2022 年 10 月 24 日

報道機関　各位

岡山理科大学
筑波大学
東北大学
大阪大学

貴金属を使用しないグラフェンの優れた触媒能力の起源を解明

曲面上の炭素を窒素で置換することにより
金属と絶縁体の両方の性質が現れることが鍵

【発表のポイント】

・グラフェン(*1)による 3 次元的な曲面に窒素を化学ドープ(*2)した場合の電子状態と電気伝導物性を解明。

・3 次元的に曲がったグラフェンと窒素ドープの組み合わせにより、電子が動き回る金属的な特性と電子が局在した絶縁体的な特性が共存することを発見。

・金属的な特性を利用して絶縁体的な特性を持つ領域に電子を輸送して触媒反応に利用できることから、高い電気伝導性を有する非金属触媒の設計が可能。

【概要】

炭素材料は化学反応の金属触媒を担持させる素材として利用されています。もし炭素材料自体が触媒の働きを持てば、白金などの高価な金属触媒が不要になります。

岡山理科大学の田邉洋一准教授、筑波大学の伊藤良一准教授、米ジョンズ・ホプキンス大学の陳明偉教授らの研究グループは、東北大学の菅原克明准教授、高橋隆名誉教授、小谷元子教授、大阪大学の大戸達彦助教、西内智彦助教らの研究グループと共同で、炭素原子シートのグラフェンをモチーフとした立体的な曲面構造に、窒素を化学ドープすることで、グラフェンに電気が容易に流れる金属的な状態と、電子が曲面上の一部の領域に閉じ込められている(局在する)ために不安定で触媒反応に利用しやすい状態(絶縁体的な電子)が共存した特異な電子状態が実現していることを発見しました。

グラフェンは、高い電気伝導性を示す炭素の 2 次元シートです。グラフェンの炭素原子を窒素原子や硫黄原子で部分的に置換すると、化学的に不活性なグラフェンを化学的活性な状態へ変えられることが知られており、これを利用した電極触媒(*3)材料の開発が行われてきました。さらに、グラフェンを立体化させることで、非貴金属触媒や導電性の触媒担体として優れた性質を持つことが報告されています。しかし、3 次元的な構造を持つグラフェン(3D グラフェン)と化学ドープの組み合わせがどのようにして高機能触媒に結びつくのかはよく分かっていませんでした。

今回研究グループは、3 次元ナノ多孔質グラフェンと呼ばれる 3 次元のナノ多孔質構造(*4)を持つグラフェンの曲面上の炭素原子を窒素原子で部分置換し、窒素ドープした 3 次元グラフェンの電子物性を詳細に調べました。その結果、曲面と窒素置換の組み合わせにより、アーバックテール(*5)と呼ばれるポテンシャルの乱れによって電子が閉じ込められた状態と電気が良く流れる金属的な状態が共存することが分かりました。本研究成果から、3 次元構造を持つグラフェン上で触媒反応が起こる場所や担持触媒へ効率よく電子を輸送し触媒反応を促進する機構が明らかになったことから、化学ドープした貴金属を使用しない炭素系電極触媒や高機能触媒担体の更なる研究開発が進むことが期待されます。本研究はドイツ科学雑誌「Advanced Materials」に 2022 年 10 月 8 日(現地時間)付けでオンライン掲載されました。

【研究の背景】

現代社会は、石油・石炭資源を大量に消費し、そこから取り出したエネルギーに支えられています。このような石油・石炭資源の大量消費に基づいた社会モデルは、環境負荷と資源確保という 2 つの観点で持続可能性に問題があり、代替のエネルギー資源の確保が長年の問題となっています。水素は、水資源の豊富な我が国にとって確保が容易なエネルギー資源であり、さらに、燃料電池と組み合わせて電気を生み出せるという非常にクリーンなエネルギーとして知られています。一方で、水素の製造と発電には大量の貴金属電極(触媒)が必要であり、資源リスクやコストの観点で持続的なエネルギー需給のボトルネックとなっており、安価な元素を利用した代替材料の開発がカーボンニュートラル社会に向けた重要な課題となっています。

