないいわゆる pyridinic-N で存在するため、N-GNC におけるエッジ窒素原子の水素終端の安定性を検討した。水素の chemical potential (μ_H) を NH_3 中の水素の全エネルギーから H_2 中の水素の全エネルギーまで変化させ、N-GNC エッジの N-H の生成エネルギー ($\Delta E_{\text{N-H}} = E_{\text{N-GNC(H-terminated)}} - E_{\text{N-GNC(pyridinic)}} - \mu_H$) を計算した。ここで、 $E_{\text{N-GNC(H-terminated)}}$ 、 $E_{\text{N-GNC(pyridinic)}}$ はそれぞれ、エッジ窒素を水素終端した N-GNC の全エネルギーおよびエッジ窒素を水素終端していない pyridinic の N-GNC の全エネルギーである。図 4.2.2 は、N-GNC エッジの N-H の生成エネルギーを示す。サイト 1 では、 $\Delta E_{\text{N-H}}$ は μ_H の値に関係なく正であるため、pyridinic-N が安定である。一方、サイト 1' では、 $\Delta E_{\text{N-H}}$ は μ_H に依存して正負が変わるため、pyridinic-N、H-terminated N のどちらの状態でも存在する可能性がある。これは、GNR が無限に長い zigzag エッジを有しており、エッジに局在した電子状態 (エッジ状態) が存在するのに対し、N-GNC ではエッジが非常に短いため、エッジ状態が完全に現れてはいないためであると考えられる。触媒性の評価についてはエッジ pyridinic-N を含む全てのモデルを対象とした。

4.3 自由エネルギーダイアグラム

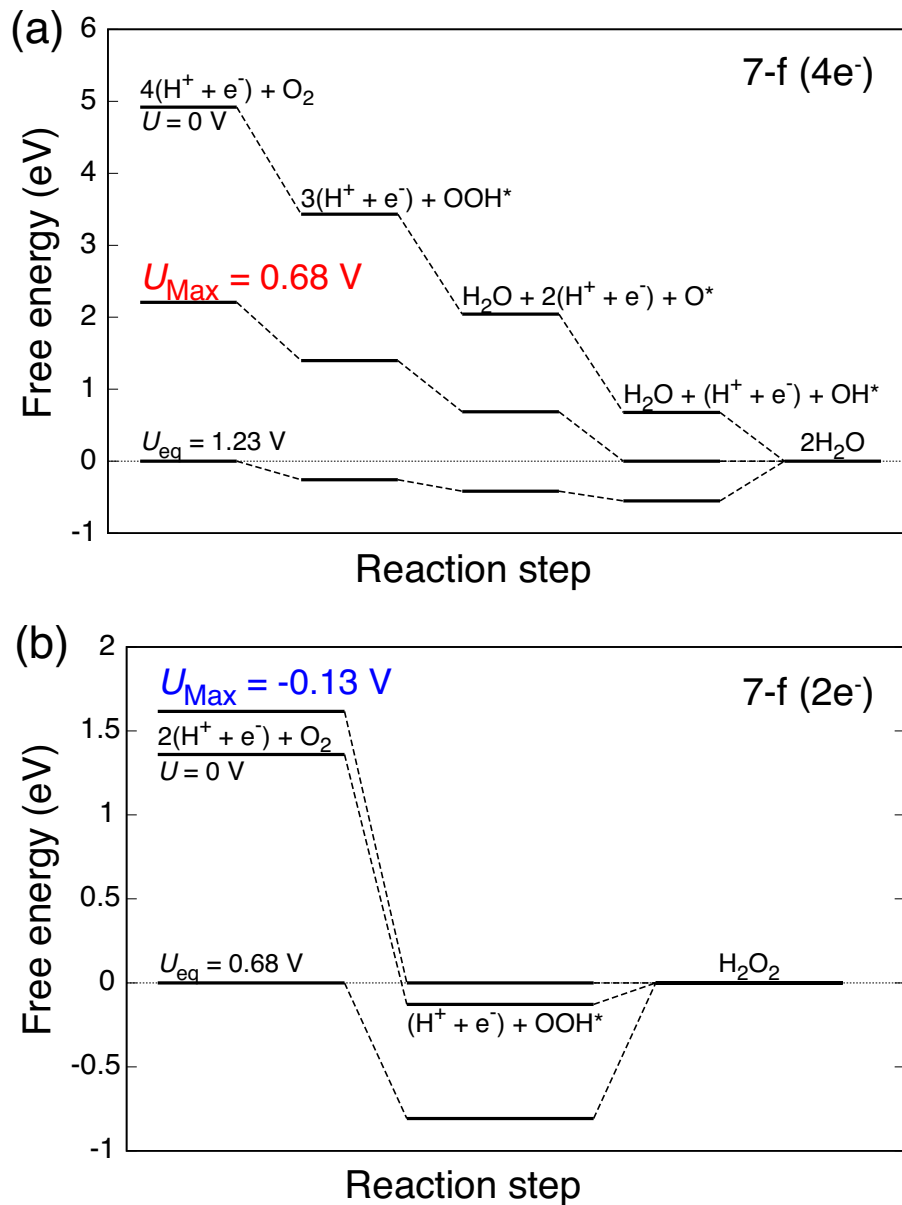


図 4.3.1 モデル 7-f の自由エネルギーダイアグラム ($U=0$ V、熱力学的に ORR が進行可能な最大電極電位 (U_{Max})、ORR の平衡電位 (U_{eq}) 時の自由エネルギーダイアグラム (a) $4e^-$ 経路 (b) $2e^-$ 経路

図 4.3.1 は、一例としてモデル 7-f の自由エネルギーダイアグラム (a) $4e^-$ 経路、(b) $2e^-$ 経路を示す。始状態の O₂ (左側) から終状態の H₂O または H₂O₂ (右側) に向かって自由エネルギー (ΔG) をプロットしている。 $4e^-$ 経路の $U=0$ V のダイアグラムでは、

すべての反応ステップで ΔG がダウンヒルになっており、反応が自発的に進行することがわかる。またこのダイアグラムより、モデル 7-f では ORR が熱力学的に進行可能な最大の電極電位 (U_{Max}) は 0.68 V であることがわかる。一方、 $2e^-$ 経路では、 $U=0$ V のダイアグラムにおいて、 OOH^* から H_2O_2 生成のステップで ΔG がアップヒルになっており、結果として $U_{\text{Max}}=-0.13$ V となってしまう。これは、 OOH^* で反応が停止し、 H_2O_2 は生成されないことを意味する。したがって、 $2e^-$ 経路は起こらず $4e^-$ 経路でのみ ORR が進行するので、モデル 7-f は $4e^-$ 経路に対する高い選択性を有することが示唆された。モデル 7-f 以外のすべてのダイアグラムは付録に記す。

4.4 U_{Max} の窒素ドーピング位置依存性

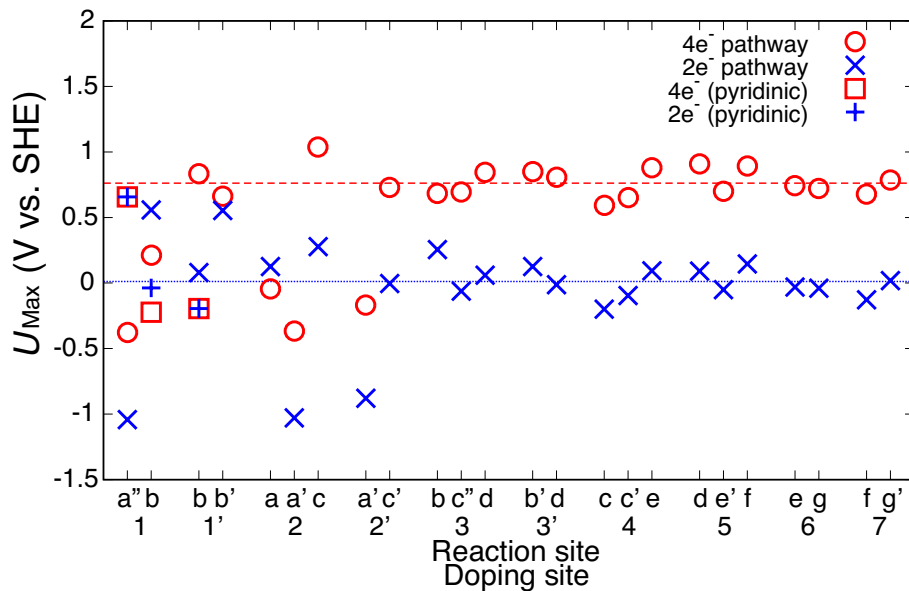


図 4.4.1 U_{Max} の窒素ドーピング位置および反応サイト依存性 (赤丸は $4e^-$ 経路、青バツは $2e^-$ 経路の U_{Max} を示す。赤四角、青十字はエッジ N が pyridinic の N-GNC の $4e^-$ 経路および $2e^-$ 経路の U_{Max} を示す。赤破線は $4e^-$ 経路、青点線は $2e^-$ 経路における窒素ドーピング位置が 3 以上の N-GNC の U_{Max} の平均値を示す。)

各窒素ドーピングサイトおよび反応サイトにおいて、 $4e^-$ 経路と $2e^-$ 経路での U_{Max} (vs. SHE) を求めた。図 4.4.1 は、N-GNC の ORR における U_{Max} の窒素ドーピング位置および反応サイト依存性を示す。モデル 1-b、pyridinic 1-b および 2-a を除くすべてのモデルで、 $2e^-$ 経路より $4e^-$ 経路の方が U_{Max} が高い。各窒素ドーピング位置において、 $4e^-$ 経路の U_{Max} は $\approx 0.7\text{--}0.8$ V であり、白金の性能 ($U_{\text{Max}} = 0.9$ V [97]) に匹敵する。窒素ドーピング位置がエッジ近傍のモデルでは U_{Max} の値が反応サイトによってばらついているのに対し、反応サイトが 3 以上の面内 N-GNC では反応サイトによる U_{Max} のばらつきは小さい。窒素ドーピング位置が 3 以上の N-GNC の U_{Max} の平均値 (図 4.4.1 中の破線および点線) は、 $4e^-$ 経路で 0.76 V、 $2e^-$ 経路で 0.01 V であった。エッジ窒素ドーピングモデルを除けば、 $2e^-$ 経路での U_{Max} はほぼ 0 V 以下であるため、 $2e^-$ 経路での ORR は起こらない。したがって、面内 N-GNC は $4e^-$ 経路に対する高い選択性を有すると言える。一方、エッジ近傍に窒素をドーピングしたモデルでは、 U_{Max} は反応サイトに強く依存する。例えば、モデル 1-a'' では、 $2e^-$ 経路だけでなく $4e^-$ 経路の U_{Max} も負の値である。この場合、ORR は OH^* で停止し、その反応サイトは不活性になってしまう。さらに 1-b や 1'-b では、 $2e^-$

経路の U_{Max} が比較的大きな値となり、 H_2O_2 が生成されてしまうため、それが N-GNC の耐久性の低下を招くことになる。したがって、高い触媒性能が期待できるのは、窒素ドープ位置が面内の N-GNC であると考えられる。前節でも述べたように、熱平衡状態下では窒素は面内よりもエッジに入りやすいため、面内 N-GNC を作製するのは困難である。しかし、ソリューションプラズマ [89] などの非熱平衡プロセスを用いれば面内に窒素をドープすることも可能であることが報告されている。

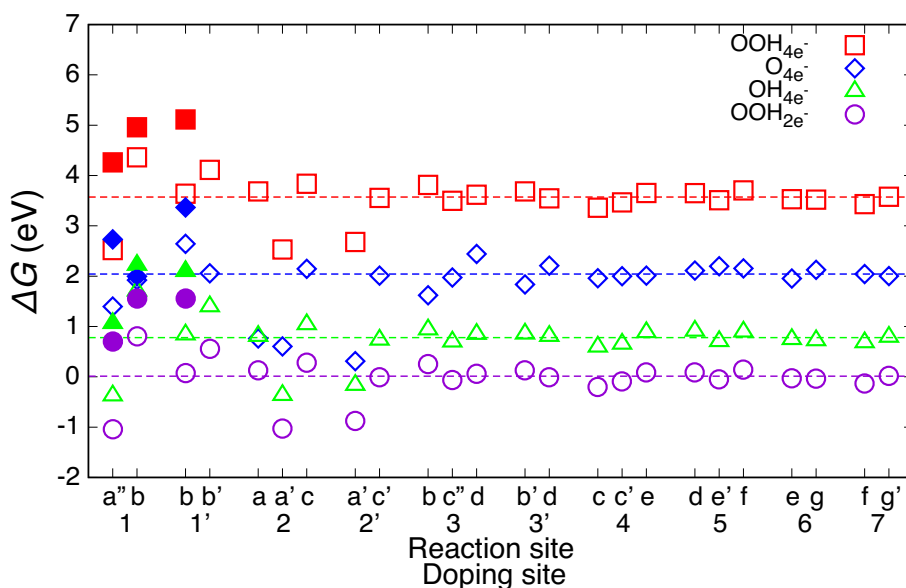


図 4.4.2 ΔG の窒素ドープ位置および反応サイト依存性 (赤四角、青菱形、緑三角は $4e^-$ 経路における OOH , O , OH 吸着の ΔG 、紫丸は $2e^-$ 経路の OOH 吸着の ΔG を示す。塗り潰しプロットはエッジ N が pyridinic の N-GNC の ΔG を示す。破線は各中間体において、窒素ドープ位置が 3 以上の N-GNC の ΔG の平均値を示す。)

U_{Max} は各反応中間体の ΔG のバランスによって決まる。ほぼすべてのモデルにおいて、 $4e^-$ 経路の $U = U_{\text{Max}}$ のダイアグラムでは、 OH^* から H_2O 生成の過程が平衡状態となっている。図 4.4.2 は、N-GNC の ORR における ΔG の窒素ドープ位置および反応サイト依存性を示す。面内窒素ドープモデルでは、反応サイトによらず ΔG の値はほとんど等しい。それとは対照的に、エッジ近傍窒素ドープモデルでは、 ΔG は反応サイトに大きく依存しており、これが U_{Max} のばらつきに対応している。さらに pyridinic-N モデル (図 4.4.2 中の中塗りプロット) では、概して graphitic-N モデルより ΔG が高く、反応中間体の吸着が不安定である。反応サイトがエッジ炭素原子のモデル 1-a''、2-a' や 2'-a' では ΔG_{OH} が負の値となっている。これは ORR が OH 吸着で停止し、その後反応サイトとして機能しなくなることを意味している。

4.5 反応場に存在する水分子の影響

反応場に存在する水分子は反応中間体の吸着に大きな影響を及ぼす。水分子は水素結合を介して反応中間体を安定化させる。金属表面では、水分子が OOH や OH 吸着を安定化させ、O 吸着にはほとんど影響を及ぼさないことが報告されている [23]。しかし、N-GNC では、OOH や OH 吸着と同様に水分子は O 吸着をも安定化させる。図 4.5.1 は、反応場に存在する水の効果 (ΔG_W) の窒素および反応サイト依存性を示す。 $\Delta G_W(\text{OOH})$ と $\Delta G_W(\text{OH})$ は窒素ドーピングサイトに関わらず、それぞれ約 -0.5 eV、-0.4 eV である。一方、 $\Delta G_W(\text{O})$ はエッジ近傍では反応サイトによってばらついているが、面内 ($\geq \text{site } 4$) では反応サイトにさほど依存しない。

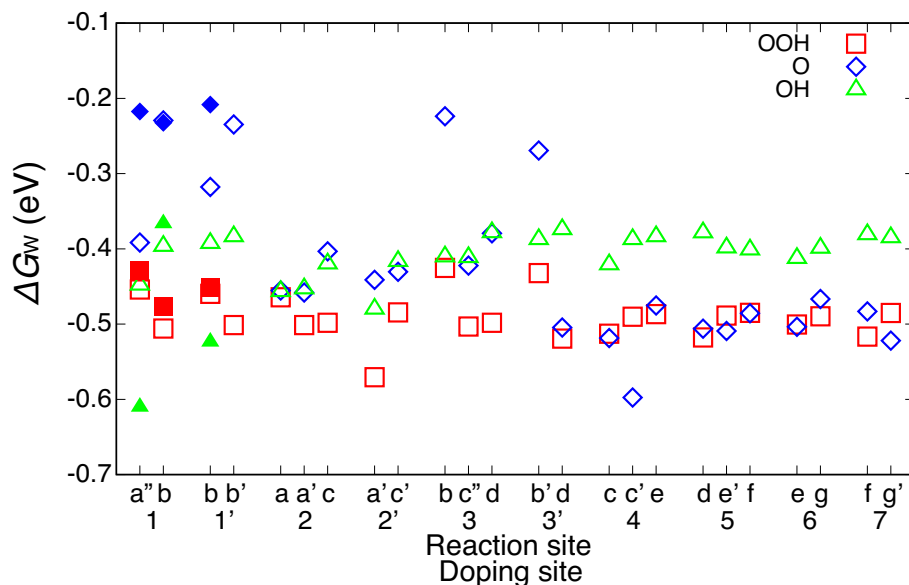


図 4.5.1 ΔG_W の窒素ドーピング位置および反応サイト依存性 (赤四角、青菱形、緑三角は OOH, O, OH 吸着における ΔG_W を示す。塗り潰しプロットはエッジ N が pyridinic の N-GNC の ΔG_W を示す。)

図 4.5.2 は、 ΔG_W を考慮しない U_{Max} ($U_{\text{Max}}^{\text{w/o}}$) の窒素ドーピング位置および反応サイト依存性を示す。 $4e^-$ 経路の $U_{\text{Max}}^{\text{w/o}}$ は ΔG_W の効果に関わらず、 U_{Max} (図 4.4.1) とおよそ同じである。一方、 $2e^-$ 経路では $U_{\text{Max}}^{\text{w/o}}$ はかなり大きくなり、 $4e^-$ 経路と $2e^-$ 経路両方の反応がほぼ同等に起こることが予想される。つまり、反応場に存在する水分子は反応経路の選択性の発現に重要な役割を果たしていると言える。白金触媒では、水分子を取り除くことで反応効率が高まることが報告されている [98]。さらに金属ベースの触媒では水分子は触媒自体を腐食して性能劣化につながることも知られている [25]。したがって、このよう

な貴金属触媒では、ORR 活性の向上において水分子をできるだけ反応場から取り除くことが重要である。一方、N-GNC では水はむしろ反応経路の選択性を強め、耐久性の向上をもたらす。周囲に水が多く存在する燃料電池内の ORR の反応場において、N-GNC の耐久性の高さは金属触媒と比べて大きなメリットとなる可能性がある。

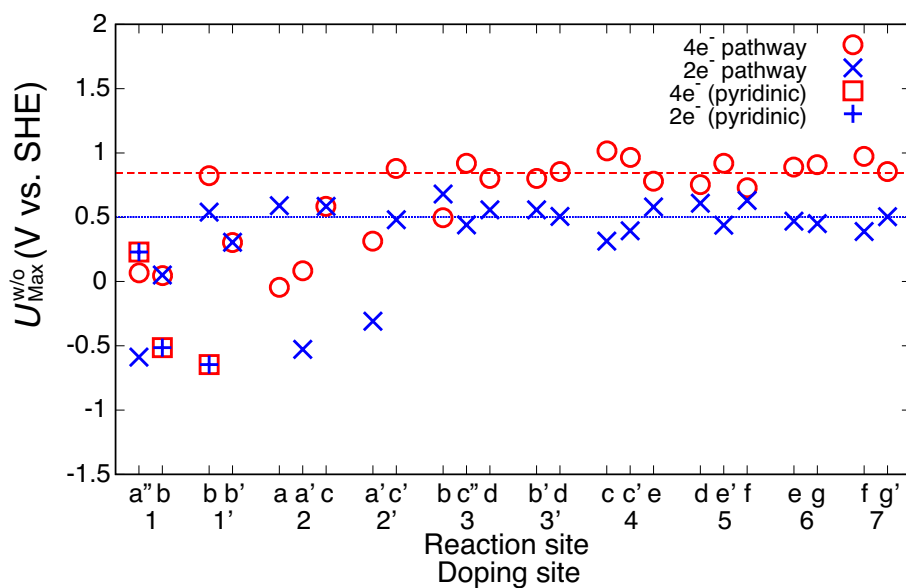


図 4.5.2 $U_{\text{Max}}^{\text{w/o}}$ の窒素ドーピング位置および反応サイト依存性 (赤丸は $4e^-$ 経路、青バツは $2e^-$ 経路の $U_{\text{Max}}^{\text{w/o}}$ を示す。赤四角、青十字はエッジ N が pyridinic の N-GNC の $4e^-$ 経路および $2e^-$ 経路の $U_{\text{Max}}^{\text{w/o}}$ を示す。赤破線は $4e^-$ 経路、青点線は $2e^-$ 経路における窒素ドーピング位置が 3 以上の N-GNC の $U_{\text{Max}}^{\text{w/o}}$ の平均値を示す。)

4.6 まとめ

本章では、六角形の N-GNC の ORR に対する触媒性を評価した。窒素ドーピング位置が面内である N-GNC は高い U_{Max} および $4e^-$ 経路に対する選択性を示すため、高出力・高耐久性が期待できることが示唆された。窒素ドーピング位置がエッジ近傍の場合は、 U_{Max} は窒素ドーピング位置や反応サイトに強く依存し、反応経路の選択性の低下につながることもわかった。さらに、反応場に存在する水分子によって、反応中間体が安定化し、 $4e^-$ 経路に対する高い選択性が得られることも明らかになった。このような水分子の振る舞いは、金属ベース触媒上で ORR 活性に悪影響を及ぼす水分子の振る舞い [25] とは極めて対照的である。以上の結果から、面内に窒素を含む N-GNC は次世代の燃料電池カソード触媒として有望な材料であると言える。

第5章 N-doped graphene nanoribbon (N-GNR) における ORR

前章ではエッジに囲まれた N-GNC の面内で ORR に対する触媒性が高いことが予想されたが、その要因が単純にエッジから離れていることによるものか、有限サイズに閉じ込められている効果によるのかはわからない。本章では、無限に長いエッジに挟まれた N-graphene nanoribbon (N-GNR) の ORR に対する触媒性を評価することで、有限サイズに閉じ込められている効果を排除して、窒素ドーピング位置のエッジから距離と ORR に対する触媒性の関係を考察する。

5.1 計算モデルと計算条件

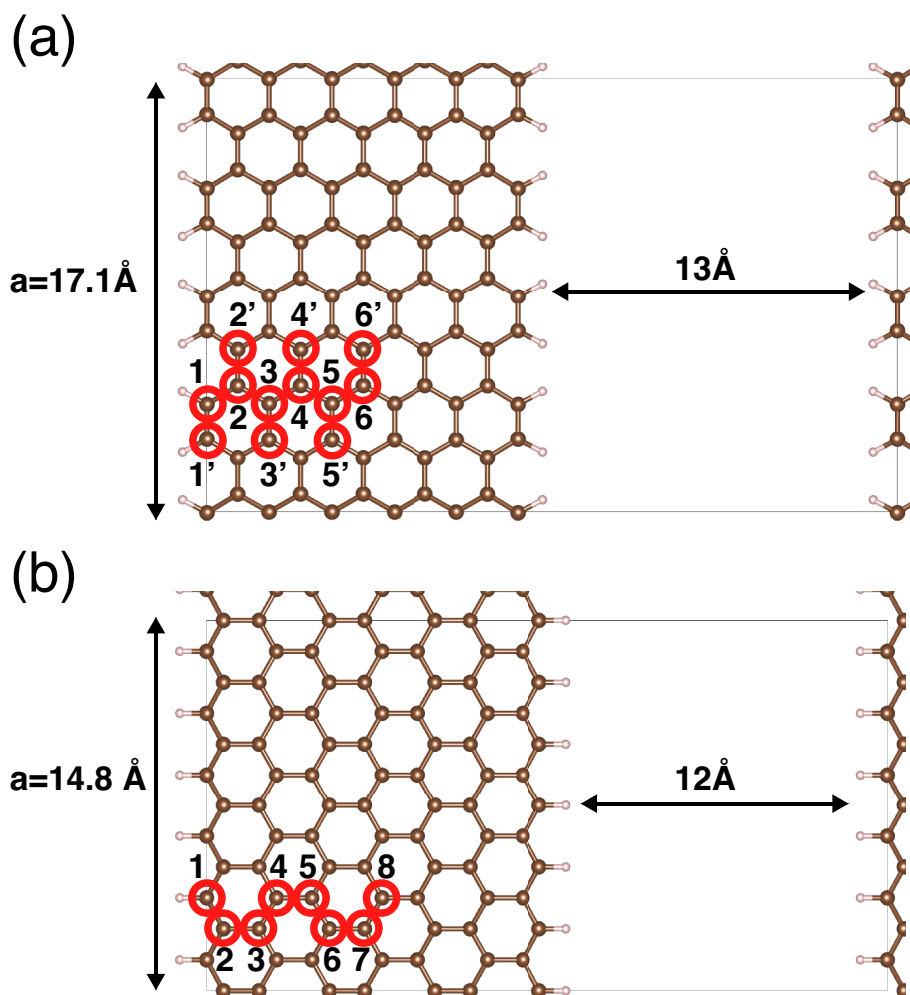


図 5.1.1 N-GNR の計算モデル (赤丸は窒素ドーピング位置および反応サイト) (a) N-ACGNR (リボン軸方向のユニットセル長さは 17.1 \AA 、グラフェン面内方向の真空層は 13 \AA 、グラフェン面垂直方向の真空層は 20 \AA)、(b) N-ZZGNR (リボン軸方向のユニットセル長さは 14.8 \AA 、グラフェン面内方向の真空層は 12 \AA 、グラフェン面垂直方向の真空層は 20 \AA)

Armchair エッジ、zigzag エッジを有する 2 種類の N-GNR (N-AVGNR, N-ZZGNR) の ORR に対する触媒性を評価した。図 5.1.1 は N-GNR の計算モデル ((a) N-ACGNR、(b) N-ZZGNR) を示す。N-ACGNR および N-ZZGNR のリボン軸方向のユニットセル長さはそれぞれ 17.1 \AA 、 14.8 \AA とし、グラフェン面内方向の真空層は 12 \AA 以上、グラフェン面垂直方向の真空層は 20 \AA に設定し、ユニットセル間において反応中間体やリ

ボン同士が相互作用しないスーパーセルサイズとした。すべての DFT 計算は Vienna ab initio simulation package (VASP) [99, 100] を用いて実行した。擬ポテンシャルは projector-augmented wave (PAW) [101, 102]、交換相関汎関数は Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE) [103] による generalized gradient approximation (GGA) を用いた。波動関数は平面波で展開し、cutoff energy は 600 eV、 k -point サンプリングは周期性のあるリボン軸方向のみ 8 点 ($1 \times 8 \times 1$) とした。構造最適化の収束条件は、「各原子にかかる力 $< 1.0 \times 10^{-2}$ eV/Å」とした。反応サイト (反応中間体 OOH, O, OH の吸着位置) は窒素位置の第一近接の炭素原子上とした。

反応場に存在する水分子の影響については、N-ACGNR ではモデル 3-4、N-ZZGNR ではモデル 7-6 に対して計算された ΔG_W の値を各モデルに適用した。

$$\begin{aligned} \text{N-ACGNR} : \Delta G_W(\text{OOH}) &= -0.32\text{eV} \\ \Delta G_W(\text{O}) &= -0.40\text{eV} \\ \Delta G_W(\text{OH}) &= -0.27\text{eV} \end{aligned} \tag{5.1.1}$$

$$\begin{aligned} \text{N-ZZGNR} : \Delta G_W(\text{OOH}) &= -0.30\text{eV} \\ \Delta G_W(\text{O}) &= -0.40\text{eV} \\ \Delta G_W(\text{OH}) &= -0.26\text{eV} \end{aligned} \tag{5.1.2}$$

ΔZPE および $T\Delta S$ はいずれのモデルに対しても文献値 [78] を適用した。

5.2 U_{Max} の窒素ドーピング位置依存性

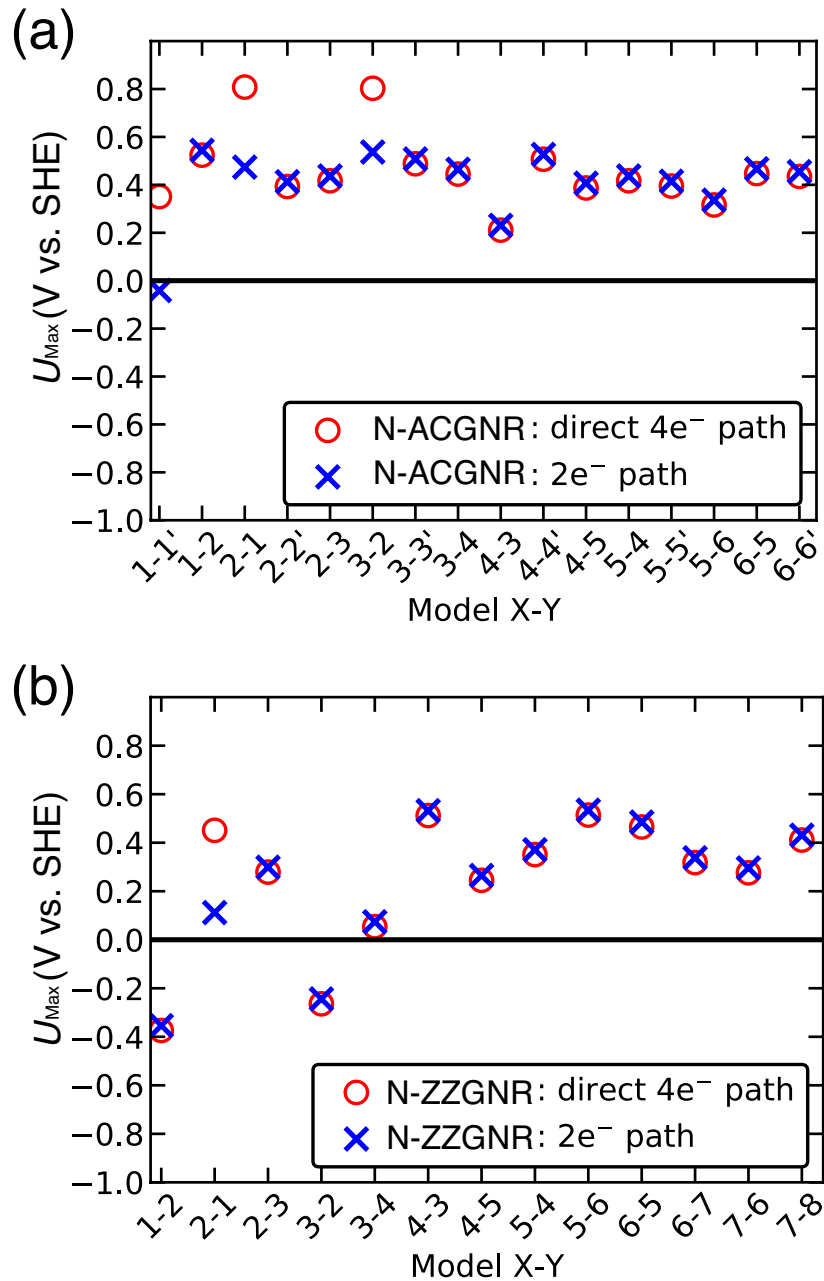


図 5.2.1 U_{Max} の窒素ドーピング位置および反応サイト依存性 (赤丸は $4e^-$ 経路、青バツは $2e^-$ 経路の U_{Max} を示す。) (a) N-ACGNR、(b) N-ZZGNR

図 5.2.1 は、N-GNR の ORR における U_{Max} の窒素ドーピング位置および反応サイト依存性を示す。N-ACGNR では、ほぼすべての反応サイトにおいて $4e^-$ および $2e^-$ の両経路

における U_{Max} は正の値であった。N-ZZGNR では、面内窒素ドーピング ($X > 3$) のモデルの U_{Max} は両経路とも正の値であったが、エッジ近傍では偶奇のパリティ依存性が見られた。窒素ドーピングサイトが偶数サイト (反応サイトは奇数サイト) のモデルでは両経路とも U_{Max} は正の値であるが、窒素ドーピングサイトが奇数サイト (反応サイトは偶数サイト) のモデルでは U_{Max} は負の値または非常に低い値であった。Zigzag エッジ近傍のこのような偶奇のパリティ依存性は、zigzag エッジに局在する特異な電子状態 (エッジ状態 [104]) に起因すると考えられる。この詳細については、後の節で述べる。

