

令和 6 年 6 月 7 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20K04328

研究課題名(和文)包摂水和物への低温プラズマ照射によるゲスト分子反応メカニズムの解明

研究課題名(英文)Clarification of reaction mechanism of guest molecule by low-temperature plasma irradiation of clathrate hydrate

研究代表者

向笠 忍 (Mukasa, Shinobu)

愛媛大学・理工学研究科(工学系)・准教授

研究者番号：20284391

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)：ハイドレートに誘電体バリア放電を照射してゲスト分子由来の生成物について調査した。比較のため、ハイドレートの融解液や、エマルジョン化した液体にも同様の実験を行った。その結果、生成物に違いはみられなかったが、各生成物の生成割合が異なった。これはハイドレートケージ内のゲスト分子の配向性によるものと考え、ケージ内でのゲスト分子の配向性を知るための分子動力学シミュレーションを行った。その結果、ケージ面との相互作用がゲスト分子の配向性や回転運動に影響を及ぼすことがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一般的に化学反応は、気体や液体の状態では温度や圧力などのマクロ量によって制御を行うが、ハイドレートはゲスト分子が高密度かつ規則的に配置することから、高効率な反応を行える化学反応場としての役割が期待できる。このとき、ゲスト分子に活性化エネルギーを与える方法として、熱変換が小さいとされる誘電体バリア放電が有力な候補の一つとなる。本研究は、その可能性を示すことを目的として、ゲスト分子に起きる現象を理解しようとするものであった。

研究成果の概要(英文)：We investigated the products derived from guest molecules by irradiation of hydrate with a dielectric barrier discharge. For comparison, similar experiments were also performed on a molten liquid and emulsified liquid of the hydrate. As a result, although there were no differences in the products, the production ratios of each product differed. It was considered to be due to the orientation of the guest molecules within the hydrate cage, and a molecular dynamics simulation was performed to understand the orientation of the guest molecules within the cage. The results showed that interactions with the cage faces affect the orientation and rotational motion of the guest molecules.

研究分野：熱工学

キーワード：ハイドレート 化学反応場 誘電体バリア放電 ゲスト分子 分子動力学シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

近年、大気圧低温プラズマが注目されている。低温プラズマとは、プラズマ内の電子のみが加速されたプラズマであり、一方のイオンや中性粒子は室温のような低い温度に保たれている。低温プラズマを対象物に照射させると、対象物の温度を上昇させることなく、加速電子の衝突により種々の化学反応を起こすことができる。つまり、低温プラズマの照射は反応のエネルギー効率がよく、また耐熱性が低い物質に対して反応を起こすことができる。また、化学プロセスへの適用において、触媒等の導入、それにとまなう複雑な条件操作が不必要になり、低環境負荷の合成が可能となる。

溶液中の溶質は、溶媒中で自由に移動・分散できるためにプラズマ照射で得られる効果が不均一になり、ミクロでみた場合においても加速電子の衝突を受ける溶質分子の周囲が溶質なのか溶媒なのかで起きる反応に違いが生じる。そこで、溶質分子(ここではゲスト分子のことである)が均一に水分子に囲まれた状態で存在するハイドレートに低温プラズマを照射することを提案した。

ハイドレートとは、水分子が籠状構造を形成し、籠の中に他の分子(ゲスト分子)が導入されたものである。広く知られているものにメタンハイドレートがある。メタンハイドレートは大気圧下のメタンガスに比べて160~170倍の高密度でメタンが存在する。ハイドレートは一般に低温高圧力下で安定するが、ゲスト分子によって安定条件は変化する。例えばテトラヒドロフラン(THF)ハイドレートは大気圧下において5以下であれば維持可能である。ハイドレートはゲスト分子によって構造が異なる。THFハイドレートは構造型と呼ばれる構造を有し、大小2つの大きさの異なるゲージからなり、THFは大きいゲージにのみ捕捉され、小さいゲージは通常空となる。THFハイドレートに高圧ガスを導入することにより、小さいゲージにヘルプガスと呼ばれるガス分子を導入することができる。

