

## 特集

## 未来展望 (随想)

ミクロな視点から見たCO<sub>2</sub>の海洋処理CO<sub>2</sub> Marine Disposal from Microscopic Viewpoint

平 井 秀 一 郎\*

Shuichiro Hirai



## 1. はじめに

エネルギー、環境等についての未来展望ということであるが、筆者の専門の1つであるCO<sub>2</sub>による地球温暖化問題は、「そのとき」が来てしまってから対策をたてるのでは遅いため、現在、これを回避もしくは抑制するために提案されているさまざまなオプションについて、基礎的な研究を積み重ねてどの方策が最適か、各地の大学・研究所等で研究中の段階である。このような背景から、密接に関連するエネルギー問題も含めて、筆者にこの分野の未来展望を述べるのは困難である。したがって、本稿では、CO<sub>2</sub>海洋処理のキーワードの1つである「クラスレート」といわれるものの研究アプローチとして、実験的な研究を述べた上で、ミクロな視点から見たクラスレートの研究を紹介したい。

CO<sub>2</sub>による地球温暖化への対策の一つとして、火力発電所等の大量発生源からCO<sub>2</sub>を回収・液化し、深海底に隔離することで大気中のCO<sub>2</sub>濃度の増加を抑制する方法が考えられている。この方法は、3000m以深で液体CO<sub>2</sub>の密度が水よりも大きくなることを利用して海底にCO<sub>2</sub>のプールを作り、貯留しようとするものであるが、さらにこの深海底での高圧条件下では、液体CO<sub>2</sub>と海水の界面にCO<sub>2</sub>クラスレート・ハイドレート(以後、CO<sub>2</sub>クラスレート)と呼ばれる水和物が生成され、このCO<sub>2</sub>クラスレートによりCO<sub>2</sub>の海水への拡散が抑制され、CO<sub>2</sub>の安定な貯留に寄与すると考えられている。

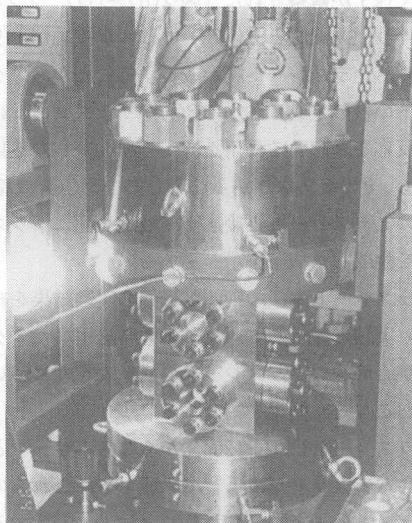
CO<sub>2</sub>クラスレートとは、水分子が結合してきた「かご状の構造」(「ケージ」という)にCO<sub>2</sub>分子が入り込み包接化合物となったものをいい、この「かご」には「大」と「小」があり、「大」のみにCO<sub>2</sub>分子が

入り、なおかつこれらの「大」と「小」のかごが連続的につながっている。このような特徴的な構造をもつCO<sub>2</sub>クラスレートの構造安定性や、CO<sub>2</sub>クラスレートの分解や形成挙動を含めたCO<sub>2</sub>の動的挙動を基礎的に理解することがこの方策を論じる上でのキーポイントの1つとなる。

東京工業大学の炭素循環素材研究センターでは、CO<sub>2</sub>の深海相当超高压下でのCO<sub>2</sub>挙動についての実験を行っており、現在レーザ計測をCO<sub>2</sub>の拡散挙動の診断法として組み込もうとしている。これと共にクラスレート構造をもつ分子に対して分子動力学法を用いた微視的な立場から構造安定性の解析を行っている。

## 2. クラスレートの実験と分子動力学計算

図-1に示される実験装置は、最大深度5000m相当の超高压下における液体CO<sub>2</sub>の挙動について観察および計測を行う装置であり、海洋注入における液体CO<sub>2</sub>の微粒化および噴出挙動、深海底で形成された液体CO<sub>2</sub>

図-1 CO<sub>2</sub>の深海底貯留・中層溶解挙動実験装置

\* 東京工業大学炭素循環素材研究センター助教授

〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1

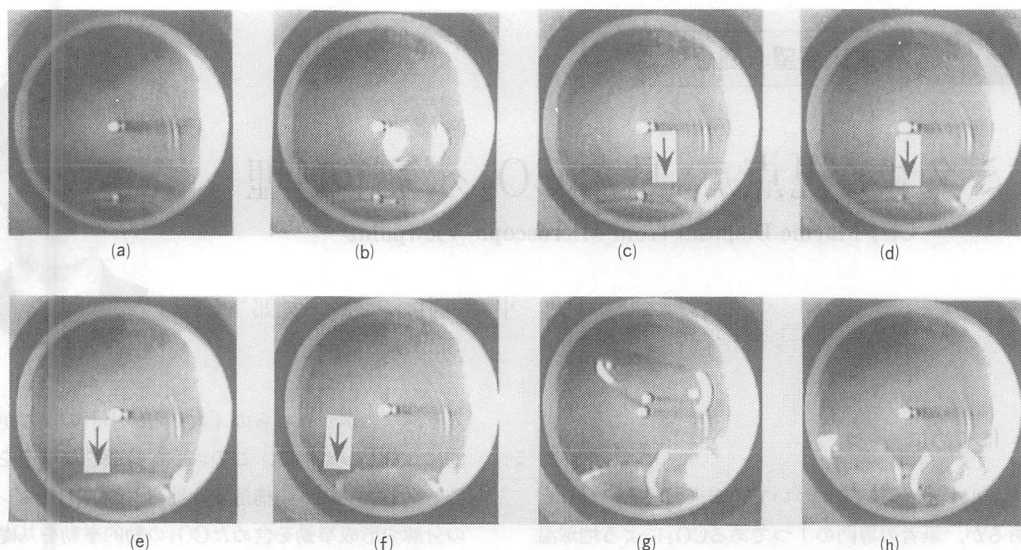


図-2 CO<sub>2</sub>プール上でのCO<sub>2</sub>クラスレートの形成・伝播挙動

プールからの深層流によるCO<sub>2</sub>の拡散挙動および水・液体CO<sub>2</sub>の混合挙動について基礎的に解明することを目的として設計・制作されている。

