

炭素系材料における水素吸蔵メカニズムに関する理論的研究

(材料設計) 瀬戸 寛生

1. 緒言

近年、燃料電池の水素貯蔵法として炭素系材料を使ったものが着目されている。グラファイトやカーボンナノチューブ(CNT)などの炭素系材料は水素吸蔵材料として優秀な吸蔵量を示すとの報告がある一方で、報告される水素吸蔵量には幅があり、ほとんど吸蔵しないとする報告すらある。また水素吸着の詳細なメカニズムもわかっていない。

これまで本研究室では一層グラファイトにおける水素吸着において密度汎関数理論 (DFT) を用いた研究を行ってきた。その結果、低密度でしか存在しない欠陥サイトには吸着安定化の大きな原子状化学吸着がおき、材料の大部分を占める清浄で平坦な表面では安定化の小さい分子状物理吸着がおこなっていることが明らかとなった。分子状物理吸着は vdW 力によると考えられる。vdW 力の記述には電子相関の考慮が重要であり、MP2 法などの高次の計算が有効とされている。しかし本研究のように大きな系に対しては計算コストがかかりすぎ材料の分子設計などにおいて実用的ではない。そこで本研究では計算コストの少ない DFT 計算による vdW 力の記述方法について検討する。さらにこの手法を用いて、CNT の 3 次元構造と電子状態に対する物理吸着の関係について調べ、新規な炭素系水素貯蔵材料の分子設計の指針を得ることを目的としている。

2. 計算方法

DFT 計算における vdW 力の記述では、交換相関関数に対する依存性があることがわかっている。平坦で清浄な一層グラファイトにおける水素物理吸着および二層グラファイトの層間における相互作用エネルギーに対して交換相関関数依存性についての検討を行った。交換相関関数としては Local density approximation (LDA) である SVWN5 関数と Generalized gradient approximation (GGA) である PW91PW91 関数を用いて、MP2 法の結果と比較、検討を行った。さらに vdW 力を正しく記述することを目的として開発された汎関数 B2PLYP¹⁾についても検討を行った。

3. 結果と考察

3-1. クラスターモデル

今回は、グラファイトのモデルとして様々な吸着サイトの表現が可能、かつ局所的な電子状態の変化の記述に優れるクラスターモデルを用いた。クラスターモデルには、末端を水素でキャップした fused-benzene(fbz)モデルを使用した。Fig. 1 に示すように一層のグラファイトモデルとしては $C_{24}H_{12}$ 、二層のモデルとしては $C_{16}H_{10} \times C_{16}H_{10}$ を用いた。

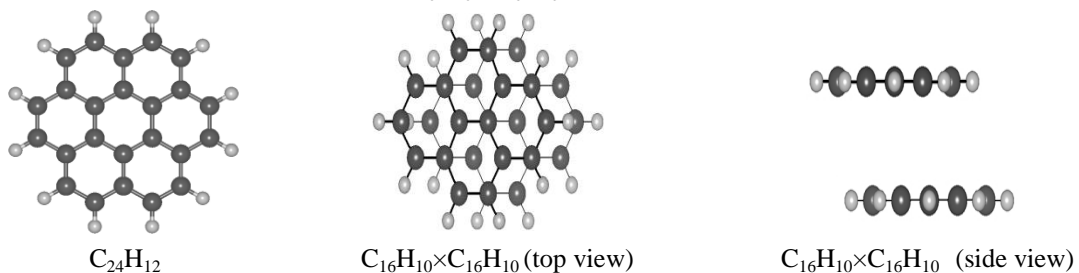


Fig.1. Single layer and double layer models for the graphite and CNT.

3-2 平坦な清浄表面における物理吸着

Fig.2 に示すように $C_{24}H_{12}$ に、水素分子を近づけエネルギー変化を調べた。吸着過程では、fbz

モデルの幾何学構造は固定し、水素分子と表面の距離 $R(\text{\AA})$ を変えながら一点計算を行い、吸着エネルギー $E(\text{kcal/mol})$ について調べた。結果を Fig.3 に示す。

