修士論文

炭素ナノチューブによる水素吸蔵の

<u>分子動力学法シミュレーション</u>

通し番号 1-58 完

<u>平成14年2月15日提出</u>

指導教官 丸山 茂夫 助教授

06178 吉野 雄太

目次

第1章 序論	
1.1 研究の背景	
1.2 SWNT の構造	
1.3 高圧気体吸着実験	9
1.3.1 実験装置	9
1.3.2 試料体積	
1.4 研究の目的	11
第2章 計算方法	
2.1 計算の概要	
2.2 分子間ポテンシャル	
2.2.1 水素分子間および炭素原子-水素分子間の相互作用	
2.2.2 SWNT 間の相互作用	
2.3 数值積分	
2.3.1 Verlet 法	
2.3.2 時間刻み	
2.3.3 カットオフ	
2.4 周期境界条件	
2.5 温度制御	
2.6 圧力の制御と算出	
2.7 水素吸着量の計算	
2.7.1 絶対吸着量と表面過剰量	
2.7.2 吸着サイト	
2.7.3 吸着状態の判定	
2.7.4 吸着量の算出	
第3章 SWNTsの水素吸蔵	
3.1 初期配置からの吸着過程	
3.2 SWNT による水素吸着	
3.3 吸着等温線	
3.3.1 温度と水素吸着量	
3.3.2 SWNT の直径と水素吸着量	
3.3.3 相転移と水素吸着量	
3.4 他の研究グループのシミュレーション結果との比較	
3.5 DOE 目標との比較	

43
44
44
46
47
50
53
55
56

第1章 序論

1.1 研究の背景

化石燃料に代わる 21 世紀のエネルギー形態として、CO₂や SO_xなどの環境汚染物質が排出され ないクリーンなエネルギー源である水素が注目されている.しかし、水素は常温では液化しない 超臨界気体であるため、燃料としての貯蔵や搭載に都合が悪い.米国エネルギー省(DOE)は、 車載用燃料電池の水素供給源として実用化するための目安を、重量あたりの密度で 6.5 wt%、体積 あたりの密度で 62 kg H₂/m³としているが、高圧水素ボンベにすると体積あたりの水素吸蔵量が小 さくなり、水素吸蔵合金を用いると重量あたりの水素吸蔵量が小さくなる.液体水素は 20 K 程度 の断熱が必要で自動車での利用は現実的でないし、メタノールやガソリンからの改質も改質機が 必要になる.

このような背景の中, Dillon ら⁽¹⁾によっ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, SWNTs)⁽²⁾を用いることで 5~10 wt%という極めて高い重量あた りの水素吸蔵量が達成できる可能性が示唆された. Fig. 1.1 に Dillon らが試算した SWNTs のエネ ルギー密度を他の貯蔵材料と比較して示す. Dillon らはその直径ごとに SWNTs の水素吸蔵量を簡 単に見積もり, SWNTs の直径が大きくなるにつれて DOE 目標に近づくと予測した. その後, 実 際にある程度の量の SWNTs の生成と精製が可能となり,様々な実験と分子シミュレーションが盛 んに行われている.



5

1.2 SWNT の構造

SWNT の構造は、直径、カイラル角(螺旋の角度)、螺旋方向の3つのパラメータによって指定できる.また直径と螺旋角は、カイラルベクトル (chiral vector) によって一義的に表現することが出来る⁽³⁻⁶⁾.カイラルベクトル *C* は円筒軸に垂直に円筒面を一周するベクトル、すなわち円筒を平面に展開した時重なる点 A、B を結ぶベクトルと定義される.カイラルベクトル *C* は二次元六角格子の基本並進ベクトル *a*₁ と *a*₂を用いて、

$$\boldsymbol{C} = n\boldsymbol{a}_1 + m\boldsymbol{a}_2 \equiv (n,m) \tag{1.1}$$

と表す. $n \ge m$ は整数である. この時 SWNT の直径 d_n , カイラル角 θ は $n \ge m$ を用いて,

$$d_{t} = \frac{\sqrt{3}l_{c-c}\sqrt{n^{2} + nm + m^{2}}}{\pi}$$
(1.2)

$$\theta = \tan^{-1} \left(-\frac{\sqrt{3}m}{2n+m} \right) \qquad (|\theta| \le \frac{\pi}{6})$$
(1.3)

と表せる. *l_{c-c}*は炭素原子間の最近接距離(約1.4Å)である.



Fig. 1.2 Chiral vector.

Fig. 1.2 は(10,5)カイラル型を展開したものである. この場合カイラルベクトルは,

$$\boldsymbol{C} = 10\boldsymbol{a}_1 + 5\boldsymbol{a}_2 \tag{1.4}$$

となり, 点 A と点 B を重ねるようにグラフェンを巻くと(10,5)になる. $n = m(\theta = \pi/6)$ または m = 0 ($\theta = 0$)の時には螺旋構造が現れず, それぞれアームチェア (armchair)型, ジグザグ (zigzag)型 と呼ぶ. その他の $n \neq m$ かつ $m \neq 0$ のものをカイラル (chiral)型と呼び, 螺旋構造を持つ一般的 な SWNT である.





Fig. 1.3 (10,10) armchair-type SWNT.





Fig. 1.4 (10,0) zigzag-type SWNT.



Fig. 1.5 (10,5) chiral-type SWNT.

合金触媒を用いて高密度の SWNT を生成した場合,アームチェア型が多く得られる⁽⁷⁾.また, Fig. 1.2 の *T* は SWNT の軸方向の基本並進ベクトルで,これを格子ベクトルと言う.格子ベクト ル*T* は,カイラル指数(*n*,*m*)を用いて以下のように表される.

$$T = \frac{\{(2m+n)a_1 - (2n+m)a_2\}}{d_R}$$
(1.5)

ここで、ベクトルTの長さは、カイラルベクトルの長さ(SWNTの内周) 1を用いると、

$$\left|\boldsymbol{T}\right| = \frac{\sqrt{3l}}{d_R} \tag{1.6}$$

$$l = |\mathbf{C}| = \sqrt{3}l_{c-c}\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$$
(1.7)

となる. d_Rは, n と m の最大公約数 d を用いて以下のように定義される整数である.

$$d_R = d$$
 (*n*-*m*が3*d*の倍数でない時) (1.8)

$$d_{\rm R} = 3d \qquad (n - m \, i \, 3d \, \mathcal{O} 倍数 \mathcal{O} 時) \tag{1.9}$$

(10,10)アームチェア型では $d_{R} = 3d = 30$, (10,0)ジグザグ型では $d_{R} = d = 10$, (10,5)カイラル型では $d_{R} = d = 5$ となる. *T*はそれぞれ $\sqrt{3}l_{c-c}$, $3l_{c-c}$, $3\sqrt{7}l_{c-c}$ となり, (*n*,*m*)の組み合わせによって SWNT の軸方向の周期性が異なってくる.

また SWNT は, *n*-*m* が 3 で割り切れる場合に金属的特性を示すのに対し, *n*-*m* が 3 で割り切れない場合は半導体的特性を示すことが分かっており,この特異な性質が工学的に応用できると期待されている.

1.3 高圧気体吸着実験

SWNTs の水素吸蔵量は多くの研究者によって実験的に求められ、大きな吸蔵量が報告されてき たが、吸蔵量の値は研究グループによって大きく異なり、Dillon らによって報告された SWNTs の 大きな水素吸蔵量は理論的な裏付けを得られていない.研究グループによって SWNTs の水素吸蔵 量が大きく異なる理由の1つとして、高圧気体吸着実験の難しさが挙げられる.ここではその高 圧気体吸着実験について概説する.

1.3.1 実験装置

高圧気体吸着実験で気体の吸着量を測定する方法には,重量法と容量法がある.Fig.1.6,7 にそ れぞれの実験装置の概略を示す.重量法は,気体を吸着したことによる試料の重量増加を測定す る方法であり,試料の重量と平衡圧力を同時に測定できることから測定精度が良いが,装置が複 雑である.容量法は,気体を吸着したことによる圧力降下を測定する方法であり,装置が簡便で あることからよく用いられるが,温度と平衡圧力から間接的に吸着量を求めるため測定誤差が生 じやすい問題がある.



