

特集「氷物性と新しい物質科学」

メタンハイドレートにおける
メチルラジカル反応谷 篤史¹，石川謙二¹，竹家 啓²

(要旨) メタンハイドレートに生成するラジカル種の安定性とその後の反応過程について研究した。主に生成するメチルラジカルは、メタンハイドレートが安定であっても温度によっては二次反応に従い減少すること、消滅後はエタンとなることがわかった。地球に存在するメタンハイドレートでは時間が経つにつれエタンが増加していくが、より低い温度の水衛星などでメタンハイドレートが形成されていれば、ハイドレート内にラジカルが蓄積することがわかった。一方、氷Ⅰhに生成する主なラジカルのはドロキシルラジカルは77Kでは見られなかった。氷物質中における化学反応を考える上で、メタンハイドレートのような有機物を含む氷物質の影響を考慮すべきことが示唆された。

1. メタンハイドレート

ガスハイドレートは、水分子が水素結合によって作る籠(ケージ)の内部にガス分子を捕獲する構造を持つ包接化合物である。捕獲されるガスには、メタンなどの炭化水素系のガスの他、窒素や酸素、二酸化炭素などがあり、その分子の大きさによって捕獲されるケージの大きさが異なっている。最も小さいケージはSケージと呼ばれ、五角形12面体(5^{12})で構成されている。これより少し大きなケージはMケージと呼ばれ、Sケージに六角形の窓が2つついた14面体($5^{12}6^2$)である。SケージとMケージによって構成された結晶は構造Ⅰ型と呼ばれている。他に、Mケージよりも大きなケージを持つ構造Ⅱ型、構造Ⅲ型などが確認されている[1]。

ガスハイドレートの中で最も知られているのは、各ケージにメタンが1分子ずつ捕獲されたメタンハイドレートである。「燃える氷」ともいわれ、深海底の堆積物や永久凍土に存在していることが知られている。日本近海の海底下には、現在日本が使用している天然

ガスのおよそ100年分は埋蔵されていると見積もられており、将来の資源として注目を集めている[2]。また、地球の外に目を向けてみると、火星の地殻にメタンハイドレートが存在する可能性が指摘されていたり[3]、土星の衛星タイタンには高圧相のメタンハイドレートが地下にあり、メタンのリザーバとしての役割を果たしているともいわれている[4]。

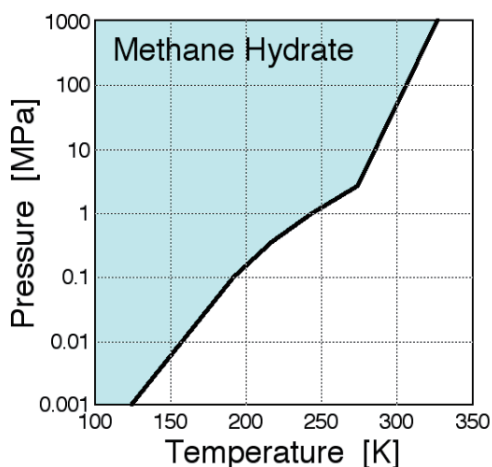


図1：メタンハイドレートが生成する温度圧力条件。図に示した線より高圧・低温側でメタンハイドレートは安定となる[1]。

1. 大阪大学大学院理学研究科

2. 大阪大学大学院基礎工学研究科

大気圧下のメタンハイドレートは-80℃以上で不安定となり分解するが(図1), 分解後に残る氷がメタンハイドレートの表面を覆い, メタンの拡散による脱ガスを阻害することから, さらなる分解が抑制されると指摘されている[5]. この現象はX線回折によっても確認されており, メタンハイドレートの自己保存性と呼ばれている[6]. 特に, -30~-5℃では分解速度が異常に遅く, 温度によっては1ヶ月という時間を経て分解するとの報告がある(「anomalous preservation」と呼ばれている)[7]. この特性を利用すると, 従来の液化ガスによる運搬に比べ高温かつ常圧でガスを運搬できることから, メタンハイドレートは低コストでの天然ガス輸送手法としても期待されている.

