



Title	ハイドレートの基本構造であるHS-I 構造の発見とその特性
Author(s)	室町, 実大; Muromachi, Sanehiro
Citation	低温科学, 84, 213-221
Issue Date	2026-03-10
DOI	https://doi.org/10.14943/lowtemsci.84.213
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/99033
Type	departmental bulletin paper
File Information	22_p213-221_LT84.pdf



ハイドレートの基本構造である HS-I 構造の 発見とその特性

室町実大¹⁾

2025 年 8 月 28 日受付, 2025 年 11 月 27 日受理

クラスレートハイドレートは、水分子が形成するかご状構造ネットワークにガス分子を包接した化合物であり、天然ガス資源や蓄熱、CCS技術への応用が期待されている。本稿では、著者らが近年発見した新しい基本構造 Hexagonal Structure-I (HS-I) とその特性について解説する。本構造は、分子設計されたイオン性ゲストによりキー構造を安定化することで、実験的に生成された。さらに、相平衡条件やガス包蔵量の測定から、HS-Iは従来のセミクラスレートの派生構造に比べ高いガス包蔵密度を有し、CO₂の安定包蔵も可能であることを示した。本成果は、クラスレートハイドレートにおける最後の基本構造の発見に留まらず、今後の蓄熱・ガス分離貯蔵材料の新展開につながる可能性を有している。

A discovery of HS-I structure of clathrate hydrates and its properties

Sanehiro Muromachi¹

Clathrate hydrates are compounds in which gas molecules are encapsulated in cage-like hydrogen-bond network formed by water molecules, and they are expected to be applied to natural gas resources, thermal energy storage, and CCS technologies. In this article, we describe the formation and properties of a new primitive structure of hydrates, Hexagonal Structure-I (HS-I), recently discovered by the authors. By designing ionic guest species, the key structural units of HS-I were stabilized and its experimental formation was succeeded. Furthermore, phase equilibrium measurements and gas uptake experiments demonstrated that HS-I has higher gas density than conventional semiclathrate structures and can stably encapsulate CO₂. This achievement is not only the discovery of the final primitive hydrate structure but also has the potential to lead to new materials for thermal energy storage and gas capture and storage.

キーワード：クラスレートハイドレート, セミクラスレートハイドレート, 結晶構造, 水素結合, CCS
Clathrate hydrates, semiclathrate hydrates, crystal structure, hydrogen bond, CCS

1. 緒言

クラスレートハイドレート (Clathrate hydrates) は日本語では包接水和物と称され、水とガス等から成る化合物である (Sloan et al., 2007; Davidson, 1973; Jeffrey, 1984; Ripmeester

et al., 2022)。水がホスト、ガスがゲストでありホスト-ゲスト化合物の一種でもある。日本近海に賦存する海底メタンハイドレートや近年CCS技術の一つとして期待されるCO₂ハイドレートとしても知られている。クラスレートハイドレートの一種でもあるセミクラスレートハイドレート

連絡先
室町 実大
横浜国立大学大学院工学研究院機能の創生部門
〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5
Tel: 045-339-4009
Email: muromachi-sanehiro-sf@ynu.ac.jp

1) 横浜国立大学大学院工学研究院機能の創生部門
Graduate School of Engineering Science, Yokohama National
University, Yokohama, Japan

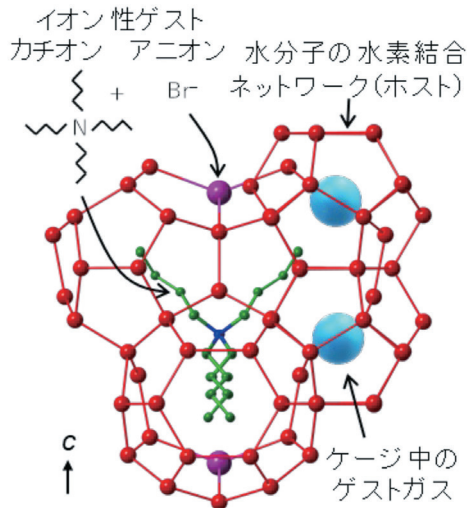


図1：セミクラスレートの結晶構造の例。Orthorhombic型臭化テトラブチルアンモニウム水ドレート。

Figure 1: A structure of semiclathrate: Orthorhombic type tetra-*n*-butylammonium bromide hydrate.

(Semiclathrate hydrates, 準包接水和物, 以下セミクラスレートと称す) は, 4級アンモニウム塩や4級ホスホニウム塩等のイオンやアミンをゲストとして生成する。図1に例示した結晶構造のようにゲストであるイオンと水の間に水素結合(あるいはハロゲン-水の結合)が形成されているため, ゲストの一部がホスト構造にもなっている。このことから「セミ」という接頭語が付されている (Jeffrey, 1984)。セミクラスレートは他の水ドレートと比べて極めて安定であり, 大気圧下でも生成可能で, 融点が30 °C程度に達するものもある (Dyadin and Udachin, 1987)。潜熱はおよそ200 kJ/kgと水の3分の2程度 (Oyama et al., 2005) ではあるものの, 0–30 °Cの温度範囲においては他の媒体に比肩するため, 空調等の蓄熱媒体として利用されている (Ogoshi and Takao, 2004; Douzet et al., 2013)。さらに, メタンやCO₂のガス圧下では, 大気圧下の融点よりも高い温度で生成してガスを包蔵することができる (Arjmandi et al., 2007)。そのためガス分離・貯蔵技術としても利用が期待され, 産業上の応用を考えると, これらの特性をコントロールするためのメカニズムの解明が望まれていた。

