

水素生成方法

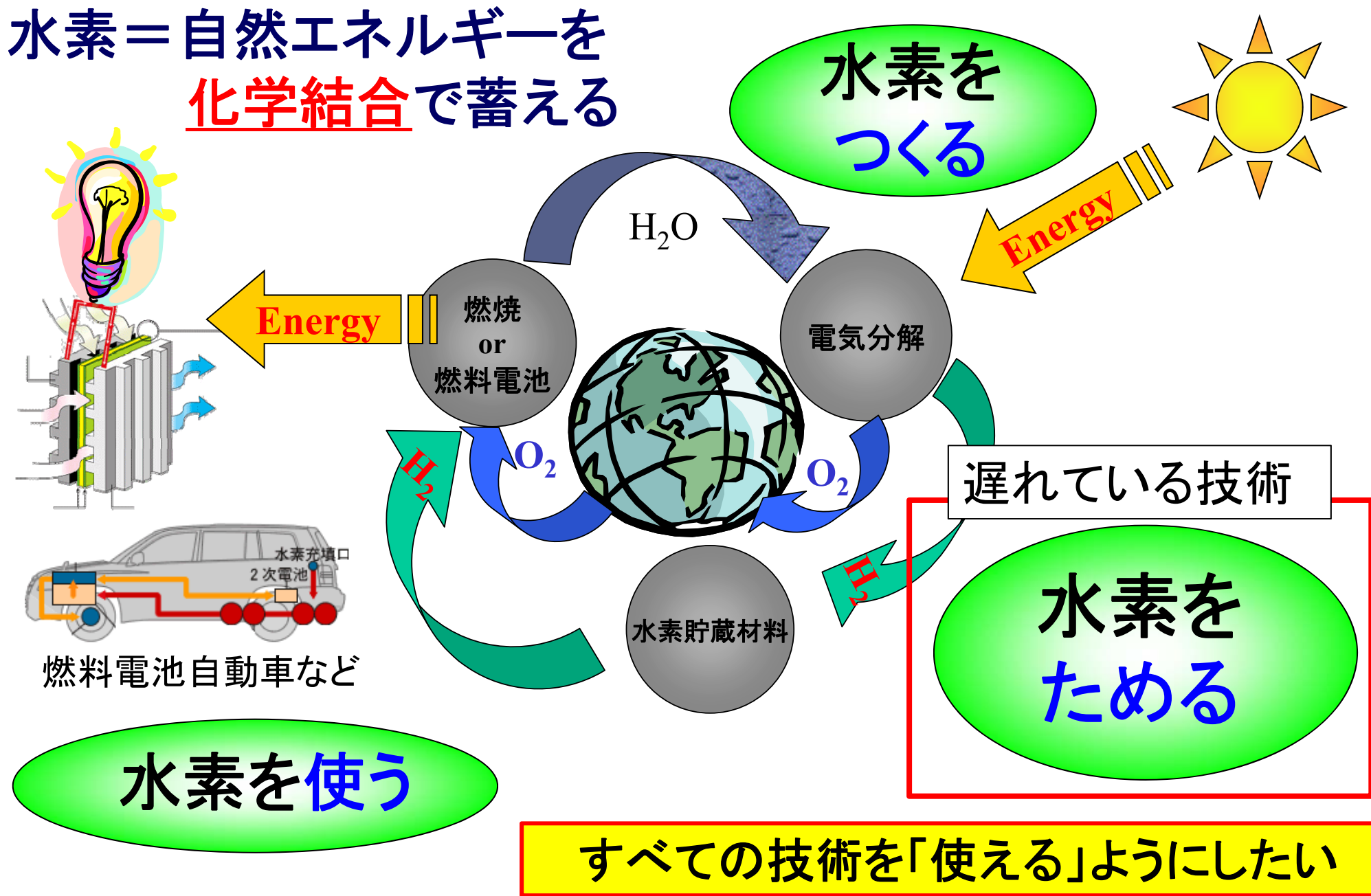
〔 アンモニアボランの熱分解による
コンパクトな高速水素発生技術 〕

琉球大学 理学部 海洋自然科学科 化学系
助教 中川 鉄水

2019年12月3日

水素社会をつくるには

水素 = 自然エネルギーを
化学結合で蓄える



すべての技術を「使える」ようにしたい

水素の貯めかた(水素貯蔵)

燃料電池自動車: 500km走る = **5kg**くらいの水素が必要

どのくらい?

そのまま貯める → 56000L (ドラム缶280本分)



そのままでは車にのせられない...

