

平成 26 年 5 月 27 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23340100

研究課題名(和文) 光散乱・NMR分光法によるガスハイドレート構造安定性のゲスト分子依存性の解明

研究課題名(英文) The study of structural stability of gas hydrates by using light scattering and NMR spectroscopies

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) 15,700,000円、(間接経費) 4,710,000円

研究成果の概要(和文)：日本近海に大量に賦存し、新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を有効に活用するために、それらの弾性的性質、構造安定性を調べることは大変重要である。そこで本研究では、ラマン・ブリュアン散乱分光等の測定より、メタン-プロパン混合ガスハイドレート(MPH)および重水素化メタンハイドレート(FDMH)におけるガス分子の包有量および圧力誘起相変化、MPHの弾性的性質の圧力依存性の評価を試みた。その結果、同じメタンハイドレートでも重水素化物ではメタン分子と水分子の相互作用が異なる可能性があること、包接されるガス分子の種類、ガスハイドレートの構造が変わると弾性的性質が変わることがわかった。

研究成果の概要(英文)：In order to utilize a large amount of methane hydrate which exists under the deep sea floor and attracts much attention as an alternative energy resource, it is very important to investigate its elastic properties and structural stability. The purpose of the present study is to estimate the gas storage capacities, the pressure-induced phase transformations, and the elastic properties of methane-propane mixed gas hydrate (MPH) and fully deuterated methane hydrate (FDMH) by using high-pressure Raman and Brillouin scattering spectroscopies.

As a result, it is found out that the interaction between methane and water molecules of FDMH is possibly different from that of methane hydrate and the elastic properties of gas hydrates depend on their structures and the engaged gas molecules.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性

キーワード：物性実験 分子性固体 ガスハイドレート ラマン散乱 ブリュアン散乱 NMR 高圧

1. 研究開始当初の背景

メタンハイドレートは日本近海の海底堆積物中に大量に賦存しているため、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。このメタンハイドレートに代表されるガスハイドレートとは、ホストケージと呼ばれる水分子のカゴ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。また、天然に産出する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分子を含むため、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いる。

海底下に存在するメタンハイドレートからメタンガスを安全に採出し、海底および大気環境を維持するためには、メタンハイドレートおよびエタン、プロパンなども含む混合ガスハイドレート (sI, sII, sH) の弾性的性質、構造安定性を評価することが必要である。しかしながら、構造安定性等の評価を正しく行うためには、ホストケージにおけるゲスト分子の占有状態を明らかにし、その単結晶試料に対して詳細な弾性定数を評価する必要がある。ガスハイドレートの単結晶作製が困難であるため、この手法で決定できたのは、我々が行ったメタンハイドレートの sI 相の研究 [Shimizu *et al.*, Phys. Rev. B, **65**, 212102 (2002)] のみである。

そこで我々は、混合ガスハイドレートおよびメタンハイドレートの単結晶試料を作製し、その構造 (sI, sII, sH)、ゲスト分子 (メタン、エタン、プロパン) のホストケージ占有状態、弾性的性質の圧力依存性を我々独自の高圧ラマン・ブリュアン散乱、NMR の分光学的手法を用いて精密に決定することを最終的な目標とした。

2. 研究の目的

海底に存在するガスハイドレートの代表的構造である sI 相をメタンハイドレート (MH) が、sII 相をメタン-プロパン混合ガスハイドレート (MPH) が形成することから、主たる研究対象物質として MPH を選定した。また、重水素置換効果によって、ホストケージゲストメタン分子間の相互作用がどのように変化するか調べるため、完全重水素化メタンハイドレート (FDMH) も測定物質に加えた。上記物質を研究対象に、以下の 3 つの項目を本研究の目的とした。

(1) MPH, FDMH の高圧ラマン散乱分光測定を行い、圧力誘起相変化、ゲストガス分子のホストケージ占有状態を調べ、MPH に対してはゲストガス比率に対する生成構造およびその存在圧力領域を、FDMH に対しては重水素置換によって、ホストケージゲストメタン分子間相互作用にどのような影響を与えるかを明らかにする。

