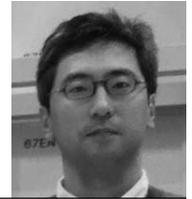


特別寄稿 2

# クラスレートハイドレートへの水素貯蔵過程の高圧その場観測

岡山大学 地球物質科学研究センター 准教授 **おくち たくお**  
**奥地 拓生**



## 1. はじめに

ガスハイドレートとは、 $H_2O$  と各種のガスの混合物に圧力をかけることによって合成される分子間化合物の総称である<sup>1)</sup>。メタンハイドレートを代表とするこの物質群は、透明で氷のような見かけを持ち、密度や融点も氷とよく似ている。そしてガスハイドレートには、ガス分子を結晶構造中に多量に吸収できるという、氷にはない独自の特徴がある。そこで水素のハイドレートを大きな圧力をかけずに作る事ができれば、それを安価・安全な、新しい水素貯蔵材料として使うことができる可能性が出てくる。

現在のところ、水素ハイドレートには3種類の結晶構造を持つものが知られている<sup>2,3)</sup>(図1)。本稿の主題であるクラスレートハイドレートは、その3種類のうちでは最も低い圧力で安定な構造である。「クラスレート」を日本語にすると「包接化合物」となるが、これはつまり $H_2O$ 分子が互いに水素結合してつくる3次元ネットワークが、ケージと名づけられた大きな空隙をつくってガス分子を取り囲む構造を示している。ケージは $H_2O$ 分子が20個以上も立体的に結合してつくられる大きな多面体であり、水素分子はそのサイズに比して小さすぎるので、水素のクラスレートハイドレートは安定には存在しないと考えられてきた。しかし合成実験の圧力を上げて、さらに試料を冷却した結果、100MPa (~1000気圧)以上の圧力、250K (-23℃)以下の温度において、2種類のケージを持つ水素クラスレートハイドレートが安定に合成された。その構造においては、2種のうち大きなほうのケージに複数の水素分子が入る「水素クラスター」がつくられることで、大きなケージと小さな分子の間のサイズのミスマッチがうまく解決されている<sup>3,4)</sup>。さらに圧力を上げてゆくと、700MPaよりも高い圧力においては、純粋な $H_2O$ の氷がつくる3次元ネットワーク構造に存在する小さな隙間に、水素が入りこむ現象が起これば始める。氷の構造の空隙は水分子12個程度の結合によってつくられるが、これがちょうど水素分子1個を詰め込むのにぴったりの大きさとなっている。そして氷の構造には複数の種類があるので、氷の構造を持つ水素ハイドレートにも複数の種類が存在する<sup>2)</sup>。そのようなわけで、複数の水素ハイドレートの構造が、圧力の変化に応じて生成する。それぞれの水素ハイドレートにおいては、その空隙の密度に