2. 研究の目的

これまでハイドレート内での反応を利用する立場での研究はなされておらず、反応メカニズムについても全く未知である。本研究の目的は、ハイドレートに低温プラズマを照射したときのゲスト分子の反応メカニズムを解明することである。そのために、低温プラズマ生成法の一つである誘電体バリア放電(DBD)をハイドレートに照射したときのゲスト分子由来の生成物を調査する実験を行った。生成物の比較対象として、ゲスト分子を溶質とする水溶液、またはエマルジョン化した液体にDBDを照射した場合での実験を行い、本手法の有用性について調査した。次に、ゲスト分子の反応に影響を及ぼすと考えられるゲージ内でのゲスト分子の配向性や熱運動などについて分子動力学シミュレーションを行い明らかにした。

3. 研究の方法

数種のゲスト分子で実験を行ったが、ここではTHFとトルエンの結果を報告する。ゲスト分子液体と純水を物質比1:17で混合し、耐圧容器に入れた。容器内の気相部分をメタンに置換して約5MPaとし、1に保ちながら攪拌することでハイドレートを生成した。次に、耐圧容器から取り出したハイドレートを細かく砕き、50mLの耐熱ガラス容器に2.0g投入した。容器上部から直径20mmの円盤状の銅製電極をハイドレート表面に接する位置まで挿入し、容器外側底面に接地電極を設置してDBD照射を行った。照射中、容器内にアルゴンガスを0.2L/min流し、ドライアイスを入れたメタノール中に容器全体を浸漬してDBDの熱でハイドレートが溶融するのを防いだ。同様の実験を、室温でハイドレートを融解した液体に対しても行った。非極性ゲスト分子の融解液は油層と水層の二層に分離した状態となるため、超音波を照射してエマルジョン化させた液体での実験も行った。DBD照射時の液体の冷却には氷水を使用した。DBD照射後、ハイドレートを室温で融解し、ろ過した融解液をGC-MSで生成物の分析を行った。融解液の油層と水層のそれぞれに非極性カラムと極性カラムを使用した。試薬として市販される生成物については検量線を作成し、定量分析を行った。DBDは、振幅5kV、時間幅17 μ sの矩形波信号を電極に印加させて発生させた。DBDの投入エネルギー量を変えるために、繰り返し周波数を0.3~8.4kHzに変化させた。

次に、ハイドレートの分子動力学シミュレーション方法について述べる。初期条件として、格子定数1.73nmの構造型ハイドレートの水分子構造を作成し、ラーゼ(5¹²⁶⁴)ゲージの中心にゲスト分子を配置した。スモール(5¹²)ゲージは空の場合とメタン分子を配置した場合のそれぞれについて行った。ゲスト分子とメタン分子の構造決定にはRDKitを使用した。ゲスト分子と水分子の数をそれぞれ192,3264とし、計算系の大きさを4.29 \times 4.89 \times 5.99nmの直方体とした。周期境界条件を与え、計算系は界面無しバルク系とした。粒子間の長距離相互作用の計算には粒子メッシュエバルト法を用いた。計算手順として、エネルギー最小化、50psのNVTアンサンブル計算、100nsのNPTアンサンブル計算を行い平衡状態とした後、10psのNPTアンサンブル計算を行い、10fs毎の全原子の座標データ等を取得した。時間ステップを2fs、圧力を大気圧、温度を100K以上とした。分子の力場としてOPLS-AA、水モデルとして

TIP4P/ice を用い、シミュレーションソフトウェアとして GROMACS、援用ソフトウェアとして Winmostar を用いた。取得した全原子の座標データから、主にケージ内でのゲスト分子の配向性や熱運動の解析を行った。特に、ゲスト分子内の酸素原子や、外を向いて結合している水素原子はケージとの相互作用が大きいと、それらの原子位置について、ケージ中心からケージ面上に投影したときの位置を求めて解析を行った。