これまで著者らも含め多くの研究者らによって, 代表的なイオン性ゲスト物質であるテトラブチルアンモニウムをカチオンとするイオン性ゲストのセミクラスレートについて研究が進められてきた。臭化物に加え, 塩化物, フッ化物, 水酸化物, カルボン酸塩など多くのテトラブチルアンモニウム塩が用いられ融点や潜熱, ガス包蔵量やガス選択性に関するデータが蓄積された。他の水ドレート構造と

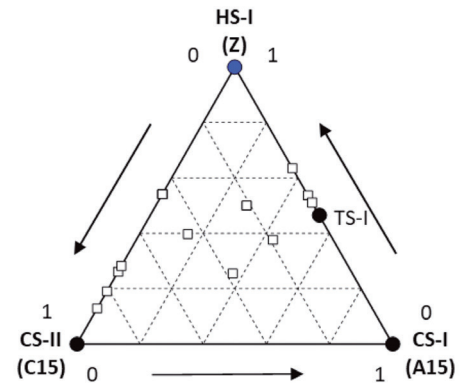









図2：Frank-Kasper相の混合相図。幾何学上は3つの基本構造を混合することにより無限通りの構造が得られる。□, 合金。●, クラスレート水ドレート。

Figure 2: Phase diagram of mixed Frank-Kasper phase. □, Alloys. ●, Clathrate hydrates.

比較して特異的に高いCO₂選択性などが明らかになった一方で, アニオンを変えるだけでは特性変化は限定的であった。そこで, 著者らは, テトラブチルアンモニウムの1本の側鎖(ブチル基)のサイズを変えた4級アンモニウムを合成し, これらを用いて水ドレートを生成することで特性の探索を行ってきた (Muromachi et al., 2022; Muromachi and Takeya, 2024; Muromachi et al., 2025, 2025)。このイオン性ゲスト物質の分子構造を変化させる手法は, 古くはDyadinら (Dyadin and Udachin, 1987) やNakayamaら (Nakayama and Torigata, 1984) によって行われ主に融点が報告された。近年ではShimadaら (Shimada et al., 2021) や著者ら (Muromachi et al., 2022; Muromachi and Takeya, 2024; Muromachi et al., 2025, 2025) により潜熱や結晶構造を含めて詳細に再探索が行われている。著者らは, 独自に合成したイオンを用いることで新しい基本構造 Hexagonal Structure-I (HS-I) を発見した (Muromachi and Takeya, 2024)。HS-Iは幾何学的には実現可能 (Matsumoto and Tanaka, 2011) であるが, 熱力学的に不安定なためこれまで生成例がなく, 1951年にCS-IおよびCS-IIが発見 (Stackelberg and Müller, 1951) されて以来, 70年ぶりに見つかった新しい基本構造となった。HS-Iは従来知られていた派生構造よりもメタンやCO₂のガス包蔵量が高く, 天然ガスや合成燃料の貯蔵・輸送技術, さらにCO₂分離・回収技術への展開が期待される。さらにHS-Iの安定化により, 既知の基本構造を組み合わせた混合相の創製が可能となり, 機能性材料の新たな開発へとつながる可能性がある。本稿では, この発見に至る研究経緯と今後の展望について解説する。

表1：クラスレートハイドレートの基本構造の概要
Table 1: Summary of basic structures of clathrate hydrate.

結晶格子	Cubic	Cubic	Hexagonal
空間群	$Pm\bar{3}n$	$Fd\bar{3}m$	$P6m2$
Frank-Kasper相	A15相	A14相	Z相
通称名	構造I、sI	構造II、sII	—
Dyadinによる分類名	CS-I (Cubic structure-I)	CS-II (Cubic structure-II)	HS-I (Hexagonal structure-III)
Jeffreyによる分類名	I	II	IV
ケージ	  5 ¹² 5 ¹² 6 ²	  5 ¹² 5 ¹² 6 ⁴	   5 ¹² 5 ¹² 6 ² 5 ¹² 6 ³
ケージの個数比	1 : 3	2 : 1	3 : 2 : 2
ゲストガス	CH ₄ 、CO ₂ 、希ガス等	CH ₄ 、希ガス等	CH ₄ 、CO ₂
大分子ゲスト	なし(基本的にゲストは両方のケージに入り得る)	プロパン、イソブタン、テトラヒドロフラン等	N4446Cl
ガスに対する水和数	5.75 ^a	8.5	12.7 ^b
大分子ゲストとガスの個数比(ガス/大分子ゲスト)	—	2	3

^aガスは12面体および14面体のケージを100%占有すると仮定。

^bガスは12面体を100%占有し、イオン1個に対する水和数は38であると仮定。

2. ハイドレートの結晶構造の概要












表1にクラスレートハイドレートの3種の基本構造であるCS-I、CS-IIおよびHS-Iの概要を示す。構造の分類法はいくつか提唱されているものの、当該分野で統一されたものは著者の知る限りはない。最も詳細な分類はJeffrey (Jeffrey, 1984)による分類であるが、発表された時期が古く、HS-IIIなどその後発見された構造はカバーされていない。CS-IやHS-IなどはDyadinら (Dyadin et al., 1995) による分類法であり、同様に発表時期が古くその後発見された $Pm\bar{3}n$ 等の構造については命名されていない。最も詳細な分類は結晶学的になされると考えられるため、結晶格子と代表的な空間群を記載している。本稿では、Dyadinらによる分類法を中心に用い、未定義の構造については空間群で表記する。

