

発表No. D-11

# 水素利用等先導研究開発事業／炭化水素等を 活用した二酸化炭素を排出しない水素製造技 術開発/ホウ化水素を用いた熱による水から の水素生成技術の研究開発

- 国立大学法人筑波大学 近藤 剛弘
- 国立大学法人東京工業大学 宮内 雅浩
- 国立研究開発法人物質・材料研究機構 冨中 悟史
- 国立大学法人大阪大学 濱田 幾太郎

2022年7月29日

連絡先：近藤剛弘  
筑波大学  
(takahiro@ims.tsukubai.ac.jp)

# 事業概要

## 1. 期間

開始 : (西暦) 2021年4月

終了 : (西暦) 2022年3月

## 2. 最終目標

熱を一次エネルギーに、水を原材料に、ホウ化水素 (HB) と呼ばれる水素とホウ素が 1 : 1 の割合で構成される物質を反応場として大量の水素分子を酸素分子とは分離して安全にバルクケミカルとして製造する技術について実用化を見極める基盤研究開発を行った。具体的には原理実証となる基礎的な検討を実施し基礎的な原理について検証を行った。

## 3. 成果・進捗概要

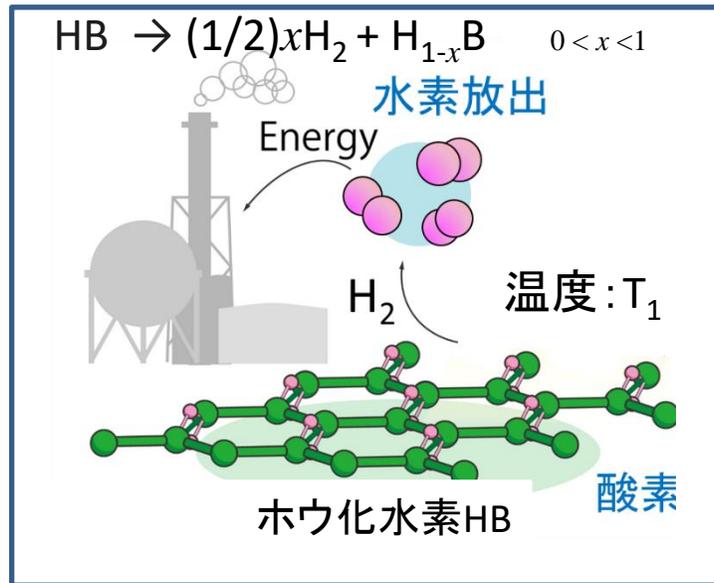
- (1) 生成水素量がホウ化水素の保持している水素量以上となること (Hが8.5 wt%以上) という目的が10回のサイクルで達成されることを明らかにした (実験条件を検証した結果達成) : プロジェクト前の準備実験で得られていた水素生成量と比べると1回あたりの水素生成量で比較して約100倍の増加となった。
- (2) 同位体を用いた実験で外部から導入した水がプロセスに関与していることを示唆する結果を得た。
- (3) 想定した発熱と吸熱が起きていることが示され、試料の単位質量当たりの発熱量 (3.75 mW/mg) を算出した。
- (4)  $-0.2$  (V vs. SHE) 程度のカソード分極によって水素が生成することもわかった。
- (5) ホウ化水素シートと水の反応性 (何%が加水分解するか、繰り返しで起きてしまうか) について実験と理論計算の両方で検討した結果、水に投入すると加水分解反応が1~7%程度進行し繰り返し起きないことが実験により示され、ホウ素が正に帯電していることが水に対する耐久性の鍵であることが理論計算で示された。

# 1. 事業の位置付け・必要性

ホウ化水素（HB）シートと呼ばれるホウ素と水素のみで構成される物質で見られる下記のプロセスについて、原理的な検証が行われていなかったため

「HBと熱を用いることで水が、水素と酸素に分解するかどうか」を明確にする原理実証を行う実験をする必要性があった。このため本事業で取り組んだ。

(1) HBの熱分解による水素放出  
(水素の生成反応)



