

第一原理計算による水素貯蔵材料の理論設計

三輪 和利・大庭 伸子

(株) 豊田中央研究所 材料分野 計算物理研究室

480-1192 愛知県長久手町

First-principles Study on Complex Hydrides for Hydrogen Storage

Kazutoshi MIWA and Nobuko OHBA

Computational Physics Lab., Materials Dept., Toyota Central R&D Labs., Inc.

Nagakute, Aichi 480-1192

Thermodynamical stabilities of metal borohydrides, $M(\text{BH}_4)_n$, which are potential candidates for hydrogen storage materials due to their high gravimetric hydrogen density, have been investigated using the first-principles calculation based on density functional theory. The results indicate that the charge compensation by M^{n+} is a key feature for the stability of the internal bonding of $[\text{BH}_4]^-$ anion. A good correlation between the heats of formation and the Pauling electronegativities of cations is found for $M(\text{BH}_4)_n$. The intermediate phase during the hydrogen desorption reaction is also studied theoretically for LiBH_4 .

Key words: hydrogen storage materials, first-principles calculation, complex hydrides

1. 緒言

近年、化石燃料主体のエネルギーシステムに替わって、クリーンで再生可能な水素をエネルギー媒体として活用する水素エネルギーシステムが期待されている。水素は常温常圧では気体であり、体積当りに貯蔵できるエネルギーは小さい。このため、水素をコンパクトに貯蔵・輸送する技術の開発が望まれている。特に水素を燃料とする燃料電池自動車の開発においては、高密度の水素をいかに搭載するかが重要な技術課題となっている[1]。

水素の貯蔵方法としては、高圧ボンベによる高圧貯蔵、液体水素としての冷却貯蔵、そして水素貯蔵材料を利用する方法などが考えられる。特に水素貯蔵材料はコンパクトでより安全な水素貯蔵技術として実用化への期待が大きく、多岐にわたる材料の研究開発がすすめられている[2]。

水素貯蔵材料としては水素吸蔵合金が良く知られている。これは、ある種の金属や合金が可逆的に水素と反応して水素化物を形成する性質を利用したもので、 LaNi_5 基合金などは二次電池の電極材料として既に実用化されている。しかし、現在利用可能な水素吸蔵合金は原子量の大き

い希土類元素や遷移金属元素からなるため、重量当たりの水素容量は小さく、2 mass %程度にとどまる—このことが車載実用化への壁となっている[3]。

新しいタイプの水素貯蔵材料としては錯体型水素化物があげられる。これは水素を $[\text{AlH}_4]^-$ 、 $[\text{BH}_4]^-$ などの錯イオンの形で貯蔵するものである。錯体型水素化物の加熱分解反応は水素以外の拡散を伴う不均化反応であるため、水素放出後の再水素化が困難と考えられていた。これに対して、1997年にBogdanovićら[4]は NaAlH_4 にTi化合物をドーピングすることで水素が可逆的に反応することを示した。これを契機として、錯体型水素化物が水素貯蔵材料として注目を集めるようになった。

われわれは $M\text{Al-H}$ 系材料よりもさらに重量当たりの水素容量が高い $M\text{B-H}$ 系材料(ボロハイドライド)に着目し、研究をすすめてきた。軽元素からなるボロハイドライドの中には LiBH_4 のように10 mass %超の水素容量を示すものも含まれる。ただし、これらは一般に安定であり、実用的な温度では熱的に分解しない。

水素貯蔵材料では、重量・体積当たりの水素容量、作動温度、水素化・脱水素化反応の可逆性、反応速度、耐久性、

対被毒性、コストなど様々な特性が重要となる。これらのうち、作動温度、つまり水素化・脱水素化反応の起こる温度は水素化物の熱力学的安定性と深く関連している。いくら優れた触媒を開発し反応速度を速くしても、適切な安定性をもった水素化物でなければ、常温近傍で水素を放出しない。この意味から、熱力学的安定性の制御は水素貯蔵材料の設計における第一関門といえよう。本稿では、ポロハイドライドの熱力学的安定性の予測・制御を主題とした理論的研究について紹介する。

2. 水素貯蔵材料の熱力学的安定性

水素化・脱水素化反応における水素の平衡解離圧 P_{H_2} と温度 T の関係は次のvan't Hoffの式で表すことができる[5]。

$$\ln P_{H_2} = \Delta H/RT - \Delta S/R \quad (1)$$

ここで R は気体定数、 ΔH , ΔS は水素化反応における水素ガス1モル当たりの標準エンタルピー変化および標準エントロピー変化である。 ΔS は水素化反応に伴う水素ガスのエントロピー消滅の寄与がほとんどであり、材料によらずほぼ一定とみなすことができる。よって、平衡解離圧と温度の関係は標準エンタルピー変化、つまり水素化物の生成熱 ΔH によってほぼ決まってしまう。 ΔS が水素ガスの絶対エントロピー (298 Kで130.5 J/(mol H₂ K)) の消失のみによると仮定し、温度 $T = 298$ Kにおける平衡解離圧の範囲を $P_{H_2} = 0.01 \sim 35$ MPaとすると、生成熱の目安として $\Delta H = -45 \sim -24$ kJ/mol H₂がえられる。

