

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 29 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656575

研究課題名(和文) 常温・常圧下の氷を用いたガス貯蔵材料の創製

研究課題名(英文) Gas Storage Materials by Ice at Ordinary Temperatures and Pressures

研究代表者

水関 博志 (Mizuseki, Hiroshi)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：00271966

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、様々なガス分子の貯蔵材料としてガスハイドレートを利用するために、複数のゲスト分子を含む各種クラスレートハイドレートの形成と相安定の熱力学的条件を求めた。原子レベルの理論的扱いを行うシミュレーション手法を開発し、ガスハイドレート相が存在可能な広範囲の温度、圧力領域における各種ハイドレートの結晶構造、力学特性、熱力学特性を予測した。ゲスト分子によるハイドレート結晶のホスト構造への影響を格子力学計算により求め、ハイドレート相中のガス成分量を増やす設計指針を得た。ガスクラスレートハイドレートが示す自己保存効果の起源についても知見を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：The thermodynamic conditions for the formation and stability of clathrate hydrates with complex guest compositions have been determined, with a special emphasis on the possibility of hydrates used as agents for storage of various gases. Over a wide pressure-temperature range, we performed atomistic-level theoretical modeling of structural, dynamical, and thermodynamic properties of various ices and hydrates with differing structures, using our original approach. The influence of the guest molecules on the host lattice of hydrates of differing structure have been examined, with the aim of estimating gas content in the hydrate phase, targeting high contents. The possibility of maintaining self-preservation effects for gas clathrate hydrates has been also investigated.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：クラスレートハイドレート ガスハイドレート ガス貯蔵材料 第一原理計算 コンピューターシミュレーション 材料設計 エネルギー貯蔵 相図作成

## 1. 研究開始当初の背景

天然に存在するクラスレートハイドレートの堆積量はメタン源としてまたエネルギー資源として有望である。しかしながら、この天然資源を活用するためには多くの技術的問題と環境上の問題をクリアしなくてはならない。最大の問題はこのハイドレートが薄く広範囲の海底に広がっているために、天然ガスを上回る経済的かつ簡便な採掘方法が確立していないことである。そのため、自然状態、とくに常温、常圧下でのメタンハイドレートの崩壊過程の理解は重要な課題である。さらにロシア、カナダなどの永久凍土地帯には温暖化により大量のメタンが放出される危険性が指摘されているハイドレートが大量に存在している。メタンは二酸化炭素の約20倍の温室効果を示すために、現在の温暖化を急速に進める恐れがある。本研究課題ではガスハイドレート相の形成過程およびその相安定性を定量的に議論できる理論的手法の開発とそれを各種ガスハイドレートに適用し、環境問題の解決に寄与する。

本研究グループでは低温での Ih 氷のアモルファス化機構の解明 [Nature 400 (1999) 647-649.]に関する研究実績がある。この経験を活かして本研究では相安定性と自己保存効果の詳細を明らかにするために大規模分子動力学計算によりメタンハイドレートの崩壊過程の動力学をシミュレーションし、(1) 自己保存効果のメカニズム (2)異なるゲスト種の動力学効果 (3)自己保存効果を促進するガスや試薬の設計 (4)自己保存効果のゲスト分子による影響 について研究を進めることを立案した。

## 2. 研究の目的

本研究では各種ハイドレート相が存在可能な温度、圧力領域を計算機シミュレーションにより予測し、エネルギー資源の確保と温室

効果ガス削減に貢献することを目的としている。本研究の基盤となる物性は、高精度第一原理計算プログラム(独自開発を進めている全電子混合基底法第一原理計算プログラム TOhoku Mixed-Basis Orbitals ab initio program“TOMBO”)により得られるゲスト-ホスト間相互作用である。この計算結果を用いて、広い圧力・温度領域での熱力学的性質と二酸化炭素密度を正確に算定し、二酸化炭素ハイドレートの p-T 相図を作成した。このシミュレーションで得られた相図を実験データと比較し、計算手法、精度の検証を行い、プログラム開発へフィードバックさせた。さらに、複数のゲスト成分を含むクラスレートハイドレートの形成、安定性の熱力学的条件を決定し、温室効果ガスの貯蔵用媒体としてのガスハイドレートの可能性を検証した。すなわち、広範囲の圧力-温度領域にわたり、異なる構造を持つ各種の氷、ハイドレートの構造、力学、熱力学的性質算定のために、独自開発した原子スケールレベルの理論モデルによるシミュレーション計算を行った。温室効果ガスクラスレートハイドレートの自己保存効果の有無とその起源についても検証した。

## 3. 研究の方法

本研究では、独自開発の格子力学と熱力学計算手法を複数のガス成分を含むガスハイドレート相に適用し、物理的・化学的性質を正確に求め、広い圧力・温度領域でのハイドレート、氷、水の相変化の境界線を決定した。さらに高性能安定化促進剤の探索、自己保存効果の起源解明を経て、ハイドレートをベースとする二酸化炭素貯留技術のための基盤を構築した。本研究で開発する計算手法は既知のハイドレート構造の二酸化炭素貯蔵能のみでなく、実験研究では報告されていない未知のハイドレート構造の物性値も求めることができる。

