

令和元年5月14日現在

機関番号：73903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06711

研究課題名(和文)希土類化合物の化学結合のエネルギー表現と水素貯蔵材料設計への応用

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

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・フェロー事業部門・特任フェロー

研究者番号：50126950

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：変化に富む物性を示す希土類化合物(酸化物、ホウ化物など)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表すことを試みた。原子化エネルギーの考え方を水素貯蔵材料の探索に応用し、非金属元素を含む新規なマグネシウム化合物を設計した。希土類金属のガドリニウム(Gd)を含むMg-Gd-Si系合金において、その水素化物がMgH₂とGdH₂に分相しないマグネシウム化合物があることを見出した。分相しないことにより脱水素化反応も起こりやすくなるので、ケイ素(Si)は、水素貯蔵マグネシウム合金にとり有用な非金属元素である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

希土類化合物の化学結合を基に、現在の重要課題である水素貯蔵材料の開発への新しい設計指針を提案している。電子レベルからの合金設計は、水素貯蔵材料にも有用である。

研究成果の概要(英文)：An atomization energy approach is investigated to treat the nature of the chemical bond between atoms in the rare earth metal compounds including oxides and borides. The atomization energy is the energy gain or loss of each constituent element by forming the compound. On the basis of the atomization energy concept, a new Mg-based Mg-Gd-Si alloy is designed for the hydrogen storage, in which Gd is a rare earth metal. The presence of Si in this alloy is effective in suppressing the formation of both MgH₂ and GdH₂ in the course of hydrogenation of the Mg-Gd-Si alloy. As a result, the dehydrogenation reaction could be activated, so that Si is an effective non-metal element in the Mg-based alloy for the hydrogen storage.

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 希土類化合物 マグネシウム合金 合金設計 化学結合

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、現在の最重要課題の一つであり、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、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。その結果を基に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目指す。

3. 研究の方法

(1) 非金属元素を含む3成分系マグネシウム系水素貯蔵材料の探索

自動車用水素貯蔵材料の 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°C 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°C のマグネシウム水素化物 (MgH_2) に注目し、hcp Mg 金属とは違う構造をもつ「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。

(2) 希土類化合物の電子構造の計算と原子化エネルギーの決定

2成分系希土類化合物 (酸化物、ホウ化物ほか) の化学結合を、原子化エネルギーを用いて表現し、非金属元素の個性を抽出する。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、Gaussian09 を用いて計算し、全エネルギーを求める。その後、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。原子化エネルギーは、各構成原子を気体のようなバラバラな孤立原子にするのに要するエネルギーを表す。原子化エネルギーを通して、「構成原子の顔」が見えるので材料設計に使える (引用文献①)。

4. 研究成果

(1) 非金属元素を含む3成分系マグネシウム系水素貯蔵材料の探索

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。

水素化物中で水素(H)が Mg 近傍に優先的に配位するためには、Mg (原子半径 159.9pm) より大きな Gd (178.7pm) のような元素の添加が望ましい。Mg と Gd が作る結晶格子の八面体または四面体の中心の格子間位置を水素 (H) が占めるとき、原子半径の違いから、Mg-H 距離 < Gd-H 距離となりやすく、Mg-H 結合形成のための幾何学的な条件が整うからである。Mg より原子半径の大きな遷移金属はないので、Mg 合金で良く使われる希土類金属の Gd を選んでいる。

電子論的な条件としては、合金化に伴い、電気陰性度 ϕ の小さい Gd 原子 ($\phi=1.20$) から大きい Mg 原子 ($\phi=1.31$) に向かって電荷移行が起こり、Mg 原子の原子化エネルギー ΔE_{Mg} が増加することが望ましい。水素貯蔵化合物 TiFe の研究によれば、原子化エネルギーが大きな原子は Fe である。水素 (H) は、この Fe 原子近傍に優先的に配位し、そのエネルギーの大半をもらって安定化し、水素化物 TiFeH₂ を形成する。これと同様に、 ΔE_{Mg} を増加させて水素化物が形成しやすい環境を整えるために、Gd を添加した。さらに、これまでにない水素吸蔵特性を発現させるために、未知相の生成が期待される非金属元素の Si と B を第3元素として添加した。従って、候補合金系は、Mg-Gd-Si 系と Mg-Gd-B 系の2つである。

これらの試料を図1に示す方法を用いて作成した。すなわち、組成が $\text{Mg}_{83}\text{Gd}_{10}\text{B}_7$ の試料を鑄造し、その後、高压ねじり加工 (HPT 加工) を施した。XRD によれば、鑄造後の主な構成相は、Mg+Mg₅Gd であったが、HPT 加工後は Mg+Mg₃Gd に変化した (HPT 加工は、九州大

