

リチウム添加炭素材料における水素吸蔵能に関する理論的研究

(材料設計) 遠藤 孝将

1. 緒言

近年、水素貯蔵材料として、グラファイトやカーボンナノチューブ等の炭素材料が注目されている。水素貯蔵材料として実用化するためには、水素吸着エネルギーが 3~15 kcal/mol 必要とされている。しかし、純粋な炭素材料では吸着安定化をほとんど示さず、実用化には至らないと報告されている。

これまで本研究室では吸着エネルギーを向上させるために、グラフェン上での欠陥形成、窒素原子の置換を行ってきた。しかし、水素分子は欠陥部では脱離が困難であるほどの吸着安定化を示し、窒素置換グラフェンでは実用化に至る程の吸着安定化は得られていない。

そこで、水素吸蔵能の向上を目指すために、グラフェンへの金属添加を考えた。添加金属には安価であり、電極材料としても用いられているリチウム原子を選択した。本研究では量子化学計算に基づき、さまざまなグラフェンへリチウム原子を添加した新規水素貯蔵材料の分子設計を行い、水素吸着エネルギーの向上を目指した。

2. 計算方法とモデル

本研究では Fig. 1 に示すような清浄で平坦なグラフェン $C_{52}H_{18}$ 、欠陥グラフェン $C_{51}H_{18}$ 、窒素置換グラフェン $C_{48}N_3H_{18}$ をモデルとして用いた。クラスターモデルの末端は水素でキャップした。すべての計算は、B3LYP 交換相関関数を用いた DFT 計算で行った。基底関数には 6-31G(d,p) を用いた。

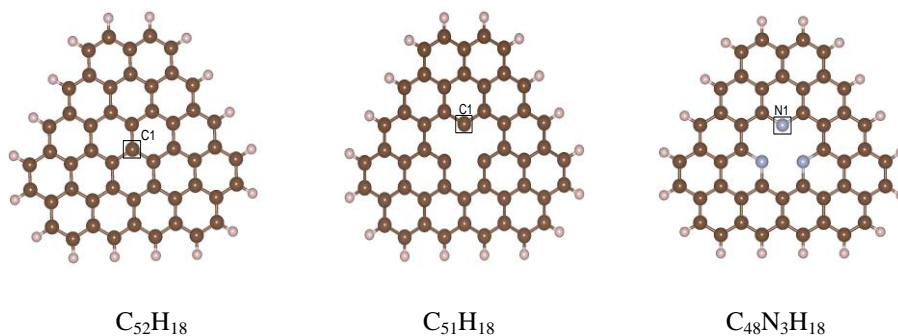


Fig. 1. Cluster models of graphene, defected graphene and N-substituted graphene.

3. 結果と考察

3-1. 様々なグラフェンへのリチウム吸着

グラフェン表面の違いによるリチウム吸着エネルギーの変化を検討した。清浄で平坦なグラフェンに対しては Fig. 2 に示すように、リチウム原子を近づけた。欠陥及び窒素置換グラフェンに対しては空孔の中心部に吸着させた。吸着過程において、グラフェン表面は固定し、リチウム原子と表面の距離 $R(\text{\AA})$ を変えて計算を行った。結果を Fig.3 に示す。さらに、最安定構造に対して

最適化を行ったところ、清浄で平坦なグラフェンでは、 $R=1.772 \text{ \AA}$ 付近で 24.69 kcal/mol 、欠陥グラフェンでは、 $R=1.478 \text{ \AA}$ 付近で 54.38 kcal/mol 、窒素置換グラフェンでは、 $R=1.032 \text{ \AA}$ 付近で 98.53 kcal/mol の吸着エネルギーを示した。吸着後のリチウムの電荷は清浄で平坦なグラフェン表面上では $+0.97$ 、欠陥グラフェン表面上では $+0.92$ 、窒素置換グラフェン表面上では $+0.90$ であった。吸着後の表面の電荷は窒素置換グラフェンの N1 原子 > 欠陥グラフェンの C1 原子 > 清浄で平坦なグラフェンの C1 原子の順に負電荷は減少した。窒素置換グラフェンにおいて高い吸着エネルギーを示したのは、窒素置換グラフェン表面の N 原子上の負電荷とリチウムの正電荷が大きく、強い静電引力があらわれたためであると考えられる。

