

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560813

研究課題名(和文)スピルオーバー水素貯蔵材料の動的理論解明と高密度化

研究課題名(英文)Theoretical investigation and design of high density hydrogen storage materials using spill over process

研究代表者

佐原 亮二 (Ryoji, Sahara)

独立行政法人物質・材料研究機構・構造材料ユニット・主幹研究員

研究者番号：30323075

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、第一原理計算により水素貯蔵材料の電子状態解析や安定性の解析を行い、貯蔵材料の高密度化のための理論的指針を得ることである。全電子混合基底法プログラムTOMBOに導入した時間依存密度汎関数理論により、電子の励起状態を考慮した水素分子の担持金属への解離吸着のシミュレーションを実行した。本過程は、スピルオーバープロセスのうち、初期の段階に対応する。本研究では、金属触媒としてニッケルクラスターを導入した。基底状態のシミュレーションでは、水素分子はニッケルクラスター上で振動するのみであるのに対し、一電子をHOMOからLUMOへ励起した場合、解離しニッケル水素化物を形成することが確認された。

研究成果の概要(英文)：It has been reported that the hydrogen capacity of hydrogen storage materials is enhanced by adding a small amount of metal nanoparticles such as platinum and nickel. The phenomenon is explained as a hydrogen spill-over process, where hydrogen molecules are dissociated on the surface of nanoparticles and then hydrogen atoms diffuse on the surface of the storage materials and are chemisorbed.

In the present study, we focus our target on the initial stage, i.e., a dissociation pathway of a hydrogen molecule on a metal nanoparticle. We performed an Ehrenfest dynamics simulation on the basis of time-dependent density functional theory. In the presence of a nickel dimer, hydrogen dissociation can occur when just a single electron is excited by at least 0.10 eV to the non-bonding LUMO level. The subsequent separation of the hydrogen atoms occurs with level crossings that temporarily move the excited electron back into the new HOMO level.

研究分野：計算材料科学

キーワード：水素貯蔵材料 第一原理計算 全電子混合基底法 解離 密度汎関数理論

1. 研究開始当初の背景

地球環境およびエネルギー供給に関する問題解決の手段として、水素は理想的な二次エネルギー源として注目されている。水素エネルギー社会実現のためには、大量の水素をコンパクトかつ効率的に輸送・貯蔵する技術が必要である。そのための高性能かつ先端的水素貯蔵材料の開発が行われているが、実用化可能な貯蔵性能(6wt.%以上(DOE 目標値))は未だ困難なままである。その中で近年、スピルオーバー現象を利用した新たな水素貯蔵量向上法が注目されている(H. Nishihara, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009) 3189.)。スピルオーバーとは、水素貯蔵材料に水素解離能を持つ金属種を担持することで、水素原子を材料中へ拡散させる方法である。本機構においては、水素貯蔵材料としては、例えばカーボン系、有機金属錯体、ゼオライトなど、主に軽元素から構成される材料が提案されており、担持金属クラスターとしては、白金やニッケルが提案されている。主に次の3つの段階に分けて考えることができる。

- (1) H₂ 分子の担持金属への解離吸着。
- (2) 触媒である担持金属から担体への原子状水素の移動。
- (3) サイトホッピング機構による、原子状水素の表面拡散と吸着。

スピルオーバーを利用した水素貯蔵材料に関する第一原理計算は、近年になり行われている分野である。これらは担持金属クラスターの最安定構造の解明、水素の結合エネルギー評価などを研究対象としているが、これらは基底状態に対するものである。つまり従来型研究は、励起状態を考慮した金属担持クラスターの触媒機構を含んだ水素 H₂ 分子の解離現象、および原子状水素が貯蔵材料中へ取り込まれる動的過程を取り扱っている研究は皆無というのが現状であり、スピルオーバーの本質である励起状態は全く解明されていない。

スピルオーバーは、水素分子の担持金属上での解離現象を伴うため、従来型の基底状態の第一原理計算のみでは全く不十分である。そのため本研究は、時間依存密度汎関数理論(TDDFT, TimeDependent Density Functional Theory) を用いて励起状態を扱うこととした。

2. 研究の目的

本研究の目的は、水素貯蔵材料の貯蔵量向上のための手法として近年注目されているスピルオーバーによる貯蔵過程を動的理論解明し、実用化可能な貯蔵性能(6wt.%以上)を有する水素貯蔵材料の設計をおこなうことである。本研究では、本プロセスの初期段

