

水素貯蔵媒体としてのガスハイドレートの可能性

大垣一成・菅原 武

大阪大学 大学院基礎工学研究科

560-8531 大阪府豊中市待兼山町1-3

Capability of Gas Hydrates as Hydrogen Storage Medium

Kazunari OHGAKI and Takeshi SUGAHARA

Graduate School of Engineering Science, Osaka University

1-3 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-8531

Gas hydrates allow for compact storage of various gases in the hydrate-cages composed of water molecules. The storage and transport systems of natural gas or hydrogen, which take advantage of the characteristics of gas hydrates, have been a focus of constant attention as new techniques. The formation of hydrogen hydrate, however, requires severe conditions of high pressures over 100 MPa or extremely low temperatures. The addition of another guest species has been thought to be most likely way to overcome severe conditions, while it decreases the storage density of hydrogen. In this review, the thermodynamic stabilities of mixed gas hydrates and the hydrate-cage occupancies of hydrogen and additional guest species are described. From the viewpoints of the formation condition and storage density for the mixed gas hydrate, the capability of gas hydrates as hydrogen storage medium is briefly discussed.

Key words: hydrogen storage, gas hydrate, phase equilibria, Raman spectroscopy

1. 緒言

ガスハイドレートは、水分子によって構築されたホストケージ (図1) の中にゲスト分子が包接された固体結晶である。結晶構造として、立方晶の構造I型、II型、六方晶の構造H型の三種類が広く知られている。各構造には、共通してS-cage (5¹², 5角形12面体) が存在している。S-cageに加えて、構造I型ではM-cage (5¹²6², 5角形12面+6角形2面の14面体)、構造II型ではL-cage (5¹²6⁴)、構造H型ではS'-cage (4³5⁶6³)、U-cage (5¹²6⁸) と呼ばれるケージが、表1に示したように、一定割合で組み合わせることにより各構造の単位格子を形成している。結晶構造は、主として包接されるゲスト分子のサイズや形状で決定するが、系の温度・圧力 [1-3] やゲスト組成 [4-6] によっても構造相転移する。また、水素 [7] やアルゴン [2] など例外も報告されているが、基本的に1つのケージに1つのゲスト分子が包接される。

近年、ガスハイドレートの特徴の1つである「ガスを圧縮して貯蔵可能」という長所を生かして、天然ガスや水素などの輸送・貯蔵にガスハイドレートを利用することが検

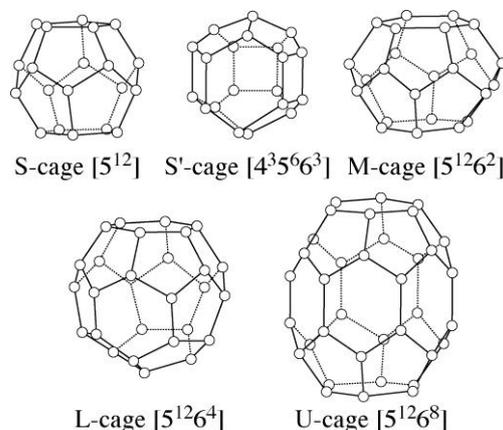


図1. ハイドレートケージの模式図 (○は水分子の酸素原子を表している)

表 1 構造I型、II型、H型各構造のまとめ

	構造 I 型		構造 II 型		構造 H 型		
単位格子中の H ₂ O 数	46		136		34		
ケージ	5 ¹²	5 ¹² 6 ²	5 ¹²	5 ¹² 6 ⁴	5 ¹²	4 ³ 5 ⁶ 6 ³	5 ¹² 6 ⁸
略称	S	M	S	L	S	S'	U
ケージ数	2	6	16	8	3	2	1
配位数	20	24	20	28	20	20	36
空隙径 (nm)	0.51	0.58	0.50	0.67	~0.50	~0.53	~0.86
結晶形	Cubic		Cubic		Hexagonal		
格子定数	a=1.20nm		a=1.73nm		a=1.23nm c=1.02nm		

討されている。本稿では、ガスハイドレートを利用した水素輸送・貯蔵技術の可能性を検討する上で必要不可欠な水素ハイドレートならびに水素系混合ガスハイドレートの熱力学的安定性、水素の包蔵量について、他研究者の既報結果もまじえて解説する。