3. 計算方法

計算は密度汎関数法[6]に基づく第一原理計算により行なった。密度汎関数法については、優れた日本語の教科書が出版されているので、その詳細についてはそれらを参照していただきたい[7-9]。

密度汎関数法は多電子系のシュレーディンガー方程式を一電子近似する方法のひとつである。その基礎となるのはHohenberg-Kohnの定理[6]で、“系の基底状態が縮退していないとき、基底状態の波動関数は電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ で一義的に決まり、系のエネルギー E_{tot} は正しい基底状態の $\rho(\mathbf{r})$ に対して最小値をとる”というものである。この定理より、系の基底状態を求めるためには、 E_{tot} の最小値を与えるような $\rho(\mathbf{r})$ を求めてやればよいことになる。ただし、多電子系では E_{tot} に対する厳密な $\rho(\mathbf{r})$ の依存性はわからな

いので、何らかの近似を導入する必要がある。これについては密度汎関数法が提案されて以来、局所密度近似 (Local Density Approximation, LDA) [10]が広く用いられてきた。LDAは電子密度が局所的に一樣であるとみなし、電子の多体効果を表す交換相関エネルギーを各座標における電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ と同じ密度をもつ一樣電子ガスの値で置き換えるというものである。LDAは多くの系に対して成功を収めてきた近似であり、現在も広く利用されているが、最近LDAに電子密度勾配の効果を補正したGeneralized Gradient Approximation (GGA) [11]が主流となってきている。GGAがLDAよりいつも優れた結果をだすとは限らないが、LDAが固体の凝集性を過大評価する欠点などはGGAにより改善される場合が多い。本研究においても、交換相関エネルギーにはGGAを用いた。

密度汎関数法による固体電子状態計算を行なうための解法にはいくつかのバリエーションがあるが、本研究ではウルトラソフト擬ポテンシャル法[12]を用いた。一電子波動関数を展開する基底関数には平面波を用いた。この展開は直感的にはフーリエ展開を思い浮かべていただければよい。

擬ポテンシャル法は原子を構成する原子核、内殻電子、価電子のうち、原子核と内殻電子をひとつのイオンとして考え、価電子のみを計算対象とする方法である。“ウルトラソフト”という接頭子がついているのは、ノルム保存型の擬ポテンシャルと区別するためである。少し歴史的な経緯にふれると、1979年にノルム保存擬ポテンシャルがHamannら[13]により考案された。これにより擬ポテンシャルの信頼性は飛躍的に向上したが、NやOなどの第一周期元素や3d遷移金属元素など、価電子が局在する元素に対しては多数の平面波基底が必要となるため、応用面での制約があった。こうした問題を背景に、1990年にVanderbiltにより提案されたのがウルトラソフト擬ポテンシャルである。これにより、局在した価電子をもつ元素に対しても、通常元素と同程度の平面波数で計算することが可能となった。ウルトラソフト擬ポテンシャルはノルム保存擬ポテンシャルの拡張版であり、ウルトラソフト擬ポテンシャルにある種の拘束条件を課したものがノルム保存擬ポテンシャルだと考えることができる。両擬ポテンシャルともに、ポテンシャルの信頼性を保障する作成条件のもと、内殻電子も考慮した孤立原子の第一原理計算結果から作成される。このため、内殻電子が直接寄与しない物性に対しては — 多くの物性に対してこの条件があてはまる — 高

精度の計算が可能である。

平面波基底には、完全系を構成すること、高速フーリエ変換の利用が可能であること、定式化が簡明であること、などの特長がある。例えば、計算精度は平面波数を増やすことで系統的に改善することができる。密度汎関数法では解くべき方程式は固有値問題に帰着されるが、平面波基底を使ったプログラムではこれを直接対角化することはほとんど行なわれない。現在は反復計算により解を求める方法[14]が主流であり、このとき高速フーリエ変換を利用して計算量を低減している。種々の物性を予測する場合、まず計算により安定構造を決定する構造最適化という作業が頻繁に行なわれるが、これを効率的に行なうためには原子に働く力、巨視的応力を求める必要がある。系のエネルギー E_{tot} の原子座標に関する微分から原子に働く力が、同様に E_{tot} の格子歪みに関する微分から巨視的応力がえられる。これらの微分値は(一電子)波動関数を使って解析的に求めることができるが、この定式化にあたって平面波のもつ簡明性が大いに役立っている。

