

Mgによる水素貯蔵の熱化学 －密度汎関数理論による検討

BIOVIAの研究者たちは、モバイル アプリケーションに有望な材料であるMg（マグネシウム）による水素貯蔵の熱化学を研究しています。彼らは、ナノメートルおよびサブナノメートルの厚さ範囲での水素貯蔵特性を、MSモデリングにおける密度汎関数理論（DFT）モジュールであるDMol³を用いて詳細に調べました。

この研究では、膜厚が薄くなるにつれてエンタルピも減少することが明らかになりました。また、水素脱離の際に生成物の凝集が生じると熱化学的に有利であることも分かりました。

Mgのなどのように有望な材料の温-圧（T-P）動作条件を下げるのが緊急に必要であり、ひいては燃料電池式のモバイル アプリケーション設計に役立つことから、これらの発見は重要なものです。

マグネシウムは、最も期待されるモバイル水素貯蔵候補の一つです。しかしながら、その形成には高温（300°C、1bar 圧）を要し、また非常に緩慢です。

この状態を改良するため、1つの提案には水素に暴露する前にマグネシウムを合金化することが含まれていましたが、反応時間が短くなったにもかかわらず、反応の熱力学がほとんど改善されませんでした。

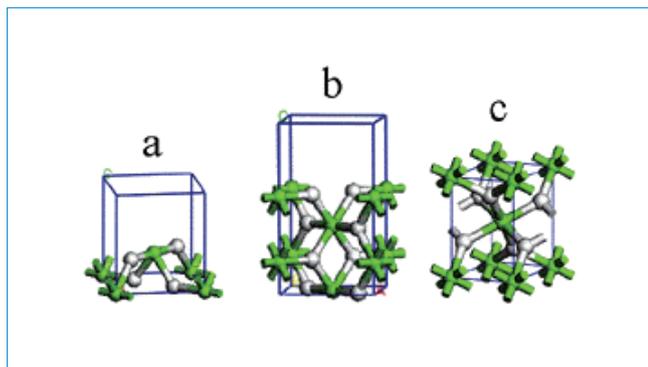


図1 MgH₂ の構造モデル。(a) 001 面に沿って劈開した 1 単位格子深さの、DMol³最適化2D 繰り返し単位；(b) 001 面に沿って劈開した 2 単位格子深さの DMol³最適化2D 繰り返し単位；(c)バルク単位格子

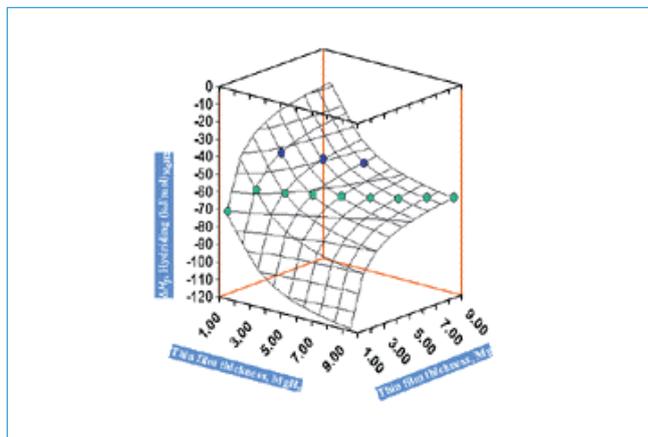


図2水和Mg薄膜の形成エンタルピの変動。薄膜は仮に水和（hydration）前後の適当な厚さ（単位格子深さの数値について）とします。各点は、同等の水和前後の膜厚に対するデータを表します（例えば、水和前後の1単位格子厚さ）。

Organization

BIOVIA

Products

BIOVIA Materials Studio DMol³

別のアプローチには、マグネシウム粒径を（マイクロまたはナノ寸法の範囲まで）小さくすることが含まれており、それによって反応に利用できる粒子の表面積が拡大しました。

ナノメートル範囲まで粒径を小さくしても熱化学は変化しないことが報告されています¹。この論文では²この点に関しては疑問を抱いています－確かに粒子を小さくすれば表面積は大きくなり、粒子表面に生じる表面緩和の重要性が高まるため構造上の変形も大きくなります。

MSモデリングDMol³を用いたDFT研究は、以下の質問の解を求めることを目的としていました：

- ・ 熱化学が変化する臨界粒径はあるのでしょうか？
- ・ 水素吸着／脱離プロセス中に結晶化学はどうなるのでしょうか？

バルク材料の生成エンタルピの既知の値が、誤差限界の範囲内で再現されました。1～9単位格子深さまでの厚さ（サブナノメートルから低ナノメートルまでの厚さ）のMgおよびMgH₂の薄膜が検討されました。

膜厚が薄くなるにつれてエンタルピも変化し、2単位格子深さ（0.6nmMgH₂）では29KJ/molHの最小値まで小さくなり、モバイルの蓄電に適したシステムにとって望ましいエンタルピ変化の上限に近づきます。他方、エンタルピの変化は、薄膜の厚さが低ナノメートル領域よりも大きくなると、バルク値の上限（または実験観察の誤差限界の範囲内）に近づきます。

この結果によれば、脱離プロセス過程に生成物の凝集が生じると熱化学的に有利であることも示唆しています。

結論

上記結果は、ナノメートルおよびサブナノメートル領域での形状寸法の関数として熱化学を調整することへの知見として重要であるとともに、モバイル アプリケーションにおける水素貯蔵の設計にも非常に役立つものです。

参考文献

1. A. Zaluska, L. Zaluska, and J. O. Stroem-Olsen, J. Appl. Phys. A, 2001, 72,157; E. Akiba and H. Iba, Intermetallics 6, 1998, 461; T. Kuriwa et al., J. Alloys Compounds, 1999, 295, 433; M. Tsukahara et al., J. Electrochem. Soc., 2000, 147, 2941.
2. Jian-jie Liang, Theoretical insight on tailoring energetics of Mg hydrogen absorption/desorption through nano-engineering, Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2005, 80(1), 173.