

液化水素ボイルオフ抑止への オルソ・パラ水素高速変換触媒

物質・材料研究機構

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リーダー

阿部 英樹

2025年2月13日

- ・ 2011年-2017年 資金供与型共同研究（自動車メーカーA）
 - ・ 2015年-2019年 資金供与型共同研究（材料メーカーB）
 - ・ 2020年-2024年 資金供与型共同研究（触媒メーカーC）
 - ・ 2024年-現在 技術指導契約（化学メーカーD）
-
- ・ 2011年-2014年 JSTさきがけ元素戦略事業に採択
 - ・ 2015年-2021年 JST CREST革新触媒事業に採択（PI）
 - ・ 2017年-2018年 JST SCORE事業に採択（PI）
 - ・ 2022年-現在 NEDO先導研究事業に採択（PI）

カーボンニュートラルの広がり

新技術説明会

CO₂の排出を削減し、世界への排出を
全体としてゼロにする「カーボンニュートラル」への挑戦。
あらゆる産業活動が大きく変革し、経済と環境の
好循環が生み出されてく、日本の新たな成長戦略。



カーボンサイクル

CO₂が資源となって、燃料やプラスチック、
コンクリートなどに再利用されて、身の回りに使われる。

FCトラック・EVトラック

物流

バイオ燃料

藻類、廃材、廃パルプ

エリートツリー
森林のCO₂吸収

バイオマス由来新素材

バイオマス発電

DAC
大気中のCO₂直接回収

エネルギー地産地消

ライフスタイルの転換

JST
MIRAI
未来社会
創造事業

利用

産業や家庭では、電化・デジタル化が進む。
また、化石資源に代わる新たな資源として
水素などを利用する。

CO₂吸収コンクリート

資源循環

下水処理施設

セメント工場

高層建築物などの木造化

ZEB

給電インフラ

VPP

ZEH

EV・PHV
蓄電池

合成燃料

ゼロカーボン・スチール

系統用蓄電池

半導体

データセンター

蓄電池・燃料電池

水素貯蔵

FCV

燃料電池鉄道車両

水素ステーション

FCバス

供給

洋上風力などを最大限に活用することで、
100%グリーンな電力を届ける。化石燃料
を用いた発電で発生するCO₂は、CCSにより
地下貯留する。

太陽光発電

アンモニア発電

LNG・石炭火力発電

原子力発電

水素貯蔵タンク

再生可能エネルギー

水素発電

地下貯留
CCS

LNG運搬船

アンモニア運搬船

石炭運搬船

運搬

島国である日本は、これまで化石燃料を大量に
輸入して、CO₂を出してきた。これからは、脱炭素
化された水素やアンモニアなどを日本に運んで
エネルギー源とする。

水素運搬船

洋上風力発電

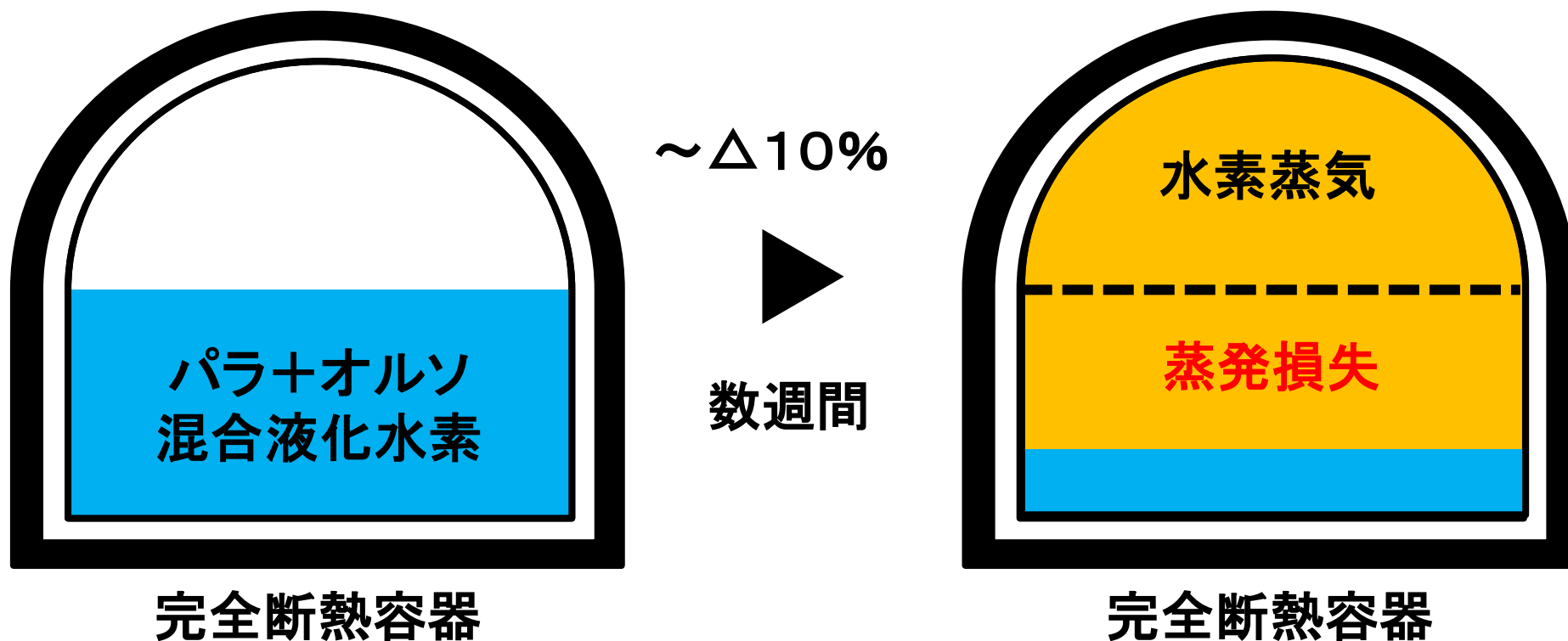
海外から

褐炭

地下貯留
CCS

水素化プラント

- 完全断熱でも不可避な液化水素の蒸発：量子ボイルオフ
→ 長距離輸送/長期間貯留時の蒸発損失

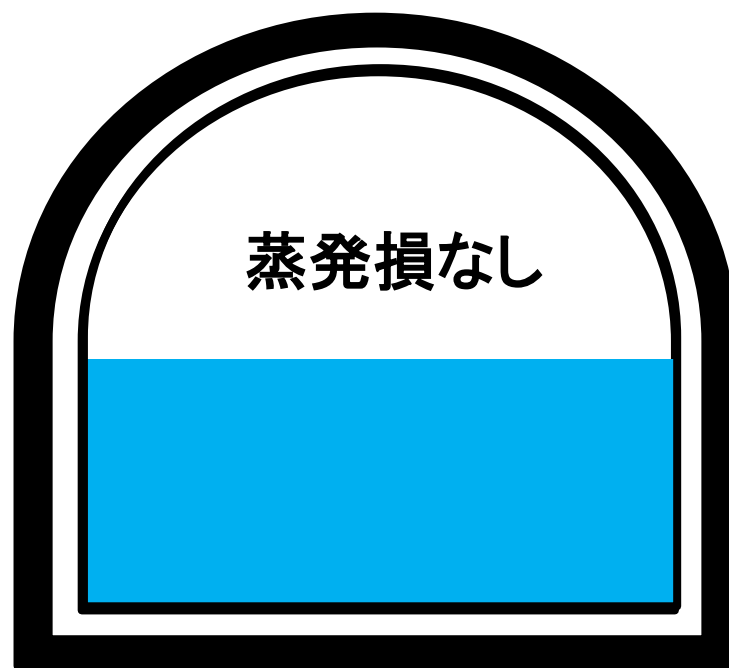


- ・ 100%パラ液化水素→量子ボイルオフによる蒸発損なし
- ・ 常温常圧の水素ガスはオルソ水素とパラ水素の混合ガス；冷却・液化過程で100%パラ水素に変換→高速・大容量「**オルソ水素/パラ水素変換触媒**」が必須