Fig. 1.6 Schematic of experimental apparatus for gravimetric adsorption measurement.



Fig. 1.7 Schematic of experimental apparatus for volumetric adsorption measurement.

1.3.2 試料体積

試料体積は、重量法測定の場合には試料の浮力を補正するために必要であり、容量法測定においてもサンプルセルの容積を計算する上で正確に決定する必要がある.資料体積の影響は圧力に大きく依存し、高圧部で特にその影響が大きくなるが、吸着材料は一般に細孔性固体であるため、この試料体積の決定が容易でない.多くの場合試料体積は試料密度から求められるが、細孔性固体でいうところの粒子密度⁽⁸⁾の値を用いて補正する必要がある.この粒子密度は測定法に依存し正しい値を得ることが難しく、特に一般に用いられているヘリウム置換法を用いて求めた粒子密度には大きな問題があると言われている.

1.4 研究の目的

一般にシミュレーションの役割は実験のサポートであり、まず実験と同じ結果が得られること を目指し、それが実現できて初めて、実験することが困難な部分をシミュレーションで調べると いう手法が広く行われている.しかし、本研究が対象としている高圧気体吸着現象は実験が難し いこともあり、むしろシミュレーションの側から情報やアイデアを実験側に提供することが重要 であると考える.

そこで、本研究では分子動力学法を用いて、SWNTsの水素吸着の性質を調べてその水素吸蔵量 を見積もること、さらに、常温において高い水素吸蔵量を得ることを焦点として、SWNTsに代表 される新しい炭素材料の水素吸蔵材料としての可能性について検討することを目的とする. 第2章 計算方法

2.1 計算の概要

本研究の典型的な系は, Fig. 2.1 に示すように水素分子と SWNT バンドルからなるものである. SWNT は通常孤立状態では存在せず, 十数本から数百本のバンドルとなって存在しているので, ここではバンドルの最小構成単位として SWNT を7本としている.

水素分子のように分子の質量が小さい場合,低温では量子効果が顕著となることが知られてい るが,車載用燃料電池の水素供給源として用いる場合には液体窒素温度より低温での利用は考え にくく,この範囲内では量子効果は比較的小さいと見積もれる.また,必然的に大規模な計算と なることも考慮し,本研究において量子効果は無視し,原子や分子を古典的に取り扱う.



Fig. 2.1 Typical initial configuration.

2.2 分子間ポテンシャル

2.2.1 水素分子間および炭素原子-水素分子間の相互作用

水素分子を分子内振動と回転を無視した質点として扱い,水素分子間の相互作用は,極性を持たない分子間に働くファンデルワールス力を表現するポテンシャルとして広く用いられている Lennard-Jones ポテンシャルで近似した. Lennard-Jones ポテンシャルは分子間距離 r の一価関数として,

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right\}$$
(2.3)

と表される. ε はポテンシャルの深さを表すエネルギーのパラメータであり, σ は見かけの分子 径を表す長さのパラメータである. Fig. 2.2 にその概形を示す. $\varepsilon \geq \sigma$ の値は, Williams ら⁽⁹⁾が Silvera-Goldman ポテンシャルを簡略表現したポテンシャル

$$\phi(r) = A \exp(-\alpha r) - \frac{B}{r^6}$$
(2.4)

と最安定点が一致するように決定した. ここで, $A=4.621\times10^{6}$ K, $\alpha=3.457$ Å⁻¹, $B=1.037\times10^{5}$ K Å⁶ で ある. また,水素分子-炭素原子間ポテンシャルも同様に Lennard-Jones ポテンシャルで近似し, $\varepsilon \geq \sigma$ の値は Wang ら⁽¹⁰⁾がグラファイトへの水素吸着実験で得たエネルギースペクトルから求め た値を採用した. それぞれのポテンシャルパラメータの値を Table 2.1 に示す.



Fig. 2.2 Lennard-Jones potential.

2.2.2 SWNT 間の相互作用

系の温度が常温以下と比較的低いことから、炭素原子間の振動は比較的小さいと考え、SWNT 内部の炭素原子間相互作用は無視することとし、炭素原子間の相互作用として SWNT 間の相互作 用のみを考えた. グラファイトの層間に働くファ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、 ε_{cc} =2.40 meV, σ_{cc} =3.37 Å 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以下のよう に決めた.

$$\phi(r) = \varepsilon_{TT} \left\{ \left(\frac{\sigma_{TT}}{r - d_0} \right)^8 - 2 \left(\frac{\sigma_{TT}}{r - d_0} \right)^4 \right\}$$
(2.5)

ここで、Fig. 2.3 に示すように、 σ_{TT} は SWNT 間の長さスケール、 d_0 は SWNT の直径で、 ε_{TT} は長 さあたりのエネルギースケールである。本研究で用いた(10,10)と(16,16)の SWNT のポテンシャル パラメータの値を Table 2.2 に示す。Fig. 2.4 に示したフィッティングの様子から、(2.5)式による近 似はかなり精度が高いことが分かる。(2.5)式の関数形のべき指数 8 と 4 は、個々の炭素原子間の ポテンシャルの総和を最もよく表現するように選んだが、引力は面-面の炭素原子間の相互作用、 斥力は面-原子間の相互作用が重要であると考えると辻褄が合う。

Table 2.1 Potential parameters between H2s and between H2 and C.

	€[meV]	σ [Å]
H2-H2	2.667	3.066
Н2-С	3.690	2.970



Fig. 2.3 Interaction between SWNTs.

Table 2.2	Potential	parameters	between	SWNTs.
-----------	-----------	------------	---------	--------

Chirality	$d_0 [{ m \AA}]$	ε_{TT} [meV/Å]	σ_{TT} [Å]
(10,10)	13.570	89.49	3.149
(16,16)	21.711	115.78	3.145



Fig. 2.4 Potential energy between (10,10) SWNTs.

2.3 数值積分

2.3.1 Verlet 法

分子動力学法では、(2.1)の Newton の運動方程式を数値積分することにより分子 i の時刻 t にお ける位置 $x_i(t)$ を計算する. 微小時間 Δt について x_i を 2 次の項まで Taylor 展開すると、

$$\boldsymbol{r}_{i}(t+\Delta t) = \boldsymbol{r}_{i}(t) + \Delta t \frac{d\boldsymbol{r}_{i}(t)}{dt} + \frac{\Delta t^{2}}{2} \frac{d^{2}\boldsymbol{r}_{i}(t)}{dt^{2}} = \boldsymbol{r}_{i}(t) + \Delta t\boldsymbol{v}_{i}(t) + \frac{\Delta t^{2}}{2} \frac{\boldsymbol{F}_{i}(t)}{m_{i}}$$
(2.6)

$$\boldsymbol{r}_{i}(t-\Delta t) = \boldsymbol{r}_{i}(t) - \Delta t \frac{d\boldsymbol{r}_{i}(t)}{dt} + \frac{\Delta t^{2}}{2} \frac{d^{2}\boldsymbol{r}_{i}(t)}{dt^{2}} = \boldsymbol{r}_{i}(t) - \Delta t \boldsymbol{v}_{i}(t) + \frac{\Delta t^{2}}{2} \frac{\boldsymbol{F}_{i}(t)}{m_{i}}$$
(2.7)

ここで、viは分子iの速度である.両式の和と差から、

$$\mathbf{r}_{i}(t+\Delta t) = 2\mathbf{r}_{i}(t) - \mathbf{r}_{i}(t-\Delta t) + (\Delta t)^{2} \frac{\mathbf{F}_{i}(t)}{m_{i}}$$

$$(2.8)$$

$$\boldsymbol{v}_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} \{ \boldsymbol{r}_i(t + \Delta t) - \boldsymbol{r}_i(t - \Delta t) \}$$
(2.9)

が導かれる. これが Verlet 法である.

