様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　２ 年　 ６ 月 ２９ 日現在

機関番号：３２６１３
研究種目：若手研究(B)
研究期間：2017～2019
課題番号：１７Ｋ１４６０８

研究課題名（和文）分子シミュレーションを用いたセミクラスレートハイドレートの熱力学的安定性の解明

研究課題名（英文）Thermodynamic stability of semiclathrate hydrates using molecular dynamics simulation

研究代表者
平塚　将起（Hiratsuka, Masaki）

工学院大学・工学部・助教

研究者番号：９０７６０８２７

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,300,000円

研究成果の概要（和文）：　セミクラスレートハイドレートは新しいエネルギー貯蔵や分子貯蔵の方法として期待されているが，その成分によってエネルギーや分子の貯蔵効率が大きく変化する．そこでより効率のよいセミクラスレートハイドレートを探索するために，シミュレーションにより分子貯蔵量や生成条件を推定する方法を検証した．その結果，第一原理計算を用いて，比較的低コストでエネルギーや分子の貯蔵性能を推測する方法が明らかとなった．

研究成果の学術的意義や社会的意義
新しいエネルギー技術として期待されるセミクラスレート水和物はイオンを含む水和物である．このため分子シミュレーションにおいても分子間の力の計算に注意が必要である．本研究ではまずこの力の計算方法を検証し，ハイドレートのような複雑な系でも取り扱える計算方法を明らかにした．
次に本手法を用いてセミクラスレート水和物の分子の貯蔵性能や安定性を計算し，結果を実験結果と比較することでこの結果の有効性を示した．本手法はセミクラスレート水和物だけでなく，類似の特徴をもつ様々な物質に適用が可能であると考えられる．

研究成果の概要（英文）：Semi-clathrate hydrates are expected as a new method of energy storage and molecular storage. However, the storage efficiency of energy and molecules are greatly depending on its component. Therefore, in order to search for a more efficient semi-clathrate hydrate, we have verified the method of estimating the molecular storage amount and formation conditions by calculation. As a result, the the calculation method to estimate the storage performance of energy and molecules using first-principles calculations were clarified.

研究分野：熱工学

キーワード：クラスレート水和物　セミクラスレート　分子シミュレーション　第一原理計算　分子動力学法　熱力学的安定性　振動スペクトル

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

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は天然ガスの輸送手段，冷熱の蓄熱素材，冷凍サイクルへの利用や二酸化炭素の分離回収技術など様々な熱工学の分野での応用が検討されてきた．なかでも TBAB のようなイオン性分子を含むセミクラスレートハイドレートは生成に通常のハイドレートのような非常な低温・高圧が必要なく，工業的に利用しやすいと考えられ着目されている．セミクラスレートハイドレートは内包されるイオン性ゲスト分子の種類や結晶構造によって相平衡条件やガスの包蔵性が変化するため，より高効率な蓄冷熱媒体やガスの分離・貯蔵に用いるためには生成温度圧力条件やガス包蔵性のより良いセミクラスレートを探索する必要がある．このため実験による相平衡条件やガス包蔵性の測定が近年特に盛んとなりつつあるが，実験的に占有率や相図を調べるには多くの時間と金銭的なコストを要し，現段階で検証されたイオン性分子や温度圧力の範囲は一部に留まっている．そこで様々なゲストに対しその熱力学的安定性を明らかにし，相平衡条件やガス包蔵性を広い範囲で求めることが必要である．

イオン性分子を含まない通常のクラスレートハイドレートのガス包蔵性やケージ安定性を予測する方法として，熱力学的積分法やモンテカルロ法などの分子シミュレーションを用いた計算手法が提案されているが[1]，まだセミクラスレートに対する検証は不十分であった．また古典的な力場を用いるためにセミクラスレートハイドレートのようなイオン性分子を含む場合には適用が可能であるかどうかは確かめられていない．一方の量子力学に基づく手法[2,3]は，分子の電子状態を計算しハイドレート相及び気相の化学ポテンシャルを求めることで，相図とガス包蔵性を計算する方法である．近年メタンやエタンを含むハイドレートに対し適用され，実験結果を再現することが報告されている．また，第一原理計算は量子力学を解くことでイオンを含む系においても適用可能であるという利点がある．そこで本研究では第一原理計算からセミクラスレートハイドレートのガス包蔵性を計算し，イオン性ゲスト分子の熱力学的安定性を検証した．さらに実験的な振動スペクトルの測定も行い，両計算手法がセミクラスレートの実験値とどの程度一致するか検証した．

