

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 27 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620060

研究課題名(和文) 分子シミュレーションによる革新的な水素貯蔵ソフト多孔体の探索

研究課題名(英文) Development and screening of novel soft porous materials for hydrogen storage by molecular simulations

研究代表者

田中 秀樹 (Tanaka, Hideki)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：80376368

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：分子動力学法を用いたゼオライト鋳型炭素(zeolite templated carbon: ZTC)合成の計算機実験を行い、17種類のゼオライトから3次元ネットワーク構造を有するZTCを得た。また、各ZTCモデルに対するグランドカノニカルモンテカルロシミュレーション(吸着圧：100 bar, 脱着圧：1 bar, 温度77 K)によって、FAUおよびBEAゼオライトを鋳型とするZTCでは、液体水素密度(1 bar, 20 K)の2/3に匹敵する水素貯蔵量を達成可能であることを明らかとした。

研究成果の概要(英文)：In silico synthesis of zeolite templated carbons (ZTCs) was performed by molecular dynamics method, and seventeen ZTCs with a 3D carbon network were obtained from a large variety of zeolites. It was found by grand canonical Monte Carlo simulations that the hydrogen capacities of the ZTCs from FAU and BEA zeolites at 77 K (adsorption pressure: 100 bar, desorption pressure 1 bar) reach 2/3 of the liquid hydrogen density (1 bar, 20 K), which suggests that the ZTCs are promising for hydrogen storage.

研究分野：吸着工学

キーワード：ゼオライト鋳型炭素 水素貯蔵 分子シミュレーション

## 1. 研究開始当初の背景

ゼオライト鑄型炭素(ZTC)はゼオライト細孔内に炭素を析出させた後に、ゼオライト鑄型を弗酸で除去することで得られる多孔質炭素材料である。このZTCは、一般にゼオライトをネガポジ反転した構造を持つとされていたが、2009年になって京谷・西原らによりその平均分子構造モデル(鑄型: zeolite Y, コード: FAU)が提案され、ZTCの構造的長が明らかにされつつある<sup>1</sup>。このZTCは湾曲したナノグラフェンシートが規則的に連結した構造を持っており、そのBET比表面積は4000 m<sup>2</sup>/gにも達する。このため、炭素材料の中では最大級の水素貯蔵量(0.87 wt% @ 10 MPa, 303 K)を示すことが報告されている<sup>2</sup>。また、このZTCのフレームワークは構造柔軟性を有しており、研究代表者はZTCに対するin situ X線回折測定(@大型放射光施設 SPring8)を行うことで、ZTCのフレームワークが吸着量に依存して可逆的に収縮することを見出している。もし、このZTCのdegas構造が熱力学的に安定であるならば、分子吸着に伴うZTCの構造変形は「吸熱過程」のはずである。以上の観点より研究代表者は、実用レベルの水素貯蔵量を持ち、かつ、低温水素吸着貯蔵タンクへの急速ガス充填に伴う吸着熱による吸着塔内温度の上昇と、それに起因する水素貯蔵量低下を抑制可能な「自己熱補償型ソフト水素貯蔵材料」としてのZTCの応用可能性に着目するに至った。

## 2. 研究の目的

多孔質な固体フレームワークを持つフレキシビリティによって発現する、新規機能性を持つゼオライト鑄型炭素(ZTC)を創製することを最終目的とする。その機能性とは、高い水素貯蔵能を持ち、かつ低温水素吸着貯蔵タンクへの急速ガス充填時における吸着熱の発生に伴う温度上昇と、それに起因する吸着量の減少を、ガス吸着に誘起される吸着材の構造変形に伴う『熱吸収』によって抑制するというものである[自己熱補償型ソフト水素貯蔵材料]。本研究ではまず、実在するZTC(鑄型: zeolite Y および zeolite  $\beta$ )についての実験および分子シミュレーションを行なうことで、その「合成シミュレーション・分子モデリング」の手法を確立する。さらに本手法を用いて、種々のゼオライト鑄型を用いたZTC合成の「仮想実験」を行なうことで、革新的な水素貯蔵特性を有する自己熱補償型ソフト水素貯蔵材料の探索・提案を行なうことを目的とする。

## 3. 研究の方法

## 3. 1 実験

ZTC-FAUのin situ XRD測定[N<sub>2</sub>吸着(77 K)]には、クライオスタットを搭載した粉末X線回折測定装置[SmartLab(Cu  $k\alpha$ ), Rigaku]を用いた。また、水銀ポロシメーター

