

特集 第一原理計算手法による異種元素侵入コーディエライトの構造及び電子状態解析*

Effect of Incorporated Alkaline and Alkaline Earth Elements on the Structural and Electronic Properties of Cordierite Using the First Principles Calculations

長谷川 順
Jun HASEGAWA

伊藤みほ
Miho ITO

伊藤昇平
Shohei ITOH

近藤哲生
Tetsuo KONDO

Cordierite has structural channels and alkaline elements can be incorporated into these channels. In order to study the incorporation effect of alkaline and alkaline earth elements into these channels on the structural and electronic properties of cordierite, density functional theory calculations were performed to analyze the structural changes associated with the incorporation of alkaline and alkaline earth elements. It was found that alkaline and alkaline earth elements can be stably incorporated in these channels. A good correlation between the calculated ionic radius and the first ionization energy was observed. It was also found that the incorporated elements occupy a specific site in the channels. Incorporated elements cause the expansion of the lattice in the c-axis because of their repulsive and attractive forces, and the interaction of the incorporated elements with the framework cations and oxygen atoms, respectively. Incorporated elements at less symmetrical sites in the channels were found to cause more remarkable distortion.

Key words: Electronic structure, Computational chemistry, Channel structure, Cordierite, Alkaline and alkaline earth element

1. 緒言

コーディエライトは、自動車排出ガス浄化触媒の担体として用いられている、多形を有する耐熱、低熱膨張セラミックスである。その構造は、Fig. 1に示すように六員環を形成するT2四面体とこれを連結するT1四面体からなり、六員環はc軸方向に積層されてチャンネル構造を有する¹⁾

チャンネル内には、アルカリ元素やガス分子が侵入することが知られており、実験手法による解析結果が報告されている²⁾⁻⁵⁾。Dariesl²⁾によれば、高温型コーディエライト中のKイオンはFig. 1に示すようにz=0.14の位置に侵入してユニットセルの体積の膨張を引き起こし、Csはz=0.25の位置に侵入してT2四面体からなる六員環を歪ませ、ユニットセルをc軸方向に膨張させる特徴を持っている。このように、元素の違いにより侵入位置や構造への影響は異なるものと考えられる。

本研究では、多様化する触媒材料が、コーディエライトにどのような影響を与えるかを予測する第一歩として、チャンネルへのアルカリ元素およびアルカリ土類元素の侵入による影響について、密度汎関数法を用いた第一原理的考察を行い、元素種による挙動の特徴について調べることを目的とした。

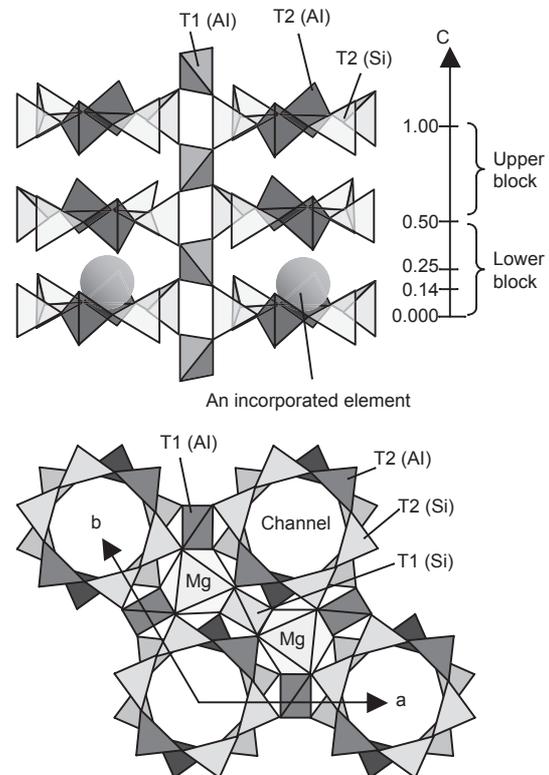


Fig. 1 Structure of cordierite and an incorporated element

* (社)日本セラミック協会の了解を得て、“Journal of the Ceramic Society of Japan”, Vol. 114 [2] 199-204 (2006) を、一部加筆して転載

