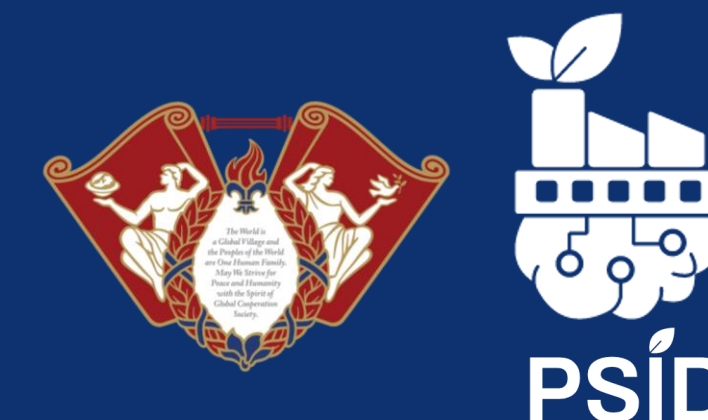


MOF 가스 흡착 파라미터의 계산 비용 절감을 위한 적응형 시뮬레이션 전략

Yongsang An^a, Nahyeon An^{b,d}, Junyoung Park^a, Hyungtae Cho^a, Seongbin Ga^{c†}

^a KyungHee University, ^b Yonsei University, ^c University of Ulsan, ^d Korea Institute of Industrial Technology,

(sgasga@ulsan.ac.kr)

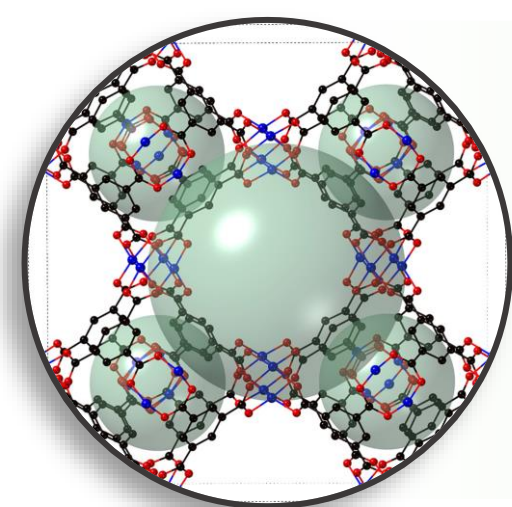


Abstract

Metal-Organic Frameworks (MOFs)는 기체 흡착 분야에서 높은 성능을 보이는 유망한 물질이다. 현재까지 개발된 수많은 MOF 중 최적의 흡착제를 선별하기 위해서는 각 MOF의 흡착 특성을 정확히 이해하고 비교해야 한다. Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) 시뮬레이션으로 도출한 흡착 데이터를 기반으로 isotherm 함수를 도출할 수 있지만, 많은 MOF에 대해 GCMC 시뮬레이션을 수행하는 데는 막대한 시간과 자원이 필요하다. 본 연구에서는 최소한의 GCMC 시뮬레이션으로도 isotherm 함수와 파라미터를 정확히 도출할 수 있는 적응형 시뮬레이션 알고리즘을 제안한다. 이 알고리즘은 추가 데이터 포인트 선택, GCMC 시뮬레이션, isotherm 모델 피팅, 오차 계산의 4단계로 구성되며, 각 단계는 샘플링 된 데이터 포인트를 기반으로 최적의 isotherm 모델과 파라미터가 도출될 때까지 반복된다. 제안하는 방법은 함수 도출에 필요한 데이터 포인트만 선별해 시뮬레이션을 수행함으로써 GCMC 시뮬레이션의 소요 시간을 줄일 수 있고, 높은 정확도의 isotherm 함수가 도출되면 계산을 조기 중단해 계산 시간을 획기적으로 줄일 수 있다. 그 결과, 다양한 MOF에 대해 GCMC 계산 시간을 크게 절감하면서도 높은 정확도의 isotherm 함수와 파라미터를 도출할 수 있었다. 이 알고리즘은 MOF의 흡착 특성을 계산 자원을 절약해 예측함으로써, 향후 흡착제 평가 연구에 활용될 수 있다.