(AutoPore, micromeritics)によってZTC-FAUの応力-ひずみ曲線の測定を行った。

## 3. 2 ZTCの合成シミュレーション

ZTCの合成シミュレーションでは、quench molecular dynamics (QMD)法を用い、炭素原子間相互作用ポテンシャルとして、reaction state summationポテンシャルを採用した。また、炭素原子と鑄型ゼオライトのフレームワーク中の酸素原子との相互作用にはLenard-Jones (LJ)ポテンシャルを仮定し、 $\sigma(\text{C-O}) = 0.3054 \text{ nm}$ ,  $\epsilon(\text{C-O})/k = 53.337 \text{ K}$ とした。初期配置は炭素原子をゼオライトフレームワーク内にランダムに配置した状態とし、温度1000 Kから300 Kまでquenchをした。運動方程式の数値積分には速度Verlet法を用い、時間刻みは0.057 fs, quench rateは1.3 K/psとした。

## 3. 3 ガス吸着シミュレーション

QMDにより得られたZTCモデルへの吸着等温線評価にはgrand canonical Monte Carlo (GCMC)法を用いた。N<sub>2</sub>吸着等温線(77 K)の計算では、N<sub>2</sub>分子間およびN<sub>2</sub>分子(2中心モデル)と鑄型ゼオライトのフレームワーク中の炭素原子との相互作用についてLJポテンシャルを仮定し、 $\sigma(\text{N-N}) = 0.332 \text{ nm}$ ,  $\epsilon(\text{N-N})/k = 36.4 \text{ K}$ , N原子間距離 = 0.11 nm,  $\sigma(\text{N-C}) = 0.3375 \text{ nm}$ ,  $\epsilon(\text{N-C})/k = 43.87 \text{ K}$ とした。また、H<sub>2</sub>分子間相互作用には、LJポテンシャルに量子効果の補正項を加えたFeynman-Hibbsの有効ポテンシャルを仮定し、相互作用パラメーターは、 $\sigma(\text{H-H}) = 0.296 \text{ nm}$ ,  $\epsilon(\text{H-H})/k = 34.2 \text{ K}$ とした。

## 3. 4 自由エネルギー解析

QMDにより得られたZTCモデルへのガス吸着に伴う系の自由エネルギー変化 $\Delta\Omega$ は、ヤング率 $E$ とGCMC法によって得られる吸着等温線を用いて、以下のように計算することができる。

$$\Delta\Omega(\mu, V) = -E\Delta V + P(\mu)\Delta V - \int_{\mu_0}^{\mu} N(\mu, V) d\mu \quad (1)$$

ここで、 $\mu$ : ガスの化学ポテンシャル,  $V$ : ZTCの体積,  $\Delta V = V - V_0$ ,  $P$ :  $\mu$ におけるガス圧力,  $N$ : GCMC法により求めた吸着量である。式(1)によりガスの各相対圧において $\Delta\Omega$ が最小となる体積 $V$ および吸着量 $N$ を決定した。

## 4. 研究成果

## 4. 1 ZTCの構造柔軟性

Fig. 1にZTC-FAUのin situ XRD測定の結果を示す。ガス圧力の増加に伴って111反射のピークがシフトしており、ZTC-FAUが一旦収縮をした後、転じて膨張することが分かった。このことは、ガス吸着により生じる応力がZTC-FAUを変形させていることを意味している。また、QMDによって得られたZTC-FAUモデルの応力-ひずみ曲線と(Fig. 2), 水銀圧入法を応用することで得られた実験結果との比較をFig. 3に示す( $V_0$ は真空下での体積)。両者は高応力領域において良好に

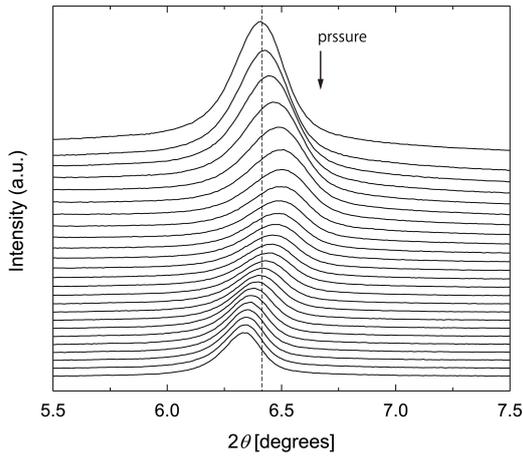


Fig. 1 ZTC-FAU の 111 反射のガス圧力依存性 (77 K)

