



Title	X線回折によるガスハイドレートの高圧相変化と地球惑星科学的意義
Author(s)	平井, 寿子; Hirai, Hisako; 山本, 佳孝 他
Description	3章 クラスレートハイドレート研究のフロンティア
Citation	低温科学, 64, 191-197
Issue Date	2006-03-22
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/8333">https://hdl.handle.net/2115/8333</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	TEION191-197.pdf





# X線回折によるガスハイドレートの 高圧相変化と地球惑星科学的意義

平井 寿子 筑波大学, 山本 佳孝, 川村 太郎 産業技術総合研究所

ガスハイドレートは、従来、内包するゲストサイズにより構造が選択されると考えられていたが、近年ダイヤモンドアンビルを用いた高圧X線回折実験によって新たな相の存在や多様な相変化が明らかとなった。本稿では水素からキセノンまでのガスハイドレートに対し、ゲストサイズと圧力とをパラメータとする相変化を概観する。また、メタンハイドレートの特異的な高圧安定性を基に、海王星やタイタンなどの氷惑星・衛星における存在の可能性を検討する。

## 1. はじめに

メタンハイドレートは燃える氷として次世代のエネルギー資源として注目される。一方、メタンは二酸化炭素より高い温室効果を持つことから、地球温暖化物質でもある<sup>1)</sup>。地球化学的には、プレートの沈み込み帯を通じた地球表層から深部への物質循環の重要な担い手である。惑星科学においても、いくつかの惑星・衛星では大気や表層、深部の主要構成成分と考えられている。また近年、メタンハイドレートが地球創生以来の大規模な環境変動(例えば、全球凍結や生物の大量絶滅を引き起こした変動、また、氷期-間氷期の気候変動)に対して、温暖化の引き金や正のフィードバック効果として関与してきたことが知られつつある。二酸化炭素ハイドレートは、沖縄トラフで発見されているが、大気中で増加している二酸化炭素の海洋固定媒体として注目されている。また、南極やグリーンランドに産する空気ハイドレートは、大気の化石として、氷期-間氷期の気候変動を記録している。さらに、最近、水素も通常のクラスレートハイドレートとして合成できることが示され、水素の貯蔵媒体としての有用性や、星間物質として宇宙空間に存在する可能性も示唆されている<sup>2)</sup>。従って、ガスハイドレートの広範な条件下での相変化を解明することは、氷物質科学において重要であるばかりでなく、地球の物質循環や太陽系惑星の進化のモデリングにおいても重要である。

ガスハイドレートの構造は、従来、ゲストサイズの小さいほうから、s I (cubic 構造 I), s II (cubic 構造 II), s H (hexagonal 構造 H) が選択されると考えられてきた。しかし、最近、小さいゲストが s II を取る例がいくつか示され、しかもこれらのゲストが1つのケージに2つ以上存在する多重占有をしている可能性が報告され<sup>3,4)</sup>、単純なサイズによる選択則では説明できなくなっていた。ここ数年、ガスハイドレートの高圧研究にダイヤモンドアンビルセル (DAC) が導入され、高圧実験が精力的に行

われ、圧力誘起の相変化が次第に明らかにされつつある<sup>5-18)</sup>。本稿では、前半では、著者らのX線回折を用いた高圧実験の結果と、関連する実験結果をレビューし、現在得られているガスハイドレートの圧力とゲストサイズをパラメータとする構造変化の“一般則”を概観する。後半では、メタンハイドレートの filled ice Ih 構造が 42 GPa という超高圧まで保持されることを示し、水素結合の対称化の可能性を示す。また、このような超高圧まで保持されることから、外惑星での存在状態を検討する。

## 2. 高圧実験

### 2.1 実験方法

高圧発生にはレバー式 DAC を用い、圧力測定はルビー蛍光法による。出発物質は界面接触法で合成された粉末試料(産業技術総合研究所エネルギー利用研究部門で作製)を用いた。この試料は、燃焼法やX線回折の強度より、ケージ占有率がほぼ100%であることを加圧前に確認している。試料のDACへの充填は、DACその他の器具を液体窒素で冷却して行った。評価は主に粉末X線回折、ラマン分光、光学顕微鏡で行った。X線回折は高エネルギー加速器研究機構の放射光を用いた。実験は主に室温下で行った。

