

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26287076

研究課題名(和文)せん断応力印加によるメタンハイドレートの静的および動的構造安定性の評価

研究課題名(英文)Static and dynamic structural stability of methane hydrate under shear stress

研究代表者

佐々木 重雄 (SASAKI, Shigeo)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：30196159

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：石油代替エネルギー資源として注目されているメタンハイドレートの実用化研究が進む中、メタンハイドレートの弾性的性質の評価は十分とは言い難い。そこで本研究課題では、メタン-オキセタン混合ハイドレートの弾性的性質を調べ、ガスハイドレートの一般的な弾性的性質を決定するとともに、せん断応力を印加することができる高圧セルを開発し、せん断応力下にあるメタンハイドレートの弾性的性質の評価を試みた。

その結果、ガスハイドレートの弾性的性質はその構造よりも包接されているガス分子の大きさや形状に大きく依存すること、せん断応力下では若干であるがせん断歪に対応する弾性定数が小さくなることが分かった。

研究成果の概要(英文)：Although a study on practical use of the methane hydrate as a substitute for petroleum energy resource is in progress, the estimation of elastic properties of methane hydrate is still not enough. Therefore, we determined the general elastic properties of gas hydrates associated with the present results of elastic constants for methane-oxetane hydrate, and estimated the elastic properties and the structural stability of methane hydrate under shear stress and high pressure.

As a result, it is found that the elastic properties of the gas hydrate are more dependent on the size and the shape of the gas molecule in hydrogen-bonded water cage than its structure, and the elastic constant related to shear stress for methane hydrate under shear stress becomes slightly small.

研究分野：高圧物質科学

キーワード：分子性固体 光物性 メタンハイドレート 弾性定数 高圧力 せん断歪

1. 研究開始当初の背景

ガスハイドレートとは、ホストケージと呼ばれる水分子が作るかご状構造の空隙中にゲストと呼ばれるガス分子が包接された水和化合物のことを言う。ゲストガス分子がメタンであるメタンハイドレートは、日本近海海底堆積物中に大量に埋蔵しているため、石油に替わる新エネルギー資源として国内・国外を問わず大変注目されている。特に日本では、2013年3月の愛知県渥美半島沖のメタンハイドレート層からのメタンガス採出試験の成功で大いに脚光を浴びている。

しかし、長期のメタンガス採出作業による海底地盤及びメタンハイドレート層への影響については正確に把握できていないと言いき、メタンガスが二酸化炭素以上の温暖化ガスであることから環境への安全性には依然疑問が残る。その理由として、天然に産出するメタンハイドレートの弾性的性質、構造安定性が正確に決定されていないことがある。また、実際の天然メタンハイドレートはメタン以外にもエタン、プロパンなどのガスを含むため、純粋なメタンハイドレートが形成するsI相以外にもsII相、sH相を生成することが知られており(図1) [①]、問題をより複雑にしている。

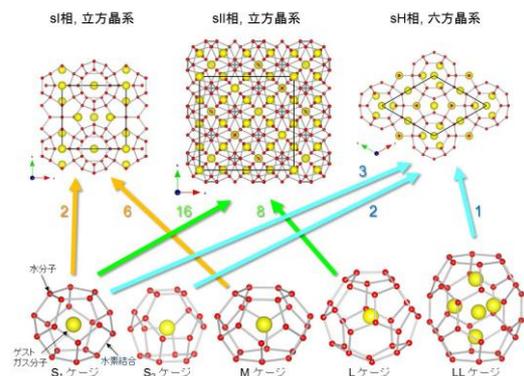


図1 ガスハイドレートの構造。

純粋なメタンハイドレート sI 相の弾性的性質に関しては、多結晶試料に対する測定 [②,③] と我々の単結晶試料の測定 [④] があるが、多結晶試料の測定では詳細な弾性定数の決定には至っていない。一方、我々は、純粋なメタンハイドレート sI 相 [④] に加え、近年メタン-エチレン混合ガスハイドレート sI 相、メタン-プロパン混合ガスハイドレート sII 相の単結晶試料を作製し、弾性定数の圧力依存性を詳細に決定した。しかし、海底地層中のメタンハイドレートの構造安定性を正しく評価するためには、地層中と同じくせん断応力、一軸性応力が印加されている状態で、相変化、弾性的性質、分解挙動の評価があわせて必要であるが、このような研究は国内外において全く行われていない。したがって、海底に賦存するメタンハイドレートを安全に利用するためには、メタンハイドレート及び混合ガスハイドレートに静的ま

