

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年1月19日(19.01.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/286830 A1

(51) 国際特許分類:

C01B 6/00 (2006.01) H01M 8/065 (2016.01)
C01B 3/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/027687

(22) 国際出願日: 2022年7月14日(14.07.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2021-117864 2021年7月16日(16.07.2021) JP

(71) 出願人: 国立大学法人東京工業大学
(TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) [JP/
JP]; 〒1528550 東京都目黒区大岡山二丁目
1 2 番 1 号 Tokyo (JP). 国立大学法人筑
波大学 (UNIVERSITY OF TSUKUBA) [JP/JP];
〒3058577 茨城県つくば市天王台一丁目 1 番
1 Ibaraki (JP). 国立大学法人大阪大学 (OSAKA

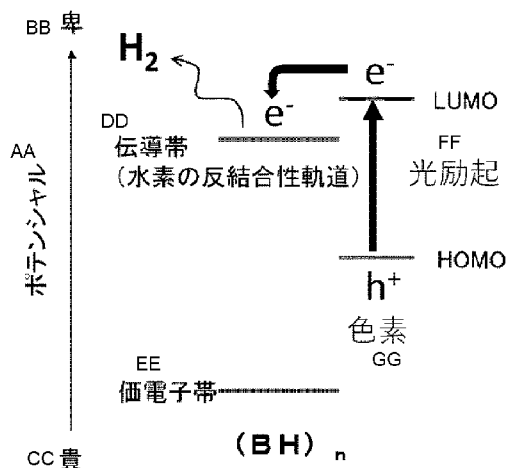
UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田
市山田丘 1 番 1 号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 宮内 雅浩 (MIYAUCHI Masahiro);
〒1528550 東京都目黒区大岡山二丁目 1 2 番 1
号 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 島
田 知佳 (SHIMADA Chika); 〒1528550 東京都目
黒区大岡山二丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人東京
工業大学内 Tokyo (JP). 山口 晃 (YAMAGUCHI
Akira); 〒1528550 東京都目黒区大岡山二丁目
1 2 番 1 号 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo
(JP). 近藤 剛弘 (KONDO Takahiro); 〒3058577
茨城県つくば市天王台一丁目 1 番 1 国立大学
法人筑波大学内 Ibaraki (JP). 剣 隼人 (TSURUGI
Hayato); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘 1 番 1
号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 家入 健 (IEIRI Takeshi); 〒2210835 神
奈川県横浜市神奈川区鶴屋町三丁目 3

(54) Title: BOROHYDRIDE-CONTAINING COMPOSITION, HYDROGEN GENERATION SYSTEM AND FUEL CELL SYSTEM

(54) 発明の名称: ホウ化水素含有組成物、水素発生システムおよび燃料電池システム



AA Potential
BB Low
CC High
DD Conduction band (antibonding orbital of hydrogen)
EE Valence band
FF Photoexcitation
GG Dye

(57) Abstract: The present invention provides: a borohydride-containing composition which enables further improvement in the performance of a hydrogen supply source that uses a borohydride-containing sheet; a hydrogen generation system; and a fuel cell system. A borohydride-containing composition according to the present invention comprises: a borohydride-containing sheet which has a two-dimensional network that is composed of $(BH)_n$ (wherein $n \geq 4$, provided that n is an integer); and an electron donor. At least some of the electron donor is supported by the borohydride-containing sheet; electrons of the electron donor are supplied to the borohydride-containing sheet by external stimuli; and hydrogen is generated from the borohydride-containing sheet into which the electrons have been injected.

(57) 要約: ホウ化水素含有シートを用いた水素供給源の更なる性能向上を実現するホウ化水素含有組成物、水素発生システムおよび燃料電池システムを提供する。本発明に係るホウ化水素含有組成物は、 $(BH)_n$ ($n \geq 4$ 、但し n は整数) からなる二次元ネットワークを有するホウ化水素含有シートと、電子供与体とを含有する。電子供与体の少なくとも一部が、ホウ化水素含有シートに担持され、外部刺激により、電子供与体の電子がホウ化水素含有シートに供給され、当該電子が注入されたホウ化水素含有シートから水素が発生する。

[続葉有]

3 番 8 アサヒビルディング 5 階 響 国 際
特許事務所 Kanagawa (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

ホウ化水素含有組成物、水素発生システムおよび燃料電池システム

技術分野

[0001] 本発明は、ホウ化水素含有組成物および水素発生システムに関する。また、前記水素発生システムを用いた燃料電池システムに関する。

背景技術

[0002] 水素は、燃焼又は反応により排出される物質が水であるため、クリーンエネルギーとして注目されている。水素供給源として従来より高圧ボンベが用いられてきたが、爆発性のある気体であることから、安全性の高い水素供給システムの技術開発が精力的にすすめられている。

[0003] 燃料電池用水素供給方法として、水素吸蔵合金を用いる方法が開示されている（特許文献１）。また、本発明者らは、先般、 200°C 以下の比較的低温の熱処理によって水素を取り出せるホウ化水素含有シート（非特許文献１，特許文献２）を提案した。更に、ホウ化水素含有シートにおいて、室温の温和な条件で紫外線照射によって簡便に水素を放出する方法を報告した（特許文献３）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開 $2005-063703$ 号公報
特許文献２：国際公開第 $2018/074518$ 号
特許文献３：特開 $2019-218251$ 号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献１：Kondo T., Miyauchi M. et al., Photoinduced hydrogen release from hydrogen boride sheets, Nature Communications, 10, 4880 (2019).

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ホウ化水素含有シートは、単位質量あたりの水素貯蔵能力が凡そ8.5 wt %と高く、軽量性にも優れるので、水素供給源として、実用化に向けたホウ化水素含有シートの更なる性能向上が望まれる。

本発明は上記背景に鑑みてなされたものであり、ホウ化水素含有シートを用いた水素供給源の更なる性能向上、水素生成の省エネルギー化を実現するホウ化水素含有組成物、水素発生システムおよび燃料電池システムを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らが鋭意検討を重ねたところ、以下の態様において、本発明の課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

[1] : $(BH)_n$ ($n \geq 4$ 、但し n は整数) からなる二次元ネットワークを有するホウ化水素含有シートと、電子供与体とを含有し、

前記電子供与体の少なくとも一部が、前記ホウ化水素含有シートの表面に担持され、

外部刺激により、前記電子供与体の電子が前記ホウ化水素含有シートに供給され、当該電子が注入された前記ホウ化水素含有シートから水素が発生するホウ化水素含有組成物。

[2] : 前記電子供与体のLUMO（最低空軌道）または伝導帯準位が前記ホウ化水素含有シートの伝導帯準位より卑であることを特徴とする[1]記載のホウ化水素含有組成物。

[3] : 前記電子供与体は可視光線により励起され、前記励起された電子を前記ホウ化水素含有シートに供給することにより前記ホウ化水素含有シートから水素が発生する[1]または[2]記載のホウ化水素含有組成物。

[4] : 前記電子供与体は、有機化合物であることを特徴とする[1]～[3]のいずれかに記載のホウ化水素含有組成物。

[5] : 前記電子供与体は、カルボキシ基、ホスホノ基およびスルホン酸基の少なくともいずれかを有していることを特徴とする[1]～[4]のい

ずれかに記載のホウ化水素含有組成物。

〔６〕： 溶媒を含有することを特徴とする〔１〕～〔５〕のいずれかに記載のホウ化水素含有組成物。

〔７〕： 更に、正孔捕捉剤が含有されている〔１〕～〔６〕のいずれかに記載のホウ化水素含有組成物。

〔８〕： 前記正孔捕捉剤の酸化還元電位が、前記電子供与体のHOMO（最高被占軌道）または価電子帯準位よりも卑であることを特徴とする〔７〕に記載のホウ化水素含有組成物。

〔９〕： 更に、プロトン供与体を含むことを特徴とする〔１〕～〔８〕のいずれかに記載のホウ化水素含有組成物。

〔１０〕： 前記プロトン供与体が酸であることを特徴とする〔９〕記載のホウ化水素含有組成物。

〔１１〕： 〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載のホウ化水素含有組成物を含む水素発生システムであって、

ホウ化水素含有組成物と、

前記ホウ化水素含有組成物への外部刺激のオンオフを制御する制御部と、

外部に水素を取り出す水素発生部とを備える水素発生システム。

〔１２〕： 〔１１〕に記載の水素発生システム、および前記水素発生システムから水素が供給される燃料電池を備える燃料電池システム。

発明の効果

〔０００８〕 本発明によれば、ホウ化水素含有シートを用いた水素供給源の更なる性能向上、水素生成の省エネルギー化を実現するホウ化水素含有組成物、水素発生システムおよび燃料電池システムを提供できるという優れた効果を奏する。

図面の簡単な説明

〔０００９〕〔図１〕本実施形態に係る $(BH)_n$ ($n \geq 4$) からなる二次元ネットワークの局所構造を示す模式図。

〔図２〕本実施形態に係る $(BH)_n$ ($n \geq 4$) からなる二次元ネットワークの

局所構造を示す模式図。

[図3]本実施形態に係る $(BH)_n$ ($n \geq 4$) からなる二次元ネットワークの局所構造を示す模式図。

[図4]色素を用いた本組成物の水素放出メカニズムの一例を示す模式図。

[図5]半導体を用いた本組成物の水素放出メカニズムの一例を示す模式図。

[図6]金属を用いた本組成物の水素放出メカニズムの一例を示す模式図。

[図7]熱による本組成物の水素放出メカニズムの一例を示す模式図。

[図8]色素および正孔捕捉剤を用いた本組成物の水素放出メカニズムの一例を示す模式図。

[図9]色素、正孔捕捉剤およびプロトン供与体を用いた本組成物の水素放出メカニズムの一例を示す模式図。

[図10]色素、正孔捕捉剤およびプロトン供与体を用いた本組成物の水素放出メカニズムの他の一例を示す模式図。

[図11]第1実施形態に係る水素発生システムの要部の一例を示す模式図。

[図12]第2実施形態に係る水素発生システムの要部の一例を示す模式図。

[図13]第3実施形態に係る水素発生システムの要部の一例を示す模式図。

[図14]第4実施形態に係る水素発生システムの要部の一例を示す模式図。

[図15]第5実施形態に係る水素発生システムに用いるフィルムの一例を示す模式図。

[図16]実施例1の生成物の透過型電子顕微鏡写真。

[図17]実施例1の生成物のEELSの測定結果を示すグラフ。

[図18]実施例1の生成物のFTIRの測定結果を示すグラフ。

[図19]実施例1および比較例1の組成物のUV-Visスペクトル。

[図20]実施例4の組成物のUV-Visスペクトル。

[図21]実施例5の組成物のTEM像。

[図22]実施例6の組成物のTEM像。

[図23]実施例7の組成物のTEM像。

[図24]実施例8の組成物のTEM像。

[図25]水素ガス放出量の評価装置の模式的説明図。

[図26]水素ガス放出量の評価装置で用いる照射光のスペクトル。

[図27]実施例1等の組成物の可視光照射時間に対して水素ガス放出量をプロットしたグラフ。

[図28]実施例1の組成物のアクションスペクトルとUV-Vis吸収スペクトル。

[図29]実施例1の組成物の可視光照射強度と水素ガス放出量の結果を示すグラフ。

[図30]実施例2等の組成物の可視光照射時間に対して水素ガス放出量をプロットしたグラフ。

[図31]実施例1, 3の組成物の可視光照射時間に対する水素ガス放出量をプロットしたグラフ。

[図32]実施例1の組成物の可視光照射時間に対する水素ガス放出量をプロットしたグラフ（色素およびプロトン供与体を後添加の効果）。

[図33]実施例4の組成物への可視光照射時間に対する水素ガス放出量をプロットしたグラフ。

[図34]実施例9, 10等の組成物への可視光照射時間に対する水素ガス放出量をプロットしたグラフ。

[図35]比較例4, 5および参考例1の粉末状生成物のTauc-plotによるバンドギャップをプロットしたグラフ。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明を適用した実施形態の一例について説明する。なお、本発明の趣旨に合致する限り、他の実施形態も本発明の範疇に含まれる。また、以降の図における各部材のサイズや比率は、説明の便宜上のものであり、これに限定されるものではない。

[0011] 本実施形態のホウ化水素含有組成物（以下、本組成物ともいう）は、 $(BH)_n$ （ $n \geq 4$ 、但し n は整数）からなる二次元ネットワークを有する、シート状物質であるホウ化水素含有シート（以下、「ホウ化水素含有シート」ともいう）と、電子供与体を含有する。電子供与体の少なくとも一部が、ホウ

化水素含有シートの表面に担持されている。そして、外部刺激により、電子供与体の電子がホウ化水素含有シートに供給され、当該電子が注入されたホウ化水素含有シートから水素が発生する。

[0012] 本明細書において「担持」とは、ホウ化水素含有シートの表面に化学的に吸着している状態、或いはホウ化水素含有シートに物理的に付着している状態を含む。また、外部刺激とは、ホウ化水素含有組成物に一定の刺激を与えて電子供与体の電子をホウ化水素含有シートに供給して水素ガスを生じさせることができるものであればよい。具体例として、熱、赤外線、可視光線、紫外線、電子線のエネルギー線照射が挙げられる。

[0013] 本組成物によれば、ホウ化水素含有シートからの水素発生を誘起させる電子供与体を含有しているので、水素発生効率を高めることができる。また、電子供与体の種類の選定により、ニーズや用途に応じた外部刺激を選択できるという優れたメリットを有する。例えば、紫外線のみならず、太陽光や白色照明に多く含まれる可視光によって水素の放出が可能となるため、再生可能エネルギーや身の回りの照明を利用した水素放出材料として、広範な用途展開が期待できる。なお、本実施形態は、常温・常圧で水素を発生できるものであるが、加熱プロセスや加圧プロセスを併用することを排除するものではない。以下、各成分について詳細に説明する。

[0014] [ホウ化水素含有シート]

本明細書において「ホウ化水素含有シート」とは、 $(BH)_n$ ($n \geq 4$ 、但し n は整数) からなる二次元ネットワークを有しているシート状物質をいう。 $(BH)_n$ ($n \geq 4$) からなる二次元ネットワークは、ホウ素原子 (B) と水素原子 (H) がモル比で 1 : 1 の割合で形成される (非特許文献 1 参照)。

[0015] ホウ化水素含有シートは、 $(BH)_n$ ($n \geq 4$) からなる二次元ネットワークを有していればよく、 $(BH)_n$ ($n \geq 4$) からなる二次元ネットワークを主骨格とする化合物 (例えば、 $(BH)_n$ ($n \geq 4$) からなる二次元ネットワークの一部にドーパントを導入した化合物、末端が酸化物、炭化物、窒化物

、水酸化物、硫化物などにより封止されている化合物、末端に有機基が結合された化合物）を含む。ここで主骨格とは、当該化合物中のホウ化水素含有シートが含有される割合が80%以上である物質をいう。

[0016] 前記ドーパントとしては、例えば、炭素、窒素、酸素、フッ素、リン、硫黄、塩素、ヒ素、セレン、臭素、アンチモン、テルル、ヨウ素などの元素や、チタン、バナジウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウム、インジウム、スズ、イットリウム、ニオブ、モリブデン、タングステン、タンタル、鉛などの金属元素、また、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、金、イリジウム、白金などの貴金属元素からなる群より選択される少なくとも一つの元素が例示できる。

[0017] 図1～図3に、 $(BH)_n$ ($n \geq 4$) からなる二次元ネットワークの局所構造の模式図を示す。図1に示すように、二次元ネットワークは、ホウ素原子が六角形のハニカム状に配列し（前記ホウ素原子によって形成される六角形が接続してなる網目状をなし）、前記ホウ素原子のうち隣接する2つが同一の水素原子と結合する部位を有する。ホウ素原子が蜂の巣状（ハニカム状）のシート状の六角形格子構造を取り、シート状の上方および下方それぞれにおいて、図2、図3に示すように、1つの水素原子が六角形格子構造のホウ素原子のうちの隣接する2つのホウ素原子に対してブリッジ状に結合している。また、シート状の六角形格子構造を介して、その上方および下方で2つの水素原子が互いに対向する配置を有している。なお、ホウ化水素中の水素の配置は、長距離秩序性は有していなくてもよい。また、図2や図3のZ方向に原子同士の結合が傾いていたり、シート自体が曲がったりしている構造を形成したりしていてもよい。また、全ての水素原子が必ずしもブリッジ上に結合していなくてもよい。

[0018] ホウ化水素含有シートは、薄膜状の物質であり、単層でも複層からなってもよい。本実施形態のホウ化水素含有シートにおいて、上記の網目状の面構造を形成するホウ素原子（B）と水素原子（H）の総数は1000個以上である。

[0019] 隣り合う2つのホウ素原子（B）間の結合距離 d_1 （図1参照）は、例えば、 $0.155\text{ nm} \sim 0.190\text{ nm}$ である。また、Z方向から視認した際に、1つの水素原子（H）を介して、隣り合う2つのホウ素原子（B）間の結合距離 d_2 （図2参照）は、例えば $0.155\text{ nm} \sim 0.190\text{ nm}$ である。また、隣り合うホウ素原子（B）と水素原子（H）間の結合距離 d_3 （図2参照）は、例えば $0.12\text{ nm} \sim 0.15\text{ nm}$ である。

[0020] ホウ化水素含有シートの厚さは、例えば $0.2\text{ nm} \sim 10\text{ nm}$ である。ホウ化水素含有シートの少なくとも一方向の長さ（例えば、図1においてX方向またはY方向の長さ）は、 100 nm 以上であることが好ましい。少なくとも一方向の長さを 100 nm 以上とすることにより、電子材料、触媒の担体材料、触媒材料、超伝導材料等としてより有効にホウ化水素含有シートを利用できる。ホウ化水素含有シートの大きさ（面積）は、特に限定されず、任意の大きさに形成することができる。