4. 研究成果

ハイドレートに DBD を照射したときの主な生成物は、水分子と反応してできた水酸化物と 2 つのゲスト分子が結合した二量体であり、その他にゲスト分子が酸化してできたケトン類やカルボニル類であった。しかし、これらの生成物は融解液に DBD を照射したときと同じものであり、ハイドレート単独で生成したものは見つからなかった。全体的にみると、融解液の場合のみギ酸や酢酸などの低分子量のカルボニル類が多く生成した。これらの生成物はゲスト分子がばらばらに分解してできたものであるが、ハイドレートではこれらはほとんど生成されず、ゲスト分子の分解を抑制する働きがあると考えられる。

ハイドレートと融解液との間で、生成物の生成割合に差がみられた。THF ハイドレートの場合、2-hydroxy-THF の 3-hydroxy-THF に対する生成割合は、Fig. 1 に示すようにハイドレートの場合 2~3 であるのに対し、融解液の場合はほぼ 1 であった。このことは、融解液中では THF 分子の周りに水分子がランダムに存在するのに対し、ハイドレートではケージ内で一定の配向性がありその影響を受けたためだと考えられる。また、THF 二量体は融解液では多く生成したのに対し、ハイドレートではほとんど生成されなかった。理由として、液体中の THF 分子は自由に移動して分子同士が容易に接触できるのに対して、ハイドレート内の THF 分子は互いに水分子からなるケージで囲われているため、THF 分子同士が接触し反応する確率が低くなるためだと考えられる。DBD の周波数(エネルギー量)に対する生成物の量の変化を比べると、ハイドレートでは 3 kHz 以降はほぼ一定となるのに対し、融解液では周波数に応じて増加した。DBD は試料表面に照射するため、固体であるハイドレートは表面での反応に留まるのに対し、融解液では分子拡散によって未反応の THF 分子が表面近くまで移動するからだと考えられる。

トルエンの場合について、主な生成物はベンジルアルコールとベンズアルデヒド、フェノール、オルト位、メタ位、パラ位からなるクレゾール異性体、それから多種の二量体であった。まず、Fig. 2a に示すようにベンジルアルコールの生成量はハイドレートと融解液との間でほとんど差がみられなかったのに対し、Fig. 2b に示すようにハイドレートの方がフェノールの生成量は最大 1.7 倍、*o*-ならびに *m*&*p*-クレゾールの生成量はそれぞれ最大 1.5, 1.6 倍大きくなった。なお、*m*&*p*-とは両異性体の GCMS によるピーク分離ができなかったため合計した生成量を意味する。ベンズアルデヒドについて、融解液に比べてハイドレートの方が生成量は 2 倍程度大きくなった。ただし、ハイドレートと融解液ともに、DBD の周波数の増加にともない生成量が減少し、先ほどの水酸化物の生成とは異なる傾向となった。このことはベンズアルデヒドの生成メカニズムは水酸化物生成とは異なることが考えられる。また、二量体のジフェニルメタンの生成量についても、ハイドレートの方が大きくなった。全体的にベンジルアルコールの以外の生成物の生成量はハイドレートの方が多く生成した。この理由として、融解液の場合、油層と水層の二層に分離しており、上側の油層にのみ DBD を照射したからだと考え、融解液をエマルジョン化して同じ実験を行ったところ融解液とエマルジョンとの間に差はほとんどみられなかった。そのため、生成量の増加はハイドレート特有の状況である、本来マクロでは混ざり合いにくい非極性物質のトルエンと極性物質の水が分子レベルでかつ安定して近くに存在するため、反応が促進されたと考えられる。しかし、一方でベンジルアルコールについては生成量に差が生じなかったことなど、ケージ内でのトルエン分子の配向性等、より深いレベルの知見が必要である。

