

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2010～2013

課題番号：22244055

研究課題名(和文)メタン及び水素ハイドレートの低温～高温高圧下での物性変化と氷天体内部構造の推定

研究課題名(英文)Changes of high-pressure properties of methane and hydrogen hydrates at low to high temperatures and inferring interiors of icy bodies

研究代表者

平井 寿子(Hirai, Hisako)

愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・特命教授

研究者番号：60218758

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 31,200,000円、(間接経費) 9,360,000円

研究成果の概要(和文)：水素やメタン、氷は太陽系や宇宙の主要な構成成分である。これらの水素やメタン、氷からなるメタンハイドレートや水素ハイドレートが近年太陽系の惑星・衛星や恒星の初期過程である原始星に存在する可能性が報告されている。これらの氷天体の内部構造や状態は主に探査機による分光学的・物理学的測定や理論計算によって推定されてきたが、実験的な検証はほとんどなされていない。本研究ではメタンハイドレートや水素ハイドレートを氷惑星のマンテルや小氷天体の内部に相当する低温高圧から室温高圧の条件下におき、これらガスハイドレートの相変化や特異的な特性を実験的に明らかにした。これらの結果をもとに氷惑星や衛星の内部構造を推定した。

研究成果の概要(英文)：Methane hydrate and hydrogen hydrate have been thought to be important constituents of icy planets and their satellites such as Neptune and Titan in the solar system, as well as in vast universe as proto-stars. The interiors of these icy bodies were inferred by probes of space crafts and by theoretical calculations, but experimental conformation has been quite limited. In the research, high pressure experiments from low temperatures to high temperatures, of which conditions were comparable to those of the interiors of icy bodies, were performed with both hydrates using diamond anvil cell, He-refrigerator cryostat, and laser-heating system. New phase changes and novel properties were observed for both hydrates. On the basis of the results, the interiors of icy planets and their satellites were inferred.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・固体地球惑星物理学

キーワード：メタンハイドレート 水素ハイドレート 高圧 氷惑星・衛星 内部構造

## 1. 研究開始当初の背景

地球に代表される内惑星では岩石・金属が主要な構成成分であり、これらの高温高圧物性に関しては近年の技術開発と共に目覚ましい研究の進展がはかられている。一方、ガスハイドレートに関しては太陽系や宇宙のメジャーな成分であるにもかかわらず、高圧研究、特に惑星科学的見地に立った実験的研究は前者に比べると極めて限られている。

メタンハイドレート(以下MHと記す)は地球では次世代のエネルギー資源として期待される物質であり、太陽系に目を向けると海王星やタイタンなどの氷惑星・衛星に存在の可能性が報告され、氷天体の主要な構成成分と考えられている。水素ハイドレート(以下HHと記す)は2002年に原始星に存在の可能性が報告され、また、太陽系の氷天体ばかりでなく近年相次いで発見されている系外惑星にも広く存在する可能性があり、MHもHHも惑星科学的に極めて重要な物質と考えられるようになってきた。

従来のガスハイドレート研究は資源利用を目的とするものが多く、1 GPa以上の高圧物性に関する基礎研究はほとんど未開拓であった。報告者はガスハイドレート研究にダイヤモンドアンビルセル(DAC)を導入し、MHの1 GPa以上の挙動を世界で初めて報告し、続いて、MHとHHの高圧相変化や物性を明らかにし、海王星やタイタンにおける存在状態を推定してきた。

報告者はこれまで主に室温下での高圧物性を明らかにしてきたが、氷天体でも質量が大きくなれば深部は数千Kの高温となり、一方、小さい氷天体の浅部では低温である(タイタン表面で約90 K)。従って氷天体内部の物質の状態を調べるには、低温から高温まで温度領域を広げる必要がある。また、水の氷では80 GPa付近で水分子の水素結合が対称化することが知られているが、報告者は両ハイドレートにおいても40 GPaという低圧でホスト水分子が対称化することを示唆し、その際、体積弾性率が増加することを明らかにした。ハイドレートの体積弾性率やまたその変化は氷天体の内部構造形成やダイナミクスに大きな影響を与えるはずである。従って、水素結合対称化を明確にとらえ、付随する物性変化を明らかにすることは次なる課題であ

