

## 水素貯蔵技術の進歩：貯蔵中の蒸発ロスを防ぐ触媒の開発指針を獲得

2023年12月15日

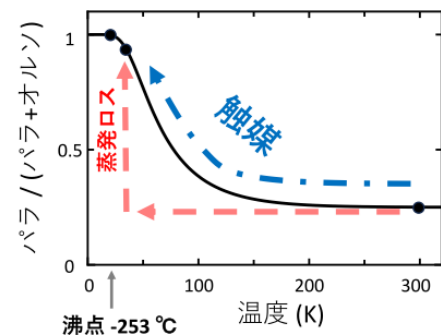
国立研究開発法人物質・材料研究機構（NIMS）

国立大学法人東京工業大学

国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）

### 概要

1. NIMS\*と東京工業大学の研究チームは、液体水素の大規模な輸送と貯蔵に不可欠なオルソ／パラ水素変換触媒材料の設計原理を明らかにしました。
2. 化石燃料に代わる有力な燃料として認知されつつある水素は、 $-253^{\circ}\text{C}$ 以下の温度と1気圧以上の圧力で体積が大幅に減少して液体となり、輸送や貯蔵に適した状態になります。2個の水素原子からなる水素分子は、オルソ水素とパラ水素の2つの形態で存在します。通常、水素分子は75：25（オルソ水素：パラ水素）の割合で存在します。しかし、オルソ水素はパラ水素よりもエネルギー的にわずかに安定性に欠けるため、徐々に冷却されるとパラ水素に変換し、最終的には100%パラ水素の安定した液体水素となります。（図）
3. 解決すべき課題は、この変換の速度が遅いことに起因します。大規模な液体水素貯蔵や輸送のために水素ガスを急速に加圧・冷却すると、オルソ水素からパラ水素への変換が遅れ、液体中にエネルギー的に不安定なオルソ水素がかなり残ってしまいます。この残留オルソ水素は貯蔵中も変換を続け、エネルギー放出と液体水素の部分気化（図中の赤い矢印で示す）を引き起こし、大きなロスをもたらします。この問題を解決するには、水素ガスを液化する前に、触媒を使ってオルソ水素／パラ水素の変換を促進する必要があります。しかし、従来の触媒材料では、この迅速な変換を促進するには不十分であり、より効果的な触媒の開発が必要とされてきました。
4. 本研究では、金属やイオン性結晶を含む170種類以上の固体材料について、オルソ／パラ水素変換の触媒活性を広範囲に評価しました。このスクリーニングにより、酸化マンガン（ $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ）と酸化コバルト（ $\text{CoO}$ ）が、従来の酸化鉄ベースの触媒に比べてはるかに優れた触媒性能を持つことが明らかになりました。さらに、オルソ／パラ水素変換における触媒活性の程度に影響を与える主要な因子が特定されました。
5. 液体水素は、特にオーストラリアや中東のような水素生産・輸出国と日本のような水素輸入国との間の長距離海上輸送において重要な役割を果たしています。本研究で発見された触媒設計指針と高性能触媒は、日本における水素経済の発展を大きく前進させると期待されます。
6. 本研究は、NIMS エネルギー・環境材料研究センター 水素製造触媒材料グループ 阿部英樹 グループリーダーと、同NIMS ナノアーキテクトニクス材料研究センター（MANA） 溝口拓 特別研究員、東京工業大学 細野秀雄 名誉教授からなる研究チームによって、JST 未来社会創造事業 JPMJMI18A3 の支援を受けて行われました。
7. 本研究成果は、Wiley Exploration に2023年12月15日に掲載されます（<https://doi.org/10.1002/EXP.20230040>）。



オルソ水素とパラ水素の比率は、冷却速度に大きく影響される。触媒なしで水素を急冷すると、図中の赤い破線で示すように、貯蔵中に蒸発ロスが生じる。従って、液化工程の前に、オルソ水素をパラ水素に完全に変換する触媒の使用が不可欠となる。（青破線で図示）。この工程は、貯蔵中の蒸発ロスを防ぎ、水素の取り扱い効率を高めるのに役立つ。

