

## 含窒素グラフェンナノリボンの構造解析

千葉大学大学院工学研究院 准教授 山田 泰弘

### 1. はじめに

含窒素グラフェンナノリボン (GNR) (Fig. 1) は、含窒素官能基を含む GNR で、長さや、幅、エッジの種類、官能基の種類や導入位置を制御することで種々の性質を制御し、触媒や電極、吸着剤、センサー等で注目されている炭素材料である。この含窒素 GNR の特性を向上させるためには、構造制御や正確な構造解析技術が必須である。しかし、顕微鏡による原子レベルでの観察以外では含窒素 GNR の窒素の置換位置の特定は困難である。赤外 (IR) や Raman 分光分析は、一般的な分析法であるが、IR では官能基の種類の特定制外には不明確で、Raman では黒鉛と欠陥由来の G および D band 等以外については曖昧で、官能基の導入位置や密度について議論されておらず、最近発表された千葉大学山田らの研究を除いて詳細な構造解析が行われていない<sup>[1]</sup>。山田らはピリジニック窒素<sup>[2]</sup>や第三級窒素<sup>[3]</sup>、ピローリック窒素<sup>[4]</sup>、隣接したピローリック窒素、隣接した第一級アミン<sup>[5]</sup>が制御された炭素材料を合成し、その構造解析を IR や Raman、X 線光電子分光 (XPS) 分析と計算で行ってきたが、エッジ構造が十分に制御されておらず、明確な議論が困難であった。

また山田らにより、含窒素官能基に関するピークが IR と Raman スペクトルにおいて 1500-1550  $\text{cm}^{-1}$  付近に現れることがわかっていった<sup>[6]</sup>。また、種々の芳香族化合物を使用して、ジグザグエッジやアームチェアエッジを含む炭素材料や GNR の IR<sup>[7]</sup> や Raman スペクトル<sup>[8]</sup> における種々のアサインメントを報告してきたが、含窒素官能基の影響について明確にできていなかった。

そこで本研究では、1) エッジ構造が明確な含窒素 GNR を用い、IR や Raman 分光分析と計算を組合せて、含窒素官能基の種類や導入位置、密度が、特にエッジの C-H 面外変角振動や C=C 伸縮振動のピーク位置に与える影響について明らかにすることにより、炭素材料における IR と Raman 分光分析による構造解析の体系化を目指した。本研究が完成することにより、原子レベルの直接観察を行うことなく、IR と Raman 分光分析により一般的な数多くの炭素材料の構造を詳細に解析可能となることが期待できる。本報告書では IR 分光分析による成果を報告する。

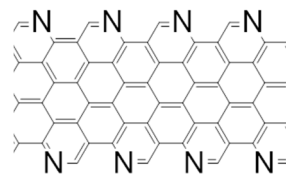


Fig. 1 ピリジニック窒素を含む含窒素 GNR の構造例

### 2. 実験・計算

#### 2.1. 実験

1-アミノアントラセン (AA) やベンゾ[g]キノリン (BQ) など計 7 種類の基準化合物を、精製せずそのまま使用した。これらを希釈剤の KBr で 100 倍 (1 wt.%) に希釈し、日本分光株式会社製の FT/IR-4200 (検出器: MCT\_M) を用いた拡散反射赤外フーリエ変換 (DRIFT) 分光法により分析を行った。これらの実測の IR や Raman スペクトルは下記のスペクトル計算で確認し、計算の妥当性を示した。本報告書では省略する。

#### 2.2. 計算

本研究では、Gaussian 16 を用いた B3LYP/6-

31g(d)レベルの計算により、炭素材料の構造最適化および赤外 (IR) スペクトルのシミュレーションを行った。精度向上のため計算条件を厳密化し、標準化合物の実験値との比較を通じてスケールリングファクターを決定した。

解析対象として、ジグザグ型およびアームチェア型エッジを持つグラフェンナノリボン (GNR) に、9 種類の窒素 (N) 官能基を導入したモデルを構築した (Fig. 2)。またピリジニック窒素の導入位置と個数の異なる GNR の計算も行った。これらにより、GNR 内の窒素種と導入位置・量の影響を評価した。また、第四級窒素を含む系には電荷補償のため臭化物や塩化物イオンを追加した。