る。また、水の氷は約60 K(冥王星付近に相当)で水分子のプロトンが秩序化し、強誘電体になることが報告されている。もし、MHやHHでもホスト水分子に秩序化が起きるとすれば強誘電体となる可能性がある。ハイドレートが強誘電体となれば、氷天体の集積や内部構造形成には重力効果ばかりでなく、クーロン力も考慮しなければならず、秩序化も氷天体形成に重要な要素となると考えられる。以上のように広い温度圧力領域でのガスハイドレートの物性を明らかにすることは、惑星科学における重要な課題と考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究では、(1)HHやMHについて氷天体内部に相当する条件下(100 GPaまで、30 - 2000 K)で実験を行い、(2)これらの物質の相変化やそれに伴う物性変化を明らかにし、(3)氷天体内での存在状態を実験的に検証し、氷天体の内部構造や進化の推定を行うことを目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究における基本的な実験にはクライオスタットDAC法、及び、レーザー加熱DAC法を用いる。評価に関しては、ガスハイドレートはホスト水分子の作る基本構造とその内部に包有されるゲスト分子により構成されることから、相変化や物性を的確に捉えるためには、X線回折により基本構造を、また、ラマン分光によりホスト/ゲストの振動状態を併せて測定する必要がある。X線回折は高エネルギー加速器研究機構(KEK)及びSPring8の放射光を用いる。ラマン分光測定は報告者の所属機関に設置された装置、及び、X線回折と同時測定が必要な場合はこれが可能なSPring8で行う。

MH及びHHについて低温高圧領域、及び、高温高圧領域における相変化や物性を明らかにする。これと平行して、水素結合対称化の進行過程をとらえ物性変化を調べ、また、低温実験においてはプロトンの秩序化についても検討する。得られた結果を基に、探査機や理論により得られた氷天体内部の温度圧力分布を考慮に入れ、ハイドレートの天体内部での状態を検証し内部構造を推定する。

#### 4. 研究成果

(1) HH の高圧相である filled ice Ic 構造は、そのホストフレームワークが立法晶であることから従来立法晶と考えられてきた。しかし、第一原理計算によって立法晶から正方晶に相転移することが理論予測された。本研究において、DAC とヘリウム冷凍クライオスタットを用いて低温高圧実験を行い、その場 X 線回折実験で明瞭に正方晶に転移することを捉え、理論の実験的検証を行った。そして、低温高圧領域における両相の存在領域を決定した。さらに、ラマン分光により、正方晶構造形成の原因は、ゲスト水素分子の構造内での自由回転が抑制され、定方位配向する（配向秩序化と呼ぶ）ことによりもたらされた構造の変形によることを明らかにした。配向秩序化による相転移によって弾性定数が変わることが明らかとなったが、これらの物性変化は低温下で氷天体の形成過程を検討する上に重要な知見となる。

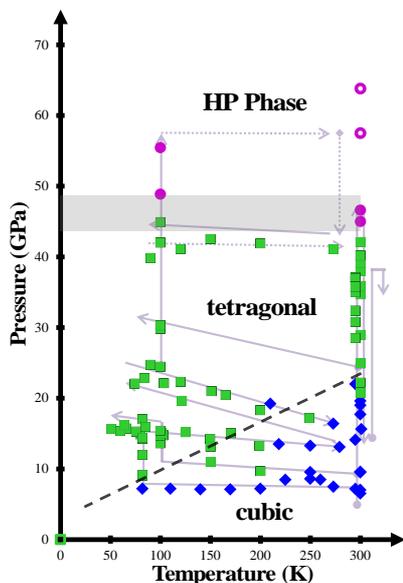


図1 水素ハイドレートの相変化

(2) MH は 1GPa で立法晶の sI から六方晶の sH へ、さらに 2GPa で斜方晶の filled ice Ih 構造（以下 FIHs と記す）に変わることが知られている。FIHs は氷 Ih に類似するフレームワークを持ち、メタン分子はチャンネル様の空隙に満たされ、そこで自由回転している。これまでの研究で、15-20GPa でゲストメタン

分子の自由回転が抑制され、方位が定まる配向秩序化を起すことが示唆されていたが、X 線回折では変化は見出されなかった。また、低温領域での相変化は全く報告がなかった。本研究では低温高圧実験を行い、斜方晶のフレームワークは変わらないが軸比が明瞭に変わることを見出した。また低温ラマン分光により、メタン分子の振動モードがスプリットし配向秩序化を起すことが示された。軸比変化とスプリットが同じ条件でおきることから、ゲストの秩序化（相変化の一つ）によりフレームワークが異方的に変形し、軸比変化起すことを明らかにした。HH でも低温と高圧によりゲスト配向秩序化が起きそれによって相変化が誘起されることを (1) の成果で示したが、MH でも同様の現象が起すことがわかり、ガスハイドレートに共通する物性を明らかにすることができた。また、配向秩序化相よりさらに高圧側に別の高圧相の存在も明らかとなった（図2）。

