

比表面積測定によるアルゴンハイドレートの自己保存効果の検証

Self-preservation phenomena of argon hydrate detected by measuring specific surface area

池浦 有希¹, 八久保 晶弘¹, 竹谷 敏²

Yuki Ikeura¹, Akihiro Hachikubo¹, Satoshi Takeya²

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

ガスハイドレート (GH) は包接化合物の一種である。氷点下温度での GH 分解時には、放出される水分子が GH 表面で氷膜を生成し、分解を抑制すると考えられる。この現象は、GH の自己保存効果と呼ばれる。自己保存効果の詳細なメカニズムの解明には未だ至っておらず、特に GH 分解時の結晶表面の状態に関する情報が乏しい。本研究では、自己保存効果のあるアルゴンハイドレートに注目し、結晶表面での氷膜形成をガス吸着式装置を用いた比表面積測定により推定し、結晶の比表面積と自己保存効果との関係を調べた結果を報告する。

1. はじめに

ガスハイドレート (GH) は包接化合物の一種であり、水分子が水素結合してできたかごの中にガス分子が包接された化合物である。GH は低温高圧下で安定であり、メタンハイドレート (MH) は結晶体積の約 170 倍のガスを貯蔵できることが知られている。このことから、GH はエネルギー資源や、ガスの貯蔵、運搬媒体に利用できると考えられている。

GH にはいくつかの結晶構造をとることが知られている。例えば、MH は結晶構造 I 型、アルゴンハイドレート (Ar-H) は結晶構造 II 型をとる。氷点下温度での GH の分解時には、放出される水分子が GH 表面で氷膜を生成し、分解を抑制すると考えられている¹⁾。この現象は、GH の自己保存効果と呼ばれる。自己保存効果の詳細なメカニズムの解明には未だ至っていない。仮に氷膜が形成しない場合、分解により GH 表面は荒れ、比表面積は増加すると考えられる。逆に氷膜が形成される場合は、氷膜により GH 表面が滑らかになり分解が抑制されることから、比表面積は未分解の GH と比較して、変化は少ないと考えられる。

結晶構造 I 型である MH の自己保存効果に関する研究については、温度を上昇させて分解する昇温法、急減圧させて分解する減圧法のどちらも行われているが、同じく自己保存効果が起こるとされる¹⁾ Ar-H の減圧法による自己保存効果の検証は行われていない。さらに、Ar-H の自己保存

効果発現時、その結晶表面の比表面積を測定し、氷膜形成との関連について議論した例はない。本研究では、実験後の重量測定から Ar-H の残存率を求めることで自己保存効果の有無を調べ、Ar-H 表面での氷膜形成を比表面積測定により推定する方法で、結晶比表面積と Ar-H の自己保存効果との関係を調べた。

2. 実験手法

(1) 試料の作成方法

液体窒素中に蒸留水をスプレーで噴霧し、氷球を生成した。これを -20°C の低温室内でふるいにかけて、106-180 μm のサイズの微小サイズの氷球を分取し、3 g を 30 mL 耐圧容器に封入した。次に、図 1 のシステムを用いて、以下の手順により、Ar-H が生成可能な圧力までアルゴンを加圧し、微小氷球サイズの Ar-H 生成を目指した。

まず、微小氷球の入った耐圧容器 (試料容器) をシステムに接続し、液体窒素温度に冷却後、試料容器およびチューブ内を真空ポンプによって真空引きした。その後、アルゴンボンベからシステム中央部の 150 mL 耐圧容器に一定量のアルゴンを導入し、圧力が安定した後、液体窒素温度に冷却された試料容器のコイル管部分でアルゴンを冷却しながら、アルゴンを液化させて導入した。試料容器を液体窒素トラップから外し、氷水のバスに浸して 0°C まで徐々に昇温させ、微小氷球をゆっくりと融解させながら、アルゴンガスと融解

¹ 北見工業大学

Kitami Institute of Technology

² 産業技術総合研究所

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

水とを反応させて Ar-H を生成した。なお、0°C のままでは未反応の氷ないし水が残存する可能性があるため、Ar-H 生成による試料容器内の圧力低下がみられなくなってから、試料容器を+1°C で約 9 時間、恒温槽を用いて温度制御を行ない、平衡圧以上で保持したまま、加圧下で全ての水を Ar-H に変換した。

