

1P065

炭素ナノ空間のサイズと形状の水素吸着エネルギーにおよぼす効果

(東海大・理¹, 長崎総科大・新技創研²) ○石川 滋¹, 山邊 時雄²

【序】燃料電池駆動車実用化のためには、貯蔵量が 6wt% 以上の水素貯蔵材料が必要であり、この貯蔵量を達成するうえでこの材料には水素 1 分子あたり 160 meV 以上の吸着エネルギーが求められる。多くの候補の中でも炭素材料は質量が軽くかつ比較的強い吸着力を示すことから水素貯蔵材料として注目されてきた。カーボンナノチューブをはじめ様々な炭素材料への水素貯蔵が試みられてきたが、これらの材料の水素吸着エネルギーは 40–90 meV の範囲にあり、室温での水素貯蔵量は 2wt% を超えず目標値に到達できないでいる。そこで本研究では大きな吸着力が得られる炭素材料の構造を探索すべく、単層グラファイトがつくるナノ空間への水素吸着エネルギーを、その空間の形状と大きさを変えて評価した。水素分子と炭素原子間の相互作用は、グラファイト面からの水素分子散乱実験によってパラメーターを決定したレナード・ジョーンズの(12,6)ポテンシャルを用いて評価した。ここでは単層グラファイト 2 枚からなるスリット、単層グラファイトの円柱および球がつくる空洞への水素 1 分子の吸着の結果について報告する。

【結果】用いたレナード・ジョーンズパラメータ ϵ と σ の値はそれぞれ 3.89 meV と 2.89 Å である[1]。グラファイト面の炭素原子数密度を $0.382/\text{Å}^2$ とし、グラファイト面を連続体とみなしてグラファイト面と水素分子との相互作用を計算した。空洞と水素分子との水素吸着ポテンシャルエネルギーは、水素分子を空洞の中心に置いた場合、いずれの空洞においても

$$W(d,0) = \frac{D_e}{3} \left[2 \left(\frac{d_e}{d} \right)^{10} - 5 \left(\frac{d_e}{d} \right)^4 \right]$$

の形で表される。ここで d 、 D_e ならびに d_e はそれぞれ、空洞の中心からグラファイト面までの距離、 W の最小値とこのときの d の値を表す。 D_e (d_e) の値は、スリットで 94 meV (2.89 Å)、円筒で 158 meV (3.14 Å)、球で 203 meV (3.37 Å)

であった。円筒や球空洞では目標値 160 meV に匹敵あるいはそれ以上の吸着エネルギーが得られ、また空洞の半径はカーボンナノチューブやフラーレンに相当する大きさであった。

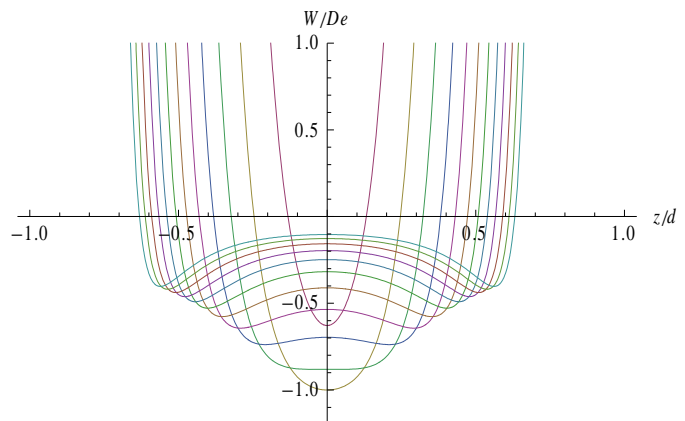
炭素ナノ空間が形状を保ちながらそのサイズを大きくすると、吸着ポテンシャルはダブルウェル型になり、水素分子は空洞の中心から一方の表面に片寄る。このことを球空洞の場合について示す。球の中心からの水素分子の変位を z として W を z^4 まで展開すると、

$$W(d, z) = W(d, 0) + \frac{D_e}{3} \left[44 \left(\frac{d_e}{d} \right)^{10} - 25 \left(\frac{d_e}{d} \right)^4 \right] \left(\frac{z}{d} \right)^2 + \frac{D_e}{3} \left[\frac{2002}{5} \left(\frac{d_e}{d} \right)^{10} - 70 \left(\frac{d_e}{d} \right)^4 \right] \left(\frac{z}{d} \right)^4 + \dots$$

となる。半径 d が大きくなるとポテンシャルは浅くなり、 d が臨界値 $(44/25)^{1/6} d_e$ (~ 3.70 Å) を超えると、ポテンシャルはダブルウェル型になる。スリットと円筒の空洞の場合、臨界値はそれぞれ $(11/5)^{1/6} d_e$ (~ 3.30 Å) と $(242/125)^{1/6} d_e$ (~ 3.51 Å) であった。

図 1 に球空洞の水素吸着ポテンシャルエネルギーを、半径を $0.9 d_e$ から $2.0 d_e$ まで $0.1 d_e$ ずつ変化させて示す。半径が $\sim 1.1 d_e$ (~ 3.70 Å) までは、水素分子の位置 z が球の中心 ($z=0$) にあるときポテンシャルは極小となるが、これを超えるとポテンシャルはダブルウェルになることがわかる。半径が $\sim 1.2 d_e$ (~ 4.0 Å) 以上では、ポテンシャルの極小値は $\sim 0.7 D_e$ 以上となり、目標値に達しなくなる。

図 1. 半径 d の球空洞中の水素吸着ポテンシャルエネルギー W . W は $d=d_e$ のとき最小値 D_e をとる. エネルギーは、 d を $0.9 d_e$ から $2.0 d_e$ まで $0.1 d_e$ ずつ変化させて示してある. z は水素分子の位置を表わす.



[1] L. Mattera, F. Rosatelli, C. Salvo, F. Tommasini, U. Valbusa and G. Vidali, Surf. Sci. 93,515-25(1980).