2. メタンハイドレートに生成するメチルラジカルの観察

天然に存在しているメタンハイドレートはシリケートなど(例えば地球では海底堆積物や永久凍土)とともに存在しているため, これらに含まれる放射性同位元素からの放射線を受けている. このとき, メタンハイドレートでは何が起るのか, つまり, 内部に生

成するラジカルにはどのようなものがあり, どの程度安定で, ラジカル消滅後にはどのようなものが生成するのか, 我々はこのことを調べるため, 合成したメタンハイドレートに γ 線を77Kで照射し, 電子スピン共鳴(ESR)法により観測した. 低圧(0.003MPa)から常圧(0.1MPa)での実験の他, 地球の天然メタンハイドレートが存在する圧力を模擬する高圧(10MPa)においても実験し, 広い圧力範囲におけるラジカルの安定性に関する研究を行った. 生成するラジカルが十分安定であれば, 時間とともにハイドレートに蓄積していくため, その量からハイドレートの生成年代(ESR年代)が求められる可能性がある. 逆に, 不安定であれば, メタンハイドレートにおいて何らかの分子反応が進んでいる可能性があり, 一部のガスを濃集することが可能なガスハイドレートは従来とは異なる分子反応の反応場となりうる.

3. 実験

実験に使用したメタンハイドレートは以下の手順で合成した. ステンレス製の高压容器に16mlの超純水を入れ, 4℃の恒温槽に浸し, メタンガスを10MPaの圧力になるまで導入した(図2a). その後, 高压容器内に入れておいた攪拌子により攪拌した. メタンハイドレートの生成とともに圧力は減少し, 1時間後圧力が4MPaとなったため, 再びメタンガスを10MPaの圧力になるまで導入し, 攪拌した. 同様の作業をもう一度繰り返した後, 20時間攪拌した. 高压容器内の圧力が下がりメタンハイドレートが分解しないようにメタンガスを導入しながら, 残留している水を排出した(4ml). その後, 再度メタンガスを10MPaの圧力になるまで導入し, 数時間保ち, 合成試料とした. メタンハイドレート生成に使用したガス量を考慮すると, 高压容器内に残る12mlの水のうち9ml

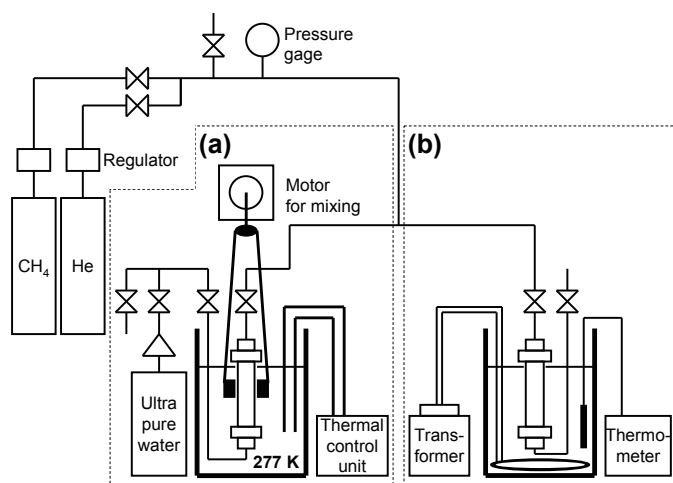


図2: メタンハイドレートの合成装置の模式図 (a) および高圧力下での ESR 試料の加熱装置の模式図 (b).

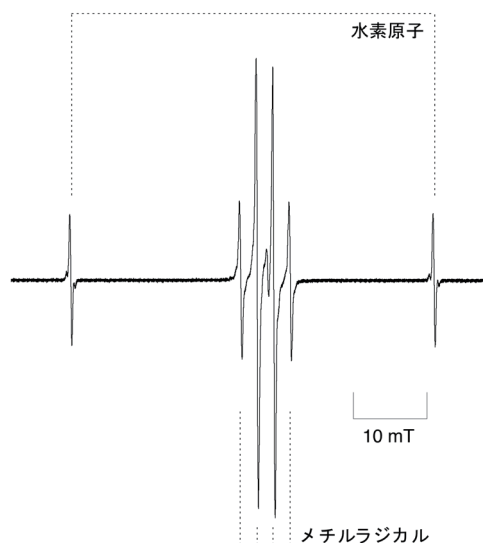


図3：77Kにて γ 線照射されたメタンハイドレートのESRスペクトル。強度比が1:3:3:1の4本のピークを持つ信号はメチルラジカル ($\cdot\text{CH}_3$)、50mTほど離れた2本のピークを持つ信号は水素原子の信号である。 γ 線照射された水に見られるヒドロキシルラジカル ($\cdot\text{OH}$) はメタンハイドレートでは確認されなかった。

