

水酸化マグネシウムの脱水反応シミュレーション

¹TherMAT, ²産総研CD-FMat○下堂靖代^{1,2}, 土田英二^{1,2}, 石田豊和^{1,2}**Ab initio simulations of dehydration reactions for magnesium hydroxide**○Yasuyo Shimodo^{1,2}, Eiji Tsuchida^{1,2}, Toyokazu Ishida^{1,2}¹ Thermal Management Materials and Technology Research Association, Japan² Research Center for Computational Design of Advanced Functional Materials, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 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, $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$, 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 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ system with several surfaces to understand the heat input mechanism, that is, the dehydration process of $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Then, we expect useful knowledge for developing improved materials based on $\text{Mg}(\text{OH})_2$, with high reactivity.

【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の展開が期待される。特に、化学蓄熱は効率性の高い技術として有望視され、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。操作温度域 200°C~300°C で平衡状態にある $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$ 系は汎用性が高く、重要な対象の一つである。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、反復利用により転化率が低下するなど、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]。これらに対する策を講じるには、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の脱水 (吸熱) / MgO の水和 (発熱) 反応機構を理解することが先決である。

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ の脱水反応は、工業的にも重要であるため、これまで速度論、形態論などの見地から数多くの研究がなされている。反応時の条件が生成物の構造や特性に大きく影響することはよく知られているが、その転化過程については、脱水経路、中間相の存在、構造など未だ曖昧な部分が残されている。

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ の形状は、六方晶系 ($a=3.148 \text{ \AA}$, $c=4.779 \text{ \AA}$) で、(0001)面を表層、(1 $\bar{1}$ 00)面を側面とする板状の結晶である。Masini らは、これらの面と(1000)面を表面にもつバルクモデルの脱水状態について理論的に検討し、最も開けた(1000)表面が脱水に有利であると推察している[2]。また、Churakov らは、metadynamics 法により(1 $\bar{1}$ 00)表面における脱水経路を見出しているが[3]、主に表面を成す原子について設定された集団変数に基づく結果であることは否定できない。そこで、本研究では、通常の第一原理分子動力学 (FPMD) シミュレーションにより、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の脱水反応機構の解明に取り組んでいる。ここでは、種々の表面をもつバルクモデルを対象に、構造変化や水分子の生成頻度を解析した。

【方法 (理論)】 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 計算モデルには、Fig.1.に示した三層から成るバルクモデル (計 180 原子) を基に、(0001), (1 $\bar{1}$ 00), および(1000)面を表面とする三種のスラブモデルについて、それぞれ真空層厚 20 \AA を含めたスーパーセルを用いた。

原子運動の温度は、反応を加速させる目的で 1200 K に設定し、Nose-Hoover 法により 20 ps (0.5 fs \times 40,000 steps) 程度の FPMD を実行した。ここで、電子状態計算には、

DFT PBE 交換相関汎関数を用い、内殻電子は擬ポテンシャルで置き換え、価電子は擬基底関数により展開した。また、k 点のサンプリングは Γ 点のみとした。

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 \times 32 nodes) 上で実行した。

【結果・考察】シミュレーション開始から 20 ps 経過後のスナップショットを Fig.2. に示した。(0001)表面モデルは、層間距離 4.9~5.8 Å で伸縮を繰り返し、水分子の生成には至らなかった。(1 $\bar{1}00$), および(1000)表面モデルにおいては、それぞれ水分子の生成から脱離に至るまで確認されたが、その過程は両者で全く異なるものであった。前者では、水分子はバルク内部の二層間から生成し、拡散、プロトン移動を経て、最終的にバルク表面から脱離した。一方、後者では、シミュレーション開始から 5 ps 程で層構造は失われ、表面付近に移動した水酸基間で水分子は生成し、脱離した。

Fig.3.は、1.1 Å, あるいは 2.0 Å の距離内に二つ以上の水素原子が存在する酸素原子の数を時間経過 1 ps 毎に平均したものである。青は水素結合を形成している水酸基の数、赤は生成した水分子の数に相当する。(1 $\bar{1}00$)表面モデルに比べ、(1000)表面モデルは、水分子を生成する機会に恵まれ、生成頻度や安定性も高いことが示された。

