

令和 6 年 6 月 19 日現在

機関番号：18001

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04695

研究課題名(和文) アミドボランイオンを有する水素貯蔵イオン液体の創製

研究課題名(英文) Creation of ionic liquid having amidoborane cation as hydrogen storage material

研究代表者

中川 鉄水 (Nakagawa, Tessui)

琉球大学・理学部・准教授

研究者番号：50647261

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：我々が開発した金属水素化物-アンモニアボラン-イオン液体(IL)混合物の暫定的なメカニズム検証のため、中間体と予想したイオン液体アミドボラン([IL+][NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>-]: ILAB)の合成・単離とその水素放出反応メカニズムの理解を試みた。その結果、ILは本研究期間内に単離できなかったが、原料である金属アミドボランとILが共晶融解物を形成し、更にN-CH-N構造を有するイミダゾリウム系ILは反応途中でカルベン化して水素放出や再生反応を阻害することが明らかになった。そのため、水素貯蔵材料として適したILABを合成する場合、カルベン化しないイオン液体の選定が重要であることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

イオン液体と金属アミドボランの反応機構を明らかにし、水素貯蔵材料としてイオン液体アミドボランを扱う場合の材料設計の指針が得られた。また、金属アミドボラン合成のために学術的にも工業的にも有用な有機溶媒に対するアンモニアボランの溶解度曲線を作成し、副次的にイミダゾール系カルベンの簡便な合成方法を図らずも開発したこと、金属アミドボランの安定的な高純度合成法および長期保存方法を開発した。これらの副次的な成果は、工業的にカルベンや金属アミドボランを量産するために有利な情報である。特にカルベン合成法は特許の可能性があるので、知財化を検討中である。

研究成果の概要(英文)：We developed a new hydrogen storage system which is the mixture of metal hydride, ammonia borane, and ionic liquid (IL). We also predicted that ionic liquid having amidoborane anion ([IL+][NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>-]: ILAB) during dehydrogenation of this system. In this study, we tried to isolate and to evaluate (and to clarify) the hydrogen storage properties of ILAB. Although we could not isolate ILAB in this research period, we found that mixture of starting materials (metal amidoborane and iL) forms eutectic liquid and then dehydrogenates with carbene formation. Since the carbene could hinder dehydrogenation and regeneration of this system, selection of ionic liquid which do not form carbene is important if ILAB is used for hydrogen storage material.

研究分野：水素貯蔵材料、無機化学、材料化学

キーワード：水素貯蔵材料 イオン液体 アンモニアボラン カルベン 反応機構 金属アミドボラン NMR

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

水素貯蔵材料アンモニアボラン (AB:  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ) は重量水素密度が 19.6 wt.% と非常に高いが、実用化には  $\text{NH}_3$  などの不純物ガス放出や、遅い水素放出速度などの課題を抱えている。この改善策として、金属アミドボラン (MAB、 $\text{MNH}_2\text{BH}_3$ :  $M = \text{Li}, \text{Na}$  など)<sup>1)</sup> や、AB-イオン液体 (IL: 融点 100 °C 未満のイオン結合性物質。図 1) 混合物<sup>1)</sup> など様々な技術が開発されてきた。

