

令和 4 年 6 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02382

研究課題名（和文）発火性液体金属を自己鎮火に導くナノ粒子構成元素の量子化学的同定と流動性評価

研究課題名（英文）Quantum chemical optimization of nano-particle constituent elements eliciting a self-extinction to the ignitable liquid metal and evaluation of its flowability

研究代表者

鈴木 愛 (Suzuki, Ai)

東北大学・未来科学技術共同研究センター・准教授

研究者番号：40463781

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,400,000円

研究成果の概要（和文）：ナトリウム-チタン合金は自然界には存在しないものの、高温ナトリウム相がチタンナノ粒子を包含する場合、その界面においてはチタンは負電荷、チタンに近接するナトリウムは強い正電荷を帯び、チタン単独の露出面ともナトリウム相のみとも異なる電子状態をもつ。水分子がナトリウム表面に衝突する際は、水素原子側から入射し、負に帯電した水素原子が結合した水素化ナトリウムを介して、別の水分子の正電荷の水素原子と結合し水素分子として気相上に飛散する。チタンを含むナトリウム中では生成水素分子は負に帯電し、チタン表面近傍にとどまる。水-ナトリウム反応によって発生した水素の形態の差が反応が抑止される変容要因と考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナトリウムは伝熱特性に優れた冷却材としての利点を有する一方で、化学的に活性である為、空気中の水蒸気との接触により急激な化学反応を生じる。アルカリ金属が水や水蒸気と接触して起こす爆発反応によって水素ガスが発生する。この激しいナトリウム-水蒸気反応は、ナトリウムがチタンナノ粒子を包含する場合、その激しさが緩和される事が実証されている。しかし、ナトリウム-水蒸気反応は非常に速く複雑で危険をとまなうため、発生した水素の分子または原子の形態は実測し難く、理論的観点からの解析が必要であった。チタンの有無によるナトリウム-水反応の差異を高速化量子分子動力学計算を用いて反応過程を解析した。

研究成果の概要（英文）： We compared the sodium-water reaction in vapor sodium phase at 1273 K with that in the sodium/metal multiphase domain by applying the accelerated quantum chemical molecular dynamics method.

When a water molecule collides with the surface of sodium medium, a water molecule collides from the hydrogen atom side, and the negatively charged hydrogen atom forms sodium hydride, and they become hydrogen molecule. Whereas, in sodium over the titanium, newly generated hydrogen molecules are negatively charged and staying around the titanium surface. Produced hydrogen molecule is difficult to scatter vigorously like on the sodium surface. The difference in this hydrogen morphology is considered to be a deterrent factor of the sodium-water reaction.

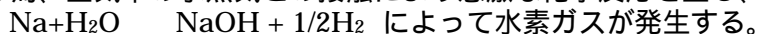
研究分野：安全設計

キーワード：ナトリウム 水 水素

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ナトリウムは伝熱特性に優れた冷却材としての利点を有する一方で、化学的に活性である為、空気中の水蒸気との接触により急激な化学反応を生じ、激しい反応：



この激しいナトリウム-水蒸気反応は、ナトリウムがチタンナノ粒子を包含する場合、その激しさが緩和される事が実証されている。しかし、ナトリウム-水蒸気反応は非常に速く複雑で危険をとまなうため、発生した水素がどのような分子または原子の形態をとっているのか実測し難く、理論的観点からの解析が必要であった。

これまで実験と理論計算双方の観点から、ナトリウムなどアルカリ金属液体と水蒸気の反応の初期状態にはクーロン爆発が起こっている事を明らかにした研究例、水素化ナトリウムNaHを遷移状態として水素発生にいたる化学反応機構の解析などが行われている。

ナトリウム-水反応は、遷移金属チタンの有無によって異なるはずである。しかし、ナトリウム-水蒸気反応と、遷移金属チタン上のナトリウム-水蒸気反応の差異については、第一原理計算による、ナトリウム数原子とチタン安定面であるTi(0001)面との界面の電子状態の解析が行われてきたが、水分子を含めた反応性の差異を量子化学的に解析した例が無かった。また、ナトリウムと水の接触界面は気相、反応後に生成するナトリウム酸化物は固相、というように混相域の分子夾雑な環境を理論的に解析するための、モデル化の難度が高い背景があった。

