

電子密度分布に基づく水素貯蔵材料の統一的理解と
量子材料設計への新しい展開

A Unified Understanding of the Chemical Bond in Hydrogen
Storage Materials by Electron Density Distributions and Its
Application to Quantum Materials Design

森永 正彦 (Morinaga Masahiko)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授



研究の概要

水素貯蔵候補材料として、多様な化学結合をもつ金属系、無機系、有機系水素化物が注目されている。これらの化学結合を統一的理解するために、エネルギースケールの解析法を初めて考案した。また、水素の結合を実験から理解するために、ラマン分光スペクトルを測定した。さらに、ペロブスカイト型水素化物の脱水素化反応を調べた。

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：水素貯蔵材料、化学結合、材料設計

1. 研究開始当初の背景・動機

(1)水素エネルギー社会に向けて、水素関連材料とりわけ、新規な軽量、高水素容量の水素貯蔵材料の開発が強く望まれている。
(2)専ら経験に頼って開発されてきた水素貯蔵材料を、合理的に設計するためには、理論的な材料設計が必要である。特に、広範な水素貯蔵材料の化学結合の成り立ちを、統一的に扱う解析方法の開発が重要である。

2. 研究の目的

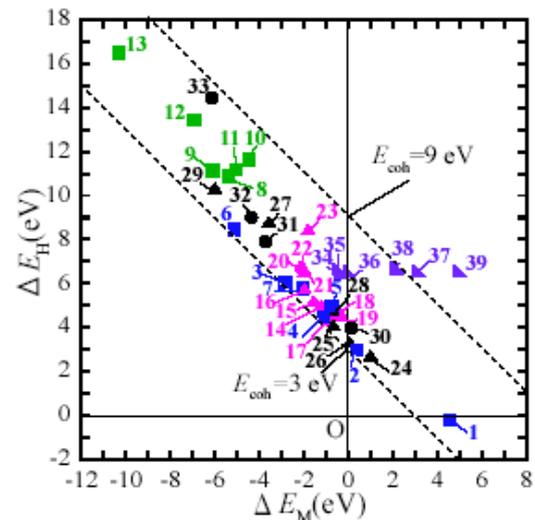
(1)電子密度分布についてのユニバーサルな関係を見出していたので、その研究を進展させ、広範な水素貯蔵材料の化学結合について、統一的理解と表現法を得ること目的とした。
(2)その結果を基に、水素貯蔵材料の「量子材料設計」への新しい展開を図る。
(3)また、実験から水素の結合を明らかにするために、ラマン分光スペクトルの測定と、ペロブスカイト型水素化物の脱水素化反応を調べる。

3. 研究の方法

(1)各種水素化物の電子系の全エネルギーを Gaussian03 によって計算。その後、エネルギー密度解析 (EDA) を用いて、全エネルギーを構成原子へ分割し、原子化エネルギーを決定、(購入設備) 計算サーバー。
(2)ラマン分光装置 (購入設備) による水素化物からのスペクトル測定と振動モード解析。
(3)ペロブスカイト型水素化物の作製と脱水素化反応の実験。計算による相安定性の評価。

4. これまでの成果

(1)化学結合のエネルギー尺度の解析
広範な水素化物の化学結合を、エネルギーの尺度で定量的に表すことに初めて成功した。図1に解析結果を示す。



Binary hydrides		Ternary hydrides	
1. NaH	8. TiH ₂	▲ Complex	▲ Perovskite-type
2. MgH ₂	9. VH ₂	14. LiAlH ₄	24. NaMgH ₃
3. AlH ₃	10. NiH	15. NaAlH ₄	25. KMgH ₃
4. KH ₃	11. ZrH ₂	16. KAlH ₄	26. RbMgH ₃
5. CaH ₂	12. NbH ₂	17. Mg ₂ (AlH ₄) ₃	27. CaNiH ₂
6. RbH	13. PdH ₂	18. Li ₂ AlH ₆	28. RbCaH ₃
7. SrH ₂		19. Na ₃ AlH ₆	29. SrPdH ₃
		● Metal	
▲ Hydrocarbons		20. LiBH ₄	30. Mg ₂ FeH ₄
34. C ₂ H ₂	37. C ₂ H ₄	21. NaBH ₄	31. Mg ₂ CoH ₄
35. C ₆ H ₁₂	38. C ₆ H ₆	22. KBH ₄	32. Mg ₂ NiH ₄
36. C ₁₀ H ₁₆	39. C ₁₀ H ₈	23. LiNH ₂	33. TiFeH ₃

