

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：32689

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26870645

研究課題名(和文) グラフェン・ヘテログラフェンによる材料設計のための大規模量子化学計算法の確立

研究課題名(英文) Large scale theoretical method intended for graphene and heterographenes for material science

研究代表者

石川 敦之 (Ishikawa, Atsushi)

早稲田大学・理工学術院・講師

研究者番号：80613893

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、グラフェンによる均一系・不均一系触媒反応を主な対象とした理論研究を行った。不均一系に対する成果として、グラフェンに担持されたプラチナクラスターによるCO酸化反応を量子化学計算により検討し、活性化エネルギーの低下が顕著に起こることを明らかにした。均一系に対する成果としては、グラフェンが関与する溶液内反応への量子化学理論の応用を広げるため、溶液内の熱力学量を高精度に算出する新規な量子化学手法である調和溶媒和モデル(Harmonic solvation model)を考案した。

研究成果の概要(英文)：In this research, the catalytic system consists of metal cluster and graphene support was investigated by theoretical method. Both homogeneous and heterogeneous catalytic systems were examined in this work. For heterogeneous system, the CO oxidation reaction by Pt cluster on graphene support was investigated by quantum chemistry calculations. Extensive lowering of activation energy in the CO oxidation was found, when Pt cluster was supported on graphene. For homogeneous system, the new methodology for calculating thermodynamic properties in the condensed-phase with quantum chemistry, which is called "Harmonic solvation model", was proposed in this research.

研究分野：量子化学

キーワード：量子化学 グラフェン 触媒反応 均一系 不均一系 溶液内反応

1. 研究開始当初の背景

(1) 不均一触媒系と担体効果

化学反応を促進する触媒は、現代の合成化学や工業化学における中心的な研究課題である。これら触媒の多くは遷移金属であるが、実際の触媒活性種は微粒子やクラスター状であると広く考えられている。これら金属クラスターの構造、電子状態、反応性などは金属原子ともバルク金属とも異なっており、その特性を予想することは容易ではない。例を挙げると、COの酸化反応においてAuではクラスターサイズが小さいほうがCO酸化の活性が高いが、Ptでは逆に活性が低くなるといった傾向を示すことが広く知られている[1]。このように、触媒活性はクラスターの性質に大きく左右される。しかし、触媒活性は金属クラスターの特性だけで決定されるものではない。現在広く用いられている触媒系は、ほとんどが何らかの担体に分散された形で利用されており、この担持体が金属クラスターに与える影響で触媒活性が大きく変化することが知られている。

触媒担持体には、酸化物や金属、アルミナ、グラファイトやグラフェンなどの炭素系材料など、数多くの材料が応用されている。担体効果は、金属クラスターの分散を高めるといったマクロ的なものから、電荷などの電子状態を変えるとといったミクロ的なものまで、広いスケールにわたる。このような担体効果を理解するには実験で得られる情報だけでは限界があり、その本質を理解するうえでは理論計算が有用なツールとなるものと現在考えられている。

触媒担体として近年注目を集めているのが、グラフェン系担体である(通常のグラフェンや酸化グラフェン、窒化グラフェンなどを含む)[2]。これらの材料は総じて安価であり、合成も容易であることから幅広い応用が期待できる。また、近年グラフェンを担体として用いた場合に触媒活性が大きく向上するといった報告も数多くなされており、今後の触媒化学にとって重要性の高い材料であることは疑いようが無い[3]。したがって、担体としてグラフェンがどのような特性を持つか、どのような電子・構造的因子がその特性の基礎にあるのか、などの疑問に理論的理解を与えることは今後の触媒化学全体へ大きな寄与を与えるものと期待できる。

(2) 均一系触媒と凝縮系の理論化学

上記の不均一系触媒による反応は、多くの場合に気・固共存系反応である。しかし、均一系触媒による反応もその多くが基礎・応用上重要な反応となっている。特に、グラフェンなどの炭素系担体に担持された金属クラスターによる溶液内の反応は、電極反応において非常によく用いられる反応系であり、これらの反応性の本質を理論的に検討することは応用上重要性が高い。