2. 研究の目的

本研究では、このような混相域の分子夾雑な環境を有限温度を考慮しながらモデル化し、最も厳しい条件である高温ナトリウムと水の反応が遷移金属チタンの有無によって反応過程に如何なる差異があるか、量子化学的に探ることを目的とした。tight-binding 近似に基づく量子分子動力学計算をさまざまな系に適用してきているが、本研究では、この高速な電子状態計算と古典分子動力学法によるダイナミクス計算を活かした高速化量子分子動力学計算を、ナトリウム-水反応と、チタン上のナトリウム-水反応とを解析する事に適用し反応過程を比較した。

3. 研究の方法

100 kPaにおいてナトリウムは融点370 K、沸点1153 Kを有するため、1273 Kは気相域である。3次元周期境界セル内に含まれるNa原子686個から成る1273 Kの気相密度をもつナトリウムと水分子との化学反応を解析するモデル($L_x = 3.2 \text{ nm}$ 、 $L_y = 3.2 \text{ nm}$ 、 $L_z = 10 \text{ nm}$)を図1 (a)に示す。チタン表面上の気相ナトリウムと水分子との化学反応を比較する混相モデル($L_x = 3.0 \text{ nm}$ 、 $L_y = 3.0 \text{ nm}$ 、 $L_z = 10.0 \text{ nm}$)を図1 (b)に示す。5層のチタン原子層から成るチタン表面Ti(0001)はTi原子600原子、ナトリウム相はNa原子686個から構成され、1273 Kの気相密度をもつ。

高速化量子分子動力学計算は、温度1273 K一定、水平方向の圧力を大気圧とした条件下での下で行った。また、気相ナトリウム上に水分子が順次衝突するモデルとなっており、衝突落下させる水蒸気分子もまた1273 Kの時のBoltzmann分布

$$E_{\text{H}_2\text{O}} = 1/2 m v^2 = 3/2 R T$$

m : 分子量

v : 水分子の平均二乗速度

R : ガス定数

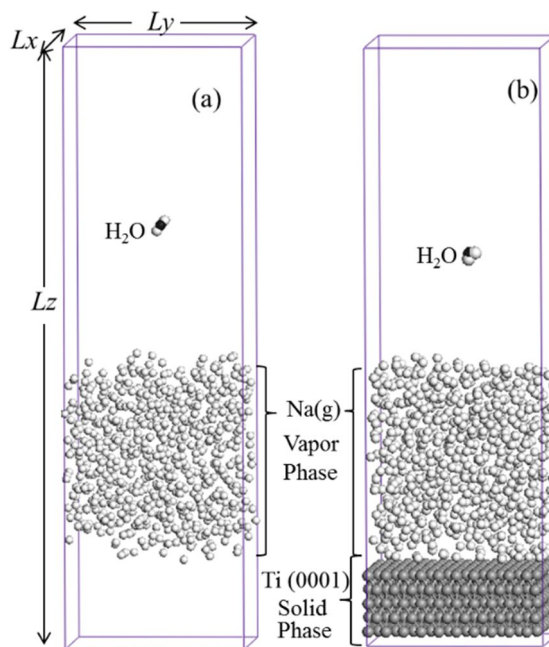


図1. (a) 水-ナトリウム

(b) 水-ナトリウム/チタン反応モデル

に従い、ナトリウム相に落下衝突する。

4. 研究成果

遷移金属チタンの有無に依存したナトリウム-水蒸気反応の差異を高速化量子分子動力学計算を用いて、その反応過程を解析することで明らかにした。

ナトリウムのみの場合、全体で中性になるように均衡が取れた電子状態であるのに対し、ナトリウム/チタン界面の電子状態は、ナトリウムは正、チタンは負に帯電しており、チタン表面に近接したナトリウム原子は強い正電荷を帯び、チタン表面から遠ざかるにつれ中性を帯びる分布をもつ事が明らかとなった。チタンが存在する場合に、この一様でない電子状態の分布をナトリウムがもつことがナトリウム-水蒸気反応を場所ごとに変容させている可能性がある。限られた原子数で行われた既往の第一原理計算によるナトリウムとチタン表面の界面近傍の電子状態計算結果と良好に一致した。