#### 4 . 研究成果

複数のゲスト成分を含むクラスレートハイドレートの形成、安定性の熱力学的条件を決定し、エネルギー貯蔵用媒体としてのガスハイドレートの実現可能性を検証した。広範囲の圧力-温度領域にわたり、異なる構造を持つ各種の氷、ハイドレートの構造、力学、熱力学的性質算定を行った。ハイドレート相中への温室効果ガス的高密度な貯蔵を目的として、ゲスト分子が及ぼす異なるハイドレート構造のホスト格子への影響を検証した。ガスハイドレートの自己保存効果の利用可能性も同時に検証した。提案している計算モデルにより得られた結果は、ハイドレート基のガス貯蔵材料の実用化に寄与出来る重要な情報である。

本研究では独自開発している全電子混合基底法第一原理計算プログラムTOMBOを用いてハイドレート結晶内のゲスト-ゲスト、ゲスト-ホスト間に働く相互作用を正確に算定した。この計算結果を利用した格子力学計算、熱力学計算を組み合わせた計算手法を確立し、各種ガスハイドレート相が安定に存在できる温度・圧力範囲を明らかにした。持続可能な社会・再生可能エネルギー社会を実現するために克服すべきエネルギー貯蔵問題の解決のために、格子力学計算と第一原理計算を組み合わせた新しい材料設計手法を用いたガス貯蔵材料用ハイドレートの探索を行った。本研究で開発、実証した計算モデルを用いて、未知の有益なガス貯蔵材料を発見できれば、サステナブル社会実現に必要な開発時間・経費の大幅な削減および新しい研究分野の創成が期待される。

#### 5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

{ 雑誌論文 } (計 4 件)

1. R. V. Belosludov, Y. Y. Bozhko, O. S. Subbotin, V. R. Belosludov, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, and V. M. Fomin  
Stability and Composition of Helium Hydrates Based on Ices Ih and II at Low Temperatures 査読有  
J. Phys. Chem. C, 118 (2014) 2587-2593.  
DOI: 10.1021/jp411241s

2. R. V. Belosludov, R. K. Zhdanov, O. S. Subbotin, H. Mizuseki, M. Souissi, Y. Kawazoe, and V. R. Belosludov  
Theoretical Modelling of the Phase Diagrams of Clathrate Hydrates for Hydrogen Storage Applications 査読有  
Mol. Sim., **38** (2012) 773-780.  
DOI:10.1080/08927022.2011.654204

3. R. V. Belosludov, H. Mizuseki, M. Souissi, Y. Kawazoe, J. Kudoh, O. S. Subbotin, T. Adamova, and V. R. Belosludov  
An Atomistic Level Description of Guest Molecule Effect on the Formation of Hydrate Crystal Nuclei by *Ab Initio* Calculations 査読有  
J. Str. Chem. **53** (2012) 619-626.

4. O. S. Subbotin, T. P. Adamova, R. V. Belosludov, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, and V. R. Belosludov  
Theoretical Investigation of Ozone Hydrate Formation Conditions 査読有  
J. Str. Chem. **53** (2012) 627-633.

{ 学会発表 } (計 4 件)

1. H. Mizuseki, R. V. Belosludov, O. S. Subbotin, V. Belosludov, and Y. Kawazoe  
Theoretical Study of Gas Storage Materials based on Clathrate Hydrate  
MANA International Symposium 2013  
(Tsukuba, Japan, February 27 - March 1, 2013.)

2. H. Mizuseki, R. V. Belosludov, O. S. Subbotin, V. Belosludov, and Y. Kawazoe  
Simulation Study of Gas Storage Materials

based on Clathrate Hydrates  
The 3rd AICS International Symposium  
(Kobe, Japan, February 28 - March 1,  
2013.)

3. 水関博志、N. S. Venkataramanan、佐原  
亮二、川添良幸

第一原理計算による新規有機水素貯蔵材料の  
評価

ナノ学会第11回大会 東京工業大学・百年  
記念館 2013年6月6-8日

4. H. Mizuseki (Invited)

Modeling on Storage Properties in Potential  
Hydrogen Storage Media

8th Pacific Rim International Congress on  
Advanced Materials and Processing  
(PRICM-8)

(Waikoloa, HI, U.S.A., August 4-9, 2013.)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://imcm.kist.re.kr/?q=profile/mizuseki-hiroshi>

<http://tombo.mobility.niche.tohoku.ac.jp>

[http://www-lab.imr.edu/~ccms/Jpn/public\\_info/](http://www-lab.imr.edu/~ccms/Jpn/public_info/)

6. 研究組織

(1)研究代表者

水関 博志 (Mizuseki, Hiroshi)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：00271966

(2)研究分担者

ベルスルドフ ロディオ

(Belosludov, Rodion)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：10396517

佐原 亮二 (Sahara, Ryoji)  
東北大学・金属材料研究所・准教授  
研究者番号：30323075

(3)連携研究者

( )

研究者番号：