^{特集「氷物性と新しい物質科学」} 水素ハイドレートの高圧物性と その惑星科学的意義

平井寿子¹,大野智司¹

(要旨) 氷の多形構造中にガス分子や原子がトラップされた物質をfilled ice構造ハイドレートという.水素がト ラップされたこのようなハイドレートにC₁とC₂という物質が報告されている.これらの物質に関して,高圧実験 を室温下0.2から8.0GPaの圧力範囲で行った.X線回折とラマン分光により格子定数変化と,水素分子と水分子 の分子内振動を明らかにした.得られた結果より,これらの水素ハイドレート中での分子間相互作用を検討した. また,クラスレート構造の水素ハイドレートの相互作用と比較し,それぞれの水素ハイドレートの安定性を検討し, その安定性から惑星科学的意義を議論した.

1. はじめに

水素は宇宙で最も存在度が高く、水や氷も木星以遠 の惑星・衛星,彗星の主要な構成成分である.この水 素と氷よりなる水素ハイドレートが原始星に存在する 可能性が、赤外吸収スペクトルの類似性から近年報告 された[1].原始星に存在するとなれば、水素ハイドレ ートは宇宙において広範に存在する可能性がある.一 方、人類にとって、水素は燃えると水だけが残り、地 球環境に極めて低負荷のエネルギー資源である.水素 をエネルギーとして利用するためには高密度にする必 要があり、現在では、高圧ガス化、低温液体化、金属 に吸蔵させた水素吸蔵合金化などの方法がとられてい るが、これらを作り出すために大きなエネルギーを必 要とする.この点、水素ハイドレートは高い水素含有 量やエネルギー変換率を持つことから、水素貯蔵媒体 として注目されている[e.g. 2].

ガスハイドレートにはクラスレートハイドレート とfilled ice構造ハイドレートが存在する[3-7]. 前者 は,水分子が水素結合でケージ(ホストという)を形 成し,そのケージの中にガス分子や原子(ゲストとい

1. 筑波大学生命環境科学研究科

う)が包接された構造を持つ[3].水の氷には多くの多形構 造が存在することが知られているが、後者はそれらの氷構 造をホストとし、ホスト水分子のネットワークの中にゲス トが入り込んだ構造を持つ[4-6]. 現在知られている水素ハ イドレートには、クラスレート構造のsII[1],及び、二つ のfilled ice 構造のC₁ (Compound1) とC₂ (Compound2) [5, 6]とがある. C₁は氷IIをホストとし, その中に水素分子 が取り込まれたもので、C2は氷Ic をホストとし、その中に 水素分子が取り込まれたものである[4,6]. C2の構造は、氷 VIIの構造と関連付けると理解しやすい. すなわち, 氷VII は二つの氷Icが入れ子になった構造であるが、片方の氷Ic 格子を水素分子で置き換えたものがCo構造である. この場 合,水分子の格子は水素結合しているが,水素分子間は結 合していない. これらの3つのハイドレートの水と水素の 比は, それぞれ, 1:3, 1:6, 1:1である. クラスレートのsIIは 比較的低圧・低温(0.2GPaまたは2000気圧,240K以下) で生成することから、水素貯蔵媒体として期待され、水素 吸蔵量の増加や合成条件をより常温常圧に近づける研究が アメリカや日本で研究されている [e.g. 8]. 上述した赤外ス ペクトルが原始星のそれと類似しているのは、このsIIハイ ドレートである. C1とC2は水素含有量は高いが, 室温下で, それぞれ圧力0.8GPa以上,および2.4GPa以上でないと生

成しない. C₁は3.5GPaまで、C₂は2GPaから60GPa以 上までの高圧下で安定に存在する。また、C2では30~ 40GPaでホスト水分子が水素結合の対称化を起こすこ とが予測されており、これらのfilled ice構造ハイドレ ートはH2O-H2物質系として物質科学的にも惑星科学 的にも興味深い物質である.しかしながら、これらの ハイドレートに関して, 格子定数変化や構成分子が示 す振動状態の圧力変化などの基本物性が明らかにされ ていない. 分子の振動状態は構成分子間の相互作用を 反映しており、相互作用はその物質の安定性を支配す る. 安定性は、宇宙における水素ハイドレートの存在 領域に直接係わってくる、われわれの研究グループで は、これらのハイドレートの高圧実験を行い、X線回 折やラマン分光により格子定数変化や水・水素分子の 振動状態を測定し、分子間相互作用や高圧安定性を検 討した[9]. 本稿ではこれらの高圧実験の結果を紹介し, 水素ハイドレートの惑星科学的な意義を簡単に述べる.