(2) 高圧 ^{13}C -NMR 分光測定より、生成した MPH の構造および MH 高圧相 (sH) におけるゲストガス分子の各種ホストケージ占有状態を明らかにする。

(3) MPH-sII 相の高圧ブリュアン散乱分光測定を行い、解析することによって弾性定数の圧力依存性を決定する。それを MH-sI 相の結果と比較することによって、ガスハイドレートの構造と各種ゲスト分子がガスハイドレートの弾性的性質、構造安定性においてどのような役割を有するのかを解明する。

3. 研究の方法

(1) MPH, FDMH の高圧ラマン散乱分光測定

高分解能ラマン散乱分光装置 (日本分光製, NR-1800) の CCD 検出器を更新し、ホストケージおよびゲスト分子からのラマンスペクトルを高感度、高分解能で得ることができるよう改良する。MPH はゲストであるメタン-プロパンガスの比率を変えながら sII 相単結晶を作製し、それら結晶におけるゲストガスのホストケージ占有状態を高圧ラマン散乱測定により明らかにする。また、それら作製した結晶を加圧し、sII 相の存在圧力領域を調べる。FDMH については、高圧ラマン散乱分光測定を行い、得られた C-D 伸縮振動スペクトルから圧力誘起相変化、重水素化メタン分子のホストケージ占有状態を調べる。なお、高圧ラマン散乱測定の励起光源には、532 nm の Nd:YVO₄ 固体レーザーを使用し、圧力セルにはダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) を用いた。

(2) MH の高圧 ^{13}C -NMR 分光測定

メタンの ^{13}C をターゲットとした高圧 NMR 分光測定を行うために、 ^{13}C の核種に対応した高周波増幅器 (5-220 MHz) を用いて既有的高圧 ^1H -NMR 分光装置の検出回路系を再構築する。高圧セルは、良質な NMR スペクトルを得るために、筐体に非磁性の BeCu 合金を用い、8 mm³ の大容量試料室を有するものを作製した。また、高圧セルに通常用いるダイヤモンドは炭素でできているため、測定に影響を与えないサファイアをアンビルとして採用した。再構築した高圧 ^{13}C -NMR 分光装置を用いて、MH ($^{13}\text{CD}_4$ - $n\text{D}_2\text{O}$) -sH 相の測定を行い、sH 相におけるゲストメタン分子のホストケージ占有状態を明らかにする。

(3) MPH-sII 相の高圧ブリュアン散乱分光測定

(1) の高圧ラマン散乱分光測定よりゲスト分子のホストケージ占有状態が明らかになった MPH-sII 相単結晶を作製し、その高圧ブリュアン散乱測定を行う。高圧ブリュアン散乱測定は、分光器は JRS 社製 3 パス・タンデム型ファブリー-ペロー干渉分光計、励起光源に 532 nm の Nd:YVO₄ 固体レーザーを使用し、圧力セルには DAC を用いた。得られたブリュアンスペクトルを解析し、MPH-sII 相

の弾性定数の圧力依存性を決定し、ガスハイドレートの弾性的性質、構造安定性のガスハイドレートの構造およびゲスト分子依存性を明らかにする。

4. 研究成果

(1) MPH, FDMH の高圧ラマン散乱分光測定

sII 相は小ケージ 16 個、大ケージ 8 個より立方晶のユニットセルを形成している。メタン分子が小ケージ、プロパン分子が大ケージを理想的に占有した場合、ゲストガスのモル比はメタン：プロパン=2：1になる。メタン-プロパンガスの混合比率を変えながら MPH-sII 相単結晶を作製し、ラマン散乱分光法より C-H 伸縮振動スペクトルを測定した結果、理想的なモル比率よりもメタンガスが多い場合は、ほぼメタン分子は小ケージに、プロパン分子は大ケージに棲み分けて占有していることがわかった。このとき、余剰のメタンガスは混合ガスハイドレートを形成せず、sI 相の MH を形成する。生成した MPH-sII 相を加圧し、測定した C-H 伸縮振動ラマンスペクトルを図 1 に示す。2.05 GPa まで MPH-sII 相のラマンスペクトルに変化が見られないことから、棲み分け占有した MPH-sII 相は約 2 GPa の圧力まで存在することがわかった。これは MH-sI 相の存在圧力領域 0.9 GPa の約 2 倍である。さらに加圧したところ、MPH-sII 相は分解の挙動を示したが、詳細はまだ明らかになっていない。