チタンが無いナトリウムのみ表面に水分子が衝突する際は、水素原子側から入射し、いったん負に帯電した水素原子が水素化ナトリウムとして存在し、新たに入射してくる水分子の水素と水素分子を形成する際に、電子的に中性を帯びつつ気相上に飛散する事が明らかとなった。

一方、チタンを含むナトリウム中では新しく生成される水素分子は僅かに負に帯電し、チタン表面近傍にとどまりながら勢いよく飛散しづらい挙動が見られ、この発生した水素の形態の差が激しい反応を抑止する要因であると考えられる。

高温気相ナトリウム-水反応

水分子を含まない気相ナトリウムは、密度分布、電位分布から 1273 K における実測密度 0.74 gcm^{-3} を持ち、電氣的に中性であることがわかる。

水分子中の正電荷をもつ水素原子 $\text{H}^{\delta+}$ が、ナトリウム相に吸着している負電荷をもつ水素原子 $\text{H}^{\delta-}$ と結合し、電氣的に中性な水素分子となってナトリウム表面から脱離する様子を示している。水分子がナトリウム相へ近づく際、水分子は、水素原子をナトリウム表面側に配向しながら吸着した。

その後、新しく衝突してくる水分子の水素原子が既に吸着している水素原子と結合し、ナトリウム表面上には水酸化ナトリウムを生成し、水素分子として脱離した。

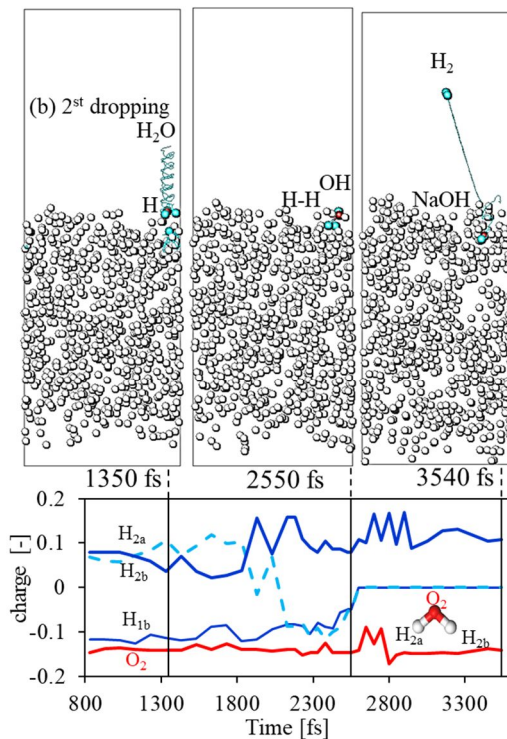
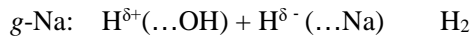


図2. 1273 Kにおけるナトリウム相への水分子吸着から水素分子生成に至る過程の水素と酸素の経時電荷.

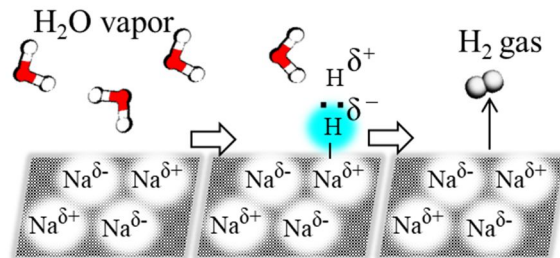


図3. 水-ナトリウム反応過程.