2. 水素ハイドレート

水素は、その分子サイズがあまりにも小さいためハイドレートケージを支えきれず、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。1988年にヘリウムがハイドレート構造を作る[8, 9]と（厳密には、上述した一般的なハイドレートではなく、氷II型の構造にヘリウムが侵入した固溶体であった）報告されたことから、水素ハイドレートの研究に注目が集まった。やがて、ダイヤモンドアンビルセルを用いた数GPaレベルの超高压力域での研究で水素ハイドレートに関する報告[10]がなされたが、ヘリウムと同様に氷II型構造に水素が侵入したものであった。一方、厳密な意味での水素ハイドレートは、Dyadinら[11]によって、その熱力学的な安定境界曲線が初めて測定された（図2）。図2中のβ相はMaoら[10]によって報告された氷II型構造への侵入型と一致しており、α相は同様に氷Ih型構造への侵入型、G₁L₁Gはそれぞれガス相、水相を表し、水素ハイドレート(H)は100-360 MPaの圧力範囲で存在する。Dyadinら[11]は水素ハイドレートの構造を明言しておらず、水素ハイドレートの構造は、Maoら[7]によって構造II型であることが報告された。加えて、Maoら[7]は、水素分子が1つのケージに1つの割合で包接されるのではなく、構造II型を構成するS₁cageには2

分子、L₁cage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、おおそ1:2（容器の重量を考慮していない質量水素密度で5.3 mass%）であることを報告した。この報告が引き金となり、一般的な水素吸蔵合金より軽く、「水」というクリーンで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と思われる。しかしながら、水素ハイドレートを安定に保持するためには常に極低温もしくは100 MPa以上の圧力を保持する必要があることから、燃料電池自動車などの移動型かつ汎用的な機器のための水素貯蔵媒体として利用することは困難である。

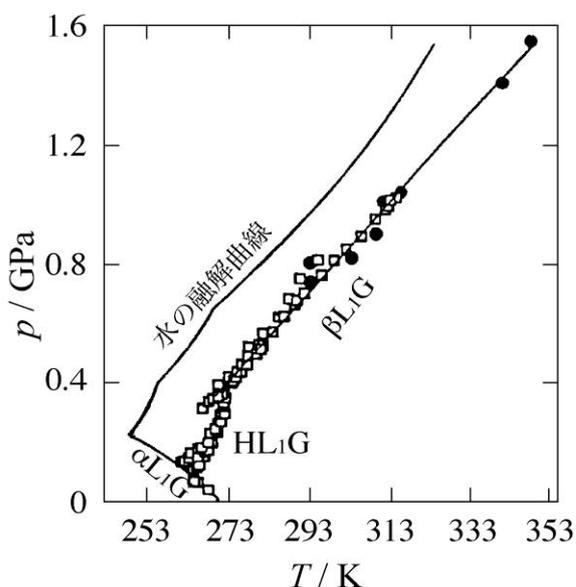


図2. Dyadinら[11]の報告を元に作成した水素+水系の温度・圧力相図（α、β相はそれぞれ氷Ih、II型構造への水素侵入型固溶体であり、厳密な意味での水素ハイドレートの三相（ハイドレート相+水相+ガス相）平衡曲線は100-360 MPaの範囲にあるH_{L1}G曲線）□：Dyadinら[11]、●：Maoら[10]

3. 水素+テトラヒドロフラン混合ガスハイドレート

水素ハイドレートの極低温もしくは超高压力という厳しい平衡条件を緩和するために、補助剤を加えることが考えられる。しかし、ハイドレートケージに包接されることなく平衡条件のみを温和にする物質の存在は確認されておらず、補助剤自身がケージの一部を占有し、ハイドレート結晶内にゲスト分子が複数種包接された混合ガスハイドレートとなる。当然、補助剤が包接されることによって、

水素包蔵量が減少する。現在、補助剤として、テトラヒドロフラン (THF) を用いた水素+THF混合ガスハイドレートが最も広く研究されている。本節では、THFハイドレートと水素+THF混合ガスハイドレートの熱力学的安定性ならびに水素包蔵量について述べる。

