

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05594

研究課題名（和文）包接化合物のCO₂選択性向上に向けた結晶構造チューニング研究課題名（英文）Tuning Crystal Structure for Enhancement of CO₂ Selectivity in Clathrate Hydrates

研究代表者

神 裕介（Jin, Yusuke）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・研究グループ長

研究者番号：30462857

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 1,500,000円

研究成果の概要（和文）：構造H型のクラスレートハイドレート（ハイドレート）による二酸化炭素の分離を実現するために二酸化炭素の選択性向上を目指して、新たな新規の5つのヘルプ分子（構造Hハイドレートを生成）の発見に成功するとともに、粉末X線法を用いた結晶構造解析からハイドレートに包接させるヘルプ分子の形状と結晶構造の関係性を明らかにした。その結果から、ヘルプ分子の長さに対して結晶のc軸の格子定数が変化する知見を得られた。既報のヘルプ分子も含め12種のLMGSで生成する構造H型ハイドレートの結晶を比較から、結晶サイズが大きくなるヘルプ分子を用いることで構造H型ハイドレートの二酸化炭素選択性の向上に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ハイドレートは水によって形成される包接化合物で環境負荷が少なく、温度や圧力でゲスト分子の包接と放出をコントロールできるため環境低負荷な二酸化炭素分離材としての期待が大きい。本研究を通じて明らかとなったヘルプ分子の形状と結晶構造の関係性は、ハイドレートがどのようにゲスト分子を包接するかというハイドレートのゲスト分子の選択性の解明の一助となるだけでなく、我が国の排出二酸化炭素削減に向けて、高効率な二酸化炭素分離材の開発に向けての貢献が期待できる。

研究成果の概要（英文）：In order to enhance the selectivity of carbon dioxide (CO₂) separation using structure H clathrate hydrates (sH hydrates), we successfully discovered five novel help molecules that can form sH hydrates. Through crystallographic structure analysis using powder X-ray diffraction (PXRD) measurements, we elucidated the relationship between the shape of the help molecules and the crystal structure (size) of the sH hydrates. These findings provided insights into the variation of the lattice parameter along the c-axis of the crystal structure in relation to the length of the help molecules.

By comparing the crystals of structure H hydrates generated from 12 LMGS compounds, including the previously reported help molecules, we achieved an improvement in the carbon dioxide selectivity of the sH hydrates by utilizing help molecules that result in larger crystal sizes.

研究分野：分子分光学、結晶学

キーワード：ゲストホスト相互作用 ガス分離 二酸化炭素

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

クラスレートハイドレート(ハイドレート)は、水分子が様々な大きさのケージを形成しケージ内にゲスト分子を包接する包接化合物である。[1]ゲスト分子の大きさによって結晶構造が変化し、主に構造 I 型、II 型、H 型の 3 種類の構造をとる。構造 I 型、II 型は主に第一ヘルプ分子のみで形成される立方晶の結晶で、構造 H 型はヘルプ分子(主に炭化水素である分子、large molecule guest substance、LMGS)と呼ばれる第二ゲスト分子が存在する環境下で形成される六方晶の結晶である。構造 I 型ハイドレートは 12 面体ケージ(D ケージ)と 14 面体ケージ(T ケージ)、構造 II 型ハイドレートは D ケージと 16 面体ケージ(H ケージ)構造 H 型ハイドレートでは、第一ゲスト分子は 2 種類の 12 面体ケージ(D および ID ケージ)に、そして第二ゲスト分子は 20 面体ケージ(E ケージ)に包接される。

ハイドレートは天然にも存在し、メタン(CH_4)が包接されたメタンハイドレートは地球の炭素循環において重要な役割を担っているとともにも水素への転換材料として着目されている。

またハイドレートはゲスト分子によってその包蔵性・選択性が異なることからガス分離材としての応用が期待されている。 CH_4 や二酸化炭素(CO_2)は構造 I 型に包接される。構造 H 型は I 型と同じ D ケージを持つにも関わらず、 CO_2 を包接する構造 H 型ハイドレートの報告例はほとんどない。この結晶構造の違いによるケージ選択性の不一致についての解はまだ明らかとなっておらず、ガス分離などのハイドレート応用に向けては課題が残されている。

