

# HKUST-1 の CO<sub>2</sub>吸着特性とそのエネルギー状態に関する分子シミュレーション

機械工学科目 マイクロ熱工学領域 芝原・藤原研究室 奥朋哉

## 1 緒言

MOF (Metal-Organic frameworks) は近年、新規多孔性材料として注目を集めている。MOF は金属錯体のクラスターを有機配位子で架橋した構造を持ち、その大きな表面積と空孔率によって優れた吸着性能をもっている[1]。

MOF の流体貯蔵・分離機能は地球温暖化をはじめとする環境問題やエネルギー問題へ貢献することが期待されており、大気中の CO<sub>2</sub> を MOF により分離する試みは実用化に向けて研究・開発が進められているが、未だ大規模な実践段階には至っていない。特に熱工学的な分野では、流体が MOF に吸着する際に発生する熱 (吸着熱) が吸着効率を低下させるため、放熱を目的とした熱輸送の効率化が課題とされている。

また、MOF に対する気体吸着の際の微視的なメカニズムに関する十分な知見は得られておらず、特にエネルギーの面から吸着現象を解析している研究は少ない。そのため、MOF の気体吸着の際のエネルギー状態に関する新たな知見を得ることは、MOF の吸着性能向上に加えて、新規の MOF 構造の発見にも貢献することが期待される。

そこで本研究では、分子シミュレーションを用いて、代表的な MOF である HKUST-1 と CO<sub>2</sub> (気体) 間での吸着現象を再現し、吸着平衡時のエネルギー状態に関して新たな知見を得ることを目的とした。

## 2 計算方法

本研究では、GCMC (Grand Canonical Monte Carlo) と MD (Molecular Dynamics) シミュレーションの両方を行なった。GCMC シミュレーションは HKUST-1 に対する CO<sub>2</sub> 吸着量の算出、および吸着平衡状態を作成するために行なった。また、MD シミュレーションは GCMC シミュレーションのみでは算出が難しい HKUST-1 内原子のポテンシャルエネルギーの計測や flexible な CO<sub>2</sub> モデルを扱うために行なった。なお、本研究では両方のシミュレーションにおいて LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) を用いた。

### 2.1 HKUST-1 の構造

HKUST-1 (CuBTC, MOF - 199) は 1999 年に報告された Cu を基盤とする MOF であり、CO<sub>2</sub> や CH<sub>4</sub> をはじめとした気体の吸着に対して極めて高い性能を有していることから数多くの研究がなされている。

本研究では、HKUST-1 中の CO<sub>2</sub> 分子が吸着しやすい位置を Fig. 1 に示すように、S ケージ (Small cage), L ケージ (Large cage), 窓 (window) と呼ぶ。また、HKUST-1 中の C 原子は、カルボキシ基に属するものが C(1)、ベンゼン環中にありカルボキシ基に接続するものが C(2)、ベンゼン環中にあり C 原子で水素原子に接続するものが C(3) と区別される。また、O 原子は Cu 原子となす角によって、O(1)、O(2) と 2 つに区別される。

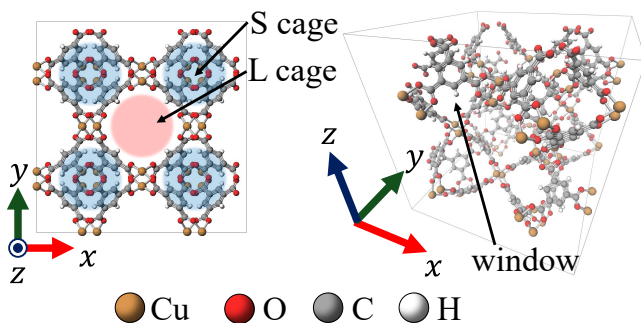


Fig. 1 Adsorption sites of HKUST-1.

