

計算科学的手法に基づく 水素貯蔵材料の研究

小川 浩*

1. はじめに

水素は燃焼時に水しか排出しないクリーンなエネルギー媒体として実用化が期待されている。特に水素燃料電池車の普及のために、水素を安全かつ大量に運べる軽量コンパクトな水素タンクの開発が急がれている。現在の主流である高圧圧縮方式よりも高いスペース効率で水素を貯蔵するために水素貯蔵材料の利用が検討されているが、現状で重量密度、体積密度、吸放出温度、コスト等、全ての条件を満たす水素貯蔵材料の実用化には至っていない。著者らはNEDO水素貯蔵材料先端基盤研究事業計算科学グループの基で、水素貯蔵材料の高性能化や新規貯蔵物質の開発に向けた研究を行ってきた。当グループの目的は、計算科学的手法を水素貯蔵材料に適用して原子スケールで現象を理解し、貯蔵特性向上への方策を探ることである。

計算科学は実験・理論に並ぶ第3の手法としてスパコン黎明期からその重要性が説かれてきた。最近ではシミュレーションという言葉もすっかり定着し、研究現場での活用も盛んである。金属中の水素に関しては深井らによる先駆的な計算科学的研究⁽¹⁾があり、格子中の水素の存在状態への理解は、かなり進んできた。しかし多量の水素の吸放出や転位・表面の影響といった実材料での特性を議論するには計算科学の実力は未だ不十分であり、計算科学で得られた結果が材料開発に直接結びつくレベルに到達しているとは言い難い。候補物質のスクリーニングに計算科学を積極的に用いている製薬業界等と比べても、水素貯蔵材料開発における計算科学の活用にはまだ多くの課題がある。本稿では著者らが水素貯蔵材料について実施してきた研究結果を紹介しながら、計算科学の応用について考察する。

2. 計算手法と構造モデル

計算科学的手法には対象のスケールや目的に応じて様々な種類があるが、本稿で扱うのは原子スケールのものである。

原子レベルでの計算法は、原子間の相互作用エネルギーを量子力学的に扱うか古典力学的に扱うかの2つに大別され、前者を特に第一原理計算法と呼ぶ。第一原理計算法には分子軌道法、密度汎関数法、経路積分法などがあり、古典力学的手法には古典分子動力学法、モンテカルロ法などがある。水素は電子よりは重いものの通常元素よりは軽いいため、量子力学的に取り扱うのが好ましい。しかし第一原理法は計算量が原子数の3乗等で増大するため数百原子以上の系の計算は困難であり、絶対零度以外の有限温度での動力学シミュレーションの計算負荷も非常に大きい。

一方、材料のシミュレーションでは実験での「試料」に相当する「構造モデル」の取り方が重要である。例えば結晶中の転位をシミュレートする場合、密度汎関数法で一般的な3次元周期境界条件を課すと、転位が本来持っている運動や配置の自由度が制限される。境界条件を順次外していけば自由度の制限を減らす(無くす)こともできるが、モデルが大規模化して計算や解析が困難となる。元々転位は高密度で安定に存在できないため、数100原子規模の転位モデルでは転位密度が高すぎて、現実系との乖離も危惧される。他の格子欠陥や複雑な系のモデル化においても、程度の差はあるが同様の事が言える。

古典力学的手法は第一原理計算法に比べて大規模なモデルを扱うことができる。しかし対象となる構造や現象の空間スケール・時間スケールによっては、計算時間の制限内に納まるよう小規模なモデルを用いたり、現実より高い温度を設定する場合もある。水素貯蔵材料先端基盤研究事業では様々な水素貯蔵物質・材料についての計算を行う中で、解析したい物性や現象、材料の構造に合わせて計算手法や構造モデルを適宜選択した。また、より高度な計算のためのソフトウェア整備も併せて行った。以下、それらの中から幾つかの例を取り上げて解説する。

3. ゼオライト鋳型炭素への水素吸着

京谷ら⁽²⁾によって開発されたゼオライト鋳型炭素(Zeo-

* 独立行政法人産業技術総合研究所ナノシステム研究部門主任研究員(〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1) Computational Study of Hydrogen Storage Materials; Hiroshi Ogawa (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba)

