

問題 5 水素貯蔵

H₂ は将来の利用が期待されている燃料であり、特に、発電や乗り物への利用目的から期待されている。化石燃料(炭化水素)は燃焼により二酸化炭素を排出し、地球温暖化を助長するが、水素はその魅力的な代替物質である。残念なことに、水素の効率的な大量貯蔵は簡単ではない。H₂ は室温では単位体積当たりのエネルギーが小さく、可燃性が高く、化石燃料に対する競争力を持つにはいくつかの技術進歩を必要とする。この問題では、いくつかの水素貯蔵方法について、長所と短所を検討する。

H₂を気体として貯蔵する場合

H₂の圧縮は広く用いられる貯蔵法の1つである。気体は350 -700 barの圧力に保たれた容器に貯蔵される。

1. 室温(293 K)で500 barの圧力下にある、理想気体として振る舞うH₂の密度を計算せよ。

H₂を液体として貯蔵する場合

H₂ガスは液化され、一般的には低圧下(1 bar から 4 bar)でデュワー瓶(断熱容器)に保存される。しかし、系は極低温に保たれる必要がある。というのも、 $P = 1 \text{ atm}$ でのH₂の融点は $T_m = -259.2 \text{ }^\circ\text{C}$ で、同じ圧力での沸点は $T_b = -252.78 \text{ }^\circ\text{C}$ だからである。また、臨界点では臨界圧力 $P_c = 13.0 \text{ bar}$ 、臨界温度 $T_c = -240.01 \text{ }^\circ\text{C}$ である。

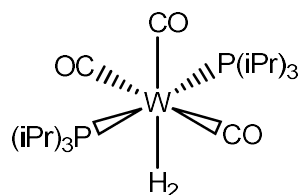
2. 以下のいずれの温度で液体の水素が観察されうるか？

- 16 K
- 25 K
- 77 K
- 293 K

3. クラウジウス-クラペイロンの式を使って、理想気体として振る舞うH₂ガスを27.15 Kで液化するのに必要な圧力を計算せよ。

H₂を錯体として貯蔵する場合

1984年に中性子回折から得られた測定値を用いて、G. J. Kubasらはタングステン錯体[W(CO)₃(P(*i*Pr)₃)₂(η²-H₂)] ((*i*Pr) = イソプロピル基)の構造を決定した(G. J. Kubas *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984)。この錯体は遊離したH₂のH-H結合の距離(0.74 Å)に近い0.82 ÅのH-H結合を持つ。この錯体は部分真空やアルゴン雰囲気下で容易に解離し、また、H₂の存在下では再生することができる。



4. 1 kg の H_2 を貯蔵するのに必要な、脱水素化された錯体の質量を計算せよ。また、 ρ_{H} を計算せよ (ρ_{H} は錯体中の水素密度で、単位体積の錯体あたりの水素原子の質量として定義される)。

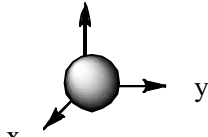
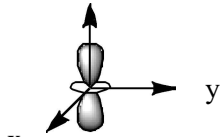
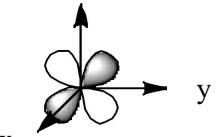
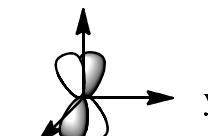
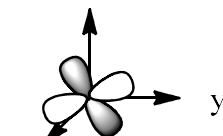
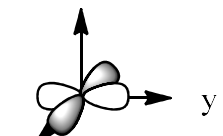
次の節では、他の配位子の配位子場の下での、 H_2 分子の脱水素化された錯体との結合について学ぶ。脱水素化された錯体は正四角錐形であり、それに H_2 分子が結合するものとする。

Metallic central atom

中心金属原子について

5. 原子状態のタングステンの電子配置を答えよ。価電子の数を書け。

6. 下に描かれた原子軌道の名前を (s , d_{yz} , d_{z^2} , $d_{(x^2-y^2)}$, d_{xz} , d_{xy}) から選び、表を埋めよ。

