

# グラファイト、SWNT における水素吸着メカニズムに関する理論的研究

(環境材料設計)横田 直樹

## 1. 緒言

燃料電池は、環境に負荷を与えない新エネルギーとして注目され研究開発が進められている。しかしながら様々な解決すべき問題が残されており、水素の貯蔵材料の開発はその一つである。水素貯蔵において金属などの既製材料に替わる新材料として軽量で単位体積、単位重量あたりの貯蔵量や安全性を満足するカーボンナノチューブ (CNT) などの炭素系材料が注目され研究が数多くなされている。炭素系材料を用いた水素の吸着実験や計算の結果では 6~8wt%の水素吸蔵が可能と報告されている。しかしながら高い吸着実験の結果に対し、吸着した分子は水素ではなく水であるという報告や再現性が見られないなど、グラファイトや CNT への水素吸蔵には未知の部分が多く、吸着メカニズムの詳細も明らかではない。

本研究では、まず炭素系材料への水素吸着メカニズムの解明を行い、これらの成果をもとにさらに吸蔵量の多い新規材料の分子設計の指針を得ることを目標にする。炭素系材料としてはグラファイトや single-walled nanotube (SWNT) を使い、それぞれの表面もしくは層間における水素の吸着メカニズムを解明する。続いて、表面にアルカリ金属を担持した材料を仮定し、金属担持材料の検討を行う。

吸着メカニズムとしては化学結合を形成する化学吸着、弱い van der Waals (vdW) 力による物理吸着が考えられる。分子間に働く弱い vdW 力について、比較的小さい分子については基底関数依存性、計算方法への依存性などについて詳細な研究がなされているが、触媒表面における吸着など大きい系についての研究はなされていない。今回、基底関数依存性、計算方法への依存性などの検討をおこなった。

## 2. 計算方法とクラスターモデル

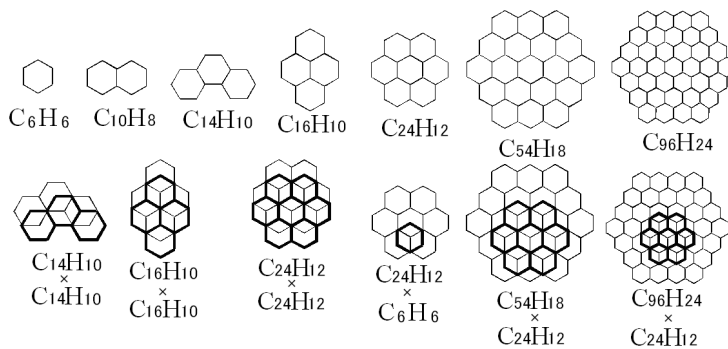


Fig.1 Fused-benzene model

局所的な電子状態変化を調べるためにクラスターモデル (Fused-benzene (fbz)) を使用した。fbz モデルとして Fig. 1 に示す末端を水素キャップした  $C_6H_6 \sim C_{96}H_{24}$  を使い、物性を比較することでクラスターサイズの妥当性を検討した。

基底関数は 3-21G、6-31G (d)、6-31G (d, p) を使い、B3LYP で計算を行った。計算中、C-C 間の距離と層間距離は文献値である  $1.42 \text{ \AA}$ 、 $3.354 \text{ \AA}$ <sup>1)</sup> に、末端のキャップした水素との C-H 間距離は  $1.0807 \text{ \AA}$  (B3LYP/3-21G ベンゼン) に固定した。

基底関数は 3-21G、6-31G (d)、

水素分子の吸着には清浄表面モデル、欠陥の存在するモデル、表面を湾曲させたモデル、アルカリ金属を担持したモデルを仮定し、計算中はfbzモデルを固定し、水素分子をside-onまたはend-onで接近させ、接近させる水素分子の分子間距離の最適化を行った。

vdW力の基底関数や計算方法への依存性については、一層のモデルに対してB3LYP/6-31++G(d,p)、SVWN5/6-31G(d,p)、PW91PW91/6-31G(d,p)、MP2/6-31G(d)を用いた。

### 3. 結果と考察

#### 3-1. クラスタモデルの決定

一層、二層のfbz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(IP)、Net atomic chargeの比較を行った。B3LYP/6-31G(d,p)を用いたfbzモデルの炭素数に対するHOMO-LUMOのバンドギャップ、IPの相関性をFig.2に示す。Fig.2中のS1は一層モデル、S2a、S2bは二層モデルに対するデータを示している。炭素数の増加とともにHOMO-LUMOのバンドギャップとIPが小さくなっていることが分かる。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。