3. 1. テトラヒドロフラン (THF) ハイドレート

THFは有機合成等で一般的に溶媒として使用されるが、水にも極めて良く溶ける。また、大気圧以下の圧力であっても容易にハイドレートを生成することができることから、ハイドレート研究においても使用頻度の高い物質である。THFハイドレートは構造II型結晶で、THF分子はL₂のみを占有し、S₂は空のまま安定に存在する。すなわち、THF：水のモル比は1：17となり、この化学量論組成 (~0.056) がTHFハイドレートでは重要な数値となる。THFハイドレートの三相平衡曲線を図3に、水溶液組成と平衡温度の関係を図4に示す。図3において、H_{II}は構造II型THFハイドレート相、L_Iは化学量論組成より水が高濃度な溶液相、L_{II}は化学量論組成よりTHFが高濃度な溶液相、Gはガス相、S_Iは氷相を表し、H_{II}L_IGやH_{II}S_IL_IGは、それぞれ相当する三相共存曲線、四相共存点を示している。図3、図4より、THFハイドレートは化学量論組成の水溶液から調製した場合に277.45 Kの最高温度点を持つ。この化学量論組成では、ハイドレートと溶液相の組成が同一であり、徐々に昇圧してガス相がなくなると、ほとんど温度変化をせず二相平衡状態 (H_{II}L_I=L_{II}) となる。このH_{II}L_I=L_{II}曲線(組成は量論のまま固定)は、0.2 GPa, 268 Kまで続きTHFハイドレートの構造が相転移する[1, 13]。一方、化学量論組成よりTHFの濃度が小さい場合、大きい場合とも、THFハイドレートの平衡温度が277.45 Kより小さくなる。

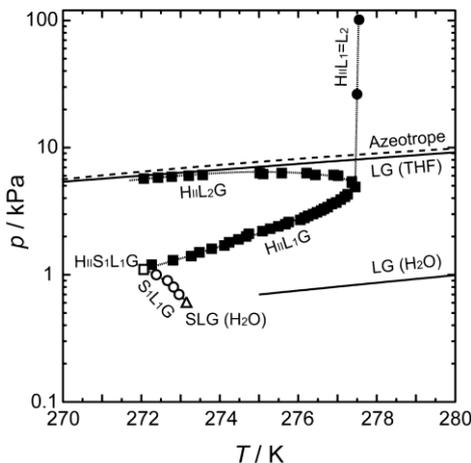


図3. THF+水 2成分系の圧力・温度相図[12]

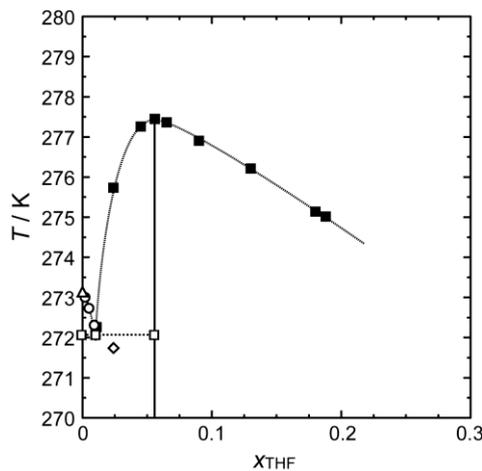


図4. THF+水 2成分系における水溶液組成・平衡温度関係の投影図[12]

3. 2. 水素+THF混合ガスハイドレートの相平衡関係

水素+THF混合ガスハイドレートの相平衡関係をTHFハイドレートの三相平衡曲線と併せて図5に示す。水素+THF混合ガスハイドレートの安定境界曲線は、水溶液相において同一のTHF組成をもつTHFハイドレートの安定境界曲線上から発し、1 MPa付近まではほぼ等温で高圧力へ推移する。また、1 MPa以上の圧力域では、圧力-温度相図における安定境界曲線の勾配 (dp/dT) は緩やかになる。この安定境界曲線の挙動は、THF組成が1.0 mol%、2.4 mol%、13.0 mol%のいずれの場合でも同様であり、THFハイドレートの量論組成 (5.6 mol%) から組成が変化すると、平衡曲線は、その形状にほとんど差は見られないものの、低温側へシフトする。すなわち、THFハイドレートの量

