

4P034

酸化グラフェン層間に存在する二酸化炭素の移動挙動に関する密度汎関数法計算

(京都工芸繊維大学) ○山崎愛弓, 湯村 尚史, 小林 久芳

Density functional theory calculations on migration behaviors of carbon dioxide contained in layered structure of graphene oxides

(Kyoto Institute of Technology) ○ Ayumi Yamasaki, Takashi Yumura, Hisayoshi Kobayashi

【緒言】酸化グラフェンは、酸素原子を含む官能基で修飾されたグラフェンから成る層状化合物である。最も重要な官能基としてエポキシ基とヒドロキシ基が挙げられる。この層状化合物では、50 °Cで加熱することによって二酸化炭素が生成する。この二酸化炭素は酸化グラフェン層間に120 °Cまで安定に存在するものの、210 °Cで層間から脱離する。さらに、二酸化炭素の脱離が起こる際、水も同時に脱離することがTGA-MS測定により明らかになっている。以上の実験事実は、酸化グラフェンがある温度まで二酸化炭素を捕捉する能力があることを示唆している[1]。さらに、この二酸化炭素捕捉能の発現において水分子が関与しているものと考えられるが、そのメカニズムは明らかではない。そこで、本研究では密度汎関数法計算を用いて酸化グラフェン層間に存在する二酸化炭素の移動挙動に関する知見を得た。

【計算方法】本研究では、酸素含有官能基による修飾の度合いが酸化グラフェンの層状構造に与える影響を調べるため、周期的境界条件を課した密度汎関数法計算(PBE汎関数)を行った。ここで用いたユニットセルは $C_{16}(OH)_n$ と $C_{32}(OH)_n$ の組成を有している($n=2,4,6$)。また、全ての原子の基底関数は6-31G**基底を用いた。密度汎関数法計算の結果、 $C_{16}(OH)_6$ の組成を持つ構造では新たに水分子とエポキシ基が生成し、7.1 Åの層間距離を持つことが分かった($C_{16}O(OH)_4 \cdot H_2O$ (Fig. 1(a)))。この構造は水を含有し、二酸化炭素を捕捉するのに十分な層間を有するものと考えられる。そこで、 $C_{16}O(OH)_4 \cdot H_2O$ を4倍にしたスーパーセル($C_{64}O_4(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ (Fig. 1(b)))を作製し、その構造から m 個の水分子($m=1\sim4$)を取り除くことで、酸化グラフェン層間に二酸化炭素を捕捉するための空間を作った。これらの構造を用いて、その空間に二酸化炭素がどのように捕捉されるかを密度汎関数法計算により調べた。

【結果・考察】酸化グラフェン層間に二酸化炭素が捕捉される要因を探るため、 $C_{64}O_4(OH)_{16} \cdot (4-m)H_2O$ 構造の層間距離の違いを二酸化炭素挿入の有無で比較した(Fig. 2)。その結果、 $C_{64}O_4(OH)_{16} \cdot (4-m)H_2O$ では層間の水分子数が増加するにつれて層間距離が長くなったが、二酸化炭素が存在する構造では逆の傾向が見られた。この違いは、水分子の配向の違いに由来する。従って、二酸化炭素存在下での水分子は層と層をつなぐ役割を果たしている。

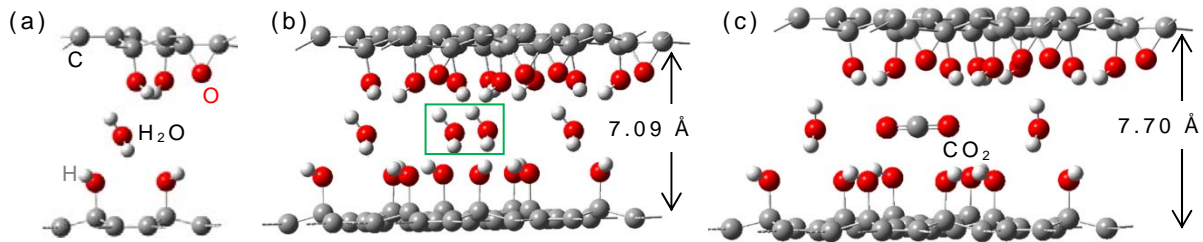


Fig. 1 Optimized structures for graphene oxides with or without carbon dioxide
 (a) $C_{16}O(OH)_4 \cdot H_2O$. (b) $C_{64}O_4(OH)_{16} \cdot 4H_2O$; $4 \times C_{16}(OH)_6$. (c) $CO_2 @ C_{64}O_4(OH)_{16} \cdot 2H_2O$.