\* 物質・材料研究機構は、その略称を NIMS（National Institute for Materials Science）に統一しております。

## 研究の背景

水素は環境に優しく、カーボンニュートラル社会の実現に不可欠な物質として知られていますが、気体の状態では体積が大きいため、貯蔵には大きな課題があります。例えば、わずか2 グラムの水素は2 リットルのペットボトル約 11 本分に相当する体積を占めます。そのため、水素の液化は、実用的な貯蔵と輸送、特に産業用途と長距離物流に不可欠です。水素を液化することで、体積を 800 分の 1 以下にすることができるため、大幅な省スペース化を実現し、大規模利用の可能性を高めることができます。

沸点-252.9°C以下に保たれた液体水素を産業用途に大量に貯蔵する場合、時間の経過とともに、液体水素の一部が蒸発してロスが発生することが知られています。この問題は、図1の上パネルに模式的に示されているように、原子核核スピンの向きが異なるオルソ水素とパラ水素という2種類の水素分子を持つ固有の性質に起因しています。室温での通常の状態では、水素は75%のオルソ水素と25%のパラ水素の混合物として存在しています。オルソ水素は、より安定なパラ水素に比べてエネルギー的にわずかに不安定であるため、冷却過程で徐々にパラ水素に変換します。理想的には、この変換によって沸点以下で安定した100%パラ水素からなる液体水素が得られます。しかし、この変換には時間がかかるため、工業用の急速冷却のような実用的なシナリオでは、かなりの割合のオルソ水素が液体水素中に残留します(図1の赤い破線)。この液体状態の残留オルソ水素は、貯蔵中であれ輸送中であれ、時間の経過とともにゆっくりとパラ水素に変換し、その過程でエネルギーを放出します。このエネルギー放出は、液体水素の一部が気化する原因になるなど、好ましくない結果につながります。

液体水素の蒸発を緩和するために冷蔵容器を補強するなどの努力はなされていますが、根本的な解決策には至っていません。より効果的なアプローチは、図中の青の破線で示すように、水素液化の前に、沸点より高い温度でオルソ水素からパラ水素への変換を完了させることです。この変換に成功すれば、貯蔵中の液体水素のロスを大幅に減らすことができると見込めます。このプロセスを促進するために、オルソ水素/パラ水素の変換を促進する触媒が開発されてきました。しかし、酸化鉄や酸化クロムといった従来材料では効果が不十分でした。そのため、この変換をより効率的に実現できる、新しい触媒の開発が急務となっています。

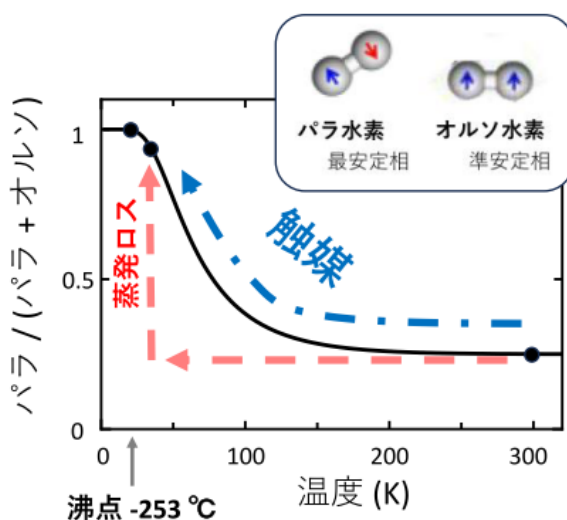


図1(上パネル)オルソ水素分子とパラ水素分子の模式図。水素原子の核スピンは、オルソ水素では平行に、パラ水素では反平行に配列している。(メインパネル)2つの水素分子の存在比の温度依存性の理想曲線。両者のエネルギー差は非常に小さいため、十分時間をかけて冷却すればオルソ水素はすべてパラ水素に変換されるが、急冷すると何割かのオルソ水素がパラ水素に変換されないまま液体水素中に残り、その結果、赤破線のように蒸発ロスが生じる。そのため、変換を迅速化する触媒の開発が課題となっている。

## 研究内容と成果

効果的なオルソ/パラ水素変換触媒を特定するため、本研究チームは、酸化物、金属を含む170種類以上の固体材料の広範な評価に着手しました。このような多様な物質群には、これまで明確な共通性や新材料探索の指針がありませんでした。この包括的な調査から得られた知見を以下に要約します。