ハイドレートの構造ではそれぞれケージの種類や個数比が異なる。本表のハイドレート構造は合金やポリマーなどと共通するFrank-Kasper相の基本構造に一致する(松本・田中, 2013; Matsumoto and Tanaka, 2011)。これは多面体幾何学理論の一つで、図2に示す混合相図のように、三つの基本構造の組合せから多様な派生構造が生成できるとするものである。合金では27種の混合構造が報告されている(Dutour Sikirić et al., 2010)が、水や14族元素(C, Si, Ge)の包接化合物やポリマーでは、これまでCS-I、CS-II、そして混合相であるTS-Iのみが確認されていた。その理由としてMatsumotoとTanaka (Matsumoto and Tanaka, 2011)は、こ

れらの物質群においては基本構造の一つであるHS-Iが熱力学的に不安定であり、混合相も形成できなかったためであると報告している。MatsumotoとTanaka (Matsumoto and Tanaka, 2011)は各種構造の安定性に関するシミュレーションを実施し、HS-I構造を選択的に安定化し得る単体のゲストガスはなく、少なくともゲストを混合して用いる必要があると結論づけている。詳細については本誌でも報告(松本・田中, 2013)されているので参考にされたい。2009年にHS-I構造を実験的に生成したとの報告がYangら (Yang et al., 2009)によってなされた。Xeハイドレートの温度圧力操作(室温・2 GPaから77 K・大気圧に変化)によりHS-I相の生成に成功したと結論づけられたこの論文は、結晶構造データ(CIFファイル)の報告がなくその後の再現実験もなされていない点には注意を要する。

メタンハイドレートやCO₂ハイドレートはCS-I型に分類される。以後、本稿における多面体の表記方法は4³5⁶3ケージなどとし、この場合は4角形の面が3枚、5角形が6枚、6角形が3枚からなる12面体を表す。CS-IIは5¹²ケージと5¹²6⁴ケージから成り、両者にガスが包蔵されるが、包蔵のしやすさには差がある。一方、プロパンやメチルシクロヘキサンのような大分子ゲストを用いると、CS-IIまたはHS-IIIが形成される。HS-IIIを含む派生構造の一部を表2にまとめている。CS-IIIは5¹²6⁴ケージを特徴とし、プロパン、イソブタン、テトラヒドロフランなどが代表的なゲストである。これらの分子は揮発性・可燃性・有害性といった課題を持つ

表2：クラスレートハイドレートおよびセミクラスレートの派生構造
Table 2: Derived structures of clathrate hydrates and semiclathrates.

結晶格子	Cubic	Tetragonal	Orthorhombic	Hexagonal
空間群	$I43d$	$P4_2/m$	$Pmma, Imma$	$P6/mmm$
Frank-Kasper相 ^a	A15相派生構造	A14相派生構造	Z相派生構造	
通称名	—	Type A	Type B	構造H、sH
Dyadinによる分類名	— b	— b	— b	HS-III (Hexagonal structure-III)
Jeffreyによる分類名	I	III	—	—
ケージ	  5 ¹² 5 ¹² 6 ²	   5 ¹² 5 ¹² 6 ² 5 ¹² 6 ³	   5 ¹² 5 ¹² 6 ² 5 ¹² 6 ³	   5 ¹² 4 ³ 5 ⁶ 6 ³ 5 ¹² 6 ⁸
ケージの個数比	1 : 3	5 : 8 : 2	3 : 2 : 2	3 : 2 : 1
ゲストガス	CH ₄ , CO ₂ , 希ガス等	Br ₂ (大分子ゲスト不要) CH ₄ , CO ₂ , 希ガス等	CH ₄ , CO ₂ , 希ガス等	CH ₄
大分子ゲスト	水酸化テトラブチル ホスホニウム等	塩化テトラブチルアンモ ニウム等	臭化テトラブチルアンモ ニウム等	メチルシクロヘキサン、 2,2-ジメチルブタン等
ガスに対する 水和数 ^{c,d}	29.7/(4/3) = 22.3	164/10 = 16.4	38/3 = 12.7	34/5 = 6.8
歪んだ5 ¹² ケージ を除外した場合 のガスに対する 水和数 ^e	— (歪んだケージの み)	164/6 = 27.3	38/2 = 19	34/5 = 6.8
大分子ゲストと ガスの個数比 (ガス/大分子ゲ スト)	(4/3)/1 = 1.3	10/5 = 2	3/1 = 3	5/2 = 2.5

