HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	水素クラスレートハイドレートの水素吸収反応速度と固体内拡散
Author(s)	奥地, 拓生
Citation	低温科学, 71, 181-185
Issue Date	2013-03-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/52371
Type	departmental bulletin paper
File Information	LTS71_021.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

低温科学 71 （2013） 181–185

水素クラスレートハイドレートの水素吸収反応速度と固体内拡散

奥地　拓生[1)]

2012 年 9 月 7 日受付，2012 年 12 月 17 日受理

水素クラスレートハイドレートの水素貯蔵物質としての可能性が注目されている．その実用化のためには，水素貯蔵能力の向上とあわせて，水素の吸収・放出反応に必要な時間をできるだけ短縮すること，また水素の吸収・放出反応の多数回の繰り返しを可能にすることが必要である．後者の課題を研究するために，耐圧容器中で水素ガス圧力下にあるテトラヒドロフランクラスレートハイドレートの高分解能核磁気共鳴分光（NMR）を行い，スペクトルの時間変化を追うことで，水素の吸収と放出の速度を観測した．さらに NMR とパルス磁場勾配を組み合わせることで，水素の固体内拡散定数を温度と圧力の関数として測定した．得られた拡散定数は 10^{-8} cm/s を超え，固体中の分子拡散としては異常に大きな値であった．以上の反応速度と拡散定数の両面の結果から，クラスレートハイドレート固体粉末への水素の貯蔵・放出の反応が，従来の手法よりもはるかに速い，数十分程度の時間で完了できることを立証した．

Hydrogen absorption reaction kinetics and diffusion measurements in hydrogen clathrate hydrate at high pressure

Takuo Okuchi[1]

Kinetics of hydrogen clathrate hydrate synthesis is essential for its expected application of hydrogen storage. Its conventional production scheme was by freezing promoter's solution contacting with pressurized hydrogen gas; it then takes long time for crystal growth. We have established an alternative scheme to store hydrogen into the clathrate hydrate; when hydrogen-free clathrate hydrate powder was contacted with pressurized hydrogen gas, hydrogen was quickly absorbed into the hydrate medium. We observed the reaction rate of hydrogen absorption by nuclear magnetic resonance spectroscopy as a function of hydrogen pressure and temperature. In our experimental conditions of pressures up to 20 MPa, the storage into the clathrate hydrate was completed within 80 minutes. We found that stored hydrogen are still mobile within the clathrate hydrate crystals, indicating that hydrogen can be repeatedly stored and released by cycling the hydrogen gas pressure. The diffusion coefficient of hydrogen was measured using a pulsed field gradient. It gives very large value of $> 10^{-8}$ cm^2/s, which is consistent with the observed fast absorption reaction of hydrogen storage into the clathrate hydrate.

1. はじめに

極性のないガス分子が水や氷と特定の条件で反応をすると，氷とよく似た透明な固体の結晶をつくることはよく知られている．この化合物結晶がいわゆるガスハイドレートである．ガスハイドレートを構成する水分子は，水素結合のネットワークによって互いに結ばれている．そこでは純粋な氷と同様に，水分子が正四面体方向に隣接するように配列するが，三次元ネットワークの幾何学が氷とは異なっていて，より大きな空隙を持つ「ケージ」がつくられている（図 1）．ガスハイドレートを構成するガス分子は，水分子と化学結合せずにケージの空隙を占有する．つまりケージにガス分子が取り込まれて空間がより有効に使われるために，系の自由エネルギーが減少することが，ガスハイドレートが生成する反応が起こる理由の一つである．そしてガスの圧力が充分に高い場合には，これが最大の理由になる．

クラスレートハイドレート（包接化合物）とは，このようなケージ構造型のガスハイドレート全体を表す言葉である．上記の特徴からわかるように，クラスレートハ

1）岡山大学地球物質科学研究センター
[1] Institute for Study of the Earth's Interior, Okayama University, Misasa, Tottori, Japan