2. 研究の目的

本研究では構造 H 型ハイドレートのゲスト分子選択性を解明することを目指し、LMGS の違いが結晶構造(サイズ)にどのような変化をもたらすか、またそれによってゲスト分子選択性がどのような影響を受けるかを調べることを目的としている。

3. 研究の方法

結晶サイズによるガス選択性について調べるため、幅広い結晶サイズの構造 H 型ハイドレートが形成可能かどうかの検討を実施した。既報の LMGS だけでなく新しい LMGS について探査することでより幅広い結晶構造サイズの構造 H 型ハイドレートの整備を行った。既報の LMGS を MOPAC などの量子力学計算で形状を数値化し新たな LMGS 候補を選定した。LMGS 候補分子と氷を圧力容器内で混合し第一ゲスト分子で加圧することで構造 H 型ハイドレートの生成を試み、LMGS の形状と結晶サイズに定性的な相関が見られるか評価した。なお、ケージの歪みの影響を無視するため、第一ゲスト分子は球状分子である CH_4 を用いた。構造 H 型の生成の確認および結晶構造サイズの評価は、粉末 X 線回折法を用いて行った。また、構造 H 型の生成が確認された系に関しては、ハイドレートの安定条件を評価するために温度圧力相平衡条件の測定を実施した。

ゲスト分子選択性を評価するために、混合ガスを用いて構造 H 型ハイドレートによるガス分離性能についても評価することでゲスト分子選択性の変化を調べた。供給する混合ガスの初期組成と、ハイドレート生成後にハイドレートを分解させて放出されたガスの組成をガスクロマトグラフ(GC)にて分析し、ゲスト分子の選択性を評価した。

4. 研究成果

(1)新規 LMGS の探査および結晶サイズとの相関

一般的に LMGS は楕円の 20 面体の長手方向(c 軸)に沿うように配位するため、既報の LMGS について MOPAC にて構造安定化後、分子形状を楕円率、ファンデルワールス半径を考慮した最長分子長(L_{LMGS})および半径の 3 つをパラメータとして LMGS 候補分子を選定した。候補分子は、Iodocyclopentane(ICP)、trans-1,4-Dichlorocyclohexane(t14DCCH)、Bromocycloheptane(BrCHP)、Chlorocycloheptane(ClCHP)、Cycloheptene(CHPT)、2-Methylpyrazine、2,3-Dimethylpyrazine、2,3,5-Trimethylpyrazine、Thiazole である。

LMGS はこれまでの既報データでは iodocyclohexane ($L_{\text{LMGS}} = 0.91 \text{ nm}$)が最長の LMGS であった。これまでのリートベルト解析による研究結果から、ハロゲンが付加されている LMGS では LMGS とケージを構成する水分子の間でハロゲン結合の形成が示唆されている。それによりケージが安定化され比較的大きいハロゲンを持つ LMGS においても構造 H 型ハイドレートの構造が保たれていると考えられる。その知見を生かし、本研究ではそれを上回る LMGS の存在を見出した。その LMGS は t14DCCH で $L_{\text{LMGS}} = 0.98 \text{ nm}$ である。似た構造を持つ trans-1,4-dimethylcyclohexane (t14DMCH、 $L_{\text{LMGS}} = 0.95 \text{ nm}$)は、構造 H 型ハイドレートには包接されないことから、ハロゲンがケージの安定化の役割を果たしていることが明らかとなった。本研究では、t14DCCH を含め新たに 5 つの LMGS の発見(ICP、t14DCCH、BrCHP、ClCHP、CHPT)に成功した。なお、CHPT を包接した構造 H 型ハイドレートに関しては、PXRD 構造解析用の純度の高いハイドレート結晶が合成

