

# 炭素ナノチューブによる水素吸蔵の分子シミュレーション

## A Molecular Dynamics Simulation of Hydrogen Storage in Single Walled Carbon Nanotubes

正 丸山 茂夫 (東大工) 木村 達人 (東大工院)

Shigeo MARUYAMA, Eng. Res. Inst., The University of Tokyo, 2-11-16 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656  
Tatsuto KIMURA, Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

Key Words : Molecular Dynamics Method, Hydrogen Storage, Single Walled Carbon Nanotubes, Lennard-Jones

### 1. はじめに

車載用燃料電池の水素供給源として、高圧水素ガス、液化水素や水素吸蔵合金が検討されているが、安全性や重量などの技術的問題を抱えている。また、メタノールからの改質に関しても、改質器の大きさと重さが問題となる。一方、新しい炭素材料である炭素ナノチューブ<sup>(1-4)</sup>を用いることによって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おり、将来の車載用燃料電池の水素供給源として有望な技術と考えられる<sup>(5)</sup>。Dillon et al.<sup>(5)</sup>の実験ではわずかに混入した単層炭素ナノチューブ(Single Walled Carbon Nanotubes, SWNT)の水素吸蔵が検討され、その後の比較的高純度なSWNTの実験によって、80 K、120 気圧で 8 wt % 程度以上の水素吸蔵や<sup>(6)</sup>、室温 100 気圧で 4.2 wt % の水素吸蔵能力などの実験的報告がされている<sup>(7)</sup>。さらに、ナノチューブに金属原子をドーピングすることで、200 において 20 wt % にも達する水素吸蔵を示すとの報告もある<sup>(8)</sup>。一方、モンテカルロ法を用いたシミュレーションによって水素吸着特性を説明することも試みられている<sup>(9,10)</sup>。ところが、水素吸蔵のメカニズムに関しては未知の部分が多く、物理吸着であるか化学吸着であるのか、SWNTの外側に吸着するのかチューブ内部への吸着が重要なのかについてささ議論のあるところである。そこで、本研究において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った。

### 2. 計算方法

水素分子のように分子の質量が小さい場合に、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室温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られる<sup>(9)</sup>。さらに、必然的に大規模な計算となることから量子効果は無視して古典的に取り扱う。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。

$$U_{HH} = 4\epsilon_{HH} \left\{ \left( \frac{\sigma_{HH}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{HH}}{r} \right)^6 \right\} \quad (1)$$

ここで、パラメータは、 $\epsilon_{HH} = 0.5095 \times 10^{-21}$  J、 $\sigma_{HH} = 2.928$  Å とした。水素分子と SWNT とのポテンシャルの決定はより

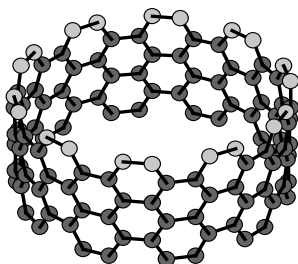


Fig. 1 Structure of (10,10) SWNT.

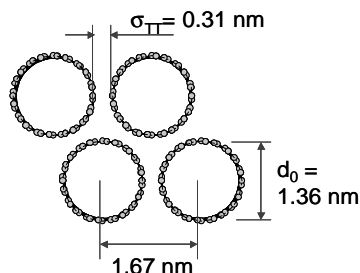


Fig. 2 Bundle of SWNTs.

困難であるが、第 1 次近似としてグラファイトへの水素分子の吸着実験から知られた炭素原子との分子間ポテンシャルとして、以下の Lennard-Jones 型を用いた。

$$U_{HC} = 4\epsilon_{HC} \left\{ \left( \frac{\sigma_{HC}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{HC}}{r} \right)^6 \right\} \quad (2)$$

ここで、 $\epsilon_{HC} = 0.4425 \times 10^{-21}$  J、 $\sigma_{HC} = 3.179$  Å とした。

SWNTの半径と巻き方(カイラルキー)など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<sup>(4)</sup>。グラファイト面上の一つの6員環を基準とし、隣り合う6員環の方向へのベクトルA<sub>1</sub>とこれと60°の角をなす別の6員環への方向へのベクトルA<sub>2</sub>を定義し、mA<sub>1</sub>+nA<sub>2</sub>だけ移動した6員環が元の6員環とちょうど重なるようにグラファイト面を丸めると一つのSWNTができる。Fig. 1に示す(10,10)の幾何学構造が実験的<sup>(2)</sup>によく知られており、本研究でこの形状のSWNTを用いる。このように(n, n)タイプのSWNTは、軸と垂直方向の切断面の形状からアームチェア型と呼ばれる。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、Fig. 2のようにバンドルをなす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 $\epsilon_{CC} = 3.845 \times 10^{-22}$  J、 $\sigma_{CC} = 3.37$  Å で表せ、これをSWNTの形に積分することによって、単位長さあたりのSWNT間のポテンシャルを式(3)のように決めた。

$$U_{TT} = 2\alpha A \left\{ 2 \left( \frac{\sigma_{TT}}{r-d_0} \right)^{10} - 5 \left( \frac{\sigma_{TT}}{r-d_0} \right)^4 \right\} \quad (3)$$

