

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：73903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420695

研究課題名(和文) 金属化合物の化学結合のエネルギー表現と水素貯蔵化合物の量子設計への応用

研究課題名(英文) Energy Expression of the Chemical Bond between Atoms in Metal Compounds and Its Application to Quantum Design of Hydrogen Storage Compounds

研究代表者

森永 正彦 (Morinaga, Masahiko)

公益財団法人豊田理化学研究所・その他部局等・フェロー

研究者番号：50126950

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：変化に富む物性を示す各種3d遷移金属化合物(ホウ化物、炭化物、窒化物、酸化物、フッ化物、硫化物)の電子構造を計算し、原子化エネルギーを用いて化学結合を統一的に表現し、各種の非金属元素(B, C, N, O, F, S)の化合物形成への役割を評価した。これまで個別に研究されることが多かった金属化合物を、すべて同一の原子化エネルギーの視点から捉え直した。それを基に、非金属元素側からの量子材料設計のための基盤の構築を試みた。この方法を水素貯蔵化合物の探索に応用し、非金属元素を含む新規なマグネシウム化合物の設計を行った。

研究成果の概要(英文)：Atomization energy approach is developed for treating consistently the chemical bond between atoms in a variety of 3d transition metal compounds,  $MmX_n$ , such as borides, carbides, nitrides, oxides, fluorides and sulfides. The atomization energies of metal element (M) and non-metal element (X) are the energies gained or lost by forming  $MmX_n$ . An atomization energy diagram is first made for the 3d transition metal compounds. The atomization energies correlate with the M composition, interatomic distances and overall density as well. This energetic approach leads to the better understanding of the role of non-metal elements, X (=B, C, N, O, F and S) as well as metal elements, M (=Ti, Cr, Fe) in the compound formation.

A new platform for quantum materials design is then constructed on the solid ground of the atomization energy, focusing mainly on non-metal elements. It is applied practically to the design of hydrogen storage magnesium compounds containing non-metal elements.

研究分野：工学

キーワード：原子化エネルギー 水素貯蔵材料 金属化合物 化学結合 量子材料設計

## 1. 研究開始当初の背景

水素を利用した社会システムの構築は、現在の最重要課題であり、燃料電池自動車 (FCV) の普及に向けたロードマップも作られている。しかし、真に安心安全な FCV を実現するには、35-70MPa クラスの超高压水素タンクに代わる高容量水素貯蔵材料の開発が必要である。

## 2. 研究の目的

本研究では、新規な自動車用水素貯蔵化合物の設計のために、最新の電子構造の計算法を金属化合物の分野へ導入する。すなわち、多様な化学結合をもつ各種の金属化合物の化学結合を、エネルギースケールで表現し、各種の金属化合物を横断した新しい見方を探究する。

その結果を基に金属化合物の量子材料設計のための基盤構築を試み、非金属元素を含む新規な水素貯蔵化合物の探索に応用することを旨とする。

## 3. 研究の方法

### (1) 計算法

各種の 3d 遷移金属化合物 (ホウ化物、炭化物、窒化物、酸化物、フッ化物、硫化物) の化学結合を同一の原子化エネルギーの視点から捉え直す。

遷移金属元素として Ti, Cr, Fe の 3 種を選び、これと非金属元素 B, C, N, O, F, S からなる各種の 2 成分系化合物を計算する。化合物の結晶構造を最適化し、周期境界条件のもとで化合物の最適構造の電子構造を、Gaussian03 を用いて計算し、全エネルギーを求める。エネルギー密度解析法を用いて、全エネルギーを構成原子のエネルギーに分配し、原子化エネルギーを求める。

### (2) 原子化エネルギー

金属元素 M、非金属元素 X から成る 2 成分系の金属化合物  $M_mX_n$  において、構成原子 M と X の原子化エネルギー  $\Delta E_M$ 、 $\Delta E_X$  を以下のように定義する。

$$\Delta E_M = (E_M^{atom} - E_M^{MmXn}) \cdot (m/n), \quad (1)$$

$$\Delta E_X = E_X^{atom} - E_X^{MmXn}. \quad (2)$$

ここで、 $E_M^{atom}$ 、 $E_X^{atom}$  は、孤立中性原子 M、X のエネルギーである。 $E_M^{MmXn}$ 、 $E_X^{MmXn}$  は、全エネルギーを分配して得られる化合物中の M、X がもつエネルギーである。(1) 式の中の  $m/n$  は、金属原子 M の原子化エネルギーを X 原子 1 個当たりの値に換算するための係数である。

