

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400432

研究課題名(和文)水のポリアモルフィズムによるアモルファス化したTHFハイドレートの溶媒状態の研究

研究課題名(英文) Study of solvent water in the amorphized tetrahydrofuran-clathrate-hydrate from a view point of water polyamorphism

研究代表者

鈴木 芳治 (Suzuki, Yoshiharu)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・表界面構造・物性ユニット・主幹研究員

研究者番号：90236026

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：テトラヒドロフラン-クラスレートハイドレート(THF-CH)の圧力誘起アモルファス化、及びアモルファス化されたTHF-CHのポリアモルフィック転移等を実験的に調べた。水のポリアモルフィズムの観点からTHF分子の存在が溶媒水の状態に及ぼす影響を調べた。THF分子はHDAライクな溶媒水の状態を不安定化し、LDAライクな溶媒水を安定化する傾向にあることがわかった。この結果は、クラスレート構造の形成や水溶液の偏析現象が水のポリアモルフィズムと深く関係していることを示唆している。

研究成果の概要(英文)：The pressure-induced amorphization of tetrahydrofuran-clathrate-hydrate, THF-CH, and the polyamorphic transition of the amorphized THF-CH were studied. The effect of the existence of THF molecules on the polyamorphic state of solvent water was discussed from a viewpoint of water polyamorphism. It is found that the THF molecules unstabilize the HDA-like structure of solvent water and stabilize the LDA-like structure. This result suggests that the water polyamorphism relates deeply to the formation of clathrate structure and the segregation of aqueous solution at low temperatures.

研究分野：ガラス・液体

キーワード：水、ポリアモルフィズム、クラスレートハイドレート、テトラヒドロフラン、アモルファス氷、ガラス
転移、圧力誘起アモルファス化

1. 研究開始当初の背景

メタンハイドレートや CO₂ ハイドレートなどのクラスレートハイドレート (CH) は新しいエネルギー資源や地球温暖化などの環境対策を考える上で重要な物質である。CH はホスト分子である水分子が水素結合して形成される籠状のケージの中にメタン分子等のゲスト分子が入った氷状の固体物質であり、この有効利用のため、様々な種類のクラスレートハイドレートの結晶構造、組成、安定存在領域、基礎物性に関する研究が盛んに行われている。特に高圧下での相変化や分解などの挙動を理解するために、水分子とゲスト分子との相互作用をしっかりと把握することは重要である。

CH は高圧や温度を変えることで様々な結晶相を形成するが、一部の CH は低温で加圧した時にアモルファス化することが知られている。

(Handa et al. JCP 1991) テトラヒドロフラン-クラスレートハイドレート (THF-CH) (組成: THF · 17H₂O) も、77K で加圧されると約 1.2GPa でアモルファス化する。この圧力誘起アモルファス化は氷 Ih の高密度アモルファス氷 (HDA) へのアモルファス化と類似している。しかし、アモルファス化した THF-CH (以下 aTHF-CH) は HDA とは異なり 1 気圧では不安定であり、元の結晶相の THF-CH に復元してしまう。そのため、aTHF-CH の物性や構造はこれまで詳しく調べられずにいた。2004 年に申請者は aTHF-CH を高圧下でアニールすることで、アモルファス状態を安定化させることに成功し、1 気圧で回収することを可能にした。そして、aTHF-CH 内の水 (H₂O) の状態は HDA に類似したアモルファス状態であることを示した。(Suzuki PRB 2004)