ここで、Fig. 2に示すように、 $\sigma_{TT} = 3.1$  Å はチューブ間の長さスケール、 $d_0 = 1.36$  nm はSWNT(10,10)の直径を表し、 $A = 2.361 \times 10^{-21}$  J/Å は、SWNTの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 $\alpha$ を掛けて仮想的にファンデルワールス力を変化させた。

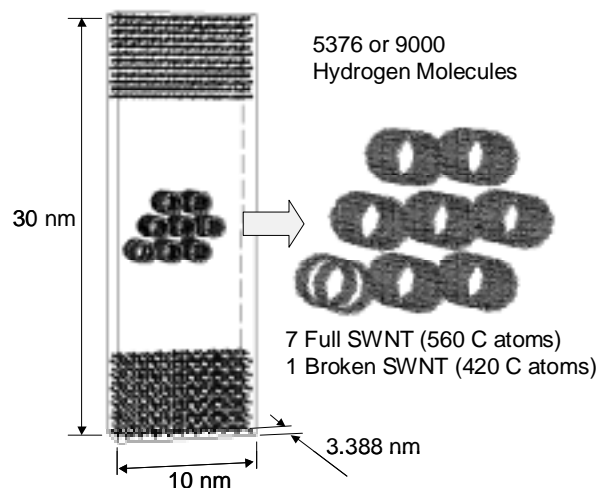


Fig. 3 Initial Configuration.

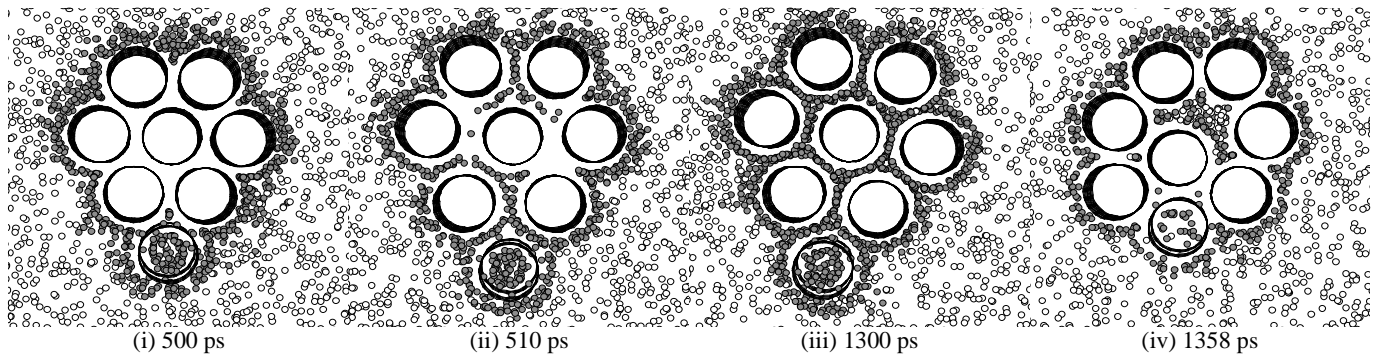


Fig. 4 Adsorption of hydrogen molecules in-between each SWNT. (i) No intrusion,  $\alpha = 1.0$ , Fig. 5(a); (ii) During intrusion,  $\alpha = 0.001$ , Fig. 5(b); (iii) Stable absorption in-between SWNTs,  $\alpha = 0.25$ , Fig. 5(f); (iv) After pushing out hydrogen molecules,  $\alpha = 0.5$ , Fig. 5(g).

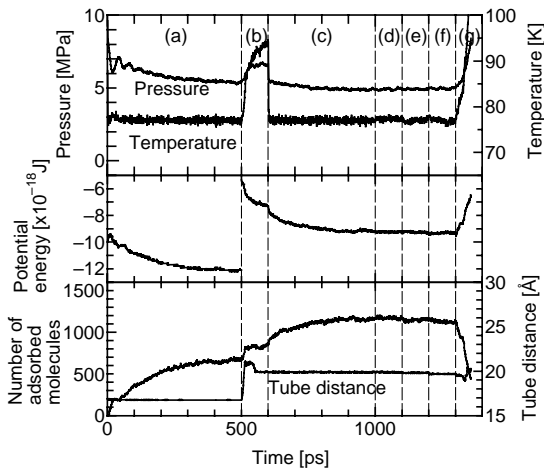


Fig. 5 Adsorption in-between SWNTs for about 5 MPa hydrogen (a)  $\alpha = 1.0$ ,  $T$ : const, (b)  $\alpha = 0.001$ , (c)  $\alpha = 0.001$ ,  $T$ : const for 200 ps, (d)  $\alpha = 0.01$ , (e)  $\alpha = 0.1$ , (f)  $\alpha = 0.25$ , (g)  $\alpha = 0.5$ .