^a各ケージに変形が生じているため本表では派生構造としている。

^b派生構造でなく基本構造に分類されていたが、ケージの変形が生じているため厳密には派生構造である。

^cガスは5¹²ケージおよび4³5⁶6³ケージの12面体のみを100%占有し、5¹²6⁸ケージは占有しないと仮定。

^dDavidsonの成書を基に計算。^eガスは12面体を100%占有すると仮定。

ものが多いが、CS-IIIは5¹²ケージの数が比較的多いためガス包蔵密度が高く、大分子があればメタンを他の構造に比べ高温・低圧条件で取り込める点で産業利用上の利点を有する。HS-IIIは5¹²6⁸ケージを特徴とし、非常に大きなこのケージはメチルシクロヘキサンなどの大分子により占有される。ただし、大分子だけではHS-IIIは形成できず、メタンなどの小さな分子(ガス)が5¹²ケージや4³5⁶6³ケージを占有する必要がある。HS-IIIはHS-Iの派生構造であり、5¹²6⁸ケージはHS-Iに由来する5¹²6²ケージが二つ結合して形成される。さらにHS-IIIに見られる特異な12面体である4³5⁶6³ケージは、本来5¹²6³ケージであったものが5¹²6⁸ケージ形成の際に部分的に削ぎ落とされることで12面体として現れたケージである。

ガス包蔵量の観点では、包蔵し得るケージに対する水和数が重要となる。この水和数が小さいほど理想的なガスの包蔵密度は高くなる。表1に示す通り、3つの基本構造のうちCS-Iが最も高密度であり、HS-IIIはそれに次ぐ。HS-IIIの

2種類の12面体(4³5⁶6³, 5¹²)はいずれもガスを取り込めるため、水和数は6.8と小さく、ガス包蔵密度は高い。しかしながらCO₂の包蔵が困難である。この点は、希薄なCO₂濃度の原料ガスからCO₂を除去するCO₂分離回収の用途において大きな課題である。なお、表1の水和数は便宜上100%の占有を仮定して算出しているが、実際の占有率はガス種によって異なるため個別の評価が必要である。

セミクラスレートでは、HS-IIIと同様にHS-Iの派生構造である斜方晶型のPmmaやImmaが知られている(表2)。臭化テトラブチルアンモニウム(TBAB, N4444Br)もこの構造を形成する。斜方晶は水和数が38と大きく潜熱が高いため、蓄熱媒体として応用されている。他のセミクラスレートのCS-IやTS-I派生構造についての詳細は別稿(室町・竹谷, 2016)で解説しているので参考にされたい。

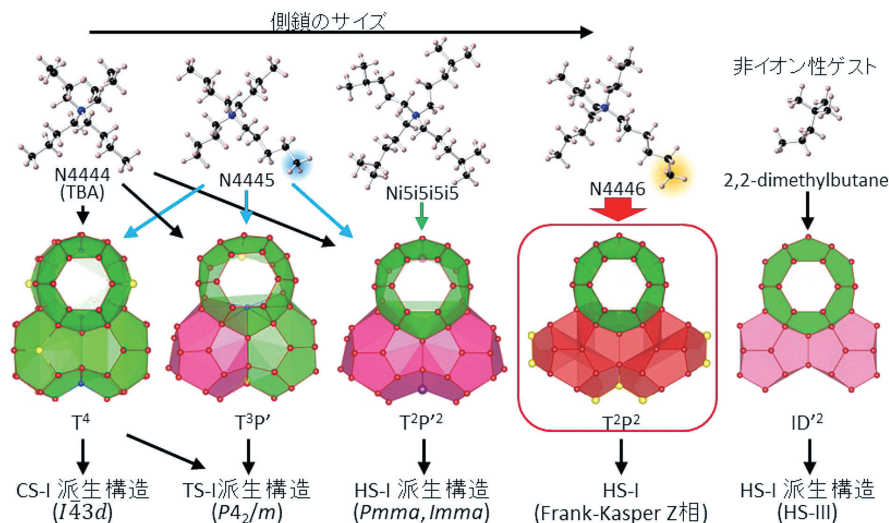


図3：ゲストによるHS-Iおよび派生構造の選択の概念図。（出典：Muromachi, Takeya, Science Advances, 2024. CC BY）

Figure 3: Conceptual figure of selectivity on HS-I and its derived structures by guests.

3. HS-I構造の生成

著者らは、第4級アンモニウム塩を分子設計し、側鎖に *n*-ブチル基を3本、さらに *n*-ヘキシル基を1本有する Tri-*n*-butyl, *n*-hexylammonium chloride (N4446Cl. Nはアンモニウム中の窒素, 4はブチル基, 6はヘキシル基の意。)を合成して用いた結果、HS-I構造を安定に生成することに成功した。図3にゲストによる構造選択の概念を整理した。従来のテトラブチルアンモニウム塩 (N4444) やテトライソペンチルアンモニウム塩 (Ni5i5i5i5. i5はイソペンチル基の意。) が包蔵されると、HS-I特有の整然とした $5^{12}6^3$ ケージが形成されず変形が生じていた。この変形した $5^{12}6^3$ ケージに隣接する 5^{12} ケージも変形していた。既に表2に示したように、この歪みによりガス包蔵量は減少するものの、その副次的な効果としてCS-IやCS-IIでは現れない 5^{12} ケージによる高いガス選択性が得られていた (Muromachi et al., 2014, 2016; Yuhara et al., 2019; Muromachi et al., 2022)。同じくHS-I派生構造であるHS-IIIでは、 $5^{12}6^2$ ケージ2個を使って $5^{12}6^8$ ケージを形成するため、 $5^{12}6^3$ ケージは $4^35^66^3$ ケージとなり12面体として現れる。

