

高輝度放射光 X 線によるメタンハイドレートの構造研究

石井慶信¹ (17724)、井川直樹¹ (17717)、加藤健一² (4097)大坂恵一² (14381)、水木純一郎¹ (302)、高田昌樹² (3167)¹ (独) 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門² (財) 高輝度光科学研究センター

「序」メタンハイドレートは水分子で構成する 2 種類のナノスケールのカゴが積み重なって出来ており、各々のカゴの中に一個のメタン分子を内包している固体状の物質である (図 1)。それゆえ本物質は次世代のエネルギー資源として有望視されており、また、天然ガス換算で 100 年分に相当する量のメタンハイドレートが我が国近海の海底に多く存在している。そこで、メタンガスをメタンハイドレートのかたちで効率よく貯蔵・運搬する技術開発が望まれている。エネルギー資源に乏しい我が国にとってメタンハイドレートの基礎研究・技術開発が重要であること、また、メタンハイドレートの分解温度を僅かに高めることで貯蔵・運搬に係る経済効果も多大であることが推測されることから、カゴとメタン分子間の結合の強さなどを明らかにすることが肝要である。そのためには、結合に関与する水素の電子密度分布およびその温度依存性を高輝度・高精度な X 線を用いて調べ、中性子回折法による実験結果 (図 2) と相補的に解析し、メタンハイドレートの基礎物性を明らかにすることが必要である。

「実験」粉碎した氷の粉末 (粒径、10 μm 以下) を充填したキャピラリーを高圧容器にセットした。なお、これらの作業は全て 230 K 以下の温度環境下で行った。メタンハイドレートの合成は、約 7 MPa、約 260 K の温度で 1 日保持し、合成速度を加速するために 277 K の温度まで上昇させ、この状態で 2 日間保持した。合成のプロセスとメタンハイドレートの相図を図 3 に示した。この図から判るように、温度 260 K で保持することで氷粒の表面にメタンハイドレートの層が生製される。その後氷点以上の温度 277 K まで上昇させることで、固体のメタンハイドレート層で覆われた内部の氷が水となり、合成速度の向上を図ることが出来る。また、高輝度放射光 X 線粉末回折実験に欠かせない微細な氷粉末を調製することが出来る。メタンハイドレートの分解温度がメタン分圧 1 気圧下で 193 K であることから、作製したメタンハイドレートは 100 K 以下の温度で保管・運搬した。

実験は SPring-8 のビームライン BL02B2 に設置されている粉末構造解析装置を用いて行った。試料のハンドリングは全て温度 120 K を超えないよう特別な治具を用意して行った。測定はヘリウムガスの吹き付けによる試料冷却装置及び窒素ガス吹き付け冷却装置を利用して 25 K から 115 K の温度範囲で行った。用いた X 線の波長は 0.10017 nm であった。

「結果」図 4 に 92 K で測定した回折パターンのリートベルト解析結果を示した。この図において、点は測定した回折強度を、実線はリートベルト解析結果、縦棒は回折線の位置、下の実線は測

定値と解析値との誤差をそれぞれ示した。解析の結果、 R_{wp} と R_p の値はそれぞれ 6.18%、4.21%であった。実験中キャピラリーに霜がつくことから、解析を行う際にはメタンハイドレート ($Pm-3n$) と Ih 氷の 2 相モデルを用いた。さらに、77 K 以下の温度で測定した回折データの解析は固体窒素の相を加え、3 相モデルを用いて行った。これらの結果から、用いたメタンハイドレートは、メタン分子が殆んど全てのカゴ内に内包されていることが判った。これは、試料のハンドリングや試料冷却など全ての実験過程において、試料の温度が分解温度を下回っていることを示している。

図 5 には実験から得られたメタンハイドレートの格子定数の温度依存性を示した。この図から判るように、格子定数は温度の増加につれて単調に増加している。この結果は、我々が行った中性子粉末回折実験結果¹⁾ と良く一致している。