2. 実 験

水素ハイドレートの合成は、室温下で、0.10~0.15 GPaの超臨界流体水素(99.9%)と水(蒸留・脱イオ ン水)をレバー式ダイヤモンドアンビルセルに充填し て行った. 試料の水素: 水組成比が95:5から40:60の間 の6試料を作成し、これらの試料に対しそれぞれ1~2 回の高圧実験を行った. ガスケットにはステンレス合 金と、水素との反応を避けるためBeCu製のものを用 いた. 圧力測定には、ルビー蛍光法とSm-YAG蛍光 法を用いた. ルビー蛍光法では, 水素の分子内振動で あるビブロンの波数領域がルビーの強い蛍光の裾野と 重なることがあるため、波長が異なるSm-YAG蛍光法 を併用した、圧力測定の精度は、分光器の分解能とス ペクトル解析プロセスにより0.1GPa程度であると推 定される.相変化や試料の状態を光学顕微鏡で観察し ながら、結晶構造を放射光(高エネルギー加速器研究 機構 BL18C, 及び, BL13A)を用いたX線回折によ って測定し、さらに分子の振動状態をラマン分光によ

り測定した. 実験した圧力範囲は0.3GPaから8.0GPaで, 温度は室温である.

3. 結 果

水と超臨界流体水素は、0.8GPaで反応してCiを形 成する. C₁は, 2.4 PaでC₂に相変化をはじめ, C₁とC₂ とが3.5GPaまで共存する. 3.5GPa以上ではCaだけと なり、実験を行った8GPaまで安定であった、減圧時 にはこれらの逆の過程が観察された. これらの相変 化の結果は、C₁, C₂を初めて報告したVos et al.[5]の 結果と一致する、これらの相変化を現す代表的なX 線回折パターンを図1に示す. C₁の回折パターンは六 方晶系として指数付けできた、格子定数は1.8GPaで a=1.2875(1) nm, c=0.6062(1) nmであった. 回折線の指 数は-h+k+l=3nの消滅則を満たしており菱面体晶で ある. C₁の圧力に対する格子定数変化をプロットした ものを図2aに示す.この図には、C1のホスト構造であ る氷IIの90Kの格子定数[10]をあわせて示してある.氷 IIは低温相であるため低温のデータしかないが、氷II の熱膨張を考慮しても、Ciの格子定数は氷IIのそれよ りも大きい.水素を含むことによる格子定数の増加は,



図1: X線回折パターン. 試料の組成はモル比でH2:H2O =60:40. 黒丸と白四角はそれぞれC2と氷VIIの回折 線を表す. 圧力2.2 ~ 3.2GPaの注釈のない回折線は すべてC1として指数付けできる.



 図 2: (a) C₁の格子定数変化. 比較のために純相の氷 I の 0.2GPa, 90K における格子定数を黒丸で示した.
(b) C₂ 及び,その共存相である氷 VII の格子定数変化. C₂ の格子定数を黒三角,氷 VII の格子定数を白四角, 氷 VII の格子定数の 2 倍を黒四角で表してある. 比較 のために純相の氷 lc の 0.1MPa, 170K の値を黒丸で 示してある.

後に述べるホスト水分子のOH伸縮振動に影響を与え ることになる. C₂の格子定数の圧力変化を図2bに示 す. C₂のホスト構造である氷Icの90Kの格子定数[10] も示してある.上と同様に,氷Icの熱膨張を考慮しても, C₂の格子は水素を含むことにより明らかに膨らんでい





る. 一方,氷VIIと比べると,氷VIIの格子定数よりC₂ のそれは小さくなっている. 前述したように,氷VII は氷Icが入れ子になったものであるため,格子定数は 約1/2になっているので,図2bには氷VIIの格子定数を 2倍した値も示してある.