炭素の蜂の巣格子から構成されるグラフェンは、非金属元素であるにもかかわらず優れた電気伝導性を持つ 2 次元のシート材料です。シリコンやゲルマニウムといった半導体物質と同様に、炭素を窒素、ホウ素、リン、硫黄などで部分的に置き換えることで、グラフェンが持つ電子の特性を調整することが可能であることから、この手法を応用して希少金属(レアメタル)や貴金属による高価な材料を、グラフェンを用いて代替するための研究が盛んに行われています。電極触媒の開発においても、グラフェンの一部の領域に閉じ込められている(局在する)ために不安定化した電子(絶縁体的な電子)が化学ドープにより出現し、これが触媒反応に利用しやすいことが知られており、実用性能を満たすために化学ドープしたグラフェンを立体的に集積化した 3D グラフェン(図 1)という物質において非貴金属触媒や導電性の触媒担体として優れた特性を発揮することが知られています。一方で、電子の局在は触媒反応に必要な電子の輸送を担うグラフェン全体の電気伝導性を低下させることから、大面積の立体的な化学ドープグラフェン上でどのように電子が運搬されて効率よい触媒反応を起こしているかは不明でした。

【研究の内容】

今回、窒素をドープすると触媒活性が高まる一方でグラフェン全体への電気の通りが悪くなるというトレードオフに対して、窒素ドープした 3 次元ナノ多孔質グラフェンと呼ばれる物質を舞台とし、グラフェンによる 3 次元的な曲面への窒素の部分置換がグラフェンの電子状態と電気伝導物性をどのように影響を与えるのかを実験的手法を用いて詳細に調査し、幾何学的数理モデルから調べた窒素ドープグラフェンによる 3 次元的な曲面が持つ構造特性と電子特性と比較しました。

まず、本研究では窒素ドープ 3 次元ナノ多孔質グラフェン(3D-N グラフェン)の電子状態について調べるために、室温での光電子分光(*6)と電気 2 重層トランジスタ(*7)を用いた電気伝導測定を行

いました(図 2)。光電子分光からは、窒素ドープによりグラフェンに電子が注入されていることが確認できる一方で、電子の占有状態で最も高いエネルギーに相当するフェルミ準位(*8)近傍は、グラフェンへの電子ドープで現れるはずの V 字型のスペクトルの代わりに指数関数的なテールが観測されることが明らかになりました。電気 2 重層トランジスタの伝達特性からは、窒素による電子散乱効果でスペクトルがブロードになることに加えて、電子の状態密度のエネルギー依存性を強く反映した静電容量の測定からも、グラフェンの特徴である V 字型のスペクトルがブロードなテールのようなU字型の状態に変化することが確認されました。状態密度のエネルギー依存性が指数関数的なテールを示す状態は、半導体においてアーバックテールと呼ばれ、ポテンシャルの乱れによって電子が閉じ込められた(局在した)状態として知られています。グラフェン曲面への窒素ドープによるポテンシャルの乱れが原因となってアーバックテールが現れたと考えて、電気伝導度の温度変化(図3)を詳しく調べた結果、フェルミ準位近傍への局在電子生成の証拠となる、ホッピング伝導(*9)の振る舞いが 100 K(セ氏零下 173℃)から室温までの広い温度領域で電気伝導度の温度依存性に現れることを確認することが出来ました。一方で、低温においては、電子が局在した場合に期待されるほどには電気伝導度が低下することなく、電気伝導度の温度依存性は弱局在(*10)と呼ばれるグラフェンの金属的な電子の特徴を示すことが新たに分かりました。このような 2 種類のキャリアに由来する性質が電気伝導度の磁場依存性からも観測されることから、金属的な電気伝導チャネルとホッピング伝導を示す絶縁体的な電気伝導チャネルが両方存在することを仮定したモデルで伝導度の温度依存性を解析した結果、実験結果を良く再現できることが確認されました。また、室温においては、金属的なチャネルの電気伝導度の温度変化が小さいために、ホッピング伝導に由来する振る舞いが電気伝導度の温度依存性に強く現れるものの、電気伝導度の約 90%を金属的なチャネルが担っていることが新たに分かりました。さらに、曲率半径 r をパラメータとして、低曲率(r = 500-1000nm)と高曲率(r = 50-150nm)の 3D グラフェンに窒素のドープの有無を組み合わせて、電気伝導度の温度依存性を調べた結果、曲率半径が 50-150nm の 3D グラフェンに窒素を置換した場合のみにおいて、金属的な電気伝導チャネルとホッピング伝導を示す絶縁体的な電気伝導チャネルが共存した電子状態が実現することから、曲面と窒素の構造的な相互作用がこのような 2 重電子状態の実現の鍵となっていることが実験から示されました。

