

アルカリ土類金属酸化物表面における水分子の挙動解析

¹未利用熱エネルギー革新的活用技術研究組合, ²産総研・機能材料, ³トヨタ自動車
○下堂靖代^{1,2}, 土田英二^{1,2}, 大橋良央^{1,3}, 石切山守^{1,3}, 石田豊和^{1,2}

Theoretical Study to Analyze Behavior of Water Molecules on Alkaline Earth Metal Oxide Surfaces

○Yasuyo Shimodo^{1,2}, Eiji Tsuchida^{1,2}, Yoshio Ohashi^{1,3},
Mamoru Ishikiriyama^{1,3}, Toyokazu Ishida^{1,2}

¹ Thermal Management Materials and Technology Research Association, Japan

² Research Center for Computational Design of Advanced Functional Materials,
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan

³ Advanced Material Engineering Div., Toyota Motor Corporation, Japan

【Abstract】 To realize a low-carbon society, the thermal storage technology has been an important target as a means of reusing waste heat. The reaction system, $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2$, which is at equilibrium around 200°C-300°C, is one of the promising heat input/output materials. This system is in the early stages of commercialization, and is required to increase the reaction rates in both directions, so as to be practically used.

In this study, the first-principles molecular dynamics simulations were carried out for the MgO/H₂O system to analyze the behavior of water molecules on the MgO surface in detail, with the aim of understanding the heat output mechanism, that is, the hydration process of MgO. We also studied the CaO/H₂O system, in which the hydration proceeds more easily, to identify key factors to promote the reaction.

【序】 低炭素社会の実現に向けて、現在、大量に廃棄されている熱を再利用するため、物質の物理/化学変化を利用した蓄熱技術への期待が高まっている。特に、化学蓄熱は効率性の高い技術として有望であるため、操作条件に適した反応系をもつ材料の研究開発が進められている。ガソリンエンジンなどの排熱を熱源とする場合、操作温度域 200°C~300°C で平衡状態にある $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2$ 系は、吸熱/発熱反応の一つとして重要な対象である。しかしながら、この反応系は吸熱/発熱ともに長い反応時間を要することから、反応性の向上が実用化に向けた課題の一つとなっている[1]。これを解決するためには、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の脱水（吸熱）/MgO の水和（発熱）反応における律速因子を特定することが不可欠である。

アルカリ土類金属酸化物の水和反応については、これまで実験的にも理論的にも数多くの研究がなされている。近年、計算科学的手法として、Reactive Force Field や第一原理による分子動力学シミュレーションが採用されるようになり、アルカリ土類金属の水酸化に伴う酸化物表面の構造変化が徐々に明らかになってきた[2, 3]。しかし、その表面構造をもたらし根本的な要因や反応性については未だ特定されていない。

そこで、本研究では、アルカリ土類金属酸化物における水和反応機構の解明に向けて、第一原理分子動力学（FPMD）シミュレーションにより MgO 表面、さらに高い反応性をもつ CaO 表面において水分子の挙動、吸着様式、金属イオンの拡散を解析し、これらの反応性に関わる因子について検討した。

【方法 (理論)】 MgO/H₂O 系の計算モデルとして、原子数 6×6 の MgO (001) 層を 5 層並べ、その最上下層から 1.0 Å 以上隔てた位置にそれぞれ 20 個の水分子を配置したスーパーセルを使用した。原子運動の温度を 500 K および 1,000 K に設定し、それぞれ Nose-Hoover 法により 10 ps (0.5 fs×20,000 steps) 程度の FPMD シミュレーションを行った。ただし、MgO バルクの最中間層は固定した。電子状態計算においては、DFT PBE 交換相関汎関数を用い、内殻電子は擬ポテンシャル、価電子は擬基底関数により展開した。k 点のサンプリングは Γ 点のみとした。また、CaO/H₂O 系についても同様の FPMD シミュレーションを行った。

なお、本計算では、第一原理シミュレーションパッケージ OpenMX (Ver. 3.8) を採用し、PC クラスタ (Intel Xeon 3.3 GHz, 16 cores×32 nodes) 上で実行した。