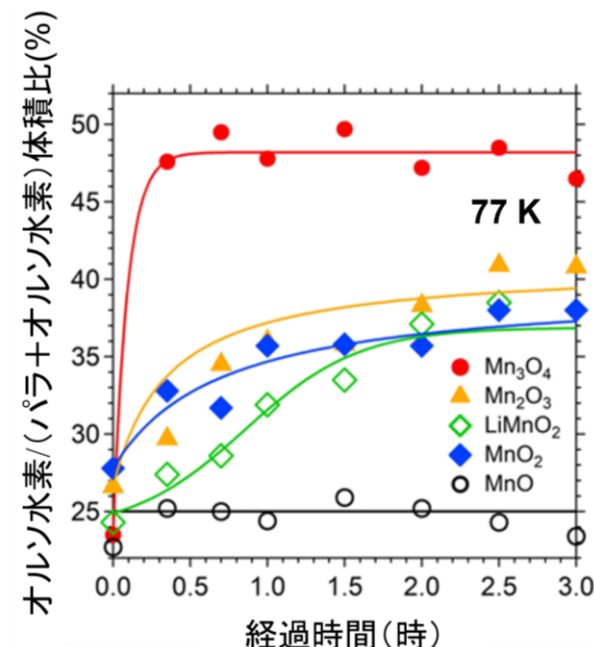
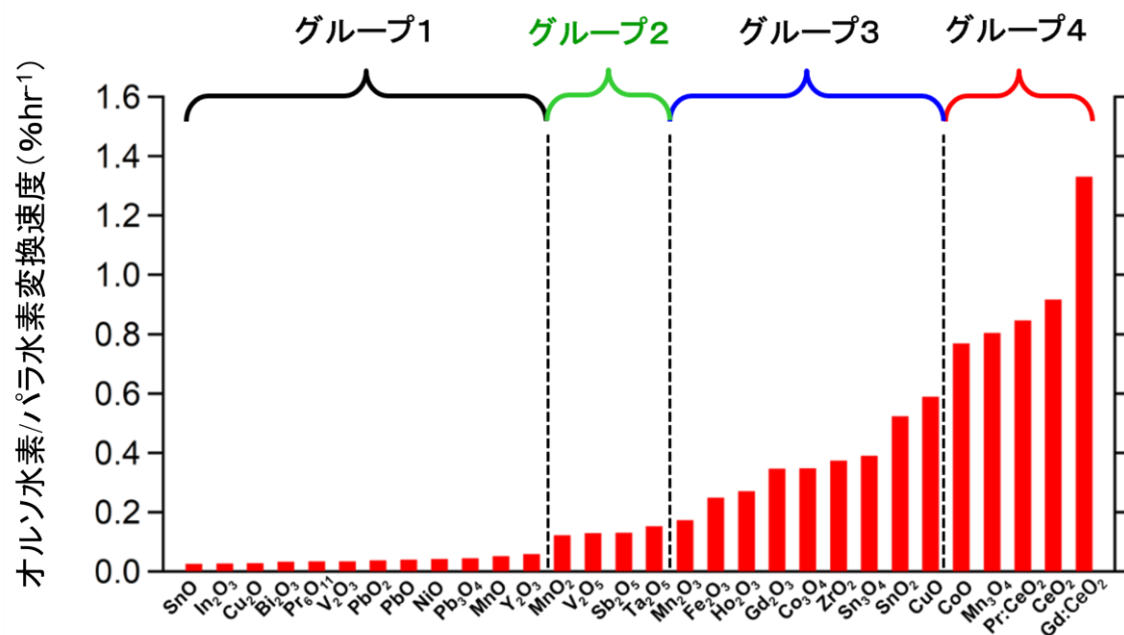
完全断熱容器

数週間



完全断熱容器

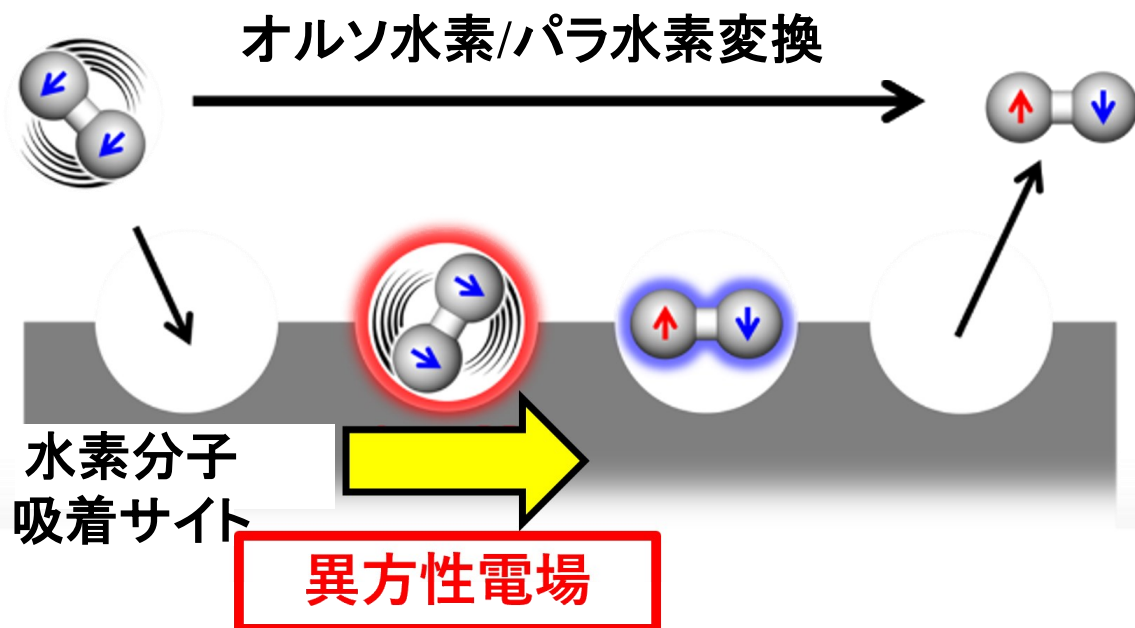
- 従来の酸化鉄系触媒材料の10倍以上の速度でオルソ水素/
パラ水素変換を促進する新材料：**四酸化三マンガ** (Mn_3O_4)
→ 液化パラ水素製造時間・エネルギーコスト圧縮
- さまざまな固体材料（270種以上）の**オルソ/パラ水素変換
触媒活性データアーカイブ** → 新規触媒材料開発指針提供



- ・ Mn_3O_4 触媒材料による液化パラ水素製造の高速化・低コスト化
- ・ 触媒活性データアーカイブによる材料開発への指針供与と
オルソ水素/パラ水素変換機構解明へのブレイクスルー



[File:Artemis I Prelaunch \(NHQ202208310014\).jpg](#)
- [Wikimedia Commons](#)



実用化への課題

- ・ 現在、高活性触媒活物質： Mn_3O_4 の性能評価と材料同定を完了
実用化に向けて、材料比表面積の向上（ $0.1 \text{ m}^2/\text{g} \rightarrow 100 \text{ m}^2/\text{g}$ ）
と、担持体材料への高分散による熱交換特性・流体特性の向上が
必須

