

水素吸着 MOF の設計およびその吸着特性

Hydrogen Adsorption MOF Design and Adsorption Characteristics

古田 照実*

Terumi FURUTA

鹿屋 出*

Izuru KANOYA

細江 光矢*

Mitsuya HOSOE

酒井 洋*

Hiroshi SAKAI

要 旨

燃料電池電気自動車に最適な水素吸着材料の設計とその合成を試みた。ここで設計、合成された $\text{Cu}_2(3,5\text{-Pyridinedicarboxylate})_2$ 錯体は、物理吸着材料としては極めて大きい体積吸着密度を示した。比表面積が $1,000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 程度であるにもかかわらず、高い吸着性能を示した要因として、単位体積あたりの吸着サイト数の増加、吸着エネルギーの増大、ポア形状に着目した設計が効果的であったと考える。

ABSTRACT

The project discussed in this paper attempted to design and synthesize a hydrogen-adsorbing material suitable for fuel cell electric vehicles. The newly designed and synthesized $\text{Cu}_2(3,5\text{-pyridinedicarboxylate})_2$ metal complex displayed an extremely high volumetric uptake density for a physisorption material, despite the fact that its specific surface area was only about $1,000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. It is believed that the realization of an increased number of adsorption sites per unit area and increased adsorption energy, in addition to the optimized design of pore shapes, were major factors in the achieved uptake performance.

1. まえがき

現在、地球温暖化は人類が早急に解決すべき大きな課題となっている。人間活動の拡大によって大量に排出された CO_2 は地球温暖化の主要因のひとつと考えられており、 CO_2 排出の低減が強く求められている。そのため、 CO_2 排出を抑制する究極のモビリティとして、燃料電池電気自動車の研究が進んでいる。燃料電池電気自動車は高压ガスタンク内に貯蔵した水素と、大気中の酸素との化学反応で発電した電気でもータを駆動し、排出されるのは水のみである。しかしながら、水素貯蔵高压ガスタンクは、大きな容積を占め、タンク重量も重い。そのため車体の小型化、燃費向上へ向けた、水素貯蔵用材料の利用が検討されている。

水素貯蔵用材料は大きく分けて2種類あり、化学吸着による水素吸蔵合金と、物理吸着によるカーボン材料やゼオライトに代表される水素吸着材が検討されてきた。水素吸着材は、吸放出に伴う発熱量が水素吸蔵合金よりも少ないメリットがある。その結果、熱マネジメントシステムの搭載が不要となり、車体の小型軽量化へつながると期待されている。課題は吸着量が少ないことを克服することである。

*基礎技術研究センター

最近、吸着材として多孔質有機金属錯体 (Metal-Organic Framework: MOF) が注目され、多くのガス吸着特性が報告されている^{(1), (2)}。MOF とは、金属核とリンカーと呼ばれる有機配位子が組み合わされた巨大分子結晶であり、それらを適切に選択することにより、細孔径、結晶系などを調整でき、その設計自由度の高さが魅力のひとつである。

本研究では、燃料電池電気自動車に最適な水素貯蔵用 MOF を独自に設計、合成し、既存の MOF (IRMOF-1⁽³⁾) より高い水素吸着性能を達成した結果を報告する。

2. 材料の設計

燃料電池電気自動車へ適用する水素吸着材には、航続距離、車載スペース、「水素充填速度と水素放出速度」の観点から、高い重量貯蔵密度 (wt%) と体積貯蔵密度 (vol%)、低い吸着熱 (ΔH) の両立が要求される。一般に、吸着量の増加には、水素吸着サイト数を増加させることと、適正な吸着エネルギーを確保することが必要で、MOF においては、リンカーを長くすることによる比表面積の拡大により吸着サイトの増加が図られる。しかしながら長いリンカー

を用いた場合、比表面積の拡大と同時に過剰なポア（空隙；pore）が導入されるため、体積密度は低下し、水素貯蔵タンクの実用スペースの拡大を招く。従って、体積密度を低下させないために、ポア体積を適正に制御する必要がある。また、我々が行った中性子散乱実験と第一原理動力学計算を用いた IRMOF-1 の吸着サイト解析によれば、主要な吸着サイトは金属核周囲であり⁽⁴⁾、金属核を高密度に配置することも要求される。

物理吸着材においては、水素吸着エネルギー（吸着熱）を大きくすることで多くの水素を貯蔵することが可能となるが、一方で水素貯蔵の際に多量の熱が発生し充填速度が低下する。ガソリン自動車と同様な時間で水素を充填するには、水素吸着熱を 10 kJ mol^{-1} 以下に抑える必要がある。IRMOF-1 における水素吸着熱 ΔH は、 4.8 kJ mol^{-1} であり⁽¹³⁾、吸着エネルギーのより大きな MOF を設計することで、吸着量の増加が期待される。よって、吸着エネルギーを増大する手法を検討した。リンカーに関しては、N, F または Cl などの電気陰性度の大きな原子で一部置換したヘテロ環リンカーの利用により、吸着力が増大することが知られている。このことは、Fig. 1 に示した、密度汎関数法（Density Functional Theory: DFT）⁽⁵⁾ による第一原理計算^{(6), (18), (19)} によって計算した Benzene dicarboxylate (BDC) リンカー＋金属核モデルにおける水素分子の吸着エネルギーと、吸着サイト周辺の電子密度（静電ポテンシャル）解析結果からも支持される。電子が局在化する個所で水素吸着エネルギーが大きくなる傾向が予測され、水素吸着エネルギー増大のために、電気陰性度の大きな原子を配置することが有力な手段となる。金属核においては、原子の実質占有体積の縮小と吸着エネルギーの増大が求められる。配位数が比較的少なく、金属核原子の占有体積をより小さくでき、金属の表面露出による高吸着エネルギーサイトの形