どうやってコンパクトに貯めるか

水素を「貯める」方法

① ガス(高压ガス)

② 液体

③ 物体に「吸わせる」

• 分子で取り込む(吸着)

• 合金に取り込む(吸蔵)

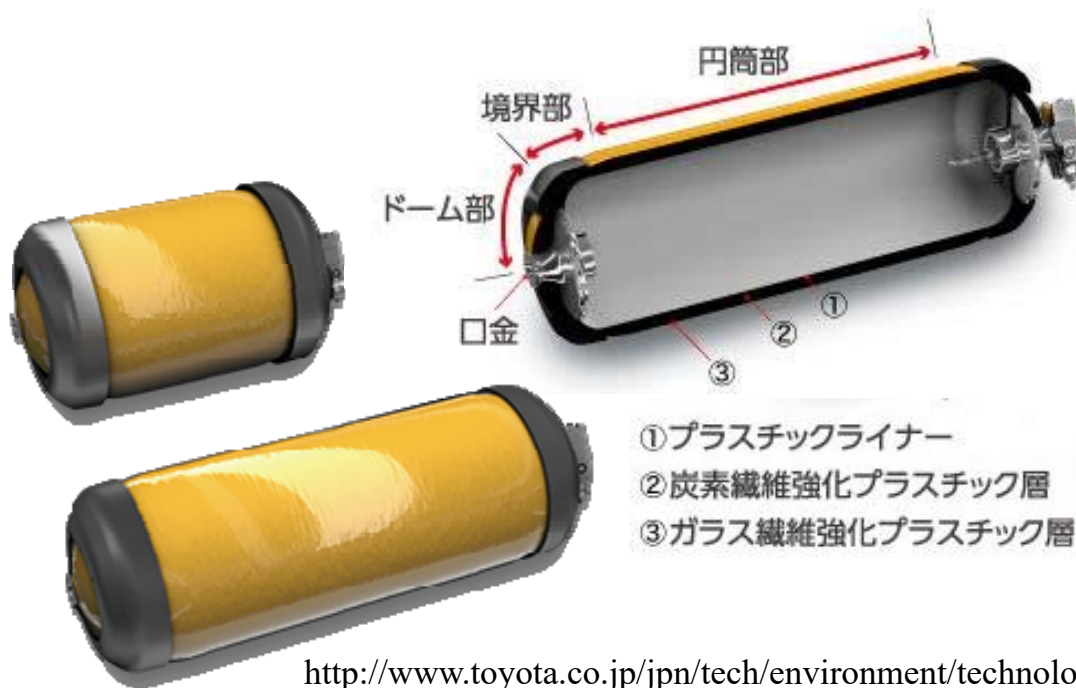
• 化学結合で取り込む(貯蔵)

燃料電池車：高压タンク

- 700気圧・5.5質量%
- 水素5 kg貯める
- 衝撃に強い

しかし...

大きい、重い、高い
(& 危険なイメージ)



補助電源マーケットのニーズ

<現在>

スマートフォン・ソーシャルゲーム・
動画サイト利用者増

→ バッテリー不足 (= 電欠問題)

→ ポータブルバッテリー市場拡大
バッテリー1つでは足りない!