一方、理想的なモル比率よりもメタンガスが少ない場合は、形成した MPH-sII 相の小ケージの多くはメタン分子が包接されていないことがわかった。この MPH-sII 相を加圧すると、比較的低圧で分解し、MPH-sII 相とプロパンハイドレートの高圧相を再形成した。

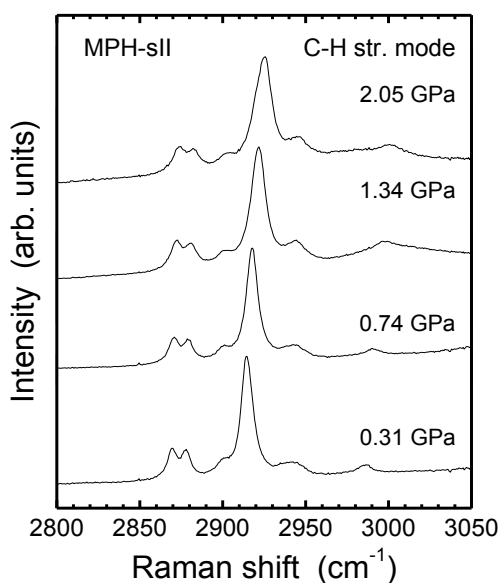


図 1 MPH-sII 相の C-H 伸縮振動ラマンスペクトル

次に FDMH の高圧ラマン散乱測定を行っ

た結果を示す。FDMH は MH とほとんど同じ 0.9 GPa と 1.9 GPa の圧力で sI 相から sH 相へ、sH 相から sO 相へ相変換することが確認できた。しかしながら、そのラマンスペクトルは MH とはかなり異なる。その一例として図 2 に FDMH-sI 相の C-D 伸縮振動ラマンスペクトルを示す。sI 相は小ケージ 2 個、中ケージ 6 個で立方晶のユニットを形成するため、MH-sI 相の場合、0.85 GPa の圧力では占有しているケージのサイズを反映して明確に強度比 3 (中ケージ, 低周波数側) : 1 (小ケージ, 高周波数側) のスペクトルが分離して観測できる。しかしながら、FDMH-sI 相の場合は、スペクトルがブロードなうえに、重水素置換効果を考慮してもピーク間の周波数差が小さい。これは、同じ sI 相のメタンハイドレートでも、ゲスト分子-ホストケージ間相互作用が若干異なる可能性があることを示唆していると考えられる。

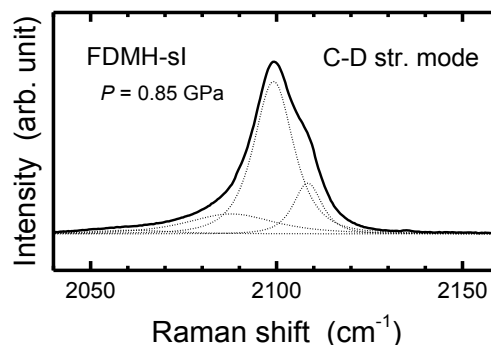


図 2 FDMH-sI 相の C-D 伸縮振動ラマンスペクトル

(2) MH の高圧 ^{13}C -NMR 分光測定

MH の高圧 ^{13}C -NMR 測定を行うために、図 3 のような非磁性 BeCu 筐体の大容量サファイア・アンビル・セルを開発した。NMR 高周波回路の調整の困難さから、今回は解析に十分なスペクトルを得ることができなかったが、MH の高圧 ^{13}C -NMR 測定を行うための基礎を構築することができた。