2. 計算方法およびモデル

本研究では、第一原理計算手法として、密度汎関数理論に基づいたコードCASTEP⁹⁾およびDMol³⁷⁾を用いた。いずれのコードも周期境界条件を課した固体結晶の計算を高速に行うことができるが、CASTEPが平面波基底関数と擬ポテンシャルを用いるのに対し、DMol³は局在基底を用いた全電子計算を行える点が異なる。本研究の題材であるコーディエライトについて、すでにCASTEPを用いた解析の有効性を確認しているが、⁹⁾ その結果明らかになった骨格の共有結合性について新たな知見を得るため、局在基底に基づくDMol³による計算も行った。エネルギーおよび構造の評価など主な計算はCASTEPで行った。CASTEPにおいては、ウルトラソフト擬ポテンシャル、交換相関汎関数にGGA（一般化密度勾配近似）を用い、BFGSアルゴリズム⁹⁾によって原子間の力が0.5 eV/nm以下となるまで構造最適化を行った。なお、GGAはPerdew-Wangらにより定式化されたGGA-PW91¹⁰⁾を用いた。各原子配置におけるセルフコンシステント計算の収束条件は、 2.0×10^6 eV/atomとし、構造最適化のエネルギー収束条件は、 2.0×10^5 eV/atomとした。DMol³では、CASTEPにより構造最適化したモデルにおいて構造緩和を伴わないエネルギー計算を行った。ここでは、全電子計算とし、交換相関汎関数はCASTEPと同じGGA、基底関数は数値基底であるDNP（double numerical with polarization）¹¹⁾、セルフコンシステント計算の収束条件は全電子による高精度計算を目的として 1×10^6 Hartree（約 0.5×10^6 eV/atom）とした。

基本モデルは、エネルギー的に安定なAl/Si配置⁸⁾を持つユニットセル2 [$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$] を格子定数も含めた構造最適化計算を行ったものとした。構造最適化計算によって低温型の構造に遷移するが、⁸⁾ 侵入元素の影響による相対的な比較は可能と考えた。

この基本モデルの $c=0, 0.14, 0.25$ の位置に種々のアルカリおよびアルカリ土類元素を中性原子として侵入させ、格子定数も含めた構造最適化計算を行った。Daniels²⁾によれば、Siの一部をAlで置換し電荷の中性を保つことで、アルカリ元素がイオン状態で侵入するが、その結果、格子構造の変化がアルカリ元素の侵入によるものか、Al/Siの比率の変化によるものかを分離できないとしている。そのため、本研究では、Al/Si比を固定して異種元素の侵入のみの影響を見るため、中性原子として侵入させたモデルを採用した。

また、Fig. 1のように異種元素を侵入させた $0 \leq c < 0.5$ の領域をLowerブロック、異種元素が存在していない $0.5 \leq c < 1.0$ の領域をUpperブロックと定義した。

3. 結果および考察

3.1 KおよびCsの侵入

KおよびCsを各位置に侵入させた場合のエネルギー計算を実施した。エネルギー評価を行うにあたり、 E （元素侵入コーディエライト） $- [E$ （コーディエライト） $+ E$ （侵入元素）]なる侵入エネルギーを定義した。Kでは、いずれの位置においても侵入エネルギーは負の値を示し、構造最適化による若干の移動によって $c=0.153$ が最も安定な位置であった。一方、Csでは $c=0.14$ に配置したものが構造最適化によって $z=0.255$ へ移動した状態で最も安定な侵入エネルギーを示し、 $c=0$ においては侵入エネルギーが正の値を示した。このような違いを理解するためにDMol³を用いてチャンネル内の等ポテンシャルエネルギー面（PES: Potential Energy Surface）を解析しFig. 2に示した。チャンネルの中心にはポテンシャルの低い空間が広がり、イオンがチャンネル内に侵入および拡散可能であることが示唆された。また、 $c=0, 0.5$ すなわち六員環の中心位置が最もポテンシャルが低く、ついで $c=0.14$ 付近、次いで $c=0.25$ 付近となっている。そのためイオン半径の小さい元素は $c=0$ で安定化し、 $c=0$ に入れないK程度の大きさでは $c=0.14$ で安定化し、Csのように半径の大きい元素は $c=0.25$ で安定化するものと考えられる。また、イオン半径の大きい元素では $c=0$ ではポテンシ