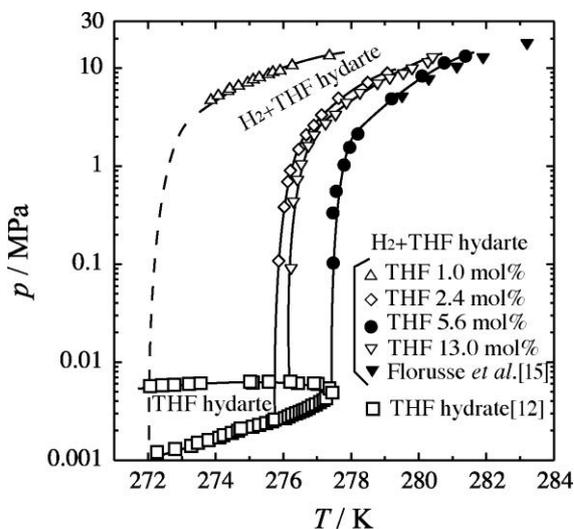


図5 THFハイドレート[12]ならびに水素+THF混合ガスハイドレートの相平衡関係[14,15]

論組成である5.6 mol%の場合に、水素+THF混合ガスハイドレートの安定境界曲線は最も高温側に存在することになる。量論組成の安定境界曲線は、Florusseら[15]の結果と一致している。

3.3. 水素+THF混合ガスハイドレートにおける水素分子のケージ占有性

水素+THF混合ガスハイドレートにおける水素分子のケージ占有性については研究者によって異なる結果が報告されている。代表的なものを表2にまとめる。Leeら[16]は、NMRによって水素分子が多重占有しているスペクトルが得られていると主張しているが、他の研究者の別の研究手法では確認されていない点が重要な相違点である。

我々が測定した各THF組成における水素+THF混合ガスハイドレートの水素分子に対応するラマンスペクトルを図6に示す。水素分子については、回転ラマンスペクトル(図6(a))および水素分子内の伸縮振動に対応するラマンスペクトル(図6(b))が検出される。伸縮振動に対応するスペクトルは、気相とハイドレート相で大きくスペクトル形状が異なり、気相では4本の鋭いピークが観測されるのに対して、ハイドレート相では低波数側に肩を持つブロードなピークが4131 cm⁻¹に観測される。一方、図6(a)●印のピークはTHFの環呼吸振動に対応するラマンスペクトルであり、図には示していないが、この振動に対応するスペクトルは、ハイドレート相と水溶液相で異なるピーク形状をもつ。これを利用することで、ハイドレート相のラマンスペクトルが、水溶液相の影響をうけていないことが確認できる。図6から、ハイドレート内の水素、THFに関連するピークに関して、その位置および形状に組成依存性がなく、THFの組成によって水素のケージ占有性に変化はない。Leeら[16]は、THF組成を2.0 mol%より小さくすることにより、Lcageに水素が包接されはじめ、水素貯蔵密度

表2 水素+THF混合ガスハイドレートにおける水素分子のケージ占有性について既報のまとめ

文献	占有分子数/1ケージ		測定手法
	S-cage	L-cage	
Florusseら[15] 量論組成のみ	1 or 2*	0 (THFのみ)	NMR
	1	0 (THFのみ)	分解法
Leeら[16]	2	0~4 (THF組成で変化)	NMR & Raman & 分解法
Strobelら[17]	1	0 (THFのみ)	NMR & 分解法
Andersonら[18]	1	0 (THFのみ)	DSC & 分解法

