

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24年 5月 25日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2009～2011

課題番号：21246117

研究課題名（和文） ハイドレートケージにおけるゲスト物質の滞留と拡散に関する研究

研究課題名（英文） Occupancy and Migration of Guest Species in Clathrate Hydrates

研究代表者

大垣 一成 (OHGAKI KAZUNARI)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

研究者番号：80107078

研究成果の概要（和文）：ガスハイドレート内における水素を研究ターゲットの1つとし、水素混合ハイドレートの相平衡関係や、ゲスト分子の籠占有性、水素包接・放出挙動を研究した。ハイドレート籠を形作る水素結合のエネルギー的な「ゆらぎ」や機能がゲスト分子の滞留や拡散に影響を与えること、隣り合うハイドレート籠に包接されているゲスト分子が、周囲を取り囲む水分子の水素結合を越えて密接に相互作用していることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Phase equilibria of hydrogen hydrates, the cage occupancies of guest species, and the storage and release behaviors of hydrogen in clathrate hydrates have been investigated. We elucidate that the properties and fluctuations of hydrogen bond affect the occupancy and migration of guest species in clathrate hydrates. A guest species in a hydrate cage has the ability to interact closely with the other one in the adjacent cages.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	27,300,000	8,190,000	35,490,000
2010年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
2011年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
年度			
年度			
総計	36,200,000	10,860,000	47,060,000

研究分野：物理化学、化学工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・「化工物性・移動操作・単位操作」

キーワード：ガスハイドレート、水素結合、電子スピン共鳴、水素貯蔵、化学工学、拡散

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・輸送などに応用利用することが検討されている。

(2) 研究開始当初までの水素ハイドレートならびに水素を含む混合ガスハイドレートに関する研究により、ハイドレートを構成する

水分子間の水素結合を非破壊で、圧力操作のみによる水素吸収・放出が可能であることを明らかにした。

(3) ハイドレート結晶にガンマ線を照射して誘起したラジカル種が、隣り合う籠内のゲスト分子から水素原子を引き抜く現象を明らかにした。ハイドレート籠内の水素結合の性質、特にハイドレート籠におけるゲスト分子の滞留と拡散現象を明らかにする測定方法の1つとして期待される。

2. 研究の目的

(1) 水素を含む混合ガスハイドレートの相平衡関係ならびに結晶構造、ゲスト分子の籠占有性、水素包接・放出速度を測定する。

(2) ハイドレート籠の水素結合そのもののエネルギー的なゆらぎや機能を、ハイドレート籠内に誘起したラジカル種の熱安定性などから明らかにする。

(3) 圧力操作のみによる水素分子の包接・拡散を可能にする水素結合の役割を明らかにし、ガスハイドレートを利用したガス貯蔵・輸送技術の高効率化に資する結果を得る。

3. 研究の方法

(1) 相平衡測定には、既存の窓付き高压容器を使用した。測定する圧力域に応じて、数種類の高压容器・圧力計を使い分けた。上下攪拌翼によって絶えず高压容器内を攪拌しながら、1つの測定点に対し、少なくとも1日かけて平衡点を測定した。特に、準安定状態を測定しないよう温度・圧力の微調整によるアニーリングを慎重に行って平衡点を決定した。測定精度は、平衡温度 ± 0.01 Kおよび平衡圧力 ± 0.01 MPa(10 MPa 以下)、 ± 0.1 MPa(10 MPa から 200 MPa)である。

(2) ハイドレートの結晶構造や水素などゲスト分子の籠占有性を測定するために、既存の高压光学セルと顕微レーザーラマン分光光度計(既存設備)を使用した。本研究では、特定の条件・測定の場合を除き、ハイドレートの安定境界曲線上の温度・圧力条件で、高压光学セル内に水素含有ハイドレート単結晶を調製し、温度圧力を変えずに「その場」顕微ラマン分光分析によって、より高精度で水素包蔵量を測定した。

(3) 水素包接量および包接・放出速度を測定するために、 pVT 測定装置(既存設備)を使用した。あらかじめ調製・粉碎・篩分けしたハイドレートを小型の高压容器に仕込み、所定圧力の水素と接触させ、水素包接速度ならびに包接量を測定し、その後、減圧することによって水素放出速度を測定した。