配位子としての H_2

7. H_2 の分子軌道ダイアグラムを書き、電子を埋めよ。

Kubas 錯体

錯体は正四角錐形をしており、そこに H_2 分子が結合すると考えているので、水素以外の配位子の影響を考慮する必要がある。その影響によって得られる軌道の分裂を下のダイアグラムに示す。

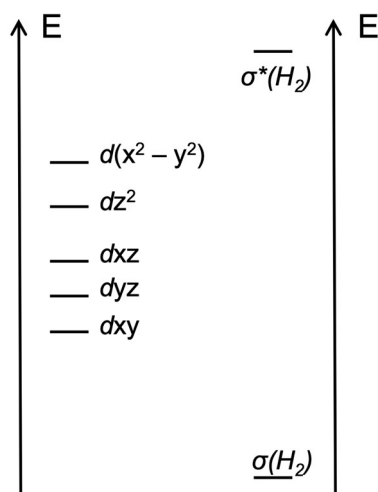


図1: Kubas 錯体の単純化された分子軌道ダイアグラム

Kubas 錯体の分子軌道ダイアグラムを組み立てるために、錯体($[\text{W}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{iPr})_3)_2]$)の分子軌道(以降では単に中心金属原子の d 軌道のみ考える)と H_2 の分子軌道の相互作用を考える。

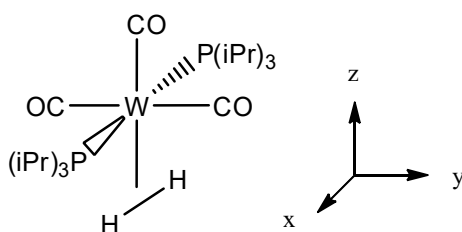
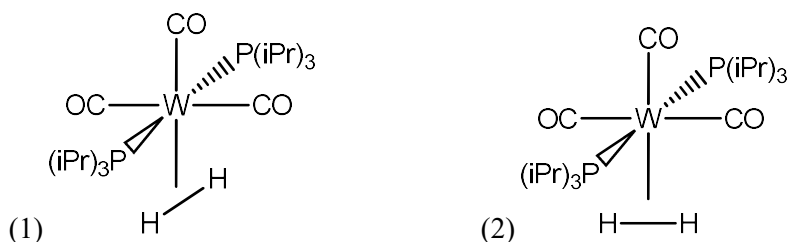


図2: Kubas 錯体と基準軸

- Kubas 錯体の2つの対称面を答えよ。(図2の座標軸を用いよ)
- 中心金属原子の各 d 軌道が2つの対称面それぞれについて、対称か非対称かを示せ(平面の名前には図2の座標軸を用いよ)。

(訳注: Kubas 錯体には) (1) H_2 がホスフィン配位子 $\text{P}(\text{iPr})_3$ に対して平行、と、(2) H_2 が CO 配位子に対して平行、という2つの立体配座が提案されている。立体効果からは配座(2)が有利であるにもかかわらず、実際は配座(1)の方がより安定である。

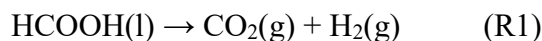


10. 図1のダイアグラムに電子を埋めよ。

11. 対称性が同じ軌道のみが相互作用することをふまえて、各配座での、考えられる相互作用を列挙せよ(訳注:相互作用しうる軌道の組を列挙せよという意味である)。どちらの配座がより安定だろうか?