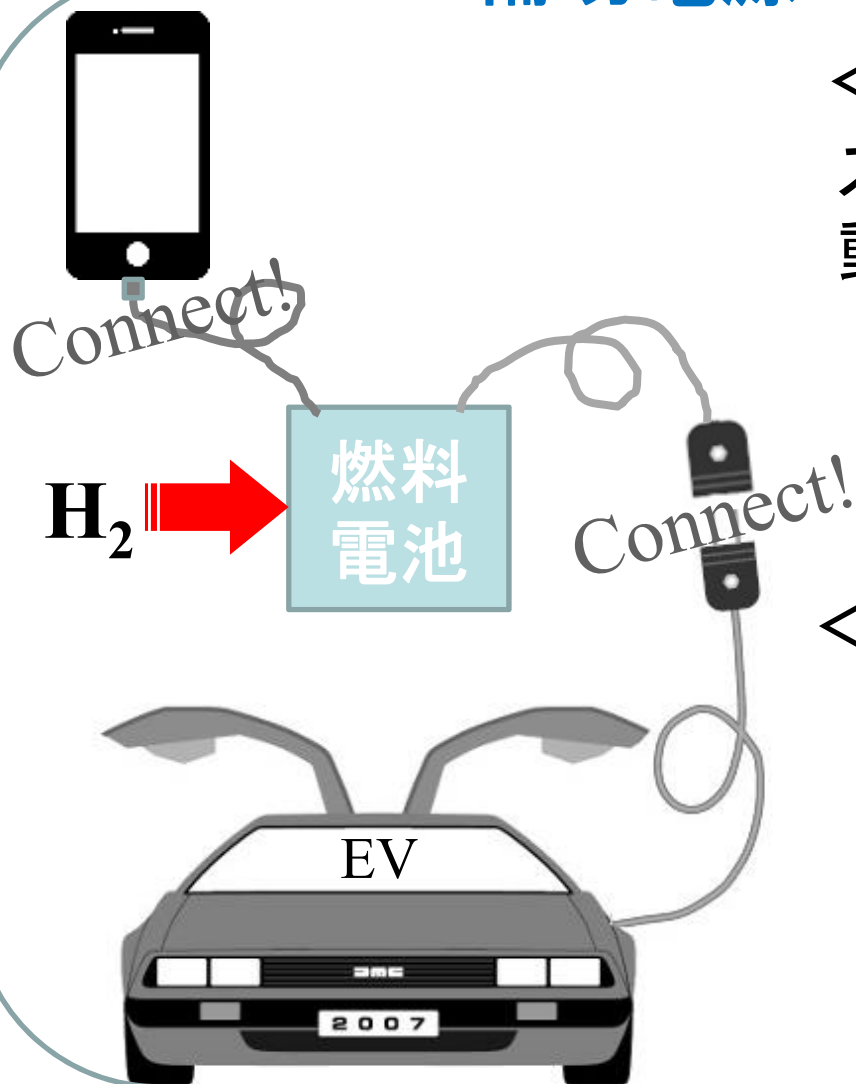
<未来>

EVの普及

→ 将来的な電欠問題

→ 移動式補助電源の市場拡大?

充電スポットまでもたせたい!



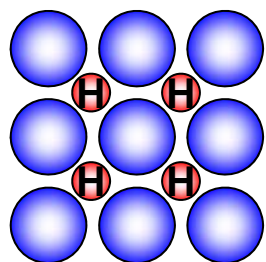
社会ニーズ

補助電源用の**軽量・安定・高容量**電池が必要

燃料電池

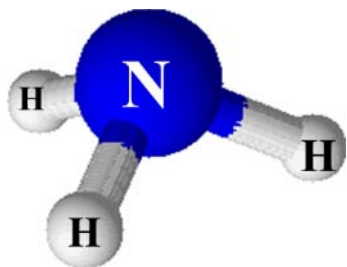
実用化されつつある主な水素貯蔵材料

水素吸蔵合金(吸蔵)



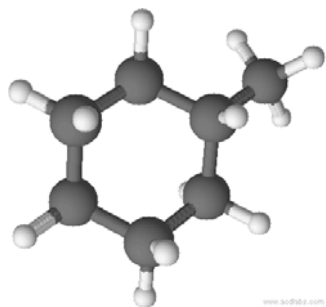
- 利点: 高い体積水素密度、水素出し入れ簡便
- 欠点: 重い(低重量密度)、高い
- 用途: 定置式、電池等

アンモニア(貯蔵)



- 利点: 体積・重量密度高い
- 欠点: 腐食性、毒性、高い水素放出温度
- 用途: 輸送用、直接燃焼

MCH(貯蔵)



- 利点: 高い体積密度、ガソリンと同じ取扱い
- 欠点: PEFCの劣化、やや高い水素放出温度
- 用途: 輸送用、直接燃焼

適材適所。ポータブル用途(車など)は不利

新しい水素貯蔵材料：アンモニアボラン

主な用途

- 可燃性 → ジェット燃料

※D. Schubert, *M. Borax Pioneer* 2001, 20

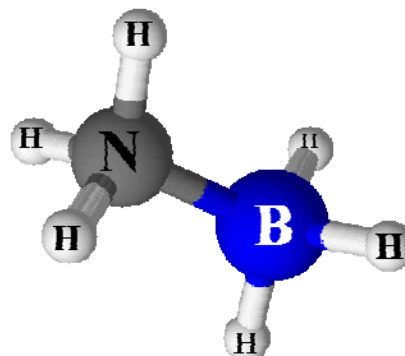
- 熱分解 → 窒化ホウ素の原料

※D.P. Kim, et al., *Polym. Adv. Technol.* 1999, 10, 702-712.

- 高い反応性 → 還元剤

※N. Zeng, J. Fan, and G.D. Stucky, *JACS* 2006, 128, 6550-6551.

- 水素放出 → **水素貯蔵材料**



ABの見た目

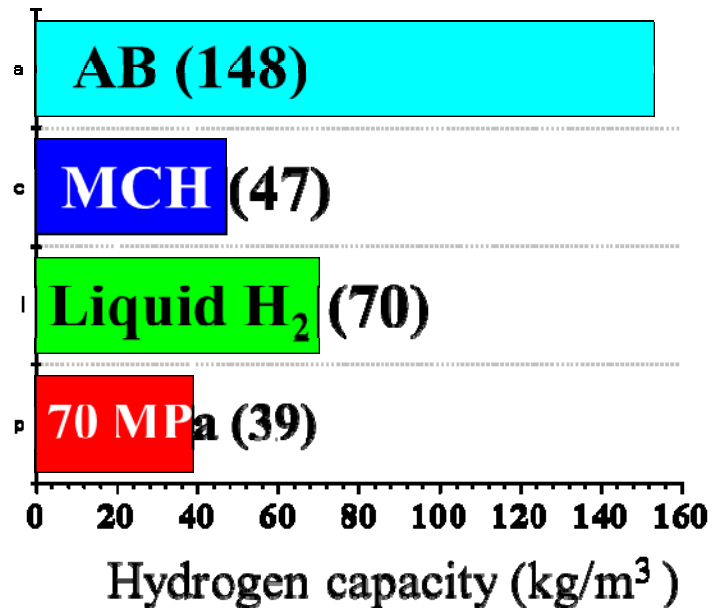
利点

- 高水素容量: 19.6 wt% H₂, ~148 g H₂ /L

- 容易に水素放出: ~110 °C or 加水分解

- 比較的空氣に安定

- 合成が容易: $\text{NaBH}_4 + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3\text{BH}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2$