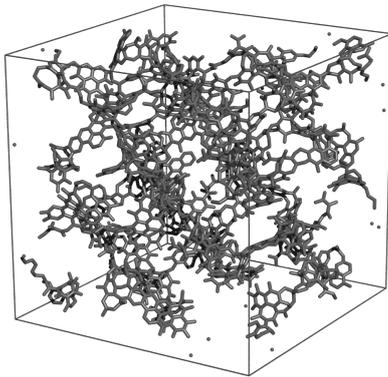


Fig. 2 QMD によって得られた ZTC-FAU モデル

一致しているものの、低応力領域における ZTC-FAU モデルのヤング率が  $E = 0.15$  GPa であるのに対して、実験では  $E = 0.39$  GPa となり、比較的大きな差異が生じていることが分かった。さらに、各ガス圧力において  $\Delta\Omega$  が最小となる体積  $V$  を求め、その体積変化率を in situ XRD による実験結果と比較したものが Fig. 4 である。ZTC-FAU モデルの体積変化率は、実験結果に対して定性的には一致しているものの、両者には大きな差異が生じている。つまり、 $NpT$ -MD によって得られた ZTC-FAU モデルのヤング率 (0.15 GPa) が小さすぎるために、ガス吸着によってその構造が大きく収縮する結果が得られたものと考えられる。そこで、実験により得られたヤング率 (0.39 GPa) を用いて体積変化率を再計算したところ、良好な一致を得ることができた (Fig. 4)。さらに、この自由エネルギー解析によって得られた  $N_2$  吸着等温線は実験結果と良く一致している (Fig. 5)。このことは、QMD により構築した ZTC-FAU モデルのフレームワーク構造が、実在の ZTC-FAU の構造を良好に再現できていることを示唆している。一方、ZTC-FAU モデルのヤング率と実験結果との不一致については、計算に用いた Brenner らの相互作用ポテンシャルに、電子雲の重なりによる原子間反発項および分散力が考慮されていないことが原因の一つと考えられ、その改良が必要と考えられる。

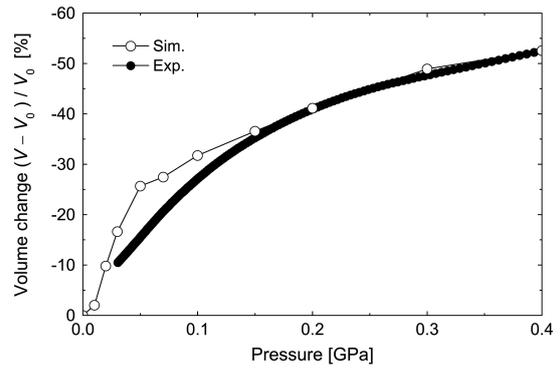


Fig. 3 ZTC-FAU の応力-ひずみ曲線 (室温)

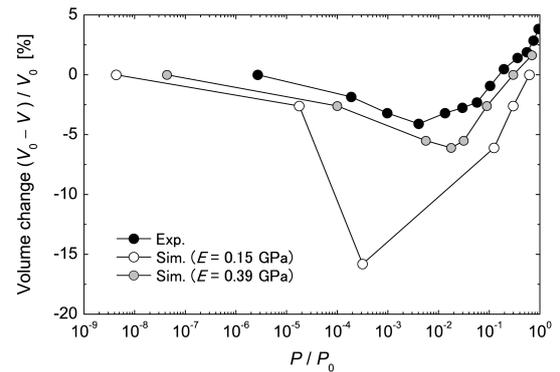


Fig. 4  $N_2$  吸着に伴う ZTC-FAU の体積変化率 (77 K)

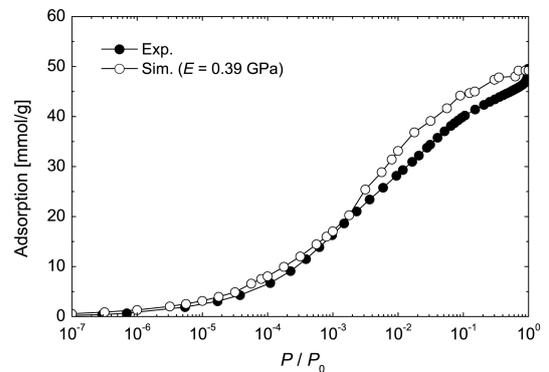


Fig. 5 ZTC-FAU への  $N_2$  吸着等温線 (77 K)

