

# 東邦大学学術リポジトリ

Toho University Academic Repository

タイトル	イオン性クラスレートハイドレートの CO <sub>2</sub> 選択性および包蔵性に関する研究
別タイトル	Study on CO <sub>2</sub> selectivity and storage capacity of ionic clathrate hydrates
作成者（著者）	橋本, 秀紀
公開者	東邦大学
発行日	2020.03.15
掲載情報	東邦大学大学院理学研究科 博士論文 内容の要旨及び審査結果の要旨.
資料種別	学位論文
内容記述	主査: 尾関 博之 /
著者版フラグ	none
報告番号	32661 甲第969号
学位記番号	甲第158号
学位授与年月日	2020.03.15
学位授与機関	東邦大学
メタデータのURL	<a href="https://mylibrary.toho-u.ac.jp/webopac/TD66784482">https://mylibrary.toho-u.ac.jp/webopac/TD66784482</a>

論文審査の要旨及び審査結果の要旨

2017年 入学	研究分野 環境科学	氏名 橋本秀紀
審査委員	(主査) 尾関 博之 (副査) 上原 真一 (副査) 朝倉 暁生 (副査) 山口 勉 (副査) 山本 佳孝 (副査) 室町 実大	
(論文題目) イオン性クラスレートハイドレートの CO <sub>2</sub> 選択性および包蔵性に関する研究		
(論文審査の要旨及び審査結果の要旨)  化石燃料の大量消費による二酸化炭素をはじめとする温室効果気体の大気圏への放出を抑制しようという取り組みが、気候変動枠組み条約第 21 回締約国会議 (COP21) において採択されている。「2°C 目標」と呼ばれる削減シナリオでは、二酸化炭素の排出量を、2060 年度までに 2020 年度比 30Gt 削減することが到達目標となっているが、これを実現するために、二酸化炭素の分離回収技術が一定の役割を果たすことが期待されている。これまでに二酸化炭素の分離回収は、物理吸収法および化学吸収法が実用化されているが、いずれの手法も高温ないしは高圧条件が必要などの課題があり、より効率的な手法の開発が求められている。 ハイドレートをを用いた二酸化炭素の分離回収は、前述の手法と比較してより温和な温度圧力条件で実現可能である。そこで論文提出者の橋本秀紀君はハイドレートの中でも特に生成条件が温和になりうるイオン性クラスレートハイドレート (ICH) に着目した。今回研究対象として選択した ICH は 4 級アンモニウム (TBA) 塩および同フォスフォニウム (TBP) 塩から生成されるハイドレートであり、クラスレートハイドレートよりも 10K 以上高い温度 (すなわちより日常的な温度に近い温和な条件) で生成することが知られている。同君は対アニオンとしてハロゲン (F, Cl および Br) を選び、二酸化炭素の分離回収効率を議論する上で直接的な指標となる、二酸化炭素選択性および包蔵性についての評価を行った。 気体分離実験は、産業技術総合研究所に設置された専用の実験装置を用いて、水溶液濃度および二酸化炭素—窒素混合気体の圧力を系統的に変化させた時の、気体包蔵量、二酸化炭素包蔵量、二酸化炭素包蔵選択性 (Separation Factor,		

S. F.) を求めた。同一条件で繰り返し実験を行い、また実験で得られる圧力等の測定値から気体包蔵量をはじめとする各種評価値を導出するにあたり、厳密な誤差評価を行い、可能な限り実験の信頼性を高めることに注意を払っている。その結果、1) 気体包蔵量は水溶液濃度・気体圧力が高くなるにつれ多くなること、2) 二酸化炭素包蔵量を増大させるためには水溶液濃度の最適値があること、3) 気体圧力の S. F. に対する依存性は高くないが、水溶液濃度が高いと悪化する傾向があることがわかった。以上の結果は、それぞれの結晶相について単結晶 X 線構造解析を行うことで、ある程度統一的な解釈が可能である。

先行研究によれば、ICH には type I から type VII まで 7 種類の結晶相が存在するが、本研究で用いたハロゲンに対アニオンとした 4 級塩の ICH では type I, II, IV のいずれかを生成する。二酸化炭素をはじめとする気体は ICH を構成する 12 面体ケージ内に包蔵される。すなわちケージの数と気体包蔵量は比例する。前述の 3 種類の結晶相では、type I → III → IV の順に水分子あたりの 12 面体ケージの数は多くなる。本研究で得られた気体包蔵量は、この知見と矛盾しない結果となった。また、二酸化炭素および窒素を包蔵した ICH は本研究においては type III ないし type IV の結晶相を示しており、それぞれ同一結晶相では同程度の S. F. (二酸化炭素包蔵量) を示した。唯一、傾向から外れたのが TBAF (対アニオンをフッ素にした TBA 塩) であり、高い S. F. を示した TBAC (対アニオンが塩素である TBA 塩) と同じ type III の結晶相であった。しかし単位胞体積が TBAF で 7% 小さくなっていることも併せて示された。二酸化炭素包蔵量あるいは S. F. は 12 面体ケージの歪みと関係していることが先行研究で明らかになっている。単位胞体積の違いが 12 面体ケージの歪み方に影響を与えた可能性は十分考えられる。また高い水溶液濃度で S. F. が低下しているが、結晶構造解析では多形が観測されており、両者の相関が強く示唆されることが分かった。