企業様への期待

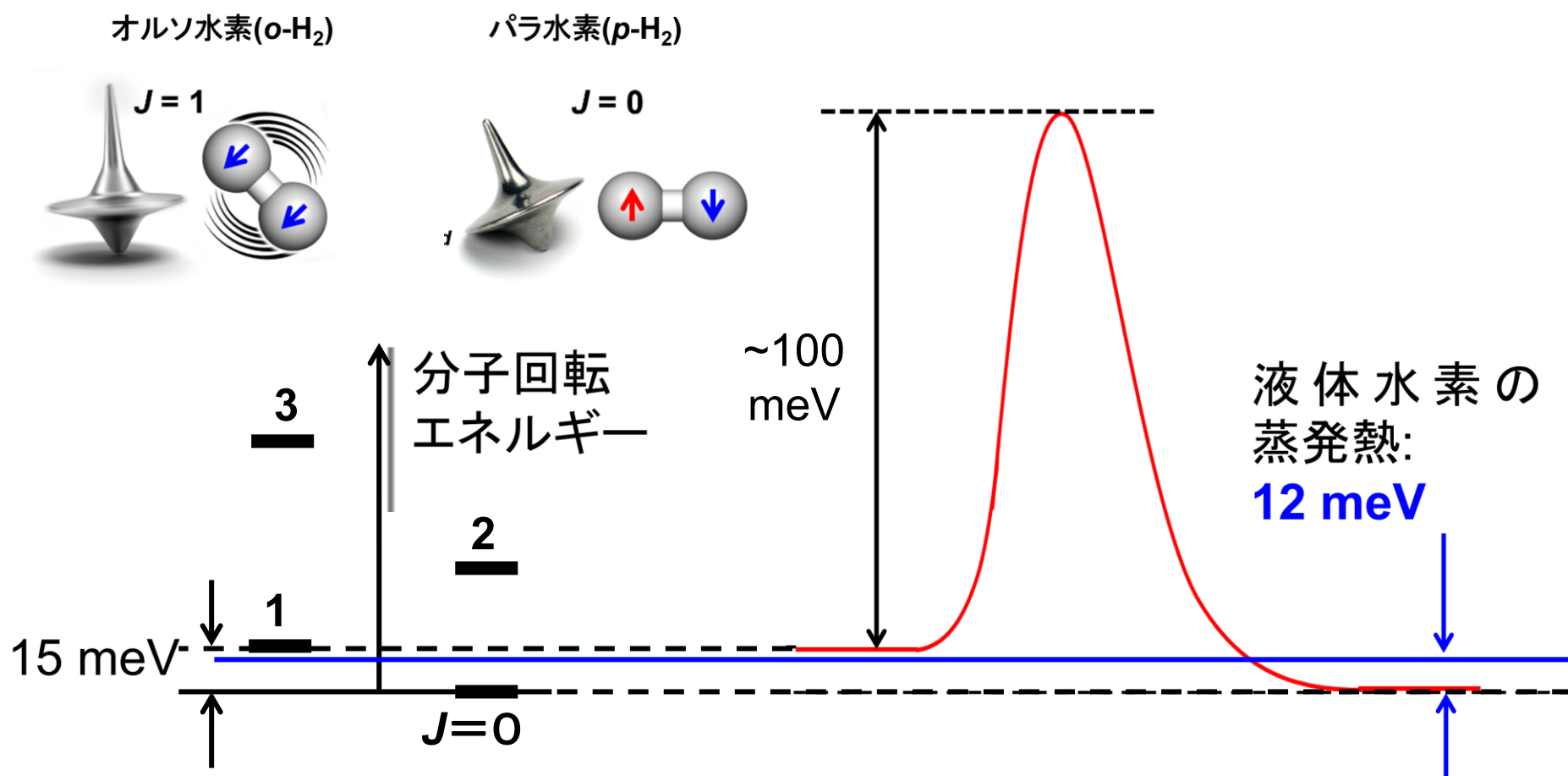
- ・ 材料の高比表面積化と高分散化は、触媒製造業界で広く用いられる
「液相共沈法」などにより、実現可能
- ・ 材料生産ラインと販路を保有する企業様との共同研究を希望

PRポイント

- ・ 本技術は安価で豊富な元素からなる高活性オルソ水素/パラ水素変換触媒活物質を提供します
- ・ 未踏触媒材料の共同開発により、知財戦略に貢献します
- ・ 30 Kまで触媒性能評価可能なクライオスタット装置を保持。水素液化領域の性能評価により、実用材料開発に貢献します
- ・ 商用材料開発に向け、材料合成・同定を含む技術指導を実施します

- ・ 回転状態 ($J=1$) にある「オルソ水素」が分子回転を止めて ($J=0$) 「パラ水素」に変わる際に放出されるエネルギー (15 meV) > 液化水素の蒸発熱 (12 meV)

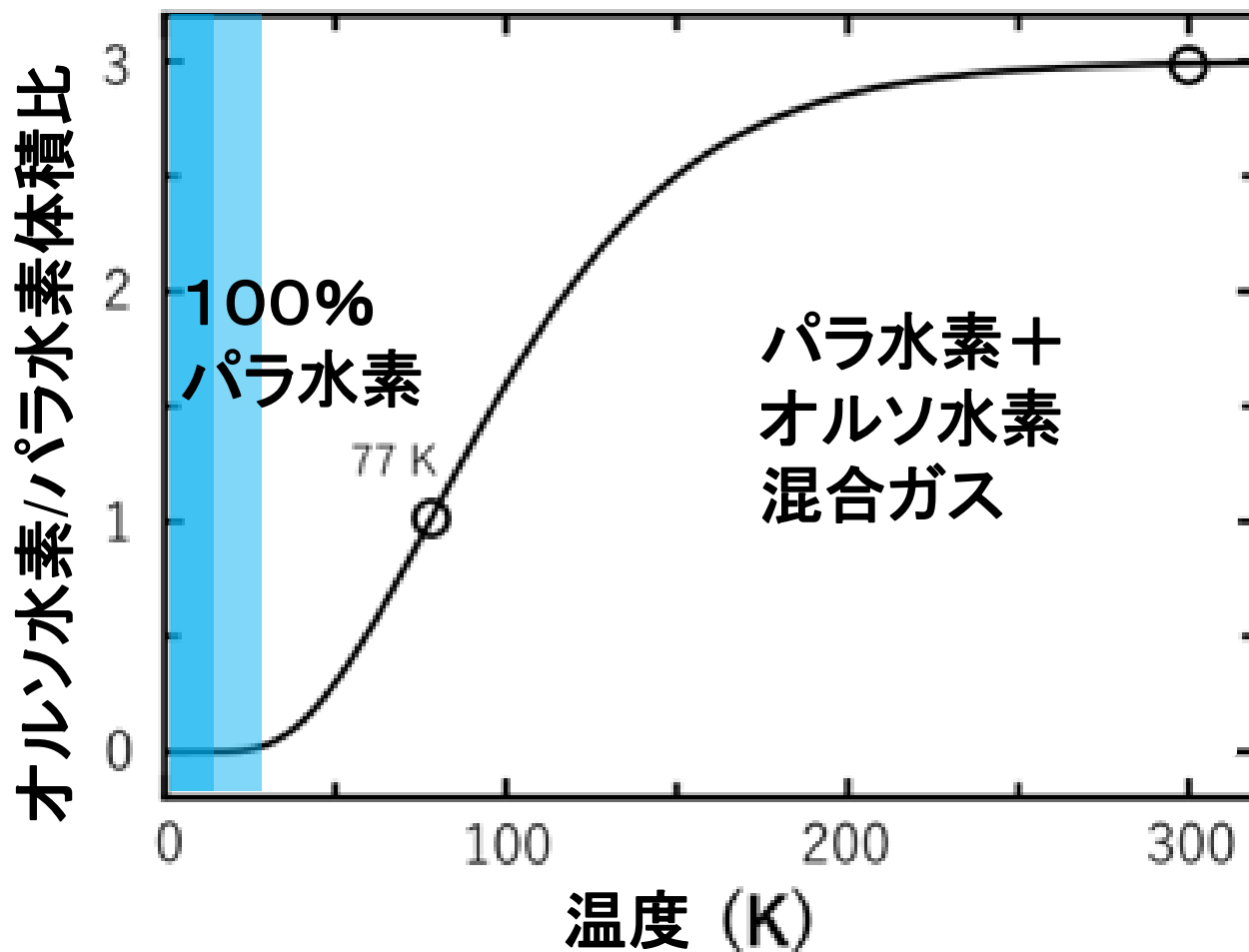
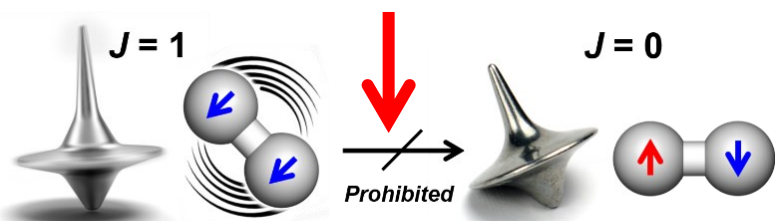
← 水素分子の本性：断熱容器改良では量子ボイルオフ回避不能