階である水素分子の解離反応に注目し、そのダイナミクスを理論的に明らかにする事である。そのため、励起状態を考慮した時間依存密度汎関数理論(TDDFT)を導入し、軽元素から構成される水素貯蔵材料と担持金属クラスターからなる系についてシミュレーションを行う。

これにより、実用化可能な貯蔵性能(6wt.%以上)を有する水素貯蔵材料の理論設計への指針を与える。

3. 研究の方法

プログラムには、申請者が当時所属していた研究室で開発された全電子混合基底法プログラム TOMBO (TOhoku Mixed Basis Orbitals ab initio program, (Y. Kawazoe *et al.*, Springer Series in Solid- State Sciences 129 (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1999)))を用いる。本手法は水素や炭素を始めとする軽元素の高精度計算を得意としている。これにより、スピルオーバー現象を利用した水素貯蔵機構の基礎的知見の科学的解明に重点を置き、実用化可能な貯蔵性能(6wt.%以上)を有する水素貯蔵材料の理論設計をおこなう。

本プログラムは、電子に対する時間依存型シュレーディンガー波動方程式とイオンに対するニュートンの運動方程式を同時に解くことが可能である。励起状態を考慮した大規模分子動力学が可能なプログラムは、他に類を見ない。

そもそも、平面波基底による第一原理計算は、特に水素の扱いが不得手である。一方、本研究で用いる混合基底法は、一電子波動関数を空間的に広がった平面波と局所的な電子軌道関数の混合基底で表現する手法であるため、芯電子まで含めた全電子を非常に効率良く高精度で表現でき、水素を含む軽元素を得意としている。つまり、軽元素から構成される水素貯蔵材料の大規模系について励起状態計算をおこなう際、非常に強力なツールになる。

4. 研究成果

本研究では、最も単純且つ重要な系としてニッケルダイマーを担持金属クラスターとして導入することで、水素解離に及ぼす担持金属の効果を確認にした。そのため(1)電子の基底状態と(2)アップスピンの HOMO(最高被占有軌道、Highest Occupied Molecular Orbital)の電子を LUMO(最低空軌道、Lowest Unoccupied Molecular Orbital)へ電子励起した場合について比較した。なお、本系においては、アップスピンの HOMO は 30 番目のレベルに対応し、LUMO は 31 番目のレベルに対応する。ただし、シミュレーションを遂行する際は、この約 27 倍である 800 番目のレベルまで考慮した。これは、電子の励起状態を扱い時間発展を追う場合、非常に高いレベ

ルの軌道まで影響を受けるためである。

原子の初期配置として、ニッケルダイマーと水素分子が互いに 90 度の角度で配置する系を導入した。ただし、テスト計算として幾つかの初期配置についてシミュレーションをおこない、他の配置についても以下に述べる結果と同様の傾向が得られたことを、確認している。基底状態の場合は、水素分子はニッケルダイマー上で振動するのみであるのに対し、一電離励起の場合は、水素分子がダイマーへ近づいてゆき分子の解離が起こり、最終的にはニッケル水素化物が形成されることを確認した。さらに電子状態を解析することで、水素分子解離に対するダイマーの効果を確認した。

同時に、プログラムの高速化についての検討も詳細に行っている。本プログラムを主に実行した計算機は HITACHI SR16000 であるが、本機は、1 ノード(理論性能 980.5GFLOPS)あたり 4 つのチップから構成され、各チップは 8 個の物理コアから構成されている。またチップ間は疎結合、チップ内は密結合といえる。さらに SMT(Simultaneous Multi-Threading)機能を有効にする事により、1 物理コア上で 2 個のプロセスを同時に実行できる(1 物理コア=2 論理コアとして実行)。

これらを踏まえ、例えば、並列実行時の実行効率は 99.8881%、演算性能値(実行効率)は 19.0%を得た。

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 2 件)

1. 佐原亮二、小野頌太、大野かおる
全電子混合基底法プログラム TOMBO を活用した材料科学
まてりあ 53 400-404 (2014). 査読あり

2. Ryoji Sahara, Hiroshi Mizuseki, Marcel H. F. Sluiter, Kaoru Ohno, and Yoshiyuki Kawazoe
Effect of a nickel dimer on the dissociation dynamics of a hydrogen molecule
RSC Advances 3 (2013) 12307. 査読あり