２．研究の目的

本研究では以下の 3 項目を実施し，セミクラスレートハイドレートのガス包蔵性を計算し，ゲスト分子と熱力学的安定性の関係を明らかにすることを目標とした．

(1) ハイドレートの第一原理計算に適した van der Waals 補正方法の検証：クラスレートハイドレートではゲスト-ホストの間で疎水相互作用が支配的となるため，密度汎関数法が本来苦手としている van der Waals 相互作用を適切に取り扱う必要がある．そこではじめに第一原理計算における汎関数が振動スペクトルやゲスト-ホスト間相互作用に与える影響を検証し，適切な手法を明らかにする．

(2) 上記の結果を用いて第一原理計算によりセミクラスレートハイドレートの占有率計算方法の検証を行う．構造 I のメタンハイドレート及び TBAB-CH_4 セミクラスレートハイドレートついて計算を実施し，定性的・定量的にどの程度実験による測定結果と一致するかを検証する．

(3) 実験的にハイドレートを生成し得られたスペクトルと比較し，計算結果とどの程度一致するかを評価する．

３．研究の方法

まず密度汎関数法における van der Waals 相互作用の記述がハイドレートの動的な性質にどのように影響を及ぼすかを調べるため，構造 I のメタンハイドレートについて振動スペクトルを計算し，得られた結果を比較した．比較のため，PBE, PBE-GrimmeD2, vdwDF, vdwDF2, vdwDF2-b86r について計算を行った．また計算対象は構造 I ハイドレートの単位格子とし，35 ps の分子動力学シミュレーションから振動スペクトルを計算した．格子定数は 1.185 nm とし，温度 113 K で 5 ps の *NVT* のあと，30 ps の *NVE* シミュレーションを実施した．振動スペクトルは得られた原子の速度相関関数をフーリエ変換することで計算した．第一原理計算には Quantum Espresso を用い，Car-Parrinello 法および Born-Oppenheimer 分子動力学計算を実施した．

また，分子シミュレーションによってエネルギーを計算する際には，計算に用いる初期構造の作製方法に気を配る必要がある．特に氷やハイドレートでは水分子の配向に自由度があり，これを系のダイポールモーメントやポテンシャルエネルギーが十分小さくなるように決定する必要がある．

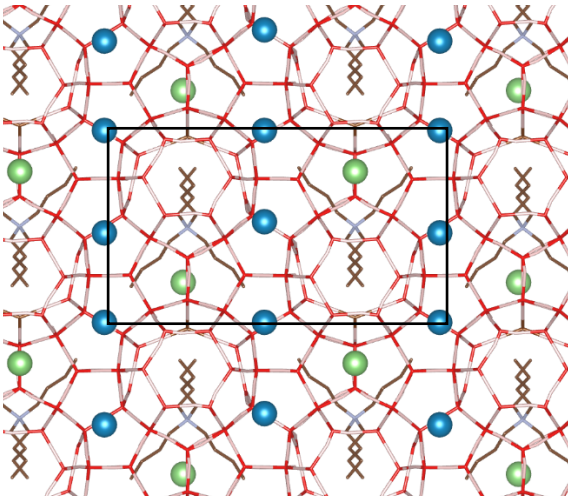

図 1 (a) TBAB セミクラスレートハイドレートの計算系（中央の四角）．

そこで分子シミュレーションを用いてTBAB セミクラスレートハイドレートの水分子の初期構造を決定した．

その後，図1に示したセミクラスレートハイドレートの結晶に対し，化学ポテンシャルを第一原理計算から求めることで，ハイドレートの温度・圧力に対するガス包蔵性の計算を行った．特に CH_4 を含む TBAB セミクラスレートを対象とし，構造 I の計算条件と基本的に同様に計算を行った．温度と圧力が決定されるガス環境下で固相が与えられるとき，相対安定性は第一原理熱力学的方法によって予測することができる．純粋なハイドレートの最も安定な組成は，ホスト分子とゲスト分子との間の分子間相互作用・ギブスの自由エネルギーΔG kJ/mol を比較することで推定することができる．そこで密度汎関数法にて構造最適化計算を行い，再安定構造における安定化エネルギーを計算した．また今回の計算結果が妥当であるか検証するため，構造 I のメタンハイドレートの計算を行い実験値とを事前に比較し，既知の実験結果と比較し占有率についてよく一致することを確認した．