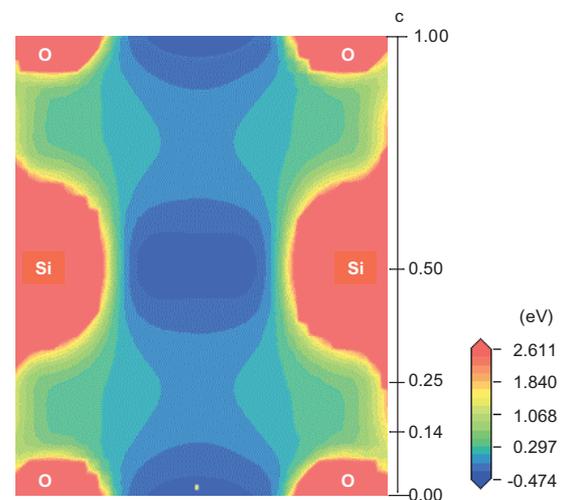


Fig. 2 Potential energy surface of cordierite along the c axis
Cross-Sectional view of $(1/4 \ 1 \ 0)$ plane at $a=0$

ャル障壁を感じ、結果としてチャンネル内を拡散し難いものと推測される。

K, Csの侵入による構造の変化量についてDaniels²⁾およびEvans等⁵⁾による実測値との比較を行った結果をTable 1に示す。表中*がEvans等による結果を意味する。格子定数および格子体積は、Evans等⁵⁾の実測値との比較になるが、変化の方向および六員環の構造変化の傾向はほぼ一致した。Csでは、濃度の違いを反映し、変化量の計算値は実験値に対して小さく現れた。Cs侵入コーディエライトの局所的な構造については、Daniels²⁾の結果との比較となるが、六員環のO (T2)-Csの距離のみ変化の傾向が異なった。六員環の変形は、Csが六員環のカチオンと反発し、Oと引き合うことにより生ずるが、計算ではCs濃度が高く、変形が大きいため若干の違いが現れたものと考えられる。以上のことから、本手法において元素侵入の効果を解析可能であることが確認できた。

3.2 種々の異種元素の侵入

次に種々のアルカリおよびアルカリ土類元素の侵入による影響を解析するため、K, Csと同様c=0, 0.14, 0.25に配置して構造最適化計算を実施した。

Fig. 3に、各元素における最安定位置での侵入エネルギーを示した。どの元素も侵入エネルギーが負の値を示し、チャンネルに侵入可能であると考えられる。平均的に見れば、アルカリ元素の侵入エネルギーが小さく、特にNaは他の元素に比べて10倍程度の侵入エネ

ルギーを示した。Oのイオン半径を0.14nmとして算出した各元素のイオン半径は、Fig. 4に示すように、実験的に求められた6配位のイオン半径¹²⁾に対し、Mgを除いてほぼ比例関係であった。骨格の八面体中心のMgイオン半径は実測値と計算値がほぼ一致した。また、第一イオン化エネルギーとMulliken電荷/形式電荷比との関係は、Fig. 5に示すようによい相関があり、侵入元素と周囲のOとの結合次数は、Table 2に示すようにすべて負の値を示した。ここで結合次数は、結合性軌道と反結合性軌道にある電子数の差の1/2を意味する。これらのことから、低ポテンシャルの空間が広がるチャンネル内の元素は、イオン化エネルギーの大きさに従って電荷を放出したイオン状態にあると考えられる。そのためc=0からc=0.14付近に侵入した元素は、一つの六員環に属すOと6配位をなし、実測値とほぼ一致したイオン半径を示す。値が若干小さめであるのは、低温型で六員環が扁平しており、最も短い結合距離からイオン半径を算出したためであると考えられる。一方、Csのイオン半径がやや大きいのは、Oと12配位をなすc=0.25に位置するためであると考えられる。Mgの半径が特異的に大きいのは、イオン化エネルギーが大きいためほとんど電荷を放出せず、原子に近い状態でc=0.25に位置するため、見かけ上大きなイオン半径を示すものと考えられる。

