

酸化マグネシウムの水和初期過程に関する理論計算

慶大院理工

○ 稲垣 泰一, 畑中 美穂

【序】 固気化学反応の反応熱を利用して排熱を蓄え、熱の時空間輸送を可能にする化学蓄熱は、更なる省エネルギー社会に向けた重要な科学技術である。正（水和）反応によって熱を放出し、逆（脱水）反応によって熱を蓄える、マグネシウムを利用した化学反応 $\text{MgO}(\text{固}) + \text{H}_2\text{O}(\text{気}) \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{固})$ は大きな反応熱（ $\sim 81 \text{ kJ/mol}$ ）を持つため、特に注目されている蓄熱系である。しかしながら、実用的には反応性の低さのためにこの大きな反応熱を十分に活用できておらず、分子レベルでの反応過程もほとんど不明であることから、反応性向上に向けた試みも合理的に行えていない。本研究では、まず水和反応に着目し、その初期過程がどのように起こるのかを明らかにするとともに、反応性に繋がる律速過程に関連する分子論的知見を得ることを目的として分子動力学（MD）計算と電子状態計算を行った。

【計算方法】 (4×4) MgO (001) の表面を持つ 5 層スラブ構造の上に 64 個（約 2 層）の水分子を配置した系を初期状態として使用した。反応性力場[1]を利用した MD 計算によって構造サンプリングを行い、1000 個の独立な構造を得たのち、密度汎関数強束縛（DFTB）法によってそれぞれの構造を最適化した。その後、先行研究[2]での提案に従い、水和の初期過程の 1 つであるマグネシウムの表面脱離過程を調べた。脱離構造の取得にはポテンシャルスケーリング MD 法[3]を利用し、それぞれのマグネシウム脱離構造に対して再度 DFTB 法で構造最適化し、安定性や表面構造の解析を行った。MD 計算は LAMMPS、DFTB 計算は DFTB+を用いて行った。

【結果と考察】 マグネシウム脱離前の最適化された表面構造では、水分子が自発的に解離して表面の約 30%（0.16/表面 MgO 単位）にプロトンが吸着した構造が見られた。また、水分子は分子双極子モーメントを表面に対して平行又は気相方向に向けた配向を取っていた。表面の部分的なヒドロキシ化と多様な水分子の配向から、酸化マグネシウム-水界面の不均一・異方性が示された。続いて、マグネシウムの表面脱離シミュレーションおよび構造最適化計算では、705 個の脱離構造（経路）を得た。その内、387 個の反応が発熱過程となったことから、マグネシウムの脱離から水和反応が進行しうることがわかった。発熱過程で得られた脱離マグネシウムの周辺構造や欠陥表面構造、反応性に関する考察については当日に発表する予定である。

【参考文献】

- [1] R. Zhu, F. Janetzko, Y. Zhang, A. C. T. van Duin, W. A. Goddard III, D. R. Salahub, *Theor. Chem. Account* **120**, 479 (2008).
- [2] K. Jug, B. Heidberg, and T. Bredow, *J. Phys. Chem. C* **111**, 6846 (2007), M. Oncak, R. Wlodarczyk, and J. Sauer, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 2310 (2015)など.
- [3] T. Inagaki and S. Saito, *J. Chem. Phys.* **156**, 104111 (2022).