

氏名	みわ かずとし 三輪 和利
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成17年3月9日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最終学歴	昭和63年3月 豊橋技術科学大学大学院工学研究科修士課程 エネルギー工学専攻修了
学位論文題目	First-Principles Study on Transition-Metal Hydrides and Complex Hydrides for Hydrogen Storage (水素貯蔵材料としての遷移金属水素化物と錯体水素化物に 対する第一原理的研究)
論文審査委員	主査 東北大学教授 川添良幸 東北大学教授 粕谷厚生 東北大学教授 川崎雅司 東北大学教授 岡田益男 東北大学教授 松原英一郎

論文内容要旨

1. 緒言

地球温暖化などの環境問題に対して、クリーンな水素をエネルギー源とした燃料電池車の開発が進められている。実用化に向けて解決すべき課題は多いが、燃料である水素の車載法は其中でも大きな問題のひとつである。水素の車載法としては高圧水素タンク、液体水素タンクなどのいくつかの候補があげられるが、水素貯蔵材料には其中でも大きな期待がよせられている。

一般に、水素貯蔵材料中の水素体積密度は高圧水素ボンベよりも高く、液体水素の密度と同等もしくはそれ以上である。また、常温常圧下で水素を貯蔵できるので安全性の面からも優れている。実用的には水素の吸蔵・放出温度が常温近傍(100℃程度)であることが重要で、これにより燃料電池の廃熱を利用した効率的なシステムの構築が可能になる。現在、そのような材料としてはLaNi₅合金などがあげられる。しかし、これらは合金自体の重量が大きいため単位重量当たりの水素容量は小さく、2 mass %以下にとどまる。水素重量密度の観点から、最近では軽元素からなる錯体水素化物にも注目が集められている。例えば、リチウムボロハイドライド(LiBH₄)の水素重量密度は18.5 mass %にも達する。しかし、この水素放出温度は300℃以上と高く、水素貯蔵材料として実用化するためには、これを低温化することが必要である。

水素は反応性の高い元素で、金属結合、イオン結合、共有結合といった様々な様式で種々の元素と反応物を形成する。このため、水素貯蔵材料の物性を理解するうえで、原子・電子レベルのミクロな特徴を理解することが重要かつ有効であると考えられる。本研究では、密度汎関数法に基づく第一原理計算を従来型の水素吸蔵合金に関連した3d遷移金属二水素化物と錯体水素化物であるLiBH₄に適用し、これらの基礎物性を予測・解析するとともに、水素放出温度に密接に関係した生成熱の決定要

因を明らかにする。また、水素放出温度の低温化が望まれる LiBH_4 に対しては、そのための指針を提示する。

2. 方法

密度汎関数法に基づく第一原理計算をおこなう計算手法は様々なものが提案されているが、本研究ではウルトラソフト擬ポテンシャル法を用いる。本法は価電子のみをみつかる方法で、内殻電子が物性に寄与しない問題に対しては高精度かつ高効率な計算が可能である。交換相関エネルギーには局所密度近似に密度勾配の補正を施した Generalized Gradient Approximation を用いた。

3. 遷移金属水素化物

3d 遷移金属元素は希土類元素と比べる比較的軽量であり、また Ti, V やこれらの合金は水素/金属原子比の大きいフルオライト型の二水素化物を形成する。こうした性質から 3d 遷移金属元素は水素吸蔵合金の構成元素として有望と考えられ、実際にも可逆的な水素容量が 2 mass % をこえる Ti-V-Cr 合金が開発されている。

まず、第一原理計算の予測精度を確認する目的で TiH_2 , VH_2 の生成熱および Fe, Ni に対する水素の溶解熱を求め実験値と比較した。生成熱(溶解熱) ΔH は水素貯蔵材料における最も基本的かつ重要な物性値であり、水素放出温度は ΔH からほぼ決まる。結果を表 1

に示すが、計算値と実験値の一致は良好である。なお、このような定量的な一致をえるためには、通常のエネルギー計算では考慮されない零点エネルギーの寄与を加えることが重要である。

次にフルオライト型二水素化物の生成熱の決定要因を理論的な観点から考察する。金属が水素化すると母体金属格子は構造転移や格子膨張をおこなすが、これらの生成熱への寄与は明らかではない。そこで、これらの寄与を明確にするため、水素化物生成を(1)母体金属が非磁性 fcc 格子に構造転移、(2)fcc 格子が二水素化物の平衡体積まで膨張、(3)膨張した fcc 金属格子に水素を挿入、という 3つの過程に分けて考え、各過程のエネルギー寄与を別々に考察した。計算は TiH_2 , VH_2 , CrH_2 にくわえ、仮想的な FeH_2 , NiH_2 についてもおこなった。過程(1)に対応する構造転移エネルギーは母体金属格子が fcc 格子もしくは hcp 格子の場合は小さく、bcc 格子の場合に大きい。過程(2)に対応する膨張エネルギーは 3d 状態が半分占有される周期表の中央に近い元素ほど大きくなる。これら二つの寄与は全て正で、基本的には母体金属の性質から決定される。金属-水素間相互作用は主に過程(3)の水素挿入エネルギーに反映される。図 1 に水素挿入エネルギーと金属-水素原子間距離の関係を示すが、このエネルギーは母体金属元素の種類によらず金属-水素原子間距離の単一の関数でよく近似できる。このことは格子間領域の広さが水素挿入エネルギーに対して重要な因子であることを表している。図 1 の関係を合金系に拡張することは容易で、Ti-V-Cr 合金に対してその有効性を確認した。