5.3 反応経路の選択性

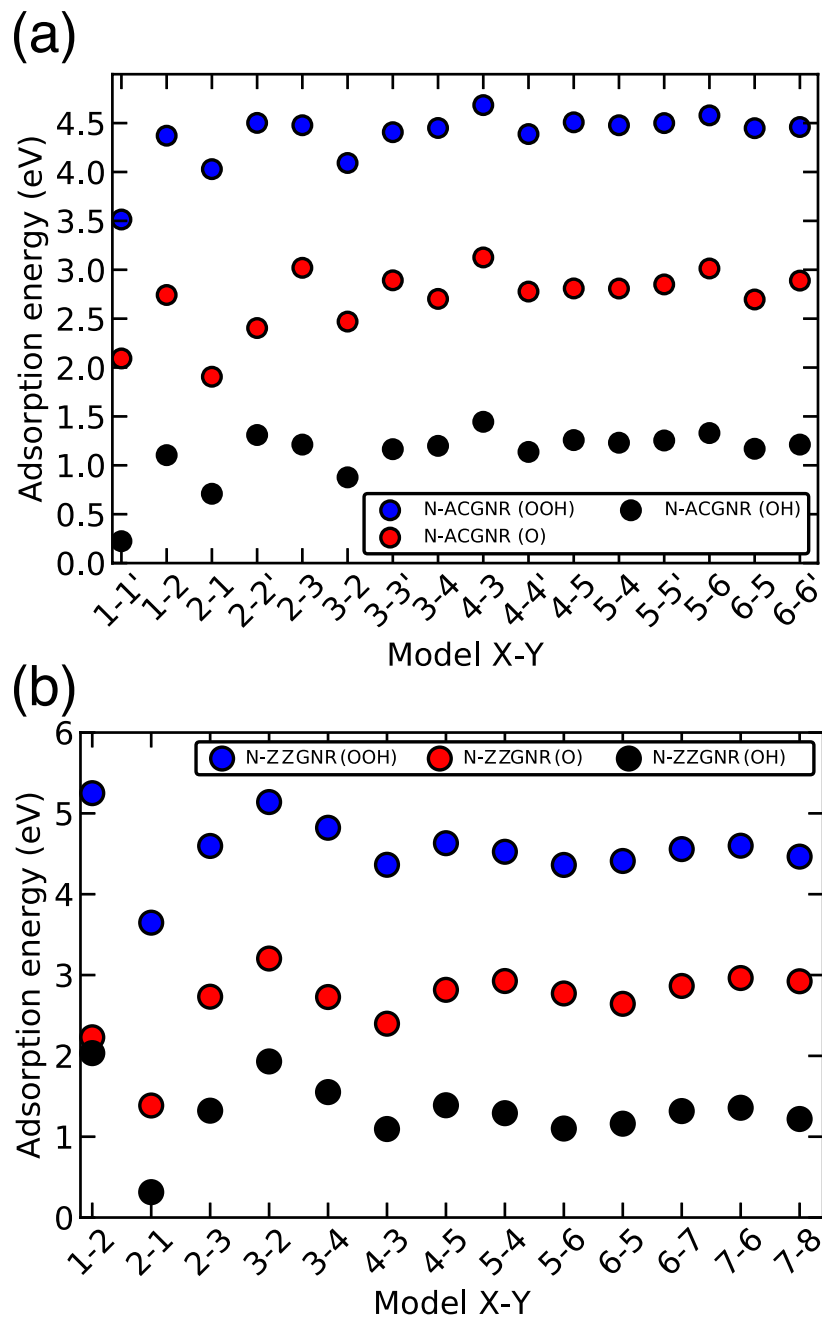


図 5.3.1 ΔE の窒素ドープ位置および反応サイト依存性 (青丸、赤丸、黒丸はそれぞれ OOH, O, OH 吸着の ΔE を示す。) (a) N-ACGNR、(b) N-ZZGNR

図 5.2.1 を見ると、エッジ近傍に窒素がドープされたモデル、例えば N-ACGNR のモデル 1-1', 2-1, 3-2, N-ZZGNR のモデル 2-1 においては、 $4e^-$ 経路の U_{Max} が $2e^-$ 経路

の U_{Max} よりも高いことがわかる。これらのモデルでは、 $2e^-$ 経路の U_{Max} よりも高い電極電位では $2e^-$ 経路での ORR は起こらず、 $4e^-$ ORR のみ進行すると考えられるため、 $4e^-$ 経路に対する選択性があると言える。

図 5.3.1 は、N-GNR の ORR における ΔE の窒素ドープ位置および反応サイト依存性を示す。 $4e^-$ 経路に対する選択性を有する、N-ACGNR のモデル 1-1', 2-1, 3-2、N-ZZGNR のモデル 2-1 の ΔE は他のモデルに比べて、明らかに低いことがわかる。

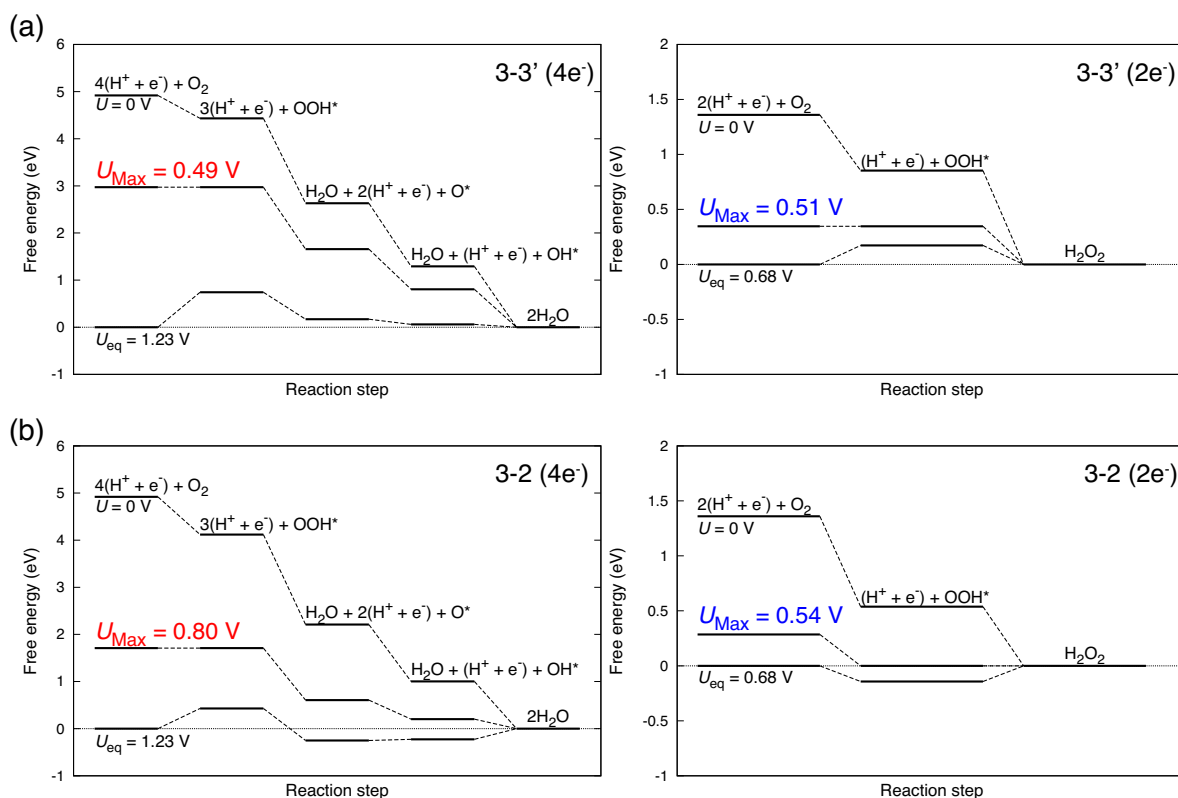


図 5.3.2 N-ACGNR の $4e^-$ および $2e^-$ 経路における自由エネルギーダイアグラム ($U=0$ V、熱力学的に ORR が進行可能な最大電極電位 (U_{Max})、ORR の平衡電位 (U_{eq}) 時の自由エネルギーダイアグラム) (a) モデル 3-3' (選択性なし)、(b) モデル 3-2 (選択性あり)

図 5.3.2 は、一例として N-ACGNR のモデルの中で $4e^-$ 経路に対する選択性がない (a) モデル 3-3' と、選択性を有する (b) モデル 3-2 の自由エネルギーダイアグラムの比較を示す。これらを比較すると、モデル 3-3' では、 OOH^* が不安定であるため、 $4e^-$ 、 $2e^-$ の両経路とも O_2 から OOH^* の過程間の ΔG が U_{Max} を決定することがわかる。この過程は両経路に共通の反応過程であるため、結果として U_{Max} は等しくなり、反応経路の選択性が無くなる。一方、モデル 3-2 でも、 $4e^-$ 経路の U_{Max} は O_2 から OOH^* の過程が支配しているが、3-3' に比べて OOH^* が安定であるため $2e^-$ 経路では OOH^* から H_2O_2 生成

の過程間の ΔG が U_{Max} を決定する。つまり、 $4e^-$ 経路と $2e^-$ 経路で U_{Max} を決定する過程が異なり、かつ $4e^-$ 経路の方が U_{Max} が高いため、結果として $4e^-$ 経路に対する選択性が発現する。

5.4 OOH 吸着の安定化機構

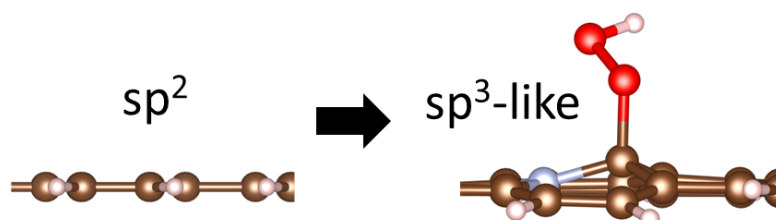


図 5.4.1 OOH 吸着前後の N-ACGNR の構造の模式図

この節では、前節で述べた反応経路の選択性を有するモデルにおいて、OOH* が安定化するメカニズムを考察する。図 5.4.1 は、OOH 吸着前後の N-ACGNR の最適化構造の模式図を示す。OOH が吸着している炭素原子は GNR の平面から浮き上がっていることがわかる。これは graphene の sp^2 結合が sp^3 -like の結合に変化していることを意味している。この結合性軌道の変化が、N-ACGNR と OOH の共有結合に必要な sp^3 -like の dangling 軌道を生成している。OOH 吸着前後の N-ACGNR の構造変形による dangling 軌道を生成に必要なエネルギー (E_d) を次式で定義した。

$$E_d = E_{\text{Distortion}} - E_{\text{Plane}} \quad (5.4.1)$$

ここで、 E_{Plane} は OOH 吸着前の N-ACGNR の全エネルギー、 $E_{\text{Distortion}}$ は OOH 吸着後の構造から OOH を取り除いた N-ACGNR (反応サイトが浮き上がり変形した N-ACGNR) の全エネルギーである。

図 5.4.2 は、N-ACGNR の各モデルにおける E_d を示す。エッジの炭素原子が反応サイトであるモデル 1-1' と 2-1 の E_d は他のモデルに比べて非常に低く、 sp^3 -like 構造を安定に形成できることがわかる。これは面内炭素原子に比べてエッジ炭素原子は構造的な自由度が高いことに起因する。このように、モデル 1-1' と 2-1 において sp^2 結合が sp^3 -like 結合への軌道変形が容易であるため、OOH 基は炭素原子と安定な共有結合を形成することができる。これにより、エッジ部分が反応サイトになるモデルにおいて反応経路の選択性が発現したと考えられる。

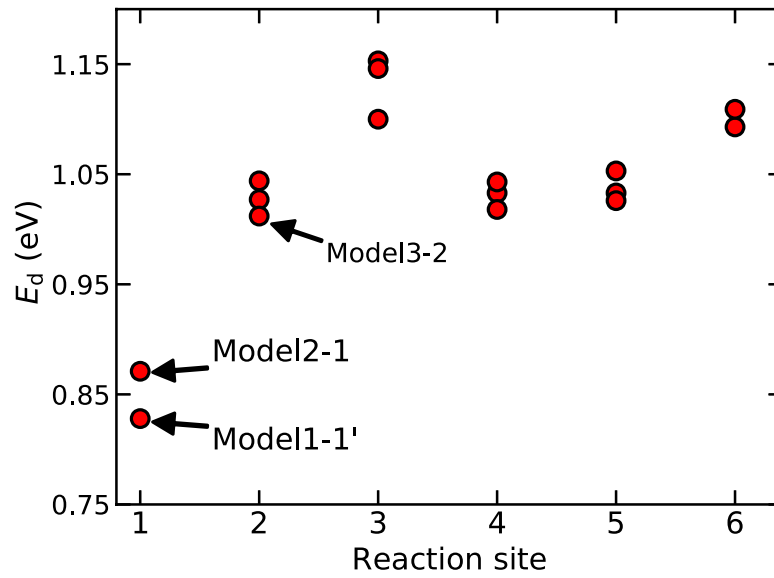


図 5.4.2 N-ACGNR の各モデルにおける E_d

モデル 3-2 は、反応サイトがエッジ炭素ではないにもかかわらず反応経路の選択性を有する。このモデルでは図 5.4.2 を見てわかるように反応経路の選択性を有しないモデルと同程度に E_d が高い。このことは、エッジ以外の反応サイトにおいては OOH が安定化する別の支配要因があることを示唆している。

5.5 反応中間体と π^* 電子の相互作用

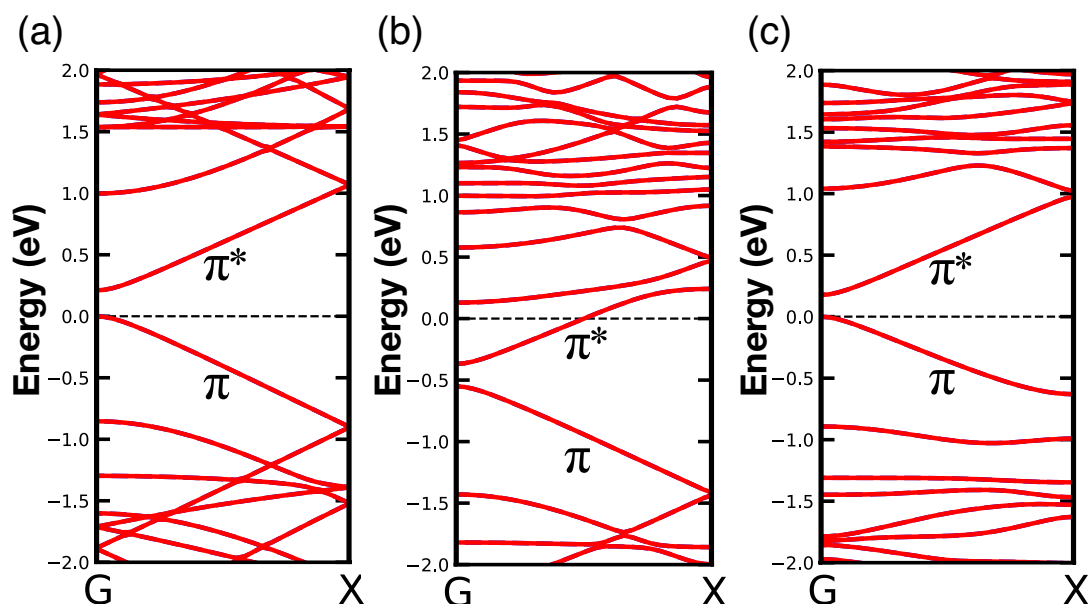


図 5.5.1 (a) pristine ACGNR、(b) N-ACGNR (N: site 3)、(c) モデル 3-2 (OOH*) のエネルギーバンド構造 (最高占有準位が 0 eV)

図 5.5.1 は、(a) pristine ACGNR、(b) N-ACGNR (N: site 3)、(c) モデル 3-2 (OOH*) のエネルギーバンド構造を示す。先行研究 [75, 105] でも知られているようにノンドープの pristine ACGNR では完全に非占有の π^* バンドが、窒素をドープすると半分占有される。N-ACGNR の site 2 に OOH が吸着すると、 π^* バンドが再び非占有状態になる。これは π^* バンドを占有していた窒素からのドナー電子が OOH との結合に使われるためである。このような電子状態の変化は他のモデルでも確認されているため、OOH は π^* 電子と相互作用して吸着していることがわかる。

図 5.5.2 は、N-ACGNR (N: site 3) の π^* の占有状態の電荷密度分布を示す。窒素ドープサイト (site 3) 最近接の炭素原子の中で、他のサイトに比べて site 2 に π^* 電子が最も局在していることがわかる。したがって、モデル 3-2 では OOH 吸着が安定化し (図 5.3.1(a))、 $4e^-$ 経路に対する選択性が発現したと考えられる。

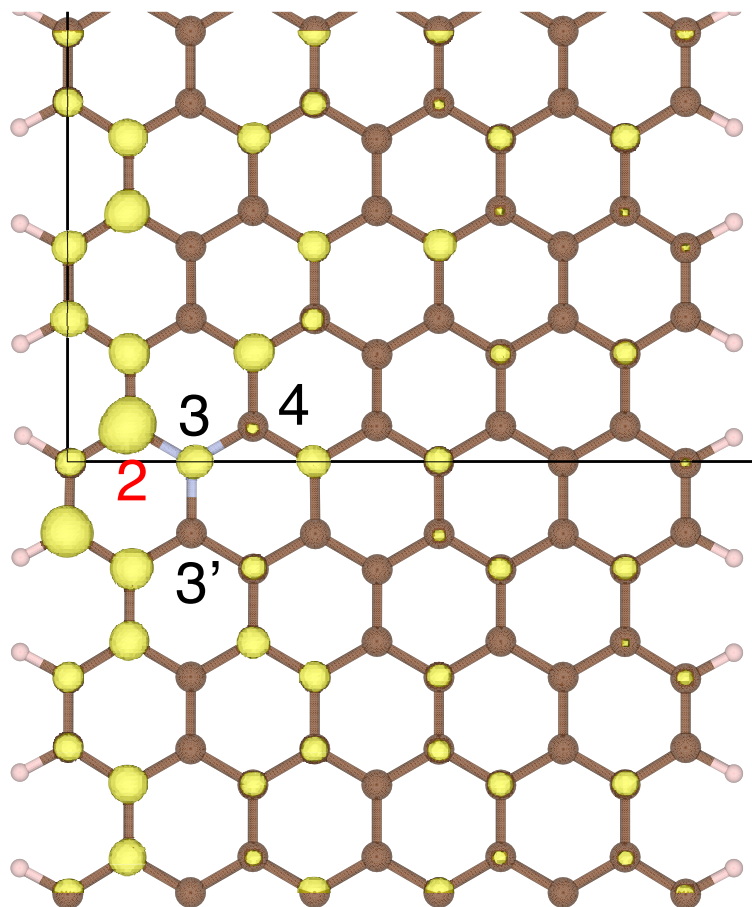


図 5.5.2 N-ACGNR (N: site 3) の π^* の占有状態の電荷密度分布 (電荷密度の等値面)

ここまでは N-ACGNR について、反応経路の選択性を有するモデルの OOH 吸着の安定化メカニズムを述べてきたが、N-ZZGNR では反応中間体の安定化メカニズムがやや異なる。N-ZZGNR では、zigzag エッジにのみ現れるエッジ状態が反応中間体の吸着に重要な役割を果たしているからである。図 5.2.1(b) に示されているように、N-ZZGNR のエッジ近傍では窒素ドープサイトの偶奇による U_{Max} のパリティ依存性が見られる。Zigzag エッジの近傍では、ドープされた窒素からのドナー電子が奇数サイトの非占有エッジ状態に移動する [75]。奇数サイトに電子が集まることにより、反応サイトが奇数となるモデル (窒素ドープサイトが偶数) では反応中間体が安定に吸着する。この傾向は、N-ZZGNR の奇数サイトに O_2 分子が吸着しやすいことを述べている文献 [75] と一致する。しかしながら、反応サイトが偶数サイトのモデルでは、奇数サイトに局在している窒素からのドナー電子と反応中間体が相互作用しづらくなる。このように、zigzag エッジ近傍ではエッジ状態に起因して、窒素ドープサイトの偶奇による E_d のパリティ依存性 (図 5.3.1(b)) が現れることになる。モデル 2-1 では、エッジ状態により site1 にドナー電子が局在化していることに加え、N-ACGNR と同様にエッジ炭素原子である site1 が sp^2 から

sp^3 -like への軌道変形が容易であるという 2 つの効果によって、反応中間体の吸着が安定化するため、 $4e^-$ 経路に対する選択性が発現したと考えられる。

5.6 Pyridinic-N の ORR

ここまで、N-GNR の ORR について、エッジ近傍も含め、すべて graphitic-N のモデルを考えてきた。しかしながら、芳香族性の高い六員環に窒素をドーピングしたピリジン分子などにおいては、窒素は水素終端されず pyridinic-N の形で存在している。N-GNR において、エッジにドーピングされた窒素原子の水素終端の安定性を確認するために、N-H 結合の生成エネルギー ($\Delta E_{\text{N-H}}$) を次式で算出した。

$$\Delta E_{\text{N-H}} = E_{\text{N,graphitic}} - (E_{\text{N,pyridinic}} + \mu_{\text{H}}), \quad (5.6.1)$$

ここで、 $E_{\text{N,graphitic}}$ 、 $E_{\text{N,pyridinic}}$ はそれぞれエッジ窒素原子が水素終端された N-ACGNR および水素終端されていない N-ACGNR の全エネルギーである。 μ_{H} は水素原子の chemical potential である。

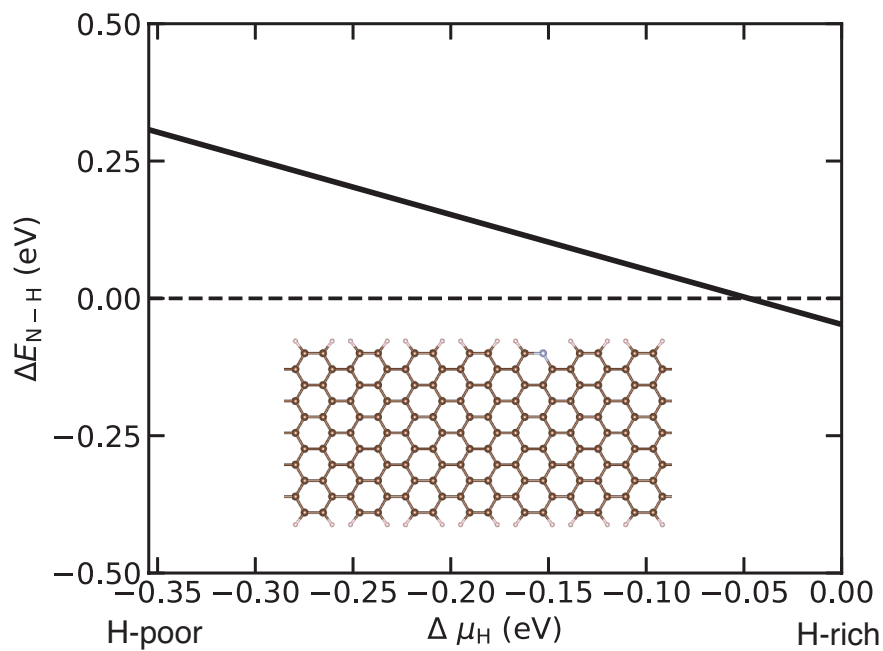


図 5.6.1 N-ACGNR のエッジ窒素原子の水素終端の生成エネルギー ($\Delta\mu_{\text{H}} = -0.35$ eV は NH_3 中の H の chemical potential に対応する)

図 5.6.1 は、N-ACGNR のエッジ窒素原子の水素終端の生成エネルギー ($\Delta E_{\text{N-H}}$) を示す。 μ_{H} のほぼすべての領域で $\Delta E_{\text{N-H}}$ は正の値であるため、極端に H-rich な環境下を除いて graphitic-N より pyridinic-N の方が安定である。しかしながら、燃料電池内部のような酸性環境下では、 H^+ イオンが豊富に存在するため、ORR の反応場ではエッジ

窒素原子が水素終端される可能性も十分考えられる。一方、N-ZZGNR では、 μ_{H} の値に関わらず水素終端された窒素が pyridinic-N よりも安定であることが明らかになっている。[75]

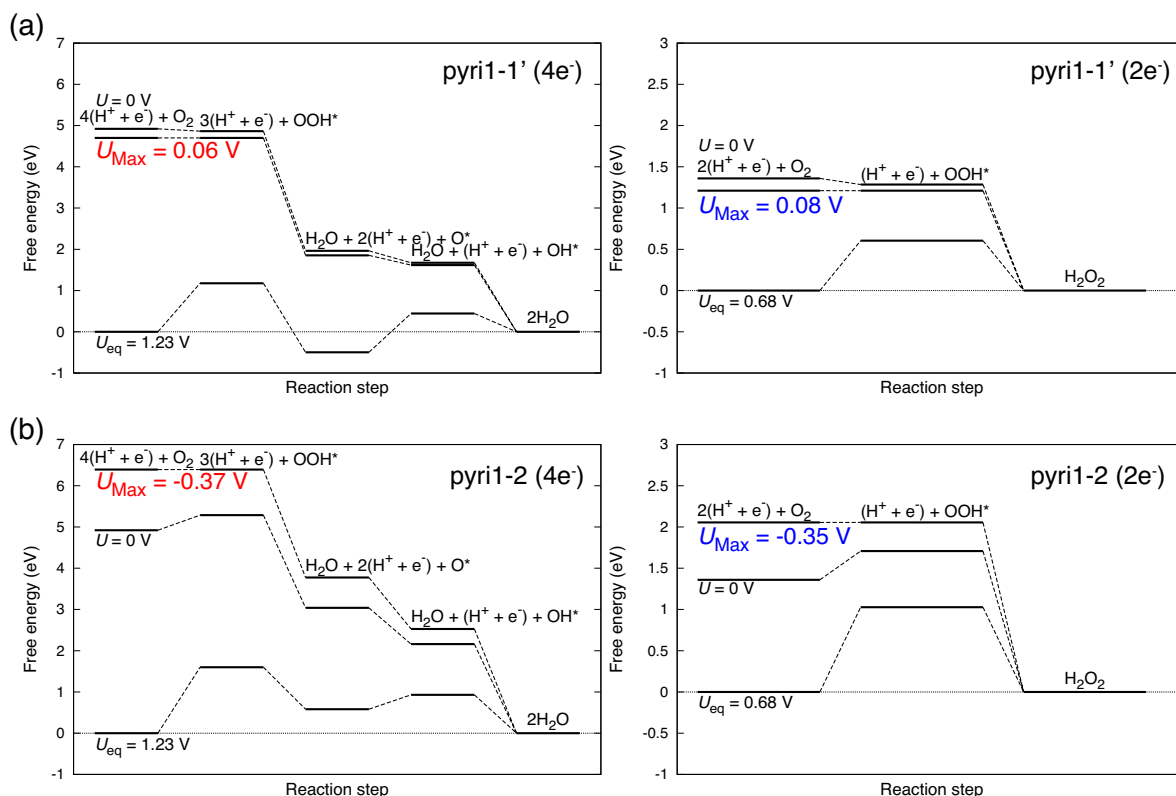


図 5.6.2 Pyridinic-N モデルの N-ACGNR の $4e^-$ および $2e^-$ 経路における自由エネルギーダイアグラム ($U=0$ V、熱力学的に ORR が進行可能な最大電極電位 (U_{Max})、ORR の平衡電位 (U_{eq}) 時の自由エネルギーダイアグラム) (a) pyri1-1' and (b) pyri1-2

N-ACGNR においては、窒素原子はエッジ (site 1) が熱力学的に最安定であり、pyridinic-N として存在し得るので、pyridinic-N モデルの ORR に対する触媒性も評価した。図 5.6.2 は、pyridinic-N モデル (pyri1-1' および pyri1-2) の N-ACGNR の $4e^-$ および $2e^-$ 経路における自由エネルギーダイアグラムを示す。Pyridinic-N モデルでは OOH 吸着が非常に不安定であるため、 $4e^-$ 、 $2e^-$ 両経路共に O_2 から OOH^* の過程で反応が停止する。したがって、pyridinic-N モデルは ORR に対する触媒性を持たない。

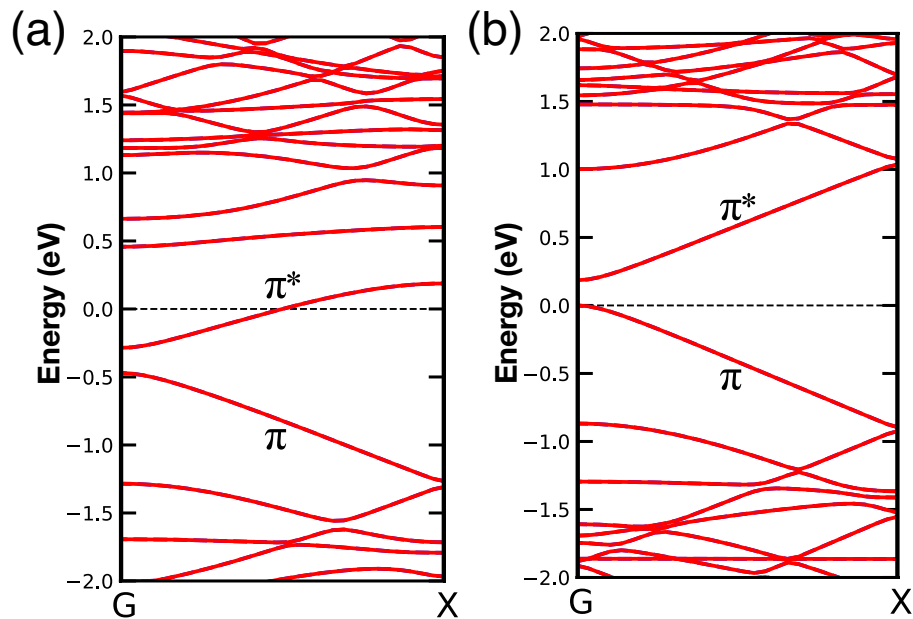


図 5.6.3 N-ACGNRs (N: site 1) (a) H-terminated N、(b) pyridinic-N のエネルギーバンド構造 (最高占有準位が 0 eV)

図 5.6.3(a), 図 5.6.3(b) はそれぞれ、N-ACGNR (N: site 1) の H-terminated N、pyridinic-N のエネルギーバンド構造を示す。前述のように、エッジ窒素原子が水素終端された N-ACGNR では π^* バンドを半分占有したドナー電子と反応中間体が相互作用するため、反応中間体は安定に吸着する。一方、pyridinic-N モデルでは pyridinic-N に局在したローンペアが生成されるため、反応サイトに電子が供給されず、反応中間体の吸着が不安定になる。したがって、エッジに窒素をドーピングした N-ACGNR の ORR 活性を向上させるには、H-rich な環境下で窒素原子を水素終端する必要がある。

5.7 まとめ

本章では、エッジ形状の異なる 2 種類の N-GNR の ORR に対する触媒性を評価した。N-ZZGNR では、エッジ近傍では窒素ドープサイトの偶奇による U_{Max} のパリティ依存性が見られた。窒素ドープサイトが偶数サイトの N-ZZGNR では U_{Max} は正の値であるが、窒素ドープサイトが奇数サイトの N-ZZGNR では U_{Max} は負の値となる。一方、N-ACGNR では、窒素ドープサイトによらず U_{Max} は正の値であった。N-ZZGNR、N-ACGNR 共にエッジ近傍に窒素をドープしたモデルの一部でのみ $4e^-$ 経路に対する選択性が発現した。 $4e^-$ 経路に対する選択性を有する N-ACGNR では、 sp^2 から sp^3 -like への軌道変形が容易なエッジ炭素原子または窒素からのドナー π^* 電子が局在している炭素原子が反応サイトであった。N-ZZGNR では、エッジ状態によりドナー電子が局在しているかつ、N-ACGNR 同様 sp^2 から sp^3 -like への軌道変形が容易なエッジ炭素原子を反応サイトとするモデルでのみ $4e^-$ 経路に対する選択性が発現した。前章で述べた面内窒素ドープモデルで $4e^-$ 経路に対する高い選択性を示す N-GNC とは異なり、N-GNR ではエッジ近傍窒素ドープモデルでのみ $4e^-$ 経路に対する選択性が発現した。

第6章 N-doped graphene 面内における ORR

前章では、無限に長いエッジに挟まれた N-GNR の ORR に対する触媒性を評価することで、有限サイズに閉じ込められている効果を排除して、窒素ドーピング位置のエッジから距離と ORR に対する触媒性の関係を考察した。その結果、N-GNR の面内では高い U_{Max} や $4e^-$ 経路に対する選択性は得られず、N-GNR 面内での高い ORR 活性は単純に窒素位置がエッジから離れることによるものではなく、有限サイズに閉じ込められている効果によるものであることが示唆された。本章では、graphene 面内に窒素をドーピングしたモデルに注目し、無限系とみなせるエッジのない周期的な N-doped graphene と様々なサイズの面内 N-GNC の触媒性を比較することで、N-GNC 面内での有限サイズ効果や反応経路の選択性の発現メカニズム、最適なクラスターサイズを探求する。さらに反応速度論的な ORR 活性の考察も加えて、より詳細に ORR に対する触媒性能を評価する。

