水素修飾による局在量子構造と合金設計

湯 川 宏* 森 永 正 彦**

1. はじめに

水素脆性に代表されるように、水素は従来から材料の嫌われものとして否定的に捉えられることが多かった。しかし、近年、地球環境に優しい新エネルギー源として、水素が見直されてきている。クリーンな水素エネルギーを積極的に利用する時代が来ようとしているわけである。このような水素を取り巻く環境の変化に伴い、材料と水素の関わりはこれまで以上に重要になってきている。ここでは、その一例として水素吸蔵合金を取り上げてみる。

水素吸蔵合金は、水素を高密度に貯蔵することができる材料である。単に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。2次電池の電極材料として既に実用化されているのは周知の通りである。

水素吸蔵合金では、水素は金属格子の隙間を占有し、水素化合物を形成することによって貯蔵される。このような、水素の出入りが容易な金属格子の隙間は、「量子かご」とも言うべきものである。本稿では、水素の量子かごを持つ合金とはどのようなものであるかを述べることにする。

2. DV-X α 分子軌道計算

水素近傍の局所電子構造を明らかにするためには、DV-X α クラスタ法⁽¹⁾⁽²⁾による分子軌道計算が便利である。この計算に用いるクラスタモデルの一例を図1(a)に示す。これは、代表的な水素吸蔵合金である LaNi₅ の水素化物

図1 (a) LaNi₅H₆ の計算に用いるクラスタモデル。(b) 電子密度分布。図中の数字は電子密度(電子数/a.u.³)に対応(1 a.u.=0.0529 nm³)。

LaNi₅H₆ の結晶構造に基づいて作られている。

結晶構造が異なる合金系の電子状態を系統的に調べるような場合には、より基本的な多面体クラスタを用いた方がよい場合がある。例えば、4面体や8面体はいろいろな結晶構造に共通して見られる基本多面体であり、水素はこれらの基本多面体の隙間に入る。このような小さな基本多面体は、水素の「量子かご」を形成している。軽い水素原子は、この中であたかも電子のように量子状態を持ちながら、特異な振舞い(例、量子拡散)をしている⁽³⁾。したがって、これら基本多面体の化学結合状態が、水素吸蔵合金の特性を考えるうえで重要になることは容易に想像される⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

電子状態の計算から、電子密度の空間分布や結合次数など化学結合を表す様々な情報が得られる。これらの情報から、

* 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

Localized Quantum Structure Due to Hydrogen Decoration and Its Application to Alloy Design; Hiroshi Yukawa, Masahiko Morinaga (Department of Materials Science and Engineering Graduate School of Engineering, Nagaya University, Nagaya)

Keywords: hydrogen storage alloys, hydride, electronic structure, alloy design DV-X α method, hydrogen decoration, localized quantum structure

2000年3月9日受理

水素吸蔵合金に固有な量子かごの性質を見積もることができる。

3. 量子かごの中の水素の化学結合状態

代表的な水素吸蔵合金には, LaNi_5 , ZrMn_2 , TiFe , Mg_2Ni などがある。それぞれ, AB_5 型, AB_2 型, AB 型, A_2B 型に分類されている。ここで, A および B は, 水素化物を形成しやすい金属(A)と水素化物を形成しにくい金属(B)である。例えば, La は水素と容易に反応し, 安定な水素化物 LaH_2 を形成する。実際, その生成熱 ΔH は負に大きい。このとき, La 原子は, 図 2(a) に模式的に示すように, H 原子と強く結合している。したがって, LaH_2 から水素を放出することは容易ではない。一方, Ni は触媒的な役割を果たすが, 水素化物は形成し難い。水素吸蔵合金は, LaNi_5 のように, これらの 2 つの元素を組み合わせることによって, 水素の吸蔵と放出が可能になると従来から考えられてきた。言い換えれば, 水素化物中では, 水素は La 原子のような A 原子と強く結合し, Ni 原子のような B 原子は, この強い A-H 結合を弱める働きをしていると考えられてきた。