しかし、この方法では(2.8)式において 2 つの大きな項 ($O(\Delta t^0)$)の差に、小さな項 ($O(\Delta t^2)$)を 加えるため誤差が大きい、そこで本研究では、速度を

$$\mathbf{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{v}_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \Delta t \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i}$$
(2.10)

から求め, 位置を

$$\mathbf{r}_{i}(t+\Delta t) = \mathbf{r}_{i}(t) + \Delta t \mathbf{v}_{i}\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)$$
(2.11)

から求める方法を使用した.この方法を蛙跳び法(leap-frog method)と呼び, Verlet 法と特に区別 する場合もある.(2.10)式において,

$$\mathbf{v}_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) = \frac{1}{\Delta t} \left\{ \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) \right\}$$
(2.12)

と置けば(2.9)式が導出されることから, 蛙跳び法と Verlet 法は本質的に同じであることが分かる.

2.3.2 時間刻み

差分化による誤差には局所誤差と累積誤差がある.局所誤差は1ステップの計算過程で生じる 差分化に伴う誤差であり、時間刻みΔtが小さい程小さくなる.一方、累積誤差はこの局所誤差が 全積分区間で累積されたもので、全ステップ数∝1/Δt が大きいほどこの誤差は増える.従ってΔt は必ずしも小さければ良いというものでもない. また,物理的な観点からもΔtの大きさを考える 必要がある.

Lennard-Jones ポテンシャルのように2分子間の距離rに対してポテンシャルが r/σ の関数で表現 される場合,運動方程式を無次元化することにより時間刻みに Δt ついての基準が得られる.一般 にポテンシャルが $\varepsilon \cdot \phi(r/\sigma)$ で表現される場合,1次元の運動方程式は,

$$-\varepsilon \frac{\partial \phi(r/\sigma)}{\partial r} = m \frac{d^2 r}{dt^2}$$
(2.13)

となる. ここで無次元距離 r'=r/σ, 無次元時間 t'=t/τ を用いると,

$$-\frac{\partial\phi(r')}{\partial r'} = \frac{m\sigma^2}{\varepsilon\tau^2} \frac{d^2r'}{dt^2}$$
(2.14)

となる.ここで両辺の微分項を1としてオーダーを比較すると,

$$\frac{m\sigma^2}{\varepsilon\tau^2} = 1 \tag{2.15}$$

となるので、

$$\tau = \sigma \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}}$$
(2.16)

として時間スケール τ が求まる.この τ はr'=1となるのに要する時間のオーダーであるので、時間刻み Δt は τ に対して差分誤差が出ない程度のオーダーに設定する必要がある.本研究の水素のパラメータでは τ_{H2} =8.6×10⁻¹³ s であるので、 Δt_{H2} =5.0×10⁻¹⁵ s 程度の値であればよい.

2.3.3 カットオフ

Lennard-Jones ポテンシャルは分子間距離の6乗に反比例する.また、一般的に等方的な系では 1 つの分子に対して距離 $r \rightarrow r+dr$ の球殻内部に存在する分子の数はrの2乗に比例する.そのため Lennard-Jones ポテンシャルによる力の和は距離の増加にともなって収束する.そこで実際の計算 では Lennard-Jones ポテンシャルに関して、あるカットオフ距離 r_c で計算を打ち切り、計算負荷を 軽減することが頻繁に行われる.本研究ではそれぞれの分子間のポテンシャルパラメータの σ を 用いて r_c =3.5 σ として計算を行った.ただし、本研究では水素吸蔵量を定量的に計算することを 目標としているので、 r_c の値が水素吸蔵量に与える影響について考察する必要がある.このこと については2.7 で述べる.

2.4 周期境界条件

物質の諸性質を考えるとき,通常のマクロな性質を持つ物質には 10²³ 個程度の分子が含まれる ことになるが,計算機でこれら全てを取り扱うのは現実的ではない.そこで,一部の分子を取り 出してきて直方体の計算領域(基本セル)の中に配置するが,ここで境界条件を設定する必要が ある.一般に物質は表面付近と内部とでは異なる性質を示すため,表面の影響のない内部の状態 (バルク状態)をシミュレートしようとすると,表面の影響を無視できる程度の多数の分子を用 いたマクロな系を構成し,その内部に関して性質を調べなければならない.しかし周期境界条件 を用いることにより,表面の影響のない内部の状態をマクロな系に比べて圧倒的に少ない分子数 で表現できる.

周期境界条件を二次元平面で表現したものを Fig. 2.5 に示す.周期境界条件では,基本セルの周 り全てに基本セルと全く同じ運動をするイメージセルを配置する.基本セル内から飛び出した分 子は反対側の壁から同じ速度で入ってくる.また,基本セル内の分子には基本セル内だけでなく, イメージセルの分子からの力の寄与も加える.このような境界条件を施すと計算領域が無限に並 ぶことになり,これによって表面の存在しないバルクの状態が再現できたと言える.

実際の計算においては、計算時間の短縮および空間等方性を実現するため、分子に加わる力を 計算する際、分子間距離 r がカットオフ距離 r_cより離れた分子からの力の寄与は無視する.

本研究では上下面および4方の側面に周期境界条件を設定し、計算セルの大きさは、イメージ セルのSWNTバンドルが基本セルのSWNTバンドルに吸着している水素分子に影響を及ぼさない ように決定した.



Fig. 2.5 Periodic boundary condition.

2.5 温度制御

分子動力学法の計算では系は力学系として保存されるため、数値積分の時間刻みが十分小さく 数値計算の誤差がなければ系の全体エネルギーは一定に保たれる.従って、系の全運動エネルギ ーの平均として計算される温度は、全ポテンシャルエネルギーの変動に影響され、制御を加える ことなく温度を特定の値に保つことは困難である.

本研究では、吸着等温線を得るため、速度スケーリングによる温度制御を適宜行った.設定温度を *T_c*、実際の系の温度を *T*とすると、各分子の速度を

$$v' = v \sqrt{\frac{T_c}{T}}$$
(2.17)

と v から v'へ補正することで系の温度を設定温度に保つようにする.温度制御を行っている間は 系全体のエネルギーは保存されないが,同一条件である程度計算を続けると平衡状態に到達しポ テンシャルエネルギーが安定する.水素吸着量の計算はこの安定状態の下で行った.

2.6 圧力の制御と算出

本研究では、一定温度下における圧力と水素吸蔵量の関係を観察するために、計算セルの大き さを連続的に変化させる方法をとった.具体的には、周期境界による悪影響が出ない範囲で x, y, z の全方向に関して等速度で計算セルを縮小・拡大した.圧力変化は、その速度が速すぎて系が平 衡状態に達する前に圧力が変わってしまうことが無いよう十分小さい値出なければならない.試 しに、ある典型的な系で圧力変化の速度を 1.0 m/s と 2.0 m/s の 2 通りで計算してみたところ、Fig. 2.6 に示すように水素の吸着等温線がほぼ一致した.そこで計算セルの変化速度は 2.0 m/s 以下で あれば良いとした.

系の圧力は、カットオフの影響で SWNTs と相互作用を持たない領域の水素を用いて、ビリアルの公式と、Lennard-Jones 流体の圧力を分子の密度から求める方法の2つの方法で計算した.



Fig. 2.6 Dependence of isotherm on cell size changing speed.

