



筑波大学  
University of Tsukuba



高知工科大学  
KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



東京大学  
THE UNIVERSITY OF TOKYO

東京工業大学  
筑波大学  
高知工科大学  
東京大学

## 軽量で安全な水素キャリア材料を開発

—室温・大気圧において光照射のみで水素を放出—

### 【要点】

- ホウ化水素シートが常温・常圧条件で光照射のみで水素を放出
- 水素放出のメカニズムを計算科学による電子構造から解明
- 安全・軽量なポータブル水素キャリアとしての応用に期待

### 【概要】

東京工業大学 物質理工学院 材料系の河村玲哉修士課程2年、宮内雅浩教授、筑波大学の近藤剛弘准教授、Nguyen Thanh Cuong (ニュエン タン クオン) 研究員、岡田晋教授、高知工科大学の藤田武志教授、東京大学物性研究所の松田巖准教授らの共同研究グループは、ホウ素と水素の組成比が1:1のホウ化水素シートが室温・大気圧下において光照射のみで水素を放出できることを見出した。

ホウ化水素シートはもともと**ボロファン** (用語1) という通称名で理論的に存在が予測されていた二次元物質で、2017年9月に本研究グループが初めて合成に成功した。ホウ化水素シートは軽元素のホウ素と水素からなり、その質量水素密度は8%以上と極めて高く、爆発のリスクある水素ガスボンベに代わる軽量で安全な**水素キャリア** (用語2) としての応用が期待されていた。

今回、見出した現象はホウ化水素シートに紫外光を照射する単純な操作で、室温・大気圧という穏やかな条件で水素を取り出すことができる。これを応用することで爆発性のある水素の運搬を、高温や高压を要する従来手法よりもはるかに安全に達成することが期待できる。さらに本研究では、計算科学によって電子構造の観点から、光照射による水素放出のメカニズムを解明することに成功した。

研究成果は10月25日「*Nature Communications*」に掲載される。

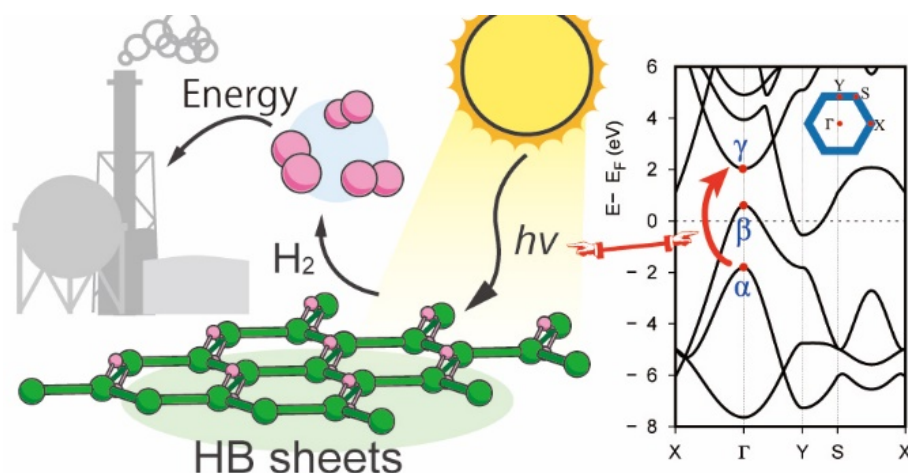


図1 光照射によってホウ化水素シートから水素が放出される様子を示す模式図

### ●研究の背景

原子一層や数層分の厚さからなる物質は二次元物質と呼ばれており、グラフェン（用語 3）を始めとする多くの二次元材料で、通常物質とは異なる性質に着目したさまざまな基礎的・応用的研究がなされている。こうした状況で、ホウ素のみで構成される二次元物質であるボロフェンと呼ばれる物質が、理論的な研究によってグラフェンの性能を凌駕することを示唆する報告がなされてきた。だが、合成に成功した条件はいずれも高温・超高真空下など特殊な条件が必要だった。

そのような中で、本研究グループは二次元的な骨格をもつホウ素に水素が結合した二次元物質であるホウ化水素シートの合成に、室温・大気圧下という非常に穏やかな条件で成功した（東工大プレスリリース 2017年9月26日 <https://www.titech.ac.jp/news/2017/039369.html>）。ホウ化水素シートは軽元素のホウ素と水素からなるために、その質量水素密度は8.5%と高く、爆発のリスクある高圧水素ガスボンベに代わる軽量で安全な水素キャリア材料としての応用が期待されていた。

### ●研究成果

本研究グループの第一原理計算（用語 4）によると、ホウ化水素シートではホウ素の結合性軌道（用語 5）から反結合性軌道（用語 5）への遷移（ $\alpha \rightarrow \beta$ ）、ならびに水素の反結合性軌道への遷移（ $\alpha \rightarrow \gamma$ ）が起こることが示唆された（図 2）。特に水素の反結合性軌道への遷移は紫外線のエネルギーに相当する。すなわち、光エネルギーで $\gamma$ 軌道に電子を遷移できれば水素の結合を弱められ、常温・常圧で紫外線の照射のみで水素が放出されるのではないかとの仮説を立てた。