たは動的せん断応力を与え、その状態の弾性的性質、構造安定性を直接観察、ラマン・ブリュアン散乱の分光学的手法を用いて評価することが必要であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、せん断応力下にあるメタンハイドレートの静的及び動的な構造安定性を評価することを目的として以下の研究を行った。

(1) メタン-オキセタン混合ハイドレートの高圧ブリュアン散乱測定

メタン-オキセタン混合ハイドレートはsI相、sII相の2種類の構造を形成することが分かっている。そこで、メタン-オキセタン混合ハイドレート sI 相、sII 相の高圧ブリュアン散乱測定より解析した弾性的性質の結果とこれまでの研究成果を踏まえ、ガスハイドレートの弾性的性質が構造に依存するのか、ゲストの分子サイズ、形状に依存するのかを明らかにする。

(2) せん断応力下のメタンハイドレートの弾性的性質

試料に静的または動的せん断応力を与えることができる高圧セルを新規に製作し、顕微鏡による直接観察より、せん断応力による相変化、分解挙動を明らかにするとともに、高圧ブリュアン散乱分光測定より、試料の弾性的性質のせん断応力依存性を明らかにし、(1)の結果と合わせてガスハイドレートの弾性的性質、構造安定性にせん断応力とゲスト分子がどのような役割を果たしているのかを解明する。

3. 研究の方法

(1) メタン-オキセタン混合ハイドレートの高圧ブリュアン散乱測定

メタン-オキセタン混合ハイドレート (MOH) は、水に溶解しているメタンガスとオキセタンの割合が形成する構造 (sI 相、sII 相) を決めることが分かっている。また、結晶を生成するためには圧力が必要であるため、本研究では、圧力発生装置に高圧ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) を用いた。予め圧力測定用のルビー小片を封入した DAC の試料室に、MOH-sI 相または MOH-sII 相を合成するために適した量のメタンガス、オキセタン、水を封入し、圧力と温度を調節し、sI 相または sII 相の単結晶を作製した。図2はメタンを少なめに封入して作製した MOH-sI 相単結晶の写真である。このようにして作製した MOH の単結晶試料に対して高圧ブリュアン散乱分光法を用いて単結晶試料の音速の方位依存性を測定し、それを解析することによって最終的に弾性定数を決定することができる。なお、高圧ブリュアン散乱測定は、励起光に波長 532 nm、出力 100 mW の Nd:YVO₄ 固体レーザー、分光器には JRS 製 3 パス・タンデム型ファブリ・ペロー干渉分光計を用い、60° 等角散乱配置で常温にて

