

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：82626

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550036

研究課題名(和文)二成分系ガスハイドレートのケージ占有性とゲスト-ホスト間相互作用

研究課題名(英文) Cage occupancies and guest-host interactions of binary gas hydrates

研究代表者

竹谷 敏 (TAKEYA, Satoshi)

独立行政法人産業技術総合研究所・計測フロンティア研究部門・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) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：クラスレートハイドレートのケージ内でのガス分子の分布状態、およびガスの包接量を決定するため、位相コントラストX線イメージング測定と粉末X線構造解析とによる解析方法の最適化した。本研究では、メタン等のガス分子が他の分子と混合した2種類以上の分子を包接したクラスレートハイドレートを主な研究対象とし、これら計測手法を用い、二酸化炭素ハイドレートの非破壊解析やブタン+メタン混合ガスハイドレートの結晶構造解析や結晶の密度を解析、評価した。

研究成果の概要(英文)：To understand distributions and cage occupancies of guest molecules within host water cages of clathrate hydrate, binary gas hydrates including methane or carbon dioxide as guest molecule were investigated in this project. In this respect, we optimized the analysis method by phase contrast X-rays imaging measurement and powder X-ray structure analysis. Herein, density evaluations of the nondestructive analysis of a carbon dioxide hydrate, the crystal structure analysis of butane + methane mixture gas hydrates were successfully performed.

研究分野：基礎化学

科研費の分科・細目：物理化学

キーワード：クラスレート・ハイドレート 包接化合物 結晶構造解析 位相コントラスト X線イメージング 粉末X線構造解析

1. 研究開始当初の背景

クラスレートハイドレート(以下、ハイドレート)は氷状の結晶で、水分子により形成された籠型構造(ケージ)中にガス分子を包接することにより結晶が安定化し、体積の150倍以上ものガスを結晶中に取り込むことができる。水とガス分子以外は含まないクリーンかつ安全性から、ハイドレートの高密度ガス包蔵性を利用したメタン等の貯蔵・輸送や炭酸ガス貯留などの新規技術として期待されている。しかし、ハイドレート生成には低温高压条件が必要であり、別の分子(たとえばTHF、エタノール等)を添加することにより、通常メタン(または二酸化炭素)ハイドレートの相平衡条件を、大気圧、室温条件に近づけるための研究が盛んに行われている。一方、ハイドレート中に包接されるメタン(または二酸化炭素)の量は、添加する分子のケージ占有による減少や、別の結晶構造への相転移に伴う変化などが知られている。

最近の基礎研究では、添加する分子と水分子間での分子間相互作用なども明らかになりつつある。従って、メタン(または二酸化炭素)以外に分子を添加する場合には、これらの分子間相互作用が及ぼす影響がいかなるものかを理解することが重要で、かつ制御できなければならない。

この研究課題の解決のため、まず、どれだけの数のメタン(または二酸化炭素)と添加した分子がハイドレートのケージ中に包接される(占有率)か、正確に解析する必要がある。しかし、2成分系以上の種類の分子を包接するハイドレートのケージ占有率や密度に関しては、これまでの報告例は非常に限られている。

2. 研究の目的

クリーンなエネルギーであるメタンや温室効果の高い二酸化炭素が、他の分子と混合した2種類の分子を包接したハイドレートを主な研究対象とし、ケージ内でのガス分子の分布状態を決定する。さらに、水分子で形成されたケージ中でのガス分子と水分子との相互作用を検討し、ガスの貯蔵メカニズムを明らかにすることを目指している。

本研究では、位相コントラストX線CT法による結晶組織の可視化画像を用いた密度解析手法を確立し、得られた密度結果と非経験的粉末X線構造解析とを併せ、ハイドレート結晶中に非化学両論的に2種類以上の分子が包接された状態の解析を可能にする。

3. 研究の方法

以下の異なる二つの異なる計測手法を用い、

ハイドレート結晶の測定、解析手法を個別に最適化する。両手法で個別に得られる共通のパラメータはハイドレート結晶の密度であり、この物性値を指標とし、解析方法、結果の検証が可能になる。