数理モデルを用いたグラフェンによる 3 次元的な曲面の構造物性の研究からは、窒素の部分置換によりグラフェンの曲率が低減されることから、3 次元曲面が持つ表面張力を緩和する効果によって、3D グラフェンの高曲率領域に窒素が置換されやすいことが示されており、走査型電子顕微鏡と電子線損失分光を組み合わせた局所的な元素分析から高曲率領域で窒素濃度が高いことが確認されています(A. Dechant *et al.*, Carbon 2021, 182, 223–232.)。従って、窒素濃度が高い高曲率領域は、窒素ドープによる連続的な曲面の変形や窒素原子の影響により、ポテンシャルの乱れが強くキャリアが強く局在した状態が出現するのに対して、窒素濃度が薄い平坦な領域は、グラフェンの金属的な性質を保っているシナリオが予想されます。この点について、数理モデルから詳しく調べるために、蜂の巣格子を 3 次元的に曲げる作用がある 5 員環と 7 員環からなる欠陥(5-7 欠陥)を導入したグラフェンに、3D-N グラフェンで観測されているグラファイト型とピリジン型(*11)と呼ばれる 2 種類の窒素の置換状態を用いて、フェルミ準位近傍への局在電子状態の生成について調べた結果、実験的に高曲率領域に高濃度で置換されやすいピリジン型窒素がフェルミ準位近傍に局在準位を形成しやすいこと、さらに、様々なグラファイト型窒素とピリジン型窒素の組み合わせによってフェルミ準位近傍に局在準位がテールを引くように形成されることから、高曲率領域へ

の高濃度の窒素置換によってアーバックテールが出現することを説明可能であることが分かりました(図 4)。

【今後の展開】

グラフェンの一部の炭素を窒素で部分置換した立体的なグラフェンの電子状態は、触媒活性な局在電子がグラフェン表面での触媒反応を担っていることに加えて、金属的なチャネルを介してグラフェン本体を通じて効率よく電子を触媒反応点に輸送できることから、非貴金属触媒や導電性の触媒担体の設計指針を明確にすることができました。本結果は、3 次元の炭素ネットワークが持つ曲面と化学ドープの組み合わせが触媒反応の効率上昇の鍵となることを明確にしたことから、既存の炭素系非貴金属触媒や炭素系触媒担体の高機能化に役立てることが可能です。従って、本研究をもとに、実用的な炭素による非貴金属触媒や導電性の触媒担体の開発を企業と連携して進めていきたいと考えます。

＜付記事項＞

本研究成果は、東北大学大学院理学研究科/材料科学高等研究所：菅原克明准教授と高橋隆名誉教授、小谷元子教授、筑波大学数理物質系：鄭サムエル助教、大阪大学大学院基礎工学研究科：大戸達彦助教、大阪大学大学院理学研究科：西内智彦助教、岡山理科大学大学院理学研究科修士課程 1 年次：川田直諒氏、東北大学金属材料研究所：木村尚次郎准教授、ジョンズ・ホプキンス大学 Christopher Florencio Aleman 氏との共同研究によるものです。