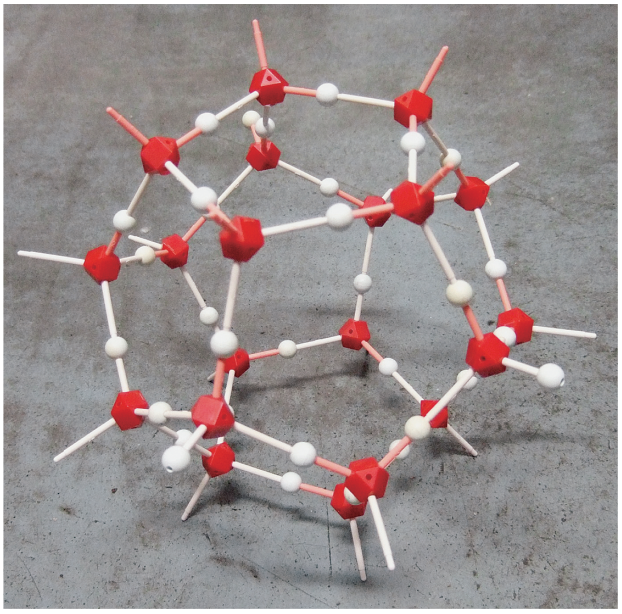


図 1：クラスレートハイドレートの 12 面体ケージの構造．
Fig. 1：Structure of dodecahedron cage in clathrate hydrate.

イドレートの構造中には，周囲と化学結合をつくらない状態のガス分子を大量かつ安定に貯蔵することが可能である．水素を含むクラスレートハイドレートはこの意味で特に注目される物質である．水素のガスハイドレートには，クラスレートハイドレート構造に加えて，純粋な氷に近い構造が存在する（図 2）．後者は前者よりも高密度であって，水素のガスハイドレートとしては後者が最初に発見され（Vos et al., 1994），前者の発見はその後であった（Mao et al., 2002；Lokshin et al., 2004）．両構造の間には水分子がつくるネットワーク構造に質的な違いがあり，高密度の構造では空隙の大きさがごく小さいので，そこに入ることができるガス分子の種類は限定される．水素はごく小さな空隙にも入り込めるために，ガスハイドレートの構造がこのような多様性を持つことになる（奥地，2009；佐々木ほか，2011）．このように多様な水素のガスハイドレートの物質系においては，物性科学や惑星科学の視点における研究が活発に進められている（奥地，2007；Okuchi et al., 2007a；Hirai et al., 2012；Zhang et al., 2012）．

2．水素クラスレートハイドレートへの水素貯蔵

水素クラスレートハイドレートのケージ構造は，水分子が作る 5 角形と 6 角形が組み合わさってできた，16 面体（大ケージ）と 12 面体（小ケージ）の集合によって成り立っている（structure II，空間群 Fd-3m，格子定数～1.7 nm）．大ケージと小ケージが 1 ： 2 の比率で組み合わされることで，ケージ構造だけで空間をすきまなく埋めつくす配置が実現される．両種のケージにともに水素が詰まった，純粋な水素クラスレートハイドレートの合成には，−20°C程度以下の温度と，100 MPa 程度の高い水素圧が必要である（図 2）．この条件では，大ケージには同時に 4 分子の水素が取り込まれ，小ケージには 1 分子の水素が取り込まれる．両者をあわせると 3.8 wt.%の水素が化学結合せずに結晶構造中に吸収されることになる．また，高密度の構造の水素ハイドレートには，最大で 10 wt.%もの水素が吸収されうるが，そのためには一桁以上高い，2300 MPa の圧力が必要である（図 2）．

クラスレートハイドレート構造中の水素濃度を高い値に維持しつつ，そこへ水素を入れるために必要な圧力を下げることは，その応用のためには特に重要な課題である．この課題を解決すべく研究が進められた結果，大