[0021] 本実施形態のホウ化水素含有シートは、結晶構造を有する物質である。また、本実施形態のホウ化水素含有シートによれば、六角形の環を形成するホウ素原子（B）間、および、ホウ素原子（B）と水素原子（H）の間の結合力が強い。このため、本実施形態のホウ化水素含有シートは、製造時に複数積層されてなる結晶（凝集体）を形成していたとしても、グラファイトと同様に、結晶面に沿って容易に劈開し、単層の二次元シートとして分離（回収）することが可能である。

[0022] ホウ化水素含有シートによれば、水素吸蔵合金に比べて格段に軽量性に優れる。また、常圧で使用する事が可能であるので安全性に優れる。なお、常圧以外の状態での使用を排除するものではない。

[0023] ホウ化水素含有シートの製造方法は特に限定されない。例えば、以下の方法により製造できる。具体的には、まず、 MB_2 型構造の二ホウ化金属と、その二ホウ化金属を構成する金属イオンとイオン交換可能なイオンを配位したイオン交換樹脂を極性有機溶媒中で混合する。前記Mは、Al、Mg、Ta、Zr、Re、Cr、TiおよびVからなる群から選択される少なくとも1

種である。この混合工程は、窒素 (N_2) やアルゴン (Ar) 等の不活性ガスからなる不活性雰囲気下で行うことができる。

[0024] MB_2 型構造の二ホウ化金属としては、六角形の環状の構造を有するものが用いられる。例えば、二ホウ化アルミニウム (AlB_2)、二ホウ化マグネシウム (MgB_2)、二ホウ化タンタル (TaB_2)、二ホウ化ジルコニウム (ZrB_2)、二ホウ化レニウム (ReB_2)、二ホウ化クロム (CrB_2)、二ホウ化チタン (TiB_2)、二ホウ化バナジウム (VB_2) が用いられる。極性有機溶媒中にて、容易にイオン交換樹脂とのイオン交換を行うことができることから、二ホウ化マグネシウムを用いることが好ましい。

[0025] 二ホウ化金属を構成する金属イオンとイオン交換可能なイオンを配位したイオン交換樹脂は特に限定されない。このようなイオン交換樹脂としては、例えば、二ホウ化金属を構成する金属イオンとイオン交換可能なイオンを配位した官能基（以下、「官能基 α 」と言う。）を有するスチレンの重合体、官能基 α を有するジビニルベンゼンの重合体、官能基 α を有するスチレンと官能基 α を有するジビニルベンゼンの共重合体が例示できる。官能基 α としては、例えば、スルホ基、カルボキシ基が挙げられる。これらの中でも、極性有機溶媒中にて、容易に二ホウ化金属を構成する金属イオンとのイオン交換を行うことができることから、スルホ基が好適である。

[0026] 混合工程において酸を更に添加してもよい。酸としては、例えば、酢酸、炭酸、酒石酸、リンゴ酸、マレイン酸、プロピオン酸、ギ酸、コハク酸、クエン酸、シュウ酸、乳酸、塩酸、硫酸、リン酸が例示できる。酸を添加することにより、極性溶媒中にて、容易に二ホウ化金属を構成する金属イオンとイオン交換樹脂のイオン交換する時間を大幅に短縮化できる。

[0027] 極性有機溶媒としては、特に限定されず、例えば、アセトニトリル、 N,N -ジメチルホルムアミド、メタノールが例示できる。

[0028] 混合工程において酸を用いた場合には、必要に応じて酸を除去する。酸の除去方法は特に限定されないが、加熱、減圧乾燥、沈殿回収法等が例示できる。

[0029] その後、混合溶液を濾過する。例えば、自然濾過、減圧濾過、加圧濾過、遠心濾過等の方法が用いられる。濾過により沈殿物と分離されて回収された生成物を含む溶液を、自然乾燥するか、減圧乾燥、加熱等により乾燥することにより、最終的に生成物である二次元ネットワークを有するホウ化水素含有シートを得る。

[0030] [電子供与体]

本明細書において「電子供与体」とは、前述したように、外部刺激により、ホウ化水素含有シートに電子を供給し、当該電子が注入されたホウ化水素含有シートから水素が発生し得る物質をいう。電子供与体のLUMO（最低空軌道）または伝導帯準位が前記ホウ化水素含有シートの伝導帯準位より卑であることが好ましい。電子供与体の具体例として、光吸収体、熱吸収体が例示できる。これらの具体例として、有機化合物が例示できる。また、金属的性質を示す物質、半導体的性質を示す物質が例示できる。金属的性質を示す物質として、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属酸窒化物、金属酸炭化物が例示できる。また、半導体的性質を持つ物質として、半導体、金属窒化物、金属硫化物、金属酸化物が例示できる。これらは単独もしくは任意に組み合わせて用いられる。外部刺激として可視光を用いる場合、有機化合物の好適例として色素が挙げられる。ここで色素とは、特定波長域の可視光を選択的に吸収し、これにより色覚をおこさせる化合物をいう。

[0031] 電子供与体には、ホウ化水素含有シートへの担持率を高めるために官能基を導入してもよい。このような官能基としては、カルボキシ基、ホスホノ基、スルホン酸基が例示できる。これらのうちでもカルボキシ基が好適である。

[0032] 電子供与体として色素を用いた場合の本組成物の水素発生メカニズムの機構の一例を、図4を用いて説明する。但し、本発明は、この機構に限定されるものではない。図4の例においては、外部刺激として可視光を用いた例を説明する。色素によって可視光が吸収され、この光吸収によって色素の電子がHOMO（最高被占軌道）からLUMO（最低空軌道）に励起される。こ

れにより、色素には正孔 (h^+) が生じる。そして、ホウ化水素含有シートの水素の反結合性軌道を構成する伝導帯準位の水素イオンに、この励起された電子が注入される工程を経て、 $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow$ の反応が生じ、水素が取り出されると考えられる。

[0033] 電子供与体として半導体を用いた場合の水素発生メカニズムの機構の一例を、図5を用いて説明する。但し、本発明は、この機構に限定されるものではない。この例においては、外部刺激として光照射を用いた例を説明する。半導体によって光が吸収され、この光吸収によって半導体の価電子帯から伝導帯に電子が励起される。そして、ホウ化水素含有シートの水素の反結合性軌道である伝導帯準位の水素イオンに、この励起された電子が注入されることによって水素が放出されと考えられる。外部刺激として光照射の代わりにまたは併用して熱を用いてもよい。また、照射波長は用いる半導体により適宜選定すればよい。励起波長の異なる複数の半導体を併用し、複数の照射波長または照射帯域を利用してもよい。

[0034] 電子供与体として金属を用いた場合の水素発生メカニズムの機構の一例を、図6を用いて説明する。但し、本発明は、この機構に限定されるものではない。この例においては、外部刺激として光照射を用いた例を説明する。金属により光が吸収され、この光吸収によって金属のHOMOからsやd軌道のような金属の空軌道に電子が励起される。そして、ホウ化水素含有シートの水素の反結合性軌道である伝導帯準位の水素イオンに、この励起された電子が注入されることによって水素が放出されと考えられる。外部刺激として光照射の代わりにまたは併用して熱を用いてもよい。また、照射波長は用いる金属により適宜選定すればよい。励起波長の異なる複数の金属を併用し、複数の照射波長または照射帯域を利用してもよい。

[0035] 前記色素は、光増感作用があればよく特に限定されない。好適例として、シスージ（チオシアナト）ービス（2，2′ービピリジルー4，4′ージカルボン酸）ルテニウム（ⅠⅠ）（以下、「N3」ともいう）、シスージ（チオシアナト）ービス（2，2′ービピリジルー4，4′ージカルボン酸）ル

テニウム（I I）のビスーT B A塩（以下、「N 7 1 9」ともいう）、シスージ（チオシアナト）ービス（2, 2'ービピリジルー4, 4'ージカルボン酸）ルテニウム（I I）のテトラーT B A塩（以下、「N 7 1 2」ともいう）、トリ（チオシアナト）ー（4, 4', 4' 'ートリカルボキシー2, 2' : 6', 2' 'ーターピリジン）ルテニウムのトリスーテトラブチルアンモニウム塩（以下、「N 7 4 9」ともいう）、シスージ（チオシアナト）ー（2, 2'ービピリジルー4, 4'ージカルボン酸）（4, 4'ービス（5'ーヘクチルチオー5ー（2, 2'ービチエニル））ビピリジル）ルテニウム（I I）のモノーテトラブチルアンモニウム塩（以下、「ブラックダイ」ともいう）、C 1 0 6等のルテニウム系増感色素；トリス（2ーピリジルフエニル）イリジウム（III）等のイリジウム系増感色素が例示できる。更に、クマリン系、ポリエン系、シアニン系、ヘミシアニン系、チオフェン系、インドリン系、キサンテン系、カルバゾール系、ペリレン系、ポルフィリン系、フタロシアニン系、メロシアニン系、カテコール系、アゾ系、アジン系、及びスクアリリウム系等の各種有機増感色素も好適である。また、これらの増感色素を組み合わせたドナーーアクセプター複合増感色素等を用いてもよい。色素は、一種単独または二種以上を併用できる。色素は、N 3、N 7 1 9、N 7 1 2、C 1 0 6の少なくとも一種を含むことが好ましい。

[0036] 金属的性質をもつ物質とは、金属的な電子構造を持っていればよく、光増感または熱により金属の電子が励起され、励起された電子がホウ化水素含有シートに供給できるものをいい、その種類は特に限定されない。好適例として、金、白金、銀、銅、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、レニウム、イリジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、インジウム、スズ、ゲルマニウム、タンタル、タングステン、オスミウム、鉛からなる群より選択される少なくとも一つが含まれる金属、および、これらの合金が例示できる。また、金属炭化物、金属窒化物のような化合物を用いることもできる。金属炭化物として、T i C, Z r C, H f C, T a C, W Cなどが挙げられる。こ

れらは金属的な性質を示すため、電子供与体として活用することができる。
また、金属窒化物として、TiN, ZrN, HfN, TaN, WNなどが挙げられる。これらの金属窒化物は金属的性質を示し、いずれも電子供与体として機能する。また、金属酸窒化物、金属酸炭化物、酸素イオンが入った金属的性質を持つ化合物を使用することもできる。

[0037] 半導体的性質をもつ物質とは、光照射または熱によりその物質の電子が励起され、励起された電子がホウ化水素含有シートに供給できるものをいい、その種類は特に限定されない。好適例として、酸化タングステン、酸化ビスマス、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化コバルト、バナジン酸ビスマス、カルシウム鉄フェライトなどの酸化物、窒化タンタルなどの窒化物、硫化カドミウム、硫化亜鉛、硫化インジウム、硫化スズ、硫化鉛などの硫化物、セレン化物、テルル化物、リン化物などの半導体が例示できる。直径が5～20 nm程度の半導体量子ドットは、電子注入効率や応答波長の制御の観点より好ましい。

[0038] 金属（金属的性質を示す物質を含む）や半導体（半導体的性質をもつ物質を含む）に光吸収が起こると、励起キャリアの再結合によって熱が生じ、この熱が図7に示すように外部刺激となってホウ化水素含有シートからの水素生成を誘起することができる。特に、金属においてはプラズモン吸収が起こって近接場が生じることで光熱効果が起こり、この熱によってホウ化水素含有シートからの効率的な水素生成を促すことができる。光加熱によって水素を発生させる場合、必ずしも、電子供与体からホウ化水素含有シートへの電子注入が必要ではないが、電子供与体を用いることにより水素発生効率を高められる。

[0039] [溶媒]

本組成物は、溶媒を用いずに粉体で用いることもできるが、溶媒に溶解または分散されていてもよい。溶媒は、水または有機溶媒が例示できる。有機溶媒は特に限定されないが、例えば、アミド系溶剤、アルコール系溶剤、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、ニトリル系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤、ハ

ロゲン化炭化水素、エーテル類、アミド類、炭酸エステル類、炭化水素、ニトロメタンなどの溶媒が挙げられる。ニトリル系溶剤としてはアセトニトリル、イソブチロニトリル、プロピロニトリルが、アルコール系溶剤としてはメタノール、エタノール、プロパノール等が例示できる。溶媒は一種単独または二種以上を併用して用いられる。

[0040] [正孔捕捉剤]

本組成物は、更に、正孔捕捉剤を含有していてもよい。正孔捕捉剤は、外部刺激により電子供与体に生じた正孔をトラップし、自らが酸化状態になるため、電子供与体の自己酸化による劣化を防ぐことができる。正孔捕捉剤の酸化還元電位は、電子供与体のHOMO（最高被占軌道）または価電子帯準位よりも卑であることが好ましい。

[0041] 本組成物に、正孔捕捉剤を用いた場合の水素発生メカニズムの一例を示す模式図を図8に示す。但し、本発明は、この機構に限定されるものではない。この例においては、外部刺激として可視光を用いた例を説明する。色素によって可視光が吸収され、この光吸収によって色素の電子がHOMO（最高被占軌道）からLUMO（最低空軌道）に励起される。このとき、色素には正孔（ h^+ ）が生じるが、正孔捕捉剤は色素に電子を供給するため、色素の自己酸化を抑制することができる。この反応により正孔捕捉剤は酸化され、色素は持続的に電子供与体として機能する。正孔捕捉剤を適宜補充することにより、色素の添加量を抑制しつつ、水素発生力を高めることが可能となる。

[0042] 正孔捕捉剤は上記機能を有していればよく特に限定されない。好適な例として、トリエタノールアミン（TEOA）、アスコルビン酸；1-ベンジル-1,4-ジヒドロニコチンアミド；ベンゾイミダゾール誘導体；メタノール、エタノール、ブタノール、プロピルアルコール等のアルコール類；ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等のアルデヒド類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸類；臭素イオン、ヨウ素イオン、ヨウ素酸イオン、鉄イオン（ Fe^{2+} ）、フェロセン等のレドックス試薬、光触媒活エチレンジアミン四酢酸（EDTA）；ギ酸ナトリウム、ポリサルファイドイオンが挙げら

れる。

[0043] 前記正孔捕捉剤は、正孔を捕捉した酸化状態を還元することで再利用してもよい。正孔捕捉剤の還元方法として、水素化ホウ素ナトリウム、ヒドラジン、アルデヒド類などの化学還元剤を、本組成物に混合する方法が例示できる。また、前記方法に代えてまたは併用して本組成物に陰極電極（不図示）を接触させることにより、電気化学的に正孔捕捉剤を還元することもできる。

[0044] [プロトン供与体]

本組成物は、更にプロトン供与体を含有一ついてもよい。プロトン供与体とは、プロトンとして供与できる化合物のことをいい、液体に溶解できるものでも、溶解せずに分散するものでもよい。プロトン供与体としては、好適例として無機酸、カルボン酸、スルホン酸およびフェノール類などの有機酸、アルコール類、メルカプタン類、1, 3-ジカルボニル化合物が挙げられる。更に、ゼオライト、イオン交換樹脂などの固体酸も好適である。プロトン供与体の好適例としてギ酸などの酸が例示できる。

[0045] 本組成物に、プロトン供与体を用いた場合の水素発生メカニズムの一例を示す模式図を図9に示す。同図より、水素発生メカニズムの機構の一例を説明する。但し、本発明は、この機構に限定されるものではない。水素供給源としてホウ化水素含有シートの外にプロトン供与体を用いる。これにより、ホウ化水素の失われた水素源が供給され、水素放出量を高めることができる。

[0046] [その他の添加剤]

本組成物は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内においてバインダー樹脂、分散剤などの高分子化合物または低分子化合物を添加することができる。また、帯電防止剤、熱導電性フィラー、難燃剤などの添加剤を適宜添加できる。

[0047] [ホウ化水素含有組成物]

本組成物は、粉体として用いることができる。また、溶媒を加えて溶液、

分散液、スラリーとして用いてもよい。また、本組成物をフィルム状や任意の形状の成形体としてもよい。フィルムや成形体は、多孔質体とすることもできる。ホウ化水素含有シートと、これに担持された電子供与体を含有するフィルムの一主面上に正孔捕捉剤層を、他主面上にプロトン供与体層を積層した積層体を用いてもよい。

ホウ化水素含有組成物の製造方法は特に限定されない。組成物の原料を任意の順に混合することにより得ることができる。予め組成物を調整しておく他、使用するタイミングで組成物の成分を投入して調製してもよい。

[0048] [持続的な水素発生システム]

本組成物に、再生可能な正孔捕捉剤とプロトン供与体を含有させることによって、外部刺激によってホウ化水素含有シートと電子供与体の劣化を防ぎ、持続的に水素を生成することができる。即ち、ホウ化水素含有シートからの水素が放出された後でもプロトン供与体から水素源が供給される。また、電子供与体の電子・正孔対はそれぞれホウ化水素含有シートと正孔捕捉剤に移動し、電子供与体自体の自己酸化や自己還元による劣化を抑制できる。

[0049] 図10に、電気化学的に正孔捕捉剤を還元する方法の一例について説明する。同図では、色素を用い、外部刺激として可視光を用いて水素を放出させると同時に、本組成物を分散させた溶媒分散系に陰極および陽極を入れ、外部電場により暗所でレドックス試薬を再生する。これにより、電気化学的に正孔捕捉剤が還元され、正孔捕捉剤を持続的に再利用することが可能となる。更に、プロトン供与体を添加することにより、ホウ化水素含有シートからの水素放出を補うことができる。

