第一原理計算手法による材料物性研究

DV-X α 法による材料設計

湯 川 宏* 森 永 正 彦**

1. は じ め に

現代では、金属、半導体、セラミックス、高分子といった従来の材料の分類にこだわることなく、それらに共通した電子レベルからの材料設計が望まれている。筆者らは、この立場から、分子軌道計算に基づく材料設計についての研究を進め、これまでに、ニッケル基超合金、フェライト系鉄基合金や軽量チタン合金などの構造材料の設計を行ってきた⁽¹⁾。この方法は、構造材料のみならず、水素吸蔵合金やペロブスカイト型プロトン伝導性酸化物などの機能性材料へも適用できる。本稿では、これら水素関連の材料を中心に、最近の結果を紹介することにする。

2. DV-X α 分子軌道計算

物質の物理的、化学的性質は、その中に含まれている電子の動きと密接に関係している。分子軌道計算の目的は、構成原子間の化学結合と、それに及ぼす第3添加元素の影響を調べることにある。すなわち、第3添加元素の振舞いを電子レベルのミクロな立場から理解して、その結果を材料設計に活用しようとするわけである。

分子軌道計算法にもいろいろあるが、できるだけ第一原理に近い計算法が良い。筆者らは、DV-X α クラスタ法⁽²⁾⁽³⁾を使って、電子状態のシミュレーションを行っている。本法は、バンド計算法とは異なり、第3添加元素や水素原子の周りの局所領域の電子状態をうまく表せる計算方法である。

結晶中の数個～数十個の仮想的な原子の集合体を、ここではクラスタと呼んでいる。目的とする合金や化合物の結晶構造データを基にクラスタモデルを構築するので、かなり精度よく計算を行うことができる。例えば、図1(a)に、ZrMn₂系水素吸蔵合金の計算に用いたクラスタモデルを示す。このモデルはZrMn₂H₃の結晶構造に基づいて作られており、水素原子は、2つのZr原子と2つのMn原子によって囲まれる4面体の中心に位置している。また、図1(b)に、ScをドーピングしたSrTiO₃プロトン伝導体のクラスタモデルを示す。水素の位置は実験を基に決められており、水素は酸素イオン間にあり、一つの酸素イオンから約0.1 nm離れたところにある。

電子構造の計算より、エネルギーレベル構造、電子密度分布、結合次数やイオン性など、様々な情報が得られる。これらから、クラスタ内の原子間の化学結合の様子や添加元素の影響を見積もることができる。ここで、結合次数は原子間の電子雲の重なり具合に比例し、共有結合の強さを表すパラメータである。また、イオン性は原子間の電荷移行の割合を表し、電気陰性度と相関のあるパラメータである。それぞれについての詳しい説明は、例えば参考文献⁽²⁾⁻⁽⁵⁾に詳細に述べられているので、ここでは省略する。

3. 金属と酸化物の中の水素

個々の材料を説明する前に、まず金属中の水素と酸化物の水素の違いについて簡単に触れておこう。

図2にエネルギーレベル構造を模式的に示している。こ

* 名古屋大学助手；大学院工学研究科材料機能工学専攻(〒464-8603 名古屋市千種区不老町)

** 名古屋大学教授；大学院工学研究科材料機能工学専攻

Materials Design Based on DV-X α Method; Hiroshi Yukawa, Masahiko Morinaga (Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

Keywords: materials design, electronic structures, hydrogen storage alloys, perovskite-type oxides, Proton conductor, DV-X α method

1998年3月11日受理

図1 計算に用いたクラスターモデル。
(a) ZrMn_2 , (b) SrTiO_3 .

