

(第3号様式)(Form No. 3)

学位論文要旨 Dissertation Summary

氏名 (Name) 田中 岳彦

論文名: メタンハイドレートの低温・高圧下における物性変化
(Dissertation Title)

メタンハイドレートは次世代のエネルギー資源として期待される一方、地球温暖化の原因物質でもある。日本近海にも大量の埋蔵が推定されており、昨年3月には愛知・三重県沖でメタンハイドレートからのガスの回収に成功している。また、土星衛星タイタンやエンケラダスの氷マントルやハレー彗星の構成要素として存在する可能性も報告されており、惑星科学においても重要な物質である。メタンハイドレートは室温下で約1 GPaまではsI相（立方晶）をとり、約1 GPaでsH相（六方晶）に、2 GPaでfilled Ice Ih相（斜方晶）に相変化する。このfilled Ice Ih相は中性子線回折による構造解析によって、氷Ihに類似するフレームワークにメタン分子が充填されたような構造を持つことが報告された。メタンハイドレートは水素ハイドレートとともに、他のガスハイドレートにみられない際立つ高圧安定性を示し、室温下では約86 GPaまで存続する。その過程で、filled Ice Ih相は二つの相変化をすることが報告されていた。一つは15~20 GPaにおける変化で、それ以下の圧力では自由回転していたゲストメタン分子の回転が止まり配向秩序化する変化である。しかし、それに伴うホスト構造上の変化は見出されないとされていた。他の相変化は約40 GPaにおけるフレームワーク構造の変化であるが、その構造や形成される原因も未解明であった。このように室温下におけるメタンハイドレートの研究は精力的になされてきたが、低温高圧下における研究は極めて限られていた。そこで、本研究は低温高圧その場X線回折やラマン分光により、ホスト構造の格子定数精密測定とゲスト分子の振動状態測定を行い、それらを基に相変化や物性変化を調べ、メタンハイドレートの低温高圧物性を明らかにすることを目的とした。

高圧発生にはクランプ式ダイヤモンドアンビルセルを用い、冷却にはヘリウム-冷凍クライオスタットを用いた。温度測定は、Si 半導体温度計、アロメル-クロメル熱電対を用

いた。圧力測定はルビー蛍光法とダイヤモンド法によった。試料にはホストが軽水の軽水メタンハイドレートとホストを重水で置換した重水置換メタンハイドレートを用いた。前試料は産業総合技術研究所 (AIST) で合成された粉末試料で、後試料は同じく AIST での合成と、東京大学物性研究所でのガス詰め法によったものである。評価は粉末 X 線回折 (KEK-PF (BL-18C) と SPring-8 (BL-10XU)) とラマン分光 (SPring-8 (BL-10XU) と愛媛大学 GRC) によって行った。圧力・温度条件は 5 GPa から 77 GPa までと、30 K から 300 K までである。得られたすべての回折線についてピークフィットを行い精密に d 値を求めた。

15~20 GPa 付近では軽水及び重水置換メタンハイドレートともに格子定数や体積の変化はこれまでと同様に大きな変化は観察されなかった。しかし、軸比の傾きに明瞭な変化が室温から低温領域にわたり観察された。また、低温ラマン分光によって低温下でも配向秩序化が起きることが示され、この条件が軸比変化の条件とほぼ一致した。これらの結果からゲストメタン分子の配向秩序化は広い圧力温度領域に広がっていることがわかった。ゲスト分子の配向秩序化はホスト格子の異方的な圧縮を誘起し、同構造内での軸比変化をもたらしたと考えられる。さらに、ゲスト配向秩序化相の高圧側に別の高圧相 (HP-phase) が低温領域にも存在することも明らかとなった。すなわち、メタンハイドレートは 2 GPa 以上で 3 つの相、従来知られていた filled ice Ih 相 (ゲスト分子配向無秩序相) とゲスト配向秩序化相、および、HP-phase の 3 相が存在することを明らかにした。ホスト重水置換試料では相変化への同位体効果が明瞭に観察され、HP-phase が低圧領域から出現した。この同位体効果の現れにより、HP-phase の原因が従来推測されていた水素結合対称化によるものではなく、別のゲスト配向様式を持つ秩序化相であることが示唆された。

さらに、Filled Ice Ih は、約 15 GPa 以上の圧力領域、100 K 以下の温度領域で体積が増加し、一見負の体積膨張のような現象が観察された。これは一軸圧縮による歪の影響だけではないことをアニール実験により確かめ、この原因について検討した。Filled Ice Ih は中性子回折により 2 GPa で生成した時からすでにホスト水分子のプロトンが秩序化している可能性が示唆されている。観察された負の体積膨張はもともと秩序化していたこのホストプロトンの秩序化が温度の低下に伴って進行したことによる可能性が示唆されたが、原因解明は次の課題である。