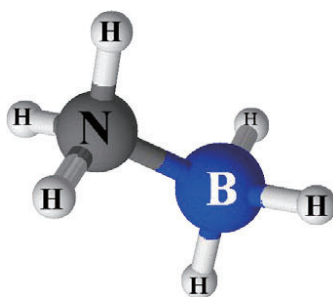


# アンモニアボランの高機能化に関する論文掲載

理学部海洋自然科学科化学系  
准教授 中川鉄水



琉球大学  
水素研

## 水素エネルギーの重要性

### 経産省、エネ庁を今夏組織改編

### 水素・アンモニア課新設

**GXを推進**

経済産業省は2023年夏をめどに資源エネルギー庁に水素・アンモニア課を新設する方針だ。水素とアンモニアは燃やしても保を担う石油・天然ガスと異なり、再生可能エネルギーを燃料資源開発課に変えない。石炭や天然ガスに混ぜるなどして使えばCO<sub>2</sub>の排出を減らせる。再生可能エネルギーの導入量の多い国や地域でつくった水素やアンモニアの活用に向けた新しい資源外交も新組織で推進する。

22日に開いた総合資源エネルギー調査会（経産相の諮問機関）資源（燃料分科会）で改編案を示した。いずれも仮称で、関係法令を改正して正式に

※日経新聞2023年2月23日

水素利活用は  
全国・全世界でトレンド

### 水素・アンモニア

日米豪印の4カ国の枠組み「Quad（クワッド）」は13日、オーストラリアのシドニーで初のエネルギー相会合を開いた。燃料として使う際に二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）が出ない水素やアンモニアの活用に向けた技術開発を進めることで一致した。蓄電池のサプライチェーン（供給網）構築での協力も確認した。

萩生田光一経済産業相、米国のグランホルム・エネルギー長官、オーストラリアのボーウェン気候変動エネルギー相、インドのシン電力相兼新・再生可能エネルギー相が出席した。

### 日米豪印で技術開発 エネ相初会合 対口は踏み込まず

※日経新聞2022年7月14日

### 燃料水素の地産地消検討

#### 沖電など3社が調査

中電電力（中電）が、燃料水素の地産地消に向けた調査を実施している。燃料水素の地産地消は、再生可能エネルギー（太陽光、風力）で水を電気分解して水素を生産し、その場で消費する方式だが、中電が「燃料水素の地産地消」を推進している。燃料水素の地産地消は、再生可能エネルギー（太陽光、風力）で水を電気分解して水素を生産し、その場で消費する方式だが、中電が「燃料水素の地産地消」を推進している。