図2 エネルギーレベル構造の模式図。
(a) 金属 Ti 中の水素, (b) 酸化物(SrTiO_3)中の水素。

では Ti を例にとり、金属 Ti と酸化物(SrTiO_3)について示しているが、他の遷移金属でも定性的には同じレベル構造になる。

金属 Ti では、(a)に示すようにフェルミ・エネルギー準位、 E_f は、Ti の 3d バンドの中にある。これに水素が入ると、結合性の水素のレベルが 3d バンドの下方に現れ、Ti 3d-H 1s 結合ができる。このとき電子は、Ti 原子から水素原子の方へ移行し、水素原子の有効イオン価は約 -0.2 となる。また、水素が入ることによって E_f は若干上昇する⁽³⁾。詳しい説明は省略するが、チタンのような周期表の左側にある金属では、 E_f は Ti 原子間の d-d 結合が結合的に作用するエネルギー位置にある。したがって、水素が入ることによって E_f が上昇すると、この Ti 原子間の d-d 結合が強くなるため、水素がチタンに入りやすくなる。一方、例えば鉄のような周期表の右側にある金属では、その E_f が 3d バンドの中で Fe 原子の d-d 結合が反結合的に作用するエネルギー位置にある。このため水素が入ることによって E_f が上昇すると、今度は逆に d-d 結合が弱くなるように働く。このため、

水素は鉄に入りにくくなる。このような理由により、周期表の右側にある金属では水素の溶解度が高く、かつ水素化物を容易に形成し、一方、右側にある金属では水素の溶解度が低く、水素化物も形成しない。ここでは、金属-水素原子間の結合だけでなく、金属-金属原子間の結合も水素を考える上で重要であることを指摘しておきたい。

一方、酸化物の SrTiO_3 では、(b)に示すように、価電子帯の O-2p バンドと伝導帯の Ti-3d バンドの間に、約 3.5 V のバンド・ギャップがある。このとき、Ti-3d バンドは電子の占有していない空のバンドである。これに水素を入れると、水素のドナーレベルがこの Ti-3d バンドの下方のバンド・ギャップの中に現れる。電子はこのドナーレベルまで入っている。また、Ti-3d バンドは空であるが、水素のレベルと Ti-3d バンドの位置関係は(a)の金属 Ti の場合と同じである。ただし、水素から酸素イオンの方向に電荷の移行が起こるため、水素の有効イオン価は、約 $+0.2$ となる。有効イオン価の符号は金属の場合とは全く逆であるが、これはエネルギーレベルの位置関係からも理解できるであろう。

このように、金属中の水素も酸化物中の水素もレベル構造から理解できる。それでは、次に水素吸蔵合金と酸化物プロトン伝導体について、それぞれ説明していくことにする。

4. 水素吸蔵合金

(1) 水素吸蔵合金中の水素の結合状態

水素吸蔵合金は、水素化物を形成することによって、固体の中に高密度に水素を貯蔵する。水素を貯蔵するだけでなく、容易に放出できることが、水素吸蔵合金の大きな特徴である。最近では 2 次電池の電極材料としても注目されている。

図3 電子密度分布.

(a) ZrMn_2 , 図中の1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9は, それぞれ0.0025, 0.005, 0.0075, 0.0015, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.06(電子数/a.u.³)に対応. (b) Mg_2Ni , 図中の1, 2, 3, 4, 5は, それぞれ0.005, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08(電子数/a.u.³)に対応. (1 a.u.=0.0529 nm).

LaNi_5 (AB_5 型), ZrMn_2 (AB_2 型), TiFe (AB 型), Mg_2Ni (A_2B 型)など, 代表的な水素吸蔵合金は, 水素化物を容易に形成する金属(A)と, 水素化物を形成しない金属(B)からなる化合物である. 例えば, Zr原子は水素原子と強く結合し, 水素化物を容易に形成する. 一方, Mn原子は触媒的な役割は果たすが, 水素化物を形成しない. したがって, これらの2つを組み合わせることによって水素の吸蔵・放出が可能になると考えられてきた.

