

# キセノンハイドレートの成長と解離過程

○古川翔平, 島田互 (富山大・理)

## 1. はじめに

クラスレート・ハイドレートとは、水分子がカゴ状構造をとり、その中に分子（ゲスト分子）を取り込んだ結晶である。ゲスト分子が気体である場合、ガス・クラスレート・ハイドレートと呼ばれ、メタンガスが含まれているものはメタンハイドレートと略される。

これらのクラスレート・ハイドレートは、天然ガスの輸送・貯蔵手段になるという工業面での期待が持たれている。このクラスレート・ハイドレートの貯蔵では、自己保存効果と呼ばれる本来解離条件下での解離抑制を利用しているが、この発現条件や抑制メカニズムはよく理解されていない。さらに、メタンハイドレートは低温・高圧条件下でないと生成されず、実験的研究は難しいとされている。

そこで、本研究ではメタンハイドレートと同じ結晶構造で、より低圧でも安定なキセノン (Xe) ハイドレートを用い、Xe ハイドレートの解離の様子を“その場観察”し、解離抑制の発現条件を求めた。

## 2. 実験方法

銅製の試料カップ (φ 10mm×5mm) に市販の水を一辺が 5mm の立方体に整形し、ステンレス製の低温高圧セルに置く (図 1)。低温高圧セル内は、液体窒素により銅ブロックが冷却され、試料カップを一定温度に保つことができる。また、真空ポンプと Xe ガスボンベで任意の Xe ガス圧力に調整できる。

実験は、低温高圧セル内を真空引きと Xe ガス圧入で Xe ガスに置換した。その後、一定の圧力・温度にして核生成を行い、その様子を観察した。共焦点顕微鏡(Lasertec, 1HD200)を用いて観察し、同時にデジタルカメラで結晶成長・解離過程を動画として記録した。

## 3. 実験結果

氷表面に Xe ガスを加圧して、核生成させ、所定の圧力・温度に設定した。ハイドレートの成長に必要なとされる水分子は氷表面から供給されるので、氷とハイドレート境界には「くぼみ」が観察された。

真空引きを行い、減圧するとハイドレートは解離を始め、ガスと水蒸気が放出される。この解離現象は吸熱反応のため、ハイドレート表面は急冷される。このため一旦放出された水蒸気は再びハイドレート表面で氷膜を形成する (図 2)。したがって、この氷膜の下でハイドレートの解離が続く。ここで、Xe ガスが粒界を動かして放出されるパターンと、氷膜を破って放出されるパターンの二種類の解離過程が観察された。粒界が存在するところの氷は多結晶、氷膜を破ったところの氷は単結晶であると考えられ、分解時にできる氷膜の潜熱量と大きく関係していると考えられる。

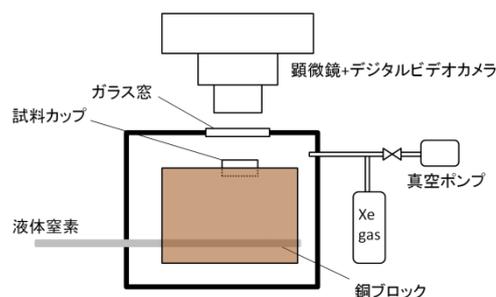


図 1. 実験装置

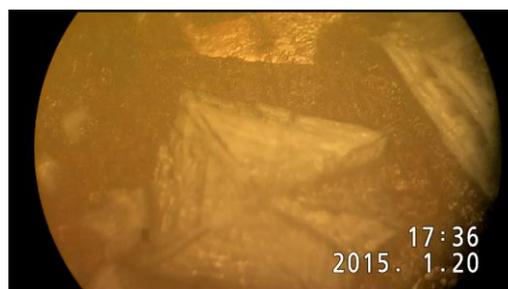


図 2. 解離中の Xe ハイドレート

中央 (白) は厚いハイドレート、その周囲 (黒) は薄いハイドレートでそれぞれ氷に覆われている。