

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 5 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560697

研究課題名（和文）

水素吸蔵合金における格子欠陥制御のための材料設計指針の確立

研究課題名（英文）

Material design to control lattice defects 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・准教授

研究者番号：50324801

研究成果の概要（和文）：代表的な水素吸蔵合金である LaNi_5 では水素吸蔵に伴う格子欠陥の導入により吸蔵量の低下が起こる。本研究課題では第一原理計算により空孔が水素をトラップすることにより安定化することが空孔形成の原因であることを明らかにした。また、空孔の導入を抑制するには、水素と反発的な相互作用をする Sn 等が有効であることを明らかにした。更に積層構造を有する La_2Ni_7 について第一原理計算により水素吸蔵サイトを決定した。

研究成果の概要（英文）：Hydrogen storage capacity of LaNi_5 is decreased by lattice defects introduced during hydrogen absorption process. We have performed first-principles calculations to evaluate the stability of vacancies in LaNi_5 . Our calculated results show that vacancies are energetically stabilized by trapping of hydrogen atoms. Addition of Sn reduces the stability of vacancies because of the repulsive force between Sn and H atoms.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物制

キーワード：格子欠陥、水素吸蔵合金、原子空孔、化学結合状態、第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

水素吸蔵合金の水素吸蔵過程では多量の空孔が形成されることが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多明らかとなった。水素吸蔵過程で形成された空孔は水素放出後も水素吸蔵合金中に水素をトラップした状態で残留し、水素吸蔵・

放出のサイクルを繰り返すと残留する空孔濃度が増加することから、代表的な水素吸蔵合金 LaNi_5 に顕著に見られる水素吸放出の繰り返しによる水素吸蔵量の低下は、水素吸蔵時に形成される空孔による水素のトラップが一因と考えられる。 LaNi_5 のサイクル特性を改善する添加元素の1つである Sn を添加

した $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ について、水素吸蔵・放出時の空孔形成を陽電子消滅法で調べたところ、水素の吸蔵過程で形成される空孔の量が減少するのに加えて、水素の放出過程で空孔が消滅する現象が観察された。このような Sn 添加による空孔の形成量の低下、空孔の消滅の促進メカニズムを解明することにより、他の水素吸蔵合金における空孔形成に起因する水素吸蔵量低下の抑制への応用が期待される。

2. 研究の目的

第一原理計算に基づき水素吸蔵合金の格子欠陥制御、特に空孔形成能に関しての材料設計指針を得るため以下の目標を達成する。

(1) 添加元素を含む LaNi_5 について水素吸蔵・放出過程における空孔形成、すなわち水素をトラップした状態の空孔の形成エネルギーを計算し、空孔形成能に与える影響因子を明らかにする。

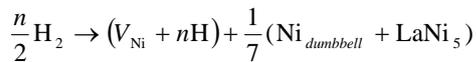
(2) 近年注目を集めている積層型の La_2Ni_7 については水素吸蔵サイトが実験的に明らかにされていない。水素吸蔵過程における空孔形成能の評価には水素吸蔵サイトの情報が必要であることから、第一原理計算により水素吸蔵サイトを明らかにする。

3. 研究の方法

(1) LaNi_5 の結晶構造は六方晶（空間群 $P6/mmm$, $a = 5.0228 \text{ \AA}$, $c = 3.9826 \text{ \AA}$ ）で La と 2c サイト上の Ni で構成される層と 3g サイト上の Ni のみから構成される層が c 軸方向に交互に積層した構造になっている。Ni 空孔の形成エネルギーは 2c サイトの方が 3g サイトよりも約 0.8 eV 低いことから、ここでは 2c サイトの Ni 空孔のみを考慮する。 LaNi_5 における Ni 空孔の形成過程は次のように表すことができる。



すなわち、空孔として抜けた 2 個の Ni 原子がダンベル型で La サイトを占有し、その位置にあった La と 5 個の Ni が新たな LaNi_5 の格子点を占有する過程である。水素放出過程における Ni 空孔の形成を考える場合、Ni 空孔は外部から供給された水素をトラップすることが可能となるため、次のような形成過程となる。