エネルギー E_{tot} の原子座標に関する二階微分からは格子振動を記述するダイナミカルマトリックスがえられる。残念ながら、これを波動関数の計算結果だけから解析的に求めることはできない — E_{tot} の二階微分を解析的に求めるためには、波動関数にあわせ波動関数の一階微分も必要となる。このためには線形応答理論に基づく摂動法[15,16]から波動関数の一階微分を求めなくてはならない。線形応答計算は一樣電場のように固体の周期性をもたない摂動にも有効である。 E_{tot} の一樣電場に関する二階微分からは光学的誘電率が、一樣電場と原子座標に関する混合二階微分からはボロンの有効電荷がえられる。

原子座標に微小変位を与えて原子に働く力を計算し、その結果を数値微分してダイナミカルマトリックスを求めることも可能である。このような方法は直接法とよばれ、線形応答計算を行なう必要はない。ただし、一樣電場のように周期性をもたない摂動を固体の電子状態計算に導入することはできないので、光学的誘電率やボロンの有効電荷を直接法から求めるためには工夫が必要となる[17,18]。

4. リチウムボロハイドライド

まず、密度汎関数法に基づく第一原理計算からどのようなアウトプットがえられるのかを、リチウムボロハイドライド $LiBH_4$ に対する計算結果[19]を例に見ていこう。

図1に室温における $LiBH_4$ の結晶構造を示す。Bまわりに4つの水素原子が四面体配置して、 BH_4 錯体を構成しているのが特徴である。水素含有量は18 mass %と非常に大きく水素貯蔵材料として魅力的な材料ではあるが、その分解温度は540 K以上と高い。表1は格子定数を実験値に固定して構造最適化を行なった結果である。比較のためSouliéら[20]による放射光を用いた実験結果も併記したが、LiとBの構造パラメータに関する計算値と実験値の一致は良好である。しかし、Hに関しては有意な差がみられる。表2にはB-H間結合長とH-B-H結合角をまとめた。計算ではB-H結合長はほぼ一定で、結合角も理想四面体構造の場合の値 110° に近い。一方、実験値では結合長、結合角ともに大きなばらつきがみられ、 BH_4 錯体が四面体構造から大きく歪んでいることを示唆している。確認のため、格子

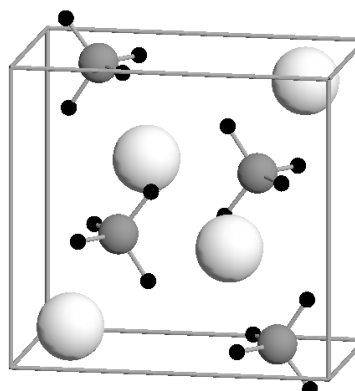


図1. 室温相 $LiBH_4$ の結晶構造。白、グレー、黒の球がLi、B、H原子を示す。

表1. 室温相 $LiBH_4$ の結晶構造パラメータ。空間群は $Pnma$ (No.62)。計算では格子定数に実験値を使用した。 $a=7.179\text{\AA}$, $b=4.437\text{\AA}$, $c=6.803\text{\AA}$ 。

		Calc.			Expt.		
Atom	Site	x	y	z	x	y	z
Li	4c	0.1552	1/4	0.1137	0.1568	1/4	0.1015
B	4c	0.3141	1/4	0.4229	0.3040	1/4	0.4305
H1	4c	0.9131	1/4	0.9263	0.900	1/4	0.956
H2	4c	0.4061	1/4	0.2656	0.404	1/4	0.280
H3	8d	0.2145	0.0246	0.4224	0.172	0.054	0.428

表2. $LiBH_4$ におけるB-H結合長 d_{BH} (\AA)とH-B-H結合角 θ_{HBH} (deg.)。

	d_{BH}	θ_{HBH}
Calc.	1.23 ~ 1.24	108 ~ 111
Expt.	1.04 ~ 1.28	85 ~ 120

ベクトルの緩和も考慮した構造最適化も行なったが、 BH_4 錯体の構造にほとんど変化はみられなかった — えられた格子定数は $a = 7.343 \text{ \AA}$, $b = 4.399 \text{ \AA}$, $c = 6.588 \text{ \AA}$ であった。Züttelら[21]も放射光を用いた実験を行ない、 BH_4 錯体が歪んだ構造をしていること報告している。しかし、彼らのえたB-H間結合長は1.28~1.44Åであり、Souliéらの結果とは大きく異なる。このことから、今回みられた計算結果と実験結果の不一致は、Hの弱い散乱強度に起因した実験の難しさによるものと予想される。