はメタンハイドレート生成に使用され、残る3mlの水はハイドレート表面や粒間、あるいは高压容器内面に付着していると考えられる。

この試料を低温室 (-20°C) にて取り出し、バイアル瓶に入れ、直ちに液体窒素により冷却した。バイアル瓶を液体窒素に浸し、 γ 線を10kGy照射した。例えば地球において、四国沖太平洋下の南海トラフにおける堆積物からの自然放射線の線量率を考慮すると、10kGyは1400万年分の放射線量に相当する。また、 γ 線照射前後の試料をラマン分光法により観測したところ、ハイドレートに捕獲されたメタン分子特有のラマンシフトが観測されたことから、 γ 線照射後にもメタンハイドレートが存在することを確認している。この試料に生成したラジカル種を特定するため、77KにてESR測定を行った。

さらに、77Kよりも高温でのラジカルの安定性を調べるため、160～230Kの間のある一定の温度で試料を加熱し、ESR信号の時間変化を見るための「等温アニール実験」を次のように行った。加熱時の圧力が

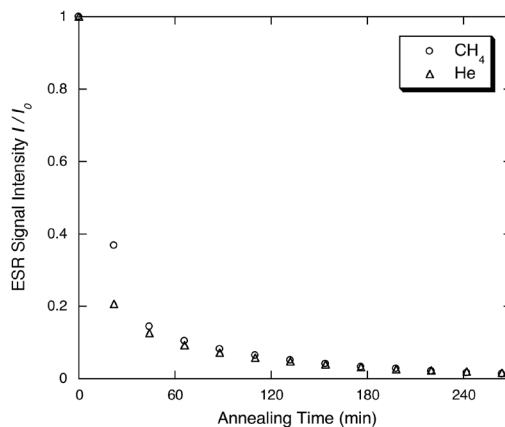


図4：等温アニール実験によるESR信号の減少。メタンガスとヘリウムガス10MPa、230Kにおける等温アニール実験の結果を示した。メチルラジカルの信号強度 I/I_0 は、ガスの雰囲気大きく依存せず減少した。

0.003～0.1MPaでは、ESR計測用の温度可変装置を用いて温度制御し、圧力はレギュレータ付きの真空ポンプによって制御した。30分加熱するごとに一時的に120Kまで試料を冷却し、ESR測定を行い、この作業を繰り返すことでその時間変化を観察した。圧力1～10MPaでの加熱は、図2bに示した装置により行った。温度はドライアイス・エタノールの混合冷媒をニクロムヒータで加熱することによって制御した。加圧はメタン、もしくはヘリウムガスにより行い、バルブの開閉により圧力を調節した。30分加熱するごとに試料を冷却し、その後減圧し、大気圧下120KにてESR測定を行った。この作業を繰り返すことで、その時間変化を観察した。

4. 結果と議論

4.1 観測されたESR信号

γ 線照射によりメタンハイドレートに生成するラ

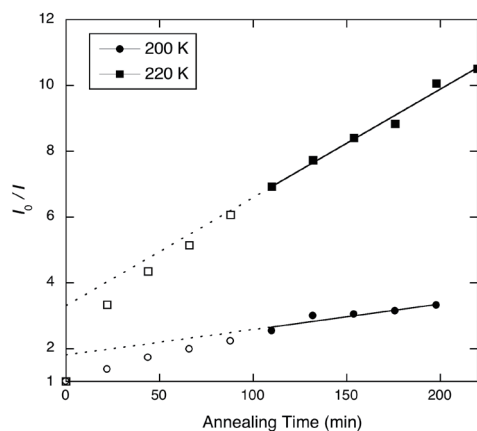


図5：等温アニール実験によるESR信号の減少。縦軸をESR信号強度の逆数とした。ヘリウムガス10MPa下での等時アニール実験の結果である。信号の減少が二次反応のとき、加熱（アニール）時間に対して信号強度の逆数 I_0/I は直線となる。100分以降のデータを用いて、速度定数を評価した（実線）。

ジカル種を特定するため、常圧・77Kにおいて測定したESRスペクトルを図3に示す。中央の信号はメタン(CH_4)から水素が一つとれてできたメチルラジカル($\bullet\text{CH}_3$)の信号であることが、1.3:3:1の強度比で4本に分岐したESRスペクトルからわかる。ESRスペクトルのパラメータである g 値は2.0029, 3つの水素原子の核スピンの超微細構造の大きさ A は2.3mTであった。この他に水素原子も確認されたが、ヒドロキシルラジカル($\bullet\text{OH}$)は見られなかった。氷に77Kで γ 線を照射した場合、ヒドロキシルラジカルが主に生成される[8]。メタンハイドレートは水分子をたくさん含んでいるが、氷とは大きく異なる結果となった。 γ 線のエネルギーを考えると選択的にメタンを解離しているとは考えられないので、ヒドロキシルラジカルは77Kでの照射時にメタンから解離して生成する水素原子を捕獲する、あるいは照射後にメタン分子から水素原子を引き抜くなどの化学反応により消滅しているのではないかと推測しているが、詳細は今後の研究により明らかにしたい。

