

水素ハイドレート調製のための補助剤探索

基礎工学研究科 物質創成専攻 菅原 武、橋本 俊輔、牧野 貴至、佐藤 博、大垣 一成

はじめに

気体包接化合物(ガスハイドレート)は、水分子が構築した籠内部の空隙にゲスト分子を閉じこめた結晶である(図1)。現在では、(1) 化学的に安定、(2) 軽い、(3) ガスを圧縮して包蔵する、(4) 生成・分解のエンタルピー変化が大きいというガスハイドレートの一般的な特性を活かして、世界各地で様々な応用研究がなされている。

我々のグループでは、「地球の環境保全と人類の持続的発展との両立を図る科学技術の確立」を目的とし、ガスハイドレートがエネルギー・資源問題に対し解決の鍵を握る物質の一例であると考えて、ガスハイドレートの持つ物性・特性を相平衡測定や単結晶顕微ラマン分光分析などの基礎研究から明らかにしてきた。さらに、基礎研究により得られた成果を活かすべく応用を指向した研究も進めており、本研究もその一つである。



図1 メタンハイドレートから発生したメタンが燃えている様子

水素系混合ガスハイドレートの相平衡関係

現在、燃料電池自動車の燃料である水素は、35 MPaの圧縮ガスの状態でタンクに充填されている。我々は、改質ガスからの水素高圧精製¹⁾および水素貯蔵に対して、ガスハイドレートを利用する可能性について検討している。水素ハイドレートは、吸蔵合金の分野でよく用いられる質量水素密度が5.3 mass%と報告²⁾されており、貯蔵密度の観点から魅力的な水素貯蔵媒体である。しかしながら、生成には100-360 MPaもの高い圧力が必要であり³⁾、ガスハイドレートを利用する水素貯蔵は現実的ではなかった。最近、テトラヒドロフラン(THF)の共存下で、数 MPa 程度の低い圧力域において水素を包蔵したガスハイドレートが生成することが報告され^{4,6)}、これをきっかけに新規水素貯蔵手段としての研究が広く行われることとなった。このハイドレートは二種類の大きさの異なるケージを有し、THFは、大きなケージを占有

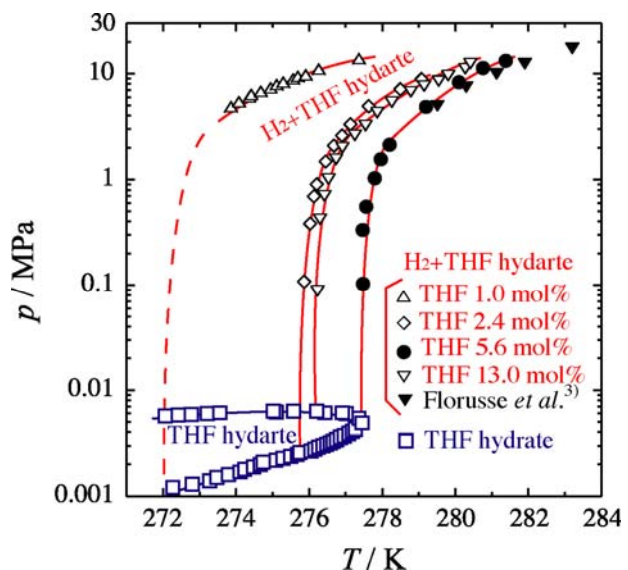


図2 THF ハイドレートならびに水素+THF 混合ガスハイドレートの相平衡関係

することでガスハイドレート構造の生成を促し、同時に水素が包蔵されるための空の小ケージが提供されることで低い圧力における水素の包蔵が実現しているものと考えられる。よって、水素ハイドレートで水素が占有していた大ケージを量論的に THF が占有すると、質量水素密度は約 1 mass% と小さくなる。すなわち、貯蔵圧力・温度条件、貯蔵密度の観点で優れた補助剤を探索することが水素系混合ハイドレートを利用する水素貯蔵技術の鍵となる。

