

研究成果報告書

所属機関
岡山理科大学

職名
准教授

氏名
田邊 洋一

研究テーマ

高い電気伝導性を有する大面積炭素触媒電極材料の開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

地球規模の気候変動の可能性に直面した現在、化石燃料を使用しないクリーンなエネルギー源に注目が集まっている。水素と酸素の化学反応を利用した燃料電池は、二酸化炭素を排出しないことに加えて、エネルギー自給という観点からも重要なエネルギー源であると考えられ、実用化が真剣に検討されている。一方で、水素の生成には、プラチナやパラジウムといった貴金属触媒の安定な確保がボトルネックとなる。このため、ありふれた元素を利用した触媒電極の開発に関する様々な研究が行われている。

炭素の原子層であるグラフェンは丈夫で折り曲げ可能な性質に加えて、優れた電気伝導性を有することから、貴金属の代替品となることが期待されている¹。このグラフェンを折り曲げることなく3次元的な曲面を利用して立体化した大面積のグラフェン(3Dグラフェン)に対して、窒素や硫黄を部分置換することで、高効率の水素発生が可能であると報告され注目を集めている²。特筆すべき点は、大面積にも関わらず、水素発生電位がプラチナ並みに低い点にある。グラフェンにおいては、伝導電子である π 電子の局在が触媒活性を得るための鍵となるが、これは、同時にチャンネルの電気伝導性の低下をもたらす諸刃の剣となる。従って、3次元曲面を有するグラフェを舞台として、触媒活性の高い電子状態の詳細を解明することが、炭素を用いた実用的な触媒電極の開発に必要不可欠である。本研究では、高い水素発生効率を示すことが報告されている窒素を部分置換した3Dグラフェン(N-3Dグラフェン)という物質に着目し、本物質の電子状態と電気伝導物性の研究を行った。

2. 研究成果および考察

図1に、N-3Dグラフェン電気2重層トランジスタの伝達特性を示す。窒素を部分置換していない3Dグラフェン(母物質)では、電気伝導度 G が、ゲート電圧 $V_g=0V$ 付近で極小を示し、 V_g の増減に対して増大する。この振る舞いは、3Dグラフェンのディラック電子による両極性の電気伝導として理解することが出来る振る舞いである³⁻⁵。窒素ドーピングに対して、両極性の電気伝導の振る舞いは観測されるが、そ

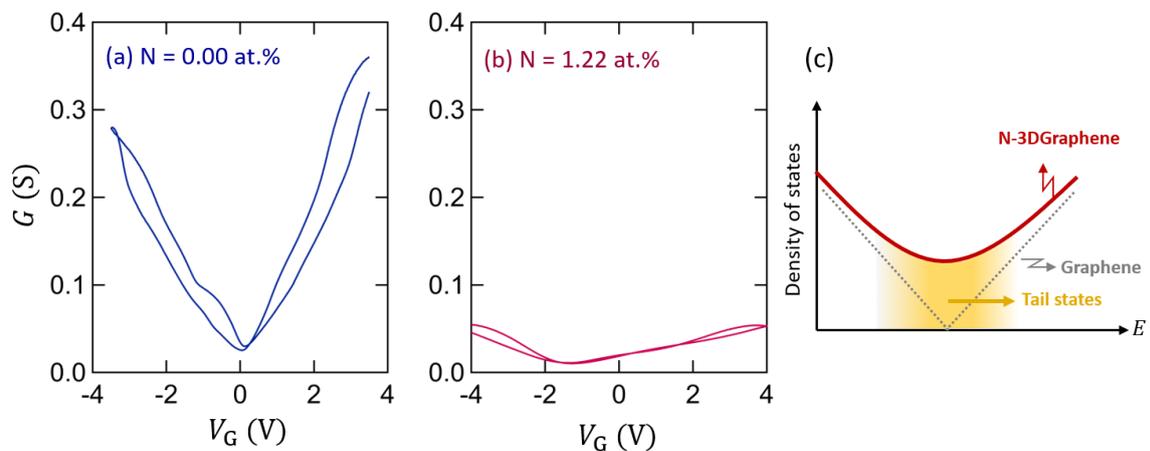


図1. N-3D グラフェン電気2重層トランジスタの伝達特性(a)母物質(N = 0 at.%) (b) N = 1.22 at.%. (c) N-3D グラフェンの電子状態。