対応して、吸収できる水素量の上限が決まっている(図1)。

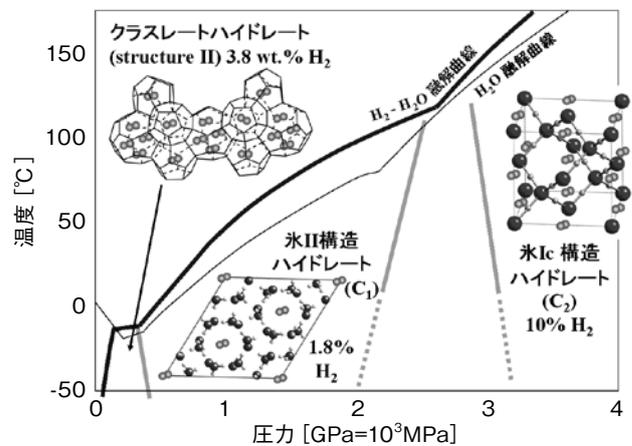


図1 水素ハイドレートの状態図と結晶構造

これらの水素ハイドレートは全て固体の結晶であって、水素ガスよりもコンパクトであり、氷と同様に安価で無害であり、さらに金属などよりも軽量である。そこで最も低い圧力で合成できる水素クラスレートハイドレートについて、その利点を活かして、自動車にも搭載可能な水素貯蔵材料としての応用が提案され<sup>5)</sup>、関連する研究が活発に進められてきた。その応用上の最重要課題は、水素封入の圧力を下げることで、水素の貯蔵量を増やすことである。水素の貯蔵量は一般的には圧力と正の相関があるので、この両目標はいわば二律背反の関係にある。水素クラスレートハイドレートは最大で3.8wt.% (重量パーセント)という、潜在的には大きな水素貯蔵能力を持つが、これは100MPaという応用の難しい圧力下において水素ガスを吸収させたときの話である。その水素貯蔵能力を犠牲にして、大きな分子を構造中に入れることで、水素吸収の圧力を10MPa程度にまで下げることが可能である<sup>6)</sup>。この大きな分子の種類および量を調整して、少しでも多くの水素を貯蔵するための最適化の研究が各地で活発に進められている<sup>7)</sup>。

ところで、水素ハイドレートの応用のためには、以上のような水素貯蔵量の向上に加えて、その水素吸収・放出の速度を速め、さらに繰り返し使用が可能なプロセスを確立することが必要不可欠である。この目的を達成するためには、まずは様々な温度・圧力条件下での水素の吸収・放出の過程を時間の関数として調べる必要があるが、そのよう

な研究がこれまでは存在しなかった。そこで高分解能核磁気共鳴分光(NMR)により、実使用条件での水素の吸収・貯蔵・放出の過程を高圧その場で観測することで、水素ハイドレートの貯蔵材としての性能を評価する研究を、公益信託 ENEOS 水素基金の支援を得て行った。

## 2. 実験と結果

クラスレートハイドレート構造への水素の吸収・貯蔵・放出の過程を、水素ガス封圧下における高分解能固体NMRによって観測した<sup>8,9)</sup>。試料容器は耐圧 20MPa, 外径 10mm, 内径 5mm の単結晶サファイアチューブである。試料には、大きな分子 (tetrahydrofuran) を入れて構造を安定化させたクラスレートハイドレートの粉末を用いた。H<sub>2</sub>O に対して特定の割合で tetrahydrofuran (THF) を混合させてから凍結させることによって、ガス分子を含まないクラスレートをつくることができる。THF はクラスレートの 2 種類のケージのうち大きな側のみを占有するので、さらに水素ガスが入ることができるケージが構造中に残される。このクラスレート粉末を冷却しながら試料容器に入れ、容器を金属配管によって手動式の加圧ポンプと接続した。その後容器を高分解能 <sup>1</sup>H-NMR プローブ中に挿入した。そして容器内部の水素ガスの圧力をポンプの操作によって増加、維持、または減少させながら、NMR スペクトルの変化をリアルタイムで観測した。NMR スペクトルからは、水素ガス、クラスレート中の H<sub>2</sub>O、およびクラスレート中の水素分子、の 3 種類の水素のピークを分離することが出来たが、そのうちクラスレート中の水素だけが、水素の圧力を一定にした後にもゆるやかに変化した (図 2)。このピークの変化が、つまりはクラスレート媒体に吸収された水素量の変化である。以上の手法によって、試料に触ることなく、容器の外からクラスレートへの水素の吸収過程を観測することが可能になった。

