延世大学校（大韓民国）　研修報告書
セミクラスレートハイドレート改良土中の結晶存在形態の解明

先進理工系科学研究科　社会基盤環境工学プログラム　藤本 健史

1. はじめに

2025 年 9 月 16 日から 10 月 17 日までの間，韓国の延世大学校にて研究を行った．以下にその結果を報告する．

2. 研修/共同研究課題の決定

土の強度を向上させ，環境問題を軽減させるような地盤改良技術の開発が進められているなかで，新たな地盤改良材として TBAB セミクラスレートハイドレート（以下 SCH）に着目した．TBAB-SCH は大気圧下，0℃以上 12℃以下の温度域でハイドレート結晶を生成し，CO_2 や N_2 などの比較的小さなガス分子を吸収できる特徴がある．これまでの実験によって TBAB-SCH 改良土は高い強度を有することが分かり，さらにその強度は TBAB 濃度によって変化することが明らかとなった．その原因は間隙中のハイドレート体積の割合であるハイドレート飽和度が増加したためと考察しているが，ハイドレート飽和度の検証は行えていない．そこで，ハイドレート含有土について広い知見を有し，ハイドレート飽和度を調べる試験方法を熟知している Tae Sup Yun 教授および教授の研究室の学生と共同研究を行い，ハイドレート飽和度と強度の関係を結晶の存在形態から考察を行う．

3. 研修/共同研究スケジュール

9 月 16 日　出国
9 月 17 日~10 月 17 日　研究活動
10 月 17 日　帰国

4. 研修先/共同研究派遣先の概要

大学名：Yonsei University
所在地：大韓民国　ソウル特別市
指導教官：Prof. Tae Sup Yun

5. 研修/共同研究の内容

5.1　研究背景

カーボンニュートラル社会の実現に向けた低炭素化が進められているなかで，建設・地盤工学の分野では地盤改良剤として広く用いられているセメントが多くの CO_2 を排出しているという課題がある．そのため，強度増進効果と環境負荷低減効果を持つ地盤改良剤の開発が必要とされている．本研究では，これを実現できる新たな地盤改良剤として TBAB-SCH に着目した．

TBAB-SCH とは，水分子で形成されたケージにテトラブチルアンモニウムイオンが取り込まれ，臭素イオンがホストのかご状構造の一部となっているハイドレートである．TBAB は大気圧，0-12 ℃の温度域でハイドレート結晶を形成し，その相平衡温度は TBAB 水溶液の濃度を変えることで調節可能であるという特徴を有する．また，TBAB-SCH は空のケージの中に CO_2 や N_2 などの比較的小さなガス分子を取り込むことが可能であることから，CCS システムへの適用が可能であると考えられる．他方で，凍土は不凍土に比べて強度が大きく向上する．TBAB を社会基盤インフラ下の地盤に用いることでより高い温度域で凍土と同じ強度が得られると考えられる．したがって，TBAB-SCH は地盤改良材および CCS システムとして利用できる可能性がある．

しかし，TBAB-SCH を地盤に適用した事例は少なく，TBAB-SCH 含有土（TBAB 改良土）の力学特性および CO_2 吸収特性は不明である．TBAB-SCH を地盤改良材として用いるためにはこれら特性の解明が必要である．本研究の目的は，TBAB 改良土の強度と TBAB 濃度の関係，およびそ

のメカニズムを明らかにし，TBAB の地盤改良材としてのポテンシャルを評価することである．

5.2　研究概要

まず，本研究の流れについて説明する．本研究の目的は，TBAB 改良土の強度増加の原因をハイドレート飽和度およびハイドレート結晶の存在形態から考察することである．ハイドレート飽和度の計算・測定，一軸圧縮試験，ベンダーエレメント試験の順で研究を行う予定であった．現地では，ハイドレート飽和度の計算，ハイドレート飽和度の測定，一軸圧縮試験を行ったので 5.3 ではその結果を報告する．

5.2.1　ハイドレート飽和度の計算・測定

始めに，ハイドレート飽和度の計算・測定について説明を行う．TBAB-SCH は水分子で形成されたケージにゲスト分子が取り込まれる構造であり，1 分子の TBAB に水和する水分子数が決まっている．TBAB は TBAB-26H_2O（Type A）と TBAB-38H_2O（Type 2）の 2 パターンの結晶が存在するが，今回の研究では大気圧下で優先的に形成される Type A の水和数をハイドレート飽和度の計算に使用した．しかしながら，TBAB の多形性により，計算結果と実現象が異なることが予想される．そのため，本研究ではハイドレート結晶を形成させる実験を行い，計算結果と実験結果を比較した．

次にハイドレート飽和度の測定実験について説明する．まず，コニカルチューブに 40 ml の任意の濃度（10，20，30，40 wt%）の TBAB 水溶液を入れる．そして，ハイドレート形成を促進する目的で 0.02 g のカオリナイト粉末を入れた．用意した試料を-20 ℃の冷凍庫に入れて凍結させたあと，4℃の恒温槽に移し，水和せずに余った水（遊離水）のみを融解させる．最後に，遊離水をマイクロピペットを用いて抽出し，質量を測定することでハイドレート結晶の質量分率，すなわちハイドレート飽和度を求める．

