

氏 名 (本 籍)	大 野 祥 希 (岐阜県)
学 位 の 種 類	博 士 (工学)
学 位 授 与 番 号	甲第 425 号
学 位 授 与 日 付	平成 24 年 6 月 30 日
専 攻	環境エネルギーシステム専攻
学 位 論 文 題 目	ガスハイドレートの高圧誘起構造変化およびゲスト分子のホストケージ占有性に関する分光学的研究 (Spectroscopic studies of pressure-induced structural changes and host cage occupancy of guest molecules for gas hydrates)
学位論文審査委員	(主 査) 教 授 野々村 修 一 (副 査) 教 授 小 林 智 尚 教 授 佐々木 重 雄 准教授 久 米 徹 二

論文内容の要旨

ガスハイドレート(GH)とは、水素結合によって形成した水分子のホストケージ構造とそこに内包されるゲストガス分子から成る物質である。メタンハイドレート(MH)はGHの代表的物質であり、近年、石油代替エネルギー資源として注目されているため、GHの基礎物性研究はその有効利用のため大変有用であり多くの分野で研究が盛んに行われている。またMH高圧相の研究は太陽系の外惑星および氷衛星の大気環境や内部構造を解明する上で非常に重要である。

MHは室温下およそ0.02 GPaでsI相を形成し、加圧に伴いsH相、sO相へと相変化をすることが知られている。sI相は12面体の小ケージ(S1)2個と14面体の中ケージ(M)6個から成る立方晶、sH相は小ケージ(S1)3個とほぼ同じ大きさで異なる形状の12面体小ケージ(S2)2個、巨大な20面体ケージ(LL)1個から成る六方晶のユニットセルを形成し、ゲストガス分子はこれらケージ構造に内包されている。sI相、sH相のケージ構造とは異なりsO相は氷状水分子ネットワークの空隙にゲスト分子が入り込んだ"filled ice"と呼ばれる構造である。このsO相はMHの高圧相として Loveday らによって初めて発見され、MHの他にもアルゴンハイドレート(ArH)、クリプトンハイドレート(KrH)、窒素ハイドレート(NH)の高圧相として存在が確認されている。

本論文はこれらGHのsO相における構造変化およびsH相の有するLLケージのゲスト分子占有性に着目して行ってきた分光学的研究の成果をまとめたものである。以下にその概要をまとめる。

第1部ーガスハイドレートの高圧誘起構造変化：MH-sO相は40 GPaを超える圧力まで安定に存在していることがX線回折実験から報告されている。しかし、同じ構造であるKrHやArHのsO相では格子振動ラマン散乱スペクトルが観測できているのに対し、MHとNHではsO相固有のスペクトルが観測されていない。

これはIce-VII相と混在した多結晶状態のsO相試料が用いられていたため、十分な体積密度のsO相が生成されておらず、観測できていなかった可能性もある。本研究ではこの問題を解決し、明瞭なラマンスペクトルを得るために、MH、NH、ArH、KrHのsO相の単結晶を作製し、そのラマン散乱測定を試みた。その結果、MH-sO相、NH-sO相の良質な格子振動スペクトルを観測することに成功し、MHでは15 GPaと39 GPa付近で、NHでは13 GPa、37 GPa付近において格子振動スペクトルが大きく変化していることを見出した。X線回折実験からは、これら圧力領域において相変化の報告はされていない。したがって、ラマン散乱測定によって見出されたスペクトルの変化は、X線回折実験で観測することが困難な水素原子が関与した構造変化であると考えられる。この構造変化の詳細を明らかにするためには水素原子を直接観測できる高圧中性子線回折実験法の開発が必要である。また、単原子分子をゲストとするArHとKrHに関しては、ArHでは従来の報告と同じ6.1 GPaでの分解を、KrHでは従来の報告よりも高い圧力である9 GPaまでsO相が存在することを確認した。