ポータブル用途としては最適

ポータブル燃料電池水素源の比較

水素源	アンモニアボラン		NaBH ₄	水素化マグネシウム	アルミニウム
	熱分解	加水分解			
技術レベル	未開拓		製品化済	製品化済	製品化済
販売会社(例)	なし		水素エネ研	バイオコーク	マクセル
水素発生量 (質量%)	<19.6	<u>9.0</u>	10.9	6.5	3.7
反応熱量 (kJ/mol)	<-84	-156	-217	-280	-286.6
不純物ガス	アンモニア等	アンモニア	なし		
廃液のpH (酸性度)	10.5 (弱塩基)		11.4 (アルカリ)	10.5 (難溶、弱塩基)	7 (不溶、中性)
廃試料処理	要回収	回収不要	要回収		
リサイクルコスト	低 (再充填可)	なし (肥料化)	高	中 (CO ₂ 吸収剤)	高
取扱い(安全性)	大気中		密封	大気中	密封
商品の提供形態	粉体		カートリッジ		

アンモニアボラン熱分解が有利

アンモニアボランを水素源とした ポータブル燃料電池開発

(沖縄イノベーション技術構築事業)



利点

- 高容量・軽量
- 空気中で安定：長期保存
(災害対策・輸出可)
- 加水分解：使用後は肥料
- 水素の出し方が選べる
(水、熱、アルコール)

※加水分解型から開発中

大型化→熱分解型を開発

アンモニアボラン実用化への課題

材料としての課題: そのままでは使えない

- 触媒が高価(加水分解) → 加水分解触媒の開発
- 不純物の放出(熱・加水分解) → 除去フィルター開発
- 水素加圧での水素化不可(熱・加水分解) → 再生法の開発
- 遅い合成速度・処理工程が多い → 合成法の開発
- 比較的遅い水素放出速度(熱分解) → 水素放出法の開発

↑
化学的アプローチで解決

↓ どうしても解決できない場合

エンジニアリング的アプローチで解決(製品化)

課題解決 = 新たなサイエンス & 商品化

本技術

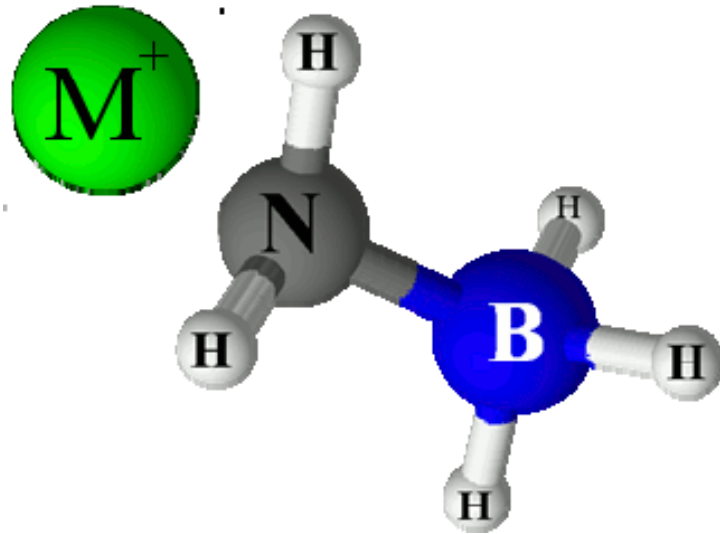
燃料電池接続試験（既存技術の組み合わせ）



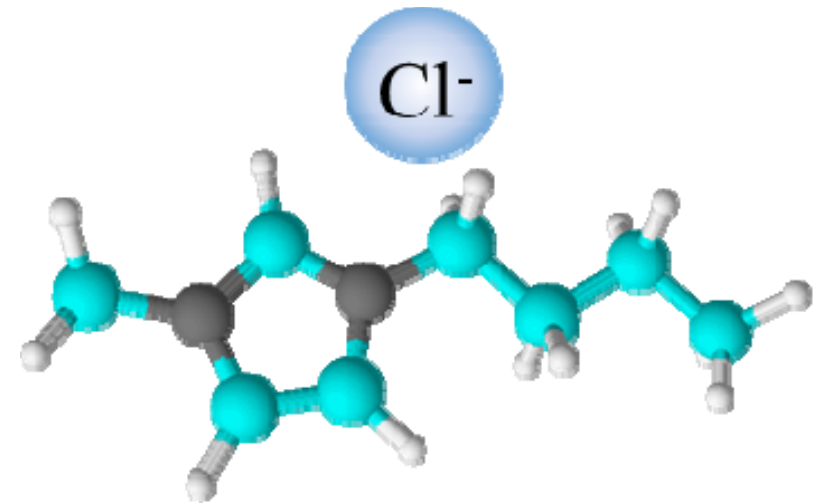
問題は熱分解

アンモニアボラン熱分解の改善策

(水素放出反応促進 & 不純物抑制)



