



Title	温和な条件における分子状水素貯蔵媒体の探求
Author(s)	菅原, 武
Citation	大阪大学低温センターだより. 2012, 157, p. 1-5
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/8579">https://hdl.handle.net/11094/8579</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

# 温和な条件における分子状水素貯蔵媒体の探求

基礎工学研究科 菅原 武 (内線6293)

E-mail: sugahara@cheng.es.osaka-u.ac.jp

## 1. はじめに

人口や所得の増加などによるエネルギー消費量の増大によって省エネルギー効果が相殺されており、運輸部門や民生部門などの個別排出源からの排出量が全二酸化炭素排出量の5割以上を占める。オンボード・オンサイトで水素を製造するのではなく、水素は温室効果ガス回収装置を備えた大規模プラントにて集中的に製造し、製造した水素を貯蔵・輸送・供給することで個別排出源からの温室効果ガス排出量を大きく削減することが可能となる。このような水素エネルギー社会において必要となる要素技術の一つに、水素貯蔵技術が挙げられる。現在までに、液体水素や高圧縮水素、MOF (Metal Organic Framework) などの水素分子を直接的に貯蔵する方法や、水素吸蔵合金やポロハイドライド系材料などに代表される材料媒体と化学的に結合している水素原子から熱分解反応や加水分解反応によってオンサイトで水素分子を作り出す方法などが研究されている。

筆者らは、貯蔵媒体としてホスト-ゲスト構造を持つ包接化合物に着目し、特に水をホストとするガスハイドレート\*の籠(cage)の中に、ゲストとして「水素分子」を貯蔵する研究を進めてきた。本稿では、ここ数年間の研究経過を紹介し、今後の展望について述べる。

## 2. 水素ハイドレートと第二成分(ゲスト分子)の添加効果

分子のサイズが小さいため、水素を単独のゲスト分子とした水素ハイドレートは生成しないと考えられてきたが、Dyadinら<sup>[1]</sup>によって、厳密な意味での水素ハイドレートの熱力学的な安定境界曲線が初めて測定された。水素ハイドレートの構造は、Maoら<sup>[2]</sup>によって初めて報告され、構造型(136個の水分子からなる単位格子中に16個のS-cageと8個のL-cageが含まれる)であること、さらに、S-cageには水素2分子、L-cageには4分子がそれぞれ1つのケージを多重占有し、水素ハイドレートを構成する水素と水の分子数比が、およそ1:2(質量基準の水素貯蔵率5.3 mass%)であることを報告した。この報告が引き金となり、「水」というクリーンで軽い最も身近な物質を利用したガスハイドレートを水素貯蔵媒体として利用する可能性について研究が盛んになった。

水素ハイドレートの平衡圧力は、273 Kで225 MPa、253 Kでも80 MPa程度と報告されている。平衡圧力を低下させる目的で注目されたのが第2ゲスト分子を添加した水素系混合ガスハイドレート

---

\*この印の付いている語は、後に「用語説明」があります。

で、現在のところ最もよく研究されているのがテトラヒドロフラン（THF）を補助剤とするTHF+水素混合ガスハイドレート<sup>[3]</sup>である。水素ハイドレートとTHF+水素混合ハイドレート（THF水溶液の組成は5.6 mol%、構造型THFハイドレートの量論組成に相当する）の相図を図1に示す。THF+水素混合ガスハイドレートの平衡圧力は、水素ハイドレートと比較して大幅に低く、より高温域で安定に存在する。しかし、水素ハイドレートでは水素4分子が包接できるL-cageに、THF+水素混合ガスハイドレートではTHF分子が包接されるため、5.6 mol%のTHF水溶液から調製したTHF+水素混合ガスハイドレートにおける最大水素貯蔵率は1 mass%（一部の研究者は

