

平成 21 年 5 月 12 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19560703

研究課題名（和文） 水素吸蔵合金における多量空孔生成機構の解明

研究課題名（英文） Investigation of the mechanism of vacancy formation
in hydrogen storage alloys

研究代表者

水野 正隆（MIZUNO MASATAKA）

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：50324801

研究成果の概要：代表的な水素吸蔵合金である LaNi_5 について、水素吸蔵・放出過程における空孔の安定性を第一原理計算により評価した。その結果、水素吸蔵過程では LaNi_5 水素化物の Ni 空孔の形成エネルギーがゼロに近い値になり空孔が安定化することが分かった。また、水素放出過程では空孔が水素をトラップすることにより空孔形成エネルギーが低下して、空孔が安定化することが明らかとなった。

交付額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2006年度 | 1,900,000 | 570,000 | 2,470,000 |
| 2007年度 | 1,600,000 | 480,000 | 2,080,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 合計 | 3,500,000 | 1,050,000 | 4,550,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、構造・機能材料

キーワード：水素吸蔵、金属物性、格子欠陥

1. 研究開始当初の背景

我々の研究グループによる陽電子消滅法を用いた観察により水素吸蔵合金 LaNi_5 の水素吸蔵過程で多量の空孔が形成され、水素放出後も %オーダーの空孔が存在することが明らかとなった。水素放出後に等時焼鈍を行うと、空孔の回復と同時に水素の放出が観察されることから、水素吸蔵過程で形成された空孔が水素放出後も水素をトラップした状態で水素吸蔵合金中に存在することが、水素吸放出の繰り返しによる水素吸蔵量の低下の一因と考えられる。

2. 研究の目的

第一原理計算を用いて水素の吸蔵・放出過程における空孔の安定性や水素吸蔵による化学結合状態の変化を調べることにより、水素吸蔵合金における多量空孔生成のメカニズムを解明することを目的とする。更に添加元素の影響や空孔の水素トラップ能を評価することにより、水素の吸放出に伴う水素吸蔵量低下に関する知見を得る。

3. 研究の方法

(1) 第一原理計算により LaNi_5 および LaNi_5 水素化物の空孔形成エネルギーの計算を行

い、水素吸蔵時の空孔形成能の変化を求める。

(2) 第一原理計算により空孔と水素の結合エネルギーを求め、水素放出後に残留する空孔への水素のトラップ能を求める。

4. 研究成果

(1) 図1に LaNi_5 の結晶構造を示す。 LaNi_5 は2種類の層が c 軸方向に交互に積層した六方晶を有しており、 a 軸は 5.0228 \AA 、 c 軸は 3.9826 \AA である。1つの層は La と $2c$ サイト上の Ni で構成される層で、もう一方の層は $3g$ サイト上の Ni のみで構成される層である。

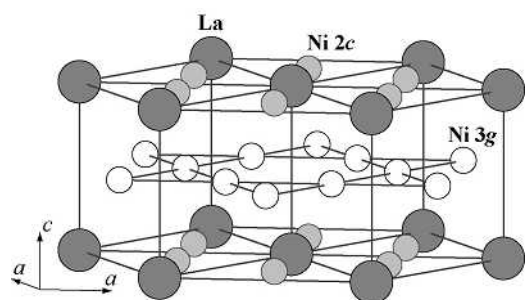


図1 LaNi_5 の結晶構造。

図2に第一原理計算によって得られた LaNi_5 の Ni サイトにおける空孔形成エネルギーを示す。 LaNi_5 では2種類の Ni サイトが存在するが、Ni $2c$ サイトの方が Ni $3g$ サイトよりも約 0.8 eV 低い空孔形成エネルギーとなる。これは Ni $2c$ サイトにおける Ni-Ni 間の結合距離が Ni $3g$ サイトよりも長いことに起因している。図3の価電子帯の電子密度の等高線図を見ると、Ni $3g$ サイトの Ni-Ni 間の電子密度に比べ、Ni $2c$ サイトの Ni-Ni 間の電子密度が低いことが分かる。