6.1 N-doped graphene sheet (N-GS)

本節では、エッジがなく無限に広い N-doped graphene sheet (N-GS) の ORR に対する触媒性を評価する。

6.1.1 計算モデルと計算条件

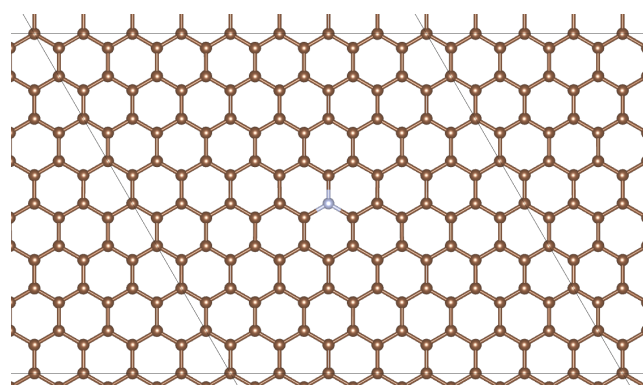


図 6.1.1 N-GS の計算モデル (茶球: 炭素、青球: 窒素、黒点線: ユニットセル) 窒素最近接炭素を反応サイトとした。

周期的境界条件を用いて広い graphene 面内に窒素をドーブしたモデル、つまりエッジの効果を取り除いた N-GS の計算を実行した。図 6.1.1 は N-GS の計算モデルを示す。すべての DFT 計算は Vienna ab initio simulation package (VASP) [99, 100] を用いて実行した。擬ポテンシャルは projector-augmented wave (PAW) [101, 102]、交換相関汎関数は Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE) [103] による generalized gradient approximation (GGA) を用いた。波動関数は平面波で展開し、cutoff energy は 600 eV、 k -point サンプリングはグラフェン面内方向のみ 2 点ずつ ($2 \times 2 \times 1$) とした。構造最適化の収束条件は、「各原子にかかる力 $< 1.0 \times 10^{-2}$ eV/Å」とした。反応サイト (反応中間体 OOH, O, OH の吸着位置) は窒素位置の第一近接の炭素原子上とした。

6.1.2 自由エネルギーダイアグラム

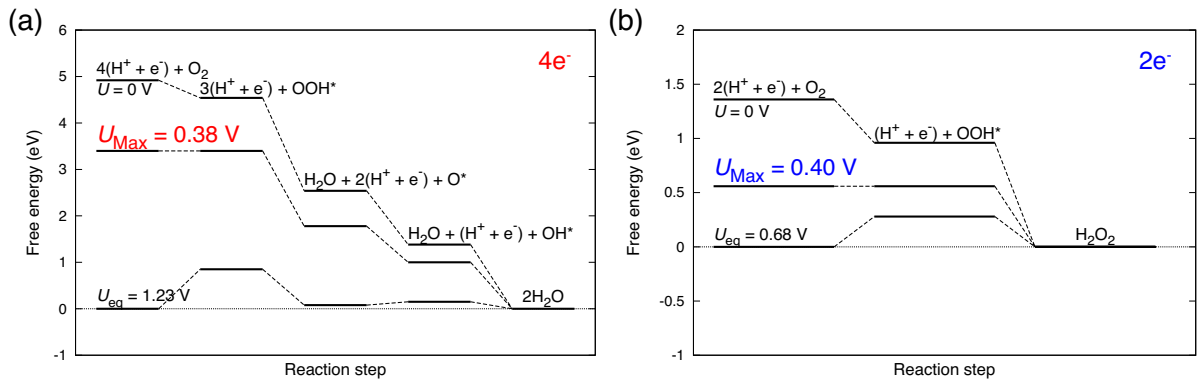


図 6.1.2 N-GS の ORR の自由エネルギーダイアグラム ($U=0$ V、熱力学的に ORR が進行可能な最大電極電位 (U_{Max})、ORR の平衡電位 (U_{eq}) 時の自由エネルギーダイアグラム) (a) $4e^-$ 経路 (b) $2e^-$ 経路

図 6.1.2 は N-GS の ORR における自由エネルギーダイアグラムを示す。 $4e^-$ 、 $2e^-$ 両経路共に $U=0$ V のダイアグラムでは、すべての反応ステップで ΔG がダウンヒルになっており、反応が自発的に進行することがわかる。両経路共に $\text{O}_2 \rightarrow \text{OOH}^*$ が U_{Max} を決定し、その値は約 0.4 V で同程度であった。 $4e^-$ 経路の U_{Max} は、文献値 (0.51 V) [106] と大きくずれていない (水の影響を無視している点、ユニットセル中の原子数 16 で N 濃度が高い点を考慮)。 $4e^-$ 経路と $2e^-$ 経路で U_{Max} に差がないことは、反応経路の選択性がないことを意味する。N-GNR の面内でも同様の傾向が見られ、N-GS は N-GNR の面内の触媒性と非常に酷似している。一方、N-GNC 面内が高い U_{Max} や $4e^-$ 経路に対する選択性を有することとは相反している。N-GNC では $\text{OH}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ($4e^-$) および $\text{OOH}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ ($2e^-$) が U_{Max} を決定する過程であり、N-GS とは異なる。クラスターサイズが大きくなれば N-GNC 面内の ORR 活性は N-GS のそれに近づくはずなので、あるサイズで U_{Max} を決定する反応素過程が切り替わることが予想される。次節では、N-GNC 面内の触媒性のクラスターサイズ依存性を調べ、N-GS との比較考察も行う。

6.2 N-GNC 面内における ORR

本節では、GNC の中心部に窒素をドーピングした N_{in} -GNC について ORR のクラスターサイズ依存性を調べ、最適なクラスターサイズを提案する。さらに、反応速度論的な ORR 活性の考察として活性化エネルギーや電流密度を評価する。

6.2.1 クラスターサイズ依存性

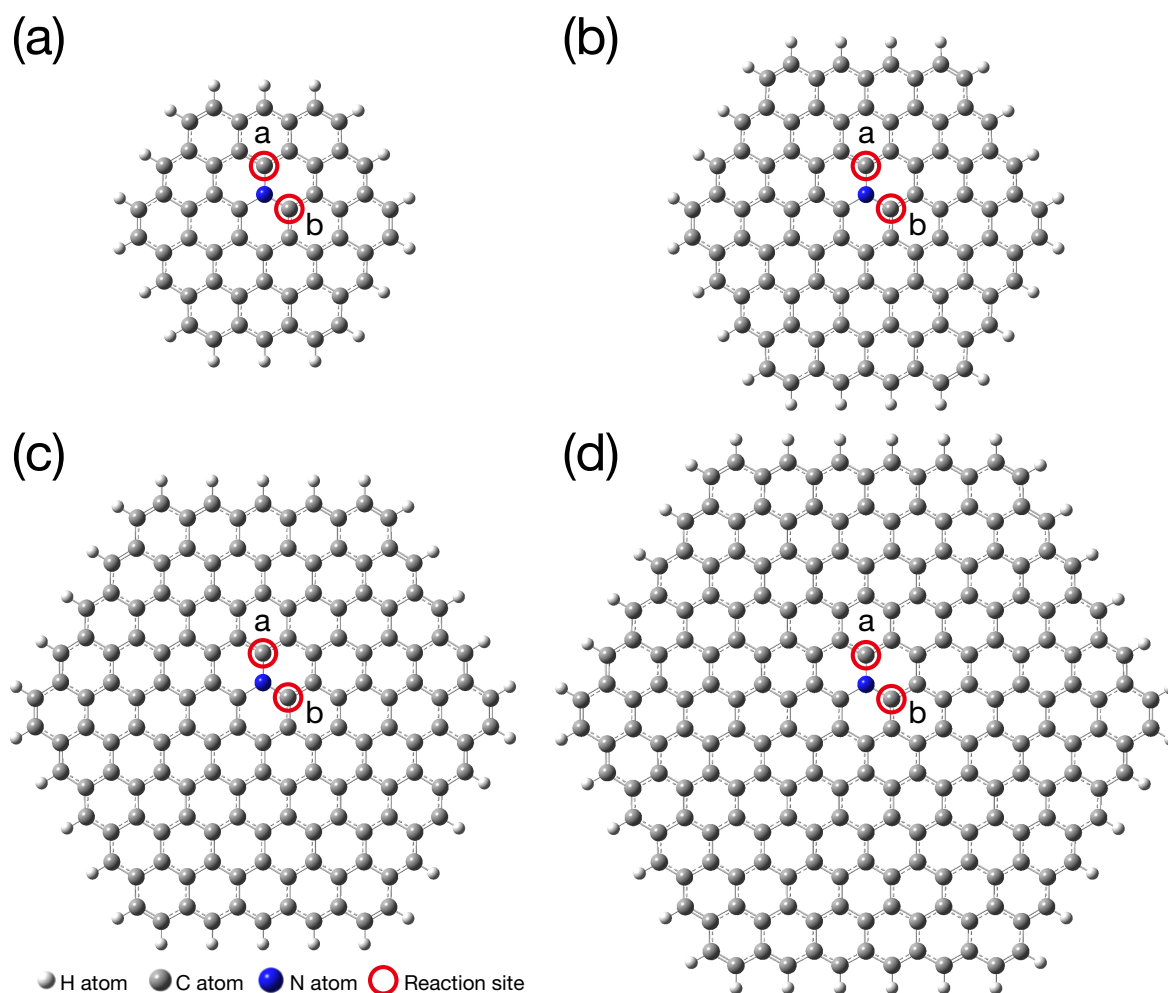


図 6.2.1 N_{in} -GNC の計算モデル (白球: 水素、灰球: 炭素、青球: 窒素、赤丸: 反応サイト)

様々なサイズの GNC の面内中心部に窒素をドーピングしたモデルを考え、各モデルの窒素最近接炭素原子上を反応サイトとして ORR に対する触媒性を評価した。図 6.2.1 は N_{in} -GNC ($C_{53}H_{18}N$, $C_{95}H_{24}N$, $C_{149}H_{30}N$, $C_{215}H_{36}N$) の計算モデルを示す。計算パッ

ケージや構造最適化パラメータ等の詳細は第4章の N-GNC の計算と同様である。

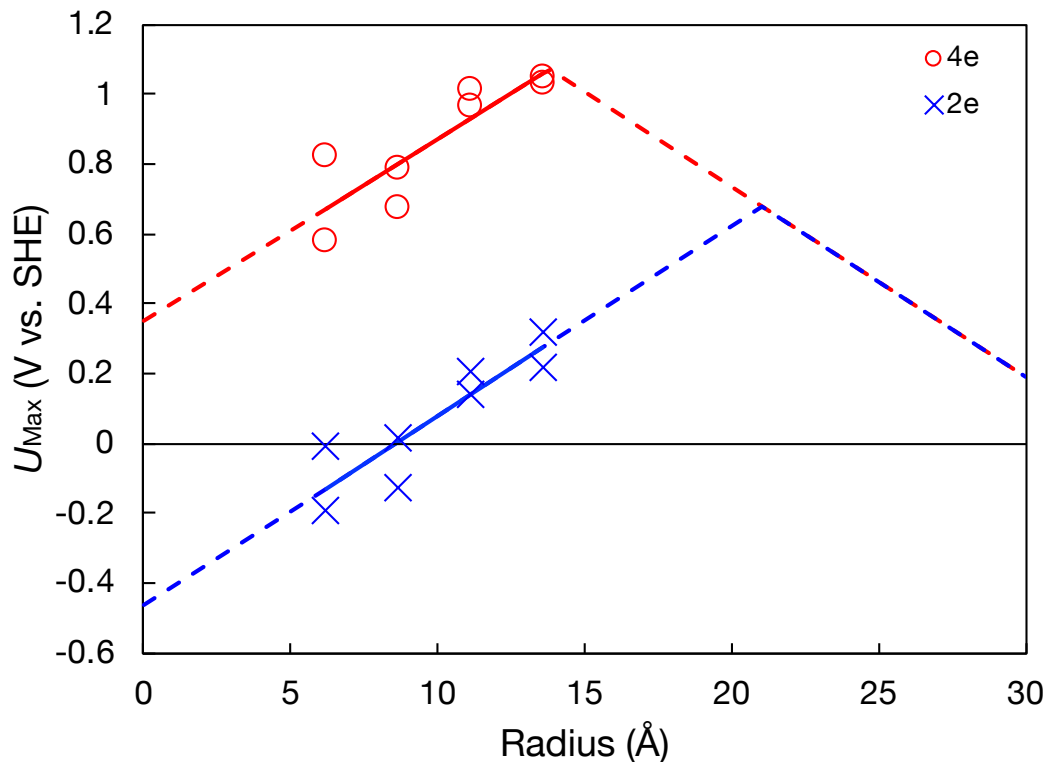


図 6.2.2 N_{in} -GNC における U_{Max} のクラスターサイズ依存性 (赤丸は $4e^-$ 経路、青バツは $2e^-$ 経路の U_{Max} を示す。赤破線は $4e^-$ 経路、青破線は $2e^-$ 経路における ΔG の外挿値から導かれた U_{Max} の予測値を示す。)

図 6.2.2 中のプロット点は、 $4e^-$ および $2e^-$ 経路における N_{in} -GNC の U_{Max} のクラスターサイズ依存性を示す。クラスターサイズの増大に伴って、 $4e^-$ および $2e^-$ 経路の U_{Max} は上昇している。 $4e^-$ 経路の U_{Max} の上昇は ORR 触媒としての性能向上を意味する。一方、 $2e^-$ 経路の U_{Max} の上昇は、N-GNC を腐食する H_2O_2 の生成を促し、耐久性の低下につながる。

本章の1節で示した N-GS の $4e^-$ 経路の U_{Max} は 0.38 V であり、 N_{in} -GNC に比べて低い。さらに、N-GS の $2e^-$ 経路における U_{Max} は 0.40 V ($4e^-$ 経路と同程度) であり、 $4e^-$ 経路に対する選択性はない。 N_{in} -GNC の U_{Max} は、クラスターサイズの増大に伴って上昇するにも関わらず、非常に大きな N_{in} -GNC とみなせる N-GS の U_{Max} が低いことは、一見矛盾しているように思える。 $C_{215}H_{36}N$ より大きなサイズのクラスターにおいて、クラスターサイズの増大に伴う U_{Max} の変化を考慮する必要があるが、計算コストの都合上、 U_{Max} の代わりにその値を決定づける ΔG を詳細に考察することにより、 U_{Max} のクラスターサイズ依存性を予測する。

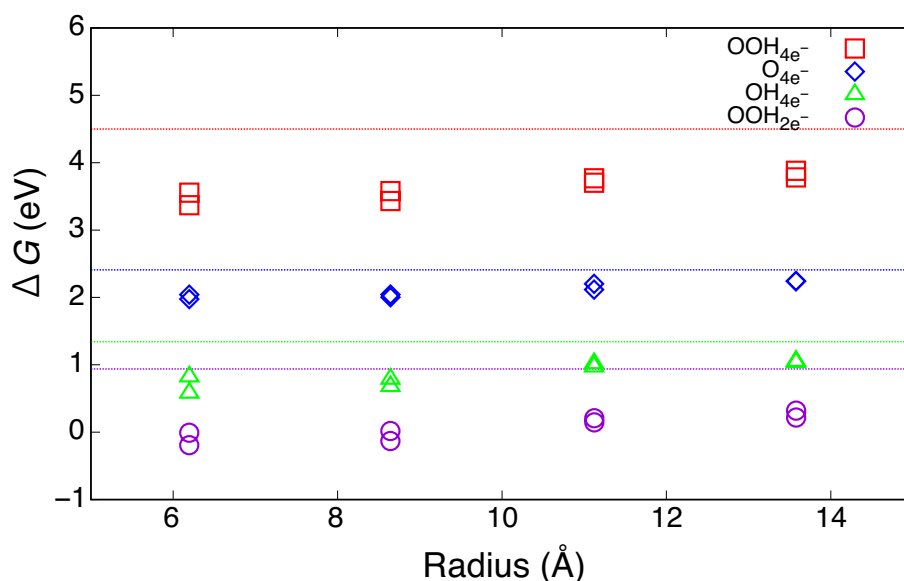


図 6.2.3 N_{in} -GNC における ΔG のクラスターサイズ依存性 (赤四角、青菱形、緑三角は $4e^-$ 経路における OOH, O, OH 吸着の ΔG 、紫丸は $2e^-$ 経路の OOH 吸着の ΔG を示す。点線は周期モデル N-GS (6 章-2) における各中間体の ΔG を示す。)

図 6.2.3 は N_{in} -GNC の ΔG のクラスターサイズ依存性を示す。点線は本章の 1 節で示した N-GS の ΔG である。クラスターサイズの増大に伴って、 N_{in} -GNC の ΔG は上昇しており、反応中間体の吸着が不安定化していることがわかる。また、N-GS の ΔG は、 N_{in} -GNC よりも大きい。

U_{Max} は、各反応ステップにおける最小の ΔG 差によって決定される。図 6.2.4 は、 $4e^-$ および $2e^-$ 経路における各反応中間体間の ΔG 差 (ΔG_{diff}) のクラスターサイズ依存性を示す。計算されたすべての N_{in} -GNC において、 $4e^-$ 経路の U_{Max} を決定する (ΔG_{diff} が最も小さい) 過程は $OH^* \rightarrow H_2O$ 過程 (図 6.2.4(a) 中黒丸プロット) である。図 6.2.4 の破線は各過程の ΔG_{diff} の線形近似直線である。クラスターサイズの増大に伴って、 $OH^* \rightarrow H_2O$ 過程の ΔG_{diff} が上昇し、クラスター半径が約 14\AA で、 $OH^* \rightarrow H_2O$ と $O_2 \rightarrow OOH^*$ の ΔG_{diff} の大小関係が逆転し、 U_{Max} を決定する過程が切り替わることが予測できる。 $2e^-$ 経路では、計算された N_{in} -GNC においては $OOH^* \rightarrow H_2O_2$ 過程の ΔG_{diff} が U_{Max} を決めている。 ΔG_{diff} の線形近似から、クラスター半径が約 20\AA で、 $OOH^* \rightarrow H_2O_2$ と $O_2 \rightarrow OOH^*$ 過程の ΔG_{diff} の大小関係が逆転し、 U_{Max} を決定する過程が切り替わることが予測できる。周期モデルの N-GS では、両経路とも $O_2 \rightarrow OOH^*$ 過程が U_{Max} を決めており、サイズが十分に大きい N_{in} -GNC に対する予測と矛盾しない。

各反応中間体間の ΔG_{diff} のクラスターサイズ依存性の線形近似値を用いて予測した U_{Max} が、図 6.2.2 中の破線である。 U_{Max} はクラスターサイズの増大に伴って上昇し、 $4e^-$ 経路では半径 13.8\AA で最大値 1.07 V 、 $2e^-$ 経路では半径 21.0\AA で最大値 0.68 V と

なることが予測された。さらにサイズを大きくすると、 U_{Max} は低下傾向に転じる。

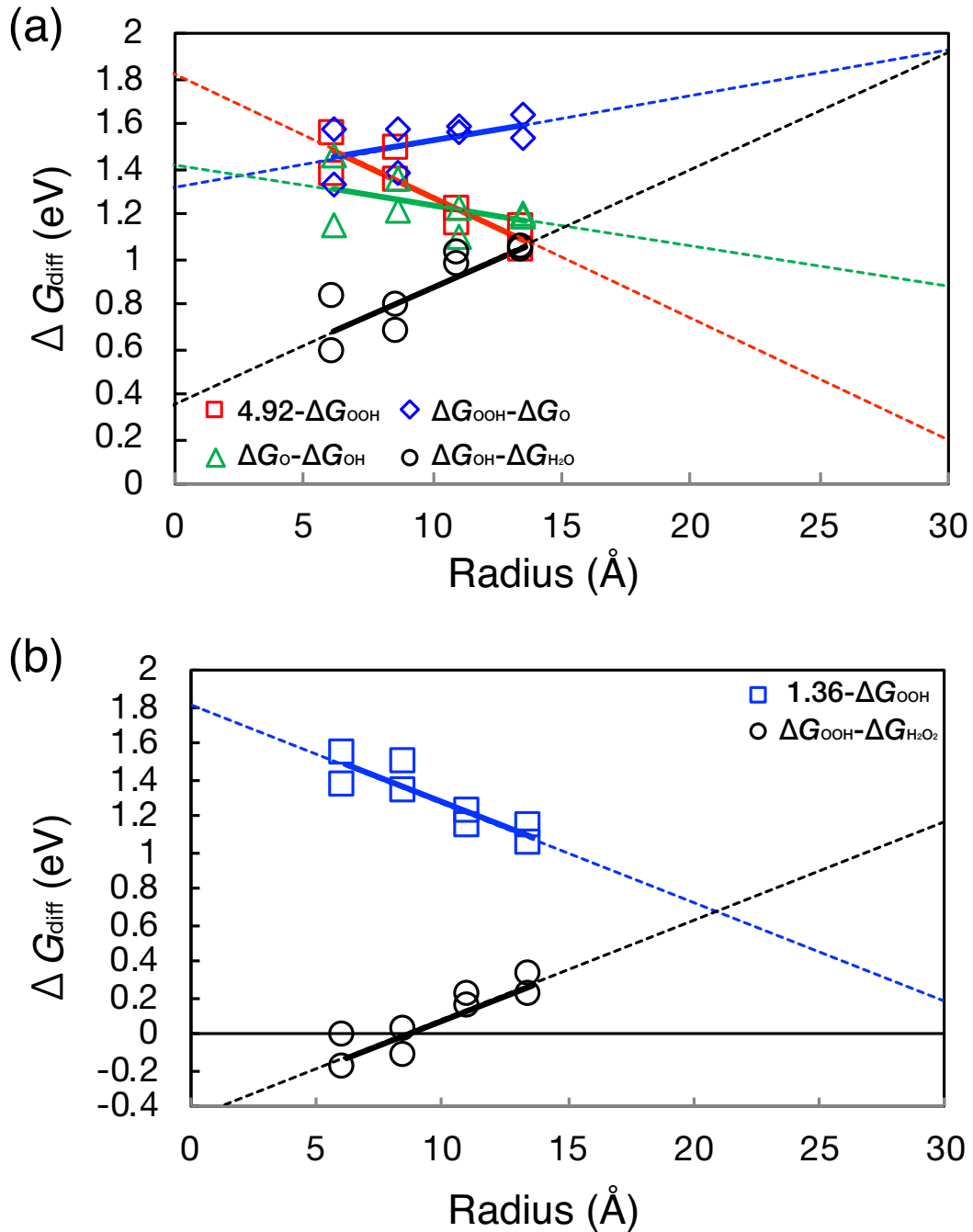


図 6.2.4 各反応ステップの ΔG_{diff} のクラスタサイズ依存性 (a) 4e⁻ 経路 (赤四角、青菱形、緑三角、黒丸はそれぞれ $\text{O}_2 \rightarrow \text{OOH}^*$ 、 $\text{OOH}^* \rightarrow \text{O}^*$ 、 $\text{O}^* \rightarrow \text{OH}^*$ 、 $\text{OH}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 過程の ΔG_{diff} を示す。破線は各中間体の ΔG_{diff} の外挿値を示す。) (b) 2e⁻ 経路 (青四角、黒丸はそれぞれ $\text{O}_2 \rightarrow \text{OOH}^*$ 、 $\text{OOH}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ 過程の ΔG_{diff} を示す。破線は各中間体の ΔG_{diff} の外挿値を示す。)

各反応中間体間の ΔG_{diff} のクラスターサイズ依存性の線形近似から U_{Max} のクラスター半径依存性を評価した結果、火山型の描像となり、最適なクラスターサイズが存在することが示唆された。クラスターサイズの増大に伴って、各反応中間体の吸着が弱まっていき、最適な吸着力に近く間は U_{Max} は上昇する。最適な ΔG となるサイズで、 U_{Max} は最大値となり、それより大きなサイズでは吸着が弱くなり U_{Max} が低下する。この傾向は、非常に大きな N_{in} -GNC とみなせる N-GS の U_{Max} や ΔG と矛盾しない。さらに、半径約 20\AA より大きなクラスターサイズでは、 $4e^-$ 経路と $2e^-$ 経路の U_{Max} が等しくなり、 $4e^-$ 経路に対する選択性が失われることも N-GS の結果と一致している。ORR 活性を反応電位と $4e^-$ 経路に対する経路の選択性の 2 つの観点から考えるならば、 $4e^-$ 経路の U_{Max} が高く、 $2e^-$ 経路の U_{Max} が低くなるのが最適な N_{in} -GNC である。

6.2.2 活性化エネルギー

これまでの熱力学的な評価に加えて、反応速度論的な観点から ORR について議論するために活性化エネルギーを計算する。反応が起こる際には、一時的にエネルギーの高い状態である遷移状態 (Transition state: TS) を経ることが多い。その際の反応前の状態と TS とのエネルギー差を活性化エネルギーと呼ぶ。

計算モデルと計算条件

各反応中間体間の TS の構造および全エネルギーを計算することで活性化エネルギーを求める。TS を計算するには反応前後で原子の種類と数を等しくしなければならないが、ORR においては反応中間体 A から反応中間体 B に遷移する際に外部から H^+ イオンを供給する必要がある。本研究では、活性化エネルギーを求めたいメインの反応サイトとは異なるサイト (窒素最近接炭素原子) に OH を吸着した状態を始状態とし、反応中間体 A から反応中間体 B に遷移した後は OH^* が O^* となることで、原子の種類と数の等しいモデルを考えた。

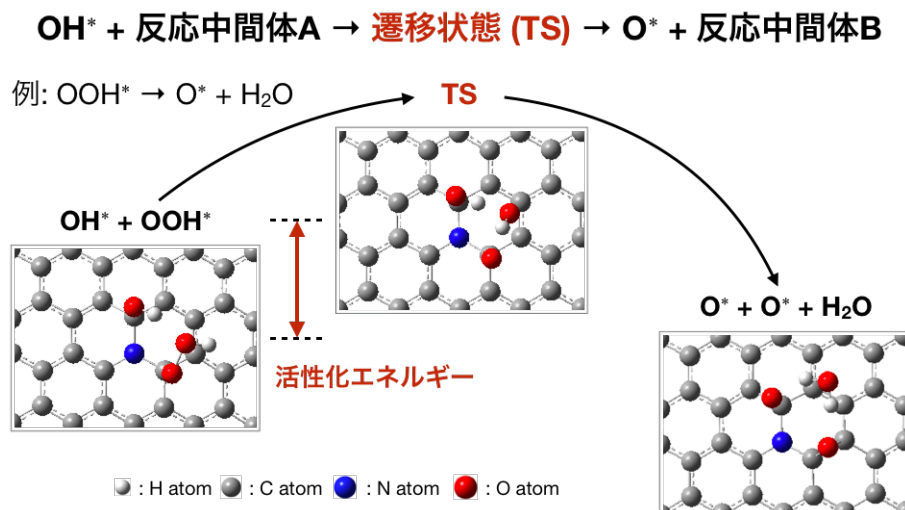


図 6.2.5 反応中間体間の TS の計算モデルの一例: $OOH^* \rightarrow O^* + H_2O$ (白球: 水素、灰球: 炭素、青球: 窒素、赤球: 酸素)

図 6.2.5 は、 N_{in} -GNC の ORR における反応中間体間の TS の計算モデルの一例 ($OOH^* \rightarrow O^* + H_2O$) を示す。 $OH^* + \text{反応中間体 A}$ および $O^* + \text{反応中間体 B}$ をそれぞれ構造最適化した構造を入力ファイルとして、Quadratic synchronous transit (QST) 法 [90] を用いて TS の構造を求めた。計算方法、条件は第 4 章の N-GNC の計算と同様である。

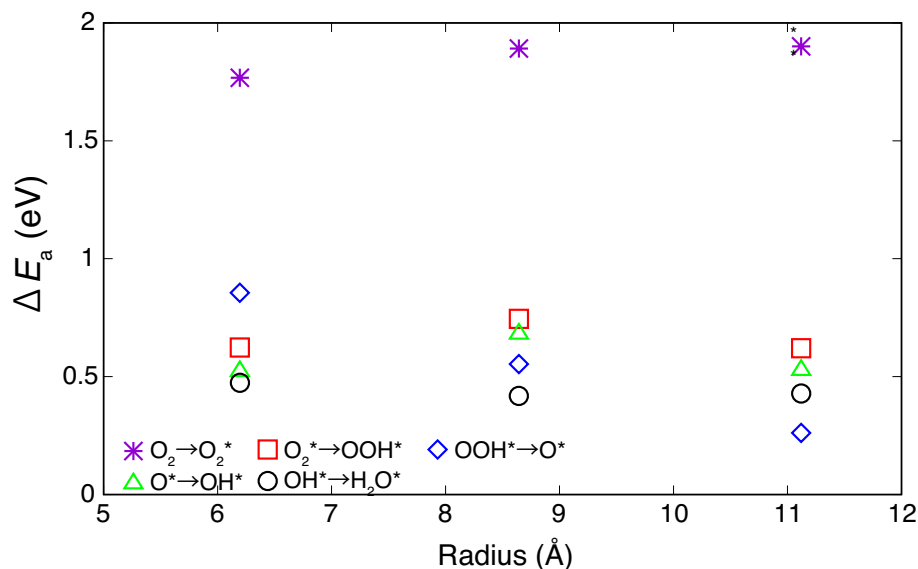


図 6.2.6 4e⁻ 経路における各反応中間体間の活性化エネルギー (紫米印、赤四角、青菱形、緑三角、黒丸はそれぞれ $O_2 \rightarrow O_2^*$ 、 $O_2^* \rightarrow OOH^*$ 、 $OOH^* \rightarrow O^*$ 、 $O^* \rightarrow OH^*$ 、 $OH^* \rightarrow H_2O$ 過程の E_a を示す。)

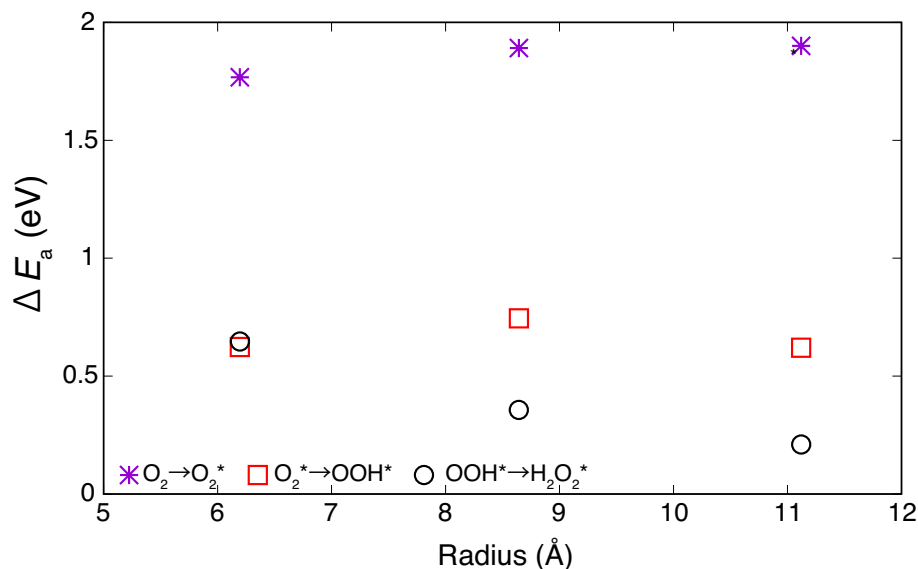


図 6.2.7 2e⁻ 経路における各反応中間体間の活性化エネルギー (紫米印、赤四角、黒丸はそれぞれ $O_2 \rightarrow O_2^*$ 、 $O_2^* \rightarrow OOH^*$ 、 $OOH^* \rightarrow H_2O_2$ 過程の E_a を示す。)

$C_{53}H_{18}N$ 、 $C_{95}H_{24}N$ 、 $C_{149}H_{30}N$ における各反応中間体間の TS 構造を計算し、活性化エネルギー (E_a) を求めた。図 6.2.6、図 6.2.7 は、それぞれ各 N_{in} -GNC における 4e⁻ および 2e⁻ 経路の E_a を示す。クラスターサイズによらず、 $O_{2(gas)} \rightarrow O_2^*$ 過程の E_a が最も高く、 $O_{2(gas)} \rightarrow O_2^*$ 過程が ORR の律速過程となることがわかった。クラスターサイズの増大に伴って、 $O_{2(gas)} \rightarrow O_2^*$ 過程の E_a は上昇し、1.9 eV 付近に収束していく

傾向が見られる。 $O_{2(\text{gas})} \rightarrow O_2^*$ 過程を除くと、 $C_{53}H_{18}N$ では $OOH^* \rightarrow O^*$ 、 $C_{95}H_{24}N$ と $C_{149}H_{30}N$ では、 $O_2^* \rightarrow OOH^*$ 過程の E_a が最も高かった。クラスターサイズの増大に伴って、 $OOH^* \rightarrow O^*$ 過程の E_a は単調減少傾向である。 $O_2^* \rightarrow OOH^*$ 過程および $O^* \rightarrow OH^*$ 過程の E_a は、 $C_{53}H_{18}N$ から $C_{95}H_{24}N$ にかけて上昇し、 $C_{149}H_{30}N$ では低下する。 $OH^* \rightarrow H_2O$ 過程では、クラスターサイズが変化しても E_a はほとんど変わらない。反応素過程ごとに E_a のクラスターサイズ依存性が異なる傾向が得られたが、 $O_{2(\text{gas})} \rightarrow O_2^*$ 過程を除けば、クラスターサイズの増大に伴って、 E_a の最大値は減少する。

