

令和 5 年 5 月 16 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05259

研究課題名（和文）水ナノチューブにおけるガス分子の拡散とハイドレート生成機構

研究課題名（英文）Gas diffusion and formation of hydrates through water nanotubes

研究代表者

松井 広志（Matsui, Hiroshi）

東北大学・理学研究科・准教授

研究者番号：30275292

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）：室温、高湿度(80%RH)、低圧(4気圧)のマイルドな環境下で、新たな燃料資源として注目されるメタンを、分子性ナノ多孔質結晶の水ナノチューブを内包するナノ空間に、吸蔵させることに成功した。メタンの吸蔵過程はナノ空間からの脱水をとめない、準安定状態を経てから、最終的な安定状態に至ることが分かった。分子動力学シミュレーションから、各状態の水分子とメタン分子のナノ空間における安定な配置、及びメタン吸蔵量が判明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マイクロ波測定から取得したプロトン伝導率と赤外吸光度スペクトルの組み合わせは、ナノ空間における水和状態と水分子数を決定する上で、有力な手段であることを示した。また、分子性ナノ多孔質結晶では初めて分子動力学計算に成功し、メタンの水和構造と吸蔵量を決定した。耐水性が高い分子性ナノ多孔質結晶は、マイルドな環境下でも、水蒸気との混合ガスから選択的にメタン吸蔵が行え、かつ、MOFに匹敵する高密度なメタン吸蔵が可能であることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Methane has many interests because of a novel fuel resource. We have succeeded in methane storage employing the hydrophilic nanochannel and water nanotube of molecular porous crystals under mild condition like room temperature, high relative humidity (80%RH) and low pressure (0.4 MPa). The process of methane storage that is accompanied by a dehydration from the nanochannel finally reaches the stable state via the metastable one. From the molecular dynamics simulation for those states, we have clarified the configuration and storage amount of water and methane molecules in the nanochannel.

研究分野：固体物理学

キーワード：ガスハイドレート 水ナノチューブ 水和 水素結合 ガス吸蔵 プロトン伝導 拡散

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素の排出が抑えられる燃料として、メタンが注目されている。その供給源として、深海に眠る大量のメタンハイドレートが期待される。ハイドレートからメタンを抽出した後、二酸化炭素をトラップして、地球温暖化の抑制につなげる試みもある。取り出したメタンの輸送に当たっては、安定に貯蔵する必要がある。我々は、親水性ナノチャンネル(直径約 1.5 nm)を利用して、メタンを高密度に貯蔵する新たな系を模索している。金属有機構造体(MOF)とは異なり、高い耐水性をもつ分子性ナノ多孔質結晶であれば、メタンと水蒸気の混合気体でも、選択的にメタンを吸蔵できる可能性が期待される。分子性ナノ多孔質結晶は、ピイミダゾール金属錯体とトリメシン酸が水素結合した骨格分子からなる(図 1(a))。金属錯体を修飾すると、特性が異なるナノチャンネルを合成できる。たとえば、 $\{[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3](\text{TMA})\}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}\}_n$ 結晶(RuWNT₁₈ 試料)のナノチャンネルには、18 面体水分子ケージが連なった水ナノチューブ(図 1(b))が内包される。Xe を吸蔵させると、Xe 水和物の形成により、水素結合は増強され、プロトン伝導率が低下する。Xe の吸引による全身麻酔は、Xe 水和物結晶の生成による神経伝達のブロックを原因とする説がライナス・ポーリングにより提出されているが、プロトン伝導性の低下はそれを支持する結果である。こうした成果の下、より実用性が高いメタン吸蔵を目指し、分子性ナノ多孔質結晶 $\{[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3](\text{TMA}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}\}_n$ (RuWNT₁₄ 試料、図 1(c))に着目した。そのナノチャンネルに内包される水ナノチューブは、I 型メタン・クラスレートハイドレートと類似する 14 面体水分子ケージをもち、それらが 1 次元的に連なった構造をもつ。クラスレートハイドレートの水分子ケージは、低温、高圧でしか維持されないが、ナノ空間であれば室温、大気圧でも安定化するメリットを有する。