交換相関関数として SVWN5 を用いた計算では、 $R=2.6\text{\AA}$ 付近に水素分子の吸着が見られ、吸着エネルギーは 1.5kcal/mol であった。PW91PW91 では、 $R=3\text{\AA}$ 付近に吸着が見られ、吸着エネルギーは 0.62kcal/mol であった。また B2PLYP による計算では水素吸着はあまりみられなかった。それぞれ吸着時の水素分子間距離が 0.74\AA であることと、Net atomic charge の変化がないことから物理吸着であると考えられる。また BSSE 補正では、約 $0.2\sim 0.4\text{kcal/mol}$ の不安定化が見られた。MP2 法と比べると、SVWN5 は吸着エネルギーを過大評価し、PW91PW91 は過小評価した。

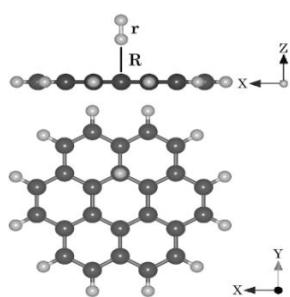


Fig.2. Supposed H_2 approach to the flat and clean surface.

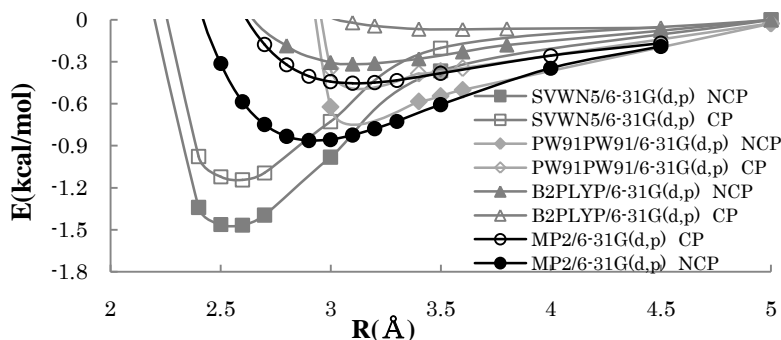


Fig.3. Potential curves for H_2 physisorption. The terms of CP and NCP mean the calculations with and without the BSSE correction.

3-3 グラファイト層間の相互作用

次に二層グラファイトの層間の相互作用エネルギーに対する交換相関関数依存性について調べた。二層グラファイトの安定化は層間の vdW 力によるものだと考えられる。層間距離は文献値より 3.354\AA とされているが、交換相関関数の依存性を検討するために Fig. 1 の $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\times\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ を用い、その層間距離 $R(\text{\AA})$ を変化させ、層間の相互作用エネルギー $E(\text{kcal/mol})$ について調べた。

交換相関関数として SVWN5 を用いた計算では、 $R=3.4\text{\AA}$ で最も安定となり、相互作用エネルギーは 11kcal/mol であった。B2PLYP では $R=3.6\text{\AA}$ 付近で最も安定となり、相互作用エネルギーは 3.7kcal/mol であった。PW91PW91 では最安定距離が二つ出てしまい、適切ではなかった。MP2 法と比べると、SVWN5、B2PLYP とともに相互作用エネルギーを過小評価した。

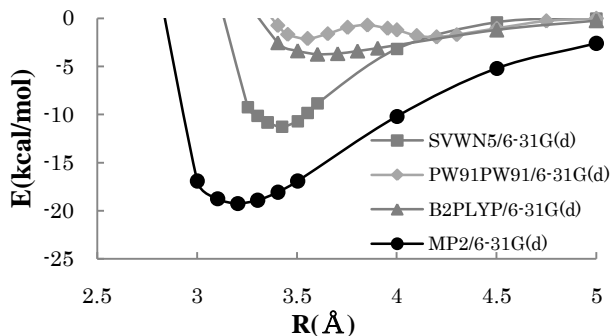


Fig.4. Potential curves for interaction of the two layers.

4.まとめ

以上より DFT 計算では交換相関関数として SVWN5 を選択することで、物理吸着の定性的な評価が可能であると考えられる。しかし、SVWN5 は平坦な清浄表面における物理吸着では MP2 法より過大評価し、層間の相互作用では MP2 法より過小評価してしまう。そもそも MP2 法は摂動的に電子相関を考慮しており、文献値より過大評価する可能性がある。そこで現在はさらに高精度な計算方法である CCSD(T) 計算を行っており、この結果を基準とし、交換相関関数の比較検討を行う予定である。また CNT に見られるような表面が湾曲したモデルに対する物理吸着で表面の曲率(径)が吸着安定化にどのような効果を与えるかについても検討する予定である。

5.参考文献

1. Grimme, S. *J. Chem. Phys.* 124, 034108(2006)