

機関番号：32682

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540563

研究課題名(和文) クラスレートハイドレート表面の構造と触媒機能

研究課題名(英文) surface structure of clathrate hydrate

研究代表者

深澤 倫子 (Fukazawa, Tomoko)

明治大学・理工学部・准教授

研究者番号：40409496

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円、(間接経費) 1,290,000円

研究成果の概要(和文)：低温真空条件下でクラスレートハイドレート薄膜を生成し、赤外分光法を用いて分子振動状態を解析した。実験の結果、二酸化炭素クラスレートハイドレート薄膜の生成に成功し、ハイドレート形成に最適な熱力学条件を決定した。さらに、赤外スペクトルの解析により、構造の温度変化の過程を明らかにした。解析には、ホスト格子を構成する水分子のO-H伸縮振動モードと、ゲストとして包接される二酸化炭素分子の非対称伸縮振動モードの振動数を用いた。解析の結果得られた振動数の温度変化を基に、相転移の過程を示した。

研究成果の概要(英文)：To investigate the formation process of clathrate hydrate in a low pressure condition, we measured infrared spectra of a vapor-deposited amorphous ice including carbon dioxide. From the temperature dependence of the vibration frequencies of the O-H stretching modes of water and asymmetric stretching mode of carbon dioxide, we analyzed the structural change of water including carbon dioxide. The results showed the transition process of carbon dioxide clathrate hydrate from the vapor-deposited amorphous ice.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：地球惑星物質

## 1. 研究開始当初の背景

宇宙空間には大量の水が存在し、生命の発生源の一つとして注目されている。宇宙空間に存在する水は、条件に応じて様々な形態をとることが知られている。例えば、火星やタイタンに存在する水は、クラスレートハイドレートを形成している可能性が提案され、関心を集めている (J. S. Loveday *et al.*, *Nature* **410** (2001) 661.)。また、暗黒星雲等の極低温条件下で鉱物微粒子上に凝集した水は、アモルファス氷として存在することが知られているが、昇温によりクラスレートハイドレートに相転移する可能性も指摘されている (D. Blake *et al.*, *Science* **254** (1991) 548.)。

クラスレートハイドレートは、水分子間の水素結合によって形成されたかご状のホスト格子中にゲスト分子を包接することによって安定に存在する包接化合物結晶である。宇宙に存在するクラスレートハイドレートの場合、ゲスト分子は、二酸化炭素やメタン、窒素分子等である。つまり、クラスレートハイドレートの結晶中で、アミノ酸の構成元素である炭素、窒素、酸素および水素が密集して存在するため、これらの元素の合成によって生命の起源が発生する可能性を秘めている。

以上に述べたように、クラスレートハイドレートは、宇宙空間における物質進化の過程を探る上での重要な鍵となると考えられる。しかし、低温真空条件下におけるクラスレートハイドレートの生成メカニズムや、真空条件下で生成したクラスレートハイドレートの構造や物性については研究された例がほとんどなく、不明な点が多い。

## 2. 研究の目的

本課題では、低温真空条件下でクラスレートハイドレートを気相生成し、その生成メカニズムを解明することを目的とする。さらに、赤外分光法を用いて、分子の振動状態を解析し、気相生成したクラスレートハイドレートの構造を明らかにする。

## 3. 研究の方法

まず、試料生成用の低温真空チャンバーを作成し、このチャンバーを組みこんだ赤外分光測定システムを構築した。

試料の生成は、水だめから発生した水蒸気と二酸化炭素から成る混合ガスを、真空チャンバー内に設置した冷却基板に吹きつけることによって行った。生成した二酸化炭素クラスレートハイドレートの赤外吸収スペクトルを測定し、クラスレートハイドレート中の水分子と二酸化炭素分子の分子振動状態を解析した。

## 4. 研究成果

水蒸気と二酸化炭素の混合ガスを、真空チャンバー内で 45 K まで冷却した基板に

蒸着させて、薄膜試料を生成した。この試料の赤外吸収スペクトルを測定し、主に水分子の O-H 伸縮振動モードと、二酸化炭素分子の非対称伸縮振動モードに着目して解析を行った。

解析の結果、水分子の O-H 伸縮振動モードと、二酸化炭素分子の非対称伸縮振動モードの振動数が、試料の温度上昇に伴って変化することが分かった。この振動数の変化を基に、ハイドレートの形成条件を求めた。さらに、試料の組成や、蒸着速度、試料の厚さ等の条件を変化させて実験を行い、ハイドレート形成に最適な条件を検討した。

本研究の結果として、低温真空条件下で、水と二酸化炭素の混合気体を昇華させることにより、二酸化炭素クラスレートハイドレートが生成することが確かめられた。これまで、低温真空条件下のクラスレートハイドレート生成については、ヘルプガスとなる異種のゲスト分子が存在する場合や、クラスレートハイドレートの構造に類似した結晶構造を持つ基板上にエピタキシャル成長させる場合には可能であることが報告されている。しかし、本研究の結果、ヘルプガスや類似構造を持つ基板が存在しない場合でも、真空条件下でクラスレートハイドレートの生成が可能であることが確かめられた。今後さらに、生成条件やゲスト分子の種類を変えて実験を行い、詳細な解析を進めることで、宇宙空間におけるクラスレートハイドレート形成メカニズムの解明に発展させたいと考えている。