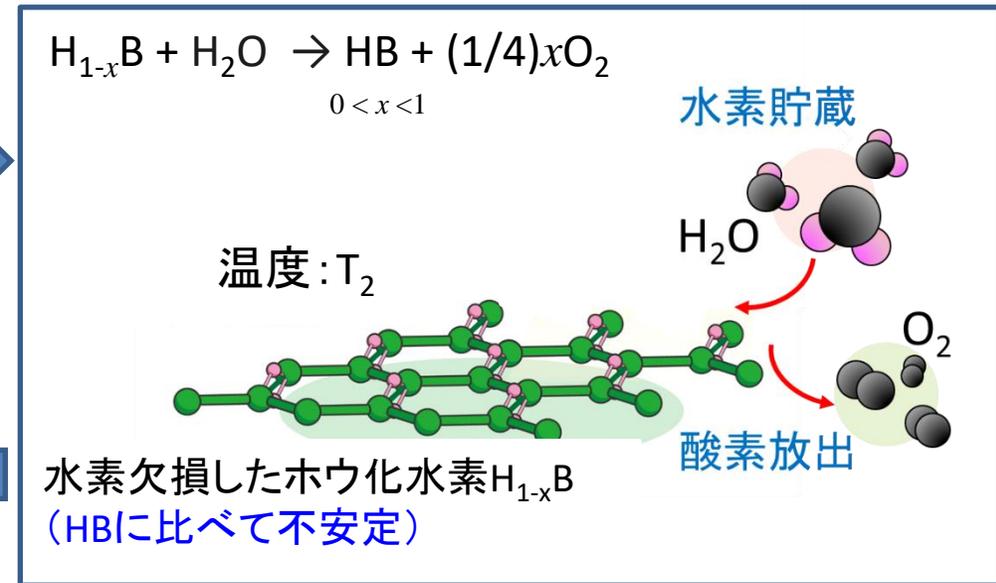
ガス置換  
と冷却



$T_1 > T_2$



(2)  $\text{H}_{1-x}\text{B}$ と $\text{H}_2\text{O}$ の反応による水素修復  
(HBの格子H欠陥部と $\text{H}_2\text{O}$ の反応)



## 2. 研究開発マネジメントについて

本事業では以下の4項目を1年間の目標として取り組んだ。

1. 生成水素量がホウ化水素の保持している水素量以上となること(Hが8.5 wt%以上)、即ち水分子に由来する水素であることを定量的に実験により示す。
2. 同位体を用いた実験で外部から導入した水がプロセスに関与しているという証拠 ( $^{18}\text{O}_2$ の検出や放射光分光解析による中間体同定) を実験により明らかにする。
3. プロセスにおける熱量変化やホウ化水素の熱力学的パラメータを実験に基づき定量的に算出する。
4. ホウ化水素シートと水の反応性 (何%が加水分解するか、繰り返して起きてしまうか) について実験と理論計算の両方で検討する。以下でそれぞれの項目についての成果を報告する。

### 3. 研究開発成果について

1. 生成水素量がホウ化水素の保持している水素量以上となること(Hが8.5 wt%以上)、即ち水分子に由来する水素であることを定量的に実験により示す。【筑波大、NIMS】

---

判断基準 水素原子が8.5wt%以上実験で確認

---

現状 10回のサイクルでHB自身が持つ水素を超える量の水素分子を検出  
(水の導入条件の変更により研究当初の100倍の水素量を検出) (筑波大) :  
(200°C加熱で15at%/回の水素放出を可能とする水素修復条件も見出された)

検出全H <sub>2</sub> 量 :	4.09 × 10 <sup>-3</sup> mol	56.6% × 2 = 113%	(HBの保有するHと同量)
検出全O <sub>2</sub> 量 :	3.37 × 10 <sup>-5</sup> mol	0.47% × 2 = 0.94%	(H <sub>2</sub> Oとして対応するHの量)

---

課題 加水分解との区別化の必要性、酸素検出量が少ないという課題、1回のサイクルでの生成量が条件に依存すること (条件の最適化の必要性) が判明

---

今後 引き続き高効率で安定的な水素生成の実験条件を確立させる。同時に現在の試料が非晶質であるため、NIMSと筑波大それぞれでエッジや欠陥部分の効果の区別化を明確化させるための結晶性試料の合成に取り組んでいる。<sup>5</sup>

---

### 3. 研究開発成果について

2. 同位体を用いた実験で外部から導入した水がプロセスに関与しているという証拠 ( $^{18}\text{O}_2$ の検出や放射光分光解析による中間体同定) を実験により明らかにする。

【筑波大、NIMS】

判断基準  $^{18}\text{O}_2$ の検出や放射光分光解析による中間体同定

現状  $^{18}\text{O}_2$ と $\text{D}_2$ の信号をガスクロマトグラフィー質量分析器で検出

課題 検出感度が低いうえに実験条件の最適化が不十分、またガスクロだと空気の漏れ込みがあり信頼性に欠ける

HB試料が非晶質、欠陥とエッジ量のコントロールを含め高秩序材料の合成をまず行ったうえで放射光解析を行う必要がある

今後 新たに導入したin situ の四重極質量分析器によるサンプリングで赤外分光による試料の直接観察と同時にマスバランスを含めて証拠データを定量的に押さえる実験を進めている。

