

1P086

グラフェン上の水素吸着に対する Al ナノワイヤーの影響 に関する理論的研究

(京大院工) 福島 啓悟, °土井 謙太郎, Pawel Szarek, 立花 明知*
*akitomo@scl.kyoto-u.ac.jp

【はじめに】本研究では, グラフェン上の水素原子の挙動と Al 原子のおよぼす影響について考察する. グラフェン表面は非常に安定であり, 表面における原子や分子の化学的な吸着は起こりにくいと考えられる. その原因は, 表面に広がる π 軌道の安定性のために表面上における原子間の相互作用が妨げられるためであるが, 表面の電子状態を乱すことによって表面上における化学吸着は可能であると考えられる. 近年, カーボンナノチューブやカーボン繊維を水素貯蔵材料として応用しようという研究が進められている[1,2]. カーボン材料はその安定性のために, そのままでは高い水素吸蔵量を得ることはできないが, 材料の電子構造を変えることで水素吸蔵量の増加が見られる[2]. われわれは, グラフェン表面における水素吸着過程に注目し, 表面の電子状態と原子間相互作用について議論する. グラフェン表面において, 電子は二次元の周期を持つ広がった波動関数を持つために, 表面を構成する特定の原子と表面上を動く原子との間に強い相互作用が起こりにくい. 一方で, カーボンナノチューブのように単層のグラフェンを円筒状に巻いたような構造をもつ場合の表面の電子状態は, 二次元周期構造上の広がった軌道ではなく, 各 C 原子上に電子が束縛され, 表面に垂直に突き出た p 軌道の性格が強くなる. つまり, グラフェンとカーボンナノチューブの電子構造では, sp^2 混成軌道からなる C-C 結合と残りの表面上に広がった π 軌道を形成する電子構造と, sp^3 混成により余った電子が C 原子上の p 軌道に束縛されてダングリングボンドを形成しているという違いがある[3]. この違いのためにカーボンナノチューブの表面はグラフェンに比べて活性であるといえる. グラフェンとカーボンナノチューブの間では, それらの形状違いによる電子構造の違いから表面における吸着原子の安定性の違いがみられるが, グラフェンのような二次元表面の安定な表面を活性にすることはできないのだろうか. そこで, 我われはグラフェンに Al 原子を添加することで, 電荷移動によりグラフェン表面の安定な電子状態を活性にすることができるのではないかと考えた. 安定なグラフェン表面であっても, 局所的に電荷供給があった場合には, それによる不安定化を広い領域において緩和するよりも局所的な反応によって緩和するほうが安定化の程度は大きいのではないだろうか. つまり, 特定の原子が活性になり反応を誘発する領域が生じるのではないかと考える. 一方, 以前の研究において, Al 原子は安定なナノワイヤー構造を持つことが示されたことから[4], グラフェン上においてもワイヤー構造を保つことができると考えている. また, Al ナノワイヤーによりグラフェン表面を活性化することが可能であることが示され, かつ表面における H 原子の吸着量の増加が得られるのであれば, 応用面において非常に興味深い結果である. 本研究では, グラフェンのモデルとしてコロネン($C_{24}H_{12}$)を用いて, その表面における H 原子の吸着過程と Al ナノワイヤーのおよぼす影響について考察する.

【方法】グラフェンのモデルとしてコロネン($C_{24}H_{12}$)を用いて, その上での H 原子の吸着過程について考察する. 電子状態の基底状態は Hartree-Fock 法と DFT 法により計算する. このとき基底関数には D95**または 6-31G**を用いる. コロネン上の H 原子の吸着点として, まず C 原子の直上, C-C 結合の midpoint 直上, および C

原子からなる6員環の重心直上を比較したときには、C原子直上においてH原子が最も安定化することが知られている。このことから、H原子の吸着点としてC原子の直上に限って議論を進めることとする。次に、コロナの対称性から3点[図1参照]のC原子(**a**, **b**, **c**)に注目すればよいことがわかる。