測定した回折データをリートベルト法で解析し、さらに、電子密度分布を得るために最大エントリピー法 (MEM) を用いて詳細な解析を引き続き行っている。しかしながら、低温での測定中、空気中の窒素が固化して試料に付着及び氷がキャピラリーに付着による回折パターンへの余分な回折強度の混入に起因して、MEM 解析に困難を極めている。今後、更なる研究を展開する必要がある。

「その他」

本実験から試料温度 120 K を超えないでキャピラリー試料ハンドリング法の技術確立が副産物として得た。これは BL02B2 における極端実験を行う際の技術として有用であると思われる。また、本実験を行うにあたり、高輝度光科学研究センターの皆様にお世話になり、関係各位に感謝いたします。

「文献」

- 1) A. Hoshikawa, N. Igawa, H. Yamauchi, Y. Ishii, *J. Phys. Chem. Solids*, 66, 1810-1814(2005).

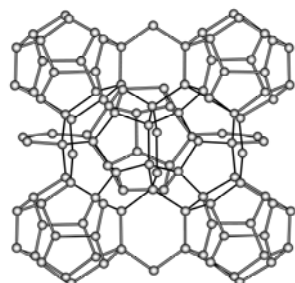


図 1. メタンハイドレートの構造
籠の中にメタン分子が内包されている

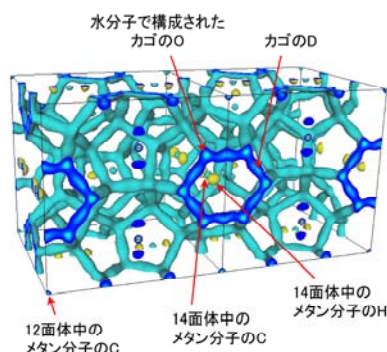


図 2. 中性子回折測定から得られた
散乱長密度の分布

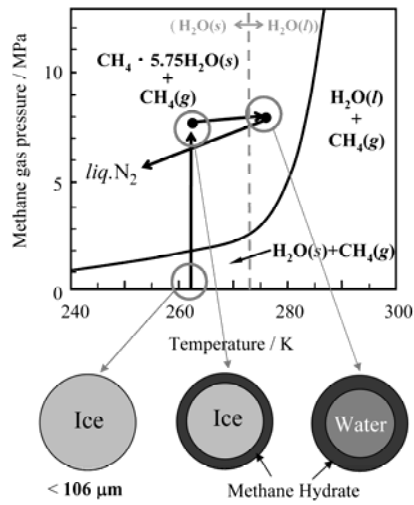


図 3. メタンハイドレートの相図

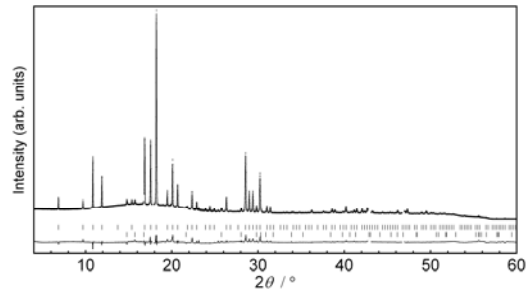


図 4. 高輝度 X 線回折パターンのリートベルト解析結果

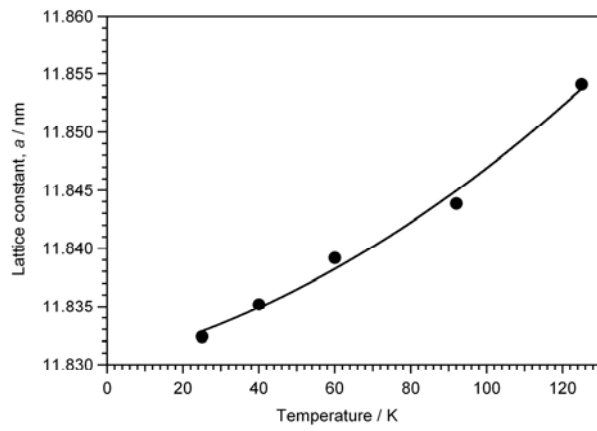


図 5. メタンハイドレートの格子定数の温度依存性