行っている。

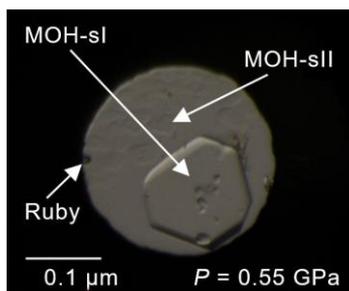


図2 メタン-オキセタン混合ハイドレート (MOH) sI 相の単結晶 (一部, sII 相が生成している)。

(2) せん断応力下のメタンハイドレートの弾性的性質

本研究課題遂行のために必要不可欠であるせん断応力 (歪) を印加することができる高压セルは、いくつかの試作を経た後、最終的に図3のものを作製した。

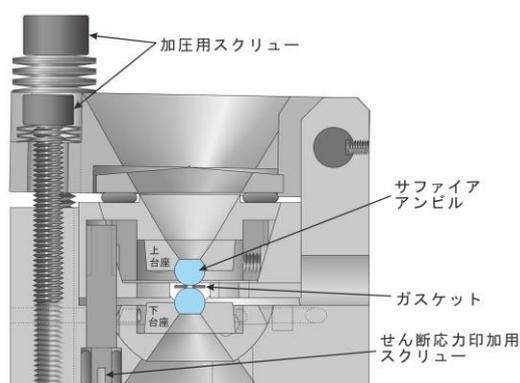


図3 せん断歪印加型高压サファイア・アンビル・セル (SAC)。

作製したせん断歪印加型高压サファイア・アンビル・セル (SAC) は加圧アンビルにサファイアを使用し、加圧面 (キュレット面) は約 1.5 mmφ, 試料室になるアルミニウム製金属ガスケットの穴は、0.5 mmφ×0.1 mmである。試料の加圧は加圧用スクリューを用いる。また、せん断歪の印加はギヤセットを介してせん断歪印加用スクリューで行う。スクリューを回すことによって、約 0.01° の精度で上台座に固定されているサファイア・アンビルを加圧軸周りに回転させ、試料にせん断歪を与えることができる。なお、サファイア・アンビルの表面には、作製した単結晶試料が歪印加時に滑らないように、スクラッチをつけるか、線路上にエポキシ系接着剤を塗ることによって凹凸を作製し、滑り止め処理を行った。

このせん断歪印加型 SAC にメタンガスと水を封入し、温度と圧力を制御して作製したメタンハイドレート sI 相単結晶に対して、せん断歪を与えながら、顕微鏡観察及び 60° 等

角散乱配置の高压ブリュアン散乱測定を行った。

4. 研究成果

(1) メタン-オキセタン混合ハイドレートの高压ブリュアン散乱測定

立方晶メタン-オキセタン混合ハイドレート sI 相, sII 相単結晶には, S₁ ケージにすべてメタンが, M ケージ, L ケージにすべてオキセタンが包接されていると仮定して, 高压ブリュアン散乱測定の結果より 3 つの弾性定数 (C₁₁, C₁₂, C₄₄) を決定した。その結果を我々の研究室で決定してきた sI 相のクリプトンハイドレート, メタンハイドレート, キセノンハイドレート, sII 相のメタン-プロパン混合ガスハイドレートの結果とともに図4に示した。

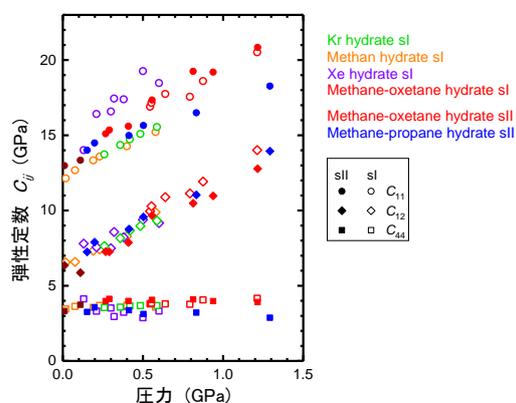


図4 各種ガスハイドレートの弾性定数の圧力依存性。

sI 相の C₁₁ に注目するとクリプトンハイドレートとメタンハイドレートがほとんど同じ値と同じ圧力依存性を示し、そこからメタン-オキセタン混合ハイドレート, キセノンハイドレートの順で相対的に大きくなっていることが分かる。ゲストの分子直径がクリプトン (0.40 nm), メタン (0.436 nm), キセノン (0.458 nm), オキセタン (0.61 nm) であること, オキセタン分子が比較的球形に近い形状をしていることを考慮すると, 単純にゲストサイズがメタン分子の大きさを超えると C₁₁ が大きくなると考えることができる (メタン-オキセタン混合ハイドレートはメタンとオキセタンの双方が包接されているためメタンの大きさの影響が強くと考えられる)。

一方, sII 相の C₁₁ に注目すると, メタン-オキセタン混合ハイドレートは sI 相, sII 相ともにほとんど同じ値, 同じ圧力依存性を示していることが分かる。つまり, sI 相と sII 相は, 構造は大きく異なっても同じかご状構造であることから, さほど弾性的性質に違いがないと考えられる。それに比べて, メタン-プロパン混合ガスハイドレートでは, 明らかに C₁₁ の圧力勾配が小さくなっている。このことは, プロパン分子の形状がくの字型