水素原子は77Kで1ヶ月試料を保存すると観測できなくなったが、メチルラジカルのESR信号強度は1ヶ月

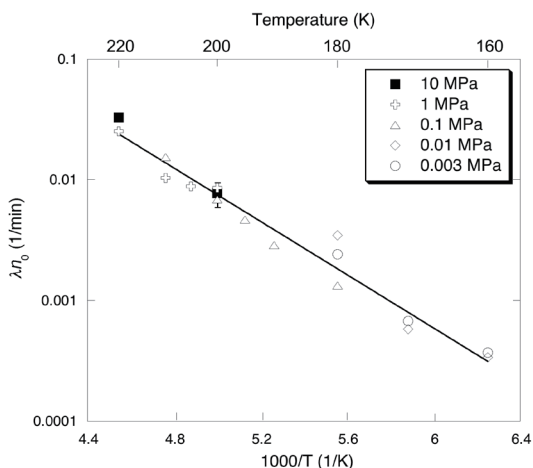


図6：各圧力・温度における等温アニール実験にて得られた反応速度定数のアレニウスプロット。およそひとつの直線にのることから、圧力によらずメチルラジカルはメタンハイドレート中で減少することがわかる。

月後も変化しなかった。よって、最も安定なメチルラジカルを等温アニール実験の対象とした。

4.2 メチルラジカルの熱安定性

大気圧(0.1MPa)におけるメチルラジカルの安定性を調べると、合成した試料では、温度にして最高200K付近まで安定に存在していた。氷中に不純物として含まれるメチルラジカルに比べ安定であったため[9]、今回観測したメチルラジカルはケージに捕獲されることで安定化しているものと考えている。

等温アニール実験時のガス雰囲気によりメチルラジカルの熱安定性が異なるかどうかを調べた(図4)。メタンガスによって加圧した10MPa・230Kという温度圧力条件では、メタンハイドレートは安定に存在することが知られているが、メチルラジカルは減少することが判明した。また、その減少の様子は加圧ガスをヘリウムに変えても大きく変わらないことがわかった。よって、加圧ガスの種類によるメタンハイドレートの分解への影響は小さく、メチルラジカルの消滅はメタンハイドレート内部で起こっている現象であると考えられる。

メチルラジカルのESR信号強度は、反応速度がラジカル濃度の2乗に比例する二次反応によって減少している[10]。この反応では初期の信号強度により規格化された信号強度の逆数 I_0/I は加熱時間 t に対して比例するという式が得られる（Appendix参照）。図5にその結果の例（ヘリウムガス10MPa）を示した。等温アニール実験の開始直後（前半部）と100分以降（後半部）では信号の減少の様子が変化しているが、より安定なメチルラジカル（後半部）が惑星科学では重要であるため、後半部の傾きを用いて解析を行った。ラジカルが減少する際に必要な活性化エネルギーを評価するため、各温度・圧力におけるこの傾き（反応速度定数）からアレニウスプロットを行った（図6）。

図6が示すように、今回調べた温度範囲160～220Kではラジカルの減少に必要な活性化エネルギーは圧力にはよらず、一定の値（ 21 ± 1 kJ/mol）をとることがわかった。このことは、ラジカルの減少はメタンハイドレート内部で起こっており、活性化エネルギーは圧力によらず一定であるということを示していると考えられる。一方、低圧での実験では、図6に示したデータの温度より高くなるとラジカルの減少速度が著しく速くなり、解析できなくなった[11]。このような温度圧力条件では、ハイドレートの分解に伴うラジカルの減少も含まれるため、減少速度が急に速くなるということが考えられる。