* NMR線幅から2分子占有の可能性を言及しているが、平均してS-cageに1個程度とのこと

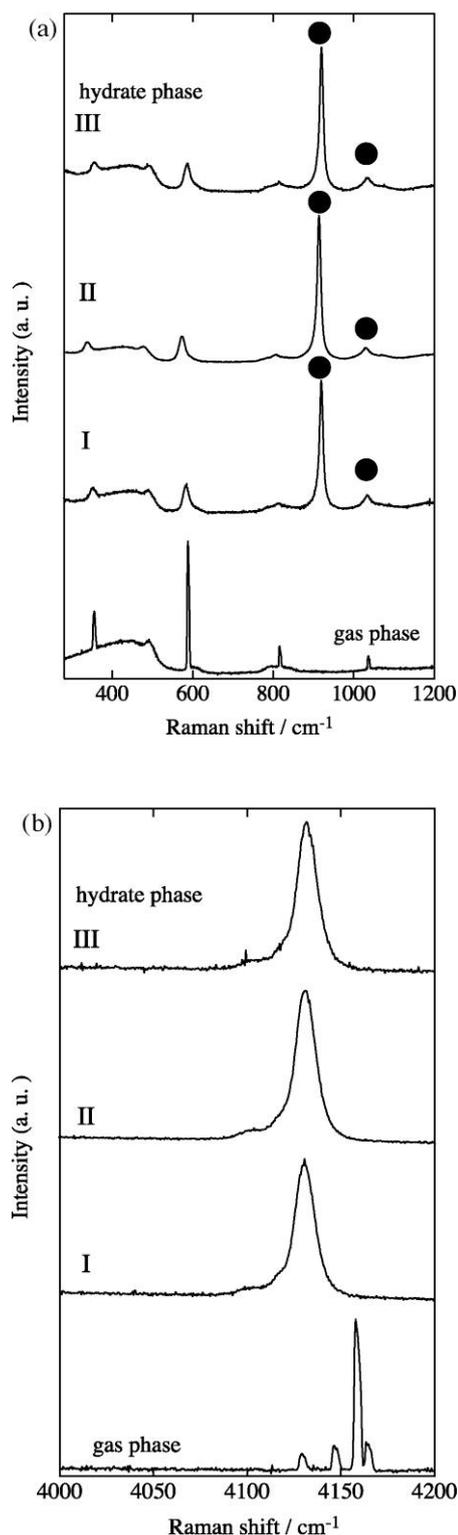


図6 異なるTHF組成から調製した水素+THF混合ガスハイドレート単結晶のラマンスペクトル (I: 1.0 mol%, 276.26 K, 11.0 MPa; II: 5.6 mol%, 280.80 K, 11.3 MPa; III: 13.0 mol%, 280.28 K, 11.2 MPa) ●はTHF由来を示し、残りのピークは水素の回転(a)および振動(b)に対応している。I, II, IIIにおける1030 cm⁻¹付近は、水素およびTHF由来のピークが重なっている

が純水素ハイドレートへ近づくと報告しているが、我々の研究結果は、THF組成が5.6 mol%の系と同様に、水素がLcageには包接されずScageのみに包接されていることを示唆するものである。

THFハイドレートに加圧した水素を接触させると、構造を維持したまま、水素分子がハイドレートケージ内を拡散し、THFハイドレートに存在する空のScageに包接される。また、減圧すると構造を維持したまま水素が放出され、再度加圧することで再利用できる。この性質（現在、水素しか、このような現象は報告されていない）を利用して、水素分子のScage 1個あたりの占有数を推定するため、*pVT*測定装置により水素吸蔵実験を行った。THF組成5.6 mol%の水溶液から調製したTHFハイドレートに加圧水素を接触させたところ、277 Kにおける最大水素貯蔵密度は、30 MPaで0.5 mass%、65 MPaで0.8 mass%であった。全てのScageに均等に1つの水素分子が包接された場合、水素貯蔵密度は約1 mass%となることから、平均するとScageに1つ以上の水素分子が包接されているとは考えにくい。しかしながら、水素分子の多重占有について、THFなどの補助剤が含まれていない水素ハイドレートでも温度・圧力の影響があることが、重水素(D₂)を利用した中性子散乱測定[19]やMC計算[20]により報告されており、より詳細な研究が必要である。

4. 新規補助剤の探索

水素貯蔵媒体として使用することを念頭に置いた場合、理想的には、貯蔵・輸送条件が温和で、水素貯蔵密度が高く、環境への負荷が小さく、安全性・利便性に優れた補助剤を探索することが望まれる。補助剤としてTHFを使用した場合、前節で述べた通り、277-278 K、30-60 MPa付近の温度・圧力条件で、水素貯蔵密度が1 mass%を越えることは期待できない。さらに高圧力and/or低温度を利用することで貯蔵密度が向上する可能性はゼロではないが、THFを用いる場合より温和な貯蔵・輸送条件と高い水素貯蔵密度の両立が可能な新規補助剤を探索することが別の研究課題として重要である。

水素貯蔵密度が低い理由は、水素分子がScageに僅か1分子しか包接されないためであり、貯蔵密度を増加させるためには、水素分子がScageへ多重占有する、Scageより大きなMcageやLcageなども占有する、もしくは補助剤と一つのケージを共有することのいずれかが必須になる。