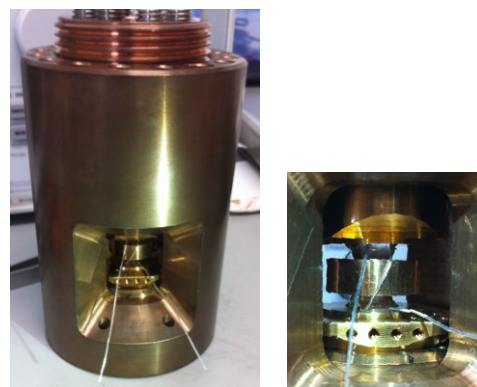


図 3 高圧 NMR 用サファイア・アンビル・セル

(3) MPH-sII 相の高圧ブリュアン散乱分光測定

棲み分け占有した MPH-sII 相単結晶を作製し、その高圧ブリュアン散乱測定を行った。その解析の結果得られた MPH-sII 相単結晶の弾性定数の圧力依存性を以前測定した MH-sI の結果とともに図 4 に示す。なお、弾性定数の圧力依存性を決定するためには、格子定数の圧力依存性が必要である。MPH-sII 相とアルゴンハイドレート (ArH) -sII 相の O-H 伸縮振動モードのラマン周波数シフトの圧力依存性はほぼ一致しているため、今回は ArH-sII 相のデータを代用した。sII 相は立方晶であるため、 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{44} の 3 つの弾性定数が存在する。図 4 から一見して、MPH-sII 相と MH-sI 相の弾性的性質が異なることがわかる。特に C_{11} の圧力依存性の違いは顕著である。また、せん断応力に対する強さを表す C_{44} は MPH-sII 相の場合明らかに負の依存性を示している。図 4 から MPH-sII 相の方が高压側で C_{11} 、 C_{44} が小さく弾性的に脆弱に感じるが、実際には MH-sI 相の 2 倍もの安定した存在圧力領域を有するため、単純に弾性定数の圧力依存性のみから構造安定性を評価することは困難であることがわかった。より詳細なガスハイドレートの構造安定性を評価するためには、今後せん断応力下での弾性的性質の決定、顕微鏡観察による分解挙動の観察が必要である。

本研究により、同じメタンハイドレートでも重水素化物ではホストケージ占有性が異なる可能性があること、ゲスト分子の種類、ガスハイドレートの構造が変わると C_{11} 、 C_{44} の弾性定数の圧力依存性が大きく変わることが明らかになった。特に sI 相と sII 相で弾性的性質、構造安定性が大きく変わることから、海底に眠るエネルギー資源であるメタンハイドレートを利用するには海底環境の変化に十分注意しなければならない。

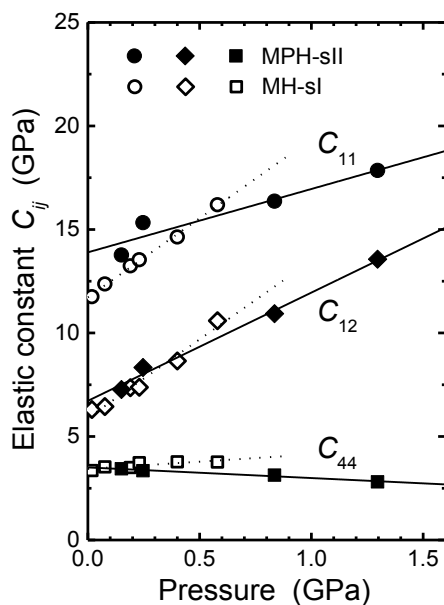


図 4 MPH-sII 相, MH-sI 相の弾性定数の圧力依存性

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① T. Okuchi, M. Yoshida, Y. Ohno, N. Tomioka, N. Purevjav, T. Osakabe, S. Harjo, J. Abe, K. Aizawa, S. Sasaki, Pulsed neutron powder diffraction at high pressure by a capacity-increased sapphire anvil cell, High Pressure Research, Vol. 33, No.4, 2013, pp. 777-786, 査読有.
DOI: 10.1080/08957959.2013.852190
- ② T. Okuchi, S. Sasaki, Y. Ohno, J. Abe, H. Arima, T. Osakabe, T. Hattori, A. Sano-Furukawa, K. Komatsu, H. Kagi, W. Utsumi, S. Harjo, T. Ito, K. Aizawa, Neutron powder diffraction of small-volume samples at high pressure using compact opposed-anvil cells and focused beam, J. Phys.: Conf. Ser., Vol. 377, 2012, pp. 012013/1-6, 査読有.
DOI: 10.1088/1742-6596/377/1/012013
- ③ 佐々木 重雄, 奥地 拓生, 久米 徹二, 清水 宏晏, 高圧力下におけるガスハイドレートの単結晶成長, 日本結晶成長学会誌, 38 巻, 1 号, 2011, pp. 45-53, 査読有.
<http://www.jacg.jp/>