2.7 水素吸着量の計算

2.7.1 絶対吸着量と表面過剰量

吸着量には絶対吸着量 nad と表面過剰量 nex があり、それぞれの定義は以下の数式で表される.

$$n_{ab} = \int_{0}^{L} \rho_{ad}(r) dr = \int_{V_{ad}} \rho_{ad}(r) dr$$
(2.18)

$$n_{ex} = n_{ab} - \rho_g V_{ad} \tag{2.19}$$

ここで、 $\rho_{ad} \geq \rho_g$ はそれぞれ吸着層密度とバルク密度、 V_{ad} は吸着層の体積、Lは吸着層の厚さである。絶対吸着量と表面過剰量の違いを模式的に表現したものを Fig. 2.7 に示す。領域 A が表面過 剰量で、A+B が絶対吸着量である。実際の吸着実験から求まるのは表面過剰量であるが、計算で 表面過剰量を求める場合、吸着材料の体積を見積もる必要がある。Kaneko ら(11)によると、細孔 を持つ炭素材料の細孔径 ω は以下の数式で表される。

$$\omega = H - \left(2z_0 - \sigma_{ff}\right) \tag{2.20}$$

ここで、*H* は細孔の互いに反対側に位置する炭素原子間距離、 z_0 は炭素材料と吸着気体の最近接距離、 σ ff は吸着気体間のポテンシャルパラメータの値である.本研究では、最近接距離は Kaneko らに倣い炭素原子-水素分子間のポテンシャルパラメータの σ を用いて $z_0 = 0.8506\sigma$ とし、SWNT の厚さを 2ω として SWNT の体積を決定し、表面過剰量を計算した.また絶対吸着量は、2.7.3 で述べる方法で吸着状態にあると判定された水素分子の数から計算した.



なお、以後特に断りなく吸着量と言う場合には、絶対吸着量を意味するものとする.

Fig. 2.7 Absolute adsorbed amount and surface excess mass. A+B: absolute adsorbed amount, A: surface excess mass.

Fig. 2.8 に示すように、SWNT バンドルの吸着サイトとして、個々のSWNT 内部の Endhedral サイトと、SWNT の間の Interstitial サイト、SWNT バンドルの周りの Outer サイトの3 通りが考えられる.現実のSWNT は数マイクロメートルの長さを持つので前述の周期境界条件を利用して無限に長いSWNT を考えることも可能である.しかし無限に長いチューブを想定してしまうと、SWNTの六圓環の炭素原子間距離は約1.4 Å であり水素分子は六圓環を通過して Endhedral に入り込めないことから、Endhedral への吸着を観察することが出来なくなってしまう.そこで本研究では約27 Å の短い SWNT を用いることで Endhedral への吸着もシミュレートとした.短い SWNT を用いて水素吸蔵量を計算することの妥当性については後述する.



Fig. 2.8 Adsorption sites.

2.7.3 吸着状態の判定

本研究で扱う吸着は水素原子と炭素原子が共有結合を形成する化学吸着ではなく、水素が SWNT から及ぼされる分子間力(ファンデルワールス力)によって引き付けられるという物理吸 着であるため、吸着されているかどうかの判定が難しい.客観的に水素吸蔵量を計算するために は量的な指標が必要なので、本研究ではある水素が SWNTs に吸着されているかどうかを SWNT からの距離とそのポテンシャルエネルギーで判定することとした.

温度 77 K, 圧力 10 MPa における SWNT 付近の水素分子の 2 次元密度分布と 2 次元ポテンシャル分布を Fig. 2.9 に示す. SWNT 周辺は水素の密度が大きく,ポテンシャルエネルギーが低いことがはっきり分かる. Fig. 2.10 に示した 1 次元の密度分布を見ると, Outer サイトには 2 層の吸着層が存在することがはっきりと分かる. SWNT 表面から 2 層目までの距離を水素分子間と炭素原子-水素分子間のポテンシャルパラメータで表すとほぼ σ_{HC} + σ_{HH} であるが,距離の閾値は, 2 層目の水素分子を完全に含むように 0.5 σ_{HH} 大きく取ることにした。

ー方ポテンシャルエネルギーの閾値は,距離の閾値での値とすると 12 meV あたりになるが,この値だと SWNT バンドル近傍以外にも存在するため,密度分布で 2 層目の極大値を示した距離におけるポテンシャルエネルギーの値をとって-18.7 meV (3.0×10⁻²¹ J)とした.

この両方の基準をクリアする水素分子が吸着状態にあると判断した.





(b) Potential energy distribution of hydrogen





Fig. 2.10 One-dimensional density and potential energy distributions of hydrogen molecules.

2.7.4 吸着量の算出

吸着状態を判定して吸着量を計算するにあたり、短い SWNT を使って計算している影響と分子間の相互作用をカットオフしていることの影響を考察しておく必要がある.

短い SWNT を使って計算を行っていると,現実の数マイクロメートルの SWNT による水素吸着 にはほとんど影響を及ぼさないはずである SWNT の端の効果が大きく現れてくる恐れがある. SWNT の端部の影響を確認するため, SWNT の軸方向に垂直な面ごとに水素吸着量を求めてみた. その結果を Fig. 2.8 に示す.

破線より右側はSWNTから十分なファンデルワールス力を受けられないため水素の吸着量が低下していることが分かる.水素吸着量が低下してしまう領域が端から 5,6 層程度ということはSWNTの長さやカットオフの値に関係なく一定であったので、本研究で水素吸蔵量を計算する際は端から6層は除外して考えた.

カットオフが水素吸蔵量に与える影響についても 3.5σ と 6.0σ の 2 通りのカットオフで水素吸 蔵量を計算して調べたが、7 本の SWNT バンドルの水素吸蔵量にはほとんど変化が見られなかっ たため、カットオフは 3.5σ で十分であると考える.

本研究では、SWNT が 7 本のバンドルの場合には、周りの 6 本の SWNT の中心を結んだ六角形 を断面積とし、SWNT の両端を除いた領域を水素吸着量の算出に用いる体積と決め、絶対吸着量 と表面過剰量を炭素重量あたりと体積あたりの値として求めた. SWNT が 1 本の場合は吸着体積 を決定するのが難しいため、炭素重量あたりの絶対吸着量のみを求めた.



Fig. 2.8 Edge effect.

第3章 SWNTsの水素吸蔵

3.1 初期配置からの吸着過程

初期配置から温度を 77 K に制御しつつ計算を行い,7本の(10,10)SWNT バンドルの周りに水素 分子が吸着していく様子を観察した.その様子を Fig. 3.1 に示す.



Fig. 3.1 Snapshots of initial adsorption process.

fcc 構造で配置されていた水素分子が拡散していき, SWNT バンドルの周りに吸着されていく様 子が観察できる.まだごく少ない水素分子しか SWNT バンドルの周りに辿りつけていない Fig. 3.1(b)の段階では,一度は吸着状態になる水素分子も跳ね返ってしまうが, SWNT バンドルの周り の水素分子密度が高くなってくるにつれ,まず Outer サイトに水素分子が吸着していき,その後 Endohedral サイトと Interstitial サイトにも水素分子が吸着していく.それぞれの吸着サイトにおけ る水素分子吸着数の時間変化を Fig. 3.2 に示す. SWNT バンドルによる水素分子の吸着が進んでい くと一時的に吸着層の周りの水素分子密度が希薄になるが (Fig. 3.1(d)), SWNT バンドルから離 れたところに位置し,バルク状態にあると考えられる水素分子が再び拡散して吸着層の周りに集 まってくることで更に吸着する水素分子の数が増えていく.最終的に Endohedral サイトと Outer サイトの水素吸着数が同程度で安定し, Interstitial サイトの吸着数はそれらの約 10 分の 1 であっ た.しかし,吸着サイトごとの水素吸着数の割合は,系の圧力やバンドルを構成する SWNT の数 およびその幾何学構造など様々な要素に依存し,従って上述した吸着量の割合は一定ではないと 考えられる.本計算において,系が平衡状態に達したと考えられる時点での圧力は約 10 MPa であ った.



Fig. 3.2 Time profile of the number of adsorbed hydrogen molecules.