6.2.3 電流密度

TS 計算から求めた E_a の値を用いて、電流密度を見積もった。律速過程における電流密度が系全体の電流密度を決定する。すべての N_{in} -GNC において E_a が最も高く、律速過程となるのは $O_{2(gas)} \rightarrow O_2^*$ 過程である。表 6.2.1 は、各 N-GNC の $O_{2(gas)} \rightarrow O_2^*$ 過程における反応サイト 1 つあたりの電流密度を示す。 E_a はクラスターサイズの増大に伴って、わずかではあるが単調増加し、電流密度は低下している。

表 6.2.1 $O_{2(gas)} \rightarrow O_2^*$ 過程の電流密度

N-GNC	律速過程	E_a [eV]	i/N_{site} [A/cm ²]
C ₅₃ H ₁₈ N	$O_{2(gas)} \rightarrow O_2^*$	1.77	6.60×10^{-41}
C ₉₅ H ₂₄ N	$O_{2(gas)} \rightarrow O_2^*$	1.89	5.40×10^{-43}
C ₁₄₉ H ₃₀ N	$O_{2(gas)} \rightarrow O_2^*$	1.90	3.78×10^{-43}

$O_{2(gas)} \rightarrow O_2^*$ 過程を除いた場合の E_a が最も高くなる過程の電流密度も求めた。表 6.2.2 は、各 N-GNC の $O_{2(gas)} \rightarrow O_2^*$ 過程を除いた律速過程における電流密度を示す。C₅₃H₁₈N のみ律速過程が異なるが、クラスターサイズの増大に伴って律速過程の E_a が低下し、電流密度が増加している。

表 6.2.2 $O_{2(gas)} \rightarrow O_2^*$ 過程を除いた律速過程の電流密度

N-GNC	律速過程	E_a [eV]	i/N_{site} [A/cm ²]
C ₅₃ H ₁₈ N	OOH* \rightarrow O*	0.86	1.37×10^{-24}
C ₉₅ H ₂₄ N	$O_2^* \rightarrow$ OOH*	0.75	9.73×10^{-23}
C ₁₄₉ H ₃₀ N	$O_2^* \rightarrow$ OOH*	0.62	1.20×10^{-20}

電流密度と反応電位から、パワー ($i \times U_{Max}$) を見積もることで電池としての出力性能を評価できる。クラスターサイズの増大に伴って、律速過程である $O_{2(gas)} \rightarrow O_2^*$ の E_a が増加し、電流密度は低下している。C₅₃H₁₈N の電流密度は、他の 2 サイズに比べて 2 桁高い値であるため、 U_{Max} が低くても、パワーの観点からは C₅₃H₁₈N が最適なクラスターと言える。一方、 $O_{2(gas)} \rightarrow O_2^*$ 過程を除けば、3 つ N_{in} -GNC の中では電流密度も反応電位も高い C₁₄₉H₃₀N が最も良く、それよりもサイズの大きな C₂₁₅H₃₆N はさらにパワーが高くなることが予想される。しかし、もし $O_{2(gas)} \rightarrow O_2^*$ 過程を除く律速過程の E_a が、クラスターサイズの増大に伴って低下し続けるならば、電流密度は指数関数的に上昇

するため、 U_{Max} の大小に関わらず、クラスターサイズが大きければ大きいほどパワーが得られることになる。

6.3 まとめ

本章では、面内に窒素をドーピングした GNC に注目し、ORR に対する触媒性能が最大となるクラスターサイズを探った。クラスターサイズの増大に伴って、各反応中間体の ΔG は高くなり、 U_{Max} も上昇する傾向が得られた。一方、非常に大きな N_{in} -GNC とみなせる N-GS において、 ΔG は N_{in} -GNC に比べて高く、 U_{Max} は低かった。各反応ステップの ΔG 差のクラスターサイズ依存性を線形近似し、その値から U_{Max} のクラスター半径依存性を見積もった。クラスターサイズの増大に伴って、 ΔG は高くなり、 U_{Max} は上昇するが、最適な ΔG となる半径 13.8\AA で、 U_{Max} は最大 (1.07 V) となり、それより大きなサイズでは U_{Max} が低下する。この傾向は、非常に大きな N_{in} -GNC とみなせる N-GS において、 ΔG が高く U_{Max} が低いことと矛盾しない。 ΔG の上昇に伴って、 U_{Max} を決定する反応ステップが切り替わるため、クラスター半径に対して U_{Max} の変化は火山型になり、最適なクラスターサイズが存在することが示唆された。 $4e^-$ 経路では半径 13.8\AA で最大値 1.07 V 、 $2e^-$ 経路では半径 21.0\AA で最大値 0.68 V となることが予測された。反応電位と $4e^-$ 経路に対する経路の選択性の2つの観点から、 $4e^-$ 経路の U_{Max} が高く、 $2e^-$ 経路の U_{Max} が低くなるのが最適な N_{in} -GNC である。 $4e^-$ 経路と $2e^-$ 経路で、 U_{Max} が最大となるクラスター半径が異なるため、 $4e^-$ 経路の U_{Max} が最大値に最も近い $C_{215}H_{36}N$ (半径 13.6\AA 、 $U_{\text{Max}} = 1.05\text{ V}$) が最適な N_{in} -GNC であることが予測できた。

自由エネルギーに基づく熱力学的な評価に加えて、反応速度論的な観点から ORR について議論するために E_a を評価した。各反応ステップにおける TS 構造を計算し、 E_a を求めた。 E_a が最も高い律速過程は、 $O_{2(\text{gas})} \rightarrow O_2^*$ であることがわかった。反応ステップごとに E_a のクラスターサイズ依存性が異なる傾向が得られた。律速過程の E_a から電流密度を見積もった。 $O_{2(\text{gas})} \rightarrow O_2^*$ の E_a はクラスターサイズの増大に伴ってわずかに増加し、電流密度は反応サイト 1 つあたり 10^{-41} – 10^{-43} A/cm^2 程度であった。電流密度がクラスターサイズの増大に伴って低下するため、パワーの観点からは U_{Max} が最大となる $C_{215}H_{36}N$ が最適な N_{in} -GNC とは言えない。一方、 $O_{2(\text{gas})} \rightarrow O_2^*$ 過程を除けば、クラスターサイズの増大に伴って、 E_a の最大値は減少傾向であるため、クラスターサイズが大きいほど電流密度が増大することが示唆された。 E_a に対して指数関数的に変化する電流密度が、クラスターサイズの増大に伴って上昇し続けるならば、 U_{Max} の大小に関わらず、クラスターサイズが大きければ大きいほどパワーが得られることになる。

第 4 章から本章まで、様々なモデルを用いて N-graphene 上の ORR を評価してきた。反応電位、反応経路の選択性の観点から、有限サイズである GNC の面内に窒素をドーピングした N_{in} -GNC が ORR 触媒性能が高いことを明らかにし、クラスター半径 13.8\AA で U_{Max} は最大 (1.07 V) となることも予測した。さらに、反応速度論的観点から電流密度

も評価し、多面的に ORR 活性を調べた。最適な窒素ドーピング位置やクラスターサイズについて、原子レベルでの ORR 触媒設計の指針を提案することができた。

第7章 鉄フタロシアニン系分子における ORR

本章では単分子系触媒材料である鉄フタロシアニンに注目し、これまで N-doped graphene を対象としてきた本研究手法が、実際に作製可能な分子触媒の設計指針となり得るのかを、議論する。実際の実験結果と、本研究における理論計算の結果との整合性を評価する。

7.1 鉄フタロシアニン (Fe phthalocyanine: FePc)

鉄フタロシアニン (Fe phthalocyanine: FePc) は FeN_4 構造を中心に持つ CN ベースの分子である。 FeN_4 構造を有する graphene などが ORR に対する触媒性を示すことは先行研究によって明らかにされており [107,108]、FePc 分子についても ORR 活性を有することが明らかにされている [109–112]。Pc 系分子は中心金属を変えることで電子状態が大きく変化するため [113–118]、様々なデバイスへの応用が期待されている。Rh や Ir といった貴金属フタロシアニンが高い ORR 活性を有することが報告されている [119]。

本研究では中心金属ではなく FePc の外側の六員環に窒素を置換ドープする (ピリジンやピラジン構造) ことで電子状態を変化させ、ORR 活性を高めることを試みた。ごく最近、FePc の外環の六員環の炭素原子の一部を窒素原子で置換した鉄フタロシアニン誘導体 (Fe azaphthalocyanine: FeAzPc) が実験的に合成され、FePc よりも高い ORR 活性を示すことが明らかになった [関連論文 3]。また窒素原子の数が 4 つの FeAzPc-4N (ピリジン型) と 8 つの FeAzPc-4N (ピラジン型) を比較したところ、FeAzPc-4N の方が高い ORR 活性を示すことがわかった。また、FePc、FeAzPc ともに反応サイトは鉄原子上であり、反応電子数は 4 であること、すなわち $4e^-$ 経路に対する選択性を有することが示された。

7.2 計算モデルと計算条件

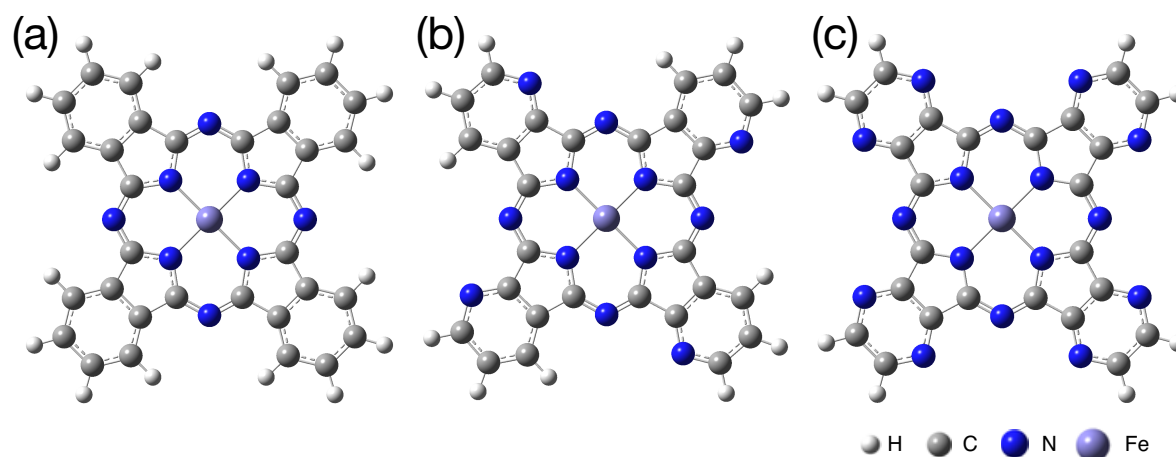


図 7.2.1 FePc および FeAzPc の計算モデル (白球: 水素、灰球: 炭素、青球: 窒素、紫球: 鉄) (a) FePc、(b) FeAzPc-4N、(c) FeAzPc-8N

図 7.2.1 は、FePc および FeAzPc の計算モデルを示す。これら 3 つの分子の ORR に対する触媒性を第一原理計算を用いて評価した。ORR の始状態である O_2 分子の吸着構造を計算した。反応サイトとなる鉄原子上に反応中間体 (OOH, O, OH) が吸着したモデルの構造最適化および全エネルギー計算を実行し、ORR における反応自由エネルギー (ΔG) を算出した。全ての DFT 計算は Gaussian09 [93] を用いて実行し、交換相関項は B3LYP [94,95]、基底関数は鉄原子のみ 3d 軌道を考慮した cc-pVTZ [120]、その他の原子は 6-31g (d, p) [96] とした。構造最適化の収束条件は、「各原子にかかる力 < 0.0003 Ha/bohr」とした。

7.3 O₂ 分子吸着

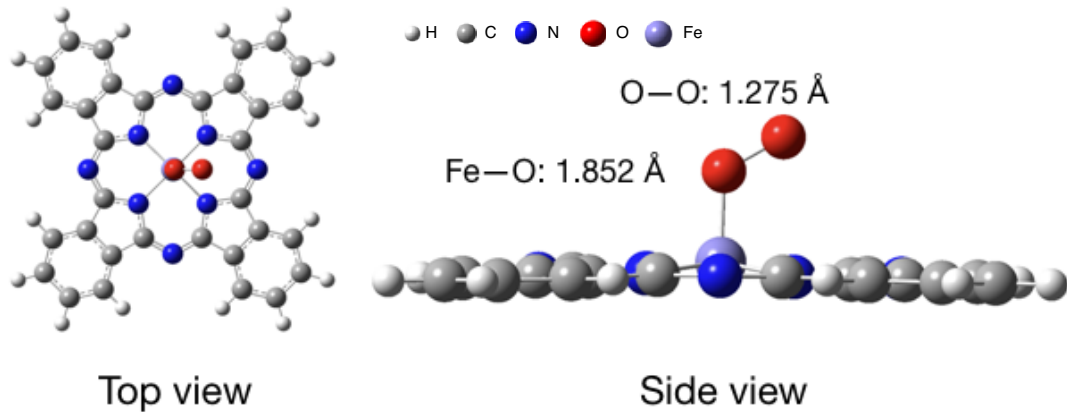


図 7.3.1 FePc における O₂ 分子吸着 (白球: 水素、灰球: 炭素、青球: 窒素、赤球: 酸素、紫球: 鉄)

ORR の始状態である O₂ 分子の吸着構造を計算した。FePc 上で O₂ 分子が最も安定に吸着するのは、鉄原子上となり、実験結果を再現している。図 7.3.1 は、FePc に O₂ 分子が吸着した最安定構造を示す。O₂ 分子は鉄原子上に oneleg で吸着し、吸着エネルギー ($\Delta E_{\text{ad}} = E(\text{O}_2^*) - E(*) - E(\text{O}_2)$) は 0.31 eV であった。ここで、 $E(\text{O}_2^*)$ 、 $E(\text{O}_2^*)$ 、 $E(\text{O}_2)$ は、それぞれ O₂ 分子が吸着した FePc、FePc、O₂ 分子の全エネルギーを示す。FePc と同様に FeAzPc-4N と FeAzPc-8N でも O₂ 分子は鉄原子上に oneleg で吸着し、 ΔE_{ad} はそれぞれ 0.49 eV、0.39 eV であった。つまり、 ΔE_{ad} は FePc < FeAzPc-8N < FeAzPc-4N となり、O₂ の吸着力が最も強いのは FePc であった。

7.4 ORR に対する触媒性

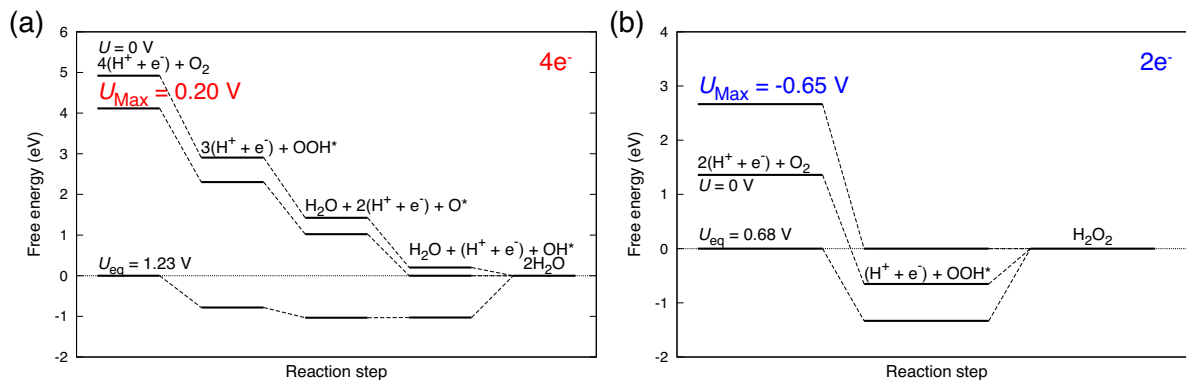


図 7.4.1 FePc の自由エネルギーダイアグラム ($U=0$ V、熱力学的に ORR が進行可能な最大電極電位 (U_{Max})、ORR の平衡電位 (U_{eq}) 時の自由エネルギーダイアグラム) (a) $4e^-$ 経路 (b) $2e^-$ 経路

図 7.4.1 は FePc の ORR における自由エネルギーダイアグラムを示す。 $4e^-$ 経路の $U=0$ V のダイアグラムでは、すべての反応ステップで ΔG がダウンヒルになっており、反応が自発的に進行することがわかる。 U_{Max} は 0.20 V であった。一方、 $2e^-$ 経路では、 $U=0$ V のダイアグラムにおいて、 $\text{OOH}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ のステップで ΔG がアップヒルになっており、 $U_{\text{Max}} = -0.65$ V であった。したがって、 OOH^* で反応が停止し、 H_2O_2 は生成されないため、 $4e^-$ 経路に対する高い選択性を有することが示された。

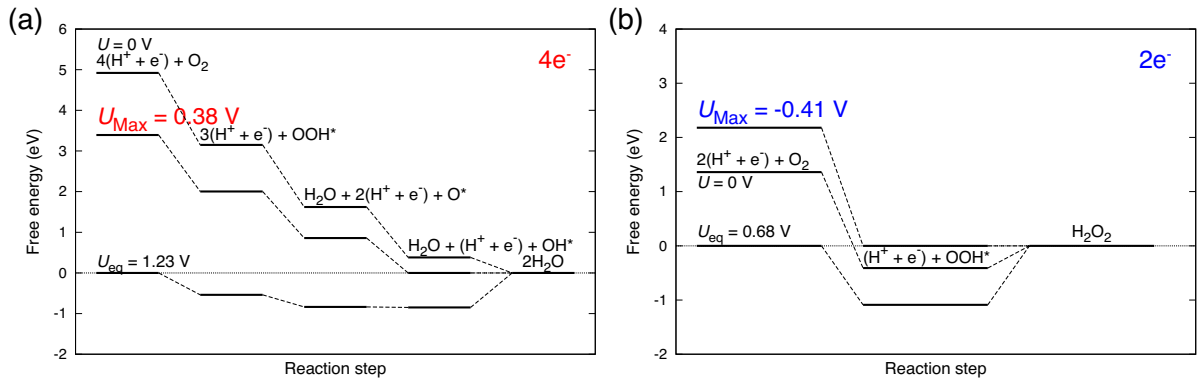


図 7.4.2 FeAzPc-4N の自由エネルギーダイアグラム ($U=0$ V、熱力学的に ORR が進行可能な最大電極電位 (U_{Max})、ORR の平衡電位 (U_{eq}) 時の自由エネルギーダイアグラム) (a) $4e^-$ 経路 (b) $2e^-$ 経路

FePc において、1つの六員環あたり1つの炭素原子を窒素原子で置換(計4つ) FeAzPc-4N の ORR に対する触媒性を評価した。図 7.4.2 は FeAzPc-4N の ORR における自由エネルギーダイアグラムを示す。 $4e^-$ 経路と $2e^-$ 経路の U_{Max} は、それぞれ 0.38 V および -0.41 V であった。FePc と同様に $4e^-$ 経路に対する高い選択性を有することが示された。FePc に比べて、各反応中間体の ΔG が高く、反応中間体の吸着が弱まったことにより、 U_{Max} を決定づける $\text{OH}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ の ΔG 差が大きくなり、 $4e^-$ 経路の U_{Max} が高くなっていることがわかる。 $4e^-$ 経路の U_{Max} が、 $\text{FePc} < \text{FeAzPc-4N}$ であることは、実験結果と一致している。

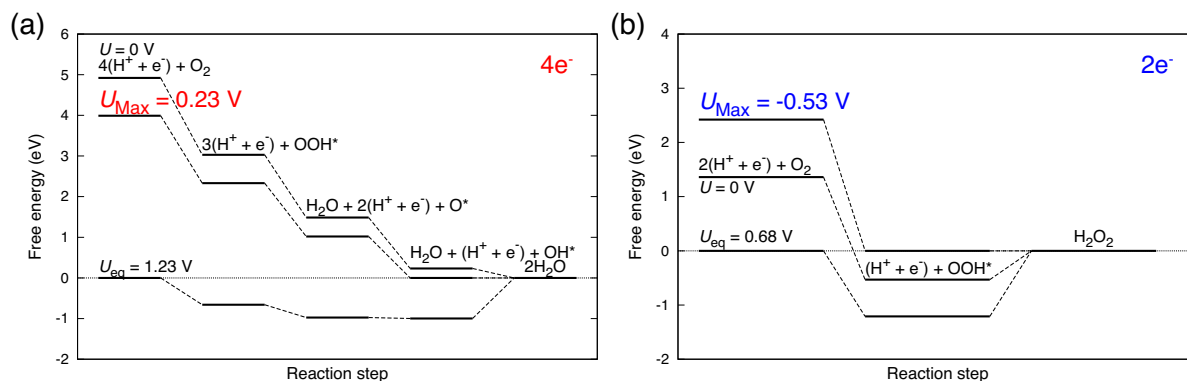


図 7.4.3 FeAzPc-8N の自由エネルギーダイアグラム ($U=0$ V、熱力学的に ORR が進行可能な最大電極電位 (U_{Max})、ORR の平衡電位 (U_{eq}) 時の自由エネルギーダイアグラム (a) $4e^-$ 経路 (b) $2e^-$ 経路

FePc において、1 つの六員環あたり 2 つの炭素原子を窒素原子で置換 (計 8 つ) した FeAzPc-8N の ORR に対する触媒性を評価した。図 7.4.3 は FeAzPc-8N の ORR における自由エネルギーダイアグラムを示す。 $4e^-$ 経路と $2e^-$ 経路の U_{Max} は、それぞれ 0.23 V および -0.53 V であった。FePc および FeAzPc-8N と同様に $4e^-$ 経路に対する非常に高い選択性を有することが示された。FePc に比べて、 ΔG がわずかに上昇しており、 U_{Max} が若干高くなっている。しかし、FeAzPc-4N と比較すると、 U_{Max} は低い。 $4e^-$ 経路の U_{Max} が、 $\text{FePc} < \text{FeAzPc-8N} < \text{FeAzPc-4N}$ となったことは、実験結果と一致している。

FePc の六員環の炭素原子が電気陰性度の高い窒素原子に置き換わることで、中心鉄原子上の反応中間体の吸着が弱まり、FeAzPc において ORR 活性が高くなったと考えられる。しかし、置換する窒素原子をさらに増やすことによって触媒性は向上しなかった。この理由に対する詳細な考察は今後の課題であるが、反応電位の大きさという点で本研究の手法による触媒性評価と実験との整合が確認できた。中心金属を鉄原子以外の遷移金属原子に変えることや六員環に電子吸引または電子供与性のある修飾基を付加することで、ORR 活性のさらなる向上が期待できる。

7.5 まとめ

第4章から第6章までは、一貫して N-doped graphene の触媒性を理論計算を用いて評価してきた。本章では、第一原理計算により求めた自由エネルギーから ORR に対する触媒性を評価するという本研究の手法が、分子触媒の設計指針となり得るのかを実験と計算を突き合わせることで確認した。ごく最近、 FeN_4 構造を中心に持つ FePc の外側の六員環に窒素を置換ドープした FeAzPc が、 $4e^-$ 経路を中心とした ORR において、高い反応電位を有することが実験的に明らかになった [関連論文 3]。特に窒素原子を4つドープした FeAzPc-4N が最も ORR 活性が高いことがわかった。第一原理計算を用いて自由エネルギーを計算し、触媒性を評価した結果、 FePc よりも FeAzPc の U_{Max} が高く、特に FeAzPc-4N が最も高い U_{Max} を示した。さらに $2e^-$ 経路の U_{Max} は負の値となり、 $4e^-$ 経路に対する選択性を有することも明らかにした。炭素原子より電気陰性度の高い窒素原子を置換ドープすることで、中心鉄原子と反応中間体の相互作用を変化させ、 FePc よりも反応中間体が吸着しづらくなったことで、 $\text{FeAzPc}U_{\text{Max}}$ が高くなったと考えられる。反応サイトが分子中心の鉄原子であること、 U_{Max} の大小関係が $\text{FePc} < \text{FeAzPc-8N} < \text{FeAzPc-4N}$ であること、 $4e^-$ 経路の ORR が進行することにおいて、実験との高い整合性が確認できた。先行研究では、Rh や Ir といった貴金属フタロシアニンが高い ORR 活性を有することが報告されていたが [119]、安価な Fe 原子を用いても誘導体化することで高活性を有する ORR 触媒を実現できることを本研究により明らかにした。分子触媒は原子レベルの構造制御が可能であるため、 FePc の中心金属原子、置換ドープする窒素原子の数や位置、電子状態変化をもたらす修飾基の種類などのスクリーニングによって、さらに高性能な ORR 触媒の実現が期待できる。スクリーニングを行うにあたっては、安定構造や電子状態を見積もることができる理論計算が有効であると考えられる。実験との整合性が示された本研究手法による ORR 活性評価は、 FeAzPc のような新たな分子触媒の設計に効果的であることが示唆された。本研究によって N-GNC や FeAzPc における原子レベルでの触媒設計指針が示されたことは、高い ORR 活性を有する新規カーボンアロイ触媒実現のための大きな進歩である。貴金属フリーな高性能触媒が作製されれば、燃料電池や空気電池のさらなる普及が期待できる。

第8章 結論と今後の展望

8.1 結論

本研究では、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いて、N-doped graphene の ORR に対する触媒性を評価した。特に窒素位置が面内の N-doped graphene の ORR 活性に注目した。エッジに囲まれ、有限サイズである N-GNC における ORR の窒素位置依存性を評価し、エッジと面内の ORR 活性の違いを考察した。窒素ドーパースイトが面内である N-GNC は、エッジに比べて高い反応電位および $4e^-$ 経路に対する選択性を示すため、高出力・高耐久性が期待できることが示唆された。さらに、反応場に存在する水分子が、 $4e^-$ 経路に対する選択性の発現に重要な役割を果たしていることも明らかにした。面内窒素ドーパの N-GNC の高い触媒性能が、単純にエッジから離れることによるものか、エッジに囲まれていることによる閉じ込め効果によるものかを調べるために、無限に長いエッジに挟まれた N-GNR の ORR に対する触媒性を評価した。N-GNC とは異なり、N-GNR ではエッジ近傍窒素ドーパモデルでのみ $4e^-$ 経路に対する選択性が発現し、面内ドーパでは高い触媒性能は得られなかった。したがって、N-GNC 面内における $4e^-$ 経路に対する高い選択性は単純にエッジから離れることによるものではなく、エッジに囲まれ 2 次元的に閉じ込められているという有限サイズ効果に起因することが示唆された。

面内に窒素をドーパした GNC に注目し、ORR に対する触媒性能が最大となるクラスターサイズを探った。クラスターサイズの増大に伴って、各反応中間体の ΔG は高くなり、反応中間体が吸着しづらくなることがわかった。各反応ステップの ΔG 差のクラスターサイズ依存性から、 U_{Max} のクラスター半径依存性を見積もった。 ΔG の上昇に伴って、 U_{Max} を決定する反応ステップが切り替わるため、クラスター半径に対して U_{Max} の変化は火山型になり、最適なクラスターサイズが存在することが示唆された。最大サイズの極限である N-GS において、 ΔG が高く U_{Max} が低いこともこの傾向と合致する。 $4e^-$ 経路では半径 13.8\AA で最大値 1.07 V 、 $2e^-$ 経路では半径 21.0\AA で最大値 0.68 V となることが予測された。 $4e^-$ 経路の U_{Max} が最大値に最も近い $\text{C}_{215}\text{H}_{36}\text{N}$ (半径 13.6\AA 、 $U_{\text{Max}} = 1.05\text{ V}$) が最適な N-GNC であることが予測できた。

各反応ステップにおける TS 構造を計算し、活性化エネルギー (E_a) を求めた。最も高い E_a を必要とする律速過程は、 $\text{O}_{2(\text{gas})} \rightarrow \text{O}_2^*$ であることがわかった。 $\text{O}_{2(\text{gas})} \rightarrow \text{O}_2^*$ の E_a

はクラスターサイズの増大に伴ってわずかに上昇し、電流密度は1つの反応サイトあたり 10^{-41} 10^{-43} A/cm² 程度であった。クラスターサイズが小さい方が $O_{2(gas)} \rightarrow O_2^*$ の電流密度は高く、クラスターサイズの増大に伴って電流密度は低下する。一方、 $O_{2(gas)} \rightarrow O_2^*$ を除けば、クラスターサイズの増大に伴って電流密度は上昇傾向にあることもわかった。N-doped graphene 上の ORR を評価し、最適な窒素ドーピング位置やクラスターサイズについて、原子レベルでの ORR 触媒設計の指針を提案することができた。

最後に、第一原理計算により求めた自由エネルギーから ORR に対する触媒性を評価するという本研究の手法が、分子触媒の設計指針となり得るのかを実験結果を参照可能な系に対して確認した。ごく最近、FeN₄ 構造を中心に持つ FePc の外側の六員環に窒素を置換ドーピングした FeAzPc が、ORR において、高い反応電位と選択性を有することが実験的に明らかになった。特に窒素原子を4つドーピングした FeAzPc-4N が最も ORR 活性が高いことがわかった。本研究手法により触媒性を評価した結果、確かに FePc よりも FeAzPc の U_{Max} が高く、特に FeAzPc-4N が最も高い U_{Max} を示した。さらに $2e^-$ 経路の U_{Max} は負の値となり、実験で確認されている $4e^-$ 経路に対する選択性も説明することができた。反応サイトが分子中心の鉄原子である点も含め、実験との整合性が示された本研究手法による ORR 活性評価は、FeAzPc のような新たな分子触媒の設計に効果的であることが示唆された。

これまで、窒素をドーピングしたカーボンアロイ系物質の ORR 活性の理論的評価は数多く報告されてきたが、いずれもある特定の構造 (系統性のない特定のモデル) に対して行われてきた。しかし、触媒性能向上や最適な構造にたどり着くための原子レベルでの指針は示されてこなかった。本研究では、窒素位置やクラスターサイズに着目し、それらを系統的に変化させることで、最適な窒素位置およびクラスターサイズを特定することに成功した。反応経路の選択性や反応場の水の重要性といった、これまでに詳細には言及されてこなかった観点からも触媒性について議論し、窒素ドーピンググラフェン面内の高い ORR 活性を明らかにした。ある視点において触媒性を系統的に理解することで、ORR の原子レベルでのメカニズムを明らかにし、高性能な触媒設計の指針の一端を提案することができた。N-GNC や FeAzPc における原子レベルでの触媒設計指針が示されたことは、さらに高い ORR 活性を有する新規カーボンアロイ触媒の最適化への道を拓くことになるだろう。

8.2 今後の課題と展望

8.2.1 窒素ドーピンググラフェン

本研究で示した指針をもとに ORR 活性の高い N-GNC を作製するためには、graphene 面内に窒素を取り込む必要がある。しかし、窒素は熱力学的にはエッジに位置するのが安定である。そのため、非熱平衡状態下における N-GNC の合成技術が不可欠であり、N-graphene 作製技術のさらなる発展が望まれる。

様々なモデルを用いて N-graphene の ORR に対する触媒性を評価してきたが、本研究では、置換ドーピングする「窒素原子が一つである」、エッジを除いて「graphitic 型の C-N 結合である」、N-graphene を担持させる「基板の効果を取り入れていない」という 3 つの条件下でモデルを考えていた。窒素原子が複数あることで、単純に反応サイトが増加し、触媒性能が向上するかはわからない。近接する窒素原子間の相互作用により電子状態が変化するため、配置や距離によっては触媒性能が良くも悪くもなることが十分に考えられる。Graphitic-N やエッジの pyridinic-N 以外にも、欠陥の pyridinic-N や五員環の pyrrolic-N など、N-graphene 中の C-N 結合は数多く存在する。欠陥が存在する効果や複数の C-N 結合が共存することで触媒性能は変化すると考えられる。N-graphene はファンデルワールス力によって基板と相互作用すると考えられ、基板によって電子状態が変化することが考えられる。さらに、基板の電気伝導性などの違いによっても電池としての性能は大きく変わると考えられる。実際に作製される N-graphene に近いモデルを考えたり、シンプルで秩序立った原子配列を持つ N-graphene の作製が可能となれば、実験と理論との整合性を確認しながらより詳細な、ORR のメカニズムを解明でき、高性能な触媒の実現が期待できる。