### 2.2 メタン及びアルゴンハイドレートの相転移

図1-aにメタンハイドレートの高圧下での代表的な顕微鏡写真とX線回折パターンを示す。メタンハイドレートは常圧ではs I相であるが、約1.0 GPaで六方晶相に、1.6 GPaでは斜方晶相に変化し、10 GPa以上まで存続する。そして、圧力を下げると、ほぼ同じ圧力で可逆的に転移が起き、もとのs I相に戻る<sup>5,10,15)</sup>。研究者により、転移圧力が多少異なるが<sup>12)</sup>、これは出発物質のケージ占有率や温度の違い、また、加圧速度の違いなどカイネティックな要素によると考えられる。いずれにしてもこの結果は、従来、ガスハイドレートは1万気圧(1 GPa)

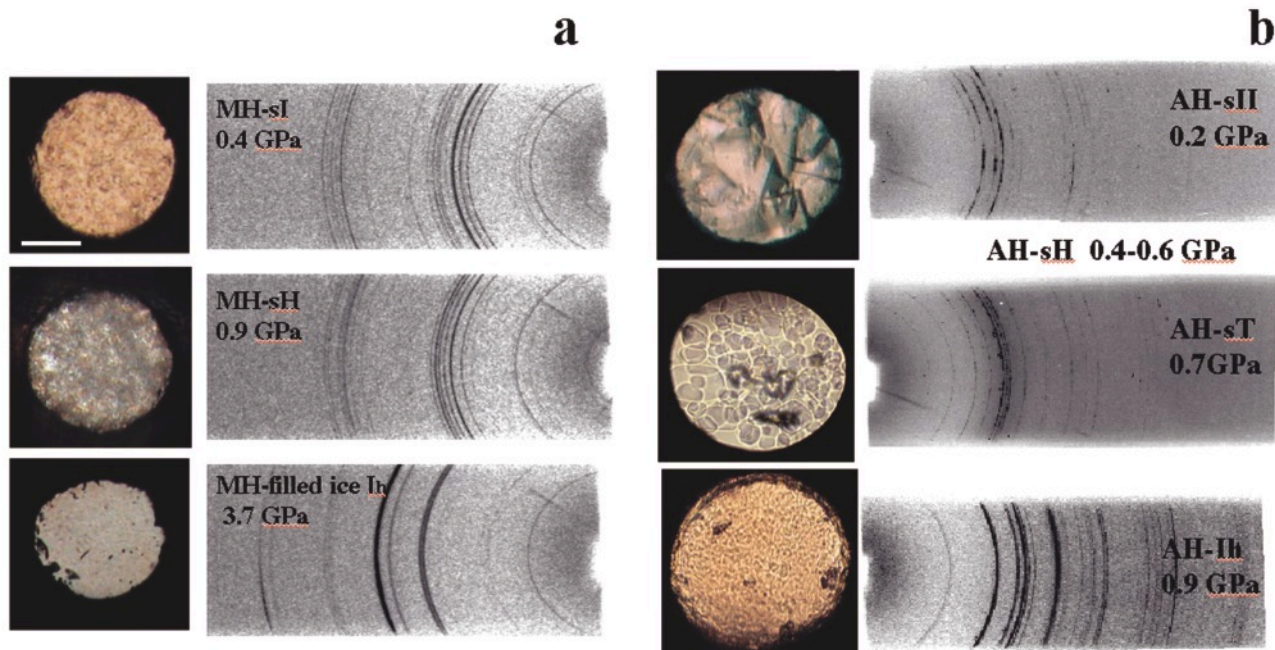


図 1-a メタンハイドレートのX線回折パターンと光学顕微鏡写真。  
 1-b アルゴンハイドレートのX線回折パターンと光学顕微鏡写真。スケールは 300  $\mu\text{m}$ 。

程度までしか存在しないという考えを覆すものであった。sI相から2つの高压相への転移に際して、一部の水成分が構造から除去されるので、高压相ほど、メタンに富む構造になる。

高压下で現れる六方晶相の構造は、常圧で報告されているsHと類似した構造である(図2)。sH中に存在する20面体の大ケージは、大きいゲストが入ることにより支えられ、それによりこの構造が安定に存在することができるが、メタンのような小さい分子がゲストの場合、多重占有によって安定化することが予測される。この多重占有やケージの変形などの問題が現在議論されており、正確な構造は決定されていない。その理由の一つは、ハイドレートは一種の不定比化合物であり、高压相の水とゲストの比を特定することが困難なことである。斜方晶相に関しては、X線回折と中性子回折で構造解析がなされた<sup>16)</sup>。この構造は、氷I<sub>h</sub>の構造に類似する構造であり、氷I<sub>h</sub>構造はc軸方向からみると六員環のチャンネルが走っているが、斜方晶相メタンハイドレートではこのチャンネルをメタン分子が満たしているような構造をとっていることから、filled ice I<sub>h</sub>構造とよばれている(図2)。従って、この構造はケージ構造ではない。この構造ではメタンと水の割合は4:8(1:2)であり、はじめのsIでの比が8:46(1:5.75)、sHでの比が7~8:34であることに比べると、かなりメタンに富む組成になっている。