このとき、X 原子 1 個当たりの凝集エネルギーは、次式で与えられる。

$$\Delta E_M + \Delta E_X = E_{coh} \quad (3)$$

このように、 $\Delta E_M$  と  $\Delta E_X$  は  $E_{coh}$  の成分である。 $\Delta E_M$  と  $\Delta E_X$  の値から、化合物形成への M 原子と X 原子の寄与を知ることができる。このような構成原子の情報は、従来の全エネルギー計算のみでは得られない。

### (3) マグネシウム系水素貯蔵材料の探索

自動車用の NEDO の開発目標である「水素貯蔵量 5.5 mass% 以上、水素放出温度 150 以下」も未だ達成されていない。本研究では、水素貯蔵量 7.6 mass%、水素放出温度 300 のマグネシウム水素化物 ( $MgH_2$ ) に注目し、計算結果をもとに、hcp Mg 金属とは違う結晶構造をもつ「非金属元素含有の 3 成分マグネシウム化合物」の探索を行う。

## 4. 研究成果

### (1) 金属化合物の化学結合の原子化エネルギーによる表現

図 1 に、各種の化合物の $\Delta E_X$ と $\Delta E_M$ の計算値を両軸にとり一枚の図にプロットした。この図を「原子化エネルギー図」と呼ぶ。

$\Delta E_X$ ,  $E_{coh}$  が正で大きいほど、非金属元素 X は化合物の中で安定である。例えば、図 1 の上方にある  $Fe_4C$  (番号 11) で大きい。 $\Delta E_X = 20$  eV,  $\Delta E_M = 4$  eV なので、その和は  $E_{coh} = 24$  eV となる。これを  $Fe_4C$  の全原子数 5 で割ると 4.8 eV/atom となり、純 Fe の凝集エネルギーの 4.3 eV/atom に近い。 $Fe_4C$  を初めとして、多くの化合物において、 $\Delta E_X > \Delta E_M$  であり、非金属元素 X が化合物形成に重要な役割を担っている。

### 酸化物とフッ化物

図 2(a)に、フッ化物の原子化エネルギー図を描いた。比較のために、クロム酸化物の原子化エネルギー図を図 2 (b)に示す。

フッ化物では、図 2 (a)中に矢印で示すように、金属 M の組成が増えるとともに、 $\Delta E_F$  は増加し、 $\Delta E_M$  は減少する。このように F-M 原子間でエネルギーを調整しており、フッ化物では F-M 原子間の化学結合が重要である。また、どのフッ化物でも  $\Delta E_F$  は  $\Delta E_M$  より大きい。一方、酸化物では、図 2 (b)中に矢印で示すように、金属 M の組成が増えるとともに  $\Delta E_O$  は減少し、 $\Delta E_M$  は増加する。この酸化物の組成による原子化エネルギーの変化は、フッ化物と正反対である。

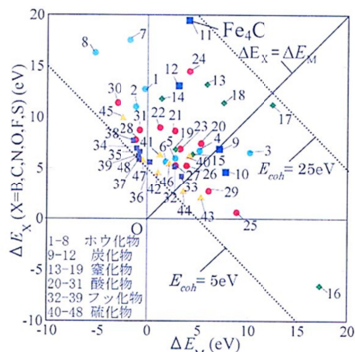


図 1 3d 遷移金属化合物全体の原子化エネルギー図

この原因は、フッ化物の F 副格子と酸化物の O 副格子の安定性の違いに因る。フッ化物では、F-F 原子間距離は、F 濃度が増えるほど長くなり、 $\Delta E_F$  が減少する。すなわち、F 副格子の F-F 間には反発的な相互作用が働いている。これは、フッ素は電気陰性度が最大の元素であり、負に帯電した F-F イオン間にはクーロン反発力が作用しているためである。一方、酸化物では、O-O 原子間距離は、O 濃度が増えるほど短くなり、 $\Delta E_O$  が増加する。これは O 副格子の O-O 原子間の結合は一部、共有結合的であり引力的な相互作用が働いているためである。