3.2 SWNTs による水素吸着

(10,10)の幾何学構造を持つ7本のSWNT バンドルに温度77K, 圧力10 MPa で水素を吸着させ た様子とその時のポテンシャルエネルギー分布をFig. 3.3 に示す. Endohedral サイトと Outer サイ トに比較的強い吸着層が存在するとともに, Endohedral サイトの吸着層の更に内側や Outer サイト の吸着層の外側および Interstitial サイトにも吸着が見られる. ポテンシャルエネルギーは, Endohedral サイトの吸着層で約-70 meV, Outer サイトの吸着層で約-50 meV と低くなっているが, Outer サイトの吸着層の中でも2本のSWNT から相互作用を受けている部分は約-80 meV であり, Interstitial サイトでは約-110 meV と特に低くなっている. このことから, 複数のSWNT から相互 作用を受けるとポテンシャルエネルギーは非常に低くなることが分かる.



Fig. 3.3 Snapshot and potential energy distribution of hydrogen molecules adsorbed on (10,10) SWNTs.

吸着層の様子をより詳細に観察するため,温度や圧力は同じ条件で1本の(10,10)の SWNT に水 素分子が吸着する様子を調べた. (10,10)の SWNT 付近のスナップショットと水素分子の一次元密 度分布を Fig. 3.4 に, (10,10)SWNT の吸着層のスナップショットを Fig. 3.5 に示す. 1次元密度分 布を見ると,1本の SWNT でも7本の場合同様 Endohedral サイトと Outer サイトに一層ずつ強い 吸着層があることが確認出来る.



Fig. 3.4 Snapshot of hydrogen molecules adsorbed on (10,10) SWNT at 77 K.



Fig. 3.5 Snapshots of adsorption layers.

Fig. 3.5 のスナップショットについては少し説明を要する.まず,球は水素分子であり,線分は 炭素原子間を結ぶボンドである.炭素原子は,水素分子が見えやすいように非表示にしてある. 上下方向は SWNT の軸方向であるが,左右方向は水素分子が SWNT 表面のどの部分に吸着してい るのか分かるように円周方向となっており,従って SWNT はグラフェン状に見える.例えば,炭 素原子間のボンドが交わっている点,即ち炭素原子と水素分子が重なって見える時は,その炭素 原子と水素分子が SWNT の軸からの同一垂線上に存在することを意味する.図中のσ_{HH}は,極座 標表示による歪みを考慮に入れて,吸着層曲面上における水素分子間ポテンシャルσ_{HH}の大きさ がどうなるかを示したものである.

Fig. 3.5(a)に示した Endohedral サイトの吸着層を見てみると、水素分子が比較的規則正しく並ん ではいるが、隣り合う六圓環上に水素分子が存在すると分子間距離が非常に近くなってしまうた め、少し距離をおいて分布している.一方 Outer サイトの吸着層は、かなり密につまっているよ うに見えるとともに、ポテンシャル的に有利な六圓環の中央に位置している水素分子が多く見ら れる (Fig. 3.5(b)).しかし、図中に示した*σ*_{HH}のスケールを見ると分かるように、実際は水素分子 間の距離はどちらもほぼ同じであり、水素密度は Fig. 3.4 に示した通り Endohedral サイトの吸着層 の方が高くなっている.

Outer サイトの吸着層の特徴として,吸着された水素分子が,Fig. 3.5 のスナップショットで言 うところの上下方向つまり SWNT の軸方向よりも,それと 60 度傾いた方向を好んで整列してい ることが挙げられる.このことは恐らくアームチェア型の SWNT 全般に共通して言えることで, SWNT の軸方向に水素分子が整列しようとすると,隣り合う六圓環の中央に配置すると水素分子 間距離が近くなり過ぎてポテンシャルが高くなってしまい,間に1つ六圓環をあけて配置すると, 今度は水素分子間距離が長くなり過ぎてそれ程ポテンシャルが低くなくなってしまう.ところが 60 度傾いた方向で整列すると,隣り合う六圓環の中央に水素分子が配置した時に SWNT の曲率の 影響で水素分子間距離がちょうど水素分子間のポテンシャルも非常に低くなる値に近づくことが 出来るのである.このため吸着された水素分子が整列する方向に異方性が発生するのだと考えら れる.

3.3 吸着等温線

3.3.1 温度と水素吸着量

(10,10)の幾何学構造を持つ7本のSWNTバンドルの,温度77Kと300Kにおける水素吸着等温線をFig. 3.6に、それぞれの温度の10 MPaにおける吸着の様子をFig. 3.7に示す.まず,温度300Kにおける水素吸着量が77Kのものと比べて明らかに小さいことが分かる.また圧力が同じ場合、バルク状態では当然温度が低いほど水素の密度は大きくなるが、そのことは吸着層の水素についても同様であり、常温における吸着層の水素密度は低く、層と呼べるほどのものを形成していないことが分かる.また、温度77Kでは数MPaの圧力で表面過剰量が極大値を持つことが分かるが、これは、ある程度圧力が高くなってくると、元々密度が比較的高い吸着層よりもバルク状態の水素の方が密度が急激に上昇するためであると考えられる.一方、温度300Kでは表面過剰量は圧力の上昇にともなって単調増加している.この理由は、圧力が大きくなると密度が大きくなり、水素が吸着状態になりやすくなるためであると考えられる.つまり、吸着量の極大は圧力よりも水素の密度に依存していると考えられる.

次に,(10,10)の SWNT バンドルの圧力 10 MPa における水素吸着等圧線を Fig. 3.8 に示す.絶対 吸着量は温度上昇に伴い単調減少しているが,表面過剰量は 100 K のあたりで極大値を持つこと が分かる.この理由は次のように考えられる.圧力を一定に保ちながら温度を 77 K から上昇させ ていくと,100 K 前後までは,バルク状態の密度は小さくなっていくのに対し,吸着層の水素は 炭素原子と水素分子の間の相互作用は相対的に強いため密度がそれほど小さくならず表面過剰量 は増加するが,さらに温度を上げていくと,水素分子の運動エネルギーが,SWNTs が吸着状態を 維持できる閾値を越えてしまい,その結果表面過剰量が減少していく.



Fig. 3.6 Isotherms of hydrogen adsorption on SWNTs.



Fig. 3.7 Snapshots of hydrogen adsorption on (10,10) SWNTs at 10 MPa.



Fig. 3.8 Isobars of hydrogen adsorption on (10,10) SWNTs.

3.3.2 SWNT の直径と水素吸着量

温度77 Kにおける7本の(10,10)SWNT バンドルと(16,16)SWNT バンドルの吸着等温線をFig. 3.9 に、それぞれのSWNT バンドルの圧力10 MPa における吸着の様子をFig. 3.10 に示す. 重量あた りの水素吸着量は、直径が大きくなると、曲率が小さくなって Interstitial サイトにたくさん吸着出 来るようになり、また Endohedral サイトの吸着量も大きくなるため、(16,16)のSWNT バンドルの 方が大きくなっていることが分かる. ところが圧力が小さくなると重量あたりの水素吸着量はど ちらもほとんど変わらなくなり、体積あたりの水素吸着量に至っては(16,16)よりも(10,10)の SWNT バンドルの方が有利になっていることが分かる. この理由は、個々のSWNT 内部のポテン シャルエネルギーは(16,16)よりも(10,10)のSWNTの方が低く、(10,10)のSWNT バンドルは水素の 密度が多少小さくなっても水素吸着状態を保つことが出来るが、(16,16)のSWNT バンドルは水素の 中心軸付近の水素を吸着していられなくなってしまうためである考えられる.



Fig. 3.9 Isotherms of hydrogen adsorption on SWNTs.



Fig. 3.10 Snapshots of hydrogen adsorption at 10 MPa.