図2は $LiBH_4$ の電子状態密度とそれに対する各原子の寄与を示す部分状態密度である。電子状態は非金属的で、エネルギーギャップの計算値は6.8eVである。占有状態におけるLi軌道の寄与は非常に小さく、Liは+1価にイオン化していると考えられる。占有状態はふたつのピークに分かれ、低エネルギー側のピークはB-2s軌道とH-1s軌道から、高エネルギー側はB-2p軌道とH-1s軌道からなる。このことからBが sp^3 混成軌道を形成し、まわりの4つのHと σ 結合していると考えられる。図3には(010)面上の価電子密度分布を示す。Liサイト上の価電子密度は非常に低く、Liがイオン化していることがこの結果からも支持される。価電子密度は BH_4 錯体まわりに局在している。異なる BH_4 間の密度の重なりはほとんどみられず、状態密度の占有状態のピークエネルギー幅が比較的小さいこととよく符合する。

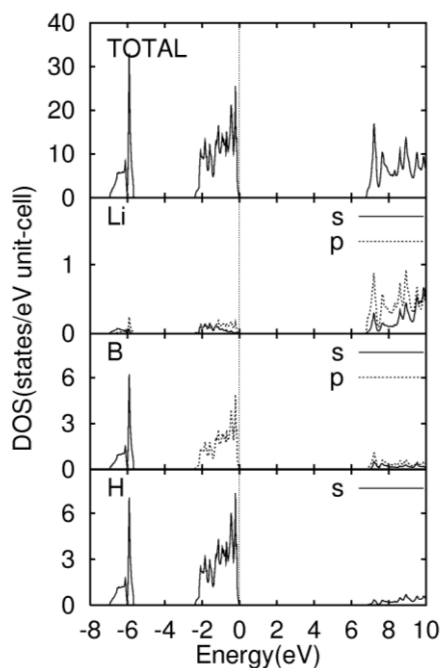


図2. $LiBH_4$ の電子状態密度と部分状態密度。

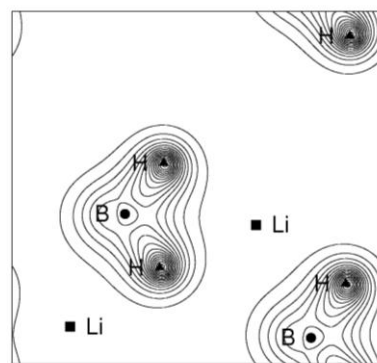


図3. $LiBH_4$ の(010)面上価電子密度分布。等高線の間隔は0.02 e/bohr³。

表3は線形応答計算により求めたBornの有効電荷テンソル Z^* である。 Z^* は巨視的分極量と原子変位を関係づけるもので、分極ベクトルを P 、原子位置を R としたとき、 $Z^*_{\alpha\beta} = \partial P_\alpha / \partial R_\beta$ で表される。理想的なイオン模型の場合には Z^* は対角テンソルとなり、対角成分の値は原子のイオン価に等しくなる。Liの Z^* の対角成分は+1に非常に近く、また非対角成分は小さい。有効電荷テンソルの計算結果からもLiが+1価のイオン状態にあると考えられる。 Z^* の各成分には、原子にわたる和をとると零になるという総和則が成り立つ。この総和則から BH_4 は-1価の状態になっているといえる。次にBの Z^* をみると、その対角成分は0.15以下と小さく、Bのイオン価+3から大きくはずれている。Hの Z^* の対角成分も-1よりも絶対値が小さく、各成分の間にややばらつきもみられる。これらのことから $[BH_4]$ の内部結合は共有結合的である結論づけられる。

図4に Γ フォノン振動数の計算結果を示す。計算には直接法を用いた。振動モードは3つの振動数領域に大別されるが、このうち1000~1300 cm^{-1} と2250~2400 cm^{-1} にみられるモードはそれぞれ $[BH_4]$ 錯イオンのH-B-H変角振動、B-H伸縮振動に起因している。孤立した $[BH_4]$ 分子の基準

表3. $LiBH_4$ における各原子のボルン有効電荷テンソル Z^* の対角成分 xx, yy, zz と非対角成分の絶対最大値

	xx	yy	zz	Z^*_{offmax}
Li	0.98	1.08	1.02	0.21
B	0.10	0.15	0.06	0.12
H1	-0.28	-0.18	-0.33	0.17
H2	-0.32	-0.15	-0.41	0.12
H3	-0.24	-0.45	-0.18	0.17

