

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2009

課題番号：19540334

研究課題名（和文） 準包接水和物結晶核生成のメモリー効果発現機構の解明

研究課題名（英文） Investigation of Mechanism of Memory effect during Nucleation of Semi-clathrate hydrate crystals.

研究代表者

島田 互 (SHIMADA WATARU)

富山大学大学院理工学研究部（理学）・准教授

研究者番号：70401792

研究成果の概要（和文）：包接水和物結晶の核生成時においてみられるメモリー効果（いったん結晶ができると再び核生成しやすい）の発現機構の解明のため、構造が似ており常圧で扱うことのできる準包接水和物結晶を用いて、その発現条件を詳しく調べた。Type A, Type B の二つ種類の結晶について、ともに調和融点濃度での実験よりも、水溶液濃度が低い方がメモリー効果による核生成が発生しやすいことが明らかになった。

研究成果の概要（英文）： We investigated into mechanism of memory effect during nucleation of clathrate hydrate crystals using semi-clathrate hydrate, because of its stability and similarity. Both type A and type B crystals have high ability of memory nucleation in lower density in water solution than congruent melting point density.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：核生成、結晶成長、包接水和物結晶

1. 研究開始当初の背景

(1) 包接水和物 (clathrate hydrate) 結晶は、水分子が形成するカゴ構造の中にガス分子が取り込まれた結晶で、低温・高圧条件下で安定である。大気成分（窒素・酸素など）を含んだ包接水和物は南極氷床の中で過去の地球大気を保存しており、天然ガス（メタン・エタンなど）を含んだ包接水和物は大陸

棚や凍土地帯の地中に存在しており次世代のエネルギー源として研究・開発が進んでいる。一方、準包接水和物 (semi-clathrate hydrate) 結晶は、アルキル塩などのより大きな分子がカゴ構造の一部を壊して取り込まれた結晶で、構造は包接水和物結晶と多少異なるものの良く似た性質を持っており、室温近くの条件下でも安定なものもある。

(2) 包接水和物結晶の核生成は、氷結晶に比べると非常に困難であり、平衡温度よりも数十℃の過冷却が見られる。これは包接水和物結晶が氷結晶に比べて単位格子が大きく複雑な構造を持つためであると考えられる。ところが、一旦包接水和物結晶が核生成したものを平衡温度よりも数℃高い温度で解離させて再び平衡温度以下にすると、平衡温度を僅かに下回ったところで包接水和物結晶が核生成する。このような現象を「メモリー効果」と呼んでおり、平衡温度以上数℃では包接水和物結晶の構造が残っているのではないかと考えられているが、低温高压条件下での実験手法は限られるため実体はよくわかっていない。

(3) Tetra-n-butyl ammonium bromide (TBAB) hydrate は、その水溶液の温度を下げることによって準包接水和物結晶を形成する。ところが形成する結晶は二種類存在し (Type A, Type B)、それぞれの物性・結晶構造が明らかになってきた。結晶構造は、Type A, Type B とも水分子が作る 12 面体、14 面体、15 面体からなり、TBAB が一部の構造を壊しているが、全体としてはガス包接水和物結晶とよく似た構造であった。一方、物性もよく似た性質を持っていることが分かった。しかし、根本的に異なる性質が一つあり、一方にはメモリー効果が存在するのに対して、もう一方には存在しない。

(4) このようなメモリー効果は、特定のガスを取り込んだ包接水和物結晶に対して存在する・存在しないという報告はあったが、メモリー効果の発現機構は未だ解明されていない。

2. 研究の目的

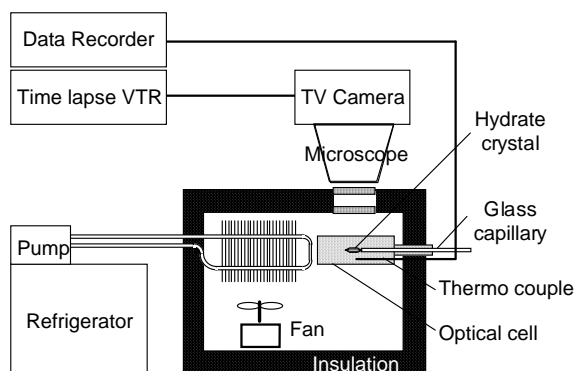
(1) メモリー効果の発現機構の解明のためには、まず、どのような条件でメモリー効果が発現するか詳細に調べる必要がある。

(2) 使用した準包接水和物結晶には、Type A, Type B の二つの種類の構造が存在する。わずかに構造や物性が異なるが、予備実験では一方にはメモリー効果が見られ、もう一方には見られなかった。このような、わずかな構造の違いによるメモリー効果発現の差異がどの程度あるかを調べる必要がある。

3. 研究の方法

(1) TBAB 水溶液を作成し、分光光度計用ガラスセルに満たし、この中で TBAB 準包接水和物結晶を核生成し、観察する。温度を一

定に長時間保ち、観察に適した実験装置を作製した。観察にはビデオカメラを用い、長時間観察できるようタイムラプスビデオで記録し、解析を行った。

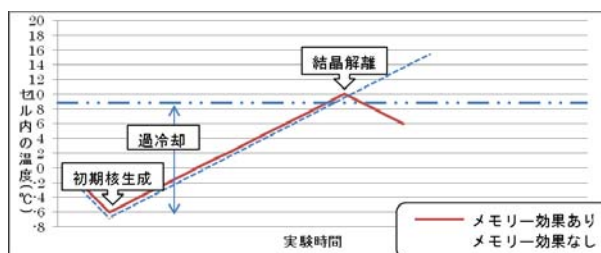


実験装置の概略図

温度安定性の理由から空冷式でセルを温度調節した。顕微鏡にはワーキングディスタンスの長い実体顕微鏡を用いた。

(2) 平衡温度以下で核生成した TBAB-hydrate は、ある程度成長した時点で温度を平衡温度以上にすることにより解離させる。再び平衡温度以下まで冷却したとき、直ちに TBAB-hydrate が生成するかどうかで、メモリー効果の有無を判別する。待ち時間は 6 時間とした。