さらに、窒素の導入位置や個数が IR スペクトルに与える影響を詳細に調査するため、複数のピリジン型窒素を持つモデルを網羅的に解析し、それぞれの窒素種 (アミン、ピリジン、第三級・第四級窒素等) を各部位 (エッジ、バレー、基底面) に応じて分類・定義した。

伸縮振動のピークシフトと力定数の関係は、二原子分子間の調和振動子モデル (Eq.(1))<sup>[9]</sup>に従うことが知られている。また、力定数と核間距離の関係は Badger の法則<sup>[10]</sup>として知られており、力定数の増加は結合長の短縮を意味する。これらの式を用い、多様な窒素官能基やエッジ構造を持つ窒素ドーピング・グラフェンナノリボン (N-doped GNR) の精密な解析を行った。

$$\nu = \sqrt{k/\mu}/2\pi c \quad \text{Eq.(1)}$$

ここで、 $\nu$  は二原子分子振動のピーク波数を、 $\mu$  は換算質量を表す。本手法は、単なる定性的な議論を超えて、理論的根拠に基づいた炭素材料解析を可能にする重要なアプローチと言える。

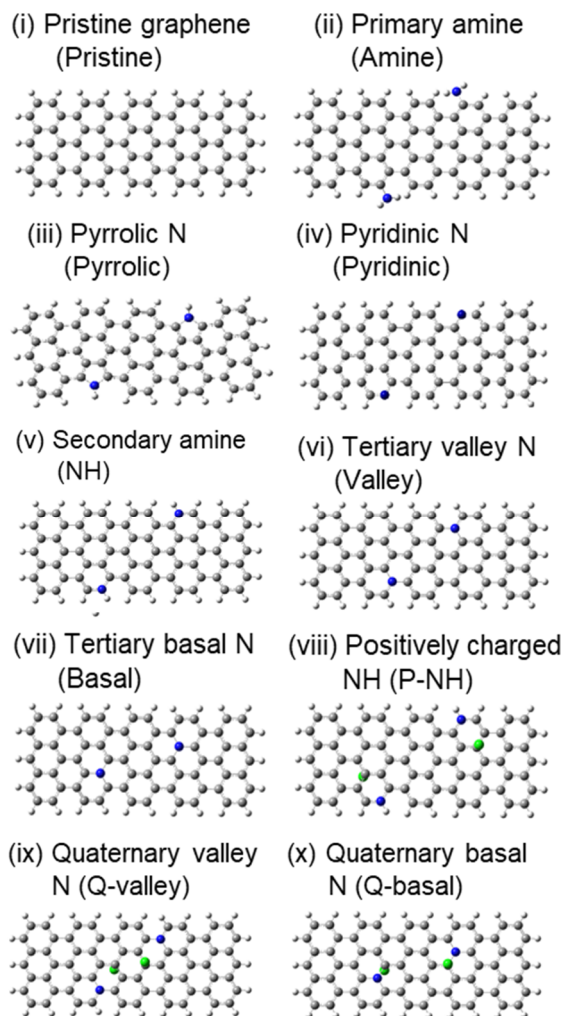


Fig. 2 計算に使用した種々のアームチェア型グラフェンナノリボンの構造

### 3. 結果

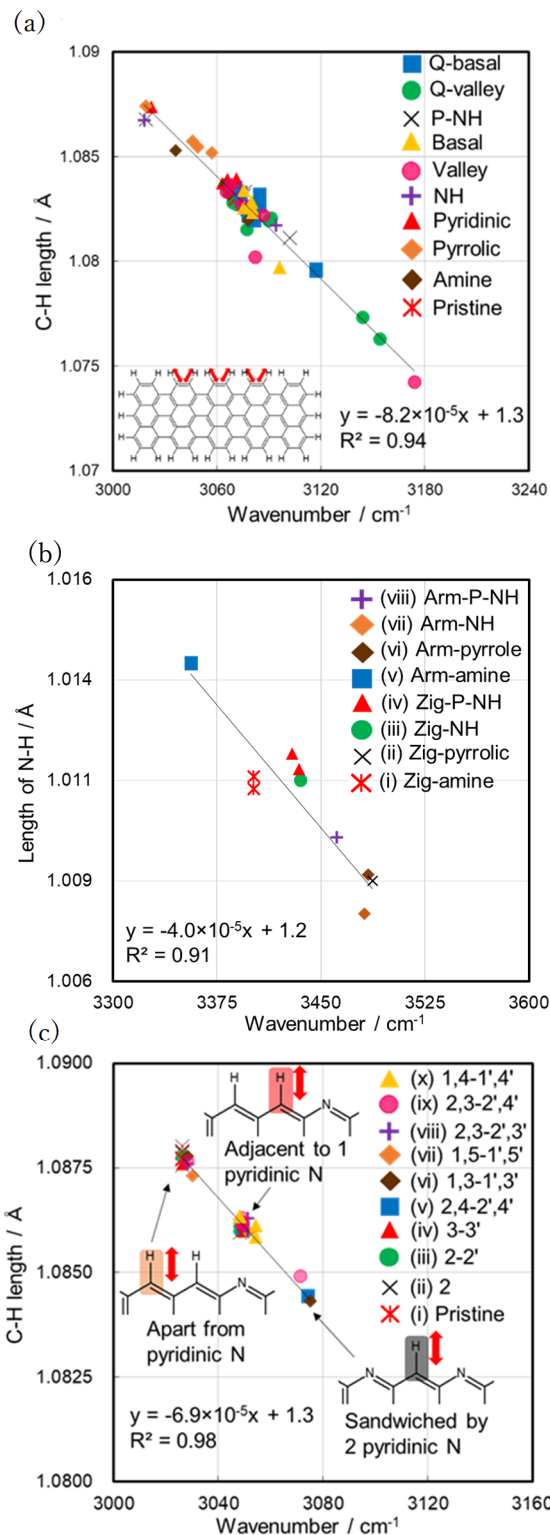
Fig. 3a に示すアームチェア型 GNR (Arm-GNR) の C-H 結合長と C-H 伸縮振動由来のピーク位置の関係は、相関係数 0.94 という極めて高い直線性を示した。本報告書に示していない Zig-GNR の C-H ピーク位置は異なるため、 $sp^2$ C-H 伸縮振動のピークシフトを利用することで、エッジ形状を識別することができる。

同様に、Fig. 3b に示す N-H 結合長とピーク波数の関係においても、決定係数  $R^2$  が 0.91 に達する強い線形相関が確認され、官能基の種類の違いによる N-H の結合距離とピーク位置が明確と

なった。この N-H の種類とピーク位置についてはすでに芳香族化合物では数多く報告されているが、本研究では、エッジ構造の影響についても明確にすることができた。ただ、本研究の計算では吸着水等の影響を考慮していないため、実際の実験では真空加熱などの注意が必要となる。

