

 <b>MLF Experimental Report</b>	提出日 Date of Report
課題番号 Project No. 2008P0016 実験課題名 Title of experiment 混合ガスハイドレートの結晶構造 実験責任者名 Name of principal investigator 星川 晃範 所属 Affiliation 茨城大	装置責任者 Name of responsible person 石垣 徹 装置名 Name of Instrument/(BL No.) iMATERIA/(BL 20) 実施日 Date of Experiment 2009年12月8日、11日

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)  
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.  以下 2 試料を測定した。  1. メタンハイドレート $\text{CH}_4 \cdot 5.75\text{D}_2\text{O}$ 2. メタン二酸化炭素混合ガスハイドレート $0.7\text{CH}_4 \cdot 0.3\text{CO}_2 \cdot 5.75\text{D}_2\text{O}$
--

2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。) Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.
<p><b>目的</b>                  クラスレートハイドレートの内包されたゲスト分子の違いによる構造の変化を明らかにするため、メタンハイドレートとメタンと二酸化炭素混合ガスハイドレートの粉末中性子回折測定を J-PARC の iMATERIA にて測定を行い、解析を行った。</p> <p><b>実験</b>                  試料は専用の調製装置を用いて合成を行い、液体窒素温度にて専用のバナジウムホルダーに封入した。本測定をするにあたり、試料の分解を避けるためドライシッパーにて試料を運搬し、試料を冷凍機にセットする際には 100Kを超えない温度で冷凍機に試料をセットした。</p> <p>測定に用いた試料は2種類で、<math>\text{CH}_4</math>(100%)と<math>\text{CH}_4</math>(70%)+<math>\text{CO}_2</math>(30%)に対して<math>\text{D}_2\text{O}</math>を用いて調製を行ったガスハイドレートを用いた。温度は両サンプルとも 10Kで、ダブルフレーム(TOF_max=80msec)のモードで測定した。測定結果を図 1 と図 2 に示す。iMATERIAには現状T0 チョッパーが設置されていないため、40msec付近のバーストがそのまま観測されていたため、このバーストの部分の領域を解析から除外した。</p>

## 2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

### 結果と考察

図1を見るとメタンハイドレートと混合ガスハイドレートのピークの強度比が異なっていることが分かる。このことは両サンプルの結晶構造は空間群としては同じであるが、結晶内の原子配列が異なっていることを表していると考えられる。図2に示すメタンハイドレートに関しては、従来の角度分散型粉末中性子回折装置で測定した我々の報告を再現するようなリートベルト解析結果が得られた。したがって、iMATERIAで測定した除外領域のあるデータでも、リートベルト解析をすることで同じ結果が得られることが確認できた。メタンと二酸化炭素の混合ガスハイドレートに関しては現在、リートベルト解析を行っているところであり、最終結果は出ていないものの、混合ガスハイドレートその他、バナジウム、ドライアイス、氷(Ih)の少なくとも4相存在していることがわかっていて、Structure 1を形成する12面体と14面体の2種類の水分子が作るかご状の構造の中に、メタンハイドレートではそれぞれメタン分子が1分子ずつ内包されているが、混合ガスハイドレートでは12面体内のガス分子が極端に少ない傾向にあることが示唆されている。今後、さらに解析を進めて検討を行い、混合ガスハイドレートに関する構造の違いを明らかにしていく予定である。また、本測定では、TOF法による粉末中性子回折パターンが得られたことから、角度分散型の粉末中性子回折パターンより小さなdレンジまで構造情報を得ることができ、内包されたガス分子の違いによる構造の変化に関する新しい知見が得られることが期待される。

### 結論

メタンハイドレートとメタンと二酸化炭素の混合ガスハイドレートに関して粉末中性子回折測定を行った。メタンハイドレートに関しては従来の結果を再現する結果が得られているが、メタンと二酸化炭素の混合ガスハイドレートに関しては解析途中であるものの、メタンハイドレートの構造とは何らかの違いがあることが分かった。(確定ではないが、かごの種類によりガス分子の充填率が極端に違う傾向が示唆されている。)今後、詳細な解析を行うことで明らかにしていきたい。

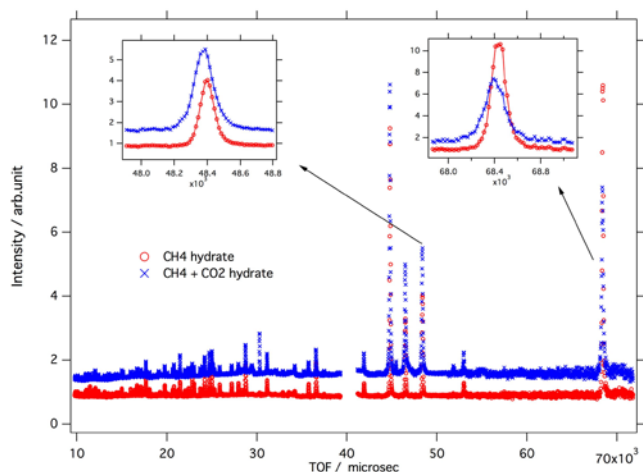


図1.メタンハイドレートと混合ガスハイドレートの粉末中性子回折パターン

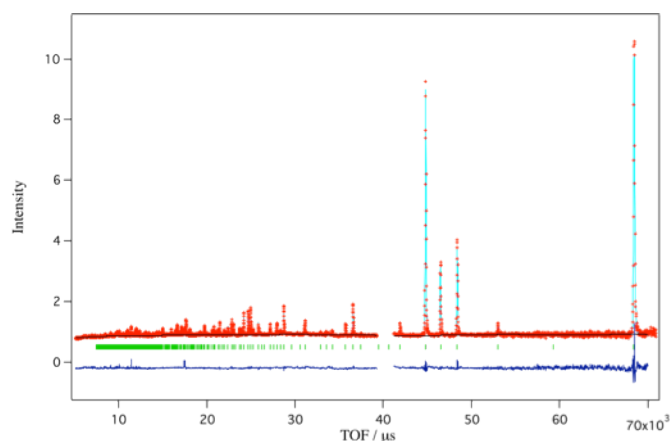


図2.メタンハイドレートのリートベルト解析結果