また、平衡温度以上何℃までメモリー効果が持続するか (メモリー効果有効温度) も調べた。



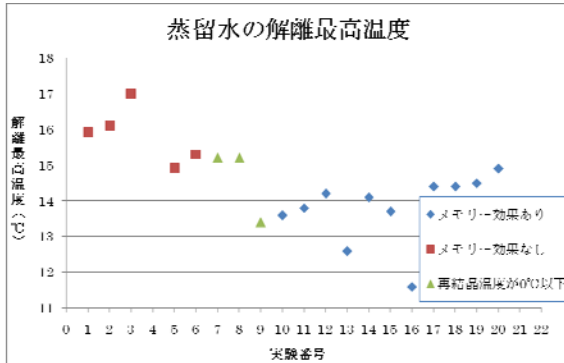
温度変化とメモリー効果の有無

(3) 水溶液濃度の効果を調べるため、さまざまな濃度で上記の実験を行った。

(4) 上記の実験を Type A, Type B の二つの種類の結晶に対して行った。

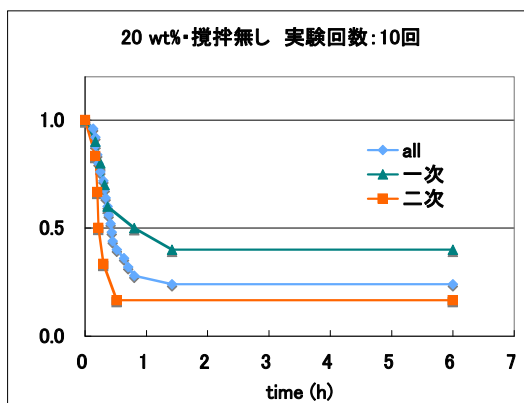
4. 研究成果

(1) メモリー効果発現のための平衡温度からの上限は、約 3°C から 5°C で、用いた水の純度にも依存することがわかった。



解離温度とメモリー効果の有無
(蒸留水を用いた type A 結晶の場合)

(2) メモリー効果発現までの待ち時間は、100 分が最大で、多くの場合は 60 分以内にメモリー効果による核生成が発生し、その後の核生成は見られなかった。



未再結晶化率(N/N0)の時間変化
(20 wt%水溶液での type A 結晶の場合)

(3) Type A の結晶の場合、40 wt% の水溶液が結晶中の水と TBAB との比率と同じとなる (調和融点) が、調和融点での実験よりも、より濃度の低い水溶液での実験の方がメモリー効果がよく見られた。これは、結晶の解離直後の水溶液濃度がメモリー効果発現に有利であるという従来の考え方を否定する新事実であった。

(4) Type B の結晶の場合、予備実験ではメモリー効果による核生成が見られなかったが、Type A の場合と同様、調和融点 (32 wt%) よりも濃度が低い場合にメモリー効果の発現が観察された。

(5) これらの結果から、メモリー効果発現の条件を絞りこむことができた。今後、ほかの測定方法などを利用したメモリー効果発現機構の解明の第一歩になったと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

1. 伊藤真人・島田 互・長尾二郎・海老沼孝郎・成田英夫、

氷表面におけるキセノクラスレート・ハイドレート結晶の成長形態と成長機構、
雪氷、71、p353-360、(2009).
(査読有)

2. Yasuke Jin, Jiro Nagao, Junko Hayashi, Wataru Shimada, Takao Ebinuma and Hideo Narita,

Obaservation of Xe Hydrate Growth at Gas-Ice Interface by Microfocus X-ray Computed Tomography,

J. Phys. Chem. C, 112, p17253-17256, (2008).
(査読有)

[学会発表] (計 6 件)

1. 島田 互・大島 基、

TBAB 準包接水和物結晶の核生成メモリー効果 (II)、

第 39 回結晶成長国内会議、名古屋、2009 年 11 月 12 日

2. 島田 互・大島 基、

TBAB hydrate のメモリー効果 -水溶液濃度の効果-、

2009 年度日本雪氷学会全国大会、札幌、2009 年 10 月 2 日

3. 島田 互・大島 基、

TBAB hydrate のメモリー効果 -水溶液濃度と攪拌の効果-、

2009 年度日本雪氷学会北信越支部研究発表会、加賀、2009 年 5 月 16 日

4. 島田 互・高井香織、

TBAB 準包接水和物結晶の核生成メモリー効果、

第 38 回結晶成長国内会議、仙台、2008 年 11 月 6 日

5. 島田 互・高井香織・大島 基、

TBAB 準包接水和物結晶の核生成時におけるメモリー効果、

2008 年度日本雪氷学会全国大会、東京、2008 年 9 月 24 日

6. 島田 互・高井香織、

TBAB 準包接水和物結晶核生成のメモリー効果、

2008 年度日本雪氷学会北信越支部研究発表会、長岡、2008 年 5 月 24 日

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

島田 互 (SHIMADA WATARU)

富山大学大学院理工学研究部 (理学)・
准教授

研究者番号：70401792