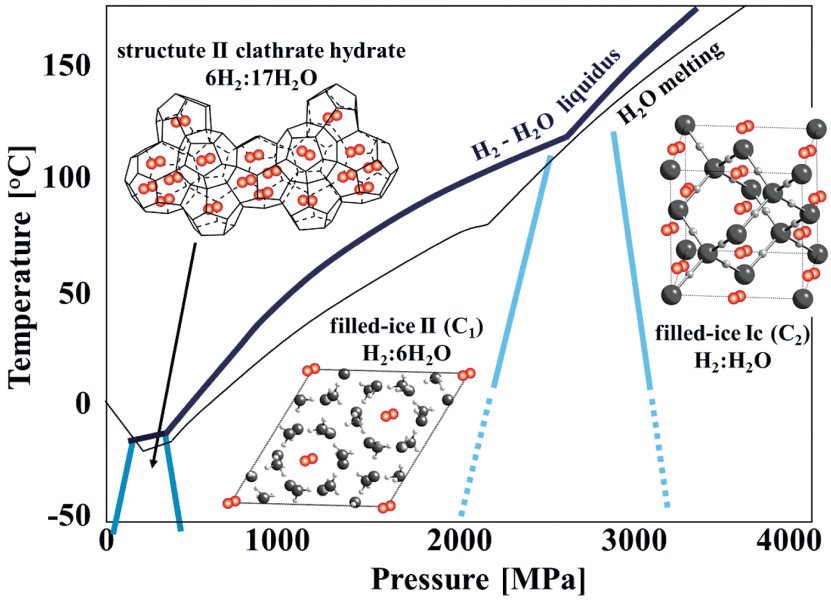


図 2：水素のガスハイドレートの状態図と結晶構造．
Fig. 2：Phase diagram of the H_2–H_2O system.

ケージに水素以外の分子（プロモーター）を取り入れることで，クラスレート構造を保持しながら水素吸収圧力を 10 MPa 程度にまで下げる方法が発見された（Florusse et al., 2004）．だがこの方法では大ケージを占有する水素とプロモーターが完全に置換するので，水素貯蔵濃度が 1 wt.%程度にまで大きく減少してしまう．そこで，さらにプロモーターの種類および濃度を細かく調整して置換の割合を減らし，少しでも多くの水素を貯蔵できるようにする方法が，その後実現されてきた（Lee et al., 2005）．現在では 30 MPa 程度の水素圧力下で 3 wt.%程度の水素濃度のクラスレートハイドレートが実験室で合成できるようになっている（Sugahara et al., 2009；Lu et al., 2012）．

3．水素クラスレートハイドレートの水素吸収反応速度と固体内拡散

3.1 観測手法

クラスレートハイドレートへの水素貯蔵の実用化のためには，以上のような水素貯蔵能力の向上とあわせて，水素の吸収・放出反応に必要な時間をできるだけ短縮すること，また水素の吸収・放出反応の多数回の繰り返しを可能にすることも必要不可欠である．この問題をきちんと研究するためには，様々な温度・圧力条件下における水素クラスレートハイドレートの水素吸収・放出反応を時間の関数として観測する方法をつくる必要があった．そこで我々は NMR（Nuclear Magnetic Resonance；核磁気共鳴分光）を応用することで，クラスレートハイドレート構造への水素の吸収反応及び，吸収された水素の固体内での拡散定数を高圧その場で観測する実験を行った（Okuchi et al., 2007b）．その内容を以下に説明する．

3.2 実験方法

水素ガス封圧下におけるクラスレートハイドレート試料の高分解能 NMR スペクトルの時間変化を調べることによって，その水素吸収・貯蔵・放出の過程を調べた．試料容器には耐圧 20 MPa，外径 10 mm，内径 5 mm の単結晶サファイアのチューブを用いた．耐圧容器を用いることで，ガスハイドレート試料に水素圧力をかけた状態での NMR 観測を初めて実現した．まず代表的なプロモーター分子である THF (tetrahydrofuran) を特定の割合で含む水溶液を凍結させ，その後に粉砕することで，100〜150 μm 程度の粒径で水素を含まない sII 構造クラスレートハイドレートの粉末を作成した．THF は大ケージのみを占有するので，空のままの小ケージにあとから水素ガスが入ることは可能であると考えた．この粉末を入れて冷却した耐圧容器を，金属配管によって手動式の加圧ポンプと接続した後に，200 MHz 共鳴周波数の高分解能 ^{1}H-NMR プローブ内に挿入した（図 3）．その後，容器内部の水素ガスの圧力をポンプの操作によって増加，維持または減少させた後に，NMR スペクトルの時間変化を継続的に測定した．この手法により，スペクトルの形状の変化を追うことで，サファイアチューブ内に存在する水素の存在形態の時間的変化をその場で観測することを試みた．

