Li-Fe 系錯体水素化物 Li_4FeH_6 の合成予測

高木 成 幸¹ 池庄司民夫¹ 佐藤 豊 人¹ 青木 勝 敏¹ 折茂 慎 一^{1,2}

¹東北大学金属材料研究所

²東北大学原子分子材料科学研究機構

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 77, No. 12 (2013), pp. 604–608
Special Issue on Hydrogen and Materials Characteristic in Solids
© 2013 The Japan Institute of Metals and Materials

First-Principles Prediction of Possible Synthesis of Li-Fe Based Complex Hydride Li_4FeH_6

Shigeyuki Takagi¹, Tamio Ikeshoji¹, Toyoto Sato¹, Katsutoshi Aoki¹ and Shin-ichi Orimo^{1,2}

¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980–8577

²WPI-Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980–8577

The crystal and electronic structures, and thermodynamic stability of hypothetical complex hydride Li_4FeH_6 were examined using first-principles calculations. We found that the hydride occurs in a K_4CdCl_6 -type structure with space group $R\bar{3}c$ (No. 167), which is the same as that reported for Na_4RuH_6 . The calculated enthalpy change of the reaction, $4\text{LiH} + \text{Fe} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Li}_4\text{FeH}_6$, is -54 kJ/mol H_2 . Given that Fe does not form any stable binary compounds with both Li and H, Li_4FeH_6 could be the most stable phase among the compounds consisting of Li, Fe and H. Using a calculated entropy change of $-115 \text{ J/mol H}_2 \cdot \text{K}$, the equilibrium pressure under 773 K is estimated to be 24 MPa. The electronic structure illustrates that four Li atoms donate a total of four electrons per formula unit to the FeH_6 octahedron, forming an ionic configuration of $\text{Li}^+_4[\text{FeH}_6]^{4-}$. The complex hydride reported here has the higher hydrogen gravimetric density, a value of 6.7 mass%, than other Fe-based complex hydrides ever reported, and thus would be of interest in terms of hydrogen storage. [doi:10.2320/jinstmet.JC201310]

(Received June 4, 2013; Accepted September 2, 2013; Published December 1, 2013)

Keywords: hydrogen storage, complex hydride, electronic structure, crystal structure, lithium, iron, first-principles calculations

1. 緒 言

水素エネルギー社会実現に向けて、安全かつ効率的な水素貯蔵技術の一つとして水素貯蔵材料の開発研究が広く進められている。代表的なものとして水素分子が水素原子に解離して結晶格子間に侵入した金属水素化物、いわゆる水素貯蔵合金が挙げられる。これらは高い水素体積密度を有し、比較的穏和な温度・圧力条件で可逆的な水素の吸蔵・放出が可能であるが、一般に重い金属元素を含むため水素重量密度が低く、さらなる水素高密度化が求められる。

このような背景のもと、我々は C15 型 Laves 相合金 YMn_2 における特異な水素化機構に着目して研究を進めてきた。 YMn_2 は組成式あたり 4.5 個の水素を金属格子間に吸蔵して金属水素化物 $\text{YMn}_2\text{H}_{4.5}$ を形成する。一方^{1,2)}、さらに水素化すると、陽イオン Y^{3+} と Mn^{2+} 、および Mn と水素が共有結合した錯イオン $[\text{MnH}_6]^{5-}$ からなる錯体水素化物 YMn_2H_6 を形成する³⁾。この金属水素化物から錯体水素化物への水素密度上昇をとまう遷移は、5 MPa 程度の比較的低い水素圧にて誘起できることから新たな水素貯蔵材料の設計指針となり得ることが期待される^{3,4)}。

一方で、 YMn_2 と同様に C15 型 Laves 相合金である YFe_2 は金属水素化物 YFe_2H_5 を形成するものの⁵⁾、そのままの組成では電気的中性条件を満たすイオン価の組合せが存在しな

