

## 一酸化炭素・アルゴン混合ガスハイドレートの水和数測定

### Measurement of hydration number of carbon monoxide-argon mixed gas hydrates

矢作 大輔<sup>1</sup>, 八久保 晶弘<sup>1</sup>, 竹谷 敏<sup>2</sup>

Daisuke Yahagi<sup>1</sup>, Akihiro Hachikubo<sup>1</sup>, Satoshi Takeya<sup>2</sup>

Corresponding author: hachi@kitami-it.ac.jp (A. Hachikubo)

ガスハイドレートの水和数は結晶中にガスがどれだけ占有されているかを表す指標である。重量測定法による水和数の推定は、混合ガスハイドレートにも容易に対応できる利点を有する。一方で試料生成時の氷の残存によって水和数を過大評価する欠点もある。本研究では、重量測定法と粉末 X 線回折法を組み合わせ、結晶構造 II 型の一酸化炭素・アルゴン混合ガスハイドレートの水和数を推定した。生成圧力の増加とともに、水和数はわずかに減少し、他のゲストガスのハイドレートと同様の水和数の圧力依存性が確認されたものの、一酸化炭素の多重占有については確認できなかった。

#### 1. はじめに

ガスハイドレートは、水分子 (H<sub>2</sub>O) がホストとして形成する籠状の構造にガスが包接された結晶であり、包接されるガス (ゲスト) の種類によって結晶構造が異なる。例えばメタンハイドレートは結晶構造 I 型、アルゴンハイドレートは結晶構造 II 型である。I 型の単位胞は 12 面体の小ケージ 2 個と 14 面体の大ケージ 6 個、II 型の単位胞は 12 面体の小ケージ 16 個と 16 面体の大ケージ 8 個でそれぞれ構成される<sup>1)</sup>。また、ガスハイドレートは一般に低温・高圧環境下で安定であるが、ゲストの種類により平衡温度・圧力条件は異なる。

ガスハイドレートの水和数は、結晶に包接されるゲスト 1 個当たりのホスト分子 (水分子) の数である。ホストケージには空のケージが存在し、生成温度・圧力によって水和数は変化する。特に、生成圧力とともに水和数が減少する、水和数の圧力依存性は古くから知られているが<sup>2,3)</sup>、平衡圧が数 MPa 以上のガスハイドレートの水和数に関する情報は乏しい。水和数の測定方法には、ガス・水重量を直接的に測定する方法 (重量測定法) のほか、ラマン分光法、核磁気共鳴 (NMR) 法等が挙げられる。ラマン分光法と NMR 法では、大ケージと小ケージそれぞれに包接されたゲストガス由来のピークをフィッティングし、統計熱力学モデル<sup>4)</sup>を用いて推定する。しかしながら、大小ケージにそれぞれ包接された一酸化炭素のピークを完全に分離することは難しく、またアルゴンは単原子分子のため、ラマン分光法では観測できない弱点を有する。そこで本研究

では、重量測定法を用いて一酸化炭素・アルゴン混合ガスハイドレートの水和数を推定した。

一酸化炭素は宇宙に豊富に存在する。低温・高圧環境下では、一酸化炭素ハイドレートが原始太陽系星雲や惑星、衛星に存在する可能性が指摘されている<sup>5,6)</sup>。例えば、太陽系内においては、準惑星である冥王星にメタンとともに一酸化炭素を含むハイドレートが存在する可能性がある<sup>7)</sup>。

一酸化炭素ハイドレートは生成初期段階 (~2.5 weeks, 243 K, 17 MPa) では結晶構造は I 型であるものの、生成から 5 週間後に温度圧力条件を変更し、長期間保存した場合 (~17 weeks, 252 K, 10 MPa) には II 型へ移行し、その大ケージには一酸化炭素が多重占有することが報告されている<sup>8)</sup>。II 型で全てのケージにガス分子が包接された場合、水和数は 5.67 となる。一酸化炭素による多重占有が起こる場合には、水和数はこれよりさらに小さくなると考えられるものの、先行研究<sup>8)</sup>では水和数に関して言及されていない。