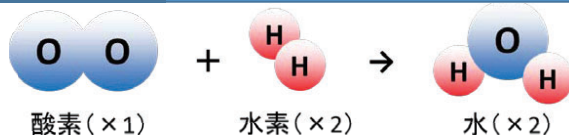
#### CO<sub>2</sub>排出削減探る

燃料水素の地産地消は、再生可能エネルギー（太陽光、風力）で水を電気分解して水素を生産し、その場で消費する方式だが、中電が「燃料水素の地産地消」を推進している。

※沖縄タイムス2021年12月17日

# 水素の利点

・ クリーン：燃やすと水になる



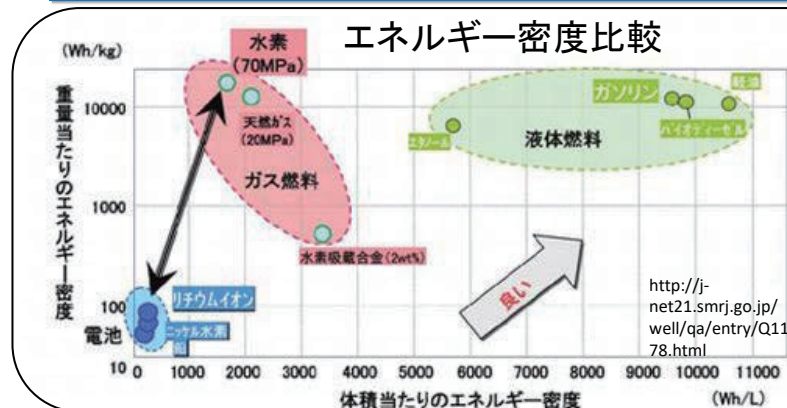
・ どこでも、たくさん

・ 長く使える、保存できる



- 電気：貯められない ⚡
- 電池：自己放電でロス 🔋
- 化石燃料：将来無くなる ⛽

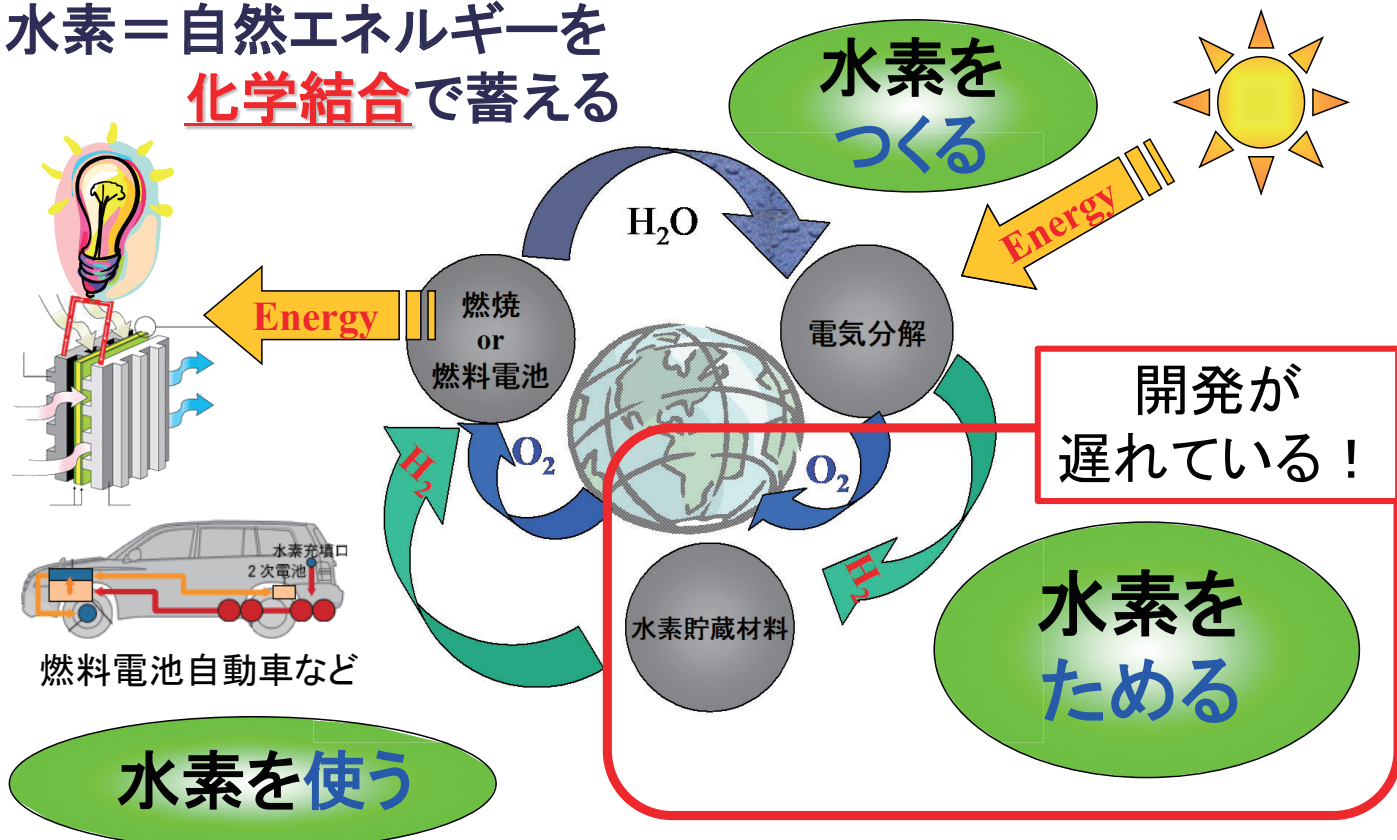
・ 高エネルギー（軽いのにパワフル）



- 水素 >> 電池
- 重量エネルギー密度は化石燃料以上
- 体積エネルギー密度も技術的に改善可

## 水素エネルギー社会を作るには

水素 = 自然エネルギーを 化学結合 で蓄える

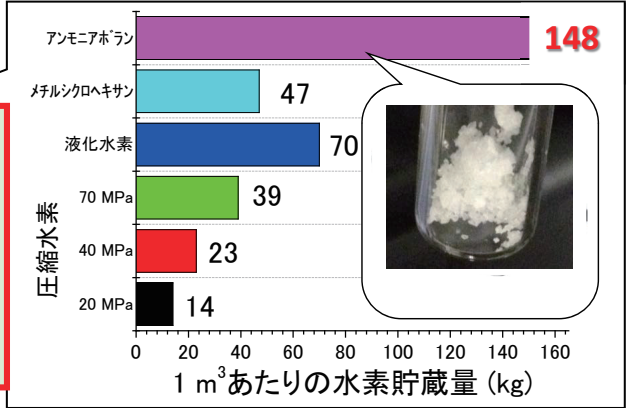


すべての技術を「使える」ようにしたい

# アンモニアボラン = 高密度で水素を貯める

## 工業的利点

- **高水素密度 (19.5wt%)**
- 簡便に合成可 (プラント化容易)
- 空気中で安定 (酸・触媒を除く)
- 簡便に水素放出 (熱、加水分解)



## 長期保存・分散型FCに有利

### 他用途でも利用可

#### ➤ ジェット燃料

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

