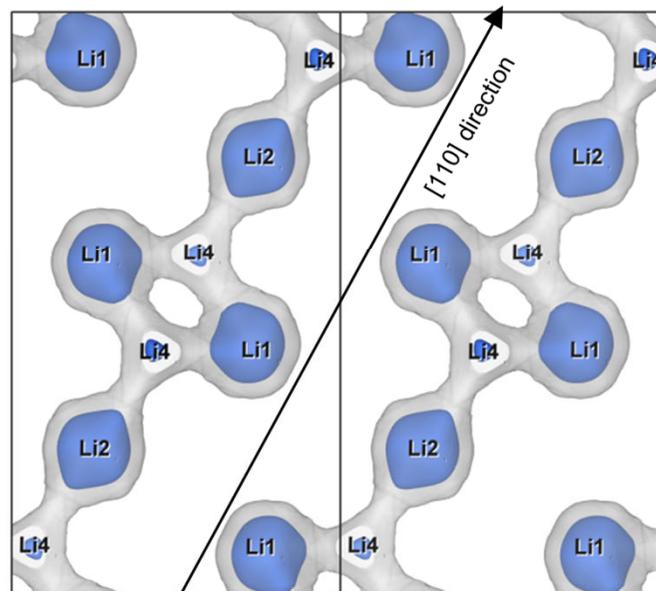
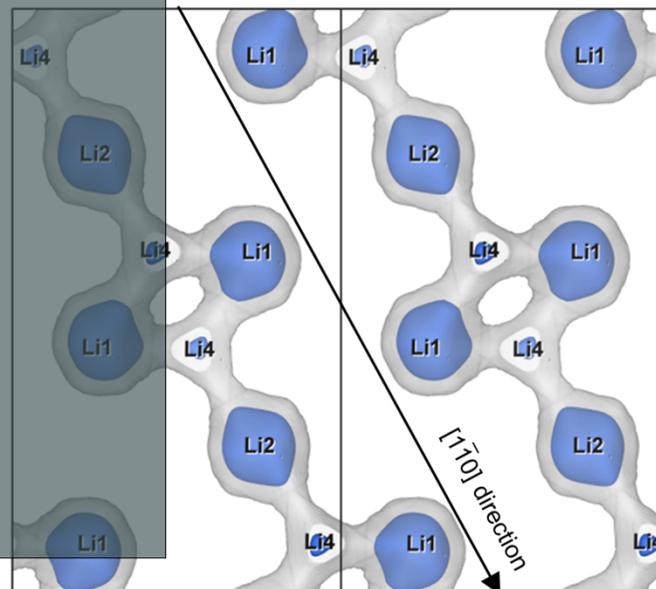


材料の欠陥生成を予測する 電子的記述子の探索

超高流束協奏材料ユニット
准教授 向井 啓祐



研究部セミナー

2023年11月10日（金）15:00-16:00

mukai.keisuke@nifs.ac.jp

なぜ金は安定なのか？



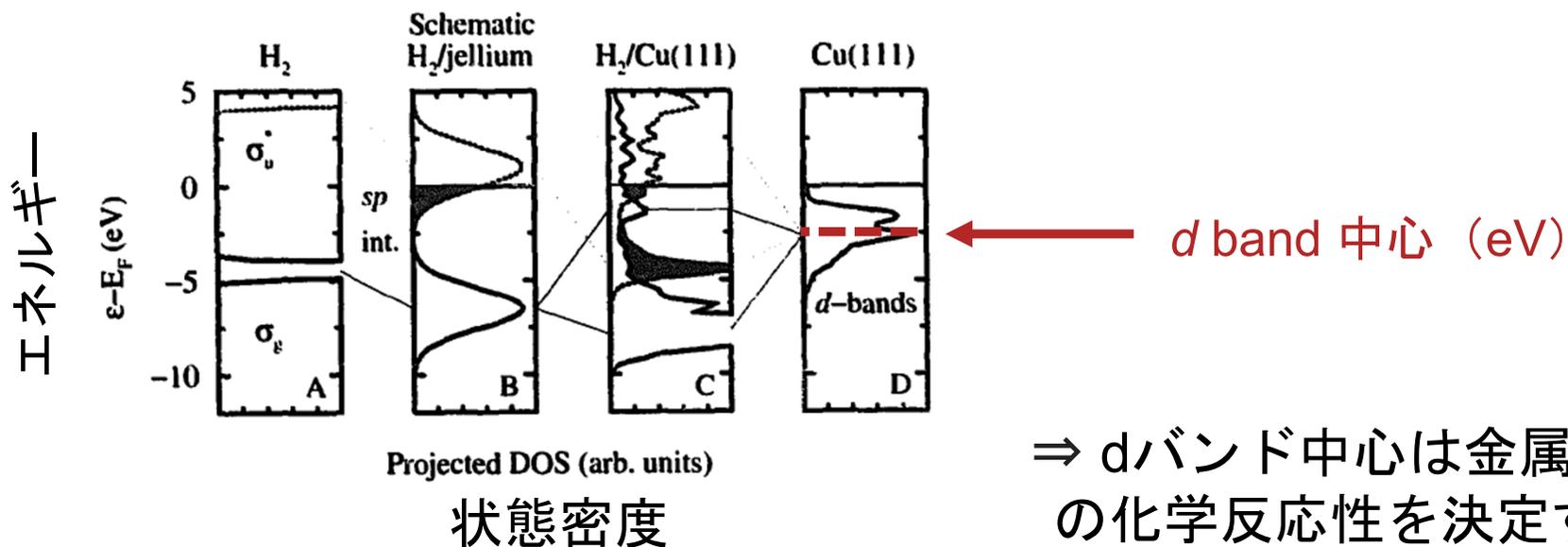
Why gold is the noblest of all the metals

B. Hammer & J. K. Norskov, *Nature* 376 (1995) 238–240

⇒ 貴金属の安定性を電子構造から説明した

Electronic factors determining the reactivity of metal surface

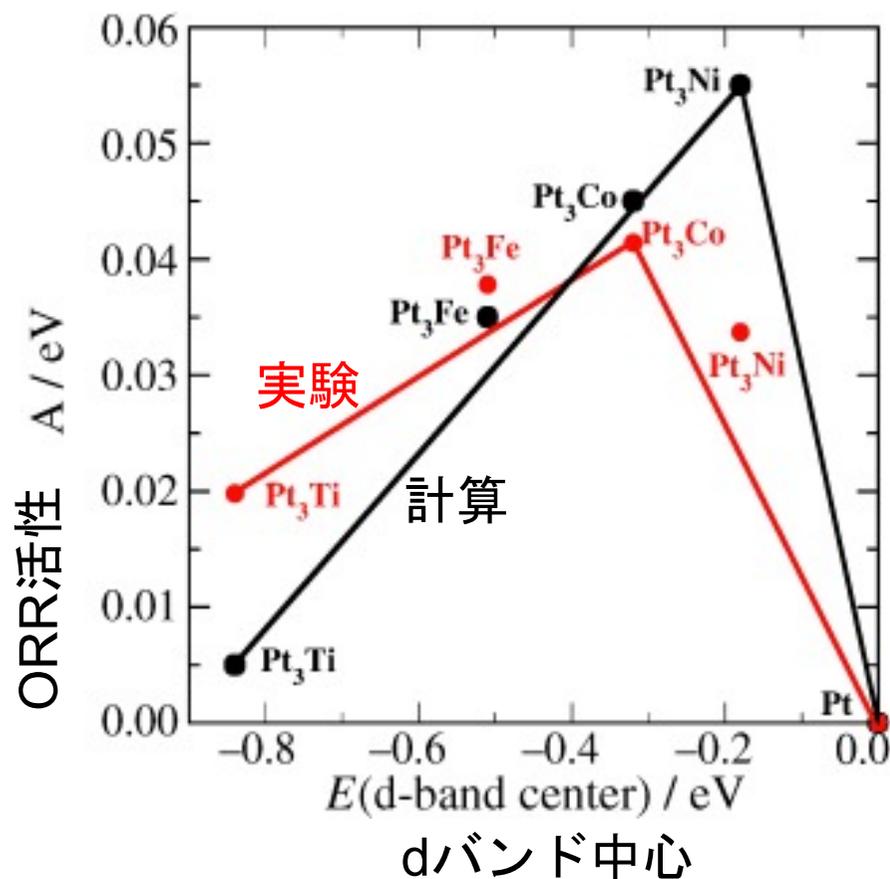
B. Hammer, J.K. Nørskov, *Surface science* 343 (1995) 211-220.