3.3.3 相転移と水素吸着量

(10,10)の幾何学構造を持つ7本のSWNTバンドルに、温度77K, 圧力10 MPaで水素を吸着させると, Fig. 3.3 に示した吸着状態で安定する. この時インタースティシャルサイトには、3本のSWNTの中央に僅かに吸着が見られるだけで、2本のSWNTの間には吸着が見られない.しかし、高圧では相転移が起こり2本のSWNTの間にも水素が吸着することがYeら⁽¹²⁾によって予測されており、また本研究では計算負荷を軽減するためSWNTを剛体と見なしている影響で現実よりSWNT間に水素分子が入り込みにくくなっていると考えられることから、個々のSWNT間のファンデルワールス力を10分の1に弱めて計算を行ってみた.するとFig. 3.11に見られるように水素分子がSWNTを押し分けてSWNT間に入り込んでいく様子を観察することが出来た. その後SWNT間のファンデルワールス力を通常の値に変更し、系全体のポテンシャルエネルギーを安定させるためしばらく計算を続けたところ、SWNT間に入り込んだ水素分子は出て行かずにそのままSWNT間に吸着していた.この時のSWNT間のポテンシャルエネルギーを調べたところ、約-80meVであった.



Fig. 3.11 Snapshots of hydrogen molecules intruding between (10,10) SWNTs.

このことから,水素がSWNT バンドルに吸着されている状態には、主にSWNT バンドルの周囲 と個々のSWNT 内部にのみ水素が吸着している安定状態(Fig. 3.12(a), Close Packed)と、個々の SWNT 間にもたくさんの水素が吸着した準安定状態(Fig. 3.12(b), Interstitially Filled)が存在する と考えられる.温度77Kにおける(16,16)のSWNT バンドルのInterstitially Filled 状態とClose Packed 状態の吸着等温線をFig. 3.13 に、それぞれの吸着状態の圧力 10 MPa における吸着の様子をFig. 3.14 に示す.やはり Interstitially Filled の状態の方が水素吸着量が大きいことが分かるが、圧力が 小さくなるとSWNT 間の水素が抜けてしまうため、Interstitially Filled の状態とClose Packed の状 態の吸着等温線が一致する.圧力降下にともないSWNT 間の水素が抜けていく様子をFig. 3.15 に 示す.Outer サイトに吸着していた水素が徐々に減っていき、そして圧力 3.4 MPa のあたりで Interstitial サイトに吸着していた水素が急激に減り、さらに圧力を下げていくと Interstitial サイト に吸着していた水素分子がほぼ完全に抜けてしまう.なお、Interstitially Filled の状態から Close Packed の状態に相転移する圧力は、圧力を変化させる速度や分子間相互作用のパラメータの値な どに依存するため、数 MPa と考えるのが妥当であろう.



(a) Close packed



(b) Interstitially filled

Fig. 3.12 Snapshots of stable states.



Fig. 3.13 Isotherms of hydrogen adsorption on (16,16) SWNTs.



Fig. 3.14 Snapshots of hydrogen adsorption on (16,16) SWNTs at 10 MPa.



Fig. 3.15 Snapshots of phase transition.

3.4 他のシミュレーション結果との比較

Wang ら⁽¹³⁾のシミュレーション結果と重量あたりの絶対吸着量の吸着等温線を比較した様子を Fig. 3.16(a)に示す.ここで,Wangらの計算結果は吸着材料として(9,9)のSWNTsを,本研究の結 果は(10,10)のSWNTsを用いたものであり,温度はともに77Kである.Wangらの結果は,若干数 値は異なるが本研究の計算結果と定性的にはよく一致している.

Fig. 3.16(b)は Williams ら⁽⁹⁾のシミュレーション結果と重量あたりの表面過剰量の吸着等温線を 比較したもので、どちらも温度 77 K における 7 本の(10,10)SWNT バンドルが吸着材料である. Williams らの結果を見ると、データ点数が少ないこともあり明確なことは言えないが、10 MPa 前 後かあるいはそれ以上の圧力で表面過剰量が極大値をもつように見受けられる.本研究が示した ように数 MPa で表面過剰量が最大となるのか、それとも Williams らが示したようにもっと高い圧 力で最大となるのかは、その結果によって高圧での水素吸着量に大きな違いが生まれるため、 SWNTs の水素吸蔵材料としての可能性を占う上で非常に重要な問題である.我々は、圧力がある 程度高くなってしまうと、吸着層は元々密度が高いためなかなかそれ以上高密度にはならないが、 バルク状態の水素は吸着層に比べて密度が低いはずであるから、より高密度になり得るし、その 結果表面過剰量が減少していくのではないかとの立場である.しかし、あくまで本研究の計算結 果ではそのある程度高い圧力という閾値が数 MPa となったということであり、その閾値がどの程 度正しいのかについては更に検討が必要であろう.



Fig. 3.16 Comparisons with other simulations.

3.5 DOE 目標との比較

本研究のシミュレーション結果の吸着等温線から圧力 10 MPa における重量あたりの絶対吸着 量を求めると、温度 77 K においては、(10,10)の SWNT バンドルで約3 wt%、(16,16)の SWNT バ ンドルで約5 wt%となり、相転移を考慮した Interstitially Filled 状態の(16,16)SWNT バンドルでは 約7 wt%にまで及んだ.しかし温度を 300 K とするとほとんど水素の吸着が見られなくなり、 (10,10)SWNT バンドルの吸着量は1 wt%にも満たなかった.つまり、本研究で使用した分子間ポ テンシャルが正しければ、温度 77 K, 圧力 10 MPa では、(16,16)の SWNTs が相転移して Interstitially Filled の状態になることで重量あたりの DOE 目標を達成出来ることが分かったが、車載用燃料電 池の燃料として水素を考える場合には燃料タンクの体積と重量を小さく抑える必要があり、その ことを考えると 77 K という温度は現実的ではなく、やはり常温で高い水素吸着量を得られる必要 がある.しかし本研究の計算結果では、温度 300 K における水素吸着量は1 wt%にも満たない小 さな値であることから、本研究で用いた分子間相互作用のパラメータの値に大きな誤りがない限 り、SWNTs と水素の間の相互作用は弱く、物理吸着のみによる SWNTs の水素吸着能力は小さい と結論付けざるを得ない.Fig. 3.17 に本研究における SWNTs の水素吸着量の計算結果と DOE の 目標値の比較を Fig. 3.17 に示しておく.



Fig. 3.17 Comparison of simulation results of hydrogen adsorption with DOE.

第4章 常温における炭素材料の水素吸蔵

4.1 SWNTs 以外の新しい炭素材料の水素吸蔵

第3章で述べたとおり、SWNTs では常温で DOE 目標を達成出来るほど多くの水素を物理吸着 することは難しいことが分かった.そこで本節では吸着材料の幾何学構造が変化すると常温での 水素吸着量どう変化するのか確かめるため、SWNTs 同様新しい炭素材料として知られている Double-Walled Carbon Nanotubes (DWNTs) と Single-Walled Carbon Nanohorns (SWNHs) に焦点を 当ててみることにする.

4.1.1 DWNT による水素吸着

Fig. 4.1 に示すように、DWNT は SWNT を同心円状に 2 枚重ねた幾何学構造を持っている. その幾何学構造の違いから、SWNTs よりも DWNTs の方が水素分子との相互作用が強いことが十分考えられ、常温でも水素分子を多く吸着するのではないかと考えた. ところが現時点でその存在が確認されている DWNTs は内側と外側の SWNT の面間距離が 4 Å 未満のものだけであり、この場合内側と外側の SWNT の間に水素分子が入り込むことが出来ず吸着しないため、DWNT の表面積が有効に使われておらず大きな吸着量は得られないと考えられる. そこで、将来的に SWNT 面間距離が大きい DWNTs を作ることが出来るようになると想定し、(10,10)と(20,20)の SWNT が重なって出来た 1 本の DWNT の常温における水素吸着の性質を調べた.

温度 300 K, 圧力 10 MPa で吸着した水素のポテンシャルエネルギーを(16,16)の SWNT と比べた ところ, DWNT では SWNT 面間で非常にポテンシャルが低くなった(Fig. 4.2). しかし, 炭素重 量あたりの水素吸蔵量を計算したところ, (16,16)の SWNT が 1.05 wt% (Fig. 4.3(a)), DWNT は 1.1 wt% (Fig. 4.3(b)) で, 僅かに(16,16)の SWNT よりは大きくなったが大きな差は見られなかった. SWNT 層間距離の最適化や, 3 枚以上の SWNT を重ねた多層炭素ナノチューブ (MWNT) を用い



Fig. 4.1 Structure of DWNT.



