

Mn の水素分子錯体吸脱着の温度依存性に関する量子化学計算

Quantum Chemical Calculations on Temperature Dependence of Hydrogen Molecular Complex Adsorption and Desorption of Mn

(東北大院理) ○薛灝、岸本直樹、高石慎也

【序】 水素(H₂)は理想的な次世代のエネルギーキャリアと呼ばれている。重量エネルギー密度が大きいこと、燃焼時にCO₂を排出しないことから注目されている。しかし、水素分子は分子間相互作用が小さいため常温常圧では気体であり、容量エネルギー密度が小さく、幅広い爆発範囲を持つなどの欠点がある。水素分子の吸着の方法は化学吸着と物理吸着の2つあり、水素吸蔵合金(MgH など)への化学吸着ではH-H結合の切断を伴い、強い吸着エンタルピーを持つ水素化物を形成する。この方法では相互作用が強すぎて、常温での可逆的な吸脱着が難しい。もう一つの方法は物理吸着で、有機金属構造体(Metal Organic Framework)などで水素を吸着する。この方法はH-H結合の切断を伴わない一方、相互作用は極めて弱く、常温ではほとんど吸着しない。化学吸着は強く物理吸着は弱いので、常温での可逆的な吸脱着を実現するためには、中間的な吸着様式が必要である。水素分子錯体では吸着エンタルピーは30から70 kJ/molであり、物理吸着と化学吸着の中間と言える。水素分子錯体に関する研究はほとんど溶液中での水素吸着であるが、固相の水素分子錯体を用いれば、常温・高密度水素吸着を実現する可能性がある。本研究は量子化学計算を用いて水素分子錯体の合成研究に有用なデータを提供する。研究対象はMnの水素分子錯体Mn-PCy₃-H₂(Mn1とする)とMn-dppe-H₂(Mn2とする)である。また、重水素分子D₂に対する吸着エネルギーとH₂に対する吸着エネルギーは同じではない[1]ので、D₂とH₂の分離が可能な錯体の合成を目指し、重水素分子と錯体の吸着エネルギーを計算した。

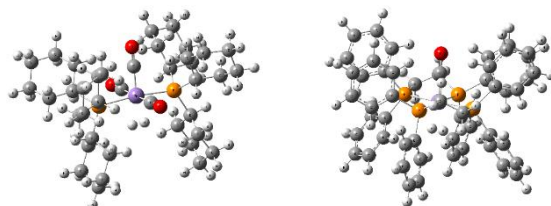


Fig. 1 Mn-PCy₃-H₂(Mn1) Fig.2 Mn-dppe-H₂(Mn₂)

【計算方法】 量子化学計算は混成汎関数 B3LYP を用いた DFT 法で、構造最適化計算を行った。計算プログラムはGRRM[2]を用いた。Mn 原子の基底関数はLanL2DZ(f)で、H、P、C、O は 6-311G とした。吸着する水素分子の計算レベルは Gibbs エネルギーに影響が大きいので、吸着する水素分子のみ aug-cc-pVDZ 基底を用いた。最適化した構造で 150K、225 K、450K、600 K の 4 つの温度で Gibbs エネルギーを計算して、相互作用 Gibbs エネルギーが 0 になる温度（解離速度と吸着速度が同程度になる温度）を推定した。また吸着する H₂ を D₂ に変え、同じ方法で Gibbs エネルギーを計算した。

【結果・考察】 計算の結果、相互作用 Gibbs エネルギーが 0 になる温度は Mn1 で約 285.3 K、Mn2 で約 314.4 K であった。実験から、相互作用 Gibbs エネルギーが 0 になる温度は Mn1 で約 241 K、Mn2 で約 340 K と見積もられる。1 分子のモデルで計算した結果から推定した温度と、結晶の実験から得たデータの一一致は良好である。この結果から、Mn2 の方が水素吸蔵に利用しやすいと考えられる。詳細な解析結果や D₂ を吸着する錯体の Gibbs エネルギーについては当日報告する。

【参考文献】

- [1] Reversible hydrogen adsorption at room temperature using a molybdenum-dihydrogen complex in the solid state, K. Uchida, N. Kishimoto, S.-i. Noro, H. Iguchi, S. Takaishi, *Dalton Trans.*, **2021**,50,12630-12634.
- [2] S. Maeda, Y. Harabuchi, Y. Sumiya, M. Takagi, K. Suzuki, K. Sugiyama, Y. Ono, M. Hatanaka, Y. Osada, T. Taketsugu, K. Morokuma, and K. Ohno, GRRM20.