

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24740198

研究課題名(和文)水素ハイドレート中の水素の拡散ダイナミクス

研究課題名(英文)Diffusion dynamics of hydrogen molecules in clathrate hydrate

研究代表者

古府 麻衣子(Kofu, Maiko)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：70549568

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：水素ハイドレート中の水素分子の緩和運動を中性子準弾性散乱手法を用いて調べた。中性子散乱用耐圧セルの設計・開発も行った。180K～210Kの温度領域で10ps程度の緩和時間を有する水素分子の運動を観測することに成功した。緩和の散乱ベクトル依存性を調べたところ、この緩和は局所的な運動であることがわかった。一方、より遅い時間領域(0.1ns～2ns)では、5K～260Kの広い温度範囲において緩和挙動は観測されなかった。現在、10ps～0.1nsの時間領域の緩和挙動を調べる測定を計画しており、これらの一連の研究により、ハイドレート中の水素分子の運動について明らかになると期待される。

研究成果の概要(英文)：The relaxation dynamics of the H<sub>2</sub> molecules in the clathrate hydrate has been investigated by using quasielastic neutron scattering (QENS) techniques. New type of samples cell were developed for high-pressure measurements. We have found that the H<sub>2</sub> molecules move in the timescale of 10ps between 180K and 210K. By investigating how the relaxation changes with the scattering vector, it is made clear that the relaxation is of local origin. On the other hand, no relaxation was detected in the timescale between 0.1ns and 2ns at the temperature ranging from 5K to 260K. To understand what happens, we are now planning to investigate the relaxation of the H<sub>2</sub> molecules between 10ps and 0.1ns. These measurements can reveal the motion of the H<sub>2</sub> molecules in the clathrate hydrate.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：水素 包接化合物 中性子散乱

### 1. 研究開始当初の背景

結晶中にケージ状の空間を有し、その空間に原子や分子が内包された物質を一般に包接化合物(クラスレート)と呼ぶ。その中でも、水分子の水素結合ネットワークによりケージが形成されている物質群をクラスレート水素ドレートと呼ぶ。このケージの中にゲスト分子として水素分子を入れることができれば(水素ドレート)、非常に軽量かつ高密度の水素貯蔵物質ができることは長年指摘されてきた。しかしながら、ケージの大きさに比べ、水素分子が非常に小さいため、200MPa以上の高圧下でしか水素ドレートは安定に存在できない。ところが近年、ヘルプガスとしてテトラヒドロフラン(THF)を入れることにより、10MPa程度の圧力でも水素ドレートが形成できることが報告され、注目を集めている。この水素とTHFのダブルドレート(以下、 $H_2$ -THFドレートと略す)は、いわゆるII型構造をとっており、2種類のケージがある。THFが内包されている大ケージは12個の5面体と4個の6面体からなり、 $H_2$ 分子が内包されている小ケージは12個の5面体からなる(図1参照)。

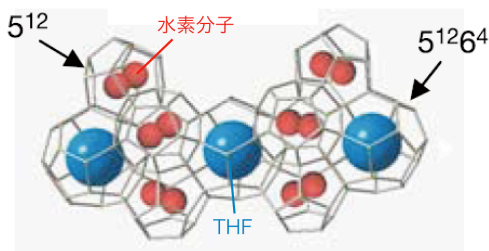


図1:  $H_2$ -THFドレートの構造

水素ドレートは高効率の水素貯蔵物質という応用的側面だけではなく、物性物理の観点からも興味もたれている。包接化合物中のゲスト分子が、ラットリング運動など特徴的な振る舞いを示すことは既に知られているが、ゲスト分子が水素分子である場合、新たな量子現象が観測される可能性がある。具体的には、量子トンネリングによる水素分子の拡散現象が現れるのではないかと期待される。これまでに報告されている  $H_2$ -THFドレートの研究は、水素の占有率に関するものがほとんどである。当初、水素分子は大ケージにも入る、という報告もされたが、現在では水素分子は小ケージに1分子のみ内包されると理解されている。ダイナミクスに関する測定は、中性子非弾性散乱により、水素分子の回転準位間の励起やラットリング運動などが観測されている。また、拡散運動に関しては、奥地らによって磁場勾配NMR測定が行われ、250K以上の拡散係数の圧力変化が報告されている。また、水素分子の拡散係数とその温度依存性に関し、理論計算の報告もされてい