本研究の目的は 2 つある。1 つ目は高圧で生成する必要のある II 型の一酸化炭素ハイドレートの水和数の圧力依存性を確認することである。2 つ目は重量測定法により、II 型で多重占有するとされる一酸化炭素ハイドレートの水和数が 5.67 を下回るかどうかを直接的に調べることである。しかしながら、II 型の一酸化炭素ハイドレートは前述のように長い生成時間を要するため、実験は容易ではない。

そこで本研究では、結晶構造が II 型となるアルゴンを一酸化炭素に混ぜることで、結晶の生成初期段

<sup>1</sup> 北見工業大学

<sup>2</sup> 産業技術総合研究所

階からの II 型生成を促し、一酸化炭素が大ケージに多重占有する可能性を探った。また、一酸化炭素・アルゴン混合ガスハイドレートの包接ガス組成と結晶構造の変化の関係も同時に調べた。

重量測定法で水和数を導出する際、試料のハイドレート化率(試料全体の H<sub>2</sub>O に対する、ハイドレートを構成する H<sub>2</sub>O の重量比)を求める必要がある<sup>9,10)</sup>。本研究では、粉末 X 線回折法を用いて試料のハイドレート化率を見積もった。

## 2. 実験方法

### 2.1 一酸化炭素・アルゴン混合ガスハイドレートの生成

粉末氷の比表面積(単位質量あたりの表面積, SSA)は、ガス吸着式装置(BET)<sup>11)</sup>で測定可能であり、また反応面積(接触面積)がハイドレート化率に影響する<sup>12)</sup>ことから、本研究では SSA が 300 m<sup>2</sup> kg<sup>-1</sup> 以上の微粉末氷を用いることで、ハイドレート化率の高い試料の生成を目指した。蒸留水を凍結させた氷 5 g を約 253 K の低温室にてマイクロトームで削り出し、氷試料を実容積約 42 mL の耐圧容器に封入した。氷試料の SSA 低下を防ぐため、すばやく耐圧容器を液体窒素に移した。その後、液体窒素温度下で耐圧容器内を真空引きし、高純度一酸化炭素(純度 99.95%, 日本酸素)と高純度アルゴン(純度 99.999%, エア・ウォーター)を耐圧容器内にトラップした。これを液体窒素温度から 273 K までゆっくり昇温させ、一酸化炭素とアルゴンをガス化させることで一酸化炭素・アルゴン混合ガスハイドレートを生成した。試料温度が 273 K に到達した時点で、273 K に温度設定した恒温槽に移し、約半日間静置した。

### 2.2 粉末 X 線回折法による結晶構造の同定およびハイドレート化率とガス組成の導出

一酸化炭素は I 型、アルゴンは II 型のガスハイドレートを形成するため、混合ガス系では 2 つの結晶構造が混じる可能性がある。また、前述の試料生成方法では未反応の氷が残存する可能性があり、重量測定法による水和数導出に大きな影響を及ぼす。そこで、一酸化炭素・アルゴン混合ガスハイドレート試料の結晶構造の同定、および試料中におけるハイドレート化率の導出のために、粉末 X 線回折法を用いて結晶構造解析を行った。

一酸化炭素・アルゴン混合ガスハイドレート中のガス組成については、ガスハイドレートからの分離ガスを採取し、シリンジインジェクションによりガ

スクロマトグラフ(GC-2014, 島津製作所)に導入して求めた。

### 2.3 重量測定法による水和数の導出

一酸化炭素・アルゴン混合ガスハイドレート試料の生成後、耐圧容器を液体窒素温度に冷却し、ガス相を昇華凝結させた。その後、真空ポンプで余剰な一酸化炭素およびアルゴンを昇華蒸発させることで、耐圧容器内に一酸化炭素・アルゴン混合ガスハイドレートと未反応の氷試料だけが残る状態を実現した。その後、耐圧容器のバルブを閉めたまま、常温にて一酸化炭素・アルゴン混合ガスハイドレートを解離させ、試料の重量測定を行った。次に、空気が混入しないように耐圧容器のバルブをゆっくり開放し、大気圧下まで減圧させ、再度重量測定を行った。耐圧容器内に残存する一酸化炭素およびアルゴンの重量については、理想気体の状態方程式およびガスクロマトグラフで求めたガス組成における平均分子量を用いて求めた。

