

令和 2 年 5 月 28 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05768

研究課題名(和文) クラスレート水和物の構造相転移を誘発するゲスト分子の挙動の解明

研究課題名(英文) The behavior of guest molecules inducing structural phase transition of clathrate hydrates

研究代表者

竹谷 敏 (Takeya, Satoshi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・上級主任研究員

研究者番号：40357421

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：ペレット状に整形したガスハイドレート試料では、NaClを含むメタンハイドレート試料に関して、その二水和物の融点以下の温度では、メタンハイドレートは自己保存現象を発現することが明らかになった。メタンハイドレートの自己保存現象の発現と液層の存在に関する相関性についての検討を行い、メタンハイドレート粒子の外側が、固体で覆われている場合は、分解により生じるガスの拡散が抑制されることが予想された。また、X線CT法による、高压容器内での分解過程のその場観察を可能にするシステムを完成させた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ガスハイドレートの分解機構の詳細な解明は、従来の液化天然ガスよりも非常に穏やかな条件での天然ガス貯蔵など、今後のガスハイドレートによる効率的なガス貯蔵技術の開発に貢献するものである。本研究で得られた、自己保存現象の発現に与える添加材の影響や、ホスト-ゲスト相互作用の影響など、従来の研究では検討されてこなかった、新しい研究開発の方向性も示すである。本研究の成果は、今後のガスハイドレートによるガス貯蔵技術の産業化を進めるうえで、有益な指針となるものであるとともに、有効な計測手法の開発といえる。

研究成果の概要(英文)：The self-preservation phenomenon of methane hydrate was successfully observed below the melting point of its dihydrate, even for methane hydrate samples containing NaCl. The correlation between the occurrence of self-preservation of methane hydrate and the existence of a liquid layer was investigated, and it was predicted that the diffusion of the gas generated by decomposition would be suppressed when the outer surface of the methane hydrate particles was covered with a solid. In addition, a system for in-situ observation of the decomposition process in a high-pressure vessel has been developed using X-ray CT method.

研究分野：物理化学

キーワード：クラスレートハイドレート 包摂化合物 ホストゲスト化合物

1. 研究開始当初の背景

クラスレートハイドレートはホスト-ゲスト化合物の一種で、水分子が形成するかご型構造(ケージ)をホストとし、ケージ中にメタンなどの分子をゲストとして包接する氷状の結晶である。一般にガスハイドレートと呼ばれ、低温高圧(～数 MPa)条件下で安定に存在し、結晶中に体積の100倍以上のガスを取り込んでいる。ガスハイドレートのゲストとして150種以上が知られている。メタンを主成分とする天然ガスを包接する天然ガスハイドレートは、新たな天然ガス資源として期待されている。他にも、二酸化炭素、水素、大気中では不安定なオゾンなどを包接することができるため、ガス貯蔵媒体としての利用も検討されている。

これまでに、メタンハイドレートの分解機構に関する数多くの研究が行われている。氷点下温度では、メタンハイドレート粒子の分解は途中で収まり、常圧下の不安定な相平衡条件下であっても、数か月以上も保存されることが知られている。この現象は、メタンハイドレートの“自己保存”と呼ばれ、液化天然ガスに替わる、新たな天然ガス貯蔵媒体としての実用化を目指した技術開発まで進んでいる。これまでの自己保存のメカニズムに関する研究から、分解初期にはメタンハイドレートを構成していた水分子が氷へと変化し、メタンハイドレートの外表面が氷膜で覆われると、大気圧下であってもメタンハイドレートの分解は抑制されると結論づけられている。

メタンハイドレート以外にも、酸素、窒素、二酸化炭素、アルゴン等をゲストとするガスハイドレートで自己保存が発現することが知られている。一方で、エタン、プロパン、ブタンなどをゲストの一部として包接するガスハイドレートでは自己保存は発現しない。ゲスト分子の種類による自己保存現象の発現しやすさを決める要因は何なのか、この点は未解明のままである。

なぜ、ガスハイドレートの自己保存の発現は、ゲスト分子の種類に依存するのか? 興味深いことに、平衡圧(解離圧)が高い(> 数 MPa at 273 K)種類のガスハイドレートは自己保存を発現し、解離圧が低い(< 1 MPa at 273 K)種類のガスハイドレートでは自己保存を発現せずすぐに分解してしまう。このことから、ガスハイドレートの分解を抑制する要因は、熱力学的な安定性ではないことを示している。また、最近の研究では、ガスハイドレートが分解する際の気相のガス雰囲気組成を変えると、ガスハイドレートの自己保存の発現の有無が変化することが明らかとなった。これら先行研究から、分解により生じる水分子が氷膜を生成する際、分解により解放されるゲストが氷膜の形態に影響を与え、形成される氷膜の形態が自己保存の発現の有無を決めるのではないかと考えるに至った。

