

## グラファイト層間化合物におけるアルカリ金属 (H, Li および Na) の 拡散挙動の分子動力学

( 北大院工 ) 清水晃、田地川浩人

【序】機能性材料として、高い起電力や吸蔵能力をもつグラファイトは広く注目されている。さらなる性能の向上と応用範囲の拡大のための一つの方法として、一般論的に基礎物性を把握することが考えられる。本報告では2層の水素終端クラスタ - モデル  $2C_{150}H_{30}$  におけるアルカリ金属 (H, Li および Na) の拡散挙動を MM2 レベルの分子動力学を使ってしらべた。

【計算方法】平板の  $C_{150}H_{30}$  は Fig. 1 に示すように  $D_{6h}$  対称群に属し、直径 20.56-22.95 Å の大きさである。2層からなるクラスタ - モデル  $2C_{150}H_{30}$  を単独で MM2 レベルにおいて構造最適化した。次に一個の H, Li および Na をその重心および表面の中心に置いた後再び構造最適化し、シュミレーション時間 ( $t$ ) の基準点とした。各金属原子からの最近接炭素原子までの距離を、層間のインタ - カレ - ションでは下の面、表面吸着では上の面の中央部の炭素原子  $C_0$  に関しそれぞれ  $M-C_0(i)$  および  $M-C_0(a)$  と定義した。全ての原子は古典粒子としてそれぞれのポテンシャル面上を運動するものとする。H, Li および Na の熱運動による軌跡を求めた。計算方法は以前報告した[1]。

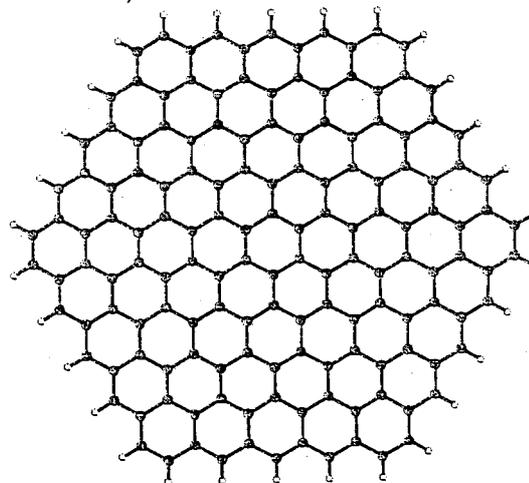


Fig.1 One layer of the hydrogen terminated plane,  $C_{150}H_{30}$ . Large dark circles and small open ones are carbon and terminating hydrogen atoms, respectively.

【結果と考察】 MO 法 :  $2C_{150}H_{30}$  は AB 型の充填構造で、層間距離は 3.38 Å であり実測値 3.35 Å に近い。層間および層表面のそれぞれ質量中心点および中心点に H, Li および Na 原子を安定化させても、充填構造は保たれていた。しかし、インタ - カレ - ションにより中心部は膨張し、Na では 5.01 Å に達し最も大きな歪みがかかっていた。構造最適化における  $M-C_0(i)$  および  $M-C_0(a)$  を Table 1 に示す。原子半径からの予測通り H は  $C_0$  に最も近くに安定化しているが、 $H-C_0(a)$  は特に小さな値である。

各金属原子の熱運動 : 層間で安定化した原子は、いずれも熱効果により運動が促進される。H, Li, Na の距離  $M-C_0(i)$  の軌跡を

Table 1. Distance between metal and carbon

| M/Å        | H    | Li   | Na   |
|------------|------|------|------|
| $M-C_0(i)$ | 2.07 | 3.30 | 3.16 |
| $M-C_0(a)$ | 1.10 | 2.64 | 2.76 |

Fig. 2 (A), (B), (C)に示すが、それぞれ 100, 50 200 K から並進運動により拡散を開始する。3種類の原子とも  $t$  が短い範囲は、安定点付近に留まり誘導期が見られポテンシャルの井戸があるものと思われる。これは温度の上昇とともに短くなる。全ての図から温度の上昇とともに拡散速度が増している。さらにスナップショットを調べたところ、拡散は層面にほぼ平行であった。クラスタ - モデルの半径が約 12 Å 位であることを考えると、H, Li, Na は 200 K においてそれぞれ約 0.60, 0.32, 1.7 ps 後にクラスタ - モデルから脱出することが示されている。拡散速度が原子半径の小さい順序ではないことから、H 原子は炭素原子の電子との間で強い相互作用があるものと思われる。Li 原子は拡散速度が大きくグラフィイト電極内の電荷のキャリアとしての特性が現れていると推定される。Na 原子は重量が最も重く速度が小さい。先の MO において、格子に与える歪みが最大であることからアルミニウム精練のとき電極破損の原因になることも考えられる。