LaNi_5 水素化物では、いずれのサイトも空孔形成エネルギーが低下するが、Ni $2c$ サイトでは水素の配位数が多いサイトにより顕著な低下が見られる。これは Ni-H の結合が形成されることにより Ni-Ni 間の結合力が低下するためである。図4に示した LaNi_5 と LaNi_5 水素化物中の価電子帯の電子密度の等高線図を比較すると、 LaNi_5 水素化物中では Ni-H 間に強い結合が形成されて Ni-Ni 間の電子密度が低下している様子が分かる。水素化過程を考慮した場合、すなわち水素を外部から取り入れることが可能な状況の場合、空孔形成エネルギーは更に低下して、水素が4配位している Ni $2c$ サイトの空孔形成エネルギーはゼロに近い値となる。すなわち LaNi_5 の水素吸蔵過程では Ni サイトの空孔がエネ

ルギー的に安定して存在可能であり、水素吸蔵過程における多量空孔形成の原因になっていると考えられる。

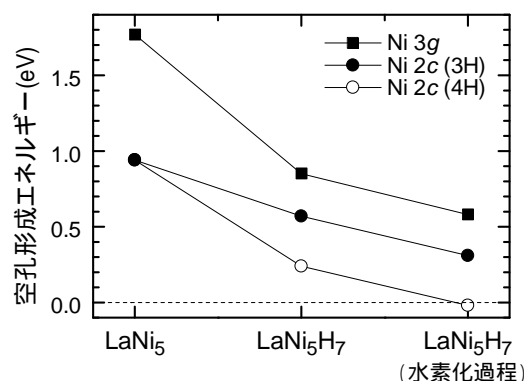


図2 LaNi_5 の Ni サイトの空孔形成エネルギー。

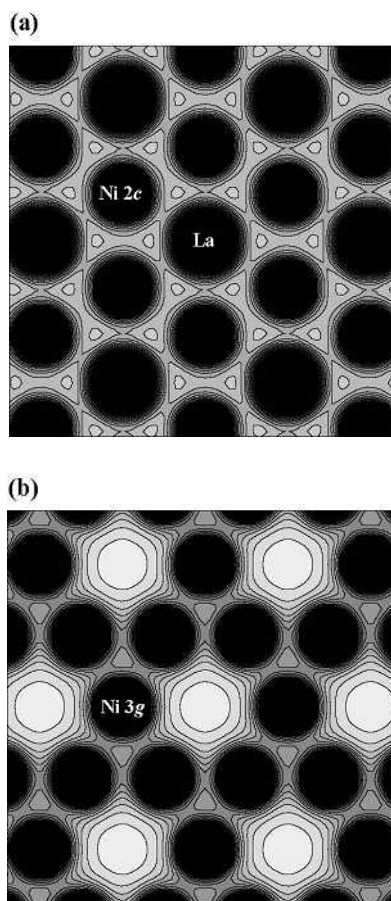


図3 LaNi_5 における価電子帯の電子密度の等高線図。(a) La と Ni $2c$ サイトで構成される層内の電子密度、(b) Ni $3g$ サイトで構成される層内の電子密度。

