

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：32613

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14705

研究課題名（和文）インターカレーションで膨潤する柔構造のシミュレーション法の開発

研究課題名（英文）Development of simulation method about swelling soft structure by intercalation

研究代表者

宮川 雅矢（Miyagawa, Masaya）

工学院大学・先進工学部・助教

研究者番号：80758350

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000 円

研究成果の概要（和文）：分子動力学法とモンテカルロ法を組み合わせることで、含水有機粘土の分子モデリングに関する手法を開発した。含水率については、当初は熱重量分析から求められる値を参照していたが、層間に挿入される水分子のエネルギーを逐次的に熱力学的に解析することで、実験値に依存せずに決定できることを見出した。

含水時の吸着サイトについては構造や拡散性を評価することで決定しており、カチオン種の大きさ（特にアルキル鎖の長さ）によって同じ吸着質でも吸着サイトが異なってくることがわかった。また、吸着選択性については、熱力学的積分法による溶媒と自由エネルギー解析を導入することで、実験結果を再現することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では実験はまったく行わずに計算化学（分子シミュレーション）によって研究を遂行した。これによって、実験では解明不可能なナノ構造や、層間における分子の物性などを詳細に明らかにすることができた。また、含水率と吸着選択性については、実験結果を再現する計算化学的手法を開発した。特に有機粘土の含水率については、XRDを用いた測定が数例報告されているのみで、任意の種類の有機粘土についてその値がデータベースのように整理されているわけではないため、シミュレーションの実行時に大きな障壁となっていた。本研究ではこれらの問題を解決しており、実験をしなくても物性を予測することが可能となった。

研究成果の概要（英文）：By molecular dynamics simulation and Monte Carlo method, method for modeling of water-immersed organoclay was developed. The water content was first estimated from the corresponding thermogravimetry data. However, a novel method for the estimation was developed by analyzing the intercalated water thermodynamically. The water content estimated by our analysis was well consistent with the corresponding experimental value. The adsorption site was discussed based on the nanostructure and diffusivity of the adsorbate, and it was found that the site was dependent on the organocation, especially its length of the alkyl chain. The adsorption selectivity observed experimentally was reproduced by solvation free energy analysis.

研究分野：計算化学

キーワード：分子動力学法 層状粘土鉱物 有機粘土 吸着 低次元材料

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

層状粘土鉱物の有機化による吸着特性の向上は 20 世紀半ばから研究されてきたが、組み合わせの膨大さおよび液系における構造のその場観測が難しかったことから、「混ぜてみないとわからない」という状態であった。一つの理由として、層間の高さは約 1 nm であるものの、特に液相では溶媒(水)がインターカレートすることで膨らみ、ナノ構造が複雑化することが挙げられる。分子内に回転軸の少ない有機カチオンではこれはほとんど問題にならないが、長いアルキル鎖を有するカチオン(たとえば hexadecyltrimethylammonium ion)では鎖が柔らかいため乾燥状態と水への浸漬状態では構造が大きく可能性がある。しかし、これらを実験で観測したり議論することは空間分解能の観点から現実的ではない。

液相吸着では層表面および層間中心部が吸着サイトとして挙げられている。ただし、どちらが機能するかは吸着量や吸着等温線をもとに推察されることがほとんどである。言い換えると、ナノレベルで水を含む層間のモルフォロジーを明らかにした例はなく、吸着サイトと有機カチオン・吸着分子種との関係は明らかになっていない。これによって、材料としての最適化はおろか、吸着特性が何に起因するのか、吸着サイトがどこであるのか、といった構造・物性に関する基本的な知見すら探究困難であった。