【結果・考察】 本計算では、MgO/H₂O 系および CaO/H₂O 系における水分子について、次の挙動が確認された。水分子は、O 原子 (O_w) 側からバルク表面の Mg/Ca 原子、あるいは H 原子側からバルク表面の O 原子 (O_b) に吸着する。さらに、吸着した水分子の一部は、前者の吸着様式では隣接する O_b、後者では Mg/Ca の寄与によりプロトン (H⁺) と水酸化物イオン (OH⁻) に解離する。また、O_b に水和水から直接 H⁺を引き抜かれる解離もある。同時に、H⁺と OH⁻の再結合、OH⁻の吸脱着も起こるなど、水分子はバルク表面において種々の素反応から成る複雑な挙動を示した。

ここで、Mg/Ca および O_b について、動径分布からそれぞれ近接する O_w および H の数を解析した (Fig. 1). (a)より Mg/Ca への H₂O/OH⁻の吸着量は CaO/H₂O 系で多く、複数の H₂O/OH⁻が吸着した Ca の存在も示された。一方、Mg/Ca への H₂O/OH⁻の吸着が進行すると、水分子の H 側からの吸着は起こり難くなるため、(b)は H⁺の数、すなわち水分子の解離量と捉えることができる。(b)より水分子の解離は CaO/H₂O 系でより進行し、1000 K で促進されるのに対し、MgO/H₂O 系では後退することが示された。

また、CaO/H₂O 系においては、バルク表面から大きく変位した Ca が確認された (Fig. 2). さらに、1000 K では複数の Ca がバルク表面から大きく変位する。これらの Ca には変位前に複数の H₂O/OH⁻が吸着していることから、各 Ca について H₂O/OH⁻の吸着量とバルク表面からの変位量を解析したところ、これらには相関があることが示唆された (詳細は当日報告する)。なお、MgO/H₂O 系においては、Mg のバルク表面からの変位は非常に小さく、Fig. 1. (a)から Mg に複数の H₂O/OH⁻が吸着している可能性も低いことがわかる。

以上より、Ca の変位は複数の H₂O/OH⁻が吸着することでもたらされ、この変位によって水分子の解離も促進することから、アルカリ土類金属酸化物における水と活性因子の一つとして、アルカリ土類金属一原子に対する H₂O/OH⁻の吸着量が考えられる。

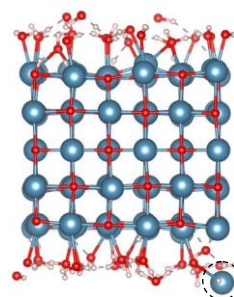
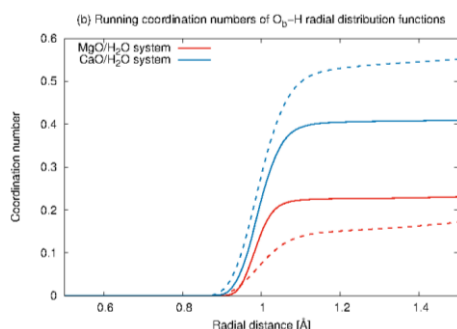
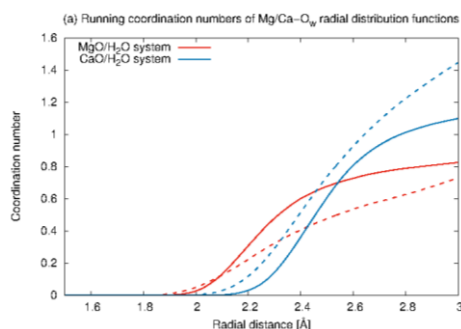


Fig. 1. Coordination numbers of (a) Mg/Ca-O_w and (b) O_b-H radial distribution functions, where solid and dashed lines show results simulated at 500 K and 1000 K, respectively.

Fig. 2. Snapshot of CaO/H₂O system simulated at 500 K, where dashed circle indicates Ca atom leaving surface.

【参考文献】

- [1] Y. Kato *et al. Appl. Therm. Eng.* **16**, 853(1996).
- [2] H. Manzano *et al. Langmuir*, **28**, 4187(2012).
- [3] M. Ončák *et al. J. Phys. Chem. C*, **120**, 24762(2016).