アルゴンハイドレートの場合、低压下ではsIIであり、0.5 GPa付近でsHに変化し、0.7 GPaで正方晶相(sT)に変化し、1.1 GPaではfilled ice I<sub>h</sub>相となる(図1-b)<sup>6,7,14)</sup>。このsT相の構造はやや扁平な14面体(sI中の14面体とは異なる)のみからなる新しい構造である(図2)<sup>13)</sup>。メタンハイドレートの構造変化と比べると、低压下や中間の圧力でとる構造は異なっているが、最終的には同じ構造をとることが明らかとなった。

### 3. ガスハイドレートのゲストサイズ-圧力依存の相変化

上述のように、メタンやアルゴンハイドレートの高压下の相変化が明らかとなったが、ガスハイドレートの高压下での相変化の一般則を理解するのは、物質科学としてのひとつのゴールである。われわれの研究グループや他の研究の結果も合わせると、図3に示すようにあくまでも一面であるが、ガスハイドレート相変化の“一般則”を見ることができる<sup>9)</sup>。

図3では、横方向の右から左へゲストサイズの小さいほうから大きいハイドレートが並べてある。ここではまだ、ゲストのファンデルワールス直径が4.5Åまでしか示されていない。縦方向に上から下へ圧力が高くなっている。H<sub>2</sub>-hyd.のsIIを除きすべて室温下での変化である。このゲストサイズの範囲では、小さいゲストはsIIを