仮想的な FeH_2 , NiH_2 も含め、今回考慮したフルオライト型二水素化物では水素挿入エネルギーは全て負の値となった。生成熱はこのエネルギー利得と母体金属の変形に関連したエネルギー損失(構造転移エネ

表 1. 生成熱および溶解熱 ΔH (kJ/mol H_2).

	計算値	実験値
TiH_2	-125	-124
VH_2	-43	-40
FeH_x	57	58
NiH_x	25	32

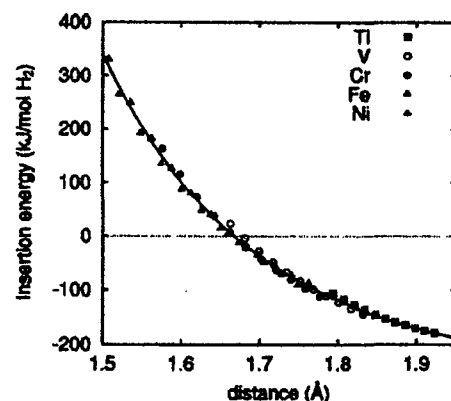
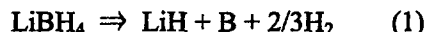


図 1. フルオライト型二水素化物の水素挿入エネルギーと金属-水素原子間距離の関係。

ギー、膨張エネルギー)の競合から決定される。

4. リチウムボロハイドライドおよび関連材料

リチウムボロハイドライド LiBH_4 の水素放出反応は以下で表される。



水素の一部は副生成物 LiH を形成するため、ガスとして利用可能な有効水素重量密度は 13.9 mass % となるが、従来型の水素吸蔵合金と比較すれば極めて高い密度である。実用化においては水素放出温度の低温化が大きな課題である。

まず LiBH_4 の基礎物性を第一原理計算により予測した。 LiBH_4 では B のまわりに 4 つの H が四面体配置し、 BH_4 錯体を形成する。計算では BH_4 はほぼ理想的な四面体構造をとると予測された。一方、放射光を用いた構造解析では BH_4 の形状は理想的な四面体構造から大きく歪んでいると報告されている。ただし、実験結果はいくつかのグループが報告しているが、互いの一致はよくない。このことから、計算結果と実験結果の不一致は散乱強度の弱い水素の位置を決定する実験的な難しさを反映しているものと考えられる。

図 2 は LiBH_4 の状態密度およびこれに対する各原子軌道の寄与を示す部分状態密度である。占有状態の状態密度は B, H の軌道で構成され、Li 軌道の寄与はほとんどみられない。このことから、Li は +1 価の陽イオン状態にあると考えられる。また、B 軌道と H 軌道の部分状態密度はよく対応のとれたエネルギー分布をしていることから、B-H 間結合は共有結合性の強いものであることが示唆される。これらの結合の特徴は、価電子密度分布、有効電荷テンソルに対する解析結果からも支持される。

Γ フォノンの基準振動数は 500 cm^{-1} 以下、 $1000 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ 、 $2250 \sim 2400 \text{ cm}^{-1}$ の 3 つの振動数領域に分類することができる。このうち後者のふたつはそれぞれ BH_4 の変角振動モード、伸縮振動モードに対応している。比較のため、 $[\text{BH}_4]^-$ 分子の基準振動数を計算したが、これの変角振動モード、伸縮振動モードの振動数は LiBH_4 のものとよく一致した。分子近似がよく成り立つことから、 $\text{Li}-\text{BH}_4$ 間相互作用などにくらべ BH_4 内の結合が強いものであることがわかる。

以上の解析結果より、 LiBH_4 の結合の特徴として、

- (1) $[\text{BH}_4]^-$ が CH_4 分子のように安定な共有結合を形成する、
- (2) これを形成するために不足するひとつの電子は Li^+ より供給される、ことがあげられる。これらの特徴から、Li をより電気陰性度の大きな元素で置換し BH_4 への電荷移動を抑制することが水素放出温度の低温化に有効であると予想される。そこで、Cu を置換元素とした場合について計算をおこない陽イオン置換の効果を理論的に検証した (Cu^+ と Li^+ のイオン半径はほぼ等しいが、Cu の電気陰性度は 1.9 で Li の 1.0 にくらべ大きい)。結果を図 3 に示す。これより、 $(\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{BH}_4$ の Cu 量 x が増加するにしたがい生成熱 ΔH が単調に増加することがわかる。Cu 量が $x=0.3$ の場合、生成