図1 各種水素化物の原子化エネルギー図

化学結合様式が大きく異なるすべての水素化合物が、この一枚の図の中で整理されている。

図1の横軸と縦軸は、それぞれ水素(H)及び構成金属元素(M)の原子化エネルギーである。例えば、水素化合物KHでは、原子化エネルギーを以下のように定義する。

$$\Delta E_H = E_H^{atom} - E_H^{KH},$$
$$\Delta E_K = E_K^{atom} - E_K^{KH}.$$

ここで、 ΔE_H 、 ΔE_K は、KH中のHおよびK原子の原子化エネルギーである。また、 E_H^{atom} 、 E_H^{KH} は、それぞれ孤立中性原子およびKH中のHのエネルギーである。 E_K^{atom} 、 E_K^{KH} も同様の意味である。また、凝集エネルギー E_{coh} は、 $E_{coh} = \Delta E_H + \Delta E_K$ と表せる。従って、 ΔE_H 、 ΔE_K は、凝集エネルギー E_{coh} の成分である。 ΔE_H 、 ΔE_K を通して、全エネルギー計算のみでは分からなかった「構成原子の顔」が見えてくる。

ΔE_H 、 E_{coh} が正で大きいほど、水素は水素化合物の中で安定である(例: 金属水素化合物TiFeH₂)。錯体水素化合物では、 ΔE_H 、 E_{coh} は、次の順に変化し、実験とよく対応している; LiNH₂>MBH₄>MAlH₄ (M=Li, Na, K)。

ペロブスカイト型水素化合物において、KH+MgH₂→KMgH₃で表されるKMgH₃の図1中での位置は、KHとMgH₂の間にある。化学結合がこれら水素化合物の間で受け継がれている様子が分かる。

また、有機系の貯蔵材料である炭化水素(CmHn)では、水素の原子化エネルギーはいつも一定である。一方、炭素の原子化エネルギーは、m/n比と共に直線的に増加しており、実に巧妙な化学結合が形成されていることを発見した。この分野でよく説明に使われる炭素原子間の結合が、2重結合、3重結合であるという表現は、原子化エネルギーを使えば、最早必要ではない。

さらに、MgH₂の脱水素化速度に及ぼす金属酸化物の触媒効果を、酸化物イオンの原子化エネルギーで定量化できることを発見した。

このエネルギー解析法は、すべての物質に適用できるので、応用範囲は極めて広い。

(2) ラマン分光スペクトルの測定

代表的なアラネート、NaAlH₄の分解過程、NaAlH₄→1/3Na₃AlH₆+2/3Al+H₂を、昇温しながら、その場ラマン分光測定により調べた。Al原子の周りに水素原子が4配位したNaAlH₄から、6配位したNa₃AlH₆へ分解する過程で、中間遷移相が現れることを示唆した。

(3) ペロブスカイト型水素化合物の評価

水素化合物MMgH₃ (M=Na, K, Rb)を作製し、その脱水素化反応を調べた。相安定性は、RbMgH₃>KMgH₃>NaMgH₃の順に変化した。NaMgH₃では、水素吸収放出反応が可逆的に起こった。

5. これまでの進捗状況と今後の計画
2年間の第1段の基礎研究を順調に終え、平成19年度より第2段の応用研究に入っている。その計画は以下の通りである。

- (1) 水素化合物のラマン分光スペクトルの測定とそのデータベース化
- (2) 電子設計マップの作成と量子材料設計プラットフォームの構築 (水素化・脱水素化反応の触媒の設計も含む。)
- (3) 新規な水素貯蔵材料の開発試験
そして、化学結合論の立場から水素材料科学の新しいパラダイムの構築を目指す。

6. これまでの発表論文等

(研究代表者は太字、研究分担者には下線)

(1) Synthesis and Dehydrogenation of Perovskite-type Hydrides, MMgH₃ (M=Na,K,Rb), K.Komiya, N.Morisaku, R.Rong, Y.Takahashi, Y.Shinzato, H.Yukawa and **M.Morinaga**, J. Alloys and Compounds, **453** (2008) 157-160.

(2) A Unified Approach to the Analysis of the Chemical Bond in Hydrides and Hydrocarbons, Y.Shinzato; H.Yukawa, **M.Morinaga**, T.Baba and H.Nakai, Acta Materialia, **55** (2007) 6673-6680.

(3) Raman Scattering and Lattice Stability of NaAlH₄ and Na₃AlH₆, H.Yukawa, K.Komiya, R.Rong, Y.Shinzato, N.Morisaku, R.Sekine and **M.Morinaga**, J. Alloys and Compounds, **446-447** (2007) 242-247.

(4) Molecular Orbital Approach to Alloy Design, **M.Morinaga**, Y.Murata and H.Yukawa, Applied Computational Materials Modeling -Theory, Simulation and Experiment-, Eds. Guillermo Bozzolo et al., Springer, (2007), pp.255-306.

(5) 電子・原子レベルから見た水素貯蔵材料、**森永正彦**、日本金属学会セミナー「水素貯蔵の材料科学—基盤・応用両面での研究展開—」テキスト pp.8-14, 2007年3月、千葉工大。

(6) Synthesis and Dehydrogenation of M(AlH₄)₂ (M=Mg, Ca), K.Komiya, N.Morisaku, Y.Shinzato, K.Ikeda, S.Orimo, Y.Ohki, K.Tatsumi, H.Yukawa, **M.Morinaga**, J. Alloys and Compounds, **446-447** (2007) 237-241.

(7) **森永正彦**、日本金属学会、谷川・ハリス賞を受賞、2008年3月。

ホームページ等

<http://sigma.numse.nagoya-u.ac.jp/>