

# レーザー干渉計をもちいたTHFハイドレートの成長・溶解メカニズムの解析

Growth and dissolution mechanism of THF hydrate by laser interferometry

# 戸丸 仁 [1], 塚本 勝男 [2]

# Hitoshi Tomaru [1], Katsuo Tsukamoto [2]

[1] 東北大・理・岩鉱, [2] 東北大・理・地球物質

[1] Sci. Tohoku Univ., [2] Faculty of Science, Tohoku University

THFハイドレートはゲスト分子の大きさから型構造と呼ばれるダイヤモンド構造のみが現れるとされていた。しかし5.00wt%のTHF水溶液を用いて高過冷却溶液から結晶化させると6回対称をもつハイドレートが現れた。この結晶の成長速度の界面濃度依存性を干渉計をもちいて詳細に調べた。Hexagonal相はcubic相に対して次のような特徴をもつ。(1)成長・溶解速度が遅く平衡濃度近傍では成長も溶解もしないdead zoneの領域が広い。(2)THFハイドレートの成長は2次元核形成のメカニズムに支配される。

ハイドレートはゲスト分子の種類によって3種類の構造が知られており、従来の研究では相互の安定関係の議論が主であった。しかし、ハイドレートを資源としての利用や環境問題に適用しようとする、結晶化や溶解速度の予測が重要である。現在のこの点に関するハイドレート研究はあまりなされていなく、相の安定関係や結晶形態や成長・溶解のマクロ観察にとどまっているため更なる研究が求められている。確かに成長速度の測定も一部にはなされているが、成長モデルを特定できるだけの精密な測定もなく現象の把握にとどまっている。そこで本研究の目的は、高感度なMach-Zehnder型干渉計を用いてTHFハイドレートの成長・溶解に際しての結晶界面近傍での溶質の挙動の成長速度依存性を詳細に調べることにある。

一般に結晶の成長・溶解時には固液界面で物質が取り込まれたり放出されたりするため極めてわずかな濃度変化が起きる。その濃度変化は屈折率を変化させ、この $10^{-6}$ 程度の屈折率の変化を優秀な干渉計はとらえることができる。また、結晶の厚み変化を干渉法で測定し速度の短時間測定に利用できる。

本研究ではTHFハイドレートの単結晶をコールドフィンガー法によって作成し測定に用いた。先端の細くなったピペット(直径0.1mm)を入れた成長セル(10×10×25mm)中に5.00wt%、19.07wt%、35.00wt%の各濃度のTHF水溶液を入れ溶液全体を弱い過冷却状態にする。ピペットに液体窒素で冷却された白金ワイヤーを入れ核形成させる。すると多数の微小な結晶がワイヤーの周りにできるが、ピペットの先端が細くなっているためそこからハイドレートの単結晶が現れる。こうして得られたTHFハイドレートを成長・溶解させ、干渉計で測定した。なお、冷却にはペルチェ素子を用いてセルの底面から冷却し、セルの干渉光照射面には結露を防ぐためArガスを吹き付けながら約20分のクリーンルーム内で実験を行った。

THFは従来の研究ではその分子の大きさから型構造と呼ばれる立方晶系に属するダイヤモンド型の結晶のみが現れるとされていた。しかし5.00wt%のTHF水溶液を用いて高過冷却溶液から結晶化させると6回対称をもつハイドレートが現れた。ハイドレートにはhexagonalな相も存在することだけが他のハイドレートで報告されているが、その成因については全く知られていない。したがって本研究での狙いを、このhexagonalな相とcubic相のキネティックの相違を明らかにすることに定めた。Hexagonal相はcubic相に対して次のような特徴をもつ。(1)成長・溶解速度が遅く平衡濃度近傍では成長も溶解もしないdead zoneの領域が広い。(2)THFハイドレートの成長は2次元核形成のメカニズムに支配される。よって拡散律速ではなく界面律速であると結論される。このメカニズムの解析より、核形成や成長速度の予測に極めて重要な界面エネルギーの値を決めることができた。