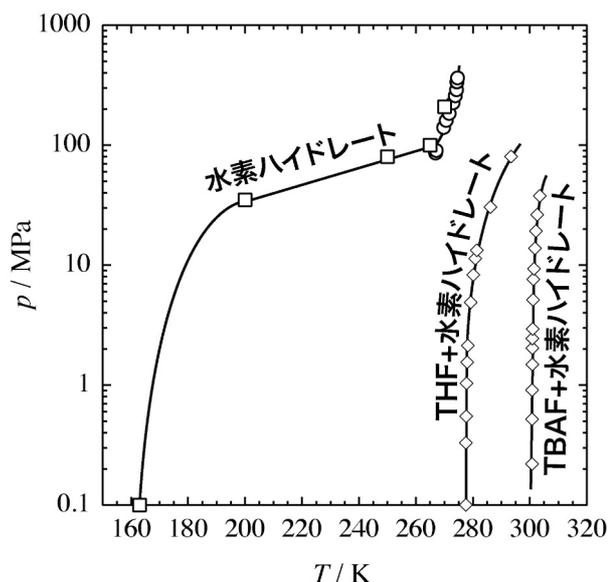


図1 水素ハイドレートならびにTHF+水素混合ガスハイドレート（THF: 5.6 mol%） TBAF+水素混合セミクラスレートハイドレート（TBAF: 3.4 mol%）の相平衡関係

2 mass%と主張）まで大きく低下する<sup>[4]</sup>。この最大貯蔵率に関する研究者間の相違はS-cage中に包接される水素分子の数（1分子or 2分子）に起因し、これまでの筆者らの結果は、S-cageに「1つの水素分子」が包接される結果を示しており、この立場で以下の議論を展開する。なお、第2成分として報告されているもののうち、最も高温で水素貯蔵が可能なゲスト分子はフッ化テトラブチルアンモニウム（TBAF）であり、THFと同じ圧力で比較すると、300 K程度で水素分子を含んだハイドレートを生成可能である<sup>[5]</sup>（図1）が、水素の貯蔵率は1 mass%より小さい。

### 3 . 水素貯蔵率増加の方法 - チューニング効果 -

ガスハイドレートは大小サイズの異なる2種類以上のcageから構成されており、ゲスト分子とcage間のvan der Waals的相互作用によって構造が安定化される。そのため、サイズの異なるゲスト分子を混合させると、それぞれ空間的に居心地の良いcageに棲み分かれて占有したり、組成に応じて結晶構造が適した構造に転移したりと興味深い現象を引き起こす。THF+水素混合ガスハイドレートは前者の棲分占有型混合ガスハイドレートであり、前述のとおり、L-cageにはTHF分子が、S-cageには水素分子が占有される。

第2成分が全てのL-cageを占有してしまうために起こる貯蔵量低下問題を解決する可能性として注目されたのが「チューニング効果」である（図2）。Leeら<sup>[6]</sup>は、THF濃度を低下させていくと、系内のごく一部分だけではあるが、水素分子がL-cageを占有することでTHF+水素混合ハイドレートが高い水素包接量（270 K, 12 MPaの条件で部分的に約4.0 mass%）を示すことを報告し、THF濃度により水素貯蔵量をチューニングできる可能性を示した。その後、世界中の研究者が様々な方法でチューニング効果の再現に取り組んだが、たとえ部分的であっても、水素分子がL-cageを占有したTHF+水素混合ガスハイドレートの生成を確認することはできなかった。