しかし, 水素は水素吸蔵合金中ではむしろMn原子の近くにいて, Mn-H結合を形成していることが明らかになってきている⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾. 図3(a)に ZrMn_2 のZrとMn原子を含む原子面における電子密度分布を示した⁽⁸⁾. 図より明らかなように, 水素原子の周りの電子密度の比較的高い領域は, Zr原子ではなくむしろMn原子に向かっている. すなわち, 水素はZr原子よりもMn原子と強く相互作用していることがわかる. 同様の結果は, Mg_2Ni ⁽⁷⁾(図3(b))や, LaNi_5 ⁽⁶⁾, TiFe ⁽⁹⁾など他の合金系でも見られ, このことは水素吸蔵合金の重要な特徴の一つである. 水素化物を容易に形成しないB原子の近くに水素がいるからこそ, その放出が容易になると考えられる.

(2) 水素吸蔵・放出特性と電子状態

水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出特性を改善するために, 合金元素の添加が盛んに行われている. 合金元素Mを添加すると, 原子間の化学結合の強さが変化し, 水素化物の安定性が変化する. この変化の仕方は, 水素吸蔵合金によって当然変わるが, これは水素を囲む小さな多面体の中の化学結合の

図4 結合次数の比と平衡水素圧の実験値の比較. (a) LaNi_5 系合金, (b) ZrMn_2 系合金.

変化を考えることで理解できる. 詳しい話は紙面の都合でできないので, その考え方のみここでは触れることにする.

(i) 水素化物の結晶構造が基の合金構造から派生した場合

合金の水素吸蔵・放出特性を考えるうえで, まず重要なことは, 合金の結晶構造が水素化によってどのように変化するかという点である. 例えば, LaNi_5 の水素化物である LaNi_5H_6 の結晶構造は, 本質的には元の合金の結晶構造と同じであり, 水素化に伴い単に結晶格子の膨張や格子のひずみが導入されるのみである. 言い換えれば, 水素化物の構造は元の合金の構造をほぼ保ったまま, 水素原子を合金の結晶格子の隙間に吸蔵している.

このような場合, 水素化に伴う金属格子の膨張のしやすさが, 水素吸蔵特性に関係していると考えられる. 例えば, LaNi_5 の場合, 図4(a)の中に示す八面体の中心に水素があるとす. 先に述べたように, 水素はA原子であるLa原子よりもむしろB原子であるNi原子と結合する. このため, 水素化に伴い八面体の中のNi-Ni原子間の結合が弱くなる. このとき格子を膨張して, Ni-Ni原子間の結合を回復させようとする⁽¹⁰⁾. しかし, もしNi-La原子間の結合が強いと, これが八面体の中のNi原子の膨張の動きを妨げるつかい棒のような働きをするため, 容易には膨張できなくなる. その結果Ni-Ni結合が回復できず, 水素化物は不安定になると考えられる. 実際, 図4(a)に示すように, $\text{La}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_5$ 合金の313 Kにおける平衡水素圧の変化は, 金属-金属原子間の結合次数の比 $\text{Bo}(\text{M}(\text{La})-\text{Ni})/\text{Bo}(\text{Ni}-\text{Ni})$ と良い相関がある⁽⁶⁾. この比が大きいほど, つかい棒の作用が大きくなり, 水素化物が不安定になるため平衡水素圧は上昇するわけ

である。

ZrMn₂ では図 4(b) の中に示す四面体の中で, Mn-Mn 原子間の結合が上述の Ni-Ni 原子間の結合に対応し, また, Mn-Zr 原子間の結合が Ni-La 原子間の結合に対応している。図 4(b) に示すように, 結合次数の比 $Bo(Mn-Zr)/Bo(Mn(M)-Mn)$ と ZrMn_{1.8}M_{0.2} 合金の 473 K における平衡水素圧との間には良い相関がある⁽⁸⁾。M が Ni の場合, 両者の間には食い違いがあるが, 他の実験では, 計算の方を支持する結果もでており, 詳細については今後の検討が必要である。