学の堀田善治教授、Kaveh Edalati 博士のご協力による)。この HPT 加工によって組成分布が均質化している。この試料を、300°Cで水素化した。図2に示すように、水素化後に Mg_3Gd は、 MgH_2 と GdH_2 に分相した。 MgH_2 、 GdH_2 は共に安定な水素化物であるのため、逆反応である脱水素化反応は起き難いので、この Mg-Gd-B 系は水素吸蔵材料としては利用できない。

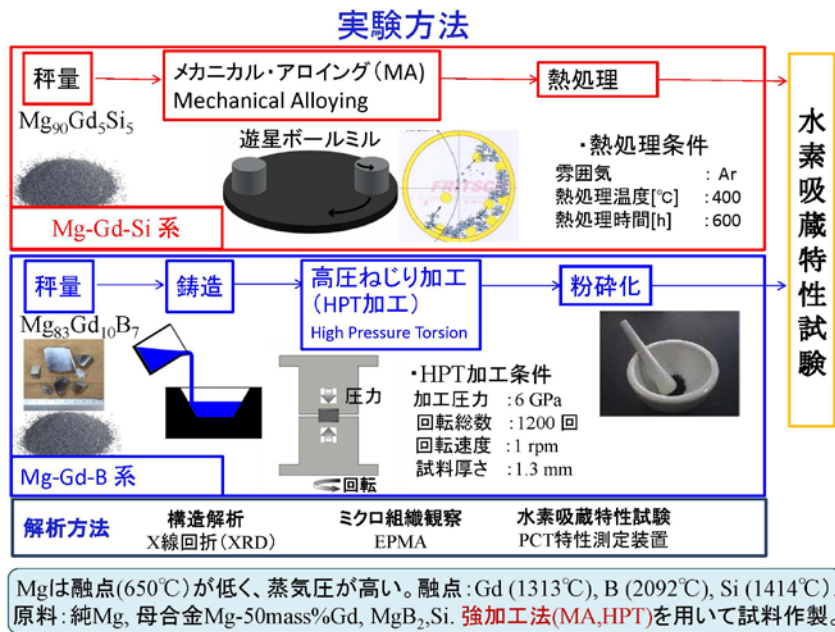


図1 試料の作製方法と解析方法

一方、図1に示すように、 $Mg_{90}Gd_5Si_5$ はメカニカル・アロイング法 (MA 法) で作製した。その後、Ar 雰囲気中において 400°C、600hrs の熱処理を施した。熱処理後の主な構成相は、 $Mg_{83}Gd_{10}B_7$ の試料と同様に、 $Mg+Mg_3Gd$ の2相からなっている。しかしながら、水素化後には、図3に示すように、 MgH_2 と未知相 からなっており、 Mg_3Gd は、 MgH_2 と GdH_2 に分相していない。水素化前のこの Mg_3Gd の格子定数は、0.7317 nm であり、純 Mg_3Gd の 0.7310 nm とは少し異なる。詳細は不明であるが、Si が Mg_3Gd の中で Si-Gd, Si-Mg 原子間の化学結合の強化に寄与して、新しい水素化物を形成していると思われる。Gd のような希土類金属が含まれている合金を、水素化すると GdH_2 (または GdH_3) が現れるとこれまで報告されているが、Si 添加によってそれが抑えられていることがわかる。

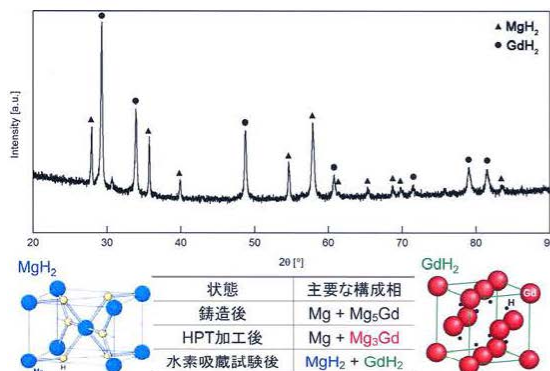


図2 $Mg_{83}Gd_{10}B_7$ 試料の水素化後の X 線回折パターン

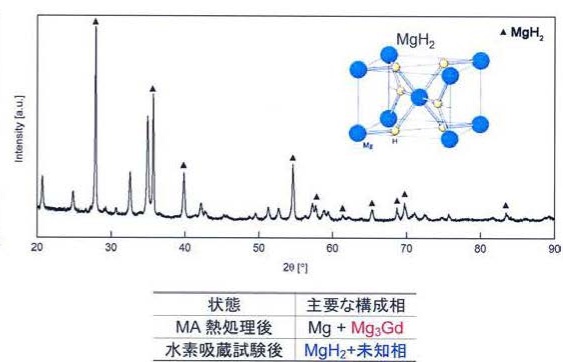


図3 $Mg_{90}Gd_5Si_5$ 試料の水素化後の X 線回折パターン

組成が $\text{Mg}_{80}\text{Gd}_{9.5}\text{Si}_{10.5}$ の試料では、 Mg_2Ni と同程度 (約 3.6mass%) の水素を吸蔵する。しかし、試料中には酸素が不純物として存在しており、その水素化への影響について、今後検討する必要がある。

