論文

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

伊藤 真人¹⁾, 島田 亙^{2)*}, 長尾 二郎³⁾,
海老沼孝郎³⁾, 成田 英夫³⁾

要 旨

温度 -10°C 、圧力 0.1 MPa 程度で安定なキセノン (Xe) ガスクラスレートハイドレートを用いて、その成長過程を“その場観察”した。Xe ハイドレートは氷表面に核生成し、氷表面に沿って成長するが、その成長形態は、低過剰圧ではファセットが現れるのに対し、過剰圧を大きくしていくと全体の形態は円形状へ移行した。さまざまな温度・圧力で、結晶形態、成長速度とその変化を測定した結果から、過剰圧が小さい場合の成長機構は層状成長であり、特に過剰圧が 0.02 MPa 以下では“らせん転位”の散発的な発生の可能性が考えられた。一方、過剰圧が 0.06 MPa を超えると成長機構はカイネティックラフニングによる付着成長へ移行し、同時に成長形態が円形状へ変化すると考えられた。

キーワード: キセノン, 氷, クラスレートハイドレート, 成長形態, 成長機構

Key words: Xe, ice, clathrate hydrate, growth morphology, growth mechanism

1. はじめに

ガスクラスレートハイドレート (以下ハイドレート) は、水分子でつくられるカゴ状構造の中にガス分子が取り込まれた構造を持つ結晶で、包接水和物結晶とも呼ばれる。取り込まれるガスの種類により、I 型、II 型、H 型と異なる構造になることが知られている (Slone and Koh, 2007)。 CH_4 が取り込まれた CH_4 ハイドレート、Xe が取り込まれた Xe ハイドレートは、図 1 に示した I 型の結晶構造となる。

この結晶の大きな特徴は、結晶中に多量のガスを含むことができることである。特に CH_4 ハイドレートは次世代のエネルギー源として注目され、日本近海でも発見されている (Hiruta *et al.*, 2009, 高橋ら, 2001 など)。また、天然ガス輸送媒体としての利用も計画されている (Gudmundsson and

Borrehaug, 1996; Kanda *et al.*, 2005; Takaoki *et al.*, 2005)。

一方、これらハイドレート結晶の生成過程については、不明な点が数多く残されている。これは、

図 1 I 型のクラスレートハイドレート結晶構造。球が酸素原子を、棒が水素を間に挟んだ酸素と酸素の結合を示し、白線で囲んだ部分が単位格子を示す。カゴ構造の中心にガス分子が入る。

1) 富山大学大学院理工学教育部地球科学専攻

2) 富山大学大学院理工学研究部理学領域

* 連絡先

3) 産業技術総合研究所メタンハイドレート研究センター

CH₄ ハイドレートが安定に存在するためには 0°C で 2.6 MPa 以上といった低温高压条件が必要であり, 直接観察が難しいためである. これまで水とガスからの CO₂ ハイドレート結晶の生成過程 (Uchida *et al.*, 1999), CH₄ ハイドレート結晶の生成過程 (Servio and Englezos, 2003; Ohmura *et al.*, 2005) や CH₄, C₂H₆, C₃H₈ ハイドレートの形態の違い (Tanaka *et al.*, 2009) の観察などが行われているが, その成長機構については未解明な部分が多い.

そこで本研究では, Xe ハイドレートを用いて, その成長過程の“その場観察”を行った. Xe ハイドレートは CH₄ ハイドレートと同じ I 型結晶構造であるが, -10°C で約 0.1 MPa (Barrer and Edge, 1967) といった比較的マイルドな条件で平衡となる. 実験では, 氷試料にガス圧をかけることにより Xe ハイドレートの核生成から成長過程を詳しく観察した. 平衡圧力からの過剰分 $\Delta P = P - P_e$ (P : 実験圧力, P_e : 実験温度での平衡圧力) を過剰圧とした. そしてその成長形態や成長速度の解析から, 成長機構の解明を目的として実験を行った.

なお, 平衡条件は Barrer and Edge (1967) の実験結果を使用した. また平衡からの差は, 過冷却度と過剰圧が考えられるが, 今回の実験では過剰圧をパラメータとして使用した.

