

経路積分法を用いた炭素系水素貯蔵材料の研究

(産総研¹, 横浜市大², 東北大³)○鈴木机倫¹, 立川仁典², 小川浩¹, 西原洋知³, 京谷隆³, 長島雲兵¹

【序】活性炭、カーボンナノチューブやゼオライト鑄型炭素(ZTC)などの高表面積炭素材料は、水素貯蔵材料として注目されている[1-4]。その中でも ZTC は特徴的な構造を有しており、炭素骨格構造の最小単位は椀構造(C₃₆)を形成しており、規則的な細孔構造を持つ。最近、我々は ZTC によって 2.2wt%の水素貯蔵量を達成している。この水素貯蔵量は、純粋な炭素材料の水素貯蔵量としては最大量である[4]。また、水素貯蔵量を増加させるために炭素の一部を窒素置換させた ZTC の合成、細孔サイズの調整や少量の白金添加などを行ってきた。しかしながら、実用化させるためには更に水素貯蔵量を増加させる必要がある。水素貯蔵量を向上させるためには、炭素表面上における水素の吸着構造および水素吸着に最適な炭素骨格構造に関する知見が必須である。

一方、水素吸着構造に関する理論計算は数多く報告されているが、それらの炭素骨格はグラフェンシート、ナノチューブやフラーレンを用いたものである[5-7]。最近、我々は ZTC の最小単位構造モデル(C₃₆H₁₂)の水素吸着位置について報告した[8]。その結果、椀構造の端よりも外側の方が安定に水素が吸着することを見出した。しかしながら、これらの報告では従来の分子軌道計算や分子動力学計算によるものであり原子核の量子揺らぎは考慮されていないことに注意が要る。系の骨格構造は、しばしば温度および量子揺らぎによって大きく影響されることが知られている。本研究では、構造の温度および量子揺らぎを考慮できる経路積分分子動力学(PIMD)法を用い、ZTC の水素吸着部位および吸着構造を詳細に調べた。

【手法】図 1 に計算に用いた ZTC モデル(C₃₆H₁₂)の平衡構造を示す。構造最適化は、PM3 レベルで行った。今回は、水素原子の吸着部位として図 1 に示す 5 つの炭素原子(α位, β₁位, β₂位, γ位, およびδ位)をそれぞれ選び、椀構造の内側に付加させた。

PIMD 計算は、温度を 300K、ビーズ数 24 とし 50000 ステップの内 45000 ステップ分の核配置をサンプリングした。また、比較のためビーズ数を 1 とした従来の MD(古典 MD)計算も行った。PIMD 計算および古典 MD 計算の初期配置は、α位, β₁位, β₂位, γ位, およびδ位炭素に水素原子をそれぞれ付加させ構造最適化したものを用いた。全てのポテンシャル計算は、PM3 レベルを用いた。

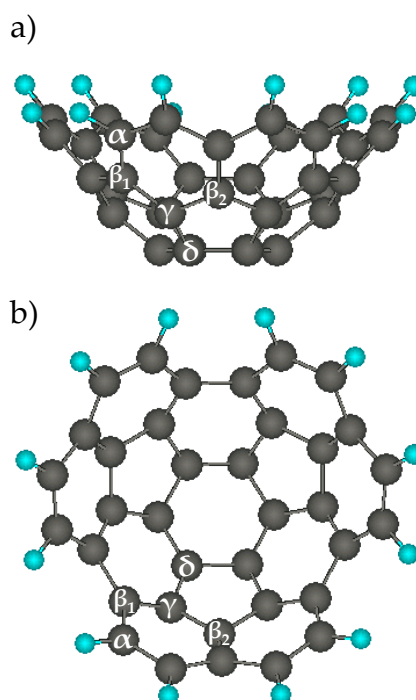


図 1. ZTC(C₃₆H₁₂)モデルの平衡構造.

【結果】

表 1. 結合エネルギー(kcal/mol).