### 炭化物と窒化物

図 3 に、Fe の炭化物や窒化物の原子化エネルギー図を示す。比較のために Fe の酸化物の結果も併せて示す。炭化物や窒化物は、Fe の組成に富み、凝集エネルギーは酸化物に比べて大きい。図中に矢印で示すように、 $\Delta E_{Fe}$  と  $\Delta E_C$  (または  $\Delta E_N$ ) の大きさは Fe の組成が増えるとともに増加する。これは Fe の酸化物において、Fe の組成とともに  $\Delta E_{Fe}$  が増加し、 $\Delta E_O$  が減少する傾向とは違う。

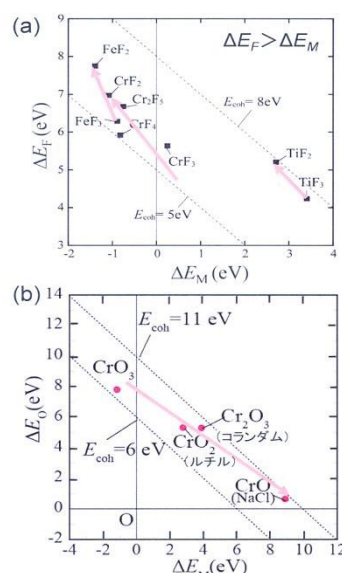


図 2 (a)フッ化物と(b)Cr 酸化物の原子化エネルギー図

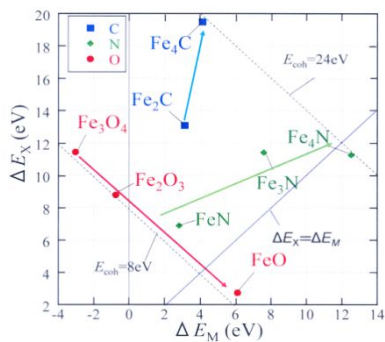


図3 Feの炭化物、窒化物、酸化物の原子化エネルギー図

図4(a)に、Fe 窒化物 ( $Fe_mN$ ) について組成で規格化した原子化エネルギー  $\Delta E'_N$ 、 $\Delta E'_{Fe}$  の図を示す。例えば、 $Fe_4N$  の場合、それらは、 $\Delta E'_N = (1/5) \cdot (E_N^{atom} - E_N^{Fe4N})$ 、 $\Delta E'_{Fe} = (4/5) \cdot (E_{Fe}^{atom} - E_{Fe}^{Fe4N})$  となる。従って、 $\Delta E'_N$ 、 $\Delta E'_{Fe}$  はそれぞれ、組成で平均された N、Fe 原子がもつエネルギーである。

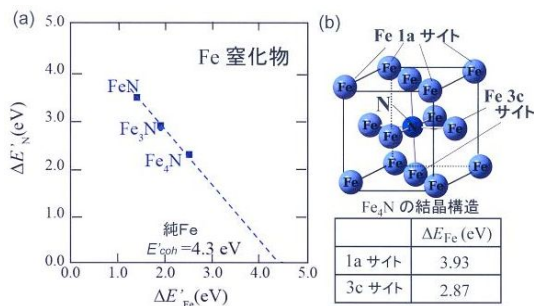


図4 (a)組成で規格化した窒化物の原子化エネルギー図と (b)Fe<sub>4</sub>Nの1a、3cサイトのFeの原子化エネルギー

図4(a)に示すように、Fe 窒化物の位置は点線に沿って並んでいる。点線と横軸  $\Delta E'_N = 0$  の交点は、純 Fe の凝集エネルギー、4.3 eV に対応している。このように、Fe 窒化物中の Fe 原子の状態は、Fe 濃度が増えるとともに安定化する。これは、主に Fe-Fe 原子間の化学結合が、Fe 濃度とともに増加するからである。

Fe<sub>4</sub>N の結晶構造を図4 (b)に示す。Fe サイトには、1a サイトと 3c サイトの2つがある。1a サイトの Fe 原子は周りすべてを Fe 原子に囲まれているが、3c サイトの Fe 原子は隣に N 原子がある。各サイトの Fe

