

## グラフェン表面へ吸着したリチウムによる 水素貯蔵メカニズムの理論解明

北大院工

○井山哲二, 田地川浩人

### DFT Study on the Mechanism of Hydrogen Storage in Lithium Ion and Atom Adsorbed on Graphene Surface

○Tetsuji Iyama and Hiroto Tachikawa

*Division of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Japan*

**【Abstract】** The density functional theory (DFT) method was applied to the binding of H<sub>2</sub> molecules to the lithium ion and atom adsorbed on the graphene (GR) surface. One to twelve hydrogen molecules were examined, GR-Li-(H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> ( $n=0-12$ ), where  $n$  means number of H<sub>2</sub> molecule. The H<sub>2</sub> molecules bind to the lithium ion (or atom) with the side-on form. The binding energy of H<sub>2</sub> (per one H<sub>2</sub> molecule) decreased with increasing  $n$  and it was saturated to the limiting value (ca.1.0 kcal/mol). It was found that the binding energy of H<sub>2</sub> to the Li atom is close to that of lithium ion. The reason of the close binding energies can be understood from the NPA changes of Li atom and ion on GR. The atomic charge of lithium atom was close to that of lithium ion on GR. The electronic states and binding nature of H<sub>2</sub> were discussed on the basis of theoretical results.

**【序】** 水素は究極のクリーンエネルギーである。水素エネルギーシステムを実現させるためには、水素の貯蔵および輸送に関わる技術開発、および社会基盤の整備が必要となる。水素貯蔵は、輸送費用のローコスト化に加えて、安全性の向上が必要となる。現在の多くは、圧縮ガスまたは液化水素であるが、今後は、より安全性の高い化学貯蔵（たとえば、水素吸蔵合金、および、水素吸着炭素系材料）の発展が望まれる。特に、炭素材料-水素系は、安定性が大きく、水素貯蔵材料としての可能性が大きい。しかしながら、水素貯蔵効率は、現在のところ高くない難点を持つ。本研究では、密度汎関数理論（DFT）計算により、炭素材料中の水素の電子状態を解析し、貯蔵メカニズムの解明を行う。それらの結果に基づき、水素貯蔵特性向上への条件を探るとともに、新しい水素貯蔵材料を探索、および提案する。

#### 【方法 (実験・理論)】

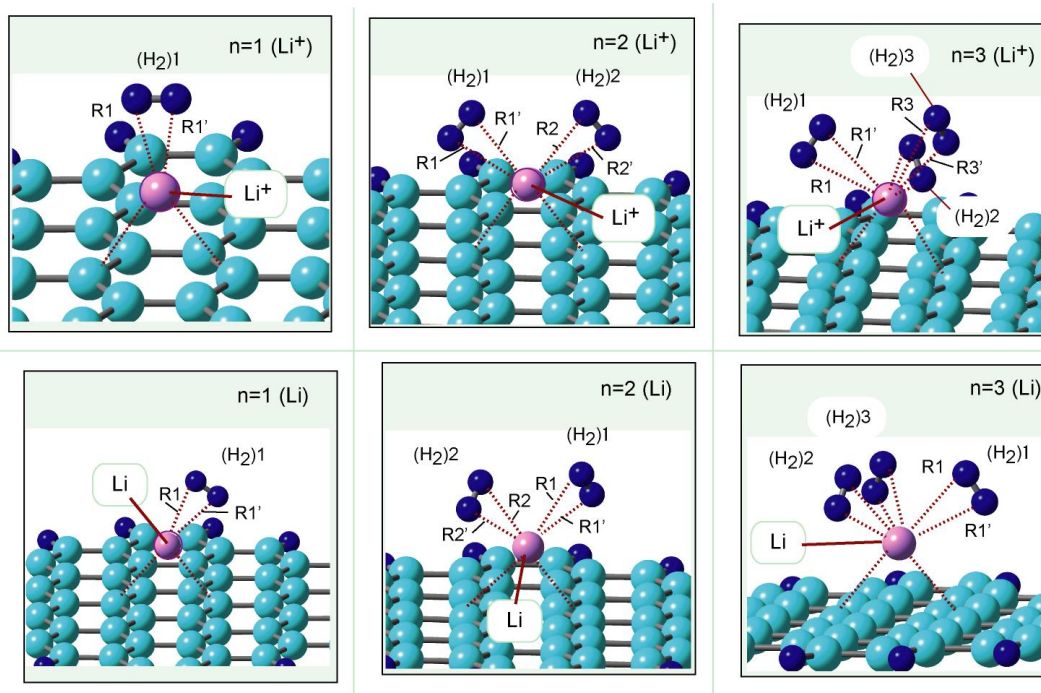
ベンゼン環が 19 および 37 個からなる多環芳香族炭化水素（GR19、および GR37）をグラフェンのモデルとした。グラフェンの中心部分にリチウム原子（または、リチウムイオン）を置き、構造最適化した（GR-Li）。次にグラフェン上に吸着したリチウム原子、またはリチウムイオンの周りに、水素分子を  $n=0-12$  個配置したのち、全系 GR-Li-(H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> ( $n=0-12$ )を構造最適化した。DFT 計算は、CAM-B3LYP/6-311G(d,p)レベルで行った。[1-6]