第2部ーメタンハイドレートの高圧光散乱・中性子線回折同時測定技術の開発：GHは様々な種類のケージから成っているが、全てのケージがゲスト分子を内包しているとは限らない。また大きいケージには一つ以上のゲスト分子が入ることもある。そのためケージ占有性はゲスト分子とケージの種類の組み合わせによって様々であり、この占有性の違いはGHの構造安定性、弾性的性質に大きな影響を与える。したがって、ケージ占有性の評価は、GHの研究を行う上で極めて重要な役割を担う。ケージ占有性を調べる有効な手段として、X線、中性子線構造解析、NMR測定、ラマン散乱分光測定などがある。ラマンスペクトルは分子周辺の環境を反映するため、ゲスト分子がラマン活性の振動モードを有していれば、その振動周波数とスペ

クトル積分強度からケージの占有状態に関する情報を引き出すことが可能である。我々の研究室では、MHの単結晶を高圧力下で作製し、ラマン散乱測定および顕微鏡観察より圧力誘起相変化、ゲスト分子のホストケージ占有性を調べてきた。その結果、MHの構造、ケージ占有性はMH結晶と共存する物質(H₂O, CH₄)に依存しないことを明らかにした。さらに0.9~1.9 GPaの圧力領域で存在するMH-sH相は、圧力1.3 GPaでsH相の構造を維持したままゲスト分子の占有性が変化することが分かった。(0.9~1.3 GPaの圧力領域でS1, S2, LL ケージにそれぞれ1個、1.3~1.9 GPaの領域ではS1, S2 ケージに1個、LL ケージには2~3個のメタン分子が包接)。一方で、X線、中性子線構造解析の結果は、sH相のLL ケージには5個のメタン分子が包接されていることを示しており、我々のラマン散乱測定の結果とは明らかに矛盾している。そこで、MH-sH相のホストケージ占有性を明らかにすることを目的として、ラマン散乱実験と水素原子を含む物質の構造解析に有利な粉末中性子線回折実験を同一の環境で実現する高圧セルの開発を試みた。中性子線回折実験では中性子線を数mmまでしか絞ることができないため、十分な回折強度を得るためには、大きな試料体積を有する高圧セルを開発する必要がある。これまで高圧中性子回折実験で用いられてきた高圧発生装置は、大体積に対して大きな荷重をかける必要性から、構造的に非常に大きく、また光学窓もないため、試料室の状態を直接確認することもラマン散乱分光測定を行うことも困難であった。そこで、中性子線回折実験で十分な強度を得られるだけの体積を維持し、かつ光学測定が可能な光学窓を有した構造をもつ高圧発生装置の設計を行った。なお、加圧部のアンビルには現在世界で最も硬い多結晶ダイヤモンドを、圧力を封ずるガasketにはTiZr合金とAi合金を用いた複合型のものを採用した。この新たに開発した高圧セルは現在15 GPaまで圧力発生をすることが可能である。また、この高圧セルを用いて、1.2 GPaの圧力で7 mm³の大体積を維持したまま、ラマン散乱スペクトルおよび過去にない良質で高強度なMHの中性子線回折スペクトルを得ることに成功した。なお、中性子回折実験は世界最高レベルのパルス中性子線強度を誇る大強度陽子加速器施設(J-PARC)、物質・生命科学実験施設(MLF)のBL19「匠」において行っている。これらの成果により、中性子線回折実験による高圧力下のGHの構造、ケージ占有性を解明する道を切り開くことができた。

