

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2022

課題番号：17K05115

研究課題名(和文)高周波によるメタンハイドレートの水素結合切断への挑戦

研究課題名(英文)Challenge to scission of hydrogen bonds in methane hydrate by high-frequency induction

研究代表者

星川 晃範 (Hoshikawa, Akinori)

茨城大学・フロンティア応用原子科学研究センター・産学官連携准教授

研究者番号：60391257

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：メタンハイドレートは日本近海に大量に埋蔵されており、次世代エネルギー資源の一つとして着目されている。氷でできたカゴ構造を効率的に分解するため高周波印加により水素結合の様子を観測することを試みた。冷凍機中で高周波を発生させて試験を行ったが、高周波の反射が起こり、結果として試料に十分な高周波をかけることができず、高周波による水素の振動を観測するには至らなかった。高周波を導入する際にはケーブル長を短くした冷凍機を設計する必要があることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高周波中の水分子に着目した中性子回折実験はこれまでに無く、外場中の水素結合の直接観察という学術的なインパクトも高く、新たな計測技術として発展する可能性があった。今回、コロナウイルス等の影響もあり、技術開発に遅れが生じるとともに、結果として満足できる測定結果を得ることができなかった。また、高周波を導入するにあたり専用の冷凍機設計から見直す必要があることが判明した。得られた知見を今後の研究に役立てたい。

研究成果の概要(英文)：A large amount of methane hydrate is buried in the sea floor near Japan. It is attracting attention as one of the next-generation energy resources. To efficiently decompose the cage structure made of water molecules, we tried to observe the hydrogen bonding by applying high frequency. High-frequency induction was introduced into a GM refrigerator using helium as a refrigerant, but high-frequency reflection occurred, and it was not possible to apply high-frequency waves sufficiently. Unfortunately, no high frequency effects were observed. It is necessary to design a refrigerator with a short cable length when introducing high frequency.

研究分野：量子ビーム

キーワード：高周波の電場印加測定 中性子回折実験

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

日本近海の海底にメタンハイドレート(天然ガスハイドレート)が大量に埋蔵されていることから、メタンハイドレートは次世代エネルギー資源の一つとして着目されている。天然ガスの主成分はメタンであり、次いで、エタン、プロパン等から成る。したがって、炭素量の少ない天然ガスは、他の化石燃料に比べ燃焼時の二酸化炭素(CO₂)や窒素酸化物(NO₂)の排出量が小さく、硫黄酸化物(SO₄)を排出しないことから、環境にやさしいエネルギーとして着目されている。こうした中、メタンハイドレートの有効利用は社会的に非常に重要である。

メタンハイドレートはクラスレートハイドレートの一つで、水分子が作るカゴ状の水素結合ネットワークにゲスト分子としてメタンを内包する化合物である。メタンハイドレートの水素結合は強く、メタンハイドレートを燃やしても爆発することなく静かに燃える程度である。メタンハイドレートを分解するにあたり、この水分子の水素結合を効率よく切断することができればよいことから、その一つの手法として電子レンジのメカニズムに着目した。電子レンジでは水分子の双極子としての性質を利用して、マイクロ波により水分子を振動させ、熱を発生するが、水素結合が結びついた固体の氷の状態では、共鳴周波数が異なるため、電子レンジでほとんど温められない。電子レンジで使用されているマイクロ波は主に2.45GHzが使われており、解凍モードは主に出力を小さくするだけのものが多く、解凍に時間がかかる。一方で、業務用の解凍専用の装置としてマイクロ波よりも周波数が低い、13.56MHzの高周波を用いた高周波加熱装置がある[1]。高周波やマイクロ波は被加熱物の表面から入り、徐々に熱エネルギーに変換され減衰されながら内部に浸透していく。凍結状態において10MHzの高周波は1GHzのマイクロ波より約5倍、2.5GHzのマイクロ波の15倍の浸透深さがあることから専用の解凍装置が製作されていた。こうした点を踏まえて、高周波を印加した際に水分子の水素結合がどのように変化するのか明らかにすることで、水分子の結合状態の変化の様子をとらえられるのではないかと推測した。