(4) ハイドレート籠内に誘起したラジカル種の測定には、電子スピン共鳴装置(日本電子(株)・JES-FA20, 平成 21 年度購入)を使用した。ESR 用高压容器((株)湊川鉄工所・09ESR-500, 平成 21 年度購入)内で調製した各種ガスハイドレートを低温室内でとり出し、液体窒素温度において、ガンマ線(学内共同設備)もしくはエキシマレーザー(米国コヒレント社製・ExciStar XS-200-KrF2, 平成 22 年度購入)、エキシマランプ(平成 22 年

度購入)を所定の線量になるまで照射し、ラジカル種を誘起した。なお、平成 23 年度には、エキシマレーザーガス供給装置(巴商会・TMC-type Eekishima OU model, 平成 23 年度購入)にて、エキシマレーザーへの供給ガスを切り替え、2 種類の異なる波長で測定できるよう改良した。ラジカル種を誘起したハイドレート試料を ESR 用高純度石英管に封じ、温度を 120 K から 270 K まで制御しながら、各温度におけるラジカル種の安定性を調べるとともに、等温アニーリング測定によりラジカル種の崩壊速度などを測定した。

4. 研究成果

(1) 水素を含む混合ガスハイドレートの相平衡関係を測定するとともに、水素分子などゲスト分子の籠占有性をラマン分光分析により確認した。当該研究課題において測定した第二成分+水素混合ガスハイドレートならびに混合セミクラスレートハイドレート系の相平衡関係を図 1 に示す。現在最も良く報告されているテトラヒドロフラン(THF)を用いた THF+H₂ 混合ハイドレート系よりも僅かに高温側で水素含有混合ハイドレートが生成可能なゲスト分子を発見した。これら水素含有混合ハイドレートは、水素貯蔵システムで想定される圧力範囲 10-100 MPa において、280-290 K 程度の平衡温度をもち、構造相転移を起こさない。(関連する投稿論文 (3) (4) (8) (9))。

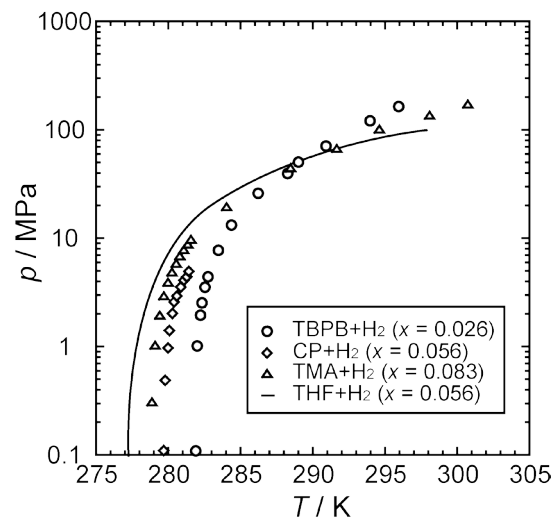


図 1 水素含有混合ガスハイドレートの相平衡関係 図中 x は各第 2 成分のモル分率(水素フリー)を表し、各ハイドレート構造において、最も高温側でハイドレートが生成する組成を用いて測定している。TBPB:臭化テトラノルマルブチルフォスフォニウム、CP:シクロペンタン、TMA:トリメチルアミン、THF:テトラヒドロフラン

(2) 「その場」顕微ラマン分光分析より得られたスペクトルに基づき、調製したハイドレート単結晶（例えば図2）内部の水素分子ならびに第二成分分子の籠占有性を解析した。当該研究課題で使用した実験系すべてにおいて、水素分子は小さい籠（S 籠）にのみ包接され、大きい籠には包接されなかった。水素による圧力増加に伴いS 籠に包接された水素量が単調に増加する傾向は全てにおいて共通である。水素含有構造 II 型ハイドレートの場合ならびにトリメチルアミン（TMA）+水素混合ハイドレート（セミクラスレート）系において、70-80 MPa で水素包接量が飽和することを明らかにした（図3）。

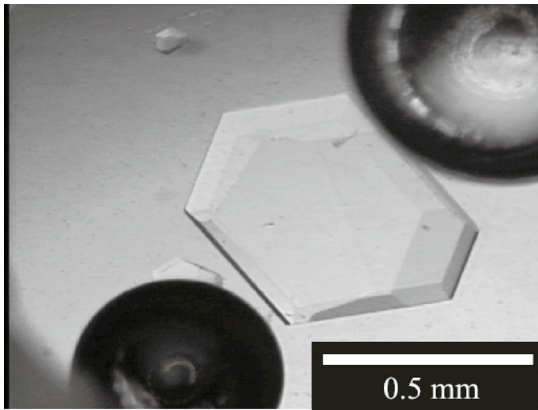


図2 トリメチルアミン+水素混合ガスハイドレートの単結晶写真 ($x_{\text{TMA}}=0.083$, 163 MPa, 300.03 K)

