

核スピンを制御する触媒の探索：ボイルオフ問題の解決に向けて

物質・材料研究機構 特別研究員 溝口 拓

1. 緒言

2050年のカーボンニュートラルの実現には豪州などからの水素の輸入が不可欠である。水素の貯蔵輸送用キャリアとしては、高压圧縮ガスや液体水素、液体アンモニアなどが検討されている¹。中でも、液体水素は大容量長距離の輸送に適し、船舶輸送には必須である。本研究では、液体水素製造時のボイルオフ問題の解決に取り組んだ。水素ガス（沸点20 K）は $^1\text{H}(I=1/2)$ なる核を持つ水素分子から成り、300 Kでは、2種の核スピン異性体（オルソ、パラ）の混合物である。 $p\text{-H}_2$ の方が安定相であり、 $o\text{-H}_2$ よりも、 $2B$ だけ回転エネルギーが安定である（ B :回転エネルギー、図1a）²。オルソ/パラの平衡はMaxwell-Boltzmann分布に従い、その存在比は温度に大きく依存する（図1b）。しかるに両者の間の転換は禁制である。核スピンの変化だけでなく同時に、回転の変化も要求されることがこの転換を困難にする。そのため、冷却時に容易には転換せず20 K以下に冷却しても、 $o\text{-H}_2$ を多量に含んだ組成の液体水素が得られる。この水素分子混合物は、容器内部の壁などとの相互作用により、じわじわと、平衡組成に向けて、 $p\text{-H}_2$ 液体へと転移していく。図2に示すように、 $o\text{-H}_2$ から $p\text{-H}_2$ への転換は、ダウンヒル反応であり、 $2B$ だけの潜熱を発する。水素は周期表中で最も軽い元素であり、大きな B 値を持つ。

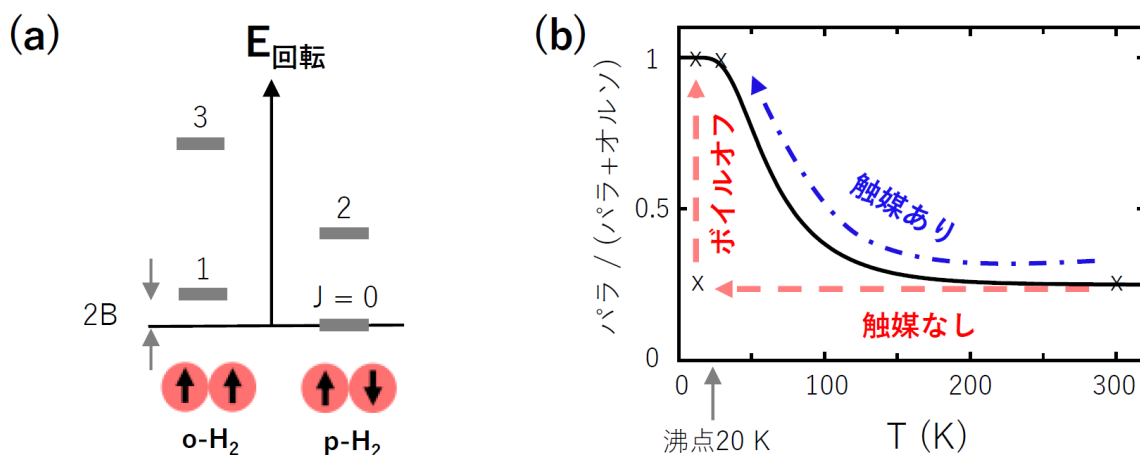


図1 (a)2種の水素の核異性体（異なる回転エネルギーを持つ、 $p\text{-H}_2$ が安定相である）
 (b) $o\text{-H}_2/p\text{-H}_2$ の平衡存在比（温度に強く依存する、室温では、3 : 1の比であるが
 （もし両者の間の相転移がすばやく進行するならば）、
 沸点直上では、ほぼ100% $o\text{-H}_2$ となる）

