

学 位 論 文 題 名

Experimental studies on formation mechanism of clathrate hydrate crystals

（クラスレート・ハイドレートの生成機構に関する実験的研究）

学位論文内容の要旨

分子が作る籠型構造をクラスレート構造と呼び、物質名であるハイドレート（水和物）と組み合わせて、クラスレート・ハイドレート（包摂水和物）と呼ばれている。この籠型構造を形成しているのは水分子の水素結合であり、この中に他の分子を取り込むことにより、この結晶構造が安定化する。天然には、炭酸ガスを包接する CO_2 ハイドレート、メタンガスや空気を包接する CH_4 ハイドレート、Air ハイドレートの存在が知られている。しかし、それらの存在条件が高圧条件下に限定されるため、結晶構造レベルでの生成機構に関する研究はあまり行なわれていない。

本研究では、まず、低温常圧条件下でX線回折法を用いることにより、フロリダ半島沖の海底より掘削されたメタン含有物がI型の結晶構造の CH_4 ハイドレートであり、粒径が1mm以上もある大きな単結晶が存在することを明らかにした。天然のメタン含有物がI型の CH_4 ハイドレートであると構造解析により同定できたのは初めてのことであり、メタンガスにより正確な埋蔵量の見積もりを可能にするものである。また、南極氷床より掘削されたAirハイドレート（ N_2/O_2 混合ガスのハイドレート）の格子定数の温度依存性を明らかにすることにより、Airハイドレートの格子定数が結晶毎に異なることを明らかにした。

この様な、結晶粒径の大きなハイドレート結晶の存在や格子定数の結晶毎での違いは、今までの化学工学的手法に基づいて生成された他のハイドレート結晶では報告されておらず、天然の環境下における様々な成長条件に原因があると考えられる。

そこで、天然のハイドレートの生成環境に似た、高圧、静置条件下におけるハイドレートの生成機構を明らかにすることを目的として、X線回折法の装置開発と、この装置を用いた CO_2 ハイドレートの生成実験を行なった。

Al合金製の円筒型高压容器とX線光学系を開発し、高エネルギーX線発生装置（200kV、90mA）を用いることにより、実験室レベルでの回折法を用いた高圧条件下でのその場観察を、可能にした。

その場観察により、 CO_2 ハイドレートの液相成長（水- CO_2 ）の核形成と成長に関して、以下のことが明らかになった。

- ・核形成には、数十分から数百分以上の induction time（核形成の誘導時間）が必要

- ・核形成直後の急速な成長、その後の非常に遅い成長過程がある

induction time の長さは、いったん凍結させた水(融解水)を使うことによって大幅に短縮されること、水中に溶存しているガス量と関係があること、を定量的に示した(Freezing-memory effect)。融解水中には、CO₂ 注入前から前駆体が形成されていると考えてデータ解析を行なった。その結果、液相中における CO₂ ハイドレートの核形成では、前駆体の形成が induction time を律速している、と考えることにより定量的に実験結果を説明することが出来た。さらに、この際の前駆体形成の活性化エネルギーは、4.7 kJ/mol であった。

核形成直後から数時間で、液相中の結晶化度が 15%程度まで CO₂ ハイドレートは成長した。その後、10000 時間においても結晶化度に変化は無く、液相全体の結晶化には極めて長い時間を要することが明らかになった。この非常に遅い成長の原因は、核形成直後に、水と CO₂ 界面に生成されたハイドレート層が反応に必要な CO₂ 分子および水分子の供給を阻害しているためで、ハイドレート中の分子拡散が、ハイドレート成長の律速過程であると考えられる。そこで、固相成長(氷-CO₂)のその場観察を行なうことにより、CO₂ ハイドレート中の分子拡散で律速された成長速度を求めた。氷粒子を用いた固相成長では、反応表面積を大きくし、かつ、反応表面積を定量的に見積もることが出来る利点がある。氷と CO₂ からの生成過程では、水の場合のような長い induction time や初期の急速な生成は存在せず、ほぼ連続的に成長するのが観察され、数週間にわたって徐々に成長する過程を観察した。その結果、ハイドレート中の CO₂ 及び水分子が拡散する相互拡散係数は、263 K では $7.4 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ で、拡散の活性化エネルギーは 38 kJ/mol であることが明らかにされた。この活性化エネルギーは、氷中の自己格子間分子の拡散の活性化エネルギーと同程度であった。