る。しかしながら、水素ドレート中の水素のダイナミクスを理解するには至っていない。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、中性子散乱を用いて水素ドレート中の水素分子の拡散ダイナミクスを調べることである。拡散運動は中性子弾性散乱ピークのブロードニングとして現れる。これを中性子準弾性散乱と呼ぶが、このデータのエネルギーと運動量(散乱ベクトル $Q$ )の変化を追うことにより、拡散係数だけではなく粒子のジャンプ距離など空間スケールに関する情報も得ることができる。また、水素の中性子非干渉性散乱断面積は80barnと他元素の散乱断面積に比べ非常に大きく、ケージを構成する水分子とTHF分子を重水素置換することにより、ゲスト分子である水素の寄与のみを選択的に観測することができる。このような中性子散乱の特長は水素ドレート研究に最適である。

### 3. 研究の方法

$H_2$ -THFドレートを作成するには、まずTHFドレートを作成し、そこに水素ガス圧を印加し、水素を吸蔵させる必要がある。1気圧では、150K以上で水素が抜けるため、セルにTHFドレートを入れたまま、水素ガス圧をかける必要がある。そこで、ガスラインと繋げられる耐圧セルの開発を行った。また、THFドレートは4°Cで溶解するため、低温にキープしながら、加圧しなければならない。そこで、まず中性子散乱用の耐圧セルの設計・開発を行った。

開発したセルを用い、中性子散乱測定を行った。水素がケージに内包されているか確認するため、回折パターンや弾性散乱強度の増加、またラットリングフォノンを測定した。 $H_2$ 分子の拡散挙動を調べるため、準弾性散乱測定を行った。準弾性散乱測定は、フランスのラウエ・ランジュバン国立研究所(ILL)に設置されたIN5分光器および米国国立標準技術研究所(NIST)に設置されたHFBS分光器を用いて行った。この2台の装置を用いることにより、1ps~5ns広い時間領域で緩和挙動を調べることができる。

### 4. 研究成果

#### (1) 中性子用高圧セルの開発

30MPaまで水素ガス圧を印加できる中性子用セルの設計・製作を行った。フランスILLのIN5分光器では、分光器にガスラインを繋げることはできないということだったので、*ex-situ*測定用に、持ち運び可能なセルを設計した。米国NISTのHFBS分光器では、*in-situ*測定が可能であったため、ガスラインと繋ぐセルの設計を行った。これらのセルの概略図を図2に示す。

両方のセルとも材質は超々ジュラルミンで、2重円筒型のセルになっている。水素原子が

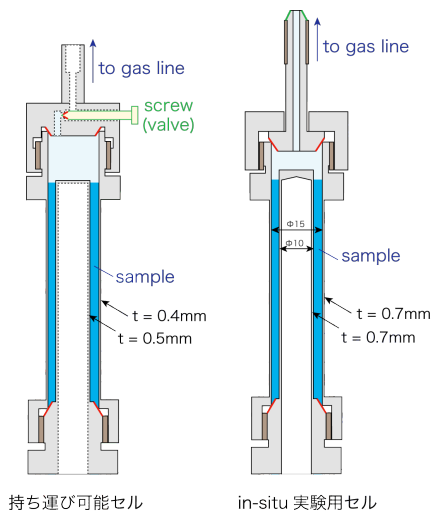


図 2 : 中性子実験用耐圧セル

らの散乱は大きいと、厚みを大きくすると、多重散乱を起こす。通常、水素の非干渉性散乱を測定する際、透過率 90%以上の試料で測定を行う。本実験においても、透過率が 90%以上になるように、試料の厚みを 2.5mm にした。また、この 2 重円筒セルでは、内部をくり抜くという工夫をした。内部をくり抜かない場合、そのデッドスペースに水素ガスが入ることになる。水素ガスによる散乱を軽減するため、内部をくり抜いたセルの設計を行った。また、持ち運びが可能なセルでは、ガスラインと切り離すためのバルブが必要となる。セルを軽量化するため、テフロンテープを巻いたネジをバルブの代用とした。ここで、ネジを開めたときは、メタルシールとなるように設計してある。

これらのセルの耐圧テストを行った。セルはネジ式になっており、閉める力を定量的に見積もるため、トルクレンチを用いた。まず、セルを 50Nm の力で閉め、30MPa の He ガス圧を印加したところ、明らかなリークを確認した。次に、80Nm の力でセルを閉め、同様のテストを行った。リークは確認されず、また 15 時間キープしても、変化はなかった。

## (2) H<sub>2</sub>-THF ハイドロレート作成

中性子散乱測定を行うにあたり、水素分子からの散乱の寄与を大きくするため、THF ハイドロレートを重水素化する必要がある。本研究では、以下のような手順で H<sub>2</sub>-THF ハイドロレートの作成を行った。