・  $\text{MgB}_2$ のMgイオンとプロトンを用いたイオン交換の際、間にLiHを用いることで結晶性の試料を作る試みを進めている (NIMS・筑波大)

・ イオン交換条件を系統的に制御して赤外分光で観測されるBHBとBHの量の比が異なる試料の作成ができてきている (結晶性試料はBHBのみ) (筑波大)

### 3. 研究開発成果について

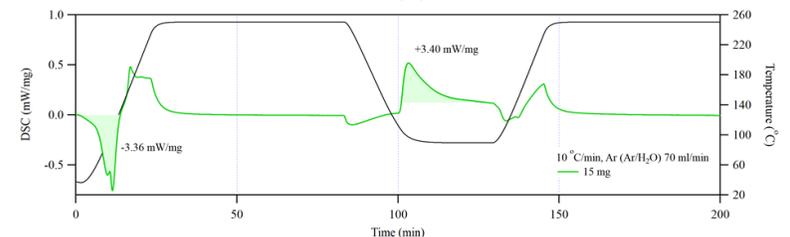
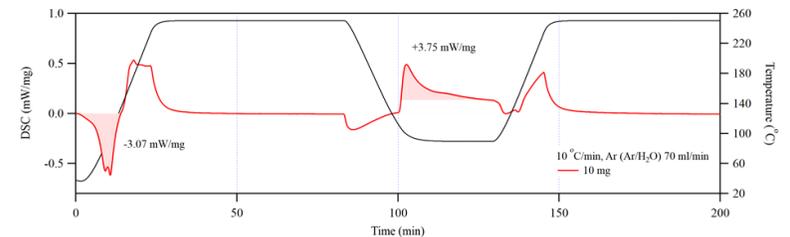
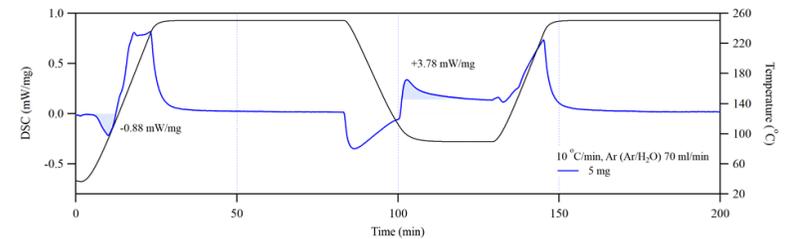
3. プロセスにおける熱量変化やホウ化水素の熱力学的パラメータを実験に基づき定量的に算出する。  
【筑波大、東工大】

判断基準 単位質量当たりの発熱量・吸熱量の確認、電気化学で熱力学パラメータ算出

現状 想定した発熱と吸熱が起きていることが示され、試料の単位質量当たりの発熱量（ $3.75\text{mW/mg}$ ）の算出を達成（筑波大）。実験により  $-0.2\text{V}$  (vs. SHE)程度のカソード分極によって水素が生成することがわかった（東工大）

- 課題
- ・ 熱量については現状で試料の全てが活性点ではないため、ガス生成量と突き合せた解析が必要（筑波大）
  - ・ 電気化学的アプローチによる酸素生成の実験（東工大）

- 今後
- ・ ガス生成量と突き合せた実際の熱量変化を測定する（筑波大）
  - ・ 水添加時の酸素生成の現象を電気化学で定量的に評価する（東工大）



### 3. 研究開発成果について

4. ホウ化水素シートと水の反応性（何%が加水分解するか、繰り返して起きてしまうか）について実験と理論計算の両方で検討する。【筑波大、大阪大学】

判断基準 加水分解の定量評価と原因の理解

現状 水に投入すると加水分解反応が1~7%程度進行し繰り返し起きないことが実験で、ホウ素が正に帯電していることが理論で示された。さらにHBシートが水に対して化学的に安定であることをシミュレーションにより示した。  
論文報告：K. Rojas, M. Miyauchi, S. Tominaka, T. Kondo, and I. Hamada, *Communications Materials* 2 (2021) 81.