いことから錯体水素化物への遷移は起こらない。このような系に対しては価数整合を目的とした陽性元素 Li の添加が有効であり、これによって陽イオン Y^{3+} と Li^+ 、錯イオン $[\text{FeH}_6]^{4-}$ からなる錯体水素化物 YLiFeH_6 が形成されることをこれまでに報告した⁶⁾。

Li は価電子として 1 つの 2s 電子のみしか持たず、そのイオン価は 1 価であり、適量添加することであらゆる陰イオン価を補償することが可能である。また最も軽量の金属元素であることから添加による水素密度低下を最小限に抑えることができる。また、この「価数整合のための Li 添加」のメカニズムは普遍的であり、金属水素化物のみならず、様々な系への適用が可能である。例えば、6 族から 11 族に属する 3d 遷移金属元素は、単独では安定な水素化物を形成しないことで知られるが⁷⁾、電子ドナーとして適量の Li を添加することにより、Li を陽イオンとし、3d 遷移金属元素 T からなる錯イオン $[\text{TH}_x]^{n-}$ をもつ錯体水素化物 $\text{Li}^+_n[\text{TH}_x]^{n-}$ を形成すると期待できる。

本研究では前述の考えに基づき、これまでに報告例のない Li-Fe 系錯体水素化物の探索を行う。 Mg_2FeH_6 ⁸⁾ や $\text{SrMg}_2\text{FeH}_8$ ⁹⁾、 $\text{Ca}_4\text{Mg}_4\text{Fe}_3\text{H}_{22}$ ¹⁰⁾ など、これまでに Fe を主相とするいくつかの錯体水素化物が報告されているが、これらの多くは Fe と 6 個の水素原子からなる錯イオン $[\text{FeH}_6]^{4-}$ をもつ。したがって、ここでは Li-Fe 系錯体水素化物の組成として Li_4FeH_6 (4 個の Li^+ と 1 個の錯イオン

$[\text{FeH}_6]^{4-}$ を仮定し、第一原理計算を用いてその合成の可能性を検証する. Li_4FeH_6 の水素重量密度は陽イオン Li^+ の軽さを反映し、これまでに報告されている、どの Fe 系錯体水素化物よりも高い 6.7 mass% となる.

2. 計 算 方 法

第一原理計算を用い、安定な結晶構造の探索、ならびにその構造における熱力学的安定性を評価した.

構造最適化にて正しい結晶構造を得るためには、初期構造としてできるだけ基底状態に近い構造を用いる必要がある. そこで、まずは錯イオン $[\text{FeH}_6]^{4-}$ を持つ他の錯体水素化物 Mg_2FeH_6 の結晶構造から Li_4FeH_6 の結晶構造を類推した.

Fig. 1(a) に示すように、 Mg_2FeH_6 の結晶構造は空間群 $Fm-3m$ (No. 225) に属する立方晶の K_2PtCl_6 型構造であり⁸⁾、陽イオン Mg^{2+} と錯イオン $[\text{FeH}_6]^{4-}$ がそれぞれ単純立方、および面心立方副格子を形成することで、これらに関して 2:1 の化学量論比をとる. 一方、 Li_4FeH_6 における陽イオン Li^+ および錯イオン $[\text{FeH}_6]^{4-}$ の量論比は 4:1 であり、これを満たす組合せは Li^+ による単純立方副格子、および $[\text{FeH}_6]^{4-}$ による体心立方副格子である (Fig. 1(b)). したがって、この 22 原子からなる単位胞 ($2\text{Li}_4\text{FeH}_6$) を初期構造とし、構造最適化を行った.

熱力学的安定性は、 Li_4FeH_6 と予測される分解生成物であ

る LiH , Li , Fe , H_2 分子との全エネルギーを比較することで評価した. H_2 の全エネルギー計算には一辺が 10 Å の立方体スーパーセルを用いた. また、Fe の全エネルギー評価には体心立方構造 (BCC) の $\alpha\text{-Fe}$ を適用した. 有限温度での熱振動の寄与については、調和振動子近似の範囲で考慮し、評価にはフォノン計算コード PHONOPY¹¹⁾ を用いた. また、零点振動の寄与についても考慮している.