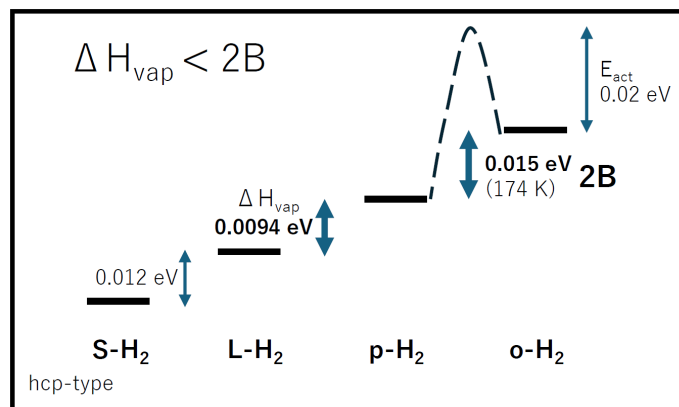


図2 H₂分子の相転移におけるエネルギー変化 (o-H₂/p-H₂間の相転移は、エネルギー差2Bのダウンヒル反応にもかかわらず、その進行は困難である)

このとき、 $2B > \text{H}_2$ の蒸発熱であり、液化水素は沸騰してしまう。液化水素製造時に数10%の量の水素が沸騰し消失することが多いと言われている。このボイルオフを避けるためには、触媒を用いて、沸点直上の温度で、平衡濃度に近い～100%のパラ水素ガスに転換した後に液化すればよい。そこで本研究では、高速転換を可能にするオルソ／パラ転換用触媒の開発を狙った。ちなみに、このような問題は、軽元素であるH₂, D₂分子の液化に特有なものである。例えば、N₂ (N:I = 1) やF₂ (F:I = 1/2) の場合、それほど軽くないために、 $2B < \text{蒸発熱}$ となり、ボイルオフ問題は生じない。また、O₂ (O:I = 0) の場合、核スピンはゼロであり、そもそも核異性体が存在しない。また、軽元素では、H₂やHeで見られるように、沸点が著しく小さくなることも指摘しておきたい。

このような触媒の探索は、米国やロシアを中心に、1950年代からなされてきた³。代表的な触媒として、FeOOH, γ -Fe₂O₃, Cr₂O₃などの磁性イオンを含む酸化物触媒が知られている。変換メカニズムははっきりしないものの、大きく2つのメカニズムがこれまで理論的に提案されてきた。一つは、磁性イオンを含む触媒表面での磁氣的相互作用である^{4, 5}。FeやCrイオンを含む反強磁性物質の表面で作用する。もう一つは、イオン結合性物質表面に出現する電場による相互作用である⁶。いずれにせよ、H₂分子(H(a)-H(b)分子と表記する)が触媒表面近傍に位置するときに、H(a), H(b)それぞれの核に異なる変調をかける必要がある。つまり、上述の磁場や電場は、H₂分子間距離 (0.074 nm)のサイズのスケールオーダーで、不均一な場を提供する必要がある。例えば、触媒が強磁性を示すならば、H(a), H(b)の核に、ほぼ同じ磁場 (均一な磁場) が作用し、OP変換を促進することはできないことに注意しよう。最近研究者らは、磁性イオンを含まないイオン結合性化合物CeO₂粉末が高活性を示すことを発見した⁷。この半導体物質では、活性の支配因子はCe⁴⁺/O²⁻格子が生み出す局所電場と予想した。面白いことに、通常水素分子を活性化することの多いPtなどの貴

金属触媒や金属性物質は活性を示さなかった。それらの結果にヒントを得て、本研究では、酸化物半導体微粒子の表面局所電場の設計に着目し、水素分子への電子移動を誘起しない半導体触媒を使用することにより、水素分子 H_2 を解離することなくその核スピンのみに変調を与えることを狙った。前述のように、酸化物表面のチェッカーボードのような正負イオンの並び方は、不均一な電場を、 $H(a), H(b)$ の核に与えることができると期待した。

