



Title	An Effective Way of Storing and Releasing Hydrogen via Graphene Vacancy for Hydrogen Storage Applications
Author(s)	Sunnardianto, Gagus
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/61829">https://hdl.handle.net/11094/61829</a>
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/resource/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## Abstract of Thesis

Name (Gagus Ketut Sunnardi anto)	
Title	An Effective Way of Storing and Releasing Hydrogen via Graphene Vacancy for Hydrogen Storage Applications (水素貯蔵応用のためのグラフェン原子欠損を経由する水素の吸蔵と放出の有効な方法)
<b>Abstract of Thesis</b>	
<p>In this thesis, we present topics on the interaction between hydrogen molecules and graphene mono-vacancy studied by density functional theory simulations. By combining conclusions on each topic, and by considering experiment results about hydrogenated vacancies, we derive a new efficient way of hydrogen storage.</p> <p>We consider a fabrication path of triply hydrogenated graphene vacancy (<math>V_{111}</math>) to show that the most promising <math>V_{111}</math> is realizable in real nature. In the chapter 4, we investigate the interaction between <math>H_2</math> and a hydrogenated vacancy <math>V_{11}</math> (graphene mono-vacancy with two hydrogen atoms adsorbed at the edge of the vacancy) to form a known stable <math>V_{211}</math> (two carbon atoms are mono-hydrogenated and another is di-hydrogenated at the edge of the vacancy). The energy barrier is around 0.5 eV from <math>V_{11} + H_2</math> to <math>V_{211}</math>. There is a gradual change in the charge-transfer rate (CTR) from a reacting hydrogen atom to the graphene, which becomes around 0.19e per a hydrogen atom in the product. We also observe that the energy barrier for a migrated hydrogen atom from the vacancy to an in-plane graphene site is around 2 eV. Since the reaction energy of <math>H_2</math> on <math>V_{11}</math> is as large as 2.5 eV, the migration may be easily induced. A product of this migration process is <math>V_{111}</math>. Since this structure is observed in the previous STM experiment, the process is shown to be plausible in reality.</p> <p>In the chapter 5, we investigate the energy barrier of a reversible reaction, <math>V_{111} + H_2 \leftrightarrow V_{221}</math>. We found a comparable value of activation barrier being around 1.3 eV for both dissociative adsorption and desorption. There is CTR from a reacting hydrogen atom to graphene around 0.18e per a hydrogen atom in the final states. A subsequent reaction path to recover the initial structure of <math>V_{111}</math> is realized by migration of hydrogen atoms in <math>V_{221}</math> onto the graphene surface. The research finding of comparable value of energy barriers (1.3 eV) for both adsorption and desorption may suggest that the process <math>V_{111} + H_2 \leftrightarrow V_{221}</math> can lead us to design a procedure of storing/releasing hydrogen via <math>V_{111}</math> meeting requirements for a specific hydrogen storage system.</p> <p>In the chapter 6, we investigate the dissociative-chemisorption of <math>H_2</math> on vacancy-centered hexagonal armchair nanographene (VANG). We find a good reversibility of hydrogen uptake-release, where <math>V_{111}</math> at the center of VANG acts as a self-catalytic property reducing activation barriers. We find a remarkable feature in almost equal value of energy barriers of 1.3 eV for both hydrogen storing and releasing, where the dehydrogenation process is even a little bit exothermic and hydrogenation is a little bit endothermic. The result suggests efficiency in hydrogen uptake-release processes. We also find a deformed structure of VANG enhancing the migration process of hydrogen atoms from the vacancy to in-plane sites of VANG. We proposed an effective way to store hydrogen on the surface and armchair edges of VANG and to release hydrogen via <math>V_{111}</math>.</p> <p>In the chapter 7, we propose rules to determine CTR from hydrogen to graphene in a wide range of coverage. We find that CTR shows roughly linear behavior from 0.22e for a dilute limit to 0.15e for a high-coverage limit. Furthermore, CTR depends on factors such as hydrogen coverage, local surface morphology and the location of the hydrogen atoms. The result provides methods to control CTR and to identify the surface morphology of hydrogen-adsorbed graphene. By combining CTR evaluated in the chapters 4 and 5, we discuss a way to identify existence of on-top hydrogenation as well as vacancy hydrogenation. Thus, CTR may acts as a relevant indicator.</p> <p>Finally, we summarize that our results show the basis knowledge for developing hydrogen storage in graphene, where a <math>V_{111}</math> is proposed to be self-catalytic properties for hydrogen uptake-release. This original finding of the specified reaction processes potentially may overcome the low reversibility issues in the organic chemical hydrides, and may convert pristine graphene to be real hydrogen storage materials.</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (Gagus Ketut Sunnardianto)		
論文審査担当者	(職)	氏 名
	主査 教授	芦田 昌明
	副査 教授	戸部 義人
	副査 教授	彥田 博一
	副査 准教授	草部 浩一