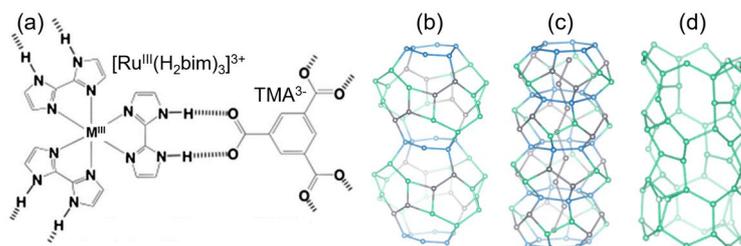


図 1 骨格分子(a)、RuWNT₁₈(b)、RuWNT₁₄(c)、CoWNT(d)

2. 研究の目的

(1) ナノチャンネル径がほぼ同じでも、それを形成する骨格分子の種類により界面相互作用は異なり、水ナノチューブの構造と特性を変える。そのため、吸蔵、およびガス水和物の形成過程も異なることが予想される。Xe とメタンに対して RuWNT₁₄ 試料、RuWNT₁₈ 試料、および $\{[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3](\text{TMA}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}\}_n$ (CoWNT 試料、図 1(d))に対して、プロトン伝導率の時間変化を測定して、吸蔵と形成過程の違いを明らかにする。

(2) 14 面体水分子ケージが連なった水ナノチューブと、それを内包する親水性ナノチャンネルを利用して、マイルドな環境下(室温、高湿度、低圧力 0.4 MPa)における、メタンの高密度な貯蔵を探る。メタン吸蔵にともなう水和状態の成長過程を捉えるため、水ナノチューブを介したプロトン伝導率と、赤外分光スペクトルの時間変化を調べる。また、ナノチャンネル中でどのようにメタン水和物が形成され、安定化されるか解明するため、分子動力学計算に基づくシミュレーションを実施する。

3. 研究の方法

(1) Xe、およびメタンの吸蔵による水ナノチューブの変化と、水和物形成による影響を、プロトン伝導率を通じて調べた。プロトン伝導率は、非接触なマイクロ波空洞共振器摂動法に基づき測定した。長さ約 1 mm の針状試料を、円筒形空洞共振器中の電場最大に配置して、室温、相対湿度 80%RH に保った。その後、Xe、或はメタンガスを 0.4 MPa 加圧して、プロトン伝導率の時間変化を計測した。実験準備、配管の取り付けなど、手間の掛かる作業項目が多い。また、プロトン伝導率の時間変化は長時間要するため、1 回の測定に 1 週間ほど要した。再現性の確認では、1 種類の試料につき、5 個の試料に対して測定を行った。

(2) メタン水和物の形成過程を追うため、RuWNT₁₄ 試料に対して、赤外分光実験を行った。既存の FT-IR 分光器に導入した加圧セルは、ガスハンドリングシステムにより、ガス加圧、および相対湿度調節が行える。加圧セル内の Si 基板上に多数の細かい試料を、光漏れが無いように取り付け、透過配置で吸光度スペクトルを取得した。メタン加圧後、OH 伸縮振動バンドの時間変化を測定して、ナノチャンネル中に存在する水分子数を決定した。

(3) 16個の14面体水分子ケージが連なる水ナノチューブを、4本含む骨格分子のスーパーセルについて、分子動力学計算を行った。計算に使用したプログラムソフトは、GROMACSを利用し、水分子の記述には4点モデル

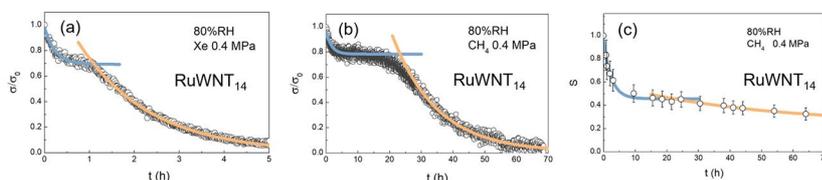


図 2 RuWNT₁₄ の Xe(a)とメタン加圧(b)によるプロトン伝導率と、メタン加圧下における OH 伸縮振動の積分吸光度の時間変化(c)