同様の結果は, TiFe⁽⁹⁾ でも得られている。これらの合金系はいずれも, 水素化に伴って結晶構造に本質的な変化が起こっていないものである。2 節で説明したように, このような場合には, もとの合金の金属原子間の相互作用が, 水素吸蔵特性を理解する上で最も重要である。

(ii) 水素化物の結晶構造が元の合金構造と全く異なる場合

Mg₂Ni は, 水素化に伴って, 結晶構造の全く異なる CaF₂ 型の Mg₂NiH₄ へと変化する。このように, 元の結晶構造と完全に異なる水素化物を形成する場合には, 金属-金属原子間の結合とともに, 金属-水素間の結合も重要となる。すなわち, 図 5(a) の中に示した立方体の中で, Ni(M)-Mg 原子間の結合とともに, Ni(M)-H 原子間の結合が重要になる。図 5(a) に示すように, これらの結合次数は, Ni 原子を合金元素 M で置換した場合, ほぼ反対の変化をする。すなわち, 前者の結合次数が大きくなると, 後者のそれが小さくなる。このような結合次数の変化は, 図 5(b) に示すように Mg₂Ni_{0.75}M_{0.25} の水素化物生成熱の変化と良い相関がある⁽⁷⁾。

この他, bcc 金属であるバナジウムは水素化に伴って CaF₂ 型構造の VH₂ へと変化する。この時には, V-V 原子間の結合は大変弱く, V-H 結合が重要となる⁽¹¹⁾。

代表的な水素吸蔵合金の分類を図 6 にまとめた。水素化物の構造が水素を吸蔵する前の構造を維持しているならば, 元の結晶構造の金属-金属原子間の相互作用の大きさと, その水素化に伴う変化が主に水素吸蔵特性を支配していると考えられる。このグループに属する合金としては, LaNi₅, ZrMn₂, TiFe 等がある。一方, VH₂ のように, 水素化の過程で結晶構造が完全に変化するような場合, 金属-金属原子間の相互作用ではなく, むしろ金属-水素間の化学結合が最も重要となる。また, Mg₂Ni の場合はこれらのちょうど中間的な性質を有し, 金属-金属間および金属-水素間の相互作用がともに重要である。

しかしながらいずれの場合でも, 水素が入る小さな金属多面体と, その中の原子間の化学結合によって, 水素吸蔵合金の水素化物の安定性が統一的に理解できる。

図 5 Mg₂Ni 系合金の結合次数の変化と水素化物生成熱の変化。

図 6 水素吸蔵合金の水素化物の安定性と原子間の相互作用。

5. ペロブスカイト型プロトン伝導体

SrCeO₃ などのペロブスカイト型酸化物にアクセプターイオンをドーピングすると, 高温でプロトン伝導体になることは良く知られている。この酸化物は, 水素センサーをはじめとしていろいろな応用が考えられている。赤外線領域での O-H 伸縮振動による吸収スペクトルから, プロトンは酸素-酸素間において, 一方の酸素に縛られた形で存在していると考えられている。最近になり, プロトンの具体的な位置が, 中性子線回折実験によって SrTiO₃ 系で初めて明らかにされ, 赤外吸収スペクトルの結果が確かめられている⁽¹²⁾。しかしながらその伝導機構については未だ不明な点が多い。ここでは,

図7 SrTiO₃ のバンド・ギャップ近傍のエネルギーレベル構造の変化；(a) 純 SrTiO₃, (b) SrTiO₃ に Sc をドーピングした場合, (c) SrTiO₃ に水素を導入した場合, (d) Sc をドーピングした SrTiO₃ に水素を導入した場合, (e) Sc をドーピングした SrTiO₃ に酸素イオン空孔を導入した場合.

酸化物中の電荷の補償機構について説明する⁽¹³⁾.