金属アミドボラン (MAB)

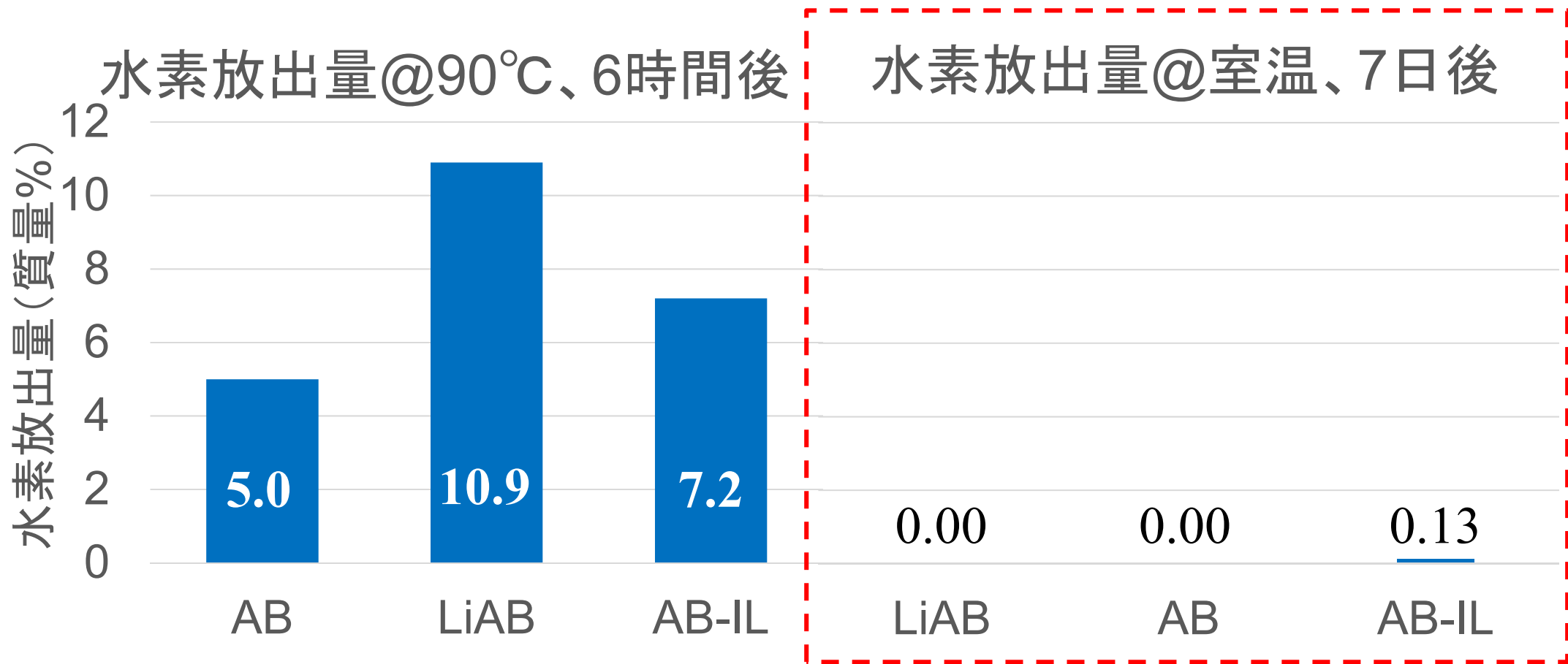


イオン液体 (IL)

どれも水素放出速度が遅い

MABとILに注目

従来技術の比較



- 90°C: 水素放出量は多い(ただし6時間)→目標は60 °C
- 室温: ほぼ水素出ない

更に速く水素を出す必要あり

※ポータブル電源: 1~2時間で満充電

技術発展のアイデア

改善策の組み合わせ

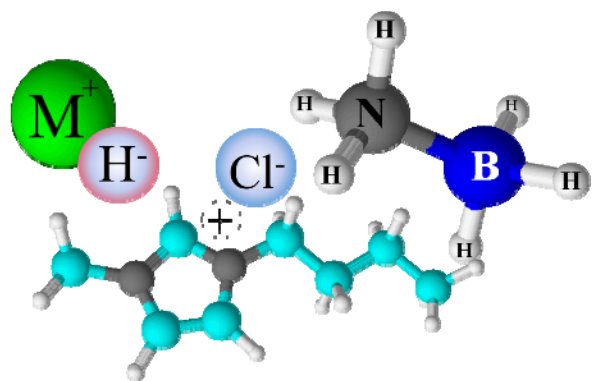
金属アミドボラン
(MAB)

+

アンモニアボラン-
イオン液体 (AB-IL)

金属アミドボラン-イオン液体
(MAB-IL)

合成時の水素を利用
(=IL中でMAB合成)