の TIP4P を採用した。メタンの分子間相互作用には、OPLS-AA/L を、そして、分子内結合には GAFF を用いた。骨格分子の力場には UFF を選択し、分子配置は強く拘束させて計算した。また、電荷は第 1 原理計算ソフト Quantum Espresso に実装されている Lowdim 電子密度解析に基づいて割り当てた。OH 伸縮振動バンドから見積もった水分子数を使って、メタン分子の配置と水和状態、および内包されるメタン分子数をシミュレーションした。

4. 研究成果

(1) 水和物形成によるプロトン伝導率の時間変化

Xe 加圧下におけるプロトン伝導率の時間変化から、RuWNT₁₄ と RuWNT₁₈ 試料における Xe 吸蔵は、早い過程と遅い過程をもつことが分かった (図 2(a))。各過程の緩和時間は 0.2~0.3、2~6 時間と求まり、約 1 桁異なる。最終的に、これら試料の伝導率はほぼゼロに収束する。しかし、CoWNT 試料は遅い過程しか存在せず、その緩和時間は約 4 時間である。約 80% のプロトン伝導率を維持して飽和するため、伝導経路はほとんど保持される。こうした 3 個の系のナノチャンネル径はほぼ等価であるが、プロトン伝導率の時間応答は非常に異なり、骨格分子が生み出す界面相互作用の相違によることが判明した。

RuWNT₁₄ と RuWNT₁₈ 試料に対して、メタン加圧したプロトン伝導率の時間変化を測定したところ、Xe 吸蔵とは異なり、早い過程から遅い過程に移行するまでに約 20 時間要することが分かった (図 2(b))。この結果は、遅い過程は最終的に伝導率がゼロになる安定状態だが、そこに至るまでに準安定状態が存在することを示す。準安定状態では、約 80% のプロトン伝導率があるため、準 1 次元伝導経路はほぼ保たれることを示す。

(2) メタン吸蔵と水和物形成による水ナノチューブの変化

RuWNT₁₄ 試料における OH 伸縮振動バンドの積分吸光度を調べたところ、準安定・安定状態に対応して、時間変化の傾きが変わる (図 2(c))。積分吸光度は、吸収に関わる振動数に依存するため、水分子数を反映する。準安定・安定状態における水分子の個数を見積もると、1 本のナノチャンネルに対して 1 個の水分子ケージ長さ (0.54 nm) 当たり、それぞれ約 10、6 水分子/ケージである。つまり、メタン分子がナノチャンネル中に吸蔵されると、最初 20 個の水分子から構成されていた 14 面体水分子ケージは脱水を起こし、構造が壊れることが分かる。

(3) 準安定状態と安定状態の分子動力学計算によるシミュレーション

早い過程、遅い過程とも、10 時間オーダーの現象なので、分子動力学計算では、その過程全てを再現できない。そのため、準安定・安定状態についてシミュレーションを行った。各初期状態におけるスーパーセルには、赤外分光実験で判明した個数の水分子をナノチャンネル内に配置した。そして、メタン分子はナノチャンネルの中心に置き、その数 (n メタン分子/ケージ) をパラメータとした。エネルギー平衡化計算をしてから、5 ns の NVT 計算を実行した。

準安定状態におけるメタン分子の水和構造

10 水分子/ケージに固定して、1 個のナノチャンネルに対して、1 水分子ケージ長さ当たりのメタン分子数を、 $n = 1\sim 8$ メタン分子/ケージとおき計算したところ、メタン分子は、中心ではなく、ナノチャンネルのピミダゾール錯体付近に安定化されることが分かった。一方、水分子は、トリメシ酸に強く水和する。 $n = 2$ におけるナノチャンネル中の水分子とメタン分子の状態を図 3(a) に示す。ただし、この状態は激しく揺らいでおり、5 ns における瞬間の構造を示している。動径分布関数 (RDF) の計算から、メタンの炭素原子 (C_m) と水分子の酸素原子 (O_w)、及び C_m-C_m 間の距離は、 $n = 4$ で縮み始める。ナノチャンネルのメタン分子の充填率が増加するため、内圧の急上昇を示している。したがって、準安定状態における吸蔵量は、1~3 メタン分子/ケージと考えられる。脱水した 10 水分子/ケージの体積を求めると、約 3 メタン分子/ケージとなるため、矛盾しない結果である。