さらに、Fig. 3c に示すように、C-H 結合長とピーク位置に強い連動性があることから、C-H 伸縮振動のピーク位置は隣接するピリジン型窒素 (N) の数に鋭敏に依存することも分かった。例えば、ジグザグエッジにおける C-H 伸縮振動ピーク (本来は 3026  $\text{cm}^{-1}$ ) は、ピリジン型 N が離れた位置にある場合は 3026–3030  $\text{cm}^{-1}$  へのわずかなシフトにとどまった。しかし、隣接するピリジン型 N が 1 つ存在すると 3048–3054  $\text{cm}^{-1}$  へ、2 つ存在すると 3071–3075  $\text{cm}^{-1}$  へと、高波数側へ大きくシフトした。このシフトの傾向は、よく知られた調和振動子近似式によって物理的に説明できるだけでなく、2 つのピリジン型 N に挟まれた C-H の水素原子上の電子数が、他のエッジ環境と比較して劇的に減少するという化学的な電子状態の変化にも起因していることがわかった。

アームチェア型 (arm-GNR) はジグザグ型に比べて共役が不十分であり、結合長は短く、波数は高めに現れた (Fig. 4a)。強い電子吸引力を持つピリジン型 N は C=C や C-N の結合が短くなり、最高波数を示した。逆に電子供与性のピロール型やアミン類 ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}$ ) は結合を伸長し低波数化させる。特に第一級アミン ( $\text{NH}_2$ ) は電子注入が 1 点の炭素に集中し、第二級の  $\text{NH}$  よりも結合が長くなったことが原因と考えられる。一方、ジグザグ型 (zig-GNR) は電子が局在するエッジ状態を持つため、N 基の影響が長距離に伝播し、波数の変化幅が広がったと考えられる。



**Fig. 3** 種々のグラフェンナノリボンの計算した IR スペクトルにおける C-H または N-H の結合距離とピーク位置の関係. (a) Arm-GNR. (b) Arm-GNR and Zig-GNR. (c) Zig-GNR.