以上、対アニオンがハロゲンイオンである TBA 塩および TBP 塩から生成する ICH について、気体包蔵量、二酸化炭素包蔵量、S. F. をこれまでになく高い信頼性で多様なパラメータを基に系統的に求め、かつこれらガス分離特性について結晶学的な観点から考察した研究例はこれまでになく。本研究は分子レベルでの気体包蔵機構を明らかにしようとするものであり、物理化学的にも評価できるものである。

これら一連の成果は、査読付き学術論文二報にまとめられ、国際学会誌に投稿済み (一報は発表済み、もう一報は査読後の改訂稿提出中) である。また、国際学会・研究会に 2 件、国内学会・研究会において 2 件の学会発表を行っている。

以上をふまえ、審査員一同は、論文提出者橋本秀紀に対し、博士 (理学) の学位を授与するにふさわしい学識と能力があると認めた。

# 東邦大学審査学位論文（博士）の要旨

# 論 文 要 旨

氏名： 橋本 秀紀

## 論文題目

イオン性クラスレートハイドレートの CO<sub>2</sub> 選択性および包蔵性に関する研究

## 論文要旨

化石燃料の燃焼排ガスから地球温暖化の原因物質である CO<sub>2</sub> を分離回収する技術の開発が求められている。本研究では CO<sub>2</sub> の分離回収媒体として tetra-*n*-butylammonium fluoride (TBAF) から生成するイオン性クラスレートハイドレートに着目した。TBAF ハイドレートは常温付近、300 K 程度の温度にて CO<sub>2</sub> を包蔵可能である。しかし TBAF ハイドレートによる排ガス分離における CO<sub>2</sub> 分離回収特性については未だ十分な研究がなされていない。本研究では TBAF ハイドレートをを用いて排ガスの主成分である CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> 混合ガスの分離実験および結晶相の解析を行った。同一の実験装置・手法から得られた tetra-*n*-butylammonium chloride (TBAC)、tetra-*n*-butylammonium bromide (TBAB)、tetra-*n*-butylphosphonium chloride (TBPC) および tetra-*n*-butylphosphonium bromide (TBPB) から生成するハイドレートによる CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> 混合ガスの分離実験の結果および結晶相解析との比較を行うことで、イオン性クラスレートハイドレートの CO<sub>2</sub> 選択性および包蔵性を明らかにすることを目的とした。

実験結果より、TBAF 水溶液濃度 10 mass% および 20 mass% に比して 30 mass% では CO<sub>2</sub> 選択性が低かったことから、TBAF ハイドレートの CO<sub>2</sub> 選択性は高濃度の水溶液にて低下することが示唆され、CO<sub>2</sub> 包蔵量は 20 mass% にて最大になった。TBAF 水溶液濃度 30 mass% では形状の異なる 2 種類の結晶の生成および 2 段階の圧力低下が測定されたことから polymorphism の発生が示唆された。TBAF ハイドレートの CO<sub>2</sub> 選択性は水溶液濃度 10 mass% および 20 mass% においては TBAB、TBPC および TBPB ハイドレートと同等であったが、CO<sub>2</sub> 包蔵量はいずれの TBAF 水溶液濃度においても TBAC、TBAB、TBPC および TBPB ハイドレートの 1/3-1/2 程度であった。X 線回折測定の結果から、CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> を包蔵する場合、TBAF および TBAC ハイドレートが Type III、TBAB、TBPC および TBPB ハイドレートが Type IV の結晶相を主として生成することが明らかになった。TBAF 水溶液濃度 30 mass% においては polymorphism により、Type I および Type III の結晶相が生成し、Type I の結晶相が CO<sub>2</sub> 選択性の低下を引き起こしたと考えられる。TBAF ハイドレートと同様に Type III の結晶相を有する TBAC ハイドレートが高い CO<sub>2</sub> 選択性を有することから、F-H および Cl-H の結合長の違いが 12 面体ケージの形状および CO<sub>2</sub> 選択性の違いに寄与したと考えられる。N<sub>2</sub> に対する CO<sub>2</sub> の選択性は Type IV の結晶相においてはアニオンおよびカチオンが異なってもほとんど変化しないが、Type III の結晶相においては、アニオンの違いによって大きく変化することが明らかになった。