- (i) d-THF/D<sub>2</sub>O 水溶液を -20°C で約 1 日保持し、THF ハイドロレートを生成する。
- (ii) THF ハイドロレートを粉砕し、セルに入れる。この作業は He ガスで置換したグローブバッグ内で行った。THF ハイドロレートは 4°C で溶解するため、試料および全ての工具はドライアイスで冷却した。
- (iii) セルを冷却したまま、ガスラインに繋ぎ、真空排気後、14MPa 水素ガス圧を印加する。
- (iv) 水素分子を吸蔵するため、250-260K で約

1 日アニールする。

- (v) 液体窒素温度(78K)まで下げ、水素ガス圧を 1 気圧に戻す。(180K 以下では水素分子は脱着しない)

印加した圧力から、今回作成した試料における H<sub>2</sub> 分子占有率は約 0.27 と見積もられた。

## (3) H<sub>2</sub>-THF ハイドロレートの確認

H<sub>2</sub>-THF ハイドロレートの生成を確認するため、中性子回折パターンを測定した。図 3 は H<sub>2</sub>-THF ハイドロレートおよび D<sub>2</sub>-THF ハイドロレートの中性子回折パターンである。過去の文献の構造データから計算したパターンも合わせて示す。この結果から、H<sub>2</sub>-THF ハイドロレートが形成されていることが確認できた。

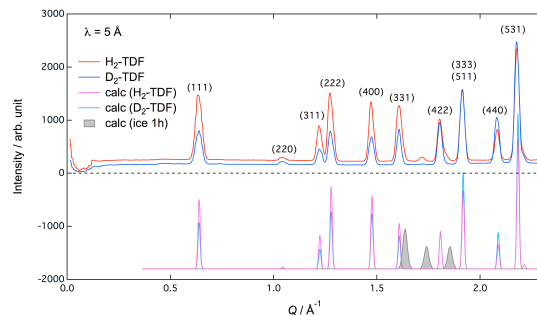


図 3 : 中性子回折パターン

また、in-situ 測定の際、水素吸蔵中の散乱強度の変化を測定した。図 4 はブラッグピーク位置ではない Q 位置、つまり非干渉性散乱のみの散乱強度の時間変化である。強度は時間とともに増加し、約 12 時間でほぼ一定値となった。気体状態の水素分子は非常に速く動いているため、弾性散乱強度にはほとんど寄

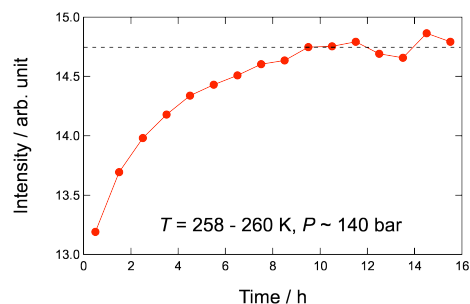


図 4 : 弾性散乱強度の時間変化

与しない。よって、散乱強度の増加は、“(ほとんど)動いてない”水素原子が増えた、つまり水素分子が吸蔵したことを意味している。

## (4) 中性子非弾性散乱測定

水素分子のラットリング振動および回転準位を測定するために、中性子非弾性散乱測定を行った。図 5 は  $T = 5 \text{ K}$  での H<sub>2</sub>-THF ハイドロレートおよび D<sub>2</sub>-THF ハイドロレートの非弾性散乱スペクトルである。ラットリング振動とは、ケージ内の水素分子の非調和的な局所振

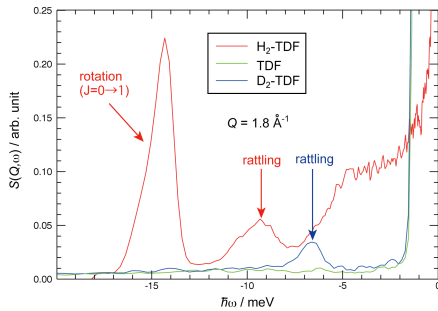


図5 : H<sub>2</sub>(D<sub>2</sub>)-THF ハイドレートおよび THF ハイドレートの非弾性散乱スペクトル。

動である。H<sub>2</sub>分子のラットリング振動のエネルギーは9.5 meVに、D<sub>2</sub>分子では6.8 meVに観測された。この振動エネルギーの差は、分子の重量に起因し、約√2倍異なっている。ラットリング振動が観測されたことは、水素分子がケージ内に内包されていることを示すものである。また、H<sub>2</sub>-THF ハイドレートで観測された15 meV付近の励起は、H<sub>2</sub>分子の回転準位のエネルギー差(J=0 → J=1)に対応する。これらの結果は、先行研究の報告とも一致する。

