

CO<sub>2</sub> ハイドレートの低温高压相変化

## Phase changes and instability of carbon dioxide hydrate under high-pressure and low-temperature

# 本田 瑞穂 [1]; 平井 寿子 [2]; 町田 真一 [3]; 川村 太郎 [4]; 山本 佳孝 [4]; 八木 健彦 [5]

# Mizuho Honda[1]; Hisako Hirai[2]; Shin-ichi Machida[3]; Taro Kawamura[4]; Yoshitaka Yamamoto[4]; Takehiko Yagi[5]

[1] 筑波大・生命環境; [2] 筑波大 地球; [3] 筑波大・生命環境; [4] 産総研・MH ラボ; [5] 東大・物性研

[1] Life and Environmental Sci., Tsukuba Univ.; [2] Geoscience, Tsukuba Univ.; [3] Life and Environmental Sci., Tsukuba Univ;

[4] MH Lab., AIST; [5] Inst. Solid State Phys, Univ. Tokyo

低压から大気圧までの CO<sub>2</sub> ハイドレートの物性や安定性は、CO<sub>2</sub> 海洋固定技術の確立や火星表層での CO<sub>2</sub>-水系物質の状態予測に関係するため、積極的に研究がなされてきた。しかしながら、0.5GPa 293K までの実験に基づいた相境界線のデータが得られているものの、それより低温高压領域における物性や安定相は不明である。また、極低温域では理論計算によってハイドレート sI の相変化が示唆されているが、実験的に相変化を観察した例は全く無い。

また、CO<sub>2</sub> ハイドレートは 0.3 GPa 294K において P - T 図上の相境界線の傾きが逆転し、それより高温高压領域では分解する。このような不安定性は、ゲストを構成する分子である CO<sub>2</sub> 分子が、棒状で両側に酸素原子をもつことから、ホストである水分子に対する相互作用が他のものと異なることにより生じていると考えられる。しかし、この相互作用に関する実験的な検証はなされていない。

そこで本研究では CO<sub>2</sub> ハイドレートの低温高压領域における相変化を明らかにし、ハイドレート内部の相互作用を検討することを目的として、2 種類の低温高压実験を行った。

まず、レバー式ダイヤモンドアンビルセルと冷媒循環装置を用い、二つの温度点 (269K 付近と 257K 付近) で、圧力範囲 0.3 ~ 3.3GPa における相境界を決定するために X 線回折による評価を行った。269K 付近において、CO<sub>2</sub> ハイドレートと CO<sub>2</sub> 固体 - 氷 の相境界は 0.9 ~ 1.3GPa の間で観測された。また 257K 付近において、CO<sub>2</sub> ハイドレートと CO<sub>2</sub> 固体 - 氷 VI の相境界は 1.1 ~ 1.2GPa の間で観測され、氷 VI から氷 VIII への相変化は 2.6 ~ 2.9GPa の間で観測された。これらの結果から、従来得られていた相境界線をより低温高压側に延長することができた。

また極低温での相変化の有無を観察するため、クライオスタットを用いた実験を行った。圧力範囲 0.3 ~ 0.5GPa で温度を室温から 64K まで下げながら X 線回折により評価した。この実験において理論計算によって予測されていた相変化は観察されず、ハイドレート sI が存続した。また、温度 200K、圧力 2.1 GPa と温度 107K、圧力 2.8 GPa の 2 点で X 線回折による評価を行った。これにより明瞭な氷と固体 CO<sub>2</sub> の分解が確認され、さらに低温高压域へ相境界線を延長することができた。

また、レバー式ダイヤモンドアンビルセルと冷媒循環装置を用いたラマン分光分析により、温度 265K 付近、圧力範囲 0.3 ~ 1.5GPa でのゲスト分子内の C-O 伸縮振動の評価を行った。これにより CO<sub>2</sub> ハイドレートの圧力上昇に伴うゲスト分子内振動の低下を初めて観察した。これは CO<sub>2</sub> ハイドレート内のゲスト、ホスト間相互作用を反映しており、高压下での不安定性の原因となっていると考えられる。