均一系反応はその大部分が溶液内の反応

であり、このような系の高精度な取り扱いが理論的手法における挑戦的な課題と言える。理論計算、特に量子化学計算により計算される物理量のうち最も重要視されるものがエネルギーであるが、このうち電子エネルギーから誘導される Gibbs エネルギーや Helmholtz エネルギーなどは自由エネルギーと呼ばれ、化学反応に伴う熱力学量変化などを検討する際に重要である。過去の量子化学計算では、溶液中においてこの熱力学量を高精度に計算することは容易ではなかった。したがって、溶液系の熱力学量を高精度に求める手法の開発は均一系触媒の理解・予測を進展させるため必須の課題といえる。

2. 研究の目的

(1) 理論計算による触媒機能および担体の影響の解明

本研究課題では、近年注目を集めているグラフェンに着目し、さらにその触媒担体の機能に焦点を当てる。研究手法としては、量子化学計算に基づいた理論計算による研究を行う。

量子化学計算の利点は、化学結合の解離が高精度に記述できる点などが利点である。既存の金属クラスター-グラフェン系触媒の理論研究では、ある素反応の一部(特定の反応の結合解離など)などに焦点を当てたものが多く、全反応経路を検討した研究はほとんど見られない。したがって、本課題で触媒反応の全反応経路に対する理論的研究を実施し、グラフェンの効果がどの段階で顕著に現れるかを検討する。

(2) 凝縮相の熱力学量を高精度に計算する新規量子化学計算手法の開発

既存の量子化学計算は気相の熱力学量計算においては著しい成功を収めているが、液相などの凝縮相においては気相同様の定量性を確保することは一般に難しい。

この状況を解決するため、本研究のサブテーマとして凝縮相における熱力学計算の手法として新しい手法を開発に取り組む。

3. 研究の方法

本研究課題では、グラフェンからなる不均一系触媒に対する理論的研究、さらに均一系触媒(溶液内反応)を取り扱うための方法論開発を行う。研究手法としては、量子化学計算に基づいた理論計算による研究を行う。

量子化学計算の利点は、化学結合の解離が高精度に記述できる点などが利点である。また、密度汎関数理論(density functional theory, DFT)におけるハイブリッド汎関数の利用や波動関数理論の利用により、電子エネルギー計算が比較的高精度である点も利点である。本研究では、これらの点を積極的に用いて反応エネルギーや活性化エネルギーの計算を高精度に実行する。

4. 研究成果

(1) グラフェンに担持された Pt クラスターによる CO 酸化反応に関する理論的研究

本研究では、触媒反応に対するグラフェンの担体効果を検討することを目的とし、Pt₁₃によるCO酸化反応を検討した。計算手法にはDFT法を用い、交換相関汎関数にはB3LYPを用いた。基底関数には、PtにはLANL2DZ基底および擬ポテンシャルを、それ以外(C, H, O原子)には6-31G基底を用いた。計算プログラムにはGaussian09を用いた。

図1に、グラフェン担持なし、2種類のグラフェン(Armchair型およびZigzag型)に担持されたPt₁₃によるCO酸化反応のポテンシャルエネルギー変化およびCO酸化反応の反応経路を示す。この図から、グラフェンの担持効果は遷移状態(TS1およびTS2)において特に顕著であることが理解できる。ここで、TS1およびTS2はそれぞれO₂もしくはO原子によるCO酸化の遷移状態に対応している。

TS1の活性化エネルギーは、グラフェン担持なしの場合、Armchair型およびZigzag型グラフェン担持の場合でそれぞれ44.1、22.2、22.6 kcal/molである。したがって、グラフェンの存在する場合には活性化エネルギーがおよそ半分に減少している。

