

(第6号様式)

学位論文審査の結果の要旨

氏名	門林 宏和
審査委員	主査 大藤 弘明
	副査 入舩 徹男
	副査 井上 徹
	副査 平井 寿子

論文名 広範囲な温度圧力条件下におけるメタンハイドレートの相変化と物理化学的性質の解明

審査結果の要旨

本論文は、室温から高温（2000°C以上）、最高 134 GPa までの広い温度圧力条件下におけるメタンハイドレートの構造変化と安定性、およびその分解条件と分解生成物について、ダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧実験と放射光 X 線・ラマン分光によるその場観察、および電子顕微鏡による回収試料の観察を通して、多角的見地より調べた研究成果をまとめたものである。

メタンハイドレートはメタン分子が水分子に取り囲まれるかご状の結晶構造をもつ固体で、海底下の地層中にも含まれており、火を近づけると燃えて後には水しか残らないことから、次世代のエネルギー資源としても注目されている。また、高圧下においても分解せず、より高密度な構造へ相転移してゆくことから、太陽系の氷惑星や衛星などの主要構成物質であると考えられている。しかしながら、室温高圧下および高温高圧下におけるメタンハイドレートの高圧挙動や安定性に関しては未知の部分が多く、特に氷天体の内部条件における振る舞いはよく理解されていない。

そこで本論文では、1) メガパール（100 GPa）超の高圧（室温）条件までのメタンハイドレートの相変化と結晶構造の検討、2) 高温高圧下におけるメタンハイドレートの安定性と分解挙動の理解、3) さらなる高温高圧条件における C-H-O 系の相関係の解明と氷惑星の内部構造の推定、を目的として研究を進めてきた。その研究成果については以下のようにまとめられる。

まず、申請者は比較的低下で安定なメタンハイドレートの filled ice Ih 相が約 45 GPa 以上の高圧下で異なる結晶構造を持つ相へと相転移することに注目し、未知のままであったその高圧相の結晶構造について検討を行った。放射光を用いた高圧下その場 X 線回折による詳細な検討の結果、それが正方晶系の結晶構造を有することを明らかにし、さらに低下相からの相転移が従来予測されていた水素結合の対称化に起因するものではなく、ゲスト分子の配向秩序化の様式変化によって起こることを突き止めた。また、その高圧相が少なくとも 134 GPa という超高圧下まで分解や相転移を起こさず安定であることも明らかにした。

次に、申請者はメタンハイドレートが氷惑星・衛星の内部に安定に存在するかどうかを検討するため、高温高圧下における安定性と分解条件を調べるその場観察実験に取り組んだ。その過程

で、抵抗ヒーターを用いた外熱式のダイヤモンドアンビルセルを開発・改良し、従来では困難であった 50 GPa 超の高圧、高温下における試料のその場ラマン分光観察を可能にした点は高く評価できる。実験の結果、メタンハイドレートは氷 (VII 相) や固体メタンの融解曲線よりも 200K 以上も低温条件で氷と固体メタンへ分解することが分かった。この結果は、メタンハイドレートは土星衛星タイタンのような小型の氷衛星や太陽系外の低温天体 (クールプラネット) の内部には存在する可能性はあるものの、海王星や天王星のような氷惑星の内部条件では分解することが明らかとなった。

さらに申請者は上記の結果を受けて、氷惑星の内部条件に相当する (メタンハイドレートが分解するような)、より高温高圧条件下における C-H-O 系の相関係を調べるために、出発物質にメタンハイドレートを用い、レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル実験を行った。その結果、メタン分子の分子解離によるダイヤモンドの生成が、従来の C-H 系における実験結果 (CH_4 を出発物質に用いた場合) と比較して、1500K 以上も低温条件で起こることが分かった。この温度条件は海王星や天王星で予測される地温勾配と比較してもかなり低いため、メタンの分子解離によるダイヤモンドの生成が氷惑星の氷マントル最上部においても起こり得ることが明らかとなった。この事実は、海王星や天王星における非対称の特異な磁場の原因とされているマントル下部の非対流層が (メタンの分子解離によって生じ、高密度のため深部へ沈積した) ダイヤモンドによって構成される可能性を示唆するものである。

以上のように、申請者は高圧実験と放射光 X 線・ラマン分光その場観察、および回収試料の電子顕微鏡観察などを通じて、高温高圧下におけるメタンハイドレートの相転移と結晶構造、安定性に関して、多角的側面から包括的な検討を行っている。結果として、氷惑星や氷衛星におけるメタンハイドレートの存在形態を明らかにし、氷天体の内部構造の制約に関しても重要な知見を与えており、関連分野へ与えるインパクトは大きい。

本論文の公聴会は、平成 30 年 2 月 13 日に愛媛大学総合研究棟 1・1 階の情報処理室において開催され、論文発表と質疑応答が行われた。発表および質疑への応答は明快かつ的確で、申請者が高い学識と専門的知識・技術を有することを確認した。公聴後の学位論文審査委員会において審議を行った結果、本論文は理工学研究科の定める学位審査基準を満たしており、学位を授与するに相応しい内容であると判定された。