の原子化エネルギー ( $E_{Fe}^{atom} - E_{Fe}^{Fe4N}$ ) の計算値は、図中の表に示すように、1a サイトは 3.93 eV であり、3c サイトは 2.87 eV である。このように、1a サイトの Fe 原子は周りの Fe 原子と Fe-Fe 結合を作り安定化している。一方、N 原子の近くにある 3c サイトの Fe 原子は幾分、不安定化しているが、その代わりに N 原子は近くの Fe 原子からエネルギーをもらって安定化している。このような N 原子の安定化は、Fe 濃度が増えるで一層進行する。そして、原子化エネルギー  $\Delta E_N$ 、 $\Delta E_{Fe}$  の値はどちらも、Fe 濃度が増えるとともに大きくなる。炭化物でも同様である。

### ホウ化物

2 成分金属ホウ化物の原子化エネルギー図を図5に示す。矢印で示すように、 $\Delta E_B$  と  $\Delta E_M$  の値は、金属 M の濃度が増えると共に増加する傾向がある。組成による増分量は、 $\Delta E_M$  の方が大きい。これは M 濃度の増加とともに、M-M 原子間の相互作用が増えることを意味している。一方、 $\Delta E_B$  は M 濃度によってわずかに増えるのみで、その値は組成よりもむしろ金属元素 M の種類に大きく依存している。これは M の濃度が増えても M から B へのエネルギーの流れはさほど増えず、M-B 原子間の相互作用は組成にあまり依存しない。ホウ化物は、この点が炭化物、窒化物とは違っている。

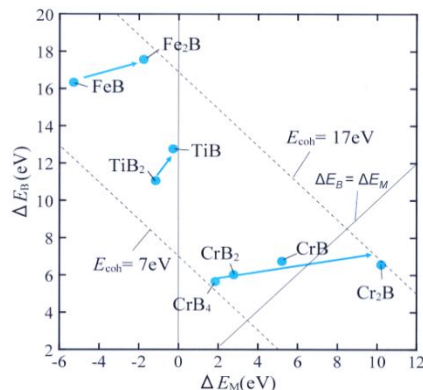


図5 ホウ化物の原子化エネルギー図

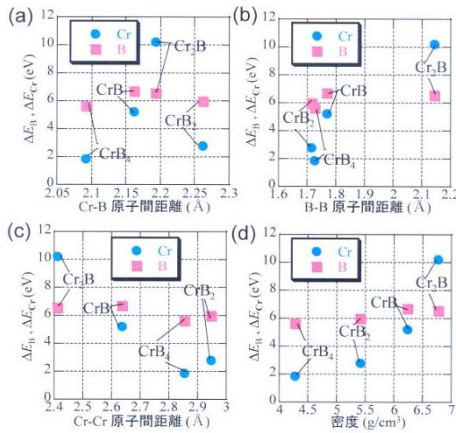


図 6 Cr ホウ化物の原子化エネルギーと  
 (a) Cr-B 原子間距離、(b) B-B 原子間距離、  
 (c) Cr-Cr 原子間距離、(d) 密度との関係

Cr ホウ化物を例にとり、その原子化エネルギー  $\Delta E_B$ 、 $\Delta E_{Cr}$  と原子間距離および密度の関係を図 6(a~d)に示す。それぞれ、(a) Cr-B 原子間距離  $d_{Cr-B}$ 、(b) B-B 原子間距離  $d_{B-B}$ 、(c) Cr-Cr 原子間距離  $d_{Cr-Cr}$ 、および (d) 密度の結果である。Cr 濃度の高い  $Cr_2B$  を含め、どのホウ化物でも、常に B-B 原子間距離  $d_{B-B}$  が最小であり、B-B 結合が形成されていることが分かる。

図 6 (b),(c)から明らかなように、 $\Delta E_B$ 、 $\Delta E_{Cr}$  はともに  $d_{B-B}$ 、 $d_{Cr-Cr}$  と相関を保ちながら単調に増加または減少している。しかし、(a)では  $\Delta E_{Cr}$  と  $d_{Cr-B}$  の間に明瞭な相関はなく、 $\Delta E_{Cr}$  の値は  $Cr_2B$  でピークを示している。このことは、Cr ホウ化物の形成には、B-B または Cr-Cr 原子間相互作用が、Cr-B 原子間相互作用より重要であることを示唆している。さらに、図 6 (d)に示すように、 $\Delta E_B$ 、 $\Delta E_{Cr}$  は密度とともに増加する。Cr 濃度が低い組成では  $\Delta E_B$  は  $\Delta E_{Cr}$  より大きい、高い組成では逆転する。このように、Cr 濃度によって B-B 原子間または Cr-Cr 原子間の化学結合が重要になる。Cr 濃度が低い組成から高い組成まで安定に存在するという Cr ホウ化物の特徴は、 $\Delta E_B$  と  $\Delta E_{Cr}$  の値

