

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4849519号  
(P4849519)

(45) 発行日 平成24年1月11日(2012.1.11)

(24) 登録日 平成23年10月28日(2011.10.28)

(51) Int.Cl.	F I	
<b>CO1B 3/08 (2006.01)</b>	CO1B 3/08	Z
<b>BO1J 23/46 (2006.01)</b>	BO1J 23/46	M
<b>BO1J 23/42 (2006.01)</b>	BO1J 23/42	M
<b>BO1J 23/44 (2006.01)</b>	BO1J 23/44	M
<b>BO1J 23/755 (2006.01)</b>	BO1J 23/74	321M
請求項の数 3 (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2006-374 (P2006-374)  
 (22) 出願日 平成18年1月5日(2006.1.5)  
 (65) 公開番号 特開2007-182336 (P2007-182336A)  
 (43) 公開日 平成19年7月19日(2007.7.19)  
 審査請求日 平成20年3月27日(2008.3.27)

(73) 特許権者 301021533  
 独立行政法人産業技術総合研究所  
 東京都千代田区霞が関1-3-1  
 (72) 発明者 徐 強  
 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立  
 行政法人産業技術総合研究所関西センター  
 内  
 (72) 発明者 チャンドラ マニシ  
 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立  
 行政法人産業技術総合研究所関西センター  
 内  
 審査官 横山 敏志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素発生方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水の存在下において、化学式： $NH_3BH_3$  で表されるボラン・アンモニアを、ルテニウムを無機酸化物担体に担持させたルテニウム担持触媒に接触させることを特徴とする水素発生方法。

【請求項2】

無機酸化物担体が、アルミナ、シリカ、チタニア及びジルコニアからなる群から選ばれた少なくとも一種の金属酸化物である請求項1に記載の水素発生方法。

【請求項3】

請求項1又は2の方法によって発生させた水素を燃料電池の水素源とすることを特徴とする、燃料電池への水素供給方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素発生方法に関する。

【背景技術】

【0002】

水素ガスの発生方法としては、水を電気分解する方法；金属と酸を反応させる方法；水素化金属に水を反応させる方法；メチルアルコールまたは天然ガスを水蒸気で改質する方法；水素吸蔵合金、活性炭、カーボンナノチューブ、リチウム-窒素系材料等の水素貯蔵

材料から水素を放出させる方法等、各種の方法が知られている。しかしながら、これらの方法は、水素を発生させるために大量のエネルギーを必要とすることや、使用原料に対する水素発生量が少ないこと、大規模な設備を必要とすること等の欠点がある。このため、これらの方法は、工場規模での生産や実験室で用いる程度の量の水素発生には利用可能であるが、自動車搭載用燃料電池、携帯電話用、パーソナルコンピュータ用等のポータブル燃料電池等、所要量の水素燃料を継続的に供給でき、しかも小型化が要求される用途における水素供給方法としては不適切である。

【0003】

一方、 $\text{LiAlH}_4$ 、 $\text{NaBH}_4$ などの金属水素化合物は、水素化試薬として実験室等で用いられているが、水と接触すると一時的に多量の水素を発生して爆発的現象をもたらすために、取り扱いを慎重にする必要があり、やはり上記した燃料電池の水素供給源として適するものではない。

10

【0004】

$\text{NaBH}_4$ 等のテトラヒドロホウ酸塩のアルカリ性水溶液からの水素発生方法も報告されているが、この方法では、アルカリ濃度(pH値)の制御が必要であり、しかも上記した通り、この化合物は取り扱いに注意が必要である(非特許文献1、2、特許文献1、2参照)。

【0005】

また、化学式： $\text{NH}_3\text{BH}_3$ で表されるボラン・アンモニアの熱分解を利用して水素を放出させる方法も報告されているが、この方法は、高温に加熱して熱分解を生じさせるために、エネルギーを多量に必要とし、反応の制御も困難である(非特許文献3、非特許文献4)。

20

【0006】

最近、水の存在下に、白金、パラジウム、ニッケル、コバルト、ロジウム、またはこれらの金属を含む化合物を触媒としたボラン・アンモニアの加水分解を利用した水素発生方法が報告されている(非特許文献5)。この反応では、高温に加熱することなく、制御可能な条件下において水素を発生させることが可能であるが、触媒としては主として貴金属が用いられているために、より低コスト化することが望まれており、また、水素の発生効率の点でも更なる改善が望まれている。

【非特許文献1】S. C. Amendola他、International Journal of Hydrogen Energy, 25 (2000), 969-975

30

【非特許文献2】Z. P. Li他、Journal of Power Source, 126 (2004) 28-33

【特許文献1】特開2001-19401号公報

【特許文献2】特開2002-241102号公報

【非特許文献3】V. Sit, 他、ThermochemicaActa, 113 (1987) 379

【非特許文献4】A. T-Raissi, Proceedings of the 2002 US DOE Hydrogen Program Review

【非特許文献5】M. Chandra, Q. Xu, Journal of Power Source, in press.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0007】

本発明は、上記した従来技術の現状に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、燃料電池の燃料等として用いる水素ガスを、高温に加熱することなく、制御可能な条件下で発生させることができ、しかも低コストで効率よく水素ガスを発生できる方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、上記した目的を達成すべく鋭意研究を重ねてきた。その結果、ボラン・アンモニア $\text{NH}_3\text{BH}_3$ を水素発生源とする水素発生方法において、特定の金属成分を無機酸化物に担持させた金属担持触媒を用いる場合には、比較的少ない触媒金属の使用量であっても