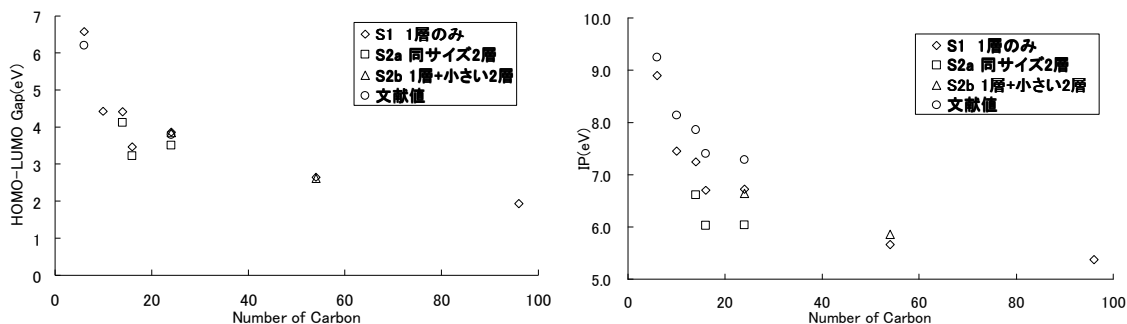


Fig.2 HOMO-LUMO gap (left) and IP (right) plotted against the total number of carbons.

Net Atomic Chargeは主に水素でキャップした部位に偏りが見られた。これは末端のC-H結合に起因するものと考えられ、末端から中心部へ向かうほど炭素の電荷の偏りは小さくなっている。末端水素の影響を考慮すると、より大きなクラスターサイズが望ましいことがわかる。また二層モデルと一層モデルの差異はわずかであったため、下層からの影響は小さいことがわかった。

以上の結果より本研究では炭素数20以上かつ一層のfbzモデルである $C_{24}H_{12}$ を採用し、複雑な反応メカニズムの検討には小さいサイズである $C_{16}H_{10}$ も用いることにした。

#### 3-2. 一層、二層の清浄表面への水素分子吸着

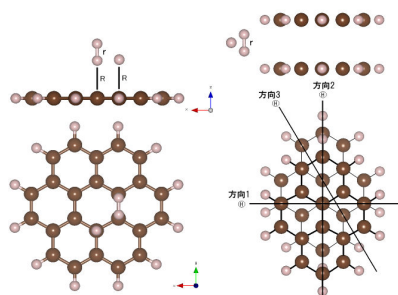


Fig.3 Supposed  $H_2$  molecular adsorption paths to single and double layers.

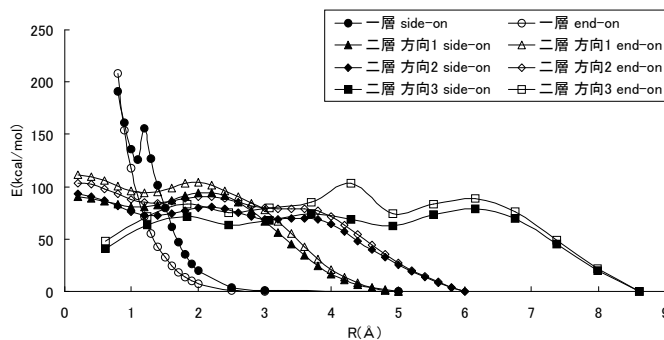


Fig.4 Potential curves for the  $H_2$  molecular adsorption with B3LYP/6-31G(d,p).