本研究は、科学研究費助成事業（科研費）(JP15H05473, JP17K14074, JP18H04477, JP19K05195, JP20K05475, JP21H02037, JP21H01757, JP22K04867)、JSPS 科研費 新学術領域研究「次世代物質探索のための離散幾何学」(JP17H06460, JP17H06465, JP20H04628, JP20H04639)、JST さきがけ「原子・分子の自在配列と特性・機能」(JPMJPR20A8)、National Science Foundation (NSF DMR-1804320), 公益財団法人八洲環境技術振興財団、公益財団法人池谷科学技術財団、筑波大学研究基盤総合センターにおける共同利用、岡山理科大学総合機器センターにおける共同利用(MPMS-XL5)、東北大学金属材料研究所における共同研究（新素材共同研究開発センター：202111-CRKEQ-0001、強磁場超伝導材料研究センター：18H0205, 19H0204, 20H0011）、大阪大学大学院理学研究科分析機器室における共同利用, Whiting School of Engineering, Johns Hopkins University の支援で実施されました。

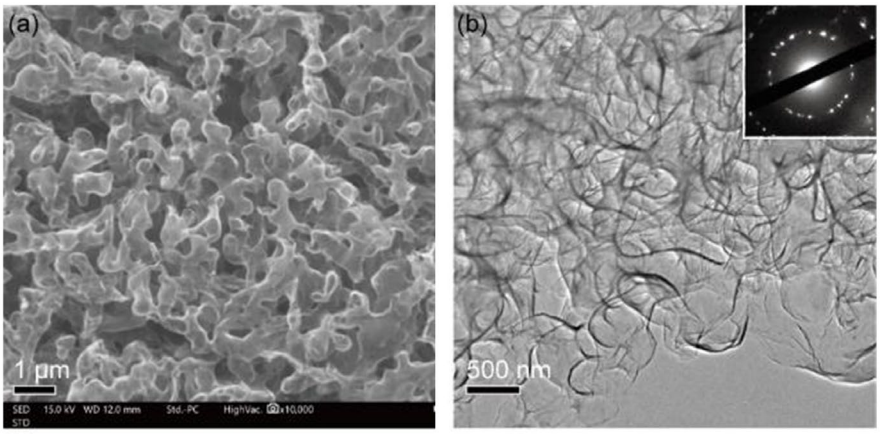

図 1.窒素ドープした 3 次元ナノ多孔質グラフェン電子顕微鏡像。
(a) 窒素ドープした 3 次元ナノ多孔質グラフェン走査型電子顕微鏡像。
(b) 窒素ドープした 3 次元ナノ多孔質グラフェン透過型電子顕微鏡像。