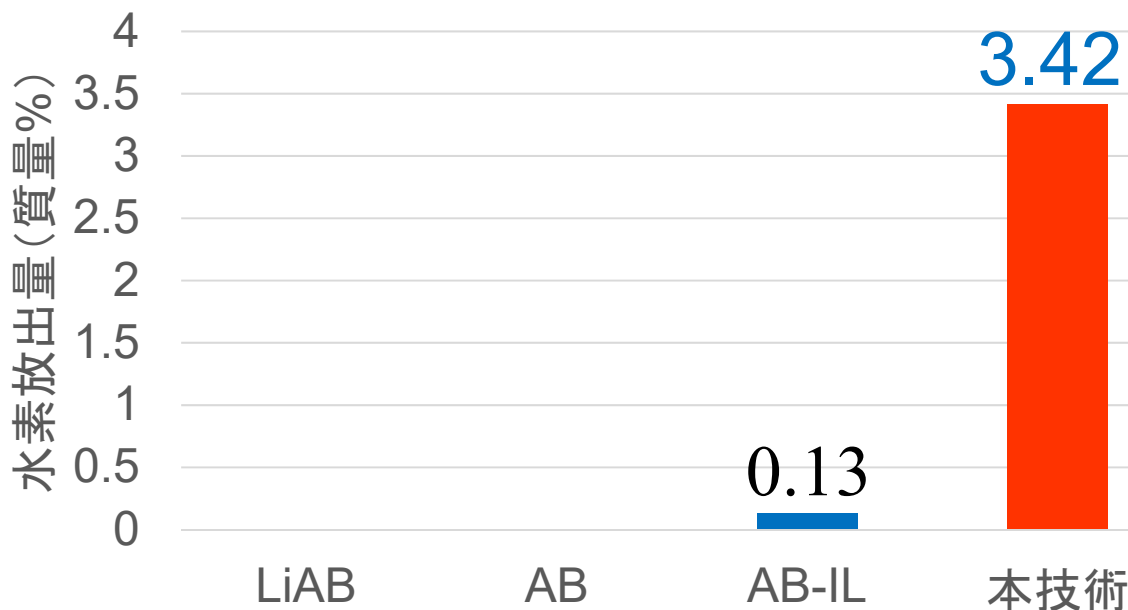
MH-AB-IL

目標: 60 °C以下、5質量%以上の水素放出

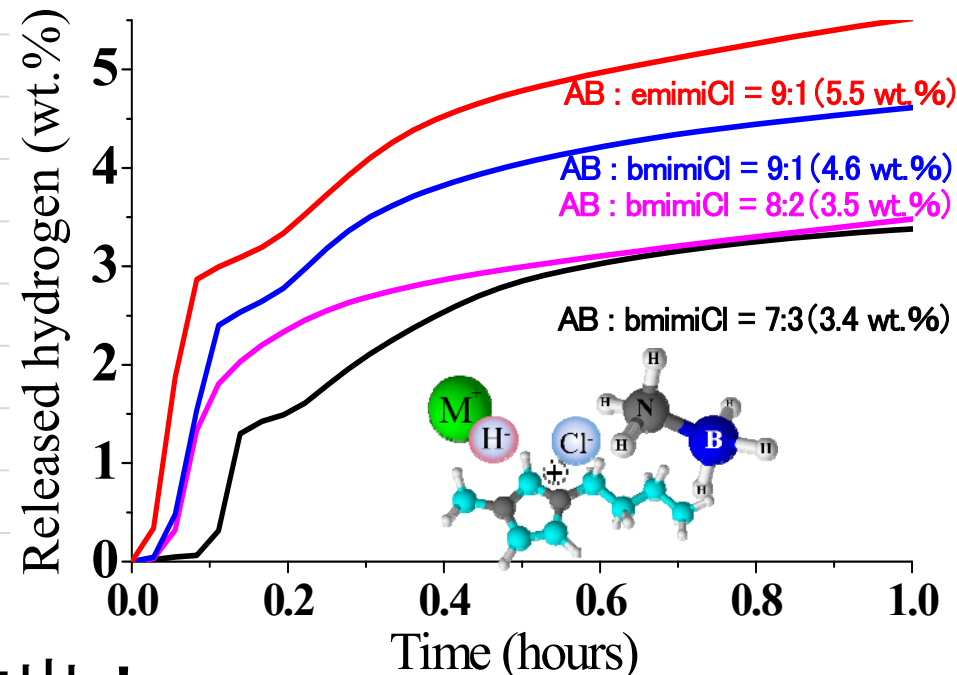
本技術の性能

水素化物・イオン液体・アンモニアボランを混ぜる

水素放出量@室温、7日後