また、我々はラジカルが消滅してできる生成物を調べるため、メタンハイドレートを分解し放出したガスを赤外分光法により分析した。その結果、メタンハイドレートに残るメチルラジカルの多くは二量化してエタンとなっていることがわかった[12]。地球に存在するメタンハイドレートに近い温度圧力条件（メタンガス10MPa, 0°C）において γ 線照射したメタンハイドレートでも同様の結果が得られた。よって、ハイドレートが安定であるにも関わらず、ケージに捕獲されていたメチルラジカルはケージを飛び越えてエタンとなり、減少することが示された。地球に存在するメタンハイドレートでも時間とともにエタンが生成し、蓄積

していていると考えられる。

5. メチルラジカルの減少モデルと今後の発展

メタンハイドレートが安定な温度圧力条件下でも、ある温度を超えるとメチルラジカルは二次反応により減少し、二量化反応によりエタンとなっていた。エタンとなるにはラジカル対が隣り合い、片方のラジカルがケージを飛び越える必要がある。そのため、ラジカルがハイドレート内部で移動し、隣り合うことが必要となる。ラジカルの濃度はメタン分子とのモル比で数ppm程度であることから、2つのラジカルがもともと隣り合うケージにいる確率は低く、速いスピードでメチルラジカルはハイドレート内部を移動していると推測される。メタンハイドレートには空ケージが少ないことを考えると、その移動はメチルラジカル自身が移動するというよりは、水素原子の脱離と結合を繰り返すことにより見かけ上ラジカルが移動しているのではないかと考えている。そして、隣接するケージにメチルラジカルがきたとき、ケージを飛び越えて二量化し、エタンとなっているのであろう。

地球の天然メタンハイドレートでは、すでにメチルラジカルが安定に存在できない温度であったため、自然放射線によりエタンが生成されることがわかった。一方、より温度の低い氷惑星や衛星、宇宙塵などでこのようなハイドレートが形成されていれば、他のマトリックスに比べラジカルが安定であるため、高濃度にラジカルを蓄積する物質となりえることが示唆された。また、同じ水分子を持つガスハイドレートと氷では、ヒドロキシルラジカルや水素原子の安定性が大きく異なることがわかった。惑星科学における分子反応に対するガスハイドレートの役割にも注目して、今後の研究を進めて行きたい。

6. 謝 辞

本研究を遂行するにあたり、大阪大学大学院理学研究科の土山明、中嶋悟、大塚高弘、大阪大学大学院基礎工学研究科の大垣一成、菅原武、大阪大学産業科学研究所の池田稔治、北海道大学大学院工学研究科の内田努の各氏をはじめ、各研究室のメンバーには大変お世話になりました。また、査読者や編集者から多くの有意義なコメントをいただきました。ここに感謝申し上げます。

7. Appendix

二次反応では、ラジカルの減少はラジカル濃度 n の 2 乗に比例するため、その減衰定数を λ とすると次のように書ける。

$$\frac{dn}{dt} = -\lambda n^2.$$

これを積分すると、

$$n = \frac{n_0}{1 + \lambda n_0 t}$$

となる。ここで、 n_0 は実験開始時のラジカル濃度である。逆数をとると、

$$\frac{n_0}{n} = 1 + \lambda n_0 t$$

を得る。信号強度はラジカル濃度に比例するため、 I_0/I は加熱時間 t に比例することになる。ただし、

$$\lambda = \lambda_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

である (E_a は活性化エネルギー、 k_B はボルツマン定数、 T は温度、 λ_0 は振動数因子)。

参考文献

- [1] Sloan E. D., Jr., 1998, Clathrate hydrates of natural gases (New York: Marcel Dekker).
- [2] 森田澄人ほか, 2004, 地質調査総合センター研究資料集No.410.
- [3] Pellenbarg, R. E. et al., 2003, J. Geophys. Res. E 108, 8042.
- [4] Loveday, J. S. et al., 2001, Nature 410, 661.
- [5] Yakushev, V. S. and Istomin, V. A., 1992, Physics and Chemistry of Ice, (Sapporo: Hokkaido University Press), 136.
- [6] Takeya, S. et al., 2001, J. Phys. Chem. A 105, 9756.
- [7] Stern, L. A. et al., 2001, J. Phys. Chem. B 105, 1756.
- [8] Tsukamoto, Y. et al., 1993, Appl. Radiat. Isot. 44, 221.
- [9] Kanosue, K., 2000, Ph. D. Thesis (Osaka University) .
- [10] Takeya, K. et al., 2004, Jpn. J. Appl. Phys. 43, 353.
- [11] Tani, A. et al., 2006, Radiat. Meas. 41, 1040.
- [12] Ishikawa, K. et al., 2007, Jpn. J. Appl. Phys. 46, 455.