

機関番号：12101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750006

研究課題名(和文) 炭化水素ガスハイドレートにおける内包ガス分子観測への挑戦

研究課題名(英文) Challenge to the guest molecule observation in hydrocarbon gas hydrate

研究代表者

星川 晃範 (HOSHIKAWA AKINORI)

茨城大学・フロンティア応用原子科学研究センター・助教

研究者番号：60391257

研究成果の概要(和文)：

炭化水素ハイドレートの結晶構造に関して、低温における粉末中性子回折により研究を行った。クラスレートハイドレートに特化した冷凍機的设计整備を行った。この冷凍機では液体窒素を用いることで100K程度の低温で試料をセットでき、さらに試料位置で10K程度の低温まで下げられることに成功した。この冷凍機を用いて、メタンハイドレート及びメタンと二酸化炭素混合ガスハイドレート、エタンハイドレート、プロパンハイドレートの4試料に対して、中性子線を用いた測定を行い、結晶構造の違いについて明らかにした。

研究成果の概要(英文)：

The crystal structure of hydrocarbon hydrate was investigated by powder neutron diffraction at low temperature. We developed a closed circle refrigerator specialized for clathrate hydrate. The sample could be mounted in the refrigerator keeping below 100 K with liquid nitrogen. The lowest temperature was about 10 K in the refrigerator. We measured 4 samples (methane hydrate, mixed gas of methane and carbon dioxide hydrate, ethane hydrate and propane hydrate) with powder neutron diffractometer using by this refrigerator and clarified the difference of the crystal structure among these clathrate hydrate.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：結晶構造

1. 研究開始当初の背景

日本近海の海底にメタンハイドレートが大量に埋蔵されていることから、メタンハイドレートは次世代エネルギー資源の一つとして着目されている。天然ガスの主成分はメタンであり、次いで、エタン、プロパン等か

ら成る。メタンハイドレートを始めとしたガスハイドレートには幾つか取り得る結晶構造があり、ガス分子の大きさの他、温度と圧力によりその構造が変化することが知られている。現状、水分子が取り得るカゴ状の構造は12面体、14面体、16面体、20面

体が知られており、これらのカゴ状の構造を積み重ねた結晶構造をとる。ガス分子はこれらのカゴ状の構造の内部に内包されており、回転を伴った動きをしている。そのため、内包されたガス分子の様子を捉えるのは非常に困難であった。申請者等は粉末中性子回折を用いてマキシマムエントロピー法とリートベルト法を組み合わせた解析手法により、内包されているメタン分子の様子を散乱長密度分布として観測することに成功し、その詳細な温度変化を明らかにした。これにより、メタン分子に対応した密度分布はその内包されているカゴの形状により変化することが明らかになり、さらに温度変化の様子もカゴの形状により異なることが明らかになった。つまり、メタン分子（ゲスト分子）は水分子が作る外側のカゴ状の形状（ホスト構造）と何らかの相関があると考えられる。中性子の非弾性散乱の実験結果では内包されているメタン分子は自由な回転運動をしているとの結果が得られているものの、ラマン散乱やNMRの結果では、内包されているカゴの形状により、メタンのC-H振動モードの値が変化しており、ゲスト-ホスト相互作用の存在が強く示唆されている。申請者等の研究結果も、このゲスト-ホスト相互作用を支持する結果が得られている。こうした中、メタン分子よりも対称性の低い構造を持つゲスト分子ではその密度分布がメタン分子とどのように変化するのか興味深い。

2. 研究の目的

本研究はガスハイドレート中に内包されたガス分子が水分子による水素結合のネットワークにどのような影響を受けて存在しているのかを調べるため、粉末中性子回折法を用いてガスハイドレート中のガス分子の観測を行うものである。

メタンハイドレートおよびエタンハイドレートの低圧側の相は **Structure I** と呼ばれる結晶構造を取り、プロパンハイドレートでは **Structure II** と呼ばれる結晶構造を取る。さらに、それぞれのカゴ状の構造の中に最大一つずつガス分子が入る。

