

平成 21 年 4 月 15 日現在

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2006～2008

課題番号：18310067

研究課題名 (和文) 高濃度水素ガス吸蔵ナノポーラス材料の理論設計

研究課題名 (英文) Theoretical Design of Nanoporous Materials for Hydrogen Storage
Materials

研究代表者 川添 良幸 (KAWAZOE YOSHIYUKI)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：30091672

研究成果の概要：

水素貯蔵材料として水素ハイドレートが注目を集めている。ハイドレートを水素貯蔵材料として使うために、広範囲の圧力、温度領域でこれらの相の安定性と水素貯蔵量の情報を求める計算手法を開発した。有機金属構造体 MOF に関しては Fe, Cu, Co, Ni, Zn を含む MOF に Li を付加した系の安定構造と水素分子吸着エネルギーを評価し、Zn の MOF-5 系が水素貯蔵材料として好ましい物性を持つことを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	5,600,000	0	5,600,000
2007年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
2008年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
年度			
年度			
総計	15,100,000	2,850,000	17,950,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：金属有機構造体、動的安定性、吸着エネルギー、水素ハイドレート、ヘルプガス、プロパン、第一原理計算、格子動力学

1. 研究開始当初の背景

環境への配慮や限りあるエネルギー資源の有効利用などへの意識の高まりにより、エネルギーの生産および供給方法に大きな変化が生じようとしている。化石燃料や核燃料は今後も重要なエネルギー源であると考えられるが、従来のエネルギー供給・貯蔵技術に代わるクリーンで安価、小さくかつより効率的なエネルギー技術開発、つまり、高濃度で水素ガスを貯蔵・供給できる技術開発が緊急

課題である。本プロジェクトの目的は、本技術を実現するための材料の物理的/化学的性質を理論/計算により設計することで、従来のエネルギー資源に匹敵する代替資源を提案することである。実用に供するために要請される水素ガスの貯蔵・供給技術レベルを実現するためには新規材料の発見および新規機能発現のための基礎的研究が必要である。解決すべき問題は、①貯蔵材料の寿命(安定性)、②燃料電池が必要とする水素純度、③

水素の吸収と放出の可逆性、④必要な燃料供給の頻度およびそれに要する時間、⑤水素の供給圧力、⑥システム全体の安全性、毒性、システム全体の効率およびコスト、等である。しかし、今日でも燃料電池自動車に供給するだけの水素の貯蔵特性を満足する材料はない。

水素貯蔵材料として期待される有機金属構造体(MOF: Metal Organic Framework)の吸着能力に関する報告は従来から多数なされている((S. Kitagawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 2334 とその引用文献)。最近、Yaghi らのグループにより MOF への H₂ 吸着量について研究報告がされ、20 気圧下、78K において 4.5wt.%, 室温において 1.0wt.% という結果が得られている(N. L. Rosi *et al.*, *Science* **300** (2003) 1127-1129)。しかし、このように MOF に関しても、DOE 目標(研究期間中にこの目標値は引き下げられた。)の 6wt.% を超える水素貯蔵量を有する物質についての報告は皆無である。

水素貯蔵材料としての応用の可能性を持つ他のタイプの材料はクラスレートである。クラスレートは水と小さなゲスト分子から構成される挿入型化合物であり、水素結合により様々な構造を形成する。これらの化合物は水分子がゲスト分子の周りに籠状に配位することで形成される。有望な構造には、sII 構造、Jeffrey の III - VII 型クラスレート構造、セミクラスレート構造が挙げられている。(G. A. Jeffrey, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Elsevier Science Ltd. **6** (1996) 757-788)。

2. 研究の目的

本研究課題の目的は、DOE 目標実現に向け、様々な材料の原子構造とその物理的・化学的性質を第一原理シミュレーション計算によ

って設計し、従来の化石燃料に匹敵するエネルギー移送効率を有する MOF による代替資源を提案することである。

我々は、これまでに既に化学工業の出発原料であるアセチレンなどの分子分離・貯蔵材料として MOF に関するシミュレーション計算を実験家との共同研究で実施しており、MOF の原子構造及び物性に関して十分な知識を蓄積している。本研究課題の目的の一つは、この研究実績を基盤として、MOF を新たな DOE 目標達成の可能性を秘めた水素貯蔵材料の新候補として提案することである。今後は、DOE の指針である水素貯蔵量(6wt%)を有する MOF を実現することが重要である。MOF は分子サイズの非常に多くの孔をもつために、より多くの水素分子を低温および高圧を必要とせず、小さな領域に詰め込むことが可能という利点を持っている。本研究では、MOF 表面において水素を化学吸着ではなく物理吸着させることにより、DOE 目標値を達成させる指針を得ることを目的にしている。