3.3 異種元素が構造に与える影響

異種元素の侵入による格子の変化について、Fig. 6

Table 1 Comparison of the experimental and the calculated crystal parameters

	K		Cs	
	Calculated	Experimental	Calculated	Experimental
The number of M (cell)	1	1*	1	2*,0.56
z-coordinate of M	0.153	0.14	0.255	0.25
Δa axis (nm)	0.0009	0.0018*	0.0011	0.0020*
Δb axis (nm)	0.0014		0.0014	
Δc axis (nm)	0.0011	0.0048*	0.0030	0.0108*
a/c	-0.0021	-0.0008*	-0.0089	-0.0021*
Δv (nm ³)	0.0057	0.0052*	0.0069	0.0121*
ΔAl(T2)-O(T2)(nm)			0.0012	0.0015
ΔSi(T2)-O(T2)(nm)			0.0009	0.0010
ΔO(T2)-M(nm)			-0.0041	0.0007
ΔT2-M(nm)			0.0045	0.0024
ΔO(T2)-c(nm)			-0.0032	-0.0001
Δ∠O-T-O(T2)(°)			-1.240	-3.131

* denotes values form Evans et al. and the others are from Daniel's.

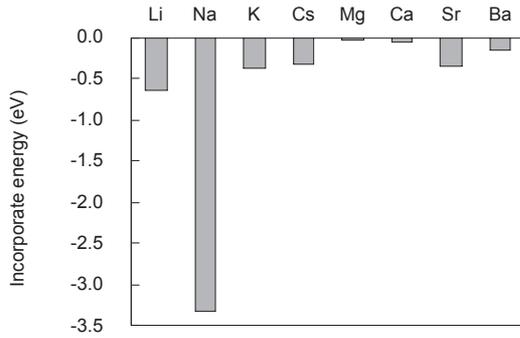


Fig. 3 Incorporation energy of alkaline and alkaline earth elements into the channel

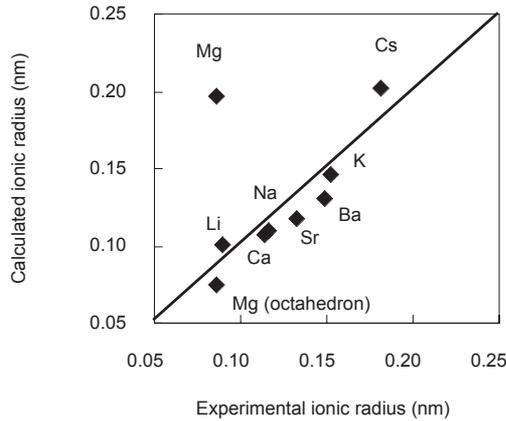


Fig. 4 Comparison of the experimental and calculated ionic radius

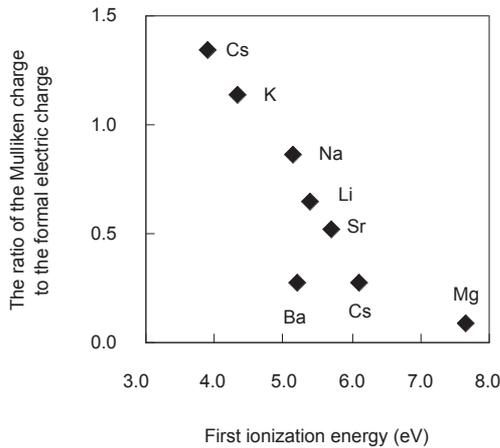


Fig. 5 Correlation between the ratio of the Mulliken charge to the formal electric charge and first ionization energy of elements