[学会発表](計 12 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, 2013.11.20-22)

2. Ryoji Sahara, Hiroshi Mizuseki, Kaoru Ohno, Marcel Sluiter and Yoshiyuki Kawazoe
Effect of a nickel cluster on the dissociation dynamics of a hydrogen molecule (Invited)

The 20th Anniversary of TOMBO and Russian Megagrant Opening International Conference
(Tohoku University, 2013.8.21-22)

3. Ryoji Sahara, Hiroshi Mizuseki, Kaoru Ohno, Marcel Sluiter and Yoshiyuki Kawazoe
Development of hydrogen storage materials using TOMBO

The 7th General meeting of Asian Consortium on Computational Materials (ACCMS7)
(Nakhon Ratchasima, Thailand, 2013.7.23-28)

4. 佐原亮二、水関博志、Marcel H. F. Sluiter、大野かおる、川添良幸
全電子混合基底法プログラム TOMBO による水素貯蔵材料設計
ナノ学会第 13 回大会
(東京工業大学、2013 年 6 月 6 日~8 日)

5. Ryoji Sahara, Hiroshi Mizuseki, Kaoru Ohno, Marcel Sluiter and Yoshiyuki Kawazoe
Introduction of TOMBO

Asian Consortium on Computational Materials Working Group Meeting (ACCMS-WGM)
(Taipei, 2013.1. 16-18)

6. 佐原亮二、水関博志、Marcel H. F. Sluiter、大野かおる、川添良幸
全電子混合基底法プログラム TOMBO による水素貯蔵材料の開発
第 11 回日本金属学会東北支部研究発表会
(Taipei, 2012 年 12 月 13 日)

7. Ryoji Sahara, Hiroshi Mizuseki, Kaoru Ohno, Marcel Sluiter and Yoshiyuki Kawazoe
Introduction of TOMBO

The 7th General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science-Virtual Organization (ACCMS-V07)
(Tohoku University, 2012.11. 23-25)

8. Ryoji Sahara, Hiroshi Mizuseki, Kaoru Ohno, Marcel Sluiter and Yoshiyuki Kawazoe
Effect of a nickel cluster on the dissociation process of a hydrogen molecule

KIM-JIM SymposiumMH2012
(Changwon, South Korea, 2012.10.25-26)
Invited

9. Ryoji Sahara, Hiroshi Mizuseki, Kaoru Ohno, Marcel Sluiter and Yoshiyuki Kawazoe

Effect of a nickel cluster on the dissociation process of a hydrogen molecule
MH2012 Symposium
(Kyoto, 2012.10.21-26)

10. 佐原亮二、水関博志、Marcel H. F. Sluiter、大野かおる、川添良幸
全電子混合基底法プログラム TOMBO による水素貯蔵材料の開発
日本金属学会秋期大会
(愛媛大学、2012年9月17日～19日)

11. Ryoji Sahara, Hiroshi Mizuseki, Kaoru Ohno, Marcel Sluiter and Yoshiyuki Kawazoe
Development of all-electron mixed-basis ab initio program TOMBO and application for developing hydrogen storage materials
American Chemical Society (ACS) 244th National Meeting
(Pennsylvania Convention Center, 2012.8.19-23)

12. 佐原亮二、水関博志、Marcel H. F. Sluiter、大野かおる、川添良幸
全電子混合基底法プログラム TOMBO の開発と水素貯蔵材料への応用
ナノ学会第10回大会(大阪大学、2012年6月14日～16日)

〔図書〕(計 1件)

佐原亮二、水関博志、M. H. F. Sluiter、大野かおる、川添良幸、「全電子混合基底法プログラムを用いた水素貯蔵材料の設計」、水素利用技術集成 Vol. 4 143-148 (2014).

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

http://samurai.nims.go.jp/SAHARA_Ryoji-j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐原 亮二 (Ryoji Sahara)
物質・材料研究機構 構造材料ユニット・主幹研究員
研究者番号：30323075

(2) 研究分担者

川添 良幸 (Yoshiyuki Kawazoe)
未来科学技術共同研究センター・教授
研究者番号：1130180520

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