図-2(a)は、実験装置の窓より観測した液体CO<sub>2</sub>のプールである。プール表面より下側に液体CO<sub>2</sub>、上側に高圧水があり、クラスレートが生成し得る温度圧力条件にもかかわらず、液体CO<sub>2</sub>と水の界面にクラスレートは生成していない。ノズルから噴出したクラスレートを表面に伴うCO<sub>2</sub>液泡が沈降し(図-2(b))、底部の液体CO<sub>2</sub>プールに接触すると(図-2(c))、そこからクラスレート膜が液体CO<sub>2</sub>プール表面を成長し、伝播していく様子が観察された(図-2(d)~(f))。クラスレートを伴うCO<sub>2</sub>液泡と液体CO<sub>2</sub>プールが接触がトリガーになり、クラスレート膜が成長することから、クラスレートの核の生成は、水とCO<sub>2</sub>がクラスレートになる化学反応を誘起する作用を持つと考えられる。図-2(g)、(h)は、その後ノズルから沈降してきたCO<sub>2</sub>液泡が、底部のクラスレートと接触し、液泡表面にクラスレート膜を生成した様子を示している。

クラスレート生成の動的な過程の実験結果を紹介したが、実験と並行して、分子動力学を用いたミクロな立場から静的なクラスレートの構造安定性について考察をおこなった結果を紹介する。

クラスレートは、正12面体からなる小ケージと16面体からなる大ケージによって構成され、これらのケージがゲスト分子で占有されることにより安定すると考えられている。このような構造をもつクラスレートの

性質はゲスト分子の性質に大きく影響を受ける。たとえば、単原子分子ゲストのクラスレートであるアルゴンクラスレートの融点は-124℃であるのに対し、クリプトンクラスレートは49℃と大きく異なる。

図-3(a),(b)にそれぞれ大ケージおよび小ケージのゲスト分子(アルゴン)の運動の軌跡を示す。小ケージでは主に中心付近のせまい領域で運動しているのに対し、大ケージでは中心から偏在した広い領域で運動していることが分かる。このことからArの小ケージの占有はクラスレート構造を安定させるのに対し、大ケージの占有は逆に不安定にすることが分かる。この原因についてケージ内で形成されるポテンシャル分布を用いて考察する。図-4(a),(b)はそれぞれ大ケージおよび小ケージの中心の一辺2 Åの立方体の領域で、Ar原子とケージを構成する水分子中の酸素原子により形成される瞬時のポテンシャルの等値面を表す。小ケージの等ポテンシャル面は中心付近で卵状になり、

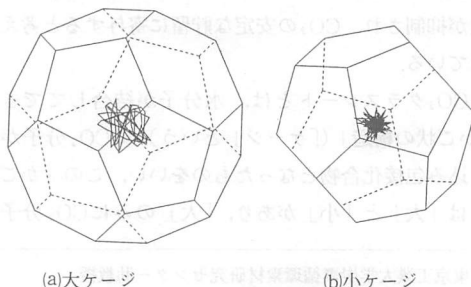


図-3 クラスレートのケージ中のゲスト分子の軌跡

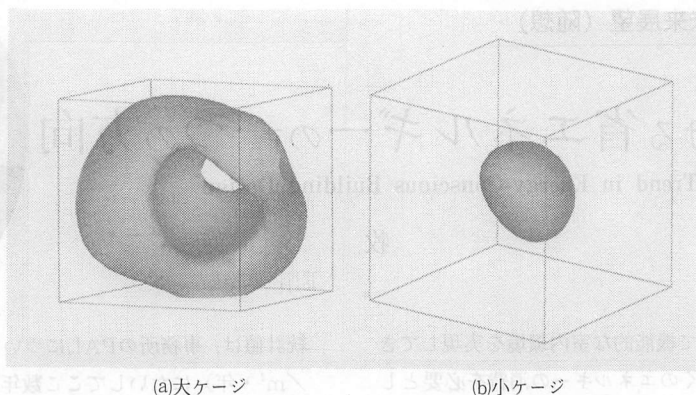


図-4 クラスレートのケージ中の等ポテンシャル面

そこでポテンシャルが低くなっているのに対し、大ケージでは等ポテンシャル面がドーナツ状になり、ポテンシャルの高い領域が中心に存在することが分かる。このような特徴的なポテンシャル分布を持つため、大ケージのゲスト分子は中心から偏った領域で運動していると考えられる。このようなケージの大きさにより生じるポテンシャル分布の違いにより、クラスレートハイドレートの構造安定性には小ケージのゲスト分子の占有か大きく寄与し、大ケージの占有は不安定性を増す効果を持つことがわかるが、これはまた、ゲスト分子の大きさの関係にも大きく影響され、これらの因子に

より構造安定性が左右されることが考えられる。

### 3. おわりに

地球環境問題の1つであるCO<sub>2</sub>による地球温暖化問題を抑制するためのCO<sub>2</sub>の海洋処理に関する実験的な研究やシステムに関する研究が行われているが、視点を変えた研究手法で現象を見つめると以外によくわかることが多いと思う。今後、エネルギー、環境等に関する研究も、より広範囲の分野の研究者の交互の交流を活発にし、違った視点で見ていくことにより、一層の発展が期待できると思う。