我々の研究では、構造I型を構成する二酸化炭素や炭化水素系のゲスト分子では補助剤とならず、THFと同様に構造II型を構成するゲスト分子であれば補助剤として作用し、Scageを水素が占有する結果が得られている。構造I型にもScageは含まれているが、構造II型のScageよりも僅かにサイズが大きいとの報告[21]があり、この僅かなサイズの違いによって影響を受けている可能性が高い。

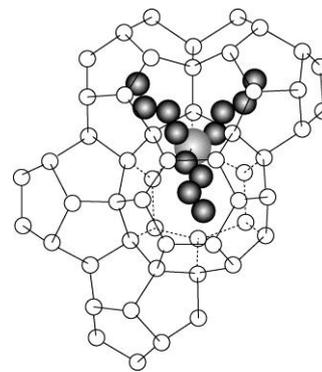


図7 TBABハイドレートの構造模式図

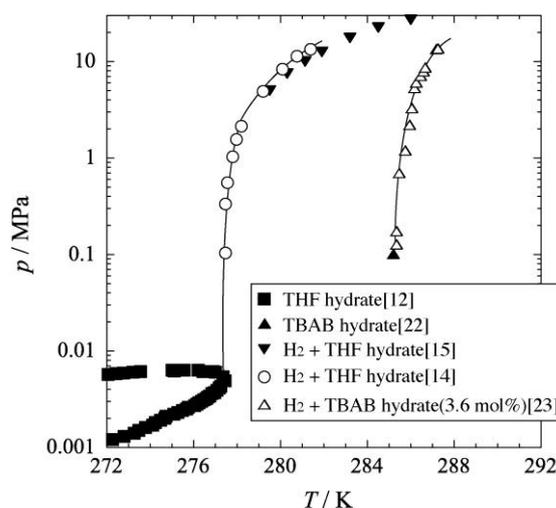


図8 水素+THFならびに水素+TBAB混合ガスハイドレートの相平衡関係

見方を変えると、水素分子単独では広すぎるMcageやLcageなどの空間を補助剤が占有し、同一空間内に水素分子にとって「居心地のよい」適度な空間を残すようなゲスト分子を発見すれば水素包蔵密度を増大できる可能性があると考えている。我々は、その候補の1つとして、4本のアルキル鎖をもった4級アンモニウム塩を選択し研究を行っている。そのうちの1つが臭化テトラブチルアンモニウム(TBAB)である。TBABハイドレートは、構造I型、II型、H型のいずれの構造とも異なり、窒素原子と臭素がケ

ージの水分子の位置にある図7のようなセミクラスレート構造であることが報告[22]されている。TBAB水溶液から水素+TBAB混合ガスハイドレートを調製すると混合ガスハイドレートが生成し、その相平衡関係は図8のようにTHFよりも8K高温側にシフトした[23]。さらに、臭素をフッ素に置き換えたフッ化テトラブチルアンモニウム(TBAF)ではTHFより24K高温側にシフトし、300K付近で水素系混合ガスハイドレートを生成させることが可能となった。残る課題は水素貯蔵密度であるが、我々の研究では今のところTHFを越える値は得られておらず、ブチル基と水素分子の「同居」状態は実現していない。しかし、最近掲載された論文[24]では、実験条件等の記載が少なく詳細は不明であるが、我々の発見した水素+TBAB混合ガスハイドレートにてTHFを越える貯蔵密度の値が報告されており、側鎖をもつアルキル鎖に変えることや、アルキル鎖の長さ、調製時の水溶液組成、調製温度・圧力など検討の余地があるのかもしれない。

5. 結言

ガスハイドレートを利用した水素貯蔵について、その可能性を語る上で重要な相平衡関係と水素貯蔵密度について既報をまじえて解説した。研究者によって異なる結果が得られているが、今の段階では、補助剤を添加した水素系混合ガスハイドレートでは35 MPa圧縮水素の貯蔵密度さえ越えることは難しいのではないかと思われる。本稿では、水素貯蔵という応用利用を見据えた記述をしてきたが、大学の研究者として、基礎研究的な面で見ると興味深い現象が数多く存在する。その1つが、ハイドレートが形成する過程での大きなエンタルピーを必要とせずに、圧力操作のみで水素の吸収・放出が行えるハイドレート結晶内の水素分子の拡散性である。その要因は、特定の結晶構造なのか、補助剤のもつ何らかの相互作用なのか、ハイドレート骨格をなす水分子の水素結合の性質なのか定かではない。この要因を究明し、新しい補助剤の探索という基礎的な研究を継続することはもちろん、「水」を使うことのメリットをどう考えるか・・・総合的な判断が望まれる。