Keywords: hydrogen storage, density functional theory, molecular dynamics, zeolite-templated carbon, vanadium, dislocation
2012年12月26日受理[doi:10.2320/materia.52.342]

lite-Templated Carbon = ZTC)は室温において2.2 mass% (34 MPa 水素圧力下)という、炭素系の中で特に高い水素貯蔵能を示す材料であり、更なる水素吸着量増大による水素貯蔵への応用が期待されている。ZTCは鋳型であるゼオライトの空孔内で重合された曲率を持つグラフェン状断片が構造ユニットとなり、それらがゼオライトの空孔チャンネルに沿って3次元的に連結した形状(図1)を取る⁽³⁾。フッ酸処理で取り除かれたゼオライト骨格部分がZTCでのポアとなる。これにより比表面積が大きく(約4000 m²/g)、ナノサイズのポアを大量に含んだ、水素貯蔵に適した構造が実現されている。ZTC中の水素は物理吸着によってZTCポア中に水素分子の形で存在していると考えられるが、これを触媒によって水素原子に解離し、スピルオーバー⁽⁴⁾でグラフェン状表面を移動・化学吸着させて水素吸着量を増やすことが可能かどうかについて、計算科学的な検討を行った⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾。

まず曲率を変えた屈曲グラフェン表面への解離した水素原子の化学吸着エネルギーを分子軌道法により計算した⁽⁵⁾⁽⁶⁾。計算にはGaussian 03⁽⁹⁾を用いた。ZTC中の構造ユニットはC₃₆H₉程度の大きさで推定されているが⁽³⁾、これに近い大きさで曲率の異なる4種類の分子(C₂₄H₁₂, C₂₀H₁₀, C₂₈H₁₄, C₃₆H₁₂)を構造モデルに用いた(図2)。最初のC₂₄H₁₂(coronene)は平面状分子であり、以下順に曲率が大きくなる。それぞれのモデルにおける水素原子の吸着エネルギーを比較したところ、平面構造では分子の内周より外周(エッジ)の方が大きく、また平面よりも曲面(凸面側)の方が大きいことが示された。この結果から、十分な量の水素原子が供給されれば屈曲グラフェン表面上に化学吸着させることが可能であると

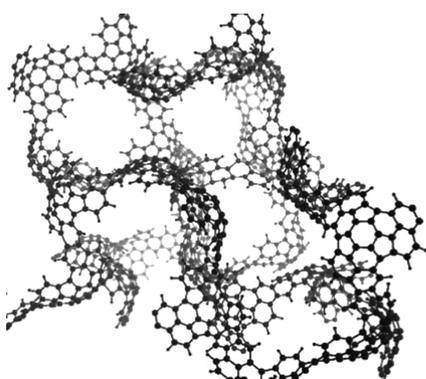


図1 ZTCの構造⁽³⁾。

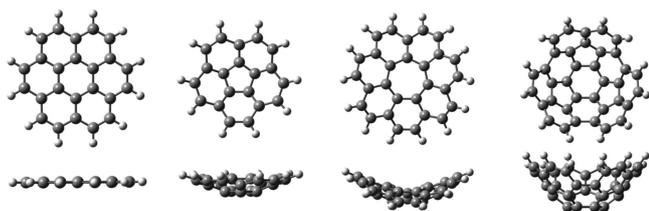


図2 ZTCの構造モデルに用いた分子4種の正面および側面図。左から右にC₂₄H₁₂(coronene), C₂₀H₁₀, C₂₈H₁₄, C₃₆H₁₂。

推測された。

次に屈曲グラフェン表面上で水素原子が拡散可能かどうかについて検討した⁽⁷⁾⁽⁸⁾。用いた手法は核の量子性を考慮し有限温度での動力学シミュレートが可能な経路積分分子動力学(PIMD)法⁽¹⁰⁾である。構造モデルは一番曲率の大きなC₃₆H₁₂とした。計算で得られたC₃₆H₁₂凹面側の各吸着サイト(エッジから中央部へ $\alpha, \beta_1, \beta_2, \gamma, \delta$ で表記した)とサイト間バリアのエネルギーダイアグラムを図3に示す。分子内周側ではサイト間のエネルギーバリアが20 kJ/mol程度と低く、室温での水素原子拡散がある程度可能であると思われる。実際に系の温度を100 K, 300 K, 600 K, 900 Kに設定して動力学計算を行ったところ、300 K以上で水素原子のサイト間移動が観察された。

これらの結果に基づき、ZTCの開発元である東北大多元研において、白金触媒添加ZTCによる水素の吸着実験を行った⁽¹¹⁾。その結果、低水素圧領域でスピルオーバー水素の吸着によると思われる最大20倍の水素吸蔵量の増加が観測された。またZTCをバルク的に一軸圧縮することで局所曲率を変化させた実験では、実際にCO₂の吸着量が増加することが分かった。