Fig. 4b に Arm-GNR の DUO の C=C 伸縮振動に由来するピークをプロットし、官能基による影響を可視化した図を示す。Raman 分光分析で黒鉛の 6 員環の C=C の伸縮振動に由来する G band やそれよりも少し低い G' band に相当する位置にピークが現れているが、このピーク位置も官能基の種類が大きく影響していることが分かった。Zig-GNR ではピークの位置が異なるため、エッジの種類によってもピーク位置が異なるため、エッジの構造も明確にできれば、含窒素官能基により影響を受けた G band (または G' band) の位置を推定できる可能性がある。

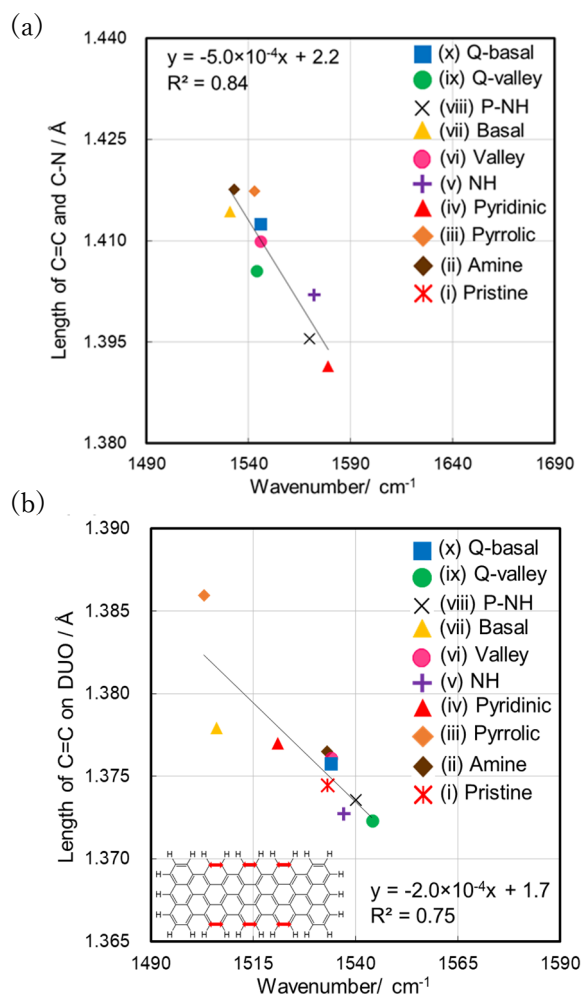


Fig. 4 種々のグラフェンナノリボンの計算した IR スペクトルにおける C=C または C-N 結合距離とピーク位置の関係

Fig. 5 に Arm-GNR の計算より得た IR スペクトルを示す。一番下が窒素を含まない Arm-GNR の IR スペクトルで、下から 2 番目以上が種々の官能基が導入された Arm-GNR の IR スペクトルを示している。また、IR においても Raman 分光分析で用いられる G band と D band (欠陥由来のバンド) の強度比に対応する  $I_D/I_G$  比も示した。さらに一番右側に示しているのが C-H の結合距離となる。官能基の種類によって  $I_D/I_G$  比や C-H の結合距離にも影響を与えていることがわかる。特にベール面 (エッジ以外の部分) に含窒素官能基が導入されることにより (第三級窒素等)、 $I_D/I_G$  が高くなることも分かった。この結果は、一般的に炭素材料の構造解析には、Raman 分光分析が利用されているが、IR 分光分析も強力なツールと成りえることを示している。

Fig. 6 に本研究で得られた結果をまとめた含窒素炭素材料の IR スペクトルにおけるアサインメント例を示す。本研究では GNR を用いた構造解析であるが、この研究成果は種々の炭素材料にも応用できると考えている。本研究によって得られた重要な知見は、Raman スペクトルの G band で知られる領域に相当する IR スペクトルの G-band like ピーク位置 (1500-1600 cm<sup>-1</sup>) が含窒素官能基の種類のみならず、エッジの違いによっても異なることを明確に示した。また、ベンゼン環に 1 つの C-H が存在する SOLO や 2 つの C-H が存在する DUO などに由来する C-H の面外変角振動 (800-900 cm<sup>-1</sup>) や、伸縮振動 (3000-3150 cm<sup>-1</sup>) も窒素の影響によってピーク位置が大きくシフトすることが明確になった。さらに、N-H の伸縮振動 (3300-3500 cm<sup>-1</sup>) も官能基の結合状態の違いやエッジの違いによりシフトすることもわかり、今後の含窒素炭素材料の構造解析の基盤として長年利用される可能性が高い重要な成果を数多く得ることに成功した。

