

AIB ナノワイヤーの安定構造と電子構造についての理論研究

(京大院工) ○福島 啓悟, 土井 謙太郎, Pawel Szarek, 立花 明知

最近の研究により, 金属内包カーボンナノチューブの水素貯蔵材料としての可能性が示唆されている. 本研究では AIB ナノワイヤーの安定構造と電子構造について *ab initio* 計算を行い, それをカーボンナノチューブに内包した場合の水素貯蔵効率について調べる. AIB ワイヤーを用いることにより質量パーセント濃度での吸蔵率向上が期待される.

【背景】 ナノワイヤーやナノチューブをはじめとする一次元構造は, 結晶には見られない特徴的な物性を示すことが知られている. 近年では, さまざまな元素を用いた一次元構造の合成が盛んに行われており, それらの応用面についても期待が集まっている. 遷移金属元素を用いたナノワイヤーは, それらの磁性やスピントロニクスで注目を集めている. また, 半導体ワイヤーは, 電界効果トランジスタやメモリーデバイスなど, Si 世代に替わる次世代半導体として注目されつつある. 一方, 燃料電池の水素貯蔵材料として, カーボンナノチューブ(CNT)やカーボンファイバーなどが研究対象となっている. 水素吸蔵合金などの従来の貯蔵材料に換わり, CNT による水素貯蔵が可能となれば, 貯蔵効率の飛躍的な向上が期待される.

われわれはこれまで Al ナノワイヤーや CNT に注目し, それらの水素吸蔵材料としての可能性について理論計算による研究を行ってきた[1-3]. Al ナノワイヤーについては計算によりその安定構造の存在を示し[1], ワイヤー表面での水素分子の解離吸着に関する計算を行ってきた[2]. CNT については水素吸蔵に関する先駆的な実験結果[4,5]が発表されて以来多くの実験がなされており, 金属原子を内包した CNT の水素吸蔵率の向上が知られている. われわれのこれまでの研究において, ポテンシャル面の計算と分子動力学計算の結果から, CNT に Al ナノワイヤーを内包することによる CNT 表面の水素分子吸着に対する活性化エネルギーの低減を明らかにした[3]. これは, CNT に内包された Al ワイヤーから CNT 表面への電荷移動により, CNT 表面の電子構造が変化するためであると考えられる. 二次元平面のグラフェンの結合状態は sp^2 混成軌道による σ 結合と表面に垂直な p 軌道による π 結合からなるが, 曲率を持つ CNT 表面では π 結合よりも C 原子上の p 的性が強く現れる. このような電子構造を持つ CNT 表面は, 内包された金属ワイヤーからの電荷移動によって活性化され, 水素分子吸着の活性化エネルギーを低減すると考えられる.

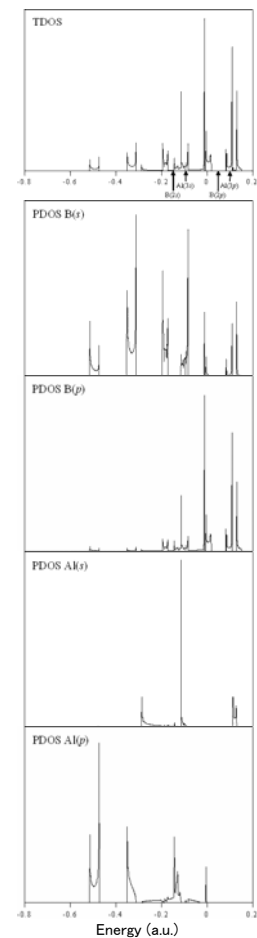


図1. AIB ナノワイヤーの DOS と各軌道の分布. B(2s,2p)と Al(3s,3p)の間の相互作用による分子軌道が生じ, さらに周期構造による分散がみられる.