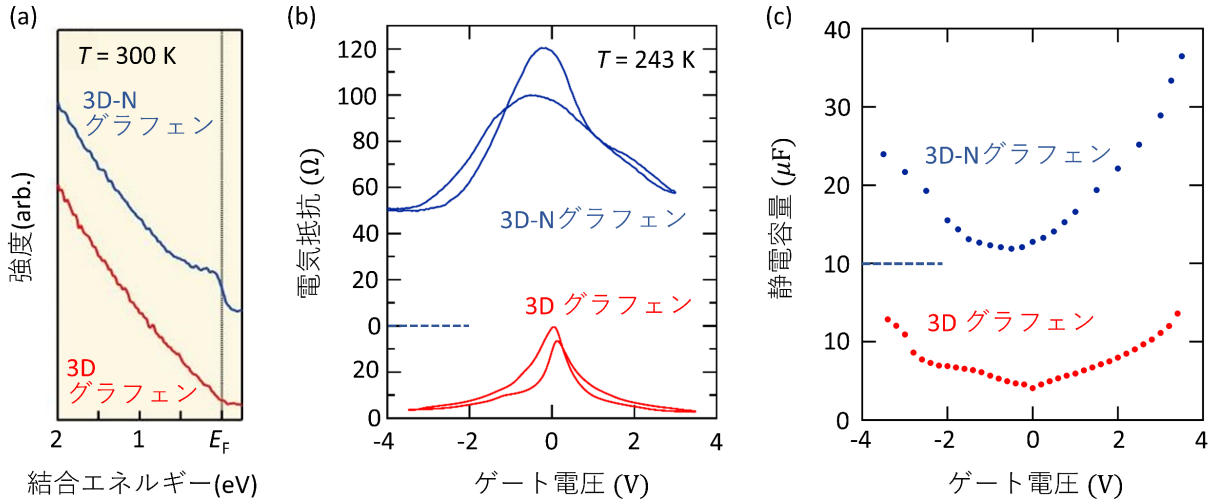

図 2. 窒素ドープした 3 次元ナノ多孔質グラフェンの電子状態。
(a)光電子分光スペクトル。3D グラフェンではグラフェンの特徴である線形な状態密度が見られるが、3D-N グラフェンでは、指数関数的なテールが観測される。
(b)電気 2 重層トランジスタの伝達特性。窒素ドープにより伝達特性のブロードニングが見られることから窒素による散乱効果により易動度が低下することが分かる。
(c)電気 2 重層トランジスタの静電容量のゲート電圧依存性。3D-N グラフェンでは、ゲート電圧が 0V の近傍でグラフェンの特徴である V 字型の状態密度を反映した静電容量が見られるが、3D-N グラフェンにおいては、U 字型の振る舞いに変化する。

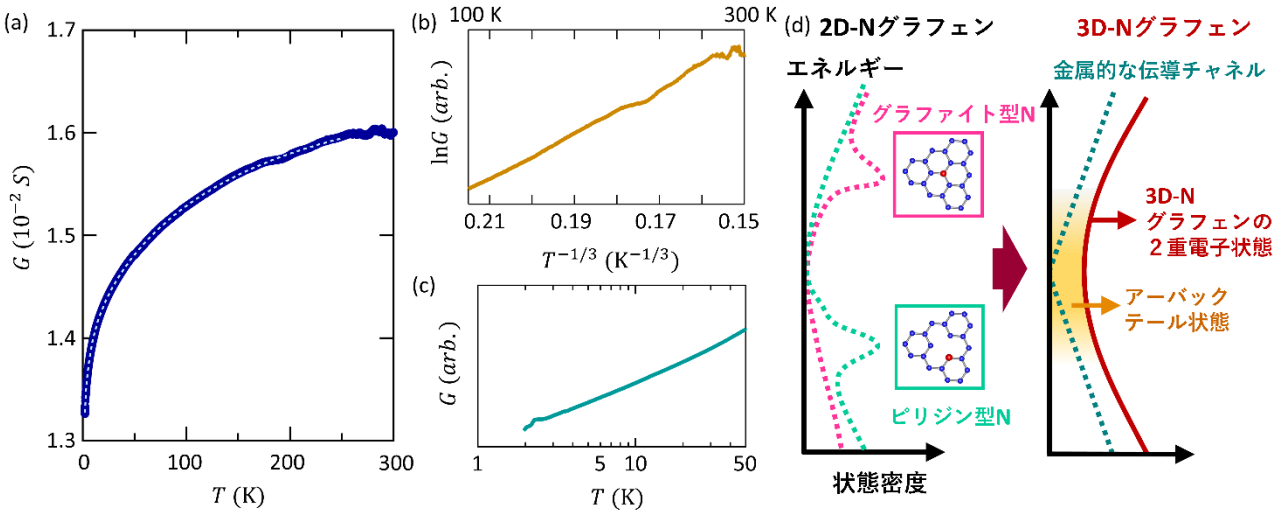

図 3. 窒素ドープした 3 次元ナノ多孔質グラフェンの規格化した電気伝導度の温度依存性。

(a) 電気伝導度 G の温度 T 依存性。

(b) 電気伝導度 G の温度 T 依存性。縦軸電気伝導度が対数スケールに、横軸温度が $T^{-1/3}$ になっている。2 次元のホッピング伝導に由来する logG が $T^{-1/3}$ に比例する振る舞いが見られる。