分子シミュレーションは 21 世紀初頭に力場が開発されてから研究例は増加傾向であり、実験では不可能なナノ構造や物性を探究することができる。しかし、現状では実験結果をサポートするために用いられることが多く、計算だけの独立した研究例は多くない。また、計算結果を熱力学的に解析することで実験結果を説明するような理論を構築した例も非常に少ない。吸着に関してはさらに例が少なく、気相についてはモンテカルロ法を用いた研究例が見られるものの、固相吸着・液相吸着に関してはモデリング手法すら確立されていないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、分子シミュレーションを用いて有機粘土の吸着・物性を固相・液相それぞれで探究することである。ただし、シミュレーションに必要なモデルの作成方法については確立されていないため、液相については含水率を含め手法として確立する必要がある。固相吸着については、特徴的な光物性(発光・呈色)が見られることもあるが、これらがどのようなナノ構造に起因するかまでは推定の域を出ないため、モデルを作成してこれらを明らかにする。また、液相吸着については、モデリング時に必要となる含水率の見積もりが問題となってその正確な推定方法の確立が望まれているだけでなく、吸着選択性がどのように・なぜ発現するのかを明らかにする。

3. 研究の方法

分子動力学法とモンテカルロ法を組み合わせることで、含水有機粘土および芳香族化合物が吸着したモデルを作成した。含水率の妥当性は、層間におけるナノ構造や拡散係数だけでなく、水分子の自由エネルギー解析によって評価した。吸着構造については、分子の配向性や鉛直方向の原子分布、動径分布関数を用いて評価した。吸着選択性は熱力学的積分法を用いて溶媒和自由エネルギーを解析し、バルク水溶液中の値と比較することで評価した。

4. 研究成果

固相吸着については、アントラセン吸着にともなうエキシマー発光の由来、およびフェノール吸着にともなう呈色の由来を明らかにした。アントラセン吸着については、粘土表面が吸着サイトとなり、分子面が互いに平行となることがカギとなっている。分子の配向角解析をおこなった結果、粘土表面における分子の配向性は吸着量に依存しており、吸着によって表面に秩序だったナノ構造が形成されることが明らかとなった。フェノール吸着については、実験では有機カチオンとの $\pi\pi$ 相互作用が吸着の駆動力になっているという考えもあったが、シミュレーションの結果、初期過程では層との水素結合が重要な役割を果たしており、むしろ $\pi\pi$ 相互作用は存在しないことが分子間距離の解析から明らかとなった。ただし、吸着量が増えてくると有機カチオンとの錯形成が起こるため、この点では実験結果をよく再現することができた。

液相吸着については、含水率の推定方法を重点的に検討した。熱重量分析データの文献値に基づいて含水量を推定し、tetramethylammonium ion または trimethylphenylammonium ion を含むモンモリロナイト層間におけるベンゼンの吸着ダイナミクスを探究した。吸着は粘土表面で起きており、実験による推定結果を再現した。しかし、ベンゼンはピラーと考えられていた有機カチオン周辺に分布しており、両者の van der Waals 相互作用は無視できないことが明らかとなった。また、フェニル基を有機カチオンに導入することで、芳香族化合物吸着では π 相互作用を狙うことができ、これが吸着を促進させると考えられてきたが、本系ではそのようなナノ構造は形成されなかった。むしろ、trimethylphenylammonium ion 系では粘土表面を有機カチオンが覆ってしまい、吸着サイトを占有するという結果が得られた。なお、吸着サイトの面積に基づいて考える

と、計算結果は実験で報告されている有機カチオンの吸着量依存性を定性的に再現している。

含水率については、水分子の数が異なる含水有機粘土を多数作成し、非結合エネルギーを解析することで推定することができた。ここではエネルギーを分子数で微分することで化学ポテンシャルと類似した指標を導入しており、バルク水の値と比べることで粘土内外の平衡状態を議論することができる。得られた推定含水率は熱重量分析で得られる値とよく一致しており、有機カチオンの種類・陽イオン交換容量の異なる粘土でも再現することができた。すなわち、含水量は実験をおこなわずとも、シミュレーションのみで決められることがわかった。