50

、効率良く水素ガスを発生させることができ、しかも、水素発生量、発生速度等に制御も容易であることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

【0009】

即ち、本発明は、下記の水素発生方法及び燃料電池への水素供給方法を提供するものである。

1. 水の存在下において、化学式： $\text{NH}_3\text{BH}_3$  で表されるボラン・アンモニアを、ルテニウムを無機酸化物担体に担持させたルテニウム担持触媒に接触させることを特徴とする水素発生方法。

2. 無機酸化物担体が、アルミナ、シリカ、チタニア及びジルコニアからなる群から選ばれた少なくとも一種の金属酸化物である上記項1に記載の水素発生方法。

3. 上記項1又は2の方法によって発生させた水素を燃料電池の水素源とすることを特徴とする、燃料電池への水素供給方法。

【0010】

本発明の水素発生方法では、水素発生成分として、化学式： $\text{NH}_3\text{BH}_3$  で表されるボラン・アンモニアを用いる。ボラン・アンモニアは公知化合物であり、密度が $0.74\text{ g/cm}^3$ の無色の化合物である。ボラン・アンモニアは、水に可溶であるが、室温付近の温度では水との反応は生じ難く、比較的安定な水溶液として存在し、その取り扱いが容易且つ安全である。例えば、ボラン・アンモニアの1.0重量%水溶液を室温でアルゴン雰囲気下に放置した際の放置直後、6日経過後、及び30日経過後のそれぞれの $^{11}\text{B}$  NMRスペクトルを測定した結果、 $\text{NH}_3\text{BH}_3$  に帰属されるピーク(  $\approx -24\text{ ppm}$ ) はほとんど変化せず、1ヶ月経過後にも新たなピークは観測されなかった。この結果は、 $\text{NH}_3\text{BH}_3$  は室温で1ヶ月経過しても水とほとんど反応しないことを示すものである。

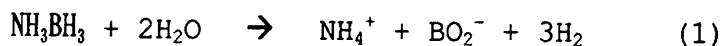
【0011】

一方、本発明者の研究によれば、ボラン・アンモニアは、水の存在下に、特定の金属成分を無機酸化物担体に担持させた金属担持触媒と接触させることによって、下記化学反応式(1)に従って、水と速やかに反応して、水素を発生することが明らかとなった。

【0012】

【化1】

### 触媒



【0013】

この反応では、水素発生量は、 $\text{NH}_3\text{BH}_3$  自体が分解して発生する水素と、水からの水素の和になるので、反応に關与する $\text{NH}_3\text{BH}_3$  と $\text{H}_2\text{O}$  の合計量に対して8.9重量%の水素が発生し、水素の発生効率は非常に高くなる。

【0014】

本発明の水素発生方法は、上記反応を利用する方法であり、ボラン・アンモニアを水素発生成分として用い、これを、水の存在下において、特定の金属成分を無機酸化物担体に担持させた金属担持触媒に接触させる方法である。

【0015】

以下、本発明方法について具体的に説明する。

【0016】

#### 金属担持触媒

本発明では、触媒として、周期表の8族に属する元素、周期表の9族に属する元素、周期表の10族に属する元素、及び周期表の11族に属する元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属成分を無機酸化物担体に担持させた金属担持触媒を用いる。

【0017】

この様な特定の金属成分を担体に担持させた触媒は、貴金属のみからなる触媒と比較して、低コストであるばかりでなく、貴金属のみからなる触媒よりもボラン・アンモニアの

10

20

30

40

50

加水分解反応に対して非常に高い活性を有するものである。従って、上記した金属担持触媒を用いることによって、低コストで効率良く水素ガスを発生させることが可能となる。

【0018】

本発明で用いる金属担持触媒では、周期表の8族に属する元素としては、鉄、ルテニウム等を例示でき、周期表の9族に属する元素としては、コバルト、ロジウムなどを例示でき、周期表の10族に属する元素としては、ニッケル、パラジウム、白金等を例示でき、周期表の11族に属する元素としては、銅、銀、金等を例示できる。これらの金属成分は、一種単独または二種以上混合して用いることができる。

【0019】

これらの金属成分の中で、特に、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、ニッケル、コバルト、銅等が好ましい。

10

【0020】

担体として用いる無機酸化物としては、例えば、金属酸化物、複合金属酸化物、ゼオライト、メソポーラスシリカ等の各種酸化物を用いることができる。好ましい担体の具体例としては、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニアなどの金属酸化物を挙げることができる。

【0021】

担体の形状、大きさ等については、特に限定的ではなく、上記した金属成分を担持可能な形状及び大きさであればよく、例えば、粉体、造粒物、成形物等の各種形状の無機酸化物を用いることができる。特に、担体が多孔質であれば、重量当たりの金属成分の担持量を多くすることができる点で有利である。

20

【0022】

上記金属担持触媒における金属成分の担持量については、具体的な反応温度、反応形態、担体の形状等によって最適な範囲を適宜決めればよいが、通常、金属成分と無機酸化物担体の合計量を100重量%として、金属成分量を0.1~50重量%程度とすればよく、0.5~20重量%程度とすることが好ましい。

