



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11

佐々木重雄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, 先回は大ケージにゲストが 1 つだけ包接され, 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] の高圧粉末 X 線回折測定を行ったが, 予想に反して sII 相が生成することを見出した. また, その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存在圧力を記録した. そこで, 今回は MMCPH-sII 相生成の再現性の確認を行うことを目的とした.

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 3.2 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

今回測定した MMCPH の粉末 X 線回折線スペクトルは, 先回とは異なり sH 相と sII 相の共存を表す結果を示した. sH 相は少なくとも 1.5 GPa まで存在した. sII 相については 2.9 GPa まで存在し, その後分解することが分かった. Fig.1 に先回 (○) と今回 (●) の MMCPH-sII 相の格子体積の圧力依存性を示す. 同じ sII 相であるが, 今回の格子体積は明らかに先回の結果より大きくなっている. sH 相および sII 相の理想的なゲスト比率 (メタン:メチルシクロペンタン=小ケージ:大ケージ) はそれぞれ 5:1, 2:1 である. 先回観測されなかった sH 相が観測されたこと, sII 相の格子体積が大きくなったことから, DAC 試料室に封入したメタンガスの量が先回よりも多く, ゲストにおけるメタンの比率がより大きい sH 相が生成したと考えられる. また, sII 相においては小ケージのゲスト占有率が高く (空の小ケージが少なく) なり, ホスト構造が膨張した可能性が高い. 今後, ゲスト比率を含めてより詳細な評価を行っていく予定である.

4. 参考文献

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

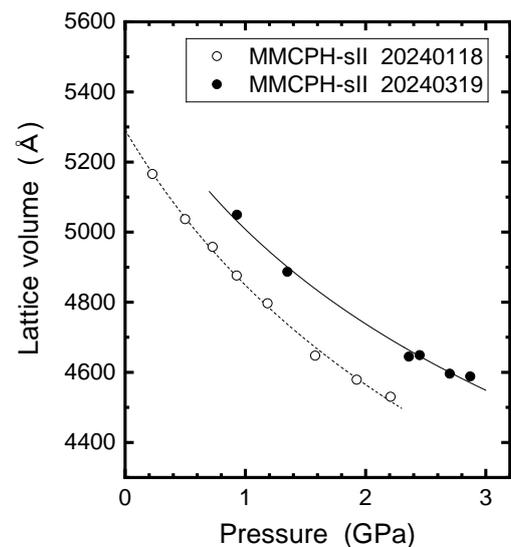


Fig.1 Pressure dependence of lattice volume for methane-methylcyclopentane hydrate sII (MMCPH-sII) phase. The data indicated by open and solid circles were obtained from the first and second runs which were probably different CH₄ contents.