にイオン半径の小さい順に示した。多くの侵入元素は、格子定数を大きくし体積膨張をもたらす。体積膨張は、概ねイオン半径の大きさと相関が見られるが、Sr, Ba

Table 2 Bond order between incorporated elements and O in the channel

Element	Bond order
Li	-0.067
Na	-0.120
K	-0.160
Cs	-0.033
Mg	-0.498
Ca	-0.333
Sr	-0.233
Ba	-0.498

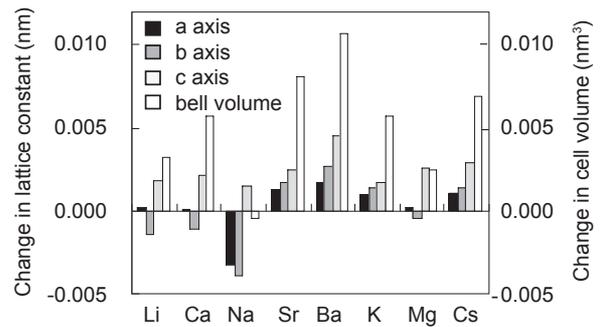


Fig. 6 Change in lattice parameters for incorporating alkaline and alkaline earth elements into the channel

は特に膨張が大きく、侵入エネルギーが特異的に小さかったNaのみa, b軸の収縮とこれに伴う体積の収縮が見られた。

格子の膨張の詳細について考察するため、格子を構成する多面体別に構造変化の解析を行った。Fig. 7に元素侵入による各多面体中心カチオンと頂点にあるOとの平均結合距離の変化を、Fig. 8に多面体内の歪を示す指標として結合距離の標準偏差を示した。多面体内の結合距離は元素の侵入によって伸張し、多面体の膨張がセルの体積膨張を引き起こしていることが分かる。この内、最も変化が大きいのはMg八面体である。T2四面体とT1四面体ではT2四面体の変化がやや大きい。これはT2四面体がより侵入元素に近いことと、T1四面体内の結合に比べT2四面体内の結合がやや弱い⁹⁾であると考えられる。一方、Fig. 8より異種元素の侵入による多面体の歪は、UpperブロックのMg八面体で最も大きく、侵入位置によってその程度が異なる。次いでLowerブロックのMg八面体とT2四面体が大きく、T1四面体の歪が最も小さい。

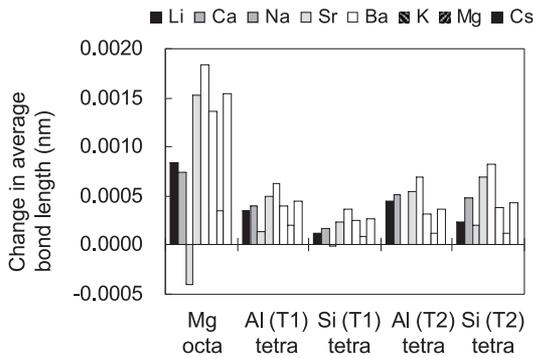


Fig. 7 Change in average bond length between cation and O in each polyhedron

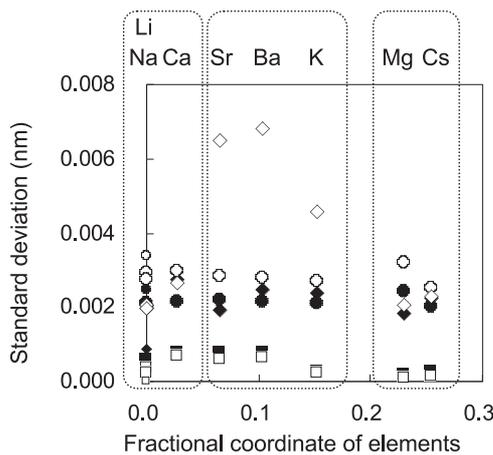


Fig. 8 Correlation of standard deviation of bond length in each polyhedron with fractional coordinates of incorporate elements

◆ Mg octahedron (Lower) ◇ Mg octahedron (Upper)
 ■ Al (T1) tetrahedron ● Al (T2) tetrahedron
 □ Si (T1) tetrahedron ○ Si (T2) tetrahedron
 Small symbols at coordinate=0 denote the values of pure cordierite.