### 2.2 GCMC シミュレーション

GCMC シミュレーションとは、化学ポテンシャル  $\mu$ , 体積  $V$ , 温度  $T$  が規定された大正準集団 (グランドカノニカルアンサンブル) に対する確率的なシミュレーションである。HKUST-1 の単位格子 1 つを固定した系内に、計算 1 ステップごとに CO<sub>2</sub> 分子の並進移動、追加、削除を一定の確率法則の下に行なっていくことで、最終的に HKUST-1 に対する CO<sub>2</sub> の吸着平衡状態を得ることができる。なお、GCMC シミュレーションでは広く用いられている Metropolis の方法を使用した。

化学ポテンシャル  $\mu$  とは Eq. 1 で定義され、粒子 1 個あたりの Gibbs の自由エネルギー、または可逆断熱および体積一定条件下で系の粒子を 1 個追加するために必要なエネルギーを表す[2]。

$$\mu = e - Ts + Pv = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{s,v} \quad (1)$$

ただし、 $e, s, v$  はそれぞれ粒子 1 個あたりの内部エネルギー、エントロピー、体積であり、 $T, P, E, N, S, V$  はそれぞれ系全体の温度、圧力、内部エネルギー、粒子数、エントロピー、体積である。

また、フガシィ係数 (fugacity coefficient)  $\phi$  とは Eq. 2 で定義され、気体の理想気体との乖離度を表し、理想気体では  $\phi = 1$  となる。

$$\phi = \frac{f}{P_{\text{ideal}}} \quad (2)$$

ただし、 $f$  はフガシィ (fugacity),  $P_{\text{ideal}}$  は理想分圧である。

本研究では化学ポテンシャルを  $\mu = 0$  kcal/mol とし、フガシィ係数は様々な値に調整しながら計算を行なった。さらに、設定温度  $T$  は  $T = 273, 298, 353$  K, 設定圧力  $P$  は  $P = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$  bar のそれぞれについてシミュレーションを行なった。初期 CO<sub>2</sub> 分子数は 100 個とし、CO<sub>2</sub> 分子の力場モデルとして EPM 2 (rigid) を使用し、HKUST-1 の力場モデルとして GCMC, MD とともに Zhao らのモデル[3] を用いた。また、5000 ステップの緩和計算の後、5000 ステップの本計算を行なった。後の MD シミュレーションも含めて系の大きさは  $26.343 \text{ \AA} \times 26.343 \text{ \AA} \times 26.343 \text{ \AA}$  であり、 $x, y, z$  の各境界面に周期境界条件を適用している。また、計算の高速化のため、カットオフ距離を  $12.0 \text{ \AA}$  とし、粒子登録法 (bookkeeping method) を用いた。

### 2.3 MD シミュレーション

MD シミュレーションとは、Newton の運動方程式を数値的に解くことにより粒子の位置と速度を更新していく方法である。本研究では数値積分法として velocity Verlet 法を使用し、時間刻みは  $0.5 \text{ fs}$  とした。

本研究では、CO<sub>2</sub> 分子の力場モデルとして Trinh らによる EPM 2 (flexible) [4] を使用した。初期状態として GCMC の最終ステップにおける CO<sub>2</sub> 分子の位置情報を使用し、Nosé-Hoover 法によって GCMC シミュレーションと同じ設定温度に  $0.2 \text{ ns}$  間の温度制御を、緩和計算を  $1.8 \text{ ns}$ , 本計算を  $2.0 \text{ ns}$  行なった。

## 3 結果・考察

### 3.1 吸着等温線とフガシィ係数

吸着等温線 (adsorption isotherm) は MOF の吸着性能を示すために実験、シミュレーションの両方で一般的に用いられている。本研究では HKUST-1 の CO<sub>2</sub> に対する吸着量に関わるフガシィ係数を調整することで Aloufi らの実験値による吸着等温線[5] に近づけた。以降、この調整したフガシィ係数を用いてシミュレーションを行なった。

### 3.2 ポテンシャルエネルギーの分布

Fig. 2 に設定温度  $T = 273, 298, 353$  K に対する低圧時 ( $P = 1$  bar) および高圧時 ( $P = 7$  bar) の  $\text{CO}_2$  分子 1 個あたりのポテンシャルエネルギーの分布を示す。ただし、系によって  $\text{CO}_2$  分子数は異なるため、面積が1になるような正規化を施している。Fig. 2 より、設定温度・設定圧力の変化に対してポテンシャルエネルギーの分布の大きな変化はみられない。