になっているため、ホストである水分子のかご状構造を均等に支えらず、その結果、かご状構造がゆがみ、弾性定数が加圧により大きくなると考えられる。

C_{12} , C_{44} に関しては、ゲスト、ガスハイドレートの構造に依存せず、値及び圧力依存性はほとんど同じであることが分かる。すなわち C_{12} , C_{44} はゲストではなくホストである水素結合で形成している水分子のかご状構造の弾性を強く反映していると考えられる。厳密には若干の違いがあるようにも見えるが、現在のところ、有意な差とは言い難い。

以上の結果をまとめると、ガスハイドレートの弾性的性質は、sI 相、sII 相の構造には依存せず、ゲストのサイズが大きくなることによって C_{11} は大きくなり、ゲストのサイズが非対称になると C_{11} の圧力勾配が小さくなる傾向があることが明らかになった。

(2) せん断歪力下のメタンハイドレートの弾性的性質

作製したせん断歪印加型高压サファイア・アンビル・セル (SAC) を用いて、メタンハイドレート sI 相単結晶を作製し、様々な条件でせん断歪を与えながら顕微鏡観察を行ったが、単結晶に変化を見出すことはできなかった。

次に、せん断歪を与えながら高压ブリュアン散乱測定を行った結果について示す。図5のようにせん断歪印加型高压 SAC の試料室でメタンハイドレート sI 相単結晶を作製し、図5の O 点を中心に上台座のサファイア・アンビルを 0.05° ずつ回転させながら、高压ブリュアン散乱測定を行った。サファイア・アンビルのキュレット面の試料の滑り止め処理は、図5のスクラッチとエポキシ系接着剤を用いた2種類の方法を試したが、ほぼ同じ結果であったため、ここでは、スクラッチによる滑り止め処理を用いた結果について説明する。

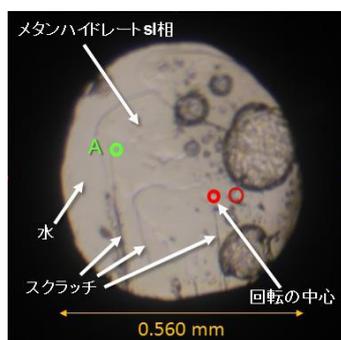


図5 せん断歪印加型高压サファイア・アンビル・セルで作製したメタンハイドレート sI 相単結晶。圧力は 0.44 GPa 。O 点はサファイア・アンビルの回転中心。A 点は測定点で、観測したフォノンの伝播方位は図の水平方向。

滑り止めの処理があったこと、また長時間

の測定は歪を緩和することから、ブリュアン散乱測定による音速の測定は図5の水平方向へ伝播するフォノンのみとし、測定した音速に対応する弾性定数を歪がない状態の弾性定数で規格化することによって評価した。なお、測定したフォノンの伝播方位はせん断歪を与えた面の垂線から約 30° 逸れた方向である。また、測定に要した時間は1測定点あたり約1時間であった。縦音響 (LA) モードと横音響 (TA) モードに対応する規格化した弾性定数のせん断歪依存性を図6に示す。LA モードは歪に対してあまり影響を受けていないことが分かる。一方 TA モードは2%と若干ではあるものの、歪によって弾性定数が低下していることが分かる。約0.2%の歪印加で急に弾性定数が2%減少しているが、それ以上の歪の印加でも弾性定数はそれ以上変化していない。これは、メタンハイドレート sI 相単結晶が歪により再結晶化していることを示していると考えられる。より正確な歪依存性を調べるためには、今後、測定時間を短縮する必要がある。

TA モードは横波であることから、TA モードに対応する弾性定数はせん断歪に対する C_{44} と見なしてよい。つまり、本研究からは、せん断歪によりせん断に対応する弾性定数が弱くなることが分かる。しかしながら、同時に、時間的に緩やかに与えた歪による弾性的性質への影響は非常に少なく、メタンハイドレートの構造安定性に有意な影響を与えないことが分かった。