一方で、図 1 に示されるように、水 (H₂O) には過冷却温度領域に 2 つの液体 (LDL と HDL) が存在し、2 つの液体に関係した液液臨界点が存在する可能性が、これまでの申請者と連携研究者の研究 (例えば Mishima&Suzuki Nature 2002) をはじめとした多くの研究によって示されてきた。この「水のポリアモルフィズム」という新しい考え方は、今まで解明できなかった水の諸問題を解決する可能性を秘めている。そして、現在はその応用として、水のポリアモルフィズムの視点から水溶液の静的・動的構造の理解が進められている。(鈴木 応用物理 2011) 例えば、塩化リチウム水溶液ガラスの溶媒状態が 2 種類のアモルファス氷 (HDA と LDA) の状態と比較され、電解質水溶液ガラスの溶媒状態が HDA に相当していることが指摘された。(Suzuki et. al, JCP 2011) また、低濃度の電解質水溶液が低温で結晶氷と高濃度水溶液に分離する現象 (偏析現象) が水の液-液転移と関係している可能性も示唆された。(Suzuki&Mishima PRL 2000) しかし、水のポリアモルフィズムの水溶液系への応用に関する研究はまだ不十分であり、様々な組成の水溶液で、2 つの水と物質との関係を調べる必要がある。本研究の場合、THF-CH

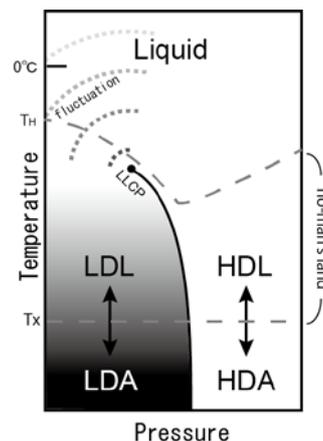


図 1: ポリアモルフィズムによる水の状態図。LDL は低密度液体、HDL は高密度液体、LLCP は液-液臨界点。T_H は水の自然核発生温度、T_x はアモルファス氷の結晶化温度。

のゲージ構造が LDA に類似していること、そして aTHF-CH の水の構造が HDA に類似していることなどから、THF-CH の系は THF 分子と 2 つの水との関係を実験的に検討できる最適な試料と考えられる。この点を踏まえて、本研究は水のポリアモルフィズムと水溶液の関係を理解する上で大変意義があると思われる。

2. 研究の目的

上記の研究背景を念頭に置き、本研究では、1 気圧から約 2GPa までの圧力領域での THF-CH と aTHF-CH の状態変化を実験的に調べ、THF 分子の存在が水のクラスレート構造や HDA および LDA の状態に与える影響を明らかにすることを目的とする。具体的には、THF-CH や aTHF-CH を温度一定で加圧・減圧した時の溶媒状態の変化、および圧力一定で升温させた時の溶媒状態の変化を調べる。この時に観測される溶媒水の状態変化は、構造緩和、結晶化、相分離、ガラス転移、ポリアモルフィック転移等が想定される。これら様々な状態変化の測定結果から、圧力-温度 ($P-T$) 状態図を作成し、水や他の水溶液系 (LiCl 水溶液、グリセロール水溶液) のポリアモルフィックな $P-T$ 状態図と比較することで、THF 分子が溶媒水に与える影響を明らかにする。

3. 研究の方法

本研究で使用された THF 水溶液の組成は THF · 17H₂O であり、THF (和光純薬) と純水化された水によって作られた。THF 水溶液は熱電対が備えられたインジウムの容器に密閉され、ピストン-シリンダー内に設置された。そして、1 気圧で 77K に冷却することで、THF-CH が作成された。(図 2 のパス①)

本研究の主な実験方法は、低温・高圧下での測定が中心になる。本実験は室温から 77K の温度領域、1 気圧から約 2.0GPa の圧力領域で行われた。従来使用してきた低温用ピストン-シリンダー型圧力発生装置を用いて、THF-CH および aTHF-CH を温度一定で加圧・減

押し、加圧・減圧時の状態変化を体積変化と熱変化から求めた。今回調べた主な状態変化は、1. THF-CH のアモルファス化圧力の温度依存性、2. aTHF-CH のポリアモルフィック転移、3. 高密度状態の aTHF-CH のガラス転移などである。試料の状態の同定はラマン分光法を用いた。これらの測定結果から、THF-水系の P - T 状態図を作成し、純水（アモルファス氷）および LiCl 水溶液、グリセロール水溶液の P - T 状態図と比較した。