参考文献

1. A.V. Kurnosov, A.Y. Manakov, V.Y. Komarov, V.I. Voronin, A.E. Teplykh and Y.A. Dyadin; Doklady Phys. Chem. **381**, 303-305 (2001)
2. H. Shimizu, S. Hori, T. Kume and S. Sasaki; Chem. Phys. Lett. **368**, 132-138 (2003)
3. K. Sugahara, T. Sugahara and K. Ohgaki; J. Chem. Eng. Data **50**, 274-277 (2005)
4. S. Subramanian, R.A. Kini, S.F. Dec and E.D. Sloan Jr.; Chem. Eng. Sci. **55**, 1981-1999 (2000)
5. T. Makino, M. Tongu, T. Sugahara and K. Ohgaki; Fluid Phase Equilibria **233**, 129-133 (2005)
6. Y. Kunita, T. Makino, T. Sugahara and K. Ohgaki; Fluid Phase Equilibria **251**, 145-148 (2007)
7. W.L. Mao, H. Mao, A.F. Goncharov, V.V. Struzhkin, Q. Guo, J. Hu, J. Shu, R.J. Hemley, M. Somayazulu and Y. Zhao; Science **297**, 2247-2249 (2002)
8. D. Londono, W.F. Kuhs and J.L. Finney; Nature **332**, 141-142 (1988)
9. D. Londono, J.L. Finney and W.F. Kuhs; J. Chem. Phys. **97**, 547-552 (1992)
10. W.L. Mao, L.W. Finger, R.J. Hemley and H. Mao; Phys. Rev. Lett. **71**, 3150-3153 (1993)
11. Y.A. Dyadin, E.G. Larionov, E.Y. Aladko, A.Y. Manakov, F.V. Zhurko, T.V. Mikina, V.Y. Komarov and E.V. Grachev; J. Struct. Chem. **40**, 790-795 (1999)
12. T. Makino, T. Sugahara and K. Ohgaki; J. Chem. Eng. Data **50**, 2058-2060 (2005)
13. A.Y. Manakov, S.V. Goryainov, A.V. Kurnosov, A.Y. Lihacheva, Y.A. Dyadin and E.G. Larionov; J. Phys. Chem. B **107**, 7861-7866 (2003)
14. S. Hashimoto, T. Sugahara, H. Sato and K. Ohgaki; J. Chem. Eng. Data **52**, 517-520 (2007)
15. 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)
16. H. Lee, J. Lee, D.Y. Kim, J. Park, Y. Seo, H. Zeng, I.L. Moudrakovski, C.I. Ratcliffe and J.A. Ripmeester; Nature **434**, 743-746 (2005)
17. T.A. Strobel, C.J. Taylor, K.C. Hester, S.F. Dec, C.A. Koh, K.T. Miller and E.D. Sloan, Jr.; J. Phys. Chem. B **110**, 17121-17125 (2006)
18. R. Anderson, A. Chapoy and B. Tohidi; Langmuir **23**, 3440-3444 (2007)

19. K.A. Lokshin, Y. Zhao, D. He, W.L. Mao, H. Mao, R.J. Hemley, M.V. Lobanov and M. Greenblatt; Phys. Rev. Lett. **93**, 125503 (2004)
20. K. Katsumasa, K. Koga and H. Tanaka; J. Chem. Phys. **127**, 44509 (2007)
21. S. Subramanian, E.D. Sloan Jr.; J. Phys. Chem. B **106**, 4348-4355 (2002)
22. W. Shimada, T. Ebinuma, H. Oyama, Y. Kamata, S. Takeya, T. Uchida, J. Nagao and H. Narita; Japanese J. Appl. Phys. **42**, 129-131 (2003)
23. S. Hashimoto, S. Murayama, T. Sugahara, H. Sato and K. Ohgaki; Chem. Eng. Sci. **61**, 7884-7886 (2006)
24. A. Chapoy, R. Anderson and B. Tohidi; J. Am. Chem. Soc. **129**, 746-747 (2007)