

3B03

グラントカノニカルモンテカルロ法による金属有機構造体のメタン吸蔵量予測
(豊田中研¹) 向江友佐¹、吉田広頭¹、林秀光¹

Methane Storage of Metal-Organic Frameworks predicted from Grand Canonical Monte Carlo Simulation

(Toyota Central R&D Labs., Inc.)¹ Yusuke Mukae¹, Hiroaki Yoshida¹, Hidemitsu Hayashi¹
【序】

天然ガスを燃料とした自動車の普及拡大のための課題の一つとして貯蔵技術が挙げられる。現在、比較的普及しているのは圧縮天然ガス(CNG)自動車であるが、1 充填あたりの航続距離を伸ばすためにはより高密度な貯蔵技術が求められている。1990 年代後半から、比表面積の大きな金属有機構造体(MOF)が合成され、ガス吸蔵材として注目を集めてきた。近年、Li を MOF-5 に添加すると水素吸蔵量が、100 気圧で約 4 倍になることが計算で予測されている¹。本研究でもメタンの高密度吸蔵材としてMOF に注目し、表面や細孔構造とメタン吸蔵量との関係を明らかにするために、細孔構造の異なる 4 種のMOFおよびLiを添加したMOFのメタン吸蔵量をグラントカノニカルモンテカルロ(GCMC)法を用いて予測した。

【方法】

GCMC法の適用には、入力としてMOFの結晶構造データ、分子間相互作用を表現する力場が必要である。Liを添加したMOFの実構造データがないため、周期境界条件を適用した密度汎関数法(DFT)を用いて結晶構造を求めた。MOFの格子定数は固定し、原子位置は、ウルトラソフト擬ポテンシャルと平面波基底を用いて最適化した。交換相関汎関数としては、一般化勾配近似(GGA)されたものを用いた。メタンは剛体分子として扱い、分子間相互作用は、原子核間距離に関するモース型関数の和で表現し、関数に含まれるパラメータを量子力学計算で求めた分子間相互作用曲線を再現するように決定した。Dürenらはメタン分子を 1 個の相互作用点と考えるunited-atomモデルを用いてMOF-5 のメタン吸着等温線を高精度に再現した²が、このモデルでは、Liを添加したテレフタル酸とメタンとの相互作用の大きさがLiに対するメタンの向きによって異なるという本研究の計算結果を再現できない。そこで本研究ではメタン分子の 5 個の原子核全てを相互作用点とした。また、MOF骨格とメタンとの相互作用については、DFT法では分散力を考慮することができないため、MP2 法(基底関数: def2-TZVPP)を用いて求めた。MP2 法は高精度な計算手法のため、MOF骨格とメタンとの相互作用エネルギーを直接計算すると非効率である。そこで、Bader法により求めた電荷分布がDFT法により求めたMOF骨格の電荷分布とよく対応していることから、MOF骨格を亜鉛錯体とテレフタル酸に分解し、それぞれの部分構造とメタンとの相互作用を計算した。相互作用エネルギーには均衡補正(counterpoise correction、CP)による基底関数重なり誤差(basis-set superposition error、BSSE)の補正を行った。メタン間相互作用は、CCSD(T)法(基底関数: aug-cc-pVTZ)を用いて算出した。以上のようにして決定した結晶構造と力場を用いて、0.0001 気圧から 200 気圧までメタン分圧を変えながらMOFおよびLi添加MOF-5 に対して 10⁶ステップのGCMCシミュレーションをおこなった。その際、カットオフ半径は 12.5 Åとした。

【結果と考察】

はじめに、量子化学計算によって決定したパラメータの検証を行った。報告されている 4 つのMOF(MOF-5、MOF-177、MOF-200、MOF-205)に対して、メタン吸蔵量を予測した結果を図 1 に示

す。実験結果と計算値の一致は良好で、高压ほどメタン吸蔵量の比表面積依存性が小さくなることが分かった。

次に、同様の手法を用いて、Li 添加の効果調べた。図 2 にLiを添加したテレフタル酸とメタンおよびテレフタル酸とメタンとの相互作用エネルギー曲線を示す。Liを添加したテレフタル酸とメタンとの相互作用エネルギーの大きさは、テレフタル酸とメタンとの相互作用の大きさの約 4 倍となる。

この理由を調べるために、テレフタル酸とメタン、およびLi添加テレフタル酸とメタンとの相互作用に対して、Suらの方法³でエネルギー分割解析を行った結果を図3に示す。添加したLiの電荷が+0.99であることを考慮すると、Liによるメタンとの相互作用の増大はLiが電荷を持つことによるメタンの分極エネルギーの増大が最も寄与していることが分かった。

