

低温高圧におけるCO₂ハイドレートの安定領域

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] 産総研メタンハイドレート研究ラボ; [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] MHRL, AIST; [5] Inst. Solid State Phys, Univ. Tokyo

CO₂ ハイドレートは現在過剰 CO₂ を海洋底に固定する媒体として注目されている。また、火星永久凍土層にもその存在が予測されている。そのため、大気圧から 100 MPa 程度の圧力下における CO₂ ハイドレートの安定性や物性は、CO₂ 海洋固定技術開発や火星表層の CO₂-水系物質の状態予測のために重要な情報であり、多くの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安定領域のデータが得られているが、それより低温高圧域における安定領域や物性は不明である。また、極低温域では理論計算によってハイドレート sI の分解が予測されているが、実験的に相変化を観察した例は無い。また CO₂ 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、それより高温高圧領域では分解する。このような高圧下での挙動は、ゲスト分子である CO₂ 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原因とな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分光学的な検証は十分になされていない。

本研究では CO₂ ハイドレートの低温高圧領域における相変化の解明と、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、低温高圧実験を行った。

高圧発生にはダイヤモンドアンビルセルを用い、圧力測定にはルビー蛍光法を用いた。評価は放射光を用いた XRD と Raman 分光によって行った。270 ~ 250K 付近の相境界を決定するため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。さらに低温領域 (~ 64K) での分解相変化の有無を調べるためガス駆動型ダイヤモンドアンビルセルとクライオスタットを用い実験を行った。

相境界を決定するために X 線回折を 4 温度点 (269 ± 3, 260 ± 2, 257 ± 2, 252 ± 2K) 圧力範囲 0.3 ~ 3.3GPa で行った。その結果、CO₂ ハイドレート sI と CO₂ 固体 - 氷 の相境界は 269 ± 3K 付近においては 0.9 ~ 1.3GPa の間、260 ± 2K 付近においては 0.6 ~ 1.1GPa の間、257 ± 2K 付近においては 1.1 ~ 1.2GPa の間で観察され、氷 から氷 への相変化は 2.6 ~ 2.9GPa の間で観察された。

さらに低温での分解および相変化の有無を調べるため、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 線回折を行った。その結果、得られた X 線回折パターンはいずれもハイドレート sI を示した。この実験において、理論計算で予測された分解は観察されず、ハイドレート sI が存続すると考えられる。

また冷媒循環装置を用いた実験で 252 ± 2K 0.7 ~ 1.0GPa の範囲に新たな低温高圧相の存在が観察された。クライオスタットを用いた実験で 4 温度点 (200K, 220K, 240K, 260K) で圧力 0.6 ~ 2.3GPa 間で上下させた実験、および、圧力範囲 0.4 GPa ~ 1.2 GPa で温度を 134K ~ 270K の間で上下させた実験でも同様の低温高圧相が観察された。

ゲスト分子内の C-O 伸縮振動を Raman 分光で測定した (温度 265K 付近、圧力範囲 0.3 ~ 1.5GPa)。その結果、CO₂ 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が観察された。これはメタンハイドレートなど他のハイドレートとは全く反対の現象である。これは CO₂ 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、高圧下での不安定性の原因となっていると考えられる。