## 3. 実験結果

### 3.1 粉末 X 線回折測定結果

測定結果を図 1 に示す。回折パターンの左隣の数字は包接ガス中のアルゴン組成を示し、氷 I<sub>h</sub> のピークの位置は図中の薄緑の網掛けで示した。ガス組成の異なる、最終圧力が 14.1~14.6 MPa の各試料を粉末 X 線回折法で測定した結果、包接ガス中のアルゴン組成が 26.6% に達すると、一酸化炭素・アルゴン混合ガスハイドレートは完全に II 型になることがわかった。また、アルゴン組成がこれより低い場合、結晶構造は I 型と II 型の混合になり、さらにアルゴン組成が 0.69% 以下になると、純粋な一酸化炭素ハイドレートと同じく I 型となった。

また、氷の混入率を見積もったところ、II 型の試料(アルゴン組成 26.6%)では 1% 以下であった。

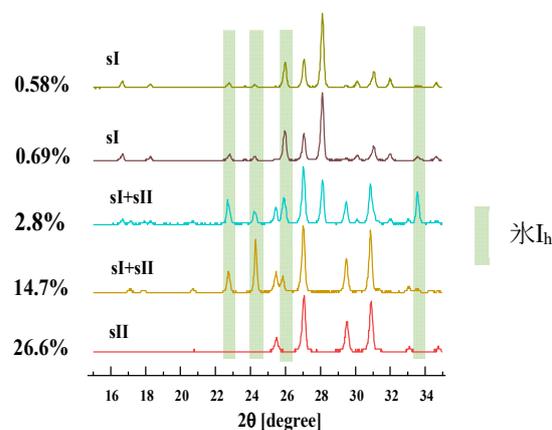


図 1 粉末 X 線回折測定結果

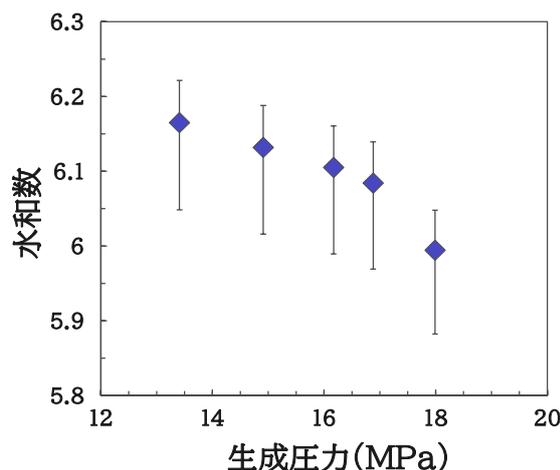


図2 一酸化炭素・アルゴン混合ガスハイドレートの水和数の生成圧力依存性

### 3. 2 重量測定法による水和数測定結果

一酸化炭素・アルゴン混合ガスハイドレートの水和数の測定結果を図2に示す. 図中の縦のエラーバーは, 測定不確かさと氷の混入による不確かさを合わせた, 標準合成不確かさを示す. なお, 氷の混入率は粉末 X 線回折測定の結果から 1%以内とした. これらの包接ガスのアルゴン組成は  $26.8 \pm 1.0\%$  の範囲にあり, 先行研究<sup>2,3)</sup>と同様に, 生成圧力の増加にともない水和数が減少する傾向が確認された. なお, 水和数は 5.99 (生成圧力 18.0 MPa) ~6.17 (同 13.4 MPa) の範囲にあった.

