

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月30日現在

機関番号：14401
 研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22360410
 研究課題名（和文） ガス貯蔵量増加と製造条件緩和の両立を図るガスハイドレート調製法の確立
 研究課題名（英文） Preparation of Gas Hydrates with the Balance between Gas Storage Amounts and Formation Conditions
 研究代表者
 菅原 武 (SUGAHARA TAKESHI)
 大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教
 研究者番号：20335384

研究成果の概要（和文）：ガス貯蔵量と生成温度・圧力条件の両観点でバランスのとれたガスハイドレート調製法を確立するため、生成条件を溫和にするための補助剤濃度を減少させた際に発現する特殊な現象（チューニング現象）のメカニズム解明に取り組んだ。この現象は、氷点下における氷表面の自由度の高い水分子（疑似液層）が速やかにハイドレート結晶へと変化する際に、補助剤とガス分子が競争的にハイドレートの大籠に包接されることによって起きることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：To establish the preparation method of gas hydrates with the balance between the storage capacity and the formation and storage condition, the mechanism of the tuned large-cage occupancy of gases (tuning effect) under the existence of additives has been investigated. The present experimental results reveal that the important factors for the tuning effect are both the existence of mobile water molecules (quasi-liquid layer) at the ice surface and the competitive large-cage occupancy of gases and additives.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	11,900,000	3,570,000	15,470,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2012年度	1,400,000	420,000	1,820,000
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：エネルギー輸送・貯蔵、ガスハイドレート、水素、天然ガス、化学工学、ラマン分光分析、高圧示差走査熱分析

1. 研究開始当初の背景

(1) ガスハイドレートは、水分子が構築した籠（ケージ）の中にゲスト分子が包接されてできる固体結晶である。化学的に安定、ガスを圧縮して包蔵可能という長所を活かした水素や天然ガスの貯蔵・輸送媒体などに利用することが検討されている。一方、ハイドレート生成条件が高圧力もしくは低温が必要であることから、生成条件を緩和させる補

助剤を添加することが検討されている。研究代表者の平成19-20年度若手研究(B)における成果において、夏場の室温程度の温度にて水素貯蔵が可能となる補助剤分子を発見し、世界的に同様な研究が行われはじめた。

(2) 補助剤分子そのものがハイドレート籠に包接されるため、生成条件が緩和される代わりに、ガス分子の貯蔵密度が犠牲となるが、

この解決策として、2005年にLeeら(Nature, vol. 424, pp. 743 (2005))により、補助剤分子の濃度を少なくしていくことによる「チューニング現象」が提案された。Leeらの結果は、サンプルのごく一部分のみに偶然発現した現象を「可能性がある」として報告した概念的なものであったため、世界中の研究者の追試によっても現象を再現できず、チューニング現象に関するLeeらの論文は誤報であるという主張もなされていた。

(3) 研究代表者がチューニング現象を系全体で発現させる方法を2009年に報告したことによって、チューニング現象は再度脚光を浴び、世界中の研究者によって研究が再開された。しかしながら、チューニング現象を発現させる方法は、極低温を一時的に必要とするなど、実用面での課題が多かった。そこで、チューニング現象のメカニズムを解明することによって、できる限り温和な条件でガス貯蔵量を犠牲にしないガスハイドレート生成手法の開発が望まれていた。

2. 研究の目的

(1) チューニング現象のメカニズムを解明するために、チューニング現象に適した補助剤を探索するとともに、最適な温度や圧力、補助剤組成などのパラメーターを探索する。

(2) 実用化試験に向けた基礎データとして、チューニング現象発現時の圧力操作のみによるガス吸蔵・放出の可能性を調べるとともに、圧力操作によるハイドレート構造への影響(部分的破壊など)を調べる。

3. 研究の方法

(1) チューニング現象に適した補助剤の探索や圧力・温度の影響を研究するために、市販の高圧配管部品を組み合わせた簡易高圧容器を使用した。液体窒素温度で固化した補助剤と氷を別々に液体窒素に浸した乳鉢で粉砕し、液体窒素温度で所定の濃度になるように物理的に混合した。この固体混合物を液体窒素で予冷した簡易高圧容器に封入した後、所定温度まで冷却した不凍液の中に浸し、同時に所定圧力まで水素で加圧した。最終的に、昇温による圧力上昇とハイドレートへの水素包接による圧力降下のバランスにより実験圧力が決定するが、圧力以外のパラメーターの影響を研究する際は、概ね同程度の圧力になるように留意した。