2. 実験方法

イオン結合性の評価には、格子エネルギーを用いた。VESTA3⁸を用いて計算した。触媒粉末は、 SiO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 を担体として、Fe, Co, Ni, Cuを金属種として用いて、一連の金属担持酸化物触媒を調製した。反応物は SiO_2 （デンカ、UFP-30）， $\gamma-Al_2O_3$ （日揮、JRC-ALO-6）， CeO_2 （99.9%、第一稀元素化学工業、タイプ A）， Mn_3O_4 （99.9%、岸田化学）， Fe_2O_3 （99.9%、アルドリッチ）， $Fe(acac)_3$ （98.0%、東京化成）， $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ （99.9%、高純度化学研究所）， $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ （99.9%、富士フイルム和光）， $Cu(acac)_2$ （98.0%、東京化成）であった。各試料において、金属担持量は担体に対して5 mol%となるように調整した。触媒は含浸法により合成した。この方法では、酸化物担体に対応する金属塩の水溶液に懸濁させる。Fe, Cu 助触媒の場合、acac 錯体を酸化物触媒とともにめのう乳鉢を用いて混合した。含浸後、材料を十分に乾燥させ、Ar-5% H_2 ガス雰囲気炉内で熱還元した。還元は300℃で3時間行った。

図3に示すような反応ガスの循環式の装置で評価を行った。プランジャーポンプによりガスをガラス反応管内で循環させた。 H_2 分子の同定には、ラマン分光装置を用いて分子の回転スペクトルを検出した（日本分光 RMP-510）。532 nm の波長のレーザー(Nd YAG のSHG)を用いた。反応温度は、室温（300 K）及び、液体窒素温度（77 K）の2点を選択した。水素分子 H_2 とのサイズマッチングを考慮しながら、酸素空孔、F 中心、金属との接合界面などを

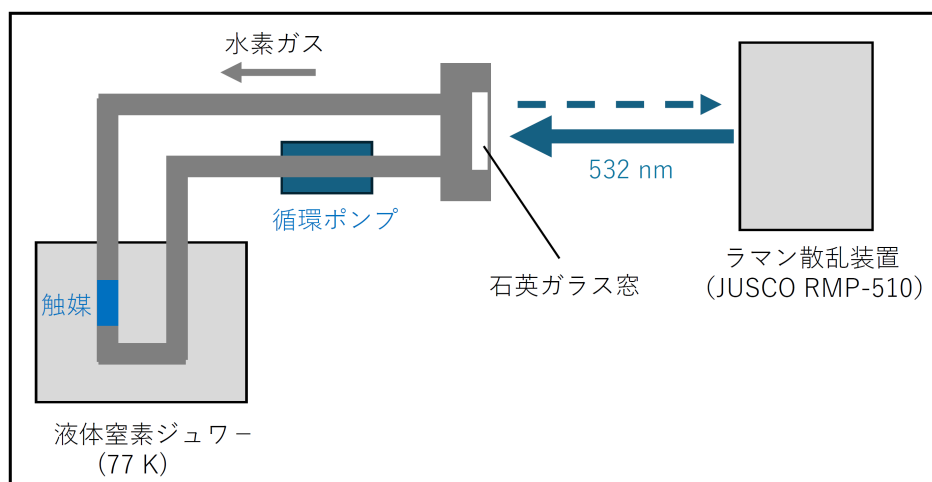


図3 水素ガスの OP 変換の評価装置

利用して、触媒微粒子表面の局所電場の増強を狙った。多くの触媒材料の合成、構造同定、構造解析を、粉末 XRD, STEM, XPS 測定などを駆使して実施した。得られた実験的情報に、DFT 計算による高速探索を組み合わせ、触媒探索を実施した。