Method and Results

1. Introduction



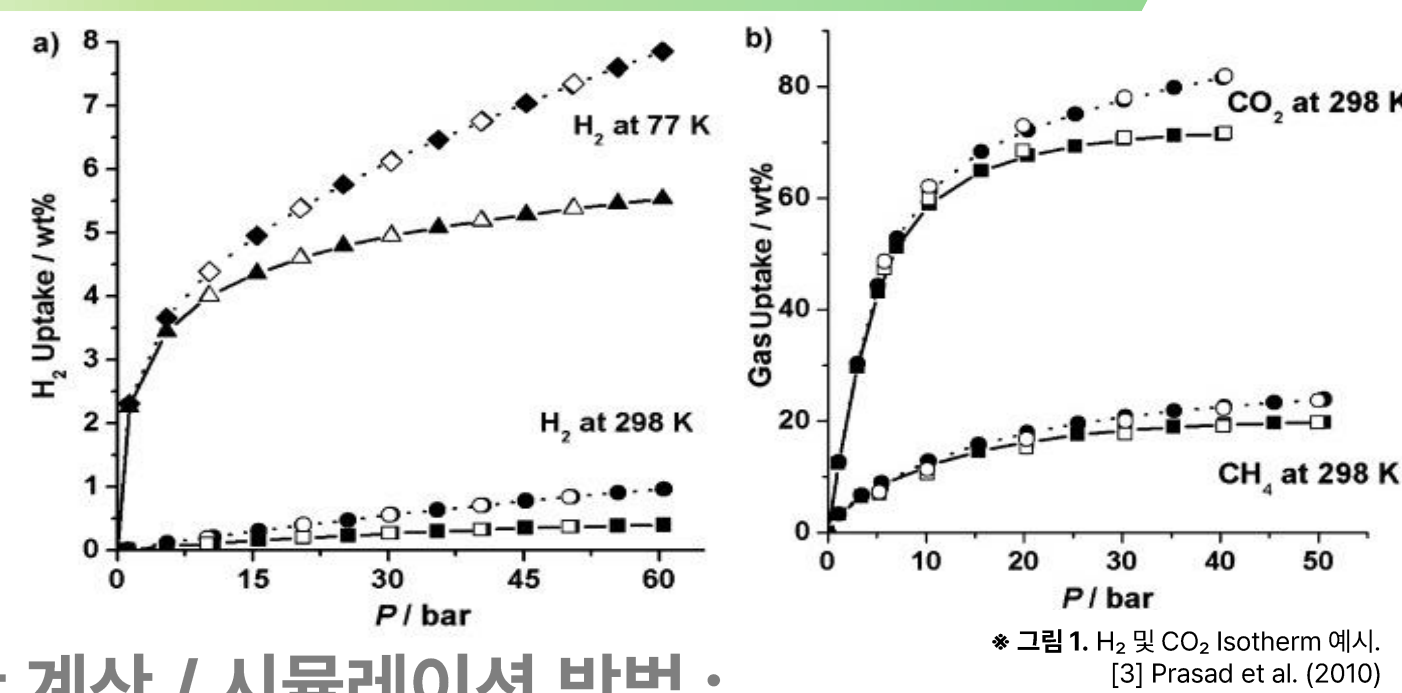
MOF (Metal Organic Framework)

기체 흡착, 저장, 분리 등 다양한 응용 분야에서 뛰어난 잠재력을 지닌 다공성 물질
독특한 결정 구조
높은 표면적
가스 분자와의 상호작용을 극대화
기존 소재들에 비해 훨씬 효율적인 흡착 성능

MOF의 기체 흡착 성능 평가

흡착 등온선(isotherm)

MOF의 기체 흡착 성능 평가 방법으로 각 MOF가 다양한 압력과 온도에서 보이는 흡착 거동을 분석할 수 있음.