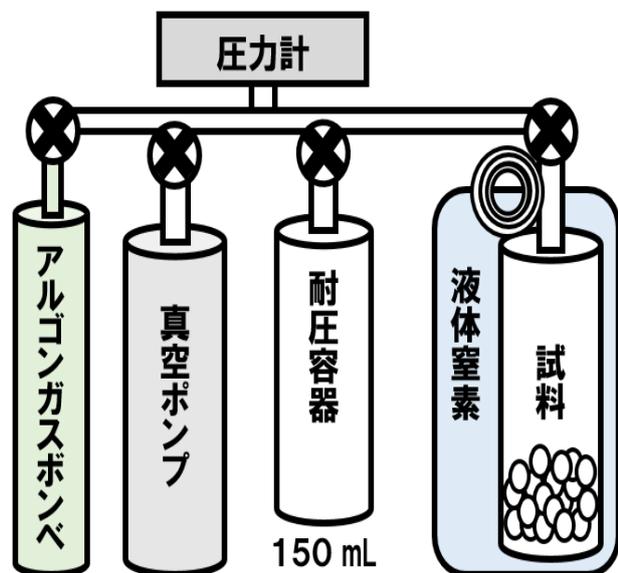


図 1 アルゴンガス導入システムの配管図

(2) 試料の分解方法

Ar-H の分解実験では、-50°C・-30°C・-20°C・-10°C・+1°C の 5 種類の温度条件下でそれぞれ 1 分、10 分間、100 分間の分解を行なった。分解方法には、耐圧容器を大気圧まで急減圧させる減圧法を用いた。減圧後 1 分・10 分・100 分の 3 種類の分解時間を経過した、それぞれの Ar-H 試料を液体窒素で固定し、分解を終了させた。

分解温度については、-10°C の温度条件は恒温槽で設定し、-50°C・-30°C・-20°C の 3 つの温度条件はそれぞれの温度に設定された低温室で実験を行なった。任意の温度条件に設定後、加圧していた耐圧容器のバルブを一気に開放し、大気圧（平衡圧以下）まで急減圧させた。その際、加圧分のガスはテドラーバッグに放出し、所定の分解時間中は耐圧容器とテドラーバッグを接続したまま、大気圧のアルゴン環境下で分解させた。

(3) 比表面積測定

比表面積測定にはガス吸着法を利用した装置（図 2）を用いた。本装置は本来、積雪の比表面

積を測定するために開発されたものであり、吸着ガスにメタンを用いることで、3~300 m² kg⁻¹ の範囲の試料の比表面積を測定誤差 3% 以内で求めることができる²⁾。

比表面積の測定手順について述べる。まず、試料の入った試料容器を液体窒素温度下で昇華・解離させずに真空排気し、非吸着ガスである少量のヘリウム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（試料を除いた、試料容器内の空間体積）を測定した。次に、吸着ガスである少量のメタンを同様に試料容器内に拡散させた。上記の例における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、後者のほうが低下する。このメタン吸着量の圧力依存性（吸着等温線）を求め、BET 法を用いて BET プロットを描き、その直線式の切片と傾きから試料の比表面積を計算して求めた。

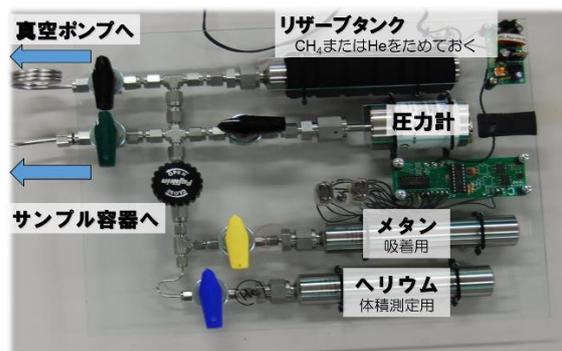


図 2 比表面積測定装置

(4) Ar-H 残存率の測定

以下の手順で Ar-H の残存率を重量測定から求めた。まず、前述の(1)の手順で封入した 3 g の氷がアルゴンガスと反応し、全て Ar-H に変換されたと仮定する。これを液体窒素温度で固定し、余剰アルゴンガスを真空ポンプで完全に真空引きしてから、常温に戻した耐圧容器内で Ar-H を分解させた。分解ガスと水の入った容器重量を測定後、加圧状態のガスを静かに抜いて、アルゴンが 1 気圧分残った状態でさらに重量を測定した。上記の方法を用いて、Ar-H のゲスト・ホストそれぞれの重量を独立して求めることができる。その結果、ゲスト・ホストのモル比である水和数は 6.22 と求められた。