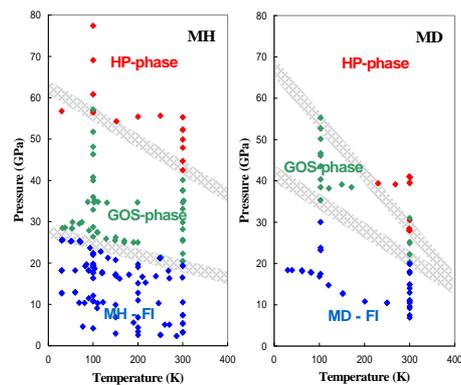


図2 メタンハイドレートの相変化

(3) ガスハイドレートは水素結合により形成されたケージや氷構造をフレームワークとし、その空隙にゲストが内包される。ゲストが親水性であるか疎水性であるかによって大きく安定性が異なる。メタンや水素より親水性の高いCO<sub>2</sub>ハイドレートに関して低温高圧物性を調べる研究を行った。CO<sub>2</sub>ハイドレートは火星や他の太陽系の氷小天体に存在するであろうと考えられている。図3に示すように、これまで報告されていた相境界を低温高圧領

域に延長し、また、低温高圧下で従来知られていなかった新たな高圧相の存在を明らかにした。これらの結果を基にして、火星におけるCO<sub>2</sub>ハイドレートの存在限界や土星衛星タイタンの氷マントルにおける存在の可能性などを検討した。

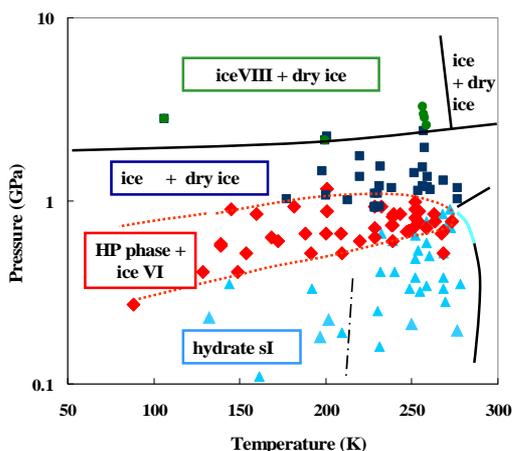


図3 CO<sub>2</sub>ハイドレートの相変化

(4) これまでの高圧実験によって、土星衛星タイタンの氷マントルにはMHが存在し、それが大気中のメタンの供給源になっていると考えられてきた。近年、探査機の観測より氷マントル中に液相の存在が示唆されてきた。しかし、MHの高温物性については1例を除いて研究例はなかった。本研究では外熱法を用いてMHの高温高圧実験を行った。その結果、5.5GPaまでの融解曲線を決定した。固体メタンと氷の融解曲線との関係から、MHは2.5GPaまでは融解し、それ以上の圧力では固体メタンと氷に分解することが明らかとなった。得られた融解・分解曲線とタイタンの予測される温度圧力分布から液相の存在を推定した。

#### 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 21 件)

Takehiko Tanaka, Hisako Hirai, Takahiro Matsuoka, Yasuo Ohishi, Takehiko Yagi, Michika Ohtake, Yoshitaka Yamamoto, Satoshi Nakano, and Tetsuo Irifune, Phase changes of filled ice Ih methane hydrate under low

temperature and high pressure, 査読有 J. Chem. Phys. 139, 104701 (2013) 104701; doi: 10.1063/1.4820358

平井寿子, 香川慎伍, 田中岳彦, 松岡岳洋, 八木健彦, 大石泰生, 山本佳孝, 大竹道香, Filled ice Ic 水素ハイドレートの低温高圧下における相変化、査読有 低温科学 71, 173-180 (2013)

Hisako Hirai, Shingo Kagawa, Takehiko Tanaka, Satoshi Nakano, Takumi Kikegawa, Michika Ohtake, Yoshitaka Yamamoto, Transformation to a tetragonal structure of filled ice Ic hydrogen hydrate under low temperature and high pressure, 査読無 Photon Factory Activity Report 2012# 30 (2013)

A. Shinozaki, H. Hirai, H. Kagi, T. Kondo, T. Okada, D. Nishio-hamane, S. Machida, T. Irifune, T. Kikegawa, and T. Yagi, (2012) Reaction of forsterite with hydrogen molecules at high pressure and temperature, 査読有 Phys. Chem. Mineral., 39(2), 123-129.

