

ガス吸蔵材料における安定性評価に関する研究

研究代表者名

産業技術総合研究所・計算科学研究部門・池 庄 司 民 夫

研究分担者名

産業技術総合研究所・計算科学研究部門・小 川 浩、手 塚 明 則

物質・材料研究機構・計算材料科学研究センター・片 桐 昌 彦

東北大学・学金属材料研究所・川 添 良 幸、水 関 博 志、佐 原 亮 二、Belosludov, Rodion

1. はじめに

「ガス」は、その流動性と圧縮性から使いやすい面もあるが、エネルギー源として見た時そのエネルギー密度が低いので、それを種々の形で貯蔵する必要がある。例えばメタンハイドレートでは、メタンが、水分子が作る氷に似た骨格の中に貯蔵されている。水素吸蔵合金では合金結晶の空隙に水素が保存される。このような吸蔵材から効率よくガスを取り出す、あるいは効率よく吸蔵させるには、これら吸蔵材の安定性が重要である。過度に安定な場合は、ガスを取り出す時にエネルギーが必要であり、不安定ならガスを吸収できない。このような安定性は単に熱力学的な面だけでなく、速度論的な面や機械的な面からの検討も実用上重要である。

以上のように単一の側面からだけでなく、種々の面からの検討が必要になることがわかる。このようなガス吸蔵は、一般的に複雑な様相を示していることが多いが、それを純粋な形で検討することは、ガス吸蔵の現象を理解し、その開発を促進する上で重要である。そこで本研究では、計算科学的に種々の面からガス吸蔵材の安定性について検討する。

本研究では、このような安定性と吸蔵について、第一原理的なシミュレーションから評価・予測を行うと同時に、どのようなパラメータを持つと安定かつ大きな吸蔵量と可逆的な出し入れが可能かを分子動力学および統計力学の面から検討する。さらに、格子力学など、機械的な側面からの安定性も議論する。

ガス吸蔵材料には種々の結晶や化合物が知られているが、それらの中にはガス吸蔵の特性に関連して興味ある物性を示すものが多い。例えば、水素貯蔵材として良く研究されている LiBH_4 には、リチウムイオン伝導の高い相が存在することが最近見つかっている。このような材料についても、シミュレーションの対象とした。

2. 研究経過

ガス吸蔵材には、種々のタイプがあるが、ここでは、ハイドレート、マイクロ孔金属錯体物質(MOM)、合金などを対象として、このような基材(ホスト)と吸蔵されるガス(ゲスト)との相互作用を種々の計算科学的手法で記述する。そのために、以下の3点から、安定性を評価する手法を検討した。

(1) 第一原理計算

ゲスト-ホスト分子内および分子間の相互作用の定量的解析には、第一原理計算が必要であり、金属材料研究所で開発している全電子密度汎関数理論の TOMBO などの電子状態計算プログラム、分子系で一般的なガウシアン、結晶系でよく使われる VASP を対象に応じて使う。

(2) 格子力学計算

異なる構造をもつ氷とハイドレートの動力学、熱力学、機械的性質を広い圧力-温度領域で原子レベルのモデル化には格子力学が適している。

(3) 分子動力学計算

材料の安定性と吸排出の速度、およびイオン拡散などの種々の特質を評価するには、第一原理分子動力学が適しているが、イオン拡散の計算には大きな系を対象にする必要があるため、産業技術総合研究所で開発している FEMTECK を用いる。

以上の計算では、計算するパラメータ領域が広いので、スーパーコンピュータを用いて有効に進める。

3. 研究成果

水素吸蔵合金は、古くから可逆的に水素を出し入れできる水素貯蔵材として知られている。しかし、その水

素化時の構造安定性を支配する因子については不明な点が多い。そのような水素化時の安定性について、古典分子動力学計算から考察した。多くの機械的特性が、合金を構成する各原子のサイズに依存することがわかり、水素化時の安定性にどのような合金元素の組み合わせがよいかを推測する手段となるという重要な発見が得られているが、これをどのように発展させるのが良いのか議論して、種々のプロジェクトでの研究に寄与した。

(1) ミクロ孔金属錯体物質(MOM)

我々のグループでは独自に第一原理計算プログラム TOMBO を開発している。今年度は、MOM に共通する芳香族有機化合物リンカーと水素分子の相互作用に注目し、ベンゼン分子-水素分子からなるミニマムモデルを導入して、TOMBO コードを用いた第一原理計算により、その結合エネルギーを評価した。特に、リンカーに Li 原子をドーピングすることによる MOM-水素分子間の結合エネルギー、電荷移動とその起源を詳細に検討した。その計算結果を汎用第一原理計算プログラム (VASP, SIESTA) とも比較した。この計算成果は修士論文の形でまとめた。

(2) ハイドレート

水素クラスレート内のゲスト-ホスト間とゲスト-ゲスト間相互作用を正確に求めるために、ケージ状に配置した水分子内のゲスト分子の影響を系統的に調べた。水分子の構造はクラスレート CS-II の一部から大小二つのケージを抜き出した構造を初期構造とした。Gaussian コードを用いてケージ内にメタン分子を含んだ系の構造最適化を MP2/6-31+G(d) レベルで行った。HF/6-31+G(d)、B3LYP/6-31+G(d) ではメタン分子と水分子のネットワーク間の相互作用を再現出来ないことが明らかになった。より一層の高精度第一原理計算の開発・実装が望まれる。

(3) リチウムボライド (LiBH₄)

水素ガスの吸蔵材料として有望なリチウムボライド (LiBH₄) には、Li イオンの高いイオン伝導性の相のあることが、最近、折茂ら (東北大) により発見されている。このイオン伝導機構について調べるため有限要素基底を用いることで高並列性を実現した第一原理計算コード FEMTECK を用いて、200~300 原子程度の系をスーパーセルとして第一原理分子動力学計算を行った。水溶液中でのプロトンなどのイオン拡散は、第一原理分子動力学シミュレーションで再現されているが、固体中のイオン拡散は活性化エネルギーが高く困難である。そこで、実際の現象の観測される 400K よりかなり高い温度に設定することでイオン伝導が再現できた。現在、その機構を解析中である。

4. まとめ

それぞれの系に適するプログラムコードを用いて、ガスの吸着特性やイオン伝導について調べた。これまでにない大規模あるいは高精度計算の要求される系なので、まず計算精度の検討を行っているところである。計算精度が十分に確かめられたなら、次に吸着機構や伝導機構の解明に踏み込んでいきたい。