できなかったため、新たな LMGS は ICP、t14DCCH、BrCHP、ClCHP で議論・検討を行った。

新たに発見した 4 つの LMGS (ICP、t14DCCH、BrCHP、ClCHP) と既報の LMGS を加えた計 12 の LMGS の構造 H 型ハイドレートについて、LMGS のサイズと結晶構造サイズの相関について調べたところ(図 1a)、結晶の c 軸については L_{LMGS} が大きくなるほど、c 軸が伸長するのが確認できた。一方、a 軸に関しては、 L_{LMGS} 、楕円率、半径のいずれの分子パラメータとも明瞭な相関が見られなかったことから、結論として構造 H 型の結晶構造サイズは L_{LMGS} で制御可能であると考えられる。また、第一ヘルプ分子を CH_4 とした系では、 L_{LMGS} に対する c 軸の格子定数と L_{LMGS} の比率 (c-axis/ L_{LMGS}) が直線関係を示し、20 面体に包接される LMGS の最大 L_{LMGS} は 0.99 nm であることが示唆された(図 1b)。c-axis/ L_{LMGS} で整理することによって LMGS が取りうる上限についても知見が得られた。

結晶の熱力学安定性については、 L_{LMGS} や結晶構造サイズと安定性に相関は見られなかったことから、 L_{LMGS} が大きくても実験温度範囲内では 20 面体が安定的に保持されており、準安定ではないことが確認できた。

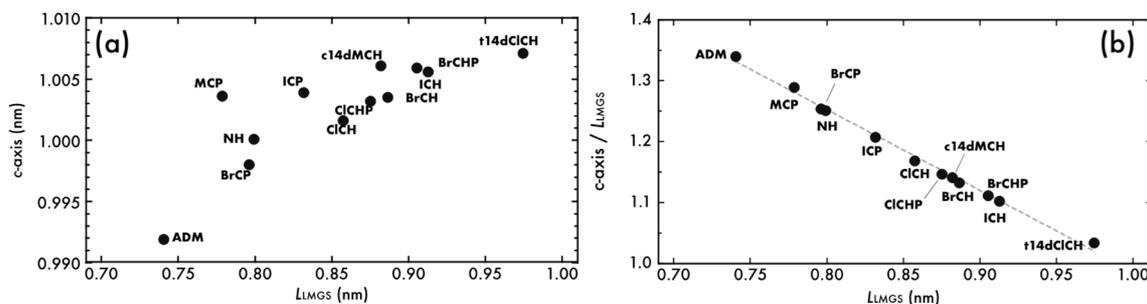


図 1 LMGS のサイズと結晶構造サイズの相関。(a) LLMGS に対する結晶の c 軸格子定数、(b) LLMGS に対する c 軸の格子定数と L_{LMGS} の比率 (E ケージの充足率)。ADM: adamantane、BrCP: bromocyclopentane、MCP: methylcyclopentane、NH: neohexane、ClCH: chlorocyclohexane、c14dMCH: cis-1,4-dimethylcyclohexane、BrCH: bromocyclohexane、ICH: iodocyclohexane、ICP: iodocyclopentane、t14DCCH: trans-1,4-dichlorocyclohexane、BrCHP: bromocycloheptane、ClCHP: chlorocycloheptane (ClCHP)

(2) ゲスト分子選択性の評価

構造 H 型ハイドレートにおいて結晶構造サイズによって、D および ID ケージに包接されるゲスト分子が変化するのかを GC にて分析・評価した。評価に用いた LMGS は Bromocyclopentane (BrCP) と ClCHP (L_{LMGS}) である。12 の LMGS の構造 H 型ハイドレート (第一ゲスト = CH_4) の結晶構造解析から、D および ID が最小 (BrCP) および最大 (ClCHP) になる LMGS である。BrCP の構造 H 型ハイドレート (第一ゲスト = CH_4) では、D および ID ケージの平均直径はそれぞれ 0.2453 および 0.2508 nm で、ClCHP の構造 H 型ハイドレート (第一ゲスト = CH_4) では D および ID ケージのファンデルワールス半径を考慮した平均半径はそれぞれ 0.2469 および 0.2524 nm。ここでファンデルワールス半径を考慮した CH_4 と CO_2 の分子半径は 0.2312 および 0.2672 nm である。

CH_4 と CO_2 の混合ガスを用いて BrCP の構造 H 型ハイドレートの生成実験を行ったところ、生成したハイドレートの分解ガスから CO_2 が検出され、 CO_2 が構造 H 型ハイドレートに取り込まれていることが明らかになった。このことから CO_2 単体では報告例がほとんどない CO_2 において、他のゲスト分子が共存する場合 CO_2 が構造 H 型ハイドレートに取り込まれる知見を得ることができた。追加での実験が必要であるが、 CH_4 が LMGS と構造 H 型ハイドレートを形成するため D ケージおよび ID ケージの形成の際に CO_2 が不純物としてメタンと一緒に取り込まれたものであると考えられる。