ここで、 $C_{64}O_4(OH)_{16} \cdot (4-m)H_2O$ 構造での二酸化炭素挿入による安定化エネルギーを見積もった。その結果、2つの水分子を取り除いた $C_{64}O_4(OH)_{16} \cdot 2H_2O$ 構造で最も顕著な安定化相互作用が得られた (Fig. 1(c)). しかし、この安定化エネルギーは 0.5 kcal/mol と、有意な相互作用は働いていないことが分かった。

さらに、二酸化炭素の捕捉に水分子がどのように関与するかを調べるため、二酸化炭素が層内を移動する時の障壁を求めた (Fig. 3). 二酸化炭素と酸化グラフェン構造との安定化相互作用が最も顕著であった構造 ($m=2$) の障壁は 95.5 kcal/mol であった。一方、水分子を全て取り除いた場合 ($m=4$)、対応する障壁は 8.4 kcal/mol となり、二酸化炭素は層内を容易に移動することが分かった。つまり、酸化グラフェン層間の水分子数が多いほど二酸化炭素は層内を移動しにくく、少ないほど移動しやすいといえる。この二酸化炭素の移動のしやすさは水分子を取り除くことで層間距離が長くなり、その結果、官能基から受ける反発が軽減されるためである。

以上の密度汎関数法計算の結果、層間に存在する水分子は二酸化炭素を捕捉するための”檻”の役割を果たすことが明らかになった。

【参考文献】

[1] Eigler, S.; Dotzer, C.; Hirsch, A.; Enzelberger, M.; Müller, P. *Chem. Mater.*, **2012**, *24*, 1276-1282.

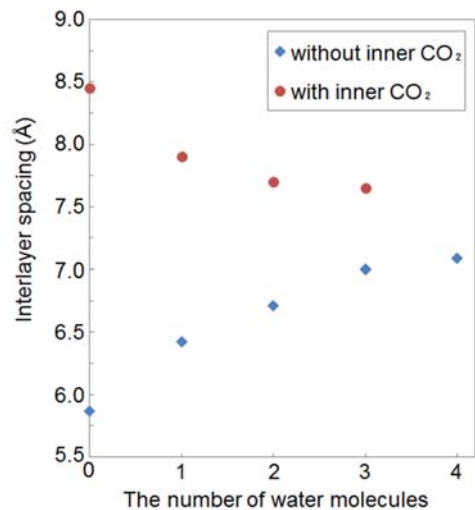


Fig. 2 Interlayer spacings of graphene oxides as a function of the number of water molecules.

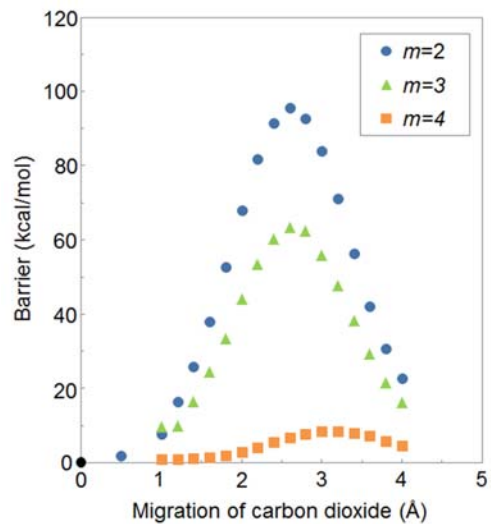


Fig. 3 Energy changes during migration of carbon dioxide with in graphene oxides layers.