

Title	High-Pressure Stability of Pure Gas Hydrates
Author(s)	Sugahara, Keisuke
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/2609">https://hdl.handle.net/11094/2609</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

【77】

氏 名	菅 原 啓 祐
博士の専攻分野の名称	博 士 (理学)
学 位 記 番 号	第 2 5 2 6 2 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 24 年 3 月 22 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学 位 論 文 名	High-Pressure Stability of Pure Gas Hydrates (純粋ガスハイドレートの高圧安定性に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 大垣 一成 (副査) 教 授 井上 義朗 教 授 松村 道雄

### 論 文 内 容 の 要 旨

環境・エネルギー分野で注目されているガスハイドレートの基礎的な物性や特性を明らかにする目的で、本研究では、7種類の純粋ガスハイドレート系の相平衡測定ならびにガスハイドレート単結晶を対象とした顕微視野での高圧力場における「その場」ラマン分光分析を行い、ガスハイドレートの熱力学安定性、ゲスト分子のケージ占有性およびホスト分子の水素結合エネルギーの圧力依存性について明らかにした。本論文は系ごとに6章で構成されているが、特に重要な3つの知見について下記にまとめる。

高圧相平衡測定では、純粋ガスハイドレートの熱力学的安定性を圧力-温度平面において明らかにした。ハイドレート相を含む三相あるいは四相が共存する熱力学的条件を明らかにし、特に三相共存曲線の挙動などゲスト-ホスト分子間相互作用を反映した諸物性に関して検討を加えた。

顕微ラマン分光分析からは、ホスト分子の分子間O-O振動ならびにゲスト分子の分子内振動に関する情報を明らかにした。特に、200 cm<sup>-1</sup>付近の分子間O-O振動エネルギーと純粋ガスハイドレートの構造との関係を明らかにすることにより、純粋ガスハイドレート単結晶の「その場」ラマン分光分析によるハイドレート構造の推定が可能になった。窒素ハイドレートは約500 MPaまでの測定圧力範囲内では構造II型を形成していること、ならびに低圧域では構造II型

のクリプトンハイドレートは構造H型へ転移することを明らかにした。また、アルゴンハイドレートは、構造II型から構造I型を経て、構造H型へ転移することを見出した。さらに、分子内振動からは、四フッ化メタン分子が、圧力増加に伴い構造I型ハイドレートの小ケージを占有すること、六フッ化硫黄ハイドレートは比較的低压域において構造II型から構造I型へ転移し、六フッ化硫黄分子はいずれの構造においても大ケージのみを占有することなど、圧力が支配するゲスト分子のケージ占有性変化について重要な知見を得た。

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、環境・エネルギー分野で注目されているガスハイドレートの基礎的な物性や特性を明らかにする目的で、7種類の純粋ガスハイドレート系の相平衡測定ならびにガスハイドレート単結晶を対象とした顕微視野での高圧力場における「その場」ラマン分光分析を行い、ガスハイドレートの熱力学安定性、ゲスト分子のケージ占有性およびホスト分子の水素結合エネルギーの圧力依存性についてその知見を纏めたもので、本文は6章で構成されている。

高圧相平衡に関する研究では、純粋ガスハイドレート相を含む三相あるいは四相が共存する熱力学的条件を明らかにし、特に三相共存曲線の挙動などゲスト-ホスト分子間相互作用を反映した諸物性に関して検討している。

顕微ラマン分光分析からは、ホスト分子間の酸素原子-酸素原子間振動ならびにゲスト分子内振動に関する情報を明らかにしている。特に、200 カイザー付近の酸素原子-酸素原子間振動エネルギーと純粋ガスハイドレートの構造との関係を明らかにすることにより、純粋ガスハイドレート単結晶の「その場」ラマン分光分析によるハイドレート構造の推定を試みている。窒素ハイドレートは約500 MPaまでの測定圧力範囲内では構造II型を形成していること、ならびに低圧域では構造II型のクリプトンハイドレートは構造H型へ転移することを明らかにし、アルゴンハイドレートについては、構造II型から構造I型を経て、構造H型へ転移することを見出している。さらに、分子内振動からは、四フッ化メタン分子が、圧力増加に伴い構造I型ハイドレートの小ケージを占有すること、六フッ化硫黄ハイドレートは比較的低压域において構造II型から構造I型へ転移し、六フッ化硫黄分子はいずれの構造においても大ケージのみを占有することなど、圧力が支配するゲスト分子のケージ占有性変化について重要な知見を得ている。

ガスハイドレートに関する多くの新たな事実や極めて重要な知見、ならびに申請者が開発した独自の実験手法などを纏めた本論文は博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。