

C₆H₆Be への水素吸着に関する分子軌道計算

(東海大・理) ○石川 滋

【序】炭素系吸着材は、比較的強い吸着力を示すことや小さな質量をもつことなどの理由から、水素貯蔵材の有力な候補のひとつに数えあげられている。米国エネルギー省 (DOE) は、燃料電池駆動車実用化のために 2015 年までに 5.5 wt%, 容量密度にして 40 kgH₂/m³ の水素貯蔵密度の達成を目標としている[1]。純粋な炭素材への水素貯蔵は、水素分子と炭素材との間の相互作用が弱いため (~50 meV[2]), 室温での水素貯蔵密度は圧力 100 bar で 2 wt% を超えない[3]。室温で水素貯蔵/放出サイクルを作動させるには水素 1 分子当たり 160 meV の吸着エネルギーが必要であると見積もられている[3]。水素分子と炭素材との間の相互作用を強めるには、炭素材の化学的修飾が必要である。

われわれは、炭素材に Li などの軽金属を添加すると、水素分子吸着エネルギーが増加することを報告している[4]。ゼロ点補正なしの水素分子吸着エネルギーは Li 添加アントラセン (C₁₄H₁₀Li₂) では 130–170 meV, Be 添加アントラセン (C₁₄H₁₀Be) では 370 meV であることを MP2/cc-pVTZ レベルの計算で示した。Be を添加した場合の水素吸着エネルギーが極めて大きいので、毒性は極めて強いが Be 添加によって高容量の水素貯蔵炭素材を実現できる可能性がある。

本研究では、炭素材に添加した Be への水素吸着のより正確なエネルギーとゼロ点エネルギーを求めるため、C₆H₆Be への水素吸着を非経験的分子軌道法によって検討した。また計算で求めた Be の電荷と水素分子の分極率から、添加された Be が水素分子に及ぼす誘起力を求め、分子軌道計算より得られた水素吸着エネルギーとの比較をおこなった。

【計算方法】MP2(FC)/cc-pVTZ レベルで構造最適化計算と振動解析をおこなった。構造最適化における力のしきい値は 1.5×10^{-5} au とした。得られた構造の下で、cc-pVXZ あるいは aug-cc-pVXZ 基底関数(X=D,T,Q)を用いて、完全系に外挿した場合の Be 原子上の水素分子束縛エネルギーを見積もった。基底関数の重ね合わせ誤差(BSSE)の補正には counterpoise(cp)法を用いた。B3LYP を用いた密度関数法でも同様の計算を行った。原子電荷の計算には natural population analysis(npa)法を用いた。

【結果】図 1 に C₆H₆Be の最適化構造を示す。Be 原子を付加すると、ベンゼン分子は 2 つの C 原子を通る C₂ 軸で大きく折れ曲がった構造をとる。この C₂ 軸で折れた面の 2 面体角は 130°であった。Be 原子はベンゼン環の中心からずれ、C₆H₆Be は Cs 対称性をもつ。Be 原子付加反応によるポテンシャルエネルギーの変化は、-250 meV (ゼロ点補正済み)であった。ベンゼン環の大きな構造変化のため、Be 原子付加によるポテンシャルエネルギーの安定化は小さい。Be 原子の電荷は+1.3 であった。

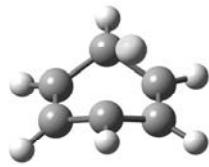


図 1. C₆H₆Be の構造

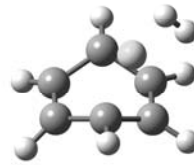


図 2. C₆H₆Be-H₂ の構造

図 2 に水素 1 分子を吸着した C₆H₆Be の最適化構造を示す。C₆H₆Be-H₂ は Cs 対称性をもつ。C₆H₆Be の構造は水素吸着の前後でほとんど変化しなかったが、H-H 結合距離は 0.74 から 0.78 Å へ増加した。水素分子の伸縮振動数は 4526 から 3861 cm⁻¹ へ低下した。水素分子の重心と Be 原子との距離は 1.52 Å であった。この値は、水素分子を球とみなした場合の半径(1.2 Å)と Be²⁺のイオン半径(0.4 Å)との和 1.6 Å に較べると、近いがより小さい値である。これらの結果から、ベンゼンへ付加された Be 原子上への水素分子吸着には、物理吸着が支配的であると考えられるが、一般的な分子間力よりもかなり大きな相互作用であると推測される。

表 1 に異なる基底関数をもちいた水素分子の束縛エネルギーを示す。大きさが 400 meV を超える大きな束縛エネルギーが得られた。基底関数が大きくなるにつれ、束縛エネルギーは一定値にいずれの基底関数系でも収束するようにみえる。そこで、束縛エネルギーに式 $\Delta E = A \exp(-BM) + C$ をあてはめ外挿値を求めたところ、aug-cc-pVXZ(cp)を除いて-432 から-430 meV の値が得られた。MP2(FC)/cc-pVTZ での振動解析による水素分子吸着のゼロ点エネルギー補正は 182 meV であった。ゼロ点エネルギー補正を加えた水素分子の束縛エネルギーは-250 meV と見積もられる。この値は室温での水素貯蔵/放出サイクル作動のエネルギー条件 (-160 meV) よりも 100 meV ほど吸熱的である。

表 1. 異なる基底関数をもちいた MP2(FC)法による水素分子束縛エネルギー(meV). 分子構造は MP2(FC)/cc-pVTZ 最適化構造による.

X	cc-pVXZ	cc-pVXZ(cp)	aug-cc-pVXZ	aug-cc-pVXZ(cp)
D	-419	-335	-475	-387
T	-429	-391	-438	-405
Q	-431	-414	-432	-419

- [1] R. Strobel, J. Garche, P. T. Mosely, L. Jorissen and G. Wolf, J. Power Sour. 159, 781-801 (2006).
- [2] L. Mattera, F. Rosatelli, C. Salvo, F. Tommasini, U. Valbusa and G. Vidali, Surf. Sci. 93,515-25(1980).
- [3] S. K. Bhatia, A. L. Myers, Langmuir 22, 1688-1700 (2006).
- [4] S. Ishikawa and Y. Yamabe, Appl. Phys. A 99, 29-37 (2010).