Hisako Hirai, Shingo Kagawa, Takehiko Tanaka, Takahiro Matsuoka, Takehiko Yagi, Yasuo Ohishi, Satoshi Nakano, Yoshitaka Yamamoto, and Tetsuo Irifune (2012): Structural changes of filled ice Ic hydrogen hydrate under low temperatures and high pressures from 5 to 50 GPa., 査読有 J. Chem. Phys., 137, 074505, doi: 10.1063/1.4746017

平井寿子 ハイドレートの超高压物性と太陽系・宇宙における存在の可能性 査読有日本伝熱学会誌「伝熱」2012年 Vol.51, 78-81

Kyu Won Han, Yun-Je Lee, Jin Seok Jang, Tae-In Jeon, Jeasung Park, Taro Kawamura, Yoshitaka Yamamoto, Takeshi Sugawara (2012) Fast and Reversible Hydrogen Storage in Channel Cages of Hydroquinone Clathrate, 査読有 Chem. Phys. Lett., 546, 120-124

Hisako Hirai, Satoshi Nakano, Yoshitaka Yamamoto, Takehiko Yagi, Takumi Kikegawa, A stabilizing mechanism of carbon dioxide hydrate under low-temperature and high-pressure, 査読無 Photon Factory Activity Report 2011#29 (2012)

Hirai, H., Komatsu, K., Honda, M., Kawamura, T., Yamamoto, Y., Yagi, T., (2011) Existence of a new high-pressure phase of CO<sub>2</sub> hydrate and lattice expansion with cage-occupancy change of sI structure under lower temperature and high pressure. 査読有 Phys, Chem. Ice 2010, Eds: Yoshinori Furukawa, Gen Sazaki, Tsutomu Uchida, and Naoki Watanabe, Hokkaido University Press, Sapporo, Japan, pp. 209-214.

Machida, S., Hirai, H., Kawamura, T., Yamamoto, Y. and Yagi, T. (2011) Intermolecular interactions between hydrogen and water molecules in filled ice structures for deuterated hydrogen hydrate under high pressure, 査読有 Phys, Chem. Ice 2010, Eds: Yoshinori Furukawa, Gen Sazaki, tsutomu Uchida, and Naoki Watanabe, Hokkaido University Press, Sapporo, Japan, pp. 111-116.

Shin-ichi Machida, Hisako Hirai, Taro Kawamura, Yoshitaka Yamamoto, and Takehiko Yagi (2011): Isotopic effect and amorphization of deuterated hydrogen hydrate under high pressure, 査読有 Phys. Rev. B **83**, 144101 (2011) DOI: 10.1103/PhysRevB.83.144101

Taro Kawamura, Satoshi Takeya, Michika Ohtake, Yositaka Yamamoto, (2011 ) Enclathration of Hydrogen by Organic-Compound Clathrate Hydrates , 査読有 Chem. Engr. Sci., 66 , 2417-2420

Hisako HIRAI, Mizuho HONDA, Shin-ichi MACHIDA, Takumi KIKEGAWA, Yoshitaka YAMAMOTO, Takehiko YAGI, (2011 ) Phase changes of CO<sub>2</sub> hydrate under high pressure and

low temperature, 査読無 Photon Factory Activity Report 2010#28 (2011)

Hisako Hirai, Kazuki Komatsu, Mizuho Honda, Taro Kawamura, Yoshitaka Yamamoto, and Takehiko Yagi, (2010) Phase changes of CO<sub>2</sub> hydrate under high pressure and low temperature. 査読有 J. Chem. Phys. 133, 124511

H. Hirai, N. Takahara, T. Kawamura, Y. Yamamoto, T. Yagi, Changes in structure and preferential cage occupancy of ethane hydrate and ethane-methane mixed gas hydrate under high pressure, 査読有 Journal of Physics: Conference Series 215 (2010) 012059 doi:10.1088/1742-6596/215/1/012059, Joint AIRAPT-22 & HPCJ-50 Tokyo, July 26-31, 2009

S Machida, H Hirai, T Kawamura, Y Yamamoto, T Yagi, Structural changes and intermolecular interactions of filled ice Ic structure for hydrogen hydrate under high pressure, 査読有 Journal of Physics: Conference Series 215 (2010) 012060 doi:10.1088/1742-6596/215/1/012060

17 A. Shinozaki, H. Hirai, H. Kagi, T. Kondo, T. Yagi, Polymerization of methane molecules and phase transition of San Carlos olivine under the Earth's mantle conditions. 査読有 Journal of Physics: Conference Series 215 (2010) 012104 doi:10.1088/1742-6596/215/1/012104

Machida, S., Hirai, H., Kawamura, T., Yamamoto, Y. and Yagi, T. (2010) Raman spectra for hydrogen hydrate under high pressure: Intermolecular interactions in filled ice Ic structure, 査読有 J. Phys. Chem. Solids, 71, 1324-1328 (2010).