吸着選択性については、熱力学的積分法による溶媒和自由エネルギー解析を導入することで、実験結果を再現することができた。含水率の計算法と同様に考えると、吸着もまた、水溶液から粘土層間へのインターカレーションによって起きるため、両者の平衡を考えることが重要である。そこで、フェノール・クロロフェノールの溶媒和自由エネルギーを求めたところ、含水粘土層間および水溶液系における大小関係は分子それぞれで逆転しており、実験結果を再現した。以上より、熱力学的な解析によって、含水率だけでなく吸着選択性も推定できることがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Shobuke Hayato, Matsumoto Takumi, Hirose Fumiya, Miyagawa Masaya, Takaba Hiromitsu	4. 巻 8
2. 論文標題 Estimation of Adsorbed Amounts in Organoclay by Machine Learning	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 1146 ~ 1153
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.2c06602	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 Miyagawa Masaya, Takaba Hiromitsu	4. 巻 47
2. 論文標題 Molecular Dynamics Simulation of Adsorption in Two-dimensional Interlayer of Layered Clay Minerals	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 MEMBRANE	6. 最初と最後の頁 84 ~ 91
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5360/membrane.47.84	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 Miyagawa Masaya, Hirose Fumiya, Higuchi Hayato, Takaba Hiromitsu	4. 巻 6
2. 論文標題 Inhomogeneity of Organically Modified Montmorillonite Revealed by Molecular Dynamics Simulation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 19314 ~ 19322
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.1c02899	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 Miyagawa Masaya, Hirose Fumiya, Takaba Hiromitsu	4. 巻 38
2. 論文標題 Intercalation-Induced Ordered Nanostructure in the Interlayer Modified with Methylviologen by Molecular Dynamics Simulation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 3514 ~ 3521
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.1c03416	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 宮川雅矢, 高羽洋充	4. 巻 47
2. 論文標題 層状粘土鉱物の2次元な層間への吸着に関する分子動力学シミュレーション	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 膜	6. 最初と最後の頁 84 ~ 91
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 -