次に、多面体の変化をc軸方向およびこれと垂直方向に分離して解析した。骨格は、六員環を形成するT2四面体とこれをc軸方向に連結するT1四面体からなり、Mg八面体はT1によって形成されたため、T1、T2四面体の解析を行えばよい。T2四面体については、変化の大きかったLowerブロックのO-O間距離の変化をFig. 9に示す。図中(a)はc軸方向のO-O間距離の変化を、(b)はc軸と垂直方向すなわち六員環面内のO-O間距離の変化を示す。図より、LowerブロックのT2四面体のc軸と垂直方向のO-O間距離は、Cs、Mgを除けば大きく収縮する。これは、侵入元素が、六員環を構成するT2カチオンと静電的に反発し、六員環面内のOと引き

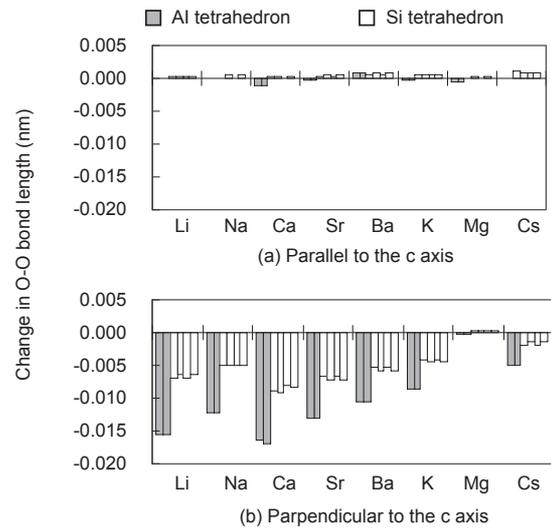


Fig. 9 Change in O-O bond length in T2 tetrahedron in lower block

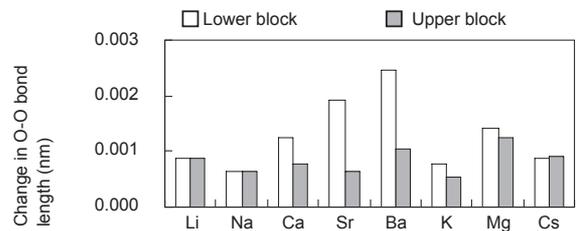


Fig. 10 Change in O-O bond length parallel to the c axis in T1 tetrahedron

合うことによってTable 1で示した \angle O-T2-Oの減少とこれに伴うc軸と垂直方向のO-O間距離の収縮を起こすためと考えられる。その程度は侵入元素が六員環中心に近いほど顕著であり、Mgによる影響が小さいのは、Mgのイオン性が低いためと考えられる。これに対し、T2四面体のc軸方向のO-O間距離の変化は、ほとんどなくc軸方向の膨張はT1四面体に起因すると言える。

T1四面体におけるc軸方向のO-O間距離の変化を、ブロック別にFig. 10に示す。いずれの元素においてもT1四面体はc軸方向に伸張し、Lowerブロックの伸びが大きいことが分かる。これは、侵入元素が六員環のカチオンとの静電反発を起こし、六員環相互の間隔を広げたことによると考えられる。c=0に位置するLi、NaはLower、Upperの両ブロックに均等に影響を与えるため両者のT1四面体の変化量はほぼ等しい。一方c=0.1付近に位置するSr、Baなどは、六員環内のカチ

オンに対する反発に加え、距離が近いLowerブロックのT1四面体中心のカチオンとc軸方向の反発を起こすため、UpperブロックのT1四面体よりc軸方向の伸びが大きくなると考えられる。また、 $c=0.25$ に位置するCsは、LowerブロックのT1カチオンとc軸方向の反発は起こさないが、UpperのT1カチオンとは若干c軸方向で反発を起こすため、UpperブロックのT1四面体の伸びが大きくなったものと考えられる。Fig. 8で示したUpperブロックのMg八面体の歪が、 $c=0.1$ 付近に侵入する元素で大きな値をとることも、両ブロックの八面体構成元素と侵入元素との位置関係によって同様に説明できる。