(1) 可視化手法を用いた密度解析

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CTの場合、密度分解能は通常 $0.1\text{g}/\text{cm}^3$ 程度で、ハイドレートと水や氷の識別は困難である。一方、位相コントラストX線CTの場合、放射光を用いた干渉性の高いX線を用い、X線が試料を透過する際に生じる位相シフト量を画像化しており、独自に開発したクライオセルを用いることにより、水および氷中のハイドレートの可視化が可能である。

位相シフトを検出する方法としては、試料を透過したX線と、試料を透過していない参照波と干渉させる方法(干渉法)、単結晶の回折により位相シフトの空間微分を検出するDEI法、高い平行度を有するX線を用いて試料とフィルム間を伝播する間にフレネル回折によって強調する方法、回折格子を用いたタルボ効果により検出する方法などが知られている。これらの光学系のうち、X線干渉法は、特に高い密度分解(\sim 数 mg/cm^3)での測定が可能であるが、密度のダイナミックレンジが狭い(\sim 数 $100\text{mg}/\text{cm}^3$)。一方、DEI法は、X線干渉計と比較すると密度分解は若干劣るものの、密度のダイナミックレンジが広い(\sim 数 $1000\text{mg}/\text{cm}^3$)といった特徴を有する。

本研究では、X線干渉計を用いる方法とDEI法とを併用し、様々な試料の状態にあわせた高分解能(密度分解能： \sim 数 mg/cm^3)な測定を目指した。

(2) 粉末X線回折による結晶構造解析

実空間において初期構造モデルを作成し、それを出発点として構造モデルから求めた粉末X線回折パターンが実測値にどの程度よく似ているかを定量的に判断し、より良い構造モデルを導きだした。有機分子の場合、分子構造が既知であれば結合距離と結合角度を固定して剛体分子として扱え、特にハイドレ

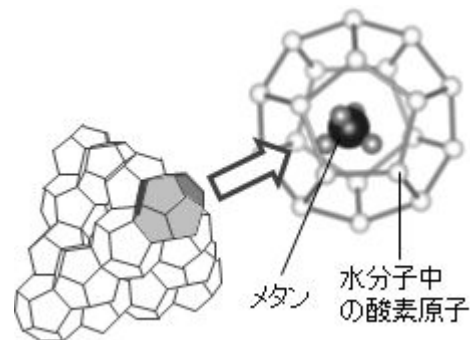


図1 ハイドレートのケージ構造(左図)とケージ中のメタン分子

トのゲスト分子に着目した解析を行なう場合、ケージ構造が既知であればパラメーターの数を大幅に減らすことができる(図1)。この解析より得られる結晶構造モデルを初期値としてリートベルト解析を行なうことにより、ケージ構造中に存在するガス分子数およびその分布状態を精密化することが可能である。

4. 研究成果

(1) 可視化手法を用いた密度解析

-80 の温度条件下で低温型位相コントラスト X 線 CT 測定により、二酸化炭素ハイドレート、エア(窒素+酸素)ハイドレート、THF ハイドレートの非破壊内部観察を行い、本手法の問題点の検証と改良を行った。

DEI 法による位相コントラスト X 線 CT 測定で、二酸化炭素ハイドレートの測定を実施した。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、ハイドレート生成時の未反応物としての固体の二酸化炭素(ドライアイス)が共存する条件下で、これらを識別し、得られた画像の位相情報から、試料内部の密度解析を実施することに成功し、密度分解能の評価を行うことができた。位相コントラスト X 線 CT による密度誤差の大きな要因は、その測定中に生じる温度変動、勾配に起因する部分が多い。一方、本研究で用いている光学系は、装置設置室内の温度変化や、機械的振動に非常に敏感に影響を受けてしまうが、低温であっても温度変動 $\pm 1\text{K}$ で制御し、位相コントラスト X 線 CT 法を可能にした。

さらに、位相コントラスト X 線 CT 撮影における測定条件の最適化を行った。クラスレートハイドレートと氷とが複雑に混在するような試料でも内部構造撮影が可能な条件が明らかとなった。この最適条件に従った測定を行うことにより、従来の同一試料内のみでの密度比較ではなく、異なる試料の内部構造の非破壊測定の結果に基づく密度測定、比較、評価が可能になる。