ハイドレート内のゲスト分子の含有量は，振動スペクトルの強度を求めることで推定した．TBAB セミクラスレートハイドレートは定容積法で生成し，ラマン分光スペクトルを測定し，これも計算から得られた振動スペクトルと比較した．

４．研究成果

(1) van der Waals 相互作用補正の検証

図2に計算から得られた各種法の振動スペクトルを示した．実線は小ケージ，破線は大ケージに包摂されたメタンの伸縮振動領域のスペクトルを示している．このうち低波数側のピークはラマン活性な対象伸縮振動モードであり，実験的に頻繁に測定される振動モードである[4]．図2のように，どの手法においてもラマン分光測定による実験値よりも 100 cm^{-1} から 200 cm^{-1} 程度小さな振動数を示していた．これは Car-Parrinello 法において用いられる電子の仮想質量が影響していると考えられる．今回は仮想質量 400 a.u. を用いたが，仮想質量を用いない Born-Oppenheimer 法ではこの影響は小さくなった．また van der Waals 補正を用いない PBE 法と比較して，どの補正を用いた場合であっても振動数が小さくなっていた．一方いずれの手法でも小ケージに包摂されたメタン分子の振動数は大ケージに包摂されたものよりも大きくなるという傾向が得られ，この傾向は実験値と一致していた．また気相のメタン分子の振動数に対する大小比較においては，vdwDF と vdwDF2 においてラマン分光測定の結果と一致した．vdwDF2 は単位格子の構造最適化計算においても実験値と良い一致を示すという結果が得られており，振動スペクトルにおいても同様であった．

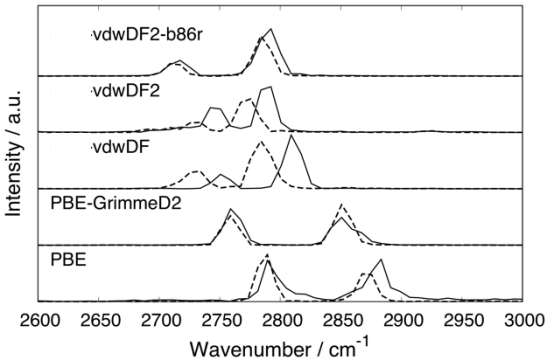

図 2 van der Waals 補正方法によるスペクトルの違い．

以上の検証により，vdwDF2 を用いることで疎水性相互作用が重要な系であっても，実験結果と傾向が一致することが分かった．また結合エネルギーだけでなくスペクトルのようなダイナミクスの傾向も一致することが明らかとなった．このため vdwDF2 を用いることで，ハイドレートだけでなく疎水相互作用が重要となる様々な系において，より実験結果に傾向が一致する結果を得ることができると考えられる．

(2) セミクラスレートハイドレートのガス包蔵性と安定性の解析

計算から得られた p-T 線図を図 3 に示した．斜方晶の TBAB セミクラスレートハイドレートではメタン分子が包摂されるケージが二種類存在し，TypeA:比較的球形に近い 12 面体が 2 つと，TypeB:歪んだ 12 面体が 1 つによって単位格子が形成されている．計算結果では占有率最安定構造の曲線が条件により 3 つ存在しており，ゲスト分子数が単位格子当たりに 1 つ（TypeA）が最安定の領域，2 つ （TypeA に 2 つ） 取り込まれて安定する領域，3 つ(TypeA に 2 つ，TypeB に 1 つ)取り