図1(b)のクラスターモデルを使って, SrTiO₃ に H, Sc および酸素イオン空孔を導入したときの, 電子状態の計算結果を図7に示す. (a)の純 SrTiO₃ の結果に比べて, 特徴的な変化がレベル構造の中に現れている. 例えば, (b)に示すように, Sc の導入によって HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) のレベルは純 SrTiO₃ に比べてわずかに上昇し, O-2p 価電子帯の上部にアクセプターレベルが現れる. このレベルは Sc の導入によって現れているものの, その主成分は O-2p であり, Sc の寄与はほとんどない.

一方, 図7(c)に示すように, 水素はドナードープメントとして働き, 伝導帯の下部にドナーレベルが現れる. このレベルについては, 図2(b)で説明した通りである. このレベルの主成分は, Ti-3d 成分であるが, H-1s 成分も約6.5%程度含まれている.

図7(d)は, Sc と H を同時に導入したときのレベル構造である. このとき, 価電子帯である O-2p バンドは, 電子で完全に満たされている. また, このとき水素のイオン性は, Sc の導入によって変化している. すなわち, 水素を含む SrTiO₃ に Sc を導入すると, 水素の有効イオン価が0.06程度正に大きくなり, プロトン伝導にとって好都合な状態になる. また, 図7(c)に示すように, この値はドナーレベルにおける H-1s 電子の占有率とほぼ一致している. したがっ

て, ドナーレベルからアクセプターレベルへ電荷が移行し, その結果として水素のイオン性が正に増加したものと考えられる. このときの水素の有効イオン価は+0.24である. この他, 図7(e)に示すように, 酸素イオン空孔(V_O)があると, ドナーレベルが現れる. 実在の酸化物では, 酸素イオン空孔, 水素およびアクセプターイオンが共存しており, それらのドナーおよびアクセプターレベルの間で電荷の補償がおこっているものと考えられる.

6. おわりに

クリーンなエネルギー源である水素エネルギーの重要性が今後ますます増加するものと思われる. 水素関連材料の設計と開発を行う上で, 電子レベルのミクロな立場からの計算機シミュレーションが必要になると考えている.

最後に, 本稿で紹介した分子軌道計算には岡崎国立共同研究機構, 分子科学研究所電子計算機センターの電子計算機を使って行われたことを記し, 同センターに感謝の意を表す. また, これらの研究は, 文部省科学研究費補助金で行われた.

文 献

- (1) 森永正彦, 村田純教, 江崎尚和: 日本金属学会会報, **31**(1992), 599.
- (2) 足立裕彦: 量子材料化学入門—DV-X α 法からのアプローチ, 三共出版, (1991).
- (3) 足立裕彦, 森永正彦, 那須三郎: 金属材料の量子化学と量子材料設計, 三共出版, (1997).
- (4) M. Tsukada, H. Adachi and C. Satoko: Progress in Surface Science, **14**(1983), 113.
- (5) 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦: 日本金属学会会報, **23**(1984), 911.
- (6) H. Yukawa, Y. Takahashi and M. Morinaga: Intermetallics, **4**(1996), S215.
- (7) Y. Takahashi, H. Yukawa and M. Morinaga: J. Alloys. Comp., **242**(1996), 98.
- (8) T. Matsumura, H. Yukawa and M. Morinaga: J. Alloys Comp., in press.
- (9) H. Yukawa, Y. Takahashi and M. Morinaga: Proc. of the 4th IUMRS Inter. Conf. in Asia, Makuhari, Japan. Sept. 16-18, (1997), in press.
- (10) T. Suenobu, I. Tanaka, H. Adachi and G. Adachi: J. Alloys. Comp., **221**(1995), 200.
- (11) T. Matsumura, H. Yukawa and M. Morinaga: J. Alloys. Comp., in press.
- (12) N. Sata, K. Hiramoto and M. Ishigame: Phys. Rev., **B 54**(1996), 15795.
- (13) H. Yukawa, K. Nakatsuka and M. Morinaga: Solid State Ionics, in press.