

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2014

課題番号：23241027

研究課題名(和文) 高密度水素吸蔵金属有機材料の超高速高信頼設計

研究課題名(英文) Ultra high-performance and -reliability design of metal-organic materials for high-density hydrogen storage

研究代表者

川添 良幸 (Kawazoe, Yoehiyuki)

東北大学・未来科学技術共同研究センター・名誉教授

研究者番号：30091672

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 37,800,000円

研究成果の概要(和文)：エネルギー問題解決の基盤に関し、ファンデルワールス力絶対値算定法を確立し、それを活用すべくゲスト分子の水素を筆頭とする各種気体分子を貯留するケージ状物質をホストとする複合体に対する第一原理理論・シミュレーション研究を実施した。

構築したシミュレーション計算プログラムは一般的なものであり、現状の第一原理計算においてファンデルワールス力を現象論的に扱っているレベルを抜本的に改善し、今後、広範な活用が期待できる。提案した有機金属構造体、クラスレートハイドレート等の各種気体貯留材料は、今後実験研究を経て、実用化が望まれる。

研究成果の概要(英文)：Concerning the basis of energy problem solving, we have established an absolute strength estimation for van der Waals force, and applied it using ab initio computer simulation to guest-host systems such as hydrogen and other gas molecules included in metal organic frameworks, clathrate hydrates, and so on. The software developed in this study is a general one and applicable to many important systems, overcoming the present level of phenomenology to treat van der Waals force. It is expected that the proposed various efficient and clean gas storage materials are realized experimentally and in the future commercialized in industries.

研究分野：計算材料学

キーワード：van der Waals力 グラフェン クラスレート水和物 時間依存DFT計算 有機金属構造体 材料探索
材料設計 第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

燃料電池自動車用のクリーン、安価、効率的なエネルギー技術開発、特に、高濃度で水素ガスを貯蔵・供給出来る技術の開発は低炭素化社会実現のための緊急課題である。水素貯蔵材料の候補となる材料系はいくつか挙げられたが、欠点も多かった。

例えば、従来の水素化物は比較的容易に調整可能な可逆反応性を有しているが、単位重量当り水素貯蔵量は低い。一方、多孔質カーボンや水素化物材料は高い重量当り貯蔵量を有するが、水素分子吸着機構は極低温条件でしか発現しない。軽合金は十分な貯蔵量を有するが、吸蔵反応速度が遅く、必要な吸蔵温度/圧力ともに実用化には高過ぎる。水素化複合物は吸着/解離に伴う化学反応に耐性を持つが、吸蔵速度と可逆反応性に大きな制限がある。

このように、十分な実用性能を持つ水素貯蔵材料開発は、当時、チャレンジングな問題であり、実用化に向けた重要課題として、実験的及び理論的な基礎研究が盛んに行われていた。同様に、環境問題を引き起こす種々の分子の分別や輸送に関しても、その実現を可能にする新材料の設計・開発が理論的・実験的に盛んになされるようになっていた。

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た(S. Kitagawa et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 2334とその引用文献)。当時、Rosiらにより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たが(N. L. Rosi et al., *Science* 300(2003) 1127-1129)、MOFに関しても、米国エネルギー省DOE目標の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った。

こうして、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輸送効率を有するMOFによる代替資源を提案することが必要と判断した。我々は、これまで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た(*Nature* 誌、*Nature*, 436 (2005) 238)。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とした。MOFに関するシミュレーション計算は超大規模な系を対象とするため、十数年以上の歳月をかけて開発している独自の混合基底全電子第一原理シミュレーション計算プログラムTOMBOをより高効率化し、スーパーコンピュータ利用経験も最大限に生かすことにより、本研究グループのみが研究期間内に確固とした成果を得ることが出来ることも確認した。

通常の擬ポテンシャルを使った第一原理シミュレーション計算プログラムでは軽元素に対して計算量が増大するという問題があるが、本計算手法ではその問題は発生せず、精密な数値計算が適切な計算量で実施出来る。このことは、多くの理論的水素貯蔵材料研究がなされている中での本研究の位置づけとして、特筆すべきことであった。また、環境問題を引き起こしている各種分子の分離・輸送用新規MOF材料の第一原理シミュレーション設計も本研究の重要な課題として同時に行うこととしたが、これまでのMOF研究の経験から、新しいMOFを設計した場合、それに対して各種分子の貯蔵能力を確認することが出来るため、この同時並行研究は極めて有効であると思われた。