2. 研究の目的

ガスハイドレートをを用いてのガス貯蔵利用を目指すうえで、ゲストの種類と結晶安定性の理解は重要である。しかし、従来の分光学的手法では、その精密評価は困難であった。本研究では、(1)ガスハイドレートの分解(相転移)過程における結晶の構造変化とゲストの挙動との関係の解明

(2)ガスハイドレートの分解にともなうマクロスケールでの氷膜の成長機構の解明により、ガスハイドレートの分解特性をコントロールすることを研究の目的としている。その研究成果により、ガスハイドレートをを用いての新たなガス貯蔵システムの設計へとつなげることを目指している。

3. 研究の方法

本研究では、粉末X線回折法とX線CT法により、様々なゲスト種のガスハイドレートの測定を実施した。粉末X線回折実験では、ガスハイドレートの結晶構造解析、分解過程のその場観察と分解の定量的な評価を実施した。X線CT測定では、異なるゲスト分子を包接するガスハイドレートの非破壊三次元観察、昇温にともなう分解の観察を実施した。

(1) 粉末X線回折による結晶構造解析

粉末X線回折の回折強度は結晶の体積に比例するため、ガスハイドレート試料中のガスハイドレート/氷の体積比を求めることができる。常圧、乾燥ガス雰囲気下にて、ガスハイドレートの分解過程のその場観察測定を行うことにより、ゲストの種類や添加物とガスハイドレート分解速度との相関を調べた。

また、直接空間法とリートベルト解析を用い、ガスハイドレートの精密結晶構造解析を行った。ガスハイドレー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、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できる。ここで求められる結晶構造により、ケージ内におけるゲストの分布状態は、ゲストとホストとの相互作用に起因すると考えられることから、ゲストとホストとの相互作用とガスハイドレートの分解挙動の相関の検証を行った。測定には、いずれもラボの粉末X線回折装置を用いた。

(2) X線CTによる可視化実験

医療用X線CTでは、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。このような原理でのX線CT法を、吸収コントラストX線CTと呼ぶ。吸収コントラストX線CTの場合、密度分解能は通常0.1 g/cm³程度で、メタンハイドレートや二酸化炭素ハイドレートと水や氷を識別することは困難である。一方、位相コントラストX線CTは、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する手法である。この手法を用いると密度分解能は0.01 g/cm³程度以上の高感度な撮像が可能で、水および氷中のハイドレートの可視化が可能である。本研究では、位相コントラストX線CTに関しては、位相シフトを検出する方法として、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法を用いた。

また、結晶構造解析の結果に基づくガスハイドレートのX線吸収係数を算出することにより、吸収コントラストX線CTでのガスハイドレートの可視化の検討と検証を行い、その分解実験への適用可能性を検討した。吸収コントラストX線CTとしては、放射光の高輝度な単色X線を用いた吸収コントラストX線CT測定への適応可能性を検討した。

4. 研究成果

本研究の成果として得られた結果を、以下に列挙する。

(1) ガスハイドレートの結晶構造解析

粉末X線回折法を用いた結晶構造解析により、ゲスト分子が異なる場合の、ケージ構造とケージ内におけるゲストの分布について検討した。

具体的には、テトラヒドロフラン(THF)と炭化水素であるシクロペンタン、テトラヒドロピランの構造解析を実施した。さらに、これまでに報告されているプロパン、トリメチレンオキサイド、プロピレノキサイドといったゲスト分子を包接するハイドレート構造とのケージ構造の相関について調べた。いずれのゲストも、大ケージの中心付近に等方的に存在していることが明らかになった。また、ゲスト分子サイズだけではなく、分子の官能基等が及ぼす影響が明らかになった。これらゲスト分子では、いずれも自己保存を示すような分解挙動は示さなかった。

また、希ガス(アルゴン、クリプトン、キセノン)をゲストとするガスハイドレートの結晶構造解析を行った。その結果、アルゴンとクリプトンはガスハイドレートのケージ構造の中心位置から離れた部分に平均的に分布しているのに対し、キセノンはケージ構造の中心位置に分布していることを明らかにした(図1)。これは、ゲストの大きさに起因するものと予想される。一方、アルゴンとクリプトンハイドレートは自己保存性を示すのに対し、キセノンは自己保存性を示さないことから、このようなゲスト-ホストの関係が、どのようにガスハイドレートの分解挙動に影響を及ぼすのか、さらなる検討が必要である。