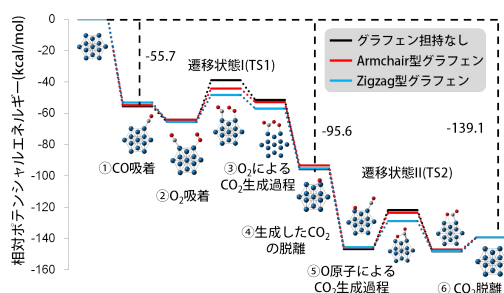


図1. Pt₁₃ クラスターによるCO酸化反応の反応経路とポテンシャルエネルギー変化

次に、このグラフェンの担体効果が電子状態としてどのように関与しているかを解析するため、TS1の反応物(reactant)と遷移状態(transition state)の構造における状態密度を解析した。図2に、これら2つの構造での状態密度(density of state, DOS)と3つのエネルギー領域における特徴的な分子軌道を示す。状態密度の図から、-8.0 ~ -6.5 eVの領域において反応物と遷移状態の状態密度で特に大きな変化が見られることがわかる。これは、反応に伴いこのエネルギー領域の電子状態変化が重要となることを示唆している。この領域に特徴的な分子軌道は、図2に示されるようにO₂、Pt、そしてグラフェンの全てに非局在化した軌道である。ここから、グラフェン部分にまでわたる電子非局在化が反応の進行に寄与していることが示唆される。

以上のように、本研究からグラフェンは主にPtクラスターおよび吸着子の電子状態を非局在化させることにより遷移状態の安定化に寄与しており、その結果活性化エネルギーが低下することで触媒活性が向上する、というメカニズムが明らかとなった。このような効果は多くの触媒反応で期待できるものであることから、グラフェンは電子的に反応進行を促進する優れた担体の候補となり得ることが本研究の結果から強く示唆される。

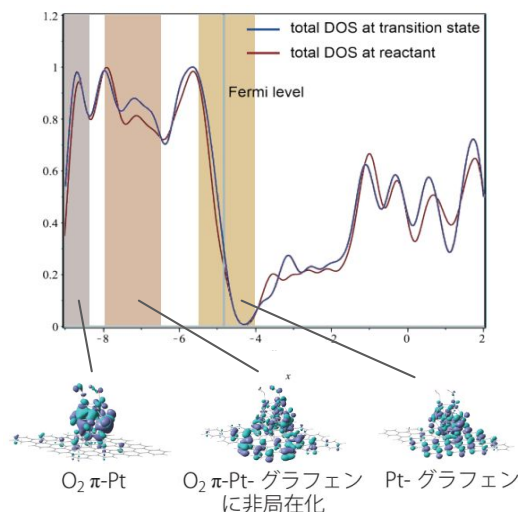


図2. Armchair型グラフェンに担持されたPt₁₃によるO₂解離の反応物と遷移状態における状態密度と、各エネルギー領域における特徴的な分子軌道

(2) 均一系触媒反応に利用可能な、凝縮系に対する新しい量子化学理論の開発

現在の量子化学計算では、凝縮相での計算は自己無撞着反応場(self-consistent reaction field, SCRF)法が主に用いられており、そのうち連続誘電体モデル(Polarizable continuum model, PCM)法が多く用いられている。

PCMは分子形状の空隙(キャビティ)を形成し、キャビティに対する静電相互作用により溶質-溶媒相互作用を計算する。その結果、電子エネルギーに対する溶媒効果を取り込むことが出来る。熱力学量を算出する場合はこれに加えて理想気体モデル(ideal gas model, IGM)に基づき熱力学量を算出する取り扱いが広く行われている。しかし、気相中とは異なり凝縮相では分子の運動が制限されていることから、IGMを溶液内分子に対してそのまま用いると凝縮相分子のエントロピーを過大評価することになる。このことは、Gibbsエネルギーの定量性を大きく損なうことにつながるため、凝縮相の熱力学量計算において量子化学は大きな問題点を抱えていた。