以上のことから、 $c=0, 0.25$ など対称性の高い位置に侵入する元素に対し、 $c=0.1$ 付近のように対称性が低い位置に侵入する元素は、構造に対しより大きな影響を与えたと考えられる。

3.4 Naの特異性

Naの特異性を考察するため、六員環の中心付近に侵入するLi, Na, Caについて比較を行った。これらの元素は、六員環に近いこと、六員環の構造に大きな影響を及ぼすと考えられる。そこで、六員環の対角位置にある元素間の距離の変化を元素別の平均としてFig. 11に示した。O-O間距離の変化は、 $Ca > Li > Na$ の順でありNaによる変化が最も小さい。イオン化エネルギーの大きさは $Ca > Li > Na$ の順のため、Naは電子を放出して高いイオン性を示し、正電荷はFig. 5に示したように $Na > Li > Ca$ の順である。従って、変化の序列は、静電引力のみでは説明ができない。そこでさらに、六員環内の結合次数の変化をFig. 12に示した。Naでは、六員環内の結合次数が大きくなり、Caでは逆に小さくなっている。これらのことから、Naはイオン化エネルギーが小さいため多くの電荷を六員環に供給して六員環内の結合次数を高め、六員環の変形が抑制されたものと考えられる。このことは、Fig. 7に示したT2四面体内の結合長変化においてNaが最も小さいこととも整合する。また、NaではT2カチオンとT1四面体のOとの結合次数が同様の理由から大きくなり、さらにT1四面体内の結合次数は、単位セル当たりの数の少ないSi四面体ではほぼ同じであるが、数の多いAl四面体では $Na > Li > Ca$ の順となっている。元素が侵入していない場合、よりイオン性の高いAlからOを介してT1四面体のSiに電荷が流れ込むが⁹⁾、侵入元素が存在すると、侵入元素からの電荷がT2四面体のSi

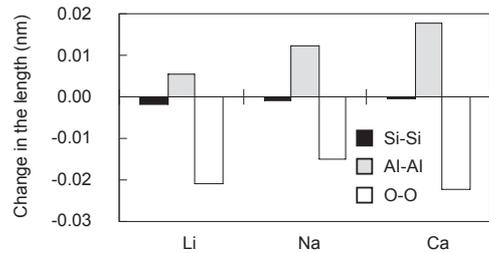


Fig. 11 Change in the average length between homogeneous elements located at opposite corner in the six-membered ring

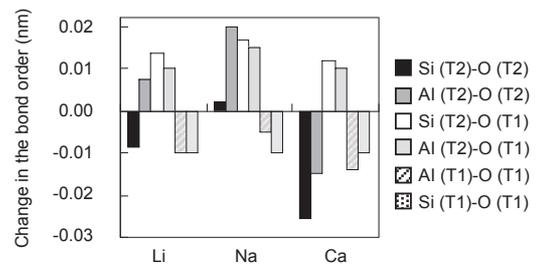


Fig. 12 Change in the bond order between cation and O in tetrahedron

へ流れ込むため、T1四面体のAlからの電荷の流出が少なくなって結合次数が高くなると推定される。侵入元素からの電荷の流出はイオン性に比例していることから、Caに比べてNaが侵入した場合のT1四面体のAl-O結合次数が高くなるものと考えられる。これらのことから、Naは六員環の収縮量は少ないが、六員環をc軸と垂直方向に連結する結合を収縮させるためにa, b軸方向の格子定数および体積を収縮させるものと考えられる。

以上のことより、Naの侵入エネルギーが特異的に小さいことは、Naのイオン半径が小さく六員環中心に侵入して骨格原子との距離が近いこと、イオン化エネルギーが小さく、周囲に電荷を放出して六員環内の結合力を高め、骨格を安定化するためであると考えられる。一方リチウムは、イオン半径がさらに小さくイオン化エネルギーも大きいために、周囲との相互作用が小さく、Naほどの侵入エネルギーを示さないものと推測される。

