

反応分子動力学法を用いた水素生成と分離を同時に行うグラフェン膜の開発

琉球大学 工学部 エネルギー環境工学コース

永島 浩樹

1. はじめに

水素は利用時に二酸化炭素を排出しないため、2050年のカーボンニュートラル実現に向けて重要なエネルギー源である。この水素をエネルギーとして安定的に利用するためには、水素の製造量を増やし安定的に供給することが重要である。現在の主な水素製造方法は、メタンなどの炭化水素を水蒸気と反応させる水蒸気改質法である。この方法は大量の水素を安定的に製造できる反面、製造過程で二酸化炭素を発生するため、発生した水素と二酸化炭素を分離する必要がある。さらに、カーボンニュートラルの観点からすると、水素製造時に二酸化炭素を発生することはマイナスの効果である。そこで近年特に研究開発が行われているのが、太陽光や風力発電などの再生可能エネルギーを利用した水電解による水素製造方法である。再生可能エネルギー由来の電気を用いて水電解を行うことで、水素製造時に二酸化炭素を排出しないため、カーボンニュートラルにプラスの効果をもたらす。しかし現在の水電解による水素製造方法の課題は主に三つある。一つ目が電極材料に高価な貴金属を使用すること、二つ目が発生した水素と酸素の分離が必要なこと、三つ目が連続使用による電極材料や電解質膜の劣化である。これらの課題を解決する手段として、本研究ではグラフェン膜を用いた水素生成と分離方法について研究を行っている。これまでグラフェンは、貴金属を使用しない触媒作用を有する材料として注目されており、窒素を添加したグラフェン表面での水分解反応過程も明らかにされている⁽¹⁾。一方、グラフェンに1ナノメートル以下の細孔を作製したナノ細孔グラフェン膜は水素分離膜としても注目されており、高い水素選択性と水素分離特性を示すことが報告されている⁽²⁾。そこで本研究は、グラフェン膜の水素生成機能と水素分離特性を融合させた、水素生成と分離を同時に行うグラフェン膜を開発し、クリーンで効率的に水素を製造する技術の確立に寄与する。この水素生成と分離を同時に行うグラフェン膜を開発するためには、表面での水分解反応と生成した水素の分離を安定的かつ効率よく行う必要がある。これを達成するためには、グラフェン膜上の水分解反応とナノ細孔内の流れという、物理化学・熱力学・流体力学が複合した現象を解明する必要がある。しかし水分解反応とナノ細孔内の流れの時間と空間のスケールは、ナノ秒とナノメートル程度であるため、実験によりこの現象の全てを解明することは難しい。そこで本研究では、化学反応を組み込んだ反応分子動力学（Molecular Dynamics: MD）法を用いて、ナノスケールのグラフェン膜構造・水分解反応・水素分子の流れによる、グラフェン膜の水素生成・分離特性の発現メカニズムを解明することを目標とする。さらに、解明したメカニズムに基づいて、反応・生成物のモル濃度、温度、反応圧力による水素生成量の制御指針を構築する。

2. 分子動力学シミュレーション

本研究で構築した MD シミュレーションモデルを図 1 に示す。シミュレーションモデルの一部の領域に人工的に力を加えることで定常的な透過流量を発生させた。グラフェン膜の透過性および水素選択性を評価するために、水素分子に異なる一種類の分子を混合してシミュレーションを行った。混合した分子は、二酸化炭素、一酸化炭素、メタン、酸素、水、窒素、アンモニアとした。またグラフェン膜に四つの異なる形状のナノメートルサイズの細孔を作成した（図 2）。温度条件を 300 K とし、定常の透過流量が発生している際の混合ガスの供給圧力は 5 から 10 MPa（図 3）となるように設定した。このとき混合ガスの密度分布も気相の密度になることも確認した（図 4）。透過流量は単位時間あたりに膜を通過した分子数から算出し、透過性は膜の面積及び混合ガスの供給圧力で除することで、単位面積及び単位圧力あたりの透過流量として評価した。また、選択性は水素分子の透過性と混合分子の透過性の比として算出した。シミュレーションは 30 個の異なる初期配置から計算を行った。