貯蔵密度を増加させる試みとして、まず、THF の濃度を変化させて大ケージへの水素包蔵の可能性について検討した。THF の濃度を変化させた場合の水素+THF 混合ガスハイドレートの相平衡関係を図 2 に示す。濃度を変化させても、平衡温度がほぼ平行にシフトし相挙動に変化は見られなかった。また、ラマン分光分析から水素の H-H 伸縮振動に対応するスペクトルにも差は見られなかった⁷⁾ことから、THF を補助剤として使用する場合、水素貯蔵密度は圧力に応じて変化し、実用上好ましい図 2 の温度・圧力範囲では最高 1 mass% 程度であることが明らかとなった。

THF 以外の補助剤について検討を行い、臭化テトラブチルアンモニウム (TBAB) を用いた場合、THF よりさらに高温で水素を包接することを初めて明らかにした⁸⁾。我々は、TBAB よりさらに高温の約 301 K で水素の包蔵が可能な補助剤を発見しており、今後、これらの補助剤を用いた場合の水素貯蔵密度を pVT 測定により精確に測定するとともに、新規補助剤の濃度変化ならびに単結晶 X 線分析による結晶構造変化などの影響を明らかにしていく予定である。加えて、貯蔵条件、貯蔵密度の両観点から適した新規な補助剤を探索する。

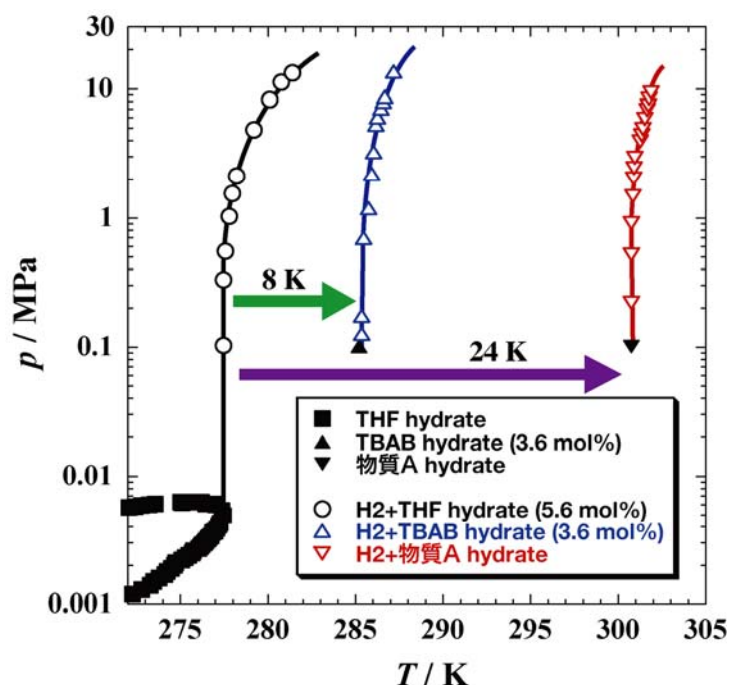


図 3 水素+THF、水素+TBAB、水素+物質 A 各混合ガスハイドレートの相平衡関係
図中の矢印は、水素+THF 混合ガスハイドレートからの温度差を示す

参考文献

- 1) T. Sugahara *et al.*, *Fluid Phase Equilibria*, **233**, 190-193 (2005).
- 2) W.L. Mao and Ho-kwang Mao, *PNAS*, **101**, 708-710 (2004).
- 3) Y.A. Dyadin *et al.*, *J. Struct. Chem.*, **40**, 790-795 (1999).
- 4) L.J. Florusse *et al.*, *Science*, **306**, 469-471 (2004).
- 5) H. Lee *et al.*, *Nature*, **434**, 743-746 (2005).
- 6) S. Hashimoto *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, **51**, 1884-1886 (2006).
- 7) S. Hashimoto *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, **52**, 517-520 (2007).
- 8) S. Hashimoto *et al.*, *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 7884-7888 (2006).