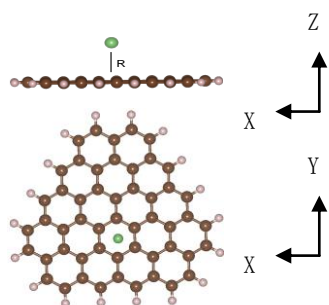


Fig. 2. Supposed lithium approach path to the clean and flat surface.

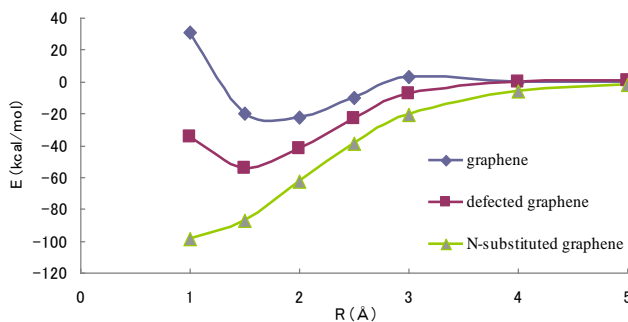


Fig. 3. Potential curves for lithium adsorption on the graphene surfaces.

3-2. リチウム添加グラフェンへの水素分子吸着

リチウム上への水素分子の吸着では、様々な理論的研究により end-on 型よりも side-on 型の方が安定であると報告されている。そこで、本研究ではリチウム上の吸着は side-on 型であると仮定して、Fig. 4 に示すようにそれぞれの系のリチウム上へ水素分子を吸着させた。水素分子の吸着に伴うエネルギー変化を Fig. 5 に示す。

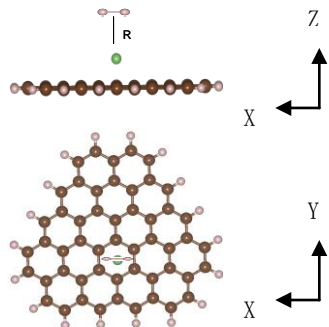


Fig. 4. Supposed H_2 approach path to the Li-doped graphene surface.

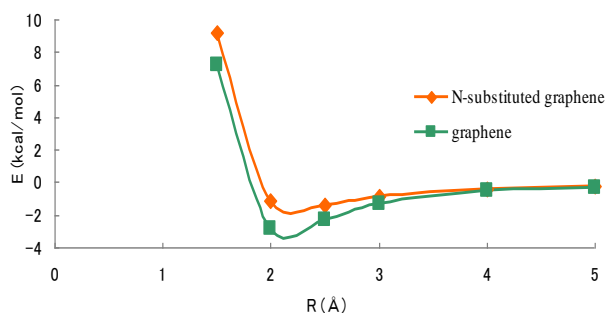


Fig. 5. Potential curves for H_2 adsorption to the Li-doped graphene surfaces.

清浄で平坦なグラフェンのリチウム上では、 $R=2.12 \text{ \AA}$ 付近で 2.95 kcal/mol 、窒素置換グラフェンのリチウム上では、 $R=2.23 \text{ \AA}$ 付近で 1.56 kcal/mol の吸着エネルギーを示した。この結果から、リチウムの電荷が大きい程高い吸着エネルギーを示すと考えられる。また、水素分子の吸着過程において水素原子間距離にほとんど変化はなかったため、リチウム上では水素は分子状吸着すると思われる。欠陥グラフェン上のリチウムへの水素分子吸着は現在検討中である。