8.2.2 フタロシアニン系分子

FePc の六員環の炭素原子が電気陰性度の高い窒素原子に置き換わることで、中心鉄原子上の反応中間体の吸着が弱まり、FeAzPc において ORR 活性が高くなったと考えられる。しかし、置換する窒素原子をさらに増やすことによって触媒性は向上しなかった。 $(U_{\text{Max}}$ の大小関係が $\text{FePc} < \text{FeAzPc-8N} < \text{FeAzPc-4N}$) この理由に対する詳細な考察が今後の課題の一つである。FePc の中心金属原子、置換ドープする窒素原子の数や位置、電子状態変化をもたらす修飾基の種類などのスクリーニングによって、さらに高性能な ORR 触媒の設計が期待できる。中心金属を鉄原子以外の遷移金属原子に変えることや六員環に電子吸引または電子供与性のある修飾基を付加することで、ORR 活性がどのように変化するのかを理論計算によって明らかにする必要がある。

付録 A 第一原理計算

本章では省略したが、補足資料として本研究に用いた電子状態計算の原理の詳細について述べる。

第一原理計算とは、経験的なパラメータを用いずにシュレディンガー方程式を数値的に解くことで、電子状態を理論的に求める方法である。多くの電子と原子核が存在する結晶中における電子の振る舞いをできるだけ正確に調べることは、言い換えると電子が満足する結晶中のシュレディンガー方程式をできるだけ正確に解くことが、第一原理計算の基本的思想である。

ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ の中で運動する電子はシュレディンガー方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (\text{A.0.1})$$

に従う。ここで、 $\hbar = h/2\pi$ (h はプランク定数)、 m は電子の質量、 $V(\mathbf{r})$ は外場ポテンシャル、 E はエネルギー固有値、 $\Psi(\mathbf{r})$ は電子の波動関数である。式 (A.0.1) は一つの電子がポテンシャル V に存在するときに電子が従う方程式である。

断熱近似

凝縮系の構成要素には電子と原子核が存在する。凝縮系を量子力学的に記述すると、全系の非相対論的ハミルトニアン \mathcal{H} は、

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,n} \frac{Z_n e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|} + \sum_n \frac{\mathbf{P}_n^2}{2M_n} + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \frac{Z_n Z_m e^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|} \quad (\text{A.0.2})$$

と表される。ここで、 $-e (< 0)$ は電子の電荷、 \mathbf{r}_i は i 番目の電子の座標変数、その運動量 \mathbf{p}_i は、

$$\mathbf{p}_i = -i\hbar \nabla_i \quad (\text{A.0.3})$$

で与えられる。また、 \mathbf{R}_n 、 Z_n および M_n は n 番目の原子核の座標変数、原子番号および質量で、その運動量 \mathbf{P}_n は、

$$\mathbf{P}_n = -i\hbar \nabla_n \quad (\text{A.0.4})$$

で与えられる。式 (A.0.2) において、それぞれの項は順番に、電子の運動エネルギー、電子間のクーロン相互作用エネルギー、原子核と電子間のクーロン相互作用エネルギー、原子核の運動エネルギー、原子核間のクーロン相互作用エネルギーの演算子を表す。式 (A.0.2) のハミルトニアンに対する固有エネルギーを ε とすると、シュレディンガー方程式は、

$$\mathcal{H}\Phi = \varepsilon\Phi \quad (\text{A.0.5})$$

となり、これを満たす固有関数として、

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \dots; \mathbf{R}_1, \dots) = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots; \mathbf{R}_1, \dots)\phi(\mathbf{R}_1, \dots) \quad (\text{A.0.6})$$

という形の解を仮定する。ここで、 Ψ は式 (A.0.2) のうちの電子系部分のハミルトニアン

$$\mathcal{H}_{\text{el}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - e^2 \sum_{i,n} \frac{Z_n}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|} \quad (\text{A.0.7})$$

の固有関数で、

$$\mathcal{H}_{\text{el}}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots; \mathbf{R}_1, \dots) = E(\mathbf{R}_1, \dots)\Psi(\mathbf{r}_1, \dots; \mathbf{R}_1, \dots) \quad (\text{A.0.8})$$

を満たす。ここで、電子系のエネルギー固有値 E は原子核位置に依存している。式 (A.0.6) の波動関数に式 (A.0.2) のハミルトニアンを作用させ、式 (A.0.5) の左辺を計算すると、式 (A.0.8) を用いて、

$$\begin{aligned} \mathcal{H}\Phi = \Psi \left[-\sum_n \frac{\hbar^2}{2M_n} \nabla_n^2 + E(\mathbf{R}_1, \dots) + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \frac{Z_n Z_m e^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|} \right] \phi \\ - \sum_n \frac{\hbar^2}{2M_n} \{2\nabla_n \Psi \cdot \nabla_n \phi + \phi \nabla_n^2 \Psi\} \quad (\text{A.0.9}) \end{aligned}$$

が得られる。式 (A.0.2) のハミルトニアンの固有解 Φ は、式 (A.0.9) の右辺第 2 項を無視する近似を導入すると、原子核に関する波動関数 ϕ が、

$$\left\{ -\sum_n \frac{\hbar^2}{2M_n} \nabla_n^2 + E(\mathbf{R}_1, \dots) + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \frac{Z_n Z_m e^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|} \right\} \phi(\mathbf{R}_1, \dots) = \varepsilon \phi(\mathbf{R}_1, \dots) \quad (\text{A.0.10})$$

を満たせば解ける。

式 (A.0.9) の右辺第 2 項を無視する近似は、電子系と原子核系の運動の断熱的な分離を意味するので、断熱近似と呼ばれている。すなわち、式 (A.0.10) の左辺括弧内の第 2 項は格子系に対する電子系からの断熱的な寄与で、その第 2 項と第 3 項の和は原子核の運動

に対するポテンシャル項を表すので、合わせて断熱ポテンシャルという。断熱近似は、電子と原子核とを分けて取り扱うことを可能にし、計算において電子と原子核の相互作用を含む非断熱項を無視することができる。

Hartree-Fock 近似

多電子系においてフェルミ粒子である電子が満たすべき最も重要な規則はパウリの原理である。パウリの原理に従うと、一つのスピン軌道には一つの電子しか入ることができない。つまり、多電子波動関数に関してパウリの原理は、任意の電子対の座標変数とスピン変数の同時交換に対してその符号を変えなければならない (反対称性)。

$$\Psi(\cdots, \mathbf{r}_i, \cdots, \mathbf{r}_j, \cdots) = -\Psi(\cdots, \mathbf{r}_j, \cdots, \mathbf{r}_i, \cdots) \quad (\text{A.0.11})$$

式 (A.0.11) で、 $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_j$ とすると $\Psi = 0$ となることから、波動関数の反対称性は二つの電子が一つの量子力学的状態を占めることができないというパウリの原理を保証する。そこで反対称性を考慮して、次のような行列式で多電子波動関数を表現する。

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_1(\mathbf{r}_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1) & \psi_N(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{A.0.12})$$

この多電子波動関数の表式は Slater 行列式と呼ばれる。このような波動関数に対して、一電子軌道に関する規格直交条件を用いてエネルギーの変分を求めると一電子方程式として、

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) + \left[e^2 \sum_{j=1}^N \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \Psi_i(\mathbf{r}) \\ - \left[e^2 \sum_{j=1(//)}^N \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \Psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (\text{A.0.13})$$

が得られる。このように電子の交換に対する反対称性を正しく考慮した記述を Hartree-Fock 近似という。式 (A.0.13) の左辺第 4 項を交換項と言い、 j に関する和における (//) の意味は、 i 番目の電子と同じ (平行) スピンの項のみがスピン変数の積分の結果として残ることを示す。

密度汎関数理論

Hartree-Fock 近似では、多電子系の波動関数を仮定してシュレディンガー方程式を解いている。一方、密度汎関数理論では、系の電子エネルギーを全電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ に対して変分することによってシュレディンガー方程式を解く。密度汎関数理論は、Hohenberg と Kohn によって提唱 [121] され、Kohn と Sham によって実用的な形に定式化 [122] された。

N 電子系のハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \quad (\text{A.0.14})$$

と表され、対応するシュレディンガー方程式は、

$$\mathcal{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (\text{A.0.15})$$

である。式 (A.0.14) の $v(\mathbf{r}_i)$ は i 番目の電子に働く原子核からのポテンシャル (外場) である。外場 $v(\mathbf{r}_i)$ と電子数 N が決まれば、系のハミルトニアンが求まる。求めたハミルトニアンを用いて式 (A.0.15) を解くことで系の電子状態を求めることができる。

Hohenberg-Kohn の定理 [121]

Hohenberg-Kohn の定理の基本は、系の全電子密度 $n(\mathbf{r})$ を決定すれば、波動関数 Ψ も含めた系の基底状態の電子的性質がすべて決定されるというものである。すなわち、電子系の全エネルギーは、全電子密度 $n(\mathbf{r})$ によって一意的に表される。

Hohenberg-Kohn の定理は 2 つある。

- [定理 1]
基底状態が縮退していないとき、外場 $v(\mathbf{r})$ と基底状態の波動関数 $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ は電子密度 $n(\mathbf{r})$ を与えると一意的に決まる。
- [定理 2]
基底状態のエネルギー $E_v[n(\mathbf{r})]$ は正しい電子密度 $n(\mathbf{r})$ に対して最小になる。

[定理 1 の証明]

N 電子系の縮退していない基底状態を考え、このときの電子密度を $n(\mathbf{r})$ とする。同じ電子密度 $n(\mathbf{r})$ を与える 2 種類の外場 $v(\mathbf{r})$ と $v'(\mathbf{r})$ があると仮定する。 $v(\mathbf{r})$ を含むハミル

トニアンを \mathcal{H} 、 $v'(\mathbf{r})$ を含むハミルトニアンを \mathcal{H}' とし、

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{A.0.16})$$

$$\mathcal{H}'\Psi' = E'\Psi' \quad (\text{A.0.17})$$

であるとする。このとき、外場の演算子 V を用いると、

$$\begin{aligned} E &= (\Psi, \mathcal{H}\Psi) < (\Psi', \mathcal{H}\Psi') \\ &= (\Psi', (\mathcal{H} - V' + V)\Psi') \\ &= E' + \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{A.0.18})$$

であり、同様に

$$E' < E + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{A.0.19})$$

であるから、式 (A.0.18) と式 (A.0.19) の両辺を加えて、

$$E + E' < E + E' \quad (\text{A.0.20})$$

となり矛盾する。したがって、同じ $n(\mathbf{r})$ を与える $v(\mathbf{r})$ と $v'(\mathbf{r})$ は存在しない。すなわち、ある $n(\mathbf{r})$ に対して、外場 $v(\mathbf{r})$ と基底状態の波動関数 Ψ は一意的であり、定理 1 が証明された。

もともと、外場 $v(\mathbf{r})$ が与えられて、量子力学の記述に従いシュレディンガー方程式を解くことで基底状態の波動関数 $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ や 1 体の電子密度 $n(\mathbf{r})$ が一意的に決定されるのであるから、この定理は、 $v(\mathbf{r})$ と $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ は $n(\mathbf{r})$ と一対一の対応ができることを意味しており、基底状態に関する量はすべて電子密度 $n(\mathbf{r})$ の一意的でユニバーサルな汎関数である。例えば、基底状態のエネルギー E は、

$$E_v[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{A.0.21})$$

と書け、電子の運動エネルギーとクーロン相互作用エネルギーの汎関数 $F[n(\mathbf{r})]$ は外場 $v(\mathbf{r})$ に依らず $n(\mathbf{r})$ の汎関数として表現される。

$$F[n(\mathbf{r})] = (\Psi, (T + U)\Psi) \quad (\text{A.0.22})$$

ここで、 T は電子の運動エネルギーの演算子、 U はクーロン相互作用エネルギーの演算子である。定理 2 はこの基底状態のエネルギーに関する変分原理である。

[定理 2 の証明]

電子密度 $n(\mathbf{r})$ が外場 $v(\mathbf{r})$ のもとでの波動関数を Ψ とし、また電子密度 $n'(\mathbf{r})$ が外場 $v'(\mathbf{r})$ ($\neq v(\mathbf{r})$) のもとでの波動関数を Ψ' とする。外場の演算子 V 、電子の運動エネルギー

の演算子 T 、クーロン相互作用エネルギーの演算子 U を用いると、

$$\begin{aligned} E_v[\Psi'] &= (\Psi', V\Psi') + (\Psi', (T + U)\Psi') \\ &= \int v(\mathbf{r})n'(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n'] \\ &> E_v[\Psi] = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n] \end{aligned} \quad (\text{A.0.23})$$

となる。したがって、正しい電子密度 $n(\mathbf{r})$ に対して基底状態のエネルギー $E_v[n(\mathbf{r})]$ は最小となり、定理 2 が証明された。

Kohn-Sham 方程式 [122]

基底状態の全エネルギーは、Hohenberg-Kohn の定理より、

$$\begin{aligned} E_v[n(\mathbf{r})] &= F[n(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= T_s[n(\mathbf{r})] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{A.0.24})$$

と書ける。ここで、 $T_s[n(\mathbf{r})]$ は相互作用のないフェルミ粒子系の運動エネルギーで、右辺第 2 項は $n(\mathbf{r})$ の電荷分布による古典的な静電相互作用エネルギーである。また、 $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ は交換相関エネルギーである。

電子数が一定

$$N = \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{A.0.25})$$

の制限条件のもと、式 (A.0.24) のエネルギーの密度に対する変分をとると、

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \left[E_v[n(\mathbf{r})] - \mu \left(\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right) \right] = 0 \quad (\text{A.0.26})$$

となり、式 (A.0.24) を用いると、

$$\frac{\delta T_s[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} - \mu = 0 \quad (\text{A.0.27})$$

が得られる。ここで、 μ はラグランジュの未定係数である。 $\delta T_s[n(\mathbf{r})]/\delta n(\mathbf{r})$ を計算するために、次のような有効ポテンシャル $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ 中の一電子方程式を考える。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{A.0.28})$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{A.0.29})$$

もしこの解が求められれば $T_s[n]$ は、

$$\begin{aligned} T_s[n] &= \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \int v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{A.0.30})$$

となる。式 (A.0.30) の $n(\mathbf{r})$ に関する汎関数微分を調べるために、式 (A.0.28) において

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &\rightarrow n(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r}) \\ v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) &\rightarrow v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) + \delta v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \\ \psi_i(\mathbf{r}) &\rightarrow \psi_i(\mathbf{r}) + \delta \psi_i(\mathbf{r}) \\ \varepsilon_i &\rightarrow \varepsilon_i + \delta \varepsilon_i \end{aligned} \quad (\text{A.0.31})$$

の変化を考え、それらの 1 次までの変化分を求めると、

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \delta \psi_i(\mathbf{r}) + \delta v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \delta \psi_i(\mathbf{r}) + \delta \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{A.0.32})$$

となり、左から ψ_i^* をかけて積分すると、

$$\begin{aligned} \varepsilon_i \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \delta \psi_i(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) + \int \delta v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) |\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \\ = \varepsilon_i \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \delta \psi_i(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) + \delta \varepsilon_i \int |\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{A.0.33})$$

が得られる。さらに、式 (A.0.33) の両辺を i について 1 から N まで和をとると、

$$\sum_{i=1}^N \delta \varepsilon_i = \int \delta v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{A.0.34})$$

となる。式 (A.0.30) の $n(\mathbf{r})$ に関する汎関数微分に式 (A.0.34) を用いると、

$$\begin{aligned} \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} &= \sum_{i=1}^N \frac{\delta \varepsilon_i}{\delta n(\mathbf{r})} - \int \frac{\delta v_{\text{eff}}(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r})} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \\ &= -v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (\text{A.0.35})$$

が得られ、有効ポテンシャル $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ の表式は、式 (A.0.27) を用いると、次式のように

なる。

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} - \mu \quad (\text{A.0.36})$$

結局、 N 電子系の基底状態を求める問題は、有効ポテンシャル $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ を式 (A.0.36) のようにとった一電子方程式 (式 (A.0.28)、式 (A.0.29)) を自己無撞着に解く問題へと帰着される。自己無撞着な解法を以下に示す。

[1] ある試行全電子密度 $n_{\text{in}}(\mathbf{r})$ に対して、有効ポテンシャル $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ を求める。

[2] 得られた $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ を用いて Kohn-Sham 方程式を解くことで、一電子エネルギー ε_i および一電子波動関数 ψ_i が求まる。

[3] 得られた ψ_i に対応する全電子密度 $n_{\text{out}}(\mathbf{r})$ が求まる。

[4] $n_{\text{in}}(\mathbf{r})$ と $n_{\text{out}}(\mathbf{r})$ が一致するように $n(\mathbf{r})$ を決定する。

擬ポテンシャル法

第一原理計算には大きく分けて、系全体に含まれるすべての電子を考慮して計算を行う全電子法と価電子のみを考慮して計算を行う擬ポテンシャル法 [123] の二つの方法が存在する。通常、原子核の周りには内核電子 (イオン芯) と価電子が存在する。一般的に、イオン芯は原子の周りの環境の影響をほとんど受けず、価電子の部分が大きな影響を受けることが多い。このため、物性に大きく関わるのも価電子であり、イオン芯は物性にほとんど寄与しないことが多い。そこで、擬ポテンシャル法では物性の基本的部分に寄与しないイオン芯を固定して、価電子のみを正確に扱う。つまり、「原子核+イオン芯」を擬原子と考え、擬原子がその周りに作る擬似的なポテンシャル (擬ポテンシャル) の周りの価電子の振る舞いを調べようというのが擬ポテンシャル法である。擬ポテンシャル法ではイオン芯の電子を扱わずに済むため、計算時間の大幅な短縮が可能になるとともに、全エネルギーの桁数が小さくなり相対的な計算精度を上げることができる。

分子軌道法

分子軌道法とは、分子における電子状態を、原子軌道関数を用いて記述する方法である。電子配置に対応する波動関数は次式のように Slater 行列式で表される。[124]

$$\Psi(1, 2, \dots, 2n) = [2n!]^{\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) & \cdots & \psi_n(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) & \cdots & \psi_n(2)\beta(2) \\ \vdots & & & & \vdots \\ \psi_1(2n)\alpha(2n) & \cdots & \cdots & \cdots & \psi_n(2n)\beta(2n) \end{vmatrix} \quad (\text{A.0.37})$$

Slater 行列式を構成している n 個の 1 電子分子軌道 ψ_i は、原子軌道 χ_i の一次結合で近似できる。

$$\psi_i = \sum_{i=1}^N C_i \chi_i \quad (\text{A.0.38})$$

これを Linear combination of atomic orbitals (LCAO) 近似といい、原子軌道を基底関数としている。各分子軌道 ψ_i が互いに直交しているという条件下で、全エネルギーの期待値が極小値をとるように、Lagrange の未定乗数法を用いて係数の組み合わせ $\{C_i\}$ を決定する。Hartree-Fock 近似を用いたシュレディンガー方程式の解き方と基本的に原理は同じである。

付録B N-GNR の ORR

図 B.0.1～図 B.0.9 は、pyridinic-N モデルを含む N-GNC の全てのモデルにおける自由エネルギーダイアグラムを示す。(第 4 章の補足データ)

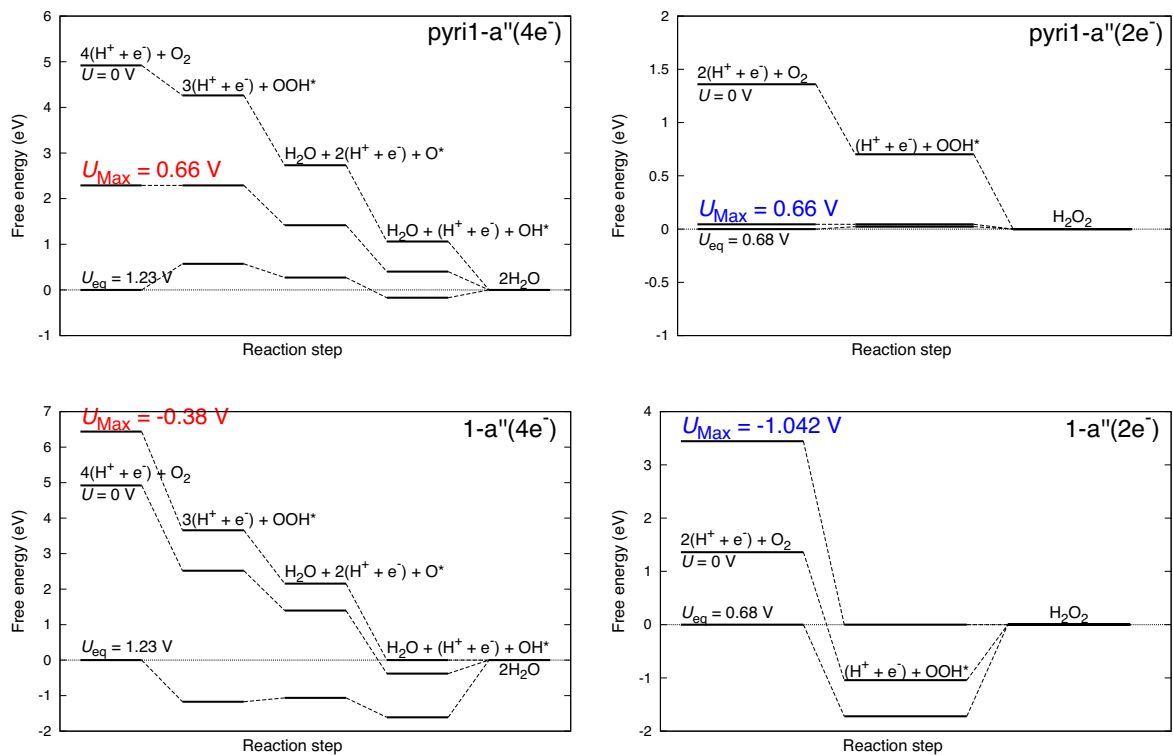


図 B.0.1 モデル pyridinic 1-a'' および 1-a'' の ORR における自由エネルギーダイアグラム ($U=0\text{ V}$ 、熱力学的に ORR が進行可能な最大電極電位 (U_{Max})、ORR の平衡電位 (U_{eq}) 時の自由エネルギーダイアグラム)

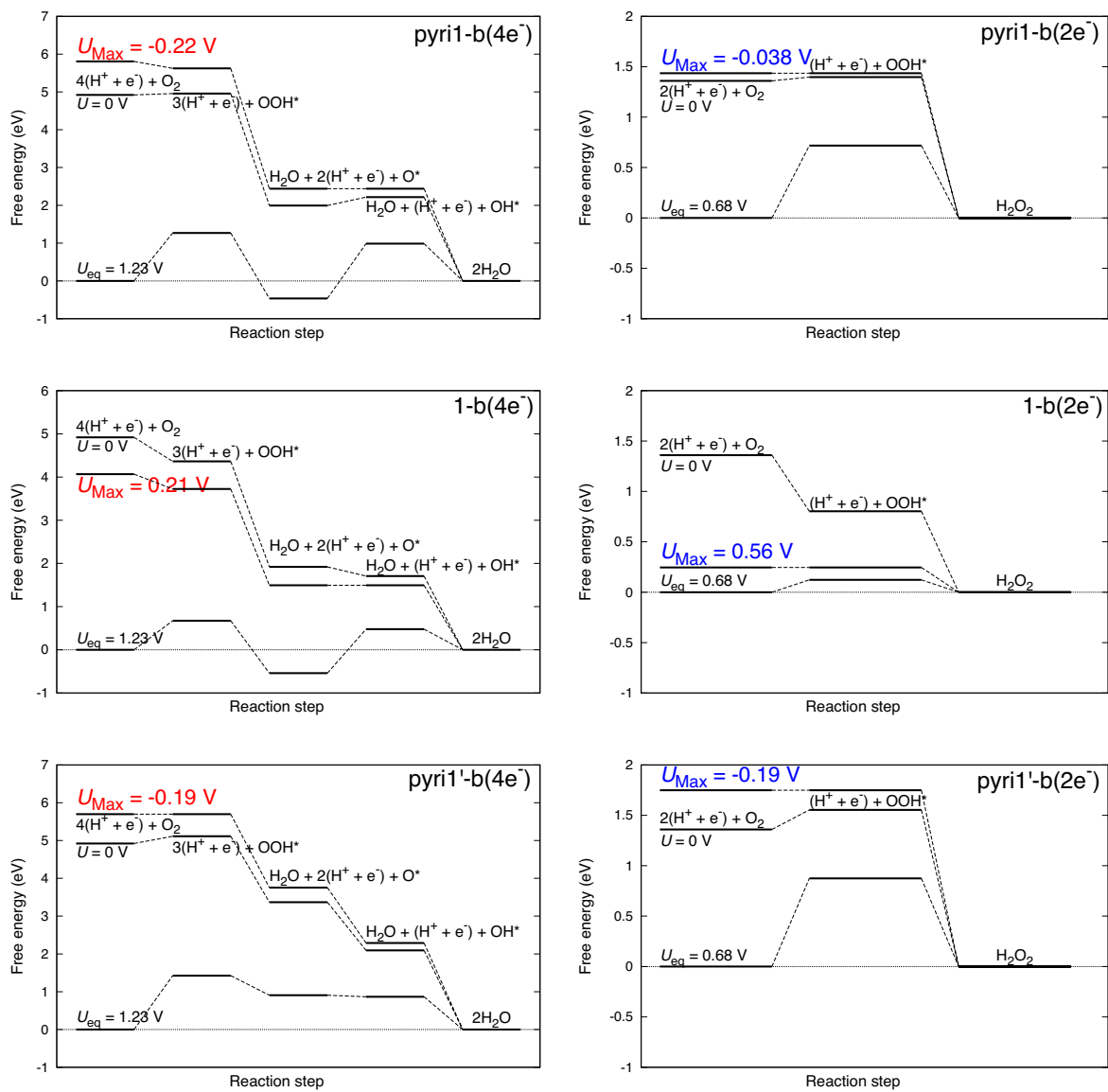


図 B.0.2 モデル pyridinic 1-b、1-b および pyridinic 1'-b の ORR における自由エネルギーダイアグラム ($U=0$ V、熱力学的に ORR が進行可能な最大電極電位 (U_{Max})、ORR の平衡電位 (U_{eq}) 時の自由エネルギーダイアグラム)

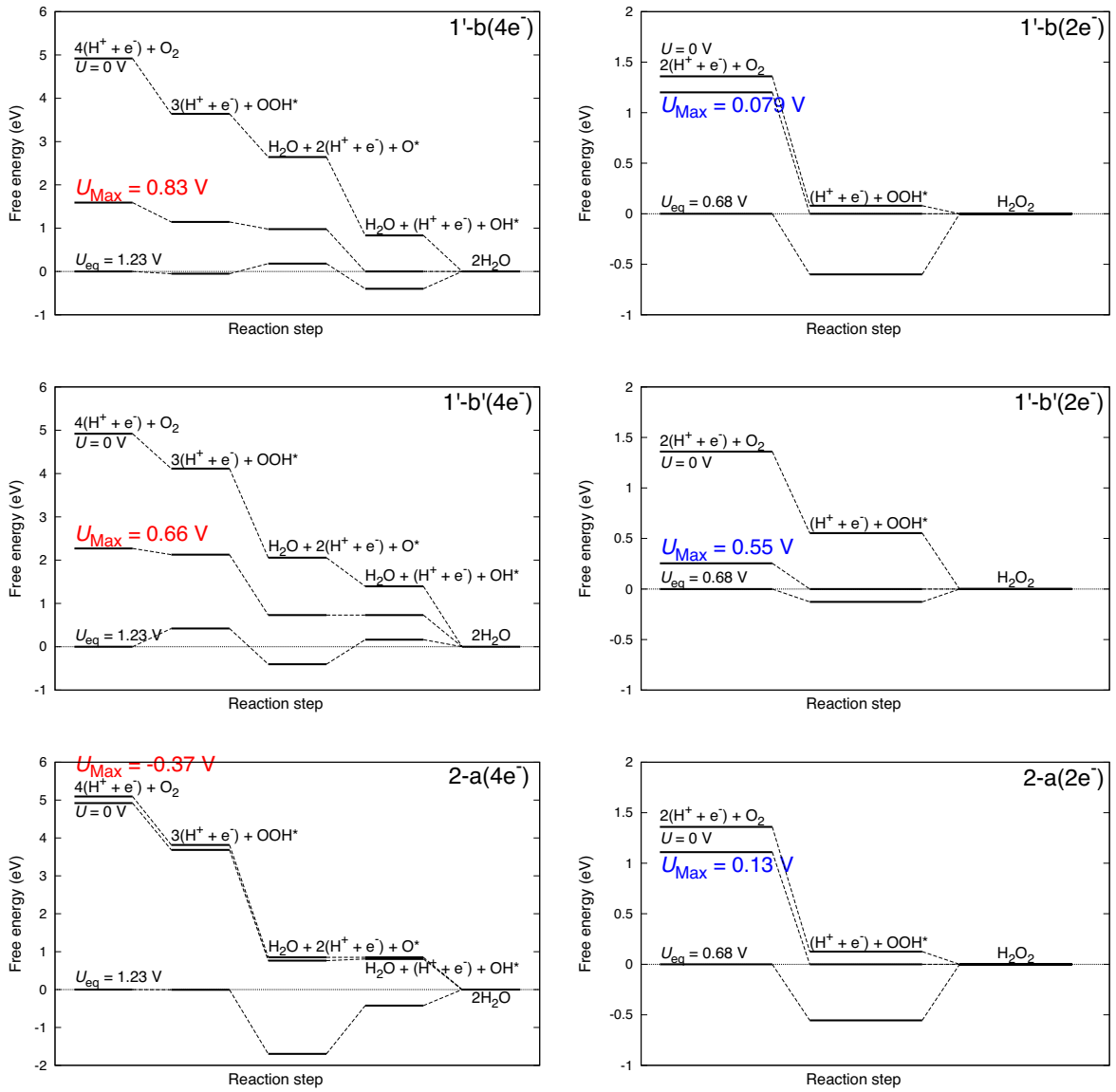


図 B.0.3 モデル 1'-b、1'-b' および 2-a の ORR における自由エネルギーダイアグラム ($U=0\text{V}$ 、熱力学的に ORR が進行可能な最大電極電位 (U_{Max})、ORR の平衡電位 (U_{eq}) 時の自由エネルギーダイアグラム)

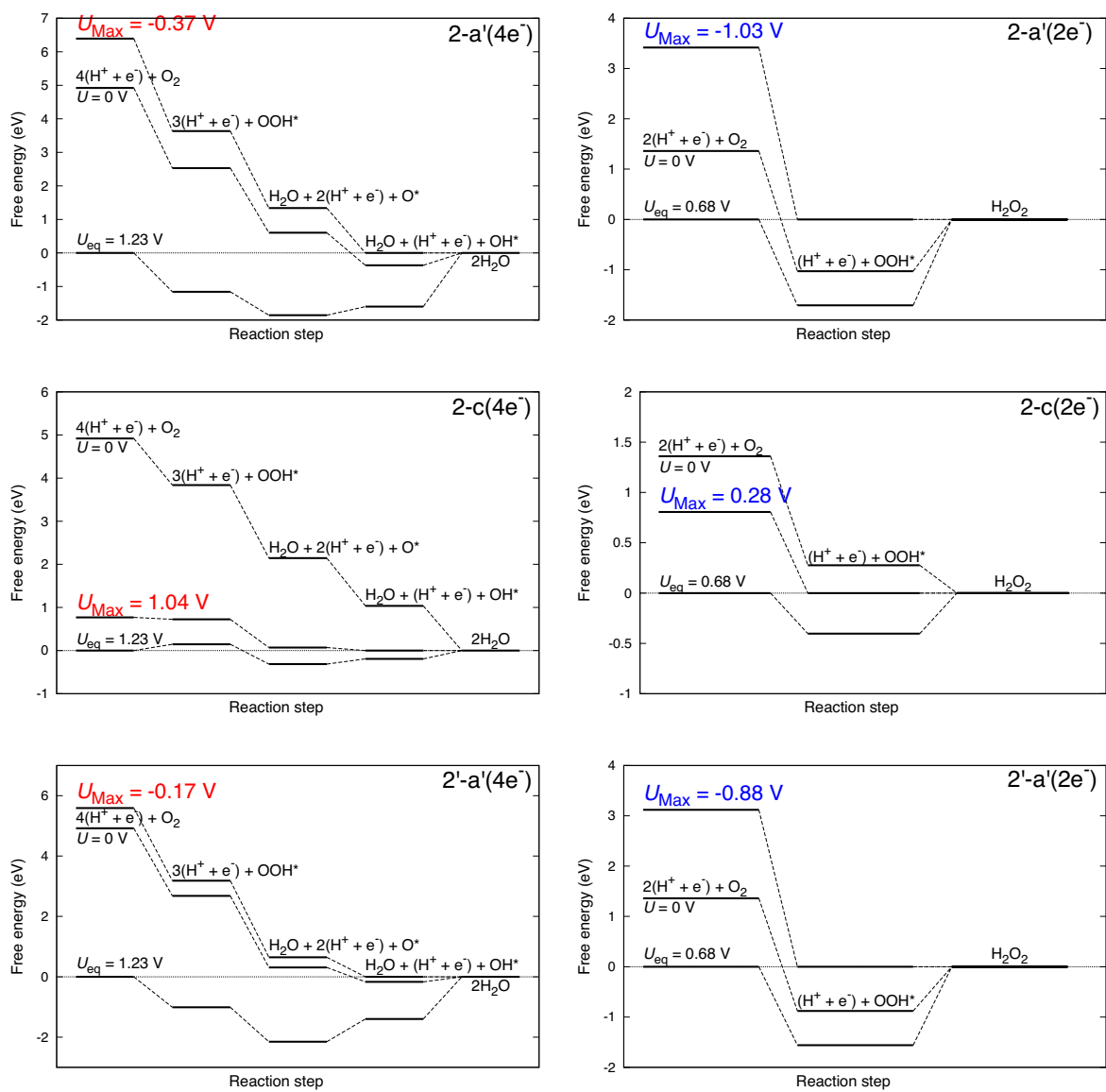


図 B.0.4 モデル 2-a', 2-c および 2'-a' の ORR における自由エネルギーダイアグラム ($U=0$ V、熱力学的に ORR が進行可能な最大電極電位 (U_{Max})、ORR の平衡電位 (U_{eq}) 時の自由エネルギーダイアグラム)