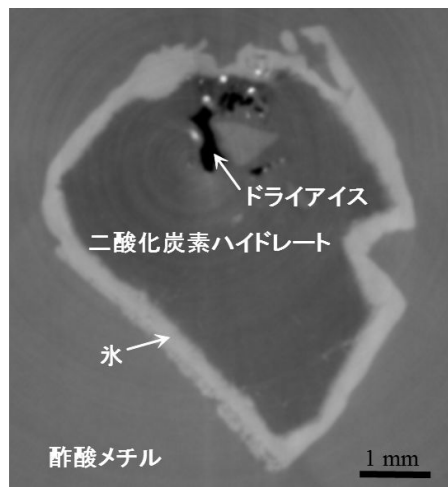


図2 二酸化炭素ハイドレートの DEI 像

従来のハイドレートの非破壊イメージング方法として、MRI(核磁気共鳴画像法)が活用されてきたが、この方法では、ハイドレートと水との識別は行えたが、ハイドレートと氷との識別はできなかった。そこで、低温型位相コントラスト X 線 CT 測定で、常圧下においても +4 まで安定に存在可能なテトラヒドロフラン(THF)ハイドレートを用い、同一の試料の温度変化過程のイメージング実験を実施した。具体的には、-20 (氷と共存状態)と+3 (水と共存状態)でのその場観察を行い、造影剤なしでのガスハイドレートと氷および水との共存状態での可視化を実現した。

一連の研究により、X 線干渉計を用いた手法と DEI 法を用いたハイドレート測定における問題点(温度精度、密度分解能)の検証と改善を行うことができた。その結果、本研究により、同イメージング測定は、ハイドレートの空間的な密度分布を三次元的に可視化しうることが確認された。

(2) 粉末 X 線回折による結晶構造解析

天然ガスにも含まれるブタンは、構造異性体(ノルマルブタン、イソブタン)を有するアルカンの中では最も小さい分子である。いずれのブタンもハイドレートを形成することが知られているが、ノルマルブタンは単独ではハイドレートを形成せず、メタンのような比較的小さなサイズの分子と一緒に場合、ハイドレートを形成することが知られている。一方、イソブタンに関しては、小さなサイズの分子の有無にかかわらず、ハイドレートを形成することが知られている。これら一連の径の構造を詳細に比較検討することにより、メタンのような小さな分子の構造安定性に及ぼす影響の理解に有効と考えられる。そこで、本研究では、ノルマルブタン+メタンハイドレート、イソブタン+メタンハイドレート、イソブタンハイドレートに関する粉末 X 線構造解析を実施し、包接される分子に依存したハイドレートの結晶構造の相違点を調べた。

粉末 X 線回折測定の結果、いずれのブタンに関しても、ブタンを包接するハイドレートは同程度の単位格子サイズであり、格子サイズは、構造異性体の種類によらないことが明らかになった。しかし、同じ結晶構造であっても、エタン+メタンハイドレートやプロパン+メタンハイドレートの格子サイズと比較すると、ブタン+メタンハイドレートの場合は明らかに大きくなることが分かった。これは、ブタンの場合はその分子サイズから、水分子で形成されるケージを膨張させるためと考えられる。

また、得られた回折データに基づく結晶構造解析により、ブタンを包接する三種類のハイドレートの、ケージ占有率、ケージ構造とケージ中におけるブタン分子の平均分布を明らかにした。さらに、各ハイドレート結晶の密度を解析により求めることに成功した。一

方で、得られた結晶構造モデルから、いずれのブタンもケージ中心で自由回転しているように等方的に分布していること(図3)。ケージ構造はいずれもほぼ同じであるという結果が得られた。また、粉末 X 線解析結果に基づくハイドレート構造をもとに、分子動力学計算(MD)によりブタンのケージ中での分布を調べたところ、X 線回折実験とよく一致する結果が得られた。この結果は、ブタンの場合、水分子で形成されるケージを膨張させはするが、ブタン分子と水分子間での分子間相互作用の効果は小さく、ケージ中心で自由回転しているということを示唆している。