[0050] [水素発生システム]

本実施形態に係る水素発生システムは、上述したホウ化水素含有組成物を利用したものであり、ホウ化水素含有組成物と、このホウ化水素含有組成物への外部刺激のオンオフを制御する制御部と、外部に水素を取り出す水素発生部とを備える。この水素発生システムは、光照射などの外部刺激によって水素を発生させたい用途全般に適用できる。以下、水素発生システムの具体

的な実施形態の一例について説明する。各実施形態は好適に組み合わせられる。

[0051] (第1実施形態)

図11に、第1実施形態に係る水素発生システムの模式的説明図を示す。水素発生システム1は、水素発生部10、外部刺激制御部20を有する。水素発生部10には、原料供給タンク11、溶媒供給路12、ガス回収路13、排出路14が接続されており、ホウ化水素含有組成物30を収容する容器およびこれを攪拌する攪拌部15を有する。図11の例では原料供給タンク11から、ホウ化水素含有組成物のうち溶媒以外の組成物が供給される。溶媒を含めたホウ化水素含有組成物を原料供給タンクから供給してもよい。また、ホウ化水素含有シート、電子供与体、および必要に応じて正孔捕捉剤およびプロトン供与体を別々に供給したり、任意に組み合わせて供給したりしてもよい。例えば、ホウ化水素含有シートに担持された電子供与体を供給するタンク、正孔捕捉剤を供給するタンク、プロトン供与体を供給するタンクをそれぞれ設けてもよい。このようにすることにより、使用状況に応じて、最適な材料を供給するように設計することができる。

[0052] 外部刺激制御部20は、水素発生部10内の溶媒32に分散された電子供与体が担持されたホウ化水素含有シート31に所望のタイミングで外部刺激を供給する役割を担う。例えば、外部刺激として可視光を用いる場合には、可視光照射機能および可視光照射のオンオフを制御する機能を有する。つまり、可視光源と、この光源の照射制御機能を有する。光源を内蔵させず、太陽光等の外光を用いてもよい。この場合、外部刺激制御部20は外光の透過・遮光を制御する機能を有する。

[0053] 水素発生部10において発生した水素は、ガス回収路13を介して捕集されるようになっている。第1実施形態に係る水素発生システム1によれば、外部刺激の条件（強度、時間等）やホウ化水素含有組成物の条件（量、濃度、形状等）を制御することにより、水素量を容易に調整できる。このため、予め貯蔵タンクに水素ガスを貯めておらずに、光照射によって水素を供給す

ることが可能となる。無論、ガス回収路 13 を介して水素貯蔵タンクに水素を貯蔵する構成とすることを排除するものではない。このような水素貯蔵タンクを設けた場合には、瞬時に水素を所望の量取り出すことができるという利点がある。

[0054] 反応に伴って経時的に水素放出量が低減することを防止するため、適切なタイミングで本組成物 30 を入れ替える必要がある。排出された本組成物 30 は、濾過や遠心分離により副生成物であるホウ素含有物を回収し、溶媒は再び溶媒供給路 12 に誘導して再利用できる。

[0055] 第1実施形態に係る水素発生システムは種々の変形が可能である。例えば、水素発生部 10 に本組成物 30 を収容する容器および攪拌部 15 を設けず、流路（不図示）を設けて、本組成物 30 をこの流路に所望の流速で流し、これに外部刺激を供給することにより水素を発生させる構成としてもよい。

[0056] 第1実施形態に係る水素発生システムによれば、高圧タンクが不要であり、常温・常圧で簡便に水素を発生させることができる。しかも、光照射により水素発生を制御できるので、加熱方式に比して水素発生ของ オンオフ制御を瞬時に且つ簡便に行うことができる。また、水素吸蔵合金に比べて質量を大幅に低減できる。

[0057] (第2実施形態)

次に第1実施形態とは異なる水素発生システムの例について説明する。第2実施形態に係る水素発生システムは、分散媒として気体を用いる点および組成物に溶媒を含まない点において第1実施形態と相違する。なお、以降の図において前出と同様の機能を有する要素部材は同一符号を付す。また、第1実施形態と重複する記載は適宜省略する。

[0058] 図12に、第2実施形態に係る水素発生システムの模式的説明図を示す。水素発生システム2は、水素発生部10、外部刺激制御部20を有する。水素発生部10には、原料供給タンク11、ガス回収路13、排出路14、ガス供給路16等が接続されている。また、水素発生部10は、ガス中で本組成物を舞わせて拡散させるための気流発生部17を有する。

[0059] 水素発生部 10 には、原料供給タンク 11 を介してホウ化水素含有組成物 30 が、ガス供給路 16 を介して窒素ガスや不活性ガスが所望のタイミングに供給されるように構成されている。気流発生部 17 は、分散媒であるガスに分散されたホウ化水素含有組成物 30 を水素発生部 10 内で舞わせる役割を担う。

[0060] 外部刺激制御部 20 は、気流中で分散されたホウ化水素含有組成物 30 に所望のタイミングで外部刺激を供給する役割を担う。構成は第 1 実施形態と同様にすることができる。

[0061] 水素発生部 10 において発生した水素は、ガス回収路 13 を介して捕集されるようになっている。上方置換により水素ガスを多く含むガスを回収するように構成されている。第 2 実施形態に係る水素発生システムによれば、外部刺激の条件（強度、時間等）や本組成物の条件（量、形状、電子供与体の種類、担持量等）を制御することにより、常温・常圧で発生する水素量を調整できる。

[0062] 水素放出量が低減することを防止するため、排出路 14 より適切なタイミングで残留物含有ガスを排出する。回収された残留物は、フィルターによりガスと残留物に分離して、それぞれ再利用することが可能である。

[0063] 第 2 実施形態に係る水素発生システムによれば、第 1 実施形態と同様の効果が得られる。また、ガスを用いる方式を採用しているので、第 1 実施形態よりも更に軽量化を実現できる。

[0064] （第 3 実施形態）

第 3 実施形態に係る水素発生システムは、水素発生部 10 が薄型容器からなり、外部刺激制御部である光源が水素発生部 10 内に内蔵された薄型容器を用いる点において、前述までの実施形態と相違する。

[0065] 図 13 に、第 3 実施形態に係る水素発生システムの要部の模式的説明図を示す。水素発生部 10 は、薄型容器 18 を複数有する。この薄型容器 18 内には、外部刺激制御部である LED 光源 21 が内蔵されている。水素発生部 10 には、電子供与体が担持されたホウ化水素含有シートが分散した分散媒

(本組成物)を供給する供給路(不図示)、ガス回収路(不図示)、分散媒の排出路(不図示)等が接続されている。分散媒は液体でも気体でもよい。

[0066] 薄型容器18には、所望のタイミングで、供給路からホウ化水素含有シートを分散した分散媒が供給されるように構成されている。水素発生部10内で分散されたホウ化水素含有組成物30に対し、水素を発生させたいタイミングでLED光源21から光を照射する。

[0067] 薄型容器18において発生した水素は、ガス回収路を介して捕集される。第3実施形態に係る水素発生システムによれば、第1実施形態と同様の効果を得られる。また、複数の薄型容器18を併用することにより、ニーズに応じた水素ガスを発生させることができる。なお、用途によっては、ガス回収路のみを設け、供給路や排出路は設けずにディスポーザブルや交換可能なカートリッジとして用いることもできる。

[0068] (第4実施形態)

第4実施形態に係る水素発生システムは、担持体に本組成物を担持させている点において、前述までの実施形態と相違する。

[0069] 図14に、第4実施形態に係る水素発生システムの要部の模式的説明図の一例を示す。水素発生システム4は、照射する光に対して透過性を有するビーズ41に粉体状のホウ化水素含有組成物30が担持されている。ホウ化水素含有組成物30をビーズ41に担持させた担持ビーズ40を用いることにより、本組成物の外部刺激を受ける面積を増やし、水素放出効率を高めることができる。

[0070] 水素発生部10には、担持ビーズ40を所望の速度で移送する搬送ベルト19があり、搬送ベルト19に供給された担持ビーズ40に対して所望のタイミングで外部刺激制御部20を用いて光照射されるようになっている。そして、水素発生部10において発生した水素は、ガス回収路13を介して捕集される。搬送ベルト19上の担持ビーズ40は、水素放出量が低減しないよう、光照射条件と搬送ベルト19の移送速度および担持ビーズ40の移送量が調整されている。

[0071] 第4実施形態に係る水素発生システムによれば、第1実施形態と同様の効果が得られる。また、装置の小型化を実現できる。なお、担持体としてビーズに代えて、粘着性シート、多孔質体、フィルム等を用いてもよい。

[0072] (第5実施形態)

第5実施形態に係る水素発生システムは、本組成物の粉体をバインダー中に分散させている点において、前述までの実施形態と相違する。

[0073] 図15に、第5実施形態に係る水素発生システムに用いるフィルムの模式的説明図を示す。フィルム50は、バインダー51中にホウ化水素含有組成物30の粉体が分散された成形体よりなる。係る成形体は、支持体上に形成されていてもよい。ホウ化水素含有組成物30をバインダー51に分散させることにより、所望の形状に成形することが容易になる。バインダー51は、水素発生を妨げないよう、発泡性樹脂や多孔質体であることが好ましい。また、バインダーは水素放出効率を低下させないように、外部刺激が光である場合には、当該光に対して透過性の高い材料とすることが好ましい。

[0074] 第5実施形態に係る水素発生システムによれば、第1実施形態と同様の効果が得られる。また、水素発生部に搭載する本組成物を所望の形状に成形することが可能となる。

[0075] [燃料電池システム]

本実施形態に係る燃料電池システムは、公知の燃料電池に対し、水素供給源として上述した水素発生システムを搭載したものである。本実施形態に係る燃料電池によれば、高圧タンクを用いずに、常温でも簡便に燃料電池に水素を供給することができる。

実施例

[0076] (合成例1)

非特許文献1に基づき、 $(BH)_n$ ($n \geq 4$) からなる二次元ネットワークを有するホウ化水素含有シートの合成を行った。具体的には、アセトニトリル中で、二ホウ化マグネシウム(シグマ・アルドリッチ社製) 500mgと陽イオン交換樹脂(オルガノ社製) 30mLを室温のもと3日間攪拌を行っ

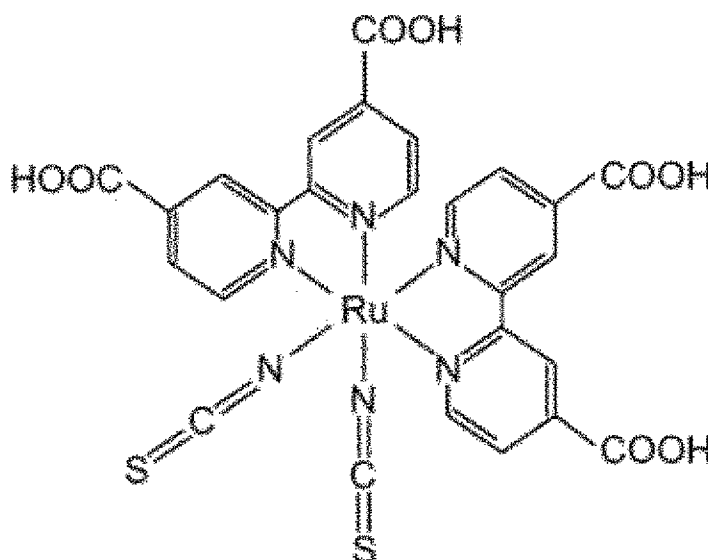
た。この溶液を孔径0.2 μm のフィルターで濾過し、濾液を80℃下で減圧乾燥させることにより、黄色に呈した生成物を得た。

[0077] 合成例1で得た生成物の透過型電子顕微鏡写真を図16に示す。同図に示すように、シート状の物質であることを確認した。また、この生成物の電子エネルギー損失分光(EELS)の結果は、図17に示す通りであり、193 eVと202 eVに分割したピークが確認できた。前者はホウ素の1s軌道から π^* 軌道への遷移で、後者は1s軌道から σ^* 軌道への遷移に帰属され、ホウ素が2次元状のsp²混成軌道からなるネットワークであることが示された。図18に、生成物の赤外分光スペクトル(FT-IR)を示す。同図に示すように、2500 cm^{-1} と1400 cm^{-1} にそれぞれ、B-H振動、B-H-B振動が観測され、二次元ネットワークを有するホウ化水素含有シートであることが確認できた。

[0078] (実施例1)

合成例1で得たホウ化水素含有シート2.8 mg、化学式(1)で示されるN3色素(cis-ビス(イソチオシアナート)ビス(2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシラート)ルテニウム(II))0.2 mgをアセトニトリル5 mLに分散させた実施例1に係るホウ化水素含有組成物を得た。

[化1]



得られた組成物のUV-Visスペクトルを図19に示す。同図には後述する比較例1のUV-Visスペクトルも併せて示す。同図に示すように、実施例1の組成物は幅広い可視光域の吸収を有する。

[0079] (実施例2)

合成例1で得たホウ化水素含有シート2.8mgとN3色素0.2mgを混合し、粉末状の実施例2に係る組成物を得た。

[0080] (実施例3)

合成例1で得たホウ化水素含有シート2.8mg、N3色素0.2mg、正孔捕捉剤としてTEOA（トリエタノールアミン）2mLをアセトニトリル3mL中で分散させた実施例3に係る組成物を得た。

[0081] (実施例4)

ホウ化水素含有シートのアセトニトリル分散液（0.05mol/L）と、AuCl₃（富士フィルム社製）のアセトニトリル分散液（0.000065mol/L）とを混合した。混合してから1時間後のUV-Visスペクトルを図20に示す。同図に示すように、実施例4の組成物は幅広い可視光域の吸収を有する。

[0082] (実施例5)

実施例4に係る組成物を真空乾燥することにより、粉末状の実施例5に係る組成物を得た。実施例5に係る全組成物中、金の仕込み量は2.7質量%である。得られた粉体のTEM像を図21に示す。図21に示すように、ホウ化水素含有シートに金が担持されていることがわかる。

[0083] (実施例6～8)

全組成物中、金の仕込み量を順に5、10、13質量%に変更した以外は、実施例4、5と同様の方法により実施例6～8に係る組成物を得た。粉末状の実施例6～8の組成物のTEM像を順に図22～24に示す。いずれの組成物も、ホウ化水素含有シートに金が担持されていることを確認した。

[0084] (実施例9, 10)

実施例1の組成物を真空乾燥して、粉末状の実施例9を得た。また、実施

例 1 の色素を N 3 から 4 - 4 ‘ビピルジルに置き換えて合成した組成物を真空乾燥して粉末状の実施例 1 0 を得た。

[0085] (比較例 1)

合成例 1 で得たホウ化水素含有シート 2. 8 m g をアセトニトリル 5 m L に分散させた比較例 1 に係る組成物を得た。

[0086] (比較例 2)

N 3 色素 0. 2 m g をアセトニトリル 5 m L に分散させた比較例 2 に係る組成物を得た。

[0087] (参考例 1)

合成例 1 で得たホウ化水素含有シートの粉末を参考例 1 とする。

[0088] (比較例 3)

マグネシウム (Mg) 粉末、ホウ素 (B) 粉末、グラファイト (C) 粉末が、M g : B : C のモル比が $1:2-2x:2x$ (x は任意) の比になるように混合し、不活性雰囲気下、A. Yamamoto, et al. Supercond. Sci. Technol. 17, 921, 2004. に記載の Powder-in-closed-tube 法により 900°C 、48 時間焼成して MgB_2 の結晶格子内に炭素をドーピングした粉末を得た。比較例 3 では、 x の値が 0.02、即ち、炭素のドーピング量が 2% の MgB_2 粉末を合成した。

次いで、炭素のドーピング量が 2% の MgB_2 粉末 500 m g を合成例 1 と同様に、アセトニトリル中で陽イオン交換樹脂 (オルガノ社製) 30 m L と混合し、室温のもと 3 日間攪拌を行った。この溶液を孔径 0. 2 μm のフィルターで濾過し、濾液を 80°C 下で減圧乾燥させることにより、生成物を得た。

[0089] (比較例 4)

比較例 3 において、 x の値を 0.04 に変更したこと以外は比較例 3 と同様の方法により比較例 4 の生成物を得た。

[0090] (評価 1)

実施例 1 で得た組成物に対して、以下の方法により水素放出量を評価した。即ち、実施例 1 で得た組成物 5 m L を閉鎖型の石英ガラス容器 6 0 に入れ、図 2 5 に示すように、石英ガラス板越しに測定試料 6 3 に可視光が照射さ

れるように光源を設置した。石英ガラス容器 60 内は窒素雰囲気とし、容器内の気体をマイクロ GC により分析することにより水素ガス放出量を測定した。測定試料 63 下面と可視光源の距離は 2 cm とした。測定試料 63 を暗室にて 2 時間静置し、次いで可視光を照射したときの水素放出量を、バリア放電イオン化検出器を搭載した不図示のガスクロマトグラフ GC-2010Plus (島津社製) により測定した。可視光源として、super bright 500 XEF-501S (Tokina 社製、500 W、25.0 A) を用い、カットフィルター 61 により 470 nm 以下の光をカットした。図 26 に、照射光のスペクトルを示す。

[0091] 図 27 に、実施例 1, 比較例 1, 2 について、可視光非照射 (Dark) と可視光照射時間に対する水素放出量をプロットした図を示す。同図に示すように、非照射時にはいずれのサンプルも水素が実質的に発生しておらず、実施例 1 の組成物は可視光照射により水素放出量が比較例 1 に比べて顕著に高いことを確認した。実施例 1 の水素放出量に対する内部量子効率 η_{int} は 4.42% であった。内部量子効率は組成物の吸収スペクトルと光源のスペクトルから吸収フォトン数を算出し、2 電子反応である水素生成に必要な電子数から除した値を算出した。