#### 4. 2 ZTC の水素吸着特性

3.2 節において述べた手法によって各種のゼオライト鑄型 (約 200 種類) を用いた ZTC 合成を行ったところ、17 種類のゼオライト (BEA, FAU, ISV, SAO, SBT, BEC, EMT, IWR, CLO, CON, IWW, IWS, MSE, IRR, RWY, BSV, ITV) から 3 次元ネットワーク構造を有する ZTC が得られることが明らかとなり、また、ゼオライトへの炭素導入量を変えることで、合計 89 種の ZTC モデルを構築することができた。そして、得られた ZTC モデルに対する水素吸着シミュレーション (吸着圧: 100 bar, 脱着圧: 1 bar) を実施したところ、温度 298 K ではアメリカエネルギー省のターゲット (体積密度:  $40 \text{ kg/m}^3$ , 重量密度:

6 wt%)を達成することは不可能であった。しかし、温度 77 K では液体水素密度  $73 \text{ kg/m}^3$  (20 K, 1 bar) の 2/3 に匹敵する体積密度を示す ZTC が多く得られることが明らかとなった。この内、水素の体積密度が最大となったのは、BEA ゼオライトを鑄型とする BEA-ZTC (ゼオライト細孔容量当たりの炭素導入量:  $36 \text{ atoms/nm}^3$ ) であり、その貯蔵量は  $49 \text{ kg/m}^3$  であった。一方、水素の重量密度が最大となったのは、FAU ゼオライトを鑄型とする FAU-ZTC (ゼオライト細孔容量当たりの炭素導入量:  $51 \text{ atoms/nm}^3$ ) であり、11 wt% が得られることが分かった。以上の結果より、BEA-ZTC および FAU-ZTC は、低温水素貯蔵に適した吸着特性を有することが明らかとなった。

現在、水素の大量輸送・貯蔵手段の一つとして液化水素が有望視されているが、その実用化上、問題となるのが貯蔵タンクからの水素のボイルオフである。本研究において見出された FAU-ZTC および BEA-ZTC は液体水素に匹敵する水素貯蔵量を有しており、そのボイルオフガスの回収・貯蔵用吸着材料に適しているものと考えられる。

#### <引用文献>

1. H. Nishihara et al., *Carbon*, **47**, 1220 (2009).
2. 西原 洋知ら, *燃料電池*, **9**, 97 (2009).

#### 5. 主な発表論文等

##### [雑誌論文] (計 7 件)

- 1) "Metal-Semiconductor Transition like Behavior of Naphthalene-Doped Single Wall Carbon Nanotube Bundles", F. Khoerunnisa, A. Morelos-Gomez, H. Tanaka, T. Fujimori, D. Minami, R. Kukobat, T. Hayashi, S. Y. Hong, Y. C. Choi, M. Miyahara, M. Terrones, M. Endo and K. Kaneko, *Faraday Discuss.* **173**, 145-156 (2014), 査読有, DOI: 10.1039/C4FD00119B
- 2) "Modelling and Visualization of CO<sub>2</sub> Adsorption on Elastic Layer-Structured Metal-Organic Framework-11: Toward a Better Understanding of Gate Adsorption Behavior", H. Tanaka, S. Hiraide, A. Kondo and M. T. Miyahara, *J. Phys. Chem. C* **119**, 11533-11543 (2015), 査読有, DOI: 10.1021/jp512870p
- 3) "Potential Theory for Gate Adsorption on Soft Porous Crystals", R. Numaguchi, H. Tanaka, S. Hiraide and M. T. Miyahara, *Mol. Simul.*, **41**, 1329-1338 (2015), 査読有, DOI: 10.1080/08927022.2015.1047369
- 4) "Understanding gate adsorption behaviour of CO<sub>2</sub> on elastic layer-structured metal-organic framework-11", S. Hiraide, H. Tanaka and M. T. Miyahara, *Dalton Trans.*, **45**, 4193-4202 (2016), 査読有, DOI: 10.1039/C5DT03476K
- 5) "吸着等温線の解析法—マイクロ孔径分布

解析—", 田中 秀樹, *Adsorption News*, **29**(3), 22-26 (2015), 査読無

[http://www.j-ad.org/adsorption\\_news.html](http://www.j-ad.org/adsorption_news.html)