2. 実験

実験装置の概要を図 2 に示す. 銅製のカップ (φ10 mm×5 mm) に市販氷 (単結晶の大きさが直径 10 mm 程度) から成形した氷試料を入れ, そのカップをステンレス製の低温高压セル内に入れて密閉する. 低温高压セル内では液体窒素 (LNC) により銅ブロック内部が冷却され, その上部の氷試料の入った銅製カップが冷やされる. 銅ブロックの温度を熱電対で測定し, PID 制御の調節器によって温度を調節した. 銅製カップの水試料表面の温度安定性は ±0.1°C/1 h であった. また, ダイアフラム型真空ポンプとレギュレータ付き Xe ガスボンベで圧力を調節した.

低温高压セル内を Xe ガスで満たすため, 氷試料を低温高压セルに入れた後, 真空引き (絶対圧 0.02 MPa) と Xe ガス圧入 (同 0.1 MPa) を二度繰

図 2 実験装置概要.

低温高压セルは, 液体窒素 (LNC) で銅ブロック (Cu-block) を冷却し, 熱電対 (TC) を用いて温度調節する. また真空ポンプと Xe ガスボンベにより, Xe ガス圧を調節する. 観察は共焦点顕微鏡 (CSM) を用いて行った.

り返した. その後, 温度 -15.3°C, 絶対圧 0.125 MPa (過剰圧 0.0445 MPa) で Xe ハイドレートを核生成させた.

Xe ハイドレートの核生成が観察されたのち, 目的の温度・圧力条件へ変更した. 圧力は比較的短時間で変更できるが, 温度は 1°C に 2 分程度をかけて変更した. なお, この温度変更において成長速度が追隨して変化していることを確認した.

実験条件として, 温度は -9.3°C, -11.3°C, -13.3°C, -15.3°C, Xe 圧力 (絶対圧) は 0.09 MPa~0.165 MPa の範囲で 0.005 MPa 毎に, 0.17 MPa~0.2 MPa の範囲で 0.01 MPa 毎に観察を行った.

観察には共焦点顕微鏡 (Lasertec, 1HD200) を用いた. この顕微鏡ではステージを上下方向に動かして焦点が合う部分を計測するため, 表面の凹凸の観察・測定が可能である (測定精度は数 μm で, 拡大率・測定時間に依存する). また同時に, デジタルカメラ (Nikon, Coolpix 4500) とタイムラプスレコーダー (Sony, HSR-X200) を用いて, 結晶の成長形態を動画としても記録した.

成長速度の解析には, これらの動画をコンピュータに取り込み, 動画解析ソフト (Arizona software, GraphClick) を用いて行った. 成長速度は, 結晶形態が多角形状の場合はファセットの成長方向で, その他の場合は最も成長の速い方向で, 数秒から数十秒毎に結晶の成長距離を測定す

ることにより求めた。

なお本実験では、氷試料の面方位は制御していない。氷試料表面に粒界が存在する場合もあるが、粒界での核生成・粒界に沿った成長などは見られなかったため、Xe ハイドレート結晶の成長には影響がないと判断した。

3. 実験結果、及び議論

3.1 氷表面での Xe ハイドレートの成長

氷表面に Xe ガスを接触させる本実験では、Xe ハイドレートは氷表面に核生成し、氷表面に沿って二次元的に成長する。図 3 は、氷表面に核生成した Xe ハイドレートの時間変化を示している (温度 $T = -9.3^{\circ}\text{C}$ 、過剰圧 $\Delta P = 0.088 \text{ MPa}$)。この条件の場合、Xe ハイドレートは氷表面上を円形状に成長している。Xe ハイドレートが氷表面で二次元的に成長しているようすは、microfocus X 線 CT によっても確認されている (Jin *et al.*, 2008; Shimada *et al.*, 2005)。図 4 は、この成長の

