

## 新規切頭正四面体形炭化水素への水素貯蔵に関する理論的研究

(東海大理) 石川 滋

Theoretical Study of Hydrogen Storage in a Novel Truncated Tetrahedron  
Hydrocarbon

(Tokai Univ.) Shigeru Ishikawa

【序】燃料電池を輸送手段の動力源として使用するには、高密度で水素を貯蔵できる装置が必要である。現在、数百気圧に耐える高圧水素タンクが開発され実用化されているが、いずれ、より低圧で働く水素貯蔵材料にとって代わられるとの見込みがある。水素貯蔵材料は、水素化物や水素貯蔵合金などの化学吸着材料とナノカーボンや金属有機構造体などの多孔質物質に代表される物理吸着材料に大別される。物理吸着材料は吸着力が小さいので、極低温でも実用的な貯蔵密度を達成できていないが、化学吸着材料に比べ水素貯蔵/放出過程を制御しやすい利点がある。我々は、水素貯蔵に適したナノカーボンの形状とサイズを理論的に見積もり、大きな水素吸着力が得られることをすでに報告している [1, 2]。さて、物理吸着によって水素貯蔵密度を増加させるには、単位体積あたりの吸着サイト数を増やす必要があり、そのためには、吸着サイトは水素吸着に適した形状とサイズを保ちながら出来る限り近くに配置されねばならない。このことは多面体の空間充填問題に関係する。本研究では、このような配置が可能な吸着サイトとして、正四面体と組み合わせることで3次元空間を充填できる切頭正四面体の形状をもつ新規炭化水素分子を提案し、これへの水素貯蔵を理論的に検討した。

この分子は、4つのベンゼン環とこれらを炭素1、3、5位で架橋する6つのビニレン基から成り、分子式  $C_{36}H_{24}$  をもつ。B3LYP/cc-pVTZレベルで安定構造を探索したところ、分子は  $T_d$  対称性のもとで、虚数振動モードなしで最適化された。得られた分子構造を図1に示す。ビニレン基間の距離で測った分子空洞サイズは 8.0Å であった。分子は  $C_3$  軸に水平な4つの正三角形の開口部をもち、開口部

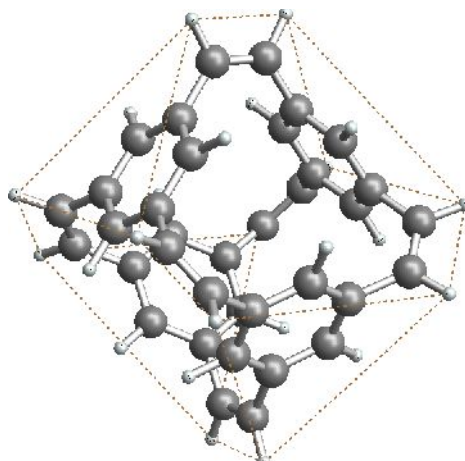


図1 切頭正四面体型炭化水素  $C_{36}H_{24}$  の最適化構造

の水素原子間距離は 3.2 Å であった。

この分子への水素吸着過程を、水素分子と炭化水素分子の相互作用系を MP2/cc-pVTZ で構造最適化して調べた。相互作用エネルギーは水素分子の基底関数を完全系に外挿して求めた。図 2 に、水素分子が開口部の  $C_3$  軸に沿って移動し、この炭化水素分子内に吸着される過程を示す。水素分子と炭化水素分子の重心間の距離が 5.4 Å のとき、水素分子は開口部の外側に、 $-27$  meV の吸着エネルギーで吸着された。水素分子と炭化水素分子の重心間の距離が 2.2 Å に接近すると、吸着の遷移状態に達した。開口部のサイズが小さいためエネルギー障壁は高い値を示した。障壁の高さは孤立系から測って 730 meV であった。遷移状態を経て水素分子は  $-140$  meV の吸着エネルギーで炭化水素分子のほぼ中心に吸着された。この吸着エネルギーの大きさは、黒鉛表面への水素吸着よりも約 3 倍大きく [3]、より室温に近い温度で、穏和な圧力での水素貯蔵を可能にする。

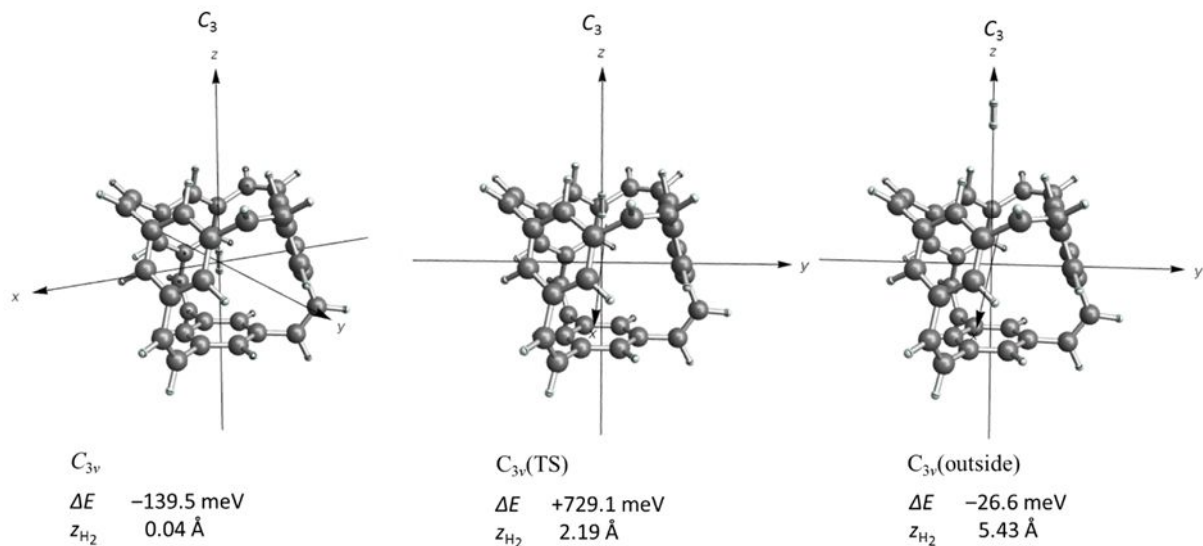


図 2 切頭正四面体型炭化水素  $C_{36}H_{24}$  のへの水素分子吸着。相互作用系は  $C_3$  対称性のもと、MP2/cc-pVTZ レベルで構造最適化した。 $\Delta E$  は孤立系からのエネルギー変化で、水素分子の基底関数を完全系に外挿して求めた。 $z_{H_2}$  は水素分子と炭化水素分子の重心間の距離を表す。左、炭化水素分子内側への吸着構造；中央、遷移状態；右、炭化水素分子外側への吸着構造。

#### 参考文献

- [1] Ishikawa, S; Yamabe, T. Appl. Phys. A . 2014 , 114 , 1339.
- [2] Ishikawa, S; Yamabe, T. Appl. Phys. A . 2015 , 119 , 1365.
- [3] Mattera, L et al ., Surf. Sci. 1980 , 93 , 515.