

Title	Thermodynamic Stability of Gas Hydrates and Cage Occupancy of Guest Molecules
Author(s)	菅原, 武
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3184202">https://doi.org/10.11501/3184202</a>
DOI	10.11501/3184202
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏名	菅原 武
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 16344 号
学位授与年月日	平成13年3月23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	Thermodynamic Stability of Gas Hydrates and Cage Occupancy of Guest Molecules (ガスハイドレートの熱力学的安定性とゲスト分子のケージ占有性に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 大垣 一成  (副査) 教授 岡田 正 教授 上山 惟一

## 論文内容の要旨

ガスハイドレートを利用した様々なプロセスの基礎研究として、ガスハイドレートの熱力学的安定性とゲスト分子のケージ占有性に関する研究を行った。

第1章では、 $\text{CHF}_3$ ハイドレート系の安定境界曲線を測定し、ガスハイドレートの相図を区別する意味で重要なハイドレート+水+流体 $\text{CHF}_3$ +気相からなる4重点が292.25K、4.07MPaに存在することを確認した。また、ゲスト流体の臨界温度を指標とすると、 $\text{CHF}_3$ は前述の4重点を持つゲスト流体の中で最も臨界温度の低い物質であることを見いだした。

第2章では、Xeハイドレート系の安定境界曲線を測定した。Xeハイドレート系は前章の4重点を持たず、安定境界曲線が特徴的な「S型」の挙動を呈した。この挙動はゲスト流体の臨界点近傍における臨界異常に起因するものであることを示した。

第3章では、 $\text{C}_2\text{H}_4$ ハイドレート系の安定境界曲線を測定した。Xeハイドレート系と同様に4重点を持たず、安定境界曲線が特徴的な「S型」の挙動を示した。さらに、高圧領域においてラマン分光法を用いた構造解析を行った。ラマンスペクトルから $\text{C}_2\text{H}_4$ 分子は従来の常識を覆し、ハイドレートのM-cageだけでなくS-cageをも占有する能力を有することを示した。

第4章では、structure-I単位格子を構成するゲスト分子の中で最も大きいcyclopropaneについて、そのハイドレートの安定境界を測定した。さらに、200MPa以上の高圧領域では、cyclopropaneはハイドレートのS-、M-cageの両方を占有する能力を有することをラマンスペクトルの強度比から示した。また、ケージを構成している水分子間の振動スペクトルから、cyclopropaneハイドレートのケージは、 $\text{CH}_4$ や $\text{CO}_2$ と比較すると、圧力によってほとんど収縮していないことを示した。

第5章では、 $\text{CH}_4$ ハイドレートの単結晶を調製し、結晶構造に対する圧力履歴現象についてラマン分光法を用いて観察した。圧力履歴現象によって、本来 $\text{CH}_4$ ハイドレートが安定に存在できない領域でも存在することを確認し、さらに液体の水にハイドレート構造に似た構造体が存在することを示唆する結果を得た。

## 論文審査の結果の要旨

ガスハイドレートの構造・安定性・ケージ占有性に関する本論文では、

- 1) 高温側四相共存点を持つガスハイドレート系とそれを持たない系とに大別でき、インデックスとしてゲスト分子の気液臨界温度を用いて分類することがふさわしいことを実験的に証明している。その結果、キセノンハイドレート系は四相共存点を持たない境界系であり、もう一方の境界系はトリフルオロメタンハイドレート系であることをはじめて明らかにしている。ガスハイドレートの高圧相挙動を研究する上で基礎的な情報を与える重要な知見である。
- 2) ガスハイドレートのケージ占有性に関して、従来小さいケージを占有できないと考えられてきたゲスト分子（エチレンとシクロプロパン）が高圧力下で圧迫占有現象を呈し、小さいケージを占有する能力があることを顕微ラマン分光法により実証している。この事実は、ガスハイドレート研究における画期的な成果であり、内外の注目を集めている。
- 3) 顕微ラマン分光法により、結晶格子を構成する水分子間の酸素-酸素原子間振動エネルギーの圧力依存性から、比較的小さいサイズのゲスト分子を包接した結晶では、結晶格子が圧縮性を示すこと、逆にシクロプロパンのように大きなゲスト分子を包接した場合は非圧縮性を呈することなどを明確にしている。
- 4) メタンハイドレートの圧力履歴に関する研究では、5000気圧を超える圧力で熟成した結晶が、ハイドレートの安定限界より数千気圧低い状態でも長時間安定に存在すること、および溶液中にもハイドレートケージ類似の構造物が存在することを示唆する興味深い現象を報告している。

以上、ガスハイドレートの熱力学特性とゲスト分子によるケージの占有性に関する研究から幾つかの重要な基礎情報を提出しており、博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。