密度汎関数法で求めたLi添加MOF-5の結晶構造と力場を入力データとして、300 KにおけるLi添加MOF-5のメタン吸蔵量を予測した結果を図4に示す。比較のため、圧縮天然ガス(CNG)およびMOF-5のメタン吸蔵量も載せている。Liを添加することでメタン吸蔵量が増大し、200気圧でCNGの約1.7倍のメタン吸蔵量となることが予測された。

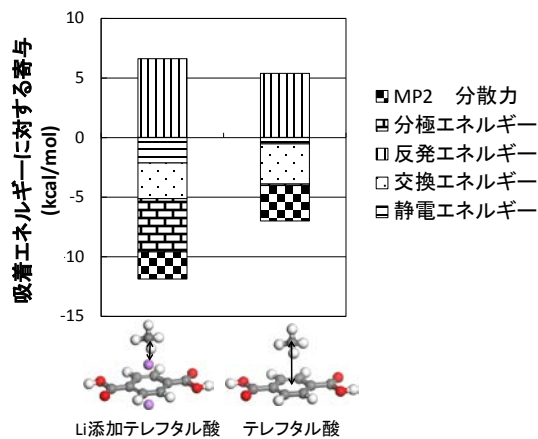


図3. テレフタル酸およびLi添加テレフタル酸とメタンとの相互作用エネルギー分割解析

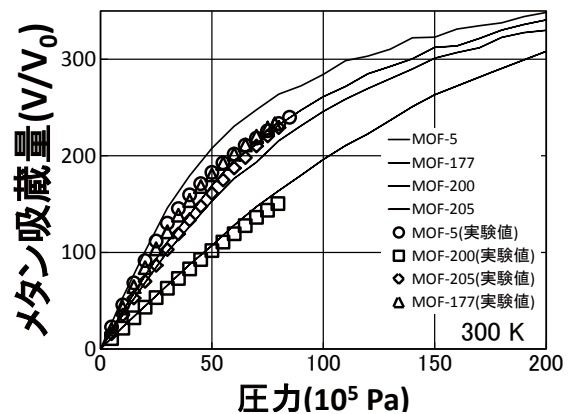


図1. 4つのMOFのメタン吸蔵量

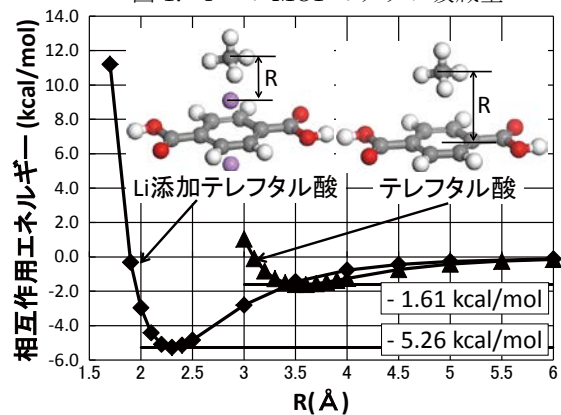


図2. テレフタル酸およびLi添加テレフタル酸とメタンとの相互作用エネルギー曲線

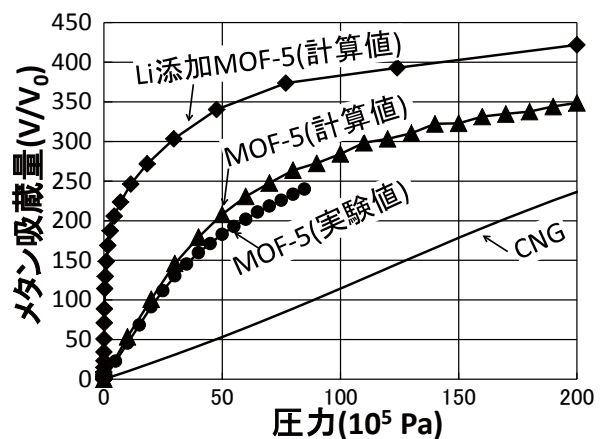


図4. Li添加MOF-5のメタン吸蔵量予測曲線

¹ Han, S.S., Goddard III, W., *J. Am. Chem. Soc.*, (2007) **129**, 8422-8423

² Düren, T., Sarkisov, L., Yaghi, O., Snurr, R., *Langmuir*, (2004) **20**, 2683-2689

³ Su, P., Li, H., *J. Chem. Phys.*, (2009) **131**, 014102