



高圧力下における水素結合性結晶の構造変化 —氷 VII 相とガスハイドレート—その10

佐々木重雄¹, 米澤遼平¹, 小木曾温都¹, 丹羽健², 永江峰幸³
1 岐阜大学工学部, 2 名古屋大学大学院工学研究科, 3 東京薬科大学薬学部

キーワード：メタン-メチルシクロペンタンハイドレート, 構造, 格子定数, 圧力依存性

1. 背景と研究目的

ガスハイドレートの圧力誘起構造変化のメカニズム, ゲストガス分子のホストケージ占有数は明らかになっているとは未だ言い難い. そこで, 静水または準静水圧力下にあるガスハイドレートの単結晶および粉末試料の X 線回折測定を行い, 詳細な構造解析を試みる. ガスハイドレートの代表的な構造には sI 相, sII 相, sH 相があるが, 高圧力下で生成する sH 相は 20 面体大ケージに複数のゲストが包接されているものが多く, それが解析を困難にしている. そこで, 高圧力下で大ケージにゲストが 1 つだけ包接されている sH 相ガスハイドレートを合成し, 標準的な sH 相の XRD スペクトルを取得しておく必要がある. 今回は低圧領域で sH 相を形成することが確認されているメタン-メチルシクロペンタンハイドレート (MMCPH) [1] が高圧力下で生成するかを高圧粉末 X 線回折測定より確認することを目的とした.

2. 実験内容

WC 台座を用いた粉末および単結晶 X 線回折測定用ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) にメタンガス, メチルシクロペンタン, 水を封入し, MMCPH を合成した. 作製した試料に対して粉末 X 線回折測定を約 2.8 GPa の圧力まで行った. なお, 試料の準備は岐阜大学で, X 線回折測定はあいちシンクロトロン光センター; BL2S1 で行った.

3. 結果および考察

粉末 X 線回折線スペクトルから, MMCPH は高圧力下で sH 相ではなく sII 相を形成することを確認した. 通常加圧により sII 相から sH 相へ相変化する例はあるが, その逆の例はまだ知られていない. また, 存在圧力領域は少なくとも 2.3 GPa 付近まであり, 包接水和化合物としてはおそらく最も高い圧力だと思われる. Fig.1 に評価した MMCPH-sII 相と比較のためのメタン-THF ハイドレート sII 相 (MTHFH-sII), アルゴンハイドレート sII 相 (ArH-sII) の格子体積の圧力依存性を示す. sII 相の 16 面体大ケージに包接されるゲストの大きさはメチルシクロペンタン, THF, アルゴンの順で小さくなり, ゲストの大きさに応じて格子体積も大きくなっていることが分かる. また, 2 GPa を超える広い圧力領域の測定ができたため, Murnaghan の状態方程式で最適化した Fig.1 の曲線により, 比較的良好な精度で等温体積弾性率 ($B_T [\text{GPa}] = 9.08 + 5.09P [\text{GPa}]$) を評価することができた. 今後は MMCPH-sII 相の存在圧力上限値の決定を行いたい.

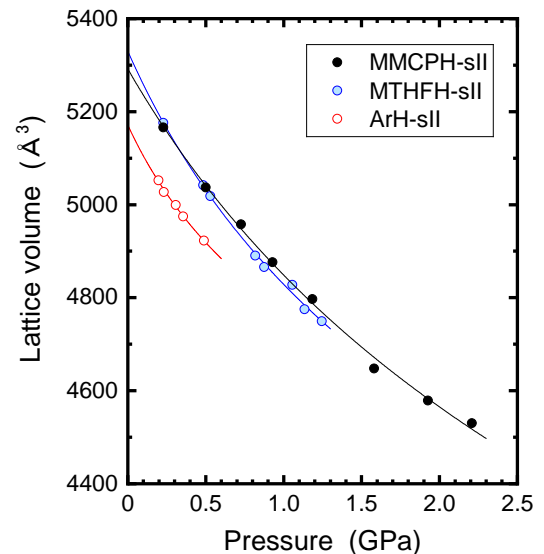


Fig.1 Pressure dependence of lattice volume for methane-methylcyclopentane hydrate sII (MMCPH-sII), methane-THF hydrate sII (MTHFH-sII), and argon hydrate sII (ArH-sII) phases.

4. 参考文献

1. E.D Sloan and C.A. Koh: *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 3rd ed. (2003).