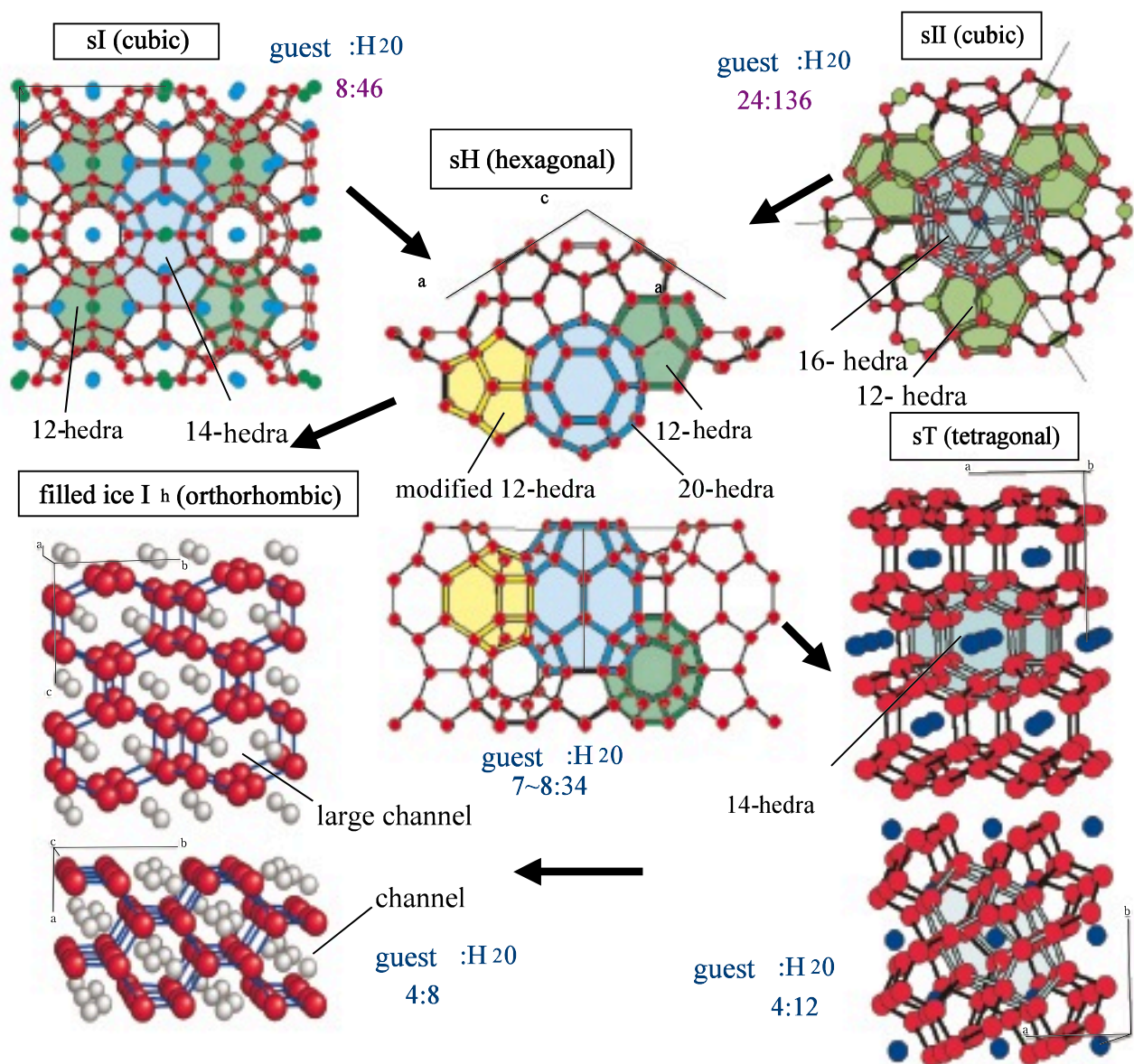


図2 ガスハイドレート各相の構造モデルと相転移パス。赤字は水分子の酸素。水素原子は除いてある。

とり、大きくなるとsIとなっている。ケージ構造をとる最小のゲストはアルゴンとされていたが、ごく最近、水素もsIIをとることが報告された<sup>2)</sup>。この水素ハイドレートは12面体ケージに1個の水素分子が、16面体ケージに2~4個の水素分子が内包されという多重占有をしている。最もゲストサイズの小さい水素ハイドレートは特殊な振る舞いをし、1 GPaでfilled ice II構造に、2 GPaでfilled ice I<sub>h</sub>構造に転移する<sup>17)</sup>。水素以外のものはすべて、高圧下でsHに転移する。転移圧力はゲストサイズが大きくなるほど高くなっており、sI及びsIIはゲストサイズが大きくなるほど安定領域が高圧側へ広がっている。さらに高圧になると、sHはキセノンを除くとすべてがfilled ice I<sub>h</sub>構造に転移する。転移圧力は、sHへの転移

ほど鮮明ではないが、ゲストが大きいほど高くなっていく。すなわち、ケージ構造はゲストが大きいほど高圧下でも保持される。これはケージ内の有効空隙直径は、ゲストに比べてかなり大きいので、高圧下でのケージの縮小に対して、大きいゲストのほうがケージを支えやすいためと考えられる。キセノンはサイズが大きすぎるため、filled ice I<sub>h</sub>構造をとることができない、すなわちチャンネルに収まりきれないと考えられる。小さいゲストの場合は、sHとfilled ice I<sub>h</sub>構造とのあいだに、sTが存在する。このsTは現在のところクリプトンでは観察されていないが、0℃以下の温度では現れると予測されている<sup>18)</sup>。このようにガスハイドレートは、低圧での構造や中間の圧力で生じる構造が異なっても、最終的にはケージ