흡착 등온선(isotherm)을 구하기 위한 계산 / 시뮬레이션 방법:

Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) 시뮬레이션

Advantages

매우 정밀한 흡착 예측 가능

Limitations

많은 압력 포인트에서 흡착량 데이터를 수집하기 위해 막대한 시간과 자원 소모

반복 시뮬레이션:

특정 온도에서 MOF와 특정 가스의 흡착 등온선을 얻기 위해 여러 압력 포인트에서 시뮬레이션을 반복 수행해야 함

여러 압력 포인트 필요:

정확한 흡착 등온선을 얻기 위해 다양한 압력 포인트에서의 데이터가 필수.

고비용:

각 압력 포인트마다 상당한 계산 자원이 필요,

압력 포인트별 반복 시뮬레이션으로 시간-자원 소모가 크고, 여러 온도 및 가스에 대한 Isotherm으로 확장 시 부담 증가

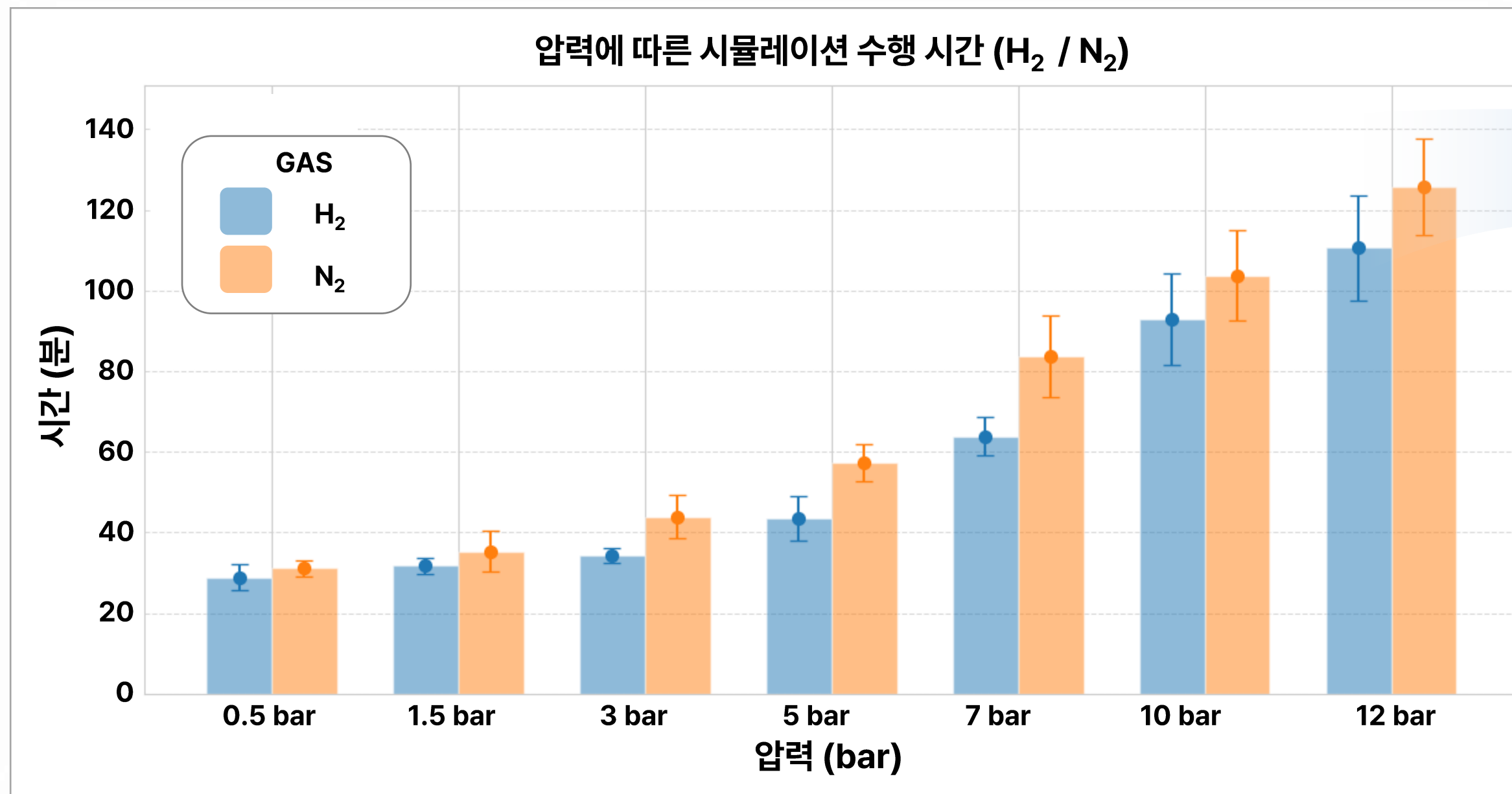
Isotherm을 자원 효율적으로 신속하게 Fitting하는 적응형 시뮬레이션 솔루션 개발