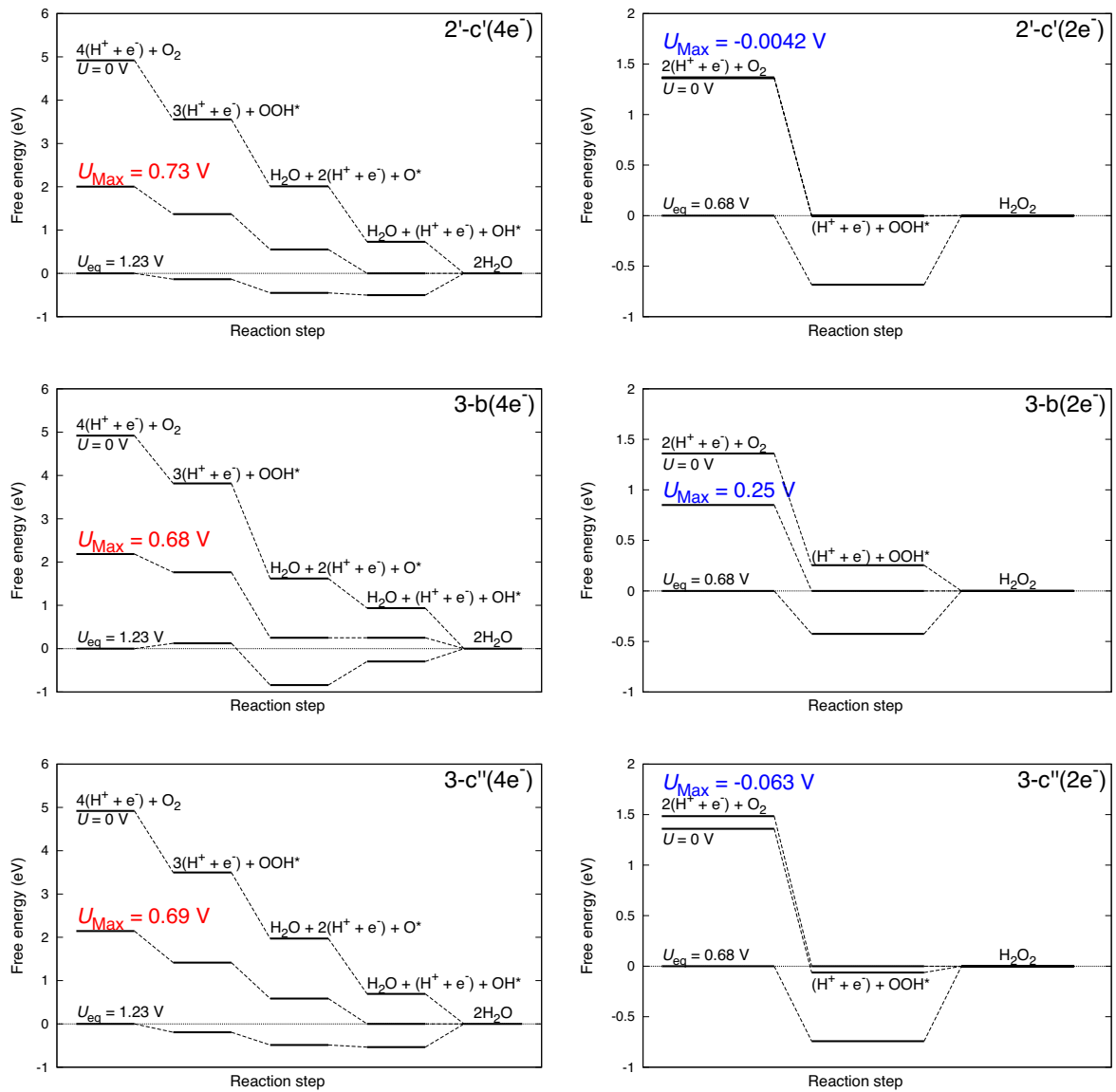


図 B.0.5 モデル 2'-c', 3-b および 3-c'' の ORR における自由エネルギーダイアグラム ($U=0\text{ V}$ 、熱力学的に ORR が進行可能な最大電極電位 (U_{Max})、ORR の平衡電位 (U_{eq}) 時の自由エネルギーダイアグラム)

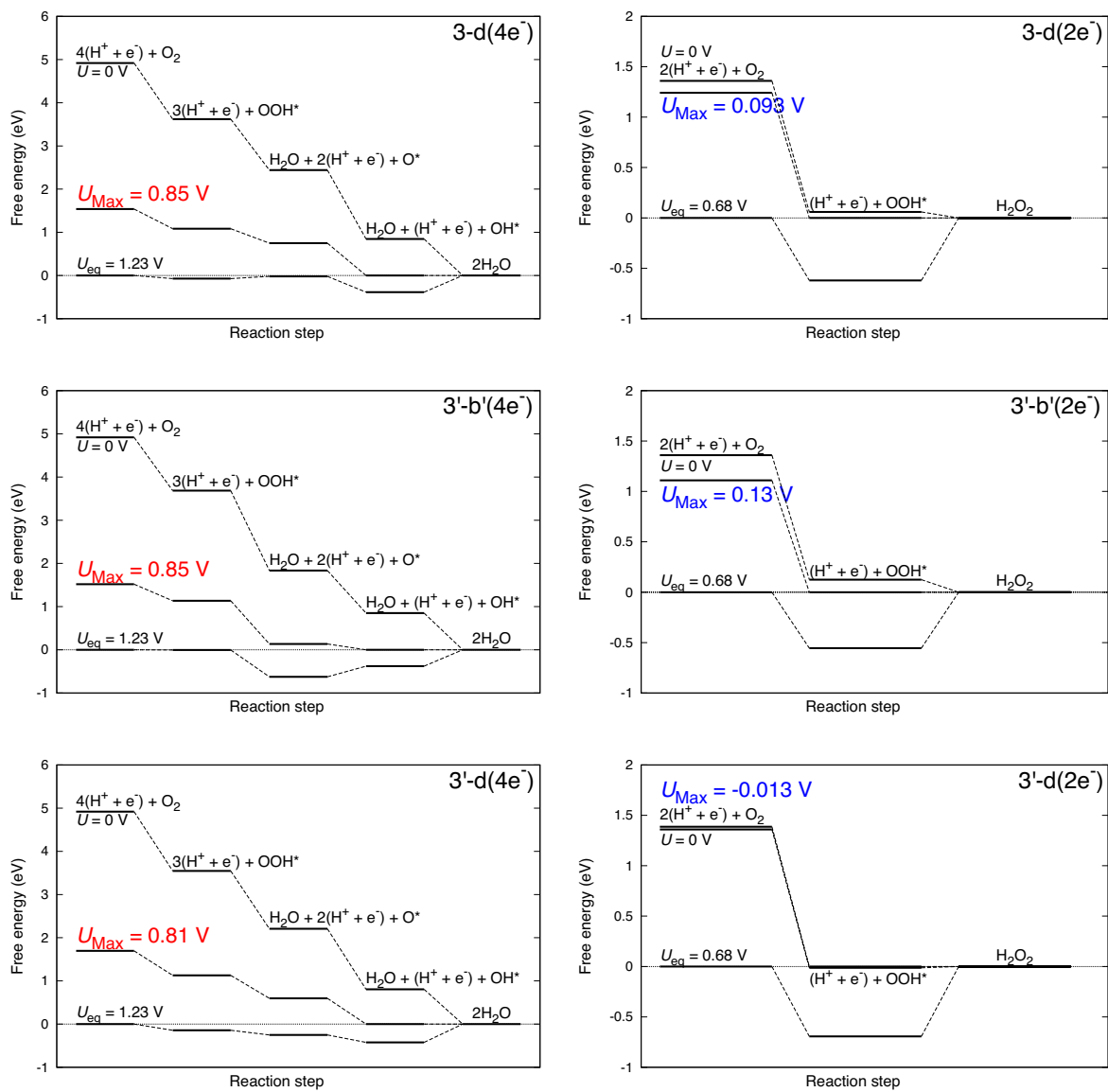


図 B.0.6 モデル 3-d、3'-b' および 3'-d の ORR における自由エネルギーダイアグラム ($U=0$ V、熱力学的に ORR が進行可能な最大電極電位 (U_{Max})、ORR の平衡電位 (U_{eq}) 時の自由エネルギーダイアグラム)

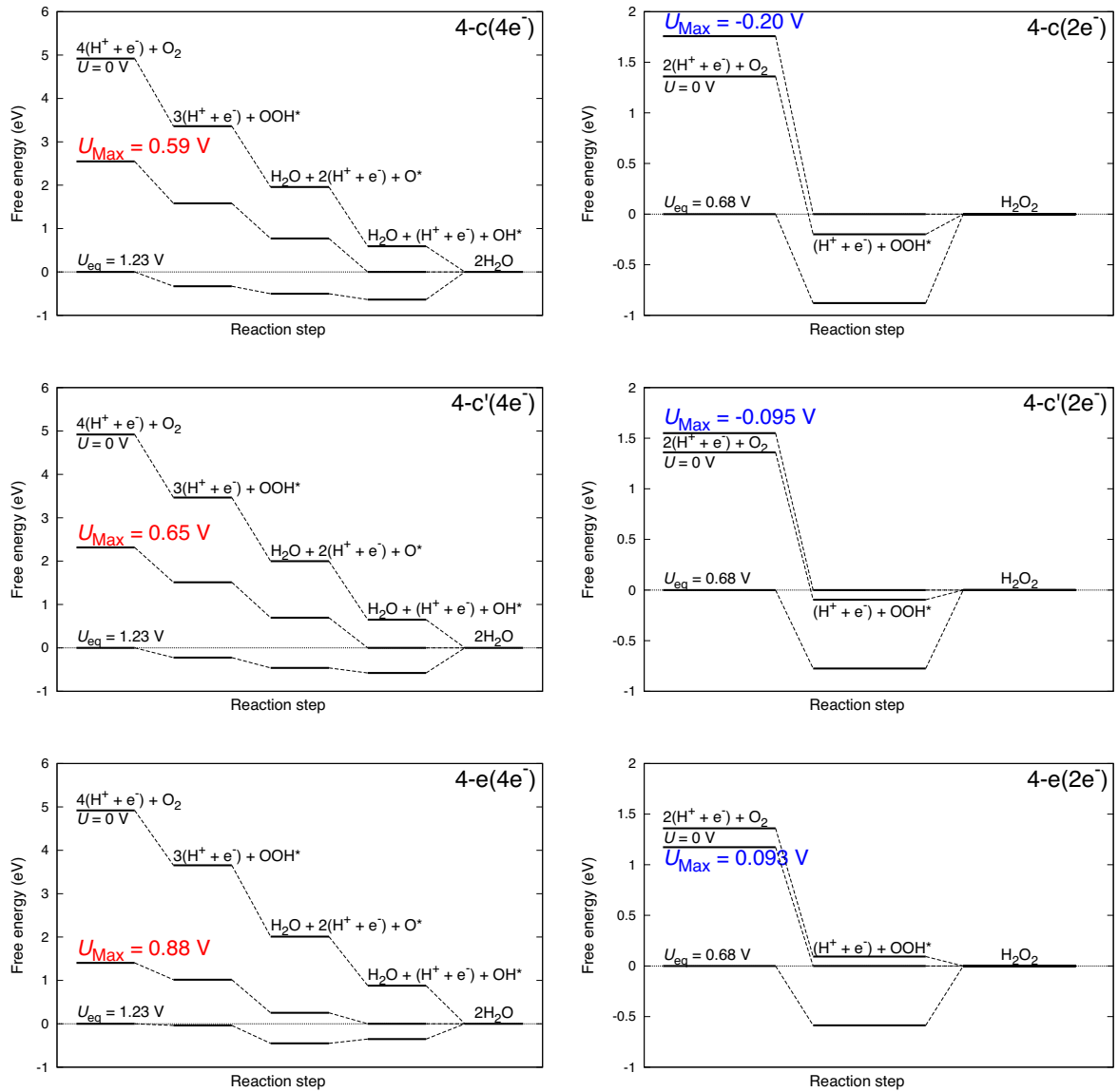


図 B.0.7 モデル 4-c、4-c' および 4-e の ORR における自由エネルギーダイアグラム ($U=0\text{ V}$ 、熱力学的に ORR が進行可能な最大電極電位 (U_{Max})、ORR の平衡電位 (U_{eq}) 時の自由エネルギーダイアグラム)

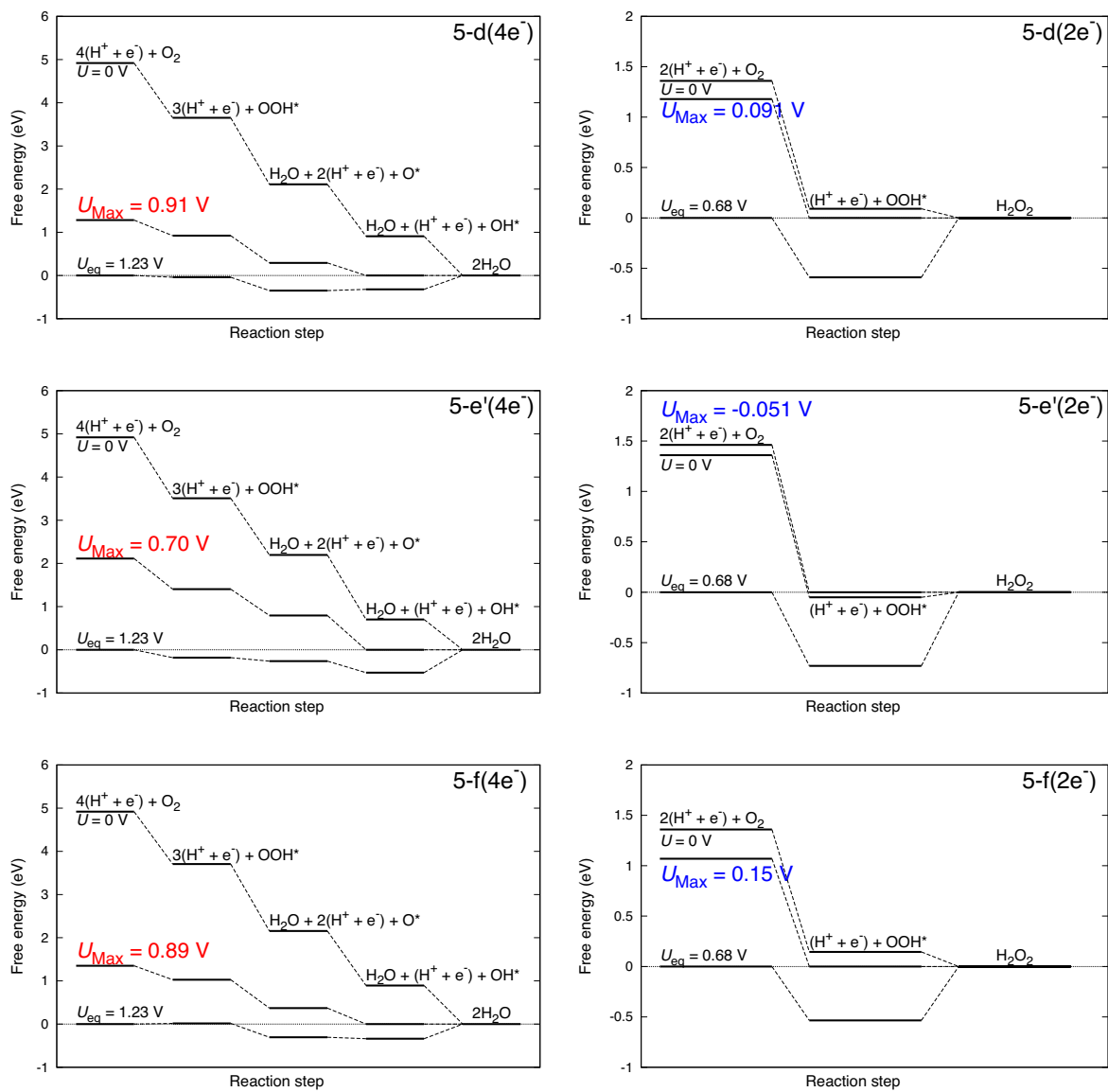


図 B.08 モデル 5-d、5-e' および 5-f の ORR における自由エネルギーダイアグラム ($U=0 \text{ V}$ 、熱力学的に ORR が進行可能な最大電極電位 (U_{Max})、ORR の平衡電位 (U_{eq}) 時の自由エネルギーダイアグラム)

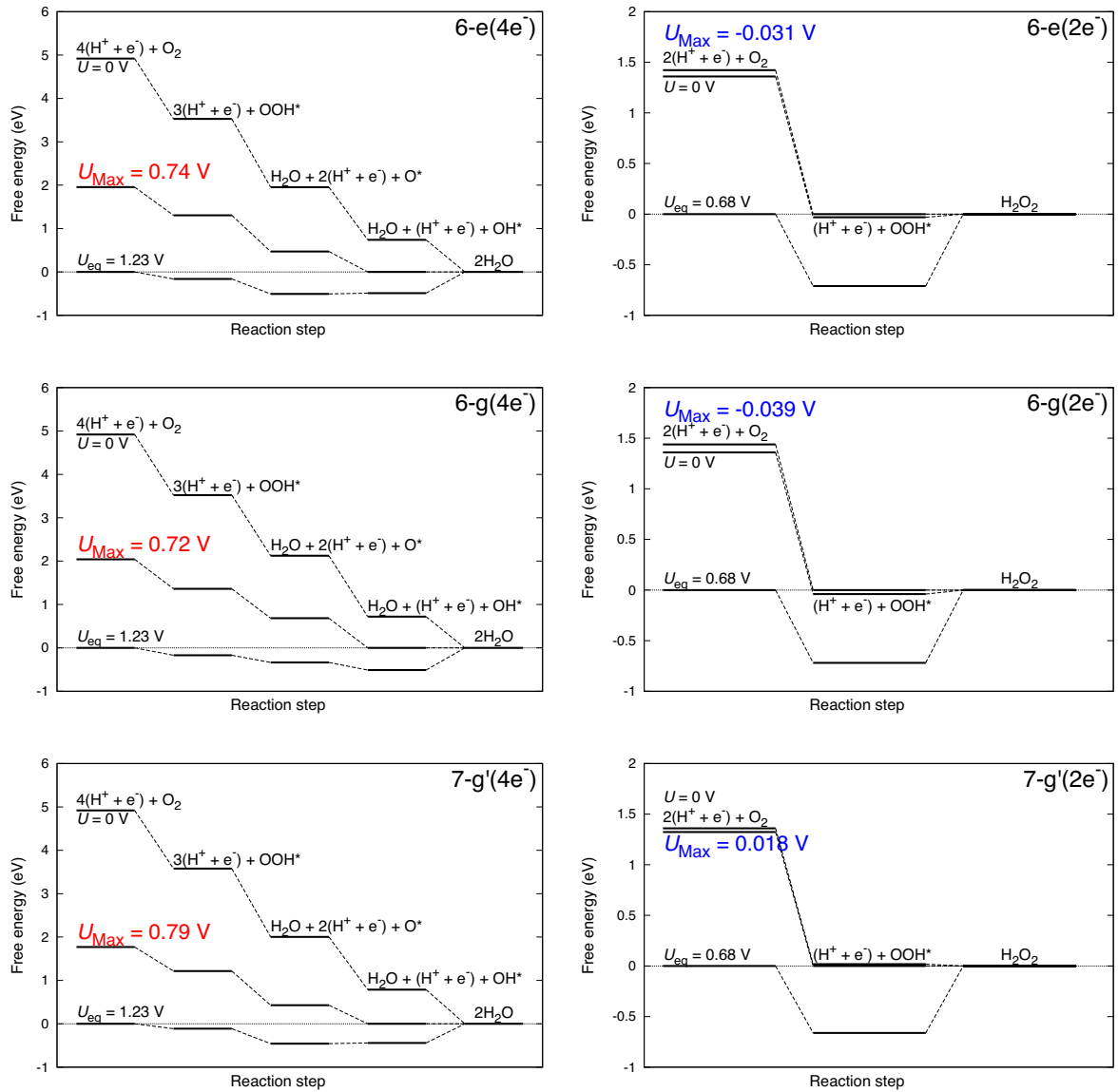


図 B.0.9 モデル 6-e、6-g および 7-g' の ORR における自由エネルギーダイアグラム ($U=0\text{ V}$ 、熱力学的に ORR が進行可能な最大電極電位 (U_{Max})、ORR の平衡電位 (U_{eq}) 時の自由エネルギーダイアグラム)

付録C Pristine GNC の ORR

第4章の補足として、本来 GNC は ORR 活性を持たず、窒素をドーピングすることにより初めて ORR 活性が発現することを説明する。図 C.0.1、図 C.0.2 は、窒素をドーピングしていない pristine GNC ($C_{96}H_{24}$) の計算モデルと、その面内 (site 7) における $4e^-$ および $2e^-$ 経路の自由エネルギーダイアグラムを示す。OOH 吸着が非常に不安定である (ΔG_{OOH} が高い) ため、ORR は OOH 吸着過程で停止すると考えられる。したがって、 U_{Max} は両経路とも負の値となり、pristine GNC は ORR 活性を持たないことが示唆された。また、ORR の始状態である O_2 分子の吸着エネルギーは 2.41 eV であり、N-GNC より約 1 eV 程高く吸着しづらい。窒素をドーピングすることにより、GNC 上において O_2 や ORR の反応中間体が吸着しやすくなり、ORR 活性が発現すると考えられる。

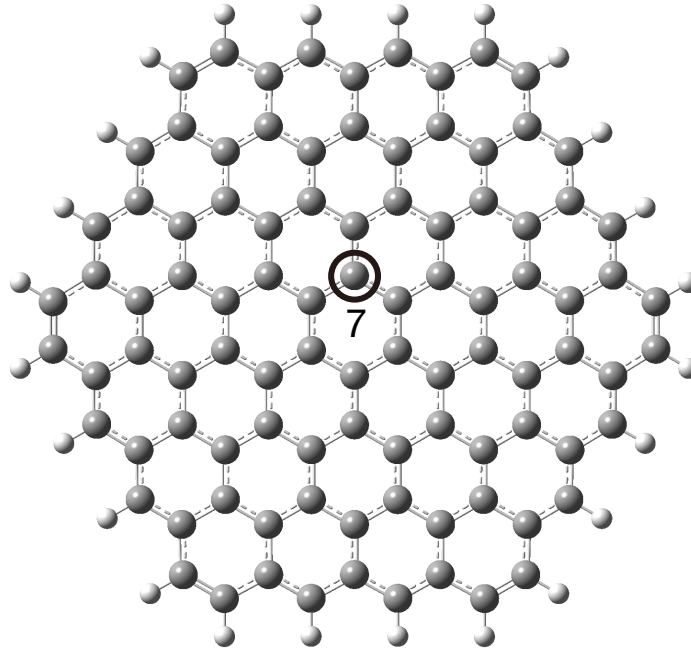


図 C.0.1 Pristine GNC ($C_{96}H_{24}$) の計算モデル (白球: 水素、灰球: 炭素、黒丸: 反応サイト)

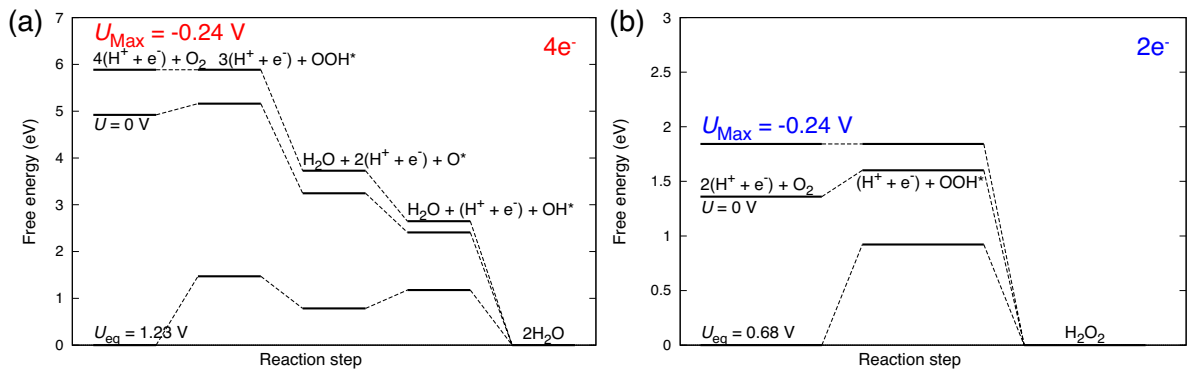


図 C.0.2 $C_{96}H_{24}$ 面内 (site 7) における (a) $4e^-$ 経路および (b) $2e^-$ 経路の自由エネルギーダイアグラム ($U=0 V$ 、熱力学的に ORR が進行可能な最大電極電位 (U_{Max})、ORR の平衡電位 (U_{eq}) 時の自由エネルギーダイアグラム)

付録D N_{in} -GNC の ORR

図 D.0.1～図 D.0.4 は、 N_{in} -GNC ($C_{53}H_{18}N$, $C_{95}H_{24}N$, $C_{149}H_{30}N$, $C_{215}H_{36}N$) の自由エネルギーダイアグラムを示す。(第 6 章 2 節の補足データ)

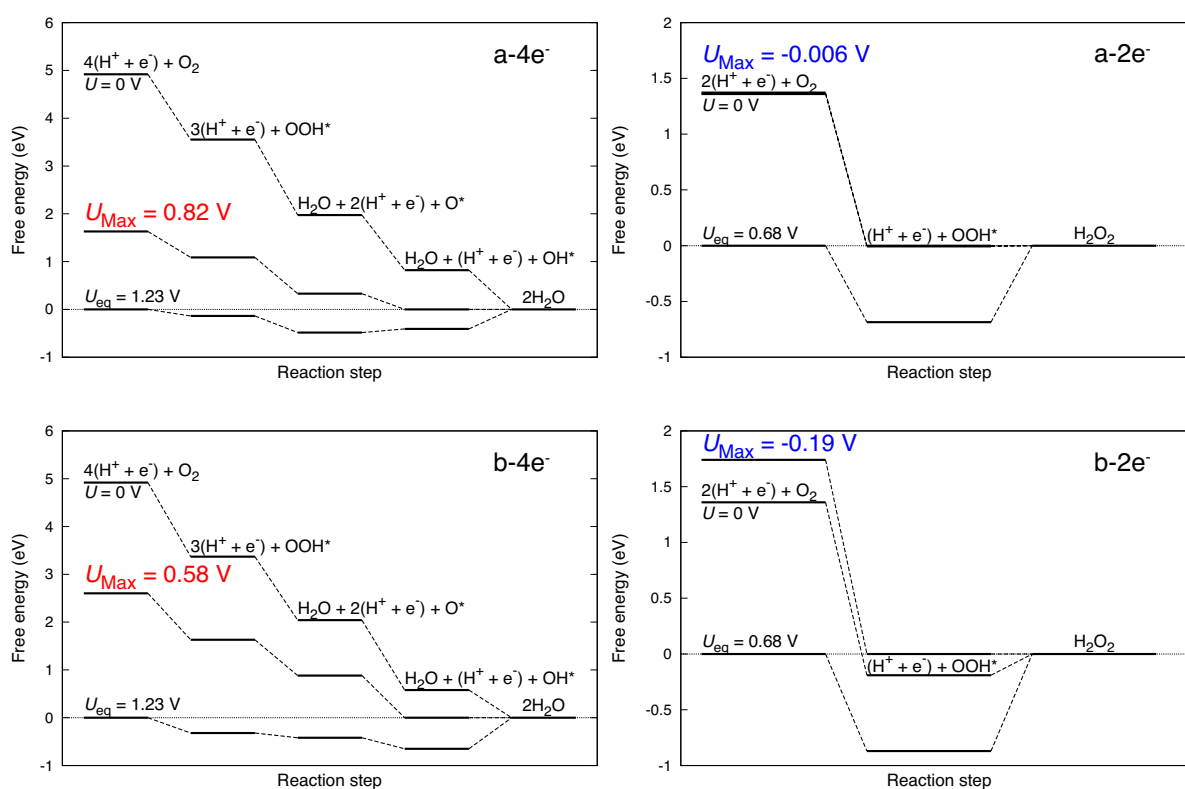


図 D.0.1 モデル $C_{53}H_{18}N$ -a および $C_{53}H_{18}N$ -b の ORR における自由エネルギーダイアグラム ($U=0$ V、熱力学的に ORR が進行可能な最大電極電位 (U_{Max})、ORR の平衡電位 (U_{eq}) 時の自由エネルギーダイアグラム)

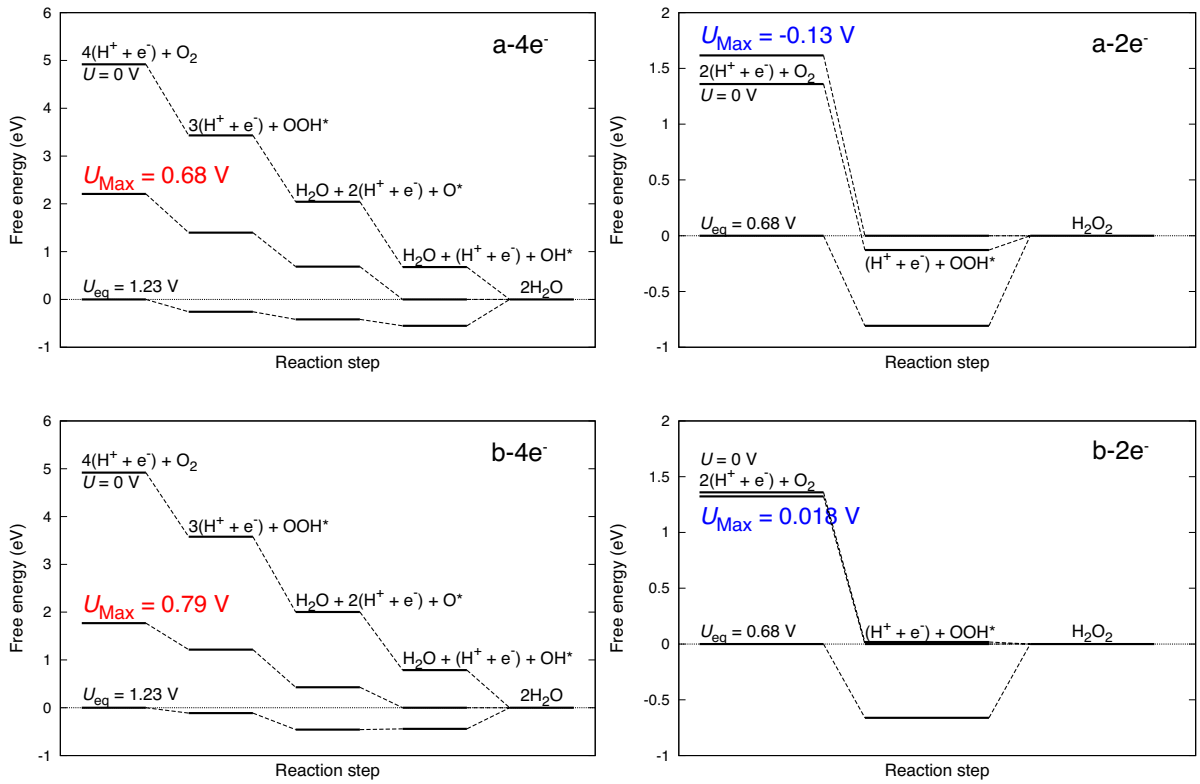


図 D.0.2 モデル C₉₅H₂₄N-a および C₉₅H₂₄N-b の ORR における自由エネルギーダイアグラム ($U=0$ V、熱力学的に ORR が進行可能な最大電極電位 (U_{Max})、ORR の平衡電位 (U_{eq}) 時の自由エネルギーダイアグラム)