3日程度(経時変化を測定する場合は所定時間)、一定温度で静置した後、液体窒素に容器ごと浸し、十分冷却後、大気圧まで減圧し、簡易高圧容器からサンプルを取り出して、ガス貯蔵量測定や大気圧下、液体窒素温度での顕微ラマン分光分析(既存設備)を行った。

(2) 方法(1)では、サンプルを高圧容器から取り出して測定する前に液体窒素でクエンチするため、クエンチの際に純粋水素ハイドレートの熱力学的安定条件まで温度が低下する。そのため、純粋水素ハイドレートの生成など想定していない現象が起きる可能性がある。本研究では、チューニング現象とクエンチ操作に関連がなく、チューニング現象のコンセプトがクエンチ操作によらないことを確認するため、既存の高圧光学セル(最高使用圧力400 MPa)を利用して、クエンチ操作を行わない*in-situ*ラマン分光測定を行った。なお、流体水素相における水素のH-H伸縮振動のラマンスペクトルは、クエンチすると2本に分岐するが、*in-situ*測定では、4本のピークが出現する。このうちの1本が、ハイドレート相内の水素に対応するピークと重なる。共焦顕微ラマン分光分析において、流体相の影響をできる限り排除するため、高圧光学セル内のサンプル設置方法を工夫し、かつ、光学系のスリットやアパーチャサイズをギリギリまで絞って測定した。

(3) THFハイドレートを水素雰囲気下で加圧・減圧すると、比較的短時間で可逆的に水素分子が包接・放出される現象が知られている。水素分子は他のガス分子より非常に小さな分子であるため、ハイドレート籠の水素結合を破壊せずに、一般的な膜透過現象や吸着剤で起きるような吸脱着・拡散現象がハイドレート結晶内で起きると考えられている。このような挙動を、ハイドレートにおける熱的性質の変化として捉えるため、高圧力下での測定が可能な微小熱示差走査熱量計(μ DSC)(フランス Setaram instrumentation 社製、Micro DSC 7evo、2010年度購入)を用いて水素吸蔵時の熱放出量ならびに純粋THFハイドレートとTHF+H₂混合ハイドレートの分解エンタルピーを測定した。

THFのモル分率 $x_{\text{THF}} = 0.0600$ のTHF水溶液から調製した純粋THFハイドレートを液体窒素に浸した乳鉢において粉砕した。粒径の影響を評価するため、4種類の粒径(75-150 μm , 150-250 μm , 250-500 μm , 500-710 μm)をもつ試料を準備したが、実験結果は、ほぼ粒径に依存しなかった。100 MPa用高圧 μ DSCセルに試料を詰め秤量後、予冷したDSC装置にセルをセットし実験温度263 Kになるまで静置した。その後、263 Kで温度を一定に制御しながら263 Kに予冷した圧縮水素で試料に対し72 MPaまで加圧した。20時間静置し、生成したTHF+H₂混合ハイドレートを263 Kから303 Kまで0.05 K/minで昇温し、分解エンタルピーの測定を行った。比較のための純粋THFハイドレートや氷についても、篩分けによって粒径を制御した後、同様の条件で分解エンタルピー等の測定を行った。

4. 研究成果

(1) チューニング現象に適した補助剤を探索する指針を得るために、まず THF+H₂ 混合水素ハイドレート系において、チューニング現象が発現する組成や水素圧力（厳密には H₂ の fugacity）に注目した。先に述べた Lee らが示したチューニング現象の概念では、構造 II 型 THF 水素ハイドレートの量論組成 ($x_{\text{THF}} = 0.0556$) 以下の THF 組成であれば、構造 II 型の大籠に水素が包接されていくことになる。しかしながら、THF 組成については、当該研究課題を開始する前に、約 70 MPa の水素圧力下で x_{THF} が 0.01 以下で発現することを見いだしている。この「0.01 以下」という組成が意味するものは何であろうか？ここで、純粋 THF 水素ハイドレート系の T - x 相図から一つの仮説「過冷却状態の THF 水溶液（もしくは、表面に存在する疑似水層）がチューニング現象の発現の鍵である」を立て、別の補助剤を用いて検証した。別の補助剤として、ここではアセトンを用いた結果について述べる。アセトンも THF と同じく、単独では構造 II 型水素ハイドレートを作るゲスト分子であり、純粋 THF 水素ハイドレート系と異なるのは T - x 相図の種類である。純粋 THF 水素ハイドレートは共晶型、一方で、純粋アセトン水素ハイドレートは包晶型であり 252 K 以下で構造 II 型アセトン水素ハイドレートが存在する。このため、アセトンを補助剤として使い、252 K 以上の温度域でアセトン+H₂ 水素ハイドレートを調製すれば、氷表面に存在する極微量のアセトン水溶液からの水素ハイドレート調製が可能となり、広い組成範囲でチューニング現象が発現するはずである。