2. Isotherm Fitting Process

Case Study of Isotherm

Target Isotherm Selection

| | |
|-------------------|---|
| Langmuir (Lang) | $q = \frac{K_1 K_2 P}{1 + K_2 P}$ |
| Freundlich (Freu) | $q = K_1 P^{K_2}$ |
| Sips | $q = \frac{K_1 K_2 P^{K_3}}{1 + K_2 P^{K_3}}$ |
| Quadratic (Quad) | $q = \frac{K_1 (K_2 P + K_3 P^2)}{1 + K_2 P + 2 K_3 P^2}$ |
| Peleg (Pel) | $q = K_1 P^{K_2} + K_3 P^{K_4}$ |



1. 데이터를 모을 압력 포인트 선정 및 시뮬레이션

가장 파라미터가 많은 모델을 고려 (예: Sips 모델, 4개 파라미터 필요)
여러 모델을 고려 테스트해보기 위해 최소 5개의 압력에 대한 데이터 포인트가 필요함.

Degree of Freedom을 고려한 접근 ▶ 6~7개의 압력에서 시뮬레이션

2. 최적 모델 선정:

시뮬레이션 흡착량 데이터로 등온선 모델을 Fitting해 모델 적합성(NRMSE 기준)이 가장 좋은 최적의 등온선 피팅 모델 도출

압력 ↑ 시뮬레이션 시간 ↑
각 시뮬레이션은 긴 계산 시간을 요구

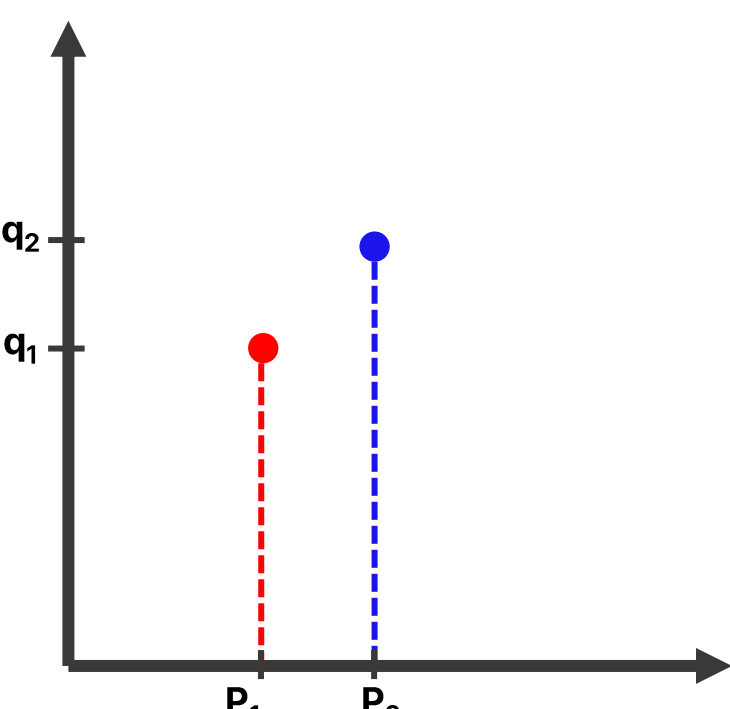
효율성 개선 필요성

시뮬레이션 포인트를 최대한 줄이면서 고 정확도의 Fitting을 달성할 수 있는 전략이 필요!

3. Adaptive GCMC Simulation Strategy

1

초기 두 압력 포인트 시뮬레이션



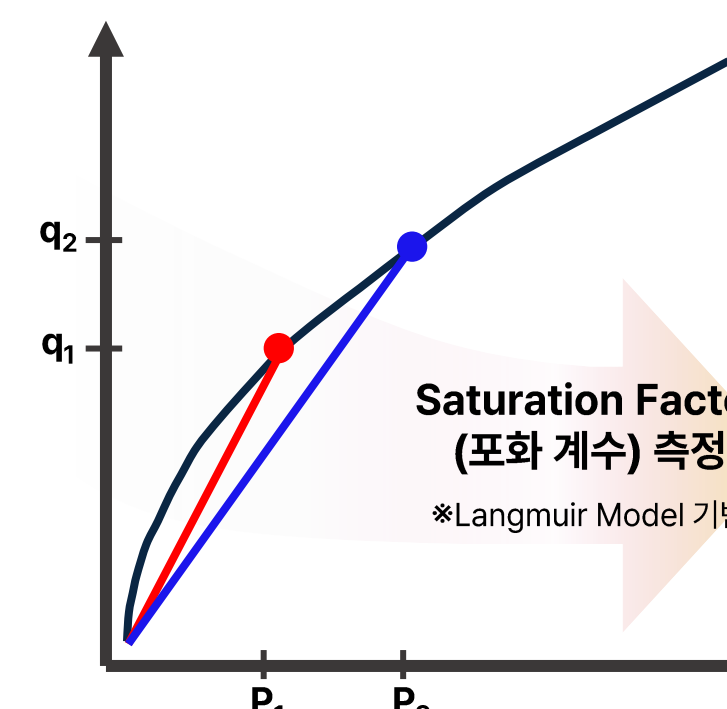
등온선 모델 중 가장 간단한 Langmuir와 Freundlich 모델부터 시작해도 두 개의 파라미터를 가짐