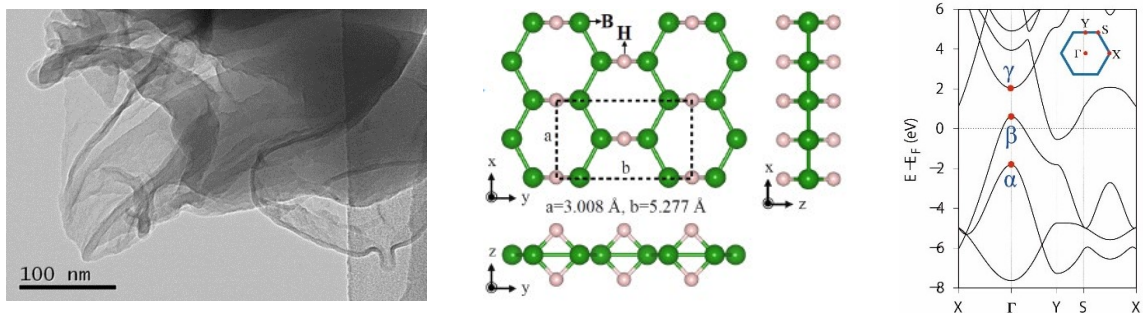


図2 ホウ化水素シートの透過型電子顕微鏡写真(a)、結晶構造(b)、電子構造(c)

これを検証するため、2種類の光源を用いてホウ化水素シートから放出されるガスの分析をおこなった。可視光の照射はホウ素の結合性軌道から反結合性軌道への遷移 ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) を起こすことができる一方、紫外線照射は水素の反結合性軌道への遷移 ( $\alpha \rightarrow \gamma$ ) を起こすことができる。この結果、第一原理計算の予想通り、紫外線の照射で水素が生成することが確認できた (図 3(a))。また、紫外線を照射したときの水素生成量を定量したところ、ホウ化水素シートの質量の 8% にあたる水素を放出できることがわかった (図 3(b))。

従来の水素吸蔵合金における質量水素密度は、高いものでも 2% 程度だった。また、シクロメチルヘキサンのような有機ヒドライドも有望な水素キャリアとして知られているが、その質量水素密度は 6.2% で、水素放出には 300°C 以上の加熱が必要だった。今回、宮内教授らが報告するホウ化水素シートは、既往の水素キャリアと比べて極めて大量の水素を、光照射という極めて簡便な操作で放出できることがわかった。

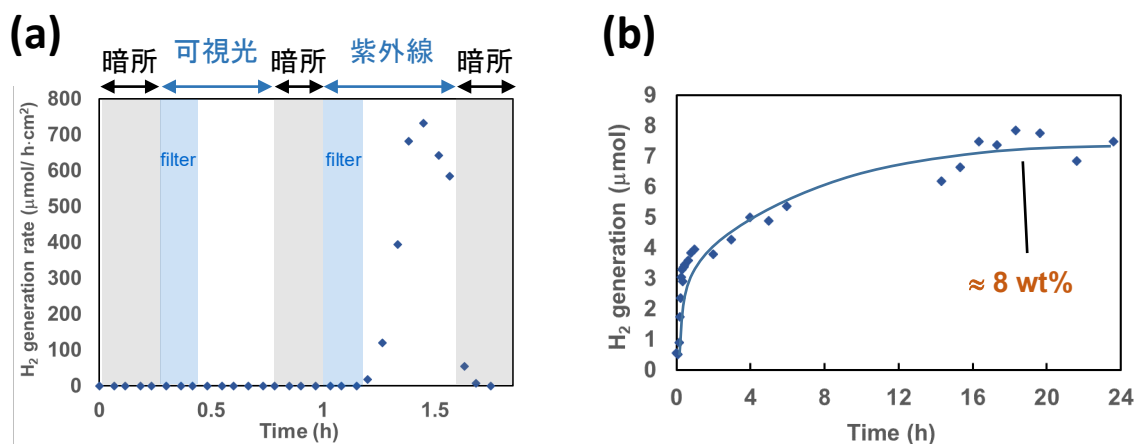


図3 (a)ホウ化水素シートからの水素放出特性(照射光の波長依存性。filter と記載されている領域は波長 490nm 以下の光をカットするフィルターを挿入) (b)紫外線照射時の水素生成能力

## ●今後の展開

現行の車載用燃料電池には高圧水素タンクが搭載されているが、本研究成果により、安全・軽量・簡便なポータブル水素キャリアとしての応用が期待できる。

### 【用語説明】

- [用語 1] **ボロファン**：ホウ化水素シート。ホウ素と水素の組成比が 1 : 1 のナノシート状物質。
- [用語 2] **水素キャリア**：水素を貯蔵・輸送するための担体。高圧水素ガスボンベ、液化水素、アンモニア、有機ヒドライド、水素吸蔵合金などが知られる。
- [用語 3] **グラフェン**：炭素原子一層あるいは数層分の厚さからなるシート状物質。
- [用語 4] **第一原理計算**：実験データや経験パラメーターを使わない基本的な原理に基づく計算。
- [用語 5] **結合性軌道および反結合性軌道**：分子同士を結合させるために働く軌道、および、分子同士の結合を開裂させるように働く軌道。

### 【論文情報】

掲載誌：*Nature Communications*

論文タイトル：Photoinduced hydrogen release from hydrogen boride sheets

著者：Reiya Kawamura, Nguyen Thanh Cuong, Takeshi Fujita, Ryota Ishibiki, Toru Hirabayashi, Akira Yamaguchi, Iwao Matsuda, Susumu Okada, Takahiro Kondo, Masahiro Miyauchi

DOI：10.1038/s41467-019-12903-1