5.2.2　一軸圧縮試験

続いて，一軸圧縮試験について説明する．供試体の作製では，豊浦砂，蒸留水，TBAB 粉末を用いた．なお，蒸留水の質量は豊浦砂の最適含水比である 13.4 %に合わせたものである．実験条件の詳細（TBAB 濃度他）を Table 1 に示す．なお，TBAB 濃度は（TBAB 粉末の質量）／（TBAB 粉末の質量+蒸留水の質量）として計算している．試験では，①直径 3.5 cm，高さ 7.0 cm のモールドに少量の豊浦砂，水溶液を交互に入れ，相対密度 60 %の飽和供試体を作製する．②成形した供試体を-20 ℃の冷凍庫に置き冷凍させる．③供試体を 4 ℃の冷蔵庫に移し，24 時間以上養生する，といった方法で供試体を作製した．4 ℃で養生することによって間隙中に存在する遊離水のみを融解させた．作製後，養生を終えた供試体に対し，強度試験として一軸圧縮試験を実施した．この時，ひずみ速度は毎分 1 %とした．試験は室温（20 ℃）において行われたが，供試体の融解を防ぐ目的で載荷プレートをあらかじめ冷却した．

Table 1. Details of UCS test cases.

TBAB (wt%)	TBAB (g)	Toyoura sand (g)	Water (g)
10	2.93	101.52	26.37
30	8.79		20.51

5.3　結果・考察

まず，ハイドレート飽和度の計算結果と測定結果を Table 2 に示す．実験では TBAB 濃度が 10，20 wt%のとき，遊離水の存在が確認できたのに対し，30，40 wt%のときは遊離水を確認できなかった．分離した遊離水の質量を測定し，ハイドレート飽和度を求めた結果，実験により得られたハイドレート飽和度は計算により得られたものより大きい結果となった．これは，TBAB の多形性が原因であると考えられる．計算では TBAB-26H_2O のみが生成されると仮定していたが，実際

は TBAB-26H_2O と TBAB-38H_2O の両方が生成したためにハイドレート飽和度が高くなったと考えられる．これらのことから，TBAB-SCH のハイドレート飽和度を今回採用した方法で計算することは困難であると考えられ，DSC 測定などの化学的な方法を採用する必要がある．

続いて，一軸圧縮試験結果を Table 3 に，供試体の破壊状況を Fig. 1，Fig.2 に示す．Case 1 では，供試体が自立できるほど強度がなく，脱型時に崩れてしまい試験が行えなかった．一方で Case 2 では一定の強度が確認できた．これは，ハイドレート飽和度が Case 1 よりも大きくなったためであると考えられる．しかしながら，供試体下部に融解が原因と思われるひび割れが確認でき，強度を正確に測定できていないことが示唆される．

温度調整が難しく，想定していた結果が得られなかった．今後は日本で実験装置を改良し，さらなる検討を進めていく所存である．

Table 2. Result of hydrate saturation.

TBAB concentration (wt%)		10	20	30	40
Pictures					
Hydrate saturation (%)	Calculation	24.5	49.0	73.6	98.1
	Experiment	47.2	87.5	100.0	100.0

Table 3. Result of UCS test.

Case	TBAB (wt%)	Unconfined compression strength (kN/m^2)
1	10	NA
2	30	215.3



Fig. 1. Specimen of case 1.



Fig. 2. Specimen of case 2.

6. まとめ

今回の海外共同研究では，海外で英語を用いた研究活動や日常生活を行う機会を頂いた．日本語が通じない環境や文化の壁があるなかでの生活・研究は苦労したが，現地の教授・学生の手厚いサポートもあり，無事に 1 か月を過ごすことができた．英語を用いてのコミュニケーションは難しかったが，積極的に英語を使うことを心掛けた．その結果，英語を使うことにためらいを感じなくなり，日本に帰国しても英語を使うことができている．研究活動に関しては，ハイドレート含有土に詳しい Yun 教授と議論を何度も交わすことができた．それによって今後の研究の方向性を明確にすることができ，非常に有意義な経験であった．また，研究室のメンバーや大学内で見かけた人々は皆研究や勉強のモチベーションが非常に高く，刺激を受けた．この経験を忘れず，よりよい研究結果を得るために努力を続けていきたい．

7. 謝辞

本研究を遂行するにあたり Tae Sup Yun 教授，博士課程学生の Junghoon Kim さん，Jeehoon Ma さん，研究室の皆様には多大なご協力を頂きました．この場を借りてお礼申し上げます．また，私にこの貴重な機会を与えてくださった広島大学大学院先進理工系科学研究科の畠俊郎教授に厚くお礼申し上げます．最後に，本プログラムを支援していただきました学生支援グループ国際事業担当の皆様に深くお礼申し上げます．