[0092] (評価 2)

実施例 1 の組成物について、光源を単色光源とした点以外は評価 1 と同様の方法により光照射 1 時間あたりの水素生成速度を測定した。単色光源については評価 1 に記載の可視光源 super bright 500 XEF-501S (Tokina 社製、500 W、25.0 A) を用い、各種バンドパスフィルター (波長: 757, 650, 550, 450, 340 nm) を介してサンプルに照射した。それらの結果 (アクションスペクトル) と実施例 1 の組成物の UV-Vis 吸収スペクトルを重ねた結果を図 28 に示す。同図に示すように、アクションスペクトルと吸収スペクトルが一致したことから、水素生成が実施例 1 の組成物の光励起によって誘起されていることが示された。

[0093] (評価 3)

実施例 1 の組成物について、光源とサンプルの距離を経時的に変更した点に加え、実施例 1 で得た組成物のうちから 3 mL を使用した点以外は評価 1 と同様の方法により水素放出量を測定した。その結果を図 29 に示す。同図に示すように、光源との照射距離、即ち、光強度により水素放出量が変わることを確認した。

[0094] (評価 4)

図 25 に示す装置を用いて、粉末状である実施例 2 の組成物の水素放出量を測定した。その結果を図 30 に示す。同図に示すように、粉末系でも水素放出することを確認した。

[0095] (評価 5)

図 25 に示す装置を用いて、実施例 3 の組成物の水素放出量を測定した。具体的には、石英ガラス容器 60 に 5 mL の試料を入れ、その試料と接する石英ガラス容器 60 とキセノン光源 62 (super bright 500 XEF-501S (Tokina 社製)、500 W、25.0 A) との距離が 2 cm となるように光源の位置を調整した。また、カットフィルター 61 を用いて 470 nm 以下の光をカットした。その結果、並びに評価 1 で得た実施例 1 の結果を図 31 に示す。同図に示すように、正孔捕捉剤の添加により水素放出量増加が確認された。

[0096] (評価 6)

実施例 1 の組成物について、以下の操作を行った以外は評価 1 と同様にして水素放出量を測定した。具体的には、本評価 5 においては、可視光照射後 90 時間後に光照射をやめ、且つ色素である N3 を 1 mg 添加した。次いで、非照射時間が 5 時間経過したところで、再び可視光照射を 45.5 時間行ったところで光照射をやめ、且つプロトン供与体であるギ酸を 1 mL 添加した。次いで、非照射時間が 7.5 時間経過したところで、再び可視光照射を行った。このときの水素放出量を図 32 に示す。同図に示すように、N3 を添加しても水素放出量の増加は認められなかった一方で、ギ酸の添加によって水素放出量の増加が認められた。照射 100 時間程度での水素放出量の飽

和は、色素分解に起因するものではなく、ホウ化水素含有シートの水素が放出されたためであって、プロトン供与体を添加することでホウ化水素含有シートから持続的に水素を発生させることができることを確認した。

[0097] (評価 7)

実施例 5 の組成物について、評価 1 と同様の方法により水素放出量を測定した。その結果を図 3 3 示す。同図より、非照射時に比べて、可視光照射により水素放出量が顕著に増加することを確認した。

[0098] (評価 8)

実施例 9 と 1 0 の粉末状の組成物について、窒素ガス中で可視光を照射して水素放出量を測定した結果を図 3 4 に示す。図中の矢印で示したタイミングで、可視光照射を開始した。同図には、比較のために、参考例 1 (電子供与体を添加していないホウ化水素含有シート) の結果も併せて示す。同図に示すように、粉末状の本組成物に可視光を照射すると非照射時に比べて可視光照射により水素放出量が顕著に増加することを確認した。

[0099] (評価 9)

比較例 3 および 4 の粉末状の生成物について、Tauc-plotによるバンドギャップの算出をした。算出結果を図 3 5 に示す。同図には、比較のために、参考例 1 (電子供与体を添加していないホウ化水素含有シート) の結果も併せて示す。同図に示すように、ホウ化水素含有シートに炭素がドーピングされると、電子供与体を添加していないホウ化水素含有シート (C : 0%) に比べてバンドギャップエネルギーが増加することを確認した。即ち、ホウ化水素含有シートの光吸収バンドが広がったため、可視光を吸収できないことがわかった。このことから、ホウ化水素含有シートに単に炭素などの異種元素をドーピングしても可視光の吸収がおこらないことがわかった。

[0100] この出願は、2021年7月16日に提出された日本出願特願2021-117864を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

符号の説明

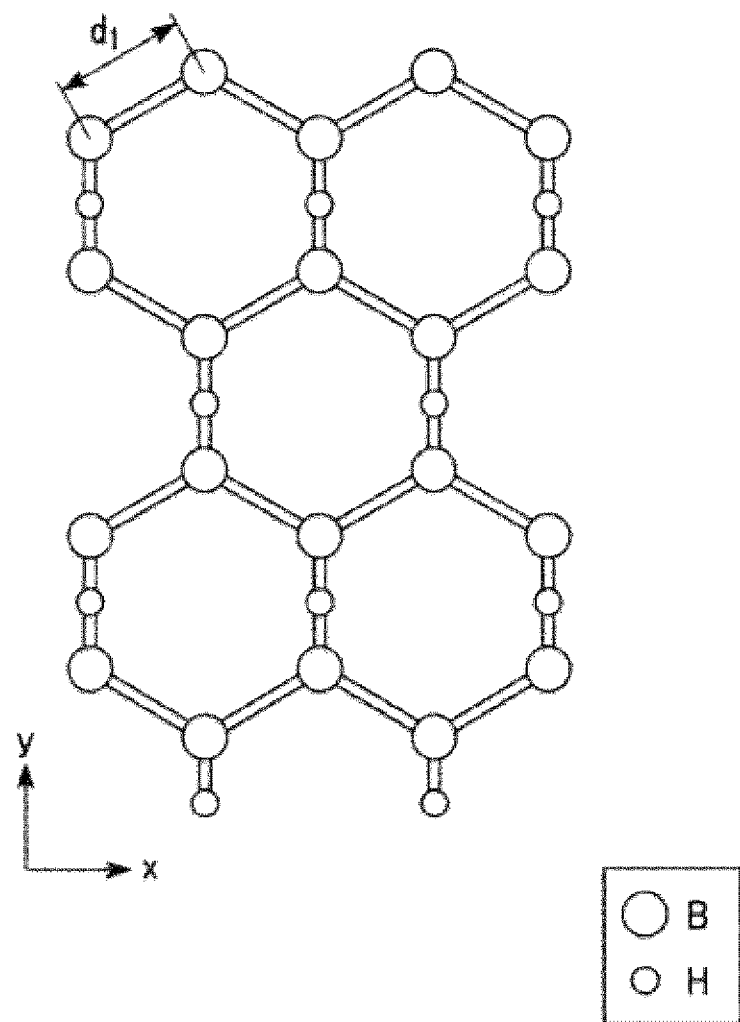
- [0101] 1 ～ 5 水素発生システム
- 1 0 水素発生部
 - 1 1 原料供給タンク
 - 1 2 溶媒供給路
 - 1 3 ガス回収路
 - 1 4 排出路
 - 1 5 攪拌部
 - 1 6 ガス供給路
 - 1 7 気流発生部
 - 1 8 薄型容器
 - 1 9 搬送ベルト
 - 2 0 外部刺激制御部
 - 2 1 L E D 光源
 - 3 0 ホウ化水素含有組成物
 - 3 1 ホウ化水素含有シート
 - 3 2 溶媒
 - 4 0 担持ビーズ
 - 4 1 ビーズ
 - 5 0 フィルム
 - 5 1 バインダー

請求の範囲

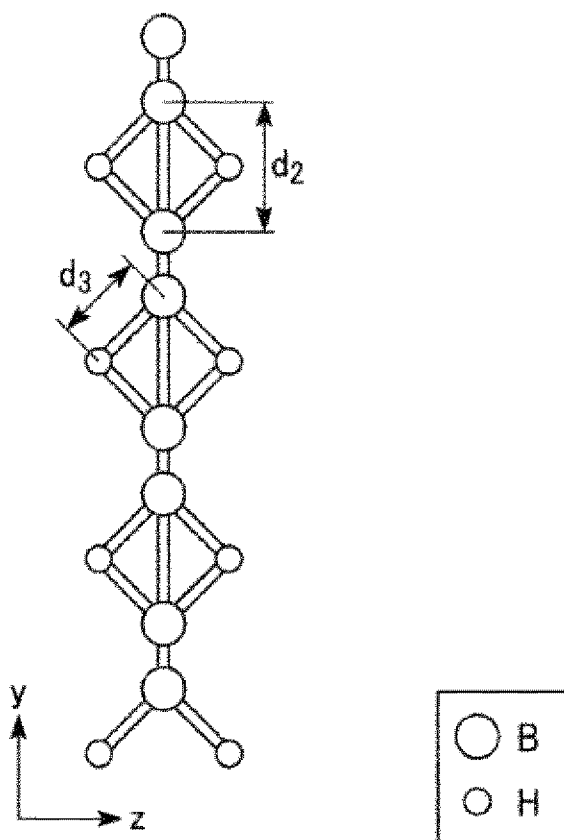
- [請求項1] $(BH)_n$ ($n \geq 4$ 、但し n は整数) からなる二次元ネットワークを有するホウ化水素含有シートと、電子供与体とを含有し、
- 前記電子供与体の少なくとも一部が、前記ホウ化水素含有シートの表面に担持され、
- 外部刺激により、前記電子供与体の電子が前記ホウ化水素含有シートに供給され、当該電子が注入された前記ホウ化水素含有シートから水素が発生するホウ化水素含有組成物。
- [請求項2] 前記電子供与体のLUMO（最低空軌道）または伝導帯準位が前記ホウ化水素含有シートの伝導帯準位よりも卑であることを特徴とする請求項1記載のホウ化水素含有組成物。
- [請求項3] 前記電子供与体は可視光線により励起され、前記励起された電子を前記ホウ化水素含有シートに供給することにより前記ホウ化水素含有シートから水素が発生する請求項1記載のホウ化水素含有組成物。
- [請求項4] 前記電子供与体は、有機化合物であることを特徴とする請求項1記載のホウ化水素含有組成物。
- [請求項5] 前記電子供与体は、カルボキシ基、ホスホノ基およびスルホン酸基の少なくともいずれかを有していることを特徴とする請求項1記載のホウ化水素含有組成物。
- [請求項6] 溶媒を含有することを特徴とする請求項1記載のホウ化水素含有組成物。
- [請求項7] 更に、正孔捕捉剤が含有されている請求項1記載のホウ化水素含有組成物。
- [請求項8] 前記正孔捕捉剤の酸化還元電位が、前記電子供与体のHOMO（最高被占軌道）または価電子帯準位よりも卑であることを特徴とする請求項7に記載のホウ化水素含有組成物。
- [請求項9] 更に、プロトン供与体を含むことを特徴とする請求項1記載のホウ化水素含有組成物。

- [請求項10] 前記プロトン供与体が酸であることを特徴とする請求項9記載のホウ化水素含有組成物。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれかに記載のホウ化水素含有組成物を含む水素発生システムであって、
ホウ化水素含有組成物と、
前記ホウ化水素含有組成物への外部刺激のオンオフを制御する制御部と、
外部に水素を取り出す水素発生部とを備える水素発生システム。
- [請求項12] 請求項11に記載の水素発生システム、および前記水素発生システムから水素が供給される燃料電池を備える燃料電池システム。

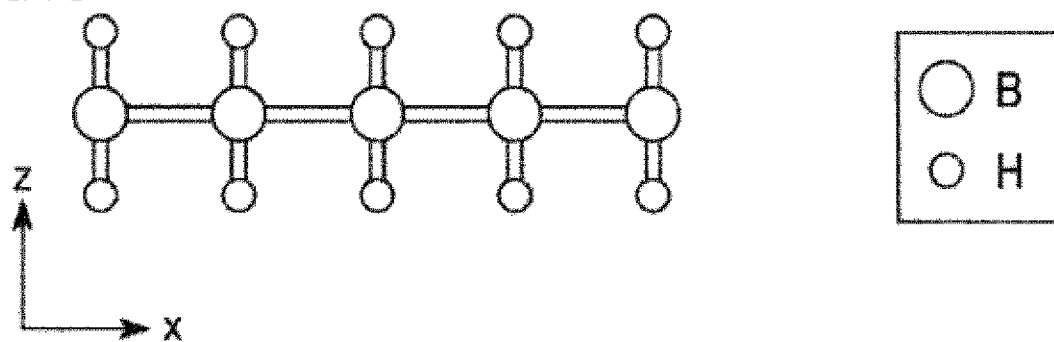
[図1]



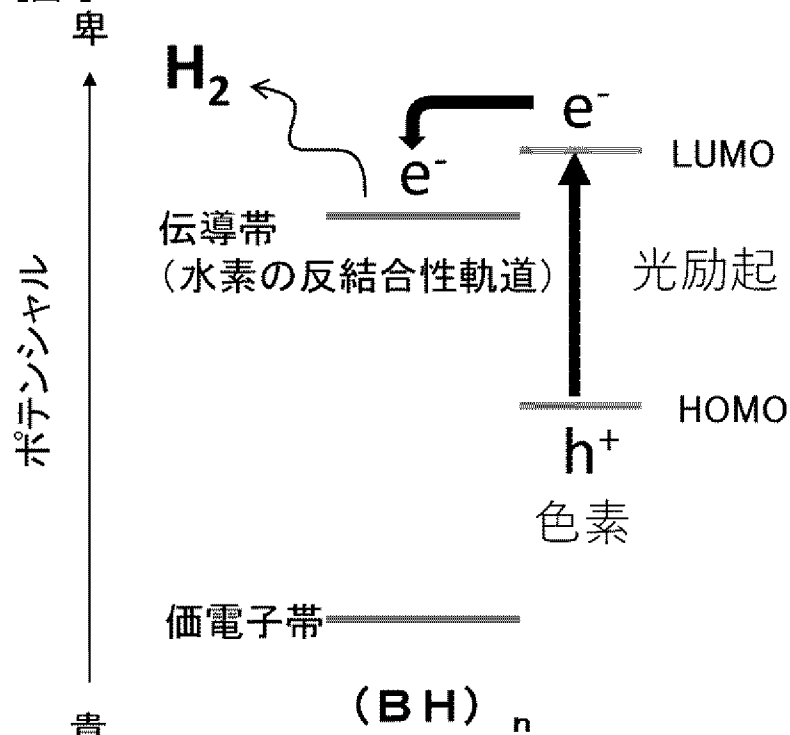
[図2]



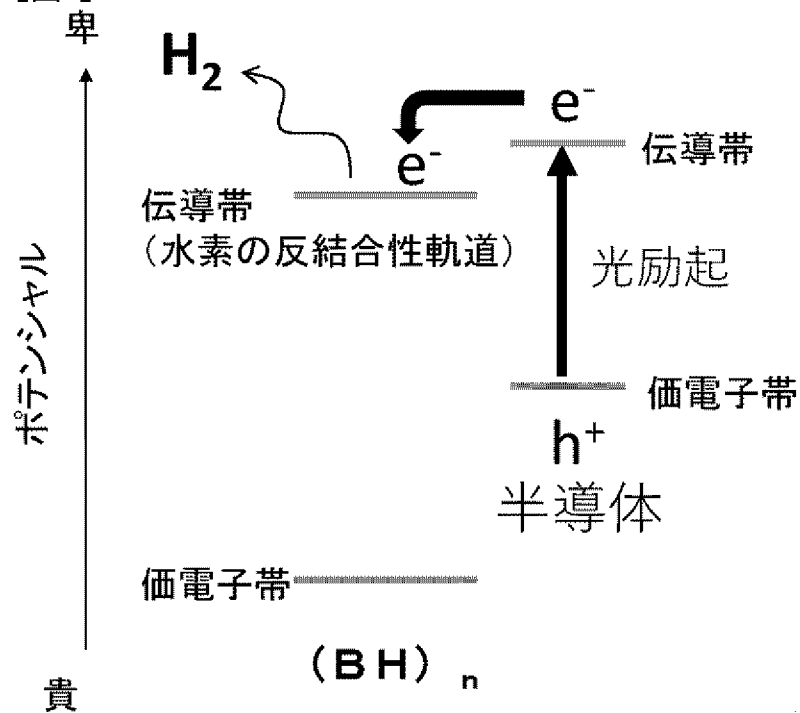
[図3]