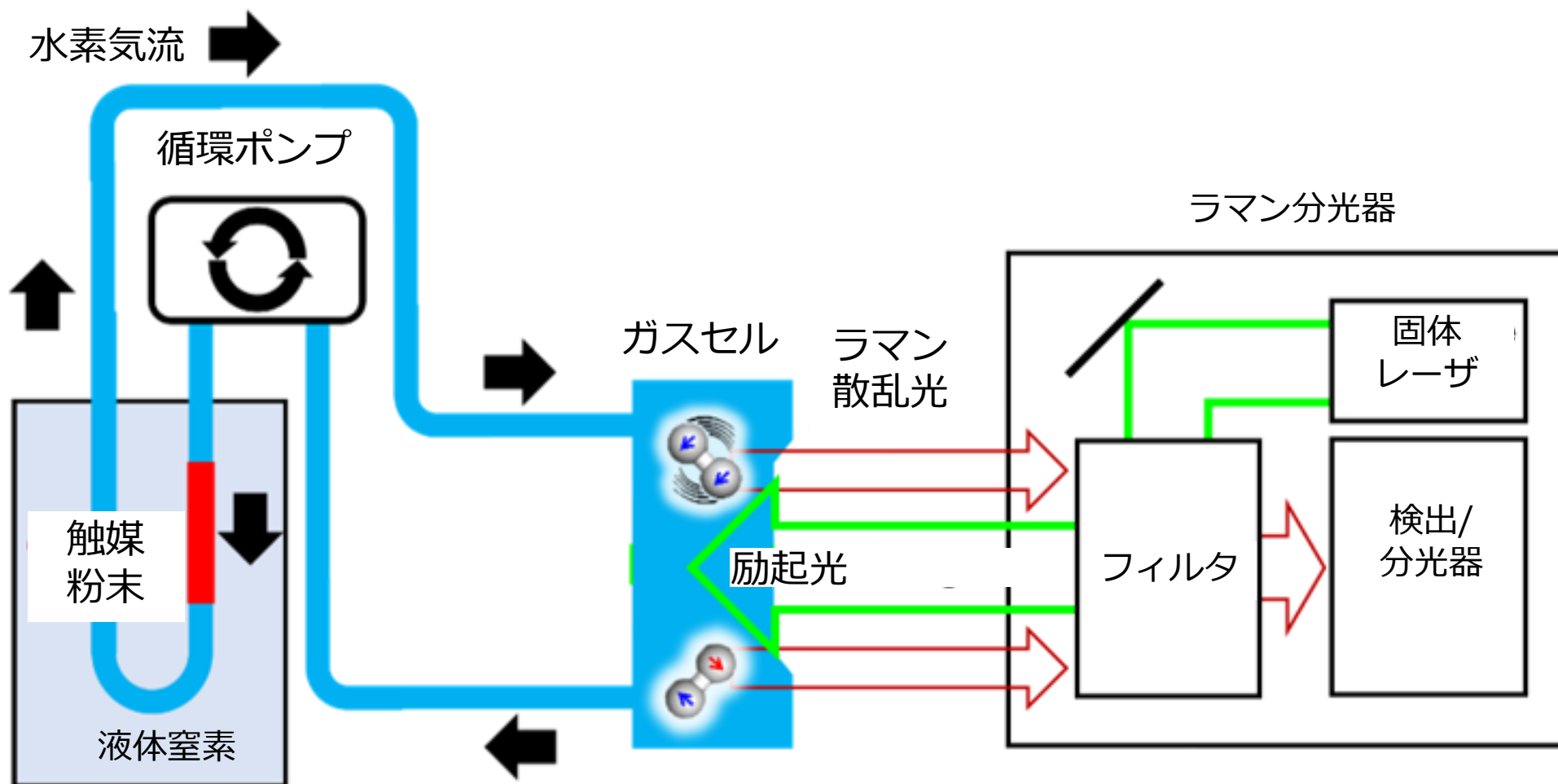
- 常温 : パラ水素 : オルソ水素 = 3 : 1
- 77 K (液体窒素温度) : パラ水素 : オルソ水素 = 1 : 1
- 30 K以下 : パラ水素 : オルソ水素 = 1 : 0
- 20 K (液化水素温度) : パラ水素 : オルソ水素 = 1 : 0

オルソ水素/パラ水素変換:
禁制遷移

触媒なしの場合
1週間~1か月



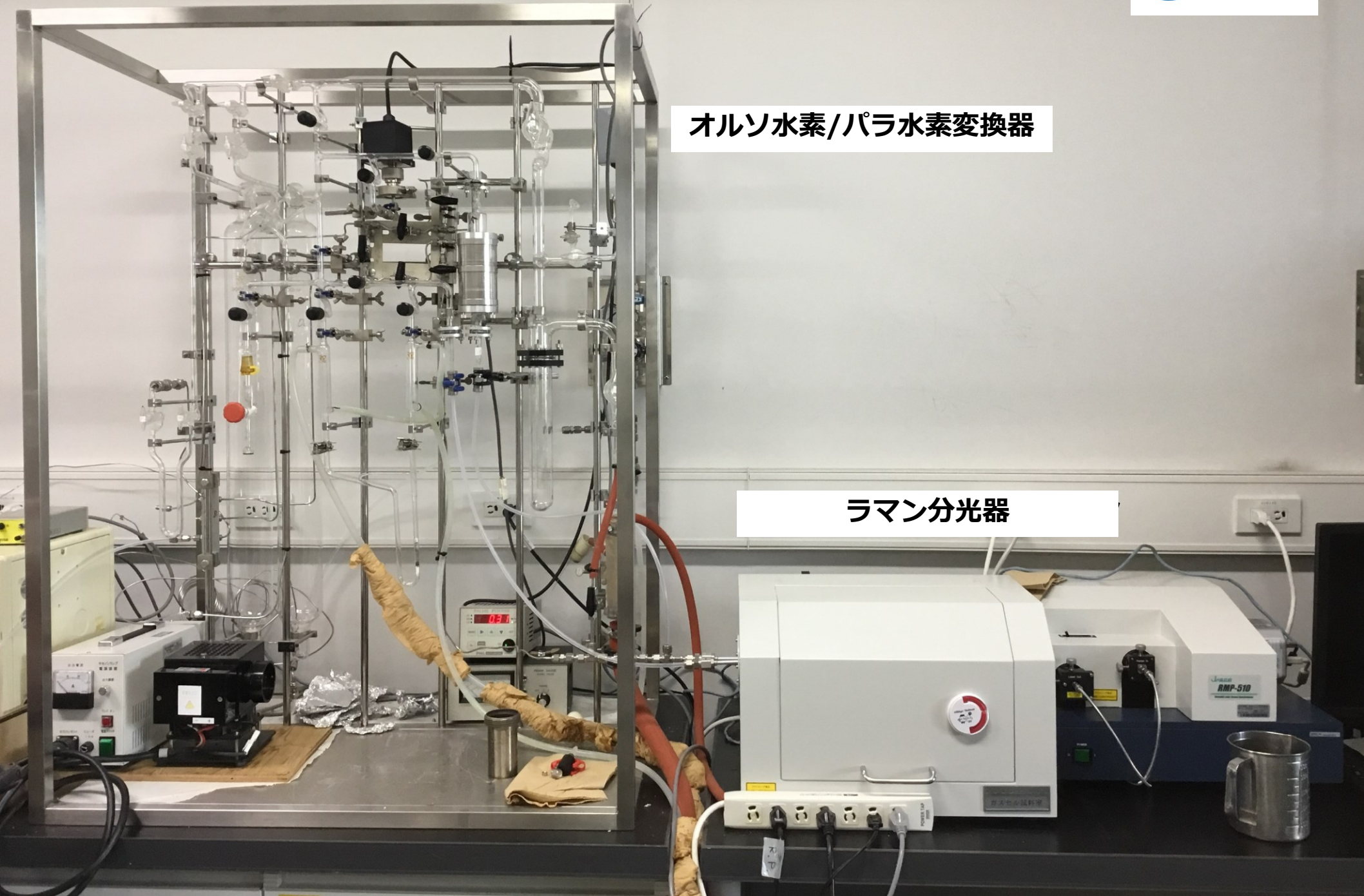
- ・ガス循環閉鎖系にガスセルを装備。ラマン分光法によりオルソ水素とパラ水素の存在比率を定量化。



