

## テトラヒドロフランクラスレートハイドレートの異方的成長カインेटイクス

## Anisotropic growth kinetics of tetrahydrofuran clathrate hydrate

# 灘 浩樹 [1]

# Hiroki Nada[1]

[1] 産総研・環境管理

[1] EMTECH, AIST

クラスレートハイドレート（以下、クラスレート）は不純物を含む水和物結晶であり、各々の不純物分子（ゲスト）が水分子の作る籠（ケージ）の中に取り込まれた構造を持つ。低温・高圧条件下では、メタンや水素、二酸化炭素などの燃料ガスや温暖化ガスがクラスレート中にゲストとして取り込まれ得る。このため、クラスレートは温暖化ガスの分離・回収や燃料ガスの貯留技術としての応用が期待されており、結晶成長学や環境・エネルギーなど幅広い分野で注目されている。

クラスレートにゲストとして取り込まれる物質はガス分子に限らない。例えば、有機溶媒としてよく用いられるテトラヒドロフラン（THF）もクラスレートのゲストとなり得る。THF クラスレートは大小二種類のケージ構造からなり、実験によると THF 分子は大ケージのみに含まれている（すなわち、小ケージは空である）。しかし、THF、水、そしてある種のガスの混合系から THF クラスレートを成長させると、大ケージに THF 分子、そして小ケージにガス分子がゲストとして取り込まれた混合クラスレートが形成されることがある。この場合、ガス分子は純粋なガスハイドレートを成長させる場合よりも高い温度・低い圧力でクラスレート中に取り込まれるため、温暖化ガス分離・回収や燃料ガス貯留などの技術応用にとっても都合が良い。

本研究では、純粋な THF クラスレートの成長を取り扱う。THF クラスレートの成長形は  $\{111\}$  面をファセットとして持つ八面体であることが知られている。これは  $\{111\}$  面の成長が最も遅いことを反映したものであるが、何故  $\{111\}$  面の成長が遅いのかはよく判っていない。そこで本研究では、THF クラスレートの成長カインेटイクスの異方性を分子動力学（MD）シミュレーションにより調べた。シミュレーションは、THF クラスレートの  $\{100\}$  面と  $\{111\}$  面に対して行った。その結果、実験と定性的に一致する成長速度の異方性が現れた。THF クラスレートが成長する際、まず THF 分子が界面の大小両ケージ位置に整列し、次に THF 分子によって取り囲まれた水分子がケージ構造を形成し、それと同時にいったん小ケージに整列した THF 分子がそこから離脱していき、最終的に理想的な THF クラスレートの構造が形成された。

成長カインेटイクスを解析した結果、成長の律速過程は界面における THF 分子の再配列であることがわかった。再配列の進行は、 $\{111\}$  面で特に遅かった。それは、 $\{111\}$  面上で理想構造とは異なる緩和構造がいったん準安定に形成されるためであることがわかった。本研究で得られた THF クラスレートの成長カインेटイクスの異方性は、THF クラスレートの成長形が  $\{111\}$  面をファセットとして持つ八面体となることをよく説明する。