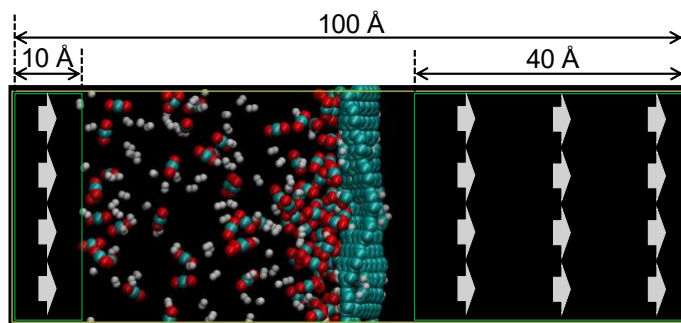


図 1．構築した MD シミュレーションモデル。中心にグラフェン膜を配置し、矢印の方向に人工的な力を分子に加えることで定常透過流束を発生させた。

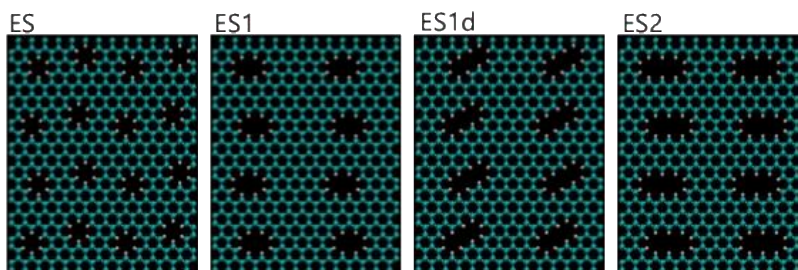


図 2．グラフェン膜に作製したナノメートルサイズの細孔。画像上の ES と数字は細孔形状の名称。

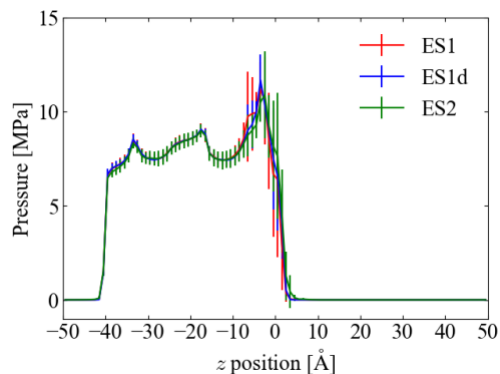


図 3．水素分子の圧力分布。横軸 0 Å の位置にグラフェン膜を配置。

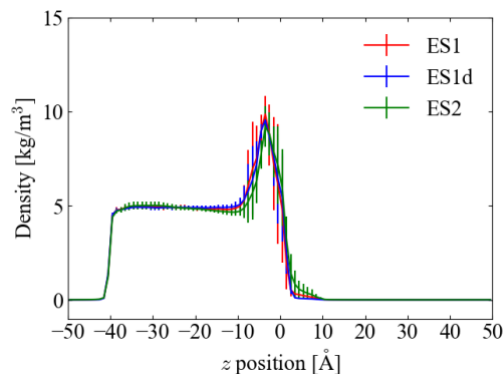


図 4．水素分子の密度分布。横軸 0 Å の位置にグラフェン膜を配置。

3. 結果

まず、水素分子単成分系とそれぞれの混合分子単成分系の結果を示す。図 5 に示すように水素分子は混合分子に比べグラフェン膜の透過性が良いことがわかる。またそれぞれの細孔形状における透過性の比較を図 6 に示す。この図より、どの細孔形状でも水素の透過性が最も高く、ES2 の細孔形状が最も透過性が高いことがわかる。しかし ES2 の細孔形状は水素分子だけではなく、混合分子の透過性も高いことがわかる。さらに、どの細孔形状でも透過性にバラツキがあり、ゼロになる場合があることがわかった。この原因を調べたところ、グラフェン膜のたわみに関係していることがわかった。細孔形状の長手方向と同じ方向に膜がたわむ場合、細孔が広げられるため透過流量が増加し、逆に長手方向と垂直に膜がたわむ場合、細孔は広がらないため分子は細孔を透過することができない。このため、グラフェン膜に人工的に応力などをかけることたわみを発生させ、分子の透過量を制御できる可能性が示唆された。

次に、混合系の結果を示す。図 7 に示すように混合系でも水素分子は混合分子に比べて透過性が良いことがわかる。それぞれの細孔形状における透過性の比較を図 8 に示す。この図より、単成分系と同様にどの細孔形状でも水素分子の透過性は混合分子よりも高いことがわかる。また、ES2 の細孔形状は混合系の分子も透過し透過性のバラツキが大きい。これらの結果よりグラフェン膜は高い水素透過性を示すことが明らかとなった。

最後に、水素選択性の結果を示す。図 9 にそれぞれの細孔形状における水素分子の選択性を示す。この結果より、グラフェン膜は数倍から数百倍の水素選択性を示すことがわかる。また