イオン性ゲストである4級アンモニウム塩に新たにヘキシル鎖を導入したことで、変形を伴わずに $5^{12}6^3$ ケージが安定化し、その結果として整然としたケージからなるHS-I構造が得られた。N4446カチオンのヘキシル鎖は $5^{12}6^3$ ケージに安定して収まり、ブチル鎖は $5^{12}6^2$ ケージあるいは $5^{12}6^3$ ケージを占有する。ここで重要なのは、N4446カチオンが $5^{12}6^3$ ケージを整然と安定化させることで 5^{12} ケージも歪みな

く形成された点であり、次節で解説するようにガス包蔵密度の向上に繋がっている。

4. 相平衡条件とガス包蔵量

相平衡条件データは、生成条件を示すだけでなく、生成したハイドレート構造を検討する手段としても有用である。相平衡データの $\ln P-T^{-1}$ プロットの傾きはガス包蔵量を示唆することが、いくつかの仮定の下にClausius-Clapeyron式から考察される (Sloan et al., 2007; Barrer and Edge, 1967)。ハイドレートの構造は、X線回折等による結晶構造解析によって厳密に定義されるべきであり、相平衡データの傾きだけでは構造を決定しえない。一方で、近年の当該分野における材料探索が複雑化し、ゲストと水の相互作用による強いディスオーダーや複数ゲストの使用、異なるハイドレート相の混在などによってハイドレート構造を一義に決定できない場面も多々ある。また、相平衡条件を測定する際に使用する試料の量は、示差走査熱量測定では数十mg前後と少ないが攪拌式圧力容器を用いた温度探索法では数十g～数百gスケールの試料量で行われることが多く、X線回折測定や各種分光分析など非平衡状態あるいは部分的に採取されたサンプルを用いる測定方法に比して再現性、信頼性が高いと言える。

図4に、N3444Br, TBAB (N4444Br), N4445Br, N4446Clをイオン性ゲストとしたときのメタンガスあるいは二酸化炭素ガス圧下での相平衡条件を示している。従来セミクラスレートを生成するために広く用いられてきた

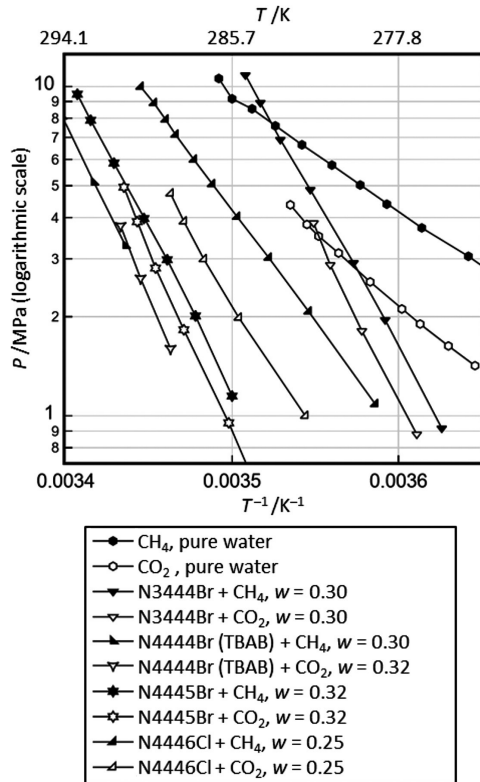


図4：N444R塩のアルキル鎖長による相平衡条件の比較。wは水溶液中のイオンの質量分率。CH₄, pure water (Adisasmito et al., 1991)；CO₂, pure water (Adisasmito et al., 1991)；N3444Br + CH₄, w = 0.30 (Muromachi et al., 2025)；N3444Br + CO₂, w = 0.30 (Muromachi et al., 2025)；N4444Br (TBAB) + CH₄, w = 0.30 (Arjmandi et al., 2007)；N4444Br (TBAB) + CO₂, w = 0.32 (Ye and Zhang, 2012)；N4445Br + CH₄, w = 0.32 (Muromachi et al., 2025)；N4445Br + CO₂, w = 0.32 (Muromachi et al., 2025)；N4446Cl + CH₄, w = 0.25 (Muromachi and Takeya, 2024)；N4446Cl + CO₂, w = 0.25 (Muromachi and Takeya, 2024)。

Figure 4: Comparison of phase equilibrium conditions between hydrates formed with N444R salts with different side chain lengths.

N4444Br (TBAB) は、本図に示したイオンの中では最も高い相平衡温度を示していることが分かる。1本のブチル基をプロピル基に短くしたN3444Br (3はプロピル基の意)を用いると大きく相平衡温度が下がる。7 MPa付近の高圧では純水系のメタンハイドレートおよびCO₂ハイドレートの曲線と交差していて、生成促進剤(プロモータ)としての効果がないことが分かる。これに対し、ブチル基をペンチル基に長くしたN4445Brを用いると、N4444Br (TBAB)にほど近い条件となる。さらにヘキシル基にまで側鎖を長くしたN4446Clでは、N4445Brよりも低い相平衡温度を示した一方で、N3444Br, N4444Br, N4445Brの相平衡温度圧力条件の傾きよりも小さい傾きを示している。これは、N4446Clハイドレートのガス包蔵量が他のハイドレートよりも高いことを示唆している。