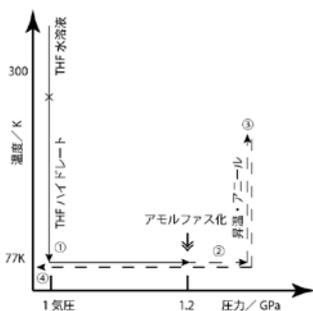


図2 試料の作製・実験プロセス

4. 研究成果

(1) THF-CH のアモルファス化圧力の温度依存性

THF 水溶液を一気圧で 77K に冷却して THF-CH を作成し、THF-CH を温度一定で 1 気圧から約 1.5GPa まで低温圧力発生装置を用いて加圧した。(図2のパス②) 図3に 115K で THF-CH を加圧した時の体積変化と温度変化を示す。THF-CH は約 1.15GPa でアモルファス化し、急激な体積減少と同時に発熱が起こる。この急激な体積変化が始まる圧力と発熱が起こる圧力の双方から THF-CH のアモルファス化圧力を決定し、その温度依存性を求めた(図4)。図4には比較のため氷 Ih のアモルファス化圧力の温度依存性(黒線)を示す。

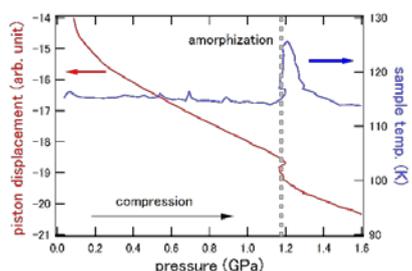


図3 THF-CH の圧力誘起アモルファス化時の温度変化と体積変化

THF-CH の圧力誘起アモルファス化は氷 Ih の圧力誘起アモルファス化より高压側で起こり、その差は低温になるほど大きくなる。圧力誘起アモルファス化の解釈は様々あるが、今回の結果は、THF-CH のクラスレート構造が氷 Ih の構造より安定であることを示唆している。

(2) aTHF-CH のラマンスペクトル

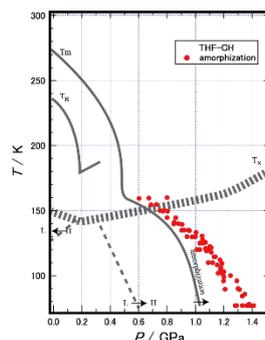


図4 THF-CH のアモルファス化圧力の温度依存性。

77K の高压下で aTHF-CH を 1.5 GPa で昇温し 160K でアニールした後(図2の処理③)、77K、1 気圧で試料を回収し(図2のパス④)、その状態をラマン分光法で確認した。前回の結果(Suzuki PRB 2004)の再確認を兼ねた実験だが、今回は偏光ラマン分光法を用いてより詳しく状態を調べた。77K、1 気圧で回収した試料を 30K で測定した水分子の OH 伸縮振動モードのラマンスペクトルを図5に示す。

前回の結果同様に aTHF-CH のスペクトルは高密度アモルファス氷(HDA)のスペクトルと類似している。これは aTHF-CH の溶媒水の状態が HDA ライクな高密度なガラス状態であることを示している。