#### ➤ 窒化ホウ素の原料

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

#### ➤ 還元剤

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

## 課題

- **遅い水素放出速度 (温度)**
- 水素を入れ直しにくい
- 価格 (大量合成できていない)
- 保存性・安全性・基礎物性等 基礎情報が不足

## 課題解決で実用化を目指す

# アンモニアボランの実用化プロジェクト

## 水素のもと「アンモニアボラン」を分散型FCの水素源に

### 小スケール

沖縄科学技術イノベーション構築事業 (H29~R1年度)



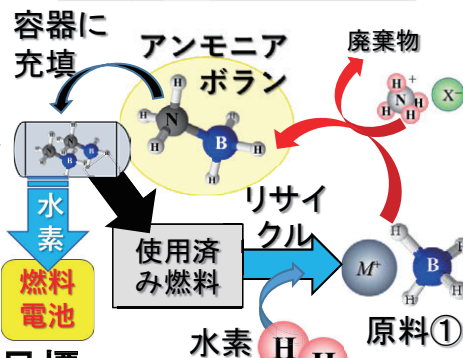
目標価格  
装置: 2万以内  
材料: 100円/個

※教育用FCキット発売予定

### 中スケール

NEDOプロジェクト (R2~R4年度予定)

#### 家庭用FC装置への水素源



目標  
容器: 1万円 (FCは別)  
材料: 10円/g

※水素発生装置・容器開発

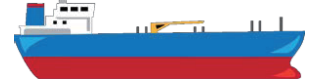
### 大スケール

プロジェクト未定 (R5年度以降)

#### 移動式水素ステーション



#### 水素輸送



#### 非常用電源 (大型施設)



## 段階的にスケールアップ

## 目的:アンモニアボランを用いた1 kW級FC用水素供給装置開発

### 既存技術との比較

アンモニアボラン	既存技術
常圧貯蔵	700気圧 (高压タンク)
大気中・ 長期保存可	空気非接触 (合金・軽元素系)
高密度 (最大20質量%)	5質量% (高压タンク)