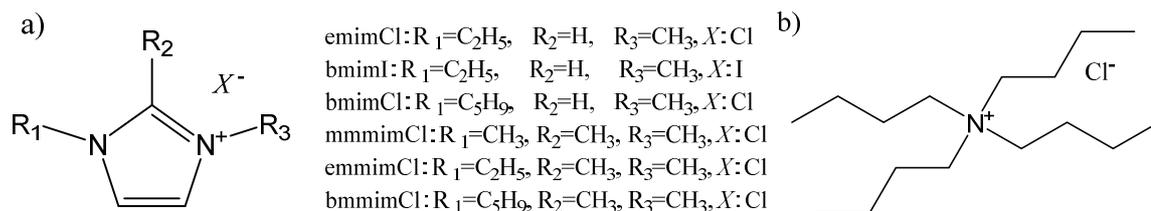


図 1. IL の分子構造 a) イミダゾリウム系 IL、b) TBACl

先行研究では上記を組み合わせた MAB-IL を開発し、その進化系として MAB の原料である金属水素化物 (MH) と AB を用いた MH-AB-IL 混合物を用いて水素放出量・速度を大幅に向上させた<sup>2)</sup>。様々な組み合わせの中で最も性能の優れていた  $\text{LiH} \cdot \text{AB} \cdot 1\text{-butyl-3-methylimidazolium Chloride}$  ( $\text{bmimCl}$ ) の混合物において反応メカニズムを検討したところ、上記混合物の熱分解過程で中間体として  $\text{LiAB}$  が生成されることに加え、熱分解後には  $\text{LiCl}$  が生成していることが確認された。そのため MH-AB-IL 混合物の反応過程は MAB 生成、MAB と IL のイオン交換によるイオン液体アミドボラン ( $\text{ILAB}: [\text{IL}^+][\text{NH}_2\text{BH}_3^-]$ ) 生成、MAB、ILAB の分解であることが提案された (図 2)。

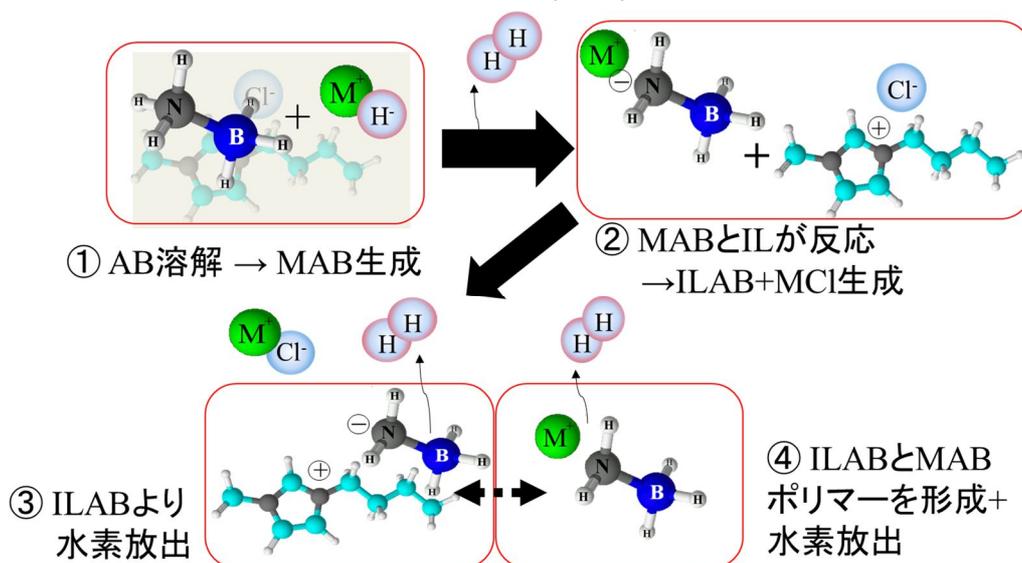


図 2. 先行研究で提案された MH-AB-IL の水素放出機構

### 2. 研究の目的

先行研究で提案されたモデル (図 2.) は中間生成物、もしくは副生成物などの間接的な情報からの考察にとどまっている。また、中間生成物として ILAB の存在が示唆されていたが、ILAB は未報告の IL であり、水素放出特性などの基礎物性は明らかになっていない。そして ILAB が合成できれば、IL 自体に水素貯蔵能を付加させることができるため、MH-AB-IL 系において、さらなる水素放出量が期待できる。また、MH-AB-IL 系の熱分解において、発生していると考えられる MAB-IL の熱分解についての報告は先行研究においても少なく、