一層、二層の清浄表面への水素分子の吸着について Fig. 3 に示す 4 種のパスを仮定した。Fig. 3 における  $R[\text{\AA}]$  は一層のモデルでは水素分子とクラスター間の距離を示し、二層のモデルではクラスターの中心と水素分子間の距離を示す。R に対するエネルギー変化を Fig. 4 に示す。一層のモデルでは、水素分子の接近に伴い不安定化が見られ、side-on では C-H の結合距離付近 ( $R=1.1 \text{\AA}$ ) で極小点が見られるものの吸着までは至らなかった。二層のモデルでは、水素分子の挿入に伴い不安定化が見られ、全てのパスにおいて安定化は見られなかった。

### 3-3. vdW 力の基底関数依存性や計算方法への依存性

清浄表面における水素分子の吸着が物理吸着である場合、vdW 力がその相互作用を支配していると考えられるため、一層の fbz モデルに対し diffuse 関数や BSSE の依存性、MP2 法による電子相関の影響、DFT 計算における交換相関関数の依存性について検討を行った。一層 fbz モデルへの end-on における水素分子の吸着の結果を Fig. 5 に示す。交換相関関数として LSDA を使用した

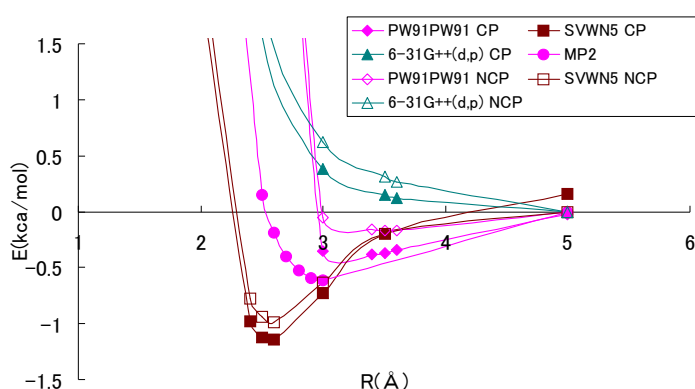


Fig. 5 Potential curves for  $H_2$  physisorption. All results are included the zero-point energy. The terms of CP and NCP means the calculations with and without the BSSE correction.

たもの (SVWN5) と、電子相関を考慮した MP2 法において 2~3 Å 付近に 1~1.5 kcal/mol 程度の安定化が見られた。また BSSE 補正の考慮により、0.3~0.4 (kcal/mol) の安定化が見られた。これらの結果はベンゼン間相互作用などの傾向<sup>2)</sup>と一致している。以上の結果、清浄表面における単一水素分子の吸着はごく弱い物理吸着であることがわかった。

### 3-4. 欠陥の存在するモデルへの水素分子吸着

欠陥の存在する fbz モデルに対して Fig. 6 に示す 3 種類の吸着パスを仮定した。水素分子が接近するにつれ、水素原子間が伸び、最終的に原子状吸着することがわかった。結果を Fig. 7 に示す。全てのパスにおいて吸着安定化が見られ、吸着エネルギーはパス 1 が 11.5 (kcal/mol)、パス 2 が 127.6 (kcal/mol)、パス 3 が 76.9 (kcal/mol) であった。パス 1、パス 2 には 81.2 (kcal/mol) と 50.0 (kcal/mol) の活性化障壁が存在し、パス 3 では障壁なしに解離吸着することがわかった。この吸着は化学吸着であり、安定化が非常に大きいことから、脱離には非常に大きなエネルギーが必要であることがわかる。

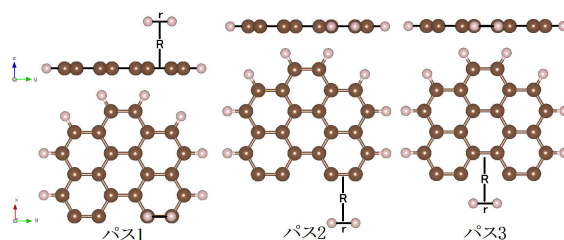


Fig. 6 Suggested  $H_2$  adsorption paths to the defect sites.

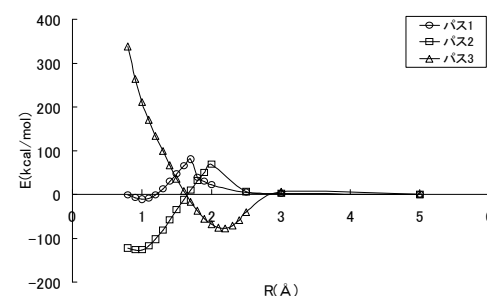


Fig. 7 Potential curves for the  $H_2$  adsorption to the defect sites with B3LYP/6-31G(d,p).

