

ナノ炭素材料の理論的研究
Theoretical study of nanocarbon materials

京都大学エネルギー理工学研究所 エネルギー利用過程研究部門
分子ナノ工学研究分野 小島崇寛

本研究では、酸素ドーピンググラフェンナノリボン (5A-OGNR) の高い触媒活性[1]の起源を明らかにするため、密度汎関数理論 (DFT) 計算を用いてシリコンエッチング過程における反応機構を解析した。特に、エッチング反応の律速段階とされる過酸化水素 (H_2O_2) の還元過程に着目し、無ドーピング GNR (5A-GNR、7A-GNR) との比較を行った。

[2]

まず、各 GNR の電荷分布を解析した結果、5A-OGNR では酸素ドーピングにより隣接する炭素原子に高電荷密度の活性サイトが形成されることが確認された。この電荷偏極は、 H_2O_2 分子の吸着挙動に大きく影響し、吸着エネルギーは 5A-OGNR において最も低く (-0.597 eV)、他の GNR と比較して強い相互作用を示した。

次に、 H_2O_2 の分解反応について2つの経路 (O-O 結合開裂および O-H 結合開裂) を検討した。その結果、O-O 結合開裂経路がエネルギー的に有利であり、反応は全体として発熱的に進行することが明らかとなった。また、自由エネルギー変化の比較から、この結合開裂過程が律速段階であることが示された。

さらに遷移状態解析により、5A-OGNR では活性化エネルギーが低く抑えられていることが確認された。一方、7A-GNR では高い活性化障壁が存在し、反応進行が制限されることが示唆された。これらの結果は、酸素ドーピングによる電荷分布の変化が、反応中間体の安定化および電子移動の促進に寄与することを示している。

以上より、DFT 計算から、5A-OGNR の高い触媒活性は、酸素ドーピングに起因する電荷再分布と、それに伴う H_2O_2 吸着および分解反応の促進によるものであると結論づけた。

- [1] H. Sakaguchi, T. Kojima, Y. Cheng, S. Nobusue, K. Fukami, Electrochemical On-Surface Synthesis of a Strong Electron-Donating Graphene Nanoribbon Catalyst. *Nat. Commun.*, **2024**, 15 (1), 5972.
- [2] Y. Cheng, T. Kojima, K. Fukami, H. Sakaguchi, Oxygen-Doped Graphene Nanoribbons with High Catalytic Performance in Chemical Etching of Silicon, *J. Phys. Chem. C*, **2025**, 129 (8), 4086.