- (1) 図 2 に示すように、本研究チームは触媒活性に基づいて触媒材料を 4 つのグループに分類することに成功しました。
- (2) 白金やニッケルなどの貴金属を含む金属性の材料は、触媒活性が低いことが判明しました (グループ 1)。
- (3) 電気絶縁体、特に酸化物は高い活性を示しました。また、価数の高い金属イオンからなる酸化物が特に高い活性を示しました。これは、イオン結合性化合物によくみられる特徴である表面の局所電場が、変換プロセスに大きく影響していることを示唆しています。
- (4) 図 3 に整理したように、金属イオンのサイズと変換活性の間には相関関係があることが判明しました。イオン半径が 75 ピコメートル (pm) より小さい高酸化数の金属イオンを含む酸化物は、高い触媒活性を示しました。このイオン半径の閾値は、水素分子の結合長 (74 pm) とよく一致しています。図 3 の挿入図に示されているように、自身の結合長よりも小さい金属イオンに吸着した水素分子は、表面の局所電場と強く相互作用し、変換プロセスが促進されると考えられます。
- (5) 最も活性の高い触媒グループ (グループ 4) は、磁性イオンを含む酸化物から構成されています。この発見は、局所電場と局所磁場の複合的な影響が、相乗的に変換を促進する可能性を示しています。
- (6) オルソ/パラ水素変換には複数の要因が寄与していることが知られていますが、本研究チームは、触媒表面の局所電場が触媒活性に最も支配的な影響を及ぼしていることを突き止めました。

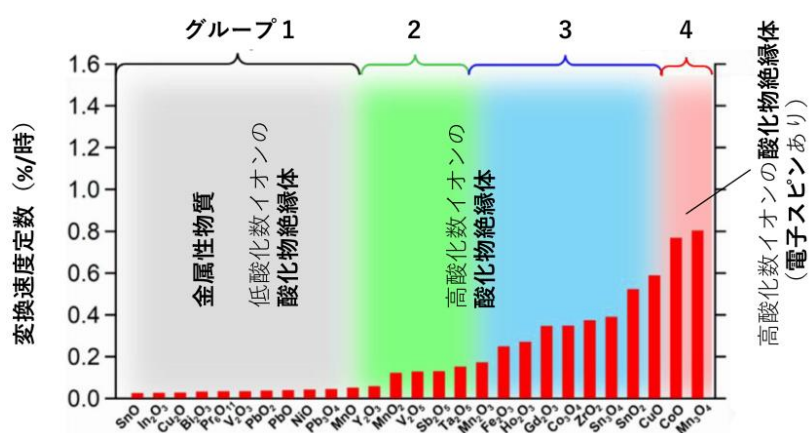


図 2 オルソ/パラ水素変換における金属酸化物の触媒活性。縦軸はオルソ/パラ水素変換率を定量的に表している。

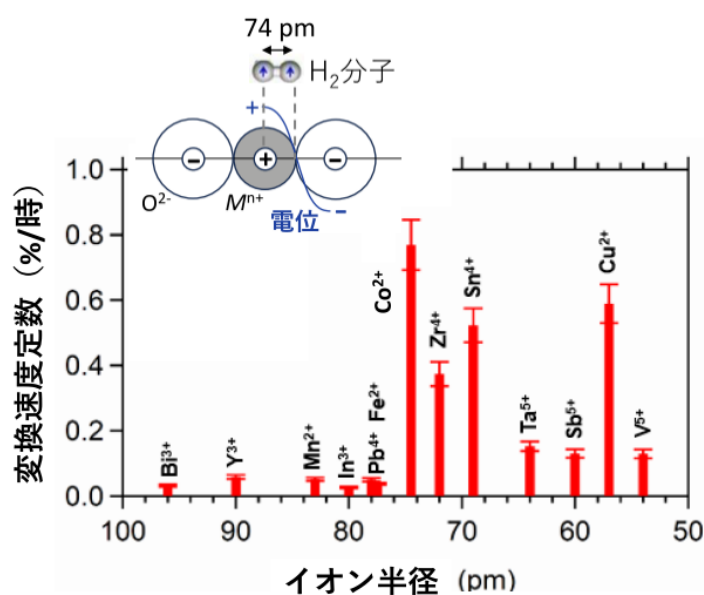


図3 オルソ／パラ水素変換における金属酸化物の触媒活性。縦軸は単位時間当たりの変換率を表し、横軸はピコメートル ( $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$ ) を単位とする金属イオンのイオン半径を表している。図中の挿入図は、水素分子と固体表面のサイズマッチングを視覚的に示している。