Fig. 4.2 Comparison of one-dimensional potential energy distributions of hydrogen adsorption between (16,16) SWNT and DWNT.



- (a) 1.05 wt% on (16,16) SWNT
- (b) 1.1 wt% on (10,10) and (16,16) DWNT

Fig. 4.3 Snapshots of hydrogen adsorption on SWNT and DWNT.

ることであるいは高い水素吸着量が得られるかも知れないが、それでも重量あたりの水素吸着量が5倍や6倍に増えるとは考えにくく、従って MWNTsを用いても常温で DOE 目標を達成する水素吸着量を得ることは難しいと言えるであろう.

4.1.2 SWNH による水素吸着

SWNH は, Fig. 4.4 に示すように, グラフェンを巻いて円錐状にした幾何学構造をしている. 円 錐構造である SWNH の内部は円柱構造である SWNT や DWNT とは異なるポテンシャル分布をし ており(Fig. 4.5), そのため水素吸着の性質も異なるのではないかと考えた.

温度 300 K, 圧力 10 MPa で 1 本の SWNH の水素吸着量を計算したところ 1.0 wt%となり,前節 で求めた(16,16)の SWNT や DWNT よりも吸着量が小さいという結果に終わった.しかしながら, Fig. 4.5 に示したように, SWNH 内部の先端付近は非常にポテンシャルエネルギーが低いことから, 実験で非常に大きな水素吸着量が報告されている,SWNH が重なったようなヘリングボーン構造 の炭素材料であればあるいは大きな水素吸着量が得られるかも知れない.本研究では計算するに は至らなかったが,ヘリングボーン構造の水素吸蔵については今後の研究に期待する.



Fig. 4.4 Structure of SWNH.



Fig. 4.5 Potential energy distribution of hydrogen molecules adsorbed on SWNH.

4.2 エフュージョンと水素吸蔵

ここまでの計算で炭素材料の表面に普通に吸着させただけでは常温で高い水素吸着量が得られ ないことが分かった.そこで、単純に表面に吸着させるのではなく、小さな入り口をもつ閉じた 構造を考え、その中に水素を高密度で吸着することは出来ないかと考えた.これはエフュージョ ンという、吸着の世界でその存在が予想されている現象の検証にも繋がる.エフュージョン現象 は、吸着材が閉じた構造をしていると、その曲率の影響などで内部に吸着した気体は外に出るこ とが困難だが、外部の気体は容易に内部に入ってくるという非平衡が発生し、その結果高い吸着 量が得られるというものである.

閉じた構造として, 側壁に小さな穴を開け, 軸方向は周期境界とした(10,10)の SWNT と, (10,10) の SWNT の両端をフラーレンキャップで閉じ, その片方に小さな穴を開けたものを考えた. 穴は 出来るだけ小さくかつ水素分子が通過し得る大きさということで, どちらも炭素原子 8 個分の穴 が開いた構造とした. それぞれの構造を Fig. 4.6 に示す.

それぞれの系を温度 77 K, 圧力 10 MPa で安定させたところ, 側壁に穴を開けた SWNT の水素 吸着量は 1.1 wt%, フラーレンキャップに穴を開けた SWNT の水素吸着量は 1.05 wt%となり, や はり(16,16)の SWNT とほとんど同じ水素吸着量となった.

エフュージョン現象が起こるまでには長い時間がかかるのではないかと考え,吸着量に現れないまでも系に何らかの変化が出ていないか確かめるため,それぞれの系について,SWNTの内部と外部で速度分布を比較してみた.しかし,いずれについてもSWNTの内部と外部の違いも,速度分布の異方性も見られなかった.Fig. 4.7 に,フラーレンキャップに小さな穴を開けたSWNTを用いた系の速度分布を示す.



(a) Wall-defected SWNT

(b) Cap-defected SWNT

Fig. 4.6 Structures of defected SWNTs.



Fig. 4.7 Velocity distribution of hydrogen molecules.

結局エフュージョン現象は確認できず、大きな水素吸着量も得られなかった.更に計算を続け たらどうなるのかという点や、また SWNT の太さ、穴の大きさを変えたらどうなるのかという点 ははまだまだ未知数ではあるが、例えエフュージョンによって水素分子の運動に非平衡が生じ、 Endohedral サイトの水素密度がある程度高くなったとしても、常温では SWNTs の Interstitial サイ トには水素がほとんど吸着せず、従って DOE 目標を達成することは難しいと考えられる.

4.3 仮想的なポテンシャルでの水素吸蔵

SWNTs から幾何学形状を変えて DWNTs や SWNHs にしても、またエフュージョン現象を活用 して閉じた空間に水素を吸着させようとしても、常温で高い吸着量を得ることは困難であること が分かった.しかし、本研究で用いたポテンシャルパラメータが現実の現象を全く忠実に再現し ているとは考えられず、また原子の電子状態を操作することで分子間相互作用を強くすることが 出来るようになりつつあることから、この節ではどの程度強い相互作用が水素分子と SWNTs の間 に働けば DOE 目標を達成することが出来るのか確かめてみることにする.

炭素原子-水素分子間のポテンシャルパラメータの ε の値を2倍,4倍,10倍と変化させ,(10,10) のSWNT バンドルに水素が吸着する様子を調べた. 温度 300 K, 圧力 10 MPa におけるそれぞれの 吸着の様子を Fig. 4.8 に, ε の値がそのままのものと並べて示す. 但し, SWNT 表面の吸着の様子 は1本の SWNT の系で代替して計算したものである.

 ε が1倍の際はSWNTバンドルの周りにまばらに吸着しているだけで吸着層とはとても呼べな かったものが、 ε が2倍、4倍と大きくなるにつれてしっかりとした吸着層になってゆき、10倍 の ε ではかなり高密度で水素分子が吸着している.温度77Kでの吸着との大きな違いは、77Kで はSWNTバンドルの周りに吸着層が2層確認できたが、300Kの温度では ε が4倍程度まではOuter サイトに2層目の吸着層はほとんど見られず、 ε が10倍でようやく2層目の吸着層を確認するこ とが出来ることである.しかしこの2層目の吸着層は規則正しく間隔を空けて吸着していること からも分かるように、非常にポテンシャルが有利な点に吸着しているだけで、吸着層とは言えな いようなものである.このことから、常温で水素を吸着するためには極めて低いポテンシャルが 必要であり、1層目の吸着層にどれだけ多くの水素分子を吸着できるかが非常に重要になってく ると言える.温度300K、圧力10MPaでの水素吸着量は、そのままの ε では1wt%未満であった ものが、2倍の ε で1.8 wt%、4倍で3.0 wt%、10倍で4.4 wt%であった.

Fig. 4.8 を見て分かるように、炭素原子ー水素分子間ポテンシャルの ε を10倍に大きくしても、 SWNT間ポテンシャルの ε を弱めることなしに Close Packed 状態から Interstitially Filled 状態への 相転移を観察することは出来なかったが、炭素原子ー水素分子間ポテンシャルの ε が4倍と10倍 の時、SWNT間ポテンシャルの ε をそれぞれ5分の1と2分の1にすることで相転移を観察する ことが出来た. Close Packed 状態と Interstitially Filled 状態で系全体のポテンシャルエネルギーを比 べたところ Interstitially Filled 状態の方が低かったことから、相転移のバリアを越えるのに大きな エネルギーが必要ではあるが、そのバリアさえ越えることさえ出来れば Interstitially Filled 状態は 安定に存在すると言える. この状態における水素吸着量は、4倍の ε で5.5 wt%、10倍で8.5 wt% となり、10倍においては体積あたりの水素吸着量も85 kg H₂/m³となって DOE 目標を大きく上回 ることが分かった. 4倍の ε の系の圧力を20 MPa まで高めてみたが、吸着量は僅かしか増えず、 DOE 目標には達しなかった.



