

TSUBAME 共同利用 令和 7 年度 学術利用 成果報告書

利用課題名 金属ギ酸化合物における小分子の吸着構造の第一原理計算

英文: First-principles calculations on the adsorption of small molecules in metal formate based compounds

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、多孔性金属錯体  $\text{Al}(\text{HCOO})_3$  における小分子の吸着構造や特性を、DFT 計算と実験データの融合により解明することを目的とした。本年度はまず、格子内に  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  を挿入したモデルの XRD シミュレーションと実測値の比較から、単位格子当たり  $\text{CO}_2$  を 5 分子、 $\text{H}_2\text{O}$  を 2 分子含むモデルが実測をよく再現することを見出し、格子中の  $\text{CO}_2$  位置を決定した。さらに、 $\text{Al}^{3+}$  の一部を  $\text{Ni}^{2+}$  に置換したモデルの計算により、電荷補償として生じる  $\text{H}_3\text{O}^+$  がフレームワークを構成するギ酸分子の酸素原子と水素結合を形成し、位置に乱れが生じることを明らかにした。この結果は実測における間隙  $\text{H}_2\text{O}$  の巨大な原子変位パラメータと一致し、計算モデルの妥当性を強く支持した。

英文抄録(100 words 程度)

This study investigates small molecule adsorption in the  $\text{Al}(\text{HCOO})_3$  MOF using DFT calculations and experimental XRD. Comparing simulated and experimental XRD patterns revealed that a unit cell with five  $\text{CO}_2$  and two  $\text{H}_2\text{O}$  molecules best reproduces the data, identifying the  $\text{CO}_2$  positions. Furthermore, simulations of a  $\text{Ni}^{2+}$ -doped model showed that intercalated  $\text{H}_2\text{O}$  protonates for charge compensation. The resulting  $\text{H}_3\text{O}^+$  ions form hydrogen bonds with the framework, causing significant positional disorder. This computational model is strongly supported by the unusually large atomic displacement parameter of water oxygen observed experimentally.

*Keywords:* MOF, Formate, Aluminium, Impurity,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , Inorganic-organic hybrid

背景と目的

無機有機ハイブリッド化合物の一種である多孔性金属錯体(MOF)は、金属イオンと有機配位子が周期的に結合したネットワーク構造を有する。錯体ユニットの設計により均一な微細孔を構築でき、吸着・分離・貯蔵・物質変換など様々な機能を示す。特に本課題で着目する  $\text{Al}(\text{HCOO})_3$  は、ギ酸アニオンと  $\text{Al}^{3+}$  イオンが 3 次元的に配列したフレームワーク構造をもち、その格子内には小分子を保持可能な間隙が多数存在する。本研究では、 $\text{Al}(\text{HCOO})_3$  の吸着材料への応用を見据え、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NH}_3$  等の小分子の吸着構造を密度汎関数法(DFT)計算によりモデル化し、実験データと統合することで、その微視的構造と材料特性との相関を解明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  $100^\circ\text{C}$  で 24 時間還

流し、 $\text{Al}(\text{HCOO})_3$  を合成した。作製した試料について、SPRing-8(BL19B2)にて放射光粉末 X 線回折(XRD)測定を実施し、リートベルト解析により結晶構造を精密化した。

続いて、 $\text{Al}(\text{HCOO})_3$  の単位格子モデル( $Z = 8$ )を作成し、その格子間隙に、位置や配向を変化させた  $\text{CO}_2$  および  $\text{H}_2\text{O}$  分子を配置して構造最適化計算を行った。得られた最適化構造から粉末 XRD パターンをシミュレーションし、実測結果と比較した。各分子の挿入数を変化させた結果、 $\text{H}_2\text{O}$  の量は XRD パターンのピーク強度比にあまり影響しないのに対し、 $\text{CO}_2$  の挿入量は強度比に敏感に影響することがわかった。実測パターンとの比較から、1 単位格子当たり  $\text{CO}_2$  を 5 分子、 $\text{H}_2\text{O}$  を 2 分子挿入することで、実測の強度比を比較的よく再現できることが判明した。本計算結果を基に実験データの構造精密化を行い、格子中の  $\text{CO}_2$  の位置を決定した。

さらに、 $\text{Al}^{3+}$  サイトの一部を  $\text{Ni}^{2+}$  に置換した欠陥構造

モデルを作成し、その安定構造をシミュレーションした。電荷補償のメカニズムとして間隙の  $\text{H}_2\text{O}$  がプロトン化したモデルを構築して構造最適化を行った結果、未ドーブモデルでは  $\text{H}_2\text{O}$  が格子間隙のほぼ中央に位置しフレームワークとの相互作用が弱いのにに対し、 $\text{Ni}^{2+}$ ドーブモデルでは、 $\text{H}_3\text{O}^+$ イオンが結晶フレームワーク中の酸素原子に接近し、水素結合を形成して安定化することが示された。実際、 $\text{Ni}^{2+}$ ドーブ試料の構造精密化において、格子間隙の  $\text{H}_2\text{O}$  (O 原子) の原子変位パラメータが  $B = 80 \text{ \AA}^2$  と極めて大きくなることを確認し、 $\text{Ni}^{2+}$ ドーブによって  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) の位置に顕著な乱れが生じるという計算モデルを強く支持する結果となった。