このような背景を勘案し、本研究課題は平成23年度に開始された。

2. 研究の目的

本研究では、MOFやクラスレート水和物等の従来の金属や炭素系材料に比べ高い気体吸着能を活用するため、独自第一原理シミュレーション計算結果に基づいて、原子・電子レベルで新物質を広範に探索し、最適な新規MOF基気体貯蔵材料、水素や二酸化炭素高密度貯蔵用クラスレート水和物等を提案する。基礎理論面では、気体分子とケージ構造の間の相互作用が未だに定量的理論数値計算がなされていなかったファンデルワールス力であることから、その絶対値算定法を時間依存密度汎関数理論とカシーダ法の適用によって可能とする。これら2項目の実施と組合せにより、理論的に確実な各種気体の高密度でクリーンな貯蔵方策を提案し、環境・エネルギー問題解決に基盤的な貢献を行うことが本研究の目的である。

3. 研究の方法

(1) 本研究では強力な計算機資源を必要とするが、研究代表者が本課題研究開始当時所属していた東北大学・金属材料研究所が所有するスカラー型並列機および本学サイバーサイエンスセンターに導入されているスーパーコンピュータと大規模並列計算機を主に利用した。それぞれ、平成20~23年度に更新済みであり、本課題で必要とする大規模シミュレーション計算用の計算機資源はハードウェア、ソフトウェアとも整った環境を利用することが出来た。

(2) 研究協力者の状況：本研究グループは実験グループとの共同研究過程で、既に1) スーパーコンピュータを複数台接続した計算機環境を実現し、2) 世界最高精度かつ最大規模の第一原理計算により、3) ガスハイドレートを使った水素分子と4) MOFを用いたアセチレンガスの吸蔵位置を明らかにしていた。

(3) 計算機科学分野の研究者と共に汎用性に注意しつつ、近年発展が著しいクラスター型コンピュータへ本研究課題で形成されるプ

ログラム群を実装する。(本全電子混合基底法第一原理シミュレータープログラムは東北大学の知財として認定され、株式会社日立東日本ソリューションズより商品化)さらに、本研究課題を通じて、プログラムコード、大規模計算技術などの知的資産を蓄積し、研究成果は高度な学術雑誌にて継続的に発表して行くこととした。

第一原理計算、プログラム開発、有機化学など、それぞれの得意分野を持つ研究協力者(ポスドク、研究室大学院生)から本研究への参加の了解を得ており、迅速に研究を進める体制が整っていた。研究分担者(ベロスルドフロディオ)はナノメディスンの重要なテーマであるドラッグデリバリーの計算も進めていた。本研究課題で扱うMOFもmRNAを取り込むことができ、ドラッグデリバリー材料として有望な材料である。このテーマに関してはゲスト分子をRNA、薬剤、蛍光物質とした計算を行うことで問題なく継続的に研究を進めた。

本研究で得られる数値計算結果は実験グループにとって、新物質を創製するための重要な情報となる。従って、シミュレーションで得られた結果と実験で測定される水素貯蔵能を比較するために、京都大学の北川進教授らの実験グループとの緊密な連携を行った。従来から共同研究を行っており、本研究課題を直ちに推進できる状況にあった。

4. 研究成果

〔初年度〕

ガス貯蔵材料として利用するMOF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3つ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)吸着のシミュレーション研究を行った。我々の以前の研究で、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明らかになっていた。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を行い、得られた計算結果と既存の実験データとの比較を行った。

(2) 上記 1. の MOF の水素貯蔵能力の評価を行った。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、最大吸蔵量を決定した。さらに 1D チャンネル内部の H_2 分子同士および H_2 とケージの壁との相互作用を第一原理計算を用いて評価し、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 linker で結合した $Cu_2(CO_2)$) 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 $Zn_4O(CO_2)$)における水素貯蔵容量の研究を行った。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改良を行った。

第一原理計算を用いて、ボラン分子を付加した大きな半径を持つシングルウォールカーボンナノチューブ(SWCNT)は高密度の水素貯蔵能力を有することを示した。さらに、水素分子 1 個当たりの平均吸着エネルギー 0.21eV は可逆的な吸蔵・放出を実現する上で最適な値であることが判明した。グラフェン、フラーレンなどの他の炭素系ナノ構造体でもボラン分子をドーピング可能であり、水素分子を貯蔵できる。これらの系統的な計算結果はカーボン系材料表面の曲率に依存した相互作用の存在を示していた。

第一原理計算結果に基づき、ナノチューブの垂直方向に外部電場を与えることで、シングルウォールカーボンナノチューブに化学吸着した水素原子を取り出す新しい方法を提案した。外部電場を強く印加するに伴い、カーボンナノチューブの大きな曲率にある

C-H 結合の距離は伸びていく様子が見られた。電場の方向に沿って内径が伸びるようにナノチューブは圧縮され、結果として、曲率の大きなサイトから水素原子が放出されることが明らかになった。