【0023】

本発明の水素ガス発生方法において、特に高い触媒活性を示す金属担持触媒の具体例としては、ルテニウム担持シリカ触媒、白金担持アルミナ触媒、パラジウム担持チタニア触媒、ロジウム担持ジルコニア触媒、ニッケル担持アルミナ触媒、コバルト担持シリカ触媒、銅担持アルミナ触媒等を挙げることができる。

30

【0024】

本発明では、金属担持触媒は、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。

【0025】

金属成分を担体に担持させる方法については特に限定はなく、含浸法、析出沈殿法等の公知の調製法を適宜適用できる。例えば、含浸法によって金属担持触媒を調製する場合には、金属塩、無機酸化物担体及び水をフラスコ等の容器中で攪拌した後、水を蒸発させ、焼成した後、必要に応じて水素等の還元剤で処理することによって、目的とする金属担持触媒を得ることができる。水を蒸発させる方法については特に限定はなく、例えばポンプによる減圧、加熱等の手段を適宜採用できる。焼成温度についても特に限定はなく、一般的には、金属塩の分解温度付近または分解温度以上の温度とすることが望ましい。また、この様な焼成処理のみで金属成分が十分に還元されない場合には、必要に応じて、還元処理を行えばよい。還元処理としては、例えば、水素雰囲気中で適度な温度範囲に加熱する方法等を採用できる。また、本発明方法で用いる水素発生物質であるボラン・アンモニアも還元剤として作用するので、触媒金属として還元されやすい金属を用いる場合には、ボラン・アンモニアとの接触によって水素を発生させる際に、触媒金属を含む化合物も還元されて金属となるので、他の還元剤による還元処理を省略することができる。

40

【0026】

水素発生方法

本発明の水素発生方法は、化学式： $\text{NH}_3\text{BH}_3$ で表されるボラン・アンモニアを水素

50

発生成分として用い、水の存在下において、上記した金属担持触媒を水素発生成分であるボラン・アンモニアに接触させる方法である。

【0027】

ボラン・アンモニアの種類について特に限定はなく、一般に市販されているものをそのまま使用できる。また、水素発生に悪影響の無い限りその他の成分が同時に含まれていても良い。

【0028】

水の存在下において、ボラン・アンモニアを金属担持触媒に接触させる方法については、特に限定はなく、例えば、ボラン・アンモニアと触媒の混合物に水を添加する方法；ボラン・アンモニアと触媒のいずれか一方又は両方をあらかじめ水溶液若しくは水分散液としておき、両者を混合する方法などを採用できる。これらの方法では、例えば、前者の場合には、水の添加速度、添加量などを調整することによって、水素の発生速度、発生量などを容易に制御できる。また、後者の場合には、ボラン・アンモニアと触媒の混合速度、混合割合、水溶液の濃度等を調整することによって、水素の発生速度、発生量などを容易に制御できる。

【0029】

上記反応式に示すように、ボラン・アンモニア1モルに対して水2モルが反応して水素が発生するので、原料として用いたボラン・アンモニアを十分に反応させるためには、水の使用量は、ボラン・アンモニア1モルに対して2モル程度以上とすることが好ましい。

【0030】

尚、ボラン・アンモニアの水への溶解度は、23において約26重量%であり、あらかじめ水溶液とする場合には、飽和濃度までの水溶液を用いることができるが、更に、飽和濃度を越えたボラン・アンモニアを不溶分として含む水溶液を用いても良い。

【0031】

ボラン・アンモニア水溶液におけるボラン・アンモニア濃度の下限についても特に限定はなく、例えば、ボラン・アンモニア濃度が0.1重量%またはそれを下回る非常に低濃度の水溶液を用いることもできる。

【0032】

金属担持触媒の使用量については、使用量が多くなると水素発生反応を促進させることができるので、要求される水素発生速度やコストなどを考慮して適宜決めればよい。例えば、該金属担持触媒に担持されている触媒金属の量として、ボラン・アンモニア1モルに対して、0.00001~5モル程度という広い範囲から選択することが可能である。特に、反応速度、触媒コスト等のバランスを考慮すると、例えば、ボラン・アンモニア1モルに対して該金属担持触媒中に金属分量を0.0001~0.1モル程度とすればよい。

【0033】

水素発生反応の反応温度については、特に限定はないが、水の凝固点である0以上であって、80程度以下であることが好ましく、10~50程度であることがより好ましい。

【0034】

反応時の反応系内の圧力や雰囲気については特に限定はなく、適宜選択できる。

【0035】

水素発生方法の利用方法

本発明方法によって発生させた水素は、例えば、燃料電池用の燃料として燃料電池に直接供給することができる。特に、室温付近の温度で水素を発生させることができ、しかも水素発生速度、発生量等を制御可能であることから、自動車搭載用燃料電池；携帯電話用、パーソナルコンピュータ用等のポータブル燃料電池等の水素供給方法として有用性が高い方法である。