図 4 氷表面での Xe ハイドレート成長の模式図 (断面)。Xe ハイドレートは、昇華蒸発による水分子と周囲の Xe ガスを取り込んで成長する。

断面模式図である。氷表面に沿って移動するハイドレート結晶の成長部分を「成長先端」、成長が終わった氷表面と平行な面を「結晶表面」と呼ぶことにする。成長先端には「窪み」が形成される。これは水分子の拡散に起因するものと考えられる。すなわち、Xe ハイドレートの成長には Xe ガスと水分子が必要であるが、Xe ガスの供給は容易であるのに対し、水分子は氷表面からの昇華蒸発による供給に限定されるため、このような成長形態になると考えられる。一方、結晶表面は成長から取り残されるため、厚み方向には成長しない。これは、水分子の供給がほとんどないためであると考えられる。図 3 の Xe ハイドレートの結晶表面を見ると、その凹凸の模様がそのまま維持されていることがわかる。

このように、今回の実験条件では、氷表面での Xe ハイドレート結晶の成長は、自由成長とは異なり二次元的である。

3.2 結晶の成長形態と過剰圧

次に、温度 $T = -9.3^{\circ}\text{C}$ を例に Xe ハイドレート結晶の成長形態と過剰圧の関係を示す。

『多角形状』: 結晶の成長先端にファセット (平坦面) が現れ、全体として多角形状の結晶 (図 5 (a))。過剰圧 $\Delta P < 0.02 \text{ MPa}$ では図 5 (a) に示すようにハイドレート結晶はファセットで囲まれた形状となった。またファセットでは、マクロステップの移動が観察されることがあった。一部に丸みを帯びた部分が現れた場合も、成長が進むと再びファセットが現れた。なお、成長速度は測定場所・時刻により大きく変動した。詳細については 3.3 節で述べる。

『中間型』: 結晶の成長先端の一部にファセット

図 3 Xe ハイドレート結晶の時間変化。

温度 -9.3°C 、圧力 0.19 MPa 、 $\Delta P = 0.088 \text{ MPa}$ での Xe ハイドレート結晶の成長のようす。左上の図を基準として、時間経過を右下に示す (単位: 秒)。

図 5 Xe ハイドレートの成長形態.

- (a) 多角形状: 温度 -9.3°C , 圧力 0.115 MPa , $\Delta P = 0.013\text{ MPa}$. 左がハイドレート, 右が氷表面.
 (b) 中間型: 温度 -9.3°C , 圧力 0.13 MPa , $\Delta P = 0.028\text{ MPa}$. 左がハイドレート, 右が氷表面.
 (c) 円形状: 温度 -9.3°C , 圧力 0.19 MPa , $\Delta P = 0.088\text{ MPa}$. 上がハイドレート, 下が氷表面.

が見られるが全体としては一部が丸みを帯びた結晶 (図 5 (b)). $\Delta P > 0.02\text{ MPa}$ では, 一部に丸みを帯びた部分が常に現れるようになった. 成長速度は, 測定場所により多少の差はあるが, 多角形状での成長のような変動は見られなくなった. ハイドレート結晶表面には凹凸が残り, 複雑な模様が見られた. その形状は, 過剰圧の上昇とともに扇形や樹枝状のような模様になった.

『円形状』: 結晶の成長先端にフェセットは見られず, 全体として丸みを帯びた結晶 (図 5 (c)).

図 6 成長速度の時間変化.

温度 -15.3°C , 圧力 0.095 MPa (過剰圧 0.015 MPa) の場合には, 成長速度は時間と共に大きく変動している. 一方, 温度 -11.3°C , 圧力 0.170 MPa (過剰圧 0.076 MPa) の場合は, 成長速度はほとんど一定であった.

$\Delta P > 0.06\text{ MPa}$ では, 成長先端は荒れた形状となり, 結晶全体としては円形状となった. 図 5 (c) ($\Delta P = 0.088\text{ MPa}$) の結晶では, 成長速度は測定場所による差がほとんど見られなかった. ハイドレートの結晶表面には, 樹枝状のような模様が密に現れ, 凹凸也非常に密であった.

3.3 成長速度の変動

前節で述べたように, 過剰圧 $\Delta P < 0.02\text{ MPa}$ では顕著な成長速度の変動が観察された. 図 6 にその例を示す. $\Delta P = 0.015\text{ MPa}$ で 120 秒毎に成長速度を測定したところ, その最小値と最大値では 5 倍程度の差があった. また, 成長速度変動の周期は一定ではなく, 不規則に変化していることがわかる (図 6 (a)). 過剰圧 ΔP を少し大きくし, $0.02\text{ MPa} < \Delta P < 0.06\text{ MPa}$ の範囲では成長速度の変動はほとんどなくなり, $\Delta P > 0.06\text{ MPa}$ では一定の成長速度であった (図 6 (b)).

