

## 燃料電池向け水素貯蔵システム – 密度汎関数理論による アルミニウムクラスターの水素吸着現象の研究

BIOVIAの研究者たちは、燃料電池の水素貯蔵装置にとって有望な候補であるアルミニウム クラスターによる水素吸着についての研究を行っています。

多数のH原子がAlクラスターの表面上で容易に吸着され得ることがシミュレーションにより明らかになりました。

これらは、アルミニウムなどの軽金属が安価でしかも大量の水素を貯蔵できることから重要な発見であり、このことは燃料電池の設計には重要な要因となります。

「Mg (マグネシウム) による水素貯蔵の熱化学 – 密度汎関数理論の研究」も参照ください。

水素貯蔵は、燃料電池の設計および応用に重要な問題で、比較的大量の水素を貯蔵できる安全で、小さくて安価なシステムが非常に望まれています。多くの軽金属、例えば、マグネシウムおよびアルミニウムは、潜在的に高い貯蔵密度および安全な吸熱性水素発生能力を持っており、水素貯蔵装置にとって有望であることを示しています。

しかしながら、金属クラスターの構造に関する実験的研究には、高い反応性の故に問題があります。クラスター、ナノワイヤおよびクラスター結晶の特性間を関連づける統一的記述に寄与するために、クラスターサイズや水素のサイト特異性を理解することが大切です。

本研究において、BIOVIAの研究者たちは<sup>1</sup>、MSモデリングのDMol<sup>3</sup>を用いて、水素原子および水素分子とAl<sub>13</sub>クラスター表面との相互作用をシミュレーションしました。Al<sub>13</sub>H<sub>n</sub>(n = 1~12)クラスターについて、最適化された遷移状態 (TS) 構造が得られました。

ジュリウム モデルによれば、完全な外殻電子を有するAl<sub>13</sub><sup>-</sup>アニオンは、その中性の対応物であるAl<sub>13</sub>よりも安定でなければなりません。シミュレーションでは、これが事実であること、すなわち前記アニオンは中性の基底状態よりもエネルギーが2.75eV低いことが解明されました。Al<sub>13</sub><sup>2-</sup>アニオンが中性の基底状態よりも安定であることも分かりました。この発見は、Al<sub>13</sub>クラスターが、電子的な観点からは1個以上の水素原子を表面吸着させやすいという可能性があることを示しています。

クラスター表面上の異なる位置で水素が吸着された、Al<sub>13</sub>Hクラスターの3つの異なる異性体の最適化構造を得、詳しく調べました。遷移状態も得られました。

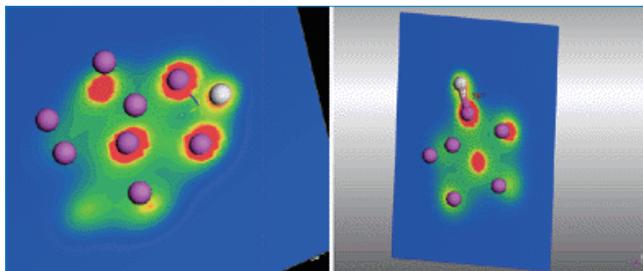
2個以上の水素原子がクラスター表面上に吸着した構造も調べました。

これにより、以下のことが分かりました：

- 水素は、ポテンシャル障壁を越えずにAl<sub>13</sub>クラスター表面に吸着されることができ、しかしながら、結合エネルギーは、水素分子を解離するほど十分に高くはありません。(水素分子はクラスター表面で跳ね返されます)。
- Al<sub>13</sub>Hクラスターは、1個のAl原子に水素原子が結合したもの、2個のAl原子間に水素原子が配置されたもの、および3個のAl原子間に水素原子が配置されたもの、の3種の異なる安定な状態を有します。最も安定な異性体は、1個のAl原子に水素原子が結合したものです。その最も安定な異性体は、大きなクラスターの歪みをもたらします。
- Al<sub>13</sub>クラスター表面上に吸着される水素原子の数が増えると、歪みは減少しますが、小さなばらつきのある結合エネ

## Products

BIOVIA Materials Studio DMol<sup>3</sup>



Al<sub>13</sub>H異性体の電子密度、左-Hが2つのAl原子の間にある場合のAl<sub>13</sub>H異性体の電子密度の断面図。右-Hが1つのAl原子に結合している場合のAl<sub>13</sub>H異性体の電子密度の断面図。

ルギは変化しません。

様々な寸法のAlクラスターや、AlナノワイヤおよびAlクラスター結晶は、水素貯蔵装置として利用できる有望な材料と考えられます。<sup>2, 3</sup>

## 参考文献

1. A. Goldberg, M. Mori, and A. Bick, Al Clusters as a Tool for Hydrogen Storage, Proceedings of the Fourth International Conference on Intelligent Processing and Manufacturing of Materials, IPMM'03, ed. John R. Meech, Yoshiyuki Kawazoe, John F. Maguire, Vijay Kumar, and Haiping Wang, May 18-23, 2003, Sendai Japan.
2. R. Ahlrichs and S. D. Elliott, Clusters of Aluminum, a Density Functional Study, Phys. Chem. Chem. Phys., 1999, 1, 13 – 21.