

第一原理計算によるボラン分子を付加した カーボンナノ構造体の水素貯蔵能評価

佐原亮二・水関博志・川添良幸

東北大学金属材料研究所

〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1

Evaluation of the possibility as hydrogen storage materials of carbon nanostructures functionalized with borane by first principles investigation

Ryoji Sahara, Hiroshi Mizuseki, Yoshiyuki Kawazoe

Institute for Materials Research, Tohoku University

980-8577, 2-1-1 Katahira Sendai, Miyagi

The study on the hydrogen storage capability of large diameter SWCNT(10, 10), graphene and C₆₀ functionalized with borane is shown. The SWCNT (10, 10) - BH₃ is able to adsorb 6.12 wt.% of hydrogen with optimum binding energy. While, both graphene and C₆₀ functionalized with borane are found not to be suitable for hydrogen storage materials. The planar structure of graphene is not conducive for the functionalization with borane and hydrogen storage. While, the interaction between BH₃ and C₆₀ is such that the borane molecule is dissociatively absorbed. But, the interaction with hydrogen molecules is found to be repulsive and hence C₆₀-BH₃ is not eligible for hydrogen storage. The interaction between BH₃ and the carbon nanostructures strongly depends on the curvature of C-C bonds in these systems.

Keywords: first principles calculation, carbon nanostructure, SWCNT, graphene, C₆₀, BH₃

1. はじめに

水素貯蔵材料における主な開発目標は、水素を簡単に取り扱え、経済的かつ安全なエネルギー貯蔵形態にすることである。この観点において、固体媒体中の貯蔵水素は圧縮、液化された水素に比べて、有利な2次エネルギーであるといえる。我々のグループは水素貯蔵特性を向上させるために、スーパーコンピューターを最大限に活用した大規模第一原理計算により、実験・測定では情報を得られない水素貯蔵材料中の貯蔵・放出時の物理現象を追跡し、新規貯蔵材料を探索している。第一原理計算には実験からの情報を必要としない利点があり、実験的に作製されていない未知の材料にも適用可能である特長を活かした研究を行っている。

これまでにカーボンナノ構造[1-3]、窒化ホウ素クラスター[4]、ハイドレート[5]、有機金属構造体[6]、金属ナノクラスター[7]、など、多くの材料系がシミュレーション

により提案されているが、本稿では主として、Suryaらによる、カーボンナノ構造として3つのシングルウォールカーボンナノチューブ(以下、SWCNT)、グラフェンシート、C₆₀についてボラン分子(以下、BH₃)を付加した修飾した系について、各々の吸着形態と水素貯蔵能に対する有効性について比較をおこなった結果 [8-11]について紹介する。なお、彼らは第一原理計算プログラムVASP[12]を用いて計算を実行している。

また最後に、今後の研究計画として、我々の研究グループで長年にわたり開発している全電子混合基底法プログラムTOMBO (TOhoku Mixed Basis Orbitals *ab initio* program)について、簡単に紹介する。

2. BH₃で修飾したSWCNT

BH₃を付加したSWCNT(5,5)、(10,0)、および(10,10)についての水素吸着能を比較している。なお本研究では特に

大きな半径を持つSWCNT(10,10)の水素分子に対する結合能に注目しているが、本系の直径(13.72 Å)は、SWCNT(5,5)の約二倍に相当する。これらのSWCNTについて、BH₃を20分子、SWCNT(10, 10)表面に配置して安定構造を求めた。本系の場合には20個のBH₃分子でSWCNTの表面を覆うことが可能である事が分かった。また、これらのBH₃は凝集しないで分散しているが、このことはより高い貯蔵能を有する水素貯蔵材料の設計には必要不可欠な条件である。表1に、各々のSWCNTについて、BH₃あたりの結合エネルギー、半径およびSWCNTからBH₃までの距離を示す。表1に示すように、結合エネルギーはSWCNTの曲率に依存して異なる値を有することが分かる。

また、SWCNT (10,10)の場合の結合エネルギーは0.96eVであるが、この値は他のSWCNTと比較して小さい値である。またBH₃とSWCNT間の平均距離は2.91 Åである。

表1. SWCNT(5,5), (10,0),および(10,10)におけるBH₃分子あたりの結合エネルギー、半径およびSWCNT表面からのBH₃分子までの距離の比較

SWCNT	BH ₃ あたりの結合エネルギー (eV)	SWCNTの半径(Å)	SWCNT表面とBH ₃ 間の距離(Å)
(5,5)	1.22	3.44	3.63
(10,0)	3.96	3.96	2.74
(10,10)	0.96	6.86	2.91