[学会発表] (計 24 件)

- ① 佐々木 重雄, 松岡 岳洋, 久米 徹二, ガスハイドレート sI 相および sII 相の弾性的性質, 関西・中部誘電体セミナー, 2013/12/21, 岐阜大学.
- ② 三輪 晋也, アムグレ, 加納 昌樹, 楠神 幸大, 松岡 岳洋, 久米 徹二, 佐々木 重雄, メタン-プロパン混合ガスハイドレートの単結晶作製と弾性的性質の圧力依存性, 低温科学研究所研究集会「H₂O を科学する・2013」, 2013/12/2-3, 北海道大学低温科学研究所.
- ③ 矢橋 諒, 吉田 将司, 長谷川 雅也, 山田 健太, 松岡 岳洋, 久米 徹二, 佐々木 重雄, 完全重水素化メタンハイドレート sI 相, sH 相単結晶の高圧ラマンスペクトル, 低温科学研究所研究集会「H₂O を科学する・2013」, 2013/12/2-3, 北海道大学低温科学研究所.
- ④ 矢橋 諒, 吉田 将司, 山田 健太, 長谷川 雅也, 松岡 岳洋, 久米 徹二, 佐々木 重雄, 完全重水素化メタンハイドレートにおけるゲストメタン分子の高圧ラマンスペクトル, 第 54 回高圧討論会, 2013/11/14-16, 朱鷺メッセ (新潟市).
- ⑤ 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-プロパン混合ガスハイドレートの高圧ブリュアン散乱 II, 第 54 回高圧討論会, 2013/11/14-16, 朱鷺メッセ (新潟市).
- ⑥ 宝阿木古楞 (アムグレ), 三輪 晋也, 松岡 岳洋, 久米 徹二, 佐々木 重雄, メタン-プロパン混合ガスハイドレートの単結晶生成, 第 54 回高圧討論会, 2013/11/14-16,

- 朱鷺メッセ (新潟市).
- ⑦ 佐々木 重雄, 矢橋 諒, 吉田 将司, 松岡 岳洋, 久米 徹二, 重水素化メタンハイドレートにおけるゲスト分子のラマンスペクトル, 日本物理学会秋季大会, 2013/9/25-28, 徳島大学.
- ⑧ 佐々木 重雄, 燃える氷“メタンハイドレート”と高压物性科学, 電気学会東海支部学術講演会, 2013/9/3, 豊橋技術科大学.
- ⑨ S. Sasaki, Y. Horibe, T. Kume, High-pressure Brillouin study on plastic crystals of neopentane and adamantane, APS-SCCM and AIRAPT-24 Joint Conference, 2013/7/7-12, Seattle, Washington.
- ⑩ S. Miwa, M. Kanou, T. Kume, S. Sasaki, Elastic properties of methane-propane mixed gas hydrate under high pressure, APS-SCCM and AIRAPT-24 Joint Conference, 2013/7/7-12, Seattle, Washington.
- ⑪ R. Yabashi, M. Yoshida, T. Kume, S. Sasaki, High-pressure Raman study of fully deuterated methane hydrate, APS-SCCM and AIRAPT-24 Joint Conference, 2013/7/7-12, Seattle, Washington.
- ⑫ 加納 昌樹, 久米 徹二, 佐々木 重雄, メタン-プロパン混合ガスハイドレートの弾性的性質, 第4回メタンハイドレート総合シンポジウム (CSMH-4), 2012/12/13-14, 産業技術総合研究所臨海副都心センター.
- ⑬ 吉田 将司, 久米 徹二, 佐々木 重雄, 重水素化メタンハイドレートの高圧ラマン散乱, 第4回メタンハイドレート総合シンポジウム (CSMH-4), 2012/12/13-14, 産業技術総合研究所臨海副都心センター.
- ⑭ 加納 昌樹, 久米 徹二, 佐々木 重雄, 高压ブリュアン散乱によるメタン-プロパン混合ガスハイドレートの弾性的性質に関する研究, 低温科学研究所萌芽研究研究集会「H₂Oを科学する・2012」, 2012/12/6-7, 北海道大学低温科学研究所.
- ⑮ 佐々木 重雄, 奥地 拓生, 久米 徹二, 清水 宏晏, 高压ラマン散乱によるガスハイドレートの研究と今後の展開, 第53回高压討論会, 2012/11/7-9, 大阪大学会館, 大阪大学豊中キャンパス.
- ⑯ 加納 昌樹, 久米 徹二, 佐々木 重雄, メタン-プロパン混合ガスハイドレートの高圧ブリュアン散乱, 第53回高压討論会, 2012/11/7-9, 大阪大学会館, 大阪大学豊中キャンパス.
- ⑰ 奥地 拓生, 佐々木 重雄, 吉田 将司, 大野 祥希, 長壁 豊隆, NMR・中性子・ラマン散乱同時測定用対向アンビルセル技術の開発, 第53回高压討論会, 2012/11/7-9, 大阪大学会館, 大阪大学豊中キャンパス.
- ⑱ 奥地 拓生, 佐々木 重雄, 竹谷 敏, 吉田 将司, 富岡 尚敬, プレジャブ ナランゴ, メタンハイドレート高压相の粉末中性子回折による精密構造解析, 第4回 J-PARC/MLF シンポジウム・茨城県ビーム