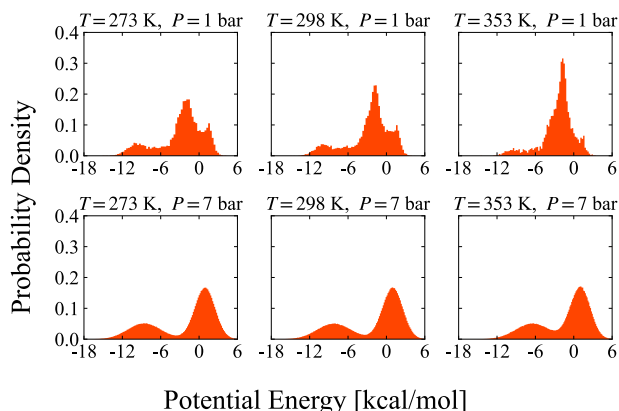


Fig. 2 Distribution of potential energy of  $\text{CO}_2$  molecules at each  $T$  and  $P$ .

Fig. 3 に HKUST-1 内原子 1 個あたりがもつポテンシャルエネルギーの分布を示す。この分布は本研究の設定温度と設定圧力に対して大きな変化がなかったため、吸着  $\text{CO}_2$  分子数の最も多かった  $T = 273$  K,  $P = 7$  bar のときのみ掲載している。ただし、各原子について Fig. 2 と同様の正規化を施している。また、O(1)とO(2)についてはほぼ完全に重なっており、これはO(1)とO(2)原子間の位置的な対称性やカルボキシ基内の C-O 原子間の共鳴構造から妥当な結果であると考えられる。ここで、ポテンシャルエネルギーが低く安定、かつ分散が小さい H, C(3), C(2)原子はいずれもベンゼン環を構成する原子であり、 $\text{CO}_2$  分子の存在に関わらず安定であり、これらの原子の近傍で  $\text{CO}_2$  分子との吸着は起こりにくいと考えられる。

一方、ポテンシャルエネルギーが高く不安定、かつ分散が大きい O, C(1), Cu 原子はいずれもカルボキシ基を構成する原子またはそれに接続する原子であり、これらの原子の近傍で  $\text{CO}_2$  分子との吸着は起こりやすいと考えられる。

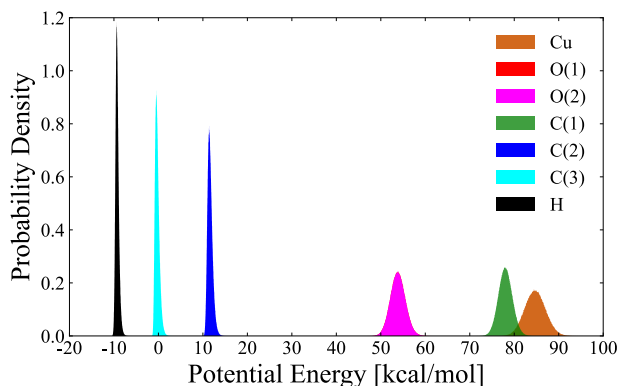


Fig. 3 Distribution of potential energy of each atom in HKUST-1 at  $T = 273$  K and  $P = 7$  bar.

### 3.3 吸着サイト

3.2 節 ではポテンシャルエネルギーの分布をもとにした吸着サイトの推察を行なった。本節では  $\text{CO}_2$  分子の位置情報から HKUST-1 の吸着サイトを推察する。

Fig. 4 のように、シミュレーションボックスを HKUST-1 の形状をもとに 7 つの領域に分割し、それぞれ  $S_1 \sim S_7$  とする。これらの領域内における  $\text{CO}_2$  分子内 C 原子の分布を示したものが Fig. 5 である。ここで、 $S_1$  と  $S_7$ ,  $S_2$  と  $S_6$ ,  $S_3$  と  $S_5$  は HKUST-1 の構造的な対称性からまとめて図示している。また、 $T = 273$  K,  $P = 7$  bar であり、すべての座標について  $xy$  平面に投影している。

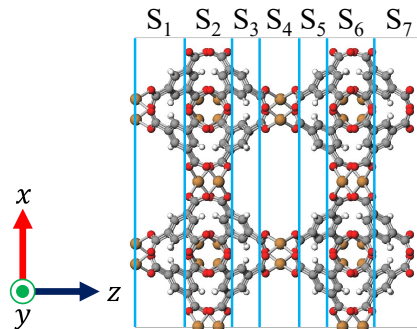


Fig. 4 Diagram of simulation box divided along the  $z$ -direction.