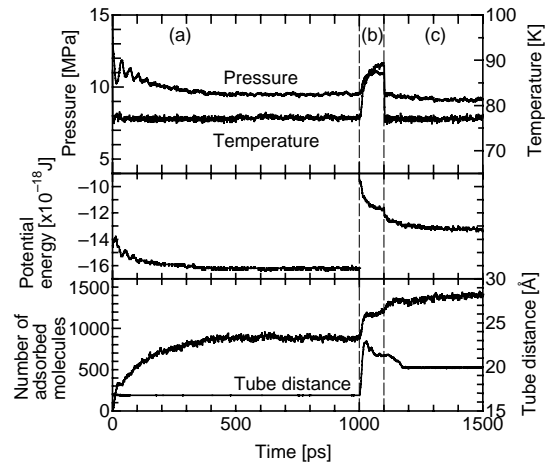


Fig. 6 Adsorption for about 10 MPa hydrogen. (a)  $\alpha = 1.0$ ,  $T$ : const for 500 ps, (b)  $\alpha = 0.001$ , (c)  $\alpha = 0.001$ ,  $T$ : const for 200 ps.

なお、炭素原子 1 個あたりの結合エネルギーは、16 meV となり、Tersoff ら<sup>(1)</sup>が見積もった 17 meV とほぼ一致する。

計算の初期分子配置としては、Fig. 3 に示すように 6 面を周期境界条件とした  $10 \times 3.388 \times 30$  nm の系に 8 本の SWNT をその軸方向ではちょうど周期境界で連続となるように配置した。このうち 1 本の SWNT については、チューブの内部に水素分子が侵入できるように途中をカットしている。また、水素分子は SWNT の上下に合計 5376 個 ( $\sim 5$  MPa) あるいは 9000 個 ( $\sim 10$  MPa) fcc 構造で配置した。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リングによる温度制御を加えた。

### 3. 結果と考察

Fig. 4 に吸着プロセスの代表的なスナップショットを Fig. 5 の温度・圧力・吸着数などの時間履歴と対応させて示す。水素分子を 5376 として、温度 77 K に速度スケリングを行って、吸着の様子を観察したのが Fig. 4(i) と Fig. 5(a) であり、500 ps の間には、バンドルの外側のみでの吸着が観察された。その後、可能なシミュレーション時間内で水素分子を SWNT の間に吸着させるために、SWNT 間のファンデルワールス力を弱め  $\alpha = 0.001$  とすると、Fig. 4(ii) に示すように急激に SWNT を押し開けて水素分子が入り込む様子が観察された。このとき、Fig. 5(b) では、 $\alpha$  の減少による SWNT 間のポテンシャルの増加によるポテンシャルのジャンプと吸着熱による温度上昇とこれに伴う圧力上昇が観察された。その後、Fig. 5(c) のプロセスで温度制御を行うことによって SWNT 間の距離がおよそ 2 Å に落ち着き、一層の水素分子が挟まれる。この後、 $\alpha$  を 0.01, 0.1, 0.25 と順に減少させて本来のチューブ間

のポテンシャルに戻していったところ、吸着構造にはほとんど変化がなく、Fig. 4(iii) の構造に至った。さらに、 $\alpha = 0.5$  としたところ、Fig. 5(g) および Fig. 4(iv) に示すように、SWNT 間のファンデルワールス力が優勢となって、吸着した水素が追い出された。

Ye らの実験<sup>(6)</sup>によって、7MPa 以上の水素圧力としたときに、バンドルの相転移が起こり SWNT の間への水素吸着が始まると見積もられている。そこで、およそ 10 MPa の場合についての計算結果を Fig. 6 に示す。 $\alpha = 0.001$  とした時点で SWNT の配置が多少変形したが、その後の温度制御の間(Fig. 6(c))に元の配置に戻り、冷却後の吸着量はおよそ 5.4 wt % 程度までになった。バルクなシステムにおいては、バンドル外周への吸着の寄与は相対的に小さく、SWNT の間の寄与が大部分となるために、バンドルのサイズを含めて十分な検討が必要であるが、実験的に報告されている吸着量のオーダーとよく一致する。

### 文献

- (1) S. Iijima, *Nature*, **354** (1991), 56.
- (2) A. Thess et al., *Science*, **273**, (1996), 483.
- (3) C. Journet et al., *Nature*, **388** (1997), 759.
- (4) M. S. Dresselhaus et al., *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, (1996), Academic Press, 144.
- (5) A. C. Dillon et al., *Nature*, **386** (1997), 377.
- (6) Y. Ye et al., *Appl. Phys. Lett.*, **74**-16 (1999), 2307.
- (7) C. Liu et al., *Science*, **286** (1999), 1127.
- (8) P. Chen et al., *Science*, **285** (1999), 91.
- (9) Q. Wang & J. K. Johnson, *J. Chem. Phys.*, **110**-1 (1999), 577.
- (10) F. Darkrim & D. Levesque, *J. Chem. Phys.*, **109**-12 (1998), 4981.
- (11) J. Tersoff and R. S. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.*, **73**-5 (1994), 676.