- ライン平成 23 年度成果報告会, 2012/10/10-11, 日本科学未来館 (東京都江東区).
- ⑲ 酒井 宏紀, 久米 徹二, 佐々木 重雄, 高压ブリュアン散乱測定による単結晶窒素ハイドレート sII 相の弾性的性質の決定, 第3回メタンハイドレート総合シンポジウム (CSMH-3), 2011/11/30-12/1, 産業技術総合研究所臨海副都心センター.
- ⑳ 吉田 将司, 高橋 優太, 久米 徹二, 佐々木 重雄, 清水 宏晏, 高压ラマン散乱分光によるプロパン-メタン, プロパン-窒素混合ガスハイドレートの構造安定性, 第3回メタンハイドレート総合シンポジウム (CSMH-3), 2011/11/30-12/1, 産業技術総合研究所臨海副都心センター.
- ㉑ 酒井 宏紀, 久米 徹二, 佐々木 重雄, 窒素ハイドレート sII 相の弾性的性質 II, 第52回高压討論会, 2011/11/9-11, 沖縄キリスト教学院大学 (沖縄県中頭郡西原町).
- ㉒ 吉田 将司, 高橋 優太, 佐々木 重雄, 久米 徹二, 清水 宏晏, プロパンを主体とした混合ガスハイドレート sII 相の構造安定性, 第52回高压討論会, 2011/11/9-11, 沖縄キリスト教学院大学 (沖縄県中頭郡西原町).
- ㉓ 奥地 拓生, 佐々木 重雄, 大野 祥希, 阿部 淳, 有馬 寛, 長壁 豊隆, 佐野 亜沙美, 服部 高典, 内海 涉, 小松 一生, 鍵 裕之, 小型対向アンビルセルによる微小試料の高圧中性子粉末回折実験技術, 第52回高压討論会, 2011/11/9-11, 沖縄キリスト教学院大学 (沖縄県中頭郡西原町).
- ㉔ T. Okuchi, S. Sasaki, Y. Ohno, J. Abe, H. Arima, T. Osakabe, A. Sano, T. Hattori, W. Ustumi, K. Komatsu, H. Kagi, Neutron powder diffraction using compact anvil cell and focused beam at J-PARC, AIRAPT-23, 2011/9/25-30, Bhabha Atomic Research Centre, Mumbai, India.

[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・准教授
研究者番号: 30293541
- (3) 研究分担者
奥地 拓生 (OKUCHI, Takuo)
岡山大学・地球物質科学研究センター・准教授

研究者番号：40303599