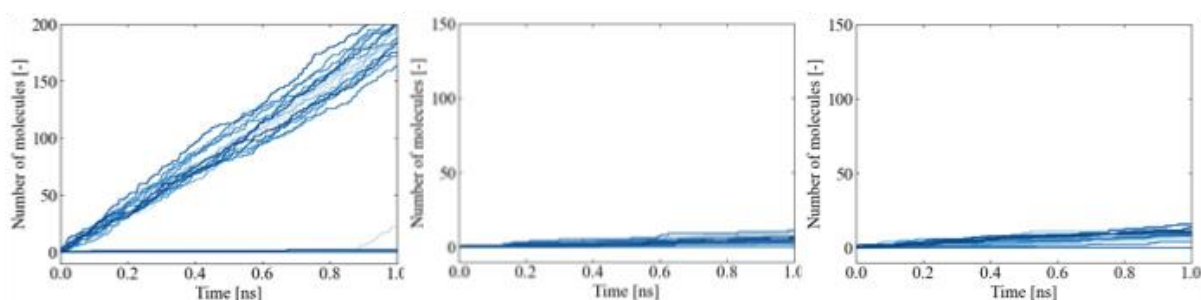


図 5. ES1 の細孔形状の透過分子数の履歴。左から水素分子、二酸化炭素、酸素。

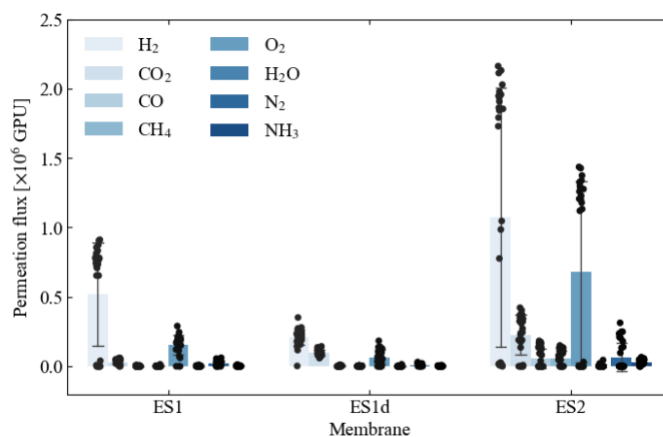


図 6. 単成分系の透過性の比較。ES の細孔形状はどの分子も透過しなかったため、この図では示していない。棒グラフの高さは透過性を示し、黒点は各サンプルの透過性とその分布である。

細孔形状により水素選択性が変化することがわかり、混合気体の種類により最も高い水素選択性を示す細孔形状は異なることが明らかとなった。さらに透過性と選択性との関係を図 10 に示す。この図より、グラフェン膜は、高分子系膜の上限値⁽³⁾よりも高い選択性と透過性を示すことがわかり、グラフェン膜の水素生成膜としての高い可能性が示唆された⁽⁴⁾。

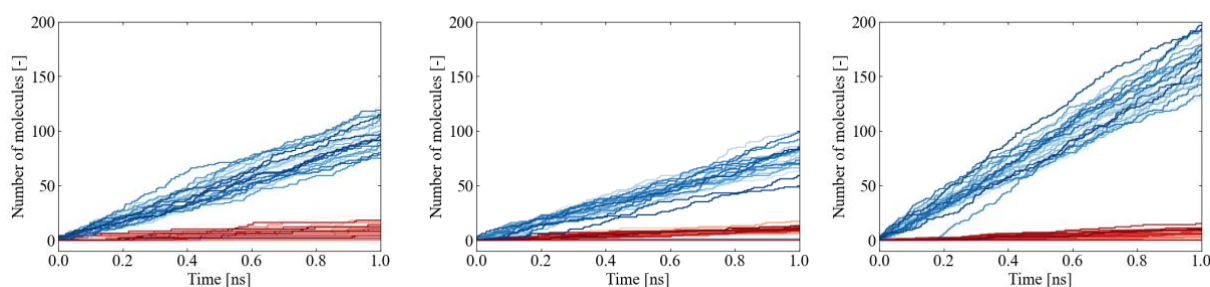


図 7. ES1 の細孔形状の混合系の透過分子数の履歴。左から水素と二酸化炭素、水素と酸素、水素と窒素。青系の線が水素分子の透過履歴、赤系の線が混合分子の透過履歴。

