

論文の要旨

題目 Super-dense Hydrogen Adsorption below Critical Temperature
(臨界温度以下における超高密度水素吸着)

氏名 魏 弘之

カーボンニュートラル実現への取り組みが加速する中、再生可能エネルギー等の変動電源の安定化のため、エネルギー貯蔵媒体として水素が注目されている。常温において気体である水素は、体積当たりのエネルギー密度が低く、気体のままで貯蔵・輸送するには非常に効率が悪い。そのため、これまでに様々な水素貯蔵技術が提案されてきた。多孔質材料を用いた物理吸着水素貯蔵法は有望な水素貯蔵法の1つとして知られている。これは、水素分子をファンデルワールス力によって材料表面に吸着させる方法である。水素吸着量は材料の比表面積に強く依存することがよく知られており、低温環境下での利用が想定されている。したがって、従来の研究では水素貯蔵容量の向上を目的に、高比表面積材料の開発とその性能評価に焦点が当てられてきたが、近年ではこれらの研究は鈍化傾向にあり、物理吸着水素貯蔵法による水素貯蔵容量の飛躍的な向上は見込まれないと考えられている。また、従来の水素吸着性能評価は、実施の容易性から冷媒として液体窒素が用いられ、その沸点である 77 K の温度下で実施されてきた。一方で本研究では、実施例がほとんどない水素沸点温度 (20.4 K, 0.1 MPa) における水素吸着特性について評価した結果、スーパー活性炭 (MSC-30) 上の吸着水素密度が液体水素密度を上回るという高密度水素吸着状態が見出された。本現象は、「吸着状態 \approx 液化状態」という一般的な吸着現象の理解に反することから、非常に興味を持たれる。本論文では、この吸着現象を「超高密度水素吸着」と呼ぶこととする。この現象の発見の経緯についての詳細は本論文第4章2節にて記述するが、本現象の報告例は非常に少なく、超高密度化の発現因子や条件など詳細は明らかになっていない。本論文では、超高密度水素吸着現象を理解することを目的とし、1) 材料依存性、2) 温度依存性、3) 吸着層依存性、4) 吸着ガス依存性、の4つの観点から研究を実施した。

水素吸着特性は、圧力-組成-等温線 (Pressure Composition Isotherm :PCI) 測定装置を用いた容量法によって評価した。極低温において安定な等温実験を実施するため、PCI 測定装置と極低温冷凍機 (クライオスタット) を組み合わせた独自の装置を作製した。

試料容器はクライオスタット内で冷却され、試料容器に取り付けられたヒータによって正確に温度調整される。この装置を用いて、一定温度下における試料容器内への水素導入量と圧力 (<1 MPa) の変化を測定し、水素吸着・液化等温線を得た。吸着水素密度は、試料容器内の吸着水素量とその占有体積の関係により算出した。上述した4つの観点に基づき、種々の条件で吸着密度の測定・比較し、超高密度水素吸着現象について調査した。

本現象の1) 材料依存性を評価するため、異なる元素や表面特性 (比表面積、細孔径、細孔容積等) を有する9つの材料 (炭素材料2種、金属有機構造体5種、シリカゲル2種) について、20.4 Kにおける吸着水素密度を評価した。各材料の比表面積及び細孔特性は窒素吸着により分析した。2) 温度依存性では、20.4 K から水素臨界温度 (33.0 K) までの20.4、23.3、26.5、30.6 Kの4点における吸着水素密度の温度変化を評価し、液体水素密度の温度変化と比較した。3) 吸着層依存性を評価するため、得られた等温吸着線にBET理論を用いて解析した。BET理論は多分子層吸着モデルによって構築されており、材料表面に直接吸着する単分子層吸着成分と、その上にさらに吸着する多分子層吸着成分を分離した解析が可能である。本研究では、BET理論に基づいて多分子層成分の吸着水素密度を液体水素密度と仮定し、単分子層成分の吸着水素密度の算出を行った。4) 吸着ガス依存性評価では、水素に加え、重水素、ネオン、窒素の3つの異なるガス種を用いた実験を行った。それぞれのガス種の臨界温度以下における吸着密度の温度変化を測定、それぞれの液体密度と比較し、各ガス種について吸着現象の傾向について調査した。特に、水素は最も軽い分子であり量子性が現れやすい物質であるため、水素の安定同位体で2倍の分子量を有する重水素との吸着特性を比較することで、超高密度吸着現象の量子効果の影響について議論した。

