

ナノ炭素立方体への温室効果ガスの封じ込めに関する理論的研究

¹東海大院理

○諏訪衣里香¹, 石川滋¹

Theoretical Study of Containment of Greenhouse Gases in Nanocarbon Cube

○Erika Suwa¹, Shigeru Ishikawa¹

¹ Department of Chemistry, Tokai University, Japan

【Abstract】 We examine the adsorption of methane and carbon dioxide molecules in a nanocarbon cavity which has a truncated cubic form to store these gases at a high density under mild conditions. The nanocarbon consists of eight benzene molecules bridged by twelve methylene groups. The MP2/cc-pVDZ calculation shows that the nanocarbon adsorbs these molecules at the center of the cavity. The binding energies are -380 and -447 meV for methane and carbon dioxide molecules, respectively. Langmuir isotherms calculated from these binding energies show that these molecules could be stored at higher densities than the gas at pressures lower than 40 bar near room temperature.

【序】化石燃料の燃焼で排出されている二酸化炭素や家畜や地中から放出されるメタンは地球温暖化現象を引き起こしている。これらの排出量を減らすことや大気中に大量に放出されたガスを分離貯蔵する計画・施策が進行中である。一方、メタンは石油に比べて燃焼時の二酸化炭素の排出量が 60~70%であり、すす等の微粒子や硫黄酸化物も発生しないので、石油に代わる燃料として約 200 bar の高圧力で耐圧容器に貯蔵して用いられる。圧縮のためのエネルギーを節約するため、10 bar 未満の圧力でメタンを高密度に貯蔵できる吸着材料が求められている。気体の貯蔵密度を高めるには、密に並んだ吸着サイトが必要であり、そのような吸着材料として、われわれは空間充填可能な幾何学的構造をもつナノカーボン空洞を提唱している。本研究では、正八面体と組み合わせて空間充填可能なナノ炭素立方体 $C_{60}H_{52}$ にメタン分子と二酸化炭素分子を包接させたときの吸着エネルギーを量子化学的方法で計算した。得られた吸着エネルギーからラングミュア等温吸着式を求めた。

【理論】ナノ炭素へのメタンと二酸化炭素吸着の際の構造最適化を、MP2/cc-pVDZ レベルの非経験的分子軌道法により行い、束縛エネルギーを計算した。得られた束縛エネルギーから、ラングミュア吸着等温式を求め、貯蔵条件を検討した。

$$\theta = \frac{P}{P + P_0(T)} \quad \dots (1)$$

$$P_0(T) = k_B T \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\varepsilon/k_B T} \quad \dots (2)$$

ここで、 θ は占有率、 ε は吸着エネルギーを表す。また、求めたラングミュア等温線から気体分子の貯蔵密度をもとめ、理想気体の密度との比較を行った。

【結果・考察】用いたナノ炭素は 8 個のベンゼン分子を 12 個のメチレン基で架橋した切頭立方体型の構造を持つ。ナノ炭素がメタン分子と二酸化炭素分子を吸着した際の最適化構造を、それぞれ Fig. 1 と 2 に示す。メタンと二酸化炭素の束縛エネルギー

ギーは、それぞれ -380 と -447meV であった。この束縛エネルギーを用いて求めたラングミュア吸着等温式の密度と理想気体の密度との比較を、それぞれ Fig. 3 と 4 に示す。これらより、メタン分子と二酸化炭素分子が、室温付近で 40bar より低い圧力で気体より高い密度で貯蔵できることが分かった。