次に、SWCNT(10, 10) - 20 BH₃について、水素分子を一分子ずつBH₃分子に対して吸着させてゆき、再度構造緩和を行った。水素分子を吸着させるに伴って、BH₃が僅かにクラスタリングして行く事が分かった[13]。SWCNT - 20 (BH₃+ 2H₂)の場合に、二組のBH₃三量体を観察した。表2に、水素分子あたりの結合エネルギー、水素放出温度及び貯蔵能を示す。

SWCNT(10,10)-20 BH₃の水素貯蔵能は6.12wt%であり、結合エネルギーは参考文献[11]に示されている理想的な値に近い。さらにこの値は、数年前にDOEにより提示された水素貯蔵能の目標値[14]を有している。それゆえ、SWCNT(10, 10) - BH₃は、SWCNT(5,5) およびSWCNT(10,0)- BH₃と同様に水素貯蔵材料としてのポテンシャルを有していることが分かる。さらにSWCNT(10,10)- BH₃は、実用可能な結合エネルギーを有する場合は最大で水素分子を3つ吸着させる事が可能で

あることが分かり、その際の結合エネルギーは0.097eVである。

表2. SWCNT(10,10)-20(BH₃+nH₂) (n=1-3)における、水素分子あたりの結合エネルギー、水素放出温度、および水素貯蔵能の比較

system	H ₂ あたりの結合エネルギー(eV)	水素放出温度 (K)	水素貯蔵能 (wt%)
SWCNT-20(BH ₃ +1H ₂)	0.38	498	3.15
SWCNT-20(BH ₃ +2H ₂)	0.21	268	6.12
SWCNT-20(BH ₃ +3H ₂)	0.097	124	8.90

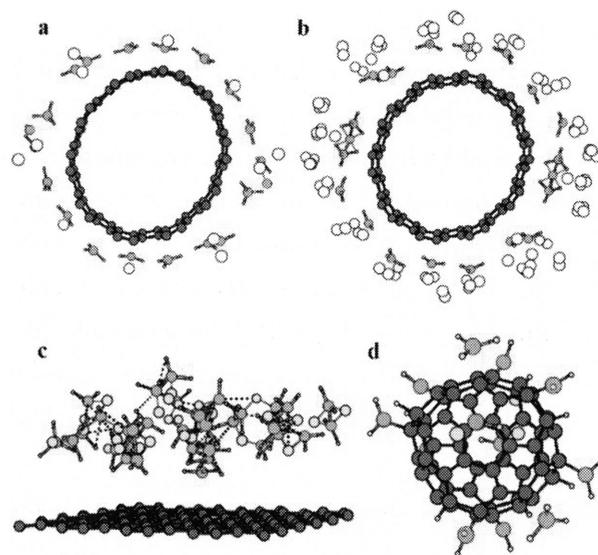


図1. (a) SWCNT(10, 10)- BH₃系、(b)水素分子をドープしたSWCNT(10, 10)、(c) グラフェンシート-BH₃系、(d) C₆₀-BH₃系。SWCNT(10, 10)- BH₃系は実用に際し適切な吸着エネルギーを持ち、6.12wt%の水素貯蔵能を示した(図 b 参照)。

3. BH₃で修飾したグラフェン

次に本研究では、96個の炭素原子から構成されるグラフェンシートを導入し、SWCNTの場合と同様の解析を行った。初めに緩和構造を得て、次に本系に対してBH₃を付加した。なお本研究では、BH₃の被覆率が50%と100%である二つの系を導入した。被覆率が50%の場合にはBH₃15分子に対応するが、これらを六員環上に一列おきに配置した。本系において構造緩和を行うと、これらのBH₃はグラフェン表面から放出され、BH₃の凝集が観察された。つまり15分子のうち11分子が凝集した。通常、

BH₃分子はB₂H₆として存在するため、グラフェンから放出された状態では、BH₃はその形をとどめていない。BH₃は二量体を形成する傾向にある。結局、BH₃の二量体が4つ、三量体が1つ形成された。なお、この際の結合エネルギーの平均値はBH₃あたり0.849eVであった。また、BH₃とグラフェン間の距離は平均して3.8749Åであり、最大値は5.03Åであった。また、B-H間の平均距離は1.2052Åであり、BH₃分子のB-H間距離である1.19Åより大きくなることが分かった。

