

ピリジン環からなる切頭三角錐型分子への水素貯蔵に関する理論的研究

¹東海大理

○根本哲史, 石川滋

Theoretical Study of Hydrogen Storage in a Truncated Triangular Pyramid Molecule Consisting of Pyridine Rings

○Tetsushi Nemoto, Shigeru Ishikawa

Graduate School of Science, Tokai University, Japan

【Abstract】 A secure hydrogen storage system with small size and light weight is indispensable for transportation, stationary and portable applications of fuel cells. Currently, high-pressure compressed hydrogen tanks working under a high pressure of 350 to 700 bar are put to practical use. On the other hand, the hydrogen storage materials are required to reduce the energy needed to the mechanical compression and to achieve the safe management of the gas. In this study, we propose a truncated triangular pyramid molecule consisting of pyridine rings. This molecule has a cavity with suitable size and shape for storing a hydrogen molecule. The interaction energy with a hydrogen molecule was calculated by the MP2/cc-pVTZ method. We obtained a large binding energy of -140 meV for a hydrogen molecule inside the cavity and a comparatively low energy barrier of +558 meV for the adsorption process.

【序】 燃料電池を輸送手段や固定・携帯電源へ利用するには、小型で軽量の水素貯蔵システムが不可欠である。圧力 350–700 bar の高圧タンクへの水素貯蔵が実現されているが、圧縮エネルギーの削減や安全性の面から、より低圧で貯蔵できる材料が求められている。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、カーボン孔の直径が 7Å 程度のとき、大きな吸着エネルギーが得られることを報告している[1-3]。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る。我々は、4 個のベンゼン環を 6 個のビニレン基で架橋した切頭正四面体型の炭化水素分子 $t\text{T-C}_{36}\text{H}_{24}$ を提案し、この分子がその空洞に -140 meV の吸着エネルギーで水素分子を吸着することを見出した[3]。この分子では、水素分子が通過する開口部が小さいため、水素吸着/脱離のエネルギー障壁は +730 meV という高い値を示した。そこで本研究では、開口部の大きさを大きくしてエネルギー障壁を低くするために、4 個のベンゼン環のうち 3 個をピリジン環に置き換えた切頭三角錐型分子 $t\text{Y-C}_{33}\text{H}_{21}\text{N}_3$ を考案し、この分子の水素吸着エネルギーとそのエネルギー障壁を MP2/cc-pVTZ レベルの分子軌道法で求めた。

【計算方法】 ピリジン環の 2,4,6 位とベンゼン環の 1,3,5 位をビニレン基で架橋した、切頭三角錐型分子 $t\text{Y-C}_{33}\text{H}_{21}\text{N}_3$ を構築した。この分子の構造最適化と振動解析を B3LYP/cc-pVTZ 法でおこなったところ、 C_{3v} 対称性の下で虚数振動数なしで最適化できた。この分子と水素分子との複合体の最適化構造を MP2/cc-pVTZ 法で求めた。吸着エネルギーの基底関数重ね合わせ誤差(BSSE)はカウンターポイズ(CP)法で補正した。さらに水素分子の基底関数を完全系(CBS)へ外挿し、吸着エネルギーの semi-CBS 極限[3]をとった。

【結果・考察】 図 1 に $t\text{Y-C}_{33}\text{H}_{21}\text{N}_3$ の構造を示す。分子は 4 個の芳香環に囲まれた直径が 8 Å 程度の空洞をもっている。分子の開口部を縁取っている 3 個の窒素原子は、

一辺が約 1.3 Å の正三角形の頂点に位置している。開口部を通る C_3 対称軸に沿って、水素分子が分子空洞に侵入する様子を図 2 に示す。右は開口部の外側に水素分子が吸着した構造、中央は遷移状態、左は空洞内に束縛された構造である。水素分子との相互作用エネルギーを表 1 に示す。吸着エネルギーの semi-CBS 極限は、外側の吸着で -53.3 meV、遷移状態で +558 meV、空洞内で -139 meV であった。空洞内の吸着エネルギーは tT-C₃₆H₂₄ の -140 meV とほぼ同じであったが、エネルギー障壁は +730 meV から 170 meV ほど低下したことが分かる。この低下は開口部が大きくなったためである。

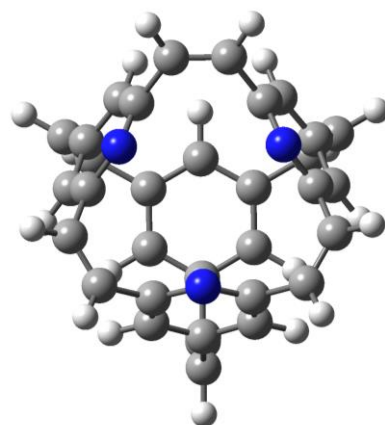


Fig.1. The C_{3v} structure of the truncated triangular pyramid molecule tY-C₃₃H₂₁N₃.

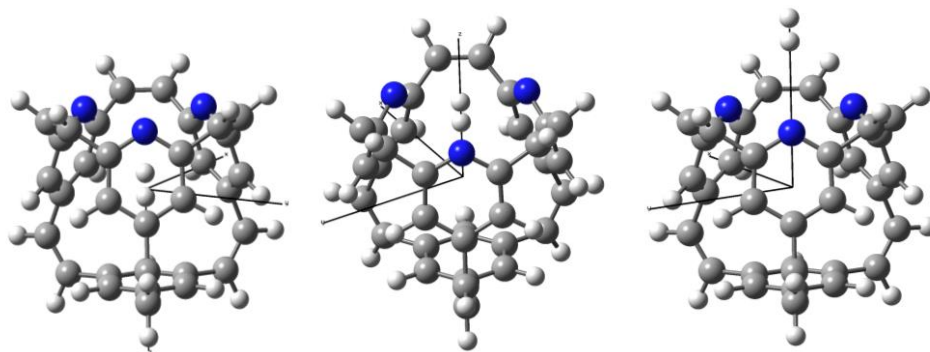


Fig.2. Three structures appearing in the hydrogen adsorption process: the right, the structure binding a hydrogen molecule outside the opening; the center, the transition state of the adsorption; the left, the structure binding a hydrogen molecule inside the cavity.

Table.1 The interaction energy between a hydrogen molecule and tY- C₃₃H₂₁N₃.

Adsorption structure	No CP correction	With CP correction	Semi CBS limit
Inside the cavity	-157.1 meV	-104.4 meV	-139.0 meV
Transition state	541.8 meV	602.0 meV	558.0 meV
Outside the opening	-75.3 meV	-44.9 meV	-53.3 meV

【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] Ishikawa, S; Yamabe, T. *Appl. Phys. A.* **2017**, *123*, 119