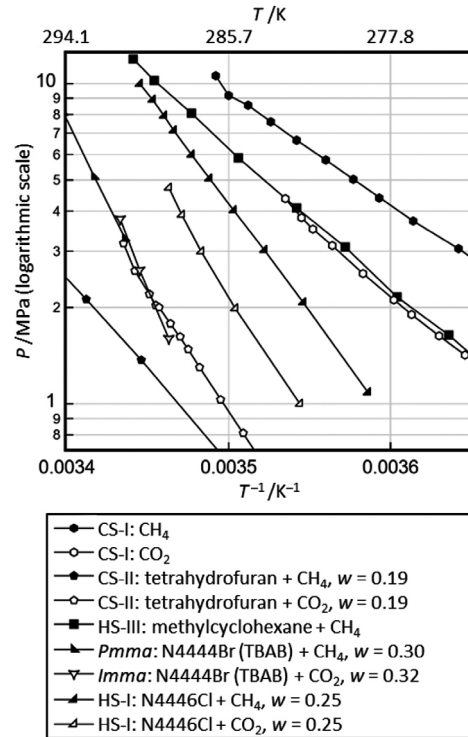


図5：ハイドレートの基本構造および派生構造の相平衡曲線の傾きの比較。CS-I: CH₄ (Adisasmito et al., 1991)；CS-I: CO₂ (Adisasmito et al., 1991)；CS-II: tetrahydrofuran + CH₄, w = 0.19 (Lee et al., 2012)；CS-II: tetrahydrofuran + CO₂, w = 0.19 (Lee et al., 2012)；HS-III: methylcyclohexane + CH₄ (Sun et al., 2002)；Pmma: N4444Br (TBAB) + CH₄, w = 0.30 (Arjmandi et al., 2007)；Imma: N4444Br (TBAB) + CO₂, w = 0.32 (Ye and Zhang, 2012)；HS-I: N4446Cl + CH₄, w = 0.25 (Muromachi and Takeya, 2024)；HS-I: N4446Cl + CO₂, w = 0.25 (Muromachi and Takeya, 2024)。

Figure 5: Comparison of slopes of phase equilibrium curves between basic and derived hydrate structures.

図5では、既知のハイドレート構造とN4446Clハイドレートの相平衡条件を示している。相平衡曲線の傾きを比較するとCS-IとHS-III (CH₄)が最も傾きが小さく、ガス包蔵量が最も高いと示唆される。メタンを包蔵するCS-IIはCS-I, HS-IIIに次いで傾きが小さいが、CO₂を包蔵するCS-IIはこれに対して傾きが大きくなっていて、CS-IIのCO₂包蔵量が小さいことが示唆される。N4446ClハイドレートはCS-IIに次ぐ傾きとなっていて、Pmma/Immaよりも小さい傾きである。CS-IIと異なり、特に3 MPa程度までの圧力域においてはメタンとCO₂で顕著な傾きの違いは見られない。

ガス包蔵量を比較するために、ガス包蔵密度を測定した実験結果を図6に示す。本実験は、攪拌機付きの内容積およそ100 mLの耐圧オートクレーブ容器にて実施し、4–7℃の過冷却度の下、圧力の低下がなくなるまで所定の圧力までガスを供給し続けた。この方法により容器内の水溶液のほぼすべてをハイドレート化した。気液界面を混合し

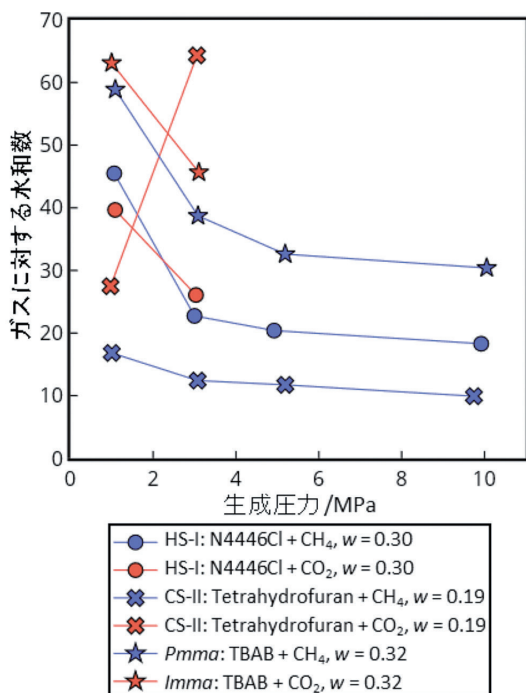


図6：ハイドレートの基本構造および派生構造のガス包蔵密度の比較（出典：Muromachi, Takeya, Science Advances, 2024. CC BY）

Figure 6: Comparison of gas capture density between basic and derived hydrate structures.