分子動力学シミュレーションを行ってハイドレートのケージ内でのゲスト分子の配向性や熱運動などを調査した。ただし、古典的分子動力学法であるため化学反応は扱っていない。これまで実験的に知られている構造型を形成する 20 種のゲスト分子について行った。その結果、6 員環からなるベンゼンやシクロヘキサンと 5 員環からなるシクロペンタンや THF のケージ内での回転運動を比較すると、6 員環分子は動きが抑制されるのに対し、5 員環分子はほぼ自由に回転した。6 員環分子の方が大きいことが原因の一つであるが、以下の原因がより支配的であることがわかった。6 員環から外に向かって結合する水素原子の位置を、ケージ中心からケージ面への投影図として示すと、ベンゼンを例として Fig. 3 に示すようにケージの各面のほぼ中心位置にくることがわかった。構造型のラージケージは 5 角面 12 個と 6 角面 4 個からなるが、ケージの赤道を一周すると 5 角面 3 つと 6 角面 3 つが互い違いとなる。ケージ中心がポテンシャル的に安定するため、各面の中心に水素原子は向くことになり回転運動が抑制される。一方、5 員環では面の数と外を向いた水素原子の数が合わないため、ポテンシャルとして安定せず回転した。次に、THF などの環状エーテルが持つ酸素原子もケージとの相互作用が大きい。THF の酸素原子のケージ面への投影像をみると、抑制はなく動きはみられるが 5 角面上により多く存在した。ケージの 6 角面に対する 5 角面の面積比は 67%である一方、酸素原子の投影像が 5 角面に存在する割合は 90%となった。酸素原子はケージの 5 角面とより強い相互作用を示すことがわかった。

トルエンハイドレートについてシミュレーションを行ったが、他のゲスト分子に比べてケージの変形度が顕著となり崩壊温度が他のゲスト分子に比べて低くなった。本研究を行う過程で

トルエンハイドレートの形成に関する完全な報告が未だなされていないことがわかった。我々はハイドレート形成の確認は目視でしか行っていないが、これまでトルエンハイドレートの形成を行い、DBDを照射したときの生成物の調査も行ってきた。今後の課題として、XRD等を用いてトルエンハイドレートの物性を実験的に明らかにする必要がある。今回の数値シミュレーション結果はトルエンハイドレートは構造型ではなく構造H型の可能性があることを示唆している。また、今回の数値シミュレーションの結果から、さらに発展し第一原理計算を行い化学反応についての研究も今後進める予定である。

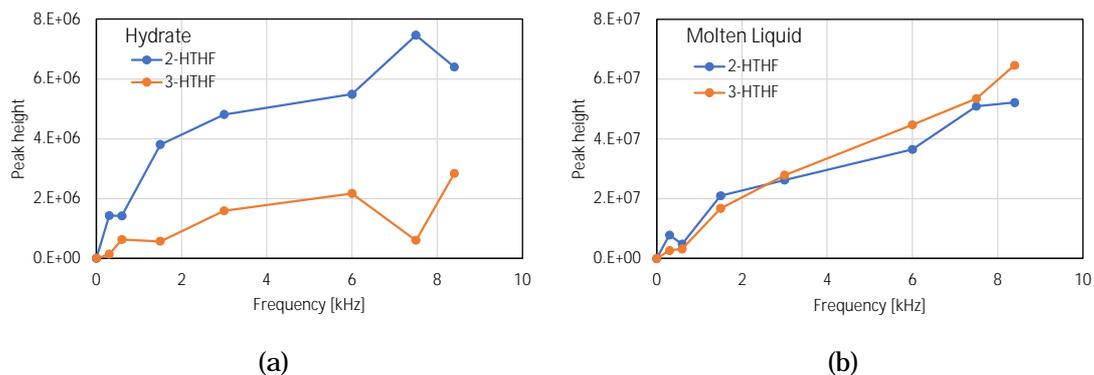


Fig. 1 THF ハイドレート(a)とその融解液(b)に DBD 照射したときの 2-hydroxy-THF と 3-hydroxy-THF の生成量 (GC-MS のピーク高さで比較)。