しかし, この考え方は正しくない。水素化物中の水素は, むしろ B 原子(上の例では Ni 原子)の近くにおいて, B-H 結合を形成している⁽⁵⁾⁻⁽¹¹⁾。図 1(b) に LaNi_5H_6 中の水素原子近傍の電子密度分布を示す。この図より明らかなように, 水素の周りの電子密度の比較的高い領域は, La 原子ではなくむしろ Ni 原子の方に向かっている。この結果は, 水素が La 原子よりもむしろ Ni 原子と強く結合していることを示している。バンド構造からみても, H-1s の結合性のレベルが Ni-3d バンドのすぐ下に現れ, Ni-H 結合が形成されることがわかる。

同様の結果は, Mg_2Ni ⁽⁷⁾ や, ZrMn_2 ⁽⁹⁾, TiFe ⁽¹¹⁾ など他の合金系でも見られる。たいへん不思議なことが量子かごの中では起こっている。

図 2 金属-水素原子間の相互作用の模式図, (a) LaH_2 , (b) LaNi_5H_6 .
ただし, ΔH は水素化物の生成熱。

4. 量子かごの構成元素の役割

このように, B-H 結合の存在は, 水素吸蔵合金の量子かごの大きな特徴の一つである。図 2(b) に示したように, 水素が水素化物を形成しにくい B 原子(Ni 原子)と結合しているからこそ, その放出が容易になると考えられる。すなわち, 「水素の放出」という機能に対して, B タイプの元素が重要な役割を果たしているのである。しかしながら, B 元素のみからなる合金には, 当然のことながら水素は吸蔵されない。水素化物を形成しやすい A タイプの元素も, 水素吸蔵合金において何らかの重要な役割を担っているはずである。実は, A 元素は, 以下に示すように, B-H 結合の形成に大切な役割を担っているのである⁽¹²⁾⁽¹³⁾。

例えば, 量子かごとして, 図 3 の挿入図に示すような 8 面体クラスター(HM_2Ni_4)を用いて, Ni-H 原子間結合に及ぼす M 原子の影響を調べてみよう⁽¹²⁾。水素の位置が 8 面体の中心から少しずれているものの, 図 1 に示した LaNi_5H_6 の構造の中にも, ほぼ同様な 8 面体クラスター(HLa_2Ni_4)が見られる。M が La の場合だけでなく, いろいろな M に対して求められた M-H および Ni-H 原子間の結合次数の結果を図 3 にまとめて示す。比較のために, M の水素化物の生成熱あるいは水素の溶解熱(ΔH)も併せて示しておく。

この図より明らかなように, M-H 結合が弱いときに Ni-H 結合が強い。このように, M-H と Ni-H の結合次数の大きさはほぼ逆の変化をしている。また, M 原子の ΔH が負に大きく, 水素との親和力が強い場合に, Ni-H 原子間の結合次数が強くなる傾向がある。すなわち, A タイプの元素(例: Li, K, Sr, Ba, La)が Ni 原子の近くにあるときに, Ni-H 原子間の結合が強くなっている。

通常, A 原子は B 原子(今の場合, Ni 原子)より原子サイズが大きいため, A-H 原子間の距離が B-H 原子間のそれと比べて長い。このことが, B-H 結合が強くなる原因の一つであろう。また, 電子のエネルギーバンド構造においても,

図 3 金属-水素原子間の結合次数の変化と M の水素化物生成熱または水素の溶解熱の比較。

B 原子の価電子のエネルギー域が A 原子のそれに比べて低く、水素の s 電子のエネルギー域に近い場合、B-H 結合が形成しやすい。このように、A, B 両タイプの原子から作られる量子かごは、水素に対して特殊な化学結合の環境を与えている。

一方、M が B タイプの元素(例: Fe, Co, Ni)のときには、Ni-H 結合は大変弱くなっている。B タイプの元素のみでは、水素はかごの中に入らないことがわかる。