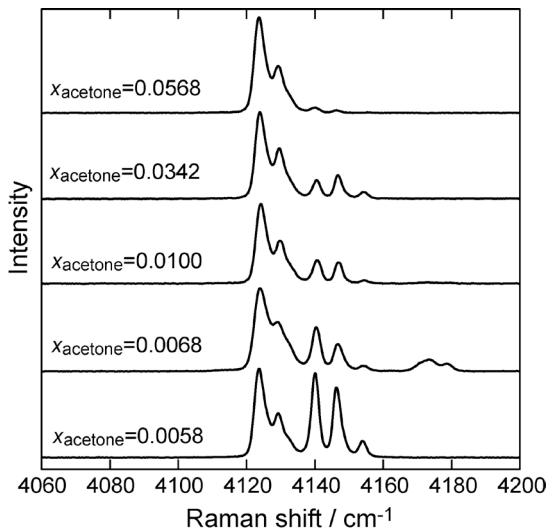


図 1 異なるアセトン組成から調製したアセトン+H₂ 混合水素ハイドレートのラマンスペクトル（調製条件：255 K, 74±2 MPa、ラマンスペクトル測定条件：液体窒素温度、大気圧）

255 K、約 70 MPa におけるアセトン+H₂ 混合

水素ハイドレートの実験結果を図 1 に示す。THF+H₂ 混合水素ハイドレートの結果とは大きく異なり、量論組成 ($x_{\text{acetone}} = 0.0556$) を超えても大籠への水素占有が検出された。これらの結果から、チューニング現象が発現した補助剤含有の水素ハイドレートは、氷表面の微量な水層が起点となっていることを確認できた。水素貯蔵量について、THF+H₂ 混合水素ハイドレートの結果と比較する（図 2）と、最高水素貯蔵量は、補助剤組成が量論組成の 1/10 程度の所で約 3.5 wt% と最大となるなど補助剤組成に対する傾向は良く似ているが、その他組成域では全体的にアセトン+H₂ 混合水素ハイドレートにおける水素貯蔵量が高くなった。これは、ラマン分光分析の結果と一致する。（関連する投稿論文(3-5)）なお、水素の代わりにメタンを用いた場合、チューニング現象そのものは確認したが、傾向が異なった。これは、ガス分子（水素とメタン）そのもののサイズや水素ハイドレート結晶内での拡散性などが別の要因として存在することを示唆している。