dバンド理論の応用

Pt系触媒の活性 (ORR: Oxygen reducing reaction)

ORR: oxygen reducing reaction

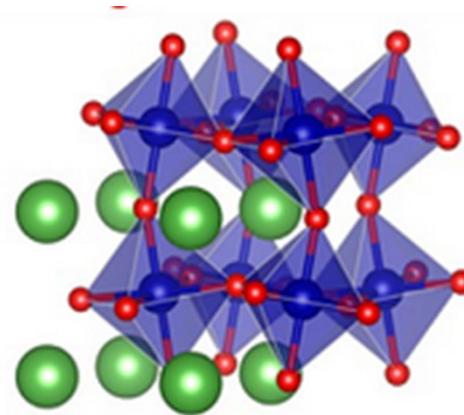
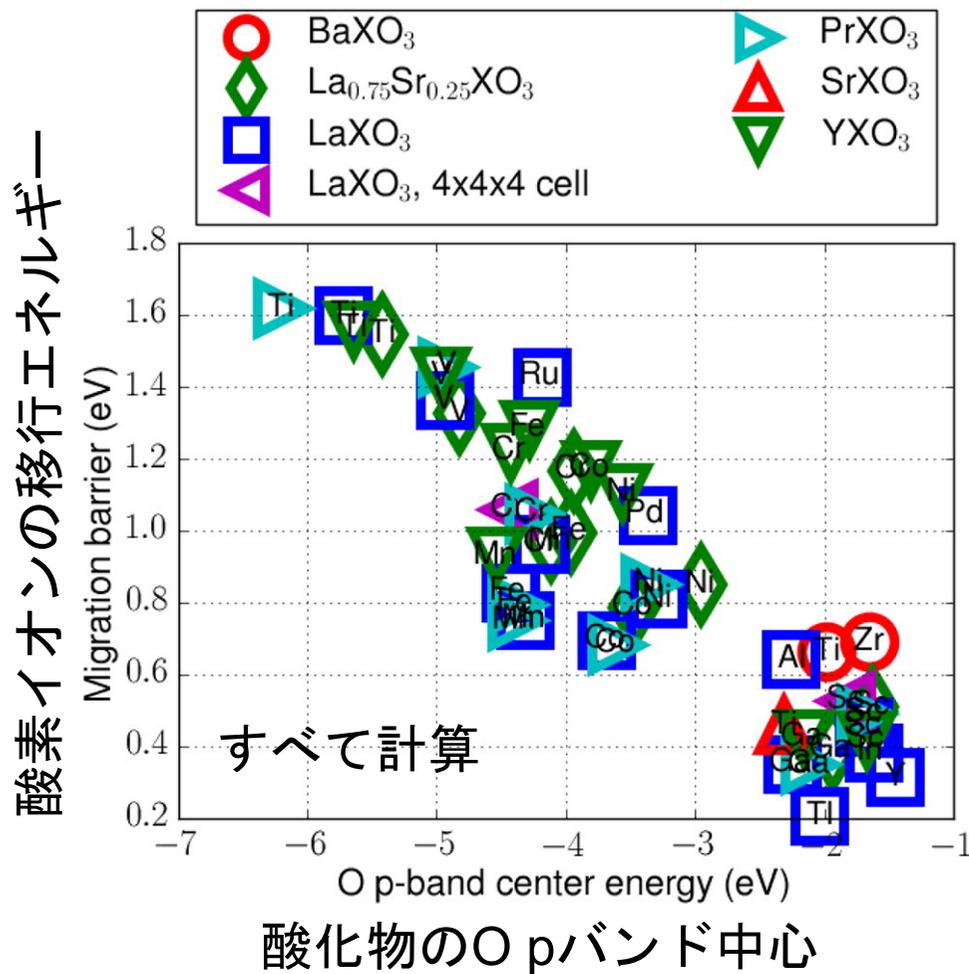


より安価で活性な触媒
をつくることが可能！

V. Stamenkovic *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 2897 (2006)

dバンド理論の発展—セラミックス

ペロブスカイトの酸素イオン電導特性



SOFC（固体酸化物燃料電池）の
pバンド中心は酸素イオン伝導性
と相関を持つ記述子

T. Mayeshiba, D. Morgan, *Solid State Ionics*, 296 (2016) 71-77,

バンド中心を記述子(descriptor)として利用した例

触媒、ペロブスカイト、Liイオン電池材、燃料電池材、硫化物など

Prediction of solid oxide fuel cell cathode activity with first-principles descriptors

Y.L. Lee *et al.*, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3966. SOFCの電極活性の予測する記述子

Effects of *d*-band shape on the surface reactivity of transition-metal alloys

Hongliang Xin *et al.* *Phys. Rev. B* (2014). *d*バンド形状が金属表面の反応性に与える影響

Descriptor of catalytic activity of metal sulfides for oxygen reduction reaction

H. Tao *et al.* *J. Mater. Chem. A* (2018). 硫化物のORR特性を予測する記述子 (*Sp*バンド)

Factors Governing Oxygen Vacancy Formation in Oxide Perovskites

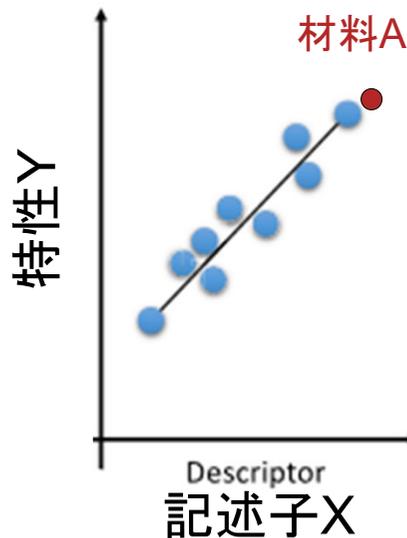
R. B. Wexler *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 143 (2021) 13212–13227. 酸素欠損生成を支配する因子

Subnanometric Ru clusters with upshifted *d* band center improve performance for alkaline hydrogen evolution reaction.

Hu, Q. *et al.* *Nat Commun.* 13 (2022) 3958. *d*バンドシフトによる水素生成反応の改善

他多数。最近では機械学習MLの利用も活発

物性とリンクした良い記述子が定義できると . . .



特性Yを向上させるために
Xの大きい材料をつくろう



新材料AのYが高いのは
Xが大きいからなんだね

物性予測
材料探索

メカニズ
ムの理解

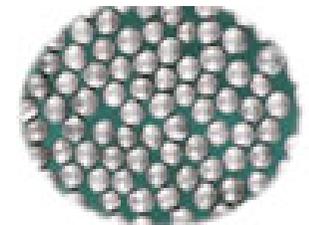
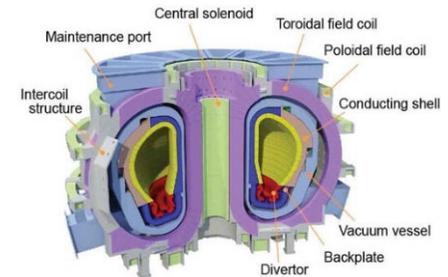
本セミナーの演題：
材料の欠陥生成を予測する電子的記述子の探索

本研究の問い

本研究

Be-richな金属間化合物「ベリライド」に着目

- $\text{Be}(n,2n)2\alpha$ 核融合ブランケットの中性子増倍材
- $\text{Be} \Rightarrow \text{Be}_{12}\text{Ti}, \text{Be}_{12}\text{V}, \text{Be}_{13}\text{Zr}, \text{etc.}$ “先進材料”
- 求められる特性
 - 高いBe密度
 - 照射耐性
 - 酸化しにくい
 - 水素放出しやすい
 - 熱伝導率
 - etc.