同様の傾向は、Ti 合金や Mg 合金の計算でも得られている⁽¹²⁾⁽¹³⁾。このように、水素化物形成元素(A)が近傍にあるときに、B-H 原子間の結合が強くなる。言い換えれば、A 元素があるからこそ、B-H 結合が生じる。このことより、A 元素と B 元素がともに水素吸蔵合金に必須の構成元素であるといえる。

5. 水素吸蔵合金の設計指針

(1) 原子間の化学結合と合金組成

ここで、水素吸蔵合金を設計するための指針を基本から考え直してみることにする。合金設計には、当然のことながら構成元素の選定とその組成を決める必要がある。上述したように、水素吸蔵合金の構成元素として、少なくとも水素化物形成元素(A)と水素化物非形成元素(B)の両方を含む必要がある。また、水素の吸蔵量は A 原子の濃度が高い程、すなわち組成比 A/B が大きいほど増えると考えられる。これは、A 元素が多いほど、水素吸蔵合金の特徴である B-H 結合の数が多くなるからである。しかし、後で述べるように、組成比 A/B があまり高すぎると、水素を吸蔵する際に不均化反応が起こり、分相するので問題である。このため、構成元素の種類や、合金中の原子間の化学結合に応じて、組成比 A/B にもおのずと上限があると考えられる。

例えば、AB₂ 元合金において、水素の入る量子かごが 4 面体クラスターのときを考えてみよう。図 4(a)~(c)にその模式図を示す。もし組成比 A/B が大きい場合や、A-A 結合が A-B 結合や B-B 結合より強い場合には、図 4(a)に示すようなクラスターが合金中で支配的になる。このような 4 面体クラスターの量子かごの中に水素が入った場合、水素は A 原子と強く結合してしまい、 $AB+H \rightarrow AH+B$ で表される不均化反応が起こりやすくなる。一方、組成比 A/B が小さい場合や、B-B 結合が強い場合には、逆に図 4(c)のようなクラスターが支配的になる。しかし、このような B 元素の多い 4 面体クラスターには当然のことながら水素は入りにくい。

合金が不均化反応によって分相することなく水素を吸蔵放出できるためには、A-A 結合、B-B 結合および A-B 結合のバランスが大切である。そこで、量子かごを作る A, B 元素間の化学結合のバランスを、以下の式に示すような結合次数の比で表すことにする。

$$\text{結合次数の比} = \frac{2 \times B_o(A-B)}{B_o(A-A) + B_o(B-B)} \quad (1)$$

図 4 4 面体サイトの種類と水素吸蔵反応。

この結合次数の比は、規則-不規則変態のときによく使われる合金の相互作用パラメータ、 $\Omega_{AB} (=V_{AB} - 1/2(V_{AA} + V_{BB}))$ とほぼ同様な意味を持っている。結合次数の比が、ある合金組成に対して適当な値を持つならば、図 4(b)に示すような 4 面体クラスターが支配的になり、 $AB+H \rightleftharpoons ABH$ で表される水素の吸蔵・放出反応が可能になると考えられる。

実際の水素吸蔵合金について、結合次数の比と合金の組成比の関係を図 5 および図 6 に示す。それぞれ、4 面体クラスターおよび 8 面体クラスターについての計算結果である。これらの図から、 $LaNi_5$, $ZrMn_2$, Mg_2Ni などの既存の水素吸蔵合金は、ある一つのバンド上に並んでいることがわかる。このバンドより上の領域では、組成比 A/B が大きい場合不均化反応が起こりやすく、安定な水素化物が形成されやすい。一方、このバンドより下の領域では、組成比 A/B が小さい場合水素化物が不安定となり、水素化が困難である。