Machida, S., Hirai, H., Gotou, H., Sakakibara, T., Yagi, T. (2010) Development of loading system for liquid hydrogen into diamond-anvil cells under low temperature. 査読有 Rev. Sci. Instr. 81, 033901.

Taro Kawamura, Michika Ohtake, Yoshitaka Yamamoto, Hironori Haneda, Takeshi Komai, Dissociation Behavior of Hydrate Core Sample Using Thermodynamic Inhibitor-Part 3. Inhibitor or Steam Injection Combined with Depressurization and High-Concentration Inhibitor Injection, 査読有 International Journal of Offshore and Polar Engineering, 20, 125-131 (2010)

㉑ Jong-Won Lee, Yongjae Lee, Satoshi Takeya, Taro Kawamura, Yoshitaka Yamamoto, Yun-Je Lee, Ji-Ho Yoon, Gas-Phase Synthesis and Characterization of CH<sub>4</sub>-loaded Hydroquinone Clathrates, 査読有 J. Phys. Chem. B, 114, 3254-3258 (2010)

〔学会発表〕(計 57 件)  
国際会議

Hirai, H., Kadobayashi, H., Matsuoka, T., Ohishi, Y. and Yagi, T., A possible existence of phase change of deuterated ice at about 11 GPa by X-ray and Raman studies, APS-SCCM & AIRAPT-24 Joint Conference, Washington, USA, July 8, 2013

Hirai, H., Tanaka, T., Matsuoka, T., Ohishi, Y., Yagi, T., Kagawa, S., Ohtake, M. and Yamamoto, Y., Phase changes induced by guest ordering of filled ice Ih structure of methane hydrate under high pressure and low temperature, APS-SCCM & AIRAPT-24 Joint Conference, Washington, USA, July 9, 2013

Hirai, H. et al., , Change in structure of hydrogen hydrate under low temperature and high pressure above 5 GPa, Joint 2012 COMPRES Annual Meeting and High-Pressure Mineral Physics, Lake Tahoe CA, USA, July, 2012

Hirai, H. et al., Phase changes of filled ice Ih methane hydrate and filled ice Ic hydrogen hydrate under low temperatures and high pressures, IUCrHP2012 September 23-27, 2012, Hotel Lake View Mito, Mito, Japan

Hirai, H. et al., Phase changes of H<sub>2</sub> and He hydrates under high pressure and low temperature, IUCr2011, Madrid, Spain, August 25, 2011

Hirai, H. et al., Stabilities of filled ice structure of hydrogen and helium hydrates at low temperatures and high pressures, AGU Fall Meeting 2011, San Francisco, CA, USA, December 8, 2011

Hirai, H. et al., Phase changes of carbon dioxide and methane hydrates under high pressure, and the implications for the Earth and planetary sciences, GL-GRC Inter-Institutional Science Symposium, Washington DC, USA, September 19, 2011

招待講演

H. Hirai, A. Shinozaki, T. Kawamura, Y. Yamamoto, Polymerization of methane under the Earth mantle and Neptune conditions, Japan Geoscience Union Meeting 2010, Chiba, Japan, May, 2010.

平井 寿子, 「超高压下のハイドレート物性と宇宙における存在の可能性」, 日本エネルギー学会ガスハイドレート研究会 第40回記念大会「ガスハイドレートの可能性～ナノから宇宙まで～」, 東京海洋大学, 2010/04  
他 48 件

〔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

<http://earth.sci.ehime-u.ac.jp/~hirai/>

<http://www.ehime-u.ac.jp/~grc/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

平井寿子 (HIRAI Hisako)

愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・特命教授

研究者番号：60218758

### (2) 研究分担者

山本佳孝 (YAMAMOTO Yoshitaka)

産業技術総合研究所・メタンハイドレートセンター・チームリーダー

研究者番号：80358283

### (3) 連携研究者

町田真一 (MACHIDA Shin-ichi)

一般財団法人総合科学研究機構・利用研究促進部・ビームラインサイエンティスト

研究者番号：30554373