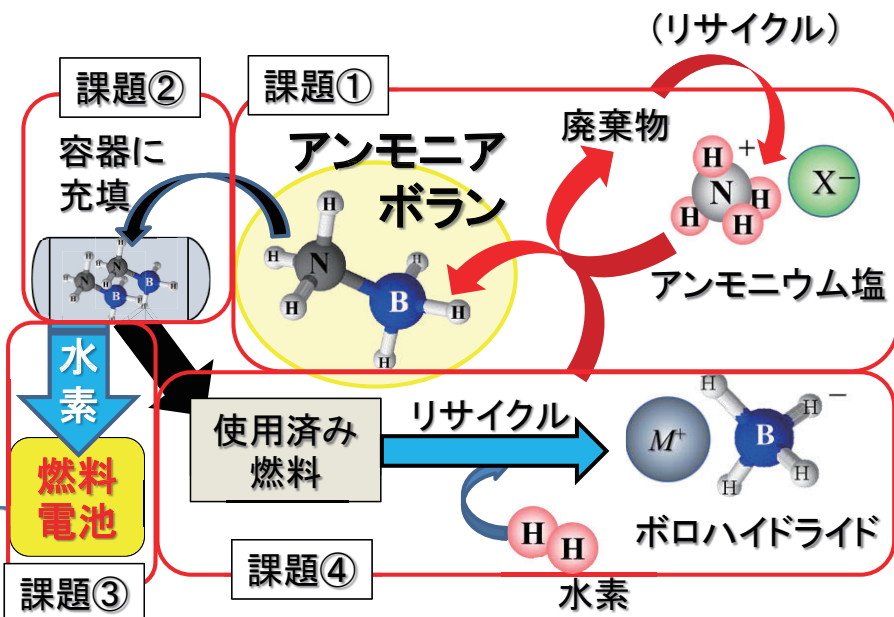


### 課題・目標

- ① 10 kg/日製造・原価10円/g
- ② 大量輸送技術・輸送容器開発
- ③ 水素17 L/minを安定供給
- ④ 低コストリサイクル技術の開発

## ABを用いた1 kW級FC用水素供給タンク製品化

※高压タンク利用が困難な場所から拡大



## アンモニアボラン研究開発の意義

### 用途



### 実施意義

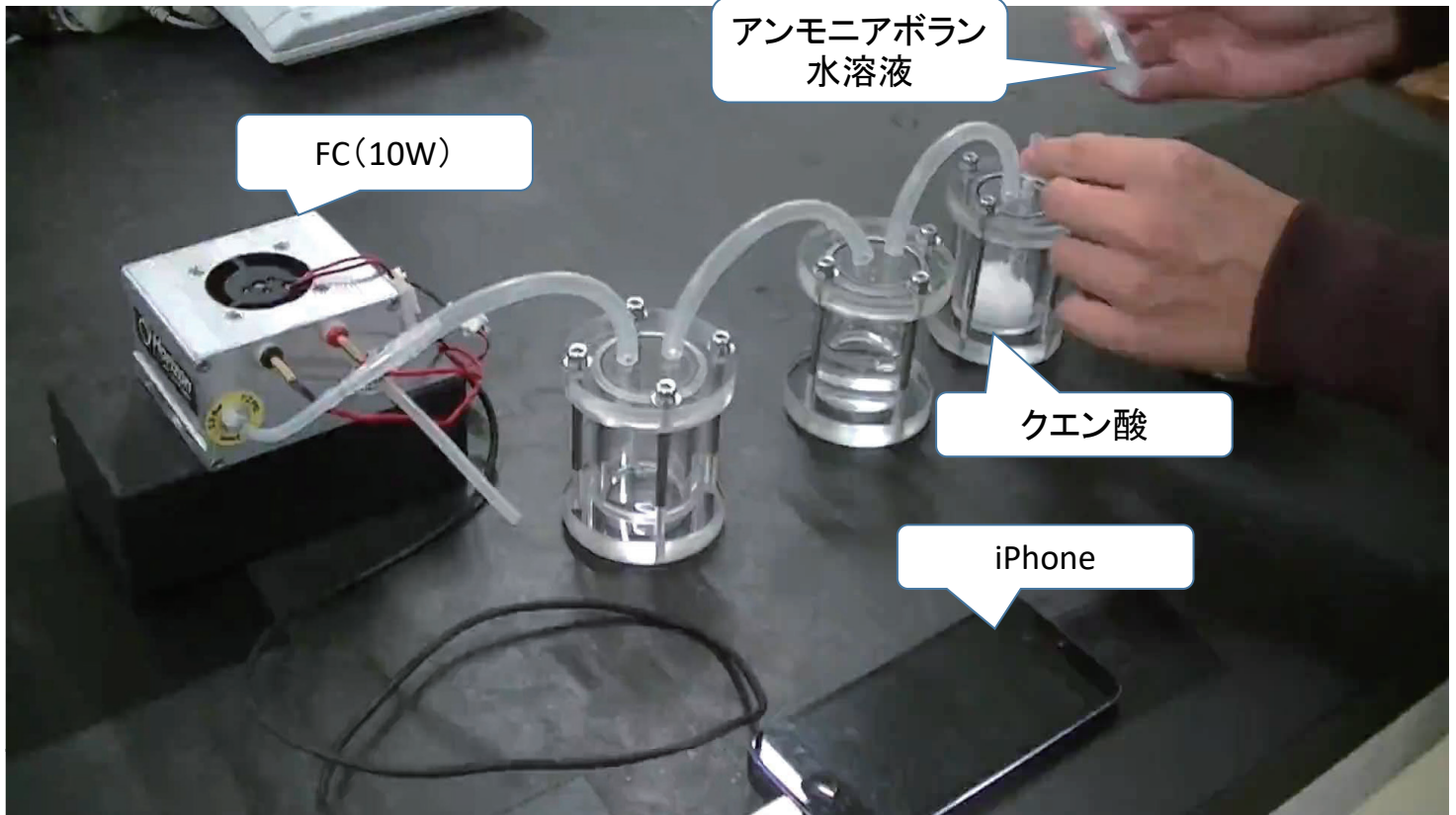
- 将来普及する1 kW級FC給電機の選択肢を広げる  
→ **高压タンク・合金が使いづらい場所** (スペース、高压規制など)、BCP (長期間保存)、移動式水素ST、長距離輸送 (エネキャリ)
- 知見を活かす: 小型 (<100W)、大型 (>10kW) へ横展開
- 低コスト化 → **化成品利用も副次的に増加** → 新産業の活性化

