

グラファイト, SWNT の model 化および水素吸着に関する理論的研究

(材料設計)横田 直樹

1. 緒言

近年、化石燃料である石油に代わり新しい燃料として水素が注目されており、燃料電池、水素エンジンなど様々な利用が期待されている。しかしいくつかの課題が残されており、その一つとして水素の貯蔵材料の開発がある。単位体積、単位重量あたりの貯蔵量や安全性、現実性を満足する貯蔵法として最近期待を集めているのがグラファイトや single-walled-nano-tube (SWNT) などの炭素材料である。超音波粉碎機を用いて極めて高純度のカーボンナノチューブを短く切断したものである。水素吸蔵の実験では 7wt% の水素吸蔵が可能と報告されており盛んに研究が行われている。¹⁾ しかし、水素吸蔵の実験¹⁾ で高い吸蔵量の結果は粉碎機の探針に含まれる金属がカーボンナノチューブを汚染したためであるという報告もある。²⁾ グラファイトやカーボンナノチューブへの水素吸蔵のメカニズムは未知の部分が多く、まだ化学吸着か物理吸着かさえはつきり分からず論議の対象となっている。

本研究では新規の炭素系水素吸蔵材料の分子設計を目標にしている。炭素系水素吸蔵材料としてはグラファイトや SWNT などを担体とし、様々な金属微粒子の担持により改質する。そのモデルとしてまず、SWNT やグラファイトの model 化を行う。次に SWNT およびグラファイト面での水素の吸着メカニズムを解明し、続いて担体表面にアルカリ金属を担持した材料を仮定し、水素吸蔵メカニズムの検討を行う。

2. 計算方法とクラスターモデル

SWNT やグラファイトのモデルとしては Fused-benzene (fbz) クラスターモデルや周期性境界条件を用いたモデルが考えられる。今回は fbz モデルを用い、クラスターサイズと安定性、反応性の関連性を調べ model 化を検討した。fbz として、 C_6H_6 、 $C_{10}H_8$ 、 $C_{14}H_{10}$ 、 $C_{16}H_{10}$ 、 $C_{24}H_{12}$ 、 $C_{54}H_{18}$ 、 $C_{96}H_{24}$ について比較検討した。Fig. 1 に fbz モデルを示す。

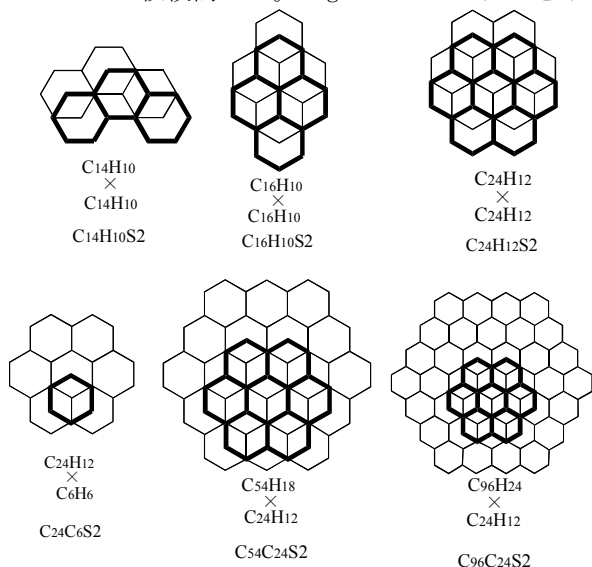


Fig.1用いた fbzモデル

クラスターモデルは一層だけのものと二層目を加えた fbz を仮定して種々の物性を比較し検討した。Fig. 1 の細線は一層のモデルを示し、太線は二層のモデルの二層目を示している。また層状のグラファイトには結晶構造の違いで α 型と β 型が存在するが今回は安定な α 型のグラファイトのみを考える。

基底関数は 3-21G、6-31G(d)、6-31G(d,p) を用い、B3LYP で計算を行った。C-C 間の距離は文献値より 1.42 Å、層間距離は 3.354 Å を用い、計算中は固定する。³⁾ またキャップした水素との C-H 間距離は 1.0807 Å で、この値は HF/3-21G でベンゼンの最適化を行った C-H 間距離の値である。これらの値を用いて全てのモデルに対し固定して計算を行った。

3. 結果と考察

3-1. クラスターモデルの決定

一層、二層の fbz のクラスターモデルについて HOMO-LUMO のバンドギャップ、イオン化ポテンシャル、Net atomic charge の三点より物性の比較を行った。

・HOMO-LUMO のバンドギャップとイオン化ポテンシャル (IP)

6-31G(d) を用いて計算を行った fbz モデルの炭素数と HOMO-LUMO のバンドギャップの関係を Fig. 2 に、炭素数と IP の関係を Fig. 3 に示す。Fig. 2、Fig. 3 中の S1 は一層のデータを示し、S2a

