

メタンハイドレートの比表面積の測定 Specific surface area of methane hydrate

清水勇希 (北見工業大学), 八久保晶弘 (北見工業大学),
竹谷敏 (産業技術総合研究所), 青木輝夫 (気象研究所)

Yuki Shimizu, Akihiro Hachikubo, Satoshi Takeya, Teruo Aoki

1. はじめに

メタンハイドレート(MH)は将来のエネルギー資源として注目されている。MH 結晶の表面積は結晶の生成・解離速度に関わる重要な要素と考えられるが、その大きさの実測例は極めて少ない。先行研究では、MH の単位重量当たりの表面積である比表面積 (specific surface area: SSA) の測定に窒素吸着を利用しており¹⁾、 $0.3344 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ の値が得られている。しかしながら、窒素を用いたガス吸着法では液体窒素温度における窒素の蒸気圧 (大気圧) が高いため、SSA が $1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 以下の比較的小さい試料の測定には不向きである。また一方では、メタンを用いたガス吸着法により $0.8\sim 1.2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ の値が得られているものの²⁾、電子顕微鏡写真はサブミクロンオーダーの微細な凹凸が MH 結晶表面に存在することを示しており、結晶表面が解離することで SSA が増加している可能性がある。そこで本研究では、MH 結晶表面の解離を防ぎ、メタン吸着法により MH 結晶表面の SSA を測定し、これらの先行研究の結果との比較を行なった。

2. 試料生成および測定方法

SSA 測定にはガス吸着法を利用した自作の装置を用いた³⁾。まず、一定量のヘリウム (非吸着ガス) を液体窒素温度の試料容器内に拡散させ、その圧力変化から試料容器内のデッドスペース体積を測定した。次に、メタン (吸着ガス) に関して同様の測定を行なった。ヘリウムとメタンそれぞれの測定結果では、試料表面にメタンが吸着する分、両者の圧力に差が生じる。このメタン吸着量には圧力依存性があるため、BET 法⁴⁾を用いて、吸着等温線から BET プロットを求めた。本研究ではメタン飽和蒸気圧の 7-20% の領域で BET プロットの直線関係が得られ、その切片と傾きから単分子吸着量と吸着熱を求め、分子占有面積と試料質量を用いて SSA に換算した。

以下、詳細な実験手順について述べる。まず、蒸留水を凍結させた氷から微細な粉末氷をマイクロームで約 5g 削りだし、これを耐圧容器 (容積 30mL) に入れ、上記の方法で粉末氷の SSA を測定した。次に、粉末氷を液体窒素温度に保ったままメタンを液化させて耐圧容器内に導入し、これを 0°C までゆっくり昇温させ、気化したメタンで平衡圧以上に加圧した。耐圧容器内では氷が融解し始める温度で急激に圧力が減少し、氷がほぼ全て MH に変換されて圧力はほぼ一定値となった。その後、氷を完全に融解させ MH に変換させるため、耐圧容器を $+1^\circ\text{C}$ で約 1 日間保持した。生成した MH を液体窒素温度に保ち、液化した余剰メタンを真空ポンプで数時間かけて排気し、今度は MH の SSA を測定し、元の粉末氷の SSA と比較した。最後に、耐圧容器温度を常温にして MH を完全に解離させ、ガス重量・水重量をそれぞれ求め、MH の水和数が 6 であると仮定して、その純度を計算した。

なお、MH 生成時に粉末氷が 0°C で急激に融解し、結晶サイズおよび比表面積が大幅

に減少した可能性を考え、 -18°C の低温室に耐圧容器を保存し、粉末氷の表面だけにMHを生成させた別実験を実施した。また一方では、MHのSSA測定後、液体窒素温度で真空状態にした耐圧容器を密閉したまま -50°C 、 -30°C 、 -20°C 、 -10°C の各温度で約1日保存し、MH解離後の試料のSSAについても同様に測定した。その場合、最後に測定するガス重量はそれぞれの温度で解離せずに残ったMHに取り込まれたメタンのものであり、MH解離前のMH重量については、MHの純度が100%であり、水和数が6であると仮定して水重量から推定した。