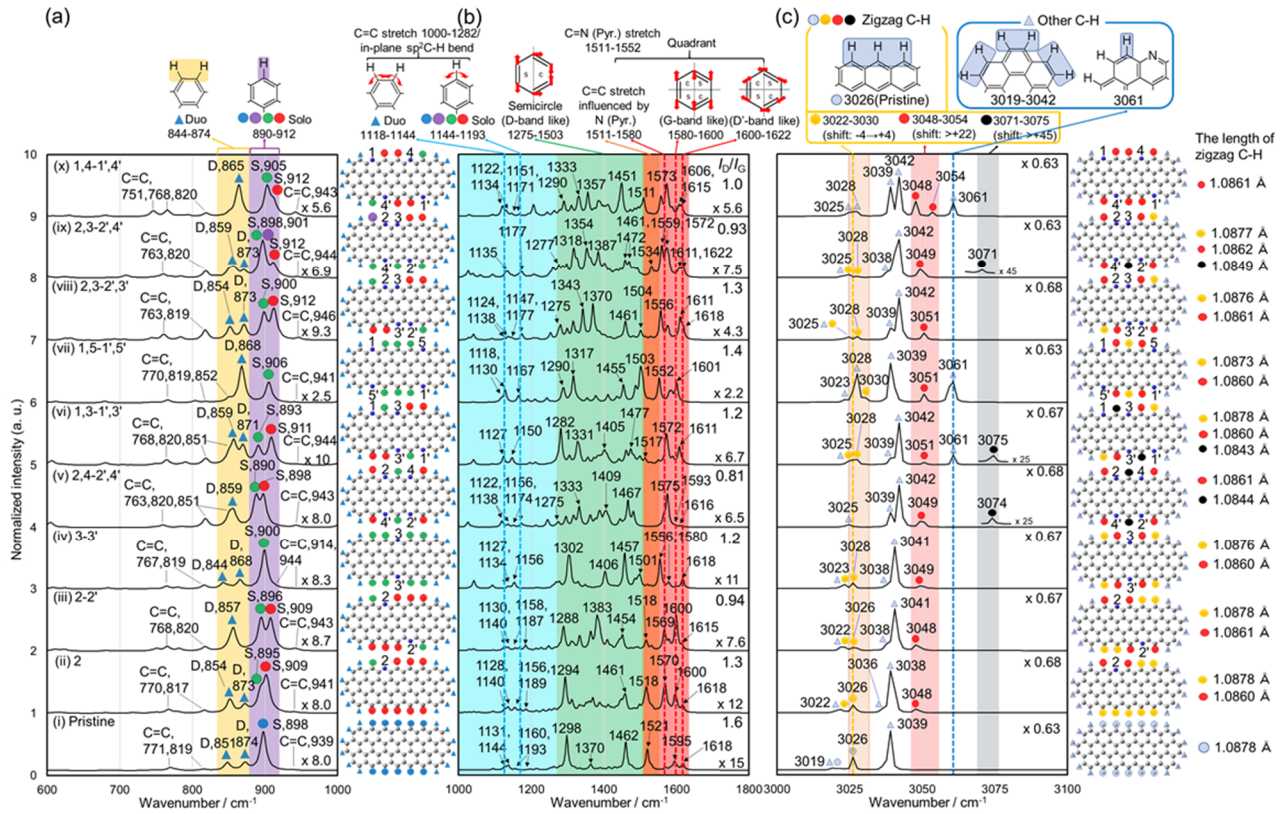


Fig. 5 Arm-GNR の IR の計算スペクトル結果の例

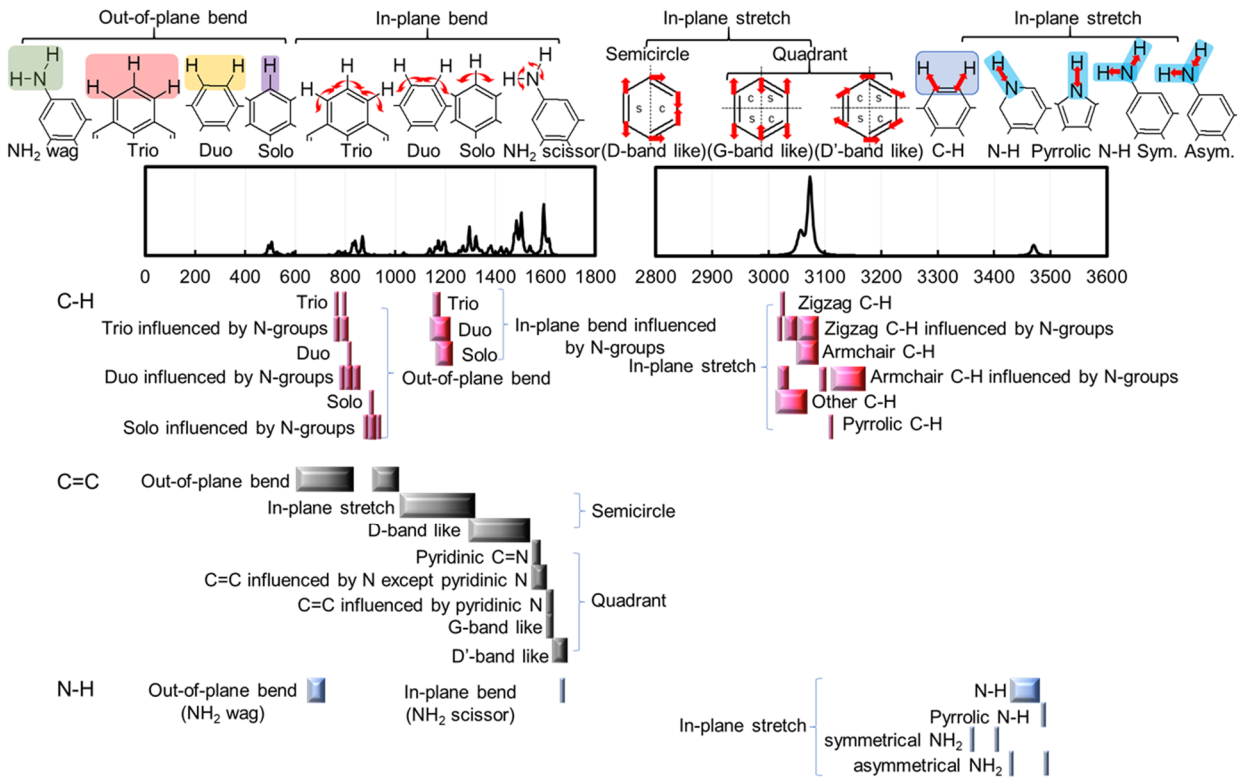


Fig. 6 含窒素炭素材料の IR スペクトルのアサインメント例

#### 4. 結論

本研究では、含窒素官能基を有する芳香族化合物を実験や計算により IR や Raman 分光分析で分析し、その計算の妥当性を示した。その後、ジグザグエッジやアームチェアエッジを有する含窒素グラフェンナノリボン(N-GNR)の IR や Raman スペクトルを計算することで、構造（エッジ状態や官能基の種類）を識別する手法を示した。Raman スペクトルについては文量の都合上掲載していない。

エッジの種類は、C-H 面外変角振動 (SOLO/DUO) のピーク位置、ジグザグ ( $1419\text{--}1494\text{ cm}^{-1}$ ) およびアームチェア ( $1506\text{--}1544\text{ cm}^{-1}$ ) エッジの C=C 伸縮振動のピーク位置等の関係から識別できることを示した。また、含窒素官能基の種類は、一般的に知られている N-H ピークの位置に加え、ID/IG 比、本報告書では触れていないが、 $\text{sp}^2\text{C-H}$  変角振動のピークの分裂、 $\text{sp}^2\text{C-H}$  伸縮振動のピーク位置等でも特定できることがわかった。