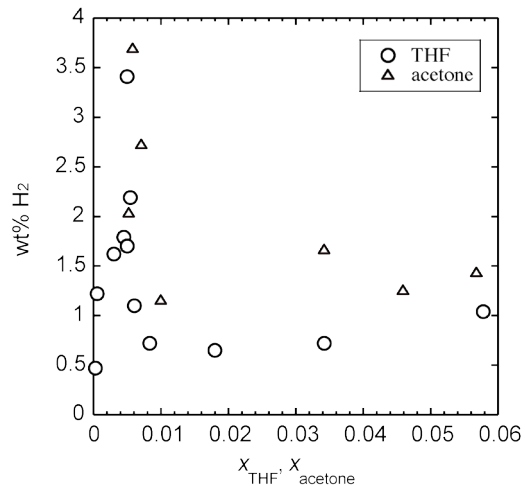


図 2 混合水素ハイドレートへの水素貯蔵量と補助剤組成の関係（サンプル調製条件：255 K, 74±2 MPa）

圧力・温度関係は実用的な観点から非常に重要な要因の一つである。一般的なガス水素ハイドレートの場合、ゲスト分子によって程度は異なるものの、低温・高圧力でガス水素ハイドレートが安定化する。まずは圧力の影響について検討した。THF+H₂ 混合水素ハイドレートならびにアセトン+H₂ 混合水素ハイドレートにおけるラマンスペクトルの調製温度 255 K における圧力依存性を図 3 に示す。70 MPa を超えると水素の大籠占有性 (4130-4160 cm⁻¹ のピーク、水素分子の個数に因る) が大きくなった。一方、低圧力域をみると、アセトン+H₂ 混合水素ハイドレート系では、THF+H₂ 混合水素ハイドレート系と比較して、より低圧力から水素の大籠占有が観察された。これらの結果は、補助剤として THF よりアセトンがより適していることを示している。

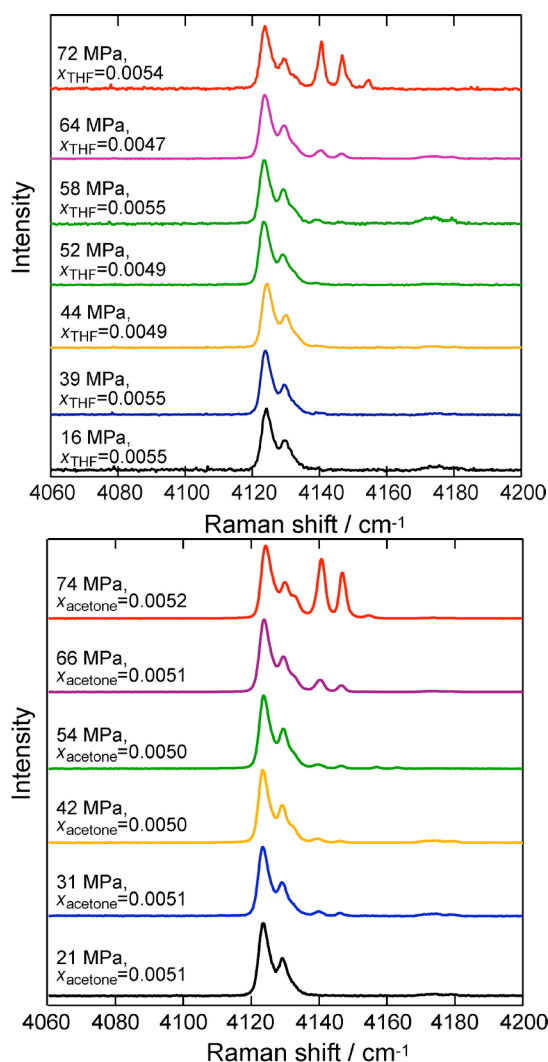


図3 THF+H₂ 混合ハイドレート系 (上) ならびにアセトン+H₂ 混合ハイドレート系 (下) におけるラマンスペクトルのサンプル調製圧力依存性 (255 K)

次に温度の影響について検討した。氷表面での疑似水層が存在する場合、各圧力における水の融点直下のある程度高温にした場合に、より効果的にチューニング現象を発現させることができると考えられる。ただし、ハイドレートは、一定圧力下ではより低温で安定になるため、チューニング現象の発現と生成したハイドレートの安定性を両方考慮すると、適切な調製温度が存在することが示唆される。実験温度を 250-270 K で変化させて調製した結果、263-267 K の範囲で水素分子の大籠占有が大きくなった。総合すると、温度・圧力・組成いずれの観点からも氷表面の疑似水層が最も重要な支配要因の 1 つであることを明らかにした (投稿論文(2-5))。

(2) サンプル調製後のクエンチ操作にチューニング現象が依存していないことを確認するために行った *in-situ* ラマン分光測定の結

果を図 4 (a)に示す。図 4 の(b)は、THF 水溶液から調製した THF+H₂ 混合ハイドレートのラマンスペクトルであり、水素分子は小籠のみを占有している。(a)から(b)と僅かに検出された流体相のスペクトル(c)を差し引くと、4140-4160 cm⁻¹ に 2 本のピークが存在する。このピークは、純粋 H₂ ハイドレートの小籠を占有した水素分子と一致した。このことから、チューニング現象のコンセプトを明確に確認することができた (投稿論文(1))。よって、以降の実験は全てクエンチによる *ex-situ* で行った。