(2) 希土類化合物の電子構造の計算と原子化エネルギーの決定

これまで、各種 $3d$ 遷移金属化合物 (例: FeO) について、その電子構造の計算から全エネルギーを求め、エネルギー密度解析法 (Energy density analysis) を用いて、全エネルギーを構成原子に分配して、その原子化エネルギーを決定し、各構成原子の化学結合の役割を明らかにしてきた。そして、それを基に、「金属化合物の新しい設計法」を考案してきた (引用文献①)。これと同様な手法で、希土類化合物 (例: EuO) についても、その原子化エネルギーを決定することを目指した。しかし、希土類化合物では、 $3d$ 遷移金属化合物とは違い、一電子近似が必ずしも成り立たず、電子間の相関が強く働くため、現在、その詳細な解析を試みている。

<引用文献>

- ① M.Morinaga, A Quantum Approach to Alloy Design, Elsevier (2018)
(ISBN: 978-0-12-814706-1)

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),207-217 (査読無)
- ② 森永正彦、電子レベルからのチタン合金の評価と設計、日本金属学会シンポジウム「チタン合金の研究・開発最前線 2016」(2016), 5-8 (査読無)
- ③ M.Morinaga, The Molecular Orbital Approach to Titanium Alloy Design, in Titanium Powder Metallurgy and Additive Manufacturing, 4th International Conference on Titanium Powder Metallurgy & Additive Manufacturing (PMTi 2017), Eds. Huiping Tang et al., Trans Tech Publications,(2017),pp.217-223 (査読有)
- ④ 森永正彦、チタンおよび鉄中の合金元素近傍の局所格子歪とマルテンサイト変態、豊田研究報告 70 (2017),35-44 (査読無)
- ⑤ M.Morinaga, The Molecular Orbital Approach and Its Application to Biomedical Titanium Alloy Design, in Titanium for Medical and Dental Applications: A review of all aspects of titanium use in the medical and dental industries, Eds. F. H. Froes and Ma Qian, Elsevier (2018), 39-64 (査読有)
- ⑥ 森永正彦、江崎和尚、遷移金属の合金および化合物の水素過電圧と触媒活性、DV-X α 研究協会会報, 31 (2018), 75-81 (査読無)

[学会発表] (計 5 件)

- ① M.Morinaga, M.Yoshino, H. Yukawa, T. Homma, S. Kamado, A. Ishikawa, H. Nakai, Electronic Approach to the Local Lattice Strain near Alloying Elements in Magnesium, 9th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing (PRICM-9), August 1-5, 2016, Kyoto International Conference Center.
- ② 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、チタンおよび鉄中の合金元素近傍の局所格子歪とマルテンサイト変態、日本金属学会春期 (第 160 回) 講演大会、2017 年 3 月 15-17 日、首都大学東京。

- ③ M.Morinaga, Local Lattice Strain around Alloying Element and Martensitic Transformation in Titanium and Iron Alloys, International Conference on Materials Genome Initiative (ICMGI 2017), Shanghai University, Shanghai, September 1-3, 2017 (Invited Talk) .
- ④ M.Morinaga, The Molecular Orbital Approach to Titanium Alloy Design, 4th International Conference on Titanium Powder Metallurgy & Additive Manufacturing, Xi'an, China, September 8-10, 2017 (Invited Talk) .
- ⑤ 森永正彦、江崎和尚、遷移金属の合金および化合物の水素過電圧と触媒活性、日本金属学会秋期（第163回）講演大会、2018年9月19-21日、東北大学.

〔図書〕（計1件）

- ① M.Morinaga, A Quantum Approach to Alloy Design, Elsevier (2018)
(ISBN: 978-0-12-814706-1)

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：鎌土 重晴

ローマ字氏名：(KAMADO, Shigeharu)

所属研究機関名：長岡技術科学大学

部局名：工学研究科

職名：教授

研究者番号（8桁）：30152846

研究分担者氏名：本間 智之

ローマ字氏名：(HOMMA, Toshiyuki)

所属研究機関名：長岡技術科学大学

部局名：工学研究科

職名：准教授

研究者番号（8桁）：50452082

研究分担者氏名：湯川 宏

ローマ字氏名：(YUKAWA, Hiroshi)

所属研究機関名：名古屋大学

部局名：工学研究科

職名：助教

研究者番号（8桁）：50293676

研究分担者氏名：吉野 正人

ローマ字氏名：(YOSHINO, Masahito)

所属研究機関名：名古屋大学

部局名：工学研究科

職名：助教

研究者番号（8桁）：10397466