還元剤、半導体フィラー等

**技術開発→製品開発→商品化の道筋を固める**

# アンモニアボラン最近の成果：発電デモ

加水分解（犠牲試薬型：クエン酸）で発電（10 W） → iPhone充電

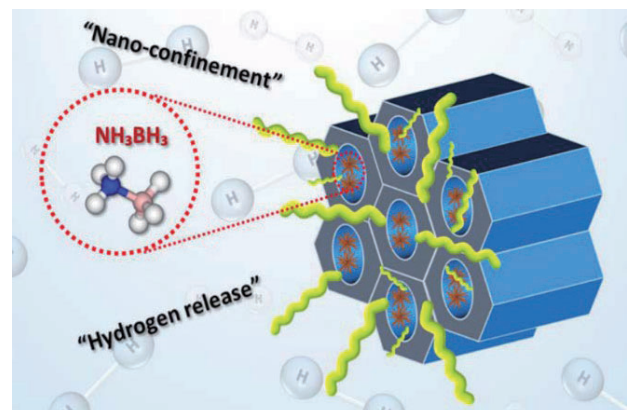
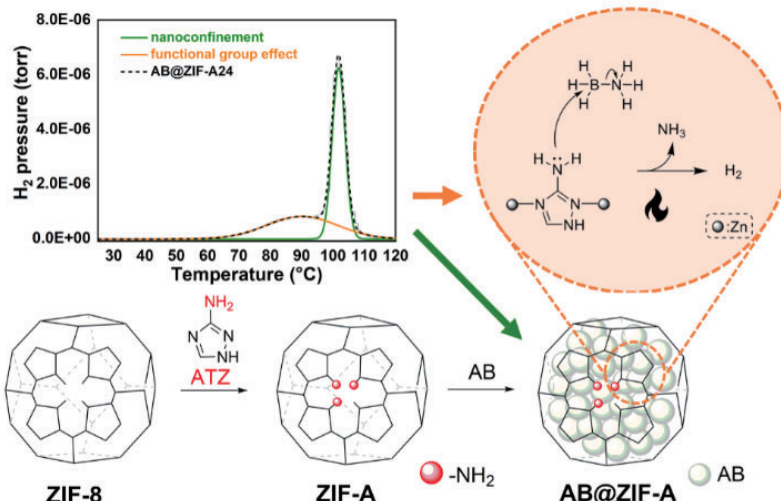