今後は、より動的な歪による構造安定性の評価、ゲストにプロパンのような対称性の低い形状の分子を包接させた場合の弾性的性質のせん断歪依存性について調べる必要がある。

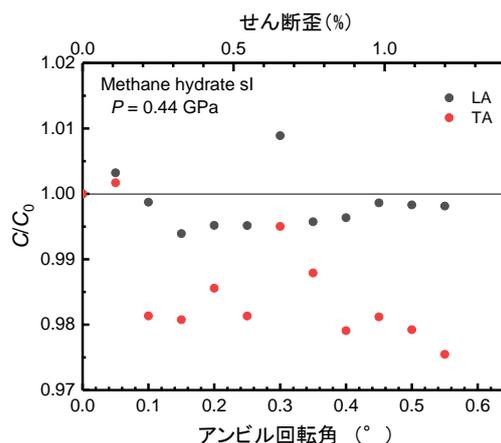


図6 規格化した弾性定数のせん断歪依存性。LA は縦音響モード、TA は横音響モードに対応する弾性定数。

<引用文献>

- ① Sloan, Koh: "Clathrate Hydrates of Natural Gases", 3rd ed. (CRC Press, New York, 2008).
- ② Kieft *et al.*: J. Phys. Chem., **89**, 3103 (1985).

- ③ Helgerud *et al.*: Can. J. Phys., **81**, 47 (2003).
- ④ Shimizu *et al.*: Phys. Rev. B, **65**, 212102 (2002).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① 久米徹二, 松岡岳洋, 佐々木重雄, ラマン散乱分光を用いた高圧物性研究, 高圧力の科学と技術, 査読有, 25 巻, 2015, 3-10
DOI:10.4131/jshpreview.25.3
- ② 佐々木重雄, 三輪晋也, 松岡岳洋, 久米徹二, メタン-プロパン混合ガスハイドレートの弾性的性質, 高圧力の科学と技術, 査読有, 24 巻, 2014, 270-277
DOI:10.4131/jshpreview.24.270

[学会発表] (計 27 件)

- ① 横井恭平, 山田健太, 松岡岳洋, 久米徹二, 佐々木重雄, 高圧力下におけるメタン-オキセタン混合ハイドレートの弾性的性質 II, 第 57 回高圧討論会, 2016.10.26-29, 筑波大学大学会館, 茨城県つくば市
- ② 佐々木重雄, 混合ガスハイドレートの弾性的性質, 関西・中部誘電体セミナー, 2015.12.19, 中部大学, 愛知県春日井市
- ③ 山田健太, 松岡岳洋, 久米徹二, 佐々木重雄, 高圧力下におけるメタン-オキセタン混合ハイドレートの弾性的性質, 第 56 回高圧討論会, 2015.11.10-12, JMS アステールプラザ, 広島市
- ④ 山田健太, 松岡岳洋, 久米徹二, 佐々木重雄, メタン-オキセタンハイドレートの高圧ブリュアン散乱, 低温科学研究所・氷科学研究会共同研究集会「H₂O を科学する・2015」, 2015.9.7-8, 北海道大学, 札幌市
- ⑤ Kenta Yamada, Takahiro Matsuoka, Tetsuji Kume, Shigeo Sasaki, Elastic properties of methane-oxetane hydrate under high pressure, Joint AIRAPT-25 and EHPRG-53 Conference (the Complutense University of Madrid, 2015.8.30-9.4, Madrid, Spain
- ⑥ 三輪晋也, 加納昌樹, 楠神幸大, 松岡岳洋, 久米徹二, 佐々木重雄, メタンハイドレートおよびメタン-プロパン混合ガスハイドレートの弾性的性質, 第 23 回日本エネルギー学会大会, 2014.7.19-20, 九州大学, 箱崎キャンパス, 福岡市

[その他]

ホームページ等

<http://www1.gifu-u.ac.jp/~amsec/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐々木 重雄 (SASAKI, Shigeo)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：30196159

(2) 研究分担者

久米 徹二 (KUME, Tetsuji)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：30293541

(3) 研究分担者

松岡 岳洋 (MATSUOKA, Takahiro)

岐阜大学・工学部・准教授

研究者番号：10403122