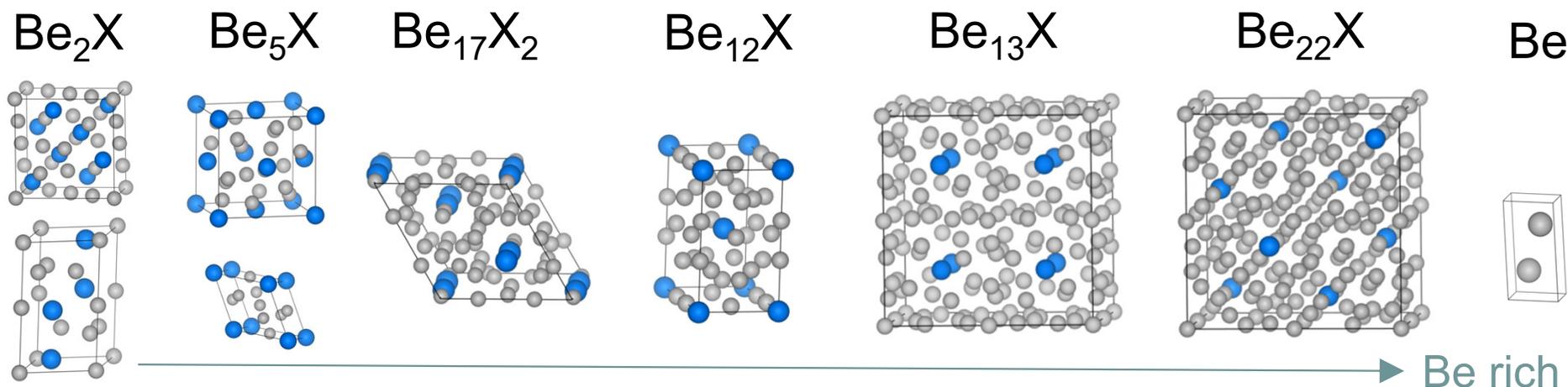


中性子増倍材
(Be&Be化合物)

d 電子を持たないBeが主成分のベリライドの特性を支配する電子的因子は何か？

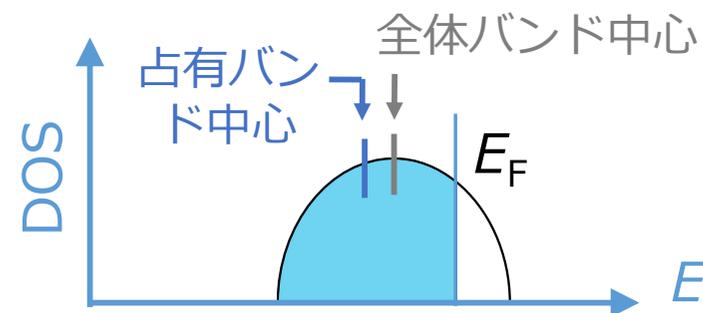
密度汎関数法に基づく第一原理計算

- 密度汎関数理論(Density Functional Theory, DFT)
 - エネルギー E を電子密度分布 ρ の汎関数とみなす
 - VASP (Vienna *ab-initio* simulation package)コード
- バルクの電子構造・トータルエネルギーの計算
- データベース*上の42種  AtomWork by NIMS

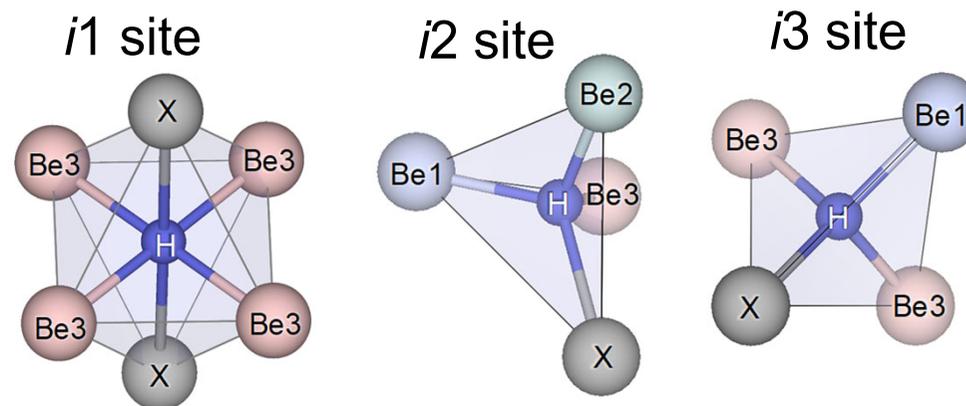


密度汎関数法に基づく第一原理計算

- Revised PBE**汎関数を利用
 - PDOS (Partial density of state)
 - → バンド中心の計算



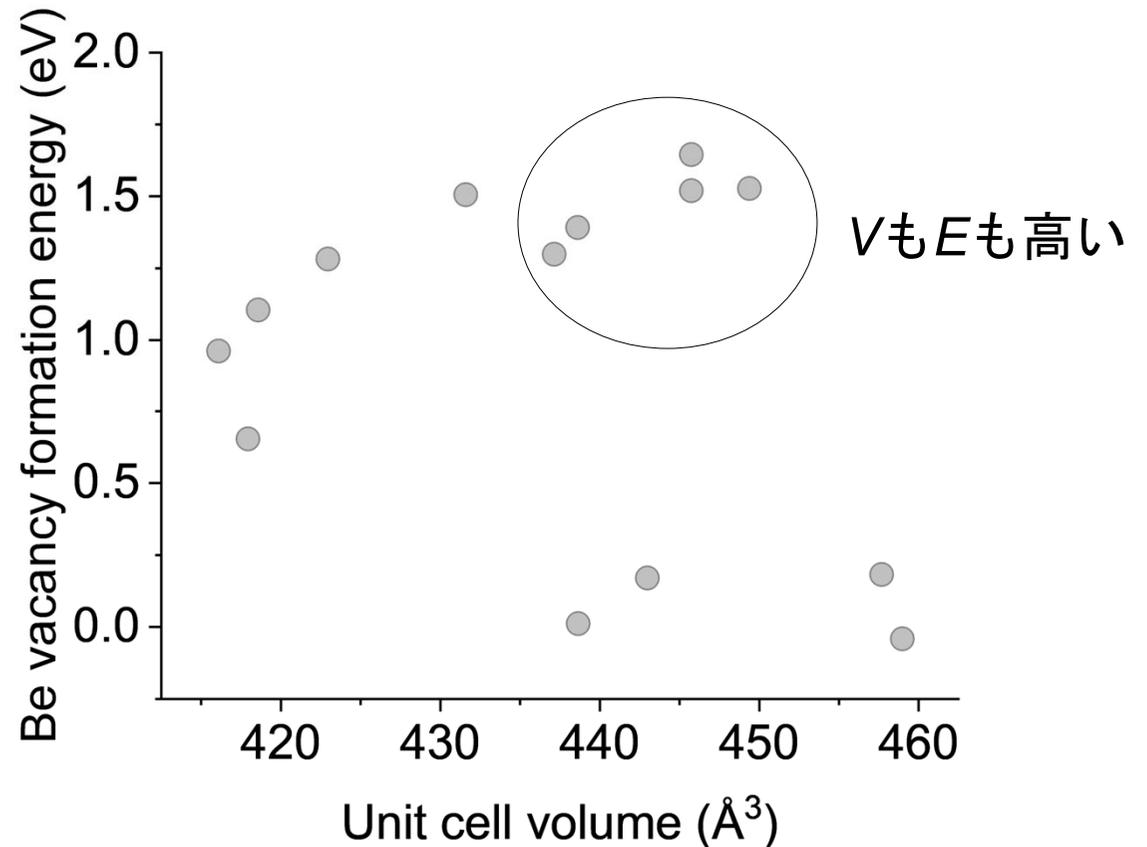
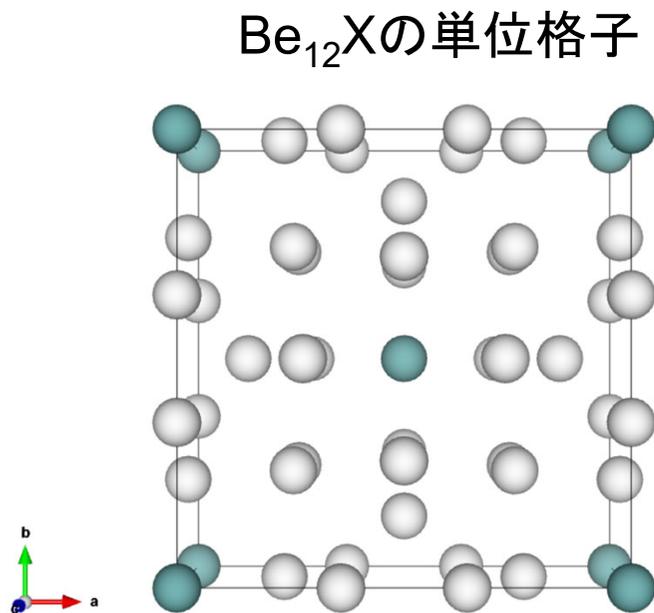
- Be空孔生成エネルギー: Be原子を取り除くエネルギー
- 水素の固溶エネルギー: 水素原子 1 個が固溶するエネルギー
 - 3種の固溶サイトを検討した



