

令和元年6月14日現在

機関番号：32682

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04952

研究課題名(和文) ガラスビーズ中で成長するTHFハイドレートの形態形成

研究課題名(英文) Pattern formation of Tetrahydrofuran Clathrate Hydrates formed in Silica Beads

研究代表者

長島 和茂 (Nagashima, Kazushige)

明治大学・理工学部・専任教授

研究者番号：70339571

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：海底堆積物中においてメタンハイドレートが形成する多様な形状(層状、粒状、塊状)の形成の仕組みは分かっていないため、その理解を目的としてガラスビーズ(土のモデル)および水とテトラヒドロフラン(THF：ゲスト分子)を混合したモデル系におけるTHFハイドレートの形成実験を行った。多様な形状を再現することには既に成功しており、本研究においてゲスト分子が不足した条件下で起こる拡散律速の影響や堆積物中の含水比の影響というメタンハイドレートの生成過程を考える上での重要なファクターをモデル実験に取り入れて、ハイドレート形状やサイズに及ぼす効果を見出して、その機構に対して定性的なモデルを提案することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、海底エネルギー資源であり温暖化ガス源である海底メタンハイドレートが自然界の長い年月をかけて形成したダイナミクスへの理解を深めるとともに、身近な現象であるが実は謎が多い霜柱の形状の形成の理解にも通じる自然科学的意義がある。さらには、ハイドレートが固形粒子を排除するときの多様な形状やサイズへの理解が深まったことは、現在研究が進んでいる氷結晶の多様な成長形を鋳型とする多孔質材料の製造法という工学面に対する基礎的知見としても意義深いと考える。

研究成果の概要(英文)：In order to clarify formation mechanism of variety patterns(layered, nodular, and massive) of methane hydrates in oceanic sediments, Tetrahydrofuran(THF) clathrate hydrates were grown in a model system composed of silica beads(soil model), water and THF which is easier to form the hydrates than methane. As a results, variety patterns of methane hydrates were experimentally reproduced. The effect of the diffusion of guest molecules on the hydrate pattern formation was shown. The mechanism of pattern formation was qualitatively presented.

研究分野：結晶成長学

キーワード：メタンハイドレート THFハイドレート 結晶成長 形態形成 堆積物 一方向凝固

1. 研究開始当初の背景

海底メタンハイドレートは多様な形状で海底堆積物中(土中)に存在することが海底サンプルの回収により分かっている。Malone はそれらの形状を、分散状、層状、粒状、塊状の4つに分類した[1]。なぜ、これらの4つ形状が形成するかは分かっていない。自然現象を理解するために室内実験は有効である。高压容器内に土と水を封入してメタンガスで加圧することで、海底下の環境を模してハイドレートの形成過程を再現する実験が多く行われてきた。ところが、分散状以外の3つの形状は再現できていない。分散状は、土粒子の間隙でハイドレート微結晶が析出したものであり比較的容易に生成可能である。ところが、土粒子の間隙サイズよりも大きな結晶形状である層状や粒状、塊状の形成の再現には成功しておらず、海底メタンハイドレートの形態形成の理解は十分でない状況にある。

メタンハイドレートの室内実験の難しさの一因は、高压下においてもメタンは水に十分に溶存しないため、メタンハイドレート結晶内のメタン組成に比べて水中のメタン溶存量が少なく、結果としてメタンというゲスト分子の拡散が結晶成長過程を大きく律速(遅く)して大きな結晶へと成長するには自然界の途方もない長い時間スケールが必要なためと考えられる。

そこで研究代表者は、ゲスト分子にはハイドレートの生成が容易な THF (テトラヒドロフラン:水と任意の組成で混合可能であり、1気圧 4.4 においてハイドレート結晶を形成する)を用いたモデル系を使用している。また、土粒子のサイズの不均一さを回避するために粒径が均一なガラスビーズをモデル物質として用い、水、THF、ビーズを混合したサンプルを用いて、一方向凝固法という結晶成長法による再現実験を行ってきた。この結果、既に分散状、層状、粒状、塊状の THF ハイドレートをビーズ内に形成することに成功している[2-4]。そして、ビーズには、大小2種類の粒径(2 μm と 50 μm)のものを用い、その混合比(横軸)と結晶成長速度(縦軸)を変数として、形状と生成条件を関連付ける形のダイヤグラムにまとめあげた(図1)。また、霜柱の形成機構と結晶成長における形態形成理論を融合して、ビーズ内のハイドレートの形態形成に対する定性モデルを提案した。