成が可能であることから、パドルホイール（Paddle wheel）⁽¹⁵⁾ と呼ばれる二核構造が有力候補となる。DFT による第一原理計算^{(6), (18), (19)} によって計算した二核構造の水素吸着エネルギーによれば、第 2 周期から第 4 周期までの金属元素を用いた場合、そのほとんどが $10\text{--}12 \text{ kJ mol}^{-1}$ となり、元素種による吸着エネルギーの大きな差は確認されなかった（Table 1）。そのため、二核構造をとる有機金属錯体として多くの合成実績を持つ⁽¹⁷⁾ Cu を金属元素として選択した。

フレームワーク（骨格）の構成では、金属核の高密度化と連通細孔空間の形成の両立が必要となる。また、パドルホイール構造⁽¹⁵⁾ によって形成される金属露出サイト（Cap site）を潰さない配置も要求される。そこで、三角形と六角形空孔を組み合わせたモノレイヤーをオフセットして積層することにより Cap site を維持しつつ、三角形サイトを連通孔として維持できるようにした。

パドルホイール⁽¹⁵⁾ はリンカーとの結合角が 90° となっており、結合角が 60° である三角形フレーム構造を実現するためには不安定な状態の維持が要求される。そこで、パドルホイールを垂直配置から傾けることで、結合角のひずみを最低限とする構造を考案した。これを実現するリンカーには屈曲型のものを用いる。

また、MOF の細孔径サイズは、吸着力と水素分子の移動性の両立の観点から適正化し、水素分子径の約 2 倍とした。

このように、車載に特化した MOF 型水素吸着材料を設計するには特徴的な以下の指針があると考えられる。

- (1) 水素吸着量を増加させるために、単位重量当たりの比表面積の拡大のみに注目するのではなく、水素の吸着サイト密度を可能な限り増大させる。
- (2) 骨格を構成する原子そのものが作る占有空間（死容積）を可能な限り低減する。

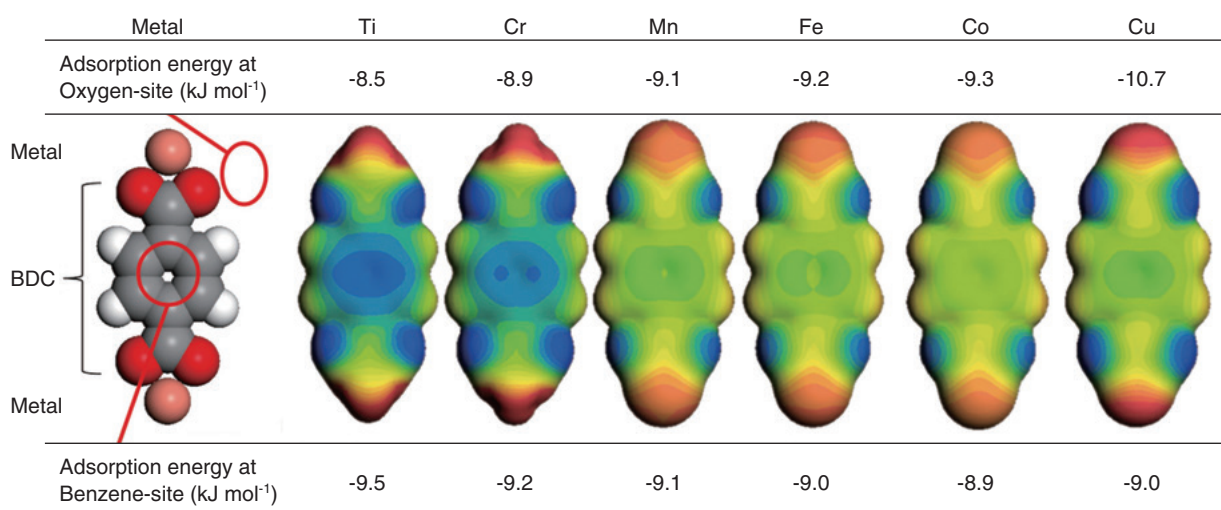


Fig. 1 Electrostatic potential and adsorption energy

* Calculated with VASP-LDA-PAW. ** The red areas correspond to positively charged areas and blue areas to negatively charged areas in the electrostatic potential map. The adsorption energy tends to be larger when there is greater negative charge, or where the electrons are localized.

Table 1 Adsorption energy of paddle wheel

Core atom	Adsorption energy (kJ mol ⁻¹)	Core atom	Adsorption energy (kJ mol ⁻¹)	Core atom	Adsorption energy (kJ mol ⁻¹)
Li	-11.3	V	-11.0	Zr	-11.7
Be	-10.2	Cr	-11.0	Nb	-11.7
B	-	Mn	-11.0	Mo	-10.9
Na	-11.3	Fe	-11.3	Rh	-11.4
Mg	-10.7	Co	-9.7	Pd	-11.3
Al	-12.2	Ni	-11.2	Cd	-
K	-	Cu	-11.3	La	-
Ca	-10.5	Zn	-10.9	Ce	-
Sc	-10.3	Ga	-	Pt	-12.0
Ti	-9.4	Y	-10.2		

*[-] Does not form paddle wheel structure.