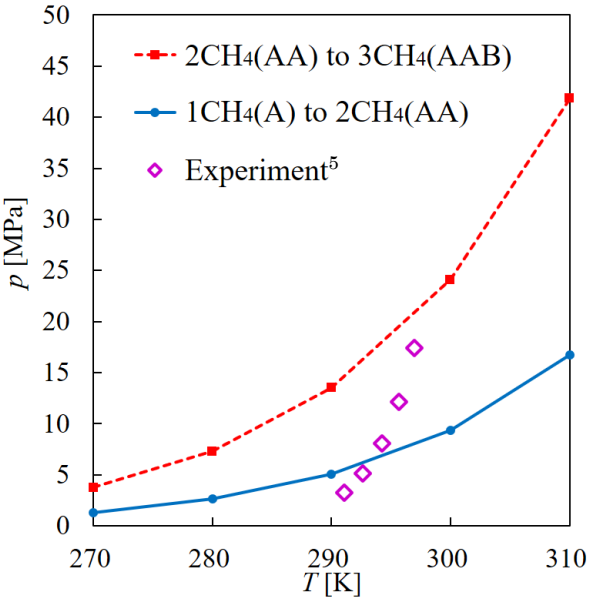

図 3 メタンを含む斜方晶型 TBAB セミクラスレートハイドレートの占有率変化．

込まれて安定する領域となった．このことから，構造Ⅰのメタンハイドレートのような場合と異なり，生成温度圧力条件により占有率が変化する結果となった．また，図4のように各ケージへの包摂における安定化エネルギーには違いがあり，TypeA ケージに優先的に入りやすいことが分かった．TypeB ケージはTypeA ケージと同じ数の分子で構成されるケージであるが，セミクラスレートハイドレートではイオン分子が存在することで，ケージが大きく歪んでいる．この歪みによりTypeB のサイズが小さくなっていることが原因であると考えられる．TBAB の斜方晶セミクラスレートハイドレートのゲスト分子の含有率は構造Ⅰのような通常のハイドレートに比べて圧力による依存性が大きいが，このようなケージの包摂しやすさの違いが要因になっていると考えられる．本メカニズムはメタン以外の二酸化炭素や水素のような様々な分子の包摂にも共通していると考えられる．

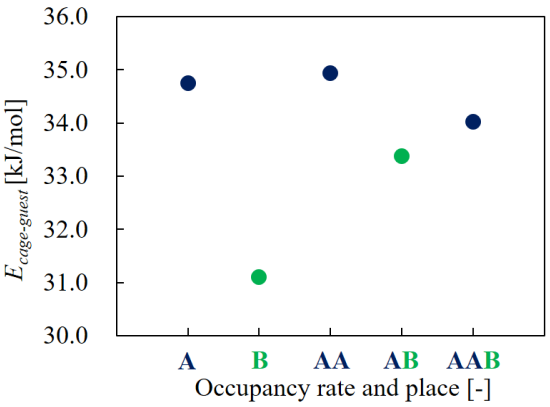

図 4 メタン分子の包摂状況と安定化エネルギーの変化．

(3) 実験結果との比較による検証

最後に計算から得られた振動スペクトルと実験から得られたスペクトルと比較することで本計算手法について検証した．メタンを含むTBABセミクラスレートハイドレートを生成し，ラマン分光法を用いることで振動スペクトルを測定した．測定結果と計算によって得られたスペクトルを図 5 で比較した．本図では TBAB およびメタンの伸縮振動から得られるスペクトルが計測されている．ラマン分光法と計算から得られたスペクトルはスペクトルの外形およびピークの数，振動数の大きさが定性的に一致しており，実験結果をよく再現することができたと考えられる．本計算によるハイドレートの安定化エネルギーやダイナミクスを表す振動スペクトルは，メタンを含む構造 I ハイドレートや今回取り扱ったセミクラスレートハイドレートにおいて実験の結果と概ね一致しており，ハイドレートの安定性や包蔵性をスクリーニングする際に有用な手法であると考えられる．またイオンを含むセミクラスレートハイドレートにおけるゲスト分子の様子を明らかにする上で，第一原理分子動力学法の有効性が確認できた．またハイドレートの生成実験時には電場やバブリングが生成速度与える影響についても検証も行った．

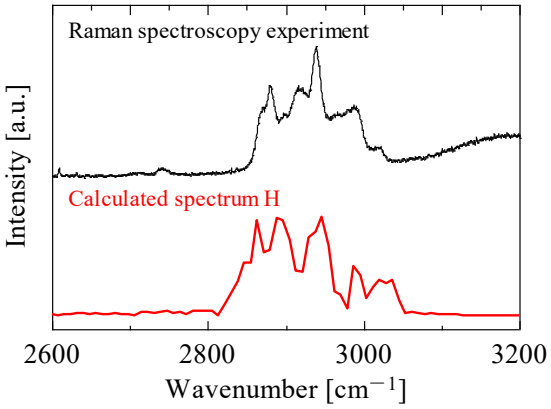

図 5 TBAB セミクラスレートハイドレートのスペクトルのラマンスペクトル及び計算結果の比較

<引用文献>

① M. M. Conde and C. Vega, J. Chem. Phys., 133, 064507 (2010).
② W. X. Li, C. Stampfl and M. Scheffler, Phys. Rev. B, *Condens. Matter Mater. Phys.*, 68, 165412 (2003).
③ X. Cao, Y. Huang, W. Li, Z. Zheng, X. Jiang, Y. Su, J. Zhaoac, and C. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 3272 (2016).
④ A.K. Sum, R.C. Burruss, E.D. Sloan, *J. Phys. Chem. B*, 101, 7371-7377 (1997).
⑤ M. Arjmandi, A. Chapoy, B. Tohidi. *J. Chem. Eng. Data*, 2007, 52, 2153-2158.