次に, このような過剰圧 $\Delta P < 0.02\text{ MPa}$ での成

図 7 Xe ハイドレートの成長速度と窪み深さの関係。温度 -13.3°C ，圧力 0.095 MPa ，過剰圧 0.0079 MPa での観察結果。左から Xe ハイドレートが成長している。

- (a) 窪み深さ $95\mu\text{m}$ ，成長速度 $0.004\mu\text{m s}^{-1}$ 。
 (b) 窪み深さ $60\mu\text{m}$ ，成長速度 $0.009\mu\text{m s}^{-1}$ 。
 (c) 窪み深さ $28\mu\text{m}$ ，成長速度 $0.022\mu\text{m s}^{-1}$ 。

長速度変動の原因を考える。図 7 は温度 -13.3°C ，Xe 圧力 0.095 MPa ($\Delta P = 0.008\text{ MPa}$) での Xe ハイドレートの成長のようすである。図 7 (a) では，窪み深さが $90\mu\text{m}$ で成長速度は $0.004\mu\text{m s}^{-1}$ であるが，その後，急に結晶が薄くなり (図 7 (b)～7 (c))，成長速度は $0.022\mu\text{m s}^{-1}$ まで大きくなっ

図 8 一定条件下での成長速度と窪み深さの関係。温度 -13.3°C ，圧力 0.095 MPa の一定条件下で，成長速度が大きい場合は窪み深さは小さく，成長速度が小さい場合は窪み深さが大きくなっている。エラーバーは窪み深さの測定誤差を示す。

た。この時の窪み深さと成長速度の関係を図 8 に示す。成長速度と窪み深さでは，負の相関があることがわかる。すなわち窪み深さが小さくなると成長速度は大きくなり，窪み深さが大きくなると，成長速度は小さくなっていった。

ではなぜ Xe ハイドレートの厚みが急に変化するのか。我々は“らせん転位”が介在しているのではないかと考えている。すなわち，3.1 節で述べたように，氷表面での Xe ハイドレートの成長は，自由成長とは異なり，水分子の供給量にも左右されているため，“らせん転位”のような欠陥が入ると成長速度が急激に大きくなり (黒田，1984)，結晶は薄くなる。一方，結晶が非常に薄くなると，らせん転位は結晶外に抜けやすくなり，転位が抜けた結晶は再び成長速度が小さくなるというものである。これらの機構については，今後さらに調べていきたい。

一方，図 6 (b) で示したように過剰圧 $\Delta P > 0.06\text{ MPa}$ では，成長速度は一定となる。このような条件での成長のようすは，図 3 で示している ($T = -9.3^{\circ}\text{C}$ ， $\Delta P = 0.088\text{ MPa}$)。Xe ハイドレートは，氷表面を二次元的に等方的に成長しており，この分解能においてファセットは観察されない。したがって，この条件での Xe ハイドレートの成長は

カイネティクスが効いていないと考えられる。

3.4 成長速度の過剰圧依存性

次に、成長速度 V の過剰圧 ΔP 依存性を図 9 に示す。温度条件は、(a) -9.3°C 、(b) -11.3°C 、(c) -13.3°C 、(d) -15.3°C である。なお、過剰圧が小さい場合は、前節で述べたように成長速度が大きく変動するが、この図では時間平均値を用いている。過剰圧によって成長速度が異なるため、5~600 秒間の平均値を用いた。

まず、 $T = -9.3^{\circ}\text{C}$ で成長速度の過剰圧依存性を見てみる (図 9 (a))。図中のエラーバーは、その条件における最大成長速度と最小成長速度を示している。成長速度は、圧力の増加とともに大きくなるが、過剰圧が 0.02 MPa と 0.06 MPa (図中の点線) で、圧力依存性が変化している。また、過剰圧 0.02 MPa 以下では最大値と最小値の差が大きくなっており、これは 3.3 節の成長速度変動を示している。一方、過剰圧 0.02 MPa 以上では変動は小さくなっており、0.06 MPa 以上ではほとんど一定値となっている。