反応機構は未だ分かっていない。そのため、本研究では MH-AB-IL 系熱分解における材料設計の指針を得ることを目的として、(1) ILAB 合成を試み、(2) MAB-IL の熱分解時における水素・アンモニア放出特性と反応機構を調査した。

### 3. 研究の方法

本研究では全て大気非接触で実験を行い、反応前後に NMR、IR で試料状態を調査した。

#### (1) ILAB 合成の試み

ILAB は、IL の合成法として一般的な複分解法と、アルキルアミドボラン合成法の一つであるアミド化物と有機溶媒-ボラン錯体 (THF-BH<sub>3</sub> など) を用いた配位子交換法の合成ルートを検討した。複分解法では、LiAB と bmimX (X: Cl, I) をジクロロメタン (DCM)、アセトニトリル (MeCN)、THF の各溶媒中で 1 時間冷却攪拌して試料を得た。配位子交換法では、原料となるイオン液体アミド (ILNH<sub>2</sub>) を、LiNH<sub>2</sub> と bmimX (X: Cl, I) を液体アンモニアに溶解させることで合成を試みた。ただし本研究では ILNH<sub>2</sub> が得られず、ILAB 合成実験まで至らなかったため、配位子交換法は行うことができなかった。

#### (2) MAB-IL の熱分解

LiAB と図 1 に示した bmimI 以外の 6 種の IL をモル比 1:1 で混合し、60 °C もしくは 90 °C で熱分解した。熱分解時に先行研究で開発したガス定量装置<sup>3)</sup>を空気非接触で測定できるように改良し、H<sub>2</sub>・NH<sub>3</sub> 放出量を定量した。

### 4. 研究成果

#### (1) ILAB 合成の試み

THF と MeCN を用いた場合、MAB と IL は反応しなかったが、DCM を用いた場合は出発物質の LiAB と中心位置が異なるブロードなピークが <sup>11</sup>B-NMR で観測された。しかしピーク位置が X=Cl, I で異なるため、ILAB ではなく LiAB と IL の共晶融解物 ([Li<sup>+</sup>][IL<sup>-</sup>][NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>][Cl<sup>-</sup>]) の可能性が高いと考えられる。よって MH-AB-IL の水素放出過程では、ILAB ではなく共晶融解物が分解していると考えられる。上記共晶融解物から複分解により ILAB を単離するには、ILAB または無機塩のみ析出する溶媒の選定が必要であると考えられるが、現状では発見できておらず、課題が残った。

ILNH<sub>2</sub> の合成について、LiNH<sub>2</sub> と IL を混合した試料の <sup>13</sup>C-NMR 測定結果からは、bmimCl や bmimI を用いた場合の IL の窒素間炭素 (図 1a) に起因するピークが大きく低磁場へシフトした。これは、図 1a の R<sub>2</sub>=H となる IL が、強塩基共存下で H が脱水素化されカルベン化すること<sup>4)</sup>が報告されていることから、LiNH<sub>2</sub> によって IL がカルベン化したことが示唆される。そのため、ILNH<sub>2</sub> の合成にはカルベン化しない IL を選定する必要性が明らかになった。

#### (2) MAB-IL の熱分解

水素放出量の測定では、emimCl と bmimCl を用いると水素放出速度が著しく向上したが、水素放出量が他の IL を用いた場合 (1.2~1.4 当量) に比べ少なく、0.9 当量であった。NH<sub>3</sub> 放出量は emimCl と bmimCl のみ著しく多量で、他の IL を用いた場合の約 3 倍であった (図 3)。こ