【0036】

発生した水素については、例えば、水素吸蔵合金を充填した容器内に捕集して貯蔵する

10

20

30

40

50

ことが可能である。また、水素吸蔵合金を用い、温度を平衡圧力 温度関係に従って調整することによって、発生した水素の系内圧力を制御することも可能である。

【発明の効果】

【0037】

本発明の水素発生方法によれば、高温に加熱することなく、制御可能な条件下で効率よく水素ガスを発生させることができる。特に、本発明方法で用いる金属担持触媒は、金属成分量が少ない場合であっても、水素発生反応に対して高い活性を示し、短い反応時間で効率よく多量の水素を発生させることができる。このため、本発明の水素発生方法は、低コストで効率の良い水素発生方法として非常に有用性が高い方法である。

【0038】

本発明方法によって発生した水素ガスは、例えば、自動車搭載用燃料電池、ポータブル燃料電池等の燃料として有用性が高いものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0039】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

【0040】

実施例 1

144 mgの塩化ルテニウム( $\text{RuCl}_3$ )、6 gのシリカ( $\text{SiO}_2$ )、及び10 mlの水( $\text{H}_2\text{O}$ )をフラスコに入れ、室温で10分間攪拌し、70 に加熱して、ポンプで減圧して水を蒸発させた。空气中で250 、1時間焼成した後、試料に水素ガスをフロー(30 ml/min)しながら、400 、1.5時間処理した。この処理によって、ルテニウム金属がシリカ上に担持された触媒(ルテニウム及びシリカの合計量中、ルテニウム含有率1.1重量%)を得た。

【0041】

上記方法で得られた触媒149 mgを容量30 mlの二つ口フラスコに入れ、その一つの口にガスビューレットを接続し、もう一つの口に50 ml の等圧型分液ロートを接続した。等圧型分液ロートには、100 mgのボラン・アンモニア( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ 、純度90%)を溶解した10 mlの水溶液を入れた。

【0042】

真空ポンプを用いて系内を排気し、アルゴンガス置換を行い、等圧型分液ロートから二つ口フラスコにボラン・アンモニア水溶液を流し込み、室温において攪拌を続けた。攪拌開始1分後に52 ml、2分後に110 ml、5分後に214 ml、7分後に214 mlのガス放出が観測された。

【0043】

ガスクロマトグラフィ(GC)及び質量分析(MS)を行った結果、放出ガスは水素であることが確認できた。水素放出量は、原料として用いたボラン・アンモニア( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ )に対して3.0倍モルであった。

【0044】

また、上記した方法で発生した水素ガスをそのまま固体高分子型燃料電池に導入して、燃料電池が作動することを確認した。

【0045】

実施例 2

124 mgの塩化ルテニウム( $\text{RuCl}_3$ )、3 gの  $\gamma$ -アルミナ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )、及び10 mlの水( $\text{H}_2\text{O}$ )をフラスコに入れ、室温で10分間攪拌し、70 に加熱して、ポンプで減圧して水を蒸発させた。空气中で300 、5時間焼成した後、試料に水素ガスをフロー(50 ml/min)しながら、250 、3時間処理した。この処理によって、ルテニウム金属が  $\gamma$ -アルミナ上に担持された触媒(ルテニウム及びアルミナの合計量中、ルテニウム含有率2重量%)を得た。

【0046】

上記方法で得られた触媒260 mgを容量30 mlの二つ口フラスコに入れ、その一つの口にガスビューレットを接続し、もう一つの口に50 ml の等圧型分液ロートを接続した。等圧型分液ロートには、100 mgのボラン・アンモニア( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ 、純度90%)を溶解した10 mlの水

10

20

30

40

50

溶液を入れた。

【0047】

真空ポンプを用いて系内を排気し、アルゴンガス置換を行い、等圧型分液ロートから二つ口フラスコにボラン・アンモニア水溶液を流し込み、室温において攪拌を続けた。攪拌開始30秒後に57 ml、1分後に113 ml、1分30秒後に177 ml、2分後に207 ml、3分後に213 mlのガス放出が観測された。

【0048】

ガスクロマトグラフィ (GC) 及び質量分析 (MS) を行った結果、放出ガスは水素であることが確認できた。水素放出量は、原料として用いたボラン・アンモニア ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ) に対して 3.0倍モルであった。

10

【0049】

また、上記した方法で発生した水素ガスをそのまま固体高分子型燃料電池に導入して、燃料電池が作動することを確認した。

【0050】

#### 参考例 1

104 mgの塩化白金 ( $\text{PtCl}_4$ )、3 gの  $\gamma$ -アルミナ ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )、及び10 mlの水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) をフラスコにいれ、室温で10分間攪拌し、70℃に加熱して、ポンプで減圧して水を蒸発させた。空気中で300℃、5時間焼成した後、試料に水素ガスをフロー (50 ml/min) しながら、250℃、3時間処理した。この処理によって、白金が  $\gamma$ -アルミナ上に担持された触媒 (白金及びアルミナの合計量中、白金含有率2重量%) を得た。

20

【0051】

上記方法で得られた触媒509 mgを容量30 mlの二つ口フラスコに入れ、その一つの口にガスビューレットを接続し、もう一つの口に50 mlの等圧型分液ロートを接続した。等圧型分液ロートには、100 mgのボラン・アンモニア ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ , 純度90%) を溶解した10 mlの水溶液を入れた。

【0052】

真空ポンプを用いて系内を排気し、アルゴンガス置換を行い、等圧型分液ロートから二つ口フラスコにボラン・アンモニア水溶液を流し込み、室温において攪拌を続けた。攪拌開始30秒後に94 ml、45秒後に215 ml、60秒後に215 mlのガス放出が観測された。