(2)の分解実験後、残存する Ar-H についても上記と同じ方法を用いて重量測定を行ない、アル

ゴンガス重量を求めた。試料は部分的に分解しているため、分解前の状態の試料と比較すると分解ガス重量が小さくなっている。これらの比較測定によって、Ar-Hの残存率を計算して求めた。

3. 作成した氷球と Ar-H の光学顕微鏡写真

まず、図3に作成した氷球、図4に Ar-H の顕微鏡写真を示す。



図3 作成した氷球の写真

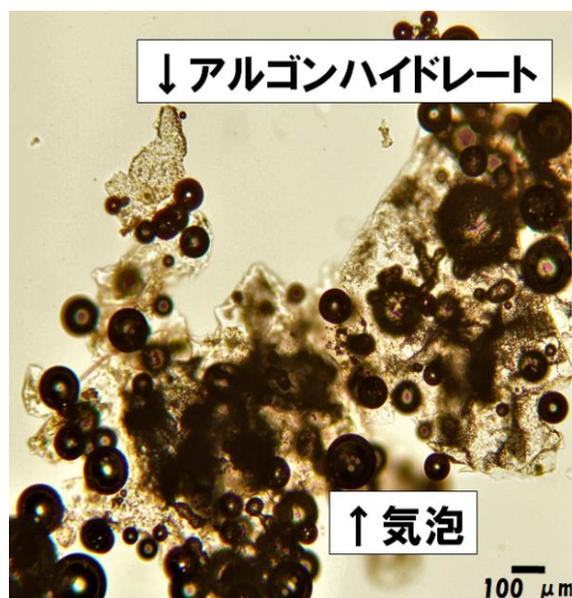


図4 氷球から作成した Ar-H の写真

図3の氷球は、様々なサイズの小さな氷球が結合しており、この顕微鏡写真からわかる氷球の代表的な直径は、106-180 μm より明らかに小さい。こ

の氷球試料の比表面積を測定すると $73 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ であり、この値の球相当粒径である $90 \mu\text{m}$ はふるいの目よりも小さく、結果は調和的である。このことから、氷球がふるいを通じた際に、複数の小さな氷球が結合して“だま”の状態になっていたと推察される。

図4は Ar-H のみを観察するため、氷と同じ屈折率を持つフロリナートに浸して -20°C の低温室で観察した際の写真である。写真に写っているのは、分解によって生じたアルゴン気泡（黒い球状の物体）と Ar-H（不定形の透明な結晶）である。なお、未分解の Ar-H 比表面積を測定すると $114 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ であり、球相当粒径は $57 \mu\text{m}$ と小さい。このことは、試料生成時に元の氷球よりもやや小さな Ar-H 粒子ができたことを示している。なお、写真では分解時の様子をみているため、Ar-H 結晶表面に観察される非常に微細な構造（図4）は分解時のみに観察されるものかもしれない。

したがって、氷球をゆっくり融解させながらガスと反応させて Ar-H を作成しても、元の氷球と同程度のサイズの Ar-H にはならないことがわかった。さらに、Ar-H の比表面積は元の氷球の状態から 1.6 倍程度増加することがわかった。

4. Ar-H 残存率と比表面積の温度依存性

Ar-H の残存率の温度依存性を図5に、比表面積の温度依存性を図6に示す。

Ar-H を1分間だけ分解した場合、全ての温度条件で残存率は90%以上であった。10分間分解した場合は、 -50°C から温度が上がるにつれ残存率は60%台まで低下していき、 -10°C のみ約80%の残存率であった。さらに、100分間分解した場合、 -50°C と -30°C の残存率は10%以下で試料の大半が分解していたのに対し、 -20°C と -10°C では40~50%の Ar-H が残存していた。以上のことから、Ar-H は -20°C 、 -10°C で自己保存効果がみられる。