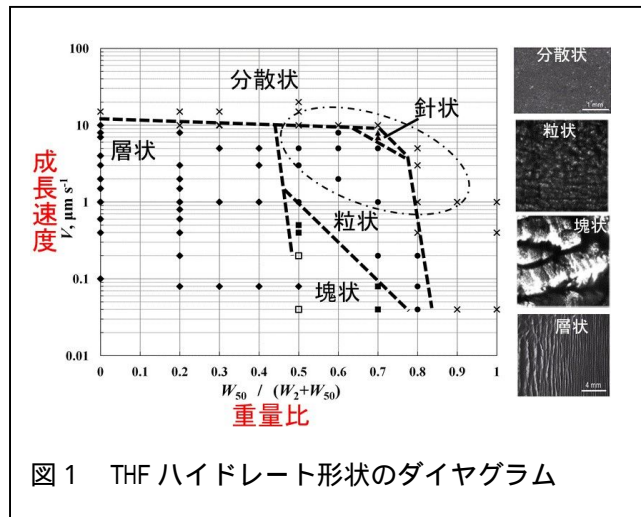


図1 THF ハイドレート形状のダイヤグラム

ところが、このモデル実験では、THF ハイドレートの生成が容易な結晶組成の THF 水溶液を用いているために、メタンハイドレートの生成過程の理解に重要なゲスト分子の拡散律速性の影響は考慮されていないという問題が残された。

2. 研究の目的

海底メタンハイドレートが堆積物中に多様な形状で形成した理由を解明するために、ガラスビーズと THF 水溶液を混合したモデル系における一方向凝固実験を行う。ただし、メタンハイドレートの形成過程における重要な素過程であるゲスト分子の拡散律速の効果を顕在化させたモデル実験を行う。これにより、ハイドレート形状やサイズに及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

サンプルは、THF 水溶液にガラスビーズ(直径 2 μm と 50 μm)を土のモデルとして混合したものである。サンプルセル(図2)は、2枚のガラス板とスペーサー(厚さ 0.5mm)からなる薄層セルである。セルサイズの影響を回避するために 150mm セルに加えて 300mm セルも使用した。

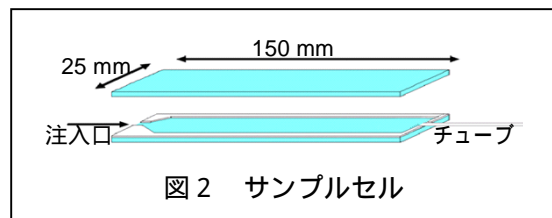


図2 サンプルセル

セル内にサンプルを注入して、一方向凝固装置(図3)の二つの銅ブロックに橋渡しするようにセットする。2つのブロックは図のように融点より高温と低温に設定する。これにより一定の温度勾配をブロック間のセル内に与えることができる。次に、セルの低温側の溶液注入口に冷却スプレーを一瞬だけ吹きかけて強制的に核形成をしてから、セルを 20 分静置することで初期のハイドレート領域を低温側に形成させた。その後、セルを

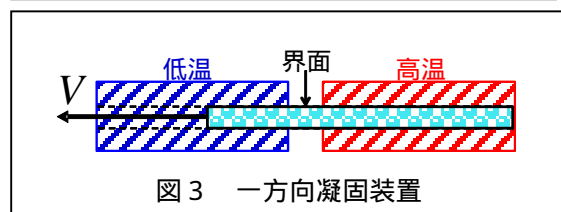


図3 一方向凝固装置

一定速度 V で低温側へ移動させることで、ハイドレートの結晶成長速度を制御した。セルはX軸ステージに接続されており、マイクロメーターの回転速度をパルスモーター制御することで、移動速度を $0.04 \mu\text{m/s}$ 以上の一定値で精密に制御可能である。

観察可能な開口部（ブロック間隔）は横幅 5mm のため、成長過程の全体の画像を得るために成長終了後に高温ブロックの温度を低温ブロックと同温度にして結晶を保持し、セルを一定距離ずつ移動させながら画像撮影し、それらの画像を配列させて全体画像（成長距離 25 mm 全体の画像）を作成した。