第一原理計算により、清浄な Al(111)表面および遷移金属原子を置いた Al(111)表面での水素分子の解離過程を調べた。この解析から、触媒効果と遷移金属の 3d 軌道を通した電子授受の関係を明らかにした。さらに、部分酸化させた Al(111)表面での水素分子を含む系における還元過程の有無を調べるために、表面の還元過程での原子の拡散経路を CI-NEB 法を用いて解析した。

〔 2 年度 〕

第一原理計算を用いて、歪みを加えて活性化したグラフェン・モノレイヤーの化学的性質を明らかにした。2 軸に引き伸ばされたシートは炭素 - 炭素結合が 1.43%, 5%, 8.5%, 10%伸ばされた状態を得た。

このように、物理的な歪みを加えた環境下のグラフェン表面の化学的反応性は、元の歪みを加えていない状態よりも大きくなった。歪みを大きくするとボラン分子、水素分子との相互作用は大きくなり、これらの分子の束縛エネルギーは十分に水素貯蔵材料として利用できる数値になる。

グラフェンシートは基板を持たず、孤立系として存在できるため、両端の距離を固定したシートを実現できる。この方法で引き伸ばし、歪みを加えたグラフェンは、有望な水素貯蔵材料になり得る。同様に歪みを加えることにより、多くの面を出したグラフェンを実現できる。さらに、歪みを加えることにより、グラフェンを含む多くのナノ構造体の化学反応性を制御出来るだけでなく、新しい電氣的、光学的応用分野の開拓にも繋がることを示した。

〔3年度〕

MOF中のCu₂⁺の様な金属サイトまたはそののないサイトへの各種分子吸着に関する研究を継続した。特に、Cu₂⁺サイトを有するMOFの一種であるHKUST-1へのCO/N₂及びCO/H₂混合ガス吸着を計算対象として取り上げた。MOF中のCu₂⁺と数種類の気体分子との相互作用を算定し、不飽和金属結合またはそののないサイトの気体吸着能の違いに関して詳細なシミュレーション計算を実施した。

様々な圧力と温度で、軽い原子に特に有効な全電子混合基底第一原理シミュレーション計算法である本研究グループ独自開発のTOMBOの密度汎関数理論計算及び共同研究相手であるロシア人研究者開発の格子力学計算に基づき、対象とするMOF構造への気体分子吸着のシミュレーション計算を実施した。このシミュレーション計算結果を共同研究を行っている実験家に提示して議論することにより、MOF及びクラスレート水和物等を活用した各種気体の高密度でクリーンな貯蔵材料の実現可能性を検討した。

〔最終年度〕

最終年度において、これまで原子同士から始め、まだ小さい分子のみへの適用に止まっていた、全電子混合基底第一原理シミュレーション計算による相互励起・分極によるファンデルワールス力の算定を、本研究の対象物であるクラスレート水和物及び金属酸化物フレームワークへ拡張し、各種ケージ内の水素分子や二酸化炭素の弱い吸着状態の詳細な解析を行った。これらの基礎的研究成果は、将来の燃料電池車や二酸化炭素の地中閉じ込め技術に基盤からの大きな寄与が期待される。

通常の第一原理シミュレーション計算を適用し、本研究の対象物であるクラスレート水和物及び金属酸化物フレームワークに関して、気体分子貯蔵に最適な触媒、高密度を実現するための付加的ヘルプガス及び貯蔵

材料の探索を広範囲に実施し、重量密度及び体積密度共に米国エネルギー省基準を超える新材料を設計した。

TOMBOの時間依存シュレディンガー方程式解法により、他では未だに実現していない原子の組み替え反応を含む時間発展トレースを可能とし、水素の高密度貯蔵法の一つとして期待される水素分子を水素原子に分解してからの貯蔵方策の研究を行った。

我々の開発した熱力学計算法により、本研究で見出した新規クラスレート水和物（ヘルプガスの効果を取り込んだ算定）及び金属酸化物フレームワーク（付加金属原子の効果を取り込んだ算定）に対して、水素貯蔵量をパラメーターとして、温度・圧力相図を作成し、より高温・低圧での水素貯蔵・輸送の可能性を探った。

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27件）

1. Rodion V. Belosludov, Yulia Y. Bozhko, Oleg S. Subbotin, Vladimir R. Belosludov, Hiroshi Mizuseki, Yoshiyuki Kawazoe and Vasily M. Fomin, Stability and composition of helium hydrates based on ices I_n and II at low temperatures 査読有
J. Phys. Chem. C 118 (2014) 2587-2593
DOI: 10.1021/jp411241s
発行: FEB 6 2014