スケールアップ装置を開発中

# 今回の成果：MOFへアンモニアボランを入れる

アンモニアボランをMOFに閉じ込め → 水素放出・再生向上

※台湾陽明交通大との共同研究



- MOF＝ナノメートルの穴を持つ材料
- アンモニアボラン分子を穴に入れる → 分子同士のネットワークを切る → 不安定化（＝水素放出低温化）& 不純物が減る & 再生が簡単
- 成果：**特殊な環境の穴にアンモニアボランを閉じ込め高機能化**
- ACS Sustainable Chemistry & Engineering (IF9)に掲載

実用化へ一歩前進

## PRESS RELEASE

令和 5 年 4 月 17 日  
琉 球 大 学

### 水素を貯める材料の高性能化に成功

～水素のもと「アンモニアボラン」と多孔質材料の組み合わせで水素出し入れが容易になることを発見～

琉球大学理工学研究科海洋自然科学専攻大学院生の Ankit Kumar 氏および理学部の中川鉄水准教授は、国立陽明交通大学（台湾）の王誠佑准教授との共同研究により、水素貯蔵材料のアンモニアボランが容易に水素放出・再充填（再生）する現象を発見しました。この成果は、米国化学会の学術雑誌「ACS Sustainable Chemistry & Engineering」誌（インパクトファクター9）に掲載されました。

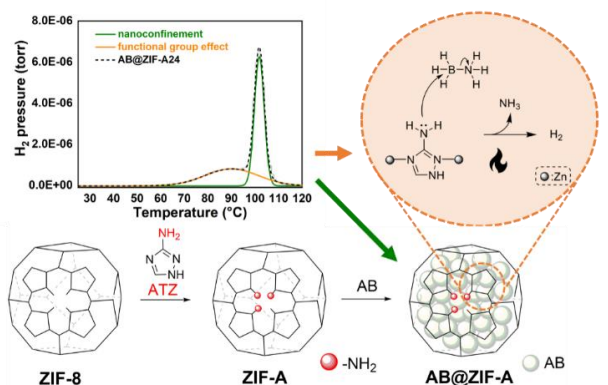
本件に関する取材については、下記のとおりになりますので、よろしくお願いいたします。

#### <発表のポイント>

◆成果：水素を高密度で貯めるアンモニアボランを多孔質材料の微細な穴に閉じ込めると水素放出・再充填（再生）が容易に進むことを明らかにした。

◆新規性：低温で水素を放出することと、通常より多くのアンモニアボランが再生できることを発見した。

◆社会的意義／将来の展望：より詳細なメカニズムを解明することで、アンモニアボランの燃料電池用水素源として利用できる可能性がある。



記

日 時：随時連絡可

場 所：琉球大学 理学部 海洋自然科学科化学系

内容等：別紙参照ください

## PRESS RELEASE

(別紙)

### <発表概要>

#### ①研究背景

アンモニアボラン (化学式  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ 、略称 AB、図 1(a)) は、自身に水素を 19.6 質量% (水素吸蔵合金 (注 1) の 10 倍)、 $146 \text{ g H}_2/\text{L}$  (液体水素の 2 倍) という高密度で貯められる材料で、燃料電池の水素源として期待されている。しかし AB は水素を出す温度が実用化目標よりも高いこととアンモニアなどの不純物を放出すること、そして通常の水素放出方法では水素再充填 (再生) 反応が進行しにくいことが課題である。同グループでは、これまで様々な AB を利用した物質の再生反応の研究と、多孔質材料である MOF (金属有機構造体) (注 2) の非常に小さな穴 (ナノメートル (注 3) 程度の大きさ) に AB を閉じ込めて水素放出反応を行う研究を行っていた。

