

ヘリウムハイドレートの合成と高圧相変化

Synthesis of helium hydrate, filled ice II structure, and phase transitions under high pressure.

梅田 晶子 [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]

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

[1] 筑波大・教育; [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] Education, Tsukuba Univ.; [2] Geoscience, Tsukuba Univ.; [3] Life and Environmental Sci., Tsukuba Univ; [4] MHRL, AIST; [5] Inst. Solid State Phys, Univ. Tokyo

ガスハイドレートにはクラスレートハイドレートと filled ice 構造ハイドレートが存在する。クラスレートハイドレートとは水分子が水素結合でケージ（ホスト）を形成し、その中にガス分子（ゲスト）が取り込まれたものである。filled ice 構造ハイドレートとは、氷の多形構造中の水分子の間にガス分子が充填されたものである。クラスレートハイドレートにはメタンや二酸化炭素をはじめ多くの分子・原子がゲストとして内包され、構造 I, II, H を形成する。近年、水素分子もクラスターを作りケージ中に取り込まれて構造 II を形成することが報告された [W. Mao]。一方 filled ice 構造には、ゲストサイズの制限から、水素とヘリウムが充填されたハイドレートのみが報告されている。この構造には2つの構造が報告されている。一つは氷 II をホストとして、その空隙に水素分子やヘリウム原子がゲストとして内包された filled ice II 構造ハイドレートである。他は、氷 Ic をホストとして、その空隙に水素分子が充填された filled ice Ic 構造ハイドレートで、ヘリウムが充填されたこの filled ice Ic 構造は未だ報告がない。

水素ハイドレートは、水素含有量が高く、水素の貯蔵媒体として注目されている。近年、高圧合成や高圧下の相変化が報告され、ホスト水分子とゲスト水素分子の相互作用が議論されているが、まだ十分な理解がなされていない。一方、ヘリウム filled ice II 構造ハイドレートは低温高圧（195K~262K, 0.275GPa~0.480GPa）での合成の報告があるが、その他の条件下での安定性や相変化に関しては報告がなく、構造内の相互作用に関する議論はなされていない。

これらの水素およびヘリウムの filled ice 構造ハイドレートの高圧物性、特に、構造中のホスト - ゲスト間の相互作用を理解することは、物質科学的にも、水素エネルギー利用技術開発にも、また、惑星科学的にも重要な課題である。物質内の相互作用は、その物質の安定性や相変化を左右しており、相互作用を理解するためには、同じ構造をとる両者の安定領域や相変化を比較する必要がある。そこで本研究では、ヘリウム filled ice II 構造ハイドレートの合成を行い、室温~低温下、高圧下での安定領域を明らかにし、filled ice Ic 構造への相変化の可能性を調べ、水素ハイドレートの安定領域と比較することにより、両者ハイドレート中の相互作用の違いを検討することを目的とした。

高圧発生にはダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用い、圧力測定はルビー蛍光法によった。試料は DAC 内にあらかじめ蒸留水をいれ、ガス充填装置によりヘリウムの超臨界流体を充填し、圧力と温度を制御して作成した。低温実験は冷媒循環装置とヘリウム冷凍 - クライオスタットを用いて、300K~100K、0.2GPa~5GPa の範囲でおこなった。評価は放射光を利用した X 線回折、ラマン分光によりホスト水分子の分子内振動を評価した。

X 線回折により、filled ice II 構造は従来報告された合成領域より広い範囲で、特に高圧領域にその安定域が広がることが明らかとなった。安定領域と相変化の詳細はポスターに示す。