【0053】

ガスクロマトグラフィ (GC) 及び質量分析 (MS) を行った結果、放出ガスは水素であることが確認できた。水素放出量は、原料として用いたボラン・アンモニア ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ) に対して 3.0倍モルであった。

30

【0054】

また、上記した方法で発生した水素ガスをそのまま固体高分子型燃料電池に導入して、燃料電池が作動することを確認した。

【0055】

#### 参考例 2

130 mgの硝酸パラジウム ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ )、3 gの  $\gamma$ -アルミナ ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) 及び10 mlの水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) をフラスコにいれ、室温で10分間攪拌し、70℃に加熱して、ポンプで減圧して水を蒸発させた。空気中で300℃、5時間焼成した後、試料に水素ガスをフロー (50 ml/min) しながら、250℃、3時間処理した。この処理によって、パラジウム金属が  $\gamma$ -アルミナ上に担持された触媒 (パラジウム及びアルミナの合計量中、パラジウム含有率2重量%) を得た。

40

【0056】

上記方法で得られた触媒280 mgを容量30 mlの二つ口フラスコに入れ、その一つの口にガスビューレットを接続し、もう一つの口に50 mlの等圧型分液ロートを接続した。等圧型分液ロートには、100 mgのボラン・アンモニア ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ , 純度90%) を溶解した10 mlの水溶液を入れた。

【0057】

真空ポンプを用いて系内を排気し、アルゴンガス置換を行い、等圧型分液ロートから二

50

つ口フラスコにボラン・アンモニア水溶液を流し込み、室温において攪拌を続けた。攪拌開始5分後に8 ml、10分後に16 ml、30分後に44 ml、60分後に103 ml、90分後に163 ml、120分後に205 ml、180分後に205 mlのガス放出が観測された。

【0058】

ガスクロマトグラフィ(GC)及び質量分析(MS)を行った結果、放出ガスは水素であることが確認できた。水素放出量は、原料として用いたボラン・アンモニア( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ )に対して2.9倍モルであった。

【0059】

また、上記した方法で発生した水素ガスをそのまま固体高分子型燃料電池に導入して、燃料電池が作動することを確認した。

10

【0060】

#### 参考例3

168 mgの硝酸ロジウム( $\text{Rh}(\text{NO}_3)_2$ )、3 gの $\gamma$ -アルミナ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )及び10 mlの水( $\text{H}_2\text{O}$ )をフラスコに入れ、室温で10分間攪拌し、70℃に加熱して、ポンプで減圧して水を蒸発させた。空気中で300℃、5時間焼成した後、試料に水素ガスをフロー(50 ml/min)しながら、250℃、3時間処理した。この処理によって、ロジウム金属が $\gamma$ -アルミナ上に担持された触媒(ロジウム及びアルミナの合計量中、ロジウム含有率2重量%)を得た。

【0061】

上記方法で得られた触媒270 mgを容量30 mlの二つ口フラスコに入れ、その一つの口にガスビューレットを接続し、もう一つの口に50 mlの等圧型分液ロートを接続した。等圧型分液ロートには、100 mgのボラン・アンモニア( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ , 純度90%)を溶解した10 mlの水溶液を入れた。

20

【0062】

真空ポンプを用いて系内を排気し、アルゴンガス置換を行い、等圧型分液ロートから二つ口フラスコにボラン・アンモニア水溶液を流し込み、室温において攪拌を続けた。攪拌開始15秒後に81 ml、30秒後に122 ml、45秒後に163 ml、60秒後に204 ml、75秒後に215 ml、90秒後に215 ml、120秒後に215 mlのガス放出が観測された。

【0063】

ガスクロマトグラフィ(GC)及び質量分析(MS)を行った結果、放出ガスは水素であることが確認できた。水素放出量は、原料として用いたボラン・アンモニア( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ )に対して3.0倍モルであった。

30

【0064】

さらに等圧型分液ロートから二つ口フラスコに、100 mgのボラン・アンモニア( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ , 純度90%)を溶解した10 mlの水溶液を追加して流し込み、室温において攪拌を続けた。攪拌開始75秒後に190 ml、90秒後に215 ml、120秒後に215 mlのガス放出が観測された。

【0065】

ガスクロマトグラフィ(GC)及び質量分析(MS)を行った結果、放出ガスは水素であることが確認できた。水素放出量は、原料として用いたボラン・アンモニア( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ )に対して3.0倍モルであった。

【0066】

また、上記した方法で発生した水素ガスをそのまま固体高分子型燃料電池に導入して、燃料電池が作動することを確認した。

40

【0067】

#### 参考例4

935 mgの硝酸ニッケル( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ )、3 gの $\gamma$ -アルミナ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )及び10 mlの水( $\text{H}_2\text{O}$ )をフラスコに入れ、室温で30分間攪拌し、90℃に加熱して、ポンプで減圧して水を蒸発させた。空気中で600℃、5時間焼成した後、試料に水素ガスをフロー(50 ml/min)しながら、500℃、5時間処理した。この処理によって、ニッケル金属が $\gamma$ -アルミナ上に担持された触媒(ニッケル及びアルミナの合計量中、ニッケル含有率10重量%)を得た。