計算には密度汎関数理論に基づく第一原理計算コード VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)^{12,13)} を用いた. 波動関数に関して 800 eV、電荷密度には 7200 eV のカットオフエネルギーをもつ平面波基底を用い、擬ポテンシャルには PAW (Projector Augmented Wave) 法^{14,15)} を適用した. 交換相関エネルギーの算定には Perdew, Burke, Ernzerhof ら (PBE) による一般化密度勾配近似 GGA (Generalized Gradient Approximation)¹⁶⁾ を用いた. ブリルアンゾーン積分は Monkhorst と Pack による特殊点法¹⁷⁾ を用い、 $8 \times 8 \times 8$ のグリッド点にて行った. すべての計算が、カットオフエネルギーおよびサンプル k 点のいずれに対しても良好な収束性を示すことを確認している.

3. 結 果 と 考 察

3.1 結晶構造

構造最適化にて得られた Li_4FeH_6 の 22 原子基本単位胞に

Fig. 1 The top panel shows (a) reported structure of the complex hydride Mg_2FeH_6 , and the bottom shows (b) conceivable structure of the hypothetical Li_4FeH_6 . The Mg atoms are shown by large (orange), Li by large (red), Fe by medium (light green), and H by small (blue) spheres. The Mg and Li sublattices are shown by thick lines. The Fe-H bonds and FeH_6 octahedra are shown. The thin lines denote unit cell boundaries.

Fig. 2 Crystal structures of the hypothetical complex hydride Li_4FeH_6 after relaxation. The top panel shows (a) 22-atom primitive unit cell, and the bottom shows (b) crystallographically-determined 66-atom unit cell. The Li atoms are shown by large (red), Fe by medium (light green), and H by small (blue) spheres. The Li sublattice is shown by thick lines. The Fe-H bonds and FeH_6 octahedra are shown. The thin lines denote unit cell boundaries.

おける結晶構造を Fig. 2(a)に示す. Fig. 1(b)で示した初期構造と比較すると, 8 面体 FeH_6 は大きく傾斜しているものの, 内部歪みはほとんど生じず, 正 8 面体構造を保っている. また FeH_6 の傾斜にともない, Li の立方晶副格子も大きく傾斜する. Fe-H 間距離は $1.61 \text{ \AA}$ であり, これは他の錯体水素化物において報告されている値 (Mg_2FeH_6 における Fe-H 間距離 $1.56 \text{ \AA}$ など)⁸⁾ と同等であることから, 8 面体 FeH_6 は Fe と H が共有結合した錯イオンであることが予測される.

Fig. 2(b)に結晶学的な対称性を考慮した Li_4FeH_6 の結晶構造を, またその原子座標を Table 1 に示す. 空間群 $R\bar{3}c$ (No. 167) に属する K_4CdCl_6 型構造をとり, 格子定数は $a = 7.861 \text{ \AA}$, および $c = 9.592 \text{ \AA}$ である. Li と同様にアルカリ金属元素である Na, および Fe と同様に 8 族元素である Ru からなる錯体水素化物 Na_4RuH_6 と同じ空間群¹⁸⁾ に属することから, 構造最適化によって基底状態に相当する正しい結晶構造が得られたと考えられる.

3.2 熱力学的安定性

次に, 構造最適化で得られた結晶構造における Li_4FeH_6 の熱力学的安定性を評価する. Table 2 に Li_4FeH_6 , および予想される競合相である LiH の標準生成エンタルピーを示す. また, LiH については, 報告されている実験値も併記した.