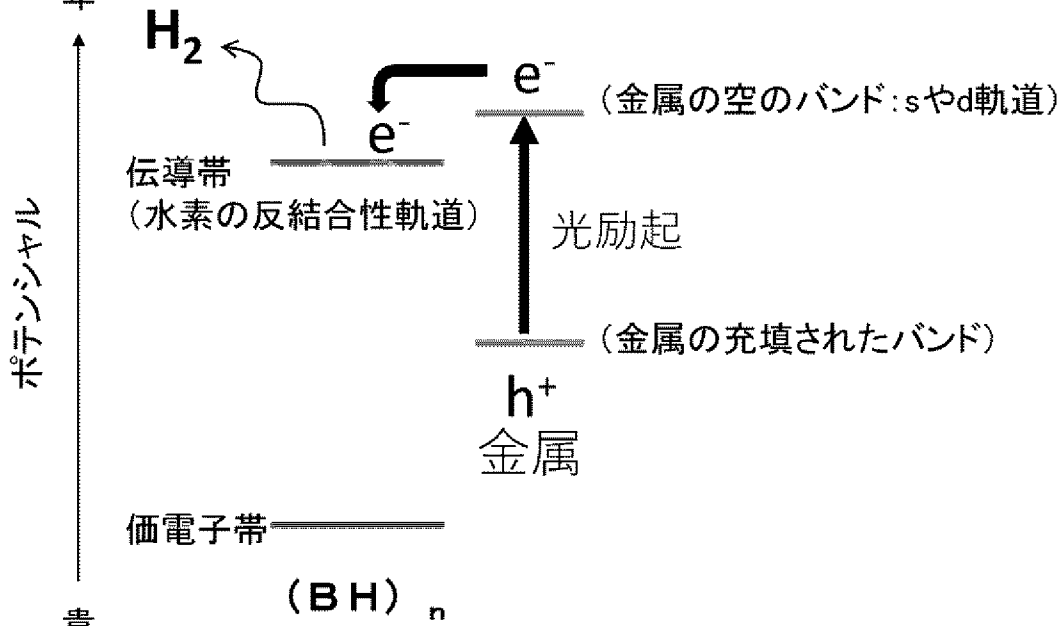


[図4]

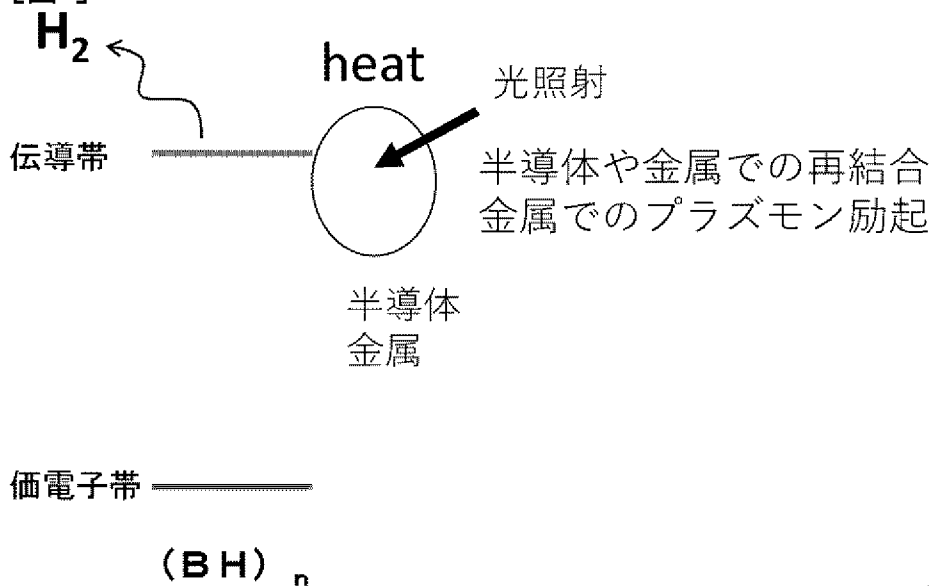


[図5]



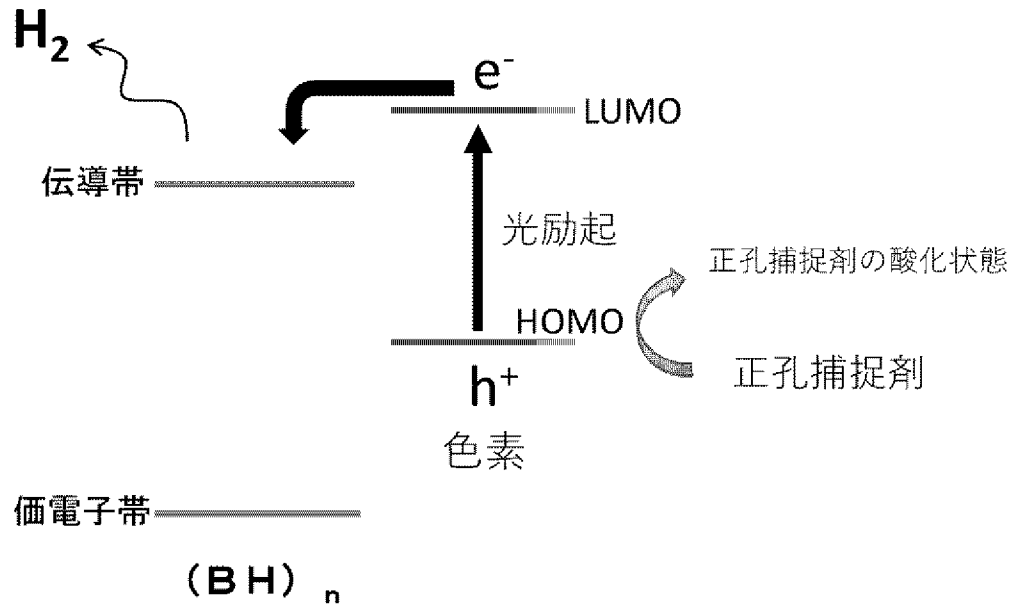
[図6]
卑

[図7]

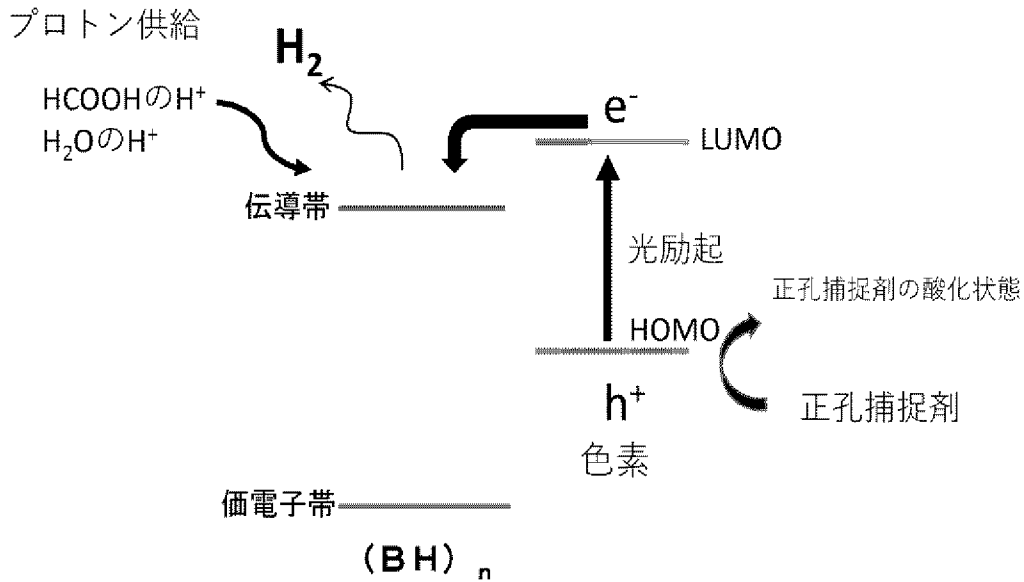


[図8]
卑

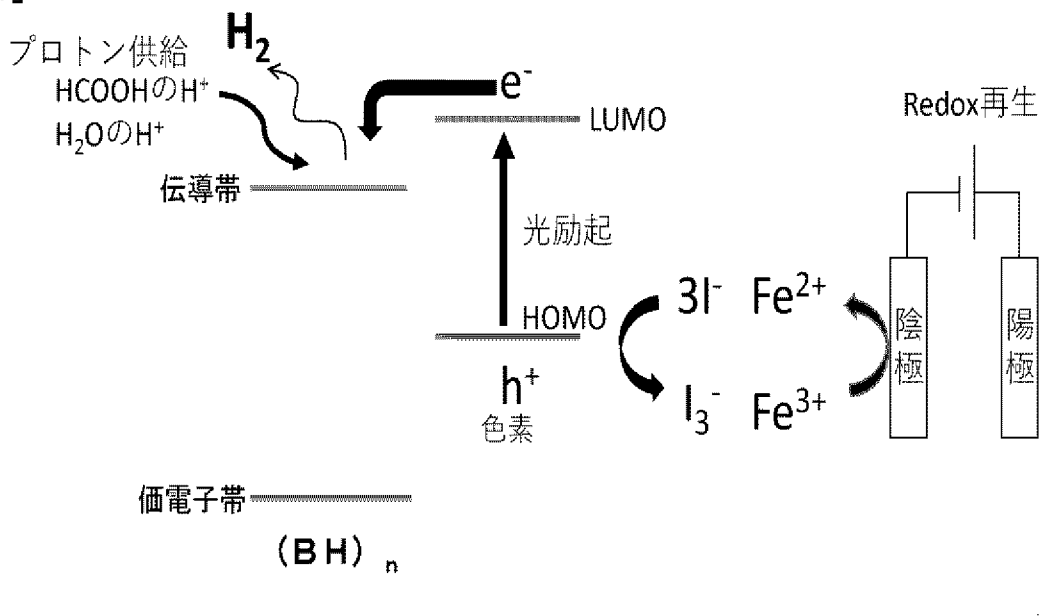
ポテンシャル

[図9]
卑

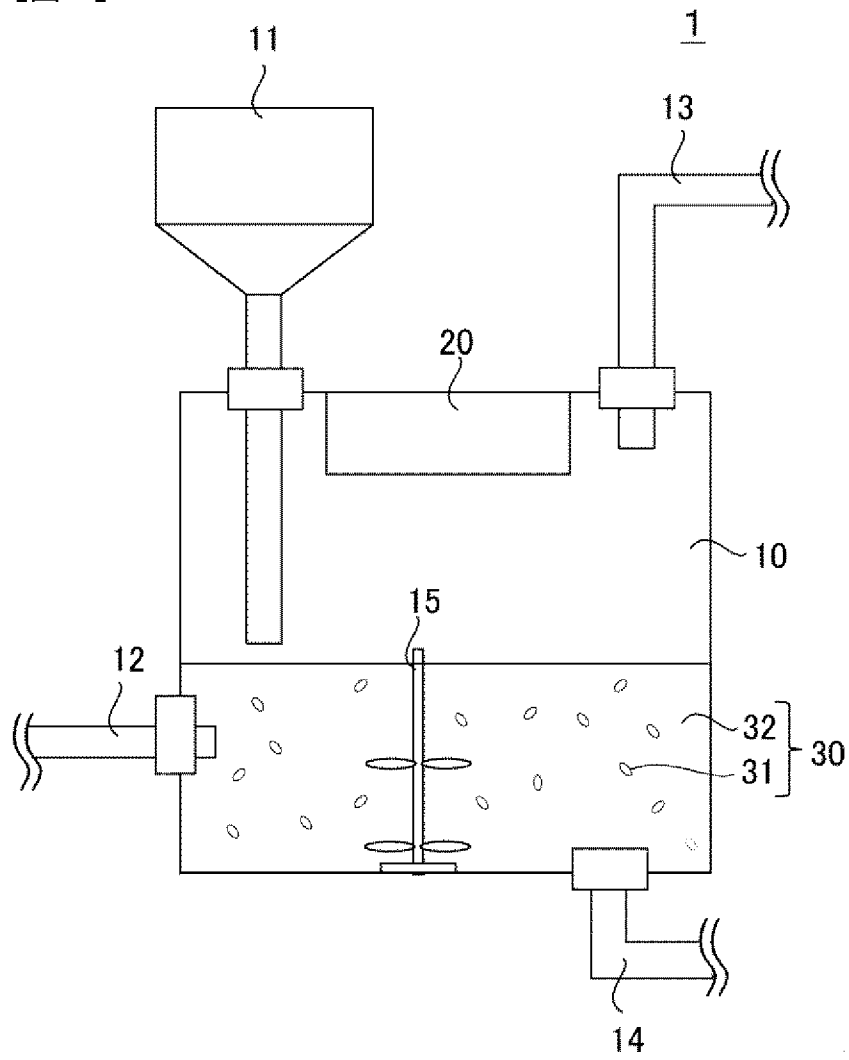
ポテンシャル

[図10]
卑

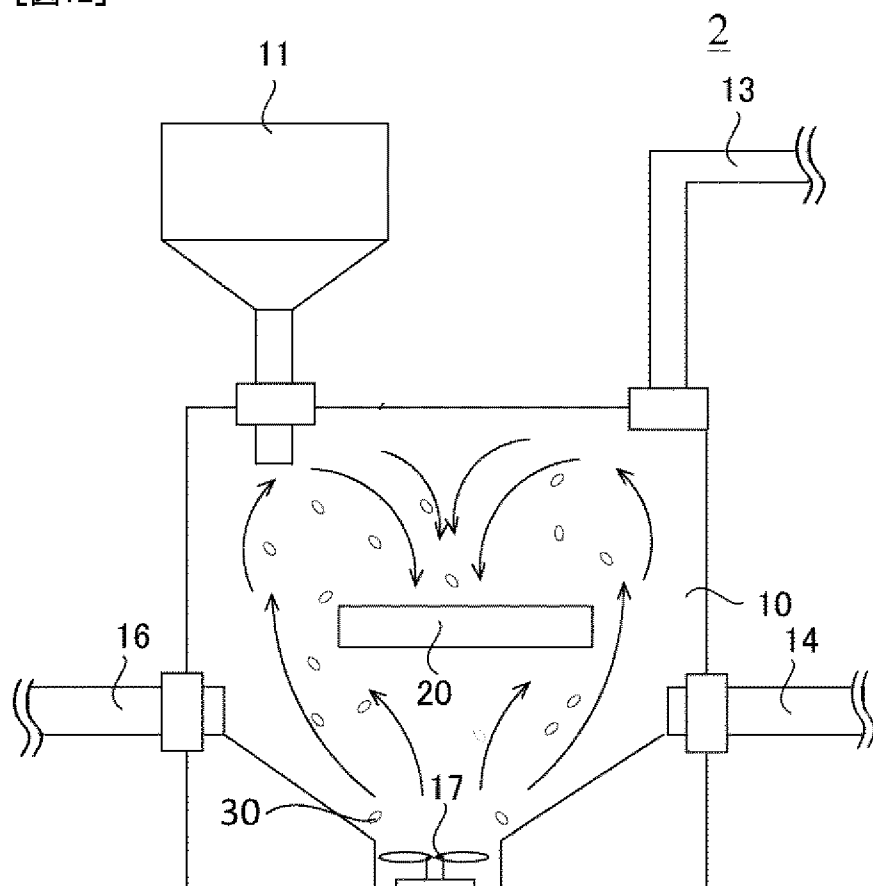
ポテンシャル



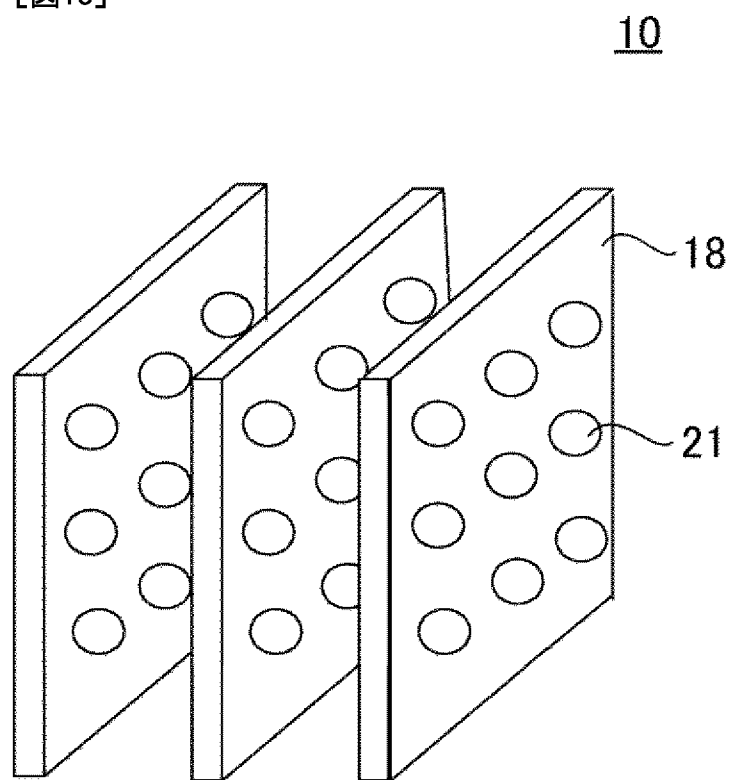
[図11]