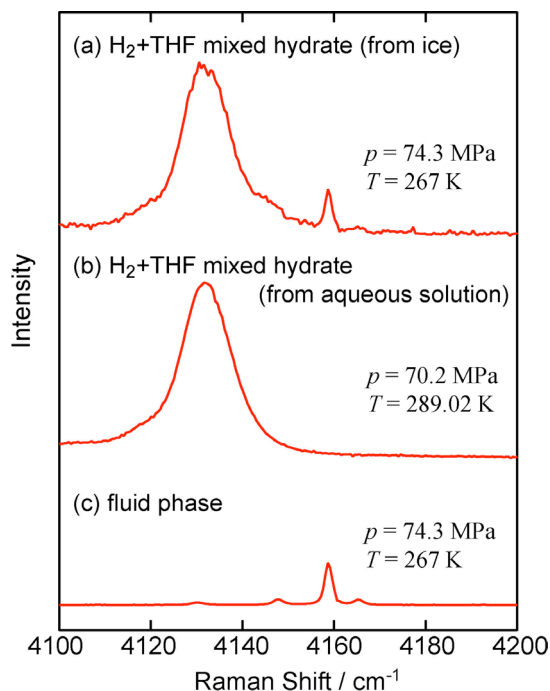


図4 水素分子の H-H 伸縮振動の *in-situ* 共焦ラマンスペクトル (a)水素加圧下で氷に THF を吹きつけて調製、(b)THF 水溶液に水素加圧で調製した THF+H₂ 混合ハイドレートの単結晶、(c)(a)と平衡関係にある流体 H₂ 相

(3) 加圧・減圧における水素の吸蔵・放出ならびにリサイクル性について研究した。チューニング現象が発現したサンプルを大気圧、10 MPa, 30 MPa までそれぞれ減圧し、再度、元の圧力まで水素で加圧することで水素分子由来のラマンスペクトルの変化を観察した。代表的な結果として 30 MPa への減圧と 74 MPa までの再加圧を 2 回繰り返した結果を図 5 に示す。大気圧を除くいずれの圧力に減圧した場合でも、圧力に応じて大籠が水素分子によって占有され、特に図 5 の結果では複数回のリサイクル性能が確認できた (投稿論文(3))。また、減圧時における水素分子の大籠占有率が減少するように見えることから、空状態の大籠が存在する可能性が考え

られたが、別な視点からの研究（結果(4)参照）結果から、減圧時における大籠にも、水素分子1分子が包接された状態でハイドレート構造を保持しているものと思われる。

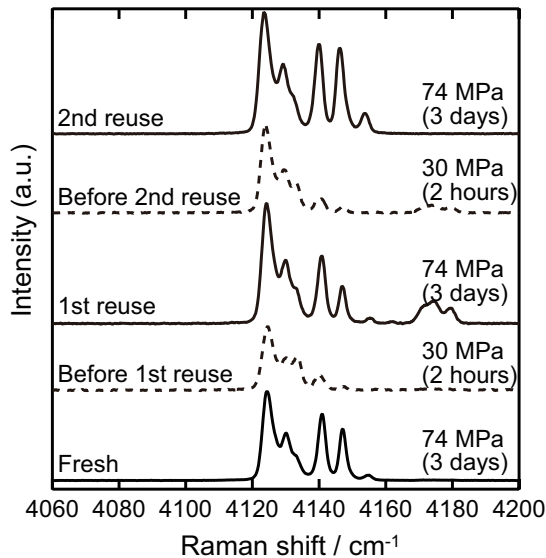


図5 減圧・加圧によるリサイクル性能実験で得られたラマンスペクトル (255 K, $x_{\text{THF}}=0.0052$)

