

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 8 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410032

研究課題名(和文)水分子によって構成されるかご型ナノ空孔を有する物質の構造相転移

研究課題名(英文)Structure and phase transition of clathrate compounds composed of water molecule

研究代表者

竹谷 敏 (Takeya, Satoshi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・物質計測標準研究部門・主任研究員

研究者番号：40357421

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：ガスハイドレートの構造安定性、ホスト-ゲストの分子間相互作用を明らかにすることを目的に、ガスハイドレートの結晶構造と温度依存性の解析を実施した。  
結晶構造評価としての粉末X線回折法、マクロスケールでの構造評価としての位相コントラストイメージング法を用い、異なるサイズスケールでのガスハイドレートの解析が、これらの構造の安定性評価のために有効であることを示すことができた。

研究成果の概要(英文)：Gas hydrates were analyzed by different size scale using a phase contrast imaging method in macroscopic texture analysis and using a powder X-ray diffraction method in a crystal structure analysis. Validity of these observation methods to analyze the temperature dependency and the structural stability of gas hydrates were shown.

研究分野：物理化学

キーワード：クラスレートハイドレート ガスハイドレート ホスト-ゲスト

### 1. 研究開始当初の背景

ガスハイドレートは包接化合物の一種で、水分子が形成するかご型のケージ構造(ホスト)中に、ガス分子(ゲスト)を包接する結晶である。結晶中には、体積の100倍以上ものガスを取り込むことができる。ガスハイドレートに包接されるゲスト分子には150種以上が知られているが、数100MPaまでの圧力領域では、臭素、ジメチルエーテルをゲストとする二つの例外を除き、図1に示す三種類(I型、II型、H型)のいずれかの結晶構造である。ガスハイドレートの構造安定性は、(i)各ケージには1分子までのゲストが包接され、(ii)異なるケージに含まれるゲスト分子は独立、(iii)ゲスト分子はケージに影響を与えない、という仮定をもとに、van der Waals and Platteeuw のモデルにより、ゲスト分子のケージ占有性と結晶構造、平衡関係の関連付けがなされてきた。

一方、ゲスト分子の種類に依存したガスハイドレート結晶の単位胞サイズの膨張・収縮、テトラヒドロフラン(THF)ハイドレートの極低温(~5K)での正方晶への相転移が報告されている[1]。最近の研究では、包接される分子の種類によっては、ゲスト分子(THFなど)とホストの水分子が水素結合を形成するなど、従来の理論だけでは対応できないようなガスハイドレートの存在も明らかとなってきた。しかし、THFハイドレート以外のI型、II型ガスハイドレートで、温度変化に伴う相転移は見つかっていない。

このような状況のもと、新たなホストゲスト化合物の設計を目指すためには、ゲスト分子の種類やケージ構造に依存するホストゲスト分子間相互作用に関し、これまで以上に詳細な理解が必要となる。