3. 測定結果および考察

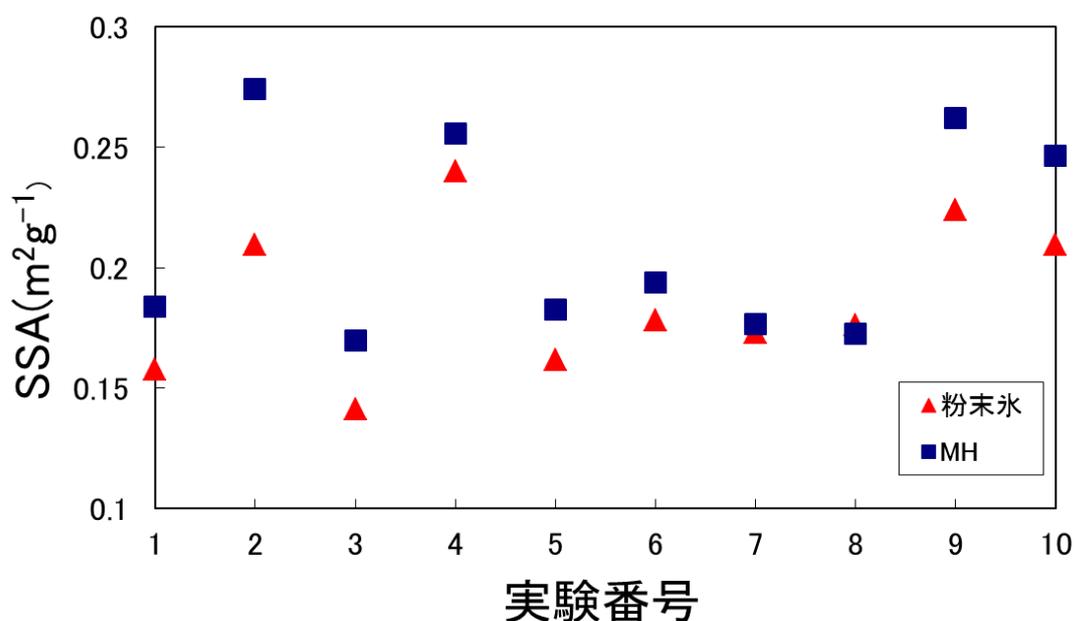


図1 粉末氷とMHの比表面積SSA

MHを生成する前の粉末氷、およびMH生成後のMHのSSAの測定結果を図1に示した。測定は計10回実施され、粉末氷およびMHのSSAはそれぞれ $1400\sim 2400\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 、 $1700\sim 2700\text{m}^2\text{g}^{-1}$ の範囲にあった。これらの試料のMH純度は、後述する実験番号9と10を除き、93~96%の範囲にあり、粉末氷のほとんどがMHに変換されたことを示唆する。なお、実験番号2と4については、マイクロトームのステージ上昇率を小さくして極めて微細な粉末氷を生成したものであり、他の試料と比較してSSAが大きい。このように、粉末氷のSSAは試料ごとに異なるものの、粉末氷からMHに変化した場合、SSAはほぼ同じか、やや増加するものが多かった。

試料によってSSA増加率にこのような違いがみられる理由については不明な点が多い。特に、粉末氷を 0°C で融解させる際、氷の融解速度が早すぎて粒子そのもののサイズが増加した可能性は否定できない。その場合、MHのSSAは氷のそれよりも減少することが期待される。しかしながら、 -20°C で粉末氷の表面だけにMHを生成させた実験番号9と10(MHの純度はそれぞれ48%、46%)の結果は他の試料と同様、MHのSSAが増加している。したがって、実験番号1-8では、MH生成時の粉末氷の極端な融解による粒子肥大化は起こらず、粉末氷のサイズ・形状がそのままMHにほぼ引き継がれたと考えられる。実際、MH試料を耐圧容器から取り出すと、 $+1^{\circ}\text{C}$ で約1日置か