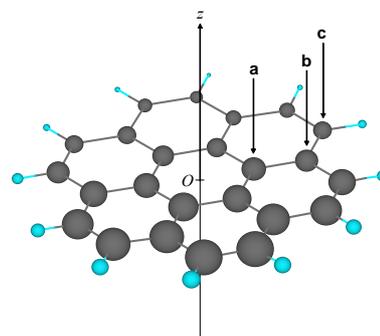


図1. コロナン(C₂₄H₁₂)とH原子の吸着点(**a**, **b**, **c**).

【結果と考察】平面のコロナンにH原子の吸着はみられず、コロナン上にH原子を吸着させるためにはコロナン表面を撓ませる必要がある。撓んだコロナン表面にH原子が吸着した場合、**a**点と**b**点においては不安定化がみられ、**c**点では安定化する。吸着点においてはH原子からC原子への電荷移動が起こり、それぞれ δ^+ と δ^- に分極する。一方、コロナン上にAl原子を配置し、反対側の面上にH原子を置いた場合の安定構造においては、**a**, **b**, **c**のいずれの点においても安定化がみられた。このとき、Al原子とH原子の吸着するC原子は異なる原子である。特に、**a**点と**b**点においてはAl原子の存在のために安定化が得られていることがわかる。Al原子とH原子がコロナンに吸着している状態では、両原子からコロナンへ電荷移動がみられる。Al原子の有無にかかわらず**c**点においては安定化がみられるが、これはコロナンのH原子の吸着によるひずみの緩和が大きいためである。しかし、実際のグラフェンにおいては**a**点や**b**点のように網目状の結合から生じる張力のために完全にひずみが緩和されることはない。このことから、グラフェン上のH原子吸着を考えるときには**a**点と**b**点における吸着過程について考察するべきである。Al原子を添加したコロナン表面においては、Al原子からコロナンへの電荷供給のためにコロナン表面の電子状態と構造に変化が見られ、加えてH原子の吸着による電荷移動により安定化が得られると考えられる。上の結果から、コロナン表面においてH原子が吸着して安定化するためには、吸着する原子からの電荷移動によりコロナン表面が δ^- の状態になることと、平面である表面が立体的になり、吸着点が生じることが重要であるといえる。また、Al原子を添加することでそれが可能であるということが明らかとなった。図2はAlおよびH原子が吸着した状態におけるストレステンソル密度図[5]であるが、この図からC-H結合が明らかであり、またAl-C間においても電子を介した相互作用が見て取れる。

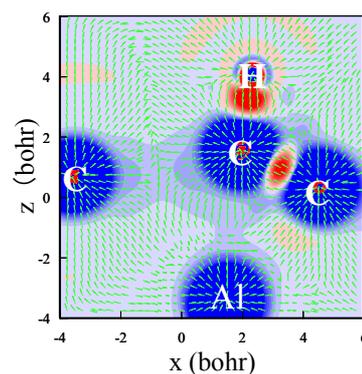


図2. Al原子とH原子が吸着した状態におけるストレステンソル密度.

ここでは、コロナン上にAl原子を添加した場合の結果について述べたが、Alナノワイヤーの効果について議論するためにモデルを拡張した結果については、当日詳細を述べる。

- [1] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, and M. J. Heben, *Nature* **386**, 377 (1997).
- [2] P. Chen, X. Wu, J. Lin, and K. L. Tan, *Science* **285**, 91 (1999).
- [3] H. Nakano, H. Ohta, A. Yokoe, K. Doi, and A. Tachibana, *J. Power Sources* **163**, 125 (2006).
- [4] T. Makita, K. Doi, K. Nakamura, and A. Tachibana, *J. Chem. Phys.* **119**, 538 (2003).
- [5] A. Tachibana, *J. Chem. Phys.* **115**, 3497 (2001).