

ナノチューブバンドルの水素吸蔵と相転移の 分子動力学シミュレーション

Molecular Dynamics Simulation of Hydrogen Adsorption and Phase Transformation of Bundle of SWNTs

伝正 丸山 茂夫 (東大工) *吉野 雄太 (東大院工) 木村 達人 (東大院工)

Shigeo MARUYAMA, Yuta YOSHINO and Tatsuto KIMURA

Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

The mechanism of efficient hydrogen storage with SWNTs was studied through classical molecular dynamics simulations. Assuming the physical adsorption of hydrogen to the surface of SWNTs, potential forms between H₂-H₂ and C-H₂ were both expressed by Lennard-Jones (12-6) functions. Each SWNT was regarded as rigid molecule and van der Waals potential between SWNTs was derived as a Lennard-Jones (8-4) function by integrating potential between carbon atoms. By reducing the hydrogen pressure and the van der Waals potential between SWNTs, we observed the phase transformation between close packed bundle and the structure accommodating a hydrogen layer between tubes, and estimated the amount of hydrogen adsorption of both phases.

Key Words : Molecular Dynamics Method, Carbon Nanotube, Hydrogen Storage,
Phase Transformation, Adsorption

1. はじめに

車載用燃料電池の水素供給源として、新しい炭素材料である単層炭素ナノチューブ (Single-Walled Carbon Nanotubes, SWNT)⁽¹⁻³⁾ を用いることで、極めて高い単位質量あたりの水素吸蔵量が達成できる可能性が示唆されている⁽⁴⁾。比較的高純度な SWNT を用いた実験によって、80 K、120 気圧で 8 wt % 程度以上の水素吸蔵や⁽⁵⁾、室温 100 気圧で 4.2 wt % の水素吸蔵能力などの報告がされている⁽⁶⁾。筆者らは、分子動力学法によって、炭素ナノチューブが整列したバンドルによる水素分子吸着を計算し、バンドル状の SWNT を押し分けて水素分子が吸着する様子のシミュレーションを行い、水素吸蔵量について考察を加えてきた^(7,8)。本報では、SWNT の内部に水素が入り込むと仮定して吸蔵量を見積もり、また、圧力を連続的に変化させることで水素の吸着状態が変化することを観察し、圧力変化と吸着量の関係や系の変化について考察を加えた。

2. 計算方法

基本的には既報と同様で^(7,8)、水素分子の振動・回転の自由度は無視して、水素分子間のポテンシャルを以下の Lennard-Jones (12-6) ポテンシャルで近似し、古典的に知られたパラメータを用いる。

Table 1 Potential parameters between SWNTs

| Tube | d_0 [Å] | σ [Å] | ϵ_{TT} [meV/Å] | E_c [meV] | N_c |
|----------|--------------|-----------------|----------------------------|----------------|-------|
| (10, 10) | 13.570 | 3.149 | 89.50 | 16.52 | 560×7 |
| (16, 16) | 21.758 | 3.080 | 116.22 | 13.41 | 896×7 |

$$U = 4\epsilon\left\{\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right\} \quad (1)$$

ここで、 $\epsilon_{HH} = 3.180$ meV、 $\sigma_{HH} = 2.928$ Å とした。水素分子と SWNT との相互作用に関しては、炭素原子と水素分子の間ポテンシャルを Lennard-Jones 関数で近似して、 $\epsilon_{HC} = 2.762$ meV、 $\sigma_{HC} = 3.179$ Å とした。

SWNT の半径とカイラルキーの幾何学形状をユニークに決定する指数 (n, m) が知られている⁽³⁾。本研究では、(10,10) SWNT と (16,16) SWNT でシミュレーションを行った。ナノチューブ内の炭素原子間の振動は無視し、炭素間のポテンシャルとしては、バンドルをなす SWNT 間に働くファンデルワールス力のみを考慮する。グラファイトの層間におけるファ

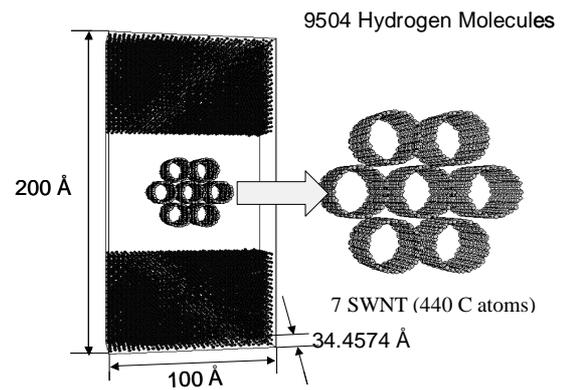


Fig. 1 Initial configuration for (10,10) SWNTs.