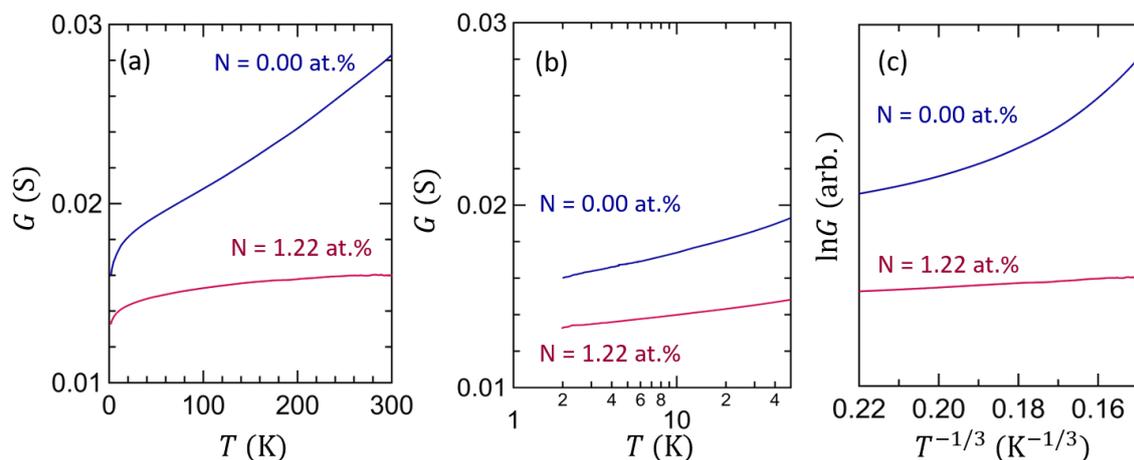


図2. N-3D グラフェンの電気伝導度の温度依存性(a) T - G プロット(b) $\log T$ - G プロット(c) $T^{-1/3}$ - $\log G$ プロット.

のピーク幅がブロードになる振る舞いが見られる。電気伝導度の最大値と最小値の比で定義したオンオフ比は、母物質で10程度であるのに対して、窒素ドーピングでは4-5程度と減少する傾向を示した。グラフェンへの窒素ドーピングによっては、バンドギャップの形成が示唆され、一部の実験からも観測されている^{6,7}。この場合、オンオフ比の増大が見込まれるが、3Dグラフェンにおいては、そのような振る舞いが見られないことが明らかになった。

図2に電気伝導度 G の温度(T)変化を示す。母物質において、 T - G 曲線は、低温領域で上に凸の振る舞いを示し、100K程度で飽和傾向を示した後に再び増大する。窒素ドーピングに対して、 T - G 曲線の温度変化は減少し、2-300Kの温度範囲で一様に上に凸の振る舞いを示すことを観測した。高温領域と低温領域において、 $T^{-1/3}$ - $\log G$ と $\log T$ - G で電気伝導度をプロットすると、それぞれ直線的に振舞うことが明らかになった。前者は、2次元のホッピング伝導として知られる振る舞いであり、電子が強く局在した状態を示す。一方で、後者は、グラフェンの弱局在における電気伝導度の温度依存性として良く知られる振る舞いであり、金属的な電子状態を示す。従って、電気伝導度の温度依存性からは、金属的な電子状態から絶縁体的な振る舞いに温度の増加とともにクロスオーバーするように見える。3Dグラフェンへの窒素置換においては、グラフェンの曲率が高い領域に窒素が置換されることで、グラフェンの曲率を減少し安定化することがDFT計算と電子エネルギー損失分光による局所的な組成分析から示されている⁸。従って、曲率に依存して窒素の置換量に分布が存在し、窒素濃度が高い高曲率領域では、ポテンシャルの乱れの効果で、強く局在した電子状態が、窒素濃度が低い低曲率領域では、弱局在による電気伝導度の補正を伴う金属的な振る舞いが実現していると考えられる。実際に高温領域と低温領域で磁場中電気伝導度の磁場依存性の解析を行ったところ、それぞれ、ホッピング伝導経路間の干渉効果の式⁹とグラフェンの弱局在の式¹⁰に従うことを確認している。従って、3次元曲面への窒素置換効果により、金属的な電気伝導チャンネルと絶縁体的な電気伝導チャンネルが物質中に同時に出現していることが明らかになった。この場合、図1(c)に示すように、グラフェンの特徴であるエネルギーに対して線形な状態密度に加えて、局在状態に由来する状態密度が、中性点近傍に染み出した電子状態がN-3Dグラフェンにおいて実現している可能性が高いことが明らかになった。

<参考文献>

1. A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **6**, 183-191 (2007).
2. Y. Ito *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 2131-2136 (2015).
3. Y. Ito *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 22 (2014).
4. Y. Tanabe *et al.*, *Adv. Mater.* **28**, 10304 (2016).
5. Y. Tanabe *et al.*, *Adv. Mater.* **32**, 2005838 (2020).
6. P. Rani and V. K. Jindal, *RSC advances* **3**, 802 (2013).
7. D. Usachov *et al.*, *Nano lett.* **11**, 5401 (2011).
8. O. Entin Wohlman *et al.*, *Phys. Rev. B* **40**, 8342-8348 (1989).
9. E. McCann *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 146805 (2006).

3. 将来展望

本研究から、3次元曲面グラフェンへの窒素置換により、金属的な電気伝導チャンネルとキャリアが局在した絶縁体的な領域が共存した電子状態が実現していることが明らかになった。この結果は、窒素置換によって触媒活性な局在電子の創出と電荷の供給に欠かせない金属的なチャンネルの創出が同時

に可能であることを示していることから、大面積の触媒電極の実現に向けて、3次元的な曲面が極めて重要な役割を果たすことが示唆される。従って、本研究をもとに、炭素による安価で安定供給可能な触媒電極の開発が進展することが期待される。

4. 研究発表

[1] “立体的な曲面を持つグラフェンの電子物性”，田邊洋一，強磁場コラボラトリーセミナー，2021. 7. 20. (招待)

[2] “窒素ドーピング3次元グラフェン構造体の電気伝導物性”，田邊洋一，川田直諒，木村尚次郎，伊藤良一，日本物理学会第77年次大会(17aT24-4)，2022. 3. 17. (口頭)