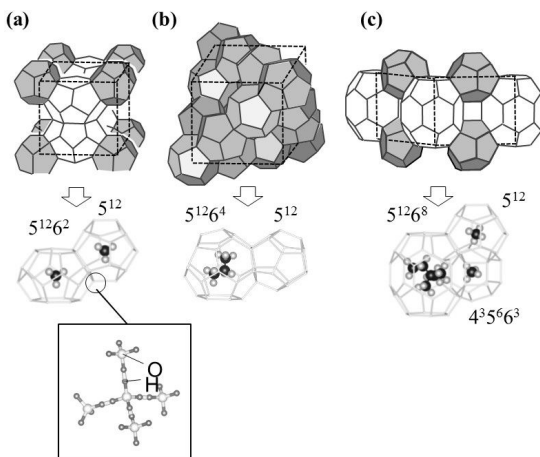


図1 ガスハイドレートの結晶構造とケージ構造 (a) 型、(b) 型、(c)H 型

### 2. 研究の目的

本研究では、ガスハイドレートの結晶構造と温度依存性を精密に解析し、ガスハイドレートの構造安定性、ホスト-ゲストの分子間相

互作用を明らかにすることを目的としている。

ガスハイドレートのI型、II型、H型以外の構造多形の存在や、温度変化に伴う構造変化について、これまではほとんど調べられていない。本研究では、サイズや官能基の異なるゲスト分子を包接するガスハイドレートの精密構造解析により、ケージ構造の膨張や歪みとケージ中のゲスト分子の分布を定量的に求め、ゲスト分子中の原子や官能基、ケージ中におけるゲスト分子の分布、のケージ構造との相関関係を明らかにする。

### 3. 研究の方法

ガスハイドレートは氷によく似た結晶で、ガスハイドレートと氷とを識別することは非常に困難である。本研究では、測定対象の試料に対し、空間的(mm~ $\mu$ m)にこれらを識別する方法として位相コントラストイメージング法を用い、結晶構造解析(~nm)には粉末X線回折法を用いた。

#### (1) 位相コントラストX線イメージング

放射光を用いた低温型位相コントラストX線イメージング測定により、ガスハイドレート試料の非破壊内部観察を実施した。ガスハイドレート部分、未反応で残された水が凍結して氷になった部分等を識別した上で、ガスハイドレート部分の密度解析も可能である。

同手法では、医療用X線CTのように、X線が試料を透過する際のX線の透過率の違いから試料内部を非破壊観察する吸収コントラストX線イメージング法の場合のおよそ100倍以上の高密度分解(10 mg/cm<sup>3</sup>程度)での可視化が可能となっている[2]。これにより、理論的には例えばメタン分子のケージ占有率換算で、およそ10%の高精度での密度評価が期待される。

#### (2) 粉末X線回折

ガスハイドレートが安定な氷点下温度(~-180)の低温粉末X線回折測定を行うことにより、ガスハイドレート試料の結晶構造を同定した。直接空間法による非経験的な粉末X線構造解析により、水分子で形成されるホスト構造、さらに、剛体球モデルを用いた各ゲスト分子のケージ占有率、ケージ中のゲスト分子の平均分布位置をパラメーターとする構造解析を実施した[3]。

### 4. 研究成果

#### (1) 位相コントラストX線イメージング

常圧下においても+4 まで安定なTHFハイドレートに関し、低温型位相コントラストX線CT測定により、その温度変化過程のイメージング実験を実施した。-20 (氷と共存状態)と+3 (水と共存状態)でのその場観察を行った。密度標準試料として、シリカビーズ、バルク氷も併せて測定することにより、同手法の密度分解能の評価とダイナミックレンジの評価を行った。

図2に示されているように、氷(0.917 g/cm<sup>3</sup>)

at 273K)、THF ハイドレート (0.967 g/cm<sup>3</sup> at 273K)、水 (1.00 g/cm<sup>3</sup> at 273K) を画像のグレースケールの違いから容易に識別することができる。さらに、図中のポリエチレン(ビーズ)の一般的な比重が 0.92-0.96 であることを考慮すると、同手法が、密度 0.9 ~ 1.0g/cm<sup>3</sup> の領域で、非常に高い密度分解能で、これらの物質毎の識別が可能なのは明らかである。

ここで特筆すべき点は、この THF ハイドレートのように、数 10 ~ 数 100 μm 程度の微細構造を有する場合においても、高い密度分解能での観察が可能である点である。バルク状態 (cm ~ mm サイズ) である場合、同イメージング手法でゲスト分子のケージ占有率換算で、およそ 10% の高精度での密度評価が可能であることが先行研究で示されていることから [4]、今回の結果は、同計測手法が、ガスハイドレート試料のサイズスケールの異なる構造体双方の物性、もしくは挙動を連成させる解析 (マルチスケール解析) にも有効であることを示している。