この過剰圧 0.02 MPa、0.06 MPa と成長形態との関連を見てみると、過剰圧 0.02 MPa は 3.2 節で述べた多角形状の成長の限界値と一致しているのに対し、過剰圧 0.06 MPa は中間型と円形状の成長の境界と一致することがわかる。

次に、 $T = -11.3^{\circ}\text{C}$ 、 -13.3°C 、 -15.3°C の場合を見てみる (図 9 (b)-(d))。 $T = -9.3^{\circ}\text{C}$ と同様に、過剰圧 0.02 MPa と 0.06 MPa で成長速度の過剰圧依存性が変化していることがわかる。したがって今回の測定温度範囲では、温度によらず、成長速度の過剰圧依存性が 0.02 MPa と 0.06 MPa で変化しており、同時に成長形態の境界とも一致することが明らかになった。

3.5 過剰圧と Xe ハイドレートの成長機構

・過剰圧が 0.02 MPa 未満の場合

Xe ハイドレートの成長形態観察では、成長先端にファセットが現れ、多角形状に成長した。また、マクロステップの動きも観察された。従って、この条件での成長機構はカイネティクス支配による層状成長であると考えられる。

ただし、成長速度には非常に大きな変動が見られた。また同時に、氷-ハイドレート境界の窪み深さも大きく変動した。これらの原因としては、低

図 9 Xe ハイドレート成長速度の過剰圧依存性 (a) -9.3°C 、(b) -11.3°C 、(c) -13.3°C 、(d) -15.3°C 。各点のエラーバーは、その条件での成長速度の最大値、最小値を示す。

過飽和における“らせん転位”の散発的発生の影響などが考えられる。

・過剰圧が 0.02 MPa 以上で 0.06 MPa 未満の場合

成長形態の観察では、成長先端が一つのファセットではなくなり、その一部には丸みを帯びた部分も見られる中間型となった。また、氷表面と平行なハイドレート表面には凹凸模様が見られるようになった。このような形状の変化からは成長機構が変化したように思われた。しかし、成長先端に一部にファセットが残っていることと、成長速度が一定になることから、過剰圧 0.02 MPa 未満と同様にカイネティクス支配による成長ではあるが、過飽和度が大きくなり“らせん転位”が次々に発生するためではないかと考えられる。

・過剰圧が 0.06 MPa 以上の場合

成長形態の観察では、成長先端ではそのほとんどが丸みを帯びた形態になっており、全体の形も円形状になった。すなわち成長速度の異方性が消滅しており、成長速度の増大に伴うカイネティッククラフニングが発生し、付着成長が支配的になっていると考えられる (Maruyama, 2005)。

4. まとめ

氷表面で成長する Xe クラスレートハイドレート結晶の成長形態・成長速度を、さまざまな温度・圧力条件で測定し、過剰圧をパラメータとして解析を行った。

成長形態から、多角形状・中間型・円形状の三つに分類できた。それぞれ成長機構は、多角形状ではファセットが見られ、平坦界面での取り込み過程“カイネティクス”に支配されていると考えられた。ただし、成長速度の変動が大きい。中間型では、大きなファセットは見られなかったが、依然“カイネティクス”に支配されていると考えられた。成長速度の変動は小さくなった。円形状ではカイネティッククラフニングが発生し、荒れた界面での付着成長が起きていると考えられた。

今後、Xe ハイドレート結晶の面方位や、その過剰圧依存性についても調べていく予定である。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、多大な温かいご指導、及び助言をいただいた富山大学の対馬勝年名