計算で得られた LiH の標準生成エンタルピーは -81 kJ/mol であり, 実験値の -91 kJ/mol ¹⁹⁾ を比較的良好に再現している. また, Li_4FeH_6 の計算値は -379 kJ/mol であり, 非常に高い熱力学的安定性を有することがわかった. Fe 系錯体水素化物の標準生成エンタルピーについては, 陽イオンの電気陰性度と線形の相関関係があることをこれまでに報告しており²⁰⁾, その関係式より求めた値は -457 kJ/mol (Li の電気陰性度には Pauling スケール²¹⁾ の 0.98 を適用) となる. 本研究で得られた値は, 比例関係式より得られた値と比較するとやや高いが, 関係式の標準偏差 (15.7 kJ/mol) や, 第一原理計算における潜在的な計算誤差を考慮すれば, 定性的には概ね一致していると言える. さらに, 化学反応式

Table 1 Structural parameters obtained for the trigonal structure of Li_4FeH_6 with $R\bar{3}c$ (No. 167) space group symmetry ($a = 7.861 \text{ \AA}$, $c = 9.592 \text{ \AA}$).

Atom	Wyckoff notation	x	y	z
Fe	6b	0	0	0
Li1	6a	0	0	1/4
Li2	18e	0.3898	0	1/4
H	36f	0.1825	0.0376	0.0965

Table 2 DFT based standard heat of formation $\Delta H_f^\circ(\text{DFT})$ expressed in kJ/mol . Experimental values are given as $\Delta H_f^\circ(\text{Exp})$.¹⁹⁾

Compound	$\Delta H_f^\circ(\text{DFT})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H_f^\circ(\text{Exp})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
LiH	-81	-91
Li_4FeH_6	-379	—

を仮定した標準反応エンタルピーは -54 kJ/mol であった. Fe が Li および水素のどちらとも安定な二元化合物を形成しないことを考慮すると, Li_4FeH_6 は Li と Fe, 水素からなる化合物のなかで最も安定であり, 原理的には十分に合成可能であると帰結できる. また, 式 (1) の反応における標準モルエントロピーは $-115 \text{ J/mol H}_2 \cdot \text{K}$ であり, これらを用いて反応温度 773 K を仮定したときの平衡圧力を算出すると 24 MPa となる.

3.3 電子状態

ここでは計算結果を詳細に解析する前に, まずは配位子場理論に基づき, 電子状態を予測する.

8 面体 FeH_6 がもつ点群 O_h の対称性のもと, 6 個の水素原子の $1s$ 軌道は $a_{1g} + e_g + t_{1u}$ で表される既約表現へと分解される. 一方, 水素による 8 面体配位子場によって, 球対称下では 5 重縮退していた Fe $3d$ 軌道が, 3 重縮退した t_{2g} と 2 重縮退した e_g へと分裂し, また Fe $4s$ 軌道および Fe $4p$ 軌道の既約表現はそれぞれ a_{1g} および t_{1u} となる. これらが H $1s$ 軌道と混成することで, 結合性軌道 $a_{1g} + e_g + t_{1u}$ と非結合性軌道 t_{2g} , および反結合性軌道 $a_{1g}^* + e_g^* + t_{1u}^*$ を形成する.

Fig. 3 に Li_4FeH_6 の電子バンド構造, また Fig. 4 に電子状態密度図, および H $1s$ と Li $2s$, Fe $3d$, Fe $4s$, Fe $4p$ 軌道への射影状態密度を示す. バンド図にて -7.5 eV から -2 eV に広がる 12 本の分枝は, 該当する状態密度からもわかるように H $1s$ 軌道由来のバンドである. これらのうち, 最も低いエネルギー帯にある 2 本の分枝は, Fe $4s$ 軌道と強く混成していることから結合性軌道 a_{1g} であり, 4 個の電子 (組成式あたり 2 個) によって占有されている. また, -5 eV か

Fig. 3 Electronic band structure for the primitive cell (22-atom cell) of fully relaxed Li_4FeH_6 along the high-symmetry line in the Brillouin zone. The energy zero is set at the valence-band maximum.

Fig. 4 Total electronic density of states (DOS) and H 1s, Li 2s, Fe 3d, Fe 4s, and Fe 4p projections for the primitive cell (22-atom cell) of fully relaxed Li_4FeH_6 . The energy zero is set at the valence-band maximum.