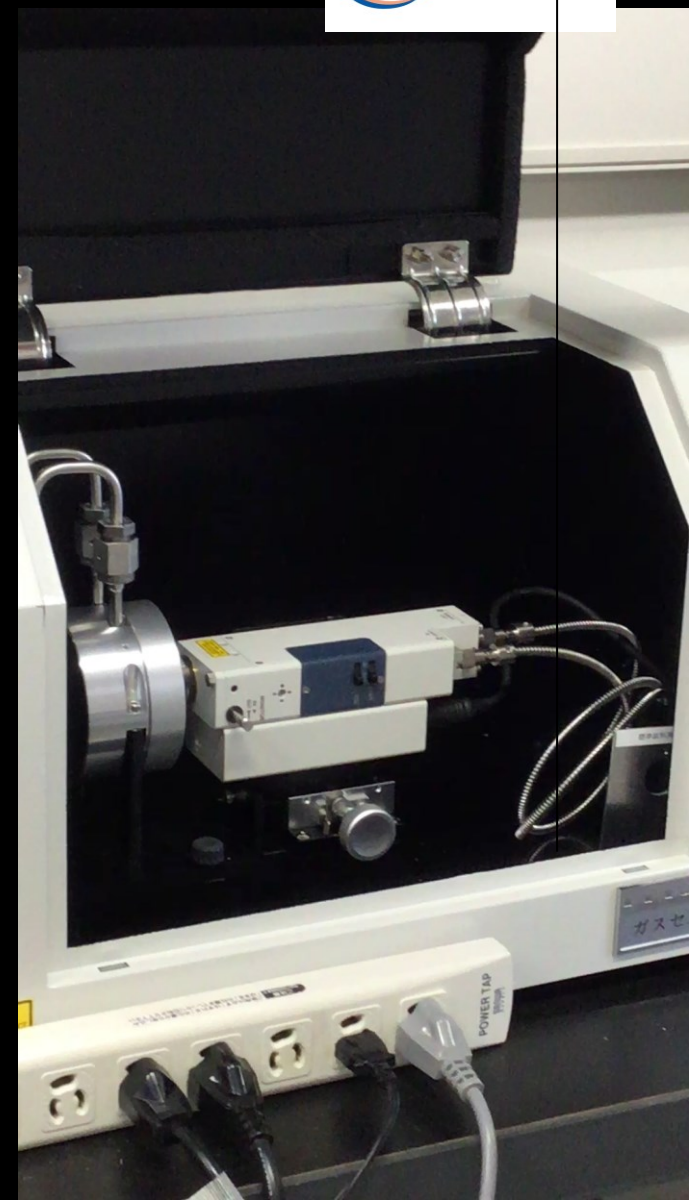
オルソ水素/パラ水素分率評価装置

オルソ水素/パラ水素変換器

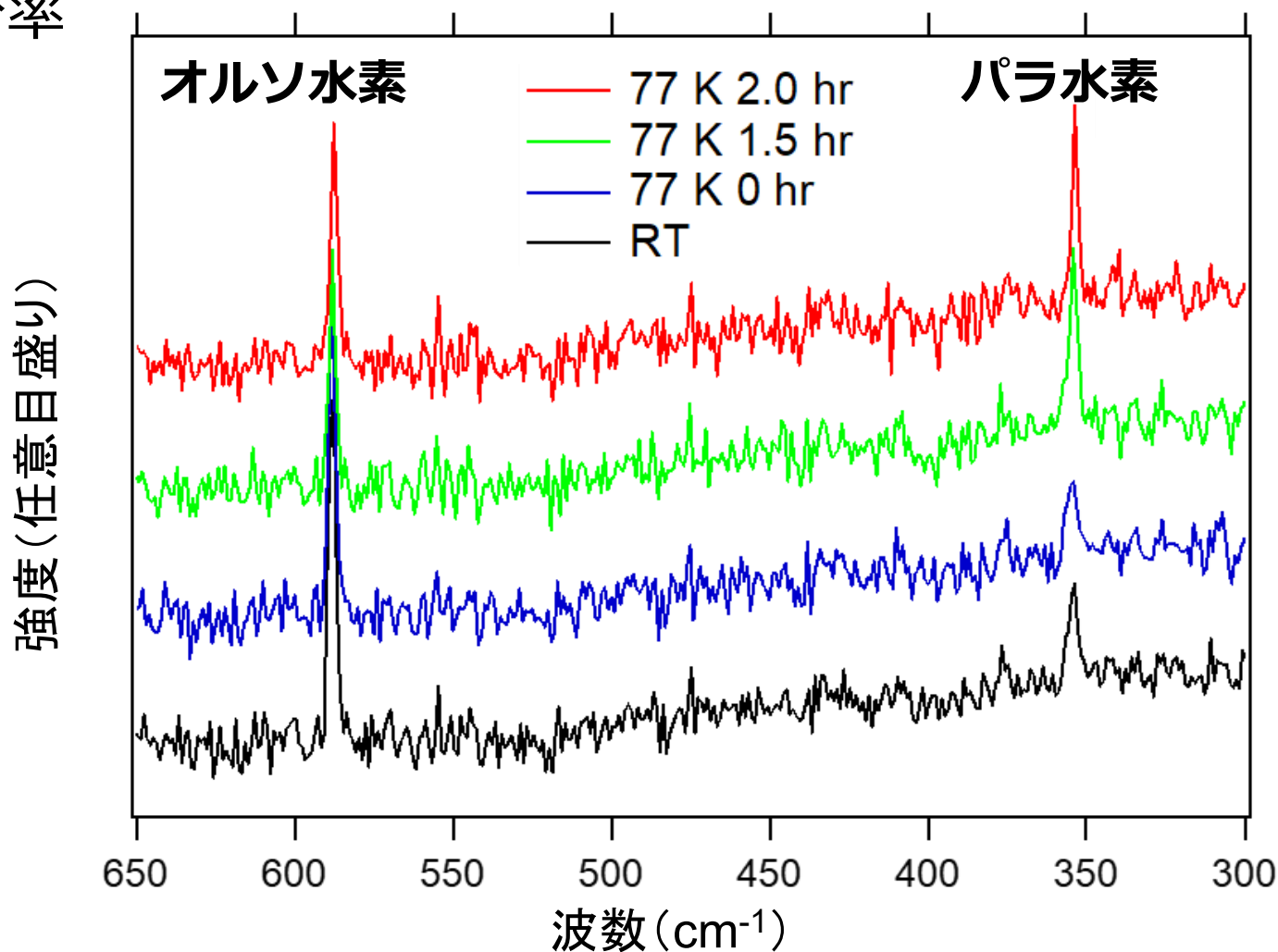
ラマン分光器



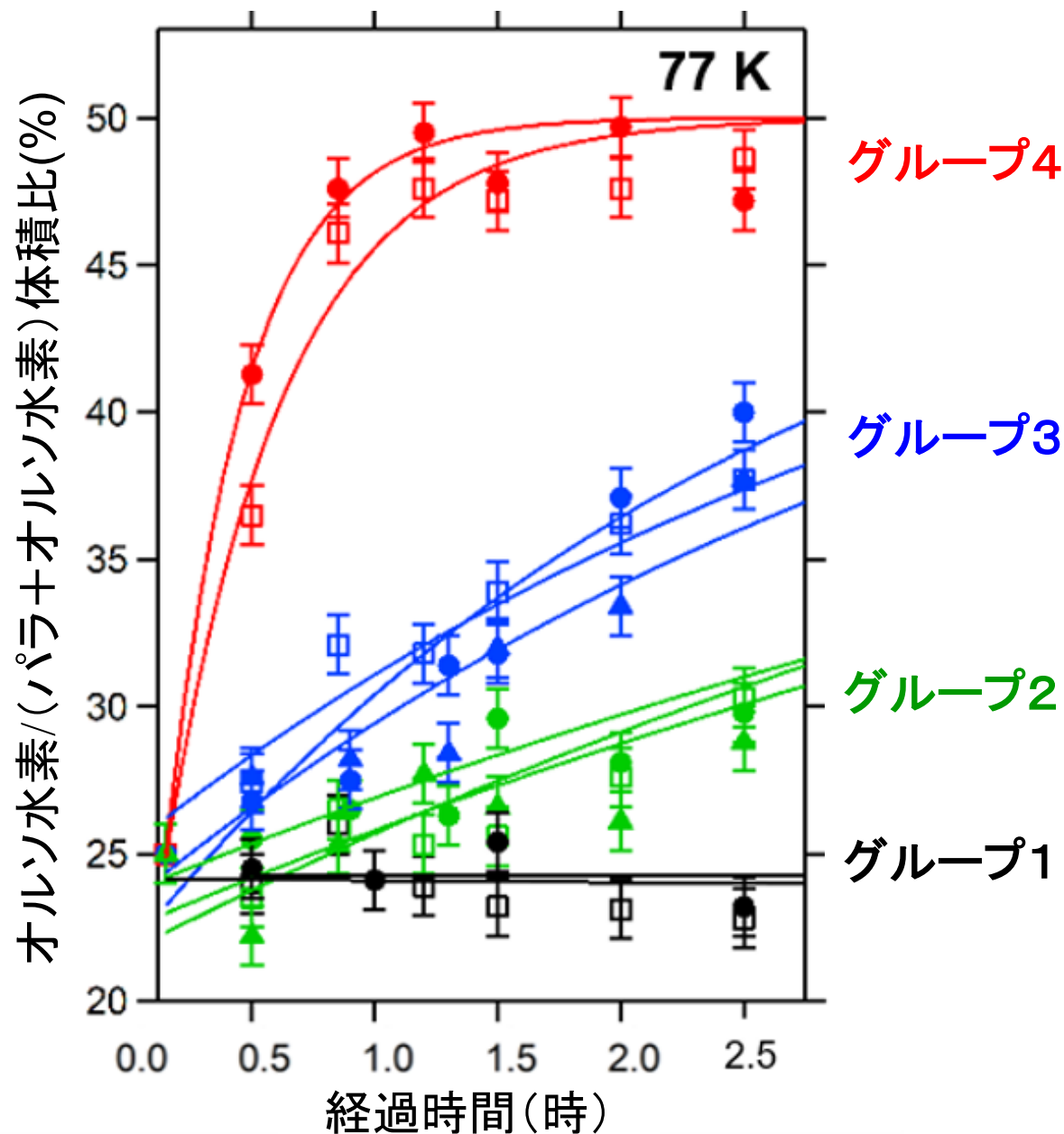
オルソ水素/パラ水素分率評価装置