** Value calculated with VASP-LDA-PAW.

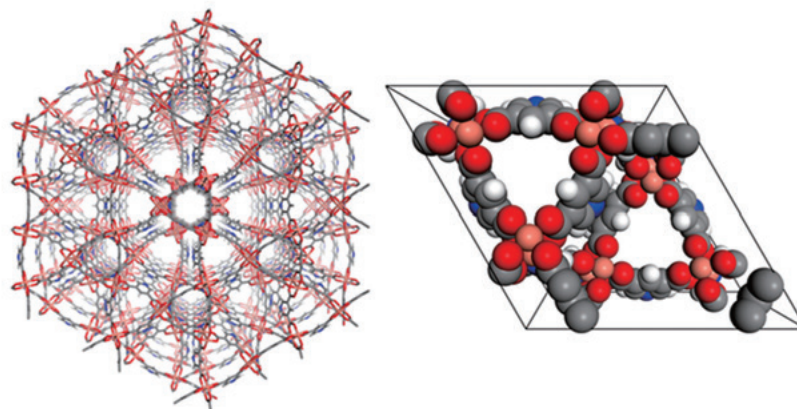
(3) 水素吸着力の増大のために、電子局在性を強めるヘテロ環、電気陰性度の大きな原子を導入する。

(4) 水素が十分に移動可能な空間を確保し、死容積となるポアの低減と拡散速度の増大を行う。

さらに、MOF の設計自由度を生かしつつ、実験的に合成可能であることなどを総合的に考慮し、Cu₂(3,5-Pyridinedicarboxylate)₂ (Cu₂PDC₂) を設計、提案した。その構造を Fig. 2 (a) に示す。

この構造は、リンカー自身が屈曲し、電子の局在化を形成させる N 含有リンカーである 3,5-Pyridinedicarboxylate (PDC) と Cu との結合による基本骨格 [Fig. 2 (b)] から形成されている。この基本骨格が平面的に結合することで約 6Å と約 11Å の 2 種類のポアを有する 2 次元シートを形成し [Fig. 3 (a)], Cu と一部の PDC の N が結合することで ABAB スタックとなる 3 次元構造を構築している [Fig. 3 (b)]。空間群は *P6₃mc* となっている。この ABAB スタック

(a)



(b)

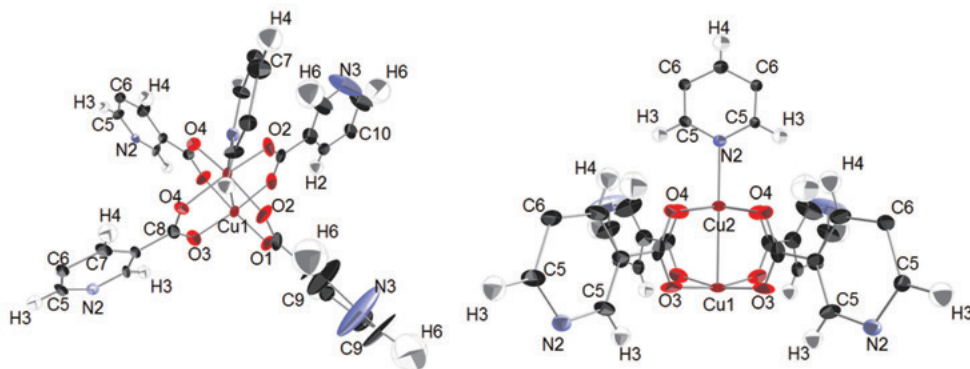


Fig. 2 (a) Overall view of Cu₂PDC₂ (left) and the unit cell (right). The space group is *P6₃mc* (blue: nitrogen; red: oxygen; gray: carbon; orange: copper); (b) The structure of Cu₂PDC₂. The two figures are the same structure from different angles.

Table 2 The calculated and experimentally measured density of adsorption sites, pore ratio, and adsorption energy in Cu_2PDC_2 and IRMOF-1

	Density of adsorption site (nm^{-3})	Pore ratio (cc cc^{-1})		Adsorption energy (kJ mol^{-1})	
	Calc.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
IRMOF-1	3.8	0.77	0.86	-9.4	-4.8
Cu_2PDC_2	8.9	0.50	0.46	-16.5	-6.0

はc軸を中心に 60° ねじれた状態で重なっており, Fig. 3 (a)のAに示す, ポア径が $6\text{\AA}$ – $11\text{\AA}$ に連続的に変化するポアと, Bに示すポア径 $6\text{\AA}$ の連通ポアをそれぞれ形成している [Fig. 3 (a) 右図].

Table 2に, Cu_2PDC_2 の結晶構造から予測される, 吸着サイト密度, ポア比率, 吸着エネルギーを示す. 典型的な吸着サイトについての吸着エネルギーは, DFTによる第一原理計算^{(6), (18), (19)}によって算出した (DFTによる吸着エネルギーは過大に見積もられる傾向がある⁽⁴⁾). 吸着サイト密度は, 吸着エネルギーの大きい典型的なサイトの数から算出した. ポア比率は, Connolly surfaceから算出される値を採用した (Accelrys製 Materials Studioを使用). また, 比較のため, 実験値⁽¹³⁾も表記した. ポア容積は $0.5\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ 以下を, 単位体積あたりの吸着サイト数はIRMOF-1の2倍を見込んでいる. 結晶自体は多孔質ではあるが, 緻密な

原子配置をとっており, 体積あたりのポア占有率は約 $1/2$ となっている. 加えて, 水素吸着エネルギーはIRMOF-1に比較して大きく, 総じて, 吸着量増加が期待される.

3. 設計材料の合成

3.1. 合成条件の検討

提案した Cu_2PDC_2 錯体を合成するに当たり, (a) 金属核の配位状態と, (b) 金属核と配位子の結合エネルギーに着目した.

(a) 金属核の配位状態と出発材料の選定

Fig. 4に示すように, この錯体はCu原子を金属核に持つパドルホイールという特異な配位状態を有している. よって, Cu塩の中から, 同様の構造を有する酢酸銅を出発材料として選択した. リンカーは, PDCの前駆体となる3,5-Pyridinedicarboxylic acid (PDC酸)とした.