本実験は、セルの移動速度 V と2つの粒径のビーズの混合比を変数とする従来の実験方針に、さらに、THF 濃度と含水比（ガラスビーズの重量に対する溶液の重量の割合）も変数として実験を行った。なお、THF ハイドレートの結晶組成は $19.1\text{wt}\%$ （THF- $17\text{H}_2\text{O}$ ）であるため、その濃度の溶液ではゲスト分子の過不足なくハイドレートは形成可能であるが、本実験では、ゲスト分子が不足した影響（拡散律速性）を明らかにするために、低濃度の THF 水溶液を使用した。また、ガラスビーズは粒径 $2 \mu\text{m}$ ビーズのみの場合（図1の横軸が0の条件：層状が形成）と $2 \mu\text{m}$ と $50 \mu\text{m}$ のビーズを同じ重量比で混合した場合（図1の横軸が0.5の条件：粒状と塊状（一部、層状）が形成）を選定した。

4. 研究成果

(1) 層状ハイドレートの形成過程への影響

図4は、ガラスビーズ中で形成した THF ハイドレートの層状パターンである。白い部分がハイドレート領域（ビーズを含まない）であり、暗い部分がガラスビーズリッチな領域（ビーズ間隙に微細ハイドレートが形成）である。セル下方から光を照射し透過光で観察しているため、ハイドレート領域は輝度が高く、ビーズ領域では光が散乱して低輝度に観察される。また、縦方向の層が、途切れている場合（粒状が縦に配列している場合）も、層状に分類している点を断っておく。画像中のスケールバーは 1mm である。

比較のために従来の実験と同じ結晶組成のサンプルも用いている。また、便宜上、THF 水溶液の濃度の表記は、結晶組成（THF の過不足なし）を 100% とおいてその割合で濃度の低さを表している。

まず、先行研究[2-4]で明らかとなった知見をもとに、基本的な形成過程のプロセスを整理する。画像の左端の白い領域が最初に形成した層状ハイドレートであり、ガラスビーズを右方へ押しながら同時にビーズ内の溶液を取り込みながら形成している。また、ハイドレート成長に伴い、成長界面近傍のビーズ内の溶液が吸い取られていくことで含水比が低下すると、成長界面はもはやビーズを押しこたく成長する（臨界含水比）。つまり、ハイドレートは狭いビーズ間隙を成長して、ビーズと微細ハイドレートが混在した領域を形成する。その後、初期含水比に近い溶液リッチな領域にハイドレート結晶が到達すると再度ビーズを押しながら層状領域を形成するという過程を繰り返す。

次に、本研究の独自の結果である、THF 濃度が低い場合の特徴を結晶組成の場合と比較しながら述べる。図4に示した通り、THF 濃度が低い方が形成した層状ハイドレートの幅や間隔は大きくなることが示された。

図5は、セルの移動速度 V と THF 濃度の割合を変数として行った実験において層状ハイドレートの幅と間隔を解析した結果である。同じ THF 濃度では、成長速度が小さいほど層の幅や間隔は大きいという従来の結果を支持するとともに、同じ成長速度で比較すると THF 濃度が低い方が層の幅や間隔は大きいという新規な結果が得られた。

次に、なぜ THF 濃度が低い方（結晶化の材料が不足している方）が、幅の太い層状ハイドレートが形成されたのかを考察する。溶液の THF 濃度が

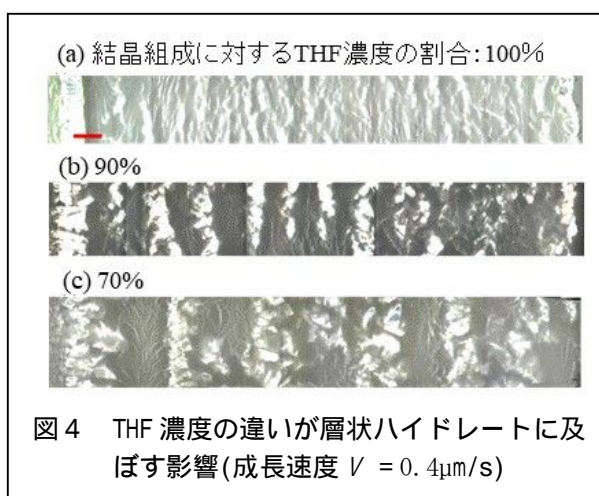


図4 THF 濃度の違いが層状ハイドレートに及ぼす影響(成長速度 $V = 0.4 \mu\text{m/s}$)