顕微ラマン分光測定をX線回折と平行して行った. $C_1 \ge C_2 \ge o$ 水素分子内振動モードの違い,またその圧 力変化が知られていなかったため,X線回折で相の同 定を行いながら $C_1 \ge C_2 o$ 振動モードの圧力変化を測定 した.図3には水素の分子内振動(ビブロン)を表す ラマンシフトの波数(単位はcm⁻¹)の圧力変化を示す. $C_1 が水素流体 \ge 水あら形成される \ge s$,水素流体 $\ge C_1$ 内との水素分子のビブロンはほ $\ge ん \ge \infty$ 化がないか, あるいは、 $C_1 o$ それのほうが僅かに($1 \sim 2 \text{cm}^{-1}$)高 い.2.6GPa で新たな振動モードが高波数側に現れ, 3.5GPaまでは 2本の振動モードが,8GPaまで高波数 側のモードが観察される. X線回折によって示された C₁とC₂の出現と消失が, ラマンスペクトルにおける2 本の振動モードの出現と消失に一致することから, 低 波数側がC₁のビブロンであり, 高数側がC₂のビブロン であると帰属できた. 減圧過程では加圧過程と逆の変 化が観察された. 図4にC₁, C₂及び流体水素のビブロン の圧力変化を示す. C₁のビブロンは, 測定範囲を通し て流体のそれとほとんど同じか, あるいは1~2cm⁻¹ 高い. C₂のビブロンはC₁と流体水素のものより20cm⁻¹ も高い. ビブロンの波数の圧力に対する変化率はC₂の ほうが大きい.

ラマン散乱から得た,氷格子のOH伸縮振動の圧力 変化をC₁, C₂,氷VI,氷VIIおよび氷IIについて図5に示 す.氷IIは低温でのみ安定な相であるが,その波数の 温度微分を氷VIのそれと同じと仮定して,室温へと外 挿した結果を点線で示してある.C₁は氷IIよりも波数 が高く,C₂は氷VIIよりも波数が明瞭に低い.これら の違いは,ホストの水素結合した水分子間距離の違い でうまく説明することができる.X線回折の結果で述 べたように,C₁は氷IIより格子定数が大きく,C₂は氷 VIIより格子定数が小さい.ホスト格子が大きくなれば, 水分子間距離が大きくなり,それだけ水素結合が弱ま り,その結果水分子内のOH振動の波数が上昇するこ とが知られている[e.g. 11].C₁はこの例であり,C₂は

4280 4260 4240 5 4220 **sųliųs** 4200 4180 4160 4140 sII (W. Mao 2002) 4120 0 4 6 7 8 Pressure (GPa)

図4: C₁, C₂及び水素流体のビブロン(水素分子内振動) 波数の圧力変化. 黒菱形は sll 中のビブロンの波数 [1] を示す. この反対の例である.このように、C₁, C₂内のOH振動 の違いと、圧力変化は両者内の水分子間距離の違いに よって説明できる.

4. C₁・C₂及びsll内の分子間 相互作用

X線回折の結果より、C1とC2は水素分子を含むこと でそれぞれのホスト氷構造より格子が膨張している. 言い換えれば、C1、C2は膨張することにより安定化し ており、何らかのホストーゲスト分子間相互作用が生 じているはずである. そのような分子間相互作用の影 響は分子内振動であるビブロンの波数に反映される. C1内の水素分子のビブロンの波数は水素流体のそれ と同じか1~2cm⁻¹高い.一方, C₂の波数はC₁や水素 流体より約20cm⁻¹も高い(図3, 4). C₁内では流体とほ とんど変わらないことから,水素分子は,結晶内では あるが流体とほとんど同じ振動状態が許されていると 考えられる.C₁内の水素分子は、六員環をなす水分子 に挟まれたケージ様のチャネル内に位置していること, また、そのようなチャネルが構造中に離れて存在して いることが、このような振動状態をもたらす一因と考 えられる. これに対し、C2内の水素は相対的に小さな 水分子の隙間に入り込んでいること、また、密に入り



図5: C₁, C₂, 氷 VII 及び氷 VI の氷格子の OH 対称伸縮振動波 数の圧力変化.氷 II については温度変化を外挿した値を 点線で示す.