【0068】

50



上記方法で得られた触媒30 mgを容量30 mlの二つ口フラスコに入れ、その一つの口にガスビューレットを接続し、もう一つの口に50 mlの等圧型分液ロートを接続した。等圧型分液ロートには、100 mgのボラン・アンモニア( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ 、純度90%)を溶解した10 mlの水溶液を入れた。

【0069】

真空ポンプを用いて系内を排気し、アルゴンガス置換を行い、等圧型分液ロートから二つ口フラスコにボラン・アンモニア水溶液を流し込み、室温において攪拌を続けた。攪拌開始30分後に6 ml、60分後に35 ml、90分後に76 ml、150分後に161 ml、180分後に177 ml、210分後に177 mlのガス放出が観測された。

【0070】

ガスクロマトグラフィ(GC)及び質量分析(MS)を行った結果、放出ガスは水素であることが確認できた。水素放出量は、原料として用いたボラン・アンモニア( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ )に対して2.5倍モルであった。

【0071】

さらに等圧型分液ロートから二つ口フラスコに、100 mgのボラン・アンモニア( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ 、純度90%)を溶解した10 mlの水溶液を追加して流し込み、室温において攪拌を続けた。攪拌開始10分後に15 ml、30分後に58 ml、60分後に121 ml、90分後に175 ml、100分後に204 ml、110分後に206 mlのガス放出が観測された。

【0072】

ガスクロマトグラフィ(GC)及び質量分析(MS)を行った結果、放出ガスは水素であることが確認できた。水素放出量は、原料として用いたボラン・アンモニア( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ )に対して2.9倍モルであった。

【0073】

また、上記した方法で発生した水素ガスをそのまま固体高分子型燃料電池に導入して、燃料電池が作動することを確認した。

【0074】

#### 参考例 5

890 mgの硝酸銅( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ )、3 gの $\gamma$ -アルミナ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )及び10 mlの水( $\text{H}_2\text{O}$ )をフラスコにいれ、室温で30分間攪拌し、90℃に加熱して、ポンプで減圧して水を蒸発させた。空气中で600℃、5時間焼成した後、試料に水素ガスをフロー(50 ml/min)しながら、500℃、5時間処理した。この処理によって、銅金属が $\gamma$ -アルミナ上に担持された触媒(銅及びアルミナの合計量中、銅含有率10重量%)を得た。

【0075】

上記方法で得られた触媒35 mgを容量30 mlの二つ口フラスコに入れ、その一つの口にガスビューレットを接続し、もう一つの口に50 mlの等圧型分液ロートを接続した。等圧型分液ロートには、100 mgのボラン・アンモニア( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ 、純度90%)を溶解した10 mlの水溶液を入れた。

【0076】

真空ポンプを用いて系内を排気し、アルゴンガス置換を行い、等圧型分液ロートから二つ口フラスコにボラン・アンモニア水溶液を流し込み、室温において攪拌を続けた。攪拌開始10分後に4 ml、30分後に15 ml、140分後に70 ml、230分後に122 ml、390分後に170 ml、420分後に173 mlのガス放出が観測された。

【0077】

ガスクロマトグラフィ(GC)及び質量分析(MS)を行った結果、放出ガスは水素であることが確認できた。水素放出量は、原料として用いたボラン・アンモニア( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ )に対して2.4倍モルであった。

【0078】

また、上記した方法で発生した水素ガスをそのまま固体高分子型燃料電池に導入して、燃料電池が作動することを確認した。

【0079】

10

20

30

40

50

参考例 6

930 mgの硝酸コバルト(II)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、3 gの  $\gamma$ -アルミナ ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) 及び10 mlの水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) をフラスコに入れ、室温で30分間攪拌し、90 °Cに加熱して、ポンプで減圧して水を蒸発させた。空气中で600 °C、5時間焼成した後、試料に水素ガスをフロー(50 ml/min)しながら、500 °C、5時間処理した。この処理によって、コバルト金属が  $\gamma$ -アルミナ上に担持された触媒(コバルト及びアルミナの合計量中、コバルト含有率10重量%)を得た。

## 【0080】

上記方法で得られた触媒30 mgを容量30 mlの二つ口フラスコに入れ、その一つの口にガスビューレットを接続し、もう一つの口に50 mlの等圧型分液ロートを接続した。等圧型分液ロートには、100 mgのボラン・アンモニア( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ , 純度90%)を溶解した10 mlの水溶液を入れた。

10

## 【0081】

真空ポンプを用いて系内を排気し、アルゴンガス置換を行い、等圧型分液ロートから二つ口フラスコにボラン・アンモニア水溶液を流し込み、室温において攪拌を続けた。攪拌開始10分後に18 ml、20分後に41 ml、30分後に62 ml、60分後に125 ml、90分後に185 ml、130分後に207 ml、150分後に207 mlのガス放出が観測された。

## 【0082】

ガスクロマトグラフィ(GC)及び質量分析(MS)を行った結果、放出ガスは水素であることが確認できた。水素放出量は、原料として用いたボラン・アンモニア( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ )に対して2.9倍モルであった。