ここで、空孔形成前後の各項のエネルギー変化を計算することにより、以下のように Ni 空孔の形成エネルギーを計算することができる。

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{\text{vac}}^{\text{Ni}} = & \left[E_{\text{tot}}^{\text{LaNi}_5}(N_{\text{La}}, N_{\text{Ni}} - 1, N_{\text{H}}) - E_{\text{tot}}^{\text{LaNi}_5}(N_{\text{La}}, N_{\text{Ni}}) \right] \\ & + \frac{1}{7} \left[E_{\text{tot}}^{\text{LaNi}_5}(N_{\text{La}} - 1, N_{\text{Ni}} + 2) - E_{\text{tot}}^{\text{LaNi}_5}(N_{\text{La}}, N_{\text{Ni}}) \right] \\ & + \frac{1}{7} E_{\text{tot}}^{\text{LaNi}_5}(1, 5) - \frac{N_{\text{H}}}{2} E_{\text{tot}}^{\text{H}_2}. \end{aligned}$$

また、Ni 空孔の水素のトラップ能を評価するため、Ni 空孔と水素の結合エネルギーを格子間の水素が Ni 空孔にトラップされたときのエネルギー変化と定義し計算を行った。

各項のエネルギーの計算には平面波疑似ポテンシャル基底を用いた第一原理電子状態計算プログラムである VASP コードを利用し、 LaNi_5 の単位格子を $2 \times 2 \times 2$ した 48 格子点からなるスーパーセルを用いて計算を行った。平面波のカットオフ・エネルギーは 350 eV、k 点のメッシュは $5 \times 5 \times 5$ 、交換相関ポテンシャルは GGA を用いた。Sn は 2 種類ある Ni サイトのうち 3g サイトに優先的に置換することが実験および理論計算により確認されていることから、本研究では 2c サイトの Ni 空孔に近接する 3g サイトの Ni の 1 つを Sn に置換し、同様の計算を行い空孔形成エネルギーや水素と空孔の結合エネルギーに及ぼす Sn の影響を調べた。

(2) La_2Ni_7 の結晶構造は Ce_2Ni_7 型の六方晶（空間群 $P6_3/mmc$, $a = 5.058 \text{ \AA}$, $c = 24.71 \text{ \AA}$ ）である。まず、 La_2Ni_7 の単位格子について平面波のカットオフ・エネルギー 350 eV、k 点のメッシュ $11 \times 11 \times 3$ でセルの形状を含む構造最適化計算を行った。その結果、最適化を行った格子定数は $a = 5.0462 \text{ \AA}$, $c = 24.7332 \text{ \AA}$ となり実験値をよく再現することを確認した。 La_2Ni_7 の結晶構造は CaCu_5 型の LaNi_5 セルが 2 層、 MgZn_2 型の La_2Ni_4 セルが 1 層積層した構造となっており、単位格子は 6 層のセルが積層した 36 原子で構成されている。本研究では水素分子を基準にした水素の固溶エネルギーを計算するために、La が 32 原子、Ni が 112 原子からなる $2 \times 2 \times 1$ のスーパーセルを用いた。

LaNi_5 の水素吸蔵サイトとしては 1 つの八面体位置 (12n) と 3 つの四面体位置 (4h, 12o, 6m) がある。八面体位置である 12n サイトは 4 つの Ni 原子と 2 つの La 原子に囲まれたサイトである。3 つの四面体位置はそれぞれ、4h サイトが 4 つの Ni 原子、12o サイトが 3 つの Ni 原子と 1 つの La 原子、6m サイトが 2 つの Ni 原子と 2 つの La 原子で囲まれている。一方、 La_2Ni_7 中の LaNi_5 セルは対称性が LaNi_5 よりも低下しているため、格子間サイトにも違いが生じている。 LaNi_5 中の 2 種類の Ni サイトのうち 2c サイトは La_2Ni_7 中では 4f サイトと 4e サイトに分裂しているため LaNi_5 中の 4h サイト、12o サイト、6m サイト

も La_2Ni_7 では2種類に分裂する。また、 La_2Ni_7 とその水素化物には2つの LaNi_5 セルの間に鏡面对称が存在するが、水素原子間の反発的な相互作用のため距離が近いサイトには同時に固溶できないことから鏡面付近の格子間位置には固溶しない。更に対称性の低下のため La_2Ni_4 セルに近い $6m$ サイトの水素は構造緩和により $12o$ サイトに移動する。これらの結果、 La_2Ni_7 の LaNi_5 セルにおける水素の固溶サイトとして、それぞれ2種類の $12n$ 、 $4h$ 、 $12o$ サイトと1種類の $6m$ サイトが存在することになる。本研究では格子間位置の水素の原子位置の初期値として、我々が行った LaNi_5 中の水素の計算で得た原子位置を用いた。