一方、被覆率が100%である場合は、BH₃分子当たりの結合エネルギーは0.80eVである。またグラフェンとBH₃間の距離は平均して4.24Å、最大値は7.26Åである。また、ひとつのBH₃分子は2.56Åの距離で結合している事が分かった。また、B-H間の距離は孤立分子の場合に比べて0.007Å長くなった。この違いは、BH₃間の結合の強さに依存する。本研究では、5つの二量体と1つの三量体が観察された。また7つのBH₃は分子としての形態を保ったままであった。BH₃が凝集することにより、約31個の水素原子がBH₃分子から放出されることが分かった。しかし、グラフェンシートとBH₃間には強い結合は観察されなかった。

4. BH₃で修飾したC₆₀

はじめに、C₆₀の五員環サイトにBH₃分子をひとつ吸着させた場合の全エネルギーは、六員環サイトにBH₃を吸着させた場合に比べて約0.002eV小さい事が分かった。この差は非常に小さいが本研究では五員環サイトにBH₃分子を吸着させた場合がエネルギー的により安定であるとした。そこで次に、C₆₀が有する12個全ての五員環サイトにBH₃分子をひとつずつ修飾した場合について調べることとした。

しかし構造緩和を行った結果、12個のBH₃分子のうち10個が解離しBH₂とH原子として吸着することが分かった。この際の結合エネルギーはBH₃あたり0.74eVであった。またBH₂分子中のB-H結合長は1.195Åであった。

次に、C₆₀-12 BH₃系に対して水素の吸着を行った。その結果、構造緩和後、全ての水素分子は吸着されずに放出されることが分かった。そのため、C₆₀-BH₃系は水素貯蔵材料としては適していない。

5. 考察

これらの結果の比較を行う。はじめにSWCNTの場合には、SWCNT表面上のπ電子の存在により、BH₃分子がその形態を保ったまま、大きな結合エネルギーを有して結合することが分かる。SWCNT上に吸着させたボラン分子とSWCNTの炭素原子は、van der Waals力から構成される電荷誘起双極子相互作用により水素分子吸着の「足場」になる。

グラフェンの場合、π電子はグラフェン表面上に均質且つ対称的に広がっている。これが、グラフェン表面上におけるBH₃分子の結合エネルギーがSWCNTおよびC₆₀に比べて小さい理由である。一方、C₆₀の場合、炭素原子の配置が平面的ではないためにπ電子の広がりにはグラフェンと異なり平面ではなく、BH₃はC₆₀表面上でBH₂とHとに解離した状態で吸着される。

一般的に、SWCNTの形状はグラフェンシートとC₆₀の中間に位置すると考えられる。グラフェンシートの形状はSWCNTを平面状に広げることで得られるが、SWCNT(5,5)の半径はC₆₀の半径である3.44Åに非常に近い。つまり、先端が閉じたSWCNTの両端距離を短くするとC₆₀が得られる。これら3つの炭素系の炭素-炭素間の形状は各々異なっているが、これらのナノ構造カーボンとBH₃間の相互作用はこの炭素-炭素間の構造に強く依存している。また、グラフェンシートの場合は、欠陥を導入することにより表面にBH₃を吸着させる事が可能であると考えられる。

6. まとめ

本稿では、Suryaらによる、炭素系ナノ構造の例として、はじめに、ボラン分子を付加した大きな半径を持つシングルウォールカーボンナノチューブ(SWCNT)は水素貯蔵能についての研究を紹介した。SWCNTは、水素分子の平均吸着エネルギー0.21eV/H₂は可逆的な吸蔵・放出を実現する上で適切な値であることが示された。SWCNT上に吸着させたボラン分子は、互いに凝集することは無く、この性質のために、機能付加したSWCNTは水素貯蔵材料として有望である。SWCNT上に吸着させたボラン分子とSWCNTの炭素原子は、van der Waals力から構成される電荷誘起双極子相互作用により水素分子吸着の「足場」になる。

さらに、グラフェン、フラーレンなどの他の炭素系ナノ構造体も計算対象にした結果について紹介した。これ

らの系でもボラン分子をドーピングすることは可能であることが分かった。ただし、これらの系は結果として水素分子を吸着させることができなかった。しかしグラフェン、フラーレンの場合には、水素貯蔵以外にも機能拡張ができる。本研究の結果により、カーボン系材料表面の曲率に依存した相互作用の違いが明らかになった。これらの研究から、適切な貯蔵材料を探索するのみならず、活性な表面状態をもつ最適なホスト材料の探索も高性能な水素貯蔵材料を設計する上で重要であることが示された。