このような状況を解決するアプローチとして、本研究で調和溶媒モデル(Harmonic solvation model, HSM)を提案した。この方法で

は、凝縮相分子の並進・回転運動を、キャビティとの振動として記述する点がこれまでの量子化学計算法との大きな違いである。

本手法を用いて液相の水分子の標準生成エンタルピー・Gibbs エネルギーを算出した(表1)。IGM では実験値との差が 30 kJ/mol 程であり定量性を著しく欠いていたが、HSM を用いることで実験値との差が 1 kJ/mol 以下へと減少する。

次に、水分子の Gibbs エネルギー(0 K を基準とした相対値)の温度依存性を示す(図 3)。実線は気相の水分子の Gibbs エネルギーであり、鎖線と点線は、それぞれ熱力学量の計算において IGM と HSM を用いた場合の液相水分子の Gibbs エネルギーである。図から明らかのように、IGM を用いた場合は気相の

表 1. H₂O 分子の標準生成エンタルピー(ΔH)および標準生成 Gibbs エネルギー(ΔG) (いずれも kJ/mol)

	Gas		Liquid	
	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG
IGM	-242.2	-228.9	-281.0	-267.7
HSM			-286.1	-237.0
Exptl. ^a	-241.8	-228.6	-285.8	-237.1

[a] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, edited by David R. Lide, 87th ed. CRC Press, Boca Raton, FL, 2006

Gibbs エネルギーと液相の Gibbs エネルギーはほぼ平行であるが、HSM を用いた場合は 382.8 K(109.7 °C)において水の沸騰が起こると予測することができる。

以上のように、本研究では凝縮系における新しい熱力学量の算出法である HSM を考案した。この手法を用いることで、既存の量子化学計算手法に含まれていた熱力学量の誤差を大きく改善することができた。今後は、溶液内反応への応用を行い、均一系触媒反応に対しても高精度な熱力学量を算出することが可能になるものと期待できる。

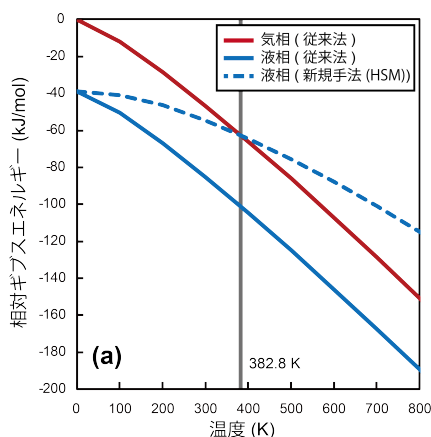


図 3. H₂O 分子の気相・液相の温度に対する Gibbs エネルギーの変化

< 引用文献 >

M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.*, 405-408 (1987)

A.K.Geim, K.S.Novoselov, *Nature Materials* **6** (2007) 183

E. Yoo, T. Okata, T. Akita, M. Kohyama, J. Nakamura, I. Honma, *Nano Lett.* **9** (2009) 2255

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計5件)

(1) Atsushi Ishikawa, Masahiro Kamata, Hiromi Nakai

"Quantum chemical approach for condensed phase thermochemistry (IV): Solubility of gaseous molecules"

Chemical Physics Letters (査読あり), 655-656, 103-109 (2016)

(doi:10.1016/j.cplett.2016.05.041)

(2) Atsushi Ishikawa, Hiromi Nakai

"Quantum chemical approach for condensed phase thermochemistry (III): Accurate evaluation of proton hydration energy and standard hydrogen electrode potential",

Chemical Physics Letters (査読あり), 650, 159-164 (2016)

(doi:10.1016/j.cplett.2016.03.004)

(3) Atsushi Ishikawa, Hiromi Nakai

"Quantum chemical approach for condensed phase thermochemistry (II): Applications to formation and combustion reactions of liquid organic molecules"

Chemical Physics Letters (査読あり), 624, 6-11, (2015)