本プロジェクトの目的の二つ目は、第 2 のゲスト分子を含む水素ハイドレートの分子理論を構築し、6.0wt%以上の水素を貯蔵可能な新規水素クラスレートを設計することである。更に、多重占有・ホスト格子の構造最適化に加えて孔内における水素の量子的振る舞いを記述することで、van der Waals および Platteeuw の固溶体理論を汎用性の高い理論に改良する。この理論から(1)水素が安定な多重占有状態となる籠状構造のハイドレート孔の研究、(2)水素や種々のガス分子の様々な籠型占有状態における水素ハイドレートの自由エネルギーおよび状態方程式の計算、(3)水素ハイドレートの化学ポテンシャルの計算、が可能となる。これらの結果に基づき、純粋な水素クラスレートだけでなく二元系水素クラスレートについても温度お

よび圧力に依存する熱力学的安定性を高精度で予測する。

本研究では、上述のように高いポテンシャルを有する材料である (1) 有機金属構造体 (MOF)、(2) クラスレートハイドレートの2つに計算対象を絞り、水素貯蔵材料としての可能性を検討する。

3. 研究の方法

ガス貯蔵利用に向けた MOM の効率的な設計方法を開発するために、第一段階として次のステップを実行した。

(1)

$\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pyz})$ (pyrazine-2, 3-dicarboxylate とピラジン) へのガス (N_2 , O_2) 吸着の研究を行う。我々は以前の研究で、この物質は $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ 混合ガス分離に利用可能なことが分かっている。この系についてゲスト分子による相互作用の大きさやホスト構造の変化について検討し、得られた計算結果と既存の実験データと比較した。

(2)

(1) の MOF の水素吸着能力の評価を行う。この計算では 1D チャンネル内部の H_2 分子の濃度を様々に変化させ、最大吸着量を決定する。さらに 1D チャンネル内部の H_2 分子同士および H_2 と孔の壁との相互作用を第一原理計算を用いて評価した。この MOF の水素貯蔵容量および熱力学的安定性を決定した。

(3)

2.5wt%の水素貯蔵能力のあることが実験により確認されている MOF-505 (biphenyltetracarboxylic acid リンカーで結合した $\text{Cu}_2(\text{CO}_2)_4$) および 2wt%の水素貯蔵能力のある IRMOF-8 (ナフタレンリンカーで結合した $\text{Zn}_4(\text{CO}_2)_6$) における水素貯蔵容量を算定した。これらのホスト構造の熱力学的安定性およびトラップされた水素がこれら

のホスト構造に及ぼす影響について調べ、水素貯蔵容量を向上させるためにリンカーの探索を行った。

(4)

水素貯蔵用の高性能な MOM 構造を設計する際に、コネクターとリンカーの組み合わせで作られる様々なトポロジを持つ洗練された分子ビルディングブロックの構築を行う。ホスト構造の密度を減少させることで水素容量を高めるために、この設計では遷移金属イオンコネクターだけでなく軽金属イオン (Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , および Al^{3+}) 依存性についても検討した。リンカー内への埋め込みにより、 Cu^{2+} や Ni^{2+} 等の吸着性に優れた金属サイトの構築を行った。水素ガスを含むこれらの構造の相互作用を評価し、リンカーの長さとおよび水素分子数の最適な比率を決定した。

(5)

最も有望なビルディングブロックの組み合わせに基づく様々な結晶構造を構築する。これらの物質の様々な圧力や温度条件における貯蔵容量および安定性についての研究を行った。