## 4. 考察

### 4. 1 水和数の圧力依存性

アルゴンハイドレートおよび一酸化炭素ハイドレートの水和数を調べた先行研究<sup>9,10)</sup>と, 一酸化炭素・アルゴン混合ガスハイドレートの本研究の結果を図3で比較した. 生成圧力を規格化するために, 生成圧力  $P$  を各ハイドレートの 273 K における平衡圧  $P_e$  で除した. なお, 本研究で扱ったガス組成 (アルゴンが約 27%) の一酸化炭素・アルゴン混合ガスハイドレートの平衡圧は実測値がないため, 一酸化炭素ハイドレートとアルゴンハイドレートの 273 K におけるそれぞれの平衡圧を用いて, 包接ガス中の組成比から簡易的に求めた.

図3より, II 型のアルゴンハイドレートの水和数の圧力依存性は相対的に大きい. 一方, II 型の一酸化炭素・アルゴンハイドレートの水和数は, I 型の一酸化炭素ハイドレートとほぼ同じであり, 圧力依存性は小さい. アルゴンのように大・小ケージのどちらにも包接される II 型のハイドレートの場合, ケ

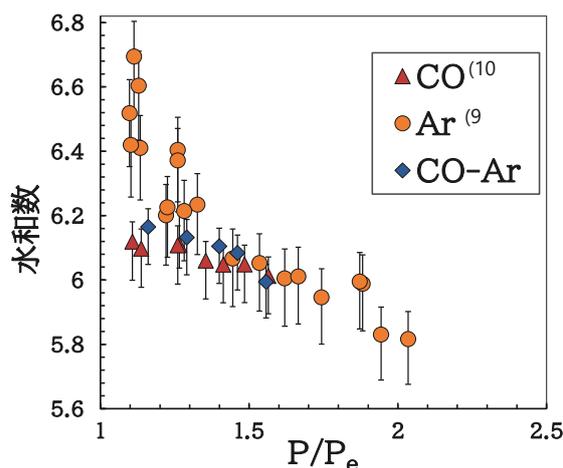


図3 水和数の圧力依存性に関する他のガスハイドレートとの比較

ージ占有率の圧力依存性が大きいと考えられる小ケージの存在割合が大きいため, 水和数の圧力依存性も必然的に大きくなると予想された. しかしながら, 本研究の結果はこの予想に反しており, 一酸化炭素はアルゴンよりも小ケージに入りやすい傾向があることを示している.

### 4. 2 ゲストガスの多重占有の可能性

先行研究では, 252 K・10 MPa の環境下で I 型から II 型へと相転移した一酸化炭素ハイドレートは, 大ケージにゲスト分子が多重占有していた<sup>8)</sup>. 本研究の生成環境は 273 K・約 18 MPa であるものの, 同じ II 型であるため, 一酸化炭素分子の大ケージへの多重占有が起こる可能性がある. 本研究で測定された水和数の最小値は 5.99 であり, 包接ガスのアルゴン組成は  $26.8 \pm 1.0\%$  だった. この条件で, 包接された一酸化炭素の一部でも多重占有しているかどうか, について考察する.

まず, アルゴンは 160 MPa 以上で II 型の大ケージに多重占有することが示唆されており<sup>13)</sup>, これより 1 桁小さい本実験の圧力範囲では, アルゴンは多重占有しないと考えられる. ここで, 全てのケージをゲストが占有する (空きケージがない) と仮定し, かつ大ケージに包接される全ての一酸化炭素が多重占有する場合の水和数について検討する. 本研究では包接ガスのアルゴン組成が  $26.8 \pm 1.0\%$  であり, 一酸化炭素とアルゴンの大小ケージへの棲み分けは不明である. そこでアルゴンが小ケージに占有された場合と, 大ケージに占有された場合の, 両極端な 2 ケースに分ける. 前者では大ケージに一酸化炭素が多重占有し, 小ケージに残りの一酸化炭素とアルゴンが占有するため, 水和数を計算すると 4.25 と