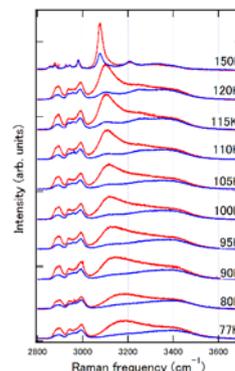


図5 aTHF-CH の OH 伸縮振動モードの偏光ラマンスペクトル。赤はVVスペクトル。青はVHスペクトル。

次に、この aTHF-CH を 1 気圧で昇温した時の状態変化について調べた。まず、試料をある温度 T_{an} でアニールした後、すぐに 30K に急冷して T_{an} の状態をフリーズさせ、その状態をラマン分光法で調べた。(図6) 次に、先ほどのアニールした温度より少し高い T'_{an} に試料をアニールし、状態を変化させた後、すぐに 30K に冷却して T'_{an} の状態をフリーズさせ、ラマン測定を行った。図6に示すように、アニール温度(T_{an})を徐々に上げていき、昇温による試料の状態変化を追跡した。図5のスペクトルの変化は、約 90K 付近で LDA ライクなスペクトル成分が表れ始め、100K 付近で完全な LDA ライクな状態に変化する。そして、110~115K のスペクトルにはクラスレートハイドレート(結晶相)のスペクトルが出現し

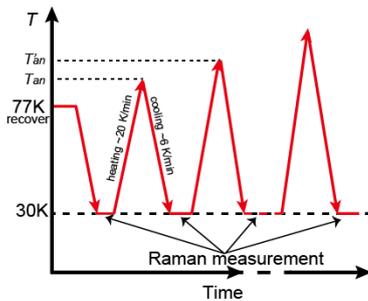


図6 aTHF-CH の 1 気圧での状態変化を調べるための温度プロトコル。

始め、結晶化が起こり始めている。純水の HDA を 1 気圧で昇温した場合、昇温速度にもよるが、HDA から LDA に転移する温度は 125~130K であり、aTHF-CH の高密度状態から低密度状態への転移は純水より低い温度で起こった。また、低密度状態が結晶化する温度も LDA が結晶化する温度 (150K 付近) よりも低かった。

(3) aTHF-CH の 高圧アニールによる構造緩和

図7に aTHF-CH を 1.5GPa で 77K から 160K に昇温し、再び 77K に冷却した時 (図2のパス③) の試料の体積変化を示す。温度とともに体積は減少し、160K で約 2.5%減少した。この体積の減少は、ガラス状態の構造緩和現象と考えられる。一般に、ガラス状態の物質は非平衡状態にあり、空間的な不均質状態が存在する。この不均質な状態は高温でのアニールにより均質化され、緻密になり、より平衡状態に近づく。

従って、aTHF-CH を高圧下でアニールすることで、その状態はより均質でより平衡状態に近づき、結果としてより安定化な状態になり 1 気圧で回収可能になったと思われる。

冷却による体積の減少は、熱収縮による効果と考えられる。

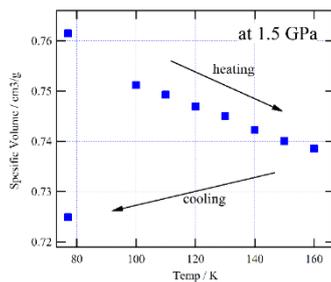


図7 高圧下での aTHF-CH のアニールによる体積変化。

(4) aTHF-CH のポリアモルフィック転移

圧力変化による aTHF-CH の低密度-高密度ポリアモルフィック転移を調べた。最初に、高密度状態の aTHF-CH を 1 気圧で昇温し低密度状態の aTHF-CH に転移させた。次に、低密度状態の aTHF-CH を温度一定で加圧・減圧し、その時の体積変化と試料の温度変化を同時測定した。図8に加圧過程における試料の温度

変化 (左) と減圧過程における試料の温度変化 (右) を示す。さらに加圧・減圧過程の体積変化の温度依存性を図9に示す。

加圧過程による低密度状態から高密度状態への転移は急激な体積減少と大きな発熱をもたらす。その転移圧力は温度の上昇とともに低圧側にシフトしていることがわかる。また、純水の LDA から HDA への転移と比較すると、その転移圧力はより高压側にあることがわかる (図10)。一方、減圧時過程での高密度→低密度転移では、試料の温度変化や体積変化から転移圧力を正確に決定することはできな

