



高圧力下における水素結合性結晶の構造変化 ーガスハイドレートのケージ占有性ーその2

佐々木重雄¹，市捷吾¹，大澤敢汰¹，小倉悠汰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-プロパンハイドレート，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，高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のが本研究の目的である．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，sII 相の 16 面体ケージや sH 相の 20 面体ケージには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．今回はケージ内に 1 個のゲストガスが包接されていることがわかっている sII 相のメタン-プロパンハイドレート（MPH-sII）の高圧粉末 XRD 測定を行い，単結晶構造解析のための基礎データを得るとともに CeO₂ 粉末を用いて単結晶高圧 XRD 実験のための予備実験を行うことを目的とした．なお，以下では MPH-sII 相の結果のみについて報告する．

2. 実験内容

Be 台座を用いた粉末 X 線回折測定用ダイヤモンド・アンビル・セル(DAC)に合成した MPH-sII 相を封入し，粉末 X 線回折測定を約 2.2 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

Fig.1 に粉末 X 線回折実験から得られた MPH-sII 相(立方晶系)の格子定数の圧力依存性を示す．また比較のため，これまでに本研究で得られたメタン-THF ハイドレート sII (MTHFH-sII) 相とメタン-メチルシクロペンタンハイドレート sII (MMCPH-sII) 相の結果をともに示した．これら sII 相のガスハイドレートは 12 面体ケージにメタンが，16 面体ケージにはそれぞれプロパン (6.28 Å)，THF (6.55 Å)，メチルシクロペンタン (7.73 Å) 分子が包接されている(括弧内は各分子の平均直径)．

Fig.1 から分かるように MPH-sII 相と MTHFH-sII 相の格

子定数はほとんど同じ圧力依存性であるのに対し，MMCPH-sII 相の格子定数は明らかにそれらより大きな値を示している．これは，メチルシクロペンタン分子が 16 面体ケージの空孔サイズ 6.66 Å より大きいため，結晶格子の膨張を引き起こしていることを表しているが，なぜ 2.5 GPa を越える高圧力下まで存在できるのかは定かではない．一方，プロパンおよび THF 分子は 16 面体ケージの空孔サイズより小さいため，sII 相の結晶格子の大きさはホストである水分子のケージ構造に依存していることを意味している．これまでの様々なガスハイドレートの粉末 X 線回折測定より，それらの属する構造，格子定数の圧力依存性などの基礎データを得ることができた．今後は補足データの測定と各種ガスハイドレートの単結晶 X 線構造解析を行い，ゲストガス分子のホストケージ占有数の評価を行っていく．

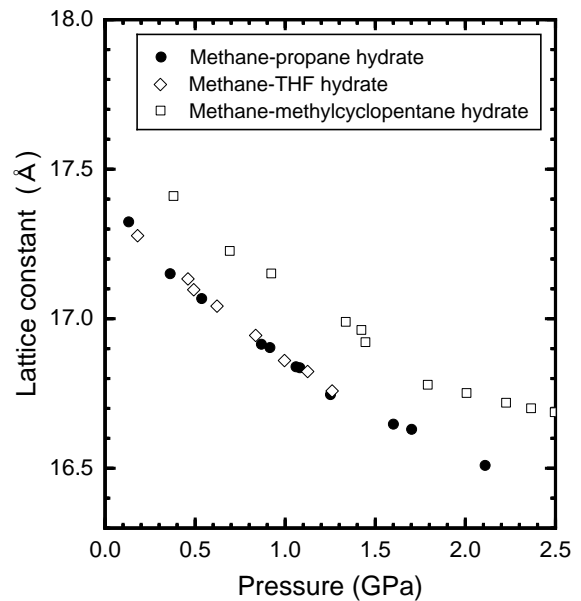


Fig.1 Pressure dependence of lattice constants for methane-propane hydrate sII (●), methane-THF hydrate sII (◇), and methane-methylcyclopentane hydrate sII (□) phases.