NMR 測定は水素を含まないクラスレートハイドレートの融点よりも低い温度において行った．つまり水素の吸収の量に関わらず，クラスレートハイドレートは固体の状態であった．固体媒質への水素の吸収には固体内での拡散が必須である．そこで NMR スペクトルの時間変化の観測とあわせて，試料にパルス磁場勾配を加えながらスピンエコーの観測を行うことで，水素の固体内での拡散定数を測定した．ここでパルス磁場勾配を加える理由は，通常は均質な試料磁場に対して，人工的に一次元の空間的勾配を付加することで，NMR で観測している原子核の磁場勾配方向への移動に伴う共鳴周波数の分布をあえて生じさせ，それに伴うピークの線幅の拡大を観測することにある．原子核が移動すればするほど線幅が広がる関係を利用することで，その拡散定数を正確に決定することが可能になる．この手法は非接触的に拡散定数の絶対値が測定できる利点があるが，パルス磁場勾配の強度に制限があることから，分子の動きが遅い固体



図 3：水素ガス圧力下 NMR の様子．実験はカナダ国立研究機構にて行った．
Fig. 3：NMR at hydrogen gas pressure. The experiments were made at Steacie Institute for Molecular Sciences, National Research Council of Canada.

への応用は難しいとされる．しかしパルスの持続時間を非常に長くとることで，水素の固体内での拡散定数を，温度と圧力の関数として測定することができた．

以上の二種類の測定を各温度圧力条件で行った後，最後に封圧を解放したうえで容器を昇温させると，試料のクラスレートハイドレートが融解して，吸収されていた水素が泡となって放出された（図 4）．

3.3 結果と議論

水素ガス圧力下での試料の NMR スペクトルの時間変化からは，水素ガス，クラスレートハイドレート中の水分子，およびクラスレートハイドレート中の水素分子の 3 種類の水素からくるピークを簡単な計算によって分離することができた．そのうちクラスレートハイドレート中の水素の吸収量を示すピークの変化を図 5 に示す．図中の数字は，耐圧容器の中の水素ガス圧力を，記載された値にまで上昇させてからの経過時間を分で示したものである．この二種類の実験条件においては，80 分程度でピークの増加が一段落して，水素の吸収が終了した．

温度と水素圧力の関数として得られた，水素ガスとの化学平衡下におけるクラスレートハイドレート固体中の水素の拡散定数を図 6 に示す．得られた拡散定数は測定した温度の下限である 250 K においても 10^{-8} cm/s を超えているが，これは粘性の高い液体中の分子にも匹敵しうる値で，固体中の分子拡散としては異常に大きい．また温度依存性が小さいことから，拡散の活性化エネルギーがわずか 3 ± 1 kJ/mol であることも重要な特徴である．このように，温度によらず大きな拡散速度が利点となって，クラスレート固体粉末への水素の吸収・放出の反応は，分単位の実用的な速度でほぼ完了できることになる．もともと固体の媒質に対しては結晶の成長を待つ必要がないので，水素の放出後にすぐに再吸収をさせることもできる．つまりそれまでに想定されていた，水溶液を水素ガスと一緒に結晶化させるよりも，速度と再利用性の両方の点でともに優れた貯蔵方法が新たに確立された．なお反応が拡散律速であることから，粉末の粒径を今回の値（100－150 μm）よりも細かくして拡散距離を減らすことで，吸収速度を上記の 80 分よりもさらに速くすることは充分に可能だと考えられる．また 80 分間の平均拡散距離を求めてみると，拡散定数を 3 ×



図 4：耐圧容器内で昇温により融解した水素クラスレートハイドレート．
Fig. 4：Melting of clathrate hydrate by increase of temperature.