課題

- ・ 実験サンプルの不均一性による特性（エッジや欠陥の効果）が現状で不明
- ・ 加水分解に関するより多くの知見が必要：
- ・ 全てが加水分解する条件はあるのか（劣化の原因）
- ・ 最初の加熱で放出する水素と加水分解サイトの関連はあるのか
- ・ 加熱による水素放出後の加水分解は起きるのか

今後 上記の課題解決および包括的な理解に向けた実験と計算：

- ・ 均一な試料の合成とよく規定された構造を持つHBシートでの実験（筑波大）
- ・ より現実に近い様々な欠陥構造を持つHBシートでの計算（大阪大）

### 3. 研究開発成果について

#### 実施状況と目標達成状況（まとめ）

項目【担当機関】	判断基準	現状	課題	今後
水分子由来の水素である証明1（定量性） 【筑波大、NIMS】	水素原子が8.5wt%以上を実験で確認	水導入方法の改善により、提案時の <b>100倍の水素量/サイクルを検出</b> （200℃加熱で15at%/回の水素放出を可能とする水素修復条件も見出された）	<ul style="list-style-type: none"> <li>・加水分解の切り分け</li> <li>・酸素検出が少ない</li> <li>・実験が複雑</li> <li>・<b>水導入量の依存性が不明</b></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・実験条件の確立</li> <li>・<b>T1、T2、水導入量の依存性を系統的に調べる必要がある</b></li> <li>・高秩序材料の合成</li> </ul>
水分子由来の水素である証明2（同位体） 【筑波大、NIMS】	$^{18}\text{O}_2$ の検出や放射光分光解析による中間体同定	$^{18}\text{O}_2$ と $\text{D}_2$ を検出	<ul style="list-style-type: none"> <li>・<b>OHやOOHなどの中間体が不明</b></li> <li>・ガスクロ実験の信頼性がやや低い（空気の混入）</li> </ul>	in situ の四重極質量分析器によるサンプリングで赤外分光による試料の直接観察： <b>中間体を検出</b>
ホウ化水素の熱力学的パラメータの算出 【筑波大、東工大】	単位質量当たりの熱量変化を測定する	単位質量当たりの発熱量（ <b>3.75mW/mg</b> ）を確認。さらに電気化学的な水素生成を確認 ～ <b>-0.2V(vs.SHE)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・特に水素放出の吸熱についてガス生成量と突き合せた解析により実際の熱量変化量を測定する必要がある</li> <li>・水添加時の自然電位と酸素生成の評価</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・より詳細な熱分析</li> <li>・電気化学を用いた速度論と熱力学の包括的な理解</li> </ul>
ホウ化水素シートと水の反応性 【筑波大、大阪大学】	加水分解の定量評価と原因の理解	<ul style="list-style-type: none"> <li>・HBの加水分解反応は1度だけで全部反応する場合に比べて<b>1～7%程度</b>（実験）</li> <li>・ホウ素の電荷による安定性がある（理論）</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・実験サンプルの不均一性</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・劣化の原因の調査</li> <li>・<b>OHやOOHなどの中間体を検出</b></li> <li>・最初の水素放出と加水分解の関連の理解</li> <li>・水素放出後の加水分解の有無の調査</li> </ul>

## 4. 今後の見通しについて：引き続き原理実証となる実験を行う

### (1) 水由来の水素と酸素であることの証明（定量性の向上）

T1,T2,水蒸気量のパラメータで生成物がどうかわるかをクリアにする（仮説の検証—原理実証の近道）：  
酸素放出量が現状の10倍以上（ $5 \times 10^{-4}$ mol/回）確保できる実験条件の確立  
同位体検出により導入した水が反応に関与している実験的証拠を引き続き得る（筑波大）

### (2) 熱力学的な視点での原理の確認（熱量変化の定量測定、電気化学的理解）

- ・ガス生成量と突き合せた解析により実際の熱量変化を測定する（筑波大）
- ・電気化学的な水素生成と水素再生に必要な電位を引き続き算出（東工大）

**相互の結果を用いて熱力学的描像を構築する**

### (3) 耐水性の検証と理解（反応条件の精査）

- ・T1,T2,水蒸気量のパラメータで生成物がどうかわるかをクリアにする：劣化反応との区別化・条件明確化（筑波大）
- ・加水分解の可能性の第一原理シミュレーションによる調査（どのような場合に加水分解が起こるのか？）（大阪大）
  - ・どれぐらいの水素放出が可能か、
  - ・それぞれの水素放出条件ごとにどれぐらい水素修復が可能か、
  - ・それぞれの水素修復条件ごとにどれぐらいの水素放出が可能かを定量的におさえるとともに、物質構造解析を行う

### (4) 反応の本質的な理解（理論計算とモデル試料の合成）

- ・典型的な材料解析アプローチのために重要な結晶性試料やモデル試料の合成を行う（筑波大：合成時のpH、溶媒、原材料、温度、サイズ選別などの合成条件の最適化、生成物の区別化、水処理：加水分解を起こす部分をなくし安定化など）（NIMS：LiHとの混合による結晶性HBの合成）
- ・理論的に起こりうる反応パスがあるかどうかを計算科学から明らかにする：水による水素欠損修復のメカニズムの第一原理シミュレーションによる解明—活性サイトの構造を同定、より多くの欠陥の調査、端の構造と欠陥の調査（大阪大）