2. Hung Q. Pham, Toan Mai, Nguyen-Nguyen Pham-Tran, Yoshiyuki Kawazoe, Hiroshi Mizuseki and Duc Nguyen-Manh Engineering of Band Gap in Metal-Organic Frameworks by Functionalizing Organic Linker: A Systematic Density Functional Theory Investigation 査読有
J. Phys. Chem. C 118 (2014) 4567-4577
DOI: 10.1021/jp405997r
発行: MAR 6 2014

3. Rodion V. Belosludov, Yulia Y. Bozhko, Oleg S. Subbotin, Vladimir R. Belosludov, Hiroshi Mizuseki, Yoshiyuki Kawazoe, and Vasily M. Fomin, Stability and Composition of Helium Hydrates Based on Ices I_n and II at Low Temperatures 査読有

J. Phys. Chem. C, vol.118, iss.5,
pp.2587-2593, 2014
DOI:10.1021/jp411241s

4. R. V. Belosludov, R. K. Zhdanov, O. S. Subbotin, H. Mizuseki, Y. Kawazoe and V. R. Belosludov
Theoretical Study of Hydrogen Storage in Binary Hydrogen-methane Clathrate Hydrates 査読有
J. Renewable Sustainable Energy 6 (2014)
記事番号 053132
DOI: 10.1063/1.4899075
発行: SEP 2014

5. R. V. Belosludov, H. Mizuseki, M. Souissi, Y. Kawazoe, J. Kudoh, O. S. Subbotin, T. Adamova, and V. R. Belosludov
An Atomistic Level Description of Guest Molecule Effect on the Formation of Hydrate Crystal Nuclei by Ab Initio Calculations 査読有
J. Str. Chem. 53. 619-626 (2012)
DOI:10.1134/S0022476612040014
発行: Jul 2012

6. R. V. Belosludov, R. K. Zhdanov, O. S. Subbotin, H. Mizuseki, M. Souissi, Y. Kawazoe, and V. R. Belosludov
Theoretical Modelling of the Phase Diagrams of Clathrate Hydrates for Hydrogen Storage Applications
Mol. Sim. 38. 773-780 (2012)
DOI:10.1080/08927022.2011.654204
発行: Mar 2012

〔学会発表〕(計91件)

1. Ryoji Sahara, Hiroshi Mizuseki, Kaoru Ohno, Marcel Sluiter and Yoshiyuki Kawazoe
Development of Hydrogen Storage Materials Using All Electron Mixed Basis Program TOMBO (Keynote)
The Seventh International Conference on Materials Engineering for Resources (ICMR2013)
(Akita View Hotel, Akita, Japan, 2013.11.20-22, No. A1-1)

2. H. Mizuseki and Y. Kawazoe
Modeling on Adsorption Properties in Novel Hydrogen Storage Materials, International Symposium on Nanostructures and Their Applications in Renewable Energy (ISNARE-2013) (Invited)
(Peking University, Beijing, China, 2013.10.24-27 No.12)

3. Kaoru Ohno, Riichi Kuwahara, Shota Ono, Hitoshi Adachi, Yoshifumi Noguchi, Marcel H. F. Sluiter, Ryoji Sahara and Yoshiyuki

Kawazoe

Development of the All-electron Mixed basis program, TOMBO, The Eighth General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization (8thACCMS-V0), (Keynote)
(Tohoku University, Sendai and Taikanso, Matsushima, Japan, 2013.11.7-9, No.Key-2)

4. V. R. Belosludov, O. S. Subbotin, V.V. Larin, R.V. Belosludov, H. Mizuseki and Y. Kawazoe
Study of Van Der Waals Dispersion Coefficients within the All-Electron Mixed-Basis Approach, The Seventh General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization (7thACCMS-V0), (Invited)
(Tohoku University, Sendai and Taikanso, Matsushima, Japan, 2012.11.23-25, No.Inv-3)

5. Hiroshi Mizuseki and Yoshiyuki Kawazoe,
First Principles Investigation on Potential Hydrogen Storage Materials, The 6th Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS-6), (Invited) (NUS, Singapore, Singapore, 2011.9.6-9 p.7, No.3B.2)

〔その他〕
ホームページ等
<http://db.tohoku.ac.jp/whois/detail/8ed5ef3e48dd4c2169bf90bdb72b9236.html>

<https://sites.google.com/site/kawazoetest/>

6. 研究組織

(1)研究代表者
川添 良幸 (Kawazoe, Yoshiyuki)
東北大学・
未来科学技術共同研究センター・教授
研究者番号: 30091672

(2)研究分担者
水関 博志 (Mizuseki, Hiroshi)
韓国科学技術研究院・主幹研究員
研究者番号: 00271966

ベロスルドフ ロディオ
(Belosludov, Rodion)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号: 10396517

佐原 亮二 (Sahara, Ryoji)
物質・材料研究機構 元素戦略材料センター 構造材料ユニット 組織設計グループ・主幹研究員
研究者番号: 30323075