(c) 電気伝導度 G の温度 T 依存性。横軸温度が対数スケールになっている。弱局在に由来する logT に比例した電気伝導度の振る舞いが見られる。

(d) 実験から観測した窒素ドープ 3D グラフェンの電子状態の模式図。本物質で観測されているグラファイト型とピリジン型の窒素は窒素ドープ 2D グラフェンでは伝導帯と価電子帯に局在状態を形成することが知られているが、3D-N グラフェンでは、グラフェンによる 3 次元的な曲面と窒素の相互作用により金属的な電気伝導チャネルとホッピング伝導を示す絶縁体的な電気伝導チャネルが共存した電子状態を形成する。

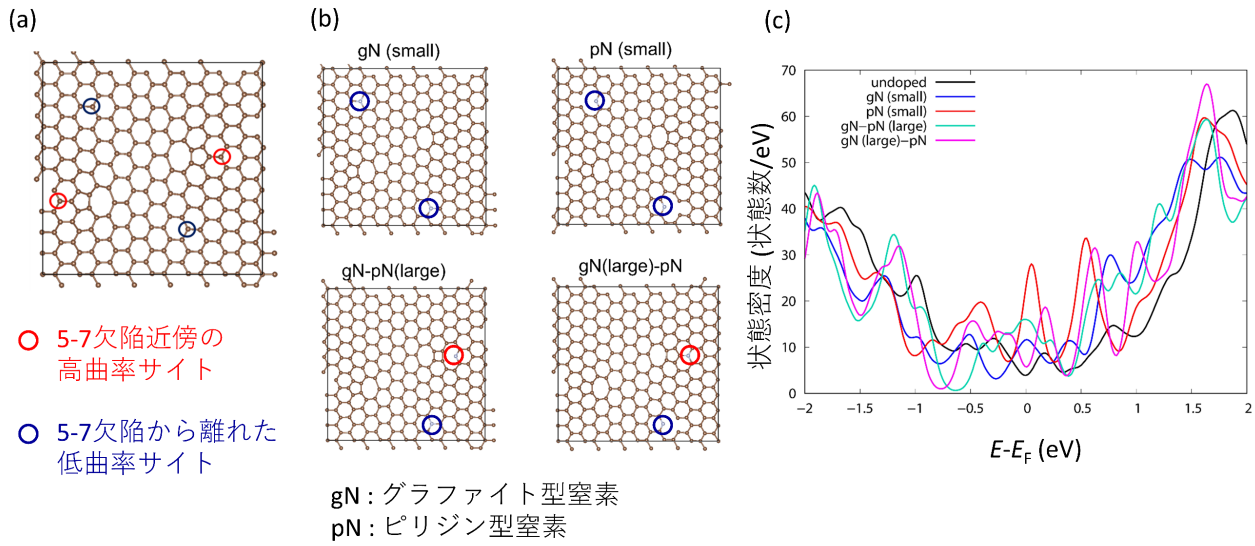

図 4. 数理モデルから見た窒素ドープしたグラフェンによる 3 次元的な曲面の電子状態
(a) 5-7 欠陥を 2 個含むグラフェンと計算に使用したドーピングサイト。赤が 5-7 欠陥近傍の高曲率サイト。青が 5-7 欠陥から離れた低曲率サイト。
(b) DFT 計算に使用した 4 種類のグラファイト型窒素(gN)とピリジン型窒素(pN)の置換サイトの組み合わせ。
(c) DFT 計算から得られた状態密度のエネルギー依存性。様々なグラファイト型窒素とピリジン型窒素の組み合わせで、フェルミ準位(E-E_F = 0)近傍にテールを引くように局在準位の形成が可能になる。

