中性子回折によるメタンハイドレートの精密構造解析

井川 直樹, 星川 晃範, 石井 慶信

(日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門)

Precise structural analysis of methane hydrate by neutron diffraction

Naoki Igawa, Akinori Hoshikawa and Yoshinobu Ishii

Quantum Beam Directorate, Japan Atomic Energy Agency

ABSTRACT

Methane hydrate has attracted great interest as an energy resource to replace natural gas since this material is deposited in the seafloor and the deposits are estimated to exceed those of natural gas. Understanding the physical properties, such as the temperature dependence of the crystal structure, helps to specify the optimum environmental temperature and pressure during drilling, transport, and storage of methane hydrate. Clathrate hydrates consisted of encaging atomic and/or molecular species as a guest and host water formed by a hydrogen bonding. Although many studies on the clathrate hydrate including methane hydrate were reported, no detailed crystallographic property has yet been cleared. We focused on the motion of methane in the clathrate hydrate by the neutron diffraction. The crystal structure of the methane hydrate was analyzed by the applying the combination of the Rietveld refinement and the maximum entropy method (MEM) to neutron powder diffraction. Temperature dependence of the scattering-length density distribution maps revealed that the motion of methane molecules differs between the shapes of dodecahedron and tetrakaidecahedron.

Keywords: Neutron powder diffraction, Methane hydrate, Rietveld refinement, MEM

1. はじめに

1930年代に頻発した天然ガス輸送パイプラインの閉塞事故の原因が、低温・高圧の状態下で生成したガスハイドレートであることが判明したことにより、メタンハイドレート(MH)は脚光を浴びることになった物質である。MHは天然ガスハイドレートの主要な成分であり、500~1000 m程度の海底や永久凍土など世界的に比較的偏りなくかつ大量に存在することが判り、日本近海においても日本の天然ガス消費量の凡そ100年分に相当する資源の存在が明らかとなってきた。また、近年の原油の高騰に対する影響や石油の利用時における炭酸ガスの発生量を低減化できるために地球温暖化防止対策の一環として、また、酸性雨の原因となる NO_x などの大気への放出量が少ないクリーンな資源として、MHは益々その研究・開発が活発に進められている。さらに、天然ガスをハイドレートの状態で輸送、貯蔵するシステムが考案され、液化天然ガスと比較して効率化が見込まれるなど、さらなる進展をみている。

ハイドレートは、疎水性ガス分子を取り込むことで、水分子が水素結合を介して結合し、三次元のカゴ状骨格を形成して出来上がることが知られている[1]。水分子が形成するカゴ状骨格は様々な

種類があるが、Fig.1にはMHに関係するカゴ状骨格のみを図示した。ここで、表示 K^nL^m は K 角形の面が n 個と L 角形の面が m 個で作るカゴ状骨格を表している。ハイドレートは、その内包されるガスの種類や圧力によって異なった結晶構造をとり、I型、II型、H型などの構造が知られているが[2-4]、ここではI型(sI)のみ図示した(Fig.2)。代表的なガスハイドレートの一つであるMHは比較的低圧力下ではsI構造をとり、この構造はメタン分子を内包した12面体と14面体のカゴ状骨格が積み重なったものであり、立方体の各コーナーと体中心に12面体のカゴが、その間に14面体のカゴが配置されている。各々12面体および14面体のコーナーには酸素原子が、各稜線の中心部に2個の水素原子が1/2の確率で占めている。このsI構造のMHの化学式は $\text{CH}_4 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$ 、結晶空間群は $Pm-3n$ と報告されている[5]。この様に、MH

Fig.1 Cage shapes in the methane hydrate clathrate.

Fig.2 Frame of crystal structure in the clathrate structure I.

の構造が明らかになっているが、MH の内包メタンの挙動、MH の形成・分解過程などの原子レベルでの基礎物性は必ずしも明確ではない。これらを明らかにすることで、理工学分野での進展の他、産業界における MH 利用の効率化にも貢献できるものと考えている。

本報告では、MH を形成する 2 種類のカゴ中のメタン分子の挙動を解明することを目的に、中性子回折による精密構造解析の結果を述べる。

2. 実験方法

MH 粉末試料の原料は、氷とメタンガスである。氷は、水素 (H) が大きい非干渉散乱能を持つので、重水 (D_2O) を用いて作った。一方、メタンガスは天然メタン (CH_4) を用いた。これは、全て重水素化した氷の重水素、酸素およびメタンの炭素に対してコントラストを付け、メタンの水素を浮き立たせるためである。精密構造解析を行うためには不純物の少ない試料調製が必須である。我々は、 $106\ \mu m$ 以下に粉砕した氷に $263\sim 278\ K$ の温度で約 $7\ MPa$ のメタンガスを直接接触させて、MH を合成した。MH の相図および合成過程を Fig.3 に示した。温度 $263\ K$ で合成容器中に氷を入れ、真空に引いた後、メタンガスを導入した。この温度では水中のメタン拡散が律速となり、合成

Fig.3 Methane hydrate synthesis condition in relation to the CH_4 - H_2O phase diagram.