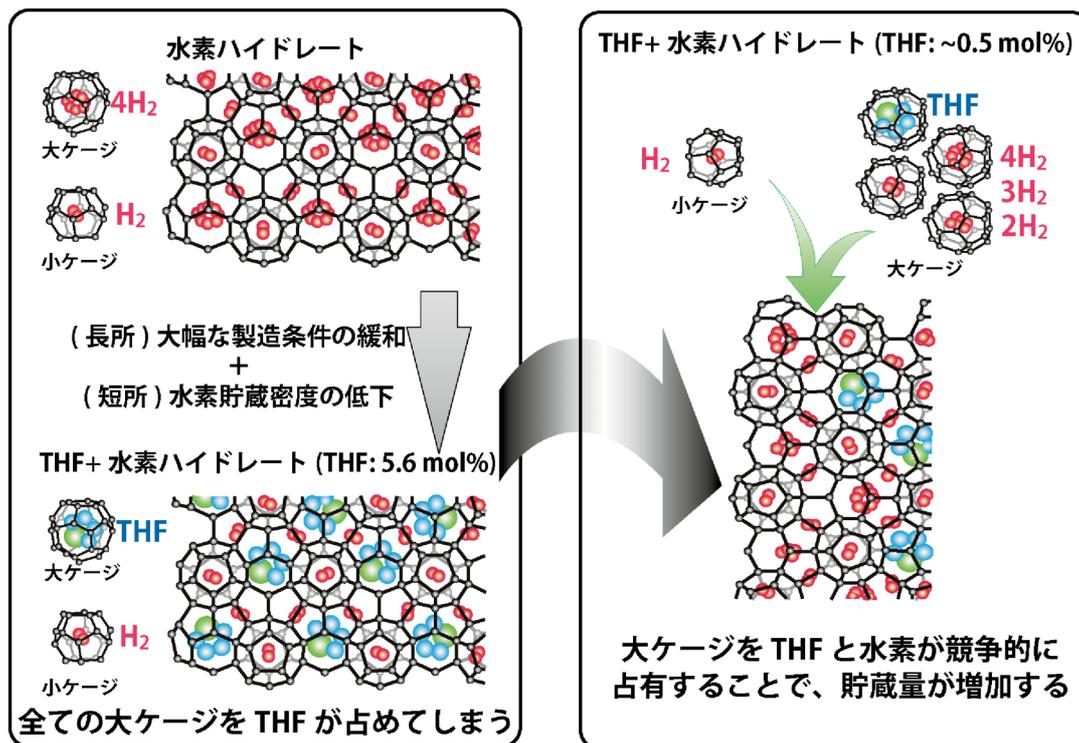


図2 水素ハイドレートとTHF+水素混合ガスハイドレート (THF: 5.6 mol%)、チューニング効果が発現したTHF+水素混合ガスハイドレートの模式図

筆者らは、液体窒素温度において、微細な氷粉末とTHF粉末を量論組成の1/10の組成 (約0.5 mol%) で混合したものに水素を加圧する方法によって、チューニング効果を系全体でほぼ均一に発現させることに成功し、3 mass%を超える水素貯蔵率を観測した<sup>[7]</sup>。ただし、Leeら<sup>[6]</sup>が報告している温度・圧力よりシビアな条件が必要であり、255 Kでは70 MPaが必要である<sup>[8]</sup>だけでなく、0.5 mol%から1.0 mol%の狭いTHF組成範囲で、水素貯蔵率は急激に3.4 mass%から1 mass%付近まで変化する (図3)。

ギブスの相律から考えると、このチューニング効果は、熱力学的に安定な状態で起こる現象ではなく、準安定状態として発現している可能性が高い。筆者は、特に、微細な氷表面の水分子の水素結合状態に注目している。調製方法・条件により、水素結合状態が変化するため準安定状態にとどまる確率が異なり、チューニング効果の再現に研究者間で差が見られたのではないかと推測している。このチューニング効果が発現するメカニズムを解明することにより、「温

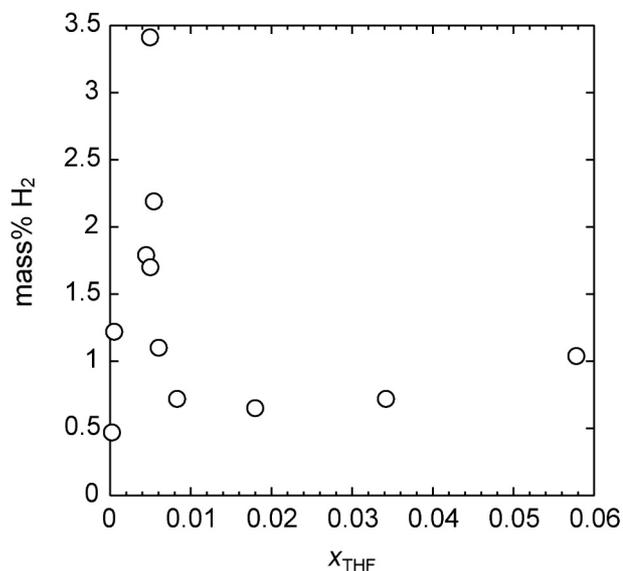


図3 THF+水素混合ガスハイドレートにおける水素貯蔵量とTHF組成 ( $x_{\text{THF}}$ ) の関係

度・圧力条件を温和にすること」と「調製の容易さ」、「リサイクル性能面を含む媒体の安定性」の全ての観点でバランスのとれた調製方法の探索が必要である。現在、チューニング現象のメカニズムを解明するべく、調製方法・条件を変えて研究を進めている。