2. 研究の目的

本研究では氷およびクラスレートハイドレート等の水素結合状態が、高周波を印加することで水素結合を切りやすくできるのではないかと考え、中性子を用いて水分子およびクラスレートハイドレートの水素原子を高周波外場下において観測し、その水素結合状態を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

中性子回折用の4KGM冷凍機(住友重工 SRDK-101D-A11B)の一部を改造し、高周波発振器を組み込み、高周波中の試料の温度等をモニターできるように、高周波の影響を受けない蛍光式光ファイバー温度計を追加する。高周波発振器は発振部、電源部、整合器、電極で構成されており、電極は試料を挟んだ平板とした。発振部は国際的な割り当て周波数の一つである13.56MHzの周波数を作り、電源部は試料までその交流電場を加えるための電源で40W(サムウェイ T161-4613R)、整合器は高周波出力を負荷回路(電極と試料)に対して、整合回路を製作した。

4. 研究成果

中性子回折実験をするにあたり、装置の真空散乱槽上面にフランジで冷凍機をセットし、そのフランジ下面から600mm下にビームセンターがある。冷凍機は単独で冷やすことができるように中性子回折装置本体の真空散乱槽とは別途、小型の真空容器にセットしたうえで利用する。こうした中、高周波用のケーブルを冷凍機の試料を取り付け位置まで導入するにあたり、外側の小型真空容器および輻射シールドなどの隙間に配線する必要があるがあまり空間的余裕は無かった。使用した同軸ケーブルのコネクタに関しては、利用できる空間の大きさの都合上、一般的なBNCコネクタではなく、小型のMMCXコネクタを選択し、同軸ケーブルは直径1mm程度のセミリジッドタイプのケーブルを選択した。また、冷凍機内部を巻き付けながら引き回すためケーブルは冷凍機の中だけで2mほど必要であった。セミリジッドタイプのケーブルは見た目、針金のような感じのものであり、手で曲げることができる程度に固い。小型真空槽へ導入するにあたり、通常、電流導入端子が必要となるが、MMCXコネクタを用いた電流導入端子は存在せず、NW25のフランジに穴をあけてセミリジッドケーブルを直接通して、エポキシ樹脂で固定する方法をとった。同軸ケーブルの内部の材質に関しても当初、室温からの熱流入を考慮してマンガン線を選択したが、ケーブルの抵抗が数オーム程度となり、高周波を印加するとこの同軸ケーブルでの発熱が大きくなり利用を断念した。その後、セミリジッドケーブルの材質を銅線に変更することで、発熱を抑制することができた。その他、いろいろと工夫しながら、冷凍機中で高周波を発生させて試験を行ったが、結果として最後まで試料部に十分な高周波の出力を加えることができなかった。主な原因としては電源の出力は最大40Wを用意したが、試料部では平板の板で挟む程度であり、電源の内部抵抗とバランスをうまくとることができず、高周波の反射が起こってしまい、電源の出力で20Wまでしか加えることができなかった。また、加えて試料までの電力損失が予想以上に大きく、試料体積約2ccに対して、わずか5°C程度だけ温度上昇させるにとどまった。つ

まり熱量としてはおよそ 42J 程度しか高周波のエネルギーを伝えることができなかつたことになる。以上のことから、試料に高周波を十分に加えることができず、高周波による水素の振動を観測するには至らなかつた。