이러한 파라미터를 정확하게 계산하거나 모델에 적합하게 피팅하려면 최소한 두 개의 독립된 데이터 포인트가 필요함

따라서, 초기 시뮬레이션에서 두 개의 압력 조건을 설정하는 것은 필수적임

2

다음 시뮬레이션 포인트 선정



Langmuir Model $q = \frac{q_{max} K P}{1 + K P}$

q_{max} : 포화된 흡착제의 최대 흡착량
흡착제가 흡수할 수 있는 흡착량의 상한

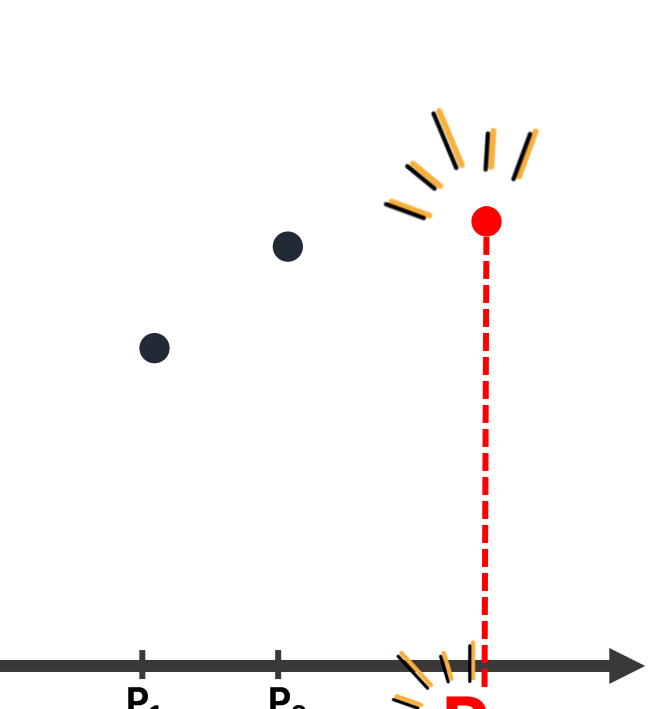
Saturation Factor = $\frac{q}{q_{max}}$

Saturation Factor는 현재 흡착된 기체의 양을 최대 흡착 용량으로 나눈 값으로, 1에 가까워질수록 흡착제가 포화 상태에 도달함을 의미하며, 추가적인 흡착이 거의 일어나지 않음을 반영

따라서 이 값을 기준으로, 추가 시뮬레이션을 진행할 압력 P_3 를 현재 압력보다 낮은 압력으로 할지, 더 높은 압력으로 할지 결정할 수 있음

3

추가 시뮬레이션 진행



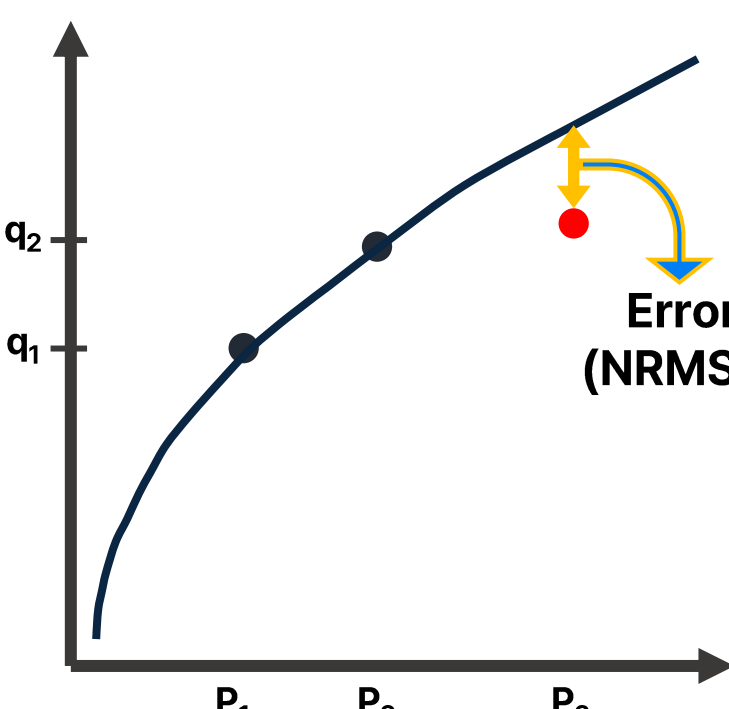
이전 단계에서 선정한 압력 포인트에서 추가적인 GCMC 시뮬레이션을 진행

포화 계수에 따른 세 가지 추가 시뮬레이션 포인트 P_3 분류 케이스

| | Case 01 | Case 02 | Case 03 |
|------------------|---------------------------------|--|---------------------------------|
| Sat ₁ | Sat ₁ > 0.9 | Sat ₁ < 0.9 | Sat ₁ < 0.9 |
| Sat ₂ | Sat ₂ > 0.9 | Sat ₂ > 0.9 | Sat ₂ < 0.9 |
| P ₃ | P ₃ < P ₁ | P ₁ < P ₃ < P ₂ | P ₂ < P ₃ |