3. 結果及び考察

我々の探索によると、金属性物質は触媒活性を示さない。強いイオン結合性を持つ絶縁体物質が活性を示すことが多い。高イオン性の絶縁性酸化物表面における不均一電場がOP変換を促進すると考えた。この酸化物は大きな原子価を持つ微小イオンから構成される。陰イオンの大きな負電荷を考慮すると、酸化物は有望な触媒候補である。水素は両性物質であり、その電気陰性度により、化学環境に応じて電子移動を通じて正（カチオン）から負（アニオン）への原子価状態を変化させる⁹。H₂分子は、陰イオンと陽イオンの分布がチェッカーボードパターンに似た絶縁性酸化物表面上で、室温以上では解離する¹⁰。また、不均一な電界によって酸化物表面に様々な変調が生じることが予想される。イオン結合性の指標として、格子エネルギーの評価を試みた。これは、構成イオンの価数、構成イオン間の距離、及び、これらのイオンの充填率に依存する。そこで、典型的なイオン結合性を持つ絶縁性酸化物において、格子エネルギーを計算し、表1に示した。スピネル型構造を持つMn₃O₄は、大きな格子エネルギーを持つ。スピネル型構造を取るMn₃O₄や γ -Fe₂O₃は高い触媒活性を示すことが知られており、格子エネルギーは触媒探索の指標となることがわかった。表1から、SiO₂, Al₂O₃, CeO₂の3つの物質を触媒候補としてリストアップした。Al₂O₃としては、 α 相でなく、 γ 相のものを選択した。後者は欠陥スピネル型構造をとり、かつ低密度なので、イオン欠損による空隙も多く、触媒活性サイトを数多く持つと予想されるためである。これらの酸化物の表面での、H₂分子との相互作用を定性的に考えてみよう。H₂分子は単純な電子構造を持ち、そのHOMO/LUMO位置は、図4のように予想できる。H₂分子の大きなHOMO-LUMO gap (~13 eV) を考慮すると、HOMOはかなり深く位置すると予想され、酸化物の価電子帯（VB, 主に、O 2p軌道から成る）よりもかなり深い位置に出現すると予想される。それゆえ、H₂ HOMO-O2pVB間の相互作用は弱く、エネルギー差が大きいために無視できるだろう。一方、H₂ LUMOは酸化物半導体の伝導帯とのエネルギー差

表1 計算された酸化物の格子エネルギー

Crystal structure	Oxide	Lattice energy (eV)
Corundum	α -Al ₂ O ₃	188.9
	Fe ₂ O ₃	178.4
Quartz	α -SiO ₂	157.5
Fluorite	CeO ₂	123.6
Rocksalt	MgO	47.7
Wurtzite	ZnO	47.8
Spinel	MgAl ₂ O ₄	236.2
	Mn ₃ O ₄	225.4

が小さく、フロンティア軌道として働くであろう。 H_2 分子のダンベル構造の軸方向で外側に向いた反結合性軌道 ($\text{H}1s\text{-H}1s\ \sigma^*$) のトポロジーも、酸化物表面と相互作用するのに都合がよいと期待される。

例として、5 mol%Ni担持 CeO_2 粉末のラマンスペクトルを、図5aに示す。77 Kで、反応開始前 (0 min) では、 $360, 590\text{ cm}^{-1}$ の2本の分子回転に起因したピークが見える。前者は $p\text{-H}_2$ 、後者は、 $o\text{-H}_2$ に帰属された。その強度は、3 : 1であり、 $p\text{-H}_2$ 成分が25%存在する。反応開始後は、時間とともに、 360 cm^{-1} のピークが相対的に強くなり、 $p\text{-H}_2$ 量が増加しOP転換が徐々に進行することがわかる。このようにして、ピーク強度比の反応時間に対する時間変化から、反応速度を評価した。図5bに、