はじめに本論文の結果として、超高密度水素吸着現象が発見された経緯について述べる。20.4 Kにおいて試料容器にMSC-30を入れた場合と入れない場合の水素導入量の圧力変化 (水素吸着・液化等温線) をそれぞれ測定した。0.1 MPaより低い圧力域では、MSC-30表面への水素吸着により、MSC-30入容器内への水素導入量が増加した。0.1 MPaでは水素は液化し、両容器内への水素導入量はともに増加した。この時、容器が液体水素で満たされた時の、両者の総水素導入量を比較すると、MSC-30の有無によらず同程度の水素が導入されていることが明らかとなった。この結果は、MSC-30自身の排除体積によって容器内の水素が存在できる体積 (フリースペース) が減少していることを考慮すると、MSC-30に吸着した水素の密度が液体水素の密度を大きく上回っていると

考えられる。事実、吸着水素密度を評価した結果、MSC-30 上の吸着水素密度 (43.1 mmol/cm^3) が、液体水素密度 (35.2 mmol/cm^3) と比較して 1.2 倍という高密度状態が実現していることが見出された。

超高密度水素吸着現象の 1) 材料依存性について評価するため、20.4 K で各材料上の吸着水素密度を評価した結果、いずれの材料でも液体水素密度を上回る超高密度水素吸着現象が観測された。特に、マイクロポーラス材料 (細孔径が 2 nm 以下) 上の吸着水素密度は、マクロポーラス材料 (細孔径が 50 nm 以上) の場合と比較して高い傾向にあった。

次に、臨界温度以下における吸着水素密度の 2) 温度依存性をマイクロポーラスおよびマクロポーラス材料を用いて評価した結果、いずれの温度・材料でも吸着水素密度が液体水素密度を上回ることが明らかになった。さらに、液体水素密度は温度上昇にともなって密度が大きく低下するのに対して、吸着水素密度は比較的溫度変化の影響を受けず、高密度状態が保たれる傾向が示された。このことから、超高密度吸着水素は、非温度依存性を有することが示唆された。特に、マイクロポーラス材料の吸着水素密度は、マクロポーラス材料の場合と比較して、より顕著な非温度依存性を示した。

これまで述べた、1) 材料依存性、2) 温度依存性に関する調査によって、いずれの材料・温度でも超高密度水素吸着の傾向が見られ、特に、マイクロポーラス材料ではマクロポーラス材料と比較して、より顕著な超高密度水素吸着現象が示された。両材料の吸着タイプの差異としては、マイクロポーラス材料は単分子層吸着成分がメインの吸着成分である一方で、マクロポーラス材料では多くの多分子層吸着成分を含むということが挙げられる。そこで、吸着水素密度の 3) 吸着層依存性を評価するため、BET 理論を用いて単分子層吸着水素密度を見積もり、その材料・温度依存性について評価した。その結果、単分子層吸着水素密度は材料・温度に依存せず、約 50 mmol/cm^3 の一定値を示した。これは、液体水素密度が温度上昇に対して顕著に低下する特性と異なり、さらに、固体水素密度 (43 mmol/cm^3) をも大きく上回る結果であった。このことから、吸着水素の超高密度化現象は、材料の構成元素や細孔構造に依存せず、材料と水素分子が直接相互作用する単分子層水素吸着によって発現すると結論される。

最後に、超高密度吸着現象に関して、4) 吸着ガス依存性を評価した結果、ネオンと窒素の吸着密度は液体密度と同等であり、超高密度吸着状態は観測されなかった。これは、「吸着状態 \approx 液化状態」という一般的な吸着現象の理解に一致する結果である。一方で重水素の単分子層吸着密度を評価した結果、温度依存性無しに 50 mmol/cm^3 の値を示し

た。これは液体重水素密度 (40.4 mmol/cm^3) よりも高く、吸着重水素も水素と同様に超高密度吸着を示すことを意味する。また、重水素の単分子層吸着密度は水素の場合と同等の値であることがわかった。水素と重水素の液体密度を比較すると、水素密度 (35.2 mmol/cm^3) が重水素密度 (40.4 mmol/cm^3) よりも低いことがわかる。これは、最も軽い水素分子が有する高い零点振動エネルギーに由来しており、それによる波動関数の広がりが分子サイズに影響を与えているというモデルで理解できる。以上を考慮すると、同位体間で同等の吸着密度が示されるという結果は、吸着束縛状態において、この零点振動エネルギーによる量子効果が打ち消されるというメカニズムで説明できると考えられる。

本研究では、水素液化温度下で吸着水素密度が液体水素密度を上回る超高密度水素吸着現象について、1) 材料依存性、2) 温度依存性、3) 吸着層依存性について調査した。結論として、本現象は材料と水素分子が直接相互作用する単分子層吸着によって発現しており、この単分子層吸着水素密度は臨界温度以下において、温度・材料に依存せず 50 mmol/cm^3 の値を示し、固体水素密度を上回ることが明らかになった。また、本現象の 4) 吸着ガス依存性について調べた結果、重水素でも同様の超高密度吸着が確認され、零点振動エネルギーによる量子効果が吸着束縛状態によって打ち消され、超高密度吸着が発現することが示唆された。