特にこれまで  $1400\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$  の領域のピークは、議論が難しかったが、本研究成果によって、この領域のピークシフトの原因がエッジの種類と官能基の種類に関係していることが明確化できた。これは今後の含窒素炭素材料のみならず、他のヘテロ元素を含む炭素材料の構造解析の指針にもなる重要な知見と言える。

さらに、ピリジン型窒素の数と導入位置は、 $1298\text{ cm}^{-1}$  以下のピーク位置 (N 数の増加や隣接度で低波数シフト)、C-H 振動の分裂状態やシフトから推定可能であることがわかった。

本報告書では、主に IR の計算スペクトルを用いて N-GNR の構造を推定する手法を提案し、含窒素炭素材料における IR 分光法の基礎を構築し

た。Raman 分光分析の結果と合わせて今後はさらなる詳細な解析を行い、論文等で発表を行う。

#### 5. 参考文献

- [1] Y. Yamada, M. Morimoto, T. Senda, K. Kondo, S. Sato, S. Kubo, T. Sogabe; Unveiling origins of defect peaks in carbon materials by analyzing oxygen and non-hexagonal rings in isotropic pitch-based carbon fiber using Raman, infrared, X-ray photoelectron spectroscopy, and density functional theory calculations, J. Mater. Sci. 61(2026), 23750–23797.
- [2] Y. Yamada, H. Tanaka, Y. Tanaka, S. Kubo, T. Taguchi, S. Sato; Toward strategical bottom-up synthesis of carbon materials with exceptionally high pyridinic-nitrogen content: development of screening techniques, Carbon 198 (2022), 411-434.
- [3] Y. Yamada, H. Sato, S. Gohda, T. Taguchi, S. Sato; Toward strategical bottom-up synthesis of carbon materials with exceptionally high basal-nitrogen content: development of screening techniques, Carbon 203 (2023), 498-522.
- [4] A. Sato, K. Gotoh, S. Sato, Y. Yamada; Toward strategical bottom-up synthesis of carbon materials with exceptionally high pyrrolic-nitrogen content: development of screening techniques, Carbon 222 (2024), 118904.
- [5] K. Kondo, A. Uchizono, L. Pu, I. Takahashi, R. Suzuki, S. Nakamura, K. Kan, K. Gotoh, T. Soejima, S. Sato, T. Ohba, Y. Yamada, Viciatzites: carbon materials with adjacent

nitrogen functionalities for advanced CO<sub>2</sub> capture, Carbon 254 (2026), 121405.

- [6] Y. Yamada, Structural control and structural analyses of defects in carbon materials, Carbon Rep. 3 (2024), 101-112.
- [7] T. Sasaki, Y. Yamada, S. Sato, Quantitative analysis of zigzag and armchair edges on carbon materials with and without pentagons using infrared spectroscopy, Anal. Chem. 90 (2018), 10724-10731.
- [8] J. Kim, N. Lee, Y.H. Min, S. Noh, N.-K. Kim, S. Jung, M. Joo, Y. Yamada, Distinguishing zigzag and armchair edges on graphene nanoribbons by X-ray photoelectron and Raman spectroscopies, ACS Omega 3 (2018), 17789-17796.
- [9] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 3rd ed., Academic Press, Boston, (1990), 7-354.
- [10] R. M. Badger, A relation between internuclear distances and bond force constants, J. Chem. Phys. 2 (1934), 128-131.

## 6. その他成果発表等

- ・ 蒲荔芝, 山田泰弘, 阿部功幹, 佐藤智司, ジグザグやアームチェアエッジを有する含窒素グラフェンナノリボンの赤外分光分析とラマン分光分析による構造解析, 日本化学会, 東京理科大学 野田キャンパス, 2023 年 3 月 24 日
- ・ L. Pu, Y. Yamada, K. Abe, S. Sato, Structural analysis of nitrogen-doped graphene nanoribbons with zigzag and armchair edges by infrared and Raman spectroscopy, The Chemical Society of Japan, Tokyo University of Science, March 24, 2023.
- ・ L. Pu, U. Yamamoto, S. Sato, Y. Yamada, Synthesis of structure-controlled carbon materials with pyridinic nitrogen, The 40th Joint Symposium (The 90th The Association of Organic Micro-Analysts, The 122nd The Society of Instrument and Control Engineers 力学量計測部会), 22-23 June, 2023. Online

## 7. 謝辞

本研究は島津科学技術振興財団の助成金により実施されました。心より御礼申し上げます。