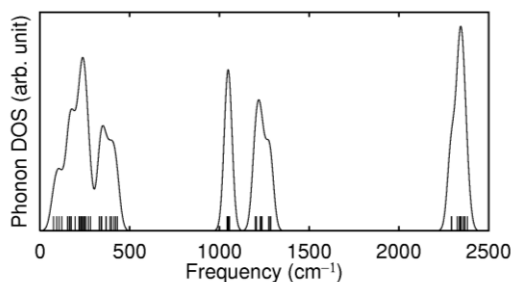


図4. LiBH₄のフォノン状態密度。垂直線はΓフォノン振動数の計算値。曲線は半値幅30 cm⁻¹のガウシアンでブロードニングした結果。

振動数を計算すると1029, 1154 cm⁻¹(変角振動)、2225, 2236 cm⁻¹(伸縮振動)であり、対応するLiBH₄のΓフォノン振動数とよく一致する。分子近似がよく成り立つことから、[BH₄]⁻の内部結合は他のLi⁺[BH₄]⁻間や[BH₄]⁻[BH₄]⁻間の相互作用にくらべ強固であるといえる。なお、Γフォノン振動数の計算値はラマン分光測定の結果[22] (1295, 1305, 2293 cm⁻¹)ともよく一致している。

以上、LiBH₄の基礎物性を密度汎関数法に基づく第一原理計算により解析した結果をみてきた。これらの結果より、Liは+1価のイオン状態にある、[BH₄]⁻錯イオンが共有結合性の強い安定な内部結合を形成する、ことなどがわかった。[BH₄]⁻はCH₄分子と等電子構造であり、これを構成するために不足する1電子がLi⁺イオンから補われている。つまり、Li⁺から[BH₄]⁻への電荷移動がLiBH₄の安定性に大きく寄与していると考えられる。

本章の最後に、LiBH₄の水素化・脱水素化反応の生成熱に対する計算結果を紹介しよう。通常、LiBH₄の脱水素化反応は以下の式の逆反応によると考えられている。(以下ではΔHの符号を慣例にそえるため、水素化反応の形で反応式を示す。LiBH₄の再水素化反応はOrimoら[23]により報告されている。)



一部の水素がLiHとして残るため、水素ガスとして利用できる理論水素容量は14 mass%となる。生成熱ΔHは反応前後の系のエネルギー差から見積もることができる。ただし、通常計算では原子核は質点として古典的に扱われるが、水素のような軽元素に対しては原子核に対する量子効果が無視できなくなる。ここでは、調和近似を用いて零点エネルギーを求め、エネルギー計算の結果を補正した。生成熱の予測値はΔH = -56 kJ/mol H₂である。実験値は-69 kJ/mol H₂で、計算値と実験値の一致はおおむね良好であ

る。これらを第2章に示したΔHの目安と比較すると負に大きく、実用化のためには不安定化する必要があることがわかる。なお、零点エネルギーを考慮しない場合のΔHの計算値は-75 kJ/mol H₂であり、零点エネルギーの寄与が生成熱の絶対値と同じオーダーにあることが確認できる。

5. 多価陽イオンからなるボロハイドライド

ボロハイドライドとしてはLiBH₄, NaBH₄など、アルカリ金属からなるものがよく知られているが、これら以外にもアルカリ土類金属からなるMg(BH₄)₂や遷移金属からなるZr(BH₄)₄などが報告されている。しかし、その熱力学的安定性などの基礎物性に関して十分な研究がなされているとはいえない。

前章のLiBH₄に対する解析結果から、陽イオンLi⁺から[BH₄]⁻錯イオンへの電荷移動が同物質の安定性に大きく寄与していることが明らかとなった。電荷移動の難易を測る尺度としては電気陰性度が挙げられるので、種々のボロハイドライドの安定性を陽イオンの電気陰性度で整理できるかもしれない。われわれはこのアイデアに基づき、各種ボロハイドライドM(BH₄)_nの安定性を理論予測した[24]。異なるイオン価の陽イオンM^{z+}からなるボロハイドライドの安定性を比較するため、1組成式に含まれる[BH₄]⁻錯イオンの数nで規格化した次の反応式の生成熱を考える。



これをMのポーリング電気陰性度[25]で整理すると、両者の間に強い正の相関関係があることが見出された。

ただし、この計算を行なった当時には結晶構造が不明なものが多く、それらに対してはモデル結晶構造を仮定した安定性評価をしなくてはならなかった。ごく最近、ボロハイドライドの良質な結晶がえられるようになり、Ca(BH₄)₂[26]、Mg(BH₄)₂[27,28]、Y(BH₄)₃[29]などの結晶構造が明らかにされている。その一例として、図5にCa(BH₄)₂の結晶構造を示す。第一原理計算により求めた格子定数、CaとBの原子位置は実験結果とよく一致する。ただ、LiBH₄の場合と同様、B-H結合長にはやや違いがみられた。図6はCa(BH₄)₂の電子状態密度および部分状態密度である。図2との比較から、Ca(BH₄)₂の占有状態がLiBH₄とよく似た特徴をもっていることがわかる。他に、有効電荷テンソルやΓフォノンの解析も行ない、Ca(BH₄)₂においてもCa²⁺から[BH₄]⁻への電荷移動が重要な役割を担っていることを確認した[26]。

