

 <b>茨城県</b> <small>IBARAKI Prefectural Government</small>	<b>MLF Experimental Report</b>	提出日(Date of Report)
		2019/01/09
課題番号(Project No.)	装置責任者(Name of responsible person)	
2017PM0013	石垣 徹	
実験課題名(Title of experiment)	装置名(Name of Instrument : BL No.)	
セミクラスレートハイドレートの構造解析	iMATERIA	
実験責任者名(Name of principal investigator)	実施日(Date of Experiment)	
星川 晃範	2017年4月から5月	
所属(Affiliation)		
茨城大学		

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 実験目的(Objectives of experiment)
<p>セミクラスレートハイドレートは近年、蓄熱材やガスの吸蔵材料等さまざまな利用が期待されている材料の一つである。特徴としては、イオン性のゲスト分子(主にテトラブチルアンモニウム塩)に対して、水分子が水和した際に、クラスレートハイドレートのようなカゴ状のホスト構造が形成される。このため、氷よりも高温である 10℃以上の高温まで、カゴ構造が保持される。これまでに、様々な研究がされており、合成条件によりその水和数や構造が変化することが報告されている。こうした中、我々は塩化テトラブチルアンモニウム(TBAC)セミクラスレートハイドレートの合成条件とその結晶構造の変化に着目し、粉末回折実験による結晶構造解析を行った。</p>
2. 試料及び実験方法
Sample(s), chemical compositions and experimental procedure
2.1 試料 (sample(s))
<p>本研究では、耐圧容器に重水(D<sub>2</sub>O)と TBAC および場合によりメタンを用いて、TS-1 と呼ばれる正方晶になる合成条件下で合成された TBAC セミクラスレートハイドレートとメタン TBAC セミクラスレートハイドレートの2種類を用意した。</p>
2.2 実験方法(Experimental procedure)
<p>試料は、液体窒素温度(77K)で専用のバナジウム容器(外径 10mm、内径 8mm、深さ 48mm、バナジウムは中性子散乱能が非常に小さい材料)に充填し、130K 以下の低温で、GM 冷凍機のコールドヘッドに試料をセットし、最低温の 10K まで温度を下げた後、昇温しながら(10-288K)中性子回折実験を行った。</p>

3. 実験結果及び考察（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 results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

図1に iMATERIA で得られた TBAC セミクラスレートハイドレートおよびメタン TBAC セミクラスレートハイドレートの代表的な回折パターンを示す。回折パターン縦軸は入射中性子強度で規格化された強度であり、それぞれの試料に対して、228K と 263K を示している。

この温度において、メタンの有無に関わらず、図1に示す位置のピークの強度が変化していることがわかり、なんらかの構造変化が起きていることが実験的に明らかとなった。この温度変化するピークは、TS-1 と呼ばれる正方晶の結晶構造では観測されないピークであることがわかった。さらに、セミクラスレートで報告されている対称性が落ちた直方晶の反射位置ともずれており、現状、セミクラスレートの主相と異なる相であり、かつ、未知の結晶構造である可能性が高い。主相に関しても、報告されている構造モデルでリートベルト解析をしても、強度比が合わないことから、報告されている結晶構造とは異なる原子配列になっていると考えられる。

今後、さらに解析を進め、この構造変化について検討する必要がある。

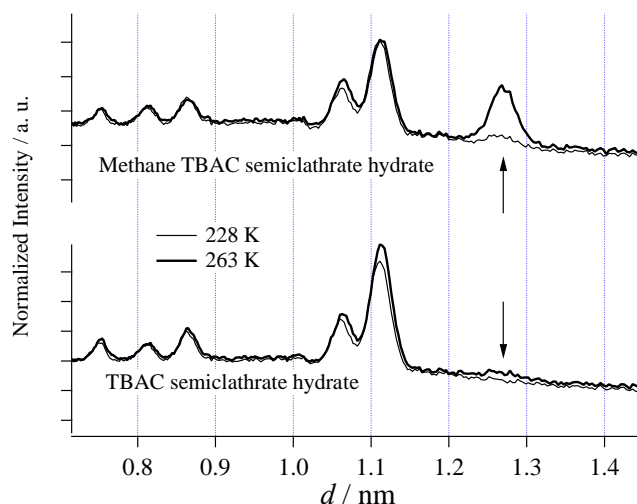


図1. TBAC セミクラスレートハイドレート及びメタン TBAC セミクラスレートハイドレートの中性子回折パターン

4. 結論(Conclusions)

TBAC セミクラスレートハイドレートおよびメタン TBAC セミクラスレートハイドレートの粉末回折実験から、228K と 263K の間で、なんらかの構造の変化が起きていることが両方の試料において確認された。この際、TS-1 と呼ばれる正方晶の結晶構造から期待される反射とは異なることから、対称性の落ちた新しい相へ構造相転移が起きているか、主相とは異なる結晶構造が新たに結晶成長していることなどが考えられる。