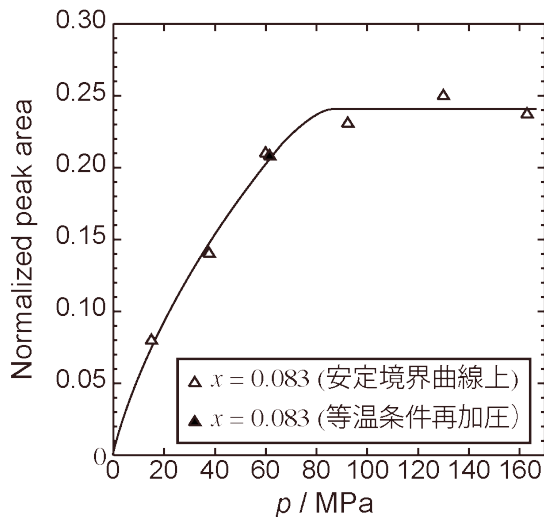


図3 トリメチルアミン+水素混合ガスハイドレートにおける水素由来ラマンピークの圧力依存性 図中凡例の安定境界曲線は図1の相平衡曲線に沿った温度・圧力条件で測定した結果であり、等温条件再加圧は 278.15 K において、61.1 MPa で前処理し、再度 61.5 MPa まで加圧したもの（図4）

ハイドレート中への水素分子の拡散性を調べるために、あらかじめ調製した第二成分単独のハイドレートに等温条件下で水素を加圧・減圧する圧力スイング法を適用した。当該研究で用いた構造 II 型ハイドレートを作る第二成分（サイズの小さいアルゴンを除く）を用いた場合、ハイドレート固体内の水素分子の拡散により、数時間程度で水素包接量は圧力に対応する平衡値まで達する。一方、セミクラスレートハイドレートにおいて、水素を包接させていないフレッシュなサンプルに水素を加圧した場合、2週間程度経過しても平衡値には達しない（図4 破線のスペクトル）。これは、ハイドレート構造の違いに起因しており、水素分子が包接されるS 籠が三次元的に連結している構造 II 型ハイドレートが有利である。

一度水素を包接させたセミクラスレートハイドレートを減圧して水素を放出させた後（以下、前処理）、再度加圧するとセミクラスレートハイドレート内の水素分子の拡散は劇的に改善し、図3中▲ならびに図4に示した通り、約1日後には平衡水素包接量にまで達することを明らかにした（関連する投稿論文(9)）。水素分子の拡散が改善した理由は現段階では不明だが、セミクラスレートハイドレートはゲスト分子が部分的に水分子の水素結合ネットワークに参加しているため構造が柔軟であることが関係していると思われる。

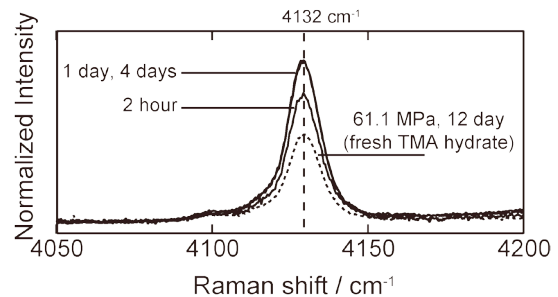


図4 トリメチルアミンハイドレートへの水素包接速度に対する前処理の効果（破線：前処理無し、実線：前処理有り）前処理を施すことにより、前処理なしのサンプルと比較して短時間で平衡包接量まで達する。

(3) アルゴン+水素混合ハイドレート系を対象とし、水素分子の籠占有性と構造 II 型ハイドレートの大籠における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、25 MPa 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、ならびに異分子同時占有の可能性があることを明らかにした（関連する投稿論文(7)）。

(4) ガスハイドレート内におけるゲスト分子間の相互作用とホスト水分子の水素結合の影響を調べるため、ガスハイドレート結晶内に誘起したラジカルの安定性を電子スピン共鳴法 (ESR) により測定した。ラジカルを誘起する際に、ガンマ線 (ゲスト分子をラジカル化) ならびにエキシマ光源 (ホスト水分子をラジカル化) を用いた。ここでは、用いた線源ごとに特徴的な成果を報告する。

