

水素透過金属膜のための キネティックモンテカルロ計算プログラムの開発

黒川 仁¹、古山 通久¹、久保百司^{1,2}、宮本 明^{1,3}

¹東北大学大学院工学研究科材料化学専攻 (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 07)

²科学技術振興機構さきがけ (〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)

³東北大学未来科学技術共同研究センター (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 10)

【緒言】 燃料電池への供給を目的とした短中期的な水素製造方法として炭化水素の改質・脱水素反応で生成した水素を水素分離膜により分離・精製する方法が検討されているが、水素分離膜として一般的なPd系合金材料は高コストであるため、Pd使用量を低減する手法や非Pd材料の開発が行われている。近年では、研究されている膜材料の組成、構造の複雑化が進んでいるため、膜材料のナノレベルでの組成、ナノ構造が水素透過現象へ与える影響を解明することが重要となり、水素透過現象を原子レベルで理解することが望まれている。実験やマクロシミュレーションによる原子レベルの材料解析は困難であるため計算化学による微視的研究が有用であるが、原子・分子のダイナミクスを扱う手法として知られる分子動力学法では計算時間の関係上、水素透過現象の定常状態の達成に必要な長時間シミュレーションやマイクロオーダーの膜厚を有する現実系に即した膜モデルによる大規模シミュレーションを行うことは現実的には不可能である。そこで、本研究では金属膜中の水素透過過程のダイナミクス計算を可能とするキネティックモンテカルロ計算プログラムARC(アルク)の開発を行った。本手法を用いた水素透過シミュレーションにより、原子レベルでモデリングした膜システムの水素透過性能の評価および合金膜の水素透過抵抗を解明することに成功した。

【方法】 本手法では、膜表面や膜内部における水素の挙動をサイト・パスレベルで取り扱うことで計算時間を大幅に短縮しているため、従来の手法では取り扱うことが困難であった数百万個以上の原子からなる大規模系のダイナミクスシミュレーションを行うことが可能である。膜内に存在する水素原子について考えられる全ての素過程は速度定数 k に従って発生するイベントとして取り扱われる。例えば、水素原子のバルク拡散についての速度定数 $k_{diffuse}$ は $k_{diffuse} = \nu \exp(-E_a/k_B T)$ で表される。ここで、 ν 、 E_a 、 k_B 、 T はそれぞれジャンプ頻度、活性化エネルギー、ボルツマン係数、温度である。

【結果及び考察】 本手法を用いてPd膜、Pd被膜を形成した非Pd多層膜について水素透過シミュレーションを行った。多層膜はPd被膜以外の領域でPd中の水素拡散障壁とは異なる拡散障壁を設定することにより表現した。約77の膜厚を有する膜モデルについて水素透過係数を算出したところ、非Pd材料の水素拡散障壁をPdの半分に低減することで非Pd膜の水素透過係数がPd膜の約10倍となることが分かった。さらに、Pd-Ag合金膜についても水素透過シミュレーションを行った。図は温度200~500でのPd₇₇Ag₂₃合金膜中の水素の濃度分布を示している。温度の変化に対して濃度分布の乱れ方に変化がないことから、膜中の局所的な合金組成が濃度分布に大きな影響を与えており、水素透過の抵抗となっていることが分かった。

以上のように、従来の手法では困難であった長時間、大規模水素透過シミュレーションを可能とする本手法により、原子レベルでモデリングした金属・合金膜システムについて水素透過性の評価や水素透過抵抗の解明を行うことが可能となった。

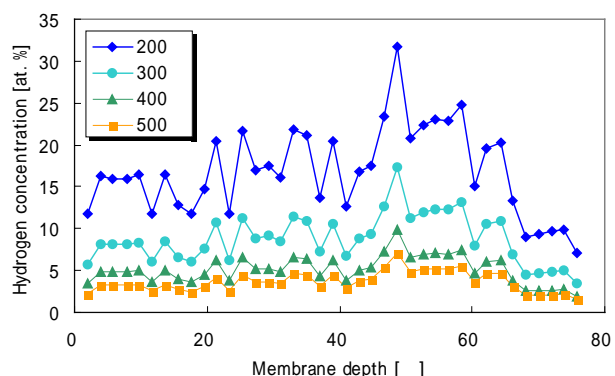


図 Pd₇₇Ag₂₃合金膜中の水素濃度分布