れたにもかかわらず、MH 粒子は極めて細かく、最初の粉末氷と区別がつかなかった。ただし、現段階では定量的な議論ができないため、粉末氷と MH 粒子それぞれの粒度

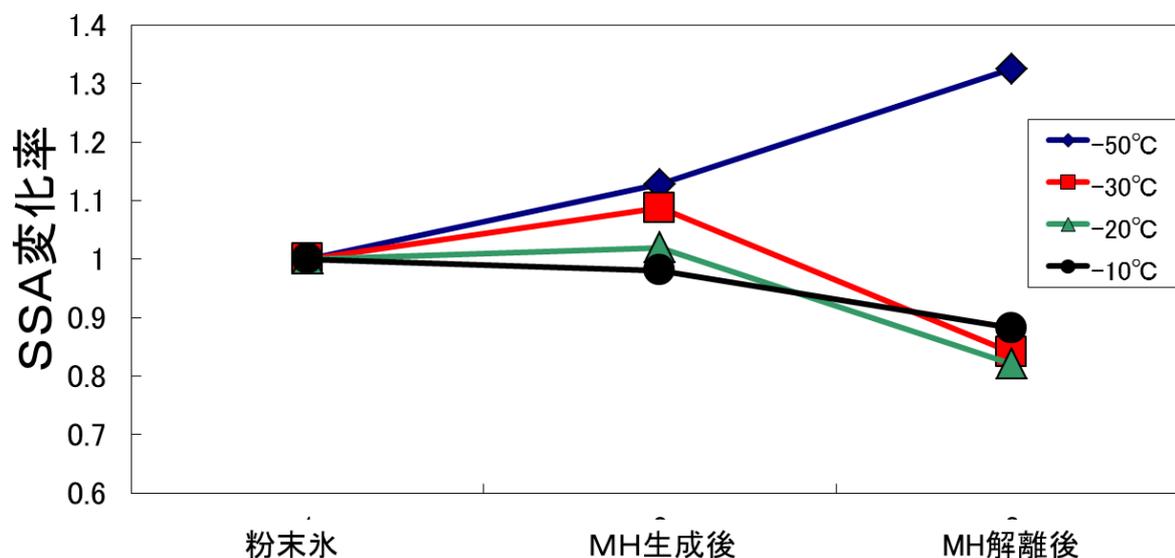


図 2 MH の解離による SSA の変化

測定については今後の課題である。

最後に、MH の SSA 測定後に試料容器を密閉したまま一定温度に静置し、MH 解離後の SSA が元の粉末氷の SSA からどのように変化したかを図 2 に示した。-50°C の試料を除き、MH 解離後の SSA はいくらか減少し、元の粉末氷の値を下回った。これは、試料容器内で MH が解離して生成した氷の焼結過程が進んだものとみられる。一方、-50°C では MH 解離後に唯一、SSA が増加している。水蒸気圧は温度低下に対し指数関数的に減少するため、氷の焼結過程は進みにくい。すなわち、一部解離せずに残った MH 表面の凹凸に加え、MH が完全に解離した後に氷表面に残された凹凸が SSA を増加させたとみられる。

5. まとめ

粉末氷から MH を生成した場合、MH の SSA は粉末氷のそれから約 1 ~ 2 割増加した。これは MH の結晶表面がマイクロに凸凹しておらず、SSA は氷よりやや大きい程度に留まることを示唆している。窒素を吸着ガスに用いた先行研究¹⁾の結果とは、オーダーはほぼ同じと言えるが、一方で Kuhs 他の先行研究²⁾とは 1 オーダー近くの違いが見られる。これらの先行研究に関しては、MH 試料の取り扱いやその生成方法に不明な点が多く、試料への霜の付着や、MH 結晶表面での解離による凸凹の形成など、二次的な変化をとらえている可能性もある。

今後は、これらの試料表面での電子顕微鏡観察を実施し、解離していない新鮮な MH 結晶表面に本当にマイクロな凸凹があるのか、また昇温させると結晶表面はどのように変化するのか、などを調べていく予定である。

謝辞

本研究は科研費（基盤研究 C: 22540485）の助成を受けた。

【参考・引用文献】

- 1) 八久保晶弘, 山口悟, 谷川朋範, 堀雅裕, 杉浦幸之助, 庭野匡思, 朽木勝幸, 青木輝夫, 2012: ガス吸着法による積雪比表面積測定装置の開発, *北海道の雪氷*, **31**, 45–48.
- 2) Kuhs, W. F., Genov, G., Goreshnik, E., Zeller, A., Techmer, K. S. and Bohrmann, G., 2004: The impact of porous microstructures of gas hydrates on their macroscopic properties, *International Journal of Offshore and Polar Engineering*, **14**(4), 305–309.
- 3) Wang, X.-L., Sun, C.-Y., Chen, G.-J., Yang, L.-Y., Ma, Q.-L., Chen, J., Tang, X.-L. and Liu, P., 2009: The specific surface area of methane hydrate formed in different conditions and manners, *Science in China Series B: Chemistry*, **52**(3), 381–386, doi:10.1016/S1004-9541(09)60043-4.
- 4) Brunauer, S., Emmet, P. H. and Teller, E., 1938: Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, **60**, 309–319.