次に、表面吸着した各原子に関して調べた結果によると、Li と Na はインタ - カレ - ションの場合とそれぞれ同じ温度から並進運動が始まり、同じ温度範囲ではほぼ同じ拡散速度を示す。しかし、Table 1 で極めて短い原子間距離を示した H 原子だけは  $C_0$  原子と安定な結合を作り、500 K まで加熱しても安定であった。

[1] A. Shimizu and H. Tachikawa, Chem. Phys. Lett., 339, 110 (2001).

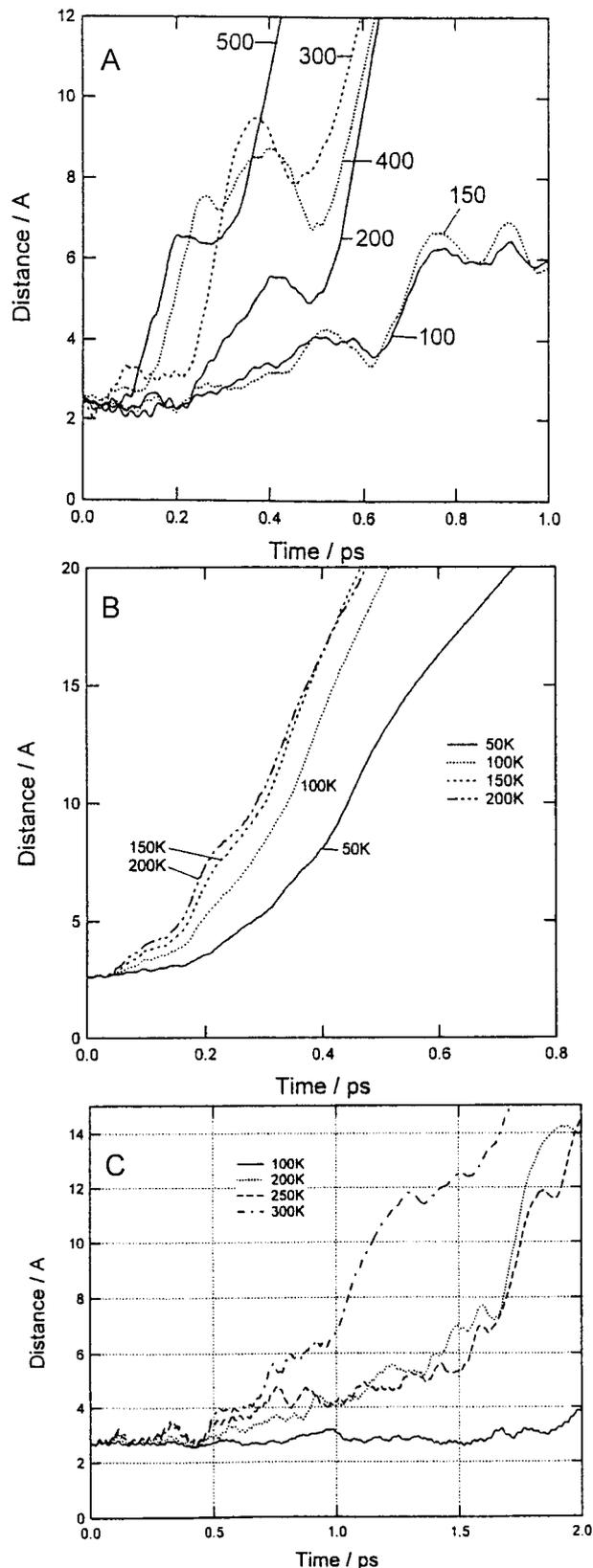


Fig. 2. Trajectories of the distances M- $C_0(i)$  for three atoms, H (A), Li (B) and Na (C) intercalated in  $C_{150}H_{30}$  cluster model.