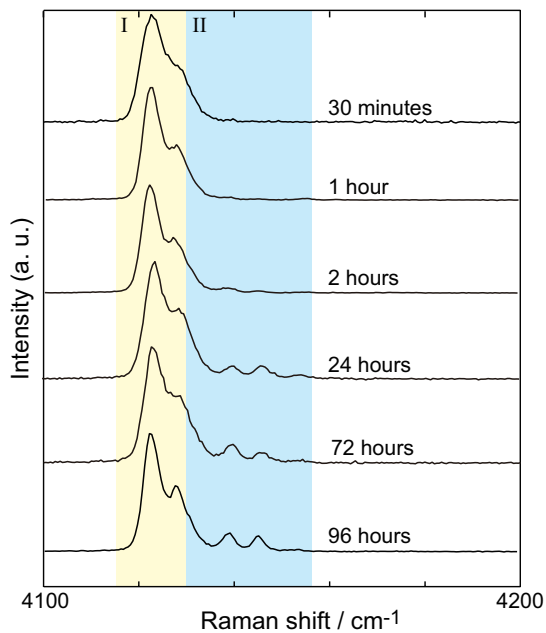


図6 ハイドレート生成過程における水素分子由来のラマンスペクトル経時変化 Iは小籠、IIは大籠中の水素由来(調製条件: 253 K, 74 MPa, $x_{\text{acetone}}=0.056$)

(4) チューニング現象のメカニズムについて、水素分子の包接挙動の観点から明らかにするため、水素分子の大籠占有に関する経時変化を測定した。実験系として、補助剤として優れたアセトンを用い、量論組成に近い組

成で水素分子の *ex-situ* ラマンスペクトルの経時変化を液体窒素温度で測定した。結果を図6に示す。昇温開始後1時間経過時点では小籠中の水素分子由来のピークのみが得られたが、2時間経過後には大籠中の水素分子が検出され、以降96時間まで水素分子の大籠への複数占有量が増加した。また、THFが先に占有した大籠には水素分子は包接されず、またTHFと水素分子が置換されることもないことを別の実験から確認した。以上の結果より、大籠における水素分子の複数占有メカニズムは大籠にアセトンと競争的に水素1分子、小籠に水素1分子が包接されたハイドレートが初期に生成し、時間経過に伴って水素がハイドレート内を移動することで、大籠の複数(2-4分子)占有度が増加する。昇温開始後初期には、大籠に水素分子が1分子包接されている可能性を初めて見だし、水素分子の結晶内拡散性ならびに包接機構を明らかにした(投稿論文準備中)。

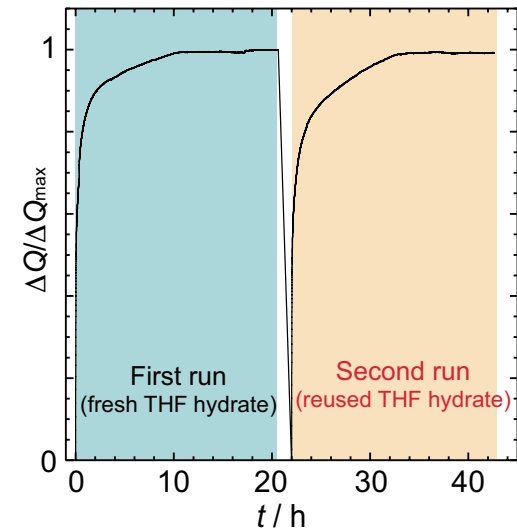


図7 水素吸蔵時の熱変化 (263 K, 72 MPa)

(5) μDSC を用いた実験では、水素包接によるエンタルピー変化と水素結合の部分的破壊の可能性検証を目的とした。純粋 THF ハイドレートの分解エンタルピーは 96.7 kJ/mol であったのに対し、全ての小籠を水素分子が占有した THF+H₂ 混合ハイドレートは 115.5 kJ/mol であった。両者の分解温度が異なるため、実験圧力 72 MPa における THF+H₂ 混合ハイドレートの分解温度 293.3 K で比較したところ、水素の包接エンタルピーは 3.3 kJ/mol-H₂ となった。この値は、純粋 THF ハイドレートをはじめ、ほとんどのガスハイドレートのもつ分解エンタルピーの値と比較して極めて小さいことから、圧力スイングによって、熱的に極めて効果的に貯蔵が進行することを明らかにした。また、図7に示したように、ハイドレート骨格の再利用時においても、未使用時と同量の水素が吸蔵されると

ともに、同程度の時間で水素吸蔵が完了していることが熱量測定からも見て取れ、ラマン分光分析による結果と併せて、ハイドレート骨格の再利用が可能であることを裏付ける結果を得た（投稿論文準備中）

(6) 以上、3年間に亙る当該研究課題により、チューニング現象のメカニズムを解明することができ、最適な補助剤組成、温度、圧力の関係を明らかにするとともに、実用的なハイドレート調製方法の探索に関する重要な指針を得ることができた。