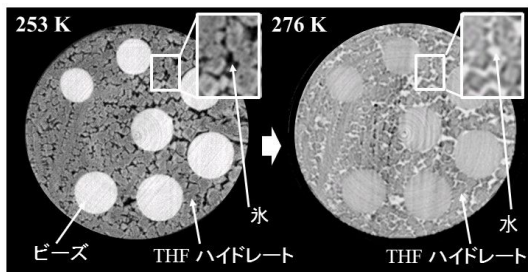


図 2 ポリエチレン製ビーズの空隙に形成された THF ハイドレートの位相コントラスト X 線 CT 像  
外側の円の直径は 12mm

## (2) 粉末 X 線回折

粉末 X 線回折により、メタンと同様の四面体構造の hidroflurocarbon をゲスト分子として包接する I 型構造ガスハイドレート、および、メタンとプロパノールをゲスト分子として包接する II 型構造ガスハイドレートに関し、粉末 X 線回折による結晶構造解析を実施した。大気圧でもガスハイドレート結晶が安定な低温 (約 -100 ~ -180 °C) で粉末 X 線回折測定を行うことにより、結晶構造解析を行った。初期構造モデルの無い状態から、直接空間法とリートベルト法を用いた解析により、水分子で構成されるケージ構造中におけるゲスト分子の占有率、平均分布位置を明らかにすることができた。

### HFC ハイドレート

hidroflurocarbon (HFC: CH<sub>3</sub>F, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>) はメタンと同様の四面体構造で、これらのみをゲスト分子として包接し、メタンと同様の I 型構造を形成することが知られている。そこで、ゲスト分子と結晶構造との相関を調べるため、精密構造解析を実施した。

その結果、CH<sub>3</sub>F, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub> がゲストの場合、ゲスト分子サイズはメタンと比較して大きいにも関わらず、いずれもメタンとほぼ同じ単位胞サイズであった。しかし、CF<sub>4</sub> がゲストとなると、単位胞サイズは優位に大きくなることが、明らかとなった。この結果は、これまでに報告されている単位胞サイズとゲスト分子サイズの比例関係と異なる結果であった。ケージ占有率に関しては、CH<sub>3</sub>F はメタンと同様に大小ケージをほぼ 100% 占有するのに対し、CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> と CHF<sub>3</sub> は大ケージの 100% 占有と一部の小ケージを占有、CF<sub>4</sub> では大ケージのみを占有するといった、ゲスト分子サイズに依存し、小ケージの占有率が減少する傾向が示された。

これらゲスト分子は、ケージ中でのゲスト分子の平均分布位置が、ゲスト中のフッ素原子の数に応じた異方性が示され、単位胞サイズとゲスト分子の関係は単純なものではなく、ケージを構成する水分子とゲスト分子との相互作用に大きく依存することが初めて、実験的に示された。

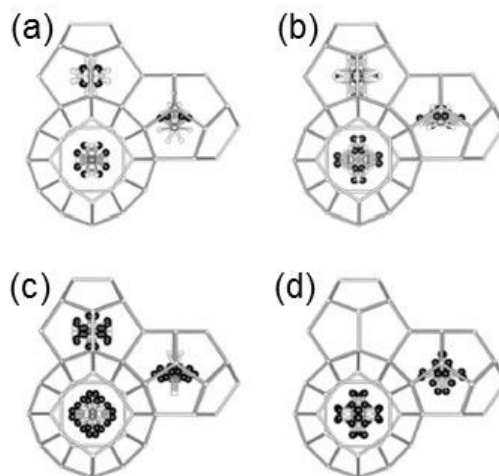


図 3 I 型構造の各種 HFC ガスハイドレート  
(a)CH<sub>3</sub>F、(b)CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、(c)CHF<sub>3</sub>、(d)CF<sub>4</sub>

### プロパノールハイドレート

メタンと 1-プロパノールもしくは 2-プロパノールとを含む混合ガスハイドレートに関し、同様に結晶構造解析を行った。その結果、メタン + 2-プロパノール混合ハイドレートの場合にのみ、温度低下させるとケージ内における 2-プロパノールの分布位置の変化と、結晶構造が立方晶から正方晶へと転移することが明らかとなった。