申請者等はこれまでにメタンハイドレートに対して粉末中性子回折実験を行い、メタン分子中の水素原子がカゴ状の構造により変化していることを結晶構造解析により明らかにした。このことは外側のカゴを形成する水分子との相互作用によるものと考えられる。この相互作用は内包されているゲスト分子の形状により変化することが期待されるが、メタン分子と比べて対称性の低いエタン分子やプロパン分子を内包したエタンハイドレートとプロパンハイドレートに関して、カゴの形状に対する密度分布の変化は未だ明らかにされていない。また、メタンとエ

タン及びメタンとプロパンの混合ガスハイドレートに関しては全く構造解析が行われていない。

こうした中、本研究の目的は、メタンハイドレート、メタンと二酸化炭素の混合ガスハイドレート、エタンハイドレート及びプロパンハイドレートの構造解析からガス分子の内包されている状態を明らかにすることである。これにより、水分子の作るホスト構造に対してどのようにガス分子が配向しているのかを解明し、その内包されるガス分子の充填の様子を明らかにする。

3. 研究の方法

クラスレートハイドレートの粉末中性子回折実験を行うに当たり、試料の温度は100K以下に保持した状態で低温の測定を行う必要があったため、専用の冷凍機を開発し準備した。また、クラスレートハイドレートをセットするための専用の肉厚バナジウムホルダーとアルミホルダーキャップを用意した。

試料の準備に関しては、試料合成をするに当たり必要な配管等を準備し、 -40°C 程度まで下げられる冷凍庫の中で、ポンペのガス圧を用いて試料の合成を行った。はじめは普通の水道水から作った氷の粉末を用いて、試料合成のテストを何度か繰り返し、クラスレートハイドレートの試料を分解することによりでてくるガス量から試料合成がうまくできているかどうか判断し、試料合成条件を決めていった。

粉末中性子回折実験を行うに当たり、軽水の水素原子の非干渉性散乱を抑えるため、重水から作られた氷を用意して、試料合成のテストと同様に冷凍庫の中で、ポンペのガス圧を用いて試料の合成を行った。それを、液体窒素温度にて、専用のバナジウムホルダーへ移し、インジウム線を用いて密封後、液体窒素温度を保ったまま、冷凍機へセットして粉末中性子回折実験を行った。

使用した粉末中性子回折装置は飛行時間型粉末中性子回折装置(図1参照)で、J-PARCの物質生命科学研究施設のBL20にセットされている茨城県材料構造解析装置を用いて測定を行い、解析はz-Rietveldを用いて構造解析を行った。



図1. 茨城県材料構造解析装置

4. 研究成果

はじめにメタンハイドレート、エタンハイドレート、プロパンガスハイドレートに関しては単相の試料を合成することに成功した。また、メタンと二酸化炭素の混合ガスハイドレートに関しては試料合成のテストでは、試料の分解時に得られたガス量から、ほぼ混合ガスハイドレートができていることが期待されたものの、実際の回折パターンを調べたところ、試料がドライアイスや氷などに分解していることが判明した。これは、クラスレートハイドレートの合成の際にドライアイス（二酸化炭素）ができてしまったため、ガス放出量からではクラスレートハイドレートが分解したことによるガスなのか、ドライアイスが分解したことによるガスなのか区別できなかつたため、このような結果になったと考えられる。混合ガスによるクラスレートハイドレートの合成はそれぞれのガスの分圧に気を付けて合成を行う必要があることが分かった。