つつハイドレートを生成するこの手法は、ハイドレート中にガスを包蔵させ、未反応の水や水溶液を極力少なくできる信頼性の高い手法の一つ (Muromachi et al., 2016) である。図6では便宜的に取り込まれたガスに対する水和数をガス包蔵密度に相当する指標として用い、これを比較している。つまり、水和数が小さいほどガス包蔵密度が高い。5¹²ケージが100%占有されると仮定した理想的な水和数は、CS-II, HS-I, Pmmaについてそれぞれ8.5, 12.7, 27.3 (歪んだ5¹²ケージを除外した場合) である。

まずメタンについて見てみると、Pmmaは1 MPaでは水和数が60程度とガス包蔵密度は寡少であるが、5 MPa付近から歪んだ5¹²ケージを除外した場合の理想的な水和数である27.3付近に達する。HS-Iも同様の傾向で、3 MPa付近から水和数は20近くに到達し、より高い圧力ではわずかに低下した。結果的にPmmaのおよそ2倍のガス包蔵密度となった。これらの中でメタンに対する水和数が最も低いのはCS-IIであり、10程度の水和数となった。一方でCO₂について見てみると、CS-IIでは圧力の上昇に伴う水和数の増加が起きている、特異な挙動となっている。これに対しHS-IではCH₄の場合と同様に圧力の上昇による水和数の減少(ガス包蔵密度の上昇)が確認され、プロモータの存在下

でも予期せずCO₂が除外されてしまうなどの問題がなく包蔵できることが示された。HS-Iの理想的な水和数は12.7であることから、メタンおよびCO₂のどちらにおいても今後の材料探索によりガス包蔵密度をさらに向上させられる余地が残っている。

5. 結言

本稿では、近年著者らが発見したイオンによって生成するHS-I構造について解説した。独自に設計したイオン性ゲスト分子 (N4446Cl) によってHS-I特有のキー構造を安定化させ、ハイドレートにおける最後の基本構造 HS-I を初めて生成することに成功した。HS-Iの結晶構造は派生構造 (Pmma, Imma) よりも対称性が高く、N4446カチオンが整然とした15面体ケージを安定化することが確認された。また、ガス吸収実験から、HS-Iは従来のPmma/Imma構造に比べおよそ2倍のガス包蔵密度を有し、さらにHS-IIIでは困難なCO₂の包蔵も可能であった。これにより、天然ガスや合成燃料の輸送・貯蔵、CO₂の分離・回収などの応用が期待される。一方で、N4446Cl以外にHS-Iを形成し得るイオン性ゲストがあるかなど、本構造についてはいまだ未解明な点が多くあり、今後の研究開発が期待される。

さらに今回の成果により、水を用いた新たな材料探索への道も開かれた。CS-I, CS-II, HS-Iという3つの基本構造すべてが実現したため、今後はこれらを組み合わせた混合相の探索が可能となる。図2に示したように、Frank-Kasper相では幾何学的に無限の組合せが想定され、合金では27種類が見つっている。同様にハイドレートでも、HS-Iのキー構造を安定化し、CS-I・CS-IIと組み合わせることで多様な新構造が創出できると考えられる。これにより、高いガス包蔵密度や優れた蓄熱特性を持つ新規材料が生み出される可能性がある。また、今回用いられた、キー構造をガスなどのゲストを複数用いて安定化するのではなく、つなぎ合わせた一つのゲスト(ハイドレートの場合は4級アンモニウム塩)により一挙に安定化するアプローチは、同じFrank-Kasper相に属する14族元素の包接化合物やポリマー、ソフトマターなどにも応用可能であり、幅広い分野での新規材料開発の基盤技術となることが期待される。