錯体合成の反応場となる溶媒には, その中に溶解した酢酸銅のパドルホイール構造を維持する性質が必要となる. これを確認するため, SPring-8⁽¹⁴⁾の高輝度X線を用いたCu K-edgeのX線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure: XAFS)によって, 溶媒中の金属イオンの配位状態を測定⁽¹⁶⁾した. 溶媒の候補として, 錯体合成では一般的な水 (H_2O), エタノール (Ethanol: EtOH), ジメチルホルムアミド (Dimethylformamide: DMF), ジエチルホルムアミ

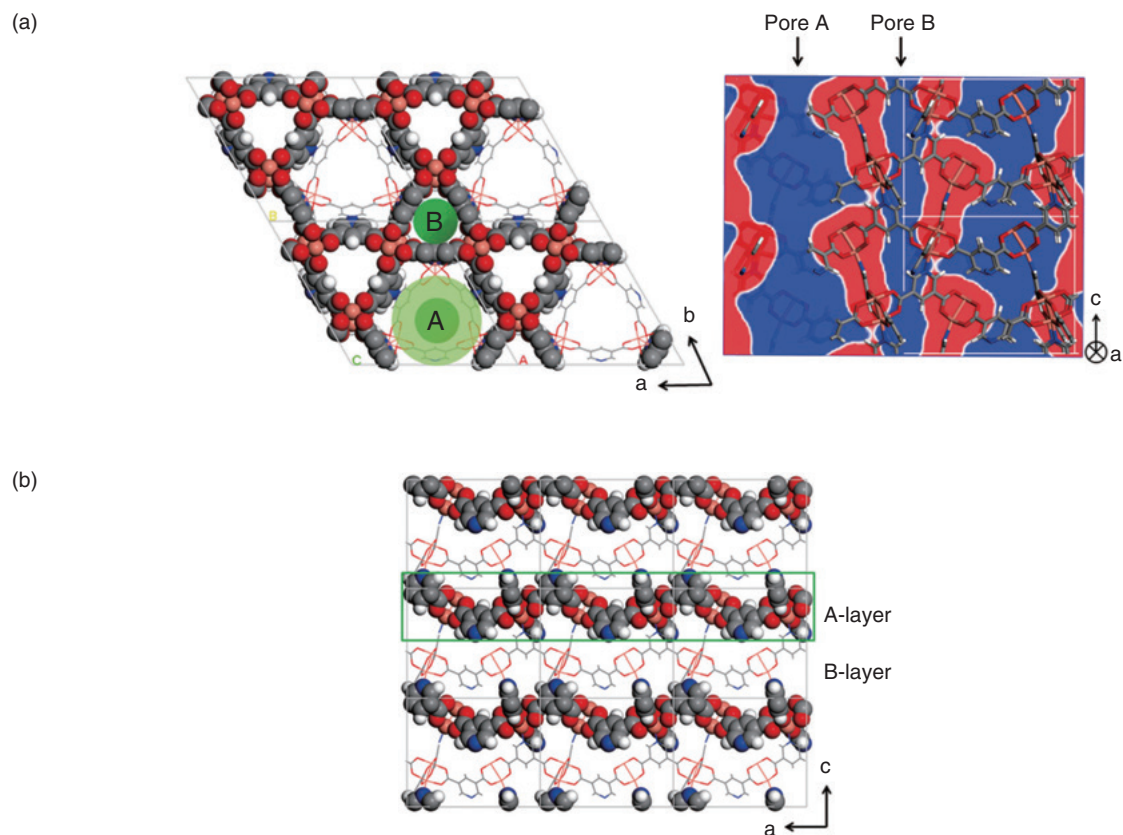


Fig. 3 (a) Pores observed from the c-axis (left) and the a-axis (right). The blue portions indicate pores in the figure to the right. Pore A consists of holes with $\phi = \sim 11\text{\AA}$ and $\phi = \sim 6\text{\AA}$. Pore B is made up of holes with $\phi = \sim 6\text{\AA}$; (b) The A-B stacking sequence. The rectangle shows single layer.

ド (Diethylformamide: DEF) を扱った。Fig. 5 に、各溶媒中に溶解させた酢酸銅の XAFS スペクトルを示す。図中赤破線で示した 8,985eV 付近のピークがパドルホイール構造を反映している。水においてこのピークが消失し、パドルホイール構造の崩れが生じた。極性の強い水 (水の比誘電率 80. EtOH, DMF ではその半分程度) では酢酸イオンの配位が保てなくなるためと考えられ、溶媒候補から外した。水以外の溶媒では、パドルホイール構造が維持されており、EtOH, DMF, DEF を合成溶媒として選択した。

合成検討は、選定した出発物質 (酢酸銅と PDC 酸) を候補溶媒中にそれぞれ溶解させ、行った。その結果、Fig. 6 に示すような青色溶液となった。走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) 観察によれば、溶液中に析出した沈殿物は、球状の凝集体であった (Fig. 6 右図)。分析の結果、凝集体は Cu_2PDC_2 錯体と同様の組成を