水素貯蔵材料として、水素クラスレートを実用化するために、様々な圧力および温度におけるこれらの化合物の安定領域を知ることが重要である。ガスハイドレートの温度・圧力の相図の作成を可能にしたクラスレート化合物の理論は現在でも van der Waals や Platteeuw のような先駆者の理論を基にしている。しかし、この理論とそこから導かれる事柄は以下の仮定、つまり、①ケージに入るゲスト分子は1個までとする②ゲスト分子同士は相互作用しない③ホストの格子はケージ内のゲスト分子数と同様にゲスト分子の性質によっても影響を受けない、という仮定に基づくが、これらは多重占有を示す水素

クラスレートが存在することからも誤りであることは明らかである。従って

(1)

ゲスト分子1個が1つのケージを占有する場合だけでなく複数個入っている場合を含めて、ゲストおよびホスト分子の相互作用を考慮した第一原理計算に基づくクラスレートハイドレートの熱統計力学理論を確立した。この場合のゲスト分子のホスト格子への影響およびゲスト分子同士の相互作用を考慮した自由エネルギーの一般式を導出した。

(2)

様々なクラスレートハイドレート内部におけるゲストクラスタの配置についてのエネルギーおよび安定構造に関するデータを第一原理計算により求めた。

(3)

擬調和近似に基づく格子動力学を用いて孔内のゲスト分子のクラスタの配列における結晶の自由エネルギーを計算した。

(4)

提案した方法の妥当性をアルゴン、メタンおよびキセノンハイドレートについて検証し、得られた結果と既存の実験データを比較した。

(5)

純粋な水素ハイドレート構造 II のシミュレーションに関しては、次の物性について、得られた結果と既存の実験データを比較した。

①純粋な水素ハイドレートの形成条件の高精度な予測

②純粋な水素ハイドレートのケージ占有状態の高精度な予測

(6)

THF/H₂ハイドレート構造 II のシミュレーションとして、次の物性について検討した。

①THF 促進剤添加による相安定性の向上を示す。

②水素のケージ占有状態の高精度な予測得られた結果と既存の実験データを比較した。

(7)

必要とされる熱力学的条件において水素クラスレート構造 II を安定化させるための THF 促進剤分子の最適濃度を決定した。

4. 研究成果

第一原理計算により水素分子とリンカー間の相互作用を高精度に求める研究を進めた結果、MOF の安定性について評価でき、Li を添加することにより水素分子の吸着エネルギーを増大できるという結果を得た。最適なポア形状、および大きさをもつ MOF の設計を進めた結果、MOM-5 よりも MOM-505 の構造の方が吸着エネルギーが大きいことが明らかになった。以下に、その詳細について述べる。この有機金属構造体 (MOF) の計算のために、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。本研究期間では、そのプログラムを用いた計算を行い、計算プログラムの妥当性を検証した。MOF 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 MOF-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。このプログラムコードの高速化、並列化、可視化などの改良を継続的に進めた。さらに、水素分子間に働く分散力は通常の第一原理計算では取り扱えないことが知られており、これを改善する新しい計算手法に関する研究も進めた。また、MOF 中の金属原子の吸着エネルギーへの影響を

検討した。第一原理計算により Fe, Cu, Co, Ni, Zn を含む MOM に Li を付加した系の構造を調べた。Zn を除く金属では大きな体積変化を示した。また、Li を付加することにより、MOF と水素分子間の吸着エネルギーは約 0.2eV と大きく向上した。これらの結果より MOM-5 では金属として Zn を使った系が水素貯蔵材料として好ましいことが明らかになった。MOF-5 以外の MOF 構造として、MOF-505, Ni を金属として使った MOF を例にとり、水素分子の吸着エネルギーとサイトの算定を行った。それらの系においても Li 原子による吸着エネルギーの向上を確認した。また、リチウム原子は最大 3 個の水素分子を捕まえることが明らかになった。ポアサイズは吸着エネルギーにも影響し、設計指針の重要な点であることを示した。