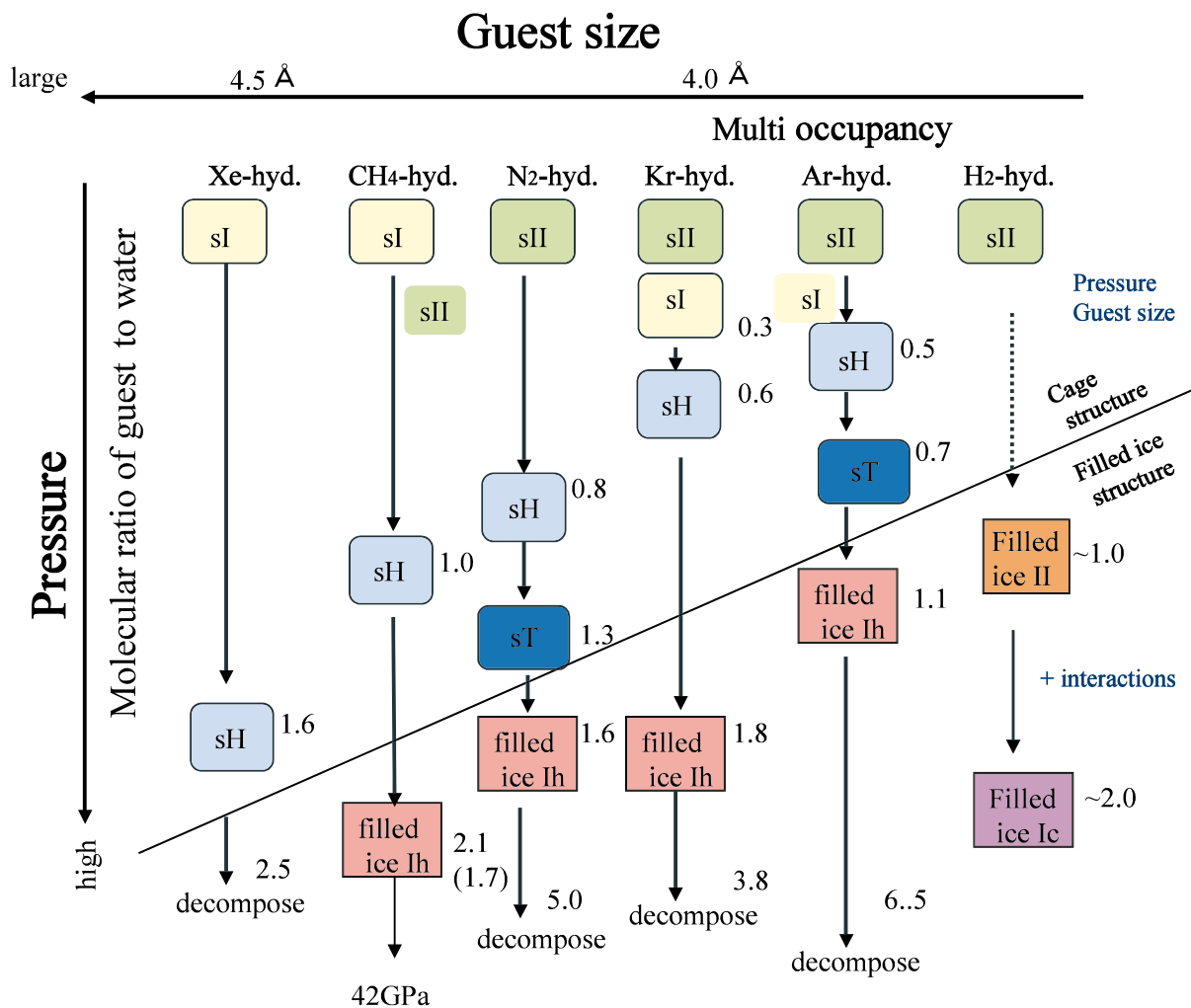


図3 ガスハイドレートの圧力とゲストサイズをパラメータとする相転移の概観。

構造から filled ice 構造へ変化し、そして、filled ice 構造の中でもゲストサイズに応じて、filled ice II, filled ice I<sub>c</sub>, 及び、filled ice I<sub>h</sub> 構造が選択されるということが出来る。Filled ice 構造の安定領域はゲストにより大きなばらつきがあり、ゲストサイズだけでは説明がつけられない。したがって、図3にまとめたような構造の選択性を支配している主要な要素は、圧力とゲストサイズと、これに加えてゲスト間あるいはゲスト-ホスト間の相互作用も、大きな要素となっていると考えられる。

#### 4. さらに超高压下では 超高压下のメタンハイドレート

図3に示されるように、メタン以外のガスハイドレートの filled ice I<sub>h</sub> 構造は、高くても数 GPa までに、それぞれガスの固体相と水 VII に分解してしまうが、メタンの filled ice I<sub>h</sub> 相だけは 10 GPa 以上まで存続している。

ここで新たな興味が生じる。すなわち、メタンハイドレートの post filled ice 相は存在するのだろうか、また、水素結合はどのように変化するのだろうか。そこで、著者らはメタンハイドレートの 42 GPa までの超高压実験を行った<sup>9)</sup>。

X線回折パターンはブロードになるが 42 GPa までは filled ice I<sub>h</sub> 相は存続した (図4-a)。図4-bは圧力に対する体積変化を示しているが、42 GPa では40%も減少している。図4-cは格子定数の変化を示しているが、c軸方向は最も圧縮され、a軸方向は最も圧縮されず、圧縮率に大きな異方性がある。Iitaka and Ebisuzaki<sup>19)</sup>は第一原理分子動力学計算によって、filled ice I<sub>h</sub> 相の 100 GPa までの圧縮過程を詳細に計算しているが、計算された 40 GPa までの格子定数の変化はこの測定結果と極めて良い一致を示している。この圧縮率の異方性は filled ice I<sub>h</sub> 構造の特徴から説明することができる。氷 I<sub>h</sub> 構造では、6員環の水分子が一つおきに上下の層の水分子と結合し