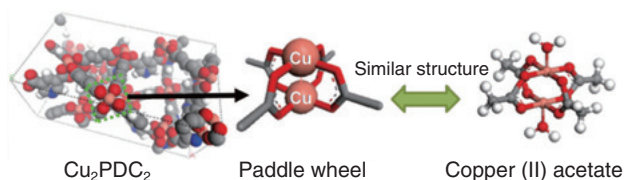


Fig. 4 Structure of Cu_2PDC_2 and coordination state of Cu

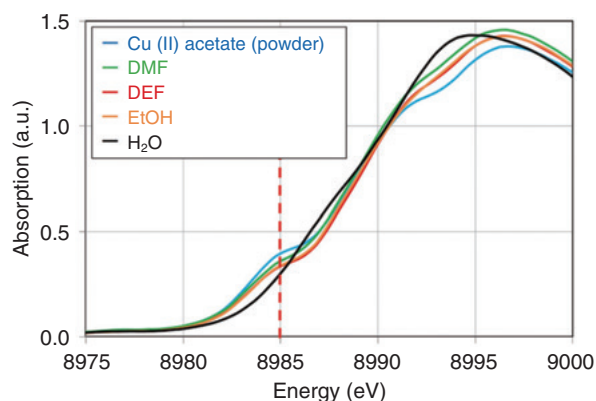


Fig. 5 XAFS spectrums of Cu acetate with solvent

持つ非晶質類似物質 (アモルファスライク) であり (Fig. 7 参照), Cu_2PDC_2 錯体を得ることができなかった。

(b) 金属核と配位子の結合エネルギーに着目した条件の再検討

合成反応条件を見直すために、金属核と配位子の結合エネルギーに着目し、Fig. 8 に示したエネルギーダイアグラムを作成した。

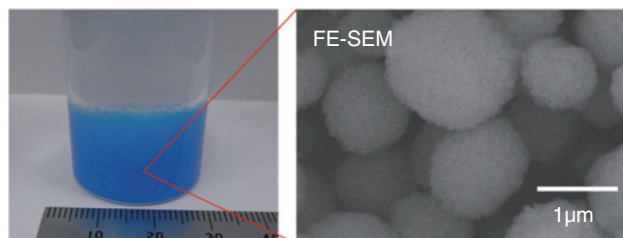


Fig. 6 SEM image of the precipitated aggregate

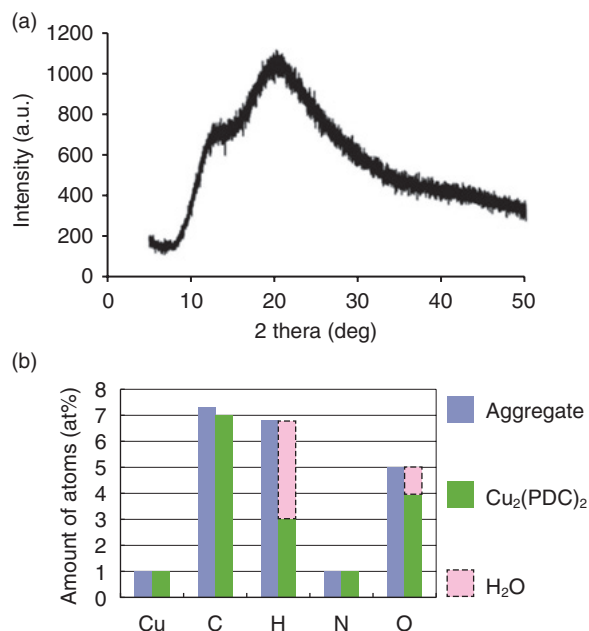
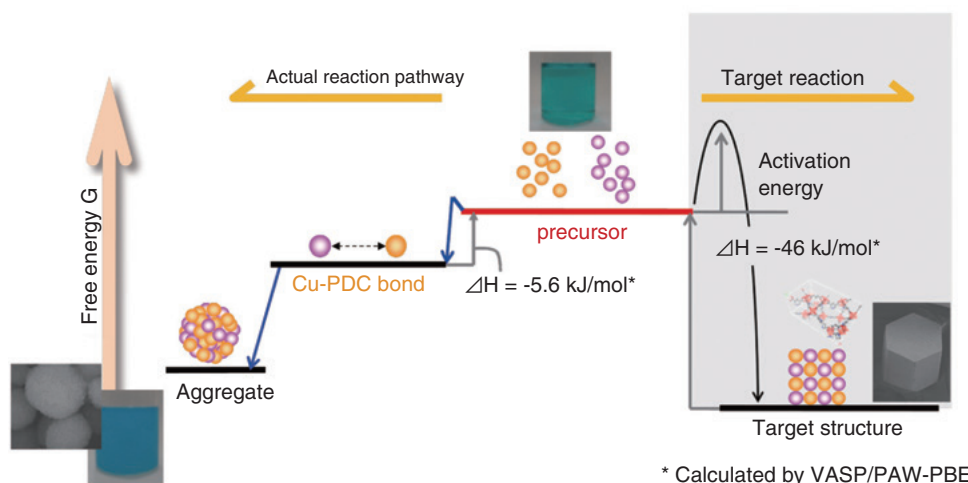


Fig. 7 Analysis results of the precipitated aggregate (a) XPRD spectrum; (b) The results of component analysis.



* Calculated by VASP/PAW-PBE

Fig. 8 Reaction pathway and energy diagram of Cu_2PDC_2

DFTに基づく第一原理計算^{(6), (18), (19)}により求めた $2\text{Cu}+2\text{PDC} \rightarrow \text{Cu}_2\text{PDC}_2(\text{MOF})$ 反応の生成エネルギー ΔH は -46kJ mol^{-1} で負の値であり、目標とする合成反応 (Fig. 8 右への経路) は起こりうると予測された。一方で、Cu と PDC の単純な結合エネルギーも (生成エネルギー ΔH として)、 -5.6kJ mol^{-1} と負の値であり、Cu と PDC の単純な結合が促進される方向 (Fig. 8 左への経路) にも反応が進み得ると予測された。しかしながら、目標構造である $\text{Cu}_2\text{PDC}_2(\text{MOF})$ が形成されず、凝集体が形成された事実から、 $\text{Cu}_2\text{PDC}_2(\text{MOF})$ が構築される際の反応活性障壁 (Fig. 8 右への経路) は、Cu と PDC の単純な結合のそれ (Fig. 8 左への経路) よりも高いと考えられる。その結果、反応活性障壁の低い Cu と PDC の単純な結合反応 (Fig. 8 左への経路) が優先的かつ速やかに生じ、凝集体を生成したと考えられる。従って、Cu と PDC の単純な結合で生じる凝集体の生成を抑制・制御し、目標とする $\text{Cu}_2\text{PDC}_2(\text{MOF})$ の合成反応 (Fig. 8 右への経路) を促進するための条件検討が必要となる。この反応速度制御には、酸等の助剤を添加する方法がある。金属イオンに対して有機配位子と競争的に反応させることで凝集を解消し、結晶性 MOF の合成に成功した例が報告されている⁽¹⁷⁾。よって、添加助剤となる酸について、Cu-PDC 凝集体を分解 (Cu と PDC の結合の分離) しかつ Cu パドルホイール構造を維持し得る観点で検討を行った。