論文審査結果の要旨

本論文は、地球環境・エネルギー問題および太陽系惑星・衛星の科学における謎の解明において重要な役割を果たすメタンハイドレートに関する分光学的研究である。

メタンハイドレートは室温で加圧すると、sI相と呼ばれる初期構造から、sH相を経て“filled ice”と呼ばれるsO相へ相変化することが知られている。sI相とsH相では、ホストと呼ばれる水分子が作るケージ構造の中にメタン分子がゲストとして包接されている。また、sO相はケージ構造ではなく、水分子が作る氷状のネットワークの空隙にメタン分子が充填された構造をもつ。しかしながら、メタンハイドレートはホストケージに定まった数のメタン分子が必ず包接されているとは限らないため化学量論比が定まっておらず、それが原因となってsH相のゲストメタン分子のホストケージ占有状態が未解明のままになっている。海洋におけるメタンハイドレートの構造安定性の評価は、エネルギー資源としてのメタンハイドレートの利用において重要な情報である。しかし、天然に産出するメタンハイドレートにはメタンガス以外にもエタン、プロパンなどのガス分子も含まれるため、純粋なメタンハイドレートが形成するsI相以外にsII相、sH相などの結晶構造を形成する。したがって、各構造におけるゲスト分子のケージ占有状態を明らかにしたうえで弾性的性質を評価することが必要であるため、ゲスト分子の占有状態を正しく評価する方法を構築することは極めて重要な研究課題である。また、メタンハイドレートの高圧相であるsO相の構造および相変化に関する評価は氷惑星、氷衛星の内部構造およびメタンなどの大気成分の供給源解明にとって重要な情報を提供するが、現状で得られているX線構造解析実験の結果は十分なものとは言い難い。これらの状況を受けて、本研究論文第一部で、メタンハイドレートsO相の構造変化を明らかにするために、メタンハイドレート、窒素ハイドレートのsO相について高圧ラマン散乱測定を行い、第二部ではメタンハイドレート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およびsO相の圧力誘起構造変化の解明を目指して高圧中性子線回折実験を実現する高圧セルの開発を行っている。以下にそれらの成果を示す。

第一部：メタンハイドレートが形成する“filled ice”と呼ばれる高圧sO相について、約50 GPaの超高圧力までラマン散乱分光測定を行い、約15 GPa、35 GPa前後で水素結合が起因していると考えられる圧力誘起構造変化を初めて見出している。約15 GPaでの変化はゲストメタン分子とホスト水ケ

ジとの相互作用が原因であるとする説もあったが、窒素ハイドレート sO の高圧ラマン散乱測定においてもメタンハイドレートと同様なラマンスペクトルの圧力依存性が得られていることから、sO 相で確認された構造変化はホスト水ケージ固有のものでゲスト分子の種類には依存しない変化であると結論付けている。これは、土星の衛星タイタンのメタンを含む大気の大惑星や天王星、海王星などの氷惑星における大気環境、内部構造を解明する上で非常に重要な成果でもある。なお、本研究で見出した構造を解明するためには高圧中性子線回折実験が必要である。

第二部：メタンハイドレート sH 相におけるゲスト分子のホストケージ占有性および sO の構造変化の解明を目的とし、大強度陽子加速器施設 (J-PARC)、物質・生命科学実験施設 (MLF) の世界最高強度中性子ビームを利用して、高圧中性子線回折と高圧ラマン散乱の同時測定が可能な高圧セルの開発を行っている。実際に開発した高圧アンビル・セルを用いてメタンハイドレート sH 相において世界最高水準の中性子線粉末回折スペクトルを得ることに成功した。この成果は、未解明な部分が多いメタンハイドレートのケージ占有性とその他諸物性との相関を明らかにする道を開き、海底等における天然メタンハイドレートの構造安定性の精密な評価にも大いに貢献することが期待できる。

以上の成果は地球環境・エネルギー問題および惑星科学に深く関わるメタンハイドレートの基礎物性を明らかにするとともに、新しい高圧中性子線構造解析研究への道を切り開くものであり、博士論文として十分な成果であると判断する。

最終試験結果の要旨

最終試験において、メタンハイドレート sO 相のホスト水ケージとゲストメタン分子の相互作用、sH 相のケージ占有性を解明することの意義、中性子線回折実験用高圧アンビル・セルに使用するガasket材料強度の調整の方法等の博士研究論文に対する諮問を行った。

論文提出者は、それぞれについて博士課程における研究成果を踏まえながら、sO 相の構造変化はホスト水ケージ固有の現象であり、ゲスト分子との相互作用には依存していない可能性があること、sH 相のケージ占有性の解明は最終的に天然メタンハイドレートの有効利用の基礎物性情報になること、高圧中性子回折実験に使用する高圧セルのガasket材料は熱処理によって調整している等の明確な回答を行っている。したがって、最終試験は合格と判断した。