4

Isotherm Model Fitting

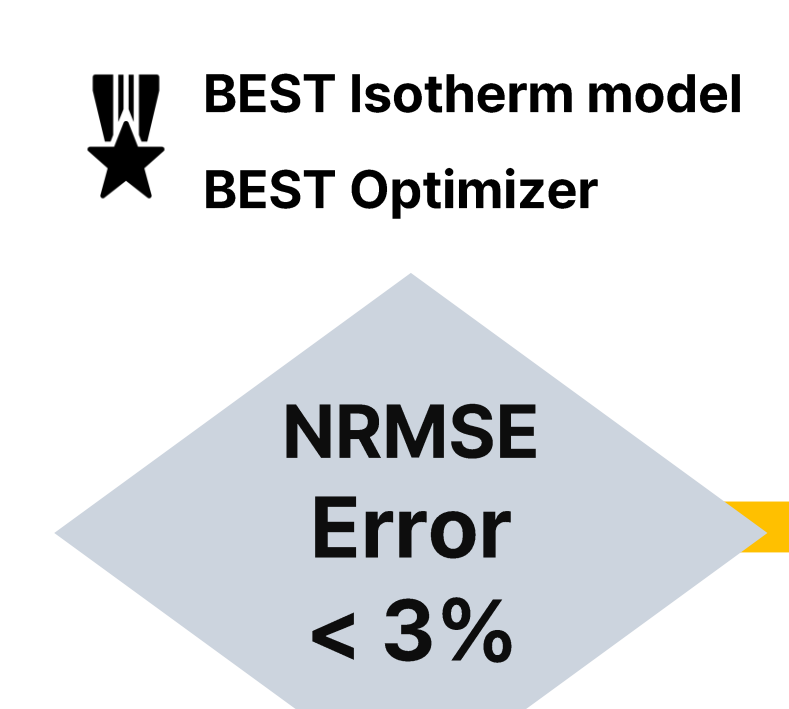


추가 시뮬레이션 한 흡착량을 제외한 이전의 데이터만으로 Fitting한 Isotherm 모델로 시뮬레이션한 흡착량을 포함한 전체 데이터의 NRMSE 에러를 측정

5 Isotherm Models, 10 Optimizers
NRMSE = $\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (q_i - \hat{q}_i)^2}$
 q_i : GCMC 시뮬레이션에서 얻은 실제 흡착량
 \hat{q}_i : Isotherm 모델로 예측된 흡착량
 q_{max} : 실제 데이터 중 최대 흡착량
 q_{min} : 실제 데이터 중 최소 흡착량