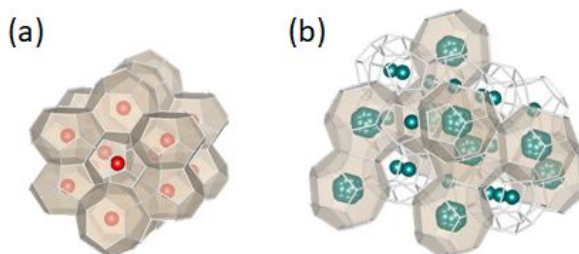


図1 ガスハイドレートの結晶構造
(a) Xe ハイドレート (b) Kr ハイドレート

(2) X線吸収係数の算出

クリプトン、キセノンゲストとするガスハイドレートの場合、X線吸収係数が大きく、単色X線であれば、吸収コントラストX線CTでも高精細なX線CT測定が可能である。今回の一連の研究における精密結晶構造解析の結果にもとづき、様々なガスハイドレートのX線吸収係数を計算した。その結果、クリプトン、キセノンハイドレート以外にも、アルゴンハイドレートや塩素ハイドレート等で、吸収コントラストX線CTでも高精細なX線CT測定の可能性が示された。この結果に基づき、吸収コントラストX線CTにも利用可能なクライオシステムの設計製作を行った。

(3) 高压容器内のガスハイドレート非破壊観察手法の開発

本研究で得られたガスハイドレートのX線吸収係数に基づき、高压容器を想定したアルミ容器内でのガスハイドレートの観察可能性の検討を実施した。その計算をもとに、低温型位相コントラストX線CT測定法で、アルミ容器中での二酸化炭素ハイドレートとテトラヒドロフラン(THF)ハイドレートの可視化を可能にした(図2)。これにより、今後、ジュラルミン製等の高压容器内のガス

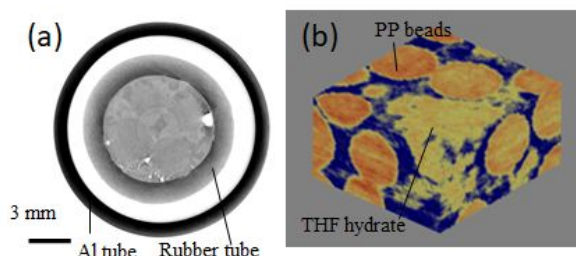


図2 アルミ容器内のTHFハイドレートのX線CT観察

(a) 二次元断面像 (b) 三次元像

ここで、アルミ容器の内径は直径13mm、ポリプロピレン(PP)ビーズは直径3mm

加圧条件下で、ガスハイドレートの分解実験や自己保存現象の X 線 CT 観察実験を可能にする成果である。また、生成過程のその場観察も可能にする成果である。

(4) 塩が自己保存現象におよぼす影響評価

不純物がガスハイドレートの分解速度や自己保存の発現におよぼす影響は、今までにほとんど手つかずの研究である。ここでは、塩を溶解させた溶液からメタンハイドレートを生成した場合の、メタンハイドレートの分解挙動および自己保存機構について検討した。粉末 X 線回折法を用いた昇温実験の結果、塩を含む系では、メタンハイドレートは 200 K 付近の温度で急激に分解することが明らかになった (図 3)。一方で、ハイドレートをペレット状に整形した試料では、塩を含むメタンハイドレート試料に関しても、NaCl の二水和物の融点以下の温度では、メタンハイドレートは自己保存現象を発現することが明らかになった。

これらの結果をもとに、メタンハイドレートの自己保存現象の発現と液層の存在に関する相関性についての検討を行った。メタンハイドレート粒子の外側が、固体で覆われている場合は、分解により生じるガスの拡散が抑制される。しかし、液体で覆われている場合は、分解により生じるガスの拡散が液相中を拡散して出てしまうため、ガス拡散が抑制されないことが予想される。このように、不純物を含む場合は、ガスハイドレートの解離により出てくるガスの拡散経路が変化することにより、分解挙動が変化することが示唆された。