更に元素置換によるZTCへの水素化学吸着エネルギー制御の可能性についても計算科学的検討を行った⁽⁶⁾。平面状coronene中の2つの炭素原子を窒素原子で置換したモデルを考え、窒素置換位置を変えた場合に水素吸着に有利なサイトがどう変わるかを調べた。その結果、水素が吸着されやすいサイトは窒素置換位置の取り方で大きく異なり、coronene内周でparaの位置を窒素で置換するのが吸着エネルギー的に最も有利であった。この結果についての実験的検証は今後の課題である。

4. β 相バナジウム水素化物における元素置換と転位の効果

バナジウムは室温付近で水素吸放出が可能なbcc金属で、水素吸蔵合金の構成元素として多くの研究がなされてきた⁽¹²⁾。水素貯蔵材料先端基盤研究事業金属系グループでは、 β 相V-Mo系合金水素化物のNMR解析により、Mo置換によるTサイト占有水素の増加と水素拡散の活性化エネルギー

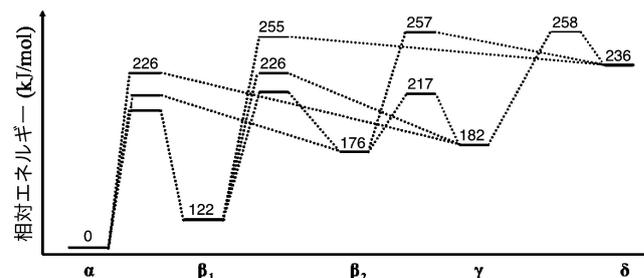


図3 屈曲グラフェンモデル(C₃₆H₁₂)凹面上の水素吸着サイト($\alpha, \beta_1, \beta_2, \gamma, \delta$)とサイト間拡散障壁のエネルギーダイアグラム。

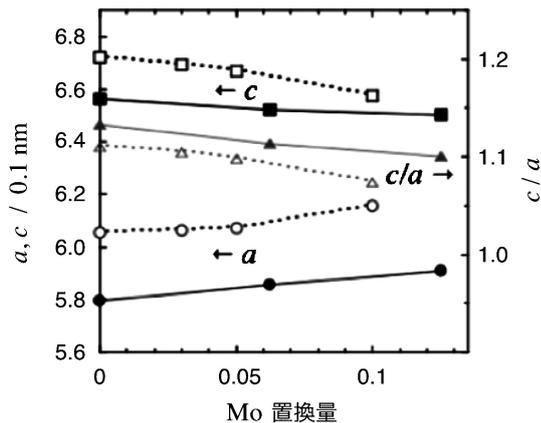


図4 V-Mo系 β 相水素化物の格子定数のMo濃度依存性. 黒が計算値($H/M=0.5$, 0 K), 白抜きは実験値⁽¹⁴⁾($H/M=0.68$, 室温).

一変化を観測した⁽¹³⁾. その発現メカニズムを調べるために、バナジウムの一部をMoやCrで置換した場合の変化を密度汎関数法によって解析した. 用いた構造モデルは16個の金属原子(V, MoまたはCr)から成る正方晶 β 相水素化物⁽¹⁴⁾で、8~9個の水素原子をOサイトあるいはTサイトに配置して、構造緩和後の各サイトでの水素吸着エネルギーとNEB法によるサイト間水素拡散障壁を計算した⁽¹⁵⁾. 計算コードにはVASP⁽¹⁶⁾を用いた.

計算により得られた格子定数の元素置換量依存性は金属系グループの測定結果と良く一致した(図4). 元素置換による影響は c/a 比の変化と関連しており、原子半径の大きなMoでVを置換すると c/a 比が0.02程度減少し、Oサイト水素が占有するZ1サイトのサイト半径を縮小させる. 結果的にZ1サイトに吸着していた水素が不安定化し、隣接するTサイトへの移動を促進することが分かった. この傾向は $H/M > 0.5$ において顕在化し、Mo置換とCr置換ではMoの方により強く現れた(図5). NEB法によって得られた水素拡散のエネルギー障壁の値はMo置換とCr置換で異なっており、Mo置換では置換原子近傍でエネルギー障壁が増大したが、Cr置換での変化は小さかった. これらの結果は、金属系グループで得られた実験結果の解釈や今後の合金設計に有用な示唆を与えるものである.