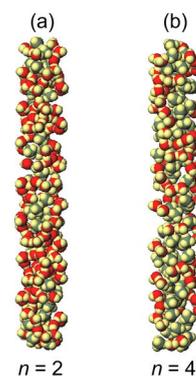


図 3 準安定状態(a)と安定状態のシミュレーション結果(b)

安定状態におけるメタン分子の水和構造

6 水分子/ケージで、 $n=2\sim 12$ メタン分子/ケージとして計算を行った。メタン分子は、準安定状態と同様に、ピミダゾール錯体付近に安定し、水分子は相変わらずトリメシン酸に強くに水和する。 $n=4$ におけるナノチャンネル中の水分子とメタン分子の状態を、図 3(b)に示す。RDF を求めたところ、 C_m-O_w 、及び C_m-C_m 間の距離は $n=7$ で急速に縮み始め、メタン分子の充填率の増加による内圧の上昇を示す。安定状態における吸蔵量は、4~6 メタン分子/ケージと考えられる。脱水した 14 水分子/ケージの体積を求めると、約 5 メタン分子/ケージと見積もられ、矛盾しない結果である。

(4) メタン吸蔵とプロトン伝導性阻害効果

マイルドな環境でも、RuWNT₁₄ 試料はメタンを吸蔵することが分かった。準安定状態の水分子は、ナノチャンネル方向に水素結合を保つため、準 1 次元的なプロトン伝導経路が維持される。一方、安定状態になると、メタン分子のクラスターが形成され、水分子同士の水素結合が多くの場所で途切れてしまう。そのため、プロトン伝導経路が寸断されることで、プロトン伝導性が阻害されることが分かった。プロトン伝導性の測定から水和状態が判別できるため、マイクロ波空洞共振器摂動法は、新たな非接触な吸蔵検査法になりうる。安定状態におけるメタン吸蔵量は、標準状態に換算すると 31.4 cm³/g と求まり、この値は MOF に匹敵する。水ナノチューブは耐水性に優れ、かつ、マイルドな環境での吸蔵に向いており、こうした利点を活かした利用法を探っていきたい。

<引用文献>

H. Matsui, T. Sasaki, and M. Tadokoro, J. Phys. Chem. C **123**, 20413-20419 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Hiroshi Matsui, Kakeru Fukuda, Saki Takano, Yuka Ikemoto, Takahiko Sasaki, Yasumitsu Matsuo	4. 巻 156
2. 論文標題 Mechanisms of the antiferro-electric ordering in superprotonic conductors Cs ₃ H(SeO ₄) ₂ Aand Cs ₃ D(SeO ₄) ₂	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 204504
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0088230	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 Takahashi Masae, Chen Sifan, Matsui Hiroshi, Morimoto Nobuyuki, Ikemoto Yuka	4. 巻 12
2. 論文標題 Van der Waals interactions regulating the hydration of 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine, the constructing monomer of biocompatible polymers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 20393
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-022-24841-y	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 Takahashi Masae, Kowada Mitsuru, Matsui Hiroshi, Kwon Eunsang, Ikemoto Yuka	4. 巻 120
2. 論文標題 Terahertz frequency shifts due to multiphonon scattering in thiamin crystals containing hydrated ions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 051104 ~ 051104
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0071195	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 Matsui Hiroshi, Shimatani Kazuki, Ikemoto Yuka, Sasaki Takahiko, Matsuo Yasumitsu	4. 巻 152
2. 論文標題 Phonon-assisted proton tunneling in the hydrogen-bonded dimeric selenates of Cs ₃ H(SeO ₄) ₂	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 154502 ~ 154502
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5145108	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 Matsui Hiroshi、Matsuo Yasumitsu	4. 巻 11
2. 論文標題 Proton Conduction via Water Bridges Hydrated in the Collagen Film	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Functional Biomaterials	6. 最初と最後の頁 61 ~ 61
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/jfb11030061	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 Takahashi Masae、Kowada Mitsuru、Matsui Hiroshi、Kwon Eunsang、Ikemoto Yuka	4. 巻 125
2. 論文標題 Temperature-Dependent Low-Frequency Vibrations of Thiamine Crystal Containing Hydrated Ions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 1837 ~ 1844
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.0c09756	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 -