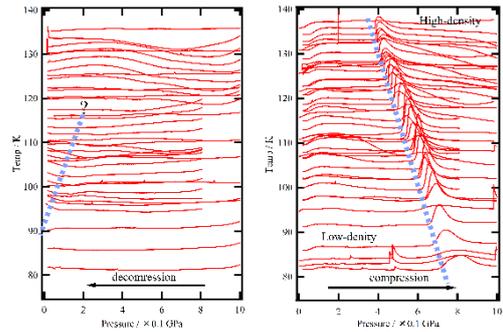


図8 aTHF-CH のポリアモルフィック変化時の温度変化。左：加圧過程、右：減圧過程。

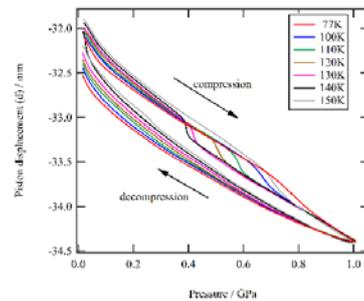


図9 aTHF-CH のポリアモルフィック変化時の体積変化とその温度依存性。

かった。しかし、純水の HDA→LDA 転移よりも高压側で起こっていることは実験から判断できた。

これらの結果は、THF 分子の存在は HDA ライクな溶媒状態を不安定にし、LDA ライクな溶媒状態を安定化させる傾向にあることを示唆している。一方で、塩化リチウム水溶液ガラスやグリセロール水溶液ガラスのポリアモ

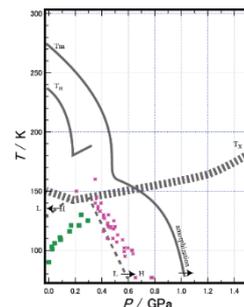


図10 aTHF-CH のポリアモルフィック転移。

ルフィック転移は純水のポリアモルフィック転移より低圧側で起こる傾向がある。今回観測された THF-水系の傾向は LiCl 水溶液やグリセロール水溶液の結果と逆である。

(5) 高密度 aTHF-CH のガラス転移

図 8 の減圧過程の温度変化で、高密度状態から低密度状態へ転移する前にわずかであるが吸熱が観測された。この吸熱イベントをわかりやすいように抜粋したデータを拡大して図 1 1 に示す。この吸熱イベントが起こる圧力は温度が高くなるにつれ高圧側にシフトする。一方で、体積変化の傾きも同じような圧力で変化し、急激になる。これは、高密度状態の aTHF-CH が低密度状態に変化する前にガラス状態から液体状態へ転移（ガラス転移）したことを示している。

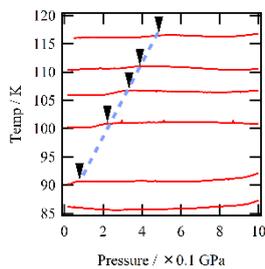


図 1 1 高密度 aTHF-CH のガラス転移による吸熱イベント。

高温・高圧領域の減圧過程では、熱測定によるガラス転移の吸熱イベントは（準）断熱膨張による吸熱と重なり、ガラス転移の位置を判断することができない。そこで、圧力一定で試料を昇温し、その時の試料の温度変化と体積変化からガラス転移を測定した。図 1 2 に、高密度状態の aTHF-CH を 0.9GPa で昇温した時の試料の温度変化と体積変化を示す。150~160K 付近で吸熱が起こり、その直後に高圧氷への結晶化に関与した発熱が観測された。150~160K の吸熱イベントはガラス転移に相当し、過去の実験結果とも一致する。

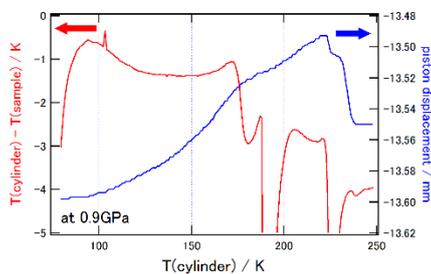


図 1 2 高密度 aTHF-CH の高圧下での昇温による温度変化と体積変化。

高密度状態の aTHF-CH のガラス転移温度を図 1 3 にまとめた。昇温過程から求めたガラス転移の位置は減圧過程から求めたガラス転移の位置とスムーズにつながっているように見える。この結果を HDA のガラス転移の位置と比較すると、高密度状態の aTHF-CH のガラ