さらに本研究では、水素吸蔵効率を高めるために Al と B の合金によるワイヤー構造について、その構造安定性と電子構造に関する計算結果を示す。以前の Al ワイヤーを AIB ワイヤーに置き換えることにより質量が抑えられることから、水素吸蔵に対する質量パーセント濃度の向上が期待される。そのために、AIB ワイヤーの電子構造について詳細を調べ、Al ワイヤーとの違いを明らかにする必要がある。

【計算方法】一次元ワイヤー構造の電子波動関数についての数学的な取り扱い、軸方向に対しては周期境界条件を課し、軸に垂直な面上では十分遠方で収斂する関数空間とすることが適当である。そのため、超格子内の電子を原子軌道の線形結合(LCAO)で展開し、さらにワイヤーの軸方向の電子の広がりについてはブロッホ関数で展開する。このような基底にもとづき、密度汎関数法により系の基底状態を計算する。さらに、波動関数から運動エネルギー密度、張力密度、およびストレステンソル密度といった密度量[6]を計算することにより、空間に分布する電子の物理的・化学的特徴を明らかにする。

【結果と考察】 Al_2B_{12} を単位格子として軸方向に周期境界条件を課した計算結果を示す。図1はフェルミエネルギーを基準としたAIB ナノワイヤーの状態密度(DOS)である。この図から、 $B(2s,2p)$ と $Al(3s,3p)$ の相互作用が明らかである。また、フェルミエネルギー近傍は非結合性の $B(2p)$ であり、ワイヤー表面のダングリングボンドからなるバンドと考えられる。図2はAIB ワイヤー表面に水素原子が吸着したときのストレステンソル密度図であり、B-B、B-H、およびAl-B結合が明らかである。図1と図2から周期構造としての結合状態と局所的な結合状態が相互に明らかとなる。AIB ワイヤーの表面のダングリングボンドは水素原子により終端されることで安定化されている。以上の結果から、AIB ワイヤーの安定構造の存在と、その表面における水素吸着の可能性が示唆されるが、さらに詳細な結果について発表する。

【謝辞】本研究の一部は、21世紀COEプログラム「動的機能機械システムの数理モデルと設計論」によるものである。

【参考文献】

- [1]T. Makita, K. Doi, K. Nakamura, and A. Tachibana, J. Chem. Phys. **119**, 538 (2003).
- [2]Y. Kawakami, T. Kikura, K. Doi, K. Nakamura, and A. Tachibana, Mater. Sci. Forum **426-432**, 2399 (2003).
- [3]H. Nakano, H. Ohta, A. Yokoe, K. Doi, and A. Tachibana, J. Power Sources, in press.
- [4]A. C. Dillon *et al.*, Nature **386**, 377 (1997).
- [5]P. Chen, X. Wu, J. Lin, and K. L. Tan, Science **285**, 91 (1999).
- [6]A. Tachibana, J. Mol. Model. **11**, 301 (2005).

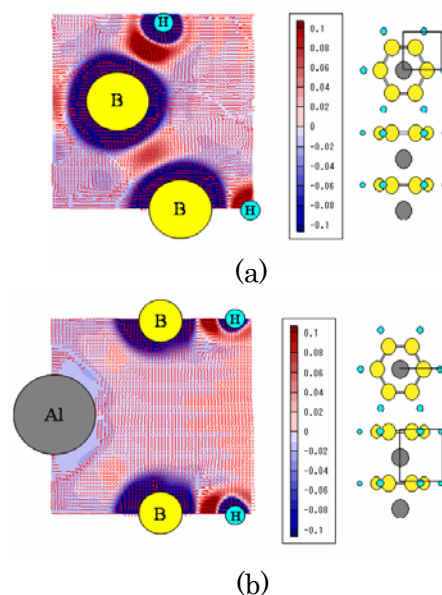


図2. AIB ワイヤーの水素吸着についてのストレステンソル密度図。(a)ワイヤーの軸に垂直な断面と(b)平行な断面。B-B、B-H、およびAl-B間に共有結合がみられる。