



AichiSR

高圧力下における水素結合性結晶の構造変化 —ガスハイドレートのケージ占有性—その1

佐々木重雄¹, 小木曾温都¹, 市捷吾¹, 大澤敢汰¹, 小倉悠汰¹, 鈴木優汰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, 前回までに大ケージに 1 つだけゲストが包接され, 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) の高圧粉末 X 線回折測定を行ってきた. しかし, 予想に反して sII 相と sH 相の 2 つの相が混在して存在することが分かった. 今回は, MMCPH の sII 相と sH 相の存在圧力領域および再現性の確認を行うことを目的とした.

2. 実験内容

Be 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) にメチルシクロペンタン (MCP) : 水が 1 : 17 と 1 : 34 のモル比の混合粉末 (-20°C) とメタンガスから合成した MMCPH を封入した. 準備した試料に対して粉末 X 線回折測定を約 3 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. また, 単結晶高圧 XRD 実験のための予備実験も行っている.

3. 結果および考察

MCP:水が 1:17 と 1:34 の混合粉末より合成した MMCPH は, 水和数よりそれぞれ sII 相, sH 相の生成を想定している. Fig.1 に粉末 X 線回折実験から得られた格子定数の圧力依存性を示す. 解析結果より予想通りそれぞれの試料は主として sII 相と sH 相であることが分かった. つまり, sII 相と sH 相の生成は MCP の濃度に依存していることを表している. なお, 常温でメタンハイドレートは sII 相を生成しないこと, MCP のみではハイドレートを形成しないこと, メタンハイドレートは 0.9 GPa 以下で sH 相を生成しないことから, 今回確認した sII 相と sH 相は MMCPH であると考えられる.

sII 相は圧力 2.9 GPa まで存在するが, 今回の実験によって圧力 1.6 GPa 付近で格子定数の圧力勾配に変化がみられることが分かった. しかし, 1.6 GPa 付近で氷 VI 相の析出も生じていることから試料の静水圧性が変化している可能性があり, この圧力勾配の変化が本質的であるかは判断できない. また, sH 相では氷 VI の析出と同時に多くは分解して sII 相に相変化することを確認した. このことから, 約 1.6 GPa 以上の圧力下では sII 相の方が sH 相より安定構造であると考えられる.

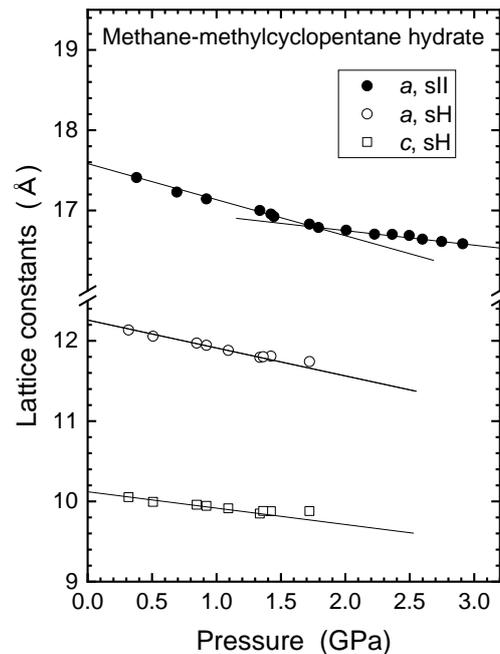


Fig.1 Pressure dependence of lattice constants for methane-methylcyclopentane hydrate sII (●) and sH (○, □) phases. Solid lines are the guides to the eye.