一方、 MgZn_2 構造には水素の固溶サイトとして3種類の四面体位置が存在している。 La_2Ni_7 中の La_2Ni_4 セルでは1つの La 原子と3つの Ni 原子に囲まれたサイトと4つの Ni 原子に囲まれたサイトは同様に存在するが、2つの La 原子と2つの Ni 原子に囲まれたサイトは La と Ni との原子半径差が大きいためひずみが生じており、3つの La 原子と2つの Ni 原子で囲まれたサイトとなっている。本研究では格子間位置の水素の原子位置の初期値として近接原子の重心の位置を用いた。水素の固溶エネルギーを求める場合の構造緩和については、単独の水素原子の固溶エネルギーを計算する場合は原子位置の緩和のみ考慮し、すべてのサイトを占有する場合の固溶エネルギーの計算の場合は、セルの形状への影響を調べるために原子位置に加えてセルの形状も含めた構造緩和を行った。

4. 研究成果

(1) LaNi_5 の Ni 空孔における水素のトラップサイトは $3g$ サイトの3個の Ni に結合するサイトと $3g$ サイトと $2c$ サイトの Ni を架橋するサイトの2種類が存在する。結合エネルギーの理論計算値は前者のサイトが -0.62 eV、後者のサイトが -0.24 eV であることから、まず2個までの水素は $3g$ サイトの Ni と結合するサイトにトラップされ、以降の水素は架橋サイトにトラップされる。一方、2個の水素が $3g$ サイトの Ni にトラップされた状態で $3g$ サイトの Ni の1つを Sn で置換した場合、3個の Ni に結合していた H は Sn との間に斥力が働いているかのように Sn から遠ざかる変位を示し、H は2個の Ni と結合している状態になる。この結果、結合エネルギーは上昇し架橋サイトの方が安定なサイトになる。従って、1個目の水素は Sn を置換していない方の3個の Ni にトラップされるが、以降の水素はまず架橋サイトにトラップされて、最後に Sn を置換している方の Ni にトラップされることになる。

第一原理計算によって得られた空孔形成

エネルギーと結合エネルギーの水素のトラップ数との関係を図1に示す。 LaNi_5 の場合、2個までの水素は $3g$ サイトの3個の Ni と結合するエネルギーの低いサイトにトラップされるため -0.5 eV 程度の大きな結合エネルギーを示しているが、それ以上の水素はエネルギーの高いサイトにトラップされるため、結合エネルギーは正の値になり、水素のトラップによるエネルギーの利得はなくなる。従って、Ni 空孔に水素は2個まで安定にトラップされると考えられる。水素のトラップに伴い空孔形成エネルギーは水素1つ当たり約 0.6 eV 低下し、2個の水素がトラップした状態では負の値となり、Ni 空孔が安定して存在できることを示している。この水素のトラップによる空孔形成エネルギーの低下が水素吸蔵過程での空孔の導入の一因になると考えられる。

一方、Sn を含む場合、エネルギーの低いサイトには1つの水素しかトラップされないため、結合エネルギーは2個目の水素から大きく増加し -0.1 eV 程度となり、安定にトラップされる水素は1個に減少すると考えられる。Sn は Ni よりも原子半径が大きいため、水素が関与しない場合は Ni 空孔の形成エネルギーを低下させると考えられるが、水素がトラップしない場合および1個の水素がトラップされる場合は 0.15 eV 程度低下しており、原子半径差から予測される結果と一致する。しかし、水素のトラップする数が減少するため結果的に空孔形成エネルギーは上昇し、Sn 添加により Ni 空孔の形成が抑制される一因になっていると考えられる。

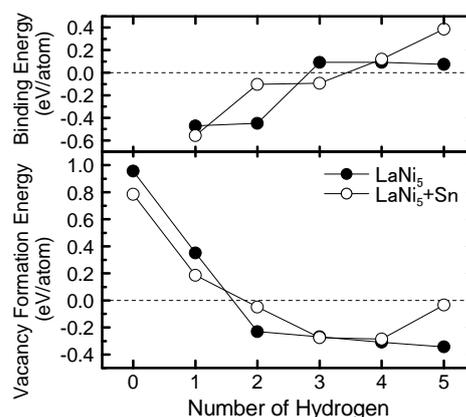


図1 空孔形成エネルギーと結合エネルギーの水素のトラップ数との関係。

(2) La_2Ni_7 における最も安定な水素の固溶サイトは La_2Ni_4 セルにおける3つの Ni 原子と1つの La 原子に囲まれた四面体位置 ($4f$ サイト) であり、その固溶エネルギーは -0.271