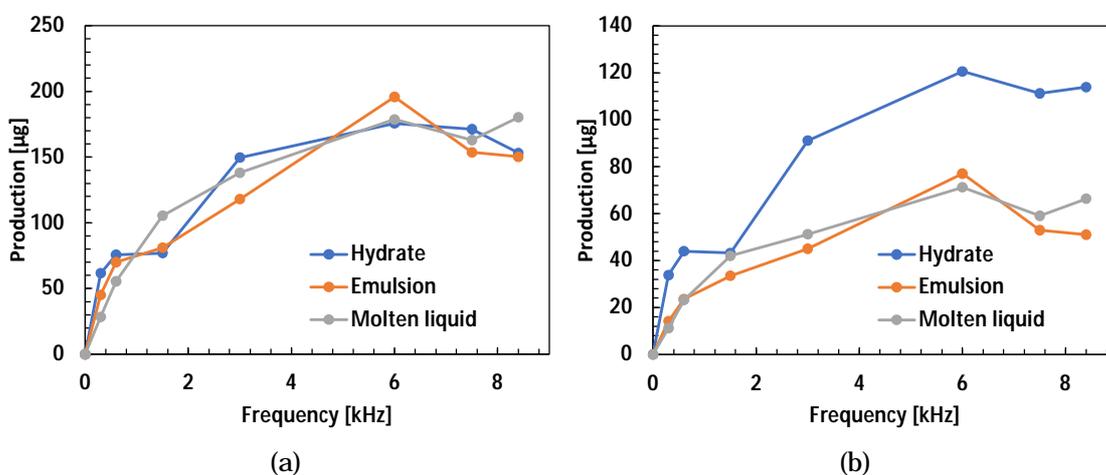


Fig. 2 トルエンハイドレートに DBD 照射したときのベンジルアルコールの生成量(a)とフェノールの生成量(b).

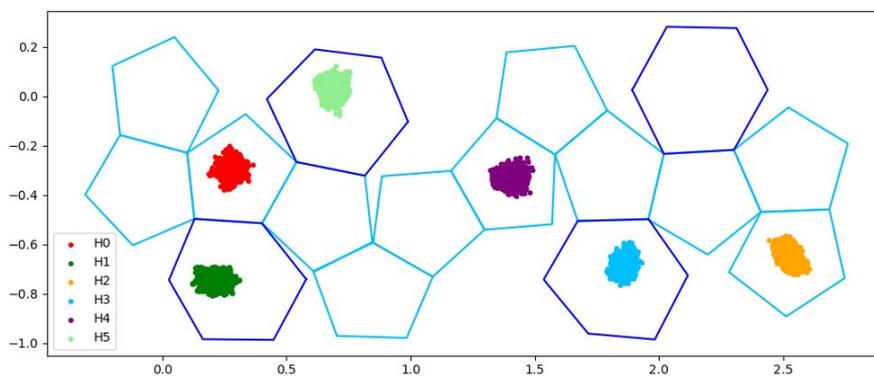


Fig. 3 分子動力学シミュレーションによる構造型ハイドレートのラージ cage 展開図へのベンゼン水素原子の 10 ps における軌跡の投影像

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Mukasa Shinobu, Tokuda Jumpei, Higashise Taiki, Yamamoto Shunya, Nomura Shinfuku	4. 巻 59
2. 論文標題 Chemical reactions of tetrahydrofuran and cyclopentane hydrate by dielectric barrier discharge irradiation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 086001 ~ 086001
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/aba0d7	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5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Daiki KAMEOKA, Shinobu MUKASA, Shinfuku NOMURA
2. 発表標題 Study on products by DBD irradiation of tetrahydrofuran and toluene hydrate
3. 学会等名 The 12th Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 亀岡大輝, 向笠忍, 野村信福
2. 発表標題 ハイドレート内のゲスト分子の化学反応に関する基礎的研究～ゲージ内のゲスト分子の配置について
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田坂勇人, 向笠忍, 亀岡大輝, 野村信福
2. 発表標題 有機物をゲスト分子とするハイドレートへのDBD 照射による生成物調査
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shunya Yamamoto, Shinobu Mukasa, Yuto Tasaka, Shinfuku Nomura
2. 発表標題 CHEMICAL REACTIONS OF HYDROCARBONS IN CLATHRATE HYDRATE BY DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE IRRADIATION
3. 学会等名 Second Asian Conference on Thermal Sciences
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 東瀬平幹, 向笠忍, 山本舜也, 野村信福
2. 発表標題 ハイドレートへの誘電体バリア放電照射による反応物調査
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021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
---------------------------	-----------------------	----

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