

二国間交流事業 共同研究報告書

平成23年 4 月 14 日

独立行政法人日本学術振興会理事長 殿

共同研究代表者所属・部局 (独) 産業技術総合研究所・計測フロンティア研究部門

職・氏名 (ふりがな) 主任研究員 ・ たけや さとし 竹谷 敏

1. 事業名 相手国 (ロシア) との共同研究 振興会対応機関 (RFBR)

2. 研究課題名 多孔質媒体中におけるガスハイドレートの自己保存効果

3. 全採用期間

平成 21年 4月 1日 ~ 平成 23年 3月 31日 (2年 ヶ月)

4. 研究経費総額

(1) 本事業により交付された研究経費総額 5,000 千円

初年度経費 2,500 千円、 2年度経費 2,500 千円、 3年度経費 千円

(2) 本事業による経費以外の国内研究経費総額 千円

5. 研究組織

(1) 日本側参加者

氏名 <small>(ふりがな)</small>	所属・職名	研究協力テーマ
たけや さとし 竹谷 敏	産業技術総合研究所・主任研究員	研究総括、X線回折測定
ごとう よしと 後藤 義人	産業技術総合研究所・グループ長	結晶構造評価
はちくぼ あきひろ 八久保 晶弘	北見工業大学・准教授	熱量測定、試料作製

(2) 相手国側研究代表者

所属・職名・氏名 Moscow State University ・Associate Professor ・Evgeny Chuvilin

(3) 相手国参加者（代表者の氏名の前に○印を付すこと）

氏名	所属・職名（国名）	研究協力テーマ
○Evgeny Chuvilin	Moscow State University (MSU), Associate Professor (ロシア)	研究総括、測定結果解析
Istomin Vladimir A.	Center "Development and operation of natural gas fields and well drilling", VNIIGAZ, Deputy director (ロシア)	自己保存効果の熱力学モデリング
Lupachik Mariya A.	MSU, Master Student (ロシア)	実験準備、測定結果解析
Gureva Olga M.	MSU, PhD Student (ロシア)	実験実施、測定結果解析
Bukhanov Boris A.	MSU, PhD Student (ロシア)	実験装置・高圧セル準備、実験実施
Klesheva Valentina A.	MSU, Master Student (ロシア)	実験準備、測定結果解析
Buida Tatiana A.	MSU, Engineer (ロシア)	実験準備、測定結果解析

6. 研究概要（研究の目的・内容・成果等の概要を簡潔に記載してください。）

【研究の目的】

ガスハイドレートとは、メタン、エタン、二酸化炭素などの各種ガスと水からなる氷状の包接水和物結晶であり、水分子が形成する籠型構造の中にガス分子を包接している。ガスハイドレート中のガスの包接量は、水1ccに対して標準状態換算約150ccに以上にも達し、メタンや水素等の新規ガス貯蔵媒体として期待されている。永久凍土地帯や大陸縁辺部深海底の堆積層には、天然のメタンハイドレートが広く分布し、地球表層における主要な炭素貯留源と考えられている。このため、ガスハイドレートの分解時に発現する自己保存効果のメカニズムの解明は、エネルギー資源としてだけでなく、地球温暖化の起源となる因子としての双方の観点から重要である。

本研究では、細孔内のガスハイドレートの自己保存性の経時変化に関し、マイクロレベルでの研究実施を可能にするための測定手法の開発を行うと共に、多孔質媒体中におけるガスハイドレートの分解過程における自己保存性について、マイクロ（日本）・マクロ（ロシア）の双方の立場からその機構の解明することを目的としている。

【研究の内容、および、成果】

本研究では、各種測定手法に適応可能なガスハイドレート試料の作成方法を検討し、土壌粒子を模した均一粒子径で各種サイズのガラスビーズ（サブミクロン～数百ミクロン径）中に高純度のメタンハイドレートを生成することに成功した。さらに、粉末X線回折および熱量測定手法による細孔中のガスハイドレートの測定手法の最適化を行った。そのモデル試料を用いることにより、サブミクロン径のガラスビーズ中に形成されたメタンハイドレートでは、従来に報告がなされていたメタンハイドレートよりも、分解過程において、さらに高い動的な安定性（自己保存性）が得られることを実験的に発見した。この成果は、自然界に存在する天然ガスハイドレートの安定性評価においても新たな指針となりうる成果であり、今後、さらに詳細なメカニズムの解明が必要である。

研究の実施にあたっては、ガスハイドレート試料作成方法を最適化するため、ロシア・モスクワ大学に出張し、ガスハイドレート作成装置・分解実験用装置の見学をするとともに、試料作成方法に関する議論を行なった。ロシア側研究者の来日時には、進捗状況の検討と併せ、産総研と北見工大の施設見学を行い、試料作製方法および測定方法についての検討を繰り返すことにより、ガスハイドレート試料の作成方法を確立した。

X線回折測定に関しては、粉末X線回折の高速測定による時間分割測定で、温度変化により結晶が相転移・組成変化する過程のその場観察測定に取り組んだ。本研究により、X線回折法でガラスビーズ細孔中に共存する様々な結晶相の体積比率を定量的に求めることができた。熱量測定に関しては、任意の温度圧力条件下での解離熱および比熱を求めるため、保有の装置で使用する熱量測定専用耐圧容器に接続するガス配管システムを構築し、各種ガス雰囲気での測定を可能にした。

本共同研究の実施により、従来の土壌等の不純物を含まないガスハイドレートのみを試料に関する測定データとの比較検討が可能となった。これにより、土壌を模擬したガラスビーズ中でのガスハイドレートの分解過程に関し、より詳細な現象の解釈が可能となった。また、X線回折の結果と熱量測定の結果の比較検討から、これまでに測定例がほとんどなく未知の領域だった細孔中に存在するガスハイドレート試料に関し、結晶相～液相におけるマイクロレベルにおける分解現象の解釈が可能となった。