窒素ドープグラフェンのソリューションプラズマ合成における五員環-六員環変形反応メカニズムの解析

Transformation Mechanism of 5 to 6-Members Ring Structure in Nitrogen-doped Graphene Synthesis by Using Solution Plasma Process

名大院工 [1], 名大未来社会創造機構 [2], 名大信大連携研 [3]
○(D)牟田 幸浩 [1], Maria Antoaneta Bratescu[2], 齋藤 永宏 [1, 2, 3*]
Nagoya Univ. [1], Innovation for Future Society Inst. [2], Conjoint Research Lab. in Nagoya-Shinshu Univ.[3]
○Yukihiro Muta[1], Maria Antoaneta Bratescu[2], Nagahiro Saito[1, 2, 3*]
*Corresponding author e-mail: hiro@sp.materials.nagoya-u.ac.jp

窒素ドープグラフェンは、格子不整合性を小さく抑えつつ電子状態をグラフェンから変化させることが可能である。これらの特徴から、酸素還元触媒やグラフェン半導体としての応用が期待されている。我々の研究グループは、ソリューションプラズマプロセスを用いてピリジン等の原料からボトムアップ手法により窒素ドープグラフェンの合成を行ってきた。しかしながら合成されたグラフェンは、ピリジニック N が持つ孤立電子対のために低い平面性と結晶性しか得られなかった。近年我々は、五員環分子を原料とし、高い平坦性と結晶性を有する窒素ドープグラフェンを合成することに成功した。グラフェン中のカチオニック N（N^+）が炭素と同じ電子配置を有することで、高い平面性と結晶性を実現した。しかしながら、現状では合成速度が遅い等、改善しなければならない点が多い。そのため、五員環分子を用いたグラフェン合成における、六員環構造生成メカニズムを明らかにする必要がある。本研究では、イミダゾールのような五員環分子からの六員環形成における初期反応を量子化学計算により解明することを目的とした。

反応物としてイミダゾールを選択した。Gaussian 09 プログラムを用いて反応物の構造最適化を行った。イミダゾール二量体が六員環構造を形成する反応の一次経路を推定するため、反応の遷移状態を固有反応座標（IRC）計算によって決定した。また、スタンダードモードの変化の観点から反応の進行を考察した。

IRC 計算および振動計算の結果から、反応はいくつかの段階を経て進行することがわかった。遷移状態に関与するモードは、次のような変化を示した。最初に、イミダゾール分子の伸縮が、対象性が崩れ不安定になる。次に、イミダゾール中の C-N 結合が開裂し、伸縮を始める。その後、このモードは C-N の伸縮からイミダゾール分子間 C-C 結合の回転へと変化し遷移状態へ至る。

このような反応に関与するモードの変化から、イミダゾール中 N がプラスの電荷を得ることにより、分子中 C-N 結合周りのπ共役状態のバランスが崩壊し、収縮を開始することによって反応が進行することが示唆された。

この研究では、ソリューションプラズマを用いた高平坦性窒素ドープグラフェンの合成源として、イミダゾール環を有する化合物が適していることが示唆された。また反応には分子中 N のカチオン化が重要であることが示唆された。

© 2018年 応用物理学会