

TSUBAME 共同利用 令和 6 年度 学術利用 成果報告書

利用課題名 無機有機ハイブリッド結晶の格子欠陥計算に関する研究

英文: Theoretical computational studies of lattice defects in inorganic-organic hybrid crystals

利用課題責任者

齋藤 典生

所属

山梨大学大学院総合研究部附属クリスタル科学研究センター

n-saito@yamanashi.ac.jp

邦文抄録(300 字程度)

本課題は、ギ酸分子アニオンと Al^{3+} イオンが 3 次元格子状に配列した化合物 $\text{Al}(\text{HCOO})_3$ の結晶中に存在する不純物や格子欠陥について、理論計算と実験データと組み合わせて、その構造や材料特性との関係を明らかにすることを目的とした。 $\text{Al}(\text{HCOO})_3$ の結晶格子に残存する不純物分子 (H_2O や CO_2) の構造や、 $\text{Al}(\text{HCOO})_3$ との相互作用を明らかにするため、 $\text{Al}(\text{HCOO})_3$ の $2 \times 2 \times 2$ 超格子の格子空隙に、位置や配向を変化させたゲスト分子を配置し、エンタルピー変化を計算した。その結果、特定の格子間隙において、ゲスト分子が $\text{Al}(\text{HCOO})_3$ と水素結合を形成し、安定化することがわかった。

英文抄録(100 words 程度)

This study aimed to elucidate the structure and properties of impurities and lattice defects in $\text{Al}(\text{HCOO})_3$. Impurity molecules such as H_2O and CO_2 were introduced into a $2 \times 2 \times 2$ superlattice of $\text{Al}(\text{HCOO})_3$, and their enthalpies were evaluated using density functional theory (DFT) calculations. The results revealed that hydrogen bonding between the impurity molecules and $\text{Al}(\text{HCOO})_3$ stabilizes these impurities within specific interstitial sites.

Keywords: MOF, Formate, Aluminium, Impurity, H_2O , CO_2 , Inorganic-organic hybrid

背景と目的

無機有機ハイブリッド結晶の一種である多孔性金属錯体(MOF)は、金属イオンと配位子からなる錯体ユニットが連続的に結合することで、2次元や3次元の高次構造を形成する。均一な微細孔をもつことが特徴で、分離・貯蔵・吸着・変換など様々な機能を示す。MOFの結晶格子には、全無機化合物と同様に原子の配列乱れや欠陥の存在が示唆されているが、どのような構造の欠陥が存在するかや、格子欠陥が材料物性に及ぼす影響はよくわかっていない。また、MOFの結晶格子中には水などの不純物が容易に侵入し、吸着などの物性に影響を及ぼす。

そこで本課題は、ギ酸分子アニオンと Al^{3+} イオンが3次元格子状に配列した $\text{Al}(\text{HCOO})_3$ について、格子欠陥や不純物を含む結晶構造を、密度汎関数法(DFT)計算を用いてモデル化し、実験と連携してその構造や物性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

概要

$\text{Al}(\text{OH})_3$ とギ酸を混合した溶液を 100°C で 24 h 還流することで $\text{Al}(\text{HCOO})_3$ を合成した。作製したサンプルを、赤外分光法や粉末 X 線回折(XRD)などを用いて分析したところ、結晶構造中に H_2O や CO_2 を不純物として含有することを確認した。結晶格子に残存する不純物分子の構造や $\text{Al}(\text{HCOO})_3$ との相互作用を明らかにするため、 $\text{Al}(\text{HCOO})_3$ の $2 \times 2 \times 2$ 超格子を作成し、格子空隙中に位置や配向を変化させたゲスト分子を配置し、構造緩和計算を検討した。超格子と孤立分子モデルのエンタルピーの差から、インターカレーションによるエンタルピー変化 (ΔH) を求めた。

$\text{Al}(\text{HCOO})_3$ の結晶構造に存在する空隙は、ギ酸の H 原子が空隙の内側へ向いたもの (Void_inH) と、外側へ向いたもの (Void_outH) の 2 種類が存在する。そこで、それぞれの空隙にゲスト分子を配置し、 ΔH を比較したところ、 $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CO}_2$ 分子ともに Void_inH の方が $160\text{--}190\text{ meV}$ 安定であることがわかった。Void_inH へのインターカレーションが安定化する原因は、 CO_2 の