20

## 【0083】

さらに等圧型分液ロートから二つ口フラスコに、100 mgのボラン・アンモニア( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ , 純度90%)を溶解した10 mlの水溶液を追加して流し込み、室温において攪拌を続けた。攪拌開始23分後に60 ml、30分後に80 ml、40分後に112 ml、60分後に170 ml、80分後に210 ml、100分後に210 mlのガス放出が観測された。

## 【0084】

ガスクロマトグラフィ(GC)及び質量分析(MS)を行った結果、放出ガスは水素であることが確認できた。水素放出量は、原料として用いたボラン・アンモニア( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ )に対して2.9倍モルであった。

## 【0085】

さらに等圧型分液ロートから二つ口フラスコに、100 mgのボラン・アンモニア( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ , 純度90%)を溶解した10 mlの水溶液を追加して流し込み、室温において攪拌を続けた。攪拌開始5分後に17 ml、10分後に37 ml、30分後に107 ml、60分後に205 ml、90分後に208 mlのガス放出が観測された。

30

## 【0086】

ガスクロマトグラフィ(GC)及び質量分析(MS)を行った結果、放出ガスは水素であることが確認できた。水素放出量は、原料として用いたボラン・アンモニア( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ )に対して2.9倍モルであった。

## 【0087】

また、上記した方法で発生した水素ガスをそのまま固体高分子型燃料電池に導入して、燃料電池が作動することを確認した。

40

## 【0088】

参考例 7

740 mgの硝酸コバルト(II)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、2.5 gのシリカ( $\text{SiO}_2$ ) 及び10 mlの水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) をフラスコに入れ、室温で30分間攪拌し、90 °Cに加熱して、ポンプで減圧して水を蒸発させた。空气中で600 °C、5時間焼成した後、試料に水素ガスをフロー(30 ml/min)しながら、500 °C、3時間処理した。この処理によって、コバルト金属がシリカ上に担持された触媒(コバルト及びシリカの合計量中、コバルト含有率9.5重量%)を得た。

## 【0089】

上記方法で得られた触媒10.6 mgを容量30 mlの二つ口フラスコに入れ、その一つの口に

50

ガスビューレットを接続し、もう一つの口に50 ml の等圧型分液ロートを接続した。等圧型分液ロートには、100 mgのボラン・アンモニア( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ , 純度90%)を溶解した10 mlの水溶液を入れた。

【0090】

真空ポンプを用いて系内を排気し、アルゴンガス置換を行い、等圧型分液ロートから二つ口フラスコにボラン・アンモニア水溶液を流し込み、室温において攪拌を続けた。攪拌開始10分後に28 ml、16分後に89 ml、20分後に134 ml、24分後に183 ml、30分後に210 ml、40分後に212 mlのガス放出が観測された。

【0091】

ガスクロマトグラフィ(GC)及び質量分析(MS)を行った結果、放出ガスは水素であることが確認できた。水素放出量は、原料として用いたボラン・アンモニア( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ )に対して3.0倍モルであった。

10

【0092】

また、上記した方法で発生した水素ガスをそのまま固体高分子型燃料電池に導入して、燃料電池が作動することを確認した。

【0093】

#### 参考例 8

1880 mgの硝酸コバルトル( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ )、6.0 gの中性アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )及び10 mlの水( $\text{H}_2\text{O}$ )をフラスコにいれ、室温で30分間攪拌し、90 に加熱して、ポンプで減圧して水を蒸発させた。空気中で600 、5時間焼成した後、試料に水素ガスをフロー(30 ml/min)しながら

20

、500 、5時間処理した。この処理によって、コバルト金属が中性アルミナ上に担持された触媒(コバルト及びアルミナの合計量中、コバルト含有率10重量%)を得た。

【0094】

上記方法で得られた触媒31 mgを容量30 mlの二つ口フラスコに入れ、その一つの口にガスビューレットを接続し、もう一つの口に50 ml の等圧型分液ロートを接続した。等圧型分液ロートには、100 mgのボラン・アンモニア( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ , 純度90%)を溶解した10 mlの水溶液を入れた。

【0095】

真空ポンプを用いて系内を排気し、アルゴンガス置換を行い、等圧型分液ロートから二つ口フラスコにボラン・アンモニア水溶液を流し込み、室温において攪拌を続けた。攪拌開始25分後に4 ml、60分後に22 ml、120分後に66 ml、150分後に96 ml、220分後に153 ml、250分後に180 ml、290分後に202 ml、300分後に202 mlのガス放出が観測された。

30

【0096】

ガスクロマトグラフィ(GC)及び質量分析(MS)を行った結果、放出ガスは水素であることが確認できた。水素放出量は、原料として用いたボラン・アンモニア( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ )に対して2.8倍モルであった。

【0097】

また、上記した方法で発生した水素ガスをそのまま固体高分子型燃料電池に導入して、燃料電池が作動することを確認した。

【0098】

#### 水素ガス発生試験結果

図1は、実施例2、参考例1及び参考例3の各水素ガス発生試験における $\text{NH}_3\text{BH}_3$  (10 ml, 1 wt.%)水溶液からの水素放出量と反応時間との関係を示すグラフである。図1には、更に、比較試験結果として、白金黒(Pt black)、酸化ルテニウム( $\text{RuO}_2$ )、又はジ- $\mu$ -クロロビス( $\mu$ -シクロオクタ-1,5-ジエン)ロジウム(I) ( $[\text{Rh}(1,5\text{-COD})(\mu\text{-Cl})_2]$ )を触媒として用いて同様の条件で水素発生試験を行ったものを示す。これらの試験では、触媒の金属モル数対 $\text{NH}_3\text{BH}_3$ モル数の比は同じである。