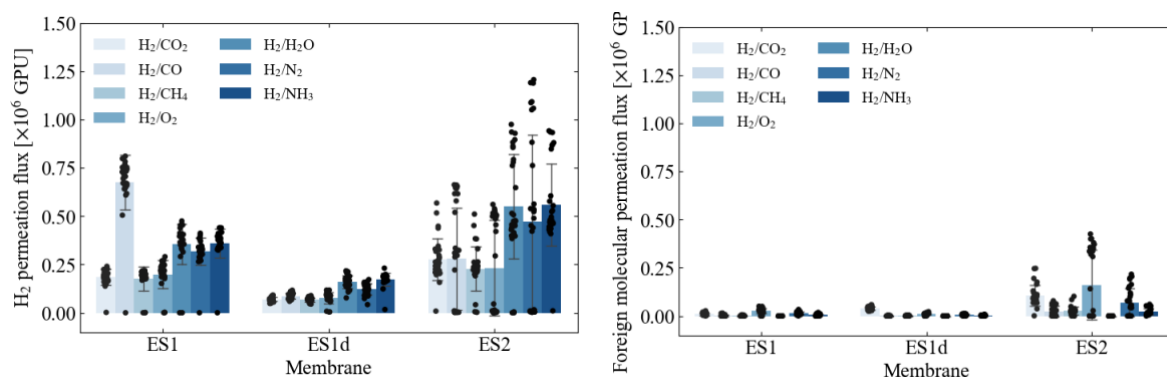


図 8. 混合系の透過性の比較。ES の細孔形状はどの分子も透過しなかったため、この図では示していない。左が水素の透過性、右が混合分子の透過性。棒グラフの高さは透過性を示し、黒点は各サンプルの透過性とその分布である。

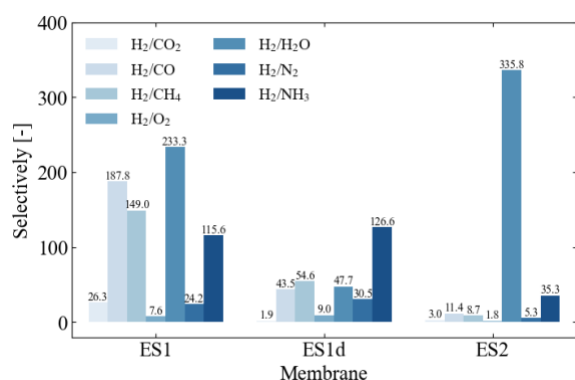


図 9. 各細孔形状の水素分子選択性の結果。

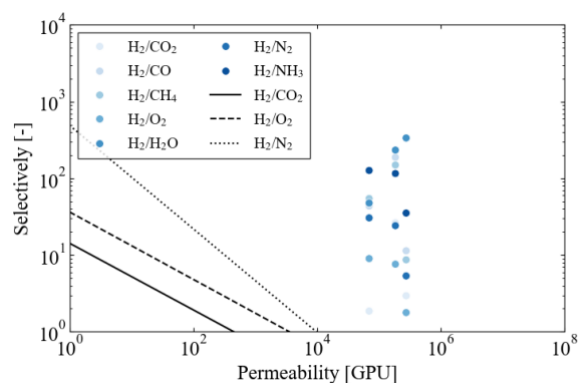


図 10. 透過性と選択性の関係。線は高分子系膜のガス分離経験式から算出した上限値。

4. まとめ

本研究では、グラフェン膜構造・水分解反応・水素分子の流れによる、グラフェン膜の水素生成・分離特性の発現メカニズムを解明することを目標とし、分子動力学シミュレーションを用いて、グラフェン膜の水素分子透過性と選択性を評価した。その結果、グラフェン膜は高い水素分子透過性を示し、様々な混合分子に対して数倍から数百倍の水素選択性を示すことを明らかにした。さらにグラフェン膜の水素分子透過性と選択性は、高分子系膜の上限値よりも高いことを明らかにした。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。

参考文献

- (1) Nishat, S. S.; Islam, M. T.; Ahmed, S.; Kabir, A. Ab initio study of oxygen evolution reaction and hydrogen evolution reaction via water splitting on pure and nitrogen-doped graphene surface. *Materials Today Communications* 2020, 25, 101602.
- (2) Tian, L.; Duan, H.; Luo, J.; Cheng, Y.; Shi, L. Density Functional Theory and Molecular Dynamics Simulations of Nanoporous Graphene Membranes for Hydrogen Separation. *ACS Applied Nano Materials* 2021, 4, 9440.
- (3) Robeson, L. M. The upper bound revisited. *J. Membr. Sci.* 2008, 320, 390.
- (4) Nagashima, H. Configuration of Nano-pore on Graphene Membrane and Hydrogen separation: A Molecular Dynamics Study, *The 28th Thermodynamics Conference*, 2024, P2.6.