①ガンマ線

ガスハイドレート内に誘起したラジカル種の水素原子引抜反応について、ガンマ線照射イソブタンハイドレート系やガンマ線照射メタン+プロパン混合ガスハイドレート系において研究を行った。プロパンハイドレートと同様に、水分子は反応に関与せず、イソブタンハイドレートでも水素原子引抜反応が進行する (図5)。イソブタン分子のベータ位にある水素原子周りの立体障害による影響は小さく、水素結合の窓を通してラジカル種が隣の分子にアタックする際のエネルギー障壁が主として影響していることを明らかにした (関連する投稿論文(1))。また、メタン+プロパン混合ガスハイドレート系においては、異なる籠の中の異なる分子種・ラジカル種間において水素引抜反応が進行することを明らかにし、大きい籠間だけでなく、S籠と大籠間においても水素引抜反応が進行していることを明らかにした (関連する投稿論文(2))。ESR測定では原理的に確認できないが、S籠間においても水素引抜反応が進行していると示唆される。これらの結果は、ゲスト分子間固有の相互作用が、近接するハイドレート籠間で作用することを示しており、これまでの「水分子に取り囲まれることによってゲスト分子間の相互作用が無視できる」常識を覆す結果となった。

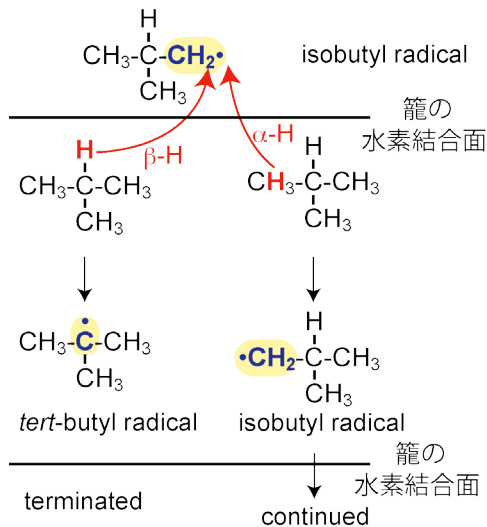


図5 ガンマ線照射イソブタンハイドレート系における水素引抜反応の概念図

非炭化水素ゲスト分子を用いた例の1つとして、六フッ化硫黄 (SF₆) ハイドレート系について測定を行った。ガンマ線照射により SF₅ ラジカルが生成するが、SF₆ ハイドレートの安定な温度であるにもかかわらず、SF₅ ラジカルは、OH ラジカルが合一して生成した過酸化水素や直接的にホスト水分子と反応することを明らかにした (関連する投稿論文(6))。この現象は、炭化水素系ゲスト分子では観察されておらず、SF₆ に特有の現象であるのか、さらに研究を進める必要がある。

②エキシマ光源

波長が 150-200 nm 領域の紫外光は水分子のみを選択的に励起するため、本研究ではエキシマランプ (Xe₂: 172 nm) とエキシマレーザー (ArF: 193 nm) を照射線源として用いた。ここでは、一例として、エキシマランプ (Xe₂: 172 nm) 照射による結果を報告する。エキシマランプを照射したメタンハイドレート (重水 D₂O を使用) の 120 K における ESR スペクトルを図6に示す。メタンは 172 nm の波長の光ではほとんど励起されないが、ガンマ線を照射した場合と同様にメチルラジカルが検出された。水分子が解離して生成した D 原子は併せて検出されるが、OD ラジカルは 77 K でも検出されないため、エキシマランプ照射中に、以下の反応(i)(ii)によりメチルラジカルが生成したと思われる。

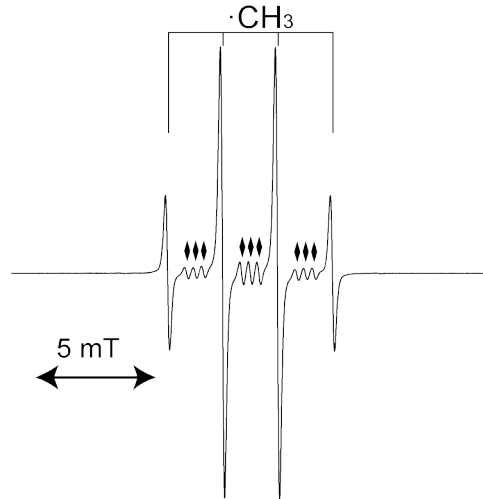
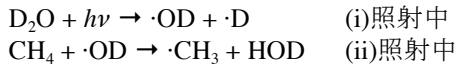
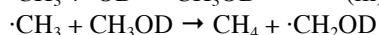