[学会発表] 計18件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 松井広志, 福田翔, 高野紗季, 池本夕佳, 佐々木孝彦, 松尾康光
2. 発表標題 Cs3D(SeO4)2の反強誘電秩序に関わるデュテロン揺らぎ
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 長谷川佑介, 松井広志
2. 発表標題 K3H(SO4)2のプロトン移動に関わるフォノン
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 竹部悠介, 松尾康光, 松井広志
2. 発表標題 遠赤外分光法によるキチンフィルムの水分子ネットワークの研究
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松井広志、福田翔、高野紗季、池本夕佳、佐々木孝彦、松尾康光
2. 発表標題 Cs ₃ H(SeO ₄) ₂ , Cs ₃ D(SeO ₄) ₂ のダイマー内プロトン、デューテロンの異なる移動機構
3. 学会等名 第48回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 竹部悠介、池本夕佳、高橋まさえ、松尾康光、松井広志
2. 発表標題 キチンフィルムの水和状態とプロトン伝導性の研究
3. 学会等名 第48回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 長谷川佑介, 桑田直明、長谷川源、松井広志
2. 発表標題 K ₃ H(SO ₄) ₂ の前駆現象におけるプロトンの状態
3. 学会等名 第48回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松井広志, 福田翔, 高野紗季, 池本夕佳, 佐々木孝彦, 松尾康光
2. 発表標題 Cs ₃ H(SeO ₄) ₂ のダイマー内プロトンの集団励起と同位体効果
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 平田佳佑, 長谷川佑介, 池本夕佳, 松井広志
2. 発表標題 Rb ₃ H(SO ₄) ₂ のOH伸縮振動バンドにおける非調和結合性
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 福田翔, 松尾康光, 松井広志
2. 発表標題 超プロトン伝導体K ₃ H(SeO ₄) ₂ のフォノン異常
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渥美圭脩, 田所誠, 松井広志
2. 発表標題 ナノ細孔中水ナノチューブのメタン吸蔵によるプロトン伝導抑制効果(II)
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長谷川佑介、福田翔、松井広志
2. 発表標題 K3H(SO4)2のOH伸縮振動バンドにおける非調和結合性
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 竹部悠介、松尾康光、松井広志
2. 発表標題 赤外分光法によるキチンフィルムの水和状態の研究
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高野紗季、島谷和紀、松尾康光、松井広志
2. 発表標題 Rb3H(SeO4)2のフォノン異常とプロトンの揺らぎ
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渥美圭脩、田所誠、松井広志
2. 発表標題 ナノ細孔中水ナノチューブのプロトン伝導とXe吸蔵
3. 学会等名 第46回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高野紗季、保科宏道、松尾康光、松井広志
2. 発表標題 広帯域分光法によるCs ₃ H(SeO ₄) ₂ のフォノン異常の観測
3. 学会等名 第46回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 福田翔、高野紗季、松尾康光、松井広志
2. 発表標題 K ₃ H(SeO ₄) ₂ の反強誘電秩序と非調和結合性によるフォノン異常
3. 学会等名 第46回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 福田翔、高野紗季、松尾康光、松井広志
2. 発表標題 K ₃ H(SeO ₄) ₂ のOH伸縮振動バンドにおける非調和結合計算
3. 学会等名 日本物理学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渥美圭脩、田所誠、松井広志
2. 発表標題 ナノ細孔中水ナノチューブのメタン吸蔵によるプロトン伝導抑制効果
3. 学会等名 日本物理学会年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

低次元量子物理グループ
<http://web.tohoku.ac.jp/ldp/>

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