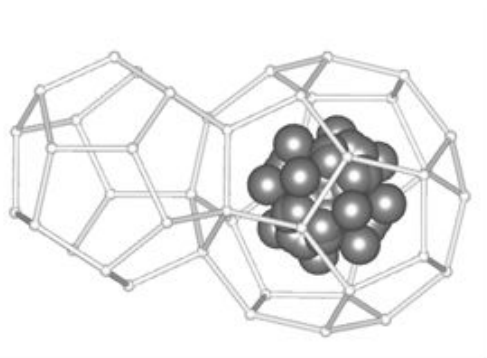


図3 ハイドレートのケージ構造およびケージ中のイソブタン分子

今回の一連の研究においては、二つの異なる計測手法を用いてのハイドレート結晶の測定、解析手法を個別に最適化することができた。今後は、これらをあわせ総合的な解釈が可能になるような実験の実施を予定している。

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 1 件)

Satoshi Takeya, Kazumasa Honda, Yoshito Gotoh, Akio Yoneyama, Kazuhiro Ueda, Atsushi Miyamoto, Takeo Hondoh, Akira Hori, Duo Sun, Ryo Ohmura, Kazuyuki Hyodo and Tohoru Takeda: Diffraction-enhanced X-ray imaging under low-temperature conditions: non-destructive observations of clathrate gas hydrates, *Journal of Synchrotron Radiation*, 19 (2012) 1038-1042, doi: 10.1107/S0909049512033857, 査読有。

〔学会発表〕(計 9 件)

竹谷敏：プロノールハイドレートの結晶構造解析，H23 北海道大学・低温科学研究所萌芽研究「氷の物理と化学研究の新展開 2011」，札幌，2011 年 9 月。

竹谷敏，後藤義人，米山明男，上田和浩，宮本淳，本堂武夫，堀彰，兵藤一行，武田徹：屈折コントラスト X 線イメージング法を用いた氷床コア中におけるエアハ

イドレートの三次元分布解析，雪氷研究大会(2011・長岡)，長岡，2011 年 9 月。
竹谷敏，後藤義人，米山明男，上田和浩，宮本淳，本堂武夫，堀彰，兵藤一行，武田徹：位相コントラスト X 線イメージング法を用いた氷床コア中におけるエアハイドレートの三次元分布解析，第二回極域科学シンポジウム，立川，2011 年 11 月。
Satoshi Takeya, Yoshito Gotoh, Akio Yoneyama, Kazuhiro Ueda, Kazuyuki Hyodo and Tohoru Takeda: Phase contrast X-ray imaging under temperature controlled conditions, The 11th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation, Lyon, France, 2012 年 7 月。
竹谷敏：ガスハイドレートにおける密度評価手法の開発，平成 24 年度低温科学研究所萌芽研究「氷の物理と化学研究の新展開」の共同研究集会「H2O を科学する・2012」，札幌，2012 年 12 月。

竹谷敏，後藤義人，米山明男，上田和浩，兵藤一行，武田徹：細孔中に分布するクラスレートハイドレートの非破壊観察手法の開発，第 22 回日本エネルギー学会大会，東京，2013 年 8 月。

竹谷敏，藤久裕司，後藤義人，坂上寛敏，八久保晶弘：ブタンを包接するガスハイドレートの結晶構造解析，雪氷研究大会(2013・北見)，北見，2013 年 9 月。

竹谷敏：ブタンを包接するガスハイドレートの結晶構造の研究，平成 25 年度低温科学研究所・氷科学研究会の共同研究集会「H2O を科学する・2013」，札幌，2013 年 12 月。

Satoshi Takeya, Hiroshi Fujihisa, Yoshito Gotoh and Ryo Ohmura: Crystal structure of cyclopentane clathrate hydrate, 13th International Conference on the Physics and Chemistry on Ice (PCI2014), Hanover, USA, 2014 年 3 月。

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・計測フロンティア研究部門・主任研究員
研究者番号：40357421

(2) 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・計測フロンティア研究部門・主任研究員
研究者番号：90357913