ところで、TOMBO (TOhoku Mixed-Basis Orbitals *ab-initio* program)は「全電子混合基底法」に基づいた第一原理計算プログラムであり、理論の構築からコード化までを一貫して東北大学で行っている[15-18]。本プログラムでは、原子に局在した原子軌道関数(AO)と空間的に一様に広がる平面波(PW)で一電子波動関数を記述するため、内殻電子から価電子までの全電子状態を記述することが可能である(図2)。さらに混合基底であるため、比較的少ない平面波で電子状態を記述することができる効率的な計算手法である。

$$|\psi_{core}\rangle = \sum_j \sum_{nlm} c_{jnlm}^\lambda |\Phi_{jnlm}\rangle$$

$$|\psi_{valence}\rangle = \sum_G c_G^\lambda |G\rangle$$

$$\Psi^\lambda(r) = \sum_G c_G^\lambda \frac{e^{iG \cdot r}}{\sqrt{\Omega}} + \sum_j \sum_{nlm} c_{jnlm}^\lambda \Phi_{jnlm}(r - R_j)$$

$$= \underbrace{\sum_G c_G^\lambda |G\rangle}_{\text{PW basis set}} + \underbrace{\sum_j \sum_{nlm} c_{jnlm}^\lambda |\Phi_{jnlm}\rangle}_{\text{AO basis set}}$$

図2. TOMBOプログラムにおける一電子波動関数の記述

TOMBOは、特に水素や炭素を含む軽元素や3d遷移金属原子から構成される大規模系において、その威力を発揮するため、主として軽元素から構成される水素貯蔵材料開発に有効である。ニッケルダイマー上での水素分子の解離過程を時間依存密度汎関数理論(TDDFT)により電子の励起状態を考慮したシミュレーションなどを行っている[17]。今後は本プログラムを用いての高精度材料設計

を行う予定である。

参考文献

- H. B. Wang, S. J. Li, S. L. Xiu, L. Gong, G. Chen, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, *J. Chem. Phys.* **136** (2012) 174314.
- V. Wang, H. Mizuseki, H. P. He, G. Chen, S. L. Zhang, and Y. Kawazoe, *Comput. Mat. Sci.* **55** (2012) 180.
- G. Chen, Q. Peng, and Y. Kawazoe, *Chem. Phys. Lett.* **507** (2011) 260.
- N. S. Venkataramanan, R. V. Belosludov, R. Note, R. Sahara, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, *Chem. Phys.* **377** (2010) 54.
- R. V. Belosludov, O. S. Subbotin, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, and V. R. Belosludov, *J. Chem. Phys.*, **131** (2009) 244510.
- N. S. Venkataramanan, R. Sahara, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, *Comput. Mat. Sci.* **49** (2010) S263.
- N. S. Venkataramanan, R. Sahara, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, *J. Phys. Chem. A* **114** (2010) 5049.
- V. J. Surya, K. Iyakutti, M. Rajarajeswari, and Y. Kawazoe, *Int. J. Hydrogen Energy* **35** (2009) 370.
- I. Lakshmi, D. Silambarasan, V. J. Surya, M. Rajarajeswari, K. Iyakutti, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, *Int. J. Nanosci.*, **10** (2011) 391.
- V. J. Surya, K. Iyakutti, N. Venkataramanan, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, *Inter. J. Hydrogen Energy* **35** (2010) 2368.
- V. J. Surya, K. Iyakutti, V. Parasanna Venkatesh, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, *Physica E* **43** (2011) 1528.
- G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev.* **B47** (1993) 558; G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev.* **B54** (1996) 11169.
- K. Iyakutti, V. J. Surya, M. Rajarajeswari, N. S. Venkataramanan, and Y. Kawazoe, *Phys. Status Solidi B* **246** (2009) 2248.
- Rohini C. Lochan, Martin Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** (2006) 1357.
- Ohno, K., Esfarjani K. and Kawazoe, Y.: *Computational Materials Science: From ab initio to Monte Carlo Methods*, Springer Series in Solid-State Sciences Vol. 129 (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1999), 42-46.
- Bahramy, M.S., Sluiter, M.H.F. and Kawazoe, Y.: *Phys. Rev.* **B73**, (2006) 045111.
- R. Sahara, H. Mizuseki, M. Sluiter, K. Ohno, and Y. Kawazoe, in submission.
- <http://www-lab.imr.tohoku.ac.jp/~tombo/index.html>