

1A01

メタンハイドレート中に生成するラジカル種とその反応について

(大阪大理*, 大阪大レーザー研**)

○谷篤史*, 村山達郎*, 大塚高弘*, 石川謙二*, 竹家啓**, 中嶋悟*

【序】

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、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 $5^{12}6^2$ による 14 面体である。S ケージと M ケージによって構成された結晶は構造 I 型とよばれている。他に、M ケージよりも大きなケージを持つ構造 II 型、構造 H 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、メタンが捕獲されたメタンハイドレートで、「燃える氷」ともいわれている。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]。天然のメタンハイドレートは海底堆積物や凍土中に存在するため、堆積物に含まれる自然放射性同位元素からの自然放射線を長期にわたり受けている。我々は、放射線を受けたメタンハイドレートで何が起こるのかを調べてきた。これまでの研究から、メタンハイドレートに 77K で γ 線照射すると、メチルラジカルと水素原子が生成し、水素原子は 77K でも不安定、メチルラジカルは 200K 付近まで安定に存在することがわかった[3]。本研究では、メチルラジカルがメタンハイドレートにおいて減少するメカニズムを知るため、メタンハイドレートが安定な高圧力下でのアニーリング実験を行った。メチルラジカルの減少の様子は電子スピン共鳴 (ESR) 法により、ラジカル減少後の反応生成物は気体のフーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 法により評価した。

【実験】

自作の高圧セル内で人工メタンハイドレートを作成し、 -30°C の低温室で取り出したものを出発試料とした。これを液体窒素に浸し、約 10kGy の γ 線を照射した。液体窒素に浸した ESR 試料管に照射済み試料を約 50mg 入れ、X バンド ESR 分光器 (JEOL RE-1X) により計測した。測定温度は温度可変システム (JEOL ES-DVT2) を利用し設定した。アニーリング実験時の ESR 測定温度は 120K とした。

高圧力下における試料のアニーリングは自作の高圧セルを改造して行った。圧力はガス圧 (メタン、もしくはヘリウム) によって実現し、この高圧容器を温度制御した冷媒に浸すことで、任意の温度でのアニーリングができるようにした。1 回のアニール時間は 30 分で、その後「冷却・減圧→ESR 計測→加圧・加熱→アニール→冷却・減圧」という作業を繰り返し、実験を行った。

ラジカル減少後の反応生成物の検出には FT-IR 用のガスセル (Infrared Analysis 1-PA) を組み込んだ FT-IR 分光器 (Bomem MB154) を使用した。照射済みのメタンハイドレートを分解したときに発生するガスの分析のほか、分解後に残る水から脱気したガスの分析も併せて行った。

【結果と考察】

大気圧ではメタンハイドレートの分解温度に近い200K付近からメチルラジカルが減少していくが、高圧力下では十分にメタンハイドレートが安定な温度圧力条件でもメチルラジカルの減少が見られた(図1)。このことから、メチルラジカルはメタンハイドレートの結晶内部で減少していることが予想される。また、低圧力下でのアニーリング結果も併せて減衰定数のアレニウスプロット(図2)を行うと、およそ1本の直線にのることがわかった。メタンハイドレート内部では、メチルラジカルはある活性化エネルギー(21±1kJ/mol)のもと減少することが分かった。

ラジカル減少後の反応生成物として予想されるものには、出発物質のメタンと水以外に水素、エタン、メタノールがある。実験の結果、エタン、メタノールがともに生成していることが分かった。通常、 γ 線照射した氷には77KにおいてOHラジカルが安定に存在しているが、メタンハイドレートではそのESR信号は見られていない。メタンハイドレートではOHラジカルはきわめて不安定で、メタノールとなっていることが示された。

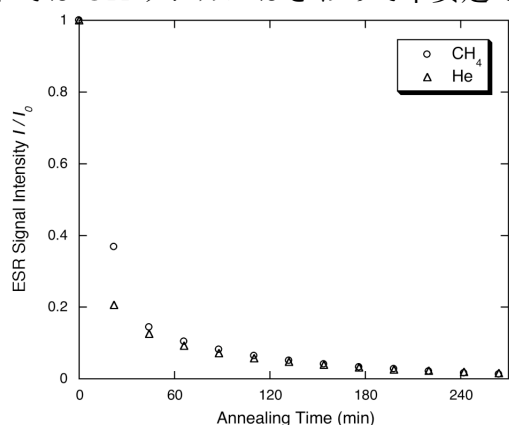


図1. メチルラジカルのESR信号強度の減少の様子。100気圧のメタン、もしくはヘリウムガス下でのアニーリング実験の結果。アニール温度は230K。

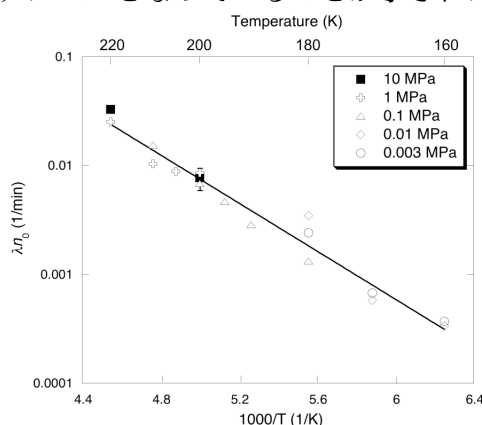


図2. メチルラジカルの減少する際の減衰定数のアレニウスプロット。低圧での実験結果もあわせてのせている[4]。

エタンはメチルラジカルの二量化反応でできたと考えられるが、 γ 線によって生成したメチルラジカルが隣のケージに必ずいるとは考えにくい。よって、メチルラジカルは温度上昇とともに拡散し、その後二量化反応によりエタンとなっていると考えられる。このとき、メチルラジカルが空ケージを使って拡散するのではなく、近傍のメタンから水素がメチルラジカルに移ることで、見かけ上拡散しているのではないかと考えている。

【まとめ】

放射線を受けたメタンハイドレートに生成するメチルラジカルは、メタンハイドレート内部において次の2つの反応により消滅すると考えられる。

- 1) OHラジカルと反応しメタノールとなる
- 2) 残ったメチルラジカルはメタンハイドレート内部において見かけ上拡散し、二量化反応によりエタンとなる

【文献】

- [1] Sloan E.D., Jr.: Clathrate hydrates of natural gases (1998), Marcel Dekker, Inc., New York.
- [2] 森田澄人, 駒井武, 海老沼孝雄: 地質調査総合センター研究資料集 N0.410 (2004).
- [3] Takeya, K., Tani, A., Yada, T., Ikeya, M., Ohgaki, K.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) 353.
- [4] Tani, A., Ishikawa, K., Takeya, K.: *Radiat. Meas.* **41** (2006) 1040.