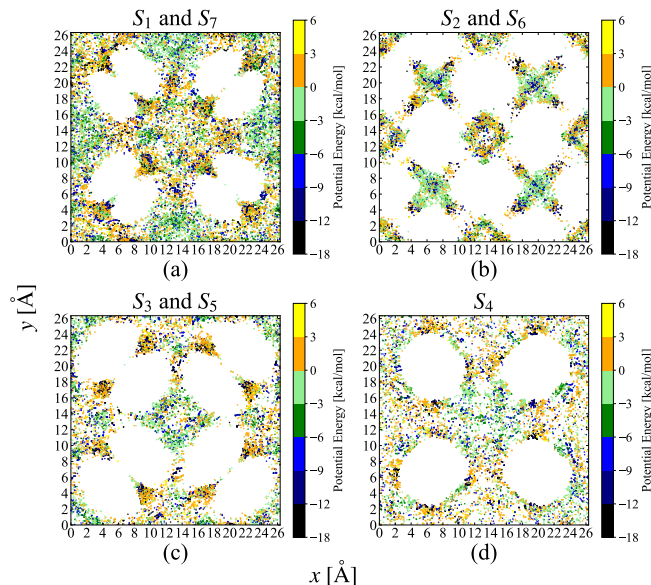


Fig. 5 Distribution of  $\text{CO}_2$  molecules in each  $S$ .

(a)~(c)で  $\text{CO}_2$  分子が存在していない領域は主に HKUST-1 内のベンゼン環の近傍であり、針状に  $\text{CO}_2$  分子が分布している領域は HKUST-1 の窓の部分である。窓は 3 つのカルボキシ基とそれに接続する Cu 原子に囲まれている。(d)では Cu 原子近傍には  $\text{CO}_2$  分子は存在していないが、4 つの空白領域においてカルボキシ基の O 原子方向にポテンシャルエネルギーが低く安定と考えられる  $\text{CO}_2$  分子が分布している。

これらより、 $\text{CO}_2$  分子はカルボキシ基とそれに接続する Cu 原子の近傍に吸着しており、ベンゼン環の近傍に吸着しにくい傾向がみられる。

## 4 結論

- ベンゼン環中の原子はポテンシャルエネルギーが低いことから  $\text{CO}_2$  分子の吸着に関与しにくく、カルボキシ基中の原子とそれに接続する Cu 原子はポテンシャルエネルギーが高いことから  $\text{CO}_2$  分子の吸着に貢献すると考えられ、これはシミュレーションボックス内の  $\text{CO}_2$  分子の分布とも一致する。
- Cu 原子とそれに接続するカルボキシ基内の O 原子の周辺で吸着状態にある  $\text{CO}_2$  分子は最近接の Cu 原子から大きく離れた場所に位置し、Cu 原子を基準として O 原子の方向にポテンシャルエネルギーが低い状態で分布している。この位置は L ケージ, S ケージ, および窓に属さないが、もう一つの吸着サイトとして機能している。

## 参考文献

- H. Ito, K. Fujiwara, and M. Shibahara, "Decomposition and determination of thermal conductivity of MOFs with fluid molecules via equilibrium molecular dynamics," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 228, p. 125676, 2024.
- S. Kamiyama and A. Sato, *Monte Carlo Simulation New Edition (Bunshi Simulation Koza)*. Asakura Publishing Co., Ltd., 2020.
- L. Zhao, Q. Yang, Q. Ma, C. Zhong, J. Mi, and D. Liu, "A force field for dynamic Cu-BTC metal-organic framework," *Journal of molecular modeling*, vol. 17, pp. 227–234, 2011.
- T. T. Trinh, T. J. H. Vlugt, and S. Kjelstrup, "Thermal conductivity of carbon dioxide from non-equilibrium molecular dynamics: A systematic study of several common force fields," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 141, no. 13, p. 134504, 2014.
- F. A. Aloufi, N. Missaoui, R. F. Halawani, H. Kahri, B. Jamoussi, and A. J. Gross, "Unusually large microporous HKUST-1 via polyethylene glycol-templated synthesis: enhanced  $\text{CO}_2$  uptake with high selectivity over  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2$ ," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 31, no. 21, pp. 31355–31372, May 2024.