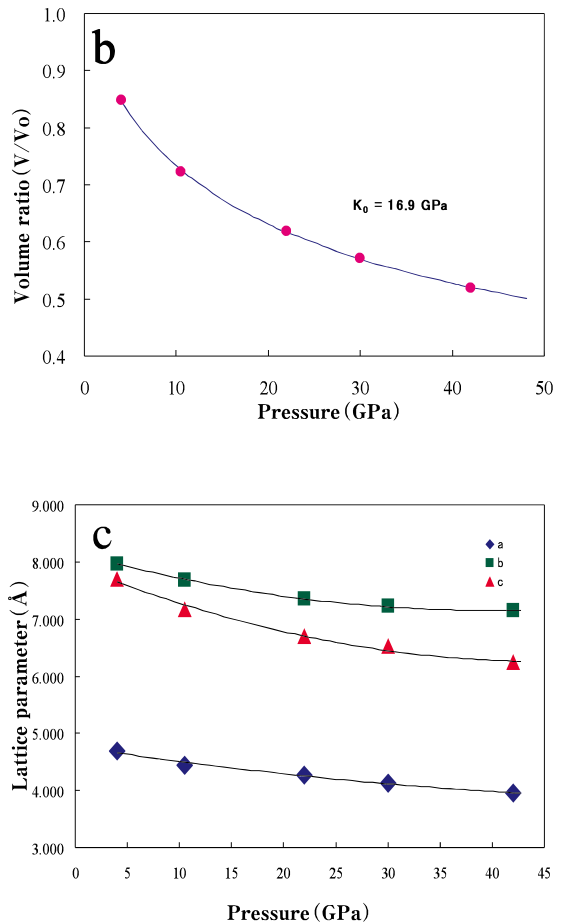
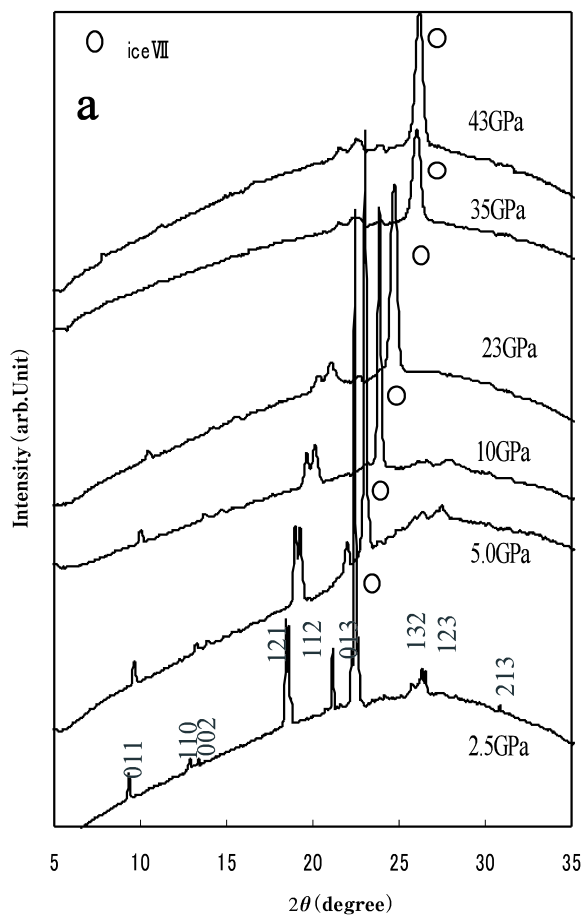


図 4-a メタンハイドレート filled ice  $I_h$  相の X 線回折パターン。波長は 0.6198 Å。  
 4-b 体積変化と体積弾性率  
 4-c 格子定数変化

ているが、filled ice  $I_h$  構造では、隣り合う 3 つの水分子が上の層の、他の隣り合う 3 つの水分子が下の層の水分子と結合している (図 2)。その結果、c 軸に垂直な方向にも大きなチャンネルが走り、これが c 軸方向の大きな圧縮を導いていると解釈される。一方、このような水分子の結合様式は a 軸方向に 4 員環の連なるベルトを形成することになる。この 4 員環は結合距離も短くより堅固に結合していることから、a 軸方向の小さい圧縮の原因となっていると解釈される。

メタンハイドレートの filled ice  $I_h$  相では水素結合の対称化が起きることが第一原理計算により報告され<sup>19)</sup>、実験でも予測されている<sup>8)</sup>。これに関しては本紀要にも解説されているので詳細は省略する。氷 VII では水素結合の対称化の実験的検証がなされているが<sup>20,21)</sup>、ガスハイドレートでは、水素ハイドレートの高压相である filled ice  $I_c$  構造が水素結合の対称化を起こすことが報告されている<sup>17)</sup>。水素結合の対称化は、氷 VII の場合 60