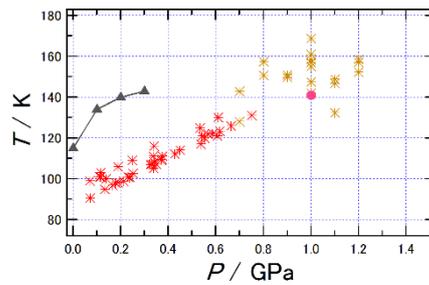


図 1 3 高密度 aTHF-CH のガラス転移温度。赤*、茶*はそれぞれ減圧過程と昇温過程から求めた Tg。黒は HDA の Tg。

ス転移は HDA より低温側（高圧側）で起こる。これは、THF 分子の存在は HDA の状態を不安定にしていることを意味しており、ポリアモルフィック転移から得られた結果と矛盾しない。

(6) まとめ (THF-水系の P-T 状態図)

以上の結果を P-T 状態図 (図 1 4) にまとめ、純水の結果と比較した。本研究から、高密度状態の aTHF-CH は HDA より不安定であると結論付けられる。つまり、THF 分子の存在は HDA ライクな溶媒状態を不安定にし、LDA ライクな溶媒状態を安定化する傾向にある。この THF 分子が水に与える影響は、電解質やグリセロール分子が与える影響とは逆の傾向を示している。

THF 分子が HDA ライクな構造より LDA ライクな構造を安定化させるという結論は、THF 水溶液が結晶化する時、偏析（氷 Ih と THF 分子の高濃度相に分離）を起こさずにクラスレート構造を形成することに深く関係しているのかもしれない。また、THF 分子が疎水性分子であることを考慮すれば、溶質分子の水への溶解性や水溶液中の疎水性・親水性水和構造の形成が、水のポリアモルフィズムに関与した 2 つの水と溶質との親和性に関与していることも示唆している。特に、LDA ライクな溶媒状態と疎水性水和との間に少なからず関係があることを本研究から示せたことは大きな成果と思われる。そして、本研究を通して THF 水溶液の挙動は水のポリアモルフィズムと矛盾

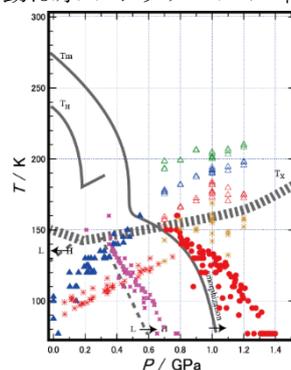


図 1 4 THF-水系の P-T 状態図。●圧力誘起アモルファス化。■、▲ポリアモルフィック転移。*ガラス転移。△結晶化。黒は純水の P-T 状態図。

しないことが示されたことも今後の水溶液の研究において大きな意味を持つ。

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 5 件)

1. 鈴木芳治、「水のポリアモルフィズムから見た低濃度水溶液ガラスの溶媒状態」、査読有、熱測定 43(2), 2016, pp72-79, <http://www.netsu.org/JSCTANetsuSokutei/>
2. 鈴木芳治、「グリセロール水溶液ガラスのポリアモルフィズム」、査読有、日本結晶学会誌 58(1), 2016, 30-35, DOI: 10.5940/jcrsj.58.30
3. Y. Suzuki and O. Mishima, “Experimental proven liquid-liquid critical point of dilute glycerol-water solution at 150 K.”, 査読有, The Journal of Chemical Physics, 141, 2014, 094504, DOI: 10.1063/1.4894416
4. Y. Suzuki and O. Mishima, “Sudden switchover between the polyamorphic phase separation and the glass-to-liquid transition in glassy LiCl aqueous solutions.”, 査読有, The Journal of Chemical Physics, 138, 2013, 084507, DOI: 10.1063/1.4792498
5. 鈴木芳治、「アモルファス氷の構造緩和とポリアモルフィック転移」、査読有、低温科学 71, 2013, 111-120, <http://hdl.handle.net/2115/52361>