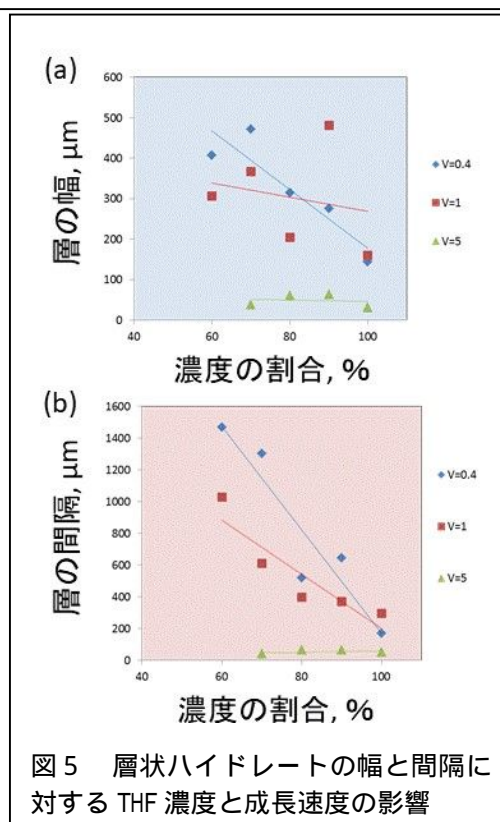


図5 層状ハイドレートの幅と間隔に対する THF 濃度と成長速度の影響

低い場合には、成長界面はガラスビーズ内の溶液を吸収すること（ビーズ内の溶液輸送）に加えて、THF 拡散という律速過程が加わる。なぜなら、結晶化に不足する THF が成長界面へと拡散しなければならないためである。事実、THF というゲスト分子の拡散律速のために、ハイドレートの成長速度は低下した（成長速度と THF 濃度の関係のグラフは紙面の都合上省略）。

そして、成長速度が小さい場合には、幅の太い層状ハイドレートが形成することは、前述（図 5）の通りである。成長するハイドレート結晶はビーズ内の溶液を取り込みながら結晶化するために結晶近傍の溶液量（含水比）が減少してしまうが、低速成長時には含水比の低下は時間的に緩やかに起こるために、遠方から結晶近傍へと溶液が輸送される過程に時間をかけることが可能であり、結果として成長界面近傍が臨界含水比（層状成長できない条件）にまで低下しづらかったため層の幅は大きくなりえたと考えられる。また、層の間隔が大きい理由に関しても、含水比が低下した領域の幅が長くなるためと考えられる。

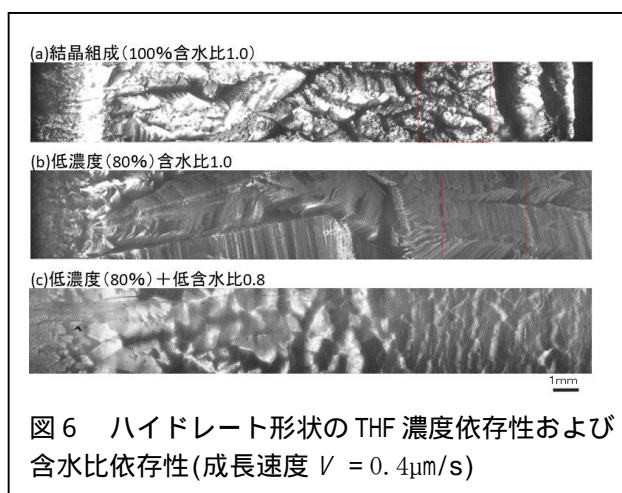
次に、低濃度に加えて低含水比の条件で行った実験結果を述べる。層構造の幅と含水比および V 依存性を解析したところ、先行研究が示す傾向の通り、含水比が低いほど層の幅は小さいという同様の結果であった（図は省略）。ビーズ内の含水比が臨界含水比にまで低下すると、成長界面はビーズを押しすることができない（層状ハイドレートの領域を押し広げられない）ため、初期の含水比が小さいほど臨界含水比に達しやすくなるために層の幅は狭くなったと考える。

（2）粒状および塊状ハイドレートの形成過程への影響

本節では、図 1 の通り結晶組成の溶液を用いた場合には粒状と塊状（一部、層状）が形成される条件、つまり 2 つの粒径のビーズの重量比が 1 : 1 の結果を示す。まずはじめに、低濃度という条件のみを追加した結果を述べ、その後、低濃度 + 低含水比の条件における結果を述べる。