高温気相ナトリウム/チタン-水反応

気相ナトリウム/チタン金属混相は、その密度分布および電位分布から、チタンは負電荷、ナトリウムは正電荷を帯びている。Ti表面のナトリウム原子は大多数が正に帯電し、Ti原子はナトリウムから電子を受け ($\text{Na}^{\delta+} + \text{Ti}^{\delta-}$) 負に帯電している。これは、Paulingの電気陰性度の序列 $= \text{Ti } 1.54 > \text{Na } 0.93$ と合致している。

ナトリウム上での水分子の反応過程と比較するため、チタン表面上のナトリウムと水分子との反応解析を行った。

ナトリウム相へ水分子が近づく際には、水分子は、水素原子をナトリウム表面側に配向し吸着する様子が見られた。さらに水分子が衝突した後、水素原子がナトリウム表面に留まり、負に帯電した吸着水素原子となった。

化学吸着した負電荷に帯電した水素原子ペアの共有結合エネルギーは、水素分子の共有結合エネルギーの実験値 -104 kcal/mol より小さくエネルギー的観点からみると完全な水素分子ではない。これらの水素原子は正電荷を帯びたナトリウム原子と水素-ナトリウム結合 ($\text{H}-\text{Na}$) -45.8 kcal/mol を有し、実験値 $\text{H}-\text{Na}$ 結合 44.4 kcal/mol とも良く合致していることから完全な水素-ナトリウム結合を形成しているといえる。

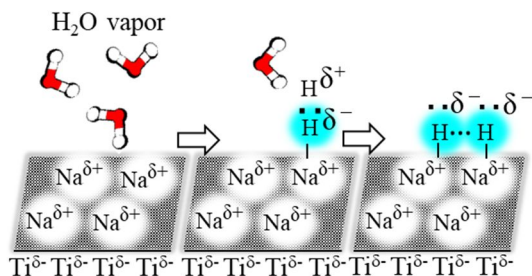
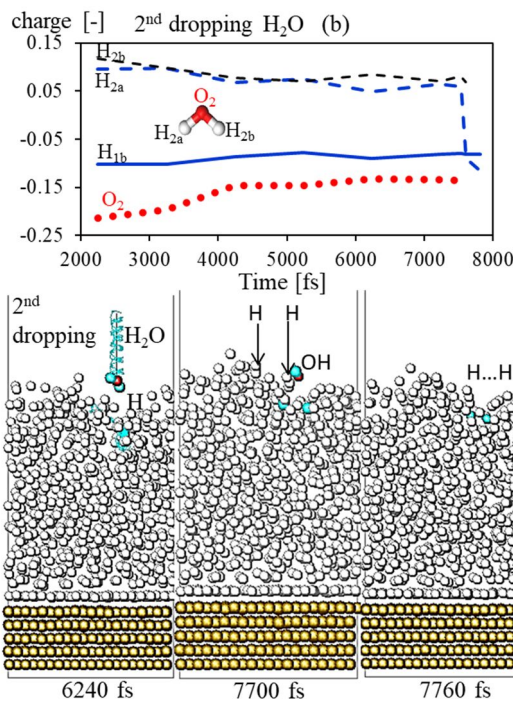


図4. 1273 Kにおけるチタン上ナトリウム への水分子吸着から水素-ナトリウム結合の生成に至るまでの水分子水素と酸素の経時電荷.