上述の II 型構造の THF ハイドレートでの極低温での低温相への構造相転移では、結晶構造などの詳細は不明のままであり、低温相の結晶構造とゲスト分子のケージ内における分布を明らかにしたものはこれまでに報告例が無く、今回の結果が世界で初めてのものである。

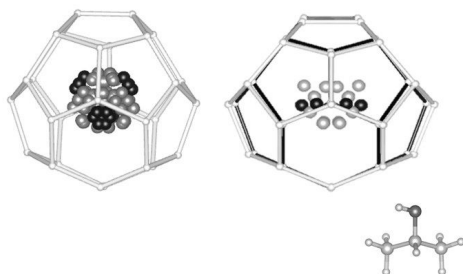


図4 2-プロパノール+メタンハイドレートの $5^{12}6^4$  ケージ構造中の 2-プロパノール分子

左図は 153K における型構造、右図は 93K における低温相。図右中の黒線は型の $5^{12}6^4$  ケージを示し、分かりやすくするために実際の比よりも小さめに示している。

これら一連の研究の結果、X線の回折や位相イメージングを用い、ガスハイドレートの結晶構造および数 $10\mu\text{m}$ 程度の微粒子のスケールの構造解析の有効性を示すことができた。さらに、その場観察技術を組み合わせることにより、ガスハイドレートのガス貯蔵材料としての、マクロ~ミクロスケールでの挙動を追跡することも可能である。

ガスハイドレートの精密結晶構造解析により得られるホスト-ゲストの相互作用の理解と併せ、上述のようなマルチスケールでの特性の理解が可能になれば、ガスハイドレートの機能性材料としての特性の更なる理解に役立つものと期待される。また、測定技術の観点からは、現状のイメージング技術の空間分解能を1桁(~2桁)向上させることにより、より広い空間スケールでの構造と機能に関する理解を深めるための方法を発展させていく必要があると考えている。

#### <引用文献>

- [1] O. Yamamuro, et al., *Phys., B*, 213&214, pp.405-407, 1995.
- [2] S. Takeya, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 132, pp.524-531, 2010
- [3] S. Takeya, et al., *J. Synchrotron Radiat.*, 19, pp.1038-1042, 2012.
- [4] S. Takeya, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 90, 081920, 2007.

#### 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 4 件)

S. Takeya, Y. Gotoh, A. Yoneyama, K. Ueda, K. Hyodo, T. Takeda: Nondestructive Imaging of the Clathrate Hydrate Grown at Interparticle, *Proceedings of the 8th International Conference on Gas Hydrates*,

2014, (査読無し).

S. Takeya, Y. Gotoh, A. Yoneyama, K. Hyodo, T. Takeda: Observation of the growth process of icy materials in interparticle spaces: Phase-contrast X-ray imaging of clathrate hydrate, *CANADIAN JOURNAL OF CHEMISTRY*, 93, pp.983-987, 2015, DOI: 10.1139/cjc-2014-0544, (査読あり).

S. Takeya, K. A. Udachin, I. L. Moudrakovski, R. Ohmura, J. A. Ripmeester: Disorder of Hydrofluorocarbon Molecules Entrapped in the Water Cages of Structure I Clathrate Hydrate, *CHEMISTRY A EUROPEAN JOURNAL*, 22, pp.7567-7573, 2016, DOI: 10.1002/chem.201600122, (査読あり).

S. Takeya, H. Fujihisa, H. Yamawaki, Y. Gotoh, R. Ohmura, S. Alavi, J. A. Ripmeester: Phase transition of a Structure II Cubic Clathrate Hydrate to a Tetragonal Form, *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, 55, pp.9287-9291, 2016, DOI: 10.1002/anie.201602733, (査読あり).