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計0件

〔学会発表〕　計13件（うち招待講演　1件／うち国際学会　4件）

１．発表者名 Okuto Nakane, Masaki Hiratsuka, Shinichiro Ito, Akihisa Konno
２．発表標題 Cage Occupancy of Methane Molecule in TBAB Semiclathrate Hydrate by First Principles Calculation
３．学会等名 APCEAS2018 Asia-Pacific Conference on Engineering and Applied Sciences（国際学会）
４．発表年 2018年

１．発表者名 中根億士，伊藤慎一郎，平塚将起
２．発表標題 第一原理計算を利用したメタンを含むハイドレートの占有率の推定
３．学会等名 第39回日本熱物性シンポジウム
４．発表年 2018年

１．発表者名 平塚将起，簗場正義，湯原大輔，大村亮，泰岡顕治，伊藤慎一郎
２．発表標題 エタノールハイドレートのゲスト-ホスト間水素結合および結晶成長過程の解析
３．学会等名 第27回日本エネルギー学会大会
４．発表年 2018年

１．発表者名 Masaki HIratsuka, Ryo Ohmura, Kenji Yasuoka
２．発表標題 Guest-host interactions of the ionic semiclathrate hydrate from ab initio molecular dynamics simulaions
３．学会等名 9th Interna/onal Conference on Gas Hydrates（国際学会）
４．発表年 2017年

１．発表者名
平塚将起，大村亮，泰岡顕治

２．発表標題
TBAB を含むセミクラスレートハイドレートの分子動力学計算

３．学会等名
日本エネルギー学会第26回大会

４．発表年
2017年

１．発表者名
Masaki Hiratsuka, Ryo Ohmura, Kenji Yasuoka

２．発表標題
Guest-Host Interaction and Stability of TBAB Semiclathrate Hydrates by ab initio Calculations

３．学会等名
The Ninth JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference（国際学会）

４．発表年
2017年

１．発表者名
中根億士，伊藤慎一郎，平塚将起

２．発表標題
第一原理計算を用いたメタンハイドレー トの相平衡条件の推定

３．学会等名
第 31 回分子シミュレーション討論会

４．発表年
2017年

１．発表者名
Masaki Hiratsuka

２．発表標題
Molecular behavior of guest molecules in clathrate hydrates by ab initio molecular dynamics simulations

３．学会等名
The SCEJ 85th Annual Meeting and IChES 2020（招待講演）（国際学会）

４．発表年
2020年

１．発表者名
平塚将起，伊藤慎一郎

２．発表標題
第一原理分子動力学計算におけるファンデルワールス相互作用の取り扱いがクラスレートハイドレートの振動スペクトルに及ぼす影響の検討

３．学会等名
第28回日本エネルギー学会大会

４．発表年
2019年

１．発表者名
上中村 祐哉，平塚 将起，伊藤 慎一郎

２．発表標題
セミクラスレートハイドレートの生成における電場の影響

３．学会等名
2019 年度日本機械学会年次大会

４．発表年
2019年

１．発表者名
平塚将起，伊藤慎一郎

２．発表標題
第一原理分子動力学法におけるvan der Waals相互作用の補正が メタンハイドレートの振動スペクトルとゲスト-ホスト間相互作用に及ぼす影響

３．学会等名
2019年度分子シミュレーション討論会

４．発表年
2019年

１．発表者名
Okuto Nakane, Masaki Hiratsuka, Akihisa Konno, Shinichiro Ito

２．発表標題
Estimation of Cage Occupancy for Semiclathrate Hydrates by Ab Initio Calculation

３．学会等名
PRTEC2019

４．発表年
2019年

１．発表者名 Yuya Uenakamura, Masaki Hiratsuka, Shinichiro Ito
２．発表標題 Effect of Bubbling and Electronic Field on the Semiclathrate Hydrate Formation
３．学会等名 PRTEC2019
４．発表年 2019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