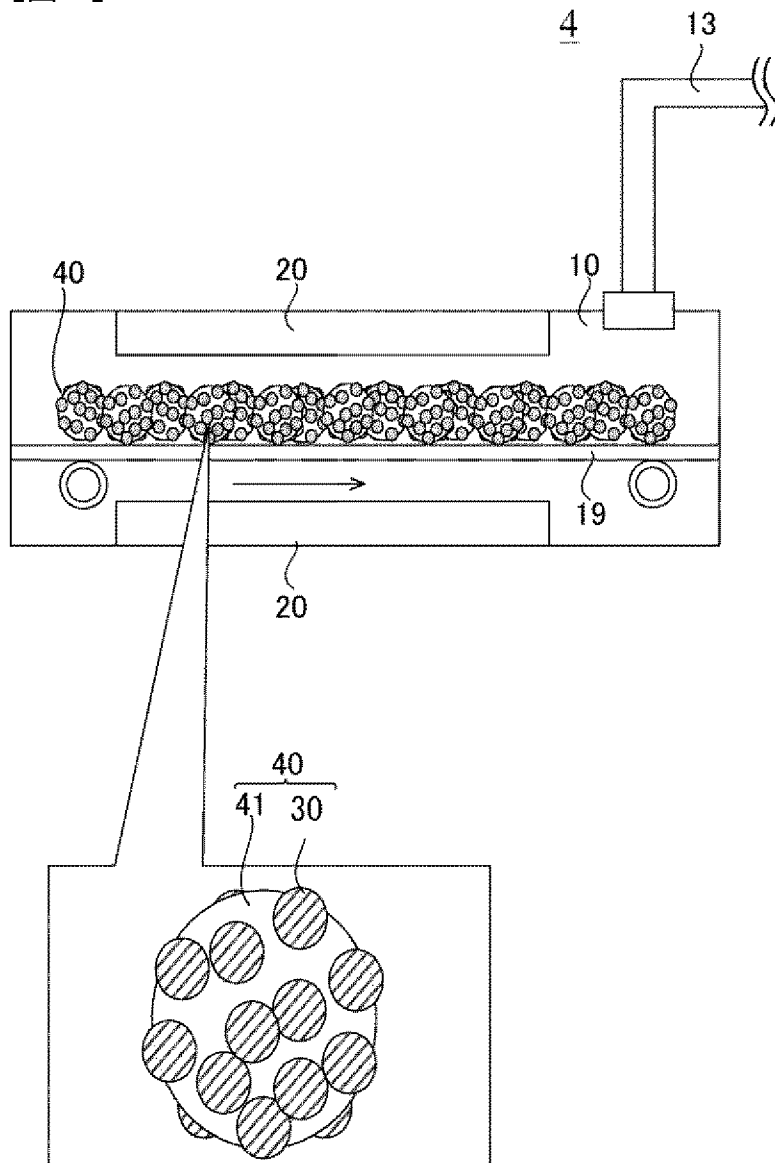
[図12]



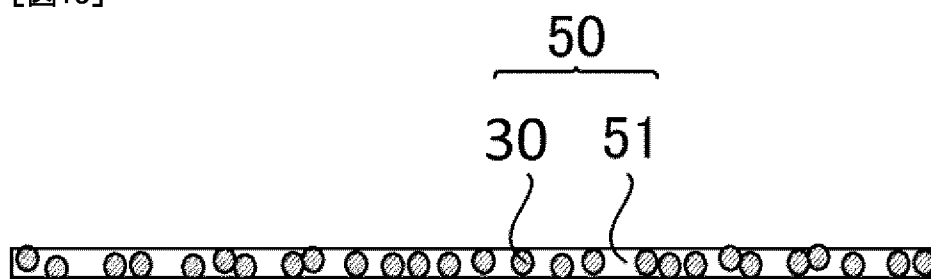
[図13]

10

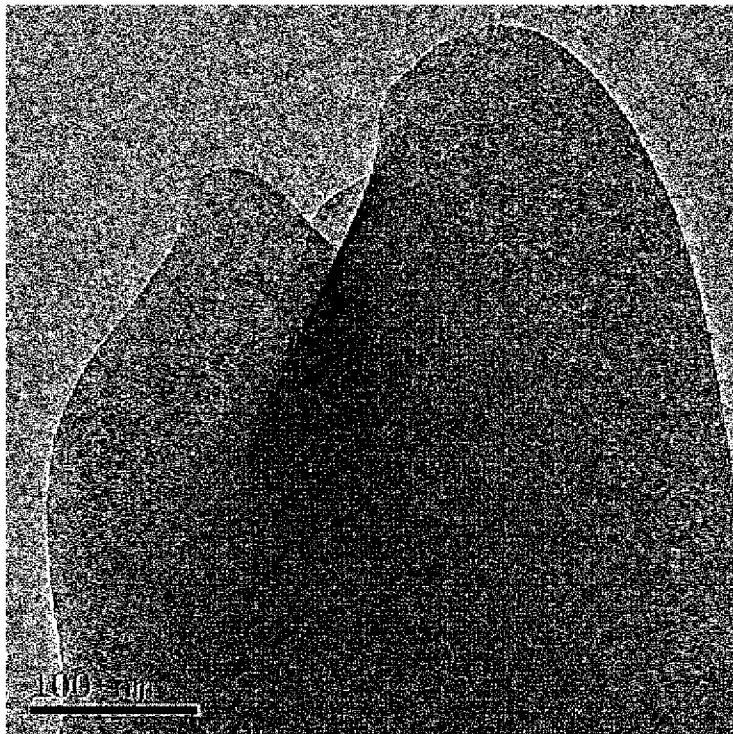
[図14]



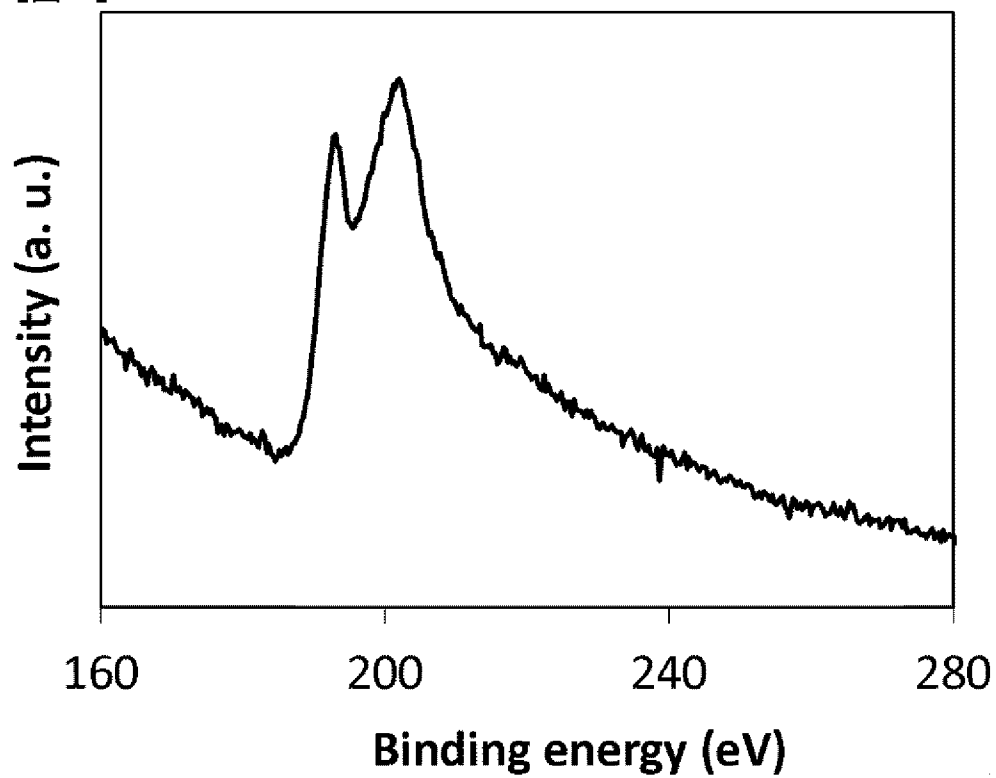
[図15]



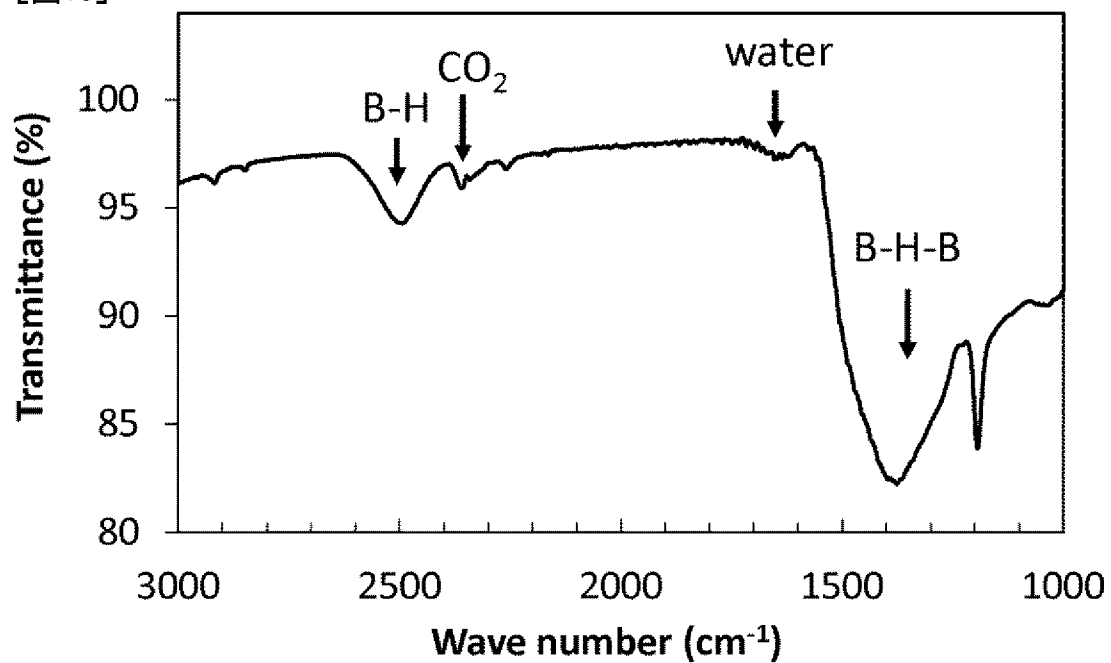
[図16]



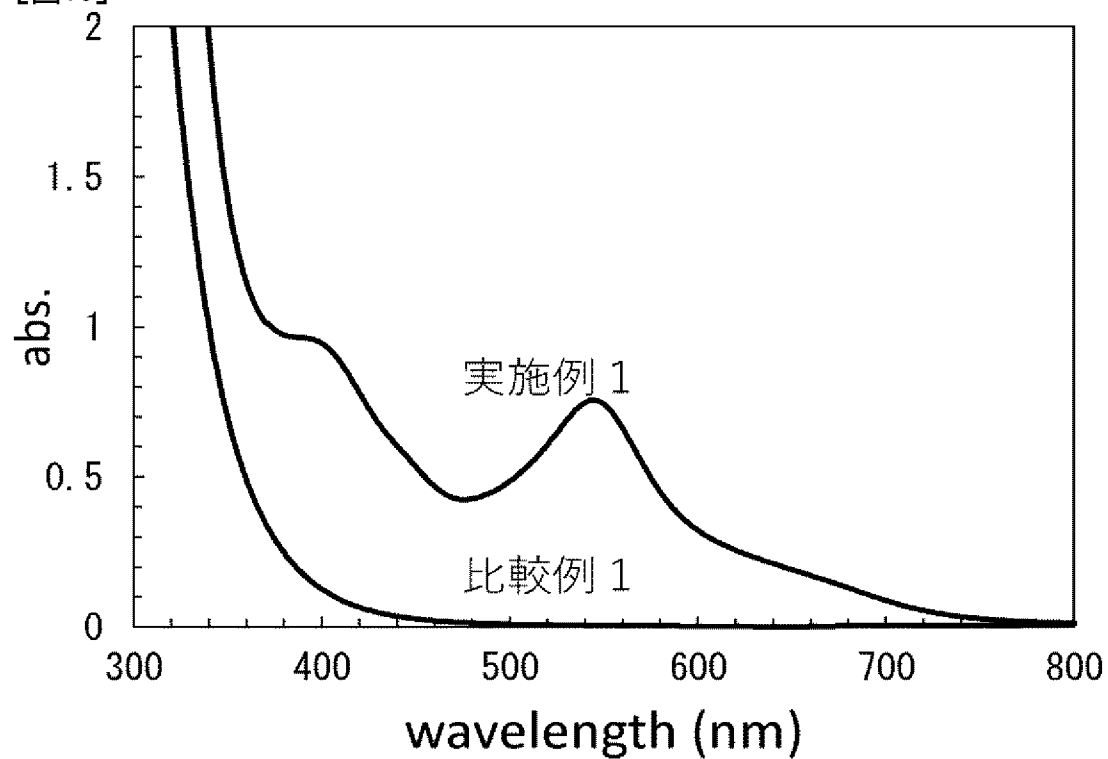
[図17]



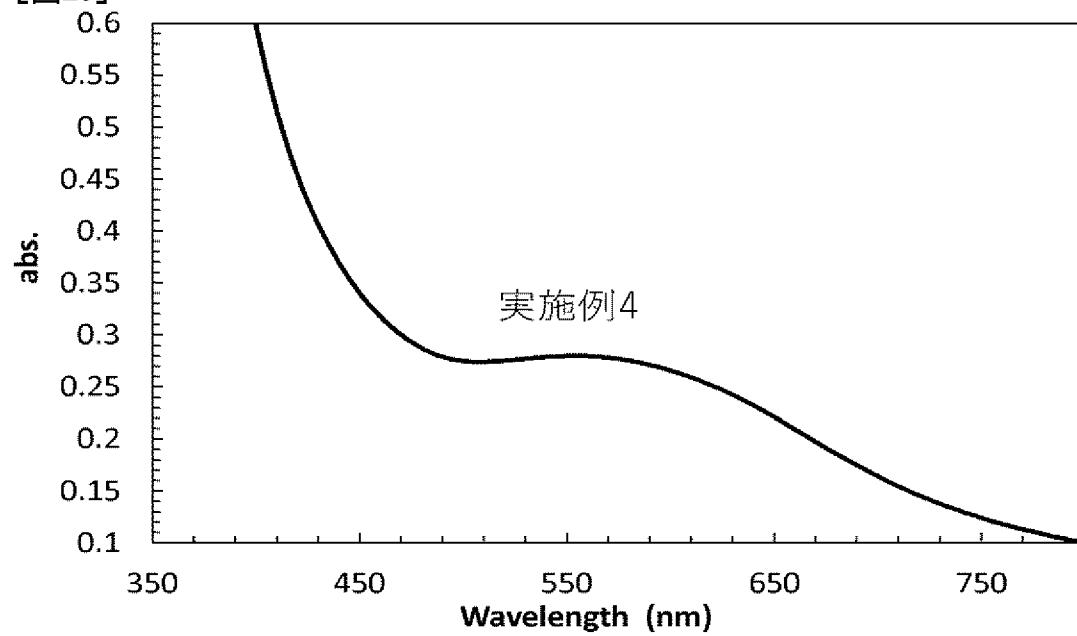
[図18]



[図19]

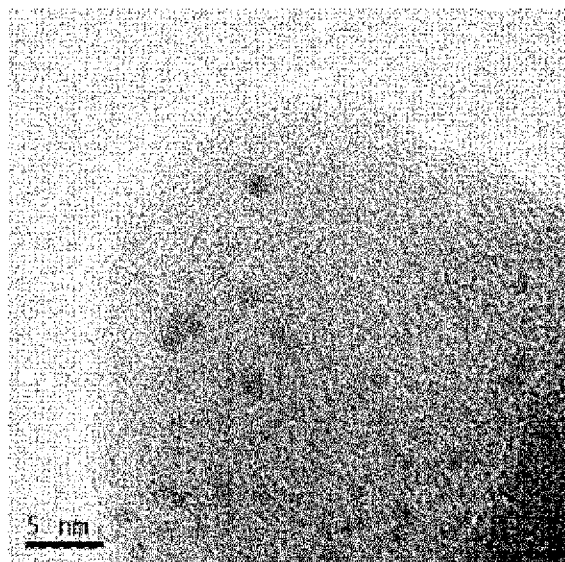


[図20]



[図21]

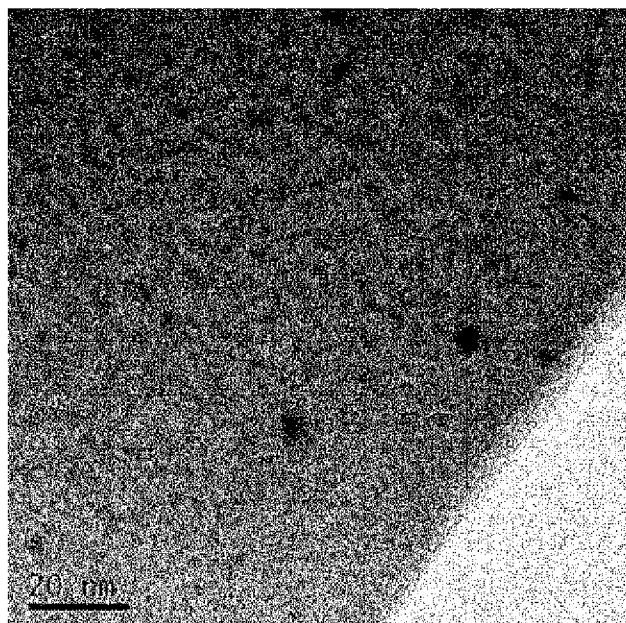
実施例 5



Au:2.7wt%

[図22]

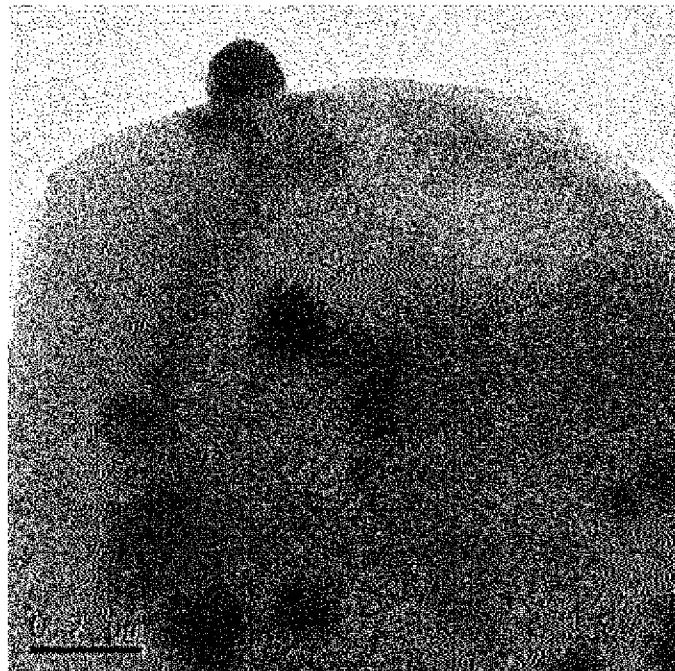
実施例 6



5wt%

[図23]