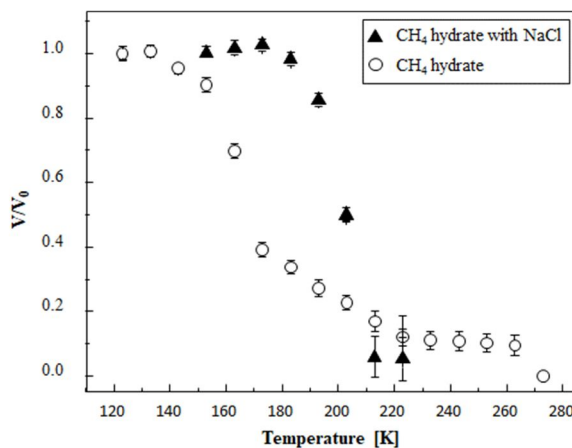


図 3 メタンハイドレートの残存率の温度依存性

以上のように、本研究では、粉末 X 線回折法と X 線 CT 法により、ガスハイドレートの自己保存現象の解明に向けた実験的研究を実施した。

本研究で得られた、自己保存現象の発現に与える添加材の影響や、ホスト-ゲスト相互作用の影響など、従来の研究では検討されてこなかった、新しい研究開発の方向性も示す。今後のガスハイドレートによる効率的なガス貯蔵技術の開発に向け、有益な指針となるものとともに、有効な計測手法の開発といえる。ガスハイドレートの分解機構の詳細な解明は、従来の液化天然ガスよりも非常に穏やかな条件での天然ガス貯蔵など、今後の産業における、ガスハイドレートによる効率的なガス貯蔵技術の開発に貢献するものである。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takeya Satoshi, Alavi Saman, Hashimoto Shunsuke, Yasuda Keita, Yamauchi Yuji, Ohmura Ryo	4. 巻 122
2. 論文標題 Distortion of the Large Cages Encapsulating Cyclic Molecules and Empty Small Cages of Structure II Clathrate Hydrates	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 18134 ~ 18141
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b05314	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Takeya Satoshi, Mimachi Hiroko, Murayama Tetsuro	4. 巻 230
2. 論文標題 Methane storage in water frameworks: Self-preservation of methane hydrate pellets formed from NaCl solutions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Energy	6. 最初と最後の頁 86 ~ 93
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apenergy.2018.08.015	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 竹谷敏	4. 巻 79
2. 論文標題 ガスハイドレートの結晶構造 ゲスト分子とケージ構造の相関関係の検討	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 雪氷	6. 最初と最後の頁 349-361
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Satoshi Takeya and Akihiro Hachikubo	4. 巻 20
2. 論文標題 Structure and Density Comparison of Noble Gas Hydrates Encapsulating Xenon, Krypton and Argon	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemPhysChem	6. 最初と最後の頁 2518-2524
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cphc.201900591	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Satoshi Takeya, Michihiro Muraoka, Sanehiro Muromachi, Kazuyuki Hyodo and Akio Yoneyama	4. 巻 22
2. 論文標題 X-ray CT observation and characterization of water transformation in heavy objects	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Phys.Chem.Chem.Phys	6. 最初と最後の頁 3446--3454
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cp05983k	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 竹谷 敏、安田 啓太、大村亮
2. 発表標題 シクロペンタンハイドレートの結晶構造解析
3. 学会等名 雪氷研究大会 (2017・十日町)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Satoshi Takeya
2. 発表標題 Visualization of Gas Hydrates in Pore spaces by X-ray CT
3. 学会等名 The 4th International Symposium on "Application of Nano-Geosciences in Petroleum Engineering (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Satoshi Takeya
2. 発表標題 Distribution of guest molecules within clathrate hydrate cages determined by powder X-ray Diffraction method
3. 学会等名 Clathrate Hydrates Fundamentals: Bridging Molecular Structures to Microscopic Properties and Behavior (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 S. Takeya, S. Muromachi, A. Yoneyama, K. Hyodo, T. Takeda
2. 発表標題 Nondestructive Imaging of Clathrate Hydrates in an Aluminum Cell
3. 学会等名 9th International Conference on Gas Hydrates (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 竹谷 敏
2. 発表標題 ガスハイドレートの自己保存機構に関する考察
3. 学会等名 北大低温科学研究所・氷科学研究会共同研究集会「H2Oを科学する・2017」
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Satoshi Takeya, Akio Yoneyama, Kazuyuki Hyodo, Tohoru Takeda
2. 発表標題 Phase Contrast X-ray Imaging of SemiClathrate Hydrates
3. 学会等名 XTOP 2018: 14th Biennial Conference on High-Resolution X-Ray Diffraction and Imaging (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 竹谷敏、八久保晶弘、山下聡、南尚嗣、坂上寛敏、米山明男、兵藤一行、武田徹
2. 発表標題 海底より採取したメタンハイドレートのX線CT観察
3. 学会等名 第27回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Satoshi Takeya
2. 発表標題 Study on dissociation process of clathrate hydrates below ice point
3. 学会等名 TSRC Workshop: Clathrate Hydrates Fundamentals (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹谷敏、八久保晶弘
2. 発表標題 天然ガスハイドレートとその他のガスハイドレートの密度比較
3. 学会等名 第 28 回 日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Satoshi Takeya
2. 発表標題 Preservation and dissociation of gas hydrates below ice point
3. 学会等名 International Chemical Engineering Symposia 2020 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----