ハイドレート CS-II 構造が 220MPa, 234K で約 4.96wt%の水素を吸蔵する実験結果を端に発して、水素貯蔵材料として水素ハイドレートが注目を集めている。ハイドレートを水素貯蔵材料として使うためには、広範囲の圧力、温度領域でこれらの相の安定性と水素貯蔵量の情報が重要である。我々は van der Waals と Platteeuw の固溶体理論に複数ゲストの挿入、ホスト格子の緩和、ケージ内での水素の量子力学的振る舞いを取り入れた計算手法を開発した。ハイドレート構造は CS-I, CS-II, sH の 3 種類、相を安定化させるヘルプガスとしてはメタン分子を計算対象にした。この包接化合物の形成には、水分子とゲスト分子間の相互作用とエントロピー効果の競合する 2 つの要因が重要であることが明らかになった。メタン-水素を含むハイドレートは水素を 5wt%貯蔵する能力を有することが示された。本研究で開発した計算手法は、非調和型の格子力学と第一原理計算により水素ハイドレートの自由エネルギー、状態

方程式、化学ポテンシャルを求めることができる。この計算手法は、シリコンクラスレート、ゼオライト、半導体元素から構成される包接化合物などにも適用できる。さらに、常圧・高温でハイドレートの安定性を保つために必要なガスハイドレートの自己保存効果の研究も行った。水素分子が氷分子の壁を通る拡散を防ぐために、通常の六方晶氷ではなく、アモルファス氷を使うことを提案した。本研究では、高密度、低密度の 2 種類のアモルファス氷の動的性質の計算を行った。これらの氷の水分子は水素結合で繋がっているが、そのネットワークは熱的性質が全く異なっていた。高密度氷では 10nm より厚い水の 2 次元の層で低い振動数モードが見られ、低密度氷では多くの空間を持つ多孔質構造に似たモードであった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

① Qiang Wang, Qiang Sun, Puru Jena, Yoshiyuki Kawazoe, “Potential of AlN Nanostructures as Hydrogen Storage Materials”, ACS Nano, 3, 621-626, 2009, 査読有

② Subbotin O.S., Belosludov V.R., Ikeshoji T, Brodskaya E.N., Piotrovskaya E.M., Sizov V., Belosludov R.V., Kawazoe Y., “Modeling the self-preservation effect in Gas hydrate/Ice systems, materials Transactions”, 48, 2114-2118, 2007, 査読有

③ BELOSLUDOV Iadimir R., SUBBOTIN Oleg S., KRUPSKII Dmitrii S., BELOSLUDOV Rodion V., KAWAZOE Yoshiyuki, KUDOH Jun-Ichi “Physical and Chemical properties of Gas Hydrates: Theoretical Aspects of Energy Storage Application”、Materials Transactions, 48, 704-710, 2007, 査読有

[学会発表] (計 5 件)

① 水関 博志、金属学会平成 21 年度春季大会、2009/03/28、東京都・千代田区

「起算材料科学のフロンティア：新たな飛躍を目指して・水素エネルギー材料」

② 川添 良幸、ICASM2009、2009/01/08、イ

ンド・マデュライ

「Theoretical Prediction of Clean Nanoscale Materials Saving Energy」

- ③ 水関 博志、第7回日本金属学会東北支部研究発表大会、2008/11/29、宮城県・名取市

「第一原理計算プログラムパッケージ TOMBO を用いた水素吸蔵材料に対する全電子混合基底計算」

- ④ BELOSLUDOV R.V.、International Nanobio& CleanTech2008、2008/10/28、アメリカ・サンフランシスコ

「Ab Initio Study on the Wuantum Dot Organic Ligand Interface: Effect of corer Structure in Cytotoxicity」

- ⑤ 水関 博志、CECAM国際会議、2008/06/11、フランス・リヨン

「Ab initio Calculations of Wuantum Transport through Atomic and Molecular Wires」

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川添 良幸 (Kawazoe Yoshiyuki)
東北大学・金属材料研究所・教授
研究者番号：30091672

(2) 研究分担者

ベルスルドフ ロディオ
(BELOSLUDOV RODION)

東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号：10396517

佐原 亮二 (SAHARA RYOJI)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号：30323075

水関 博志 (MIZUSEKI HIROSHI)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号：00271966

高橋 まさえ (TAKAHASHI MASAE)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号：80183854

Inerbaev Talgat (INERBAEV TALGAT)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号：90431600

本郷 研太 (HONGOU KANTA)
東北大学・金属材料研究所・研究支援者
研究者番号：60405040

Weng Hngming (WEN HONGMING)
東北大学・金属材料研究所・研究支援者
研究者番号：30447172

西松 毅 (NISHIMATU TAKESHI)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号：70323095

(3) 連携研究者