[学会発表] (計 13 件)

1. 鈴木芳治、三島修、「グリセロール水溶液ガラスのポリアモルフィック転移に伴うグリセロール分子の振動モード変化」、第 56 回高圧討論会、2015/11/10-12 (広島県・広島市)
2. 鈴木芳治、「グリセロール水溶液ガラスのポリアモルフィズム～グリセロールの分子振動への影響～」第 38 回溶液化学シンポジウム 2015/10/21-23 (高知県・高知市)
3. 鈴木芳治、三島修、「低濃度グリセロール水溶液ガラスのポリアモルフィック転移」東京大学物性研究所短期研究会 ガラス転移とその周辺分野の科学、2015/07/30-01 (千葉県・柏市)
4. 鈴木芳治、「低濃度グリセロール水溶液ガラスのポリアモルフィズム～グリセロール分子と 2 つの水との関係～」9th Mini-Symposium on Liquid、2015/07/04 (福岡県・福岡市)
5. 鈴木芳治、「圧力誘起アモルファス化された THF クラスレートハイドレートのポリアモルフィック転移」、日本物理学会第 70 回年次大会、2015/03/21-24 (東京都・新宿区)

6. 鈴木芳治、「グリセロール水溶液のポリアモルフィック転移の溶質分子の振動モードへの影響」、「H₂O を科学する・2014」(北海道大学低温科学研究所研究集会)、2015/01/13-14 (北海道・札幌市)
7. 鈴木芳治、三島修、「低濃度グリセロール水溶液ガラスの圧力誘起ポリアモルフィック転移と液-液臨界点」、第 55 回高圧討論会 2014/11/22-24 (徳島県・徳島市)
8. 鈴木芳治、三島修、「低濃度グリセロール水溶液ガラスの圧力誘起ポリアモルフィック転移」、第 37 回溶液化学シンポジウム、2014/11/12-14 (佐賀県・佐賀市)
9. 鈴木芳治、三島修、「グリセロール水溶液ガラスのポリアモルフィック転移に伴う溶質分子の振動モード変化」、日本物理学会、2014/09/07-10 (神奈川県・秦野市)
10. 鈴木芳治、三島修、「低濃度グリセロール水溶液の圧力誘起ポリアモルフィック転移」、日本物理学会 第 69 回年次大会、2014/03/27-30 (愛知県・名古屋市)
11. 鈴木芳治、「グリセロール水溶液ガラスのポリアモルフィック転移」、「H₂O を科学する・2013」(北海道大学低温科学研究所研究集会)、2013/12/02-03 (北海道・札幌市)
12. 鈴木芳治、「水のポリアモルフィズム～圧力と塩化リチウム濃度との関係～」日本物理学会、2013/09/25-2013/09/28 (徳島県・徳島市)
13. Yoshiharu Suzuki, Osamu Mishima, “Phase separation of glassy dilute LiCl aqueous solution and water polyamorphism”, 33rd International Conference on Solution Chemistry, 2013/07/07-12 (京都府・京都市)

[その他]

ホームページ等

Water Polyamorphism

http://www.nims.go.jp/water/j_index.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 芳治 (SUZUKI, Yoshiharu)

国立研究開発法人、物質・材料研究機構、表界面構造・物性ユニット、主幹研究員、研究者番号：90236026

(2) 連携研究者

三島 修 (MISHIMA, Osamu)

国立研究開発法人、物質・材料研究機構、表界面構造・物性ユニット、フェロー、研究者番号：10133141