

窒素置換炭素系材料における水素吸蔵メカニズムの理論的研究

(材料設計) 山本 美鈴

1. 緒言

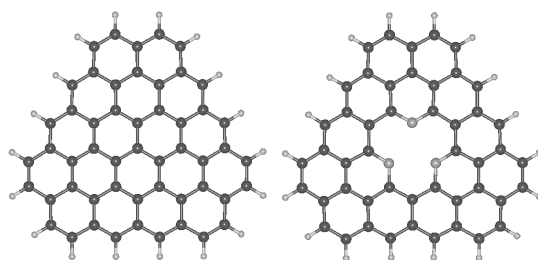
化石燃料の代替として水素を用いた燃料電池が注目され、広く開発に取り組みられている。その開発に際し、解決すべき問題のうちの 1 つに水素貯蔵方法がある。この問題を解決するためにグラファイトや Carbon Nanotubes(CNTs)などの炭素系材料が注目され、実験的にも理論的にも研究が行なわれている。水素貯蔵量は 6.5~7.0 wt%であると報告されている¹⁾が、実験結果に再現性がなく、またその吸蔵メカニズムもはっきりとは判明していない。

これまでに本研究室における研究によって、清浄で平坦なグラファイト表面上では物理吸着することがわかったが、安定化は小さいものであった。また、局所的な欠陥部では化学吸着し、脱離が困難なほど安定化していることがわかった。このことより、炭素系材料に対して金属の担持、多元素の添加や置換による新しい材料の開発が必要であると考えた。

そこで本研究は、グラファイト上の炭素原子を窒素原子で置換した窒素置換炭素系材料における 3 次元的な構造変化や水素吸蔵メカニズムを理論的に解明し、吸蔵量の多い新規の炭素系材料の分子設計の指針を得ることを目標として行なった。

2. 計算方法とモデル

今回用いたモデルは Fig. 1 に示すようなクラスターモデルである。置換方法としては置換前のモデルより炭素原子 1 つを取り除き、その炭素原子に隣接する 3 つの炭素原子を窒素原子に置き換える方法を用いた。この構造は実験により窒素置換された CNTs の Transmission



$C_{52}H_{18}$ $C_{48}N_3H_{18}$
Fig. 1. Cluster models of graphite and N-substituted graphite.

Electron Microscopy(TEM)画像より仮定した。また量子化学計算を用いた他の研究²⁾においてもこの構造の安定性が報告されている。全ての dangling bonds は水素でキャップした。

水素キャップした C-H 間の結合長には B3LYP/3-21G でベンゼンの構造最適化を行った際の値である 1.0807 Å を用い固定した。構造最適化の計算は全て UB3LYP で行ない、基底関数としてグラファイトには 6-31G(d)、吸着水素には 6-31G(d,p)を用いた。計算プログラムには Gaussian98 を用いた。

3. 結果と考察

3-1. 置換による構造変化、Net atomic charge、スピン密度の変化

$C_{52}H_{18}$ モデル、 $C_{48}N_3H_{18}$ モデルともに高スピン状態が安定となり、 $C_{52}H_{18}$ モデルは triplet、 $C_{48}N_3H_{18}$ モデルは quartet が最安定となった。

また、置換により置換部位では結合長が 1.43Å(C-C 結合)から 1.34Å(C-N 結合)に変化し、それに伴い結合角も 120.0° (CCC 結合角)から 122.3° (CNC 結合角)に変化した。先の実験及び計算結果によると、置換により置換部付近で表面が湾曲することが報告されている²⁾ため、クラスターモデルの 3 次元的構造変化も検討したが、ほぼ平面構造に戻ってしまいクラスターモデルは湾曲しなかった。

また、Net atomic charge からは炭素原子よりも窒素原子上に負電荷が局在していることがわかり、スピン密度からは窒素原子及び近隣の原子上に大きなスピン分布があることがわかった。これらの結果から、置換部付近での反応活性の向上が期待される。

3-2. 窒素置換モデル表面への水素分子吸着

水素分子の吸着では、先の研究から side-on 型よりも end-on 型の方が安定であることがわかっている。そこで本研究では、水素分子の吸着は end-on 型であるとして Fig. 2 に示すような 4 種の吸着パスを仮定した。

水素分子の吸着エネルギーをプロットしたものを Fig. 3 に示す。Fig. 3 より、置換窒素原子上への吸着であるパス 2 における吸着エネルギーは R=2.9 Å 付近で約 0.4 kcal/mol であり、置換窒素原子近隣の炭素原子上への吸着であるパス 4 における吸着はほとんど見られなかった。

現在、吸着メカニズム及び炭素原子欠損部への吸着であるパス 1、置換窒素原子に隣接する炭素原子上への吸着であるパス 3 について検討中である。

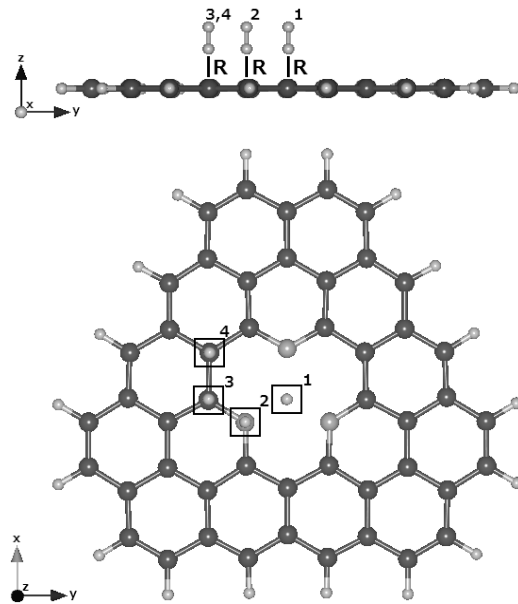


Fig. 2. Supposed adsorption paths of H₂ on N-substituted graphite surface.

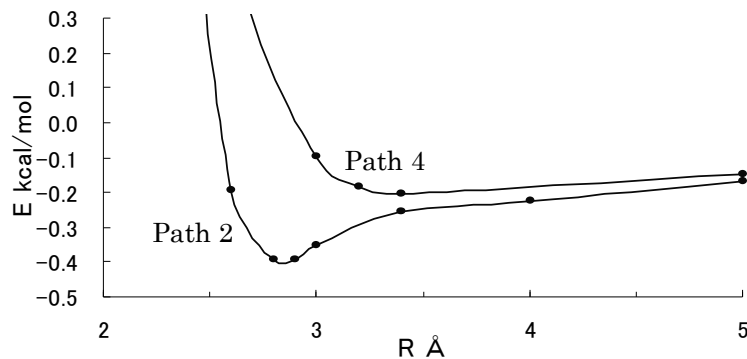


Fig. 3. Potential energy curves of H₂ adsorption energy on N-substituted graphite surface.

4. 参考文献

- 1) A. C. Dillon, ; M. J. Heben, *Appl. Phys. A* 72, 133-142(2001)
- 2) C. L. Sun, ; H. W. Wang, et al *J. Am. Chem. Soc.* 128, 8368-8369(2006)