### 結果および考察

$\text{Al}(\text{HCOO})_3$  の結晶格子には 2 種類の空隙が存在する。本研究では、結晶フレームワークの水素原子が空隙の内側を向いているものを  $V_{\text{in}}$ 、外側を向いているものを  $V_{\text{out}}$  と呼称する。昨年度までの検討において、 $\text{CO}_2$  は  $V_{\text{in}}$  に選択的に吸着することが示唆された。そこで本研究では、 $V_{\text{in}}$  に  $\text{CO}_2$  を挿入したモデルの構造最適化計算を実施した。さらに、実験的な結晶構造解析において、 $V_{\text{out}}$  にも余剰電子密度が観測されたことから、 $V_{\text{out}}$  に  $\text{H}_2\text{O}$  を挿入した構造についても最適化計算を行った。

図 1 に、最適化計算で得られた構造からシミュレーションした粉末 XRD パターンを示す。ゲスト分子を挿入することで、220、231、400 ピークの相対強度がそれぞれ増大し、実測のパターンに近づく傾向が確認された。実測値では 400 ピークの相対強度が 220 と同程度であり、計算による完全な再現には至っていないものの、ゲスト分子の挿入が構造因子に寄与していることを強く示唆する結果が得られた。本計算で得られた単位格子モデルを初期構造としてリートベルト解析を実施した結果、格子内における  $\text{CO}_2$  分子の位置を決定することに成功した。

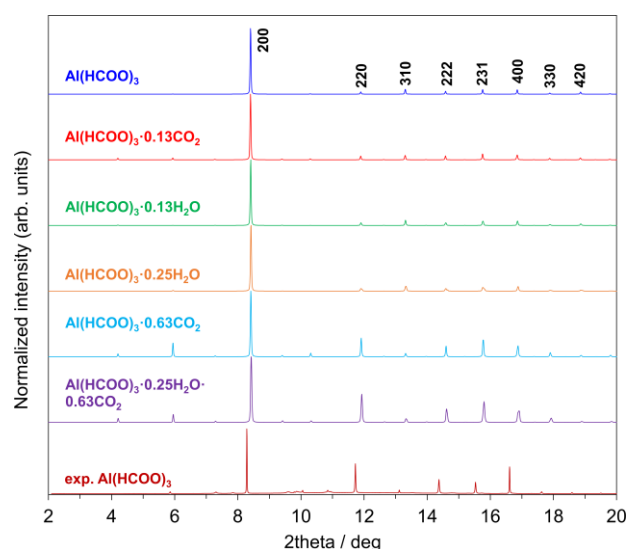


図 1. Computationally simulated XRD patterns of  $\text{Al}(\text{HCOO})_3$  incorporating various numbers of guest molecules, compared with the experimental pattern.

$\text{Al}^{3+}$  サイトの一部を  $\text{Ni}^{2+}$  に置換した欠陥構造モデルを構築し、その安定構造をシミュレーションした。具体的には、単位格子中の 8 つの  $\text{Al}$  サイトのうち 1 つを  $\text{Ni}$  に置換し、隣接する  $V_{\text{out}}$  サイトに  $\text{H}_3\text{O}^+$  イオンを挿入したモデルの構造最適化計算を実施した。その結果、未ドーブモデルでは  $\text{H}_2\text{O}$  が格子間隙のほぼ中央に位置し、ギ酸フレームワークとの相互作用が非常に弱いのにに対し、 $\text{Ni}$  ドーブモデルでは  $\text{H}_3\text{O}^+$  イオンがフレームワークに接近し、各水素原子がフレームワーク中の酸素原子と水素結合を形成して安定化することが判明した。実際の  $\text{Ni}^{2+}$  ドーブ試料を用いた構造精密化においても、格子間隙の  $\text{H}_2\text{O}$  (O 原子) の等方性原子変位パラメータが  $B = 80 \text{ \AA}^2$  と極めて大きくなることを確認された。この実験事実は、 $\text{Ni}^{2+}$  ドーブに伴う強力な水素結合の形成によって、間隙分子 ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) の位置に顕著な乱れが生じるという本計算モデルの妥当性を強く支持する。

### まとめ、今後の課題

本研究では、 $\text{Al}(\text{HCOO})_3$  の単位格子にゲスト分子 ( $\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{CO}_2$ ) を挿入し、その最適化構造からシミュレーションした XRD パターンと放射光実測データとの比較を行った。その結果、ゲスト分子の挿入が構造因

子に明確に寄与していることが確認され、本計算モデルを初期構造としたリートベルト解析により、ゲスト分子の位置を決定することに成功した。また、Ni ドープ構造のシミュレーションからは、 $\text{H}_3\text{O}^+$ イオンの形成とそれ起因する水分子の配列の乱れが示唆された。次年度は、Ni ドープ構造を用いたゲスト分子挿入モデルの最適化計算を進める。得られた計算結果と実測データを統合的に比較・解析することで、より詳細な吸着構造および吸着メカニズムの提案を目指す。