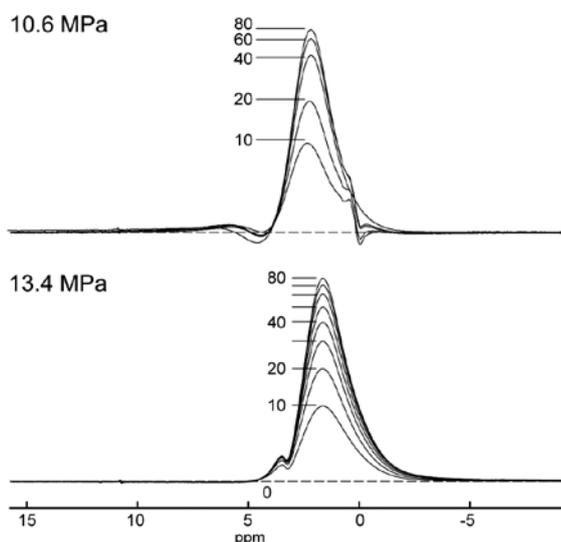


図 2 クラスレートハイドレートへの水素分子の吸収を示すピーク形状の変化 数字は吸収時間 (単位は分)

クラスレートハイドレートは固体であり、固体媒質への水素吸収は固体中の拡散によって起こる。そこで NMR にパルス磁場勾配を組み合わせることで、固体媒質中の水素の拡散速度の測定を試みた。この手法は非接触的に正確な拡散定数の測定ができる利点があるが、直流磁場強度の制限があることから、分子の動きが遅い固体への応用は難しい。しかし直流磁場強度の持続時間を長くすることで、磁場強度の制限による測定の限界を克服して、水素ハイドレートについて正確な測定値を得ることができた<sup>8)</sup>。温度と水素ガス圧力の関数として得られた、水素ガスとの化学平衡下におけるクラスレート媒体中の水素分子の拡散定数を図 3 に示す。拡散速度は  $10^{-8}$  cm/s を超えており、これはいわば粘っこい液体中の分子にも匹敵する値で、固体中の分子拡散としては異常に大きい。この大きな拡散速度が利点となって、クラスレート媒体中への水素の貯蔵・放出は、粉末にガスを吸収させる方法によって効率的に実現できることがわかった。この手法は、それまでに想定されていたような、水溶液を水素ガスと一緒に結晶化させる方法よりも、反応速度と再利用性の点でともに優れている。吸収完了までに必要な時間は図 2 の例では 80 分程度であるが、吸収が拡散律速であることから、媒質粒径を細かくして拡散距離を減らすことで、さらに速くすることが可能である。

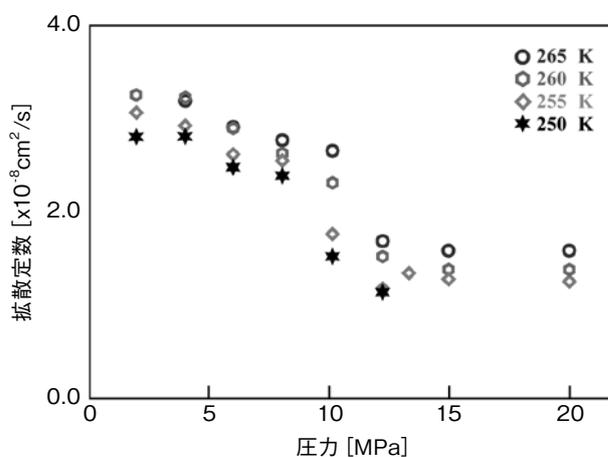


図 3 水素ハイドレート中の水素分子の拡散定数

## 3. 今後の展開

最近の研究の進展によって、利用がしやすい低い圧力において安定化したクラスレートハイドレートへの水素吸収量は、当初の期待に反して、あまり増やせないことが確実になってきた<sup>7)</sup>。この問題を解決するには、さらに高い圧力で安定な、クラスレートとは異なる結晶構造を持つ水素ハイドレートを低圧で安定化させるなど、従来とは異なるアプローチが必要である (図 1)。図 4 は約 2000MPa の圧力で、水と水素から氷構造の水素ハイドレートを結晶化させたときの顕微鏡写真と、その中での各分子の状態を示す NMR スペクトルである<sup>10,11)</sup>。これは筆者が独自に