### (5) 中性子準弾性散乱測定

水素分子の緩和挙動を調べるため、中性子準弾性散乱測定を行った。図6は、IN5分光器で測定したH<sub>2</sub>分子の準弾性スペクトルである(THF分子の運動の寄与を差し引くためTHFハイドレートのデータを差し引いている)。180 K以上で、準弾性散乱(エネルギー=0を中心広がった散乱)が明瞭に観測された。準弾性散乱はローレンツ関数でよく記述でき、緩和がデバイ型であることを示している。また、ローレンツ関数の半値半幅の逆数は緩和時間であり、およそ10 psの緩和時間を有することがわかった。さらに、緩和時間はほぼQに依存せず、これは緩和が局所的な運動であることを意味している。

通常、緩和時間は温度上昇に従い、短くなる。そこで、より低温の緩和挙動を調べるた

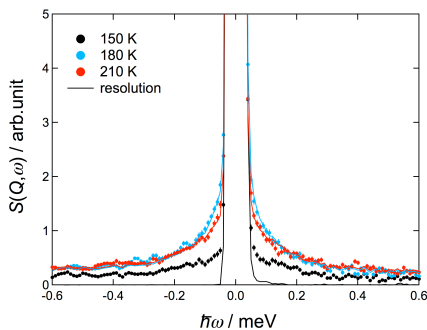


図6 : IN5分光器で測定した準弾性スペクトラム。

めに、より高エネルギー分解能のHFBS分光器を用いて、準弾性散乱測定を行った。しかしながら、5 Kから260 Kの広い温度範囲において、準弾性散乱は観測されなかった。この結果は、0.1ns~2nsの時間領域に水素分子の運動が存在しないことを示している。

図7に緩和時間のアレニウスプロットを示す。ここで、H<sub>2</sub>分子だけでなくTHF分子の運動についても示す。THF分子は広い温度領域で運動していることがわかった。一方、H<sub>2</sub>分子の運動は矛盾なく理解することは難しい。IN5分光器の測定では、180K以上でH<sub>2</sub>分子の運動が観測された(赤丸)。しかしながら、HFBS分光器を用いた測定では、0.1ns~2nsの時間領域で緩和挙動は観測されなかった(水色の領域)。Taitらの報告によると、150K以下で1ps~10psの領域で準弾性散乱が観測されていない(黄色の領域)。しかし、Pefouteらの最近の報告では、100K~250Kの範囲でpsオーダーの局所運動が観測されている。Taitらの結果とPefouteらの結果は、矛盾している。おそらく、THF分子の運動の寄与の見積が簡単ではないことが原因であると考えられる。我々は、アレニウスプロット上の”空白”の領域(10ps~100ps)を調べるため、in-situでの中性子準弾性散乱測定を計画している。我々の一連の測定により、ハイドレート中のH<sub>2</sub>分子の運動について決着がつくと期待している。

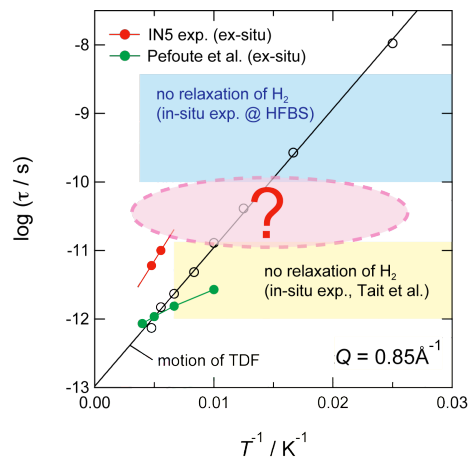


図7 : 緩和時間のアレニウスプロット

### 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)

[学会発表] (計4件)

- ① 古府麻衣子、奥地拓生、Hannu Mutka、Jacques Ollivier、Craig Brown、Madhusudan Tyagi、山室修、抱接水和物中の水素の拡散ダイナミクス、日本中性子科学会第13回年会、2013年12月13日、さわやかちば県民プラザ(千葉県)
- ② 古府麻衣子、奥地拓生、Hannu Mutka、

jacques Ollivier, Craig Brown, Madhusudan Tyagi, 山室修、中性子散乱で観た抱接水和物中の水素の拡散ダイナミクス、日本物理学会 2013 年秋季大会、2013 年 9 月 26 日、徳島大学 (徳島県)

③ Maiko Kofu, Takuo Okuchi, Hannu Mutka, Jacques Ollivier, Craig Brown, Madhusudan Tyagi, Osamu Yamamuro, International Conference on Neutron Scattering (ICNS2013), July 10, 2013, Edingburgh (UK)

④ 古府麻衣子、山室修、奥地拓生、中性子散乱で観た水素ハイドレート中の水素の拡散ダイナミクス、第 53 回高圧討論会、2012 年 11 月 7 日、大阪大学 (大阪府)

[その他]

ホームページ等

<http://yamamuro.issp.u-tokyo.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

古府 麻衣子 (KOFU MAIKO)  
東京大学・物性研究所・助教  
研究者番号：70549568