OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Cage Occupancy of Hydrogen in Mixed Gas Hydrates
Author(s)	Tsuda, Takaaki
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/22995
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【52】

氏名	津田崇暁（つだたかあき）
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	第　25233　号
学位授与年月日	平成24年3月22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	Cage Occupancy of Hydrogen in Mixed Gas Hydrates （混合ガスハイドレートにおける水素の籠占有性）
論文審査委員	（主査） 教授　大垣　一成 （副査） 教授　井上　義朗　　教授　岡野　泰則

論文内容の要旨

水素ハイドレートの存在が十数年前に低温・超高圧条件下で確認されて以降、水素ハイドレートを対象とした様々な研究がなされてきた。特に、改質ガスからの高圧水素精製や水素貯蔵など水素エネルギー社会に必要不可欠なプロセスにおいて、ガスハイドレートの利用が注目され、その可能性が検討されている。本論文は、純粋水素ハイドレートの生成条件を穏和にする第二成分を含んだ水素＋第二成分混合ガスハイドレートの熱力学的安定性、第二成分に依存した格子構造と水素の籠占有性に関する研究をまとめたものである。

最初に、水素＋アルゴン混合ハイドレート系を対象とし、水素の籠占有性と異分子同時占有の可能性について検討した。ハイドレートに包接された水素由来のラマンスペクトルが、純粋水素ハイドレート系から得られたものと異なる圧力依存性を有することから、ある一定圧力より高圧力域では4分子の水素とアルゴンが大籠を競争的に占有することを示した。

次に、構造II型ハイドレートを形成する五員環分子を第二成分とし、水素混合ハイドレート系における安定境界曲線の測定ならびに水素貯蔵能力の比較を行った。対象とした系では、熱安定性や水素包接量に有意な差は見られないものの、テトラヒドロチオフェンやフラン、シクロペンタン系における吸蔵初速度はテトラヒドロフラン系を大きく上回ることを明らかにした。

最後に、比較的高い平衡温度を持ち、組成に応じて複数の水和物構造をとりうるセミクラスレートハイドレートに着目し、それらを形成する第二成分を選択して、熱力学的安定性とその圧力・組成に対する依存性について検討した。特筆すべき結果として、第四級アンモニウム塩混合系では、低組成水溶液から調製した混合ハイドレートの場合、圧力誘起による構造相転移が起きることを見出した。それによってより水素を包接しやすい構造が出現し、包接量が劇的に増加することを確認した。

論文審査の結果の要旨

博士学位申請目的で提出された本論文は、最近注目されだした水素ハイドレートに焦点をあて、その生成条件を穏和にする種々の第二成分を含んだ水素＋第二成分混合ガスハイドレートにおける水素の籠占有性を中心に、以下のような成果を内包している。

構造Ⅱ型ガスハイドレートを構成する大小二種類の籠をいずれも占有可能な水素とアルゴンを混合した場合、その生成圧力は純粋水素ハイドレートと比較して大幅に低下することを示している。さらに、ある一定圧力より高圧力域では複数個の水素とアルゴンが大籠を競争的に占有すると結論づけている。

大籠のみを占有する五員環分子を第二成分として添加した場合、これまでに多数報告のあるテトラヒドロフラン混合系と比較して熱安定性や水素包接量に有意な差は見られないが、吸蔵初速度の点でこれを大きく上回ることを明らかにしている。また、圧力操作のみによってハイドレート構造を非破壊で可逆的な水素の吸蔵・放出が可能であることも併せて示している。

より実用面を重視した、比較的高い熱安定性を有するセミクラスレートハイドレートに着目し、研究を行っている。第四級アンモニウム塩混合系では、低組成水溶液から混合ハイドレートを調製した場合に圧力誘起による構造相転移が起き、水素包接量が劇的に増加することを明らかにしている。

以上、本論文で得られた種々の第二成分＋水素混合ガスハイドレートの熱力学的安定性、第二成分に依存した格子構造と水素の籠占有性に関する知見は、ガス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考えられ、本論文は、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。