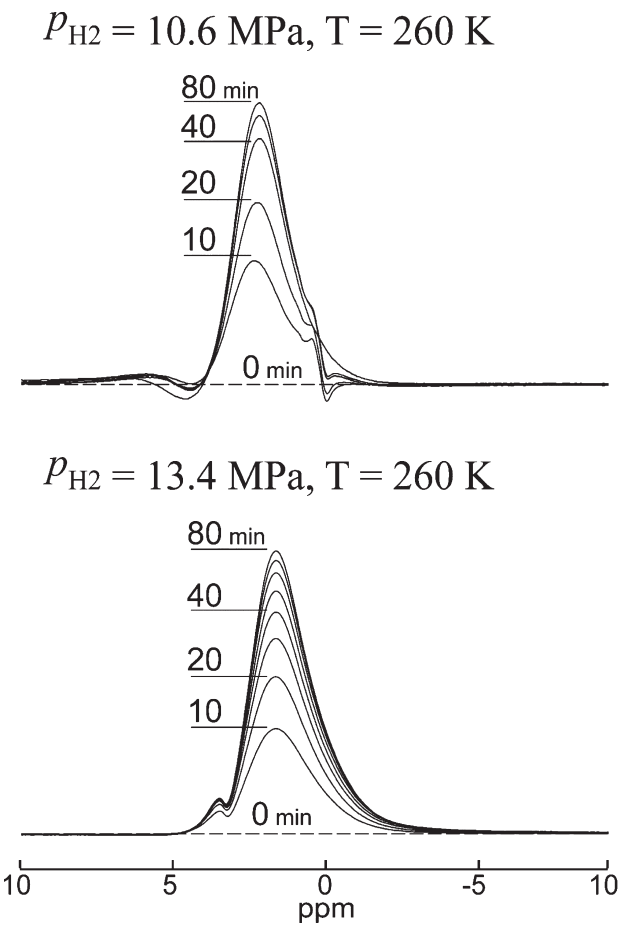


図 5：クラスレートハイドレート構造中の水素量の時間変化を示す高分解能 NMR スペクトルの推移．
Fig. 5：Time evolution of NMR spectra of H_2 absorbed in the clathrate hydrate.

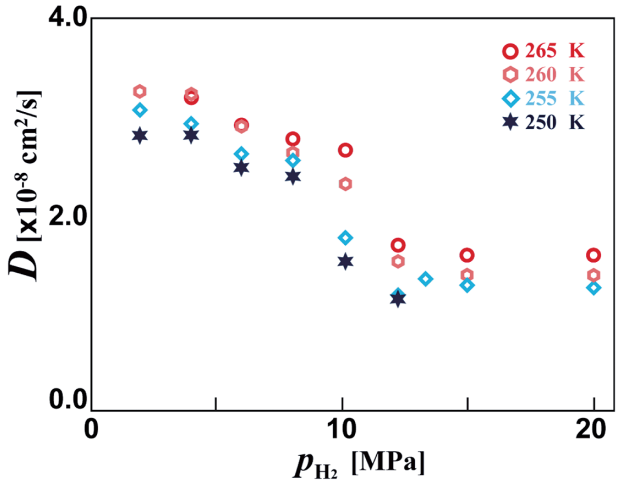


図 6：クラスレートハイドレート構造中の水素の拡散定数．
Fig. 6：Diffusion coefficient of hydrogen in the clathrate hydrate.