が似ており、B-B 結合と Cr-Cr 結合の強さがあまり変わらないことに因っている。

## (2) 非金属元素から見た機能材料の量子設計基盤の構築

各種の非金属元素(B, C, N, O, F, S)の化合物形成への役割・特徴を理解する。このため、表 1 に、各種 3d 遷移金属化合物  $M_nX_n$  の原子化エネルギー  $\Delta E_X$ 、 $\Delta E_M$  の組成、原子間距離、密度による変化をまとめた。

表 1 3d 遷移金属化合物の原子化エネルギーの金属 M の組成、原子間距離および密度による変化

化合物名	組成 (金属Mの組成が増加したときの $\Delta E_X$ 、 $\Delta E_M$ の変化) *	原子間距離 (原子間距離が増加したときの $\Delta E_X$ 、 $\Delta E_M$ の変化) *	密度 (密度が増加したときの $\Delta E_X$ 、 $\Delta E_M$ の変化) *
ホウ化物	$\Delta E_X \uparrow$ 、 $\Delta E_M \uparrow$	M-B: 相関なし M-M: $\Delta E_X \downarrow$ 、 $\Delta E_M \downarrow$ B-B: $\Delta E_X \uparrow$ 、 $\Delta E_M \uparrow$	$\Delta E_X \uparrow$ 、 $\Delta E_M \uparrow$
炭化物	$\Delta E_X \uparrow$ 、 $\Delta E_M \uparrow$	M-C: $\Delta E_X \downarrow$ 、 $\Delta E_M \downarrow$ M-M: $\Delta E_X \downarrow$ 、 $\Delta E_M \downarrow$ C-C: $\Delta E_X \uparrow$ 、 $\Delta E_M \uparrow$	$\Delta E_X \uparrow$ 、 $\Delta E_M \uparrow$
窒化物	$\Delta E_X \uparrow$ 、 $\Delta E_M \uparrow$	M-N: 相関なし M-M: $\Delta E_X \downarrow$ 、 $\Delta E_M \downarrow$ N-N: $\Delta E_X \uparrow$ 、 $\Delta E_M \uparrow$	相関なし
硫化物	Ti: $\Delta E_X \uparrow$ 、 $\Delta E_M \uparrow$ Cr: $\Delta E_X \downarrow$ 、 $\Delta E_M \uparrow$	M-S: Ti: 相関なし Cr: $\Delta E_X \downarrow$ 、 $\Delta E_M \uparrow$	相関なし
酸化物	$\Delta E_X \downarrow$ 、 $\Delta E_M \uparrow$	M-O: $\Delta E_X \downarrow$ 、 $\Delta E_M \uparrow$ O-O: $\Delta E_X \downarrow$ 、 $\Delta E_M \uparrow$	$\Delta E_X \downarrow$ 、 $\Delta E_M \uparrow$
フッ化物	$\Delta E_X \downarrow$ 、 $\Delta E_M \downarrow$	M-F: $\Delta E_X \downarrow$ 、 $\Delta E_M \downarrow$ F-F: $\Delta E_X \downarrow$ 、 $\Delta E_M \downarrow$	$\Delta E_X \downarrow$ 、 $\Delta E_M \downarrow$

\*上向き矢印  $\uparrow$  は  $\Delta E_{(M)}$  の増加、下向き矢印  $\downarrow$  は  $\Delta E_{(M)}$  の減少を表す。

ここでは、局所構造を表すパラメータとして M-M, M-X および X-X 原子間距離を、平均構造を表すパラメータとして密度を用いている。原子間距離は原子間の短距離相互作用を表し、一方、密度は長距離相互作用を表している。表 1 中には  $\Delta E_X$ 、 $\Delta E_M$  の横に上矢印 (  $\uparrow$  ) 下矢印 (  $\downarrow$  ) を付け、それぞれ原子化エネルギーの増加、減少を表している。例えば、ホウ化物 (X=B) では、 $\Delta E_X$ 、 $\Delta E_M$  はともに、M の組成および密度が増えたと増加する。図 6 に示したように、 $\Delta E_X$ 、 $\Delta E_M$  は、M-B 原子間距離とはあまり相関がない。しかし、 $\Delta E_X$ 、 $\Delta E_M$  は、M-M 原子間距離が長くなると減少し、B-B 原子間距離が長くなると増加する傾向がある。先に述べたように、原子間距離にはホウ素の個性が良く表れている。他の金属化合物