こうした最新の結晶構造データを使って、反応式(3)に対応する生成熱 ΔH と陽イオンのポーリング電気陰性度 χ_P の関係を再評価した結果が図7である。やはり、 ΔH と χ_P の間には強い正の相関関係があることがわかる。両者の間に線形関係を仮定して最小二乗近似を行なうと、次の関係式がえられる。

$$\Delta H = 253.7 \chi_P - 402.3 \quad (4)$$

ここで、フィッティングの平均絶対誤差は10.3 kJ/mol BH_4 である。この結果は、 χ_P を尺度としてボロハイドライドの熱力学的安定性を広い範囲で制御できることを示している。また、電気陰性度が $\chi_P \geq 1.6$ の陽イオンからなるボロハイドライドは熱力学的に不安定であることが予想される。

ただし、本章で議論してきた ΔH は単体元素からボロハイドライドを生成するときのものであることに注意して

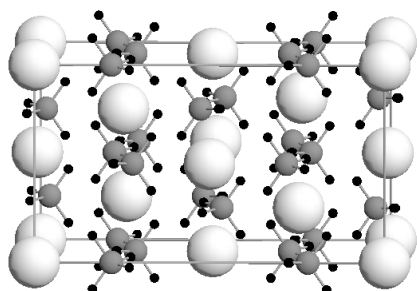


図5. $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ の結晶構造。白、グレー、黒の球がCa、B、H原子を示す。

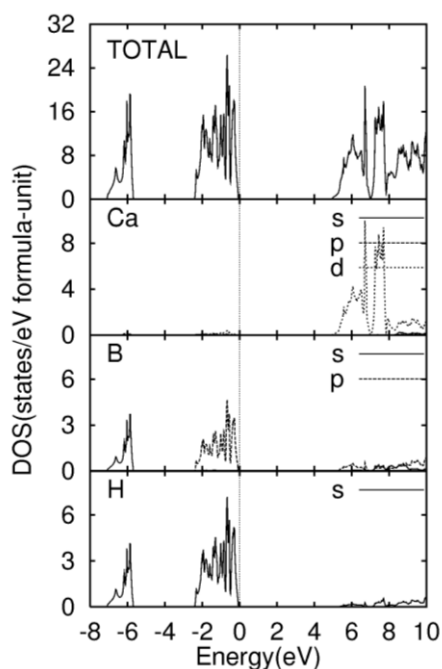
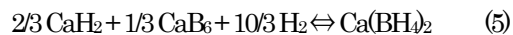


図6. $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ の電子状態密度と部分状態密度。

いただきたい。実際のボロハイドライドの脱水素化反応では、反応式(2)にみられるように水素化物やホウ化物の生成を伴う場合が多いので、水素放出温度を見積もるためにはこれら副生成物の安定性も考慮する必要がある。例えば、 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ の脱水素化反応は次式の逆反応で進行すると予想される。



この反応式に対応する生成熱は $\Delta H = -32 \text{ kJ/mol H}_2$ (零点エネルギー補正無 -53 kJ/mol H_2) で、理論水素放出量は10 mass %となる[26]。図7からわかるように、 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ は安定な化合物であるが、脱水素化反応で生成される CaH_2 や CaB_6 も安定であるため、これらが相殺して ΔH は比較的負に小さい値となる。この値は第2章に示した ΔH の範囲に適合している。

二元水素化物やホウ化物の熱力学データはよく整理されているので、これらと式(4)の関係を用いれば、ボロハイドライドの脱水素化温度を見積もることが可能である。

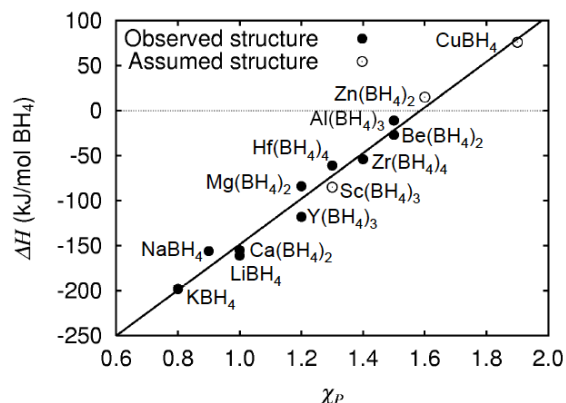
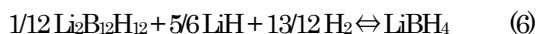