ら -2 eV にある 10 本の分枝は Fe 3d, および Fe 4p 軌道の寄与が見られることから結合性軌道 $e_g + t_{1u}$ と解釈され, 20 個の電子 (組成式あたり 10 個) によって占有されている. フェルミレベル直下に局在した 6 本の分枝は Fe 3d 軌道の寄与のみ強く現れていることから非結合性軌道 t_{2g} であり, 12 個の電子 (組成式あたり 6 個) によって占有されている. そして配位子場分裂によって形成された約 1.4 eV のバンドギャップを挟み, Fe 3d 軌道由来の反結合性軌道 e_g^* が広がり, 伝導帯の底部を形成している.

以上のように, Li_4FeH_6 の価電子帯は, H 1s 軌道と Fe 3d, 4s, 4p 軌道が混成した結合性および非結合性軌道のみからなり, YLiFeH_6 や Mg_2FeH_6 , Mg_3CrH_6 など他の遷移金属系錯体水素化物と同様に 18 電子則を満たし^{6,22,23}, 熱力学的に安定な化合物が形成される. また, 価電子帯に対する Li 2s 軌道の寄与はほとんど見られず, 4 個の Li 原子は 8 面体 FeH_6 に計 4 個の電子を供与して 1 価の陽イオン Li^+ となり, また 8 面体 FeH_6 は 4 価の錯イオン $[\text{FeH}_6]^{4-}$ となって錯体水素化物 $\text{Li}^+_4[\text{FeH}_6]^{4-}$ を形成することがわかった.

4. 結 言

第一原理計算を用い, これまでに報告例のない Li-Fe 系錯体水素化物の探索を行った. 構造最適化により, Na_4RuH_6 と同様に空間群 $R\bar{3}c$ (No. 167) に属する K_4CdCl_6

型構造をもつ水素化物 Li_4FeH_6 を得た. この水素化物は Li の軽さを反映し, これまでに報告されている Fe 系水素化物のうちで最も高い水素重量密度 $6.7\text{ mass\%}$ を誇る. 反応式 $4\text{LiH} + \text{Fe} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Li}_4\text{FeH}_6$ を仮定したエンタルピー変化は -54 kJ/mol H_2 であった. Fe が Li および水素のどちらとも安定な二元化合物を形成しないことを考慮すると, Li_4FeH_6 は Li と Fe, 水素からなる化合物のなかで最も安定であり, 原理的には十分に合成可能である. 電子状態解析から, 4 個の Li 原子が 8 面体 FeH_6 に計 4 個の電子を供与して 1 価の陽イオン Li^+ となり, また 8 面体 FeH_6 は 4 価の錯イオン $[\text{FeH}_6]^{4-}$ となって錯体水素化物 $\text{Li}^+_4[\text{FeH}_6]^{4-}$ を形成することがわかった.

Li_4FeH_6 は $6.7\text{ mass\%}$ と高い水素重量密度をもつ一方, その分解反応は式 (1) の逆反応で進行し, $2/3$ の水素が LiH の形で分解生成物に取り込まれて水素ガスとして利用できないことが予測される. これを解決する一つの方法は, 新たな元素 X を添加し, LiH の生成を妨げることである. この元素 X に要求される条件は, 1) LiH よりも安定な化合物 LiX_n を形成すること, 2) LiX_n が Li_4FeH_6 よりも熱力学的に不安定であること, の 2 点である. この元素 X の添加により,

に示すような可逆的な水素吸蔵放出サイクルが可能となる. また, 水素重量密度の観点から, 元素 X はできるだけ軽く, かつ LiX_n はできるだけ Li リッチな化合物であることが好ましい. 以上の観点に基づき, 今後は元素 X の選定を行っていく.