10^8 cm²/s として $\sqrt{Dt}$～120 μm となり，粒径とほぼ等しい値が得られるので，吸収された水素量は各圧力下での化学平衡値にほぼ等しいと考えられる．

4．おわりに

より高密度の水素ハイドレートの構造中で小さな空隙を占有する水素分子の場合にも，その拡散定数が水素クラスレートハイドレートと同様に大きな値であることが，ダイヤモンドアンビルセルを使った高分解能 NMR の結果から示されている（Okuchi et al., 2007a；Okuchi, 2012）．つまり水素分子の速い固体内拡散は第 2 図の全ての構造に共通の現象であり，もしこれらの高密度の構造をより低圧で安定化する方法があれば，その構造を新たな媒体とした，効率的な水素の吸収・貯蔵・放出が可能になる．今後の展開として，このようなクラスレートハイドレート以外のハイドレート構造への水素貯蔵の可能性を調べることは重要であろう．

謝辞

本研究は公益信託 ENEOS 水素基金および科学研究費補助金（No.23340161）の支援を受けて行われた．

参考文献

Florusse, L. J., Peters, C. J., Schoonman, J., Hester, K. C., Koh, C. A., Dec, S. F., Marsh, K. N., and Sloan, E. D. (2004) Stable low-pressure hydrogen clusters in a binary clathrate hydrate. *Science*. **306**, 469–471.

Hirai, H., Kagawa, S., Tanaka, T., Matsuoka, T., Yagi, T., Ohishi, Y., Nakano, S., Yamamoto, Y., Irifune, T (2012) Structural changes of filled ice Ic hydrogen hydrate under low temperatures and high pressures from 5 to 50 GPa. J. Chem. Phys. **137**, 074505.

Lee, H., Lee, J. W., Kim, D. Y., Park, J., Seo, Y. T., Zeng, H., Moudrakovski, I. L., Ratcliffe, C. I., and Ripmeester, J. (2005) Tuning clathrate hydrates for hydrogen storage. *Nature*. **434**, 743–746.

Lokshin, K. A., Zhao, Y., He, D., Mao, W. L., Mao, H. K., Hemley, R. J., Lobanov, M. V., and Greenblatt, M (2004) Structure and dynamics of hydrogen molecules in the novel clathrate hydrate by high pressure neutron diffraction. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 125503.

Lu, H., Wang, J., Liu, C., Ratcliffe, C. I., Becker, U., Kumar, R., and Ripmeester, J. (2012) Multiple H_2 occupancy of cages of clathrate hydrate under mild conditions. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 9160–9162.

Mao, W. L., H. K. Mao, A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, Q. Guo, J. Hu, J. Shu, R. J. Hemley, M. Somayazulu and Y. Zhao (2002) Hydrogen clusters in clathrate hydrate. *Science*, **297**, 2247–2249.

Okuchi, T. (2012) Collision and diffusion dynamics of dense molecular hydrogen by diamond anvil cell nuclear magnetic resonance, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 2179–2182.

Okuchi, T., Takigawa, M., Shu, J., Mao, H. K., Hemley, R. J., and Yagi, T. (2007a) Fast molecular transport in hydrogen hydrates by high-pressure diamond anvil cell NMR. *Phys. Rev. B.* **75**, 144104.

Okuchi, T., Moudrakovski, I. L., and Ripmeester, J. A. (2007b) Efficient storage of hydrogen fuel into leaky cages of clathrate hydrate, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 171903.

奥地拓生（2007）水素ハイドレートの惑星科学．遊星人（日本惑星科学会誌），**16**，24–31．

奥地拓生（2009）水素ハイドレートの速い水素分子拡散．高圧力の科学と技術，**3**，210–216．

佐々木重雄・奥地拓生・久米徹二・清水宏晏（2011）高圧力下におけるメタンハイドレートの単結晶成長．日本結晶成長学会誌，**38**，45–54．

Sugahara, T., Haag, J. C., Prasad, P. S. R., Warntjes, A. A., Sloan, E. D., Sum, A. K., and Koh, C. A. (2009) Increasing hydrogen storage capacity using tetrahydrofuran. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 14616–14617.

Vos, W. L., Finger, L. W., Hemley, R. J., and Mao, H. K (1993) Novel H_2-H_2O clathrates at high pressures. *Phys, Rev. Lett.* **71**, 3150–3153.

Zhang, J., Kuo, J-. L., Iitaka, T. (2012) First principles molecular dynamics study of filled ice hydrogen hydrate. *J. Chem. Phys*. **137**, 084505.