図6 エキシマランプ (Xe₂: 172 nm) を 77 K にて 4 時間照射した直後のメタンハイドレート (D₂O) 内で観測された ESR スペクトル (測定温度 120 K)

◆は CH₂D ラジカルを表し、D 原子は CH₂D ラジカルと重なっており、この測定条件では、はっきりと観測できない。

このサンプルを 180 K 以上の高温でアニールするとメタノールラジカルが観測された。ハイドレート分解サンプルの GC-MS 測定によってメタノールが検出されていることから、メチルラジカルがメタノールから水素原子を引き抜くことで生成する(式(iv))と考えられる。そのメタノールはメチルラジカルと OD ラジカルが反応することにより生成する(式(iii))。77 K において OD ラジカルが検出されていないことから、式(iii)のメタノール生成反応も照射中に進行する。ガンマ線照射によっても、メタノールは生成するが、ガンマ線照射したサンプルのアニーリングにおいては、メタノールラジカルは生成しない。



(iv)アニール中

ラジカルの捕獲物質として知られている *tert*-ブチルアルコールをゲスト分子として、メタン+*tert*-ブチルアルコール混合ハイドレートに同様にエキシマランプ(Xe₂: 172 nm)を照射した。その結果、水分子が解離して出来た OH ラジカルの大部分がハイドレート内部で *tert*-ブチルアルコールに捕獲され、最終的に開裂により、メチルラジカルとアセトンへ変化した。これは、ハイドレート格子内部での OH ラジカルが、水素結合ネットワークを自由に動き回るのではなく、運動が制限されていることを示唆する結果である。

比較のため、包接化合物でない一般的な水和物である *tert*-ブチルアルコール・7 水和物にて同様の実験を行ったが、メチルラジカルとアセトンへの開裂反応は進行しなかった。ハイドレートと *tert*-ブチルアルコール・7 水和物の違いは籠構造の有無であり、ハイドレート籠を構築する水素結合の性質が、水和物や氷とは大きく異なることを示唆している。

(5) 以上、3 年間に亙る当該研究課題により、ハイドレート籠を形作る水素結合のエネルギー的な「ゆらぎ」や機能がゲスト分子の滞留や拡散に影響を与えること、隣り合うハイドレート籠に包接されているゲスト分子が、周囲を取り囲む水分子の水素結合を越えて密接に相互作用していることを明らかにした。

以上の研究成果を 11 報の論文にまとめ、すでに 9 報が掲載、2 報が投稿準備中である。なお、交付申請書に記載した「ESR 用高圧チャンバーの開発・最適化」については当初想定したチャンバーを完成することができなかったが、当該課題で得られた実績を基に、さらに電子スピン共鳴装置の専門家を交え、開発を継続する。

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 9 件)

- (1) N. Kobayashi, T. Minami, A. Tani, M. Nakagoshi, T. Sugahara, K. Takeya, K. Ohgaki, “Intermolecular Hydrogen Transfer in Isobutane Hydrate”, *Energies*, Vol. 5, 査読有, 2012, 1705–1712.
- (2) T. Sugahara, Y. Kobayashi, A. Tani, T. Inoue, K. Ohgaki, “Intermolecular Hydrogen Transfer between Guest Species in Small and Large Cages of Methane + Propane Mixed Gas Hydrates”, *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 116, 査読有, 2012, 2405–2408.
- (3) Y. Fujisawa, T. Tsuda, S. Hashimoto, T. Sugahara, K. Ohgaki, “Thermodynamic Stability of Hydrogen + Tetra-*n*-butyl Phosphonium Bromide Mixed Semi-clathrate Hydrate”, *Chemical Engineering Science*, Vol. 68, 査読有, 2012, 660–662.
- (4) T. Tsuda, S. Hashimoto, T. Sugahara, K. Ohgaki, “Effect of Cyclopentane on Cage Occupancy of Hydrogen in Clathrate Hydrates”, *Physics and Chemistry of Ice*, 査読有, 2011, 277–281.
- (5) A. Tani, K. Takato, T. Sugahara, K. Ohgaki, K. Takeya, “In-situ ESR Observation of Free Radicals in Gas Hydrates under High Pressure”, *Physics and Chemistry of Ice*, 査読有, 2011, 273–276.
- (6) K. Takato, A. Tani, T. Sugahara, K. Takeya, K. Ohgaki, “Decay Mechanisms of Radiation-Induced Radicals in Sulfur Hexafluoride Clathrate Hydrate”, *Physics and Chemistry of Ice*, 査読有, 2011, 261–266.
- (7) S. Amano, T. Tsuda, S. Hashimoto, T. Sugahara, K. Ohgaki, “Competitive Cage-occupancy of Hydrogen and Argon in Structure-II Hydrates”, *Fluid Phase Equilibria*, 査読有, Vol. 298, 2010, 113–116.
- (8) T. Tsuda, K. Ogata, S. Hashimoto, T. Sugahara, H. Sato, K. Ohgaki, “Storage Capacity of Hydrogen in Gas Hydrates”, *Journal of Physics: Conference Series*, 査読有, Vol. 215, 2010, 012061-1–5.
- (9) T. Tsuda, S. Amano, S. Hashimoto, T. Sugahara, K. Ohgaki, “Hydrogen Storage in Trimethylamine Hydrate: Thermodynamic Stability and Hydrogen Storage Capacity of Hydrogen+Trimethylamine Mixed Semi-clathrate Hydrate”, *Chemical Engineering Science*, 査読有, Vol. 65, 2010, 1616–1620.