eVである。この傾向はすべてのサイトを占有した場合も同様である。一方、 La_2Ni_4 セルにおいて3つのLa原子と2つのNi原子に囲まれた12kサイトはすべてのサイトに水素が固溶した場合に安定化し固溶エネルギーは -0.020 eV から -0.261 eV となる。これは、 La_2Ni_7 の完全結晶の格子定数の状態では12kサイトがやや狭いためである。12kサイトのすべての位置に水素が固溶した場合、 La_2Ni_4 セルのc軸は22.8%伸びるが、これは各サイトへの水素の固溶による格子定数の変化で最も大きなものである。 La_2Ni_4 セルにおける4fサイトと12kサイトの固溶エネルギーは LaNi_5 セルの各サイトの固溶エネルギーよりも低く、この結果は La_2Ni_7 の水素吸蔵過程において La_2Ni_4 セルに優先的に水素が吸蔵されるという実験結果と一致している。 LaNi_5 セルでは12n、4f、12oサイトの固溶エネルギーが負の値となっており、この傾向は LaNi_5 と同様である。水素の固溶によるa軸の変化は、 LaNi_5 セルへの固溶の方が La_2Ni_4 セルへの固溶よりも大きい。 $\text{La}_2\text{Ni}_7\text{H}_{7.7}$ から $\text{La}_2\text{Ni}_7\text{H}_{11}$ への水素吸蔵過程では La_2Ni_4 セルだけではなく LaNi_5 セルにも水素が吸蔵されるが、この水素吸蔵過程ではc軸だけではなくa軸も約3%伸びる。従って、このa軸の格子定数の増加は主に LaNi_5 セルへの水素吸蔵によると思われる。

更なる水素吸蔵による格子定数の変化を評価するために、複数のサイトを完全に占有した場合について評価した。まず、最も安定なサイトである La_2Ni_4 セルの4fサイトと12kサイトを完全に占有した $\text{La}_2\text{Ni}_7\text{H}_4$ の計算を行った。また、4eサイトも同時に占有した $\text{La}_2\text{Ni}_7\text{H}_5$ についても計算を行った。これらのサイトの占有によるc軸の格子定数の増加により、 LaNi_5 セルと La_2Ni_4 セルの間に存在する新たな12kサイトも水素吸蔵が可能となる。従って、 LaNi_5H_7 の水素吸蔵過程では、この12kサイトへの水素の固溶も考慮した。 $\text{La}_2\text{Ni}_7\text{H}_{7.7}$ から $\text{La}_2\text{Ni}_7\text{H}_{11}$ への水素吸蔵過程では、 La_2Ni_4 セルと LaNi_5 セルと両方のセルへの水素吸蔵を考慮した。 $\text{La}_2\text{Ni}_5\text{H}_{10.8}$ では LaNi_5 セルに約3.6 H (0.4 H/M)の水素が吸蔵されている。従って、 $\text{La}_2\text{Ni}_7\text{H}_8$ と $\text{La}_2\text{Ni}_7\text{H}_9$ について、 LaNi_5 セルの4fサイトへの水素吸蔵を考慮した。

La_2Ni_7 の水素吸蔵に伴う格子定数の変化を図2に示す。 $\text{La}_2\text{Ni}_7\text{H}_4$ (0.44 H/M) までの水素吸蔵過程では、 La_2Ni_4 セルのc軸の格子定数は単調に増加するが、 $\text{La}_2\text{Ni}_7\text{H}_4$ と $\text{La}_2\text{Ni}_7\text{H}_5$ の間でc軸の格子定数は急な増加を示している。その結果、 $\text{La}_2\text{Ni}_5\text{H}_7$ における La_2Ni_4 セルのc軸の格子定数は実験値より約9%長くなっている。 LaNi_5 セルについては LaNi_5 セルの4fサイトが占有される $\text{La}_2\text{Ni}_7\text{H}_8$ (0.89 H/M)と $\text{La}_2\text{Ni}_7\text{H}_9$ (1.00 H/M)でc軸がわずかに長くなっており、この傾向は $\text{La}_2\text{Ni}_5\text{H}_{7.1}$ から