込んでいることが,流体より高い振動状態を持つ一因 と考えられる.

水素クラスレートハイドレート (sII) 中の水素分 子のビブロンを図4に示してあるが、その値はC₁より 30cm⁻¹以上も低くなっている. Mao et al.[1]によると、 sII中のビブロン波数の低下は、水素分子クラスター がケージ内に閉じ込められ、水素分子とケージ水分子 との間の引力的相互作用が増加することによりもたら されている. 同様の解釈をC₂に適用すると、C₂のsIIや 流体より高い振動波数は、C₂内ではホスト水分子と水 素分子の間ではむしろ斥力的相互作用が相対的に大き くなっていることになる. このように、水素ハイドレ ート中では、ビブロンの波数は分子間相互作用(引力 から斥力まで)に依存して大きく異なることが示され、 相互作用を評価するひとつの指標とすることが可能で ある.

氷格子の水分子のOH伸縮振動を見ると、水分子間 距離とOH振動モードはよい相関を示している.氷VII とC2の格子定数の圧力変化を比べると、C2は同じ圧力 に対して氷VIIの2倍縮んでいる.これは氷VIIが二つ の氷のフレームワーク(氷Ic)で圧力を支えるのに対 して、C2はひとつのフレームワークで圧力を支えるた めだと考えることができる.水素分子が間隙に入り、 水素分子自身は斥力的相互作用を感じているが、圧縮 に対しては顕著な効果は示さず、全体としてはフレー ムワークを形成する水分子の水素結合による引力的 相互作用が優勢になっていると考えられる.斥力の効 果が大きければ物質は高圧まで安定に存在できない が、このC2が60GPa以上まで安定に存在することから も、フレームワークの相互作用が支配的であることは 妥当と考えられる.

5. 水素ハイドレートの安定性と 惑星科学的意義

クラスレート構造のsII水素ハイドレートは一旦生 成されると、0.2GPaで260K まで、0.01MPaで140K

まで保持される[1]. ガスハイドレートは、一旦生成さ れると一般に安定領域からかなり離れた条件下でも準 安定に存在することが多い. 上述したように, sIIのビ ブロンの波数がC1やC2のそれよりも低いことは、ホス トーゲスト間の引力的相互作用が大きいことによると 解釈されている. この引力的相互作用が, 圧力をそれ ほど加えない条件下でも、260Kという高温までこのハ イドレートを安定に存続させる大きな要素となってい る。この高温安定性からsIIの星間雲や氷小天体での存 在の可能性が議論されている[1]. 単独の水素分子の直 接凝縮には3K以下の低温が必要であるが[12], これは 密度の高い分子雲の温度(10-40K)に比べて大幅に低 い、水素が実際に凝縮・保持されるためには、氷との 共凝縮が必要であるとされている. たとえば、10Kか ら12Kの温度における実験の結果では、H₂/H₂O比が 0.63に達する量の水素がアモルファス氷と共に凝縮す る[13]. しかし、このようにアモルファス氷に一旦ト ラップされたとしても、30Kまで加熱するとそのうち 80%が逃げ出してしまう[13]. それに対して, sIIクラ スレートは、はるかに高温まで安定に存続できるホス ト構造を提供できる. 星間氷中に凝結した水素分子の 証拠は、原始星(WL5)のIRスペクトルにおいて最 初に発見されたとされる[14]. この真偽は議論の余地 があるようだが、sIIのIRスペクトルはこのWL5のIR スペクトルに一致している[1]. 低圧の星間雲の条件下 でのsIIの生成メカニズムはまだ明らかではないが、低 圧下における大きなヒステリシスを考慮して, sIIが 他のクラスレートの表面上にエピタキシャルに生成す る可能性などが考えられている[1]. また星間氷以外で も, sIIの合成圧力が小さい氷衛星の内部条件の範囲内 であるので、sIIはこれまで水素の保持は不可能と考え られていた天体内で,水素を比較的高温まで保持する 可能性がある[1].