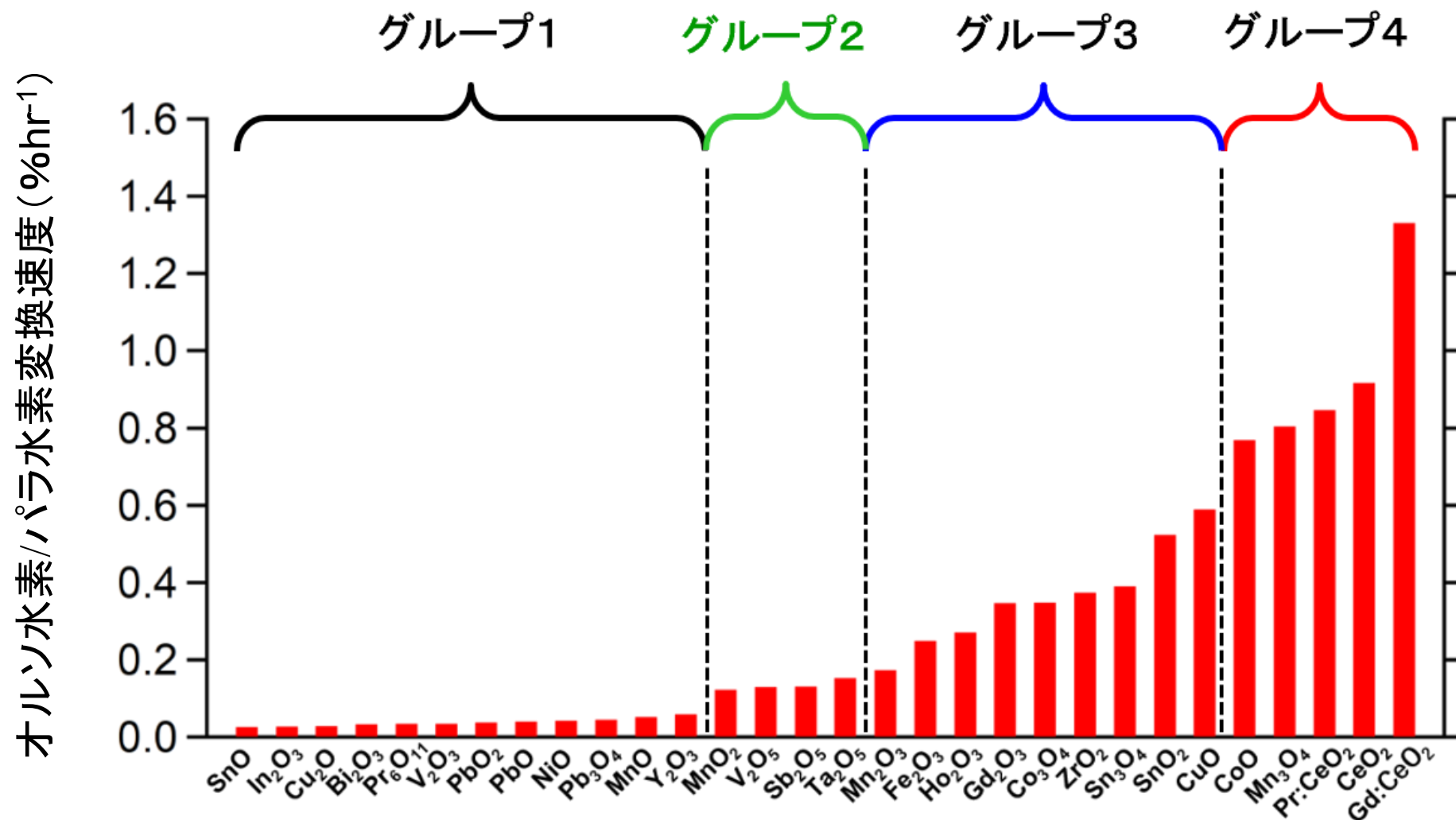
- ・ ラマン分光によりオルソ水素/パラ水素変換過程を追跡：
 パラ水素ピーク ($J = 0 \rightarrow 2$ 遷移 : 354.4 cm^{-1}) 強度 : オルソ水素
 ピーク ($J = 1 \rightarrow 3$ 遷移 : 588.4 cm^{-1}) 強度 $\sim$ パラ水素 : オルソ水素
 体積分率