## 論文審査の結果の要旨

グラフェン構造を活用した水素貯蔵材料の開発は、21世紀初頭から本格的に開始され、グラフェンの単離から水素化グラフェン構造の同定へと続く一連の研究として進められてきた。それは、水素貯蔵時の物質安定性と放出時の経済的効率性向上を目指したものだが、清浄グラフェン上への水素解離吸着反応と、オントップ型水素吸着構造からの脱離反応の双方に高い活性障壁があるため、本格的な実用化にはなお至っていない。この論文は、グラフェン三水素化原子欠損構造への水素吸着と、それに続く水素の表面拡散、五水素化原子欠損を介した脱離反応を理論解明したものである。その結果を用いて、水素貯蔵材料開発問題の解決が可能であると提案したものである。

原子欠損への水素吸着は、三水素化原子欠損を含む幾つかの構造が実験的に同定されているなど、この論文以前に研究は開始されていた。一部の水素化及び水素脱離反応は理論シミュレーションでも検討されていた。しかし、この論文が提出されるまでは完全な解明がなされていなかったと言える理由がある。それは、この論文が明らかにした次の点が未知であったからである。即ち、水素分子の三水素化原子欠損への吸着により五水素化原子欠損が形成される反応では、生成エネルギーがほぼ無視できる程度であり、活性障壁エネルギーの推定値が1.3eVとなっている。特に、この論文が推定している活性障壁は、グラフェン上への水素分子解離吸着の直接反応と比較して、大幅に下がっている。加えて、吸着反応と脱離反応の双方で、ほぼ活性障壁が同一の値になっている。これらの条件を同時に満たすものは、グラフェン水素化單原子欠損構造中でも他にはない。

この結果は、反応始状態の三水素化原子欠損周りの3つの炭素がそれぞれの結合を一つの水素と形成しているため安定であることと、吸着後の五水素化原子欠損は安定性が拮抗するぎりぎりの過剰水素吸着構造が作られることが理由の一つである。加えて、五水素化原子欠損と三水素化原子欠損の双方で、水素に生じる立体障害効果が極めて顕著になるほどに、局所的に高密度な水素吸着状態がグラフェン上に形成されている。すると、グラフェンから出発してより大きな複数原子欠損を考察しても、類似の反応を生じる構造は考え難い。単一原子欠損に関連するものが極限的物質解になるためである。そこで、この論文で提出されている反応過程は極めて特異なものであると結論できる。

申請者は、このグラフェン三水素化原子欠損への水素分子解離吸着反応の特性を世界で初めて提出している。この反応を報告した査読済み論文は、Int. J. Hydrogen Energy誌に出版予定となっている。さらに、表面拡散過程を通じて局所的な三水素化原子欠損構造が回復しうること、その結果水素分子の吸着が連続して起こりうることを述べている。また、多環芳香族炭化水素分子においてもこの反応が起きることを、申請者らが関連論文で与えたナノグラフェン分子を具体的に考察して、本論文の6章において述べている。このナノグラフェン分子上への水素分子解離吸着及び脱離反応では、脱離反応がむしろ発熱になることを、理論シミュレーションを基にして結論している。現在実用化を前提に開発が進む有機ハイドライド系では、脱離反応が吸熱反応であることが、経済的理由からも克服されるべき課題とされている。この水素脱離反応を発熱反応で与える物質構造の提案をも、具体的な反応過程を例示しながら行っている。これらの点を鑑みると、三水素化原子欠損構造をもつ各種のナノグラフェン構造がもつ水素貯蔵応用への重要な可能性を明示していると結論でき、工業的応用の観点から極めて重要な貢献をこの論文の研究成果は有していると考えることができる。

従って、本論文は、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。