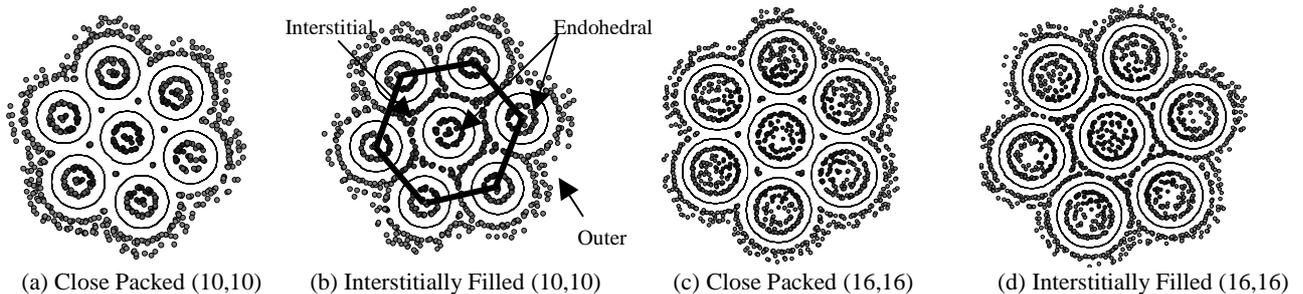


Fig. 2 Hydrogen adsorption and phases (77K, 10MPa).

Table. 2 Amount of hydrogen adsorption of SWNTs (77K, 10MPa)

| Chirality | Phase | Endohedral [wt%] | Interstitial [wt%] | Outer [wt%] | Total [wt%] | Volumetric [kg H ₂ m ⁻³] |
|-----------|----------------------|------------------|--------------------|-------------|-------------|---|
| (10,10) | Interstitally Filled | 2.45 | 1.40 | 3.60 | 7.45 | 53.9 |
| | Close Packed | 2.47 | 0.243 | 3.06 | 5.77 | 38.5 |
| (16,16) | Interstitally Filled | 3.92 | 1.40 | 3.31 | 8.62 | 53.8 |
| | Close Packed | 4.03 | 0.186 | 2.90 | 7.11 | 41.5 |

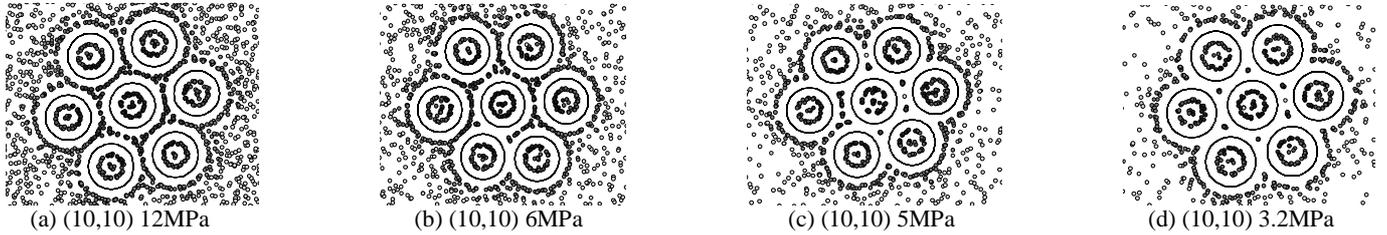


Fig. 3 Phase transformation from "Interstitally filled" to "Close packed" with reduce in pressure.

ンデルワールス力を炭素原子あたりの Lennard-Jones (12-6) ポテンシャルで表現すると $\epsilon_{CC} = 2.40$ meV, $\sigma_{CC} = 3.37\text{\AA}$ で表せる. 個々の炭素原子間のポテンシャルと等価となるように 2 本の SWNT 間の積分型ポテンシャルを式(2)のように決めた^(7,8).

$$U_{TT} = \alpha \epsilon_{tt} \left\{ \left(\frac{\sigma_{TT}}{r-d_0} \right)^8 - 2 \left(\frac{\sigma_{TT}}{r-d_0} \right)^4 \right\} \quad (2)$$

ここで, σ_{TT} はチューブ間の長さスケール, d_0 は SWNT の直径, ϵ_{tt} は長さあたりのエネルギースケールで, 後述のシミュレーションにおいては, これに任意の係数 α ($0 < \alpha \leq 1$) を掛けて仮想的にファンデルワールス力を変化させた. Table. 1 にそれぞれの SWNT におけるパラメータを示す.

計算の初期分子配置としては, Fig. 1 に示すように 6 面を周期境界条件とした $100 \times 34.4574 \times 200$ Å の系に 7 本の SWNT を配置した. 水素分子は SWNT の上下に合計 9504 個 fcc 構造で配置した. SWNT は非常に短いものを想定しており, 水素はチューブの内部にチューブの軸方向から入っていくことができるものとした. 運動方程式の数値積分にはベルレの蛙飛び法を用い, 時間刻みは 5 fs とした. また, 必要に応じて速度スケールによる温度制御を加えた. 圧力は, 計算セルの大きさを連続的に変化させることによって増減させた.