図5.チタン表面上の水-ナトリウム反応過程

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 2件）

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 G. Diguët, J. Y. Cavaille, G. Sebald, T. Takagi, H. Yabu, Ai Suzuki, R. Miura | 4. 巻 190 |
| 2. 論文標題 Physical behavior of electrostrictive polymers. Part 1: Polarization forces | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Computational Materials Science | 6. 最初と最後の頁 1-10/110294 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.commatsci.2021.110294 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 該当する |
| 1. 著者名 Ai Suzuki, Masayuki Miyano, Ryuji Miura, Kuniaki Ara | 4. 巻 1 |
| 2. 論文標題 Analysis of the Hydrogen Permeation in the Liquid Sodium with Titanium Layer by Accelerated Quantum Chemical Molecular Dynamics Study | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Proceedings of Seventeenth International Conference on Flow Dynamics | 6. 最初と最後の頁 172-173 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Ai Suzuki, Masayuki Miyano, Ryuji Miura, Manabu Yasui | 4. 巻 1 |
| 2. 論文標題 Potential Analysis of the Hydration Layer around the Injured DNA | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Proceedings of Seventeenth International Conference on Flow Dynamics | 6. 最初と最後の頁 328-329 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Ai Suzuki, Masayuki Miyano, Ryuji Miura, Gildas Diguët, Jean-Yves Cavaille, Gael Sebald | 4. 巻 1 |
| 2. 論文標題 Estimation of Multiple Coefficients to Express Longitudinal and Transverse Electrostriction in the PTMO Crystal | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Proceedings of Seventeenth International Conference on Flow Dynamics | 6. 最初と最後の頁 100-101 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |

| | |
|---|-----------------------|
| 1. 著者名 鈴木 愛, 宮野 正之, 三浦 隆治, 荒 邦章 | 4. 巻 34巻1号 |
| 2. 論文標題 ナトリウム-水反応の混相領域への量子分子動力学解析の適用 | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Japanese Journal of Multiphase Flow | 6. 最初と最後の頁 134-139 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |

| | |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名 Ai Suzuki, Masayuki Miyano, Ryuji Miura, Kuniaki Ara | 4. 巻 - |
| 2. 論文標題 Morphology Analysis of Hydrogen Produced from Sodium-Water Reaction over the Transition Metal | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 proceeding of the 16th International Conference on Flow Dynamics | 6. 最初と最後の頁 192-193 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|-----------------------|
| 1. 著者名 Ai Suzuki, Masayuki Miyano, Ryuji Miura, Jean Yves Cavaille, Gildas Diguët, Gael Sebald | 4. 巻 - |
| 2. 論文標題 Characterization in Crystal and Amorphous States of Polytetramethylene Oxide Elastomer | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 proceeding of the 16th International Conference on Flow Dynamics | 6. 最初と最後の頁 382-383 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |

〔学会発表〕 計21件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 7件)