Fig. 9 に各種の酸を凝集体に添加した際の溶液の色と、各溶液の紫外・可視分光法 (Ultraviolet Visible Absorption Spectroscopy: UV-vis) スペクトルを示す。UV-vis スペクトルは、XAFS 同様に金属イオンの配位状態を反映したものである。

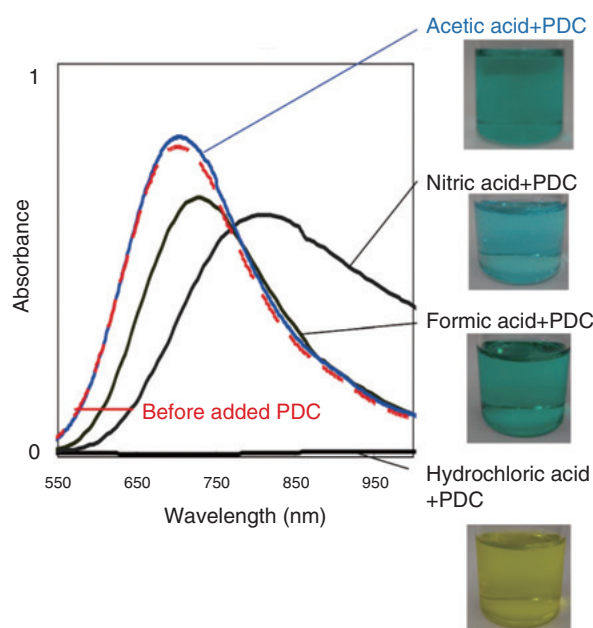


Fig. 9 Pictures and UV-vis spectrums of solution when various acids are added

いずれの酸を添加した場合も溶液が透明に変化し、Cu-PDC の凝集が解消された。また、酢酸において、UV-vis スペクトルに変化が見られないことから、Cu パドルホイール構造を維持していることがわかる。このことから、酢酸は Cu パドルホイール構造を維持しながら Cu と PDC の結合速度を制御できる添加材であるといえる。以上から、 Cu_2PDC_2 錯体の合成指針を満たす出発材料として酢酸銅、PDC 酸、酢酸、反応溶媒として EtOH, DMF, DEF を選定し、これらの量比、時間、温度を適切に調整することで、 Cu_2PDC_2 錯体を合成した。

3.2. 合成方法

溶媒に関しては、候補であった EtOH では結晶が析出せず、DEF では純度の低い結晶しか得られなかった。そのため、DMF を合成溶媒に用いることとした。提案した Cu_2PDC_2 錯体の結晶は、バイアル瓶に DMF (N,N-Dimethylformamide; CAS No.68-12-2) 9.89ml, 酢酸銅一水和物 (Copper (II) acetate monohydrate; CAS No.6046-93-1) 51.3mg, PDC 酸 (3,5-Pyridinedicarboxylic acid; CAS No.499-81-0) 85.9mg を添加・超音波溶解し、その後、酢酸 (Acetic acid; CAS No.64-19-7) 0.11ml を添加し、70℃にて一週間保持することにより得られた。この後、ゲスト分子を除去するために、室温にて CHCl_3 (Trichloromethane; CAS No.67-66-3) への溶媒置換を繰り返し行った。得られた結晶は比較的均質であり、長手方向で 100 μm 弱、横手方向に 50 μm 程度であった。

3.3. 合成材料の分析

合成された Cu_2PDC_2 結晶の SEM 像を Fig. 10 に示す。基本骨格の対称性 $P6_3mc$ を反映した六角柱の結晶である。SPRing-8 の高輝度 X 線を用いた X 線粉末回折 (X-ray Powder Diffraction: XRPD) (Fig. 11) と単結晶構造解析⁽¹³⁾により、Fig. 2 に提案した構造と同一であることを確認した。また、XRPD による回折ピークと計算によって求めた

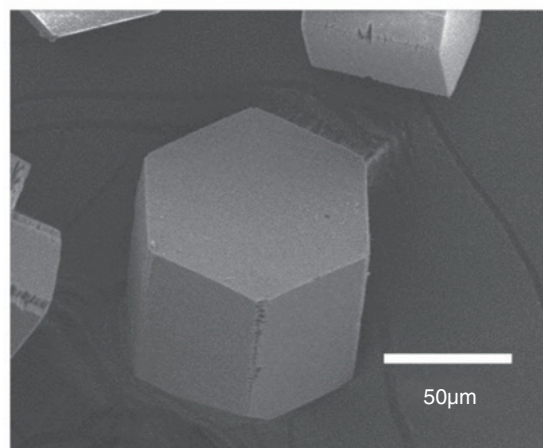


Fig. 10 SEM image of the synthesized Cu_2PDC_2 crystals

理想的な回折ピーク位置はほぼ全て 1 対 1 に対応しており [Fig. 11 (b)], 合成された Cu_2PDC_2 は高純度であると考えられる。

リートベルト法による構造欠陥解析においても、欠損欠陥が無い完全な構造を想定した場合に一致性が高く、欠損欠陥が非常に少ない結晶であることが示唆された⁽¹³⁾。また、同解析により、XRPD における実測値と計算による回折ピークとの強度の差異は、ポア内に残存する DMF などの残存溶媒に由来するものであることが示された⁽¹³⁾。

Brunauer Emmett Teller 法 (BET 法) と Langmuir 法に

よる比表面積はそれぞれ $1,003\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, $1,033\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ であった。Horvath-Kawazoe 法^{(11), (12)}による Median ポア径は $8.9\text{ \AA}$ (Cylinder モデルを適用) であった。結晶構造が多孔質であるため、比表面積は比較的高い値を示すが、既知の高比表面積型 MOF⁽⁷⁾⁻⁽¹⁰⁾と比較するとその値は低い。ポア径は、計算上 $6\text{ \AA}$ と $11\text{ \AA}$ が存在するが、それらの中間的な値を示したものと思われる。(尚、本 Cu_2PDC_2 結晶構造は、新規構造体として The Cambridge Crystallographic Data Centre に登録申請し、CCDC 791274 として登録された。)