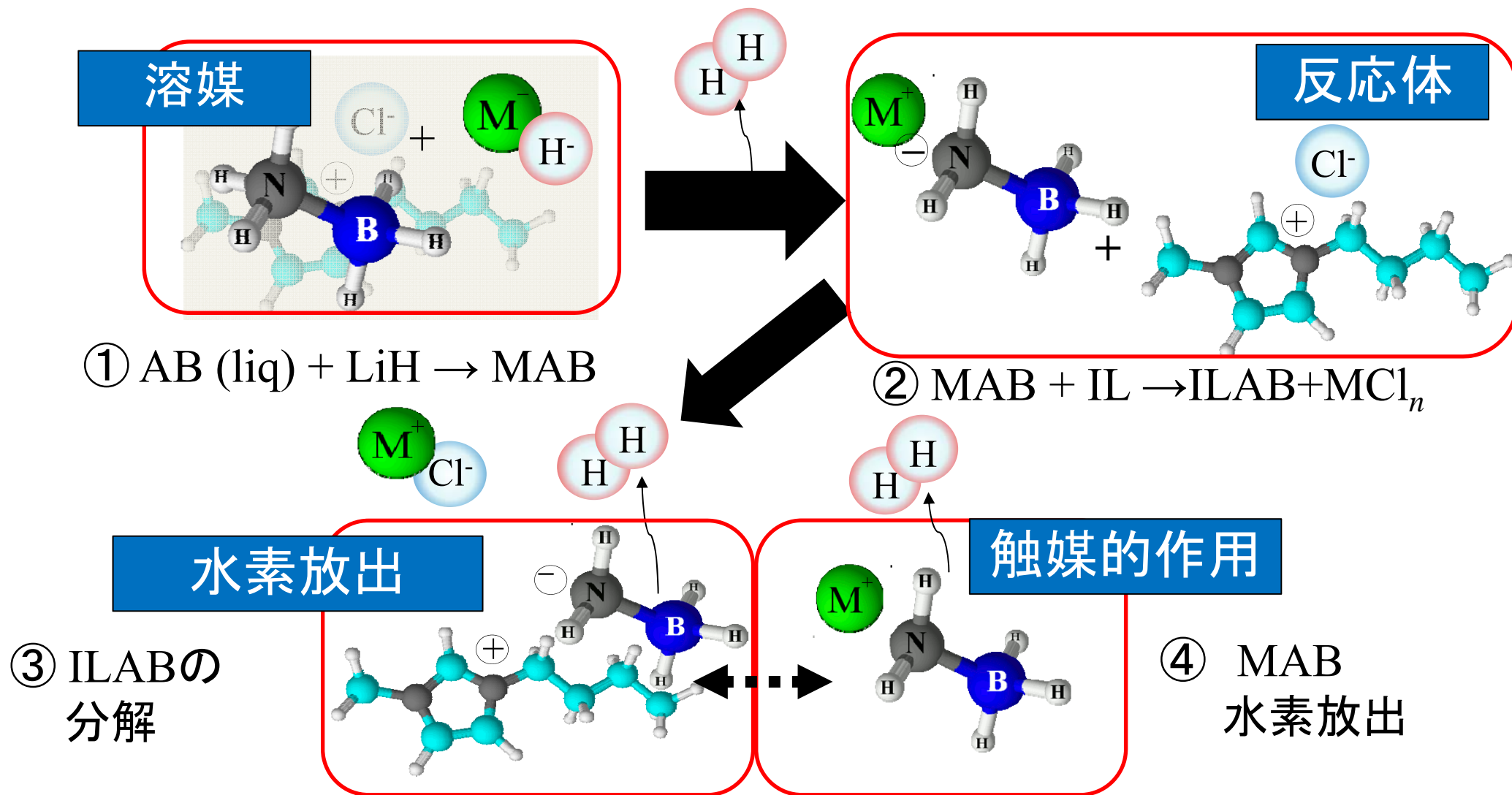
60°Cでの水素放出速度



- 原料を混ぜる → 室温でも水素放出！
- 60 °Cで1時間・5.5質量%水素放出を達成！（24 hで7.1質量%）
- 水素中のアンモニア濃度
従来：～200 ppm → 本技術：< 1ppm@室温、～200ppm@60°C