| |
|--|
| 1. 発表者名 Ai Suzuki, Masayuki Miyano, Ryuji Miura, Manabu Yasui |
| 2. 発表標題 Potential Analysis of the Hydration Layer around the Injured DNA |
| 3. 学会等名 Seventeenth International Conference on Flow Dynamics (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Ai Suzuki |
| 2. 発表標題 Polytetramethylene oxide (PTMO)結晶の誘電率および電歪効果に関する計算化学的研究 |
| 3. 学会等名 日本レオロジー学会エレクトロレオロジー研究会（招待講演） |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Ai Suzuki |
| 2. 発表標題 Quantum Chemical Insight into Catalyst Durability |
| 3. 学会等名 Catalysis Virtual 2020（招待講演）（国際学会） |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Ai Suzuki, Masayuki Miyano, Ryuji Miura, Kuniaki Ara |
| 2. 発表標題 Analysis of the Hydrogen Permeation in the Liquid Sodium with Titanium Layer by Accelerated Quantum Chemical Molecular Dynamics Study |
| 3. 学会等名 Seventeenth International Conference on Flow Dynamics（国際学会） |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Ai Suzuki, Masayuki Miyano, Ryuji Miura, Gildas Diguët, Jean-Yves Cavaille, Gael Sebald |
| 2. 発表標題 Estimation of Multiple Coefficients to Express Longitudinal and Transverse Electrostriction in the PTMO Crystal |
| 3. 学会等名 Seventeenth International Conference on Flow Dynamics（国際学会） |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 鈴木 愛, 宮野 正之, 三浦 隆治 |
| 2. 発表標題 液体金属と遷移金属の液固界面に生じる電位差の2次元ポテンシャルマッピング |
| 3. 学会等名 第47回可視化情報シンポジウム2019 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 鈴木 愛, 宮野 正之, 三浦 隆治 |
| 2. 発表標題 電場応答ポリマーの印加電場に応じたナノスケール分子ダイナミクスに基づくエレクトロン・マッピング |
| 3. 学会等名 第47回可視化情報シンポジウム2019 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 鈴木 愛, 宮野 正之, 三浦 隆治 |
| 2. 発表標題 液体ナトリウムと遷移金属間の液固界面の電子状態に関する量子化学的研究 |
| 3. 学会等名 混相流シンポジウム2019 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 鈴木 愛, 宮野 正之, 三浦 隆治 |
| 2. 発表標題 Quantum Chemical Evaluation of the Impact of the Potential Difference between the Liquid Sodium and the Transition Metal on the Intensity of the Sodium-Water Reaction |
| 3. 学会等名 2019年電気学会産業応用部門大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 鈴木 愛, 宮野 正之, 三浦 隆治 |
| 2. 発表標題 ナノスケール量子計算による電場印加時のエラストマー線維の分極特性評価 |
| 3. 学会等名 2019年電気学会産業応用部門大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 鈴木 愛, 宮野 正之, 三浦 隆治 |
| 2. 発表標題 遷移金属を含む液体ナトリウム表面上の水蒸気反応の量子化学的考察 |
| 3. 学会等名 日本機械学会第32回計算力学講演会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 鈴木 愛, 宮野 正之, 三浦 隆治 |
| 2. 発表標題 Quantum chemical analysis of produced hydrogen morphology from the water-liquid sodium reaction containing the transition metal |
| 3. 学会等名 2019年度化学系学協会東北大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 鈴木 愛, 宮野 正之, 三浦 隆治 |
| 2. 発表標題 Difference of dielectric properties of crystalline and amorphous poly tetramethylene oxide elastomer |
| 3. 学会等名 2019年度化学系学協会東北大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名 鈴木 愛, 宮野 正之, 三浦 隆治 |
| 2. 発表標題 遷移金属および高温アルカリ金属の界面に生じる電位解析 |
| 3. 学会等名 日本材料学会第5回材料WEEK |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名 鈴木 愛, 宮野 正之, 三浦 隆治 |
| 2. 発表標題 エラストマー線維の電場応答歪み及び分極特性の数値解析 |
| 3. 学会等名 日本材料学会第5回材料WEEK |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 鈴木 愛, 宮野 正之, 三浦 隆治 |
| 2. 発表標題 Quantum chemical calculation study for the polarization evaluation of the semi-crystalline poly tetramethylene oxide elastomer |
| 3. 学会等名 電気学会誘電・絶縁材料研究会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Ai Suzuki, Masayuki Miyano, Ryuji Miua |
| 2. 発表標題 Morphology Analysis of Hydrogen Produced from Sodium-Water Reaction Over the Transition Metal |
| 3. 学会等名 The 16th International Conference on Flow Dynamics (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Ai Suzuki, Masayuki Miyano, Ryuji Miua |
| 2. 発表標題 Polarization and elasticity characterization in crystal and amorphous states of polytetramethylene oxide elastomer |
| 3. 学会等名 The 16th International Conference on Flow Dynamics (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 鈴木 愛, 宮野 正之, 三浦 隆治 |
| 2. 発表標題 Electrostrictive Behavior of Amorphous Polytetramethylene Oxide Elastomer |
| 3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 鈴木 愛, 宮野 正之, 三浦 隆治 |
| 2. 発表標題 Evaluation of DNA backbone winding by molecular dynamics study |
| 3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Ai Suzuki, Masayuki Miyano, Ryuji Miua, Diguët Gildas, Jean Yves Caville, Gael Sebald |
| 2. 発表標題 Nano Scale Characterization on the Electrostrictive Behavior of Amorphous Polytetramethylene Oxide Elastomer |
| 3. 学会等名 Elyt (Engineering and Science Lyon Tohoku) Workshop2020 (国際学会) |
| 4. 発表年 2020年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------------|--|---|----|
| 研究 分担 者 | 三浦 隆治 (MIURA RYUJI) (00570897) | 東北大学・未来科学技術共同研究センター・助教 (11301) | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|