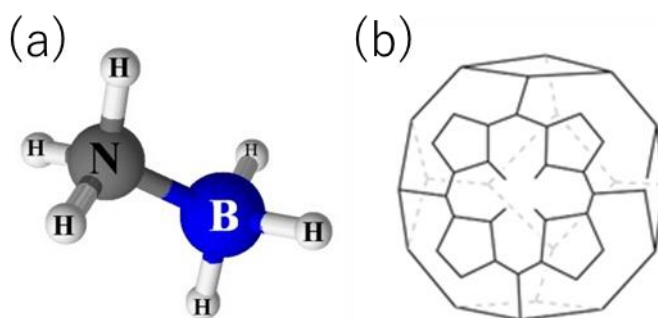


図 1. (a)アンモニアボラン、(b)ZIF-8

#### ②研究内容

国立陽明交通大学の王准教授らは ZIF-8 という MOF の一種 (図 1(b)) にトリアゾール系物質 (3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、略称 ATZ、注 4) を化合させて ZIF-8 の微細な穴に特殊な反応場を作った。そこに AB を閉じ込めることで AB を更に不安定化させ、水素の放出温度低下を狙った (図 2)。



その結果、水素放出開始温度が最大  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  (AB のみだと  $110\sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$ ) まで低下し、更に不純物の放出量が劇的に減り、AB に添加しない状態よりも得られる水素量が向上した (理論量の  $34\%\rightarrow 81\%$ )。また ATZ を化合した ZIF-8 は、水素放出後の AB を洗い流し再利用できる他、再生反応で使用するアンモニアやヒドラジン (注 5) にも反応しなかったため、繰り返し利用可能な安定な材料であることが明らかになった。また、AB を通常の ZIF-8 に閉



## PRESS RELEASE

じ込めた状態では再生反応がほとんど進行しなかった（約 1.3%）が、ATZ を化合した ZIF-8 に閉じ込めた場合は 4 倍弱（約 4.9%）の AB が再生した。また今回の結果では、ヒドラジンは再生反応に関与せず、アンモニアのみで再生できることが明らかになった。

本研究では、現状再生率が低い、反応場を制御した微細な穴に AB を閉じ込めることで水素放出・再生反応が容易に進む可能性を示した世界初の成果である。このメカニズムを詳細に明らかにし、AB が完全に再生できる条件を明らかにすれば、AB を燃料電池の水素源としての利用が現実味を帯びてくると考えられる。

### ③今後の予定

今後は様々な MOF を用いて AB を水素放出・再生反応を行い、穴の大きさや反応場の状態が与える影響を系統的に調査し、法則性を明らかにする予定である。また、ヒドラジンが再生反応に関与しなかった理由を調査し、より高効率に再生反応が進行する条件を、再生用試薬の探索を含めて検討する。

### <用語解説>

（注 1）水素吸蔵合金

Ni-MH 電池などに利用されている、水素を自由に出し入れ可能な金属。

（注 2）MOF

赤血球のヘモグロビンや植物の光合成を行う葉緑体のクロロフィルなどと同じように金属と有機物が結合した物質。非常に微小な穴を持ち、触媒やガス吸着など様々な用途に利用が期待されている。

（注 3）ナノメートル

ミリメートル（mm）の 100 万分の 1 の大きさ。ウィルスは約 100 ナノメートル程度。

（注 4）トリアゾール

窒素を 3 つ持っている五角形の有機物で、この仲間が化合した物質が医薬品などに利用されることがある。

（注 5）ヒドラジン

化学式  $N_2H_4$  で表される物質で、他の物質を還元する効果がある。今回の研究では水素放出後の物質に水素を与えて再生する効果を期待していた。

### <論文情報>

(1) 論文タイトル

Recyclable dehydrogenation/regeneration of ammonia borane nanoconfined in amino-functionalized ZIF-8 with 3-amino-1,2,4-triazole (3-アミノ-1,2,4 トリアゾールを修飾した ZIF-8 にナノ内包した ammonia ボランの繰り返し可能な水素放出・再生反応)

(2) 雑誌名





## PRESS RELEASE

---

ACS Sustainable Chemistry & Engineering

(3) 著者

Guan-Lin Li, Ankit Kumar Tripathi, Hao Chan, Sung-Tzu Chen, Jui-Ting Chang, Tessui Nakagawa,\* Cheng-Yu Wang\*

(4) DOI 番号

<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c06036>

(5) アブストラクト URL

<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acssuschemeng.2c06036>