bareな SiO_2 触媒の活性の時間変化を示す (黒印)。60 minの反応後も、活性 ($p\text{-H}_2$ の分率) は0.3にまでしか上昇せず、 SiO_2 粉末の活性は低かった。ここで、300 Kまたは77 Kでの平衡分率値はそれぞれ0.25、0.5であり、図に点線、破線で示した。 H_2 分子は、酸化物表面には吸着しにくいことが知られている。 H_2 分子の触媒表面への接近のしにくさが反応障壁になっているのではないかと考え、吸着特性の改善を意図して、少量の3d遷移金属 (TM) の担持を試みた。TMとして、Fe, Co, Ni, Cuの後期遷移金属を選択した。前期遷移金属に比べて、酸化しにくいからである。その担持の結果を、同様に図5bに示した。Ni, Cuではほとんど担持効果は見られなかったが、Feにおいては著しい活性の増強が観察された。20 min後には、活性 ($p\text{-H}_2$ の分率) は平衡分率値0.5に到達した。(図に破線で示すように、77 Kでの平衡分率値は0.5である。) この反応速度は、既存のベンチマーク触媒 Mn_3O_4 や Fe_2O_3 を凌駕する速度である。同様に、 CeO_2 系粉末などでも、3d TM担持により著しい活性の向上を観察した。

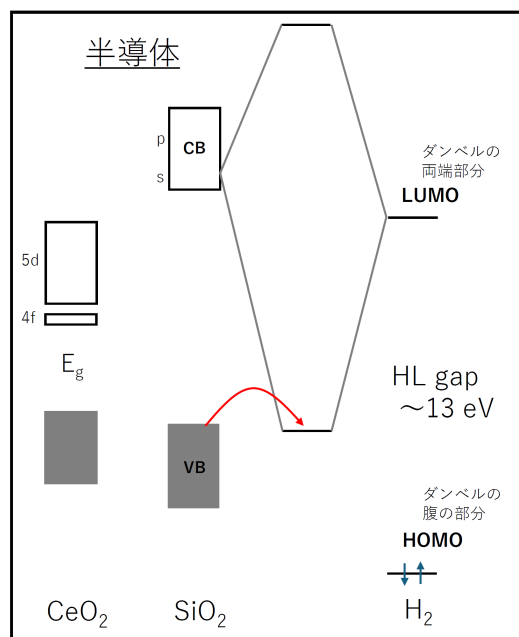


図4 H_2 分子と酸化物半導体の相互作用の可能性

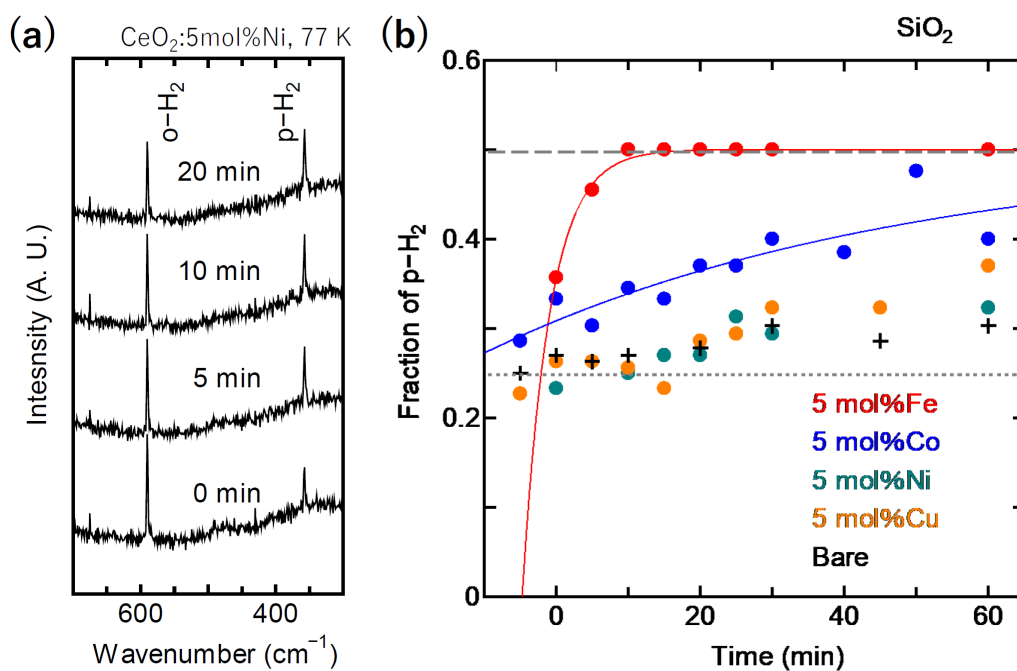


図5 (a)77 Kにおける5 mol%Ni担持 CeO_2 粉末のラマンスpekトルの時間変化
(b)77 Kにおける3d-TM担持 SiO_2 触媒の活性の時間変化