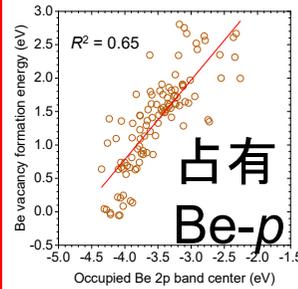
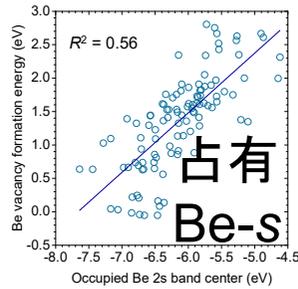
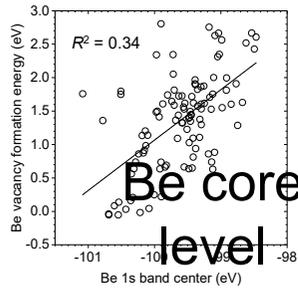
格子体積 vs. Be空孔生成エネルギー

仮説

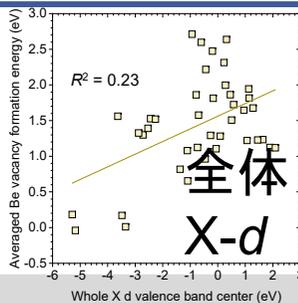
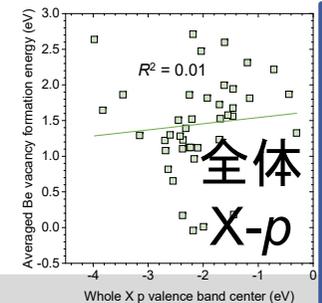
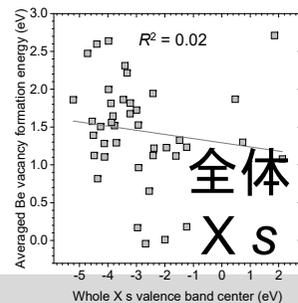
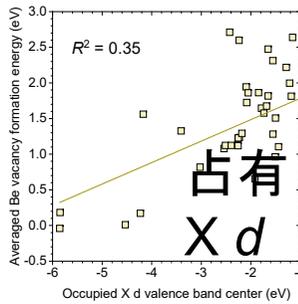
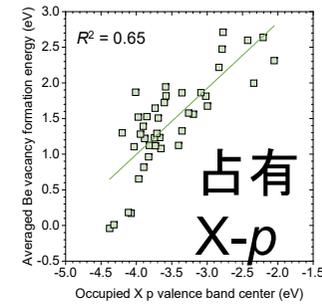
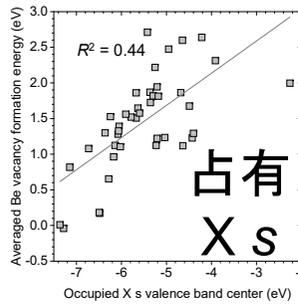
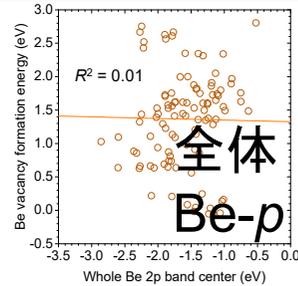
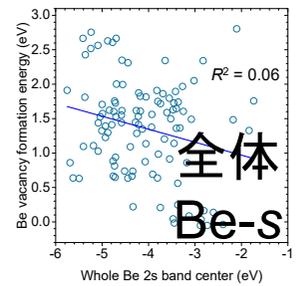
格子体積 V が小さい \rightarrow 原子間の距離が短い \rightarrow 結合が強い?
 \rightarrow 空孔生成エネルギー E が高い?



Be空孔生成と相関を持つバンド中心

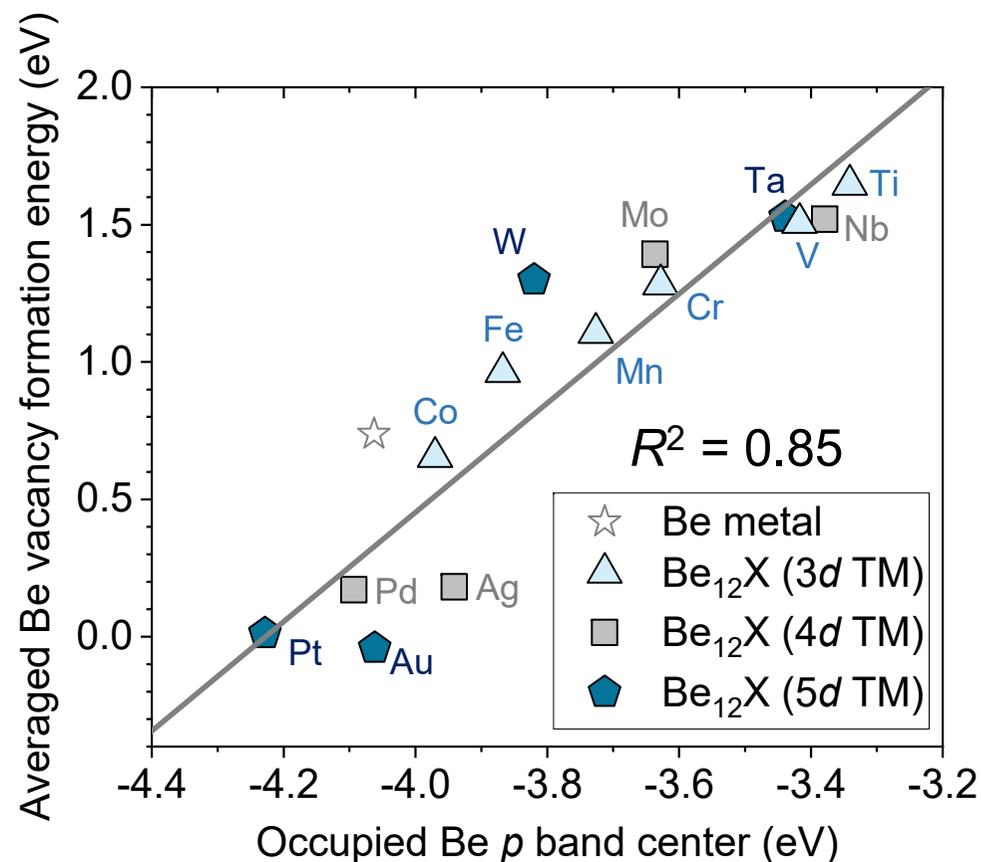
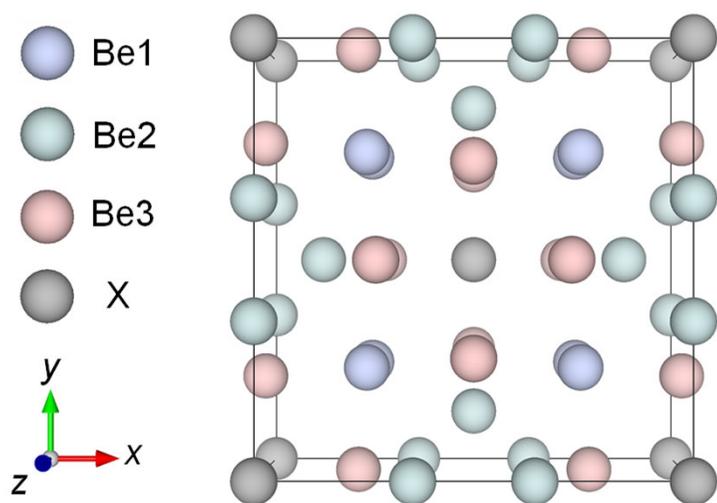