[学会発表] (計 18 件)

- (1) 井上達也、宗廣実穂、高戸健次、谷 篤史、樋口拓弥、山本直弥、菅原 武、大垣一成、
「メタンハイドレート中でのホスト分子由来のラジカル種が関与するラジカル反応機構」、H₂O を科学する・2011, 2011.9.6, 北海道大学
- (2) M. Oshima, S. Kitani, A. Tani, K. Kitano, T. Sugahara, K. Ohgaki, "Identification of Products Induced by gamma-ray Irradiation in CO₂ Hydrate", 7th International Conference on Gas Hydrates, 2011.7.21, 英国エジンバラ
- (3) T. Tsuda, S. Amano, Y. Fujisawa, S. Hashimoto, T. Sugahara, K. Ohgaki, "Enhancement of Hydrogen Storage Rate in Pre-treated Semi-clathrate Hydrates", 7th International Conference on Gas Hydrates, 2011.7.20, 英国エジンバラ
- (4) M. Oshima, S. Kitani, A. Tani, K. Kitano, T. Sugahara, K. Ohgaki, "Thermal Stabilities of Radiation-Induced Radicals in CO₂ Hydrate", 13th International Conference on Luminescence and Electron Spin Resonance Dating, 2011.7.12, ポーランド トルン
- (5) 天野真悟、津田崇暁、橋本俊輔、菅原 武、大垣一成、「構造 II 型ハイドレートにおける水素の競争的籠占有性」、日本高圧力学会第 51 回高圧討論会, 2010.10.21, 仙台市戦災復興記念館
- (6) T. Tsuda, S. Hashimoto, T. Sugahara, K. Ohgaki, "Effect of Cyclopentane on Cage Occupancy of Hydrogen in Clathrate Hydrates", 12th International Conference on Physics and Chemistry of Ice, 2010.9.9, 北海道大学
- (7) A. Tani, K. Takato, T. Sugahara, K. Ohgaki, K. Takeya, "In-situ ESR Observation of Free Radicals in Gas Hydrates under High Pressure", 12th International Conference on Physics and Chemistry of Ice, 2010.9.9, 北海道大学
- (8) K. Takato, A. Tani, T. Sugahara, K. Takeya, K. Ohgaki, "Decay Mechanisms of Radiation-Induced Radicals in Sulfur Hexafluoride Clathrate Hydrate", 12th International Conference on Physics and Chemistry of Ice, 2010.9.9, 北海道大学
- (9) 大垣一成、菅原 武「ガスハイドレートの機能と気体の貯蔵・輸送技術」、海洋技術創出シンポジウム(招待講演)、2010.7.28、大阪大学
- (10) T. Tsuda, K. Ogata, S. Hashimoto, T. Sugahara, H. Sato, K. Ohgaki, "Storage Capacity of Hydrogen in Gas Hydrates", Joint AIRAPT-22 & HPCJ-50 International Conference on "High Pressure Science and

Technology", 2009.7.30, 東京国際交流館

外 8 件

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大垣 一成 (OHGAKI KAZUNARI)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授
研究者番号：8 0 1 0 7 0 7 8

(2) 研究分担者

佐藤 博 (SATO HIROSHI)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授
研究者番号：6 0 2 8 3 7 3 4

谷 篤史 (TANI ATSUSHI)
大阪大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：1 0 3 3 5 3 3 3

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：2 0 3 3 5 3 8 4