#### [学会発表](計 14 件)

竹谷敏, 室町実大, 後藤義人, 米山明男, 兵藤一行, 武田徹: 高圧条件下でのクラスレートハイドレートの非破壊観察に向けた試み, 第23回日本エネルギー学会大会, 九州大学(福岡県・福岡市), 2014年7月.

竹谷敏, 後藤義人, 米山明男, 上田和浩, 兵藤一行, 武田徹: NONDESTRUCTIVE IMAGING OF THF CLATHRATE HYDRATE GROWN AT INTERPARTICLE, The 8th International Conference on Gas Hydrates, 北京(中国), 2014年8月.

竹谷敏, 橋本俊輔, 藤久裕司, 後藤義人: フランを包接するクラスレートハイドレートの格子定数とその温度依存性, 雪氷研究大会(2014・八戸), 八戸工業大学(青森県・八戸市) 2014年9月.

竹谷敏: X線イメージング法による細孔内クラスレートハイドレートの可視化, 平成26年度低温科学研究所・氷科学研究会の共同研究集会「H<sub>2</sub>Oを科学する・2014」, 北海道大学(北海道・札幌市), 2015年1月.

竹谷敏: Distribution of guest molecules within clathrate hydrate cages determined by powder X-ray diffraction method TSRC Workshop, テルライド(米国), 2015年7月.

竹谷敏: Visualization of Gas Hydrates Coexisting with Water or Ice by Phase-contrast X-ray CT, NanoGeoscience 2015, キャンパスプラザ京都(京都府・

京都市) 2015年9月。  
竹谷敏: sI構造 HFC ハイドレートのケージ占有性, H<sub>2</sub>O を科学する 2015, 北海道大学(北海道・札幌市), 2015年9月。

竹谷敏: クラスレートハイドレートによるガス貯蔵と性能評価, 化学工学会第47回秋季大会, 北海道大学(北海道・札幌市), 2015年9月。

竹谷敏: X線位相イメージングの低温・高温環境計測への応用, PF研究会「放射光のオンリーワン計測と産業利用展開」, 高エネルギー加速器研究機構(茨城県・つくば市), 2016年1月。

竹谷敏, 村岡道弘, 山本佳孝, 米山明男, 兵藤一行, 武田徹: シリカビーズ細孔中の THF ハイドレートの非破壊観察に向けた試み, 第25回日本エネルギー学会大会, 工学院大学(東京都・新宿区), 2016年8月。

竹谷敏, 米山明男, 兵藤一行, 武田徹: Imaging and Density Estimation of Icy Materials under temperature-controlled conditions using Phase Contrast X-ray Computed Tomography, XTOP 2016 – 13th Biennial Conference on High-Resolution X-Ray Diffraction and Imaging, プルノ(チェコ共和国), 2016年9月。

竹谷敏, 大村亮: シクロペンタンおよびテトラヒドロフランハイドレート結晶における骨格構造の比較, 雪氷研究大会(2016・名古屋), 名古屋大学(愛知県・名古屋市), 2016年9月。

竹谷敏: クラスレートハイドレートにおけるガス貯蔵性の実験的研究, ポスト京重点課題「エネルギーの高効率な創出, 変換・貯蔵, 利用の新規基盤技術の開発」第1回連携推進ワークショップ, 北海道大学(北海道・札幌市), 2016年11月。

竹谷敏: メタン・プロパノール混合ハイドレートの X線結晶構造解析, 氷・水・クラスレートの物理化学に関する研究集会, 北海道大学(北海道・札幌市), 2016年12月。

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

竹谷 敏 (TAKEYA, Satoshi)  
産業技術総合研究所・物質計測標準研究  
部門・主任研究員  
研究者番号: 40357421

### (2) 研究分担者

### (3) 連携研究者

大村 亮 (Ohmura, Ryo)  
慶應義塾大学・理工学部・准教授  
研究者番号: 70356666

藤久 裕司 (Fujihisa, Hiroshi)  
産業技術総合研究所・物質計測標準研究  
部門・主任研究員  
研究者番号: 90357913