誉教授、川田邦夫名誉教授、および田中るみ元助手に深く感謝いたします。

また、二名の査読者の方からは、詳細な大変有意義なコメントを頂きました。深く感謝いたします。

文 献

- Barrer, R.M. and Edge, A.V., 1967: Gas hydrates containing argon, krypton and xenon: kinetics and energetics of formation and equilibria. *Proc. R. Soc. Lond.* **A300**, 1-24.
- Gudmundsson, J.S. and Borrehaug, A., 1996: Frozen hydrate for transport of natural gas. *Proceedings of 2nd International Conference on Gas Hydrates*, 415.
- Hiruta, A., Snyder, G.T., Tamaru, H. and Matsumoto, R., 2009: Geochemical constraints for the formation and dissociation of gas hydrate in an area of high methane flux, eastern margin of the Japan Sea. *Earth and Planetary Science Letters*, **279**, 326-339.
- Jin, U., Nagao, J., Hayashi, J., Shimada, W., Ebinuma, T. and Narita, H., 2008: Observation of Xe hydrate growth at gas-ice interface by microfocus X-ray computed tomography. *J. Physical Chemistry C*, **112**, 17253-17256.
- Kanda, H., Uchida, K., Nakamura, K. and Suzuki, T., 2005: Economics and energy requirements on natural gas ocean transport in form of natural gas hydrate (NGH) pellets. *Proceedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrates*, 1275-1282.
- 黒田登志雄, 1984: 結晶は生きている. サイエンス社, 136-144.
- Maruyama, M., 2005: Roughening transition of prism faces of ice crystals grown from melt under pressure. *Journal of Crystal Growth*, **275**, 598-605.
- Ohmura, R., Matsuda, S., Uchida, T., Ebinuma, T. and Narita, H., 2005: Clathrate hydrate crystal growth in liquid water saturated with a guest substance: Observations in methane+water System. *Crystal Growth & Design*, **5**, 953-957.
- Servio, P. and Englezos, P., 2003: Morphology of methane and carbon dioxide hydrates formed from water droplets. *AIChE J.*, **49**, 269-276.
- Shimada, W., Jin, S., Takeya, S., Nagao, J., Ebinuma, T. and Narita, H., 2005: In situ observation of growth and dissociation of Xe clathrate hydrate on ice. *Proceedings of the Fifth International Confer-*

- ence on Gas Hydrates, 1605-1608.
- Sloan, E.D. Jr. and Koh, C.A., 2007: Clathrate hydrate of natural gases. 3rd edition, CRC Press, 53-72.
- 高橋秀明・米澤哲雄・武富義和, 2001: 基礎試錘「南海トラフ」におけるメタンハイドレートの探鉱. **66**, 652-665.
- Takaoki, T., Hirai, K., Kamei, M. and Kanda, H., 2005: Study of natural gas hydrate (NGH) carriers. Proceedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrates, 1258-1265.
- Tanaka, R., Sakemoto, R. and Ohmura, R., 2009: Crystal growth of clathrate hydrates formed at the interface of liquid water and gaseous methane, ethane or propane: variations in crystal morphology. *Crystal Growth & Design*, **9**, 2529-2536.
- Uchida, T., Ebinuma, T., Kawabata, J. and Narita, H., 1999: Microscopic observations of formation processes of clathrate-hydrate films at an interface between water and carbon dioxide. *J. Crystal Growth*, **204**, 348-356.

Growth morphology and mechanism of Xe clathrate hydrate crystal on ice surface

Masato ITO¹⁾, Wataru SHIMADA^{2)*}, Jiro NAGAO³⁾,
Takao EBINUMA³⁾ and Hideo NARITA³⁾

1) Graduate School of Science and Engineering for Education, Earth Sciences,
University of Toyama, 3190 Gofuku, Toyama 930-8555.

2) Graduate School of Science and Engineering for Research, Earth Sciences,
University of Toyama, 3190 Gofuku, Toyama 930-8555.

* Corresponding author

3) National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST,
Tsukisamu-Higashi 2-17-2-1, Sapporo 062-8517.

Abstract: We carried out “in situ” observation of the growth of the Xe clathrate hydrate crystal on an ice surface at various pressures and temperatures. Xe hydrate nucleated and grew along the ice surface. The growth morphology changed with an increase in excessive pressure as follows: polygonal, middle type and circular. The analysis of growth rate and morphology indicated layer by layer growth at excess pressure below 0.06 MPa. At excess pressures below 0.02 MPa, the growth of the Xe hydrate would be controlled by the formation of a screw dislocation. The growth mechanism changed to adhesive growth at excess pressure above 0.06 MPa, because of roughening, and the corresponding growth morphology changed to circular.

(2009 年 5 月 27 日受付, 2009 年 7 月 9 日改稿受付, 2009 年 8 月 3 日最終改稿受付,
2009 年 8 月 5 日受理, 討論期限 2010 年 3 月 15 日)