O 原子とギ酸の H 原子、水分子の H 原子とギ酸の O 原子で水素結合を形成するためである。一方、Void_outH ではいずれのモデルも水素結合の形成は確認されなかった。各モデル間の ΔH の差は約 60 meV であるため、格子間隙中にゲスト分子の安定サイトが幾つか存在する可能性が考えられる。Al(HCOO)₃ 結晶格子における H₂O や CO₂ 分子の最安定構造を明らかにするため、ゲスト分子の占有位置や配向を変化させた様々なモデルで ΔH を計算中である。

結果および考察

計算に用いた Al(HCOO)₃ の超格子モデルを図 1a に示す。この超格子は $Z = 64$ であり、格子中に存在する 1 つの格子間隙に H₂O または CO₂ を 1 分子だけ挿入し、格子定数と原子位置の最適化計算を行った。ゲスト分子の位置とその配向は、図 1b に示すパターンを検討し、構造緩和計算で得られたそれぞれのエンタルピーを表 1 に示す。

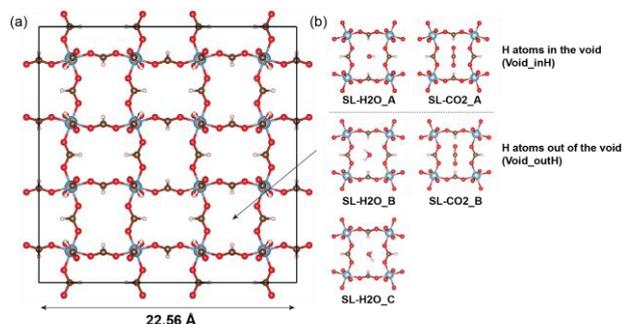


図. 1 (a) Al(HCOO)₃ 2×2×2 超格子の結晶構造、(b) H₂O および CO₂ 分子を格子間隙に挿入した構造モデル

表 1. Al(HCOO)₃ 超格子モデルの構造緩和計算結果

Model	Void type	Enthalpy / eV	ΔH / meV
SL-Orig	-	-5871.5524	-
SL-H2O-A	Void_inH	-5886.3395	-488.7
SL-H2O-B	Void_outH	-5886.1142	-263.4
SL-H2O_C	Void_outH	-5886.1760	-325.2
SL-CO2-A	Void_inH	-5895.7402	-524.6
SL-CO2_B	Void_outH	-5895.5742	-358.6

インターカレーションによるエンタルピー変化 (ΔH) は

下記の式によって求めた。

$$\Delta H = H(\text{SL-Molecule}) - (H(\text{SL-orig}) + H(\text{Molecule})) \quad (\text{eq.1})$$

ここで、 $H(\text{SL-Molecule})$ はゲスト分子を挿入した超格子、 $H(\text{SL-Orig})$ はゲスト分子なしの超格子、 $H(\text{Molecule})$ は孤立したゲスト分子のエンタルピーを表す。

eq.1 を用いて、各モデルの ΔH を求めたところ、全ての ΔH が負となった。したがって、0 K において H₂O および CO₂ 分子のインターカレーションが自律的に進行すると予測される。 ΔH の絶対値を比較すると、Void_inH にインターカレーションさせたモデルの方が Void_outH よりも 160–190 meV 程度値が大きく、Void_inH が吸着の安定サイトであることがわかる。Void_inH において、CO₂ の O 原子とギ酸の H 原子の原子間距離が 2.33 Å であり、両者が水素結合を形成することが示唆された。また、H₂O についても H 原子とギ酸の O 原子の原子間距離が 2.43 Å であり、両者が水素結合を形成すると推察される。

Void_outH では、いずれのモデルでも水素結合の形成は確認されず、各モデル間の ΔH の差は約 60 meV であった。粉末 XRD のリートベルト解析において、Void_outH にインターカレーションした H₂O や CO₂ 分子がディスオーダーによって格子空隙中に広く分布する結果を得ており、上述の計算結果は実験結果を支持している。

まとめ、今後の課題

本課題は、Al(HCOO)₃ の超格子に H₂O および CO₂ 分子を挿入し、そのエンタルピーからインターカレーションの構造を予測した。Al(HCOO)₃ における H₂O や CO₂ 分子の最安定構造を明らかにするため、分子の占有位置や配向を変化させた様々なモデルで ΔH を計算中であり、次年度も引き続き検討を行う予定である。また、一部のギ酸配位子が欠損した欠陥モデルについても検討を行っており、実験結果との連携を計画している。