

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。また、閉鎖容器を用いて紫外線を照射したときの水素生成量を定量した(図 3(b))。ホウ化水素シートの光吸収係数から紫外線の侵入深さを求め、紫外線が照射されている領域のホウ化水素シートからどれだけ水素が生成したか計算したところ、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。ホウ化水素シートには合成過程の不純物としてごく微量のホウ酸が含まれるが、これらの不純物に紫外線を照射しても全く水素を生成しない。また、本実験は不活性ガスの雰囲気でおこなっているため、ホウ化水素シート自体の加水分解の影響もない。すなわち、図 3 にみられる水素分子はホウ化水素シート由来であると結論できる。

ホウ化水素シートはアセトニトリルやアルコール溶媒に高度に分散できることから、溶媒に分散した状態での輸送も可能である。溶媒を攪拌しながら光照射が可能であるため、より効率的に光をあてることができる。図 3(c)に、ホウ化水素シートをアセトニトリルに分散した溶液に対し、紫外線を照射した場合の水素生成を評価した。この結果、照射時間とともに線形に水素生成量が増加した。紫外線を照射している最中にこの溶液の温度を測定したところ、室温とさほど変わらない 28°Cを示した。この結果ならびに照射光の波長依存性から、光誘起水素生成は加熱によるものではなく、フォトンによる電子遷移に起因していると理解できる。図 3(d)に紫外線強度依存性を測定した結果を示す。この結果、水素を発生させるための紫外線強度に閾値がみられた。この現象は、従来の光触媒反応などの光量律速の反応とは異なり、水素生成には一定のフォトン密度が重要であることが示唆された。

以上の結果は、光励起した電子がホウ化水素シート自体のプロトンを自己還元して水素発生することを強く示唆しているが、光励起した正孔についても議論する必要がある。光照射前ではホウ素は負のイオン(B⁻種)で存在するが、光照射して水素が発生した後にホウ素は正(B⁺)ないし中性種(B⁰)として存在することが考えられる。水素脱離後の状態を評価するため、X線光電子分光(XPS)のサンプル交換チャンバーにて紫外線を照射して水素を脱離させた後に直ちにXPSを測定したところ、B⁺種の増加を確認した。この結果は、真空チャンバー内の酸素が励起状態のホウ化水素と反応したことを示唆している。こうした光照射前後の状態変化の解析は、ホウ化水素シートの再利用(水素の再貯蔵)に際して重要な知見となる。

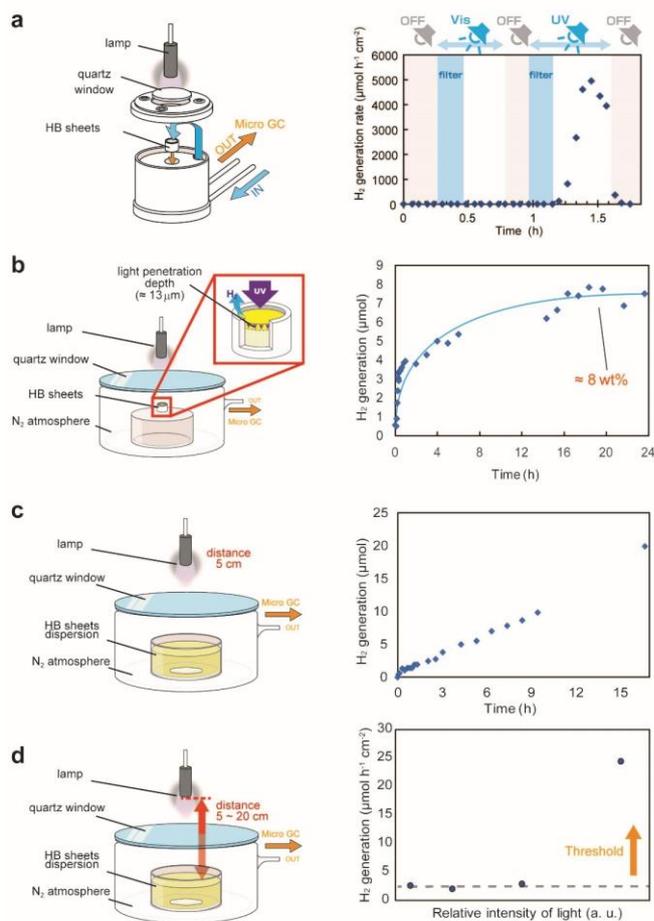


図 3 ホウ化水素における光誘起水素生成特性。(a) 流通反応系を用い可視光および紫外線を照射した場合、(b) 閉鎖容器を用いて測定した水素生成量、(c) ホウ化水素シートをアセトニトリルに分散した系での水素生成特性、(d) 水素生成の光強度依存性

3 おわりに

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ハイ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以上の加熱が必要であった。今回、我々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することがわかった。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を期待している。実用化のためには、より低エネルギーである可視光で機能すること、水素の再貯蔵方法の開発、ならびに、製造の低コスト化などが重要な課題と考えている。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 (18H02055, 18H03874, 19H02551, 19H05046)、文部科学省元素戦略プロジェクト(研究拠点形成型)、公益財団法人熊谷科学技術振興財団、公益財団法人小笠原科学技術振興財団、公益財団法人小笠原科学技術振興財団、一般財団法人サムコ科学技術振興財団の助成のもと、おこなわれました。ここに謝意を表します。

参考文献

- [1] Jiao et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 10292 (2016)
- [2] Abtew et al. *Phys. Rev. B* **83**, 094108 (2011)
- [3] Nishino et al. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 13761 (2017)
- [4] Kawamura et al. *Nature Commun.* **10**, 4880 (2019)