#### 4 . おわりに

数年前に米国エネルギー省の2015年までの目標値が9.0 mass%から5.5 mass%まで大きく下方修正されたことが物語るように、現状、より温和な条件での高密度水素貯蔵は「極めて難しい」技術開発である。例外的な結晶構造を除けば、ガスハイドレートの持つ最大水素貯蔵能力は上記目標値には到達しない。しかし、最も身近な「水」からできる構造体に分子状水素を貯蔵すること、リサイクルが容易なことなどを大きなメリットとして捉えることができれば、ガスハイドレートは価値のある貯蔵媒体である。もちろん、水分子以外にも、ホスト分子として包接化合物を作る物質は数多く報告されている。大阪大学は、クラスレートを包接化合物と日本語化した意味で歴史的に包接化合物と縁が深い。このような地の利(?)を活かして、今後、ガスハイドレートだけではなく、様々な包接化合物を主なターゲットとして水素貯蔵媒体を探求していきたいと考えている。

#### 謝辞

本研究は、大阪大学“飛翔30”若手プログラムならびに科学研究費補助金(基盤研究(B), 22360410) JST先端的低炭素化技術開発(ALCA)探索ステージの助成を得て行われた。また、紹介した研究成果の一部は、それぞれProf. Sloan, Prof. Koh, Prof. Sum(Colorado School of Mines)ならびに大垣一成教授、橋本俊輔助教(大阪大学)との共同研究であり、ここに謝意を表す。

#### 参考文献

- [ 1 ] Y.A. Dyadin, E.G. Larionov, E.Y. Aladko, A.Y. Manakov, F.V. Zhurko, T.V. Mikina, V.Y. Komarov, E.V. Grachev, *J. Struct. Chem.*, 40, 790 ( 1999 )
- [ 2 ] W.L. Mao, H.K. Mao, A.F. Goncharov, V.V. Struzhkin, Q.Z. Guo, J.Z. Hu, J.F. Shu, R.J. Hemley, M. Somayazulu, Y.S. Zhao, *Science*, 297, 2247 ( 2002 )
- [ 3 ] L.J. Florusse, C.J. Peters, J. Schoonman, K.C. Hester, C.A. Koh, S.F. Dec, K.N. Marsh, E.D. Sloan, *Science*, 306, 469 ( 2004 )
- [ 4 ] K. Ogata, S. Hashimoto, T. Sugahara, M. Moritoki, H. Sato, K. Ohgaki, *Chem. Eng. Sci.* 63, 5714 ( 2008 )
- [ 5 ] J. Sakamoto, S. Hashimoto, T. Tsuda, T. Sugahara, Y. Inoue, K. Ohgaki, *Chem. Eng. Sci.* 63, 5789 ( 2008 )
- [ 6 ] H. Lee, J.-W. Lee, D.Y. Kim, J. Park, Y.-T. Seo, H. Zeng, I.L. Moudrakovski, C.I. Ratcliffe, J.A. Ripmeester, *Nature*, 434, 743 ( 2005 )
- [ 7 ] T. Sugahara, J.C. Haag, P.S.R. Prasad, A.A. Warntjes, E.D. Sloan, A.K. Sum, C.A. Koh, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 14616 ( 2009 )

- [ 8 ] T. Sugahara, J.C. Haag, A.A. Warntjes, P.S.R. Prasad, E.D. Sloan, C.A. Koh, A.K. Sum, *J. Phys. Chem. C*, 114, 15218 (2010)

## 用語解説

### 気体包接化合物 (ガスハイドレート)

水分子が水素結合によって構築した籠 (cage) の内部にゲスト分子を閉じこめて出来る包接化合物がクラスレートハイドレート (clathrate hydrate) であり、一般的にガスハイドレートと呼ばれている (ゲスト分子が常温常圧でガスである必要はない)。これまでに150種類を超えるゲスト分子が、適当な温度圧力条件でガスハイドレートを生成することが知られている。水素や一部のゲスト分子を除いて、ほとんどのゲスト分子は1つのcageに1つのゲスト分子のみが包接される。一般的な非包接型の水和物とは異なり、これらのゲスト分子と水分子 (cage) との間に、通常、化学結合は存在せず、van der Waals的相互作用によって構造が安定化されている。本文中のS-cageならびにL-cageのS、Lは籠のサイズSmall、Largeの略である。有名な構造として、本稿で取り上げた構造 型の外に、構造 型 (例: メタンハイドレート)、構造H型 (メチルシクロヘキサン + メタン混合ガスハイドレート) がある。