なり、これが水和数の考える最小値である。後者では大ケージをアルゴンおよび多重占有する一酸化炭素が占有し、小ケージを残りの一酸化炭素が占有する。ガスハイドレート中の全ガスの分子数を  $N$ 、水の分子数を  $n_w$ 、大ケージの個数を  $n_L$ 、小ケージの個数を  $n_S$ 、包接ガスのアルゴン組成を  $x_{Ar}$  とすると、水和数  $n$  は以下の(1)式で表される。

$$n = \frac{n_w}{N} = \frac{n_w}{(2n_L + n_S)(1 + x_{Ar})^{-1}} \quad (1)$$

このときの水和数を求めると 5.38 となり、これが最大値である。すなわち、一酸化炭素が多重占有する場合の水和数は 4.25~5.38 となり、本研究での測定結果 (5.99~6.17) と比較すると明らかに範囲外である。したがって、本研究で生成した II 型の一酸化炭素・アルゴン混合ガスハイドレートにおいては、一酸化炭素による多重占有の可能性は支持されない。しかしながら、上記の計算では全てのケージをゲストが占有していることや、大ケージに包接される一酸化炭素は全て多重占有する、といった仮定に立脚している。一部の分子のみが多重占有している可能性については、今後の課題である。

#### 【参考文献】

- 1) Sloan, E. D. Jr. (1998): *Clathrate hydrates of natural gases (2nd ed.)*. Marcel Dekker INC., New York, 33 pp.
- 2) Cady, G. H. (1981): Composition of clathrate gas hydrates of  $\text{CHClF}_2$ ,  $\text{CCl}_3\text{F}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_3\text{F}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , and  $\text{SF}_6$ . *J. Phys. Chem.*, **85**, 3225–3230.
- 3) Cady, G.H. (1983): Composition of Clathrate Gas Hydrates of  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Xe}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CHClF}_2$ ,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ , and  $\text{C}_3\text{H}_8$ . *J. Phys. Chem.*, **87**, 4437–4441.
- 4) van der Waals, J. H. and Platteeuw, J. C. (1959): Clathrate solutions. *Adv. Chem. Phys.*, **2**, 1–57.
- 5) Lunine, J. I. and Stevenson, D. J. (1985): Thermodynamics of clathrate hydrate at low and high pressures with application to the outer solar system. *Astoro. J. Suppl. Ser.*, **58**(3), 493–531.
- 6) Lewis, J. S. and Prinn, R. G. (1980): Kinetic inhibition of CO and  $\text{N}_2$  reduction in the solar nebula. *Astrophys. J.*, **238**, 357–364.
- 7) Kamata, S., Nimmo, F., Sekine, Y., Kuramoto, K., Noguchi, N., Kimura, J., and Tani, A. (2019): Pluto's ocean is capped and insulated by gas hydrates. *Nature Geoscience*, **12**(6), 407–410.
- 8) Zhu, J., Du, S., Yu, X., Zhang, J., Xu, H., Vogel, S.C., Germann, T.C., Francisco, J.S., Izumi, F., Momma, K.,

Kawamura, Y., Jin, C., and Zhao, Y. (2014): Encapsulation kinetics and dynamics of carbon monoxide in clathrate hydrate. *Nat. Commun.*, **5**, Article No. 4128.

9) 杉森笑海, 池浦有希, 八久保晶弘, 竹谷敏 (2019): アルゴンハイドレートの水和数の直接測定. 雪氷研究大会 (2019・山形) 講演予稿集.

10) 矢作大輔, 八久保晶弘, 竹谷敏 (2021): 結晶構造 I 型をとる CO ハイドレートの水和数の直接測定. 雪氷研究大会 (2021・千葉 - オンライン) 講演予稿集.

11) Hachikubo, A., Yamaguchi, S., Arakawa, H., Tanikawa, T., Hori, M., Sugimura, K., Matoba, S., Niwano, M., Kuchiki, K., and Aoki, T. (2014): Effects of temperature and grain type on time variation of snow specific surface area. *Bull. Glaciol. Res.*, **32**, 47–53.

12) 矢作大輔, 内藤大智, 八久保晶弘, 竹谷敏 (2021): 積雪および粉末氷から生成したメタンハイドレートの純度に比表面積が及ぼす効果. 北海道の雪氷, **40**, 31–34.

13) Shimizu, H., Hori, S., Kume T., Sakai, S. (2003): Optical microscopy and Raman scattering of a single crystalline argon hydrate at high pressures. *Chem. Phys. Lett.*, **368**, 132–138.

1)