本研究で実際に実験をしてみて、氷に対する高周波による影響が思いのほか小さいことが分かつた。試しにキムワイプに水を含ませて同じシステムで高周波をかけたところ、簡単に室温から 100°C 程度まで上昇することが確認できた。-15°C の氷に対して、2.5GHz のマイクロ波を用いた場合より、10MHz の高周波の方が 25 倍ほど損失係数は大きく高効率に思われたが、10MHz の高周波を氷と水に用いた場合、大きいと思われた -15°C の氷の損失係数に対して、さらに 25°C の水では損失係数が 10 倍ほど大きく、氷に対してはあまり効率的ではないことが改めて分かつた。世の中で使用されている解凍装置でも実際には同様の現象が起きており、氷が溶けて水になると一気に過熱されやすくなるようである。この解凍技術に関しては、大きな氷塊を解凍することに特化しており、例えば肉等の冷凍食品に対して実用化されていた。したがって、氷単体ではなく、タンパク質等の有機物が混在している状況下で利用されていることから、このタンパク質の部分でさらに加熱されやすくなっている可能性がある。少なくとも骨とか成分の大きく異なる部位が混在する場合は、高周波による損失係数が部位によって不均一となり、印加の工夫が必要となるようだ。現状、出力を抑えながらゆっくりと 30 分程度時間をかけて解凍しているようである。こうした中将来的に、氷に関しても簡単に解凍できるような新しい技術開発ができればと良いと改めて思った。日々忙しく働きながら、家事をこなしている人たちにとっては非常に重要な技術開発項目の一つである。電子レンジを使ってもなかなか解凍するのに時間がかかるのと、解凍が十分でない場合もある。家庭の冷凍庫の氷は -15°C 程度の氷であり、我々は固体として認識しているが、実際の水分子の運動としては、かなり活発に水素原子はその場所を入れ替えている。氷中の水分子の水素原子は酸素を中心とした四面体の頂点位置に水素原子が存在しており、時間的な平均をとると各頂点に 1/2 個の水素原子が存在しているように観測される。この時、頂点の水素と中心の酸素の延長線上に隣り合う水分子の四面体の中心と頂点が存在する。つまり、酸素と酸素の間には水素が入りうる位置が 2 つある。局所的にはどちらか 1 個の水素しか入ることは許されず、2 つになりそうな場合には反対側の水素がよけるような動きを見せながら氷の中でその水素原子位置のバランスが都度とられている。このような水素結合のネットワークが形成されている中、水素原子位置を入れ替えるだけの振動（外場）では、水素結合を切断するには足りないと考えられる。水の場合にはこのような水素結合の制約はないため、個々の水分子が双極子として外場とともに振動することができ、マイクロ波や高周波で効果的に発熱が可能となる。氷の融点近くまで温度を上昇させると、水素結合のネットワークが直線的ではなくなり、水と同様に個々の水分子が振動することができるようになるため、急激に温度が上昇すると理解される。メタンハイドレートの水素結合も基本的には氷と同様であり、氷の水素結合を断ち切るには、水素結合よりも強い外場（高周波の振幅）を加えるのが一つであるが、水分子が作る水素結合に対して、マッチングさせないとそもそも印加したエネルギーが吸収されない。したがって、可能性として使用する周波数帯域と出力の大きさを変えることで改善されることが期待される。ここで現状、日本では電波法無線設備規則による規制の観点から、無線設備通信設備以外の設備であって 10kHz 以上の高周波電流を利用して高周波エネルギーを発生させて 50W を超える高周波出力を使用する設備に関しては届け出が必要であることに注意する必要がある。なお本研究では、届け出の対象にならない 40W の高周波電源を利用した。この高周波電源の出力はソフト的に PID 制御することができないもので、手動によるダイヤルゲージで調整し、一定の電力出力を保って実施した。冷凍機の方は通常の温度コントローラを用いて PID 制御しており、この状態で、試料部に高周波電源出力で 20W を印加すると時間に対して温度が上昇し続けるのではなく、冷凍機側で制御している温度に対して約 5°C 程度の上昇した温度で安定していた。つまり、コールドヘッドと試料間の温度勾配として熱平衡状態が保たれており、コールドヘッド側の PID 制御が支配的であった。逆に高周波による影響が小さいことが起因しているとも考えられる。今回、冷凍機のコールドヘッドまで導入するにあたり、中性子回折の観点で検出器の陰にならないよう冷凍機の構造に制約があったため、少なくとも約 2m の長さが必要であった。逆に高周波印加の観点ではできるだけ短いケーブル長（数 10cm 程度）の方がよいことが改めて分かり、冷凍機の設置方法も含めて設計を見直す必要があることが分かつた。今後、得られた知見を活かして研究を進めていきたいと考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	松川 健 (Matsukawa Takeshi) (60580876)	茨城大学・フロンティア応用原子科学研究センター・産学官連携助教 (12101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関