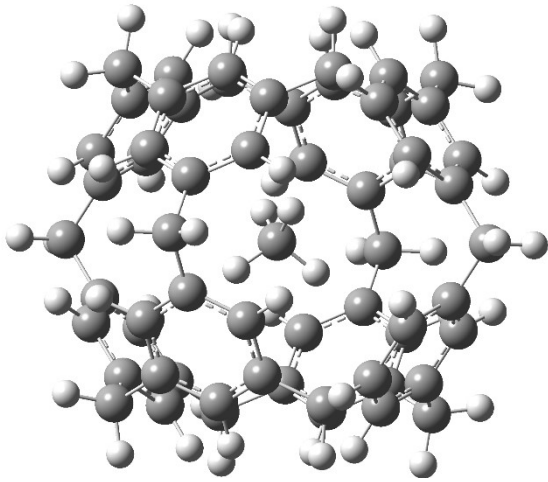


Fig. 1. Optimized structure of $\text{CH}_4@C_{60}\text{H}_{52}$

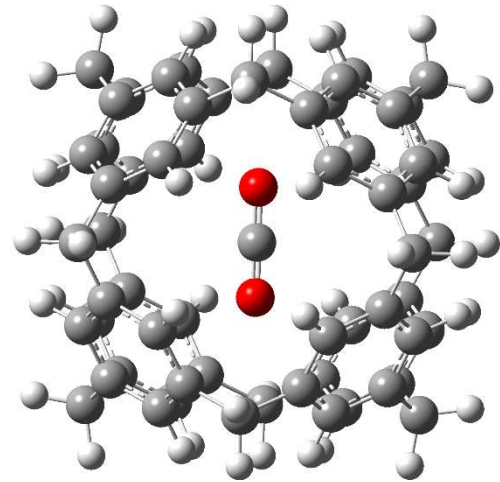


Fig. 2. Optimized structure of $\text{CO}_2@C_{60}\text{H}_{52}$

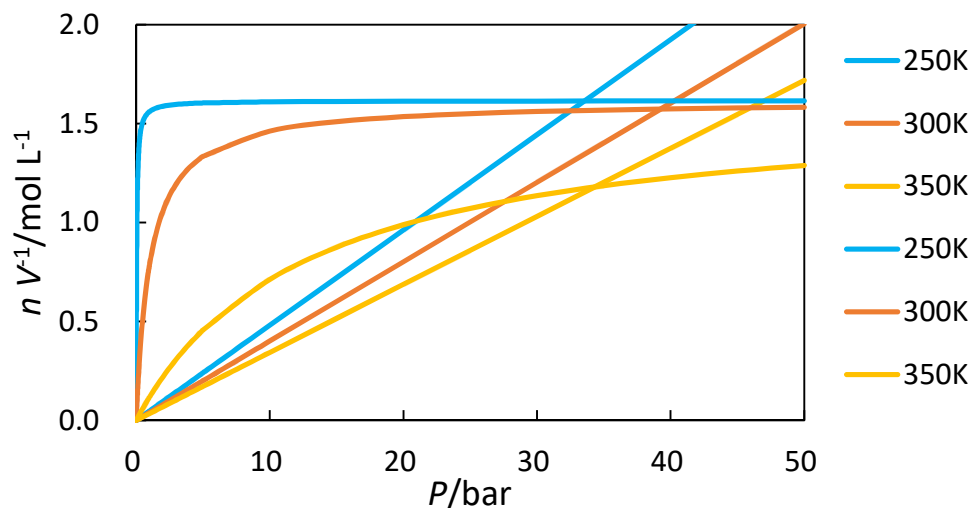


Fig. 3. The density of CH_4 adsorbed in $C_{60}\text{H}_{52}$ obtained from Langmuir isotherm and the gas density.

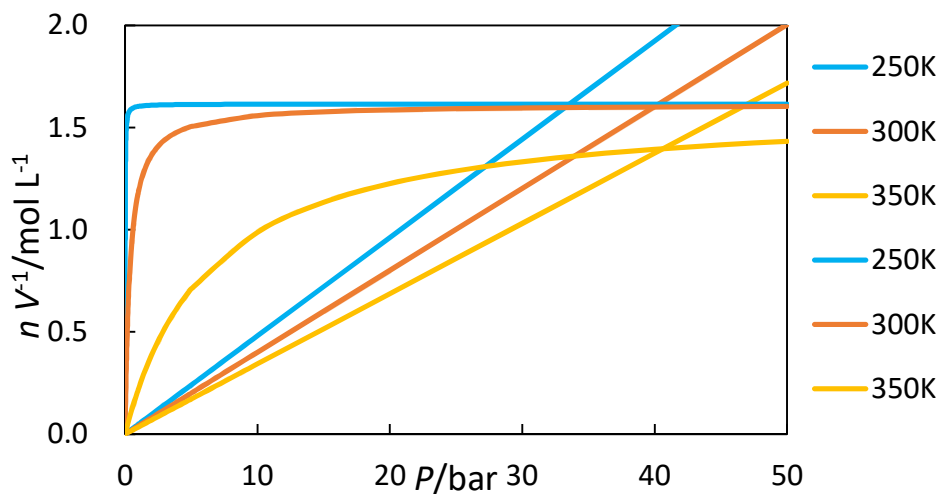


Fig. 4. The density of CO_2 adsorbed in $C_{60}\text{H}_{52}$ obtained from Langmuir isotherm and the gas density.