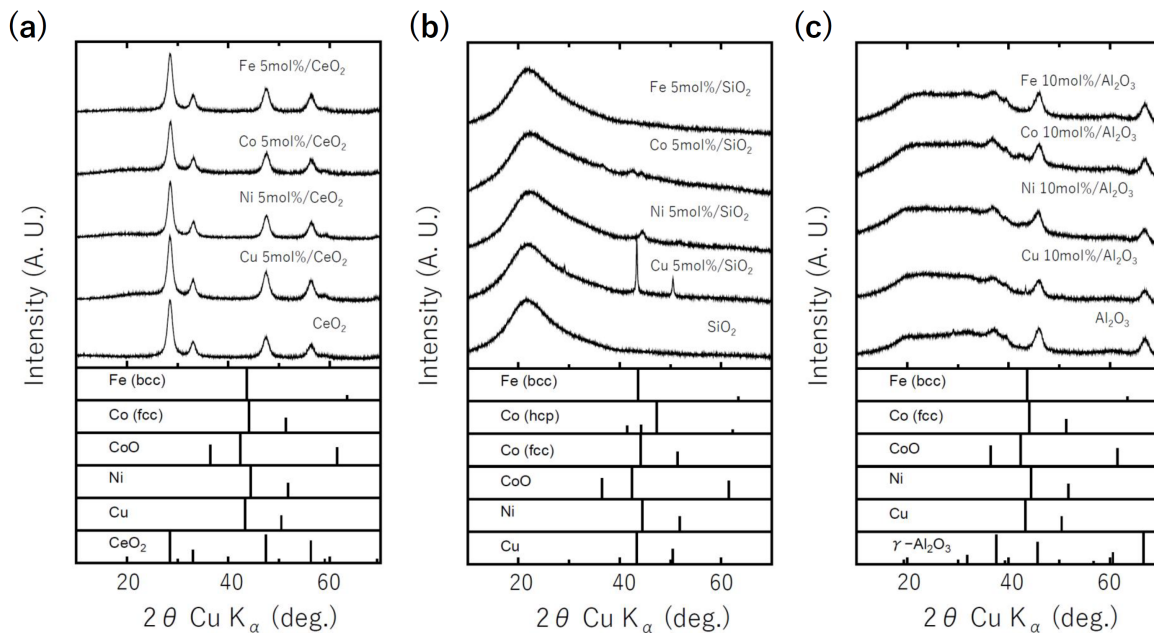


図6 (a) CeO_2 系、(b) SiO_2 系、及び(c) Al_2O_3 系触媒の粉末X線回折

TM担持の効果を調査するために、粉末XRD測定を行ったので、図6に示す。TM担持量は少量(5 mol%)であり、XRDでは、担体の情報しか観察できないことも多かった。同様に、

TEMやXPSを用いて、(本原稿ではデータを示さないが) 担持TMのキャラクタリゼーションを行った。得られた結果を要約すると、Fe,Co,Ni,Cuと周期表の順番に従って、酸化されにくくなった。これは、3d TMの仕事関数の順番とも一致しており¹¹、妥当な結果と思われる。一方、担体酸化物の塩基性が3d TM酸化状態に及ぼす効果は観察されなかった。

4. まとめ

イオン結合性の高い酸化物に着目することにより、従来触媒 (Fe_2O_3 , Mn_3O_4) よりも、数倍の活性を有する TM 担持 SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 触媒 (3d 遷移金属 TM = Fe-Ni) を発見した。担持した TM 微粒子は、水素分子の低温吸着に寄与するように見える。これらの成果に関して、論文 1 つ、特許 1 つをそれぞれ投稿、出願中である。

