

第一原理分子動力学法による
金属有機構造体(MOF)の水素吸蔵メカニズムの考察

○小泉 健一^{1,2}, 信定 克幸^{1,2}, Mauro Boero³

¹分子研, ²京大 ESICB, ³IPCMS

koizumi@ims.ac.jp

水素は次世代のエネルギー資源の核となる物質と見込まれている。水素を燃料とするには有効な貯蔵システムが不可欠である。例えばアメリカ合衆国エネルギー省(DOE)は2017年までに100atomの圧力下で5.5wt%の水素吸蔵を可能にする材料の開発を目標としている[1]。金属有機構造体(Metal-Organic Framework: MOF)は、気体の吸蔵についての研究が盛んであり、水素分子の吸蔵についても多くの研究がある。MOF-5は77Kで7.1wt%、室温で1.6wt%の吸蔵を実現可能であり、特に室温ではトップクラスの貯蔵量を示す[2]。このMOF内での水素拡散過程はこれまで分子動力学のターゲットとして、古典力場に基づいたシミュレーションが報告されている[3]。今回は密度汎関数理論に基づいた第一原理分子動力学法(Car-Parrinello MD)を用いてMOF内に吸蔵された水素分子の拡散過程を明らかにし、シミュレーションの立場からより高性能なMOFの開発に資する情報を引き出すことを目的として研究を行った。計算には同じユニットセルの寸法を持つMOF-5とIRMOF-6を用い20psのプロダクトランから水素分子の拡散係数を求めた。求められた拡散係数から、(1)水素分子はMOF-5内の方がIRMOF-6よりも拡散係数が大きくなること。(2)古典分子動力学では第一原理分子動力学の拡散係数が一桁大きくなること分かった。電子密度分布の解析から水素分子は金属イオンや電荷を持った残基の周辺で強く分極していることが確かめられ、これが(1)、(2)の原因となっていることを示した。水素分子の空間分布を可視化すると、低温(200K)では、MOF内の電荷を持っているサイトに水素分子は遍在していることが明らかとなり、水素分子の分極が貯蔵に大きな役割を担っていることが明らかとなった。室温時(300K)には水素分子は内部中心部分の空孔部分に分布することが明らかとなり、分子の運動エネルギーが荷電サイトからの吸引に打ち勝ち始めることが明らかとなった。詳細は当日発表する。

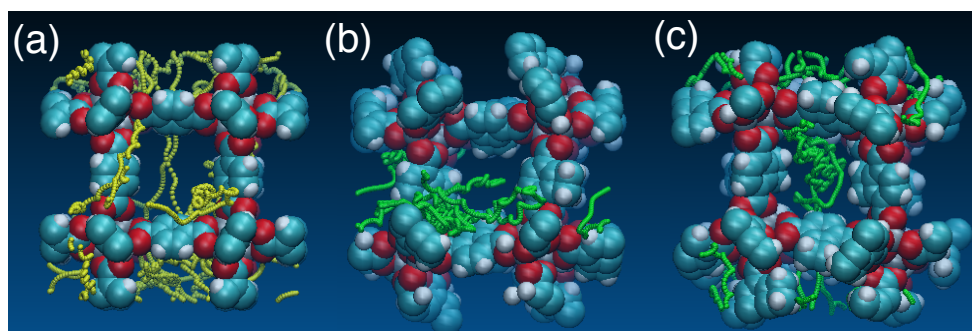


図1：MOF内部での特定の水素分子のトラジェクトリ

(a)MOF-5, (b), (c)IRMOF-6：電荷をもったサイト周辺に分子が留まる様子が分かる。

[謝辞] ESICB, hp160046

[参考文献]

[1] Suh, M. P.; Park, H. J.; Prasad, T. K.; Lim, D.-W. Chem. Rev. 112, 782 (2011)

[2]樋口、北川 水素エネルギーシステム Vol.37, No.4 (2012)

[3] Skoulidas, A.; Sholl, D. S. J. Phys. Chem. B 109, 15760 (2005)