3. 結果・考察

まず, 初期分子配置から, 温度 77 K に速度スケールングを行いながら 2 つの安定吸着状態まで計算を行った. 1 つは, SWNT バンドルの周り と SWNT の内部に水素が吸着された状態(吸着状態 1, Fig. 2 (a))で, もう 1 つは, 一時的に SWNT 間のファンデルワールス力を弱めて, SWNT 間にも水素が吸着された状態 (吸着状態 2, Fig. 2 (b)) である.

圧力 10 MPa, 温度 77 K の条件下で, 吸着状態 1, 吸着状態 2 における水素の重量エネルギー密度 (wt%) と体積エネルギー密度 (kg H₂ m⁻³) を (10,10) SWNT, (16,16) SWNT の両方について Table. 2 に示す. この 2 つの吸着状態それぞれについて, 温度 77 K に速度スケールングを行いながら, 圧力を連続的に変化させて系の変化を観察した.

吸着状態 2 から圧力を連続的に下げていった際の代表的なスナップショットを Fig. 3 に示す. 圧力を下げていくと, SWNT 間の水素が段階的に抜けていき, 圧力が 3.2 MPa 付近で完全に抜けた. (16,16) SWNT でも同様に 1.5 MPa 付近で完全に抜けた. このシミュレーションの結果, 系の圧力を下げていけば, SWNT に吸着されている SWNT 間の水素を吸着状態から解放できることが分かった.

また, 吸着状態 1 から水素が結晶化しない範囲で圧力を連続的に上げていったところ, 吸着状態 2 に相転移することは観察されなかった. このことから, 水素の吸着状態の変化に

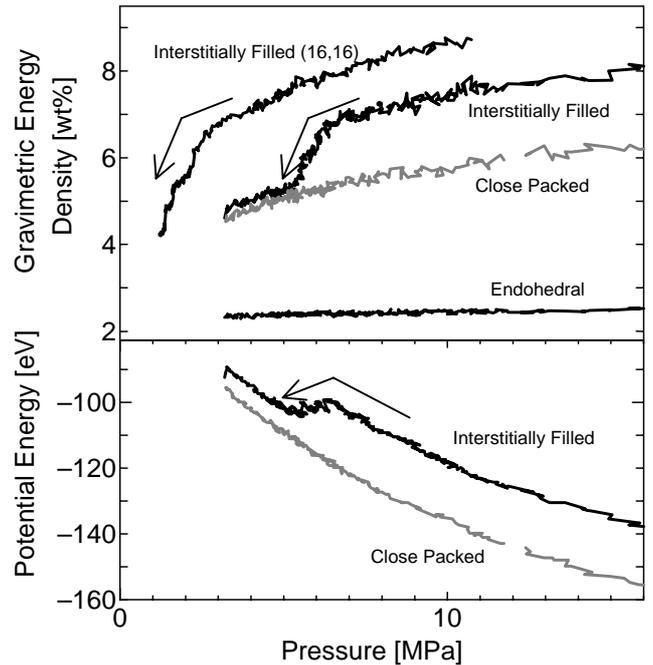


Fig. 4 Potential energy and gravimetric energy density for (10,10).

大きなヒステリシスが存在することが確認できるとともに, SWNT 間の吸着が現実的か否かの疑問が残る.

ポテンシャルエネルギーと吸着量の変化のグラフを Fig. 4 に示す. 同じ圧力下では, 吸着状態 1 すなわち SWNT 間に水素が入っていない方がポテンシャルエネルギーは常に安定であることが分かった.

現実どちらの相となるかを決めるには, ポテンシャルエネルギーの値だけでなくエントロピー効果も考慮する必要がある. しかし, 少なくともポテンシャルエネルギーの値を参照する限りにおいては, SWNT 間に水素が吸着された状態を意図的に作る操作は適当でないと言える.

本研究において仮定した水素・水素, 水素・炭素ポテンシャルは極めて単純な第一近似的なものであったが, おおよそ実験結果⁽⁵⁾に近い水素吸着量を見積もることができた.

文献

- (1) S. Iijima, *Nature*, **354** (1991), 56. / (2) A. Thess et al., *Science*, **273**, (1996), 483. / (3) M. S. Dresselhaus et al., *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, (1996), 144. / (4) A. C. Dillon et al., *Nature*, **386** (1997), 377. / (5) Y. Ye et al., *Appl. Phys. Lett.*, **74**-16 (1999), 2307. / (6) C. Liu et al., *Science*, **286** (1999), 1127. / (7) 丸山・木村, 第 37 回伝熱シンポ, (2000), 377. / (8) S. Maruyama and T. Kimura, *Proc. ASME Heat Transfer Division 2000*, vol. 2, pp. 405-409.