$\text{La}_2\text{Ni}_5\text{H}_{10.8}$ への水素吸蔵に伴うc軸の変化をよく再現している。

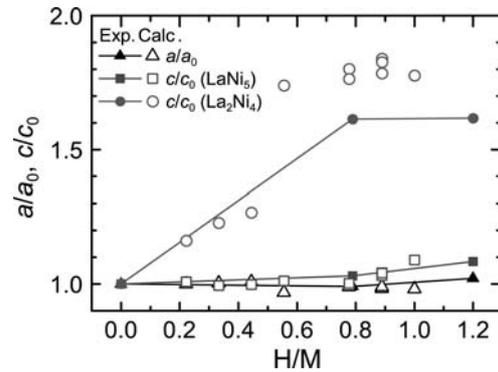


図2 La_2Ni_7 の水素吸蔵に伴う格子定数の変化。格子定数は水素吸蔵前の値で規格化。

水素吸蔵に伴う La_2Ni_4 セルのc軸の急な格子定数の増加の原因を調べるため、水素吸蔵に伴う価電子帯の電子密度の変化を調べた。図3に $(\bar{1}2\bar{1}0)$ 断面の La_2Ni_4 セルにおける価電子帯の電子密度を示す。 La_2Ni_4 セル中央に位置するNi原子(2aサイト)は近接する層内の6つのNi原子(12kサイト)と結合している。12kサイトが水素で占有されている $\text{La}_2\text{Ni}_7\text{H}_3$ では、水素原子は結合しているNi原子間のサイトを占有するため、Ni-Niの結合距離が増加し、その結果、 La_2Ni_4 セルのc軸が22.8%長くなる。12kサイトに加え4fサ

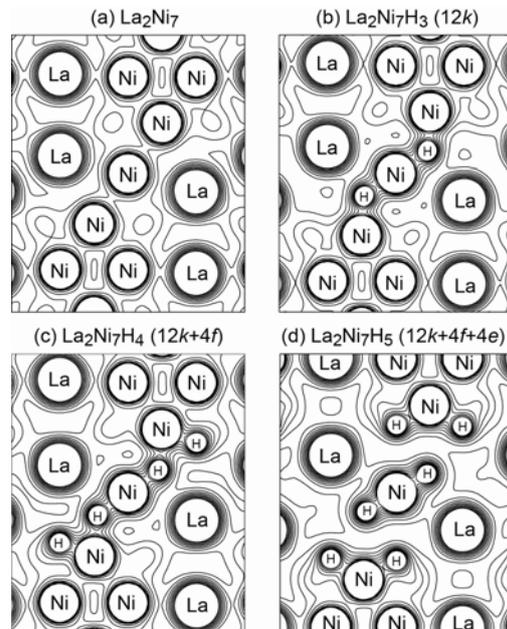


図3 La_2Ni_7 の $(\bar{1}2\bar{1}0)$ 断面における La_2Ni_4 セルの価電子帯の電子密度の等高線図。

イトが水素で占有されている $\text{La}_2\text{Ni}_7\text{H}_4$ では、 $4f$ サイトの水素原子が $12k$ サイトの Ni 原子と結合している。この $12k$ サイトの Ni 原子に結合している水素原子の増加により、 La_2Ni_7 の c 軸が約 0.06 \AA 伸びている。それに伴い La_2Ni_4 セルの c 軸の増加率は 22.8% から 26.7% となっている。更に $4e$ サイトも占有した $\text{La}_2\text{Ni}_7\text{H}_5$ では $4e$ サイトの水素原子が $12k$ サイトの Ni 原子と結合するため、 c 軸に平行な Ni-H 結合が切れていることが分かる。従って、水素吸蔵に伴い、 c 軸に平行な Ni-H 結合が切れることにより、 La_2Ni_4 セルの c 軸の格子定数が急激に増加すると考えられる。しかし、図 2 に示したように、実験で報告されている c 軸の格子定数の増加は計算値よりも約 9% 小さい。実験値を再現するには各サイトの部分占有を考慮する必要がある。

(3) 連携研究者
なし

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 2 件)

① Masataka Mizuno, Hideki Araki, Yasuharu Shirai, "Structure of La_2Ni_7 hydride from first-principles calculations" Journal of Alloys and Compounds., 査読有、in press

② 水野正隆、荒木秀樹、白井泰治、水素吸蔵合金 LaNi_5 における Ni 空孔の安定性に及ぼす固溶元素の影響、D V - X α 研究協会会報、査読無、24 巻、(2011)、95-99

[学会発表] (計 2 件)

① Masataka Mizuno, Hideki Araki, Yasuharu Shirai, "Structure of La_2Ni_7 hydride from First-principles Calculations", 13th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications (MH2012), 2012.10.22, Kyoto

② 水野正隆、荒木秀樹、白井泰治、 LaNi_5 の水素吸蔵に伴う空孔形成に及ぼす固溶元素の影響、日本金属学会秋期大会、2011.11.8、沖縄コンベンションセンター

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・准教授
研究者番号：50324801

(2) 研究分担者

なし