以上の研究成果を7報の論文にまとめ、すでに5報が掲載決定、2報が準備中である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- (1) A. Nishikawa, T. Tanabe, K. Kitamura, K. Ohgaki, T. Sugahara, “*In situ* Raman Spectra of Hydrogen in Large Cages of Hydrogen + Tetrahydrofuran Mixed Hydrates”, *Chem. Eng. Sci.*, in press. 査読有(2013.5.23 掲載決定通知), DOI: 10.1016/j.ces.2013.05.044
- (2) 菅原 武、大垣一成、「ガスハイドレートの科学と技術」、化学と教育、60 巻、8-13 (2011). 査読無
<http://www.chemistry.or.jp/journal/chemical-education/vol60-no1.html>
- (3) T. Sugahara, P.S.R. Prasad, E.D. Sloan, A.K. Sum, C.A. Koh, K. Ohgaki, “Large-Cage Occupancies of Molecular Hydrogen in Binary Clathrate Hydrates Dependent on Pressures”, *Phys. Chem. Ice 2010*, 117-125 (2011). 査読有
http://hup.gr.jp/modules/zox/index.php?main_page=product_book_info&products_id=787
- (4) 菅原 武、「温和な条件における分子状水素貯蔵媒体の探求」、大阪大学低温センターだより、157 巻、1-5 (2011). 査読無
<http://hdl.handle.net/11094/8579>
- (5) T. Sugahara, J.C. Haag, A.A. Warntjes, P.S.R. Prasad, E.D. Sloan, A.K. Sum, C.A. Koh, “Large-Cage Occupancies of Hydrogen in Binary Clathrate Hydrates Dependent on Pressures and Guest Concentrations”, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 114, 15218-15222 (2010). 査読有, DOI: 10.1021/jp105379x

[学会発表] (計8件)

- (1) 菅原 武、西川明男、北村一磨、大垣一成、「構造 II 型ハイドレートにおける水素分子のケージ占有性」、日本高圧力学会第 53 回高圧討論会、2012. 11. 8、大阪大学

- (2) 田邊智大、西川明男、菅原 武、大垣一成、「 $H_2+tert\text{-butylamine}+H_2O$ 系の相平衡測定とラマン分光分析」、日本高圧力学会第 53 回高圧討論会、2012. 11. 7、大阪大学
- (3) 菅原 武、「ガスハイドレートの熱力学的安定性とゲスト分子の籠占有性」、化学工学会第 44 回秋季大会 (招待講演)、2012. 9. 21、東北大学
- (4) 西川明男、田邊智大、菅原 武、大垣一成、「混合ハイドレートにおける水素と補助剤の競争的籠占有」、化学工学会第 44 回秋季大会、2012. 9. 20、東北大学
- (5) 菅原 武、「ガスハイドレート利用研究の現状と課題」、第 4 回化学工学会 3 支部合同福井大会 (招待講演)、2011. 12. 9、ホテルフジタ福井
- (6) 藤澤祐弥、西川明男、津田崇暁、菅原 武、大垣一成、「水素+アセトン混合ガスハイドレートにおける水素の L-cage 占有性」、化学工学会第 43 回秋季大会、2011. 9. 14、名古屋工業大学
- (7) T. Sugahara, T. Tsuda, K. Ohgaki, P.S.R. Prasad, V. Taghikhani, E.D. Sloan, C.A. Koh, A.K. Sum, “Molecular Storage of Hydrogen in Simple and Binary Clathrate Hydrates”, 7th International Conference on Gas Hydrates, 2011.7.20, エジンバラ (イギリス).
- (8) P.S.R. Prasad, T. Sugahara, E.D. Sloan, A.K. Sum, C.A. Koh, “Structural Stability of (*t*-BuNH₂-H₂/CH₄) Binary Hydrates”, 7th International Conference on Gas Hydrates, 2011.7.19, エジンバラ (イギリス).

[その他]

- (1) 西川明男 シンポジウム最優秀学生講演賞受賞 (化学工学会第 44 回秋季大会、2012) .
- (2) 藤澤祐弥 シンポジウム優秀学生講演賞受賞 (化学工学会第 43 回秋季大会、2011) .

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菅原 武 (SUGAHARA TAKESHI)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教
研究者番号：20335384

(2) 研究分担者

大垣 一成 (OHGAKI KAZUNARI)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・今日中
研究者番号：80107078