- さまざまな固体材料によるオルソ水素/パラ水素変換の経時変化



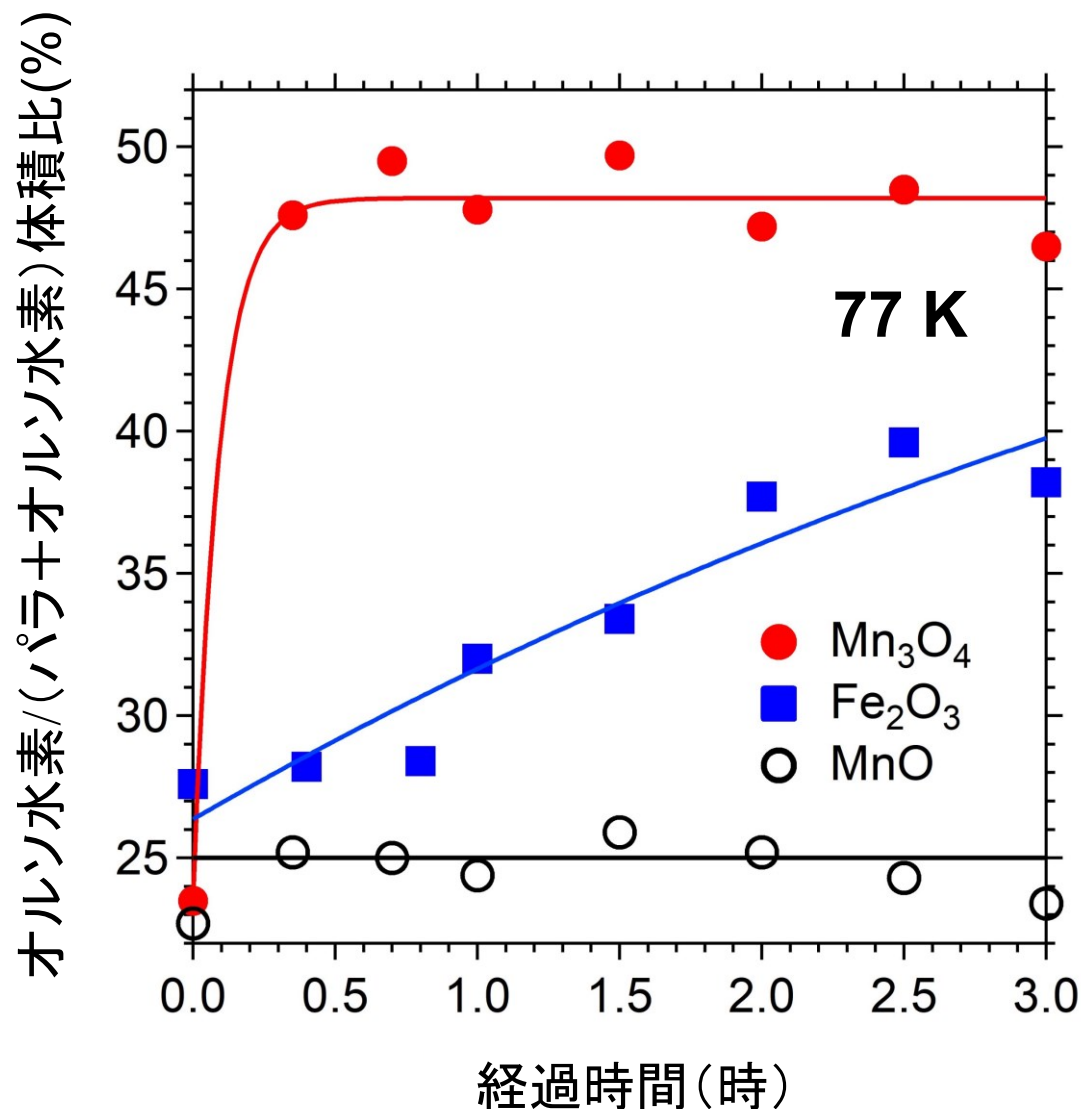
- 単純酸化物材料によるオルソ水素/パラ水素変換速度の比較



- 従来の酸化鉄触媒を上回るオルソ水素/パラ水素変換速度

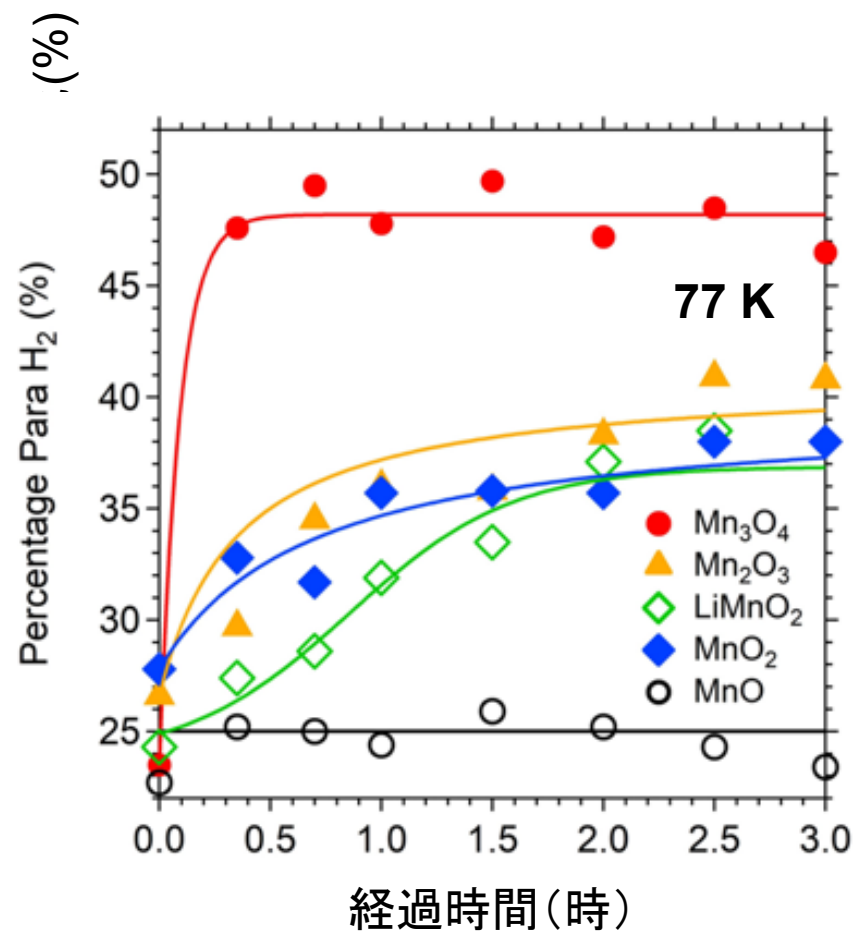
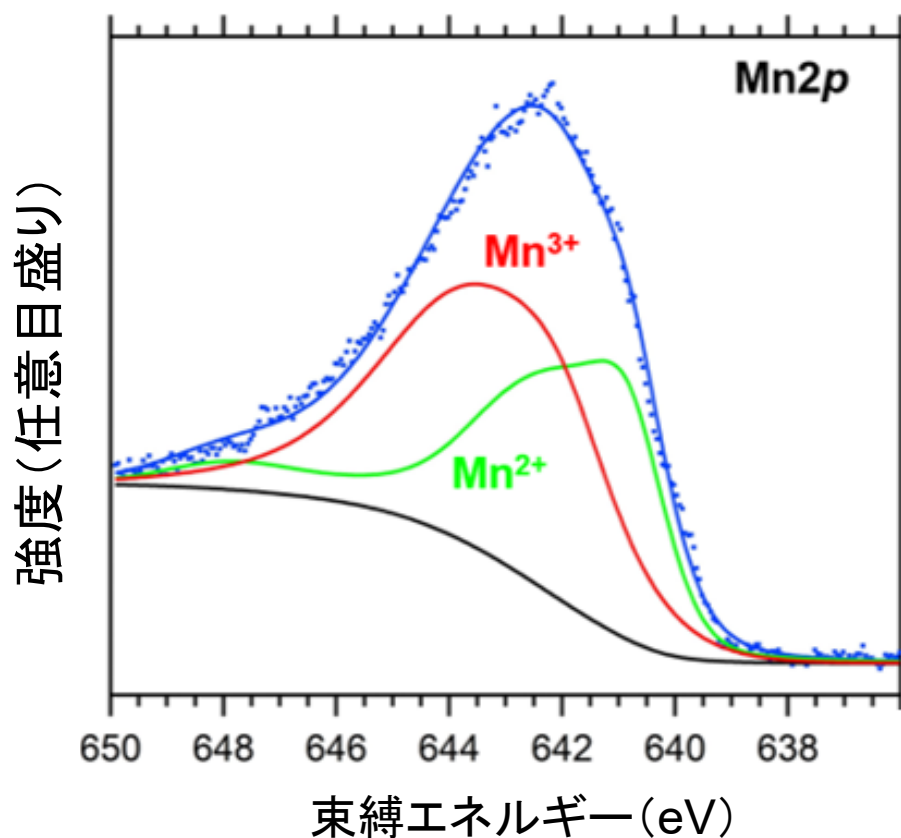