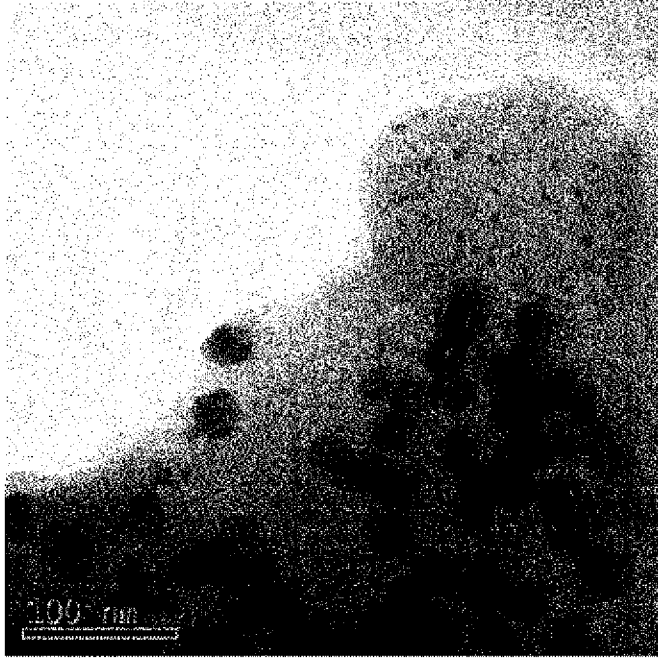
実施例7



10wt%

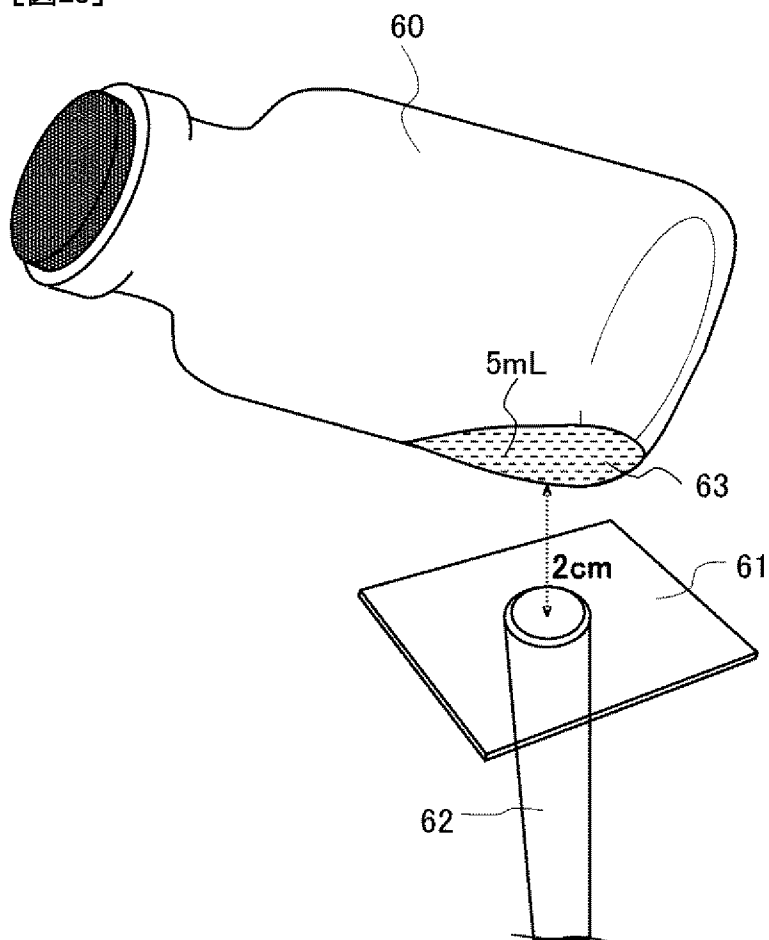
[図24]

実施例8

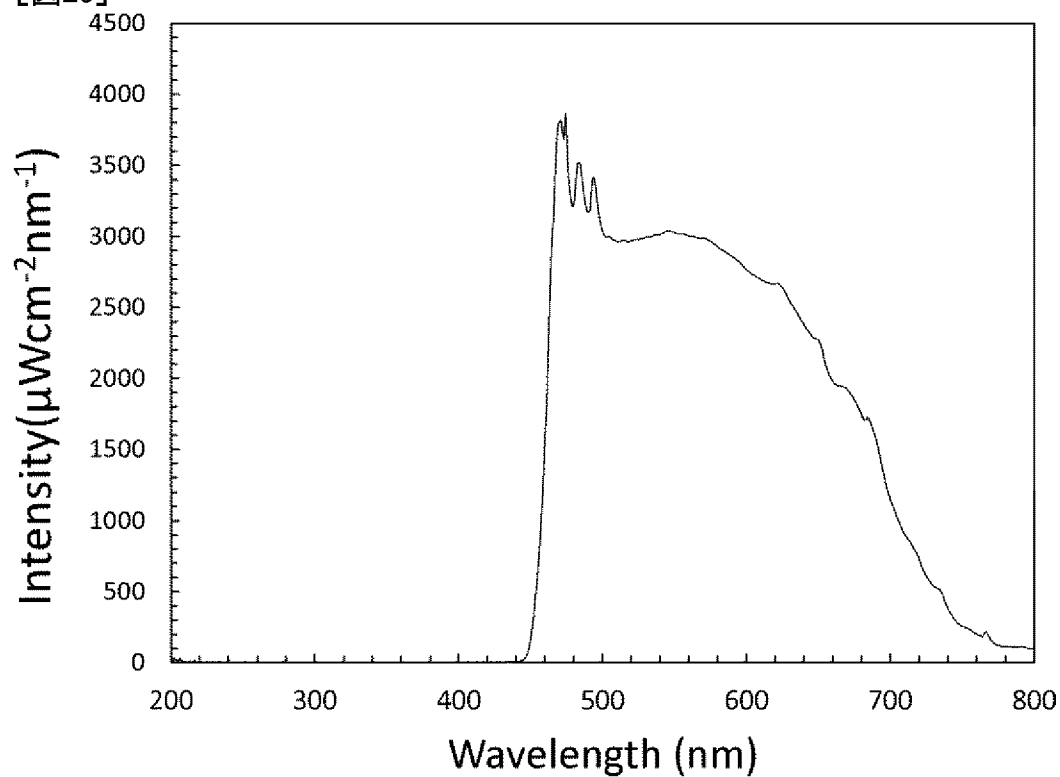


13wt%

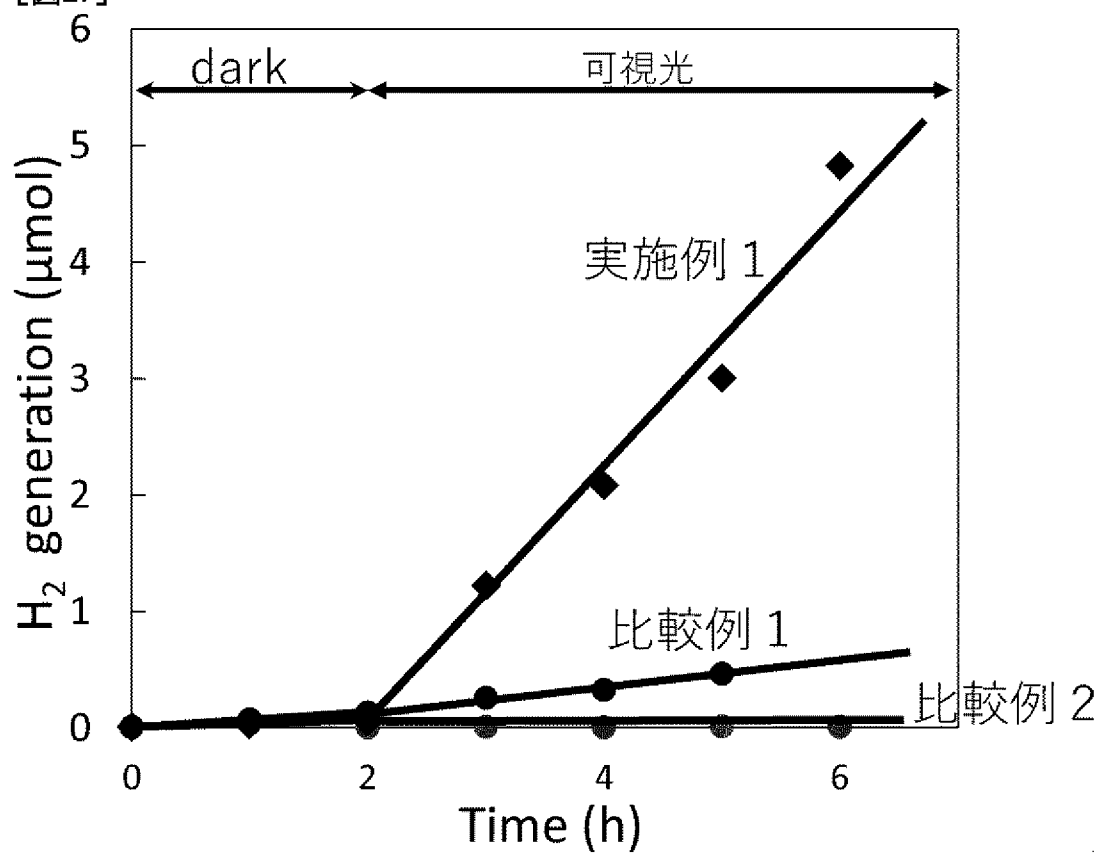
[図25]



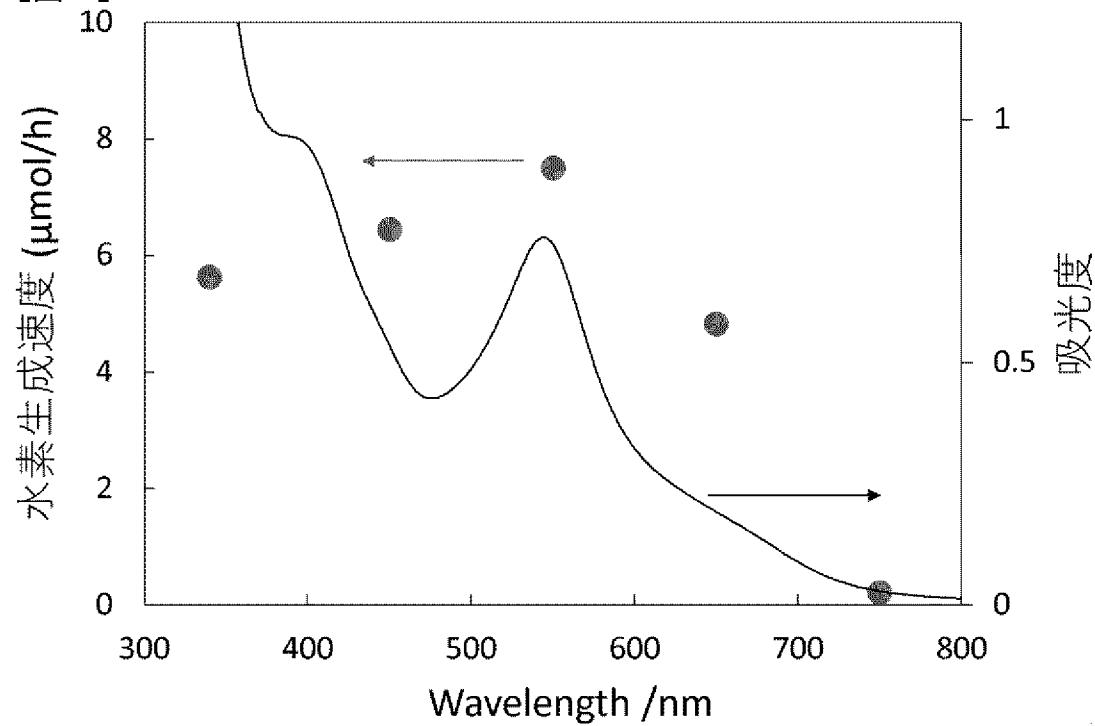
[図26]



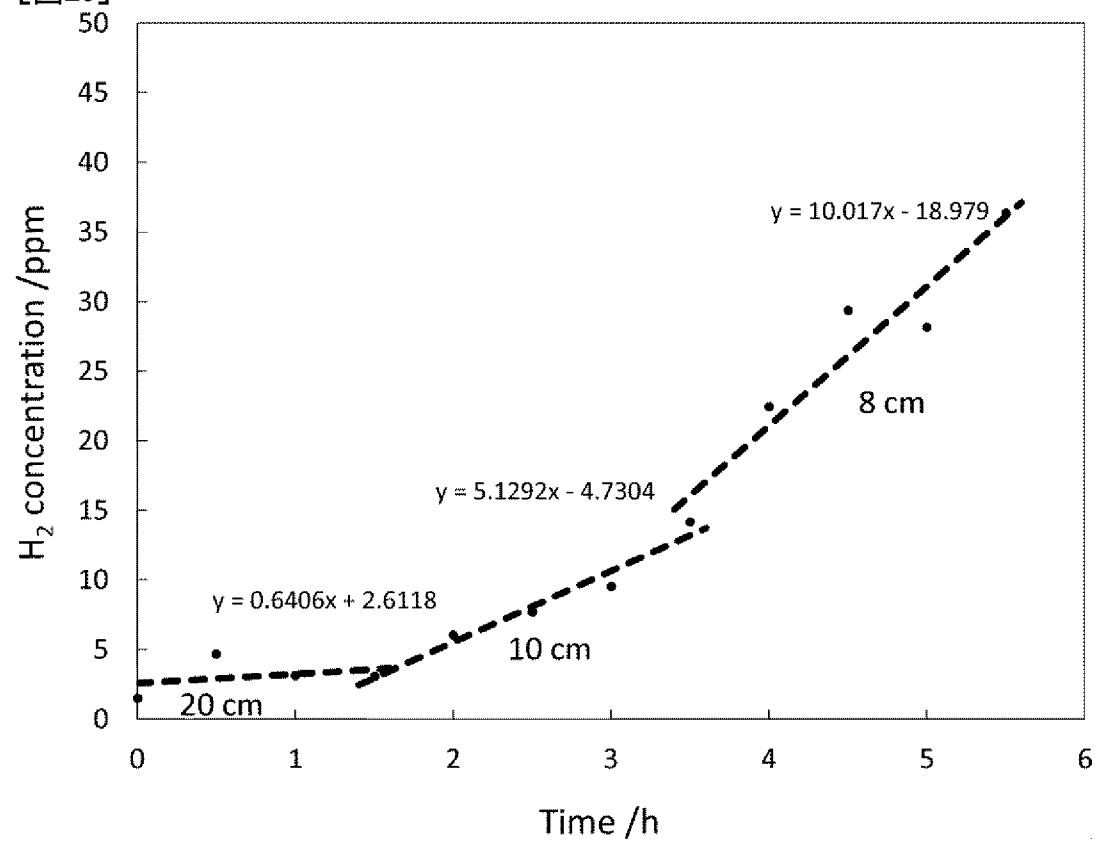
[図27]



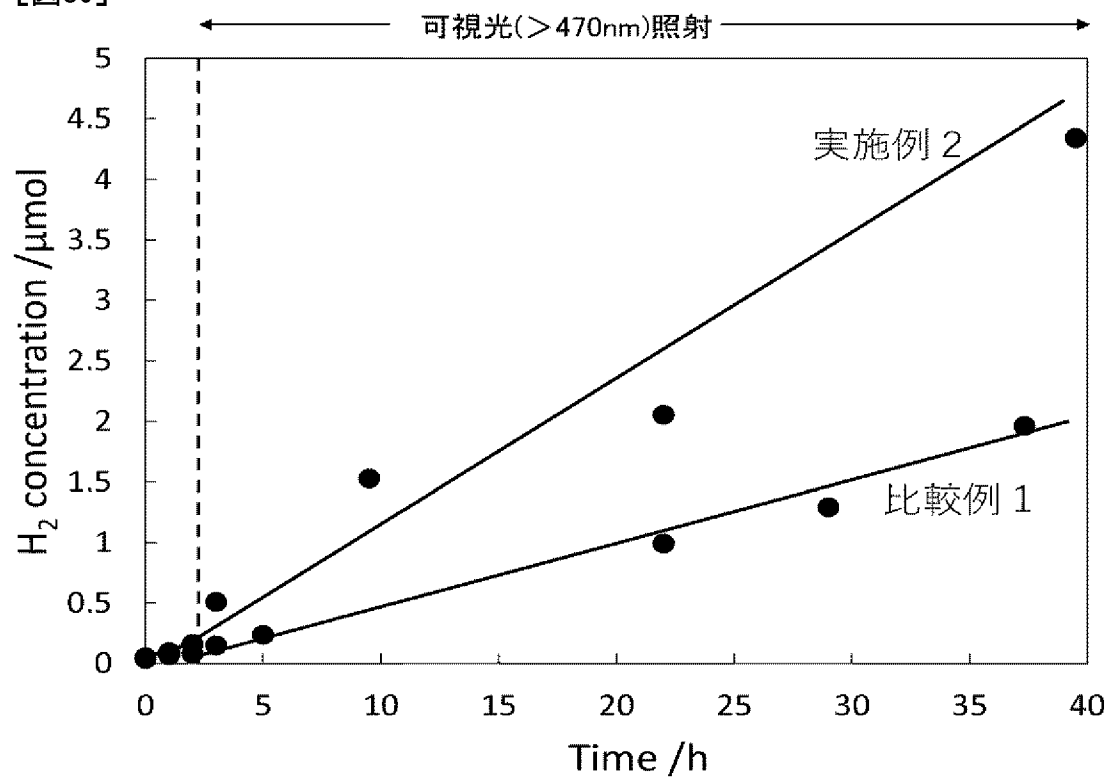
[図28]