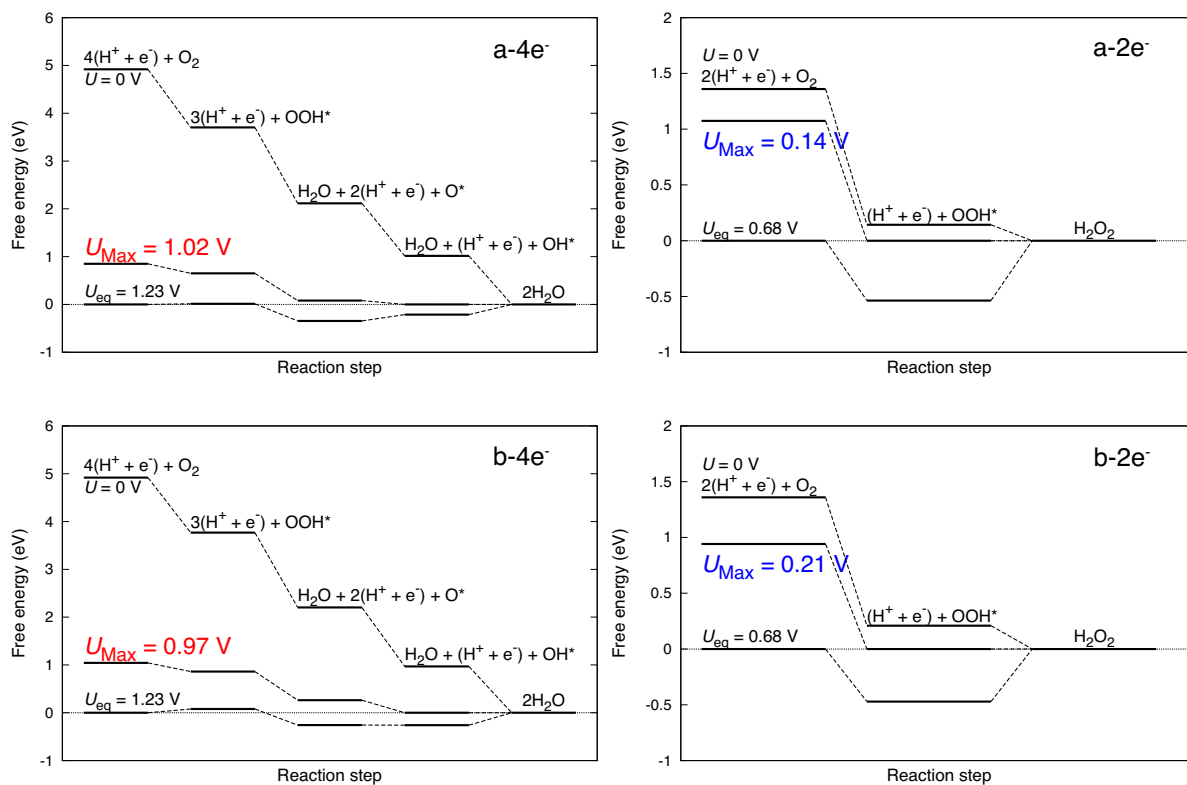


図 D.0.3 モデル C₁₄₉H₃₀N-a および C₁₄₉H₃₀N-b の ORR における自由エネルギーダイアグラム ($U=0$ V、熱力学的に ORR が進行可能な最大電極電位 (U_{Max})、ORR の平衡電位 (U_{eq}) 時の自由エネルギーダイアグラム)

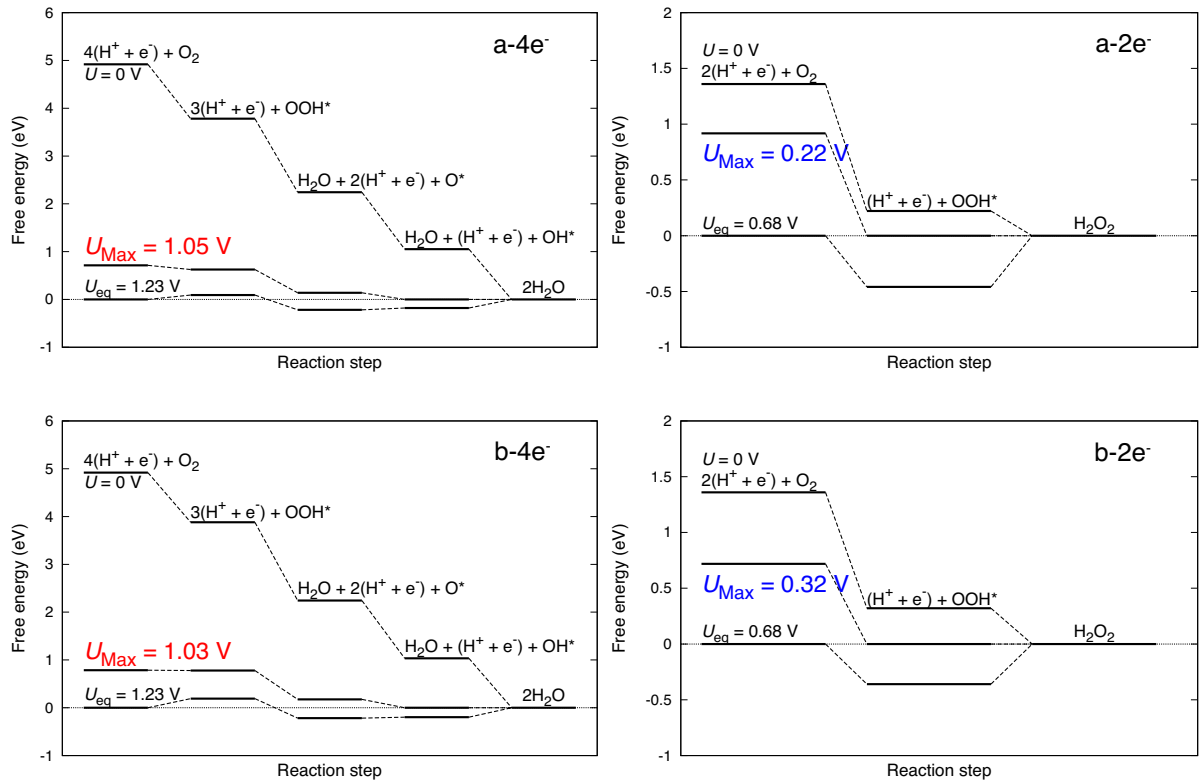


図 D.0.4 モデル C₂₁₅H₃₆N-a および C₂₁₅H₃₆N-b の ORR における自由エネルギーダイアグラム ($U=0$ V、熱力学的に ORR が進行可能な最大電極電位 (U_{Max})、ORR の平衡電位 (U_{eq}) 時の自由エネルギーダイアグラム)

付録 E $\Delta G^{w/o}$

図 E.0.1 は、反応場に存在する水分子の影響を考慮しない自由エネルギー ($\Delta G^{w/o}$) の窒素・反応サイト依存性を示す。(第 4 章の補足データ)

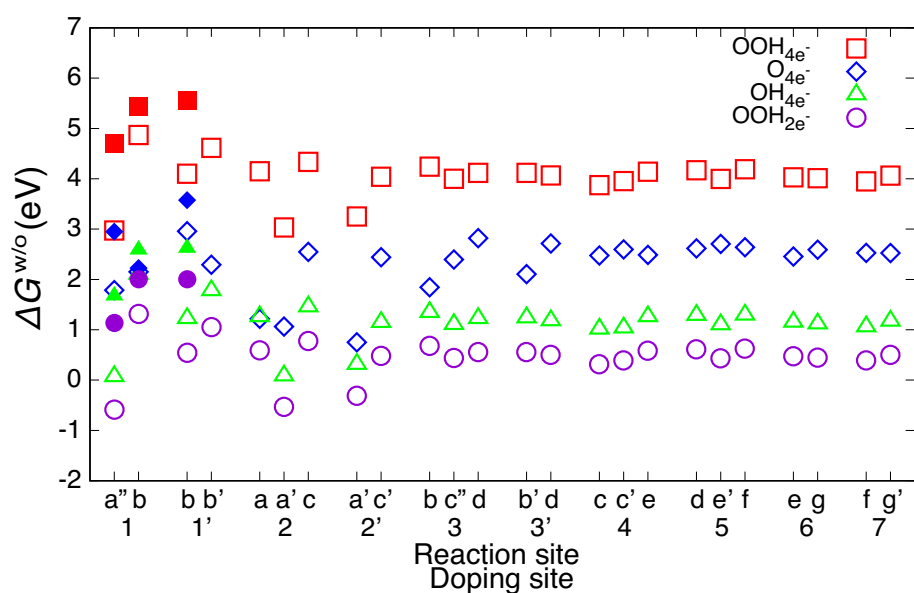


図 E.0.1 $\Delta G^{w/o}$ の窒素ドーピング位置および反応サイト依存性 (赤四角、青菱形、緑三角は $4e^-$ 経路における OOH, O, OH 吸着の $\Delta G^{w/o}$ 、紫丸は $2e^-$ 経路の OOH 吸着の $\Delta G^{w/o}$ を示す。塗り潰しプロットはエッジ N が pyridinic の N-GNC の $\Delta G^{w/o}$ を示す。)

付録 F FePc 系分子の計算 (基底関数の違い)

分散関数を考慮することや 6-311G 基底を用いることで、FePc や FeAzPc-4N における O_2 吸着の安定性が変化するのかを調べた。密度汎関数理論に基づく第一原理計算を実行し、交換相関汎関数は B3LYP、基底関数は Fe 原子のみ cc-pVTZ、その他の原子は 6-31G(d, p) または 6-311G++(d, p) とした。6-31G \rightarrow 6-311G, 分散関数 (++) なし \rightarrow ありと基底関数を変えることによって、全エネルギーは減少するが、対称性や結合距離はほとんど変化せず、構造的な変化はみられなかった。 O_2 分子、FePc、FePc (O_2 吸着) の全エネルギーの変化に伴って、 O_2 の吸着エネルギーは変化するが、正負が逆転するようなことはなかった。FePc と FeAzPc-4N において、6-31G(d, p) と 6-311G++(d, p) での計算結果を比較したところ、FePc と FeAzPc-4N の吸着エネルギーの差は、6-31G \rightarrow 6-311G, 分散関数 (++) なし \rightarrow ありといった基底関数の変化に依存しないことがわかった。 O_2 吸着だけでなく、反応中間体の安定性や U_{Max} についても 6-31G(d, p) と 6-311G++(d, p) での計算結果を比較した。表 F.0.1 は、ORR における反応中間体 OOH, O, OH 吸着の自由エネルギー (ΔG) および U_{Max} を示す。表 F.0.2 は、 ΔG の内訳 (ΔE_0 , $\Delta ZPE - T\Delta S$, ΔG_0 , ΔG_W) を示す。Fe 以外の原子の基底関数を 6-31G(d,p) から 6-311G++(d,p) にすることで、 ΔG は上昇した。 ΔG の上昇に伴って、4 電子および 2 電子経路の U_{Max} が上昇し、実験値 (約 0.8V) に少し近づいた。FePc と FeAzPc-4N における ΔG や U_{Max} の大小関係は定性的・定量的に変化しなかった。FePc や FeAzPc-4N における U_{Max} の差などを評価する場合は、6-31G(d,p) で十分だと考えられるが、実験との定量的な比較を行いたい場合はより精度の高い 6-311G++(d, p) などを用いるべきだと考えられる。また、中心金属が異なる場合などは、 U_{Max} 時の熱力学的平衡過程が変わる可能性があるため、基底関数の選び方を吟味する必要がある。

表 F.0.1 各反応中間体の ΔG および U_{Max}



計算 モデル	基底関数 (H,C,N,O)	ΔE (O_2^*) [eV]	ΔG (OOH^*) [eV]	ΔG (O^*) [eV]	ΔG (OH^*) [eV]	$U_{\text{Max}}(4e^-)$ [V]	$U_{\text{Max}}(2e^-)$ [V]
FePc 	6-31G(d,p)	0.313	2.907	1.426	0.201	0.201	-0.653
	6-311G++(d,p)	0.369 (+0.056)	3.723 (+0.816)	1.898 (+0.472)	0.648 (+0.447)	0.648 (+0.447)	0.163 (+0.816)
FeAzPc-4N 	6-31G(d,p)	0.493	3.150	1.623	0.382	0.382	-0.410
	6-311G++(d,p)	0.547 (+0.054)	3.933 (+0.783)	2.071 (+0.448)	0.813 (+0.431)	0.813 (+0.431)	0.373 (+0.783)

表 F.0.2 各反応中間体の ΔE_0 , $\Delta ZPE - T\Delta S$, ΔG_0 , ΔG_w

計算 モデル	基底関数 (H,C,N,O)	ΔE_0 (OOH^*) [eV]	ΔE_0 (O^*) [eV]	ΔE_0 (OH^*) [eV]	$\Delta ZPE - T\Delta S$ (OOH^*) [eV]	$\Delta ZPE - T\Delta S$ (O^*) [eV]	$\Delta ZPE - T\Delta S$ (OH^*) [eV]
FePc	6-31G(d,p)	3.477	1.817	0.412	-0.084	-0.099	0.112
	6-311G++(d,p)	4.138 (+0.661)	2.246 (+0.429)	0.723 (+0.311)	-0.057 (+0.027)	-0.116 (-0.017)	0.108 (-0.004)
FeAzPc-4N	6-31G(d,p)	3.650	2.000	0.593	-0.038	-0.085	0.127
	6-311G++(d,p)	4.312 (+0.662)	2.423 (+0.423)	0.902 (+0.309)	-0.034 (+0.004)	-0.106 (-0.021)	0.123 (-0.004)

計算 モデル	基底関数 (H,C,N,O)	ΔG_0 (OOH^*) [eV]	ΔG_0 (O^*) [eV]	ΔG_0 (OH^*) [eV]	ΔG_w (OOH^*) [eV]	ΔG_w (O^*) [eV]	ΔG_w (OH^*) [eV]
FePc	6-31G(d,p)	3.393	1.719	0.524	-0.486	-0.293	-0.323
	6-311G++(d,p)	4.080 (+0.687)	2.130 (+0.411)	0.831 (+0.307)	-0.358 (+0.128)	-0.232 (+0.061)	-0.182 (+0.141)
FeAzPc-4N	6-31G(d,p)	3.612	1.915	0.720	-0.462	-0.293	-0.338
	6-311G++(d,p)	4.278 (+0.666)	2.317 (+0.402)	1.024 (+0.304)	-0.345 (+0.117)	-0.246 (+0.047)	-0.211 (+0.127)

謝辞

学部4年から博士後期課程修了まで6年間、本研究を進めるにあたり、多大なご指導をいただいた本学基盤理工学専攻中村淳教授に心より感謝いたします。また研究室のメンバーにもとても感謝しています。各々が異なるテーマを持つ環境の中で、先輩方には理論計算における基礎的な技術指導から自身のテーマ外の議論まで大変お世話になりました。後輩たちの質問に対して、答えたり共に考える時間は、教養を深め、研究の幅を広げるとても有意義な時間でした。また他研究室の同期、先輩後輩にも大変感謝しています。研究が思うようにいかない時に相談に乗ってもらったり、他愛もない雑談であったり、研究活動を含めて大学生活をしていく上で必要不可欠な時間を過ごすことができました。学部時代に所属していた硬式庭球部の面々にも感謝しています。1つの大学での9年という長い学生生活でしたが、人との縁に恵まれ、充実した時間を過ごすことができました。最後に金銭面で私をここまで支えてきてくださった両親に一番の感謝を伝えたいと思います。今後は社会人として今までの経験を活かして社会に貢献するとともに、向上心を忘れず、自分自身を成長させていきたいと思いをします。

参考文献

- [1] Gasidit Panomsuwan, Nagahiro Saito, and Takahiro Ishizaki. Electrocatalytic oxygen reduction on nitrogen-doped carbon nanoparticles derived from cyanoaromatic molecules via a solution plasma approach. *Carbon*, Vol. 98, pp. 411–420, 2016.
- [2] Jianguang Sun, Lan Wang, Ranran Song, and Shubin Yanga. Enhancing pyridinic nitrogen level in graphene to promote electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction. *Nanotech.*, Vol. 27, No. 5, pp. 055404 (1–7), 2016.
- [3] Ki Rak Lee, Kye Ung Lee, Jong Wook Lee, Byung Tae Ahn, and Seong Ihl Woo. Electrochemical oxygen reduction on nitrogen doped graphene sheets in acid media. *Electrochem. Commun.*, Vol. 12, No. 8, pp. 1052–1055, 2010.
- [4] Jingjie Wu, Lulu Ma, Ram Manohar Yadav, Yingchao Yang, Xiang Zhang, Robert Vajtai, Jun Lou, and Pulickel M. Ajayan. Nitrogen-doped graphene with pyridinic dominance as a highly active and stable electrocatalyst for oxygen reduction. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 7, No. 27, pp. 14763–14769, 2015.
- [5] Donghui Guo, Riku Shibuya, Chisato Akiba, Shunsuke Saji, Takahiro Kondo, and Junji Nakamura. Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts. *Science*, Vol. 351, No. 6271, pp. 361–365, 2016.
- [6] Dongrong Zeng, Xiang Yu, Yunfeng Zhan, Linmin Cao, Xiaoxian Wu, Bodong Zhang, Jilin Huang, Zhipeng Lin, Fangyan Xie, Weihong Zhang, Jian Chen, Weiguang Xie, Wenjie Mai, and Hui Meng. Insight into the nitrogen-doped carbon as oxygen reduction reaction catalyst: The choice of carbon/nitrogen source and active sites. *Int. J. Hydrog. energy*, Vol. 41, pp. 8563–8575, 2016.
- [7] Shin-Yi Yang, Kuo-Hsin Chang, Yuan-Li Huang, Ying-Feng Lee, Hsi-Wen Tien, Shin-Ming Li, Ying-Hui Lee, Chia-Hong Liu, Chen-Chi M. Ma, and Chi-Chang Hu. A powerful approach to fabricate nitrogen-doped graphene sheets with high

- specific surface area. *Electrochem. Commun.*, Vol. 14, No. 1, pp. 39–42, 2012.
- [8] Navneet Soin, Susanta Sinha Roy, Surbhi Sharma, Thomas Thundat, and James A. McLaughlin. Electrochemical and oxygen reduction properties of pristine and nitrogen-doped few layered graphene nanoflakes (flgs). *J. Solid State Electrochem.*, Vol. 17, No. 8, pp. 2139–2149, 2013.
- [9] Dongsheng Geng, Ying Chen, Yougui Chen, Yongliang Li, Ruying Li, Xueliang Sun, Siyu Ye, and Shanna Knights. High oxygen-reduction activity and durability of nitrogen-doped graphene. *Energy Environ. Sci.*, Vol. 4, pp. 760–764, 2011.
- [10] Zhen-Huan Sheng, Lin Shao, Jing-Jing Chen, Wen-Jing Bao, Feng-Bin Wang, and Xing-Hua Xia. Catalyst-free synthesis of nitrogen-doped graphene via thermal annealing graphite oxide with melamine and its excellent electrocatalysis. *ACS Nano*, Vol. 5, No. 6, pp. 4350–4358, 06 2011.
- [11] 表面物性工学ハンドブック第2版, 丸善株式会社 (2007)
- [12] Halina S. Wroblowa, Yen-Chi-Pan, and Gerardo Razumney. Electroreduction of oxygen: A new mechanistic criterion. *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, Vol. 69, No. 2, pp. 195 – 201, 1976.
- [13] Kiera A. Kurak and Alfred. B. Anderson. Nitrogen-treated graphite and oxygen electroreduction on pyridinic edge sites. *J. Phys. Chem. C*, Vol. 113, No. 16, pp. 6730–6734, 04 2009.
- [14] Jiajia Wu, Dun Zhang, Yi Wang, and Baorong Hou. Electrocatalytic activity of nitrogen-doped graphene synthesized via a one-pot hydrothermal process towards oxygen reduction reaction. *J. Power Sources*, Vol. 227, pp. 185–190, 2013.
- [15] Merilin Vikkisk, Ivar Kruusenberg, Urmas Joost, Eugene Shulga, Ilmar Kink, and Kaido Tammeveski. Electrocatalytic oxygen reduction on nitrogen-doped graphene in alkaline media. *Appl. Catal. B: Environ.*, Vol. 147, pp. 369–376, 2014.
- [16] Dhanraj B. Shinde, Vishal M. Vishal, Sreekumar Kurungot, and Vijayamohan K. Pillal. Electrochemical preparation of nitrogen-doped graphene quantum dots and their size-dependent electrocatalytic activity for oxygen reduction. *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 38, pp. 435–442, 2015.
- [17] Ruguang Ma, Xiaodong Ren, Bao Yu Xia, Yao Zhou, Chi Sun, Qian Liu, Jianjun Liu, and Jiacheng Wang. Novel synthesis of N-doped graphene as an efficient electrocatalyst towards oxygen reduction. *Nano Research*, Vol. 9, pp. 808–819, 2016.
- [18] Wen-Jun Niu, Rong-Hui Zhu, Yan-Hua, Hai-Bo Zeng, Serge Cosnier, Xue-Ji

- Zhang, and Dan Shan. One-pot synthesis of nitrogen-rich carbon dots decorated graphene oxide as metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Carbon*, Vol. 109, pp. 402–410, 2016.
- [19] Lipeng Zhang and Zhenhai Xia. Mechanisms of oxygen reduction reaction on nitrogen-doped graphene for fuel cells. *J. Phys. Chem. C*, Vol. 115, pp. 11170–11176, 2011.
- [20] Liang Yu, Xiulian Pan, Xiaoming Cao, P. Hu, and Xinhe Bao. Oxygen reduction reaction mechanism on nitrogen-doped graphene: A density functional theory study. *J. Catal.*, Vol. 282, pp. 183–190, 2011.
- [21] Takashi Ikeda, Zhufeng Hou, Guo-Liang Chai, and Kiyoyuki Terakura. Possible oxygen reduction reactions for graphene edges from first principles. *J. Phys. Chem. C*, Vol. 118, No. 31, pp. 17616–17625, 2014.
- [22] Venkatasubramanian Viswanathan, Heine Anton Hansen, Jan Rossmeisl, and Jens K. Nørskov. Unifying the $2e^-$ and $4e^-$ reduction of oxygen on metal surfaces. *J. Phys. Chem. Lett.*, Vol. 3, No. 20, pp. 2948–2951, 2012.
- [23] J. Rossmeisl, A. Logadottir, and J.K. Nørskov. Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces. *Chem. Phys.*, Vol. 319, pp. 178–184, 2005.
- [24] Shizhong Liu, Michael G. White, and Ping Liu. Mechanism of oxygen reduction reaction on Pt(111) in alkaline solution: Importance of chemisorbed water on surface. *J. Phys. Chem. C*, Vol. 120, No. 28, pp. 15288–15298, 2016.
- [25] Yi-Tao Cui, Yoshihisa Harada, Hideharu Niwa, Tatsuya Hatanaka, Naoki Nakamura, Masaki Ando, Toshihiko Yoshida, Kenji Ishii, Daiju Matsumura, Hiroshi Oji, Hironori Ofuchi, and Masaharu Oshima. Wetting induced oxidation of Pt-based nano catalysts revealed by in situ high energy resolution x-ray absorption spectroscopy. *Sci. Rep.*, Vol. 7, No. 1, pp. 1482 (1–8), 2017.
- [26] Zhenmeng Peng and Hong Yang. Designer platinum nanoparticles: Control of shape, composition in alloy, nanostructure and electrocatalytic property. *Nano Today*, Vol. 4, No. 2, pp. 143 – 164, 2009.
- [27] Shuifen Xie, Sang-Il Choi, Ning Lu, Luke T. Roling, Jeffrey A. Herron, Lei Zhang, Jinho Park, Jinguo Wang, Moon J. Kim, Zhaoxiong Xie, Manos Mavrikakis, and Younan Xia. Atomic layer-by-layer deposition of Pt on Pd nanocubes for catalysts with enhanced activity and durability toward oxygen reduction. *Nano Letters*, Vol. 14, No. 6, pp. 3570–3576, 06 2014.
- [28] Rachel M. Anderson, David F. Yancey, Liang Zhang, Samuel T. Chill, Graeme Henkelman, and Richard M. Crooks. A theoretical and experimental approach for

- correlating nanoparticle structure and electrocatalytic activity. *Accounts Chem. Res.*, Vol. 48, No. 5, pp. 1351–1357, 05 2015.
- [29] Liang Zhang, Rachel M. Anderson, Richard M. Crooks, and Graeme Henkelman. Correlating structure and function of metal nanoparticles for catalysis. *Surface Science*, Vol. 640, pp. 65 – 72, 2015.
- [30] Binghong Han, Christopher Earl Carlton, Jin Suntivich, Zhichuan Xu, and Yang Shao-Horn. Oxygen reduction activity and stability trends of bimetallic Pt_{0.5}M_{0.5} nanoparticle in acid. *J. Phys. Chem. C*, Vol. 119, No. 8, pp. 3971–3978, 02 2015.
- [31] Vojislav Stamenkovic, Bongjin Simon Mun, Karl J.J. Mayrhofer, Philip N. Ross, Nenad M. Markovic, Jan Rossmeisl, Jeff Greeley, and Jens K. Nørskov. Changing the activity of electrocatalysts for oxygen reduction by tuning the surface electronic structure. *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 45, No. 18, pp. 2897–2901, 2006.
- [32] Vojislav R. Stamenkovic, Bongjin Simon Mun, Karl J. J. Mayrhofer, Philip N. Ross, and Nenad M. Markovic. Effect of surface composition on electronic structure, stability, and electrocatalytic properties of Pt-transition metal alloys: Pt-skin versus Pt-skeleton surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 128, No. 27, pp. 8813–8819, 07 2006.
- [33] Min-Hua Shao, Kotaro Sasaki, and Radoslav R. Adzic. Pd–Fe nanoparticles as electrocatalysts for oxygen reduction. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 128, No. 11, pp. 3526–3527, 03 2006.
- [34] Vojislav R. Stamenkovic, Ben Fowler, Bongjin Simon Mun, Guofeng Wang, Philip N. Ross, Christopher A. Lucas, and Nenad M. Marković. Improved oxygen reduction activity on Pt₃Ni(111) via increased surface site availability. *Science*, Vol. 315, No. 5811, pp. 493–497, 2007.
- [35] Anand Udaykumar Nilekar and Manos Mavrikakis. Improved oxygen reduction reactivity of platinum monolayers on transition metal surfaces. *Surface Science*, Vol. 602, No. 14, pp. L89 – L94, 2008.
- [36] Gopi Krishna Phani Dathar, William A. Shelton, and Ye Xu. Trends in the catalytic activity of transition metals for the oxygen reduction reaction by lithium. *J. Phys. Chem. Lett.*, Vol. 3, No. 7, pp. 891–895, 04 2012.
- [37] Sen Zhang, Xu Zhang, Guangming Jiang, Huiyuan Zhu, Shaojun Guo, Dong Su, Gang Lu, and Shouheng Sun. Tuning nanoparticle structure and surface strain for catalysis optimization. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 136, No. 21, pp. 7734–7739, 05 2014.

- [38] Ji-Eun Lim, Uk Jae Lee, Sang Hyun Ahn, EunAe Cho, Hyoung-Juhn Kim, Jong Hyun Jang, Hyungbin Son, and Soo-Kil Kim. Oxygen reduction reaction on electrodeposited PtAu alloy catalysts in the presence of phosphoric acid. *Appl. Catal. B: Environ.*, Vol. 165, pp. 495 – 502, 2015.
- [39] D. Hassen, M. A. Shenashen, A. R. El-Safty, A. Elmarakbi, and S. A. El-Safty. Anisotropic N-graphene-diffused Co_3O_4 nanocrystals with dense upper-zone top-on-plane exposure facets as effective ORR electrocatalysts. *Sci. Rep.*, Vol. 8, No. 1, p. 3740, 2018.
- [40] Jing Zhang, Zhijian Wang, and Zhenping Zhu. The inherent kinetic electrochemical reduction of oxygen into H_2O on FeN_4 -carbon: A density functional theory study. *J. Power Sources*, Vol. 255, pp. 65 – 69, 2014.
- [41] Xiaoxu Sun, Kai Li, Cong Yin, Ying Wang, Feng He, Xiaowan Bai, Hao Tang, and Zhijian Wu. The oxygen reduction reaction mechanism on Sn doped graphene as an electrocatalyst in fuel cells: a DFT study. *RSC Adv.*, Vol. 7, pp. 729–734, 2017.
- [42] Chenhao Zhang, Junwei Sha, Huilong Fei, Mingjie Liu, Sadegh Yazdi, Jibo Zhang, Qifeng Zhong, Xiaolong Zou, Naiqin Zhao, Haisheng Yu, Zheng Jiang, Emilie Ringe, Boris I. Yakobson, Juncai Dong, Dongliang Chen, and James M. Tour. Single-atomic ruthenium catalytic sites on nitrogen-doped graphene for oxygen reduction reaction in acidic medium. *ACS Nano*, Vol. 11, No. 7, pp. 6930–6941, 07 2017.
- [43] Hao Tang, Xiaowan Bai, Erjun Zhao, and Zhijian Wu. Theoretical insights on the reaction pathways of the oxygen reduction reaction on yttrium doped graphene as a catalyst in fuel cells. *Synthetic Metals*, Vol. 232, pp. 131 – 137, 2017.
- [44] Xiaoming Zhang, Zhangxun Xia, Huanqiao Li, Shansheng Yu, Suli Wang, and Gongquan Sun. The mechanism and activity of oxygen reduction reaction on single atom doped graphene: a DFT method. *RSC Adv.*, Vol. 9, pp. 7086–7093, 2019.
- [45] Qing Liu, Heyou Zhang, Huawei Zhong, Shiming Zhang, and Shengli Chen. N-doped graphene/carbon composite as non-precious metal electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Electrochim. Acta*, Vol. 81, pp. 313 – 320, 2012.
- [46] Stephen Maldonado and Keith J. Stevenson. Influence of nitrogen doping on oxygen reduction electrocatalysis at carbon nanofiber electrodes. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, No. 10, pp. 4707–4716, 03 2005.
- [47] Ruili Liu, Dongqing Wu, Xinliang Feng, and Klaus Müllen. Nitrogen-doped or-

- dered mesoporous graphitic arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction. *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 49, No. 14, pp. 2565–2569, 2010.
- [48] Guixiang Ma, Rongrong Jia, Jianghong Zhao, Zhijian Wang, Chang Song, Suping Jia, and Zhenping Zhu. Nitrogen-doped hollow carbon nanoparticles with excellent oxygen reduction performances and their electrocatalytic kinetics. *J. Phys. Chem. C*, Vol. 115, No. 50, pp. 25148–25154, 12 2011.
- [49] Zhi Yang, Huagui Nie, Xi'an Chen, Xiaohua Chen, and Shaoming Huang. Recent progress in doped carbon nanomaterials as effective cathode catalysts for fuel cell oxygen reduction reaction. *J. Power Sources*, Vol. 236, pp. 238 – 249, 2013.
- [50] Hai-Wei Liang, Xiaodong Zhuang, Sebastian Brüller, Xinliang Feng, and Klaus Müllen. Hierarchically porous carbons with optimized nitrogen doping as highly active electrocatalysts for oxygen reduction. *Nat. Commun.*, Vol. 5, No. 1, p. 4973, 2014.
- [51] Wenhui He, Chunhuan Jiang, Jiabo Wang, and Lehui Lu. High-rate oxygen electroreduction over graphitic-N species exposed on 3D hierarchically porous nitrogen-doped carbons. *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 53, No. 36, pp. 9503–9507, 2014.
- [52] Jianglan Shui, Min Wang, Feng Du, and Liming Dai. N-doped carbon nanomaterials are durable catalysts for oxygen reduction reaction in acidic fuel cells. *Sci. Adv.*, Vol. 1, No. 1, pp. 1–7, 2015.
- [53] Dacheng Wei, Yunqi Liu, Yu Wang, Hongliang Zhang, Liping Huang, and Gui Yu. Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties. *Nano Lett.*, Vol. 9, No. 5, pp. 1752–1758, 05 2009.
- [54] Dacheng Wei, Lan Peng, Menglin Li, Hongying Mao, Tianchao Niu, Cheng Han, Wei Chen, and Andrew Thye Shen Wee. Low temperature critical growth of high quality nitrogen doped graphene on dielectrics by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *ACS Nano*, Vol. 9, No. 1, pp. 164–171, 2015.
- [55] Lijie Ci, Li Song, Deep Jariwala, Ana Laura Elías, Wei Gao, Mauricio Terrones, and Pulickel M. Ajayan. Graphene shape control by multistage cutting and transfer. *Adv. Mater.*, Vol. 21, No. 44, pp. 4487–4491, 2009.
- [56] Alex W. Robertson and Jamie H. Warner. Hexagonal single crystal domains of few-layer graphene on copper foils. *Nano Lett.*, Vol. 11, No. 3, pp. 1182–1189, 2011.
- [57] Jiong Lu, Pei Shan Emmeline Yeo, Chee Kwan Gan, Ping Wu, and Kian Ping Loh. Transforming C₆₀ molecules into graphene quantum dots. *Nature Nanotech.*,

- Vol. 6, pp. 247–252, 2011.
- [58] Dechao Geng, Bin Wu, Yunlong Guo, Liping Huang, Yunzhou Xue, Jianyi Chen, Gui Yu, Lang Jiang, Wenping Hu, and Yunqi Liu. Uniform hexagonal graphene flakes and films grown on liquid copper surface. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, Vol. 109, No. 21, pp. 7992–7996, 2012.
- [59] Sung Kim, Sung Won Hwang, Min-Kook Kim, Dong Yeol Shin, Dong Hee Shin, Chang Oh Kim, Seung Bum Yang, Jae Hee Park, Euyheon Hwang, Suk-Ho Choi, Geunwoo Ko, Sunghyun Sim, Cheolsoo Sone, Hyung Joon Choi, Sukang Bae, and Byung Hee Hong. Anomalous behaviors of visible luminescence from graphene quantum dots: Interplay between size and shape. *ACS Nano*, Vol. 6, No. 9, pp. 8203–8208, 09 2012.
- [60] Gang Hee Han, Julio A. Rodríguez-Manzo, Chan-Woo Lee, Nicholas J. Kybert, Mitchell B. Lerner, Zhengqing John Qi, Eric N. Dattoli, Andrew M. Rappe, Marija Drndic, and A. T. Charlie Johnson. Continuous growth of hexagonal graphene and boron nitride in-plane heterostructures by atmospheric pressure chemical vapor deposition. *ACS Nano*, Vol. 7, No. 11, pp. 10129–10138, 2013.
- [61] Zhengtang Luo, Seungchul Kim, Nicole Kawamoto, Andrew M. Rappe, and A. T. Charlie Johnson. Growth mechanism of hexagonal-shape graphene flakes with zigzag edges. *ACS Nano*, Vol. 5, No. 11, pp. 9154–9160, 2011.
- [62] R. J. Koch, M. Weser, W. Zhao, F. Viñes, K. Gotterbarm, S. M. Kozlov, O. Höfert, M. Ostler, C. Papp, J. Gebhardt, H.-P. Steinrück, A. Görling, and Th. Seyller. Growth and electronic structure of nitrogen-doped graphene on Ni(111). *Phys. Rev. B*, Vol. 86, p. 075401, 2012.
- [63] Mingkai Liu, Yanfang Song, Sixin He, Weng Weei Tjiu, Jisheng Pan, Yong-Yao Xia, and Tianxi Liu. Nitrogen-doped graphene nanoribbons as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction. *ACS Appl. Mater. Inter.*, Vol. 6, No. 6, pp. 4214–4222, 2014.
- [64] Gyeong Sook Bang, Gi Woong Shim, Gwang Hyuk Shin, Dae Yool Jung, Hamin Park, Won G. Hong, Jinseong Choi, Jaeseung Lee, and Sung-Yool Choi. Pyridinic-N-doped graphene paper from perforated graphene oxide for efficient oxygen reduction. *ACS Omega*, Vol. 3, No. 5, pp. 5522–5530, 2018.
- [65] Hao Jiang, Jinxing Gu, Xusheng Zheng, Min Liu, Xiaoqing Qiu, Liangbing Wang, Wenzhang Li, Zhongfang Chen, Xiaobo Ji, and Jie Li. Defect-rich and ultrathin N doped carbon nanosheets as advanced trifunctional metal-free electrocatalysts for the ORR, OER and HER. *Energy Environ. Sci.*, Vol. 12, pp. 322–333, 2019.