[学会発表] 計25件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Masaya Miyagawa, Fumiya Hirose, Hiromitsu Takaba
2. 発表標題 Effective utilization of montmorillonite surface for adsorption of aromatic compounds revealed by molecular dynamics simulation
3. 学会等名 International Clay Conferences 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shoma Nishimura, Fumiya Hirose, Masaya Miyagawa, Hiromitsu Takaba
2. 発表標題 Interlayer structure of organoclay saturated with water by molecular dynamics simulation
3. 学会等名 International Clay Conferences 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hayato Shobuke, Takumi Matsumoto, Masaya Miyagawa, Hiromitsu Takaba
2. 発表標題 Prediction of adsorption amount of aromatic compounds in organoclay by machine learning
3. 学会等名 International Clay Conferences 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮川雅矢, 廣澤史也, 正部家隼人, 田中秀樹, 中戸晃之, 高羽洋充
2. 発表標題 二次元ナノ材料の構造と物性の実験と計算によるアプローチ
3. 学会等名 ナノ学会第20回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 正部家隼人, 宮川雅矢, 高羽洋充
2. 発表標題 機械学習による有機粘土が示す吸着量の決定因子の探究
3. 学会等名 ナノ学会第20回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 正部家隼人, 松本拓海, 廣澤史也, 宮川雅矢, 高羽洋充
2. 発表標題 機械学習による有機粘土吸着材の吸着量予測
3. 学会等名 粘土学会若手の会第13回若手研究者研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西村翔馬, 廣澤史也, 宮川雅矢, 高羽洋充
2. 発表標題 分子動力学法を用いた有機修飾モンモリロナイトの水による飽和膨潤状態の推定
3. 学会等名 粘土学会若手の会第13回若手研究者研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮川雅矢, 濤崎啓吾, 廣澤史也, 高羽洋充
2. 発表標題 水で膨潤したアルキルアンモニウムイオン修飾モンモリロナイトの構造およびフェノール類の吸着サイトの計算化学による解明
3. 学会等名 第65回粘土科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西村翔馬, 廣澤史也, 宮川雅矢, 高羽洋充
2. 発表標題 分子動力学法による水で膨潤したメチルピオロゲン修飾モンモリロナイトの構造解析
3. 学会等名 第65回粘土科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 正部家隼人, 松本拓海, 廣澤史也, 宮川雅矢, 高羽洋充
2. 発表標題 機械学習による有機粘土吸着材の吸着特性予測
3. 学会等名 第65回粘土科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 正部家隼人, 松本拓海, 廣澤史也, 宮川雅矢, 高羽洋充
2. 発表標題 機械学習を用いた有機粘土の吸着特性の予測と組成が与える影響の解明
3. 学会等名 日本化学会「低次元系光機能材料研究会」第11回サマーセミナー
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西村翔馬, 廣澤史也, 宮川雅矢, 高羽洋充
2. 発表標題 分子動力学法シミュレーションによる水和した有機修飾モンモリロナイトの飽和構造の推定
3. 学会等名 日本化学会「低次元系光機能材料研究会」第11回サマーセミナー
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮川雅矢, 瀧崎啓吾, 廣澤史也, 高羽洋充
2. 発表標題 水分子が疎水性層状物質の吸着サイトおよび特性に与える影響の分子動力学法による解明
3. 学会等名 化学工学会第53回秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西村 翔馬、廣澤 史也、宮川 雅矢、高羽 洋充
2. 発表標題 有機修飾粘土の飽和含水率の分子論的研究
3. 学会等名 分離技術会年会2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 正部家 隼人、松本 拓海、宮川 雅矢、高羽 洋充
2. 発表標題 機械学習を利用した有機粘土の吸着量予測および組成最適化
3. 学会等名 第45回ケモインフォマティクス討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西村 翔馬、廣澤 史也、宮川 雅矢、高羽 洋充
2. 発表標題 分子動力学法による有機粘土の層間カチオン種と含水率の相関の解明
3. 学会等名 化学工学会第88年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大城 貴和子、西村 翔馬、廣澤 史也、宮川 雅矢、高羽 洋充
2. 発表標題 有機粘土層間へのフェニル基の導入がベンゼン吸着に与える影響の分子動力学法による解明
3. 学会等名 化学工学会第88年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮川 雅矢、濤崎 啓吾、廣澤 史也、高羽 洋充
2. 発表標題 分子シミュレーションによる層間化合物の含水量および吸着特性の推定
3. 学会等名 化学工学会第88年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮川雅矢，廣澤史也，樋口隼人，高羽洋充
2. 発表標題 有機粘土の吸着特性と不均一な層間に関する分子シミュレーション
3. 学会等名 第64回粘土科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮川雅矢, 西村翔馬, 廣澤史也, 樋口隼人, 高羽洋充
2. 発表標題 2次元的なナノ空間を利用した芳香族化合物の回収に関する分子動力的アプローチ
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西村翔馬, 廣澤史也, 宮川雅矢, 高羽洋充
2. 発表標題 分子動力学法による有機修飾粘土鉱物の膨潤挙動の解明
3. 学会等名 分離技術会年会2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masaya Miyagawa, Horomitsu Takaba
2. 発表標題 Intercalation-induced swelling mechanisms of 2D-organoclay revealed by molecular dynamics simulation
3. 学会等名 MRS Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮川雅矢, 廣澤史也, 高羽洋充
2. 発表標題 2次元層間へのフェノール吸着の駆動力に関する分子動力学シミュレーション
3. 学会等名 化学工学会第87年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西村翔馬, 廣澤史也, 宮川雅矢, 高羽洋充
2. 発表標題 有機粘土を用いた水溶液からのフェノール吸着における層間構造の計算化学的解析
3. 学会等名 化学工学会第87年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮川雅矢, 廣澤史也, 高羽洋充
2. 発表標題 有機粘土へのフェノール吸着で形成される秩序構造の分子シミュレーションによる解明
3. 学会等名 日本化学会第102回春季年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 宮川雅矢, 正部家隼人, 高羽洋充	4. 発行年 2023年
2. 出版社 情報機構	5. 総ページ数 348
3. 書名 吸着技術の産業応用～基礎知識・吸着剤の特性・技術応用事例～	

〔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

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