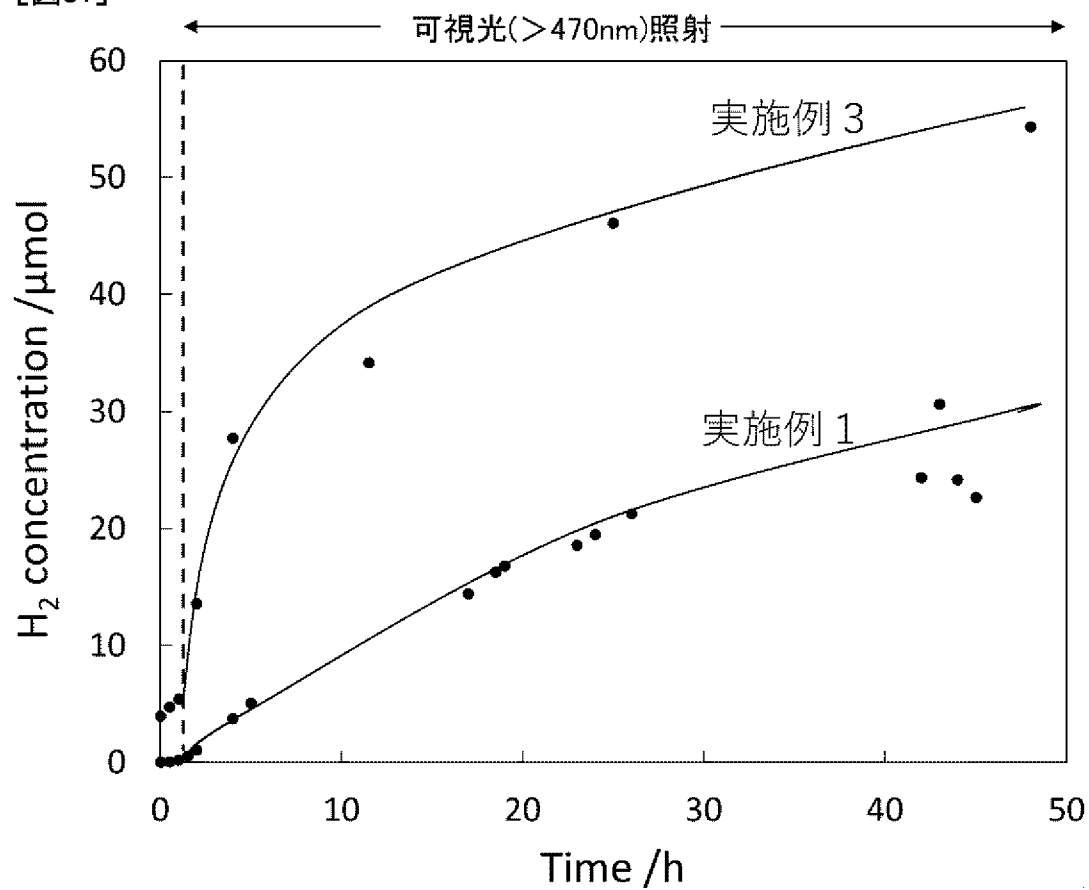
[図29]



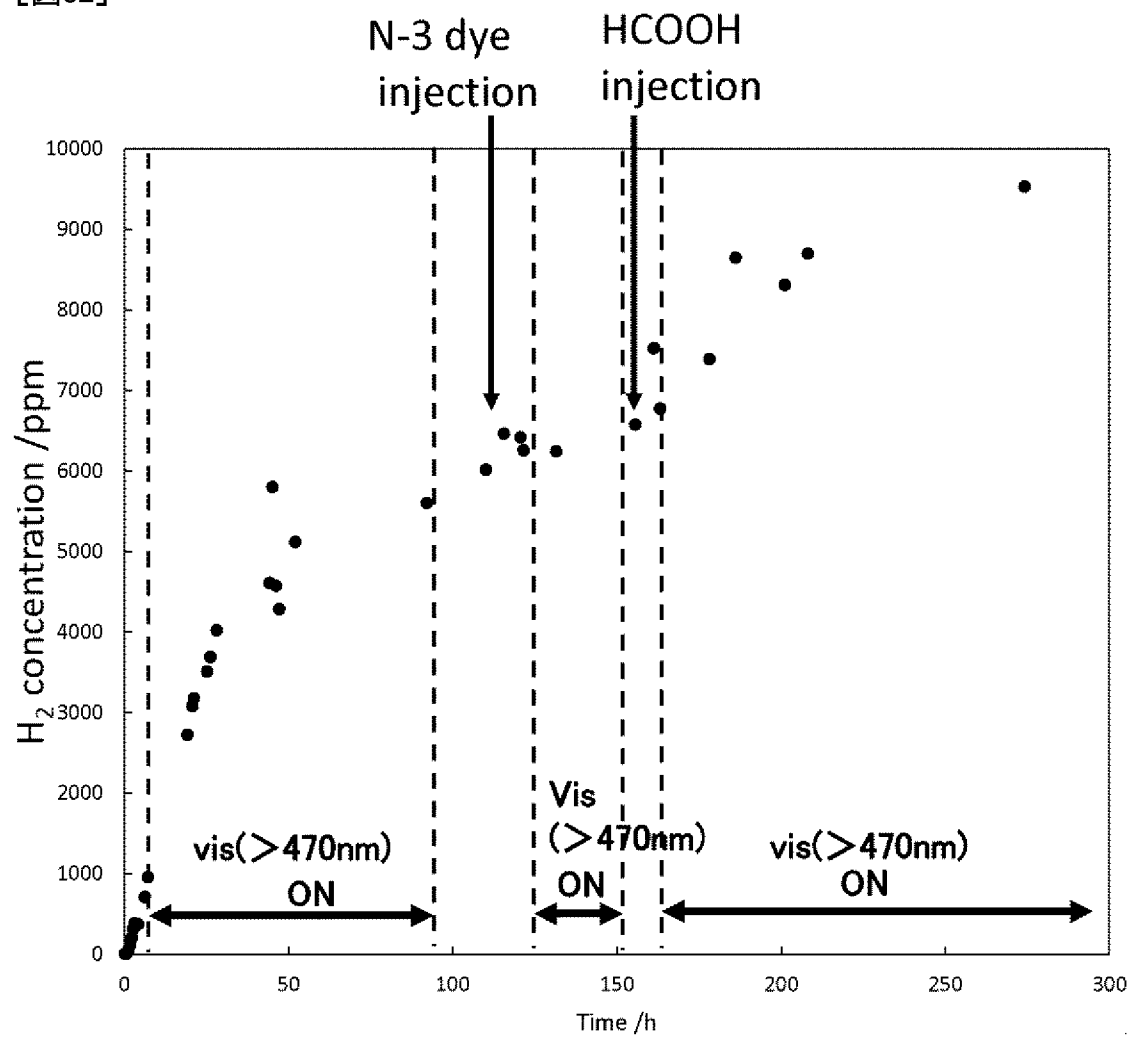
[図30]



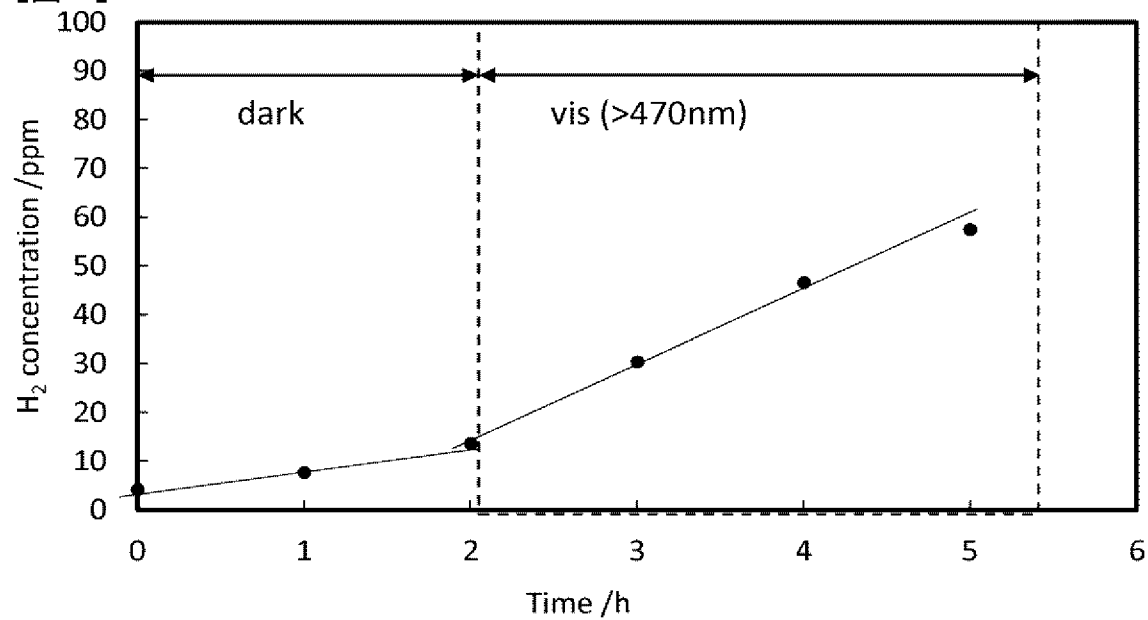
[図31]



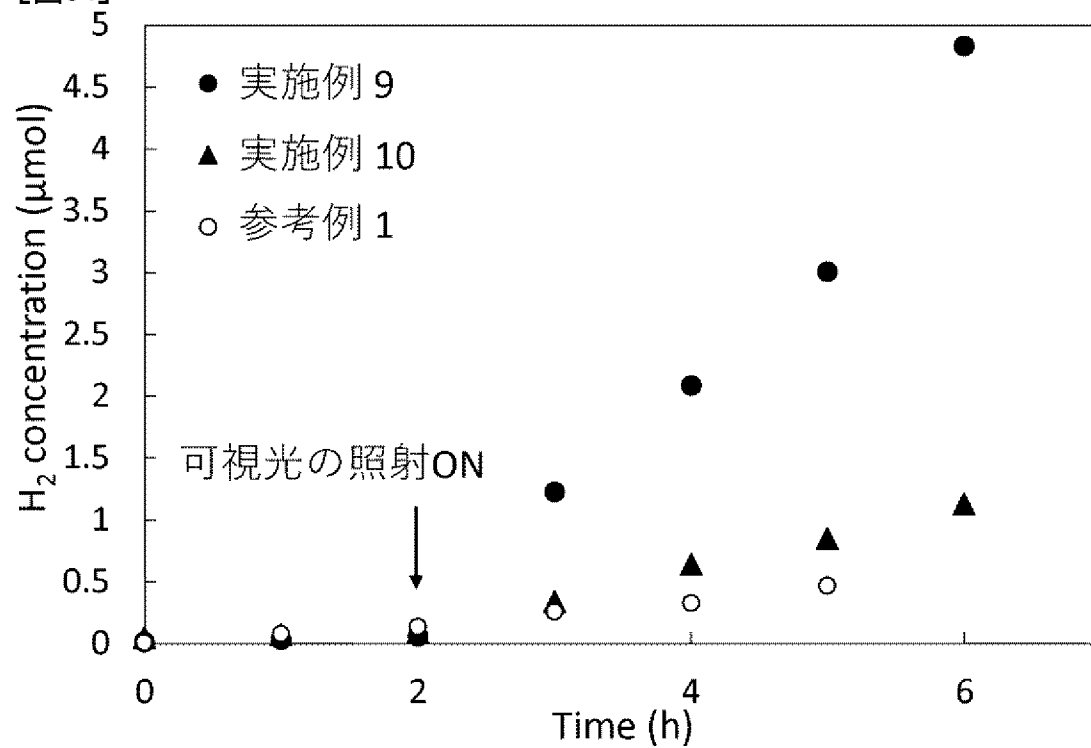
[図32]



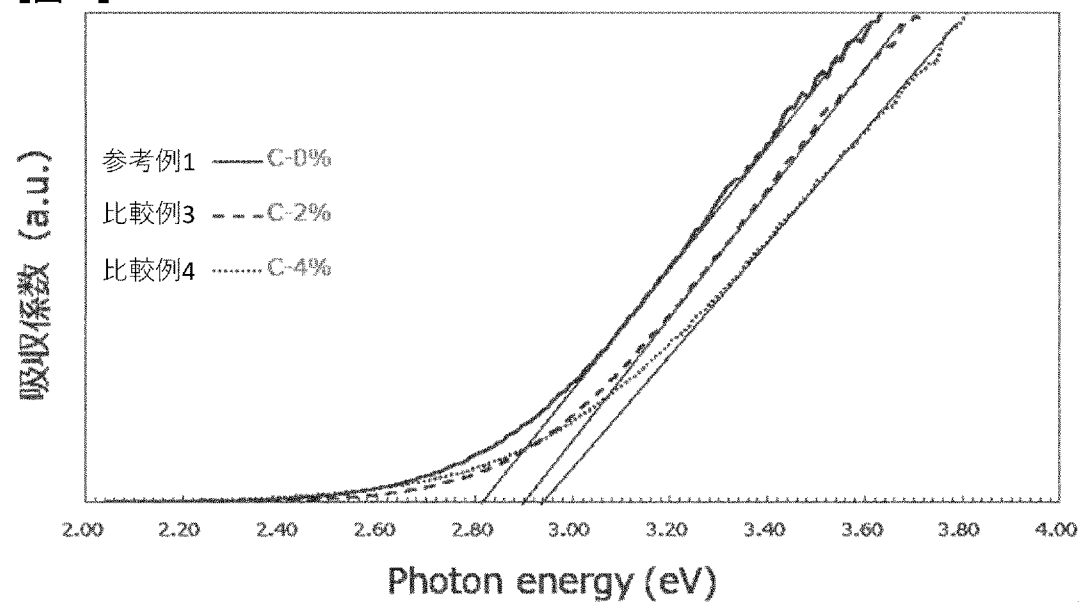
[図33]



[図34]



[図35]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/027687

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C01B 6/00**(2006.01)i; **C01B 3/04**(2006.01)i; **H01M 8/065**(2016.01)i

FI: C01B6/00 A; C01B3/04 Z; H01M8/065

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B6/00; C01B3/04; H01M8/065

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2019-218251 A (TOKYO INST TECH) 26 December 2019 (2019-12-26)	1-3, 6, 11-12
A	claims, paragraphs [0008]-[0009], [0012]-[0048]	4-5, 7-10
X	KAWAMURA, Riku et al. Synthesis and evaluation of carbon-doped HB sheets. Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2020. 2020, vol. 2020, p. 114 , dot:10.14886/jvss.2020.0 114	1-2
A	p. 114	3-12
A	KONDO, Takahiro et al. ホウ化水素シートへの紫外光照射が誘起する水素発生、表面と真空, 2020, vol. 63, no. 7, pp. 352-357, doi.org/10.1380/vss.63.352	1-12
	pp. 352-357, (Hydrogen Generation Induced by Ultraviolet Light Irradiation on Hydrogen Boride Sheets. Vacuum and Surface Science.)	
A	WO 2018/074518 A1 (UNIV TSUKUBA) 26 April 2018 (2018-04-26)	1-12
	entire text	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 September 2022

Date of mailing of the international search report

27 September 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/027687

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2019-218251	A	26 December 2019	(Family: none)	
WO	2018/074518	A1	26 April 2018	EP 003514114	A1
				entire text	
				US 2019-0315628	A1
				entire text	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01B 6/00(2006.01)i; C01B 3/04(2006.01)i; H01M 8/065(2016.01)i FI: C01B6/00 A; C01B3/04 Z; H01M8/065		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C01B6/00; C01B3/04; H01M8/065		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); JSTChina (JDreamIII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2019-218251 A (国立大学法人東京工業大学) 26.12.2019 (2019-12-26) [特許請求の範囲]、[0008]～[0009]、[0012]～[0048]	1-3, 6, 11-12
A		4-5, 7-10
X	KAWAMURA Riku et al., Synthesis and evaluation of carbon-doped HB sheets, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2020, 2020, Vol.2020, p.114, doi:10.14886/jvss.2020.0114 p.114	1-2
A		3-12
A	KONDO Takahiro et al., ホウ化水素シートへの紫外光照射が誘起する水素発生、表 面と真空、2020, Vol.63, No.7, p.352-357, doi.org/10.1380/vss.63.352 p.352-357	1-12
A	WO 2018/074518 A1 (国立大学法人筑波大学) 26.04.2018 (2018-04-26) 全文	1-12
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 13.09.2022		国際調査報告の発送日 27.09.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 廣野 知子 4G 9266 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/027687

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2019-218251	A	26.12.2019	(ファミリーなし)	
WO	2018/074518	A1	26.04.2018	EP 003514114	A1
				全文	
				US 2019-0315628	A1
				全文	