### 3-5. 湾曲したモデルへの水素分子吸着

CNTのように表面が湾曲している場合 $\pi$ 電子系にひずみが生じることにより、 $\pi$ 電子の活性があがることが予想され、このひずみが水素吸着に有効に働いている可能性がある。このひずみについて検討するためにFig. 8に示すモデルを仮定し、吸着に対する影響について調べた。Fig. 9に示すようにOut-side、In-sideともにside-onでは1.2Å付近に極小値が見られるものの吸着までは至らず、全てのパスにおいて水素分子の吸着は見られなかった。この場合にも相互作用がvdW力であることが予想され、検討が必要であると考えられる。

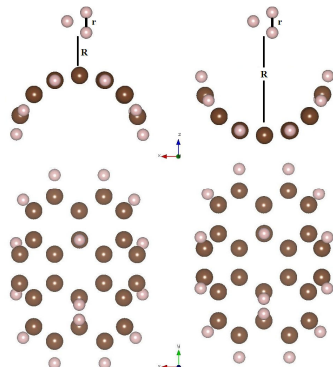


Fig. 8 Supposed  $H_2$  molecular adsorption paths to the bending surface models.

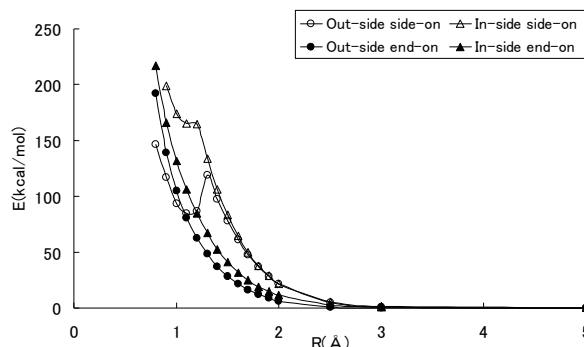


Fig. 9 Potential curves to  $H_2$  molecular adsorption paths to the bending surfaces the with B3LYP/6-31G(d)

### 3-6. アルカリ金属を担持したモデルへの水素分子吸着

アルカリ金属を担持することによる水素吸着安定化の向上について検討するためにアルカリ金属としてLi、 $Li^+$ を担持したFig. 10に示すモデルを仮定し、水素吸着について調べた。Fig. 11に示すように全てのパスにおいて水素の接近に伴いrepulsiveになり、リチウムの担持による水素吸着安定化の向上は見られなかった。

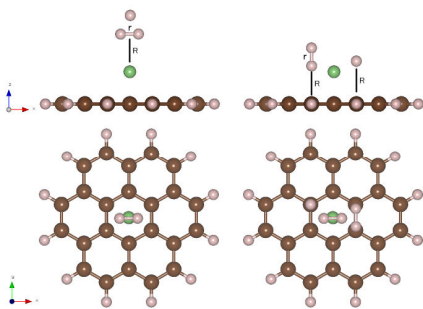


Fig. 10 Supposed  $H_2$  molecular adsorption paths to the alkali metal doped surfaces.

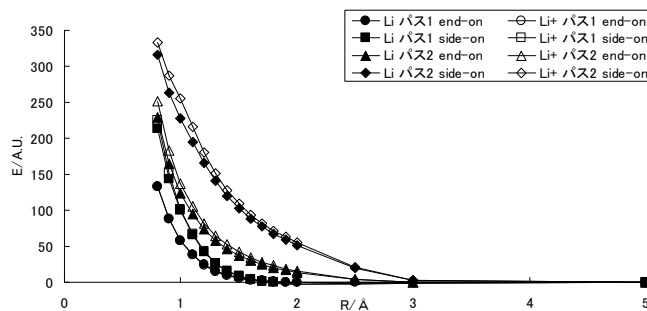


Fig. 11 Potential curves for  $H_2$  molecular adsorption to the alkali metal doped surfaces with B3LYP/6-31G(d)

## 4. まとめ

グラファイトやCNTなどを用いた水素吸蔵において、欠陥のない清浄表面においては主にvdW力による弱い物理吸着であり、また、局所的な格子欠陥における強い解離吸着によるものも含まれる。今後、湾曲した表面におけるvdW力の影響や、吸着分子間の相互作用による安定化などについての検討を行い、さらに吸蔵メカニズムの詳細を解明する。

## 5. 参考文献

- [1] R. Neitola, ; H. Ruuska, ; A. Pakkanen, J. Phys Chem. 2005 B 109 10348-10354
- [2] T. Sato, ; T. Tsuneda, J. Chem. Phys. 2005 123 104307