以上より、Mg(OH)₂ の脱水反応は、結晶の表層を成す(0001)面ではなく、側面の(1 $\bar{1}00$)面から主に進行するものと考えられる。本研究では、(1 $\bar{1}00$), および(1000)表面モデルともに、先に報告されたものとは異なる脱水経路が見出された。(1000)表面モデルでは層構造を失うことにより効率的な脱水機構が存在する可能性が示唆された。

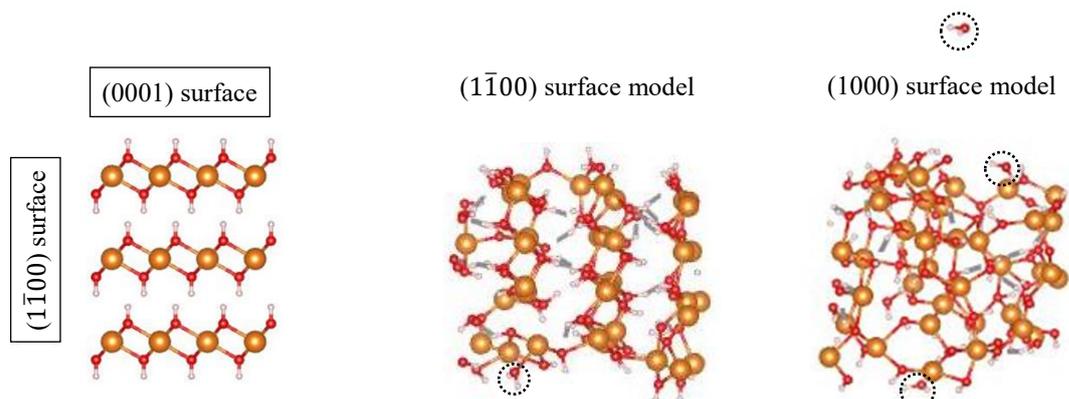


Fig. 1. Mg(OH)₂ bulk model, with (1000) surface on paper.

Fig. 2. Snapshots after 20 ps FPMD simulations in Mg(OH)₂ system with (1 $\bar{1}00$) and (1000) surfaces, showing side views of supercells with surfaces perpendicular to paper. Dotted circles indicate produced H₂O molecules.

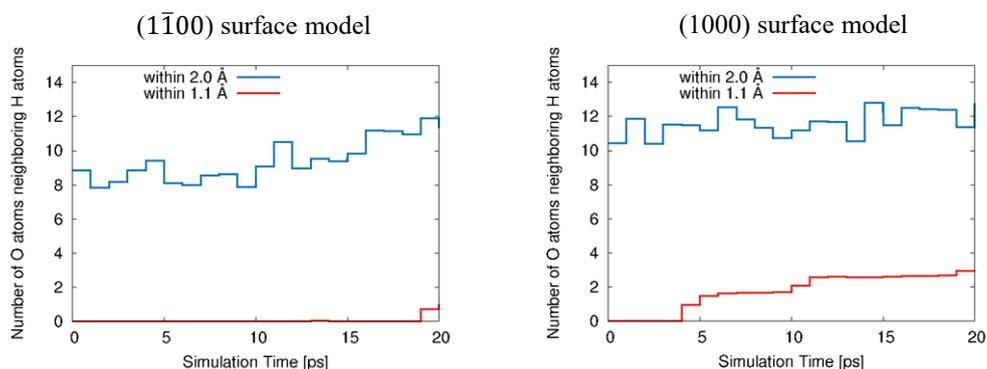


Fig. 3. Number of oxygen atoms neighboring more than two hydrogen atoms within 1.1 or 2.0 Å.

【参考文献】

- [1] Y. Kato *et al.* *Appl. Therm. Eng.* **16**, 853(1996).
- [2] P. Masini *et al.* *J. Phys. Condens. Matter*, **14**, 4133 (2002).
- [3] S. V. Churakov *et al.* *J. Phys. Chem. B*, **108**, 11567 (2004).