4. 水素貯蔵性能

水素吸着量は PCT (Pressure Composition Temperature) 測定装置により測定した。Fig. 12 (a) に 293 K における水素吸着量 (wt%), Fig. 12 (b) には 293 K における結晶単位容積あたりの水素吸着質量 (g L^{-1}) を示す。水素の圧力上昇と共に水素吸着量も上昇し、 8.92 MPa において $0.77\text{ wt\%}$ の水素吸着量であった [Fig. 12 (a)]. IRMOF-1 (Fig. 12 破線) よりも高い水素吸着量を示すことは明らかで、我々の

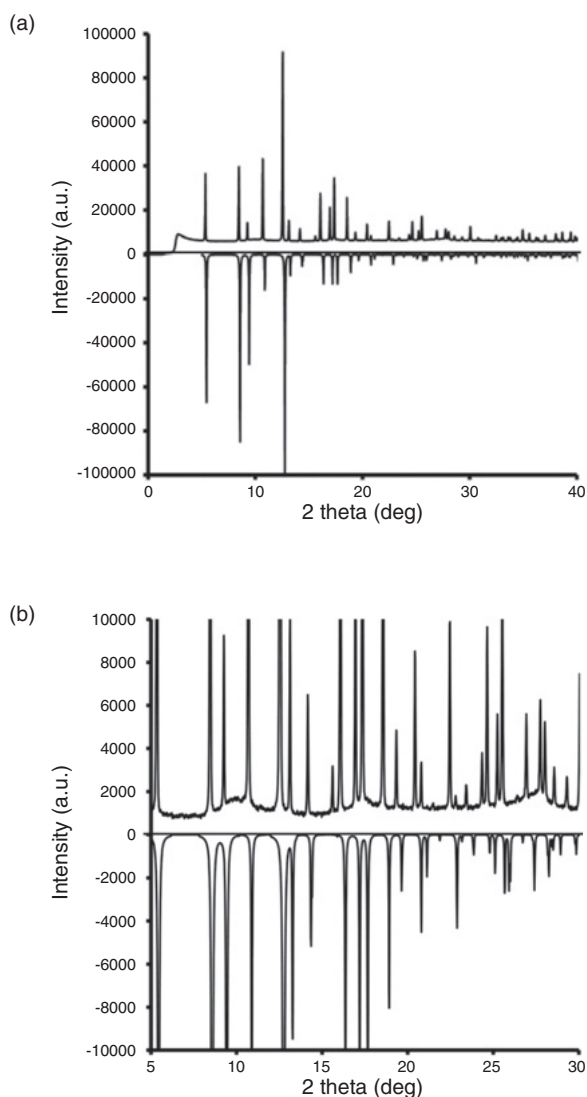


Fig. 11 XRPD spectrum of synthesized Cu_2PDC_2 crystals. (a) (Top) Diffraction pattern measured by SPring-8. (Bottom) Simulated pattern. FWHM = 0.05 . $\lambda = 1.54056\text{ \AA}$; (b) Highly magnified image of the low-intensity area of (a). Slight differences in peak positions are caused by differences in the lattice parameters between the actual crystal and a model crystal optimized by an LDA calculation. Measured peaks show a nearly one-to-one correspondence with the simulated peaks.

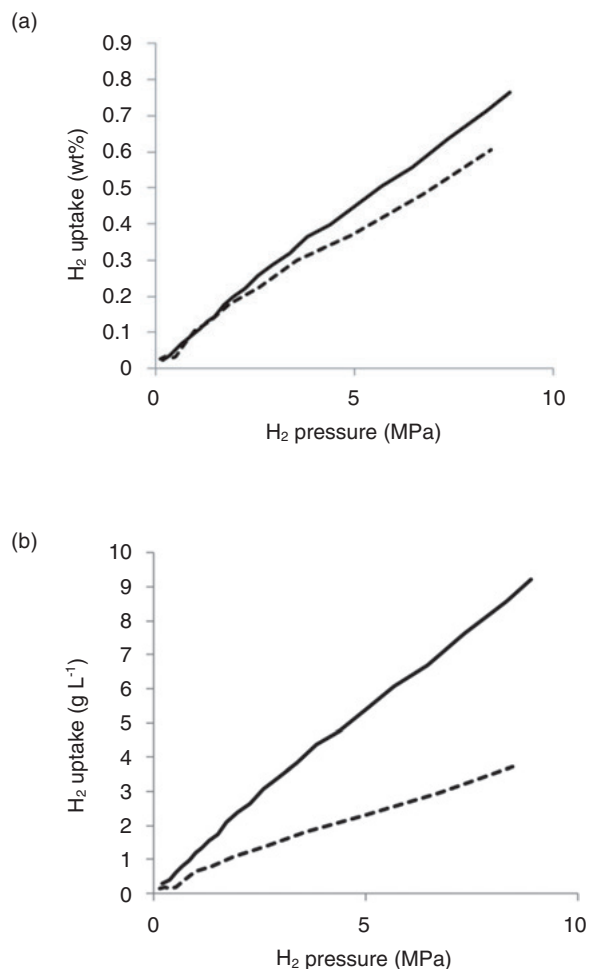


Fig. 12 Hydrogen uptake properties of synthesized Cu_2PDC_2 . (a) Gravimetric uptake at 293 K , 10 MPa ; (b) Volumetric uptake at 293 K , 10 MPa . Values for IRMOF-1 are shown for comparison (dashed line).