図 6 は、(a) THF 濃度が結晶組成の場合（先行研究と同じ条件）、(b) 低濃度（80%）の場合および (c) 低濃度（80%）かつ低含水比（0.8）のハイドレート形状を示す（成長速度 $V = 0.4 \mu\text{m/s}$ ）。先行研究において見られた粒状や塊状は不定形であったが（(a) では塊状と、最後に一部層状が見られる）、低濃度で行った本結果 (b) はファセット（結晶面）やステップが見られる形状という特異な結果が得られた。また、画像は省略するが、低速度ほど結晶領域は大きいという従来の傾向が見られた。次に、(c) 低濃度 + 低含水比における結果を述べる。この場合、ハイドレートは、大きな粒状、つまり、塊状を前半（画像左半分程度）に形成して、後半（画像右半分程度）は層状を形成することが示された。

次に、なぜ図 6 (b) ではファセット状の結晶が成長し、図 6 (c) ではそれが見られなくなったかについて考察する。ビーズを含まない THF 水溶液中では THF ハイドレートは正八面体の形状を形成することが知られている。本手法である一方向凝固法では一方向へと結晶を強制的に成長させているために、正八面体が一方向へ引き延ばされた形状が観察できる（概ね、細長い四角柱あるいはその先端にピラミッド型が付いた形状）。図 6 (b) では、低濃度の効果が加わり成長速度が低下することで、より結晶の個性を反映した多面体形状が出現しやすくなったと予想している。また、海底下から回収されたハイドレートの形の分類



には対応しないため、モデル実験の条件が引き起こしただけの形状の可能性が高いと考えている。本実験における含水比は、実際の海底下よりかなり大きいためである。ところが、低濃度の条件に加えて、低含水比の条件も加えた結果（図 6 (c)）、相対的に固形不純物であるビーズの影響が顕著となることで、単結晶の特徴的な結晶面が見られない海底メタンハイドレートの特徴的パターンになったと考える。

次に、図 6 (c) の結果について考察する。低濃度低含水比の条件では、前半に塊状が成長して、後半には層状ハイドレートが形成した。このように、極端な形の変化が観察された。成長速度とビーズの混合比の条件は、先行研究が示す形のダイアグラムの層状と塊状の条件の境界付近に対応する。この結果、同じ条件における実験中に前半から後半へとビーズ内の溶液量の時間変化などの影響により、支配的な形状に変化が起きやすかったと考える。特に、塊状が形成するには、多くの溶液をビーズ内から吸い取る必要があるが、この結果、結晶近傍の溶液が臨界含水比に達してビーズ間隙で成長し（画像右端付近の黒い領域）、溶液リッチな領域で再度結晶領域を広げるときに形状が揃った層状が形成しやすかったものと予想する。このように、2 種類の形状がわずかな条件の違いにより変わるという極端な形の変化が起こりうるということが明確となった。

(3) 総括

本研究では、海底メタンハイドレートの形成過程のモデル実験として、ガラスビーズと THF 水溶液を混合したサンプルを用い THF ハイドレートの一方向凝固実験を行った。海底メタンハイドレートの成長の素過程にモデル系を近づけるために、低濃度・低含水比での実験を行い結果の解析・考察をした。

層状ハイドレートの形成過程において、低 THF 濃度（ゲスト分子の拡散律速）の効果は層の幅や間隔を大きくした。同時に、ハイドレートの成長速度が低下したという実験事実も得られたことから、成長の速度低下に伴う溶液取り込み距離の増大が結晶サイズを大きくすることへ寄与したと考察した。また、低含水比の効果もあわせると従来の知見が示す通り幅の狭い層状が生成した。

粒状、塊状（一部、層状）の形成過程において、低濃度の効果は単結晶特有の結晶面のある形状を形成させて、海底メタンハイドレートに特徴的な形状が形成しなかった。一方、低含水比の効果も加えると、従来の海底メタンハイドレートの特徴的な形状が形成することが分かった。含水比の低下が及ぼす影響は、従来は結晶領域のサイズの減少を引き起こすという理解であったが、それのみでなく、極端な形の変化（結晶面のある形状から、粒状や塊状という不定形や進行方向に直交する層状）を引き起こすことが示された。さらには、成長過程の前半と後半で形状が大きく変化し得ることが示された。従来は、溶液リッチな成長前半には大きな粒状や幅の太い層状が形成して、後半に行くに従いサイズスケールが減少するという結果を見出していたが、塊状の形成条件と層状の形成条件の境界付近の条件のために形状が極端に変化することが起こりうるということが明確となった。