本研究は科研費・基盤研究 (S) (課題番号: 25220911) の助成を受けたものであり, 一部は東北大学金属材料研究所における共同利用研究プログラム (課題番号: 13S0408) のもと, 計算材料科学センターのスーパーコンピューティングシステムを利用して行われた. Fig. 1 と Fig. 2 の描画には VESTA プログラムを用いた²⁴).

文 献

- 1) J. Przewoznik, V. Paul-Boncour, M. Latroche and A. Percheron-Guégan: J. Alloy. Compd. **225** (1995) 436-439.
- 2) M. Latroche, V. Paul-Boncour, A. Percheron-Guégan and F. Bouree-Vigneron: J. Alloy. Compd. **274** (1998) 59-64.
- 3) M. Matsuo, K. Miwa, S. Semboshi, H.-W. Li, M. Kano and S. Orimo: Appl. Phys. Lett. **98** (2011) 221908-1-3.
- 4) S. Takagi, K. Miwa, T. Ikeshoji, M. Matsuo, M. Kano and S. Orimo: Appl. Phys. Lett. **100** (2012) 021908-1-3.
- 5) V. Paul-Boncour, S. M. Filipek, A. Percheron-Guégan, I. Marchuk and J. Pielaszek: J. Alloy. Compd. **317-318** (2001) 83-87.
- 6) M. Matsuo, H. Saitoh, A. Machida, R. Sato, S. Takagi, K. Miwa, T. Watanuki, Y. Katayama, K. Aoki and S. Orimo: RSC Adv. **3** (2013) 1013-1016.
- 7) A. Züttel: Naturwissenschaften **91** (2004) 157-172.
- 8) J.-J. Disdiseim, P. Zolliker, K. Yvon, P. Fischer, J. Schefer, M. Gubelmann and A. F. Williams: Inorg. Chem. **23** (1984) 1953-1957.
- 9) B. Huang, K. Yvon and P. Fischer: J. Alloy. Compd. **227** (1995) 121-124.
- 10) B. Huang, K. Yvon and P. Fischer: J. Alloy. Compd. **190** (1992) 65-68.
- 11) A. Togo, F. Oba and I. Tanaka: Phys. Rev. B **78** (2008) 134106-1-9; the code is taken from <http://phonopy.sourceforge.net/>.

- 12) G. Kresse and J. Hafner: *Phys. Rev. B* **47**(1993) 558–561.
- 13) G. Kresse and J. Furthmüller: *Phys. Rev. B* **54**(1996) 11169–11189.
- 14) P. E. Blöchl: *Phys. Rev. B* **50**(1994) 17953–17979.
- 15) G. Kresse and D. Joubert: *Phys. Rev. B* **59**(1999) 1758–1775.
- 16) J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof: *Phys. Rev. Lett.* **77**(1996) 3865–3868.
- 17) H. J. Monkhorst and J. D. Pack: *Phys. Rev. B* **13**(1976) 5188–5192.
- 18) M. Kritikos and D. Noréus: *J. Solid State Chem.* **92**(1991) 514–519.
- 19) F. E. Pretzel, G. N. Rupert, C. L. Mader, E. K. Storms, G. V. Gritton and C. C. Rushing: *J. Phys. Chem. Solids* **16**(1960) 10–20.
- 20) K. Miwa, S. Takagi, M. Matsuo and S. Orimo: *J. Phys. Chem. C* **117**(2013) 8014–8019.
- 21) L. Pauling: *J. Am. Chem. Soc.* **54**(1932) 3570–3582.
- 22) S. V. Halilov, D. J. Singh, M. Gupta and R. Gupta: *Phys. Rev. B* **70**(2004) 195117–1–11.
- 23) S. Takagi, K. Miwa, T. Ikeshoji, R. Sato, M. Matsuo, G.-Q. Li, K. Aoki and S. Orimo: *J. Alloy. Compd.*, (in press).
- 24) K. Momma and F. Izumi: *J. Appl. Crystallogr.* **44**(2011) 1272–1276; the code is taken from <<http://jp-minerals.org/vesta/en/>>.