正の相関
 $R^2 = 0.65$



d バンド中心：
代表的な記述子ではあるが、
相関は見られなかった

Be₁₂Xの欠陥生成エネルギーとバンド中心

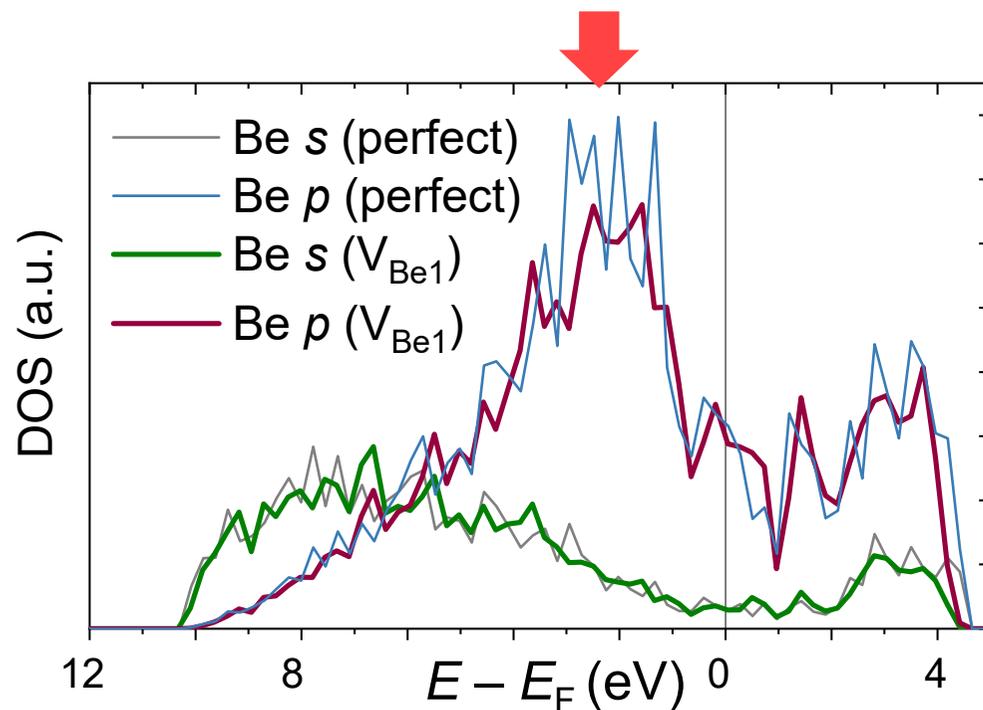


同じ結晶構造 (Be₁₂X, 正方晶) に絞るとさらに強い相関
 周期表の左側の元素ではバンド中心が右にシフトしてEが向上

考察1

なぜ占有 p 中心が欠陥生成と相関を持つか？

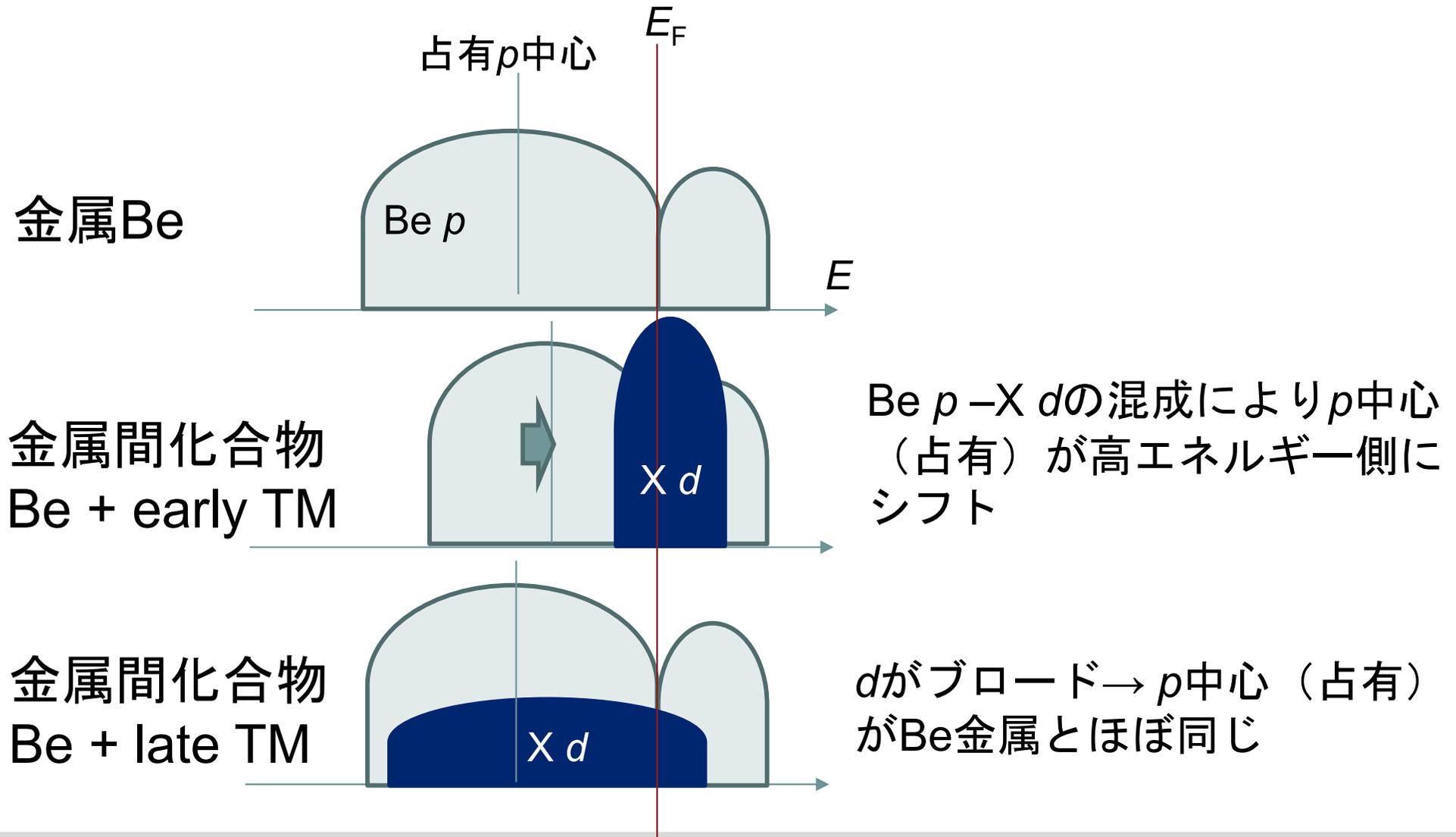
Be空孔生成に伴うDOSの変化 (Be₁₂Tiの例)



