



Title	Stability of Radicals Induced in Simple Gas Hydrates
Author(s)	竹家, 啓
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/47293
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	たけや 竹 家 けい 啓
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 2 1 2 7 5 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 19 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学 位 論 文 名	Stability of Radicals Induced in Simple Gas Hydrates (ガスハイドレート内に誘起されたラジカル種の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 久保井亮一 教 授 笠井 俊夫

論 文 内 容 の 要 旨

ガスハイドレート内に誘起されるラジカル種とその安定性、およびラジカルを通して得られた新しい知見とその応用の可能性について報告を行った。

構造 I 型ハイドレートを形成するメタン、エタン、エチレンハイドレートに対して、放射線照射の結果誘起されるラジカル種とその熱安定性に対する議論を 2-5 章にて行った。メタン、エタンハイドレート内部にはそれぞれゲスト分子由来のメチル、エチルラジカルと水素原子が誘起されることが確認された。またエチレンハイドレート中にはエチルラジカルと 3 ブテンルラジカルと水素原子が誘起された。メチル、エチルラジカルの減衰が結晶の非平衡領域で始まることから、これらの減衰反応は結晶の分解と相関している可能性は高く、その際の活性化エネルギーは各ハイドレートにおいて分解のエンタルピーと一致した。この値の一致から 235 K 以上においてこれらの構造 I 型ハイドレート分解メカニズムに過冷却水が関与することがラジカル観測によって示唆された。また、エチレンハイドレートにおいては、複数のラジカル種が観測されたことからハイドレート結晶を新たな反応場として利用する可能性も示唆された。

プロパンハイドレート内に誘起されるラジカル種とゲスト分子間での水素移動の可能性についての報告を 6 章にて行った。放射線照射によってプロパンハイドレート内にはプロピル、イソプロピルラジカルと水素原子が誘起された。この両プロピルラジカルの存在比は、結晶が熱力学的に安定な領域においても変化することが観測された。このことは水素原子が結晶内において移動することを示しており、この経路が籠構造間であることを 6 フッ化硫黄との混合ガスハイドレートにおける比較実験から明らかにした。

放射線照射の結果 Xe ハイドレート内に OH ラジカルと水素原子が誘起されることを 7 章にて報告した。これらのラジカル種の熱安定性はハイドレート同様水素結合によって構成される氷中のそれと比べてもはるかに安定であることを明らかにした。

上記の結果から、ハイドレート内に誘起されたラジカル種を通して観測を行うことによって結晶の物性について新たな知見を得る方法を初めて報告した。

論文審査の結果の要旨

ガスハイドレート内に誘起されたラジカル種の安定性に関する本論文では、

(1)構造Ⅰ型ハイドレートを形成するメタン、エタンハイドレート内部には、ガンマ線照射によってそれぞれゲスト分子由来のメチル、エチルラジカルと水素原子が誘起されることを明らかにしている。またエチレンハイドレート中にはエチルラジカル、3ブテニルラジカルと水素原子が誘起されることを明らかにしている。メチル、エチルラジカルの減衰が結晶の非平衡領域で始まることから、これらの減衰反応は結晶の分解と相関している可能性は高く、その際の活性化エネルギーは各ハイドレートにおいて分解のエンタルピーと一致することを確認している。この値の一致から235 K以上においてこれらの構造Ⅰ型ハイドレート分解メカニズムに過冷却水が関与することをラジカル観測によって示唆している。また、エチレンハイドレートにおいては、複数のラジカル種が観測されたことからハイドレート結晶を新たな反応場として利用する可能性を見出している。これらの発見はガスハイドレートの基礎研究において新たな知見、また新規領域の開拓といえる成果である。

(2)放射線照射によってプロパンハイドレート内にはプロピル、イソプロピルラジカルと水素原子が誘起されることを観測している。この両プロピルラジカルの存在比が、結晶が熱力学的に安定な領域においても変化することから、水素原子が結晶内において移動することを明らかにしている。この経路が籠構造間であることを6フッ化硫黄との混合ガスハイドレートにおける比較実験から確認している。軽分子における水素移動の直接観測は珍しく、これらの観測結果は理学的な見地からも重要な発見である。

以上、ガスハイドレート内に誘起されたラジカル種の安定性に関する研究から、ガスハイドレート分解モデルに対する新たな提言、および物性に関する重要な情報を報告しており、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。