においても同様に、表 1 から非金属元素の個性が読み取れる。

(3) 非金属元素を含む水素貯蔵用 3 成分マグネシウム化合物の探索

hcp Mg とは異なる構造を持つ純マグネシウム近傍の 3 成分化合物の探索を行った。

3 成分化合物の構成元素として、半金属元素のホウ素(B)を選択した。これはホウ化合物中では、B-B 原子間距離は組成に依らずいつも最小で、B-B 結合が強いため金属化合物中で独自の化学結合を保持し、原子間距離を調整する作用を有するからである。

3 成分化合物のもう一つの構成元素である金属元素 M としては、マグネシウムより大きな原子半径を持ち、マグネシウムの原子化エネルギーを高める金属元素を選んだ。

3 成分化合物 Mg-M-B の候補合金を数種選定し、ボールミリング法および通常の溶解法を用いて試料を作製した。現在、X 線回折実験、EDX 元素分析などを行っている。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

1. 森永正彦, マグネシウム中の合金元素近傍の局所格子歪と原子化エネルギーによる化学結合の解析, 豊田研究報告 69 (2016) 印刷中。(査読無)
2. 森永正彦, 分子軌道法による合金設計, までりあ 54(5) (2015), 207-217. (査読有)
3. M. Morinaga, Alloy Design Based on Molecular Orbital Method, Mater. Trans., 57(3) (2016), 213-226. (査読有)
4. M. Morinaga, H. Yukawa and H. Nakai, Energy Expression of the Chemical Bond Between Atoms in Hydrides and Oxides and Its Application to Materials Design, The DV-X $\alpha$ Molecular-Orbital Calculation Method, Eds. T. Ishii et al., Springer, (2015), pp.183-213. (査読有)
5. 森永正彦, 3d 遷移金属化合物の原子化エネルギーによる表現, 豊田研究報告 68 (2015), 35-47. (査読無)
6. 森永正彦, 水素化物と酸化物の化学結合の原子化エネルギーによる表現,

豊田研究報告 67 (2014), 51-61. (査読無)

[学会発表] (計 5 件)

1. 森永正彦, 吉野正人, 湯川 宏, 本間智之, 鎌土重晴, 石川敦之, 中井浩巳, チタン中の合金元素近傍の局所格子歪と化学結合, 日本金属学会春期講演大会, 2016年3月23 - 25日, 東京理科大学 (東京).
2. 森永正彦, 分子軌道法による合金設計, 第 60 回日本金属学会賞受賞講演, 日本金属学会春期講演大会, 2015年3月18 - 20日, 東京大学 (東京).
3. M. Morinaga, Electronic Approach to Alloy Design, Nanjing University of Science and Technology, 招待講演, 2014年5月21日, Nanjing, China.
4. M. Morinaga, Energy Expression of the Chemical Bond between Atoms in Hydrides and Oxides, University of Shanghai for Science and Technology, 招待講演, 2014年5月20日, Shanghai, China.
5. M. Morinaga, Electronic Approach to Alloy Design, 2nd International GIGAKU Conference in Nagaoka IGCN 2013, 招待講演, 2013年6月21-23日, 長岡技術科学大学 (長岡市).

[その他]

ホームページ等

<http://www.toyotariken.jp>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

森永 正彦 (Masahiko Morinaga).

公益財団法人 豊田理化学研究所・フェロー  
研究者番号 : 50126950

(2) 研究分担者

鎌土 重晴 (Shigeharu Kamado)

長岡技術科学大学・工学研究科・教授  
研究者番号 : 30152846

湯川 宏 (Hiroshi Yukawa)

名古屋大学・工学研究科・助教  
研究者番号 : 50293676

吉野 正人 (Masahito Yoshino)

名古屋大学・工学研究科・助教  
研究者番号 : 10397466