5

추가 시뮬레이션 여부 판단

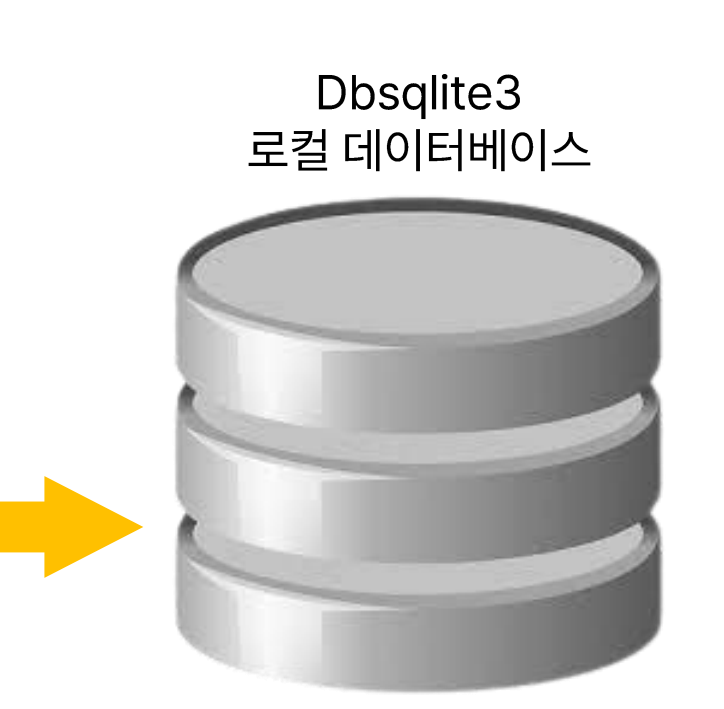


BEST Isotherm model, BEST Optimizer
NRMSE Error < 3%
Yes: Fitting Complete!
No: Go back to step 2

And perform additional GCMC simulations

NRMSE가 3%이상일 경우 주어진 데이터만으로 정확한 Fitting모델을 찾을 수 없음 의미함

Fitting Complete!
SAVE GCMC 결과 & Fitting 정보



Fitting을 위한 GCMC 압력 포인트 수

기존: 최소 5 Point, 적응형 전략: 평균 3.47 Point

20°C 50개의 MOF에 대해 N₂, H₂ Isotherm Fitting 과정 소요시간 측정

82.1%의 대부분의 경우에서 저압 (7bar 이하)의 3~4개의 압력 포인트로 Fitting이 완료 됨

4. Conclusion

기존 Isotherm Fitting 전략

- 고정적이고 유연하지 않은 Fitting 제어
- 최소 5개 이상의 시뮬레이션 포인트를 필요로 하며, 고정적이고 넓은 범위에서 많은 압력 포인트 사용
- 시뮬레이션 포인트가 많을수록 정확성 높음
- 낮음

적응형 Isotherm Fitting 전략

- Fitting 과정 제어 수준: 스스로 Fitting 과정을 컨트롤, 최적의 압력 포인트 자동 선택
- 시뮬레이션 포인트 수: 평균 3.47개의 시뮬레이션 Point 수를 가지며, 대부분 저압에서 시뮬레이션 됨
- 결과 정확성: 적은 포인트로도 높은 정확성 유지
- 자동화 수준: Fitting부터 결과 저장까지 모든 과정 자동화



MOF의 기체 흡착 특성 분석을 위한 적응형 GCMC 시뮬레이션 알고리즘 제안.

5. Reference

- [1] Ga, S., An, N., Lee, G. Y., Joo, C., & Kim, J. (2024). Multidisciplinary high-throughput screening of metal-organic framework for ammonia-based green hydrogen production. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 192, 114275. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.114275>
- [2] Dubbeldam, D., Calero, S., Ellis, D. E., & Snurr, R. Q. (2016). RASPA: Molecular simulation software for adsorption and diffusion in flexible nanoporous materials. Molecular Simulation, 42(2), 81-101. <https://doi.org/10.1080/08927022.2015.1010082>
- [3] Prasad, T. K., Hong, D. H., & Suh, M. P. (2010). High gas sorption and metal-ion exchange of microporous metal-organic frameworks with incorporated imide groups. Chemistry – A European Journal, 16(47), 14043-14050. <https://doi.org/10.1002/chem.201002135>

- 01 다음 압력 포인트 자동 선택
- 02 추가 시뮬레이션 필요 여부 결정
- 03 5가지 Isotherm 모델에 대한 동시 최적화 후 최적 모델 선택
- 04 결과를 Database에 자동 저장

자원을 절약하면서도 높은 정확도의 Isotherm Model을 신속히 도출

다양한 MOF에 대한 Isotherm Fitting Parameter Database 구축에 효과적으로 활용 가능
향후 신소재 설계 및 흡착 성능 예측에 응용



Code Availability

(https://github.com/dydtkddl/GCMC_Quick_Fitting_Isotherm_Algorithm)