Fig. 4.8 Hydrogen adsorption with fictious interaction. The L-J parameter ε was changed up to 10 times. Left: whole snapshots, center: endohedral adsorption layer, right: Outer adsorption layer.

(d) 10*ε*

0

また,SWNT の幾何学構造を(16,16)に変えて炭素原子-水素分子間ポテンシャルの ε を 4 倍に して計算してみたところ,Interstitially Filled 状態をシミュレートしても,温度 300 K, 圧力 10 MPa では吸着量は 6.0 wt%と DOE 目標には達しなかったが,さらに圧力を上げていったところ,15 MPa ので重量あたり 6.3 wt%となり DOE 目標を達成できることが分かった.しかし,体積あたりの水 素吸着量は 51 kg H₂/m⁻³ と DOE 目標には達しなかった.常温では圧力を高くしていっても水素吸 着量があまり大きく増えないのは,吸着層が 1 層にしかならないため,その吸着層の密度がある 程度高くなってしまうとそれ以上吸着されなくなってしまうからであると考えられる.

第5章 結論

分子動力学法を用いて SWNTs による水素の物理吸着の性質について詳細に調べるとともにそ の吸着量を見積もった.その結果,77 Kの低温では Endohedral サイトと Outer サイトに強い吸着 層ができ,(16,16)の SWNT バンドルを Interstitially Filled の状態にすることで圧力 10 MPa で 7 wt% の炭素重量あたりの水素吸着量が得られたが,常温ではほとんど水素を吸着せず,温度 300 K, 圧力 10 MPa での(10,10)SWNT バンドルの水素吸着量は 1 wt%にも満たないことが分かった.この ことから,水素分子と SWNTs の間に働く相互作用は,温度が高くなって水素分子の運動エネルギ ーが大きくなってしまうと吸着状態を保てなくなってしまう程度の弱いものであることが分かっ た.また,絶対吸着量は温度上昇に伴い単調減少,圧力上昇に伴い単調増加するが,表面過剰量 はある温度,圧力で最大値を取ることが分かった.

常温で水素を多く吸着するためにはどうすればよいのか考察し,吸着材料の幾何学構造を変更 して DWNT や SWNH に水素を吸着させてみたが,やはり大きな吸着量は得られないことが分か った.また,エフュージョン現象を活用することにより大きな吸着量が得られる可能性について も考慮し,SWNT のフラーレンキャップや側壁に穴が開いた構造に水素を吸着させてみたが,エ フュージョン現象の効果は確認できず,大きな吸着量は得られなかった.

以上の計算結果から、常温において常識的な物理吸着のみで DOE 目標を達成するのは難しいと 判断し、どの程度強い相互作用が炭素原子と水素分子の間に働けば常温で DOE 目標を達成できる のか計算したところ、10 MPa の圧力において、4 倍の相互作用が働いても DOE 目標には届かない が、10 倍の相互作用が働けば DOE 目標を達成できるという結果が得られた.このことから、SWNTs が常温で水素を多く吸着するためには、SWNTs に化学修飾を施すなどして水素分子との相互作用 を強めることが絶対条件であると考えられる.

参考文献

- (1) Dillon, A. C., et al., *Nature*, 386, 377, 1997.
- (2) Iijima, S. and Ichihara, T., *Nature*, 363, 603, 1993.
- (3) Jishi, R. A., et al., *Phys. Rev. B*, 51, 11176, 1995.
- (4) Hamada, N., et al., *Phys. Rev. B*, 45, 6234, 1992.
- (5) Saito, R., et al., *Phys. Rev. Lett.*, 68, 1579, 1992.
- (6) Dresselhaus, M. S., et al., Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic Press, 1996.
- (7) Cowley, J. M., et al., *Chem. Phys. Lett.*, 265, 379, 1997.
- (8) 類家正稔ら, 表面, 37, 599, 1999.
- (9) Williams, K. A. and Eklund, P. C., Chem. Phys. Lett., 320, 352, 2000.
- (10) Wang, S. C, et al., J. Low Temp. Phys., 41, 611, 1980.
- (11) Kaneko, K., et al., Langmuir, 10, 4606, 1994.
- (12) Ye, Y., et al., Appl. Phys. Lett., 74, 16, 2307, 1999.
- (13) Wang, Q. and Johnson, J. K., J. Chem. Phys., 110, 1, 577, 1999.

謝辞

この修士論文の執筆および2年間にわたる研究生活において、本当にたくさんの方にお世話に なりました.この場を借りて感謝の気持ちを述べさせて頂きます.

担当教官の丸山茂夫助教授には、おっしゃる英語の意味が分からなくて戸惑うことも多々あり ましたが、研究の方向性を適切にアドバイスして頂き、またピザを恐らく10枚以上ご馳走になり 大変お世話になりました. 庄司正弘教授には何度も小島と名前を間違えられましたが、研究室が 明るくてとても良い雰囲気なのは先生のお力だと思いました. 助手の井上満さん、技官の渡辺誠 さん、秘書の渡辺美和子さん、ポーランドから来られたモスドルフ先生にも様々な面でサポート して頂き、大変お世話になりました. 本当にありがとうございました.

山さんや伊藤さんには、とても楽しい所に連れて行って頂きました.ただ、山さんには懺悔し ておきたいことがひとつありまして、私以外の修士全員の修論要旨を添削して「しんどいよー」 と言いつつ、吉野の分も見ようか?と自らおっしゃった時、ひそかに「この人はマゾじゃなかろ うか?」と疑ってしまいました.今日もただ1人 M2 に混ざって研究室に泊まり小島の修論を書 いている山さんを見て、その疑いは確信に変わりましたが、一応この場を借りてお詫びしておき ます.

庄司研の留学生の方々の研究熱心な態度はとても良い刺激になりました.ただ惜しむらくは, これ以上ないというほど恵まれた環境にありながら,結局中国語を勉強しなかったことです.

木村さんには本当にお世話になりました.研究のことやコンピュータ環境のことで数え切れな いほどの質問を浴びせたにも関わらず,いやな顔ひとつせず教えて下さいました.この論文もベ ーシックな部分は木村さんの修士論文に負うところが多いです.本当に木村さんには足を向けて 眠ることが出来ません. 崔さんの本質をついた質問にははっとさせられることが多かったですし, 修平さんのディフェンスには何度もピンチを救われました.渋田さんにも天気のこと(腰予報) や研究のことで大変お世話になりました.いつの日か MAX との合コンに誘ってもらえることを 楽しみにしています.

苦楽をともにした同学年のみんなにも大変お世話になりました.連さんの肉体には魅せられま したし、安井さんはフランスが似合わないし、坂田さんとはどっちが研究室に早く来るか勝負し たけどどっちが勝ったのか分からないし、横田のお陰でラーメン二郎のことが分かったし、小島 とはライバルでした.同学年のみんなとは思い出がたくさんありすぎて逆にうまく書けませんが、 とにかく楽しい学年でした.みんなと同じ学年で幸せでした.

M1 の千足君,手島君,宮崎君,山神君は幹事学年として合宿や飲み会の企画など頑張ってくれましたし,4 年生の谷口君,広川君,宮内君,山本君,石川君,上田君,対馬君,戸松君,橋本君も色々と頑張ってくれてました.ありがとうございました.

最後になってしまいましたが、昨年まで研究室で一緒だった河野正道さん、大西さん、向江さん、ちのうえ君、呂さん、岸本君、森元君にも感謝の気持ちでいっぱいです.ありがとうございました.

というわけで、皆さん本当にお世話になりました.2年間という短い間ではありましたが、皆 さんのお陰でとても楽しく充実した2年間でした.ただただ感謝感謝です.今後の皆さんのご活 躍とご発展そしてご健康をお祈り申し上げながら、このあたりで筆を置かせて頂こうと思います. 以上

<u>通し番号 1-58 完</u>

修士論文

<u>平成 14 年 2 月 15 日 提出</u>

06178 吉野 雄太