以上のことを念頭に、Ar-H の分解前後の比表面積の変化に注目する。図6中の比表面積が $110 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ 付近の帯は、分解前の Ar-H の比表面積を示している。図5で自己保存効果が確認されなかった -50°C および -30°C では、未分解の比表面積よりも大きく増加するケースが多かった。これは急減圧・Ar-H 分解時に急激に結晶表面が荒れ、スポンジのような多孔質の氷に覆われた状態、または分解で生じた極めて細かい霜結晶が結晶表面

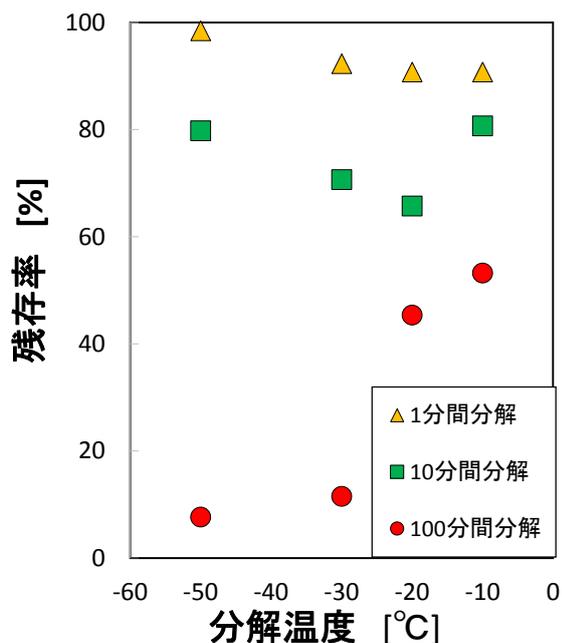


図5 Ar-Hの残存率の温度依存性

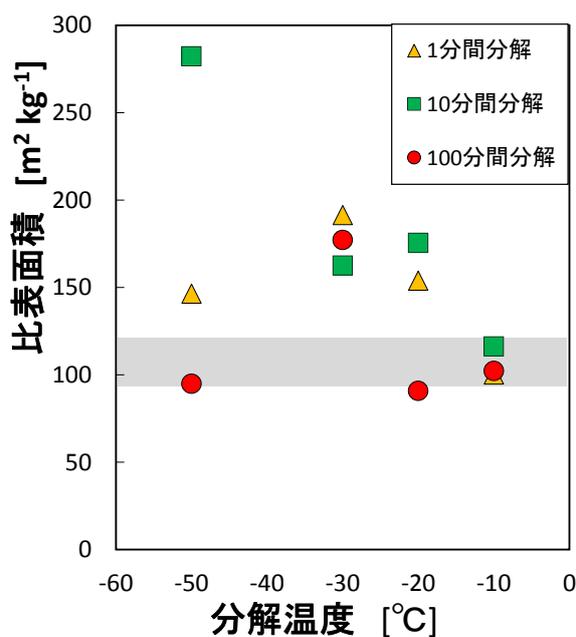


図6 Ar-Hの比表面積の温度依存性

に大量に付着した状態だった、と予想される。なお、 -50°C の100分間分解では比表面積は元の値と同程度まで低下しているが、Ar-Hがほとんど残存しない状態で氷の昇華による比表面積の低下が起きたと考えられる。

一方、顕著な自己保存効果が確認された -10°C では、分解後のAr-Hの比表面積は未分解状態とほぼ等しい値を示した。このことから、自己保存効果発現時、結晶表面に氷膜が形成されて、分解前のAr-Hと同様の表面状態が維持されたのではないかと考えられる。

【参考・引用文献】

- 1) 竹谷敏, 2013: クラスレート水和物の分解と氷の結晶成長: 自己保存効果のメカニズム, 低温科学, **71**, 153-160.
- 2) Hachikubo, A., Yamaguchi, S., Arakawa, H., Tanikawa, T., Hori, M., Sugiura, 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.