40

【0099】

図1から明らかのように、実施例2におけるルテニウム担持アルミナ(2 wt% Ru /  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、参考例1における白金担持アルミナ(2 wt% Pt /  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、及び参考例3にお

50

けるロジウム担持アルミナ(2 wt% Rh /  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )の各触媒を用いた場合には、 $\text{RuO}_2$ 、白金黒又は $[\text{Rh}(1,5\text{-COD})(\mu\text{-Cl})]_2$ を触媒とした場合と比較して、短時間で多量の水素を発生させることができ、各実施例及び参考例で用いた触媒が、 $\text{NH}_3\text{BH}_3$  水溶液からの水素発生反応に対して高い活性を有することが判る。

【0100】

図2は、パラジウム担持アルミナ(2 wt% Pd /  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を触媒として用いた参考例2における水素発生試験と、パラジウム黒(Pd black)を触媒として用いた水素発生試験について、 $\text{NH}_3\text{BH}_3$ (10 ml, 1 wt.%)水溶液からの水素放出量と反応時間との関係を示すグラフである。この結果から明らかなように、2 wt% Pd /  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒は、パラジウム黒のみからなる触媒と比較して、 $\text{NH}_3\text{BH}_3$  水溶液からの水素発生反応に対して高い活性を有することが判る。

10

【0101】

図3は、参考例4、5及び6の各水素ガス発生試験で求めた $\text{NH}_3\text{BH}_3$ (10 ml, 1 wt.%)水溶液からの水素放出量と反応時間との関係を示すグラフである。図3から明らかなように、参考例4～6の各参考例で用いた触媒は、 $\text{NH}_3\text{BH}_3$  水溶液からの水素発生反応に対して高い活性を示すものであり、特に、ニッケル担持アルミナ(10 wt% Ni /  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )及びコバルト担持アルミナ(10 wt% Co /  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )は、高い活性を有する触媒であった。

【図面の簡単な説明】

【0102】

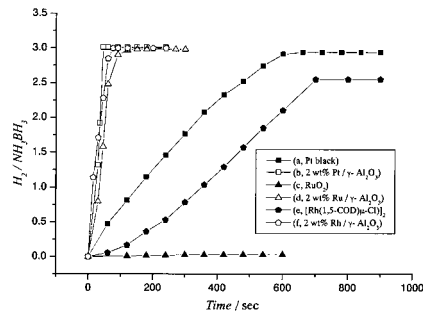
【図1】実施例2、参考例1及び参考例3の各実施例及び参考例で用いた触媒と、比較試験で用いた $\text{RuO}_2$ 、白金黒及び $[\text{Rh}(1,5\text{-COD})(\mu\text{-Cl})]_2$ について、 $\text{NH}_3\text{BH}_3$ (10 ml, 1 wt.%)水溶液からの水素放出量と反応時間との関係を示すグラフである。

20

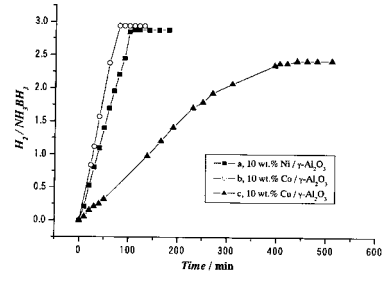
【図2】参考例2における水素発生試験と、パラジウム黒を触媒として用いた水素発生試験について、 $\text{NH}_3\text{BH}_3$  (10 ml, 1 wt.%)水溶液からの水素放出量と反応時間との関係を示すグラフである。

【図3】参考例4、5及び6の各水素ガス発生試験で求めた $\text{NH}_3\text{BH}_3$ (10 ml, 1 wt.%)水溶液からの水素放出量と反応時間との関係を示すグラフである。

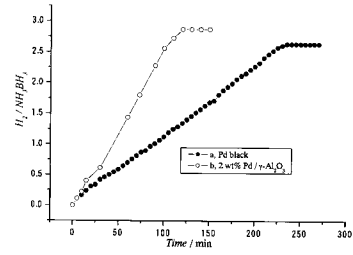
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<b>B 0 1 J</b>	<b>23/75</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 0 1 J</b>	<b>23/74</b>	<b>3 1 1 M</b>
<b>B 0 1 J</b>	<b>23/72</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 0 1 J</b>	<b>23/72</b>	<b>M</b>
<b>H 0 1 M</b>	<b>8/06</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>H 0 1 M</b>	<b>8/06</b>	<b>R</b>

(56)参考文献 特表2005-520759(JP,A)  
 特許第4572384(JP,B2)  
 国際公開第2005/119826(WO,A1)  
 国際公開第2005/080256(WO,A1)  
 特開2005-203188(JP,A)  
 特開2005-104831(JP,A)  
 特表2005-536430(JP,A)  
 特表2004-519400(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
 C 0 1 B 3 / 0 0 - 3 / 5 8  
 B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4  
 H 0 1 M 8 / 0 6  
 J S T P l u s ( J D r e a m I I )  
 S c i e n c e D i r e c t