メタンハイドレートの測定結果を図2に示す。結果としては従来の報告を再現するような下記のようなリートベルト解析結果が得られた。

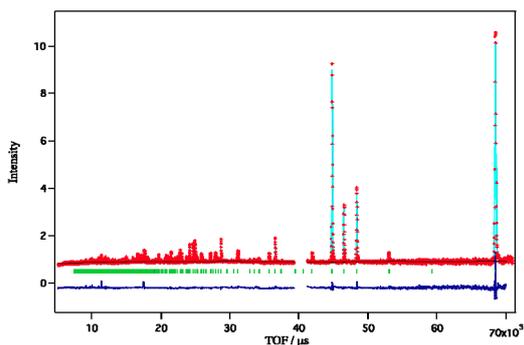


図2.メタンハイドレートの粉末中性子回折パターン

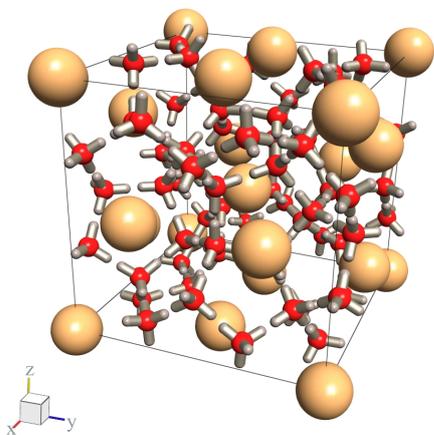


図3. Structure Iの結晶構造

基本的な結晶構造は図3に示すような Structure I と呼ばれる5角形12面をもつ12面体と、6角形2面と5角形12面をもつ14面体を積み重ねた水分子によるネットワークを形成しており、ゲスト分子であるメタン分子はその外側のカゴ状の構造により影響を受けて、同じメタン分子の構造でありながら、12面体と14面体の中の平均構造に違いがみられ、メタンの水素原子は水分子の酸素原子方向というよりは、面の中心方向を取りやすいことが分かった。

メタンと二酸化炭素の混合ガスハイドレートに関してはメタンガス：70%、二酸化炭素：30%のガスを用いて、重水の氷を用いて、試料合成を行い、粉末中性子回折実験を行った。そのリートベルト解析結果を図4に示す。

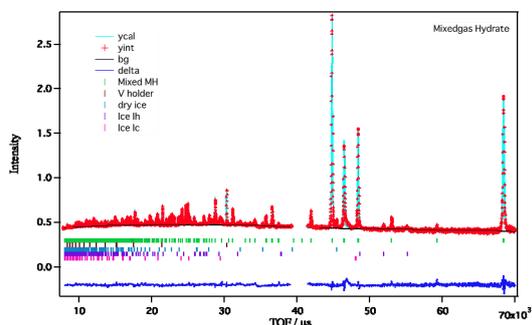


図4.メタンと二酸化炭素の混合ガスハイドレートの粉末中性子回折パターン

結果として、混合ガスハイドレートの他、バナジウム、ドライアイス、氷Ih、氷Icの5相解析を行う事で、回折パターンをうまく説明できる事が分かった。混合ガスハイドレートはメタンハイドレート同様 Structure I の構造を取り、12面体と14面体の2種類のかご状の構造のうち、12面体にはゲスト分子が存在せず、14面体にはメタンと二酸化炭素がほぼ半分ずつ存在するような興味深い結果が得られた。これは試料の合成過程において、低温へ下げる際に、沸点の低い二酸化炭素が選択的に凝縮された物が、試料に混在してしまったため混合ガス比が変化してしまったと考えられる。12面体から選択的にゲスト分子が抜けることはこれまでも報告されていたが、構造としてとらえたのは初と考えられる。結晶学会および中性子科学会にて研究成果の発表を行った。

エタンハイドレートの測定結果を図5に示す。現状、水素原子位置を含めた詳細なリートベルト解析を行うところまで至っていないものの、結晶構造としては Structure I から期待される結晶構造と一致しており、12面体および14面体にエタンが内包されているような従来から報告されている結晶構造であることが確認できた。これにより、