4. まとめ

第一原理計算を用いた構造最適化計算により、コーディエライトのチャンネル内にはポテンシャルの低い空間がc軸方向に広がり、種々のアルカリ、アルカリ土類元素が、チャンネル内で第一イオン化エネルギーに対応した電荷を放出して安定化できることを見いだした。

侵入元素は、侵入位置によって多面体との相互作用が異なり、六員環に近い位置に侵入する元素ほど六員環の構造変化に与える影響が大きく、より対称性の低い位置に侵入する元素ほど、格子に与える影響が大きいと考えられる。また、Naはイオン半径およびイオン化エネルギーがともに小さいため、コーディエライト骨格と強く相互作用し、骨格の結合を強めることで安定化するものと考えられる。

本研究では、コーディエライトに対し第一原理計算を適用したが、材料開発を行う上で原理原則に基づく考察は極めて重要である。これまでは、古典的理論、機器分析に基づく考察が主流であったが、実験データを必要としない第一原理計算はより重要性を高めるものとする。この第一原理計算の利点は、未知の材料の予測が可能であると同時に、最先端の機器を用いた分析同様、原子レベルでの構造、結合状態、電荷の状態を知ることができる、すなわち実験と分析が同時に行える点である。本論文では、実験では困難な単結晶の特定部位に異種元素を導入した場合の構造の変化とその理由を見いだすことができた。

現実の材料系をそのまま計算することはまだ難しいが、適切なモデル化により本質を捕らえることが可能になってきており、積極的に活用し材料開発に生かしたい。

最後に、解析を行うに当たりご指導頂いた、東北大学大学院未来科学技術共同研究センター開発研究部の宮本明教授に感謝の意を表す。

<参考文献>

- 1) Gibbs, G.V., Am. Mineral., Vol. 51 (1966), pp. 1068-1087.
- 2) Daniels P., Am. Mineral., Vol. 77 (1992), pp. 407-411.
- 3) Kolesov, B. A., and Geiger, C. A., Am.Mineral., Vol. 85 (2000), pp. 1265-1274.
- 4) Winkler, B., Milman, V. and Payne, M. C., Am. Mineral., Vol. 79 (1994), pp. 200-204.

- 5) Evans, D. L., Fisher, G. R., Geiger, J. E. and Martin, F. W., J.Am.Ceram.Soc., Vol. 63 (1980), pp. 629-634.
- 6) Teter, M. P., Payne, M. C. and Allan, D. C., Phys. Rev. B, Vol. 40 (1989), pp. 12255-12263.
- 7) Delley, B., Ellis, D.E. and Freeman, A. J., J. de Physique, Vol. 41 (1980), pp. 437-440.
- 8) Hasegawa, J., Ito, M., Itoh, S. and Kondo, T., J. Ceram. Soc. Japan, Vol. 133 (2005), pp. 626-629.
- 9) Fischer, T. H., Almlöf, J., J. Phys. Chem., Vol. 96 (1992), pp. 9768-9774.
- 10) Perdew, J. P. and Yang, Y., Phys. Rev. B, Vol. 23 (1992), pp. 13244-13249.
- 11) Delley, B. J., Chem. Phys., Vol. 92 (1990), pp. 508-517.
- 12) Shannon, R. D., Acta Crystallogr., Sect. A, Vol. 32 (1969), pp. 751-767.



<著 者>



長谷川 順
(はせがわ じゅん)
開発部
博士 (工学)
計算機シミュレーションを活用した
新機能材料の開発に従事



伊藤 みほ
(いとう みほ)
開発部
博士 (工学)
計算機シミュレーションを活用した
新機能材料の開発に従事



伊藤 昇平
(いとう しょうへい)
(株)デンソーアイテック
代表取締役社長
工学博士



近藤 哲生
(こんどう てつお)
常務役員
エンジン機器事業部担当