Tetragonal
 $a = 0.5765 \text{ nm}$
 $c = 0.9442 \text{ nm}$

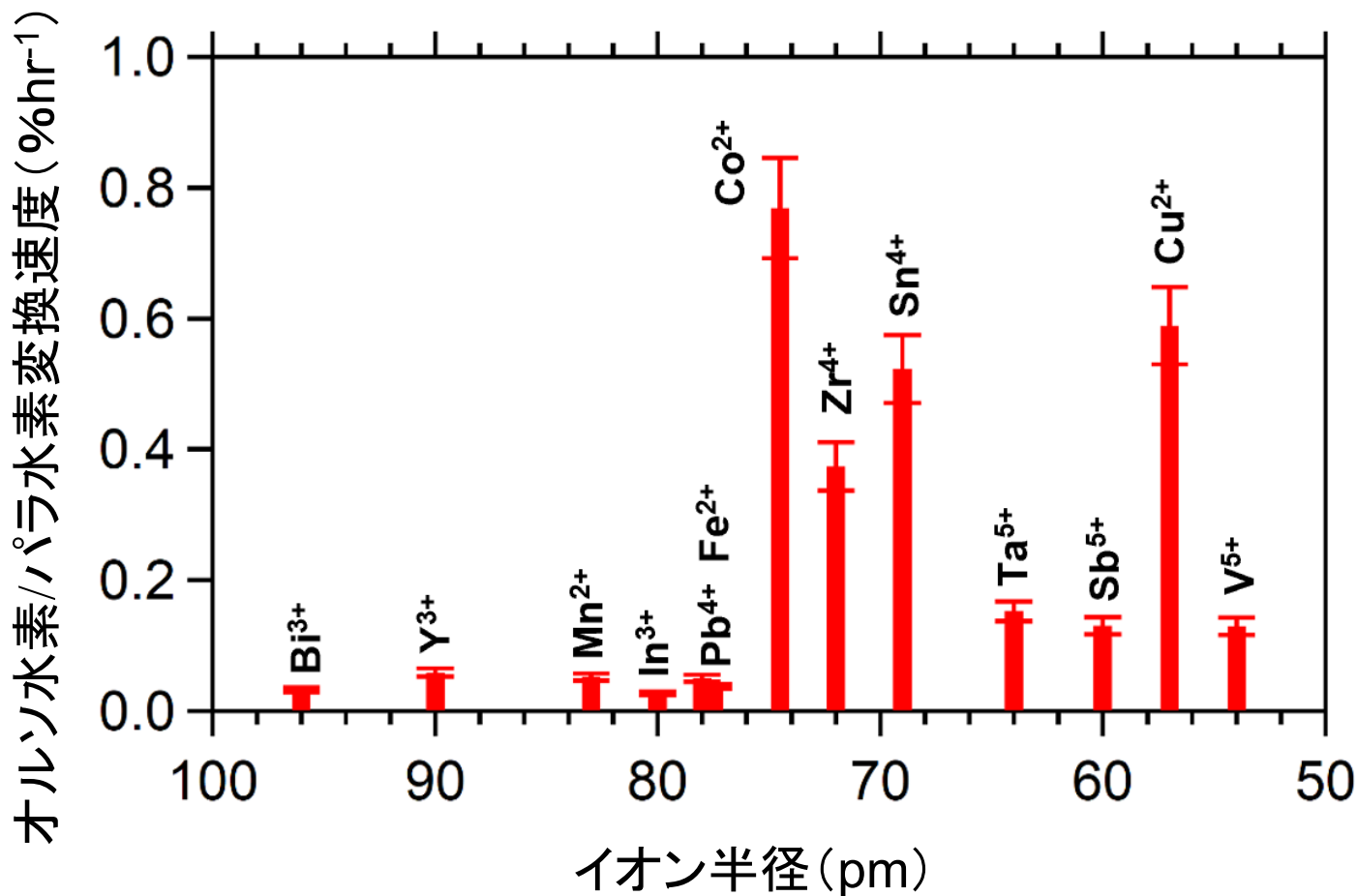
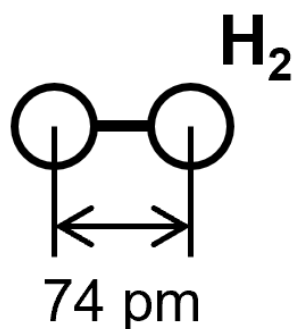


- Mn^{2+}O : 触媒活性なし
- $\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_3$; $\text{LiMn}^{3+}\text{O}_2$; Mn^{4+}O_2 : 触媒活性低

X線光電子分光

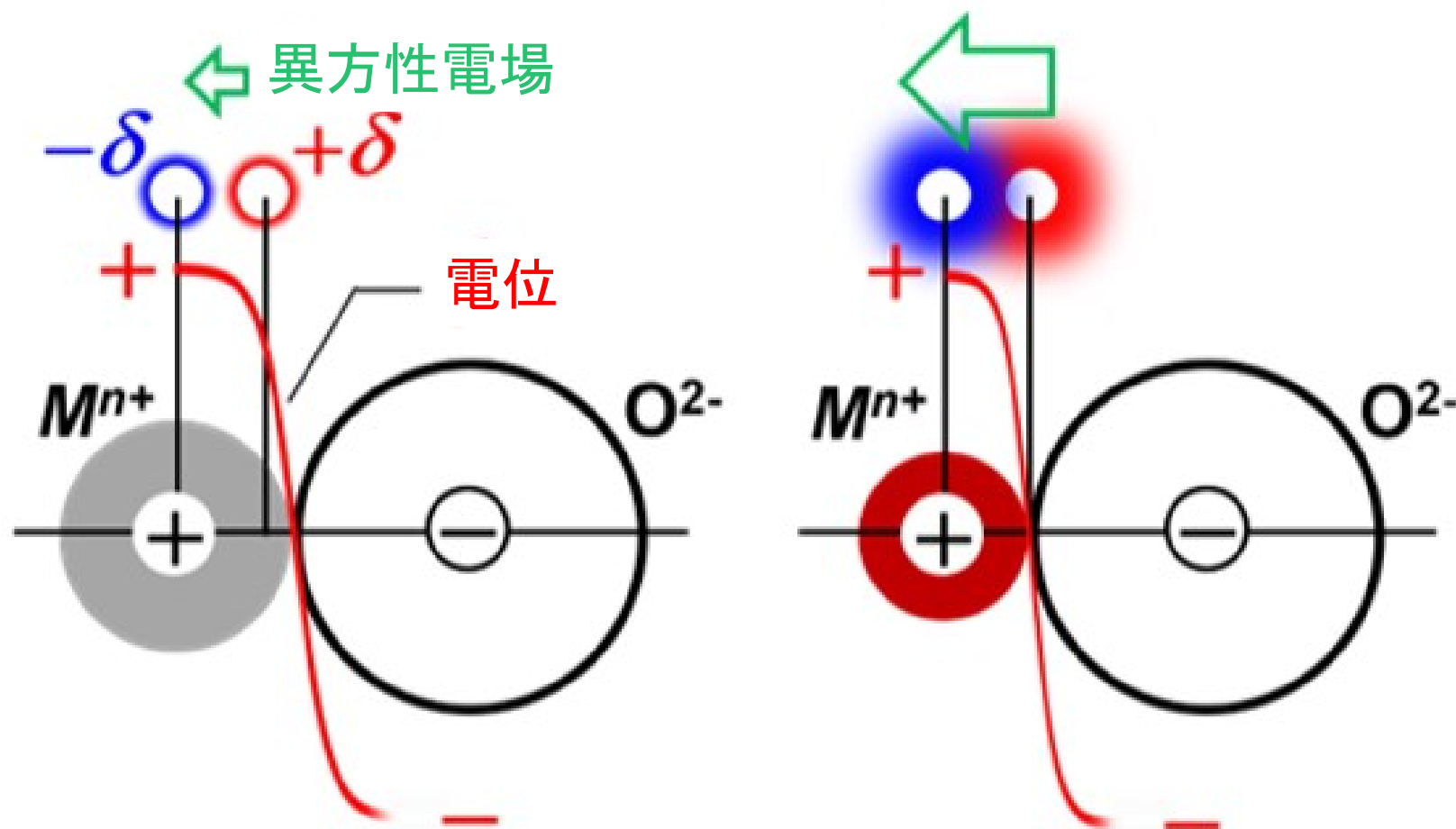


- ・ オルソ水素/パラ水素変換活性が
 高い単純酸化物→高価数金属イオン：イオン半径 < 水素分子結合長
 低い単純酸化物→低価数金属イオン：イオン半径 > 水素分子結合長



オルソ水素/パラ水素変換活性と 異方性電場

- ・ オルソ水素/パラ水素変換活性が
高い単純酸化物→イオン半径 < 水素分子結合長→強い異方性電場
低い単純酸化物→イオン半径 > 水素分子結合長→弱い異方性電場



✓固体材料はオルソ水素/パラ水素変換触媒活性によって

グループ 1 : 活性なし	金属・低価数金属酸化物など
グループ 2 : 活性低	高価数金属酸化物
グループ 3 : 活性中	高価数金属酸化物
グループ 4 : 活性高	磁性高価数金属酸化物

に分類される。

✓オルソ/パラ水素変換触媒機能発現においては、
水素吸着サイトの**異方性電場**の存在が鍵。

✓今後
高比表面積・高分散・高性能触媒材料の創製と量産化

- ・ 発明の名称 : オルソ水素－パラ水素変換触媒、及び、
オルソ水素－パラ水素変換方法
- ・ 出願番号 : WO2022/249886
- ・ 出願人 : 物質・材料研究機構
- ・ 発明者 : 阿部英樹、本橋早苗、大倉尚子

お問い合わせ先

- ・ 物質・材料研究機構
- ・ 外部連携部門 企業連携室
日達 昭夫（ひたち あきお）
contract-administrator@nims.go.jp