

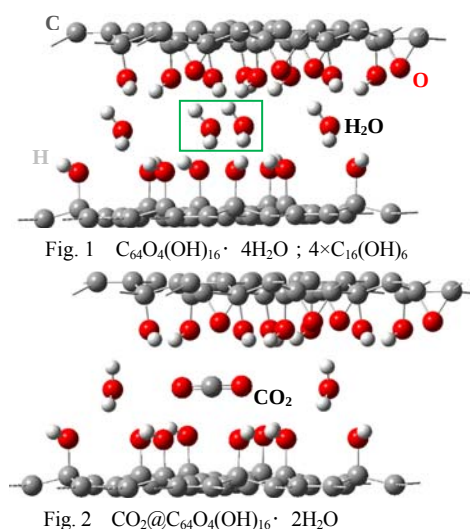
二酸化炭素を捕捉したグラフェンオキシドの構造特性に関する量子化学計算

(京工繊大院工芸) ○山崎愛弓・湯村尚史・小林久芳

【緒言】 グラフェンオキシド (GO) は、酸素原子を含む官能基で修飾されたグラフェンから成る層状化合物である。この層状化合物では、50℃で加熱することで CO₂ が生成する [1]。この CO₂ は 120℃まで層間に安定に存在し、210℃で層間から脱離する。この報告は GO がある温度まで CO₂ を捕捉する能力を有することを示唆しているが、そのメカニズムは明らかではない。そこで、本研究では密度汎関数法計算を用いて CO₂ を捕捉した GO の構造特性に関する知見を得た。

【計算方法】 本研究では、酸素含有官能基の修飾の度合いが GO の層状構造に与える影響を調べるため、周期的境界条件を課した密度汎関数法計算 (PBE 汎関数) を行った。このユニットセルは C₁₆(OH)_n と C₃₂(OH)_n の組成を有している (n=2,4,6)。全ての原子の基底関数は、6-31G** 基底を用いた。密度汎関数法計算の結果、C₁₆(OH)₆ の組成を持つ構造では水分子とエポキシ基が生成し、大きな層間距離 (7.1 Å) を持つことが分かった (C₁₆O(OH)₄ · H₂O)。この構造は CO₂ を捕捉するのに十分な層間を有するものと考えられる。そこで、C₁₆O(OH)₄ · H₂O を 4 倍にしたスーパーセル (C₆₄O₄(OH)₁₆ · 4H₂O (Fig. 1)) から m 個の水分子 (m=1~4) を取り除いて空間を作製し、その空間に CO₂ が捕捉できるかを調べた。

【結果・考察】 Fig. 2 に CO₂ と GO 構造との安定化相互作用が最も大きい構造を示す。この構造は、Fig. 1 の構造から 2 つの水分子を取り除いたものである。この時の安定化エネルギーは -0.5 kcal/mol であり有意な相互作用は働いていなかった。この構造において、CO₂ が層内を移動するときの障壁を求めたところ、95.5 kcal/mol であった。一方、水分子をすべて取り除いた場合、対応する障壁は 8.4 kcal/mol となり、CO₂ は層内を容易に移動することが分かった。この移動のしやすさは、水分子を全て取り除くことで層間距離が大きくなるためである。また、この水分子数に対する層間距離の違いを CO₂ 挿入前後の構造で比較することによって、水分子は層と層をつなぐ役割を果たしていることが分かった。従って、層間に存在する水分子は CO₂ を捕捉するための檻を形成する役割があると考えられる。



【参考文献】[1] Eigler, S. et al. *Chem. Mater.*, **2012**, 24, 1276-1282.

Quantum chemistry calculations on structures of graphene oxides trapping carbon dioxide

A. YAMASAKI, T. YUMURA, H. KOBAYASHI (Kyoto Institute of Tech., yumura@chem.kit.ac.jp)

Density functional theory (DFT) calculations were performed to investigate the structures of graphene oxides with an aim to look at its ability to capture carbon dioxide. As a result of the DFT calculations, we found enhancement of interlayer spacings of graphene oxides with an increase of the ratio of oxygen atoms to carbon atoms. When the ratio is 0.375, water molecules were found. Then, the longest interlayer spacings was found. Some graphene oxides have space large enough to trap carbon dioxide. In fact, DFT calculations found that water molecules between graphene layers play an important role in hindering the migration of carbon dioxides.