GPa 以上で生じるように<sup>20,21)</sup>、きわめて高い圧力下で生じる現象と考えられていたが、ガスハイドレートの filled ice 構造では対称化がより低圧下で生じることは大変興味深い。

メタンハイドレートの filled ice  $I_h$  構造だけがこのような高压下でも存続できる理由は現在まだ明確にされていないが、メタン分子間およびメタンとチャンネルを構成する水分子間の相互作用が一つの原因と考えられる。チャンネル内でのメタン分子間距離は、通常のファンデルワールス直径より著しく短くなっており、大きな相互作用が生じていることが予測される。

## 5. 地球惑星科学的意義

一連の高压実験により、メタンハイドレートが 40 GPa 以上までメタンに富む相に相転移しながら持続することが明らかとなった。高温下の安定性に関してはまだ実験

を始めたばかりであるが、それから得られる結果は、水やメタンの沈み込み帯付近の物質循環モデルや地球深部での存在状態に関して新たな知見を与えることになるであろう。また、惑星科学にも重要な提案がなされている。例えば、土星最大の衛星であるタイタンの大気に関して、高圧実験の結果から、タイタンの氷マントル中にメタンが filled ice  $I_h$  相として貯蔵され、それがメタン大気の供給源となっているという提案がなされた<sup>15)</sup>。天王星や海王星は、表層の大気層（主に水素やメタン、アンモニア）とその下の氷層（水やメタン、アンモニア）と中心の核（岩石や金属）からなると考えられている。大気層と中間氷層との境界付近の条件は10~20 GPa、1000~2000 K と見積もられている<sup>22)</sup>。メタンハイドレートが40 GPa（室温下）以上まで保持されること、また、予備的な高温実験の結果から、メタンハイドレートの filled ice  $I_h$  相が境界からより浅部に存在する可能性もある<sup>9)</sup>。近年、水素ハイドレートが爆発した超新星周囲の星間物質中に存在する可能性が報告されており<sup>2)</sup>、このことは、メタンハイドレートや他のハイドレートも星間物質中にも存在する可能性を示唆し、ガスハイドレートは惑星や衛星の形成史を考える上にも重要な存在となってくるであろう。

## 6. おわりに

以上述べてきたように、この3-4年間にメタハイドレートをはじめとするガスハイドレートの高圧物性の研究が盛んに行われた。従来は、ゲストサイズの違いによって、sI, sII, 及びsHという構造が知られていたが、圧力効果を加えることにより、新たなケージ構造や filled ice 構造が見出され、構造の多様性が一段と増加した。しかし、まだ一端を見ているに過ぎず、さらに温度効果を加えた高温高圧下での振る舞いや、ゲストの化学的性質や相互作用などをパラメータに加えた挙動の理解がこれからの一つの課題となるであろう。また、水素結合の対称化や特異な分子間相互作用など物質科学的に興味深い現象も現れつつある。今後、更なる相変化と物性変化が明らかにされ、氷科学への貢献が高まることが望まれる。

## 謝辞

本稿で述べた研究は、筑波大学の大学院生であった田中岳彦氏と内原弓佳子氏、現在の院生の町田真一君、また、東京大学物性研究所の八木健彦教授と行ったものである。ここに謝意を表したい。