に要する時間は長くなる。また、粒子の中心に不純物となる未反応の氷が残留する確率が高くなる。そこで我々は、氷の全表面に MH の薄層が生成した段階で、合成容器の温度を氷の融点直上の温度 ($278\ K$) まで上昇させて合成を行った。これは、合成時間の大幅な短縮と MH 単一相の合成を目指したものである。MH は大気圧において $185\ K$ 程度の温度で分解してしまう。従って、MH を試料容器へ充填する時、試料をメタンガスの沸点直上の温度 ($112\ K$) まで冷却し、メタンガス圧を大気圧まで降下させて充填作業を行った。

粉末回折実験は、日本原子力研究開発機構 原子力科学研究所の JRR-3 に設置されている高分解能粉末中性子回折装置 (HRPD) にて行なった。試料をバナジウム製の試料容器 (内径 $\phi 9.4\ mm$, 試料高さ約 $40\ mm$) に封入し、 $10\ K$ 冷凍機を用いて冷却した。測定は $7\ K\sim 116\ K$ の温度範囲において行なった。用いた中性子線の波長は $0.1823\ nm$ である。得られた中性子回折データを、リートベルト解析プログラム RIETAN-2000[6]によって結晶構造解析し、続いてマキシマムエントロピー法解析法 (MEM) プログラム PRIMA[7]を用いて精密な結晶構造解析を行った。

3. メタンハイドレートの結晶構造解析

典型的な中性子回折パターンとリートベルト解析結果を Fig.4 に示す。ここで、ドットは測定点

Fig.4 Rietveld refinement of methane deuterohydrate measured at $7\ K$.

Fig.5 Lattice constant of methane deuterohydrate and other clathrate as a function of temperature.

を表し、実線はリートベルト解析によって得た解析結果である。それらの下に示した短い縦棒はMHの回折線の位置を、さらにその下の実線は測定値と解析値との差を示している。この図から判るように、測定して得られた回折線は全てMHとして同定することができた。リートベルト解析の結果から、今回測定を行った温度範囲では、合成したMHは氷の作る12面体および14面体のカゴの各々にメタン分子をほぼ1つずつ内包していることが判った。Fig.5にはリートベルト解析から得られたMHの格子定数の温度依存性を示した。この図には、本研究の結果と共に比較のために、同じ構造を持つその他のガスハイドレートの値も併せて示した[8-10]。MHの格子定数は、CH₄とCD₄とではほとんど違いが見られないものの、他のガスハイドレートと同様に温度の上昇に従って急激に増加する。また、その格子定数は、内包されるガスの種類によって僅かな差があることが判る。すなわち、内包ガスの分子が大きくなるに従って格子定数は大きくなっている。このことは、内包ガスの種類が、氷が作るカゴの結合距離や結合の強さに影響を及ぼすことを示唆している。表1にリートベルト解析により精密化した7 KにおけるMHの構造パラメータを示した。この表から、水素(H)の温度因子は他の原子と比較して大きく、ハイドレート中の水素の位置が大きく揺らいでいることが判る。

リートベルト解析に続いてMEM解析を行った。

Table 1 Structural parameters of methane hydrate at 7 K, $R_{wp}=2.69$, $S=1.12$, $a=11.8286(2)$ Å

Atom	Site	x	y	z	$B(\text{\AA})$
O _i	16i	0.1831(2)	0.1831(2)	0.1831(2)	0.67(8)
O _k	24k	0	0.3100(4)	0.1162(3)	0.95(8)
O _c	6c	0	1/2	1/4	0.5(1)
D _{ii}	16i	0.2315(4)	0.2315(4)	0.2315(4)	2.0(2)
D _{ck}	24k	0	0.4313(5)	0.2039(5)	1.0(2)
D _{kc}	24k	0	0.3802(6)	0.1596(6)	1.3(2)
D _{kk}	24k	0	0.3177(6)	0.0306(7)	2.7(2)
D _{ki}	48l	0.0643(4)	0.2645(4)	0.1384(4)	1.2(1)
D _{ik}	48l	0.1174(4)	0.2285(4)	0.1581(4)	1.5(1)
C ₁	6d	1/4	1/2	0	2.4(2)
H ₁₁	12h	0.176(2)	1/2	0	12.9(7)
H ₁₂	24k	0	0.265(3)	0.401(2)	14.3(11)
C ₂	2a	0	0	0	1.7(3)
H ₂	12f	0.085(2)	0	0	10.5(9)

*g: site occupation.