#### 【結果・考察】

リチウムイオンおよび原子は、グラフェン表面からそれぞれ、1.771 Å、および 1.736 Å の位置へ吸着した。結合エネルギーとして、52.8 kcal/mol (Li<sup>+</sup>)、および、17.1 kcal/mol

(Li)が得られた。吸着したリチウムイオンおよび原子の NPA 電荷は、+0.94、および +0.93 となり、ほぼ同じ電子状態を与えることが明らかになった。

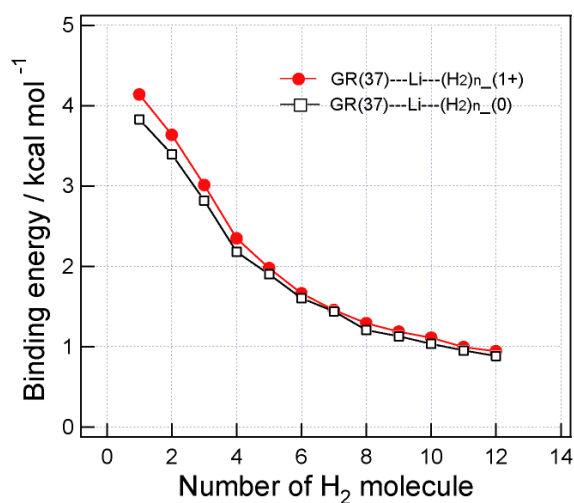
水素分子を 1 – 3 個配位した系( $n=1-3$ )の最適化構造を図 1 に示す。 $n=1$  ( $\text{Li}^+$ ) の場合、リチウムイオンから 2 つの水素原子の距離は、等距離となった ( $R_1=2.007 \text{ \AA}$ 、および  $R_1'=2.011 \text{ \AA}$ )。これは、水素分子はサイドオンで吸着することを示している。リチウムイオン、および原子の第一層の配位数は、ともに 3 個 (水素分子) となった。水素分子の配位数が 4 以上になると、3 個から形成されるコア・シェルを残り水素分子が配位する構造を取ることが明らかになった。水素分子の結合エネルギーは、 $n=10$  で、ほぼ飽和した (図 2)。本発表では、水素分子-リチウム-グラフェン系の電子状態、および相互作用の強度についてもあわせて報告する。



**Figure 1.** Optimized structures of GR-Li-(H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> ( $n=1-3$ ) calculated at the CAM-B3LYP/6-311G(d,p) level.

### 【参考文献】

- [1] H. Tachikawa: Appl. Surf. Sci., 396, 1335-1342 (2017).
- [2] H. Tachikawa, Surf. Sci., 647, 1-7 (2016).
- [3] H. Tachikawa, J. Phys. Chem. A, 120, 7301-7310 (2016).
- [4] H. Tachikawa and H. Kawabata, J. Phys. Chem. A, 120, 6596-6603 (2016).
- [5] H. Tachikawa, T. Iyama, H. Kawabata, J. Nanosci. Nanotechnol. (2017) (in press).
- [6] H. Tachikawa, K. Haga, K. Yamada, Comput. Theor. Chem. 1115, 175-178 (2017).



**Figure 2.** Binding energies of H<sub>2</sub> molecule on GR-Li<sup>+</sup>-(H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> and GR-Li-(H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> ( $n=1-12$ ) calculated at the CAM-B3LYP/6-311G(d,p) level.