これらの図において、結合次数の比が最も大きい合金系は Mg-Ni 系である。ただしこの場合は、 $A=Mg$, $B=Ni$ である。この Mg-Ni 系においては、Mg-Ni 結合が Mg-Mg 結合に比べて強いことを示している。このため、Mg-Ni 系では Mg_2Ni のように、Mg/Ni の組成比を大きくとることができるわけである。すなわち、組成比を大きくとっても、 $Mg_2Ni + 2H_2 \rightarrow 2MgH_2 + Ni$ のような不均化反応が起こらないのである。一方、La-Ni 系において、 $LaNi_5$ の La/Ni の組成比は低い、これは La-La 結合が La-Ni 結合に比べて強いからである。もし La/Ni の組成比を上げれば、水素吸蔵によって不均化反応が起こったり、安定な水素化物を形成したりすることが容易に予測される。実際、このことは実験により確認されている⁽¹⁴⁾。この場合、例えば La 原子を Mg 原子で置換して、結合次数の比を右側にシフトさせることができれば、La/Ni 比の高い合金でも水素吸蔵の際の不均化反応を抑制できる可能性がある。

(2) Mg 系合金

Mg 系合金は、軽量水素吸蔵合金として期待されている。Mg 系合金について、結合次数の比と合金組成の関係を図 7

図5 4面体クラスターにおける結合次数の比と合金の組成比の関係。

図6 8面体クラスターにおける結合次数の比と合金の組成比の関係。

図7 Mg系合金の結合次数の比と合金の組成比の関係 (図中の数字は解離圧が0.1 MPaとなる温度)。

に示す。図中に示した破線のバンドは、図6のバンドを単に外挿したものである。この図より、上述の考え方がMg系合金においても成り立つことわかる。例えば、合金の組成比 A/B を2.0に固定した場合、水素化物中の水素量は、 $Mg_2FeH_6 > Mg_2CoH_5 > Mg_2NiH_4 = Mg_2RuH_4 > Mg_2RhH$ の

順に変化し、結合次数の比の増加に伴って単調に減少している。これは、結合次数の増加に伴って、図中における合金の位置が、水素化物が安定な領域から不安定な領域に移動していることから理解できる。同様に、 Mg_3ReH_7 や Mg_3RuH_6 などの水素吸蔵量が多い合金は、バンドより上の領域に分布しており、一方、 $MgRhH$ などの水素吸蔵量が少ない合金は、バンドの下に位置している。このように、Mg基合金においても合金の組成比と結合次数の比の関係が成り立っている。

5. おわりに

軽く小さい水素は金属中で特異な振る舞いをする。水素の量子拡散など特異な現象を含め、水素修飾による局在量子構造の形成は興味深いトピックスである。

また工業的にも、クリーンな水素エネルギーの重要性が今後ますます増加すると考えられる。そのためには、水素吸蔵合金をはじめとする水素関連材料の開発が重要となる。従来の試行錯誤の材料開発から脱却して合理的な材料設計を行うために、電子・原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る。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) 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)。
- (2) 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)。
- (3) Y. Fukai and H. Sugimoto: *Advances in Physics*, **34**(1985), 263.
- (4) H. Yukawa, T. Matsumura and M. Morinaga: *J. Alloys Comp.*, **293-295**(1999), 227.
- (5) 湯川 宏，森永正彦：まてりあ，**37**(1998)，578.
- (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) H. Yukawa and M. Morinaga: *Advances in Quantum Chemistry*, **29**(1997), 83.
- (9) T. Matsumura, H. Yukawa and M. Morinaga: *J. Alloys Comp.*, **279**(1998), 192.
- (10) T. Matsumura, H. Yukawa and M. Morinaga: *J. Alloys. Comp.*, **284**(1999), 82.
- (11) H. Yukawa, Y. Takahashi and M. Morinaga: *Computational Mater. Sci.*, **14**(1999), 291.
- (12) K. Nakatsuka, M. Yoshino, H. Yukawa and M. Morinaga: *J. Alloys Comp.*, **293-295**(1999), 222.
- (13) K. Nakatsuka, M. Takagi, M. Nakai, H. Yukawa and M. Morinaga: *Proc. of the Inter. Conf. on Solid-Solid Phase Transformation '99 (JIMIC-3)*, eds. M. Koiwa, K. Otsuka and T. Miyazaki, The Japan Institute of Metals, (1999), 681.
- (14) 大角泰章：水素吸蔵合金—その物性と応用—，アグネ技術センター，(1993)。