以上の結果から、水と CO₂ の混合液中における CO₂ ハイドレートの形成過程の律速過程は、CO₂ ハイドレート結晶中の CO₂ 及び水分子の拡散であることが明らかにされた。さらに、得られた相互拡散係数から見積もると、1 mm のハイドレート層が生成されるためには、年オーダーの時間が必要になることが明らかにされた。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	本 堂 武 夫
副 査	教 授	香 内 晃
副 査	助教授	古 川 義 純
副 査	助教授	成 田 英 器
副 査	教 授	市 川 和 彦

学 位 論 文 題 名

Experimental studies on formation mechanism of clathrate hydrate crystals

(クラスレート・ハイドレートの生成機構に関する実験的研究)

クラスレート・ハイドレートは、水分子の作るクラスレート構造の中に他の分子(ゲスト分子)を包接することによりできる結晶であり、一般に低温・高圧力下で安定な物質である。自然界では、深海底に存在する CH_4 ハイドレートや CO_2 ハイドレートおよび極地氷床の深部に存在する Air ハイドレートが良く知られている。いずれも、地球環境科学の立場から興味深い物質であり、特に、 CH_4 ハイドレートは炭素循環やエネルギー資源の視点から、また CO_2 ハイドレートは温暖化防止という視点から、最近注目を集めている。しかし、それらの存在条件が高圧条件下に限定されることと反応が極めて遅いために、生成速度の定量的測定や生成機構に関する研究はほとんど行なわれていない。

本研究では、まず、X線回折法を用いることにより、天然のガスハイドレートの結晶構造、格子定数、熱膨張係数などの測定を行なっている。フロリダ半島沖の海底より掘削されたメタン含有物が I 型の CH_4 ハイドレートであること、および格子定数を初めて測定した。また、南極氷床より掘削された Air ハイドレート (N_2/O_2 混合ガスのハイドレート) の格子定数の温度依存性を測定し、小さい分子をゲストとするハイドレートの熱膨張係数を初めて明らかにした。

次に、天然のハイドレートの生成過程、生成機構を明らかにするために、高圧、静置条件下における CO_2 ハイドレートの生成実験を行なっている。本研究の特徴は、高圧容器内のハイドレート生成過程を X線回折法で観察する点にあり、高エネルギー X線発生装置 (200kV、90mA) と新たに開発した X線光学系を

用いて、高圧条件下でのその場観察を可能にした。

この装置を用いることによって、氷粒子による固相成長過程(氷- CO_2)における CO_2 ハイドレートの成長過程を数週間にわたって観察し、その成長速度を初めて測定した。この成長速度データを解析することによって、 CO_2 ハイドレート中の分子拡散係数およびその活性化エネルギーを導出した。さらに、この結果を用いて、自然界における CO_2 ハイドレートの生成過程を定量的に議論できることを示した。また、液相成長(水- CO_2)における induction time (核形成の誘導時間)が、数十分から数百分の広い範囲に分布することに着目して、同じ条件における生成実験を繰り返し行い、核形成頻度を求めた。その結果、一旦凍結させた水(融解水)による核生成促進効果(Freezing-memory effect)および溶存ガスの効果を初めて定量的に明らかにした。

以上の結果は、クラスレート・ハイドレートの生成機構に新たな知見を与えると同時に、天然におけるガスハイドレートの存在状態や生成過程を定量的に議論するために欠くことのできない重要な基礎データを与えるものである。審査員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院課程における研鑽や取得単位なども併せ申請者が博士(地球環境科学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと判定した。