## 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) K. Kudo, J. Ishida, G. Syuu, Y. Sekine, and T. Ikeda-Fukazawa: Structural changes of water in poly(vinyl alcohol) hydrogel during dehydration, *Journal of Chemical Physics* **140** (2014) 044909 (8-pages). DOI: 10.1063/1.4862996
- (2) Y. Sekine, K. Okazaki, T. Ikeda-Fukazawa, M. Ichikawa, K. Yoshikawa, S. Mukai, and K. Akiyoshi: Microrheology of polysaccharide nano gel-integrated system, *Colloid and Polymer Science* **292** (2014) 325-331. DOI: 10.1007/s00396-013-3069-8
- (3) T. Ikeda-Fukazawa, N. Ikeda, M. Tabata, M. Hattori, M. Aizawa, S. Yunoki, and Y. Sekine: Effects of crosslinker density on the polymer network structure in poly-N,N-dimethylacrylamide hydrogels: *Journal of Polymer*

Science, Part B: Polymer Physics 51  
(2013) 1017-1027.  
DOI: 10.1002/polb.23305

- (4) Y. Sekine, Y. Moritani, T. Ikeda-Fukazawa, Y. Sasaki, and K. Akiyoshi: A Hybrid Hydrogel Blomaterial by Nanogel Engineering: Bottom-up design with nanogel and liposome building blocks to develop a multidrug delivery system, *Advanced Healthcare Mater* 1 (2012) 722-728.  
DOI: 10.1002/adhm.201200175
- (5) S. Morikubo, Y. Sekine, and T. Ikeda-Fukazawa: Structure and dynamics of water in mixed solutions including Iaponite and PEO, *Journal of Chemical Physics* 134 (2011) 044905 (9-pages)  
DOI:10.1063/1.3533233

〔学会発表〕(計 16 件)

- (1) Y. Sekine, T. Ikeda-Fukazawa, S. Chi, K. Andrews, J. A. Fernandez-Baca, H. Fukazawa: Structure and properties of ice in hydrogels, 13th International Conference on the Physics and Chemistry of Ice, Thayer School of Engineering at Dartmouth, USA, March 2014.
- (2) 勝又友裕, 関根由莉奈, 深澤倫子: NaCl 添加による -カラギーナンのゲル化挙動の変化, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月.
- (3) 梶原祐太郎, 関根由莉奈, 深澤倫子: ポリマー材料中の水の構造, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月.
- (4) 安孝祥, 関根由莉奈, 相澤守, 深澤倫子: ポリメタクリル酸メチル樹脂の気泡構造の発泡温度依存性, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月.
- (5) 関根由莉奈, 深澤倫子, 梶原祐太郎, 伊東雄, 深澤裕: 糖水溶液中に形成する氷結晶の構造解析, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月.
- (6) 伊東雄, 深澤倫子: 水素ハイドレートにおけるケージ構造の占有率依存性, 第 6 回分子科学討論会, 東京大学, 2012 年 9 月.
- (7) 勝又友裕, 関根由莉奈, 室田明彦, 深澤倫子: -カラギーナンのゲル化過程における塩化ナトリウムの効果, 第 61 回高分子討論会, 名古屋工業大学, 2012 年 9 月.
- (8) 石川希, 工藤久志, 関根由莉奈, 深澤倫子: 反復凍結融解に伴うポリビニルアルコールハイドロゲルの網目構造の変化, 第 61 回高分子討論会, 名古屋工業大学, 2012 年 9 月.
- (9) 安孝祥, 吉田恒二, 相澤守, 深澤倫子: ポリメタクリル酸メチル樹脂における微小気泡構造の発泡温度依存性, 第 61 回高分子討論会, 名古屋工業大学, 2012 年 9 月.
- (10) 石田純一, 工藤久志, 関根由莉奈, 深澤倫子: 乾燥に伴うポリビニルアルコールハイドロゲルの網目収縮過程, 第 5 回分子科学討論会, 北海道大学, 2011 年 9 月.
- (11) 綿野仁, 池田尚弘, 関根由莉奈, 深澤倫子: 重水含有 poly-N,N-dimethyl-acrylamide ハイドロゲルにおける水の構造, 第 5 回分子科学討論会, 北海道大学, 2011 年 9 月.
- (12) 石川希, 工藤久志, 石田純一, 関根由莉奈, 深澤倫子: 凍結融解に伴うポリビニルアルコールハイドロゲルの構造変化, 第 5 回分子科学討論会, 北海道大学, 2011 年 9 月.
- (13) 勝又友裕, 関根由莉奈, 深澤倫子: NaCl 含有 -カラギーナンのマイクロレオロジー特性, 第 5 回分子科学討論会, 北海道大学, 2011 年 9 月.
- (14) 伊東雄, 深澤倫子: 水素ハイドレート中に存在する空ケージの構造とダイナミクス, 第 5 回分子科学討論会, 北海道大学, 2011 年 9 月.
- (15) 工藤久志, 石田純一, 関根由莉奈, 深澤倫子: 乾燥に伴う物理架橋ポリビニルアルコールハイドロゲル中の水の構造変化, 第 60 高分子討論会, 岡山大学, 2011 年 9 月.
- (16) 成田健太郎, 岡野佑司, 田畑麻友, 関根由莉奈, 深澤倫子: X 線回折法による乾燥に伴う poly-N,N-dimethylacrylamide ハイドロゲルの構造変化に関する研究, 第 60 高分子討論会, 岡山大学, 2011 年 9 月.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

深澤 倫子 (FUKAZAWA TOMOKO)  
明治大学・理工学部・准教授  
研究者番号：40409496

### (2) 研究協力者

関根 由莉奈 (SEKINE YURINA)  
独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子  
チーム応用研究部門・研究員  
研究者番号：00636912