Be原子を取り除く
 \ni Be p 価電子を取り除く

考察2

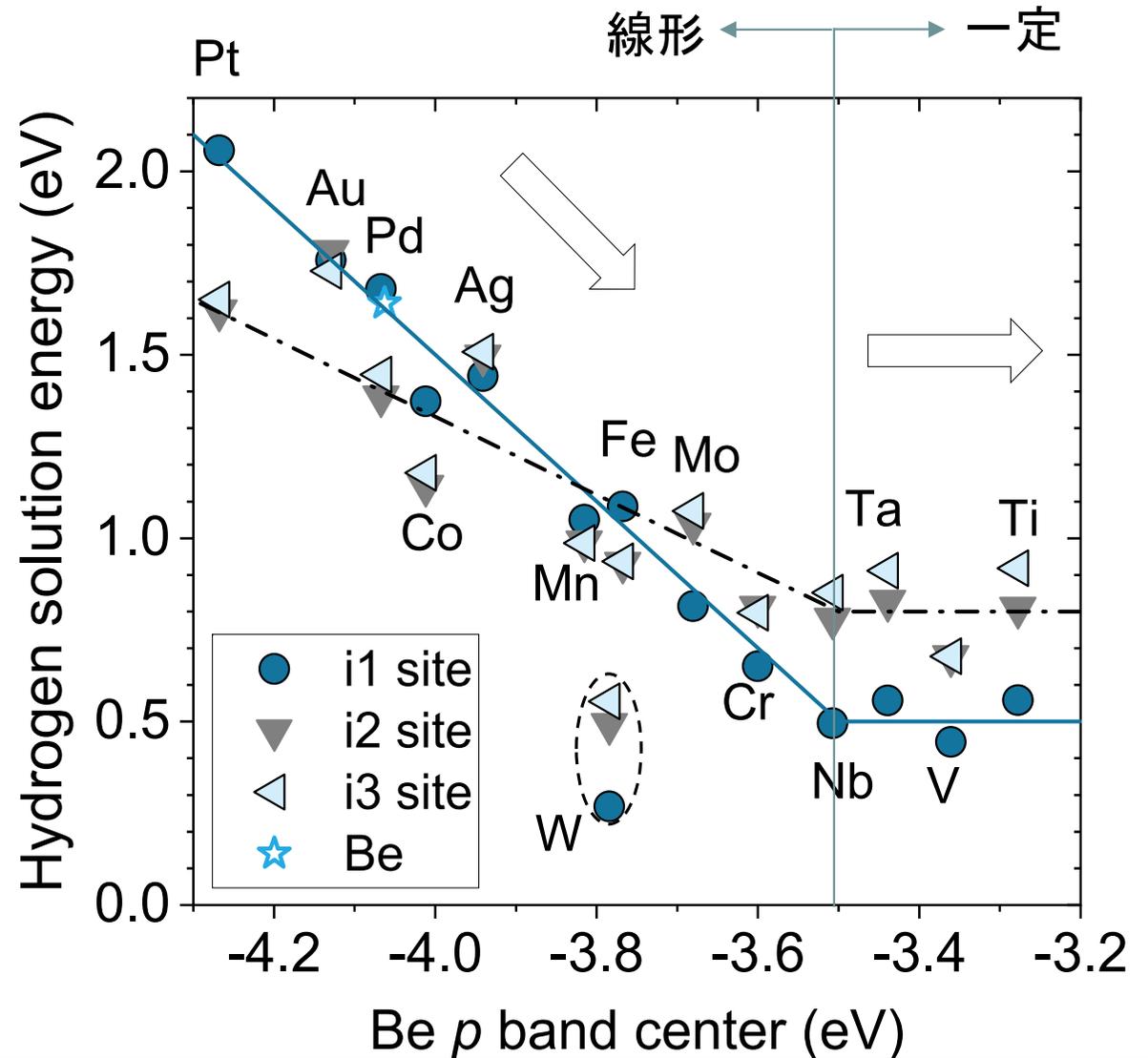
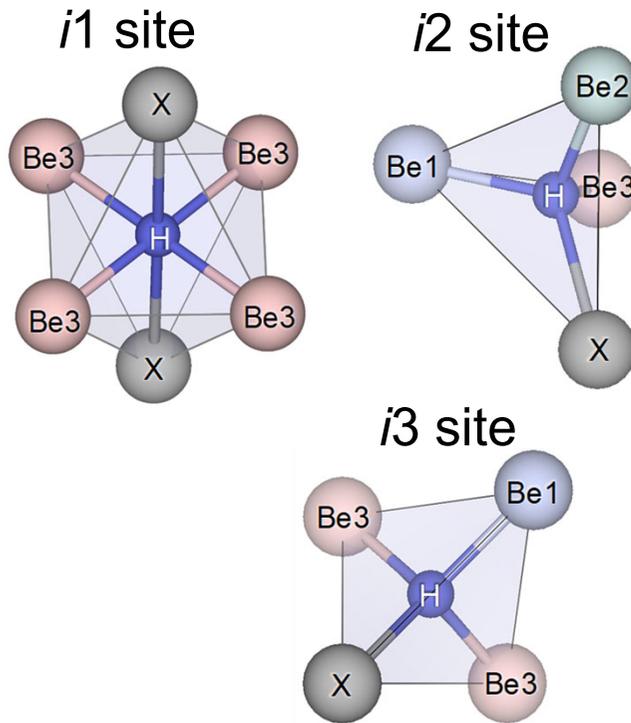
なぜ元素XによってBeの占有 p 中心位置はシフトするのか？



水素の固溶エネルギー

Be p バンド中心は水素の固溶エネルギー（吸熱反応）
と負の相関を持つ

固溶水素サイト



水素固溶の電子構造と結合状態の関係

組成	p 中心	部分状態密度	反結合軌道	E_H at $i1$
Be ₁₂ Au + H	-4.13 eV		半分 充填	1.76 eV (弱い結合)
Be ₁₂ Pd + H	-4.07 eV		少し 充填	1.68 eV
Be ₁₂ Fe + H	-3.77 eV		ほぼ充填 なし	1.09 eV

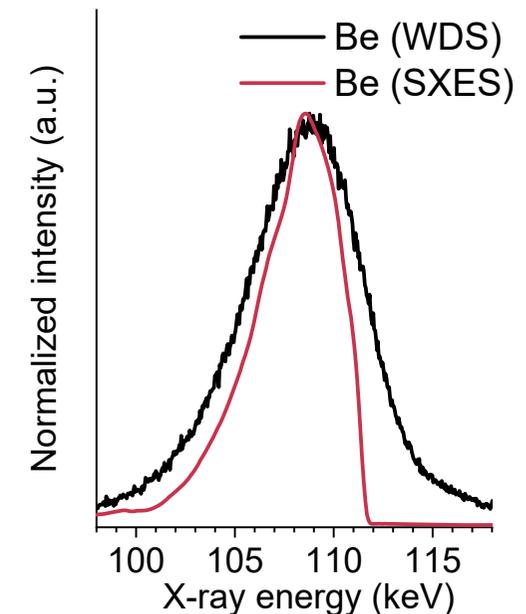
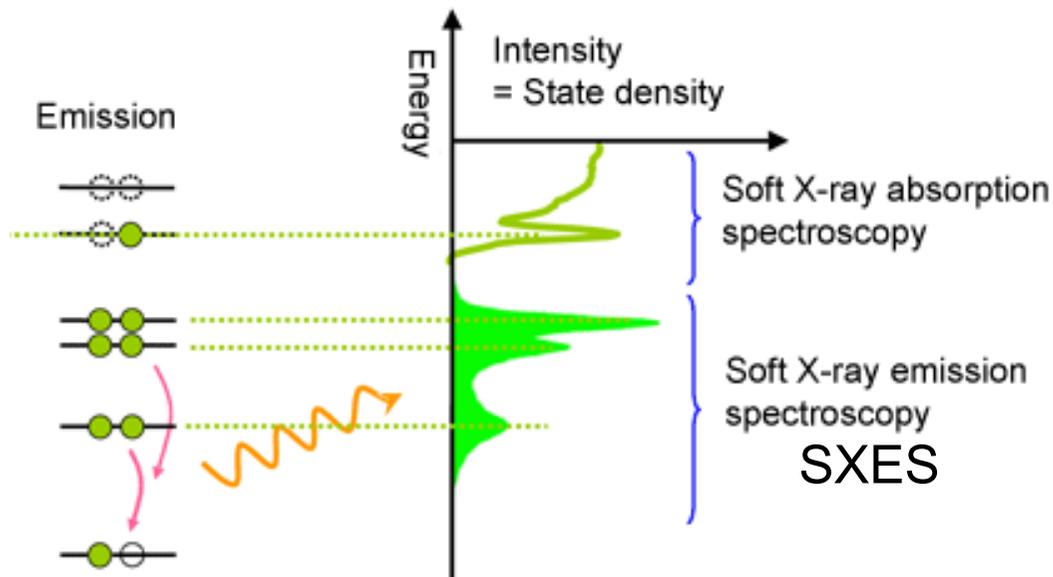
Be p
 X d
 H

p バンドのシフトによって反結合性の軌道への電子充填の度合いが変化し、水素との結合の強弱に影響していると解釈される。

軟X線発光分光法SXESによる電子構造の分析

電子顕微鏡に搭載された 軟X線発光分光器
SXES (Soft X-ray emission spectrometer) JEOL

高エネルギー分解能
価電子構造の詳細な
分析が可能



- ・ Li~Bの $K\alpha$ 線を検出できる ($E = 50 \sim 200 \text{ eV}$)
- ・ 超高分解能 (公称 0.2 eV) \triangleright 化学結合状態の情報が得られる*

