

イリジウム触媒を用いた安全・効率的な水素貯蔵システムを開発

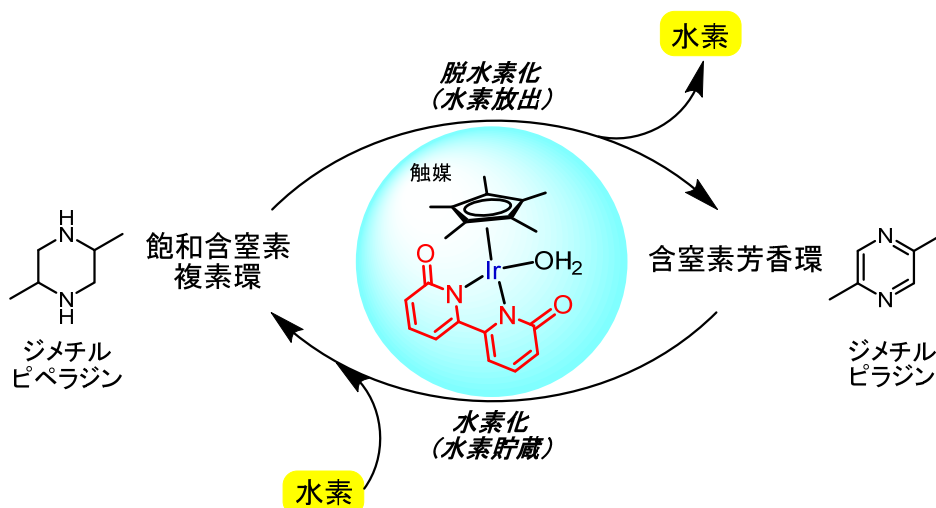
概要

近年、水素は低炭素社会実現の観点から理想的なエネルギー源として注目されています。水素は電気エネルギーをはじめとする他のエネルギーに容易に変換でき、その際に二酸化炭素を生み出さず、重量に対して多くのエネルギーを取り出すことができるという特長を持っています。しかし、水素は爆発性があるため安全かつ効率的に貯蔵するための手法開発が必要とされています。その中でも、水素を有機分子内に結合させて蓄える「有機ハイドライド」を用いた貯蔵方法は超低温や高圧を作り出す必要が無いため注目を集めています。

藤田健一京都大学大学院人間・環境学研究科教授らの研究グループは、イリジウム触媒を用いた効率的な有機ハイドライド水素貯蔵システムをもたらす化学反応を開発しました。ジメチルピラジンという窒素を含んだ化合物を水素と反応させ、ジメチルピペラジンという物質として水素を蓄える反応です。また、同一のイリジウム触媒を用いて脱水素化反応を起こし、水素を取り出すこともできます。加えて、この2つの反応を比較的温和な条件で達成することに成功しました。

これらの触媒反応を利用することで、爆発性があるため取り扱いに注意が必要な水素を安全で取り扱いの容易な化合物として貯蔵することができます。水素を取り出す必要が生じた際は、触媒的な脱水素化反応によって水素を得ることができます。加えて今回開発した方式は従来のものに比べ、反応の際に用いる溶媒の使用量が格段に少なく、溶媒が無くてもある程度効率よく反応が進むという特長もあります。溶媒の使用量を低減できることは、実用的な貯蔵システムの基盤とするために優位な点だと考えられます。

論文は *Angewandte Chemie International Edition* に掲載されました。



1. 背景

環境調和性、持続可能性の観点から、水素は理想的なエネルギー源として注目されており、水素を基盤としたエネルギーシステムの開発研究が活発に行われています。その一方で、水素は常温常圧ではガス状態であり、爆発性を持つことから、実用的な利用のためには安全で効率的な貯蔵システムの構築が不可欠だといえます。

危険を伴う高圧水素ガス容器や低温下での液体水素による貯蔵法に代わるものとして、現在までに水素吸蔵合金やカーボンナノチューブ等を媒体とする水素貯蔵システムに関する研究が活発に行われてきました。しかし、媒体自体の重量や繰返し使用による劣化、さらに貯蔵のための資源をどのように確保するのかといった問題点も多く残されています。近年、その中で有機化合物に水素を貯蔵する有機ハイドライド水素貯蔵システムが活発に研究されています。水素を有機化合物中に取り込むことで、安定かつ取扱いの容易な状態で水素貯蔵を可能にする仕組みです。例えば、炭素環式化合物のメチルシクロヘキサンとトルエン、デカリンとナフタレンの間の触媒的な脱水素化反応と再水素化反応により、水素を貯蔵・放出させて活用するシステムが研究されています。しかし、これらの手法では水素を放出するための脱水素化反応に 200 °C 以上を必要とするという問題があります。