一方、金属系材料では繰り返し吸放出に伴う水素吸蔵特性の劣化が問題となるが、その原因の一つに格子欠陥の増加が挙げられている. 金属系グループでは陽電子消滅や中性子全散乱を用いた格子欠陥に関する解析を行っているが、それに合わせて計算科学グループでは転位が構造解析データに与える影響を調べた⁽¹⁷⁾. 計算手法は半経験的原子間ポテンシャルに基づく古典分子動力学法で、 α 相および γ 相バナジウム水素化物中に刃状転位を配置した構造モデルを用い、転位密度を変えながら二体分布関数を計算した. その結果、転位を含む系での二体相関は単結晶と比べてブロード化しており、中~長距離における二体相関の減衰の大きさと転位密度の間には良い相関があることが分かった. これは繰り返し吸放出を

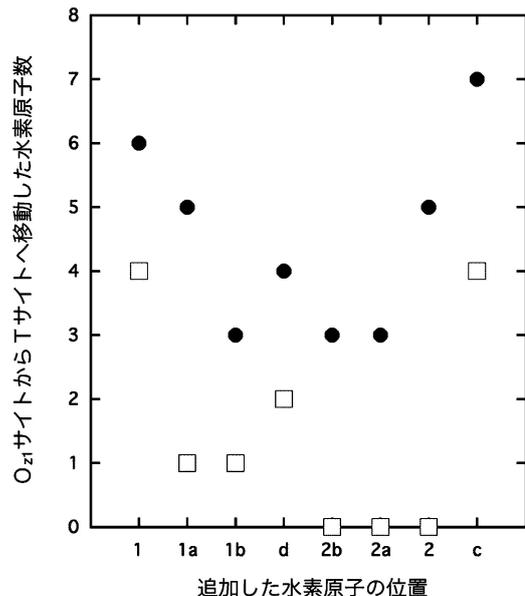


図5 Mo置換(黒丸)およびCr置換(四角)バナジウム水素化物におけるTサイト占有水素数の変化. 横軸は水素原子を追加配置($H/M=0.5625$)したTサイトの名称.

行った水素化物を構造解析する上で重要な情報になり得ると考えている.

金属系材料についてはナノ粒子水素化における構造変化や粒径依存性の古典分子動力学解析⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾を行ったほか、非金属系⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾、クラスレート⁽²¹⁾、BN⁽²²⁾を始めとする様々な材料の水素貯蔵特性について計算科学的解析を行った. それらの詳細は各々の文献に譲る.

5. ソフトウェアの開発と公開

水素貯蔵材料の計算科学的解析をより高度化し、材料開発からの期待に答えていくためには、大きく2つの方向性が考えられる. 一つは材料中の水素の挙動をより正確に記述・解析できる高速計算コードの開発、もう一つは材料の構造モデルを系統的に構築するためのツールの整備である. 水素貯蔵材料先端基盤研究事業ではそれらの目的に沿ったソフトウェア開発も行った.

東北大学金属材料研究所では全電子混合基底法に基づく第一原理計算コードTOMBOの開発・改良を行った. 混合基底の採用により比較的少ない平面波で電子状態を記述でき、水素を含む系についても高々300 eVのカットオフ・エネルギーで収束するため、計算時間の短縮が可能である. TOMBOを使った計算としては、ニッケル触媒による水素分子の解離シミュレーションを行った⁽²³⁾. TOMBOは東北大学金属材料研究所のウェブサイトで開催中である⁽²⁴⁾.

モデリングツールに関しては、前項で述べた転位のシミュレーション用に「転位工房」を新規開発した(図6). これは全空間群の結晶構造中に任意(刃状/螺旋/混合)の転位を複数

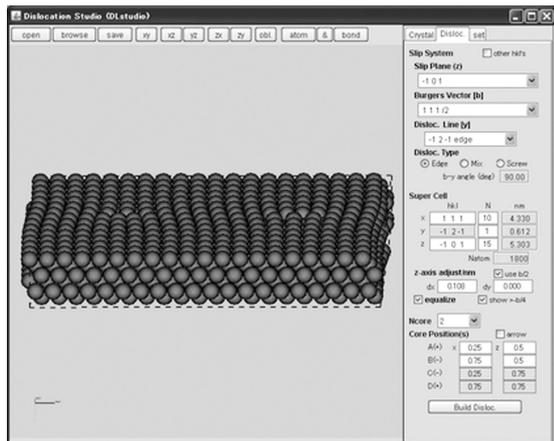


図6 転位工房の操作画面。

本配置した構造モデルを発生するツールで、3次元および2次元の周期境界条件に対応している。水素貯蔵材料向けの機能として通常のball表示やball & stick表示の他に、水素原子のみをball表示する機能を実装している。「転位工房」は「粒界工房」「結晶粒工房」と合わせて、格子欠陥シミュレーション用モデリングツールとして産業技術総合研究所のウェブサイトで公開中である⁽²⁵⁾。