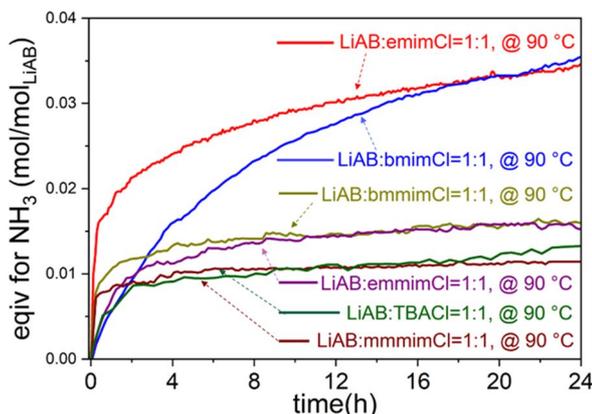


図 3. LiAB-IL の 90 °C 熱分解における NH<sub>3</sub> 放出速度の比較

これは、AB-IL の場合<sup>5)</sup>と同様に、H<sub>2</sub> 放出速度や NH<sub>3</sub> 放出量には IL の酸性度が大きく関わっていると考えられる。一方で TBACl を用いると急速に 1.4 当量の水素を放出し、NH<sub>3</sub> 放出量は少なく mmmimCl と同程度であった。R<sub>2</sub>=H の構造を持つイミダゾリウム系 IL を用いた場合、60 °C・90 °C 熱分解物の <sup>13</sup>C-NMR 測定結果では共に IL の窒素間炭素に由来するピークが消失し、複数の新規ピークが観測された。また 60 °C 熱分解物の <sup>11</sup>B-NMR 測定結果では、BH<sub>4</sub><sup>-</sup> に起因する五重線が観測されたが 90 °C 熱分解物では消失し、R<sub>2</sub> に BH<sub>3</sub> が配位した IL-BH<sub>3</sub> 由来と思われる四重線が観測された。R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub> の IL や TBACl を用いた場合は IL-BH<sub>3</sub> が観測されなかったことを考慮すると、R<sub>2</sub>=H を有する IL を用いた MAB-IL の熱分解機構は、LiAB の熱分解に伴い一定の割合で LiBH<sub>4</sub> が生成<sup>6)</sup>し、IL とのイオン交換で [IL<sup>+</sup>][BH<sub>4</sub><sup>-</sup>] が生成<sup>7)</sup>する。更に [IL<sup>+</sup>] がカルベン化<sup>4)</sup>し、そこに BH<sub>3</sub> が配位して IL-BH<sub>3</sub> が生成する<sup>4)</sup>と考えられる(図 4)。この反応機構は IL-BH<sub>3</sub> の生成により水素源である BH<sub>3</sub> を固定化し、NH<sub>3</sub> が遊離すると考えられる。これは、emimCl と bmimCl を使用した場合に水素放出量が減少し NH<sub>3</sub> 放出量が増加したことから、R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub> の IL や TBACl では水素放出量が減少せず NH<sub>3</sub> 放出量が減少したことから矛盾しない。上記から、BH<sub>4</sub><sup>-</sup> を熱分解過程で生成する MH-AB-IL、MAB-IL、ILAB を水素貯蔵材料として利用するには、カルベン化しない IL の選定が必要であることが明らかになった。そのため、TBACl のようなアンモニウム系 IL や R<sub>2</sub> がアルキル基等で修飾されたイミダゾリウム系 IL は有望な材料であると考えられる。