一方、今回取り組んだ窒素を含む複素環式化合物は炭素環式化合物に比べ、脱水素化反応に必要な温度が低くて済むという利点があるため有機ハイドライドとして有望です。これまで研究されてきた N-エチルカルバゾール等を用いた水素貯蔵システムでは、水素を貯蔵するときと取り出すときに異なる触媒を用いなければならないという作業上の手間や、水素貯蔵の際に 50 気圧程度以上の高圧水素や大量の溶媒を用いなければならない、といった問題点を抱えていました。そのため、実用的な有機ハイドライド水素貯蔵システムの構築やその利用推進がなかなか進められずにいる状況といえます。

今回の研究ではこれらの問題を解決するため、脱水素化と水素化のいずれにおいても高活性を示す新しい触媒を利用し、比較的温和な条件下で水素を貯蔵・取り出すことのできる新しい有機ハイドライド化合物を探索しました。加えて、同一の触媒で水素化反応と脱水素化反応を達成するシステムの開発に取り組みました。

2. 研究手法・成果

まず有機ハイドライド分子の候補になり得る化合物を探索しました。入手が容易で、取扱いの面で大きな問題のない化合物という条件で調査し、ジメチルピペラジンという化合物に行き当たりました。この化合物はこれまでに我々が開発してきたイリジウム脱水素化触媒を用いることで、3 分子の水素を放出しながらジメチルピペラジンへと変換されることがわかりました。また、逆に水素を貯蔵する水素化反応も同じイリジウム触媒を用いて、従来法よりも低圧の 15 気圧という条件下で進むことがわかりました。

更に水素貯蔵と水素放出の反応を連続的に繰返し行ったら、少なくとも 4 回目までの繰返し実験では、触媒の性能が低下することなく、水素の貯蔵と放出がほぼ 100% と高効率に行えることがわかりました。なお、このとき、少量の反応溶媒 (*p*-キシレンと水) を添加していますが、その量は従来法に比べて大幅に削減しており、水素貯蔵における効率性を高めることに繋がっています。さらに、水素化の収率が 78% と若干低下するものの、溶媒をまったく用いない条件でも可逆的な水素放出と水素貯蔵を達成できることがわかり、今後のさらなる発展が期待できます。

3. 波及効果、今後の予定

今回開発に成功した水素貯蔵システムでは、有機ハイドライド分子と溶媒の合計 100g 当たり 3.8g の水素を貯蔵することができました。また、溶媒を用いない場合は 4.1g の貯蔵が可能です。これらの数値は、従来報告されていた窒素を含む有機化合物を用いた水素貯蔵システムに比べれば格段に高い数値ではありますが、実用的な水素貯蔵システムへと発展させるためにはシステム 100g 当たり 5g を超えるような貯蔵量を誇る新しい有機ハイドライド分子を探索するとともに、より高活性な触媒を開発する必要があります。

今回のシステムの特徴である、水素化反応と脱水素化反応を同一の触媒で実施できる仕組みには大きな利点があります。例えば、有機ハイドライド分子と触媒を密閉し、水素燃料電池と接続してパッケージ化することにより、危険な水素ガスを直接扱うことなく電気エネルギーを与えるようなモジュールを設計できる可能性があります。発展を期待したいところです。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、ENEOS 水素基金、東燃ゼネラル石油研究奨励財団、文部科学省科学研究費「新学術領域研究：精密制御反応場」による支援を受けました。

<論文タイトルと著者>

タイトル： Reversible Interconversion between 2,5-Dimethylpyrazine and 2,5-Dimethylpiperazine by Iridium-Catalyzed Hydrogenation/Dehydrogenation for Efficient Hydrogen Storage

著者： Ken-ichi Fujita, Tomokatsu Wada, Takumi Shiraishi

掲載誌： *Angewandte Chemie International Edition* (DOI: 10.1002/anie.201705452)