2005年1月に行われたホイヘンスプローブによる観 測では、タイタン表面の温度は94K,圧力は1.5気圧で ある.タイタンの大気組成は、窒素についで、メタン(2 ~ 5mol%)が多いが、水素も少量(成層圏で0.1-0.3 mol%) 含まれている. 窒素やメタンの分圧を考えると, タイタン表面では、これらのハイドレートは安定に存 在できる条件である、しかし温度が低いと、水素以外 を主要なゲストとするガスハイドレートの生成速度は 指数関数的に低くなることが、我々の研究グループの 合成実験(界面接触法というミクロンサイズの微粉末 氷とガスを反応させて合成する方法)によって示され ている. 例えば窒素ハイドレートの場合, 同じサイズ の微粉末氷(5g程度)を使った場合,270Kでは24時 間で反応が完了し, すべての氷がハイドレートに変化 するのに対して、240Kにすると、10分の1程度の氷が ハイドレートになり、173Kにすると、3日たってもほ ぼ反応せず、氷のまま残っている. しかしながら、時 間スケールを考慮すれば、たとえ反応速度が3桁落ち ても,惑星科学的時間(10⁸⁻⁹年オーダー)は実験室で の実験時間(10²年オーダー)よりはるかに大きいので, ガスハイドレートが生成することは可能だと考えられ る.水素濃度はメタンより一桁低いので、単独でハイ ドレートを形成することはないであろうが、窒素やメ タンハイドレートの空いたケージに水素が入り込むこ とは可能だと考えられる.実験室では、水素がテトラ ハイドロフランやCO2など他の物質と混合系ハイドレ ート (sI, 及び, sII型)を形成することが既に確認さ れている[8]. タイタンの大気から地表における,水素 の生成や消費のプロセスは、大気組成を決定し温室効 果を左右する重要な要素と考えられ[15], 混合系ハイ ドレート生成のカイネティックスや表層から深部での 安定条件の知見が得られれば、タイタンにおける水素 収支に束縛条件を与えることができるであろう.

6. おわりに

以上,水素ハイドレートに関して述べてきた.最近 の高圧実験から、メタンハイドレートがタイタンの氷 マントル中に存在し、大気中のメタンの供給源となっ ている可能性が報告されている[16,17].また、CO₂ ハイドレートは火星の永久凍土中に存在していると推 定されており、それらが、季節による温度変化などの 原因で表層にもたらされ、ガリーなどの特異的な表層 地形の形成に関与していることが報告されている[18]. このようにガスハイドレートは太陽系や宇宙に広範に 存在する可能性がある.今後、ガスハイドレートの研 究が進展し、宇宙における氷、ガスの存在状態が明ら かにされ、惑星、衛星、恒星の形成過程や進化の理解 が進むことが期待される.

参考文献

- [1] Mao, W. L. et al., 2002, Science 297, 2247.
- [2] Schuth, F., 2005, Nature 434, 712.
- [3] Sloan, E. D., 1998, Clathrate Hydrates of Natural Gases (2nd ed). (Marcel Dekker, Inc., New York).
- [4] Londono, D. et al., 1988, Nature 332, 141.
- [5] Vos, W. L. et al., 1993, Phys. Rev. Lett. 71, 3150.
- [6] Vos, W. L. et al., 1996, Chem. Phys. Lett. 257, 524.
- [7] 奥地拓生, 2007, 遊星人, 本号
- [8] Lee, H. et al., 2005, Nature 434, 743.
- [9] Hirai, H. et al, 2006, J. Phys. Chem. C 111, 312.
- [10] Kamb, B., 1973, Physics and Chemistry of Ice, edited by Whalley, E.et al.(Royal Society of Canada, Ottawa), p.28.
- [11] Goncharov, A. F. et al., 1996, Science 273, 218.
- [12] Lee, T. J., 1972, Nature 237, 99.
- [13] Laufer, D. et al., 1987, Phys. Rev. B 36, 9219.
- [14] Sandford, S. A. et al., 1993, Science 262, 400.
- [15] Sekine, Y., 2005, Icarus 178, 154.
- [16] Loveday, J. S.et al., 2001, Nature 410, 661.
- [17] Hirai, H. et al., 2001, J. Chem. Phys. 115, 7066.
- [18] Musselwhite, D. S. et al., 2001, Geophys. Res. Lett. 28, 1283.