



錯体系水素貯蔵材料の再生技術 —アンモニアボランの再生を例に—

梅垣 哲士

日本大学 理工学部 物質応用化学科

〒101-8308 東京都千代田区神田駿河台1-8-14

1. はじめに

日本大学理工学部の梅垣哲士と申します。「若い研究者の声」に初めて寄稿させて頂く機会を頂きました。本誌編集委員の皆様にご挨拶申し上げます。

私はここ3~4年、錯体系の水素貯蔵材料であるアンモニアボラン (NH_3BH_3) に着目し、このアンモニアボランを加水分解するための触媒の研究に従事してきました。本反応は、酸や触媒の存在下でのみ進行し、室温でも水素を発生します。さらに副生物であるメタホウ酸アンモニウムが水中に溶解するか固体として析出するため、生成物のガス成分が水素のみとなり、高純度水素が得られます。この反応でアンモニアボランを再生する場合、メタホウ酸アンモニウムが原料になりますが、この再生プロセスは熱力学的に非常に難しく、研究例が少ないのが現状です。一方で、アンモニアボランを水素貯蔵材料として実用化するためには、再生プロセスの確立が不可欠でありますので、この場をお借りして使用済みアンモニアボランの再生プロセスの研究例について私見を交えながらご紹介致します。

2. アンモニアボランの再生方法

アンモニアボランからの水素発生プロセスには、大きく分けて熱分解と加溶媒分解 (溶媒: 水、アルコールなど) があります。これらのプロセスの副生物からアンモニアボランを再生させるには、熱力学的に不安定なホウ素-水素結合を効率的に形成させることが鍵となり、この点がプロセス設計の出発点となります。以下、個別のプロセスの概略を紹介しながらこの点を俯瞰していきたいと思います。

【アンモニアボランの熱分解副生物からの再生】

アンモニアボランを熱分解する場合、アンモニアボラン1分子中に含有される3分子の水素のうち何分子の水素が放出されるかは、処理温度や触媒の種類によって異なってきます。これに伴い副生物の種類も異なってきます。種々の副生物の中で、特に再生プロセスの原料として注目を集めている物質にポリボラジレン (図1) があります。この物質は、比較的低温で2分子以上の水素を発生するプロセスにおいて副生し、例えばニッケルカルベン錯体触媒を使用して有機溶媒中でアンモニアボランを熱分解 (60°C で2.5分子の水素を発生[1]) した場合に副生します。

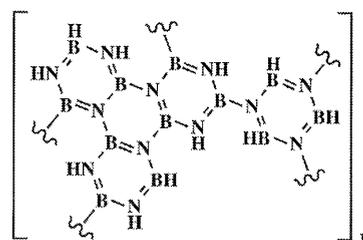


図1. ポリボラジレンの構造[2,3]

ポリボラジレンからアンモニアボランを再生するプロセスとして、ベンゼンジチオール及び有機スズ化合物を利用するプロセス (図2) が報告されております。このプロセスでは、まずポリボラジレンとベンゼンジチオール反応させることで、比較的弱いホウ素-硫黄結合が形成されます。さらに還元剤である有機スズ化合物を2段階で作用させることによりアンモニアボランが再生します。以上の3段階のプロセスを経て、全過程で67%のポリボラジレンがアンモニアボランに変換されることが明らかになっております。このプロセスにおいては、多段階の反応であ

ることと還元剤である有機スズ化合物の重量密度が大きく、輸送に大きなコストがかかってしまうことが問題点として挙げられます [4]。また、有機スズ化合物は内分泌かく乱物質としても認識されており、可能な限り他の還元剤を用いるのが望ましいと考えられます。

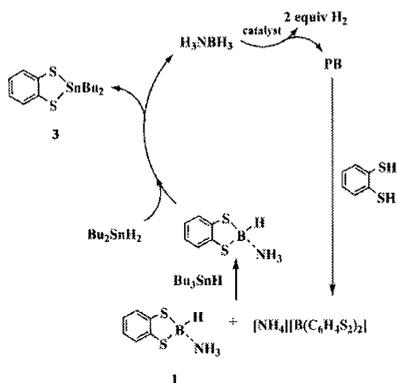


図2. ホウ素-硫黄結合を利用するアンモニアボランの再生プロセス [2]

上記のプロセスにおける2つの難点に着目して検討を行った研究として、図3に示すようなヒドラジンを利用したプロセスについても報告されています [2]。このプロセスでは、液体アンモニア中、ヒドラジン共存下、40°Cで反応を行うことで、24hで~92%のポリボラジレンをアンモニアボランに変換可能であることが明らかになっております。このプロセスにおいては、副生物が窒素ガスのみでありますので、副生物もクリーンな物質であり、生成物の分離が比較的容易になるという利点もあります。一方で、ヒドラジンを如何に低価格で大量生産するかということが問題点として挙げられます [3]。

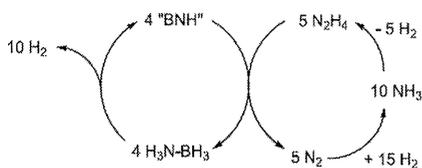


図3. ヒドラジンを利用するポリボラジレン(“BNH”)からのアンモニアボラン再生プロセス [3]

【アンモニアボランからの加溶媒分解副生物からの再生】

アンモニアボランを水などの溶媒により加溶媒分解した場合、熱力学的に非常に安定なホウ素-酸素結

合が形成されるため、アンモニアボランの熱分解生成物からの再生と比較して、再生に大きなエネルギーを要します。これより、熱分解副生物からの再生よりも難しいプロセスであることが指摘されています。加溶媒分解副生物からの再生プロセスとして、図4に示すようなアンモニアボランのメタノリシス反応生成物から還元剤であるリチウムアラネートを塩化アンモニウム存在下で反応させるプロセスが報告されています [5]。このプロセスでは、室温で反応が進行し、3hで65%、8hで81%のメタノリシス反応副生物がアンモニアボランに変換可能であることが明らかになっています。このプロセスでは、LiAl(OMe)₄など副生する化合物をいかに処理するかなどが問題となってきます。

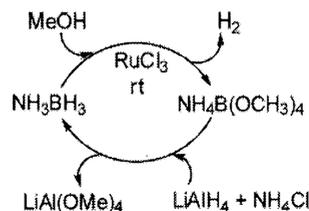


図4. アンモニアボランのメタノリシス反応を利用するアンモニアボランの再生プロセス [5]

3. まとめ

アンモニアボランは、熱分解あるいは加溶媒分解により比較的容易に水素発生する化合物である一方で、水素を化学的に貯蔵するので、水素吸蔵が困難です。水素吸蔵の際、ホウ素-水素結合をいかに効率よく形成させるかが鍵となり、この過程で重要な役割を果たす還元剤にどのような化合物を選定するかがプロセス効率向上の鍵となります。プロセス効率を向上させる潜在的な還元剤はまだ存在すると考えられますので、今後も還元剤の探索が研究の主流になると考えられます。加えて再生プロセスにおいて副生する物質についても目を向けることが重要であり、より安全でクリーンな物質が副生する再生プロセスを設計することも重要であると考えられます。一方、米エネルギー省は、錯体系の水素貯蔵材料で実用間近にあった水素化ホウ素ナトリウムを水素貯蔵材料として扱うことを見直すという方針を打ち出しており、その一因が再生プロセスの効率の低