6. 今後の展望

水素貯蔵材料の特性変化やその発現機構を理解するための手法として、計算科学は今後ますます重要になるものと思われる。実際の材料開発に貢献できるレベルに到達するには多くの計算例を蓄積し、実験結果との比較を通して、実験系と計算系の双方にフィードバックしていくことが求められる。計算科学はスパコンの性能向上と共に主に物理・化学分野の研究者を中心に発展してきたため、材料分野での活用法については必ずしも明確でなかったと思われる。材料研究への応用には、高性能スパコンやソフトウェアの整備に加えて、「材料シミュレーション」の立案・実行・解釈ができる人材が必要である。材料と計算の双方に精通した研究者の育成と実験研究者との連携強化により、水素貯蔵材料の性能向上への計算科学の貢献度を高めていくことが望まれる。

本稿で紹介した研究は「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」

および「燃料電池自動車用水素貯蔵材料に関する調査研究」の基、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託を受けて行われた。

文 献

- (1) Y. Fukai: The Metal-Hydrogen System, Springer, (1993).
- (2) T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue and A. Tomita: Chem. Mater., **9** (1997), 609-615.
- (3) H. Nishihara, Q.-H. Yang, P.-X. Hou, M. Unno, S. Yamauchi, R. Saito, J. I. Paredes, A. Martinez-Alonso, J. M. D. Tascoón, Y. Sato, M. Terauchi and T. Kyotani: Carbon, **47**(2009), 1220-1230.
- (4) W. C. Corrner and J. L. Falconer: Chem. Rev., **95**(1995), 759-788.
- (5) M. Kayanuma, U. Nagashima, H. Nishihara, T. Kyotani and H. Ogawa: Chem. Phys. Lett., **495**(2010), 251-255.
- (6) M. Kayanuma, T. Ikeshoji and H. Ogawa: Bull. Chem. Soc. Jpn., **84**(2011), 52-57.
- (7) K. Suzuki, M. Kayanuma, M. Tachikawa, H. Ogawa, H. Nishihara, T. Kyotani and U. Nagashima: Comp. Theo. Chem., **975**(2011), 128-133.
- (8) K. Suzuki, M. Kayanuma, M. Tachikawa, H. Ogawa, H. Nishihara, T. Kyotani and U. Nagashima: J. Alloys Compd., **509S**(2011), 868-871.
- (9) Gaussian 03, <http://www.gaussian.com>.
- (10) K. Suzuki, M. Shiga and M. Tachikawa: J. Chem. Phys., **129** (2008), 144310
- (11) 西原洋知, 京谷 隆ら: 投稿中.
- (12) E. Akiba and H. Iba: Intermetallics, **6**(1998), 461-470.
- (13) K. Asano, S. Hayashi, Y. Nakamura and E. Akiba: J. Alloys Compd., **507**(2010), 399-404.
- (14) Y. Noda, K. Masumoto, S. Koike, T. Suzuki and S. Sato: Acta Cryst., **B42**(1998), 529-533.
- (15) P. T. V. Bac, *et al.*: J. Alloys Compd., 投稿準備中.
- (16) VASP, <http://www.vasp.at>.
- (17) H. Ogawa: J. Alloys Compd. (2013), 印刷中.
- (18) H. Ogawa: J. Alloys Compd., **509S**(2011), 853-856.
- (19) A. Yamane, F. Shimojo, K. Hoshino, T. Ichikawa and Y. Kojima: J. Chem. Phys., **134**(2011), 124515.
- (20) K. Yamauchi, I. Hanada, H. B. Huang and T. Oguchi: Appl. Phys. Lett., **99**(2011), 181904.
- (21) R. Belosludov, O. Subbotin, H. Mizuseki, Y. Kawazoe and V. Velosludov: J. Chem. Phys., **131**(2009), 244510.
- (22) N. S. Venkataramanan, R. V. Belosludov, R. Note, R. Sahara, H. Mizuseki and Y. Kawazoe: Chem. Phys., **377**(2010), 54-59.
- (23) R. Sahara, H. Mizuseki, M. H. F. Sluiter, K. Ohno and Y. Kawazoe: RSC Advances (2013), 印刷中.
- (24) TOMBO, <http://www-lab.imr.tohoku.ac.jp/~tombo/>.
- (25) URL: <http://staff.aist.go.jp/h.ogawa/Hsim/>.