単相のエタンハイドレートの合成に成功したことが明らかになった。

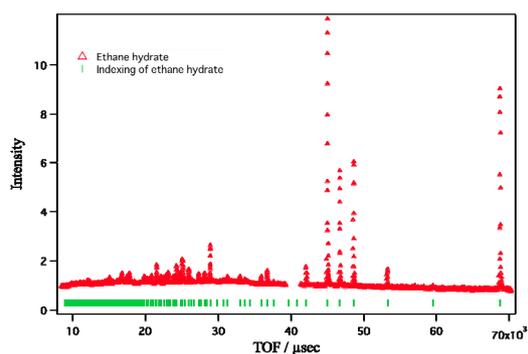


図5. エタンハイドレートの粉末中性子回折パターン

プロパンハイドレートの測定結果を図6に示す。こちらにも、詳細なリートベルト解析を行うに至っていないものの、従来から報告されている結晶構造から期待される回折パターンに一致しており、単相のプロパンハイドレートの合成に成功したことを確認することができた。

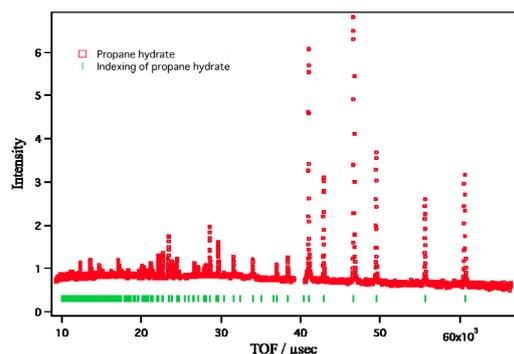


図6. プロパンガスハイドレートの粉末中性子回折パターン

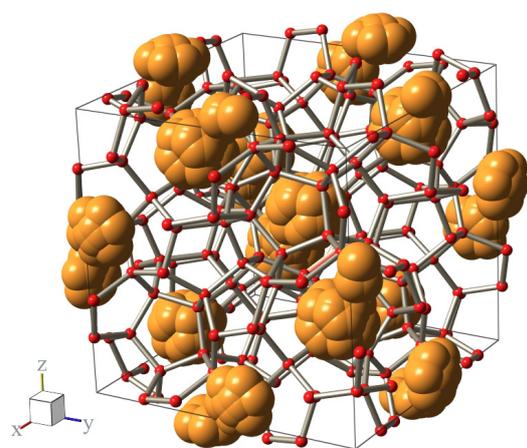


図7. Structure II の結晶構造

プロパンハイドレートは図7に示すような Structure II と呼ばれる5角形12面の12面体と、6角形4面と5角形12面からなる16面体を積み重ねた水のネットワークを形成しており、その中の16面体のみプロパンがゲスト分子として内包されることが知られている。

今後、エタンハイドレートとプロパンハイドレートに関してはさらに内包されているゲスト分子の水素原子位置を含めた詳細な原子座標をリートベルト解析により明らかにする予定である。本研究で得られたメタンハイドレートとエタンハイドレート、およびプロパンハイドレートの回折パターンはきれいな単相のデータであることから、炭化水素ガスハイドレートの内包されたゲスト分子の様子を明らかにする上で、基礎となる重要なデータを本研究で得ることができた。

一方で、飛行時間型粉末中性子回折パターンからは難しいとされているマキシマムエントロピー法による解析をソフトの開発も含めて行うことにより、散乱長密度分布に関しても今後明らかにしていきたいと考えている。

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)

[学会発表] (計2件)

①混合ガスハイドレートの構造解析

星川晃範、ディアスリスティアンティアス、岩瀬謙二、石垣徹、小黒英俊
(ポスター)日本中性子科学会 第10回年会 P-31, 2010年12月10日、仙台

②粉末中性子回折によるメタンと二酸化炭素混合ガスハイドレートの構造解析

星川晃範・小黒英俊・ディアスリスティアンティアス・岩瀬謙二・石垣徹
平成22年度日本結晶学会年会 OB-III-03, 2010年12月4日、大阪

6. 研究組織

(1) 研究代表者

星川 晃範 (HOSHIKAWA AKINORI)
茨城大学・フロンティア応用原子科学研究センター・助教
研究者番号：60391257