謝辞

本稿で解説した著者らの研究の一部はJSPS科研費18K13710および23K03723の助成を受けたものであり、ここに謝意を表する。

参考文献

- Adisasmito, S., R. J. Frank III and E. D. Sloan Jr (1991) Hydrates of carbon dioxide and methane mixtures *J. Chem. Eng. Data*, 36, 68–71.
- Arjmandi, M., A. Chapoy and B. Tohidi (2007) Equilibrium Data of Hydrogen, Methane, Nitrogen, Carbon Dioxide, and Natural Gas in Semi-Clathrate Hydrates of Tetrabutyl Ammonium Bromide *J. Chem. Eng. Data*, 52, 2153–2158.
- Barrer, R. M. and A. V. J. Edge (1967) Gas hydrates containing argon, krypton and xenon: kinetics and energetics of formation and equilibria *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.*, 300, 1–24.
- Davidson, D. W. (1973) Clathrate Hydrates *Water Compr. Treatise*, 2, 115–661.
- Douzet, J., M. Kwaterski, A. Lallemand, F. Chauvy, D. Flick and J.-M. Herri (2013) Prototyping of a real size air-conditioning system using a tetra-*n*-butylammonium bromide semiclathrate hydrate slurry as secondary two-phase refrigerant – Experimental investigations and modelling *Int. J. Refrig.*, 36, 1616–1631.
- Dutour Sikirić, M., O. Delgado-Friedrichs and M. Deza (2010) Space fullerenes: a computer search for new Frank–Kasper structures *Acta Crystallogr. A*, 66, 602–615.
- Dyadin, Yu. A., I. V. Bondaryuk and L. S. Aladko (1995) Stoichiometry of clathrates *J. Struct. Chem.*, 36, 995–1045.
- Dyadin, Yu. A. and K. A. Udachin (1987) Clathrate polyhydrates of peralkylonium salts and their analogs *J. Struct. Chem.*, 28, 394–432.
- Jeffrey, G. A. (1984) Hydrate inclusion compounds *Incl. Compd.*, 1, 135–190.
- Lee, Y.-J., T. Kawamura, Y. Yamamoto and J.-H. Yoon (2012) Phase Equilibrium Studies of Tetrahydrofuran (THF) + CH₄, THF + CO₂, CH₄ + CO₂, and THF + CO₂ + CH₄ Hydrates *J. Chem. Eng. Data*, 57, 3543–3548.
- Matsumoto, M. and H. Tanaka (2011) On the Structure Selectivity of Clathrate Hydrates *J. Phys. Chem. B*, 115, 8257–8265.
- Muromachi, S., M. Kida, M. Morimoto, S. Yamane and S. Takeya (2022) Designing the structure and relevant properties of semiclathrate hydrates by partly asymmetric alkylammonium salts *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 24, 18198–18204.
- Muromachi, S. and S. Takeya (2024) Guest size effects on a robust structure of semiclathrate hydrates and their thermophysical properties *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 26, 3315–3321.
- Muromachi, S. and S. Takeya (2024) Discovery of the final primitive Frank-Kasper phase of clathrate hydrates *Sci. Adv.*, 10, eadp4384.
- Muromachi, S., S. Takeya, S. Alavi and J. A. Ripmeester (2022) Structural CO₂ capture preference of semiclathrate hydrate formed with tetra-*n*-butylammonium chloride *CrystEngComm*.
- Muromachi, S., S. Takeya, K. Suzuki and N. Tenma (2025) Phase equilibrium data for semiclathrate hydrates formed with *n*-propyl, tri-*n*-butylammonium bromide and tri-*n*-butyl, *n*-pentylammonium bromide under methane, carbon dioxide and nitrogen gas pressure *Fluid Phase Equilibria*, 587, 114213.
- Muromachi, S., S. Takeya, K. Suzuki and N. Tenma (2025) Phase Equilibrium Data and Phase Behavior in Formation Systems of Semiclathrate Hydrates Formed with Partly Asymmetric Quaternary Ammonium Salts under Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen Gas Pressure *J. Chem. Eng. Data*, 70, 2787–2796.
- Muromachi, S., K. A. Udachin, S. Alavi, R. Ohmura and J. A. Ripmeester (2016) Selective occupancy of methane by cage symmetry in TBAB ionic clathrate hydrate *Chem. Commun.*, 52, 5621–5624.
- Muromachi, S., K. A. Udachin, K. Shin, S. Alavi, I. L. Moudrakovski, R. Ohmura and J. A. Ripmeester (2014) Guest-induced symmetry lowering of an ionic clathrate material for carbon capture *Chem Commun*, 50, 11476–11479.
- Muromachi, S., Y. Yamamoto and S. Takeya (2016) Bulk phase behavior of tetra-*n*-butylammonium bromide hydrates formed with carbon dioxide or methane gas *Korean J. Chem. Eng.*, 33, 1917–1921.
- Nakayama, H. and S. Torigata (1984) Hydrates of Organic Compounds. VIII. The Effect of Carboxylate Anions on the Formation of Clathrate Hydrates of Tetrabutylammonium Carboxylates *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 171–174.
- Ogoshi, H. and S. Takao (2004) Air-conditioning system using clathrate hydrate slurry *JFE Tech Rep*, 3, 1–5.
- Oyama, H., W. Shimada, T. Ebinuma, Y. Kamata, S. Takeya, T. Uchida, J. Nagao and H. Narita (2005) Phase diagram, latent heat, and specific heat of TBAB semiclathrate hydrate crystals *Fluid Phase Equilibria*, 234, 131–135.
- Ripmeester, J. A., S. Alavi and C. I. Ratcliffe (2022) An Introduction to Clathrate Hydrate Science *Clathrate Hydrates*, 1–26.

- Shimada, J., M. Shimada, T. Sugahara, K. Tsunashima, Y. Takaoka and A. Tani (2021) Phase equilibrium temperature and dissociation enthalpy in the tri-*n*-butylalkylphosphonium bromide semiclathrate hydrate systems *Chem. Eng. Sci.*, 236, 116514.
- Sloan, E. D. Jr., C. A. Koh and C. A. Koh (2007) *Clathrate Hydrates of Natural Gases*.
- Stackelberg, M. v. and H. R. Müller (1951) On the Structure of Gas Hydrates *J. Chem. Phys.*, 19, 1319–1320.
- Sun, Z.-G., S.-S. Fan, K.-H. Guo, L. Shi and R.-Z. Wang (2002) Equilibrium hydrate formation conditions for methylcyclohexane with methane and a ternary gas mixture *Fluid Phase Equilibria*, 198, 293–298.
- Yang, L., C. A. Tulk, D. D. Klug, I. L. Moudrakovski, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, B. C. Chakoumakos, L. Ehm, C. D. Martin and J. B. Parise (2009) Synthesis and characterization of a new structure of gas hydrate *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 106, 6060–6064.
- Ye, N. and P. Zhang (2012) Equilibrium Data and Morphology of Tetra- *n* -butyl Ammonium Bromide Semiclathrate Hydrate with Carbon Dioxide *J. Chem. Eng. Data*, 57, 1557–1562.
- Yuhara, D., K. Yasuoka, S. Takeya and S. Muromachi (2019) Anisotropy of dodecahedral water cages for guest gas occupancy in semiclathrate hydrates *Chem. Commun.*, 55, 10150–10153.
- 松本正和, 田中秀樹 (2013) 立体フラーレン型化合物の構造選択則 *低温科学*, 71, 161–171.
- 室町実大, 竹谷敏 (2016) セミクラスレートの結晶構造と融点およびガス包蔵特性 *熱物性*, 30, 140–147.