【用語解説】

(*1) グラフェン
炭素原子が蜂の巣格子を組むように共有結合した 2 次元シート材料。原子 1 層分の厚みを持つ。

(*2) 化学ドープ
ある物質に含まれる元素の一部を別の元素で置き換えること。

(*3) 電極触媒
触媒作用を持った電極

(*4) 3 次元のナノ多孔質構造
物質の内部にナノサイズの細孔がランダムに繋がったスポンジ構造体のこと。例えば、(図 5)の金の場合、ひも状の構造体が連続して繋がって穴が開いている状態である。ナノ多孔質を持つ物質では、この穴とひも状構造が数ナノメートルサイズの状態で維持されている。

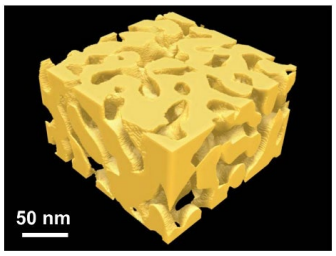

図 5. ナノポーラス金属の 3 次元立体図

(*5) アーバックテール
半導体物質のバンド端において、ポテンシャルの乱れの効果により生成される局在準位に由来して指数関数型のテールが現れる現象。

(*6) 光電子分光
結晶に紫外線や X 線を照射すると物質の表面から電子が放出される。放出された電子は光電子と呼ばれ、その光電子のエネルギーや運動量を測定すると、物質中の電子の状態、つまり物質の電子状態が分かる。

(*7) 電気 2 重層トランジスタ
ゲート電圧によってチャネルの電子濃度を変調する電界効果トランジスタの一種。本研究では、ゲート絶縁体に陽イオンと陰イオンから成るイオン液体を使用することで、3 次元ナノ多孔質グラフェン内に均一にキャリアを蓄積することに成功した。

(*8) フェルミ準位
物質中には、電子が入ることが出来る様々な箱(エネルギー準位)が存在する。電子は、全体のエネルギーを低く保つために、エネルギーの低い状態から順番に収まる。電子のエネルギーに比べて、温度のエネルギーが十分に小さい場合、あるエネルギー準位より低い状態はほとんど電子で完全に占められ，高い状態にはほとんど電子が存在しないという分布になる。 この境界の準位をフェルミ準位といい，電子がもつ最高のエネルギーの目安となる。

(*9) ホッピング伝導
電子が強く局在した状態において、局在した状態間を電子が格子振動のエネルギーを利用して飛び移る現象。可変領域ホッピング伝導では、温度の減少に対して、よりエネルギーの近い状態遠く離れた状態に飛び移る。

(*10) 弱局在
電子が粒子であるとともに波であるという性質を反映して、時間の反転に対して対称な 2 つの散乱過程が互いに干渉することで定在波を生じる効果を弱局在という。グラフェンにおいては、ディラック電子が持つ量子位相の効果の影響で、時間の反転に対して対称な 2 つの散乱過程が互いに干渉することで非局在化する弱反局在効果を生じる。一方で、異なるバレー間を差し渡す電子散乱が生じる場合は弱局在が表れる。

(*11) グラファイト型とピリジン型
窒素ドープグラフェンでは、作製条件に依存して、様々な結合状態で炭素(青)が窒素(赤)に置き換わる。(図 6) 今回作製した 3 次元ナノ多孔質グラフェンでは、グラファイト型、ピリジン型、酸素型の 3 種類の窒素が確認されている。