http://www.spring8.or.jp/en/news_publications/press_release/2009/091001/

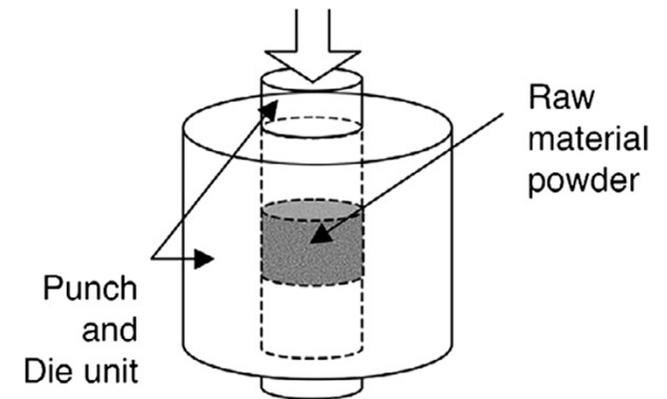
*R. Kasada, Y. Ha, *et al. Sci. Rep.* 6 (2016) 25700.

*C. Park, T. Nozawa, *et al. Fusion Eng. Des.* 136 (2018) 623-627.

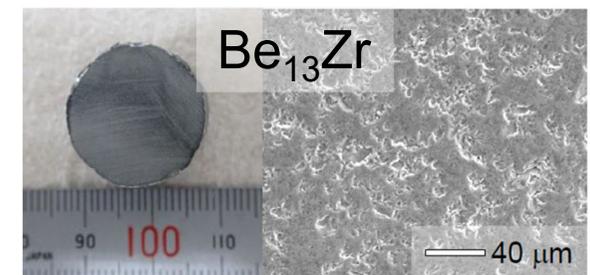
測定試料の準備

試料は量子科学技術研究開発機構（六カ所研）にて製造した。

- $\text{Be}_{12}\text{Ti} \cdot \text{Be}_{12}\text{V}$ 試料:
 - 原料（Be: 92.3%, Ti/V: 7.7%）を混合し
コールドプレス 50 MPa
 - プラズマ焼結（1000°C, 50 MPa）
- Be_{13}Zr :
 - 原料（Be: 92.9%, Zr: 7.1%）を混合し
コールドプレス 50 MPa
 - プラズマ焼結（1050°C, 50 MPa）

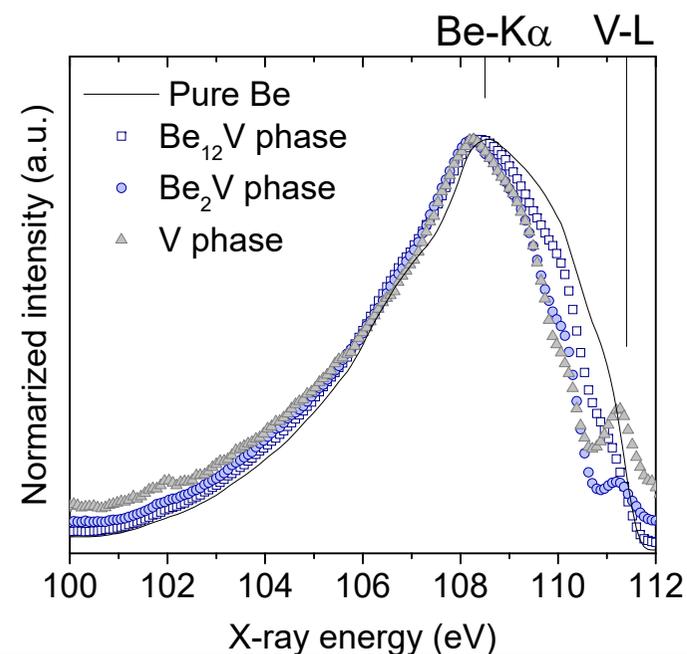
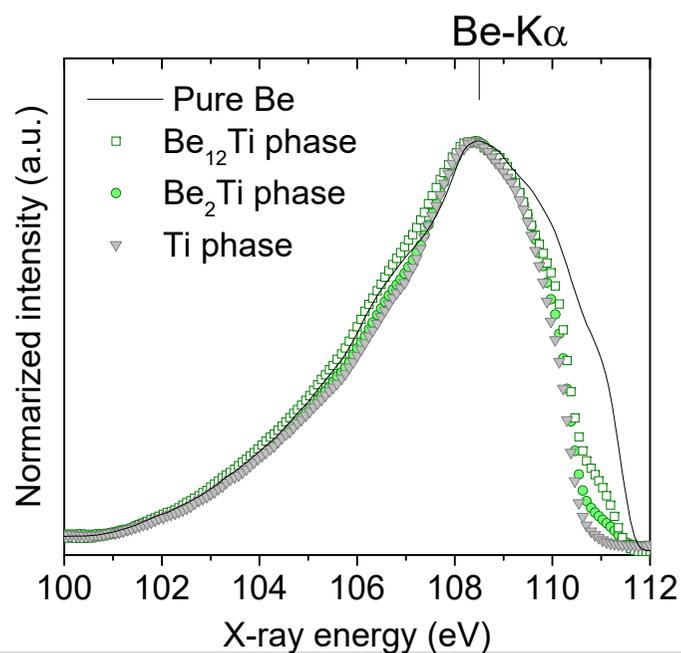
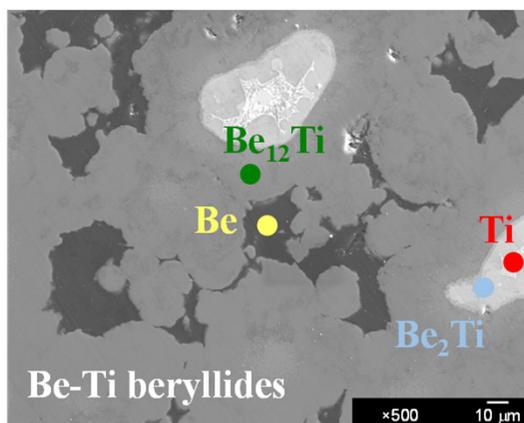