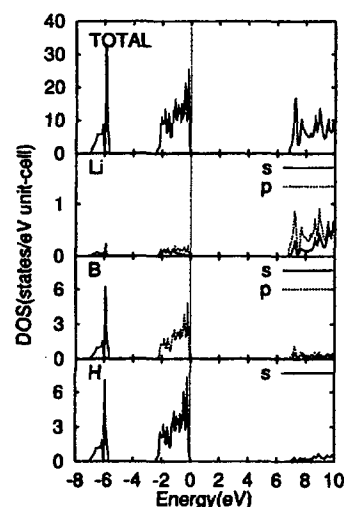


図 2. LiBH_4 の状態密度および部分状態密度。

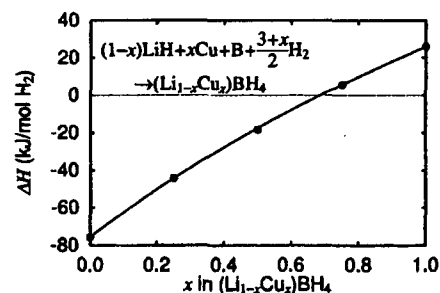


図 3. $(\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{BH}_4$ における Cu 組成比と生成熱の関係。

熱は $\Delta H = -39$ kJ/mol H_2 となり、常温近傍での水素放出が可能な値となる。このときの有効水素重量密度は 8.7 mass %である

リチウムアミド $LiNH_2$ も水素貯蔵材料として有望な錯体水素化物であるが、この水素放出温度も $280^\circ C$ と高く、低温化することが必要である。 $LiNH_2$ に対して第一原理計算による解析をおこなったところ、 $LiBH_4$ と類似した結合の特徴を有していることがわかった。つまり、 $[NH_2]^-$ が H_2O 分子のような結合を形成し、これを形成するために不足する電子は Li^+ イオンから供給される。このことから、電気陰性度に注目した陽イオン置換は $LiNH_2$ に対しても有効であると考えられる。これについては Mg を置換元素とした場合について実験的に調べられており (Mg の電気陰性度は 1.2)、30 at.% の置換を施すことにより水素放出開始温度が約 $180^\circ C$ 低温化することが確認されている。

5. 結言

密度汎関数法に基づく第一原理計算を従来型の水素吸蔵合金に関連した $3d$ 遷移金属二水素化物と錯体水素化物である $LiBH_4$ に適用し、生成熱の決定要因を明らかにした。また、水素放出温度の低温化が望まれる錯体水素化物に対して電気陰性度に注目した陽イオン置換を提案した。第一原理計算による解析は異なるふたつのタイプの水素化物に対しても同様に有効であり、今後も水素貯蔵材料の開発において重要な役割りを担うと考える。

論文審査結果の要旨

本論文は燃料電池車への水素車載法として注目されている水素貯蔵材料に対して第一原理計算を適用し、その基礎物性を予測・解析するとともに、水素放出温度に密接に関係した水素化物生成熱の決定要因を明らかにしたものである。全編5章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では、本論文で用いる第一原理計算法について述べている。方法は密度汎関数法に基づくウルトラソフト擬ポテンシャル法であり、擬ポテンシャルの作成法とその精度の検証法について解説したのち、固体の電子状態計算法とえられた電子状態から原子に働く力、巨視的応力を求めるための定式化、これを用いた構造最適化法について述べている。また、誘電率、ボルンの有効電荷を摂動計算により求める方法についても概説されている。

第3章では、従来型の水素貯蔵材料であるフルオライト型二水素化物に対して第一原理計算を適用し、生成熱の決定機構を考察している。生成熱を母体金属が変形するエネルギーと水素を母体金属に挿入するエネルギーに分けて考える場合、前者は母体金属の性質から理解できる。後者の水素挿入エネルギーについては水素-金属原子間距離の関数とした幾何学モデルでよく記述できることを示し、また同モデルの合金系への拡張も有効であることを明らかにした。

第4章では新しいタイプの水素貯蔵材料であるアルカリ錯体水素化物 LiBH_4 に対して第一原理計算を適用し、まず、Li 陽イオンから BH_4 錯イオンへの電荷移動が同物質の安定性に重要であることを明らかにしている。次に、この結果から、水素放出温度を低温化するためには Li をより電気陰性度の大きい元素で置換することが有効であることを見出し、Li-Cu 置換についてこの陽イオン置換の効果を理論的に確認した。また、電気陰性度に着目した陽イオン置換は他のアルカリ錯体水素化物 LiNH_2 についても有効であることを提示している。

第5章は結論である。

以上、本論文では第一原理計算を水素貯蔵材料に適用し、水素放出温度に密接に関係した生成熱の決定要因を固体電子論の立場から明らかにするとともに、フルオライト型二水素化物に対する水素挿入エネルギーモデルの提案、水素放出温度の低温化が望まれる錯体水素化物に対する電気陰性度に着目した陽イオン置換を提示したもので、材料物性学の発展に寄与するところが少ない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。