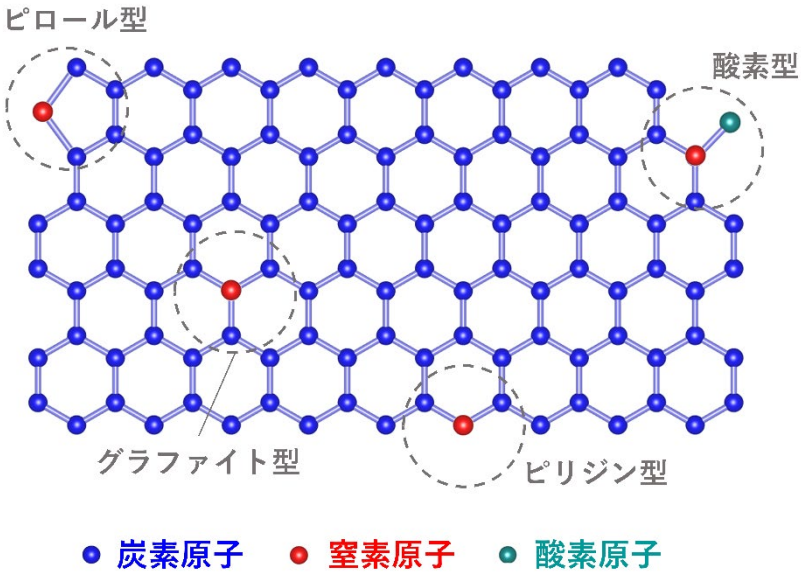

図 6. 窒素ドープグラフェンの模式図。

【論文情報】
"Coexistence of Urbach-tail-like localized states and metallic conduction channels in nitrogen-doped 3D curved graphene", (窒素ドープ 3 次元曲面グラフェンにおけるアーバックテール的な局在状態と金属的な伝導チャネルの共存)
"Yoichi Tanabe, Yoshikazu Ito, Katsuaki Sugawara, Samuel Jeong, Tatsuhiko Ohto, Tomohiko Nishiuchi, Naoaki Kawada, Shojiro Kimura, Christopher Florencio Aleman, Takashi Takahashi, Motoko Kotani, Mingwei Chen, *Advanced Materials,* 2022 (in press). DOI: 10.1002/adma.202205986.

【問い合わせ先】
＜研究に関すること＞
田邉　洋一(タナベ　ヨウイチ)
岡山理科大学理学部基礎理学科　准教授
TEL: 086-256-9722　E-MAIL: tanabe@ous.ac.jp

伊藤　良一(イトウ　ヨシカズ)
筑波大学数理物理系　准教授
TEL: 029-853-5247　E-MAIL: ito.yoshikazu.ga@u.tsukuba.ac.jp

陳 明偉（チェン ミンウェイ）
米ジョンズ・ホプキンス大学 教授
E-MAIL: mwchen@jhu.edu

菅原 克明（スガワラ カツアキ）
東北大学材料科学高等研究所（WPI-AIMR）/理学研究科 准教授
TEL：022-217-6169 E-MAIL：k.sugawara@arpes.phys.tohoku.ac.jp

西内 智彦(ニシウチ トモヒコ)
大阪大学大学院理学研究科 化学専攻 助教
TEL: 06-6850-5386 E-MAIL: nishiuchit13@chem.sci.osaka-u.ac.jp

大戸 達彦（オオト タツヒコ）
大阪大学大学院基礎工学研究科 未来物質領域 助教
TEL :06-6850-6433 E-MAIL：t.ohto.es@osaka-u.ac.jp

＜報道担当＞
東北大学材料科学高等研究所（WPI-AIMR） 広報戦略室
TEL 022-217-6146 E-MAIL: aimr-outreach@grp.tohoku.ac.jp

岡山理科大学入試広報部
TEL: 086-256-8412 E-MAIL: kouhou@ous.ac.jp

筑波大学広報局
TEL: 029-853-2040 E-MAIL: kohositu@un.tsukuba.ac.jp

大阪大学 理学研究科 庶務係
TEL: 06-6850-5280 E-MAIL: ri-syomu@office.osaka-u.ac.jp

大阪大学 基礎工学研究科 庶務係
TEL: 06-6850-6131 E-MAIL: ki-syomu@office.osaka-u.ac.jp