

ナノ炭素立方体への水素貯蔵に関する理論的研究

東海大院理

○佐藤美沙紀, 石川滋

Theoretical Study of Hydrogen Storage in Nanocarbon Cube

○Misaki sato, Shigeru Ishikawa

Department of Chemistry, Tokai University, Japan

【Abstract】 Hydrogen storage in a nanocarbon cube with a side length of 10 Å is studied by quantum chemical methods. The nanocarbon has a form of a truncated cube which consists of eight benzene rings connected by twelve methylene groups at the carbon 1, 3, 5 positions of each ring. The MP2/cc-pVDZ calculation shows that the molecule storages up to six hydrogen molecules in the cavity and achieves storage densities of 1.6 wt% and 20 g/L.

【序】 近年, 化石燃料に代わるクリーンなエネルギー源として水素が注目されている. 燃料電池自動車への利用には, 水素を高密度で大量に貯蔵するタンクが必要である. 米国エネルギー省が設定している水素貯蔵密度目標値は, 重量密度で 5.5wt%, 体積密度で 40g/L である. これらを達成するために, さまざまな水素貯蔵方法が検討されている. これらのうち, 物理吸着材料は高压タンクよりも低圧で貯蔵でき, 化学吸着材料よりも容易に貯蔵・放出過程を制御できるという利点がある.

吸着材料に水素を高密度で貯蔵させるには, 密に並んだ吸着サイトが必要である. そのような吸着サイトとして, 我々は空間充填可能な幾何学的構造をもつナノ炭素空洞を提案している[1]. 本研究では, 切頭立方体型の構造をもつナノ炭素空洞への水素貯蔵を量子化学計算に基づいて検討した. 用いたナノ炭素の構造を図 1 に示す. 切頭立方体は正八面体との組み合わせで空間充填可能である. この立方体の一辺は約 10 Å であり, 分子空洞に複数の水素分子を貯蔵できると期待できる.

【方法】 ベンゼン環の 1, 3, 5 位を 12 個のメチレン基で架橋した, ナノ炭素立方体分子 tC-C₆₀H₅₂ を構成した. この分子内へ水素を 6 分子まで吸着させた. 構造最適化は MP2/cc-pVDZ レベルで行った.

【結果・考察】 立方体分子 tC-C₆₀H₅₂ は O_h 対称性のもとで最適化された. 水素分子を 1, 2, 4, 6 個と吸着させたときのそれぞれの構造(a), (b), (c), (d)を図 2 に示す. 構造(a)は C_s 対称性, (b)は D_{4h} 対称性, (c)および(d)は D_{2d} 対称性のもとで構造最適化できた. 水素を 1 分子吸着させた場合, 空洞の中心においた構造よりも, 構造(a)のようにならしたほうが低い吸着エネルギーが得られた.

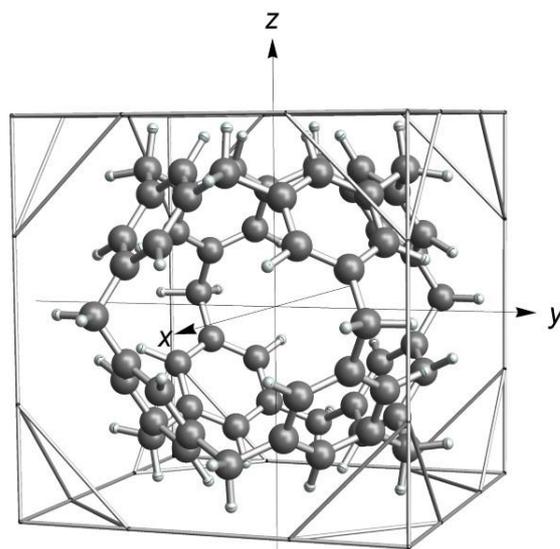


Fig. 1. Nanocarbon cube tC-C₆₀H₅₂.