よく知られているように、MEMは粉末回折パターンから結晶を構成する原子の散乱長密度分布(中性子の場合、X線回折では電子密度分布になる)を求めるために利用され、より真実に近い結晶構造をモデルに依存することなく得ることができる解析手法である。この特長を活かして、MEM解析を行って得られたMHの散乱長密度分布をFig.6に示した。この図では、理解を容易にするため、単位胞を横に2つ並べて表示してあり、正の散乱長を濃い灰色で、負の散乱長を薄い灰色で示している。なお、等高面は1.0 fm/ $\text{\AA}^3$ である。濃い灰色で表される三次元のネットワーク構造が見て取れるが、これが、氷が作るハイドレートの骨格である。この氷の骨格の中に見える負の散乱長密度分布はメタン分子の水素に起因するものである。この散乱長密度分布図から、MHを形成する2種類のカゴに着目して、そのカゴを抜き出して表示したものがFig.7である。この図からカゴの種類

Fig.6 Scattering length density distribution map of methane deuterohydrate at 7 K.

Fig.7 Scattering length density distribution maps of methane deuterohydrate in the parts of dodecahedron and tetrakaidecahedron at various temperature.

によって内包メタンガスの平均構造の温度依存性が異なることが判る。7 Kにおける12面体では、正の散乱長の球のみがその体中心に観測される。この球はメタン分子の炭素によるものであり、水素の散乱長に相当するものは見えていない。これは、メタン分子がほぼ一様に運動しており水素が一定のサイトに留まっていなかったことを示している。炭素がカゴの対中心にあることを考え合わせると、このことは12面体のカゴの体中心で炭素を中心に一様にメタンが回転運動をしていると解釈できる。さらに、116 Kまで温度を上昇させてもメタン分子による散乱長密度分布に変化が見られなかった。一方、14面体のカゴ中のメタン分子について、12面体のそれと明らかに異なっていることが見て取れる。7 Kにおける14面体では、その体中心に正の散乱長の球が、また、六員環の方向に負の散乱長分布が見える。これは、メタンの炭素はカゴの中心に位置していること、そしてメタンの水素が六員環の方向に留まる確率が高いことを示しており、メタン分子とハイドレートを形成する氷のカゴとの間に相互作用があることを示している。45 Kまで温度が上昇すると、この水素が六員環方向に留まる傾向は解消され、12面体のカゴ中で見られたように、カゴの体中心を中心とした一様な回転へと変化する。このことは、温度の上昇によってメタン分子の運動が活発になり、水素が先に述べた位置に留まらないことを表しており、この相互作用は非常に弱いものであることが判る。さらに温度を上昇させて116 Kとすると体中心に存在するメタン分子の炭素の散乱長密度分布も消失する。これは、メタン分子の運動がさらに激しくなり、カゴの中で回転運動に加え、並進運動が活発になったことを示している。

以上、MHのメタン分子の挙動の一端を中性子回折を用いた構造解析の立場から紹介した。ここで紹介はできなかったが、完全に重化したMHの回折測定[11]、非弾性散乱測定[12]からも新たな知見を得ている。今後MHの形成・分解ダイナミクス等[13]を明らかにして行きたいと考えている。

謝辞

試料の合成に助言をいただいた、鬼柳善明教授、加美山隆助教授、大沼智氏（北大）およびL. A. Stern氏（USGS）に深く感謝いたします。

参考文献

- [1] G. A. Jeffrey, in *Inclusion Compounds*, 1, Academic Press, London, pp.150 (1984).
- [2] R. K. McMullan and G. A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.* 42, 2725 (1965).
- [3] F. Hollander and G.A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.* 66, 4699 (1977).
- [4] M. v. Stackelberg and B. Meuthen, *Z. Elektrochem.* 62, 130 (1958).
- [5] D. W. Davidson, Y. P. Handa, C. I. Ratcliffe, J. S. Tse and B. M. Powell, *Nature(London)* 311,

pp.142 (1984).

- [6] F. Izumi, T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum* 198, 321 (2000).
- [7] F. Izumi R.A. Dilanian in *Recent Research Developments in Physics, Part II*, Trivandrum, Transworld Research Network, Vol.3, 699 (2002).
- [8] C. Gutt, B. Asmussen, M. R. Johnson, Y. P. Harada, J. S. Tse, *J. Chem. Phys.* 113, 4713 (2000).
- [9] T. Ikeda, S. Mae, O. Yamamoto, T. Matsuo, S. Ikeda, R. M. Ibberson, *J. Phys. Chem.* 104, 10623 (2000).
- [10] J. S. Tse, W. R. McKinnon, M. Marchi, *J. Phys. Chem.* 91, 4188 (1987).
- [11] A. Hoshikawa, N. Igawa, H. Yamauchi, Y. Ishii, *Physica B* in press.
- [12] H. Yamauchi, N. Igawa, Y. Ishii, *Proc. of 5th Inter. Conf. on Gas Hydrate* 5, 1615 (2005).
- [13] 星川晃範, 石井慶信, 日本物理学会第61回年次大会講演概要集 28aRC-1.