ClCHP の構造 H 型ハイドレートにおいても同様に、ハイドレート分解ガスの分析から CO_2 の取り込みが確認された。さらに BrCP では初期ガスとハイドレートでは CO_2 の割合がほとんど変わらなかったのに対し、ClCHP では初期ガスの CO_2 が約 2 倍取り込まれる結果となった(図 2)。ClCHP で形成される構造 H 型ハイドレートのケージサイズが大きいため、確率的により多くの CO_2 が取り込まれることになったと考えられる。LMGS のサイズによるハイドレート結晶構造のチューニングが CO_2 分離効率向上に有効である十分な結果が得られた。

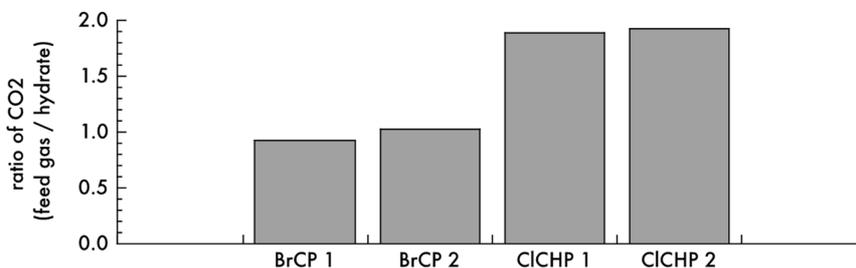


図2 BrCPおよびClCHPにおけるCO₂分離効率。Feed gas：初期ガス組成。Hydrate：ハイドレート分解時の発生ガス組成

(3) 構造H型ハイドレートのLMGS以外のLMGS候補分子におけるハイドレート生成について

本研究において、構造H型ハイドレートのLMGSではなかった候補分子(2-Methylpyrazine、2,3-Dimethylpyrazine、2,3,5-Trimethylpyrazine、Thiazole)について、ハイドレート形成メカニズムを明らかにする観点から、候補分子を加えた系で生成するハイドレートの結晶構造評価ならびに結晶の安定性(温度圧力相平衡測定)についても評価した。2-Methylpyrazine、2,3-Dimethylpyrazine、2,3,5-Trimethylpyrazineにおいては、ハイドレートに包接されず第一ゲスト分子のインヒビターになることが温度圧力相平衡の測定から明らかとなった。Thiazoleにおいては構造H型ハイドレートを形成せず構造II型を形成し、ケージとの相互作用が示唆される配位であることがリートベルト解析からわかった。また第一ゲスト分子が無いとThiazole単体では構造II型を形成せず、さらにDケージに入らないエタンを第一ゲストにすると、構造I型のエタンハイドレートのインヒビターとしてThiazoleが働くというユニークな性質を持つことを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Jin Yusuke, Kida Masato, Nagao Jiro	4. 巻 37
2. 論文標題 Clathrate Hydrates Coexisting Thiazole: Two Roles of Structure II Hydrate Former and Structure I Thermodynamic Inhibitor	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 2467 ~ 2474
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.energyfuels.2c03709	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 Jin Yusuke, Oshima Motoi, Nagao Jiro	4. 巻 65
2. 論文標題 Pyrazine Analogues on Clathrate Hydrates in Methane-Water Systems	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Chemical & Engineering Data	6. 最初と最後の頁 4150 ~ 4156
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jced.0c00528	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 Jin Yusuke, Oshima Motoi, Nagao Jiro	4. 巻 -
2. 論文標題 Enlargement of Structure-H Clathrate Hydrates by New Large Molecular Guest Substances and Lattice Size Limitation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Chemical & Engineering Data	6. 最初と最後の頁 -
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1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 神 裕介、木田真人、長尾二郎
2. 発表標題 クラスレートハイドレートにおけるゲスト分子の立体配座選択性について
3. 学会等名 第31回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2022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
研究協力者	長尾 二郎 (Nagao Jiro)		
研究協力者	大島 基 (Oshima Motoi)		
研究協力者	木田 真人 (Kida Masato)		

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
---------	---------