図7. ボロハイドライドの生成熱 ΔH と陽イオンのポーリング電気陰性度 χ_P の関係。実線は線形関係を仮定した場合の最小二乗近似の結果。

6. ボロハイドライドの中間相

LiBH_4 の脱水素化反応は一段反応(式(2)の逆反応)と考えられてきたが、最近の実験結果[21]はこれが中間相を介した多段反応である可能性を示唆している。われわれは理論計算による探索を行ない、 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{H}_2$ が中間相として熱力学的に安定に存在することを明らかにした[30]。図8に示すように、 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{H}_2$ の結晶構造は Li^+ と $[\text{B}_2\text{H}_2]^{2-}$ 錯イオンからなる。 LiBH_4 は次式の逆反応で水素放出し $\text{Li}_2\text{B}_2\text{H}_2$ を生成すると予想される。



この反応の生成熱は $\Delta H = -39 \text{ kJ/mol H}_2$ (零点エネルギー補正無 -56 kJ/mol H_2) で、一段反応を仮定した場合よりも負に小さい。理論水素放出量は10 mass%である。LiBH₄の中間相に関する実験においても新たな振動モードがラマン分光測定で観測されており[31]、Li₂B₁₂H₁₂のΓフォノン振動数の計算結果とこの実験結果はよく一致する。

現状、LiBH₄は反応速度が遅いため ΔH から予想される温度よりもかなり高温にしないと脱水素化反応が進行しない。このことが中間相の検出を難しくしてきた原因と思われる。触媒などにより反応速度を改善することができれば、中間相を利用した反応速度の低温化が実現するものと期待される。最近では、Mg(BH₄)₂に対してもLiBH₄と類似した中間相が存在することを示唆する実験結果がえられている[32]。

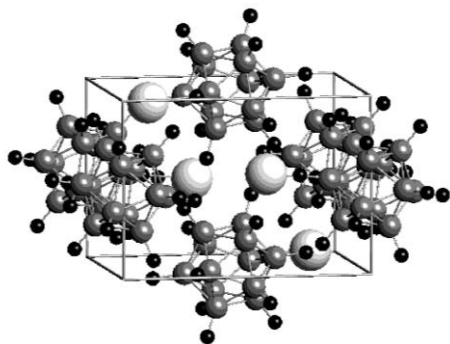


図8. Li₂B₁₂H₁₂の結晶構造。白、グレー、黒の球がLi、B、H原子を示す。

7. 結 言

密度汎関数法に基づく第一原理計算を用いたボロハイドライドの熱力学的安定性に関する理論的研究を紹介してきた。リチウムボロハイドライドLiBH₄の基礎物性の解析結果から、Li⁺から[BH₄]⁻への電荷移動が同物質の安定性に大きく寄与していることを明らかにした。また、この知見をもとに、種々のボロハイドライドの熱力学的安定性を予測し、これが陽イオンのポーリング電気陰性度と強い正の相関を示すことを見出した。従来からの水素吸蔵合金では水素容量の大きい合金は安定になる傾向がみられる。このため、水素高容量化と水素放出温度の低温化はトレードオフの関係になることが多い。ボロハイドライドでは水素と直接結合を形成しない陽イオンの選択により安定性を制御することが可能なので、このような制約をうけるこ

とはない。多種の陽イオンを混晶化して安定性を制御する方法も有望であると考えられる[33,34]。

熱力学的安定性の制御以外にも、反応速度の改善や可逆性の確保など、実用化にむけて解決しなければならない問題はまだまだ多い。熱力学的安定性の観点からは常温近傍での水素放出条件を満たしていると思われるCa(BH₄)₂も、現状では反応速度が遅いため300℃以上にならないと水素を放出しない。実は錯体水素化物の火付け役となったNaAlH₄におけるTi添加効果の発現機構は未だによく分かっていない。一般に触媒と呼ばれる添加物の役割を解明することが、今後の材料開発にとって大きなブレイクスルーになるのではないかと予想される。

拙稿を終えるにあたり、これらの研究を支援いただいた多くの方々に厚くお礼を申し上げる。当所の実験チームメンバーの方々には日頃から有益な討論・助言をいただいている。本稿で紹介した研究は東北大学金属材料研究所 折茂研究室との共同研究によるもので、その一部はNEDO「水素安全利用等基盤技術開発事業」の助成のもとに行われている。