開発を進めてきた超高压高分解能 NMR の手法によるもので、顕微鏡写真と NMR スペクトルはダイヤモンドアンビルセルを通して高圧その場で観測されている。水素ハイドレート結晶に吸収された水素による鋭い NMR ピークが観察されたが、これはクラスレート水素ハイドレートの場合と同様に、氷構造の水素ハイドレートにおいても速い拡散が起こり、効率的に水素が吸収されうること示す。このように非常に高い圧力での材料探索を行うことで、水素ハイドレートの新たな可能性を探ることが今後の目標である。

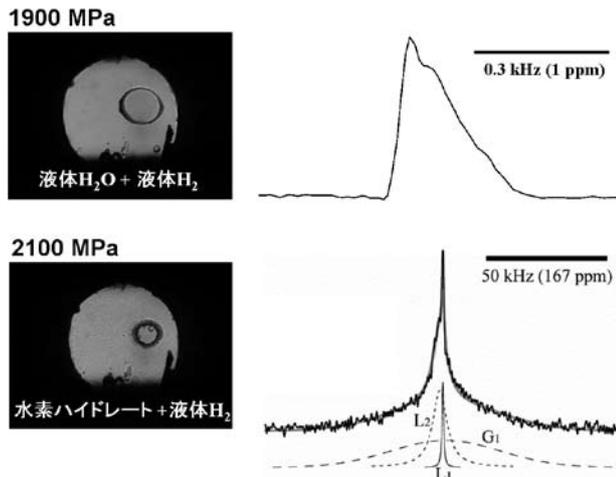


図 4 超高压下での水素ハイドレートの結晶化の様子を示す顕微鏡写真と NMR スペクトル

上が結晶化前、下が結晶化後。写真中央右側の泡が水素であり、水素ハイドレートの結晶化に伴ってその大きさは著しく縮小した。NMR スペクトルは結晶化によって全体の線幅が 170 倍程度に拡大したが、水素分子については鋭いピーク形状を示し、固体中の速い拡散が起きていることがわかる。

この特別寄稿は、「公益信託 ENEOS 水素基金」の 2007 年度の研究助成対象となられた先生方に助成研究の成果について寄稿をお願いし、快諾いただいたものです。

(ENEOS Technical Review 編集事務局)

#### — 参考文献 —

- 1) E. D. Sloan, Clathrate "Hydrates of Natural Gases", 2nd ed., Marcel Dekker, New York (1998)
- 2) W. L. Vos, L. W. Finger, R. J. Hemley, and H. Mao, Phys. Rev. Lett., 71, 3150 (1993)
- 3) W. L. Mao, H. K. Mao, A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, Q. Guo, J. Hu, J. Shu, R. J. Hemley, M. Somayazulu, and Y. Zhao, Science, 297, 2247 (2002)
- 4) K. A. Lokshin and Y. S. Zhao, Appl. Phys. Lett. 88, 131909 (2006)
- 5) W. L. Mao, and H. K. Mao, Proc. Nat. Acad. Sci. 101, 708 (2004)
- 6) L. J. Florusse, C. J. Peters, J. Schoonman, K. C. Hester, C. A. Koh, S. F. Dec, K. N. Marsh, and E. D. Sloan, Science 306, 469-471 (2004)
- 7) Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (University of British Columbia Library Information Repository, Vancouver, 2008). <https://circle.ubc.ca/handle/2429/1022>. search papers with the keyword "hydrogen"
- 8) Okuchi, T., I. L. Moudrakovski, and J. A. Ripmeester: Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (2008)
- 9) Okuchi, T., I. L. Moudrakovski, J. A. Ripmeester: Appl. Phys. Lett., 91, 171903 (2007)
- 10) T. Okuchi, M. Takigawa, J. Shu, H. K. Mao, R. J. Hemley, and T. Yagi, Phys. Rev. B 75, 144104 (2007).
- 11) 奥地拓生, 高圧力の科学と技術, 19, 210-216, 2009