- [66] Xiaoguang Bao, Xiaowa Nie, Dieter Deak, Elizabeth J. Biddinger, Wenjia Luo, Aravind Asthagiri, Umit S. Ozkan, and Christopher M. Hadad. A first-principles study of the role of quaternary-N doping on the oxygen reduction reaction activity and selectivity of graphene edge sites. *Top. Catal.*, Vol. 56, No. 18, pp. 1623–1633, 2013.
- [67] Guo-Liang Chai, Zhufeng Hou, Da-Jun Shu, Takashi Ikeda, and Kiyoyuki Terakura. Active sites and mechanisms for oxygen reduction reaction on nitrogen-doped carbon alloy catalysts: Stone-wales defect and curvature effect. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 136, No. 39, pp. 13629–13640, 2014.
- [68] Shuangyin Wang, Lipeng Zhang, Zhenhai Xia, Ajit Roy, Dong Wook Chang, Jong-Beom Baek, and Liming Dai. BCN graphene as efficient metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 51, No. 17, pp. 4209–4212, 2012.
- [69] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, , L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, and H. Jónsson. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 108, No. 46, pp. 17886–17892, 2004.
- [70] G. S. Karlberg, J. Rossmeisl, and J. K. Norskov. Estimations of electric field effects on the oxygen reduction reaction based on the density functional theory. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 9, pp. 5158–5161, 2007.
- [71] Isabela C. Man, Hai-Yan Su, Federico Calle-Vallejo, Heine A. Hansen, José I. Martínez, Nilay G. Inoglu, John Kitchin, Thomas F. Jaramillo, Jens K. Nørskov, and Jan Rossmeisl. Universality in oxygen evolution electrocatalysis on oxide surfaces. *ChemCatChem*, Vol. 3, No. 7, pp. 1159–1165, 2011.
- [72] Xinran Wang, Xiaolin Li, Li Zhang, Youngki Yoon, Peter K. Weber, Hailiang Wang, Jing Guo, and Hongjie Dai. N-doping of graphene through electrothermal reactions with ammonia. *Science*, Vol. 324, No. 5928, pp. 768–771, 2009.
- [73] Sheng-Feng Huang, Kiyoyuki Terakura, Taisuke Ozaki, Takashi Ikeda, Mauro Boero, Masaharu Oshima, Jun ichi Ozaki, and Seizo Miyata. First-principles calculation of the electronic properties of graphene clusters doped with nitrogen and boron: Analysis of catalytic activity for the oxygen reduction reaction. *Phys. Rev. B*, Vol. 80, pp. 235410 (1–12), 2009.
- [74] Jie Jiang, Joseph Turnbull, Wenchang Lu, Piotr Boguslawski, and J. Bernholc. Theory of nitrogen doping of carbon nanoribbons: Edge effects. *J. Chem. Phys.*, Vol. 136, No. 1, pp. 014702 (1–6), 2012.
- [75] Yuuki Uchida, Shun ichi Gomi, Haruyuki Matsuyama, Akira Akaishi, and Jun

- Nakamura. Mechanism of stabilization and magnetization of impurity-doped zigzag graphene nanoribbons. *J. Appl. Phys.*, Vol. 120, No. 21, pp. 214301 (1–7), 2016.
- [76] Shuang Ni, Zhenyu Li, and Jinlong Yang. Oxygen molecule dissociation on carbon nanostructures with different types of nitrogen doping. *Nanoscale*, Vol. 4, pp. 1184–1189, 2012.
- [77] Takashi Ikeda, Mauro Boero, Sheng-Feng Huang, Kiyoyuki Terakura, Masaharu Oshima, and Jun ichi Ozaki. Carbon alloy catalysts: Active sites for oxygen reduction reaction. *J. Phys. Chem. C*, Vol. 112, No. 38, pp. 14706–14709, 2008.
- [78] Mingtao Li, Lipeng Zhang, Quan Xu, Jianbing Niu, and Zhenhai Xia. N-doped graphene as catalysts for oxygen reduction and oxygen evolution reactions: Theoretical considerations. *J. Catal.*, Vol. 314, pp. 66–72, 2014.
- [79] Wissam A. Saidi. Oxygen reduction electrocatalysis using N-doped graphene quantum-dots. *J. Phys. Chem. Lett.*, Vol. 4, No. 23, pp. 4160–4165, 2013.
- [80] Heejin Kim, Kirak Lee, Seong Ihl Woo, and Yousung Jung. On the mechanism of enhanced oxygen reduction reaction in nitrogen-doped graphene nanoribbons. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 13, pp. 17505–17510, 2011.
- [81] Xiuli Hou, Qiang Hu, Peng Zhang, and Jianli Mi. Oxygen reduction reaction on nitrogen-doped graphene nanoribbons: A density functional theory study. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 663, pp. 123 – 127, 2016.
- [82] Shih-Hsuan Tai and Bor Kae Chang. Effect of nitrogen-doping configuration in graphene on the oxygen reduction reaction. *RSC Adv.*, Vol. 9, pp. 6035–6041, 2019.
- [83] Akira Akaishi, Makoto Ushirozako, Haruyuki Matsuyama, and Jun Nakamura. Structural stability and aromaticity of pristine and doped graphene nanoflakes. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 57, No. 1, pp. 0102BA (1–7), 2018.
- [84] Lipeng Zhang, Jianbing Niu, Liming Dai, and Zhenhai Xia. Effect of microstructure of nitrogen-doped graphene on oxygen reduction activity in fuel cells. *Langmuir*, Vol. 28, No. 19, pp. 7542–7550, 05 2012.
- [85] Mengmeng Fan, Chunlin Zhu, Jiazhi Yang, and Dongping Sun. Facile self-assembly N-doped graphene quantum dots/graphene for oxygen reduction reaction. *Electrochim. Acta*, Vol. 216, pp. 102 – 109, 2016.
- [86] Peng Zhang, Qiang Hu, Xuejing Yang, Xiuli Hou, Jianli Mi, Lei Liu, and Mingdong Dong. Size effect of oxygen reduction reaction on nitrogen-doped graphene quantum dots. *RSC Adv.*, Vol. 8, pp. 531–536, 2018.

- [87] Tetsunori Morishita, Tomonaga Ueno, Gasidit Panomsuwan, Junko Hieda, Akihito Yoshida, Maria Antoaneta Bratescu, and Nagahiro Saito. Fastest formation routes of nanocarbons in solution plasma processes. *Sci. Rep.*, Vol. 6, No. 1, p. 36880, 2016.
- [88] Gasidit Panomsuwan, Nagahiro Saito, and Takahiro Ishizaki. Electrocatalytic oxygen reduction activity of boron-doped carbon nanoparticles synthesized via solution plasma process. *Electrochem. Commun.*, Vol. 59, pp. 81 – 85, 2015.
- [89] Nagahiro Saito, Maria Antoaneta Bratescu, and Kazuo Hashimi. Solution plasma: A new reaction field for nanomaterials synthesis. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 57, No. 1, pp. 0102A4 (1–10), 2018.
- [90] Thomas A. Halgren and William N. Lipscomb. The synchronous-transit method for determining reaction pathways and locating molecular transition states. *Chemical Physics Letters*, Vol. 49, No. 2, pp. 225 – 232, 1977.
- [91] Yifei Mo, Shyue Ping Ong, and Gerbrand Ceder. First-principles study of the oxygen evolution reaction of lithium peroxide in the lithium-air battery. *Phys. Rev. B*, Vol. 84, p. 205446, Nov 2011.
- [92] Heine A. Hansen, Venkatasubramanian Viswanathan, and Jens K. Nørskov. Unifying kinetic and thermodynamic analysis of 2 e⁻ and 4 e⁻ reduction of oxygen on metal surfaces. *J. Phys. Chem. C*, Vol. 118, No. 13, pp. 6706–6718, 04 2014.
- [93] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, and G. A. Petersson et al. *Gaussian 09, Revision D.01*. Gaussian Inc., Wallingford, Connecticut, 2009.
- [94] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, Vol. 37, pp. 785–789, 1988.
- [95] A. D. Becke. Becke’s three parameter hybrid method using the LYP correlation functional. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 98, pp. 5648–5652, 1993.
- [96] Vitaly A. Rassolov, John A. Pople, Mark A. Ratner, and Theresa L. Windus. 6-31G* basis set for atoms K through Zn. *J. Chem. Phys.*, Vol. 109, No. 4, pp. 1223–1229, 1998.
- [97] Vladimir Tripković, Egill Skúlason, Samira Siahrostami, Jens K. Nørskov, and Jan Rossmeisl. The oxygen reduction reaction mechanism on Pt(111) from density functional theory calculations. *Electrochim. Acta*, Vol. 55, No. 27, pp. 7975–7981, 2010.
- [98] Hernan Sanchez Casalongue, Sarp Kaya, Venkatasubramanian Viswanathan,

- Daniel J. Miller, Daniel Friebel, Heine A. Hansen, Jens K. Nørskov, Anders Nilsson, and Hirohito Ogasawara. Direct observation of the oxygenated species during oxygen reduction on a platinum fuel cell cathode. *Nat. Commun.*, Vol. 4, pp. 2817 (1–6), 2013.
- [99] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, Vol. 54, pp. 11169–11186, 1996.
- [100] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.*, Vol. 6, pp. 15 – 50, 1996.
- [101] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, Vol. 50, pp. 17953–17979, 1994.
- [102] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, Vol. 59, pp. 1758–1775, 1999.
- [103] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 77, pp. 3865–3868, 1996.
- [104] Kyoko Nakada, Mitsutaka Fujita, Gene Dresselhaus, and Mildred S. Dresselhaus. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Phys. Rev. B*, Vol. 54, pp. 17954–17961, 1996.
- [105] S. S. Yu, W. T. Zheng, and Q. Jiang. Electronic properties of nitrogen-/boron-doped graphene nanoribbons with armchair edges. *IEEE Trans. Nanotech.*, Vol. 9, pp. 78–81, 2010.
- [106] Felix Studt. The oxygen reduction reaction on nitrogen-doped graphene. *Catal. Lett.*, Vol. 143, pp. 58–60, 2013.
- [107] Shyam Kattel and Guofeng Wang. Reaction pathway for oxygen reduction on FeN₄ embedded graphene. *J. Phys. Chem. Lett.*, Vol. 5, No. 3, pp. 452–456, 02 2014.
- [108] Hoon T. Chung, David A. Cullen, Drew Higgins, Brian T. Sneed, Edward F. Holby, Karren L. More, and Piotr Zelenay. Direct atomic-level insight into the active sites of a high-performance PGM-free ORR catalyst. *Science*, Vol. 357, No. 6350, pp. 479–484, 2017.
- [109] Rongrong Chen, Haixia Li, Deryn Chu, and Guofeng Wang. Unraveling oxygen reduction reaction mechanisms on carbon-supported Fe-phthalocyanine and Co-phthalocyanine catalysts in alkaline solutions. *J. Phys. Chem. C*, Vol. 113, No. 48, pp. 20689–20697, 12 2009.

- [110] Ingrid Ponce, J. Francisco Silva, Ruben Oñate, Marcos Caroli Rezende, Maritza A. Páez, Jorge Pavez, and José H. Zagal. Enhanced catalytic activity of Fe phthalocyanines linked to Au(111) via conjugated self-assembled monolayers of aromatic thiols for O₂ reduction. *Electrochem. Commun.*, Vol. 13, No. 11, pp. 1182 – 1185, 2011.
- [111] Ruiguo Cao, Ranjit Thapa, Hyejung Kim, Xiaodong Xu, Min Gyu Kim, Qing Li, Noejung Park, Meilin Liu, and Jaephil Cho. Promotion of oxygen reduction by a bio-inspired tethered iron phthalocyanine carbon nanotube-based catalyst. *Nat. Commun.*, Vol. 4, No. 1, p. 2076, 2013.
- [112] Amell Alsudairi, Jingkun Li, Nagappan Ramaswamy, Sanjeev Mukerjee, K. M. Abraham, and Qingying Jia. Resolving the iron phthalocyanine redox transitions for ORR catalysis in aqueous media. *J. Phys. Chem. Lett.*, Vol. 8, No. 13, pp. 2881–2886, 07 2017.
- [113] Meng-Sheng Liao and Steve Scheiner. Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg. *J. Chem. Phys.*, Vol. 114, No. 22, pp. 9780–9791, 2001.
- [114] Jean-Pierre Gauyacq, Frederico D. Novaes, and Nicolás Lorente. Magnetic transitions induced by tunneling electrons in individual adsorbed *M*-phthalocyanine molecules (*M* =Fe and Co). *Phys. Rev. B*, Vol. 81, pp. 165423 (1–9), Apr 2010.
- [115] Zhengping Zhang, Shaoxuan Yang, Meiling Dou, Haijing Liu, Lin Gu, and Feng Wang. Systematic study of transition-metal (Fe, Co, Ni, Cu) phthalocyanines as electrocatalysts for oxygen reduction and their evaluation by DFT. *RSC Adv.*, Vol. 6, pp. 67049–67056, 2016.
- [116] Iulia Emilia Brumboiu, Soumyajyoti Haldar, Johann Lüder, Olle Eriksson, Heike C. Herper, Barbara Brena, and Biplab Sanyal. Influence of electron correlation on the electronic structure and magnetism of transition-metal phthalocyanines. *J. Chem. Theory Comput.*, Vol. 12, No. 4, pp. 1772–1785, 04 2016.
- [117] Dmitri V. Konarev, Alexey V. Kuzmin, Yoshiaki Nakano, Maxim A. Faraonov, Salavat S. Khasanov, Akihiro Otsuka, Hideki Yamochi, Gunzi Saito, and Rimma N. Lyubovskaya. Coordination complexes of transition metals (M = Mo, Fe, Rh, and Ru) with tin(II) phthalocyanine in neutral, monoanionic, and dianionic states. *Inorg. Chem.*, Vol. 55, No. 4, pp. 1390–1402, 02 2016.
- [118] Carolina González-Gaitán, Ramiro Ruiz-Rosas, Emilia Morallón, and Diego Cazorla-Amorós. Relevance of the interaction between the *M*-phthalocyanines and carbon nanotubes in the electroactivity toward ORR. *Langmuir*, Vol. 33,

- No. 43, pp. 11945–11955, 10 2017.
- [119] Yanan Zhou, Guoping Gao, Wei Chu, and Lin-Wang Wang. Computational screening of transition metal-doped phthalocyanine monolayers for oxygen evolution and reduction. *Nanoscale Adv.*, 2020, Advance Article.
- [120] Nikolai B. Balabanov and Kirk A. Peterson. Systematically convergent basis sets for transition metals. I. All-electron correlation consistent basis sets for the 3d elements Sc–Zn. *J. Chem. Phys.*, Vol. 123, pp. 064107 (1–15), 2005.
- [121] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, Vol. 136, pp. B864–B871, Nov 1964.
- [122] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, Vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- [123] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 64, pp. 1045–1097, Oct 1992.
- [124] 平野恒夫、田辺和俊：分子軌道法 MOPAC ガイドブック-3 訂版、海文堂

研究業績

関連論文

1. “Effect of Water on the Manifestation of the Reaction Selectivity of Nitrogen-Doped Graphene Nanoclusters toward Oxygen Reduction Reaction”
Haruyuki Matsuyama, Akira Akaishi, and Jun Nakamura, ACS Omega **4**, 3832–3838 (2019)
(本論文の第 4 章)
2. “Oxygen reduction reaction mechanism of N-doped graphene nanoribbons”
Haruyuki Matsuyama, Shun-ichi Gomi, and Jun Nakamura, J.Vac.Sci.Technol. B **37**, 041803 (1–7) (2019) (**Editor’s Pick**)
(本論文の第 5 章)
3. “Fe Azaphthalocyanine Unimolecular Layers (Fe AzUL) on Carbon Nanotubes for Realizing Highly Active Oxygen Reduction Reaction (ORR) Catalytic Electrodes”
Hiroya Abe, Yutaro Hirai, Susumu Ikeda, Yasutaka Matsuo, Haruyuki Matsuyama, Jun Nakamura, Tomokazu Matsue, and Hiroshi Yabu, NPG Asia Mater. **11**, 57 (1–12) (2019)
(本論文の第 7 章)

参考論文

1. “Mechanism of stabilization and magnetization of impurity-doped zigzag graphene nanoribbons”
Yuuki Uchida, Shun-ichi Gomi, Haruyuki Matsuyama, Akira Akaishi, and Jun Nakamura, *J. Appl. Phys.* **120**, 214301 (1–7) (2016)
2. “Reaction Selectivity for Oxygen Reduction of N-Doped Graphene Nanoclusters”
Haruyuki Matsuyama, Akira Akaishi, and Jun Nakamura, *ECS Trans.* **80**, 685–690 (2017)
3. “Structural stability and aromaticity of pristine and doped graphene nanoflakes”
Akira Akaishi, Makoto Ushirozako, Haruyuki Matsuyama, and Jun Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 0102BA (1–7) (2018)

国際会議

[主著]

1. “Catalytic reaction of oxygen on nitrogen-doped graphene”
The 3rd International Workshop & The 2nd International Mini Workshop on Solution Plasma and Molecular Technology, MN9, Bangkok, Thailand, May 2015
Haruyuki Matsuyama, Akihide Ichikawa, Akira Akaishi, and Jun Nakamura (Oral)
2. “Oxygen reduction reaction on the basal plane of nitrogen-doped graphene: Effects of local arrangement of dopants”
The Irigo Conference 2015, GSS1, Aichi, Japan, October 2015
Haruyuki Matsuyama, Akihide Ichikawa, Akira Akaishi, and Jun Nakamura (Oral & Poster)
3. “Effects of edge structures on oxygen reduction reaction for nitrogen-doped graphene nanoclusters”
The 4th International Workshop & The 3rd International Mini Workshop on Solution Plasma and Molecular Technology, MN5, Pilsen, Czech Republic, June 2016
Haruyuki Matsuyama, Soutarou Tanaka, Akira Akaishi, and Jun Nakamura (Oral)
4. “Oxygen reduction reaction on nitrogen-doped graphene nanoclusters”
The Irigo Conference 2016, P34, Tokyo, Japan, November 2016
Haruyuki Matsuyama, Soutarou Tanaka, Akira Akaishi, and Jun Nakamura (Poster)
5. “Site-dependent oxygen reduction reaction of N-doped graphene nanoclusters”
The 44th Conference on the Physics & Chemistry of Surfaces & Interfaces, MoA41, Santa Fe, New Mexico, USA, January 2017
Haruyuki Matsuyama, Shun-ichi Gomi, Makoto Ushirozako, Akira Akaishi, and Jun Nakamura (Oral & Poster)
6. “Reaction Selectivity for Oxygen Reduction of N-doped Graphene Nanoclusters”
The 232nd ECS Meeting, I01D-1496, National Harbor, Maryland, USA, October 2017
Haruyuki Matsuyama, Akira Akaishi, and Jun Nakamura (Oral)

7. “Oxygen reduction reaction on nitrogen-doped graphene nanoclusters: Dependence on nitrogen configuration”
International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth, 2P-42, Tokyo, Japan, October 2017
Haruyuki Matsuyama, Akira Akaishi, and Jun Nakamura (Poster)
8. “Oxygen reduction reaction activity for N-doped graphene nanoclusters”
The Irigo Conference 2018, P48, Tokyo, Japan, November 2018
Haruyuki Matsuyama and Jun Nakamura (Poster)
9. “Oxygen reduction reaction mechanism for N-doped graphene nanoribbons”
Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings & Interfaces (pacsurf2018), TF-WeP30, Waikoloa, Hawaii, USA, December 2018
Haruyuki Matsuyama, Shun-ich Gomi, and Jun Nakamura (Poster)
10. “Functionalization of graphene by N doping: Application to the oxygen reduction reaction”
The 17th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces (ICFSI-17), Mon1700, Shanghai, China, June 2019
Haruyuki Matsuyama and Jun Nakamura (Oral)
11. “Oxygen reduction reaction for Fe phthalocyanine derivative”
The Irigo Conference 2019, P19, Tokyo, Japan, October 2019
Haruyuki Matsuyama and Jun Nakamura (Poster)

[共著]

1. “Oxygen reduction reaction on nitrogen-doped graphene”
The 3rd International Workshop on Solution Plasma and Molecular Technology,
J5, Bangkok, Thailand, May 2015
Jun Nakamura, Akihide Ichikawa, Haruyuki Matsuyama, and Akira Akaishi
(Invited Talk)
2. “Oxygen reduction reaction on the basal plane of nitrogen-doped graphene”
Graphene Week 2015, WedP41, Manchester, England, June 2015
Jun Nakamura, Akihide Ichikawa, Haruyuki Matsuyama, and Akira Akaishi
(Poster)
3. “Oxygen reduction reaction on the basal plane of nitrogen- doped graphene”
31st European Conference on Surface Science (ECOSS-2015), Th-A02,
Barcelona, Spain, September 2015
Jun Nakamura, Akihide Ichikawa, Haruyuki Matsuyama, and Akira Akaishi
(Oral)
4. “Oxygen Reduction Reaction on Nitrogen-doped Graphene”
American Vacuum Society 62nd International Symposium & Exhibition (AVS-
62), 2D+EM+IS+MC+NS+SP+SS-WeA12, San Jose, USA, October 2015
Jun Nakamura, Akihide Ichikawa, Haruyuki Matsuyama, and Akira Akaishi
(Oral)
5. “First-principles Evaluation of The Oxygen Reduction Reaction on Nitrogen-
doped Graphene”
2015 EMN Bangkok Meeting, A11, Bangkok, Thailand, November 2015
Jun Nakamura, Akihide Ichikawa, Haruyuki Matsuyama, and Akira Akaishi
(Invited Talk)
6. “Mechanism of Stabilization and Magnetization of Impurity-doped Zigzag
Graphene Nanoribbons”
The 4th International Workshop on Solution Plasma and Molecular Technology,
J2, Pilsen, Czech Republic, June 2016
Jun Nakamura, Yuuki Uchida, Shun-ichi Gomi, Haruyuki Matsuyama, and
Akira Akaishi (Invited Talk)
7. “Oxygen reduction reaction on nitrogen-doped graphene nanoribbons”
The Irago Conference 2016, P47, Tokyo, Japan, November 2016
Shun-ichi Gomi, Haruyuki Matsuyama, Akira Akaishi, and Jun Nakamura

- (Poster)
8. “Mechanism of Stabilization and Magnetization of Impurity-doped Zigzag Graphene Nanoribbons”
The 44th Conference on the Physics & Chemistry of Surfaces & Interfaces, MoA7, Santa Fe, New Mexico, USA, January 2017
Yuuki Uchida, Shun-ichi Gomi, Haruyuki Matsuyama, Akira Akaishi, and Jun Nakamura (Oral & Poster)
 9. “Structural Stability of Graphene Nanoflakes: from the View Point of Aromaticity”
The 5th International Workshop on Solution Plasma and Molecular Technology, C1, Greifswald, Germany, June 2017
Jun Nakamura, Makoto Ushirozako, Haruyuki Matsuyama, and Akira Akaishi (Invited Talk)
 10. “Relationship between Stability and Aromaticity of Graphene Nanoflakes”
The Irago Conference 2017, P42, Tokyo, Japan, November 2017
Akira Akaishi, Makoto Ushirozako, Haruyuki Matsuyama, and Jun Nakamura (Poster)
 11. “Effect of edge structures on the oxygen reduction reaction activity of nitrogen-doped graphene nanoribbons”
The Irago Conference 2017, P54, Tokyo, Japan, November 2017
Shun-ichi Gomi, Haruyuki Matsuyama, Akira Akaishi, and Jun Nakamura (Poster)
 12. “Effects of Edge Structures on the Oxygen Reduction Reaction Activity of Nitrogen-doped Graphene Nanoribbons”
The 45th Conference on the Physics & Chemistry of Surfaces & Interfaces, TuM8, Kailua-Kona, Hawaii, USA, January 2018
Shun-ichi Gomi, Haruyuki Matsuyama, Akira Akaishi, and Jun Nakamura (Oral & Poster)
 13. “Quantitative Relation between the Structural Stability and the Aromaticity of Graphene Nanoflakes”
The 45th Conference on the Physics & Chemistry of Surfaces & Interfaces, TuM11, Kailua-Kona, Hawaii, USA, January 2018
Makoto Ushirozako, Haruyuki Matsuyama, Akira Akaishi, and Jun Nakamura (Oral & Poster)
 14. “Structural stability of graphene nanoflakes: From the view point of aromatic-

ity”

American Vacuum Society 66th International Symposium & Exhibition (AVS-66), 2D+AP+EM+M1+MN+NS+PS+TF-MoA9, Columbus, USA, October 2019

Makoto Ushirozako, Haruyuki Matsuyama, Akira Akaishi, and Jun Nakamura (Oral)

国内会議

[主著]

1. 「酸素還元反応における窒素ドーピンググラフェンの触媒性」
第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、15p-2T-8、名古屋、2015 年 9 月
松山治薫、市川諒英、赤石暁、中村淳 (口頭)
2. 「窒素ドーピンググラフェン表面における酸素還元反応: 窒素濃度依存性」
第 35 回表面科学学術講演会、1P32、つくば、2015 年 12 月
松山治薫、市川諒英、赤石暁、中村淳 (ポスター)
3. 「窒素ドーピンググラフェン上の酸素還元反応の第一原理計算」
第 25 回日本 MRS 年次大会、C4-P8-011、横浜、2015 年 12 月
松山治薫、市川諒英、赤石暁、中村淳 (ポスター)
4. 「窒素ドーピンググラフェン上における酸素還元反応」
WFS 合同若手研究会 (第 1 回電通大-理科大合同研究会)、29、神楽坂、2016 年 3 月
松山治薫、田中崇太郎、赤石暁、中村淳 (ポスター)
5. 「窒素ドーピンググラフェン上の酸素還元反応」
第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、15a-A33-4、新潟、2016 年 9 月
松山治薫、田中崇太郎、赤石暁、中村淳 (口頭)
6. 「酸素還元反応における窒素ドーピンググラフェンナノクラスターの触媒性」
第 36 回表面科学学術講演会』、1Ea08、名古屋、2016 年 12 月
松山治薫、田中崇太郎、赤石暁、中村淳 (口頭)
7. 「窒素ドーピンググラフェンナノクラスター上における酸素還元反応の窒素原子位置依存性」
第 2 回電通大-理科大合同研究会、12、調布、2017 年 3 月
松山治薫、赤石暁、中村淳 (ポスター)
8. 「酸素還元反応における窒素ドーピンググラフェンナノクラスターの触媒性: 窒素配位依存性」
第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、7a-C16-7、福岡、2017 年 9 月
松山治薫、赤石暁、中村淳 (口頭)
9. 「窒素ドーピンググラフェンナノクラスター上の酸素還元反応の窒素配位依存性」
第 3 回電通大-理科大合同研究会、14、調布、2018 年 3 月
松山治薫、赤石暁、中村淳 (ポスター)
10. 「窒素ドーピンググラフェンのベーサル面における酸素還元反応」
第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、21a-311-1、名古屋、2018 年 9 月

松山治薫、中村淳 (口頭)

11. 「窒素ドーピンググラフェンナノクラスターの酸素還元反応に対する触媒性」
第 32 回ダイヤモンドシンポジウム、210、調布、2018 年 11 月
松山治薫、中村淳 (口頭)
12. 「窒素ドーピンググラフェンナノリボンにおける酸素還元反応」
第 66 回応用物理学会春季学術講演会、9p-W521-15、大岡山、2019 年 3 月
松山治薫、五味駿一、中村淳 (口頭)
13. 「鉄フタロシアニンの誘導体化による酸素還元反応の高活性化メカニズム」
第 80 回応用物理学会秋季学術講演会、18a-B12-2、札幌、2019 年 9 月
松山治薫、阿部博弥、伊藤晃寿、藪浩、中村淳 (口頭)
14. 「酸素還元活性を有するカーボンアロイ触媒の原子レベル設計」
第 1 回基礎理工学研究会、23、調布、2020 年 1 月
松山治薫 (口頭)
15. 「窒素ドーピンググラフェンナノクラスターの酸素還元反応における触媒性: 最適なクラスターサイズの提案」
第 67 回応用物理学会春季学術講演会、14p-A403-7、四谷、2020 年 3 月
松山治薫、中村淳 (口頭)

[共著]

1. 「窒素ドーピンググラフェンナノリボンの酸素還元反応における触媒性」
第 36 回表面科学学術講演会』、1Ea07、名古屋、2016 年 12 月
五味駿一、松山治薫、赤石暁、中村淳 (口頭)
2. 「グラフェンナノフレークの構造安定性と芳香族性」
第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、7a-C11-6、福岡、2017 年 9 月
赤石暁、後迫真人、松山治薫、中村淳 (口頭)

受賞

1. 平成 26 年度目黒会賞 (卒業研究発表会最優秀賞) (電気通信大学) 2015 年 3 月
2. 平成 27 年度電気通信大学学生表彰 (顕著な学術業績) (電気通信大学) 2016 年 3 月
3. 平成 28 年度博士前期課程論文審査会優秀発表賞 (電気通信大学) 2017 年 3 月
4. 平成 28 年度電気通信大学学生表彰 (顕著な学術業績) (電気通信大学) 2017 年 3 月
5. 平成 29 年度電気通信大学学生表彰 (顕著な学術業績) (電気通信大学) 2018 年 3 月
6. 令和元年度電気通信大学学生表彰 (顕著な学術業績) (電気通信大学) 2020 年 3 月