## 参考文献

- 1) E. D. Sloan, *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. 1998, p. 26, 227, 291, 457.
- 2) W. L. Mao, H. K. Mao, A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, Q. Guo and R. J. Hemley, *Science* **297** (2002) p.2247.
- 3) W. F. Kuhs, B. Chazallon, P. G. Radaelli and F. Pauer, *J. Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry* **19** (1997) p.65.
- 4) H. Itoh, J. S. Tse and K. Kawamura, *J. Chem. Phys.* **115** (2001) p.9414.
- 5) H. Hirai, Y. Uchihara, H. Fujihisa, M. Sakashita, E. Katoh, K. Aoki, K. Nagashima, Y. Yamamoto and T. Yagi, *J. Chem. Phys.* **115** (2001) p.7066.
- 6) H. Hirai, Y. Uchihara, T. Kawamura, Y. Yamamoto and T. Yagi, *Proc. Jpn. Acad.* **78B** (2002) p.39.
- 7) H. Hirai, Y. Uchihara, Y. Nishimura, T. Kawamura, Y. Yamamoto and T. Yagi, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) p.11089.
- 8) H. Hirai, T. Tanaka, T. Kawamura, Y. Yamamoto and T. Yagi, *Phys. Rev. B* **68** (2003) p. 172102.
- 9) H. Hirai, T. Tanaka, T. Kawamura, Y. Yamamoto, and T. Yagi, *J. Phys. Chem. Solids* **65** (2004) p.1555.
- 10) H. Shimizu, T. Kumazaki, T. Kume and S. Sasaki, *J. Phys. Chem.* **106** (2002) p.30.
- 11) S. Sasaki, S. Hori, T. Kume and H. Shimizu, *J. Phys. Chem.* **118** (2003) p.7892.
- 12) I-M. Chou, A. Sharma, R. C. Burruss, J. Shu, H. K. Mao and R. J. Hemley, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **97** (2000) p.13484.
- 13) A. V. Kurnosov, A. Y. Manakov, V. Y. Komarov, V. I. Voronin, A. E. Teplykh and Y. A. Dyadin, *Dokl. Phys. Chem.* **381** (2001) p.303.
- 14) A. Y. Manakov, V. I. Voronin, A. V. Kurnosov, A. E. Teplykh, E. G. Larionov and Y. A. Dyadin, *Dokl. Phys. Chem.* **378** (2001) p.148.
- 15) J. S. Loveday, R. J. Nelmes, M. Guthrie, S. A. Belmonte, D. R. Allan, D. D. Klug, J. S. Tse and Y. P. Handa, *Nature* **410** (2001) p.661.
- 16) J. S. Loveday, R. J. Nelmes, M. Guthrie, D. D. Klug and J. S. Tse, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2002)

- p.215501-1.  
17) W. L. Vos, L. W. Finger, R. J. Hemley and H. K. Mao, *Chem. Phys. Lett.* **257** (1996) p.524.  
18) S. Desgreniers, R. Flacau, D. D. Klug and J. S. Tse, Abstract of the international conference of CeSMEC, p.24.  
19) T. Iitaka, and T. Ebisuzaki, *Phys. Rev. B* **68** (2003) p.172105.  
20) K. Aoki, H. Yamawaki, M. Sakashita, and S.

- Fujihisa, *Phys. Rev. B* **54** (1996) p.15673.  
21) A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, M. S. Somayazulu, R. J. Hemley and H. K. Mao, *Science* **273** (1996) p.218.  
22) W. B. Hubbard, W. J. Nellis, A. C. Mitchell, N. C. Holmes, S. S. Limaye and P. C. McCandless, *Science* **253** (1991) p.648.

(2006年1月10日 改訂受付)

---

### In-situ X-ray diffraction study on phase changes of gas hydrates and the significance for geological and planetary sciences

Hisako Hirai  
University of Tsukuba

Yoshitaka Yamamoto  
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

Tarou Kawamura  
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

abstract:

Recent high-pressure studies on gas hydrates, including methane hydrate, have accumulated to the extent that we now have a better understanding of the phase changes in gas hydrates. A feature of phase changes in terms of pressure and guest size was summarised earlier in this paper. Gas hydrates with a guest size from argon to methane eventually take a common filled ice  $I_h$  structure, although they have different initial and intermediate structures. In the latter part, retention by the filled ice  $I_h$  structure of methane hydrate up to 42 GPa is described. In-situ x-ray diffractometry and optical observation revealed the existence of the filled ice structure with as volume change of 40% and large anisotropic compressibility. Symmetrization of the hydrogen bonds in water molecules forming the fundamental structure was suggested to occur. The meanings for geological and planetary sciences of the phase changes and the retention of a very high pressure of methane hydrate are also discussed.

### 平井寿子

〒305-8572 つくば市天王台 1-1-1  
筑波大学 生命環境科学研究科  
地球進化学専攻  
URL: <http://www.geo.tsukuba.ac.jp/life/earthevol/index.htm>  
e-mail: [hhirai@sakura.cc.tsukuba.ac.jp](mailto:hhirai@sakura.cc.tsukuba.ac.jp)

### 山本佳孝

〒305-8569 つくば市小野川 16-1  
独立行政法人 産業技術総合研究所  
メタンハイドレート研究ラボ  
URL: <http://www.aist.go.jp>  
e-mail: [mc-yoshitaka@aist.go.jp](mailto:mc-yoshitaka@aist.go.jp)

### 川村太郎

〒305-8569 つくば市小野川 16-1  
独立行政法人 産業技術総合研究所  
メタンハイドレート研究ラボ  
URL: <http://www.aist.go.jp>  
e-mail: [t-kawamura@aist.go.jp](mailto:t-kawamura@aist.go.jp)