- 6) "吸着等温線の解析法—メソ孔径分布解析—", 田中 秀樹, *Adsorption News*, **29**(4), 12-19 (2016), 査読無  
[http://www.j-ad.org/adsorption\\_news.html](http://www.j-ad.org/adsorption_news.html)
- 7) "低温物理吸着による水素同位体分離", 田中 秀樹, 宮原 稔, *エアロゾル研究*, **31**, 32-38 (2016), 査読有  
DOI: 10.11203/jar.31.32

##### [学会発表] (計 12 件)

- 1) H. Tanaka, S. Hiraide, R. Numaguchi, S. Watanabe, and M. T. Miyahara, "Gate opening in ELM-11 induced by CO<sub>2</sub> adsorption", 10th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS X), Granada, Spain, 11-14 May, 2014
- 2) 田中 秀樹, 瀬戸 樹, 西原 洋知, 京谷 隆, 宮原 稔, "分子シミュレーションによる新規ゼオライト鑄型炭素の探索", 第 65 回コロイドおよび界面化学討論会, 東京, 2014 年 9 月 3-5 日
- 3) 田中 秀樹, 瀬戸 樹, 西原 洋知, 京谷 隆, 宮原 稔, "分子シミュレーションによる新規ゼオライト鑄型炭素の探索", 化学工学会 第 46 回秋季大会, 福岡, 2014 年 9 月 17-19 日
- 4) H. Tanaka, S. Hiraide, S. Watanabe, and M. T. Miyahara, "Modeling and Visualization of Elastic Layer-Structured Metal-Organic Framework-11 Encapsulating CO<sub>2</sub>: Toward a Better Understanding of Gate Adsorption Behavior", 4<sup>th</sup> International Conference on Metal-Organic Frameworks & Open Framework Compounds (MOF2014), Kobe, Japan, 28 September-1 October, 2014
- 5) 田中 秀樹, 平出 翔太郎, 近藤 篤, 渡邊 哲, 加納 博文, 金子 克美, 宮原 稔, "金属有機構造体 ELM-11 におけるゲート吸着挙動のモデリング", 第 28 回日本吸着学会研究発表会, 北海道, 2014 年 10 月 23-24 日
- 6) H. Tanaka, S. Hiraide, S. Watanabe, and M. T. Miyahara, "Modeling and Visualization of Elastic Layer-Structured Metal-Organic Framework-11 Encapsulating CO<sub>2</sub>: Toward a Better Understanding of Gate Adsorption Behavior", 2014 AIChE Annual Meeting, Atlanta, USA, 16-21 November, 2014
- 7) 田中 秀樹, 瀬戸 樹, 西原 洋知, 京谷 隆, 宮原 稔, "新規ゼオライト鑄型炭素の in silico 合成およびその応用可能性の検討", 第 40 回炭素材料学会年会, 福岡 (大野城市), 2014 年 12 月 8-10 日
- 8) H. Tanaka, and M. T. Miyahara, "Hydrogen Isotope Separation by Carbon Nanopores", The 4th Symposium on Future Challenges for Carbon-Based Nanoporous Materials

(CBNM-4), Nagano, Japan, 16-18 March, 2015

- 9) H. Tanaka, “Molecular Modeling of Carbonaceous Materials for Gas Separation and Storage”, 13th China-Japan-Korea Joint Symposium on Carbon Materials to Save the Earth (CES2015), Xi’An, China, August 19-22, 2015, Keynote lecture
- 10) H. Tanaka and M. T. Miyahara, “Hydrogen isotope separation by carbonaceous materials”, 2015 AIChE Annual Meeting, Salt Lake City, USA, 8-13 November, 2015
- 11) 田中 秀樹, “分子シミュレーションによる炭素材料のモデリング”, 岡山大学異分野融合研究育成支援事業 シンポジウム 酸化グラフェン—無機・有機・高分子複合材料の合成と用途開拓, 岡山大学, 岡山, 2015年8月28日, 依頼講演
- 12) 田中 秀樹, “ナノ空間設計による吸着特性制御とその工学的モデル化”, 材料化学システム工学討論会 2015, 化学工学会 材料・界面部会, 東京工業大学, 東京, 2015年8月31日, 依頼講演

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等:

<http://www.cheme.kyoto-u.ac.jp/2koza/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田中 秀樹 (TANAKA Hideki)

京都大学・工学研究科・講師

研究者番号 : 80376368