は同じサイズを二層重ねたもの、S2bは二層目が小さいfbzモデルのものを示している。全体的なクラスターモデルの傾向としては炭素数を増やしていくにつれ HOMO-LUMO のバンドギャップと IP 共に小さくなっているのが分かる。HOMO-LUMO のバンドギャップの二層のfbzモデルの計算では一層のfbzモデルと比較して二層目が同じサイズのもの0.3 eV程度、二層目が小さいサイズのもの0.05 eV程度バンドギャップが小さくなることが分かった。また、IPの二層のfbzモデルの計算では一層のfbzモデルと比較して二層目が同じサイズのもの0.7eV程度、二層目が小さいサイズのもの0.1 eV程度IPが小さくなることが分かった。HOMO-LUMOのバンドギャップもIPも炭素数が20を超えた辺りから傾きが徐々に緩やかになり、飽和していると考えられる。

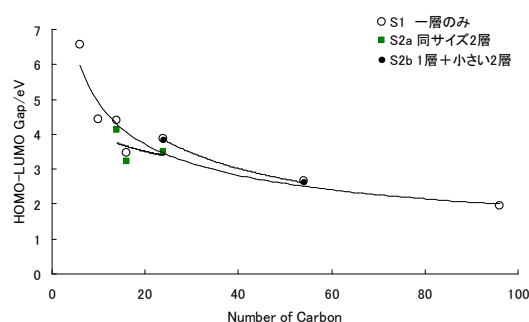


Fig.2 fbzの炭素数とHOMO-LUMOのバンドギャップの関係

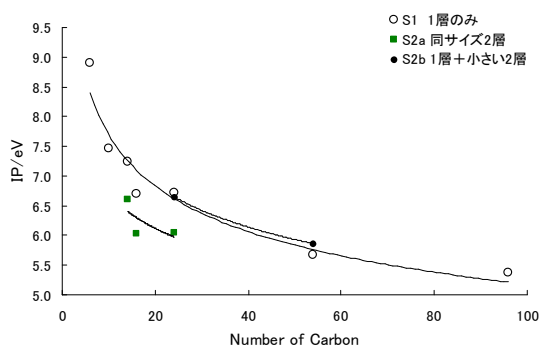


Fig.3 fbzの炭素数とIPの関係

・Net Atomic Charge

6-31G(d)を用いた結果の一層のfbzモデルのNet Atomic ChargeをFig.4に、二層のものをFig.5に示す。一層、二層のfbzモデルとも電荷の偏りは水素でキャップした部分にみられ、C-H結合から離れた炭素ほど電荷の偏りは少なくなっていく傾向が見られた。特に二層の場合は下層からの影響が見られ、aサイトは二層目の六員環の中心の上に位置しわずかながら正電荷を帯びている、fサイトも二層目の炭素上に位置しているため正電荷を帯びている、bサイトは二層目のC-H結合の炭素上に位置し正電荷を帯びている、cサイトは二層目の水素上に位置し負電荷を帯びている、dサイトは一層目、二層目ともにC-H結合のC上に位置し正電荷を帯びている、eサイトは二層目に何も位置してなく負電荷を帯びている。この傾向は二層のfbzモデル全てに見られた。これは二層目のfbzによる静電反発などの影響と考えられるが、層間距離が離れているためさほど大きな影響は無いと考えられる。

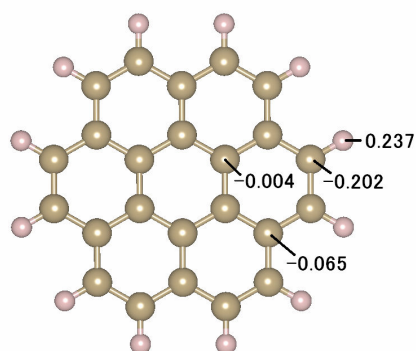


Fig.4 C₂₄H₁₂のNet Atomic Charge

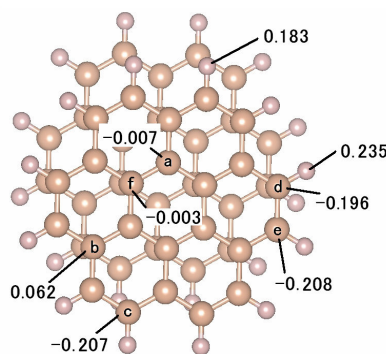


Fig.5 C₂₄H₁₂S₂のNet Atomic Charge

以上の結果より炭素数20以上のfbzは本研究のモデルとして適用可能と考えられる。また、一層と二層では物性に大きな変化が見られなかったと考える。よって、計算時間を考慮した結果クラスターモデルはC₂₄H₁₂を中心に使用し、複雑な反応メカニズムの検討にはC₁₆H₁₀も用いる。また、C₂₄H₁₂やC₁₆H₁₀のfbzのクラスターモデルにおける水素解離吸着メカニズムについては検討中で、結果は当日に発表する。

・参考文献

- 1) A. C. Dillon; M. J. Heben, Appl. Phys. 2001 A72, 133-142
- 2) M. Hirscher, ; M. Becher, ; M. Haluska Appl. Phys. 2001 A72, 129-132
- 3) R. Neitola, ; H. Ruuska, ; A. Pakkanen, J. Phys Chem. 2005 B 109 10348-10354