



AichiSR

## 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5

佐々木重雄<sup>1</sup>, 角谷一樹<sup>1</sup>, 勝俣麻<sup>1</sup>, 安井悠介<sup>1</sup>, 永江峰幸<sup>2</sup>, 丹羽健<sup>3</sup>

1 岐阜大学工学部, 2 名古屋大学シンクロトロン光研究センター, 3 名古屋大学大学院工学研究科

キーワード：メタンハイドレート, 硫化水素ハイドレート, 窒素ハイドレート, 構造変化

### 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は多くの研究が行われているにもかかわらず、未だに明らかになっているとは言い難い。特に sH 相と呼ばれる構造における大きなホスト水ケージのゲストガス占有数は明確になっていない[1,2]。そこで、あいちシンクロトロンの BL2S1：単結晶 X 線回折装置を利用して、静水圧力下にある各種ガスハイドレートの単結晶および粉末試料の詳細な構造解析を試みる。また、本研究は石油代替エネルギー資源であるメタンハイドレートの利用技術などに貢献することが期待できる。

これまでにあいちシンクロトロン光センターにて、メタンハイドレート (MH), 硫化水素ハイドレート (HSH) の粉末 X 線回折測定を行い、格子定数の圧力依存性を詳細に決定してきた。今回からはこの情報を基礎としてメタンハイドレート, 硫化水素ハイドレートの単結晶 X 線回折測定を行い、ガス分子の水ケージ占有数を含む詳細な構造解析を目指す。また、新規に窒素ハイドレート (NH) の粉末 X 線回折測定を行い、単結晶構造解析のための基礎データとなる圧力誘起相変化、格子定数の圧力依存性を調べる。

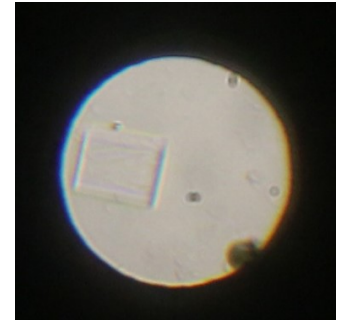


Fig.1 Photomicrograph of a single crystal of Methane hydrate (MH) sH phase at 0.85 GPa and room temperature.

### 2. 実験内容

WC 台座を用いた単結晶 X 線回折測定用ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) に MH, HSH を封入し、MH については Fig.1 のように sH 相単結晶を、HSH については sI 相単結晶を作製した。これら試料に対して単結晶 X 線回折測定を行った。NH の粉末試料は DAC に封入して測定の準備をしていたが、試料作製から長時間経過していたため粒成長が激しく、今回は測定を見送ることとした。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

今回は単結晶 X 線回折実験用 DAC とガスハイドレート単結晶を用いた最初の実験であったため、測定条件の最適化を主目的として実験を行った。結果として、DAC 中の単結晶ガスハイドレート試料からの回折線は十分得られることが確認できたが、DAC 中の試料をゴニオメーターの回転軸に正確に設置できていないことが分かった。現時点でその原因は分かっていないが、ガスハイドレートの構造は化学量論比が成り立っていないため、ゲスト占有数を含む正確な構造決定のためにはこの調整は非常に重要である。今後は、良質な単結晶 X 線回折像を得るために、精密な試料設置の手法を確立していきたい。

### 4. 参考文献

1. 佐々木重雄, 清水宏晏：低温科学, **64**, 199 (2006).
2. C.A. Tulk *et al.*: J. Chem. Phys. **136**, 054502 (2012).