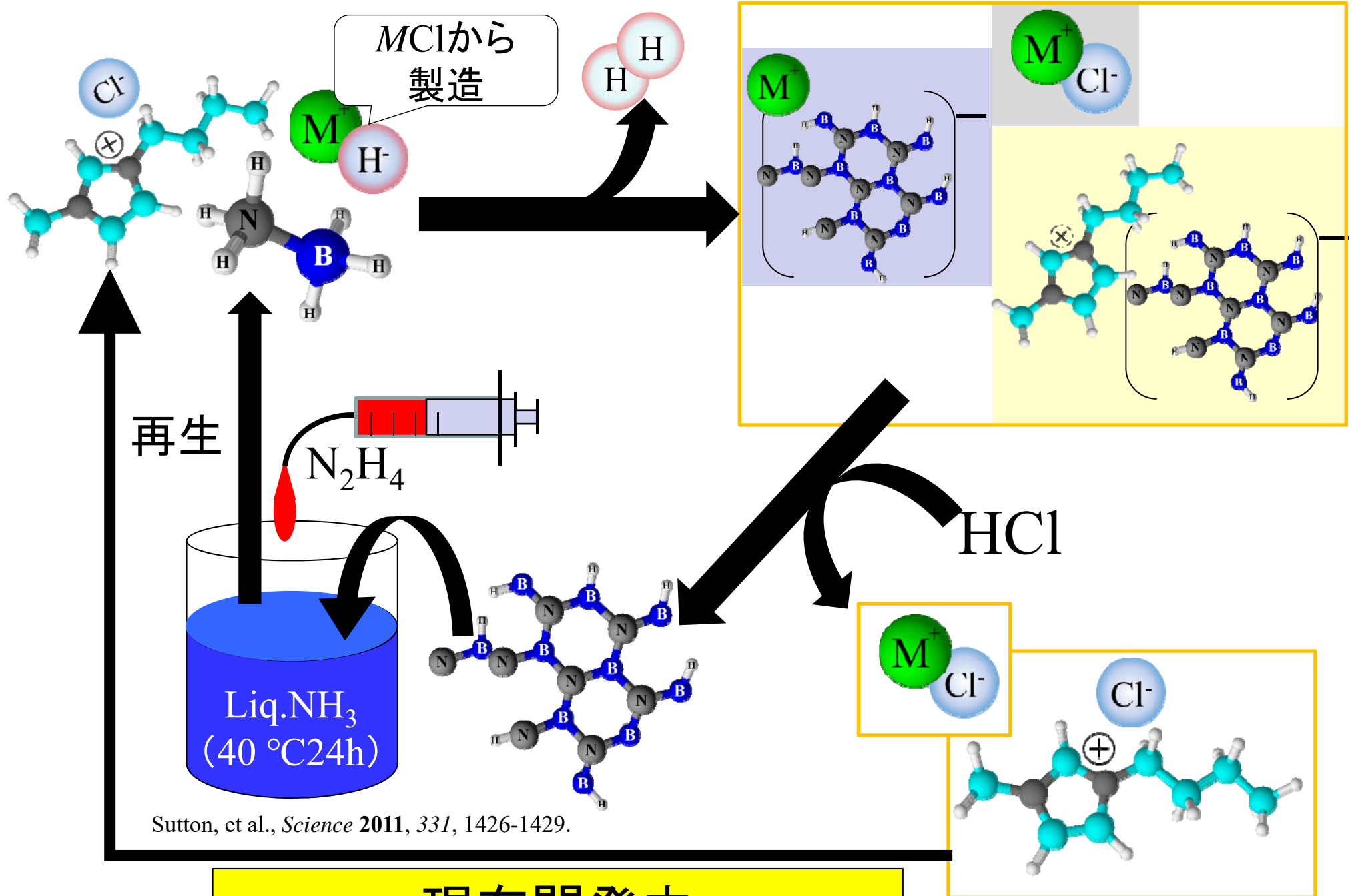
更なる性能向上に向けて開発中

水素放出速度改善の理由



ILが4つの役割を担う反応

リサイクル性: 水素を可逆的に出し入れ可能



Sutton, et al., *Science* 2011, 331, 1426-1429.

現在開発中

目指す商品の構想

熱分解 → 中型以上(大量・リサイクルを考慮)

- 屋台・露点の電源(FCの静音性) → 騒音緩和、事故防止
- EVのレンジエクステンダー(高体積・重量密度)
 - 「電欠」や充電ステーション混雑の緩和
- 移動型水素ステーション(高体積・重量密度)
 - 水素ステーションの無い地域へ
- 家庭用～大型施設・病院の非常用電源(長期保存性)
 - 燃料を長期買いかえる必要無し(⇔ ガソリン:1～2年)

他用途へ応用可

※市場・収益性を考えて選択・商品開発

実用化に向けた課題・やるべきこと

課題

- 更なる水素放出量の向上(10質量%以上)
- 60 °Cでのアンモニア濃度低減
- 水素放出速度の制御(=FCへの流量調節)
- コスト低減(特にAB → 10円/gを目標)
- 低コスト・簡便なりサイクル(水素再充填)法の開発

やるべきこと

- 大型化(容器・システムの考案)
- 高圧(70MPa)のデモンストレーション
- 固体高分子FCへの発電実験

実用化への道筋は明確

産学連携の経歴

- 2016年- 沖縄県イノベーション技術構築事業に採択
(現在:4社2機関と連携)
- 2019年- 1社と水素生成・輸送用容器の共同研究開始

連携したい企業

- アンモニアボラン量産・水素再充填の共同開発
- 実証事業の展開
- 法令(PRTR法、水質汚濁防止法、消防法など) 検証と対策の検討
- マーケティング、市場調査・販売戦略

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 水素発生法
- 出願番号 : 特開2018-184340
- 出願人 : 琉球大学
- 発明者 : 中川鉄水、佐次田頌

お問い合わせ先

琉球大学 総合企画戦略部地域連携推進課 産学連携推進係

TEL 098-895-8031

FAX 098-895-8185

e-mail sangaku@acs.u-ryukyu.ac.jp