

水素クラスレートハイドレートの速い分子拡散

Fast diffusion of hydrogen guests in clathrate hydrate

奥地 拓生 [1]; Ripmeester John[2]; Moudrakovski Igor[2]

Takuo Okuchi[1]; John Ripmeester[2]; Igor Moudrakovski[2]

[1] 名大・高等研究院; [2] National Research Council of Canada

[1] Inst. Adv. Res., Nagoya Univ.; [2] National Research Council of Canada

クラスレートハイドレートは太陽系外部の氷衛星をつくる物質である。そのうち水素を含むハイドレートの研究は、高圧力下での試料作成が必要なことからあまり進んでいない。だが太陽系の元素存在度から単純に考えても、その重要性は、より研究が進んでいるメタンハイドレートに匹敵する [1]。これまで水素ハイドレートの安定領域は圧力 0.2 GPa ~ 0.4 GPa と考えられていたが、ごく最近、163K 以下の温度では圧力 1 気圧で合成ができることが、高圧中性子回折法により判明した [2]。このように、実は幅広い圧力で安定な水素ハイドレートは、新しい水素エネルギーの貯蔵媒体としてもますます重要になっている。

我々は、これまで高圧容器内でガスハイドレートを合成しながら、その場で同時に NMR 分析を行うことが可能な、新しい実験技術をつくってきた。今回、カナダ NRC において共同研究を行い、水素ガス圧力を調整しながら水素ハイドレートを合成して、さらにその場で NMR 観測を行うことに成功した。つまり (1) 非破壊で (2) 試料を観察しながら (3) 圧力を変化させつつ (4) 定量、構造解析、分子運動解析を同時に行う技術を実現した。これはガスハイドレートに対する新しい基礎的研究手法であり、高圧その場での測定が可能なことのほかに、分子運動の解析が可能なところが特にユニークである。サファイアチューブの試料容器を用いて、D₂O と tetrahydrofulan-d₈ の混合物を 200 気圧の H₂ で加圧し、安定な sII 型クラスレートハイドレートを得て [3]、その 1H-NMR を測定した。NMR スペクトルは、化学シフトまたは緩和時間によって区別できる 3 つの成分 (ケージ D₂O 中の残存プロトン、H₂ 気体、ケージ中の H₂ ゲスト) から構成される。H₂ 気体と H₂ ゲストはほぼ同じ化学シフトを持つが、緩和時間が一桁異っており、区別は容易である。1 気圧を含む複数圧力において H₂ ゲスト成分のクラスレートへの吸収および分解の速度を求め、さらに磁場勾配を用いたその拡散定数の測定を行った。いずれの圧力においても、安定なクラスレート格子中での水素の拡散定数は、グリセリンなどの粘土の高い液体なみの値であり、固体としては極めて速いことが示された。

[1] W. L. Mao, et al., Science 297, 2247 (2002)

[2] K. A. Lokshin and Y. S. Zhao, Appl. Phys. Lett. 88, 131909 (2006)

[3] L. J. Florusse et al., Science 306, 469 (2004)