設計指針が正しかったことが示されたものと考ええる。また、8.92MPaにおける結晶単位容積あたりの水素吸着質量は8.66g L⁻¹と、IRMOF-1の約2倍の値を示した〔Fig. 12 (b)〕。これは物理吸着材料としては極めて高い値である。特に車載用途において、水素吸着体積密度が大きいことはタンクの低容積化に大きく貢献できる。

いくつかの温度における吸着等温線から van't Hoff plot を用いて算出した Cu₂PDC₂ 吸着エネルギーは 6.0kJ mol⁻¹ で、IRMOF-1 に比べ約 1kJ mol⁻¹ 大きな値を示した (Table 2)。この吸着エネルギー値は、設計当初の予想より小さい値ではあったが、IRMOF-1 より大きく定性的な傾向はねらい通りであった。

とりわけ比表面積が 1,000m² g⁻¹ 程度であるにもかかわらず、Fig. 12 (b) で示される、Cu₂PDC₂ の単位体積あたりの吸着量が IRMOF-1 の約2倍を示した要因は、単位体積あたり2倍の吸着サイトを有すること、吸着エネルギーが高いこと、狭いポアと広いポアを効果的に組み合わせたことであると考ええる。

5. まとめ

本研究では、燃料電池電気自動車に最適な水素吸着材料の設計と、その合成を試みた。ここで設計、合成された Cu₂PDC₂ 錯体は、比表面積が 1,000m² g⁻¹ 程度であるにもかかわらず、最大水素吸着質量 8.66g L⁻¹ と、IRMOF-1 の約2倍の値を示した。その要因としては、単位体積あたりの吸着サイト数の増加、吸着エネルギーの増大、ポア形状に着目した設計が効果的であったと考える。そして、水素貯蔵材料の構造検討と設計には、高度な解析手法によるミクロ・ナノレベルの現実を見る目と、計算科学による物性予測が欠かせないツールであると我々は確信している。

参考文献

- (1) Yuan, D., Zhao, D., Sun, D., Zhou, H.: An Isorecticular Series of Metal-Organic Frameworks with Dendritic Hexacarboxylate Ligands and Exceptionally High Gas-Uptake Capacity, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, p.5357-5361(2010)
- (2) Rowsell, J.L.C., Yaghi, O.M.: Strategies for Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, p.4670-4679(2005)
- (3) Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M.: Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage, *Science*, 295, p.469-472(2002) and Supporting Information
- (4) Kanoya, I., Furuta, T., Sakamoto, R., Hosoe, M., Ichikawa, M., Itoh, K., Fukunaga, T.: Anomalous Aggregation State of Deuterium Molecules in the Nanoscale Pores of a Metal Organic Framework, *J. Appl. Phys.*, 108, p.074310(2010)
- (5) Kohn, W., Sham, L.J.: Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.*, 140, p.A1133-A1138(1965)
- (6) The calculation has been performed using the ab-initio total-energy and molecular dynamics program VASP (Vienna ab-initio simulation program) developed at the Institut für Materialphysik of the Universität Wien.
- (7) Rowsell, J.L.C., Millward, A.R., Park, K.S., Yaghi, O.M.: Hydrogen Sorption in Functionalized Metal-Organic Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, p.5666-5667(2004)
- (8) Rowsell, J.L.C., Yaghi, O.M.: Effects of Functionalization, Catenation, and Variation of the Metal Oxide and Organic Linking Units on the Low-Pressure Hydrogen Adsorption Properties of Metal-Organic Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, p.1304-1315(2006)
- (9) Ferey, G., Mellot-Draznieks, C., Serre, C., Millange, F., Dutour, J., Surble, S., Margiolaki, I.: A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area, *Science*, 309, p.2040-2042(2005)
- (10) Ma, S., Sun, D., Ambrogio, M., Fillinger, J.A., Parkin, S., Zhou, H.-C.: Framework-Catenation Isomerism in Metal-Organic Frameworks and Its Impact on Hydrogen Uptake, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, p.1858-1859(2007)
- (11) Horvath, G., Kawazoe, K.: Method for the Calculation of Effective Pore Size Distribution in Molecular Sieve Carbon, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 16, p.470-475(1983)
- (12) Dombrowski, R.J., Lastoskie, C.M., Hyduke, D.R.: The Horvath-Kawazoe Method Revisited, *Colloids Surf.*, 187-188, p.23-39(2001)
- (13) Furuta, T., Kanoya, I., Sakai, H., Hosoe, M.: Design of Improved Metal-Organic Framework (MOF) H₂ Adsorbents, *Polymers*, 3, p.2133-2141(2011) and Supporting Information
- (14) URL: <http://www.spring8.or.jp/>
- (15) Kato, M., Jonassen, H. B., Fanning, J. C.: COPPER (II) COMPLEXES WITH SUBNORMAL MAGNETIC MOMENTS, *Chem. Rev.*, 64, p.99-128(1964)
- (16) Dupont, L., Guillon, E., Bouanda, J., Dumonceau, J., Aplincourt, M.: SPECTROSCOPIC STUDY OF

COPPER (II)-WHEAT STRAW CELL WALL
RESIDUE SURFACE COMPLEX, *Environ. Sci.
Technol.*, 36, p.5062-5066(2002)

(17) 森和亮, 松永諭: 細孔を持つカルボン酸金属錯体の発
見, *Science Journal of Kanagawa University*, 20(2),
p.271-274(2009)

(18) Kresse, G., Furthmuller, J.: Efficient Iterative
Schemes for ab Initio Total-Energy Calculations
Using a Plane-Wave Basis Set, *Phys. Rev. B*, 54,
p.11169-11186(1996)

(19) Kresse, G., Joubert, D.: From Ultrasoft
Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave
Method, *Phys. Rev. B*, 59, p.1758-1775(1999)

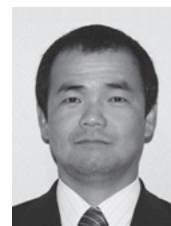
■ 著 者 ■



古田 照実



細江 光矢



鹿屋 出



酒井 洋