プラズマ焼結*



Be-Ti系とBe-V系試料のBe-K α 線スペクトル

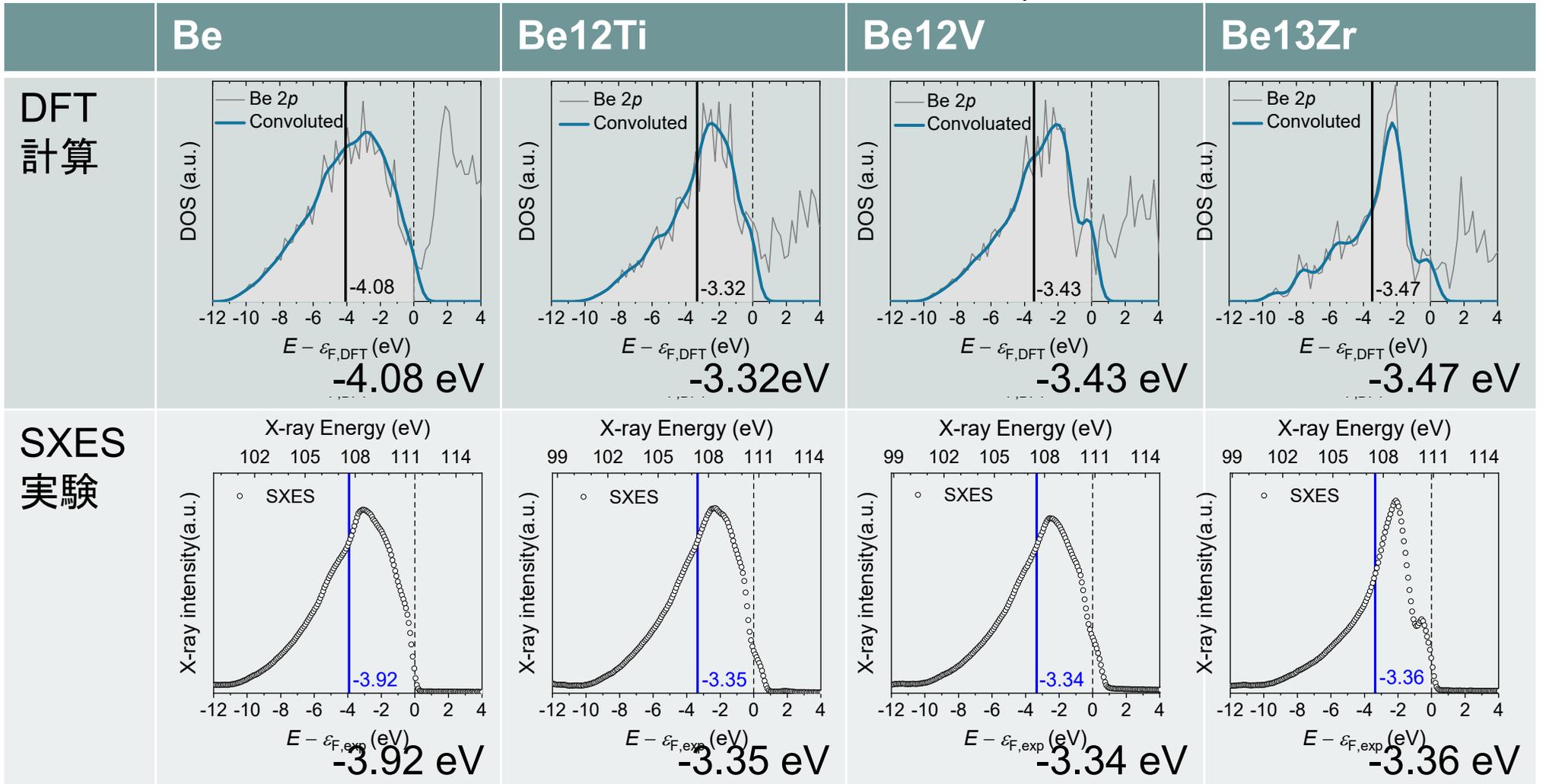
金属間化合物化により特に高エネルギー側で波形が変化
 → 各相のBeの p 価電子構造を反映



占有 p バンド中心の実験的評価 by SXES

占有Be-2 p PDOSをガウス関数で畳み込み

→ SXESのピーク位置と等しいと仮定し、2 p 中心 $\varepsilon_{p,occ}$ を評価した。



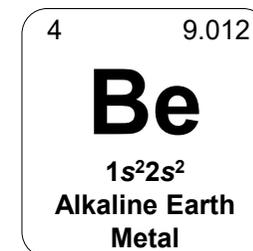
実験と計算は<0.2 eVで一致

4. まとめ

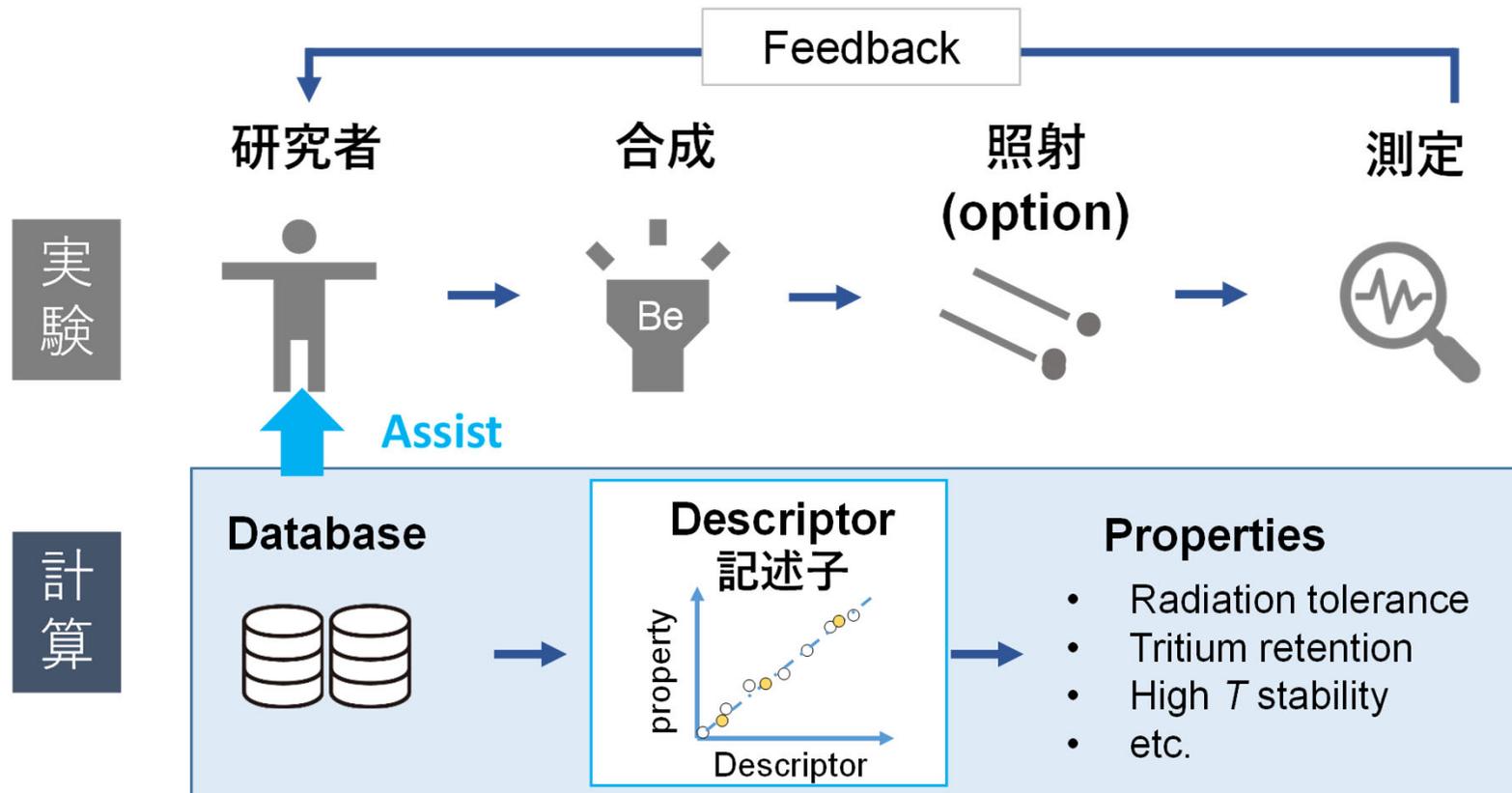
- 占有Be p 中心 : Be空孔生成エネルギーに相関を持つ電子的記述子を発見 ($R^2 = 0.85$ for Be_{12}X)
- 水素の固溶エネルギーにも相関あり
- 本記述子は実験的にも評価可能 (SXES)

今後の展望

- より複雑な欠陥 (欠陥-水素の結合やクラスター) との関係を調べたい
- 材料開発の指標の一つになると期待 (次ページ詳細)



効率的な材料探索に向けて



- 材料特性と相関の強い記述子の発見・定義が重要
- 特に実験コストの高い核融合材料では有効なアプローチ
- 計算分野との連携を期待

Acknowledgement

This work was financially supported by

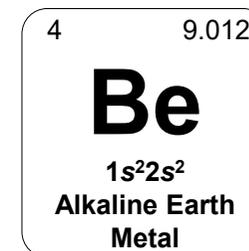
- Grant-in-Aid for young scientists (20K14442) by JSPS
 - COI-NEXT program for mineral recycling system and society driven by innovative refining technology (JPMJPF2002) by JST.
- JFRS-1 supercomputer system at IFERC-CSC at QST.

Related papers

- K. Mukai, R. Kasada, K. Yabuuchi, S. Konishi, J.H. Kim, M. Nakamichi, *ACS Applied Energy Materials*, 2 (2019) 2889-2895.
- K. Mukai, R. Kasada, J.H. Kim, M. Nakamichi *Acta Mater.* 241 (2022) 118428.

報道

- 京大など、ベリリウム金属間化合物の特性簡単予測 電子的記述子「占有pバンド中心」発見 日刊工業新聞 27面 2022年10月25日



ありがとうございました。