(doi:10.1016/j.cplett.2015.01.054)

(4) Masaki Okoshi, Atsushi Ishikawa, Yoshiumi Kawamura, Hiromi Nakai

"Theoretical analysis of the oxidation potentials of organic electrolyte solvents"

ECS Electrochemistry Letters (査読あり), 4, A103-A105 (2015)

(doi: 10.1149/2.0051509eel)

(5) Hiromi Nakai, Atsushi Ishikawa

"Quantum chemical approach for condensed phase thermochemistry: Proposal of a harmonic solvation model"

Journal of Chemical Physics (査読あり) 141 174106 2014

(doi: 10.1063/1.4900629)

[学会発表](計13件)

(1) 石川 敦之、中井 浩巳

"Entropy barrier in potential energy curve: a quantum chemical study"

日本化学会 第 96 春季年会
2016/3/24、同志社大学(奈良)

(2) 石川 敦之、中井 浩巳
「金属ナノ粒子による CO 酸化反応に関する理論的研究:CO 被覆率及び担体効果に関する検討」
第 117 回 触媒討論会
2016/3/21、大阪府立大学(大阪)

(3) 石川 敦之
「金属ナノ粒子による CO 酸化反応に関する理論的研究 : CO 被覆率及び担体効果の検討」
分子研研究会「触媒の分子科学:理論と実験のインタープレイ最前線」
2016/3/9、分子科学研究所(愛知)

(4) 石川 敦之
「理論計算は触媒設計にどのように役立つか? :原理とケーススタディ」
石油学会 JPIJS 関東地区討論会
2015/11/26 早稲田大学(東京)

(5) 出牛 史子、石川 敦之、中井浩巳
「金属ナノ粒子上での吸着活性化への担体効果に関する理論的研究」
第 9 回分子科学討論会
2015/9/17、東京工業大学(東京)

(6) 石川 敦之、鎌田 将宏、中井 浩巳
「量子化学計算による気体の溶解度:調和溶媒モデルによる検討」
第 9 回分子科学討論会
2015/9/16、東京工業大学(東京)

(7) 石川 敦之、鎌田 将宏、中井 浩巳
「量子化学計算による気体分子の溶解度:調和溶媒モデルによる検討」
日本コンピュータ化学会 2015 春季年会
2015/5/28、東京工業大学(東京)

(8) 大越 昌樹、石川 敦之、中井 浩巳
「Li イオン二次電池における溶媒・キャリアイオンとその相互作用に関する理論的研究」
第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014
2014/10/14、タワーホール船堀(東京)

(9) 石川 敦之、出牛 史子、中井 浩巳
「酸化物表面の原子欠陥と金属クラスターの吸着エネルギー:エネルギー密度解析法による理論的研究」
第 8 回分子科学討論会
2014/9/21、広島大学(広島)

(10) 石川 敦之、中井 浩巳
「凝縮系のエンタルピー・エントロピーの量子化学計算:調和溶媒モデル(HSM)」
シンポジウム「化学反応経路探索のニューフロンティア 2014」

2014/9/20、広島大学(広島)

(11) 石川 敦之、中井 浩巳
"Quantum chemistry calculation for condensed phase free energy: application to chemical reactions in solution"
第 30 回 化学反応討論会
2014/6/4、イーグレ姫路(姫路)

(12) 石川 敦之、中井 浩巳
「量子化学計算による凝縮系のエンタルピー・エントロピー」
日本コンピュータ化学会 2014 春季年会
2014/5/29、東京工業大学(東京)

(13) 石川 敦之、中井 浩巳
「量子化学的手法による凝縮系の熱力学:実践的应用」
第 17 回理論化学討論会
2014/5/22、名古屋大学(名古屋)

6. 研究組織

(1) 研究代表者
石川 敦之 (ISHIKAWA, Atsushi)
早稲田大学・理工学研究所・次席研究員
(研究院講師)
研究者番号: 80613893