今後の展開としてはまず、水素分子の低温吸着が起こりうるのかどうかを、DFT計算により、確認する必要がある。残念ながら、本研究では核スピンを含んだDFT計算にまでは、研究の進捗が及ばなかった。MD計算との併用が必須であり、それには大量の計算が必要なため、今後の課題である。さらに、空孔内の電場分布の計算による解明もさらなる課題である。

謝辞

本研究は、公益財団法人JFE21世紀財団2024年度技術研究助成の支援を受けて実施されました。関係各位に心より感謝いたします。

参考文献

1. Al Ghafri, S. Z. S.; Munro, S.; Cardella, U.; Funke, T.; Notardonato, W.; Trusler, J. P. M.; Leachman, J.; Span, R.; Kamiya, S.; Pearce, G.; Swanger, A.; Rodriguez, E. D.; Bajada, P.; Jiao, F.; Peng, K.; Siahvashi, A.; Johns, M. L.; May, E. F., *Energy & Environmental Sci.* **2022**, *15*(7), 2690-2731.
2. Fukutani, K.; Sugimoto, T., *Prog. Surf. Sci.* **2013**, *88*(4), 279-348.
3. 例えば、(a)Cunningham, C.; Johnston, H., *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *80*, 2377-2382.
3. (b)Weitzel, D. H.; Loebenstein, W.; Draper, J.; Park, O., *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **1958**, *60*, 221-227.
3. (c) Ashmead, D. R.; Eley, D. D.; Rudham, R., *J. Catal.* **1964**, *3*, 280-288.
3. (d) Kosone, T.; Hori, A.; Nishibori, E.; Kubota, Y.; Mishima, A.; Ohba, M.; Tanaka, H.; Kato, K.; Kim, J.; Real, J. A.; Kitagawa, S.; Takata, M., *Roy. Soc. Open Sci.* **2015**, *2*(7), 150006/1-8.
3. (e) Das, T.; Kweon, S.; Choi, J.; Kim, S.; Oh, I.-H., *Int. J. Hydro. Energy* **2015**, *40*(1), 383-391.

3. (f) Polyukhov, D. M.; Kudriavikh, N. A.; Gromilov, S. A.; Kiryutin, A. S.; Poryvaev, A. S.; Fedin, M. V., *ACS Energy Lett.* **2022**, 7(12), 4336-4341.
3. (g) Chen, Y.; Tang, L.; Li, X., *Int. J. Hydro. Energy* **2024**, 81, 10-15.
3. (h) Yue, C.; Wang, J.; Wang, S.; Zhang, X.; Yin, N.; Shen, Z.; Yang, X.; Liu, G.; Li, X.; Huang, Y., *J. Phys. Chem. C* **2024**, 128(30), 12355-12363.
3. (i) Xue, M.; Xu, H.; Shen, J.; Yu, X.; Wang, J.; Han, Y.; Lu, W.; Wu, J.; Li, Y.; Lu, Y.; Mu, Z.; Zhang, C., *Int. J. Hydro. Energy* **2025**, 103, 341-348.
4. Ilisca, E., *Prog. Surf. Sci.* **1992**, 41, 217-335.
5. Kuda-Singappulige, G. U.; Akande, S. O.; Jameson, C. J.; Murad, S., *J. Phys. Chem. C* **2025**, 129(28), 12679-12696.
6. Sugimoto, T.; Fukutani, K., *Nature Phys.* **2011**, 7(4), 307-310.
7. Abe, H.; Mizoguchi, H.; Eguchi, R.; Hosono, H., *Exploration* **2024**, 4 (3), 20230040/1-7.
8. Momma, K.; Izumi, F., *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, 44(6), 1272-1276.
9. Van de Walle, C. G.; Neugebauer, J., *Nature* **2003**, 423, 626-628.
10. (a) Anderson, A.; Nichols, J., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4742-4746.
10. (b) Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ogawa, H.; Nagata, K.; Domen, K., *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11840-11845.
11. Michaelson, H. B., *J. Appl. Phys.* **1977**, 48(11), 4729-4733.