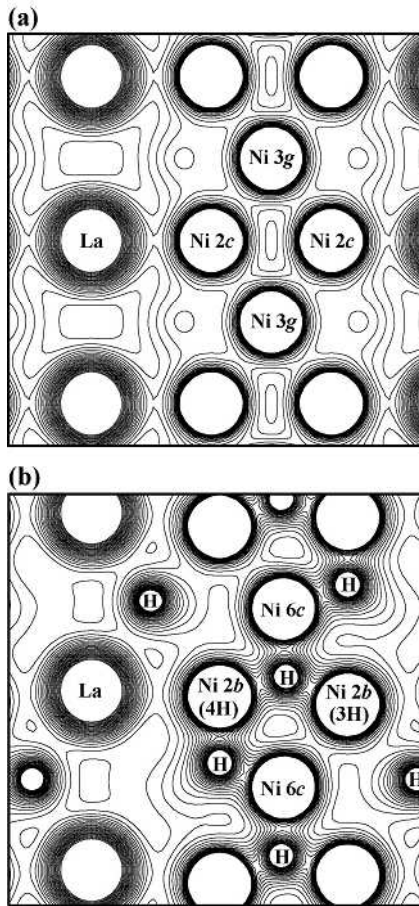


図4 (a) LaNi_5 と (b) LaNi_5 水素化物中の $(\bar{1}2\bar{1}0)$ における価電子帯の電子密度の等高線図。

(2) 図5に LaNi_5 の Ni 2c サイトと水素との結合エネルギーと水素がトラップした場合の Ni 2c サイトの空孔形成エネルギーの水素のトラップ数による変化を示す。Ni 2c サイトには近接する3個の Ni 3g サイトの原子に結合する安定な水素のトラップサイトが2ヶ所あるため、空孔 - 水素間の結合エネルギーが示すように、水素は2つまでトラップされると考えられる。水素のトラップに伴い Ni サイトの空孔形成エネルギーは低下するが、水素が2個トラップした状態では空孔形成エネルギーは負の値になり、空孔が安定して存在することを示している。すなわち、水素放出過程では水素吸蔵過程で導入された Ni 空孔が水素をトラップすることにより安定化して水素放出後も空孔が残留すると考えられる。

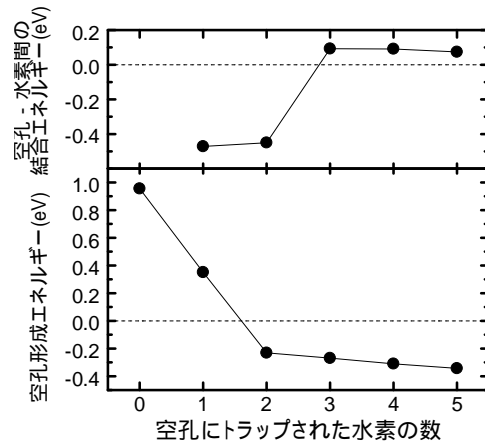


図5 Ni 2c サイトの空孔 - 水素間の結合エネルギーと空孔形成エネルギーの水素のトラップ数による変化。

(3) 我々の研究グループによる陽電子消滅法を用いた観察により Sn 添加により水素吸蔵過程における空孔形成が抑制されることを確認しているが、Sn を添加したモデルで空孔形成エネルギーの計算を行うと、水素と Sn 間に斥力が働いてエネルギーが上昇し、空孔が不安定化する効果が確認された。すなわち Sn 添加による空孔形成エネルギーの増加が空孔形成抑制の一因になっていると考えられる。本研究課題で行った理論計算を他の合金系に適用するところにより、水素吸放出過程での空孔形成を抑制する添加元素の探索を行うことが可能であると思われる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

Masataka Mizuno, Hideki Araki, Yasuharu Shirai, "Investigation of lattice defects in LaNi_5 by positron annihilation spectroscopy and first-principles calculations", International Journal of Quantum Chemistry, 印刷中, 査読有

Masataka Mizuno, Hideki Araki, Yasuharu Shirai, "Effect of hydrogen on stability of vacancy in LaNi_5 ", Journal of Physics: Conference Series, 印刷中, 査読有

Masataka Mizuno, Hideki Araki, Yasuharu Shirai, "First-principles study of vacancy formation in LaNi_5 ", Journal of

Physics: Condensed Matter, 20, 275232
(2008), 査読有

[学会発表](計5件)

水野正隆, 「LaNi₅の水素吸放出過程における原子空孔の安定性の評価」, 日本金属学会 秋期大会, 2009年3月28日, 東京工業大学

Masataka Mizuno, “ Investigation of lattice defects in hydrogen storage materials by positron annihilation spectroscopy and first-principles calculations ”, International Conference on Advanced Structural and Functional Materials Design 2008, November 11, 2008, Osaka, Japan

Masataka Mizuno, “ Investigation of lattice defects by positron annihilation spectroscopy and first-principles calculations ”, The 5th International Workshop on DV-X , August 6, 2008, Himeji, Japan.

水野正隆, 「LaNi₅の水素化過程における空孔の安定性に関する第一原理計算」, 日本物理学会 第63回年次大会, 2008年3月23日, 近畿大学

水野正隆, 「LaNi₅における空孔の安定性と水素トラップ能に関する第一原理計算」, 日本物理学会 第62回年次大会, 2007年9月24日, 北海道大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

水野 正隆 (MIZUNO MASATAKA)
大阪大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 50324801

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者