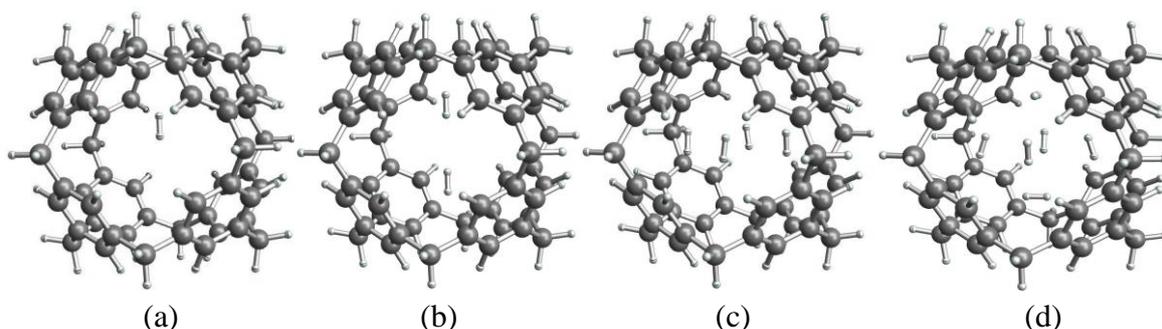


Fig. 2. Optimized structures of $(\text{H}_2)_n@C_{60}\text{H}_{52}$ obtained by the MP2/cc-pVDZ method: (a), $n=1$; (b), $n=2$; (c), $n=4$; (d), $n=6$.

各構造の水素吸着エネルギーを表 1 に示す. 構造(a)では 8 kJ/mol の吸着エネルギーが得られ, これに水素 1 分子を加えた構造(b)では, エネルギーは 2 kJ/mol 低下した. 3 分子吸着以降は, エネルギーは増加した. 水素 1 分子あたりの吸着エネルギーは, 構造(a), (b), (c), (d)でそれぞれ 8, 5, 2, 1 kJ/mol となり, 分子数の増加とともに減少した.

Table 1. Total adsorption energy of hydrogen molecules.

| Number of molecules | Adsorption energy (kJ/mol) |
|---------------------|----------------------------|
| 1 | -8.1 |
| 2 | -10.3 |
| 4 | -7.2 |
| 6 | -5.6 |

図 3 にこの様子を示す. 1 分子あたりの吸着エネルギーは, 指数関数的に減少することがわかった.

立方体分子は, 分子内部に水素 6 分子を貯蔵できることがわかった. このとき貯蔵密度は 1.6 wt% と 20 g/L となる. これらは目標値の重量密度と体積密度のそれぞれ 1/3 と 1/2 である. 立方体分子外側にある切断された頂点部分にも水素分子を吸着できるので, さらに貯蔵密度は増加させることが可能である.

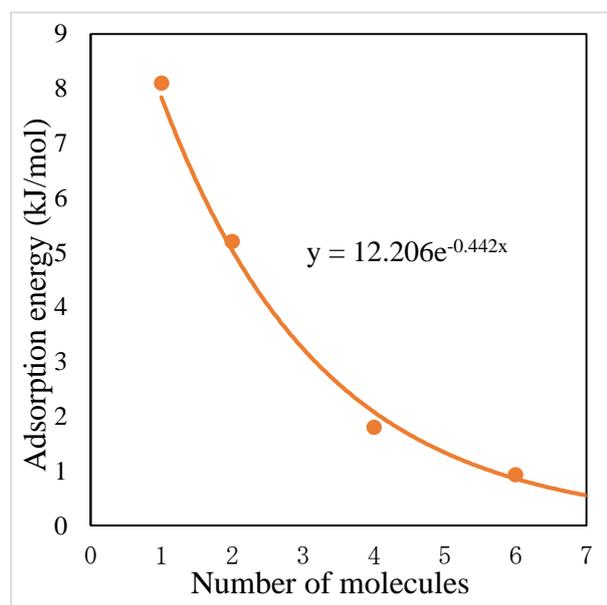


Fig. 3. Adsorption energy per hydrogen molecule.

【参考文献】

[1] S. Ishikawa, T. Yamabe, *Appl. Phys. A* **123**, 119 (2017).