参考文献

1. K. Jost: Automotive Eng. Int. 26 (Sep 2002)
2. L. Schlapbach and A. Züttel: Nature **414**, 353-358 (2001)
3. 例えば、NEDO「水素安全利用等基盤技術開発事業」における自動車用水素貯蔵材料に対する目標値は有効水素貯蔵量5.5 mass%以上、放出温度150℃以下、2000サイクル時の性能が初期の90%以上、となっている。
4. B. Bogdanović and M. Schwickardi: J. Alloys and Comp. **253**, 1-9 (1997)
5. 大角 泰章: 水素吸蔵合金—その物性と応用—、アグネ技術センター、37-42 (1999)
6. P. Hohenberg and W. Kohn: Phys. Rev. **136**, B864-B871 (1964)
7. 菅野暁、里子弁敏、大西櫛平: 密度汎関数法とその応用—分子・クラスターの電子状態、講談社、(1994)
8. 藤原毅夫: 固体電子構造—物質設計の基礎、朝倉書店、(1994)
9. 小口多美夫: バンド理論—物質科学の基礎として、内田老鶴圃、(1999)
10. W. Kohn and L. J. Sham: Phys. Rev. **140**, A1133-A1138 (1965)
11. 代表的なものとして、J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof: Phys. Rev. Lett. **77**, 3865-3868 (1996)
12. D. Vanderbilt: Phys. Rev. **B41**, R7892-R7895 (1990)
13. D. R. Hamman, M. Schlüter and C. Chiang: Phys. Rev. Lett. **43**,

- 1494-1497 (1979)
14. M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos; *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045-1097 (1992)
 15. X. Gonze; *Phys. Rev. B* **55**, 10337-10354 (1997); X. Gonze and C. Lee; *Phys. Rev. B* **55**, 10355-10368 (1997)
 16. N. Ohba, K. Miwa, N. Nagasako and A. Fukumoto; *Phys. Rev. B* **63**, 115207 (2001)
 17. R. D. King-Smith and D. Vanderbilt; *Phys. Rev. B* **47**, 1651-1654 (1993)
 18. R. W. Nunes and D. Vanderbilt; *Phys. Rev. Lett.* **73**, 712-715 (1994)
 19. K. Miwa, N. Ohba, S. Towata, Y. Nakamori and S. Orimo; *Phys. Rev. B* **69**, 245120 (2004)
 20. J-Ph. Soulié, G. Renaudin, R. Černý, and K. Yvon; *J. Alloys Comp.* **346**, 200-205 (2002)
 21. A. Züttel, P. Wenger, S. Rentsch, P. Sudan, Ph. Mauron and Ch. Emmenegger; *J. Power Sources* **118**, 1 (2003)
 22. Y. Nakamori and S. Orimo; *J. Alloys Comp.* **370**, 271-275 (2004)
 23. S. Orimo, Y. Nakamori, G. Kitahara, K. Miwa, N. Ohba, S. Towata and A. Züttel; *J. Alloys Comp.* **404-406**, 427-430 (2005)
 24. Y. Nakamori, K. Miwa, A. Ninomiya, H. Li, N. Ohba, S. Towata, A. Züttel and S. Orimo; *Phys. Rev. B* **74**, 045126 (2006)
 25. L. Pauling; "*The Nature of the Chemical Bonds*," 3rd ed., (Cornell Univ. Press, 1960)
 26. K. Miwa, M. Aoki, T. Noritake, N. Ohba, Y. Nakamori, S. Towata, A. Züttel and S. Orimo; *Phys. Rev. B* **74**, 155122 (2006)
 27. R. Černý, Y. Filinchuk, H. Hagemann and K. Yvon; *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 1-4 (2007)
 28. J.-H. Her, P. W. Stephens, Y. Gao, G. L. Soloveichik, J. Rijssenbeek, M. Andrus, and J.-C. Zhao; *Acta Cryst. B* **63**, 561-568 (2007)
 29. 佐藤豊人、中森裕子、李海文、折茂慎一、則竹達夫、青木和正、砥綿真一; 日本金属学会2007年度秋期大会講演概要集 331
 30. N. Ohba, K. Miwa, M. Aoki, T. Noritake, S. Towata, Y. Nakamori, S. Orimo and A. Züttel; *Phys. Rev. B* **74**, 075110 (2006)
 31. S. Orimo, Y. Nakamori, N. Ohba, K. Miwa, M. Aoki, S. Towata and A. Züttel; *Appl. Phys. Lett.* **89**, 021920 (2006)
 32. 李海文、菊池健太郎、中森裕子、折茂慎一、則竹達夫、大庭伸子、青木正和、三輪和利、砥綿真一; 日本金属学会2007年度秋期大会講演概要集、334
 33. K. Miwa, N. Ohba, S. Towata, Y. Nakamori and S. Orimo; *J. Alloys Compd.* **404-406**, 140-143 (2005)
 34. H.-W. Li, S. Orimo, Y. Nakamori, K. Miwa, N. Ohba, S. Towata and A. Züttel; *J. Alloys Compd.* **446-447**, 315-318 (2007)