



Title	Thermodynamic and Raman Spectroscopic Studies on Mixed Gas Hydrates and Their Application for Hydrogen Storage
Author(s)	橋本, 俊輔
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/1789">https://hdl.handle.net/11094/1789</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	橋本俊輔
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第22106号
学位授与年月日	平成20年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学位論文名	Thermodynamic and Raman Spectroscopic Studies on Mixed Gas Hydrates and Their Application for Hydrogen Storage (混合ガスハイドレートの熱力学特性とその水素貯蔵への応用に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 大垣一成 (副査) 教授 井上義郎 教授 中野雅由 教授 笠井俊夫

### 論文内容の要旨

水素からジメチルシクロヘキサンまでの種々の大きさのゲスト分子を含む混合ガスハイドレートを研究対象として、高压相平衡測定ならびに顕微ラマン分光分析を行った。

ジメチルシクロヘキサンの立体異性体からなる構造H型ハイドレートについて、ヘルプガスがメタンおよびキセノンの場合で比較すると、*cis*-1,4-ジメチルシクロヘキサンにおいてのみ相違が生じた。すなわち、ハイドレートケージはジメチルシクロヘキサン立体異性体の僅かな構造の差異を認識でき、*cis*-1,4-ジメチルシクロヘキサンと*trans*-1,4-ジメチルシクロヘキサンの間にハイドレートケージの包接限界があることを見出した。

水素は、二酸化炭素、エタンおよびシクロプロパンと混合した場合、ハイドレート中に包接されないが、プロパン、テトラヒドロフランおよび臭化テトラブチルアンモニウムと混合した場合、添加剤単体のハイドレートが持つ空の小さいケージを水素が選択的に占有可能であることを見出した。3つの水素系混合ガスハイドレートのうち、水素+臭化テトラブチルアンモニウム混合ガスハイドレートが最も高温で存在でき、室温付近でハイドレート中に水素を貯蔵できることを初めて発見した。これらの水素系混合ガスハイドレートにおける水素のケージ占有性は、水溶液組成や系の圧力に依存せず、1個の水素分子が1つの小さいケージを占有することを明らかにした。さらに、水素のハイドレートケージ占有が単位格子構造に依存する可能性を見出した。テトラヒドロフランハイドレート中における水素包蔵量を、顕微ラマン分光分析を用いて推定し、80 MPa付近で最大値に到達することを明らかにした。

本研究で得られた水素系混合ガスハイドレートの熱力学特性に関する知見は、ガスハイドレートを利用した水素貯蔵・輸送技術の開発のための一助として重要な役割を果たすものと思われる。

### 論文審査の結果の要旨

近年、ガスハイドレートの特徴の一つである「気体を圧縮して貯蔵可能」という長所を生かし、天然ガスや水素の貯蔵・輸送にガスハイドレートを利用することが検討されている。これらの応用技術の可能性を検討する上で、混合

ガスハイドレートの熱力学特性を知ることが必要不可欠となる。本論文は、ゲスト分子の組成や種類が相挙動と構造に及ぼす影響の解明を目的とし、熱力学的および分光学的手法をあわせた独自の研究手法により実験を行っている。第1部では、水素からジメチルシクロヘキサンまで種々のゲスト分子からなる混合ガスハイドレートを対象として高圧相平衡測定と顕微ラマン分光分析を行い、ハイドレートの構造や熱力学物性について明らかにしている。第2部では、混合ガスハイドレートの持つ特性を水素貯蔵に生かすことを提案し、その応用技術に係る基礎物性を、高圧相平衡測定と顕微ラマン分光分析より明らかにしている。得られた主な成果を要約すると次の通りである。

1) ジメチルシクロヘキサンの立体異性体からなる構造 H 型ハイドレートについて、ヘルプガスがメタンおよびキセノンの場合で比較すると、*cis*-1,4-ジメチルシクロヘキサンにおいてのみ相違が生じた。すなわち、ハイドレートケージはジメチルシクロヘキサン立体異性体の僅かな構造の差異を認識でき、*cis*-1,4-ジメチルシクロヘキサンと *trans*-1,4-ジメチルシクロヘキサンの間にハイドレートケージの包接限界があることを見出した。以上の成果は構造 H 型ハイドレート研究において画期的なものである。

2) 水素は、二酸化炭素、エタンおよびシクロプロパンと混合した場合、ハイドレート中に包接されないが、プロパン、テトラヒドロフランおよび臭化テトラブチルアンモニウムと混合した場合、添加剤単体のハイドレートが持つ空の小さいケージを水素が選択的に占有可能であることを見出した。3つの水素系混合ガスハイドレートのうち、水素 + 臭化テトラブチルアンモニウム混合ガスハイドレートが最も高温で存在でき、室温付近でハイドレート中に水素を貯蔵できることを初めて発見した。これらの水素系混合ガスハイドレートにおける水素のケージ占有性は、水溶液組成や系の圧力に依存せず、1個の水素分子が1つの小さいケージを占有することを明らかにした。さらに、水素のハイドレートケージ占有が単位格子構造に依存する可能性を見出した。テトラヒドロフランハイドレート中における水素包蔵量を、顕微ラマン分光分析を用いて推定し、80 MPa 付近で最大値に到達することを明らかにした。本論文で得られた水素系混合ガスハイドレートの熱力学特性に関する知見は、ガスハイドレートを利用した水素貯蔵・輸送技術の開発のための一助として重要な役割を果たすものと思われる。

以上のように、本論文で得られたハイドレートの構造ならびに熱力学的安定性、ゲスト分子のケージ占有性に関する情報は、ハイドレート関連の応用プロセス開発のために重要な役割を果たすものと思われる。したがって本論文は、博士（工学）の学位論文として価値があるものと認める。