	α -carbon	β_1 -carbon	β_2 -carbon	γ -carbon	δ -carbon
ΔE	60.4	31.2	18.3	16.9	4.1
ΔE (With ZPE correction)	60.6	32.1	19.7	17.7	4.6

す。表から、椀構造の内側(δ 位)から端(α 位)の炭素に水素原子が付加するにつれてエネルギーが安定化することがわかる。これは、椀構造の内側から端の炭素になるにつれて炭素骨格が sp^3 構造をとりやすくなるためである。

[一次元分布] 図 2 に、古典 MD と PIMD 計算による一次元分布を示す。横軸 r は、椀構造の最も内側の 6 員環の重心と付加した水素原子の距離を示す。図の左パネルは古典 MD 計算を右パネルには PIMD 計算の一次元分布を示している。また、a) と b)、c) と d)、e) と f)、g) と h)、および i) と j) の初期配置は水素原子を α 位、 β_1 位、 β_2 位、 γ 位、および δ 位炭素にそれぞれ付加させたものであり、点線は MO 計算による結果を示している。まず、古典 MD 計算の結果は各炭素位に安定な水素原子の吸着サイトが存在することが分かる。また、ピーク位置は MO 計算の平衡構造付近に現れていることが分かる。これは、各炭素に付加した水素原子が温度揺らぎしていることを意味している。一方、右パネルに示す PIMD の分布は、古典 MD 計算に比べて広がった分布をしていることがわかる。これは、温度および量子揺らぎによるものである。また、図 2j) から PIMD のピーク位置は δ 位炭素付近には現れず、 β_1 位炭素付近に現れていることが分かる。これは、 δ 位に付加した水素が温度および量子揺らぎによってポテンシャル障壁を越えたためである。その他の詳細は当日発表する。

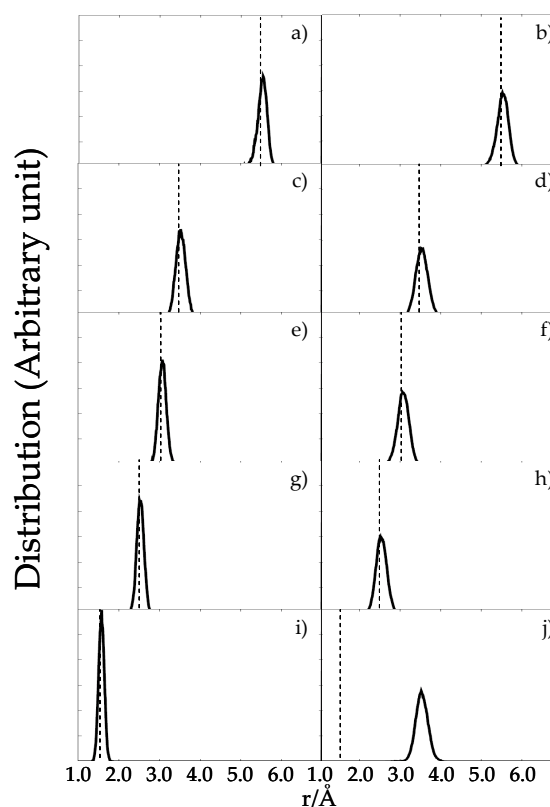


図 2. 古典 MD(左)と PIMD(右)による 1 次元分布.

【参考文献】 [1] A. Züttel, Mater. Today, **9**, 24 (2003). [2] T. Kyotani, Bull. Chem. Soc. Jpn., **79**, 1332 (2006). [3] H. Nishihara, et al., Carbon, **47**, 1220 (2009). [4] H. Nishihara, et al., J. Phys. Chem. C, **113**, 3189 (2009). [5] Y. Lin, et al., Phys. Rev. B, **78**, 041402 (2008). [6] X. Sha, et al., J. Phys. Chem. C, **112**, 17465 (2008). [7] S. Casolo, et al., J. Chem. Phys., **130**, 054704 (2009). [8] M. Kayanuma, et al., Chem. Phys. Lett., **495**, 251 (2010).

【謝辞】本研究は、「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」の基、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託を受けて行われた。