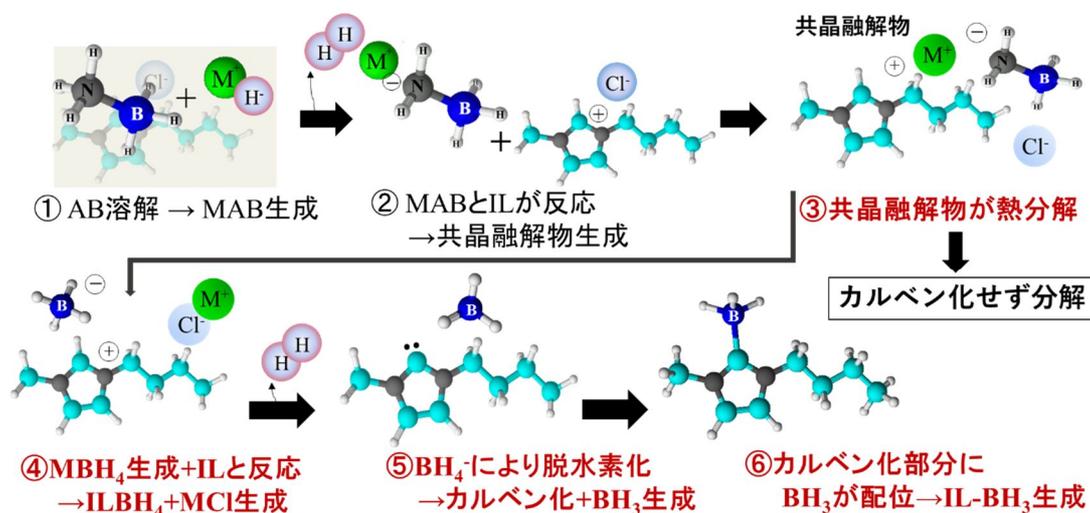


図 4. 窒素間炭素の置換基が H のイミダゾリウム系 IL を用いた際における MH-AB-IL 系熱分解の新たに考察した反応機構

以上のことから、本研究では ILAB 合成の試みを通して、MH-AB-IL は共晶融解物が分解しており、ILAB を単離するには溶媒の選定が重要であることが明らかになった。また ILNH<sub>2</sub> の合成やおよび水素貯蔵材料として MH-AB-IL、MAB-IL、ILAB を利用するには、水素放出量低下やアンモニア放出量増加を防ぐために、カルベンを生成しにくい IL を使用する必要があることが明らかになった。

#### < 参考文献 >

- 1) Anne Staubitz et al., *Chem. Rev.* 110, 4079–4124, 2010.
- 2) 佐次田頌., 琉球大学理工学研究科, 修士論文, 2018.
- 3) Y. Shimizu et al., *Rev. Sci. Instrum.*, 94, 095114, 2023.
- 4) S. Gardner et al., *The Journal of Organic Chemistry*, 2015
- 5) T. Nakagawa et al., *RSC Adv.*, 4, 21681-21687, 2014.
- 6) K. Shimoda et al., *J. Phys. Chem. C*, 116, 5957–5964, 2012.
- 7) L. Lombardo et al., *Journal of Energy Chemistry* 33, 17–21, 2019.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 関口和樹, 中川鉄水
2. 発表標題 アミドボランイオンをもつイオン液体の合成法の検討
3. 学会等名 日本エネルギー学会西部支部 第6回 学生・若手研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 関口和樹, 中川鉄水
2. 発表標題 イオン液体アミドボランイオンの合成法の探究
3. 学会等名 第42回水素エネルギー協会大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 関口和樹, 中川鉄水
2. 発表標題 イオン液体アミドボラン単相合成に向けた原料・溶媒の検討
3. 学会等名 第8回水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 関口和樹, 中川鉄水
2. 発表標題 アミドボランイオンを有するイオン液体の合成
3. 学会等名 第15回水素若手研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 関口 和樹, 中川 鉄水
2. 発表標題 金属アミドボラン-イオン液体の水素・アンモニア連続定量と 分解物の調査
3. 学会等名 第43回水素エネルギー協会 (HESS) 大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 照屋 佑, 清水 吉大, 中川 鉄水
2. 発表標題 アンモニアボラン-有機溶媒二元系相図の作成
3. 学会等名 第17回水素若手研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 照屋 佑, 清水 吉大, 中川 鉄水
2. 発表標題 アンモニアボラン-有機溶媒二元系における相平衡の 研究
3. 学会等名 第43回水素エネルギー協会 (HESS) 大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 照屋佑, 清水吉大, 中川鉄水
2. 発表標題 アンモニアボラン-有機溶媒二元系相図による溶解度評価
3. 学会等名 日本エネルギー学会西部支部 第6回 学生・若手研究発表会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------