水素をギ酸の形で貯蔵する場合

2006年に、EPFL(スイス)の研究チームが H_2 をギ酸の形で貯蔵することを提案した(C. Fellay *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008)。その中心となるアイデアは、ギ酸をルテニウムからなる触媒上で以下の反応に従って分解して水素と二酸化炭素を発生するような燃料として使うというものである。



12. ρ_{H} (25 °Cでの単位体積のギ酸あたりの水素原子の質量として定義された、水素の密度)を計算せよ。また、この値を500 barでの気体の水素の ρ_{H} や液化された水素の ρ_{H} と比較せよ。

13. 反応(R1)の20 °Cでの標準反応エンタルピーと標準反応エントロピーを計算せよ。

14. エリンガム推定(エンタルピーとエントロピーは温度に依存しないと仮定する方法)を用いて、20 °Cでの反応(R1)の平衡定数を計算せよ。

ギ酸(2.3 g)を、初期温度25 °C、一定大気圧下で、0.1 gのルテニウム触媒とともに1 Lの容器に加えた。容器は最初 N_2 ガスで満たされている。

15. 最終的な混合物の組成を決定せよ。

金属水素化物として水素を貯蔵する場合

金属水素化物もまた、水素を貯蔵するものとして提案されている。化学式 $\text{X}_x\text{Y}_y\text{H}_n$ で表される化合物はかさばらずに大量の水素を貯蔵できる。さらに、水素の吸着・脱着特性は元素 X をヒドリド配位子と親和性が高い軽元素(Li, Mg, B,...)や他の電氣的に陽性な元素(ランタノイド)から選び、元素 Y をヒドリド配位子との親和性が低い遷移金属から選ぶことで調節できる。数多くある金属水素化物の中で、2種類についてそれぞれの動作条件で検討する。すなわち、 LaNi_5H_6 (300 K, 2 bar) と Mg_2NiH_4 (550 K, 4 bar)である。

16. ρ_{H} (動作条件での、これら2つの化合物の単位体積あたりの水素原子の質量として定義された、水素の密度)を決定せよ。

吸着・脱着平衡は相転移 $A(g) \rightarrow A(ads)$ (ads は吸着 adsorption を略記したもの)と記述できる。従って水素は理想気体としてみなせ、理想気体からの相転移に対するクラウジウス-クラペイロンの関係式で近似することができる。この場合、吸着エンタルピーと潜熱は同じとみなせる。以下の表には温度(K)と水素の圧力(MPa)のデータが与えられている。

LaNi₅H₆

<i>P</i> (MPa)	2.15	0.68	0.10	0.07
<i>T</i> (K)	370	333	285	278

Mg₂NiH₄

<i>P</i> (MPa)	1.94	0.71	0.26	0.10
<i>T</i> (K)	667	625	588	555

表 1: いくつかの金属水素化物についてのファントホッフプロット(温度(K)の関数としての圧力(MPa))のデータ(A. Züttel, *Naturwissenschaften*, 2004)

17. 表 1 を用いて、LaNi₅H₆ と Mg₂NiH₄ の 吸着エンタルピーを決定せよ。

データ:

ファンデルワールスの状態方程式: $(p + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = nRT$

水素のファンデルワールス係数:

$$a = 0.2476 \text{ L}^2 \text{ bar mol}^{-2}$$

$$b = 0.02661 \text{ L mol}^{-1}$$

融解潜熱(標準圧力下): $\Delta_{\text{fus}}H_m^\circ = 58.089 \text{ kJ kg}^{-1}$

蒸発潜熱(標準圧力下): $\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ = 448.69 \text{ kJ kg}^{-1}$

密度

水素ガス(標準状態): 0.08988 g L^{-1}

液化水素(-252.78 °C): 70.849 g L^{-1}

化合物	Kubas 錯体	ギ酸	LaNi ₅ H ₆	Mg ₂ NiH ₄
条件	--	25 °C	300 K	550 K
ρ	1.94 g cm^{-3}	1.22 kg L^{-1}	8620 kg m^{-3}	2643 kg m^{-3}

標準状態の温度と圧力(20 °C, 1 atm)での熱力学データ

化学種	HCOOH(g)	HCOOH(l)	CO ₂ (g)	H ₂ (g)	N ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ \text{ kJ mol}^{-1}$	-378.60	-425.09	-393.51	0.00	0.00
$S_m^\circ \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	248.70	131.84	213.79	130.68	191.61