本実験では、低濃度水溶液を用いてビーズとの混合比も低含水比の条件を用いたが、それでも実際の海底下の圧力条件におけるメタンガスの水への溶存量よりもゲスト分子濃度は高く、含水比も海底下よりも高い条件である。また、そもそもメタンをゲスト分子として使っていない。しかし、このモデル系の使用により自然界の極めて長い時間スケールの現象を日常の時間スケールでモデル実験化したこと、および、本実験のように大気圧で形成する THF ハイドレートの成長実験では実験条件の詳細な制御や結晶の細部の観察を実現できたことが、多様な形状の形成の定性的理解に有用であったと考える。

中谷宇吉郎が雪の形状を生成条件と対応付けたことにならい、海底下の自然界の時間スケールにおけるハイドレート生成のダイナミクスを形やサイズという観点から理解を深めることに有意義な成果が得られたと考える。また、身近な現象である氷の霜柱の形成とも同様の現象であるため、本研究の成果や方法論は土中での氷の成長形の理解にも生かされると考えている。工学面では、固形粒子中における氷結晶の成長形を鋳型として作り出す多孔質材料の生成法が近年注目されているが、本研究はハイドレートの成長形も鋳型となり得ることを詳細に解き明かしたものであり、多様な分野において価値のある成果と考えている。

<参考文献>

- [1] Malone, R.D., Gas Hydrates Topical Report, DOE/METC/SP-218, U.S. Department of Energy, April(1985)
- [2] Nagashima, K., Suzuki, T., Nagamoto, M., Shimizu., T, *J. Phys. Chem. B* 2008, 112, 9876–9882
- [3] Muraoka, M., Nagashima, K., *J. Physical Chemistry C*, 2012, 116(44), 23342–23350
- [4] Muraoka, M., Nagashima, K., *Crystal Growth & Design* 2014, 14 (8), 3813-3824

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計8件)

米山将基, 長島和茂

堆積物モデル中で成長する THF ハイドレートの形態形成

第 25 回日本エネルギー学会大会, 2016/08/10 工学院大学新宿キャンパス

Kazushige Nagashima, Hiroaki Goto, Hiroaki Takahashi,

Effects of mass transport on the growth of Tetrahydrofuran clathrate hydrates in the guest/host concentration boundary layer, *Fiery Ice 2016* in Honolulu on 15-17 June 2016, Hawaii Univ.

Kazushige Nagashima, Takeru Fushiya, Effects of Guest Molecules Diffusion on Layered Pattern of Tetrahydrofuran Clathrate Hydrates formed in Silica Beads, September 4, EMN 3CG 2016 at San Sebastian

米山将基, 長島和茂

ゲスト分子の拡散律速性の影響下でガラスビーズ中を成長する THF ハイドレートの形態形成
Pattern formation of THF hydrates growing in glass bead under the effect of guest molecule diffusion

雪氷研究大会講演要旨集 2016 年 9 月 30 日 (金) 名古屋大学

長島和茂、石崎理

THF ハイドレート中への塩水の取り込みおよび温度勾配下での脱塩過程
日本化学会 第 98 春季年会 2018 年 3 月 20 日(火)日本大学

長島 和茂・徳丸 雅也

ガラスビーズ中で成長する THF ハイドレートの形態形成
日本化学会 第 99 春季年会 2019 年 3 月 17 日(日)甲南大学

内田 智大・長島 和茂

温度変動下における塩水中の氷結晶の個体数変化
日本化学会 第 99 春季年会 2019 年 3 月 17 日(日)甲南大学

小田切 拓史・長島 和茂

温度変動下のストームグラス中のカンファー結晶挙動
日本化学会 第 99 春季年会 2019 年 3 月 17 日(日)甲南大学

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.isc.meiji.ac.jp/~knaga/>

6. 研究組織

(2)研究協力者

研究協力者氏名：米山将基

ローマ字氏名：(YONEYAMA, masaki)

研究協力者氏名：太田啓貴

ローマ字氏名：(Ohta, hiroki)

研究協力者氏名：徳丸雅也

ローマ字氏名：(TOKUMARU, masaya)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。