## 今後の展開

ヴェルナー・ハイゼンベルグがオルソ水素とパラ水素という 2 種類の水素分子を発見して以来 100 年、オルソ水素とパラ水素の変換につながる水素分子と固体表面の相互作用について、数多くの理論が提唱されてきました。本研究チームは、このような歴史的な基盤の上に、材料の包括的なスクリーニングを行い、これらの材料を体系化し、従来の酸化鉄系触媒を凌駕する新しい触媒材料を発見しました。さらに、材料設計のさらなる指針を示しました。この成果は、水素分子と固体表面との複雑な相互作用に新たな光を当ててのものであり、今後の触媒材料開発をさらに加速させるものと期待されます。

## 掲載論文

題目: **Exploration of Heterogeneous Catalyst for Molecular Hydrogen Ortho-Para Conversion**

著者: Hideki Abe<sup>1,2,\*</sup>, Hiroshi Mizoguchi<sup>3</sup>, Ryuto Eguchi<sup>4</sup> and Hideo Hosono<sup>3,5,\*</sup>

1. Center for Green Research on Energy and Environmental Materials, National Institute for Materials Science (NIMS), 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

2. Graduate School of Science and Technology, Saitama University, 255 Shimo-Okubo, Saitama 338-8570, Japan

3. Research Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA), National Institute for Materials Science (NIMS), 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

4. Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennoudai, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan

5. MDX Research Center for Element Strategy, International Research Frontiers Initiative, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8503, Japan

雑誌: Exploration (Wiley): <https://doi.org/10.1002/EXP.20230040>

掲載日時: 2023 年 12 月 15 日

## 用語解説

### [1] 核スピン

原子は原子核と電子で構成されています。プラスの電荷を持つ原子核は、陽子（プラスの電荷を持つ）と中性子（中性の電荷を持つ）から構成されています。磁性体の磁性の基本であるスピンとして知られる性質を示す電子と同様に、陽子と中性子も固有のスピンを持っています。陽子と中性子のこの固有のスピンは、核スピンと呼ばれる現象に寄与しています。核スピンは、様々な物理現象や量子現象において重要な役割を果たしており、原子レベルでの性質や振る舞いに影響を及ぼしています。

## 本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

NIMS エネルギー・環境材料研究拠点 水素製造触媒材料 G 阿部英樹 (あべひでき)

TEL: 029(860)4803

E-mail: ABE.Hideki[at]nims.go.jp

NIMS MANA、東京工業大学 細野秀雄 (ほそのひでお)

TEL: 045(924)5009

E-mail: HOSONO.Hideo[at]nims.go.jp, hosono[at]mces.titech.ac.jp

NIMS MANA 溝口拓 (みぞぐちひろし)

TEL: 029(851)3354

E-mail: MIZOGUCHI.Hiroshi[at]nims.go.jp

(報道・広報に関すること)

NIMS 国際・広報部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029(859)2026, FAX: 029(859)2017

E-mail: pressrelease[at]ml.nims.go.jp

東京工業大学 総務部 広報課

〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1

TEL: 03(5734)2975, FAX: 03(5734)3661

E-mail: media[at]jim.titech.ac.jp

科学技術振興機構 広報課

〒102-8666 東京都千代田区四番町 5 番地 3

TEL: 03(5214)8404, FAX: 03(5214)8432

E-mail: jstkoho[at]jst.go.jp

(JST の事業に関すること)

科学技術振興機構 未来創造研究開発推進部 幸本和明 (こうもとかずあき)

〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 K's 五番町

TEL: 03(6272)4004, FAX: 03(6268)9412

E-mail: kaikaku\_mirai[at]jst.go.jp