

ステンレスボールの衝突エネルギーを利用したメカノケミカル反応

岐阜薬科大学大学院 薬学研究科 博士課程2年 川尻 貴大

【諸言】

水素(H₂)は燃焼して水に変換されるためクリーンなエネルギー源として注目されており、有機反応では古くより還元剤として利用されている。しかし引火性気体であり、貯蔵、運搬、使用に制約があるため、系内で別の分子を原料として用事調製する方法論の確立が安全性や利便性の観点から重要である。一方、遊星型ボールミルは、医薬品などの粉碎・混合を目的として開発された装置であるが、最近では、メカノエネルギーを利用した有機反応にも応用されている。我々は、Fe・Cr・Niを主成分とするステンレス(SUS304)製ボールの衝突や摩擦などのメカノエネルギーにより水が容易に分解され、H₂が効率良く発生することを見出している¹⁾。また、発生したH₂を利用して、アルキン、アルケン、ケトン、アジド基、ニトロ基、ハロゲンなどの還元性官能基を持つ化合物の接触還元反応へと応用している²⁾。SUS304を構成する金属のうち、Crは水の分解によるH₂の発生、Feは水を構成する酸素原子の捕捉、Niは発生したH₂による有機化合物の接触水素化を触媒していることを明らかにしている(Figure 1)。今回、SUS304ボールの金属結晶格子構造やサイズ、接触面積などがメカノエネルギーに与える影響を精査し、水を原料とした水素発生法における更なる効率化を目指した。また、SUS304構成金属の触媒的効果を利用した、ガラス製実験器具中で進行する汎用性の高い手法の開発に取り組んだ。

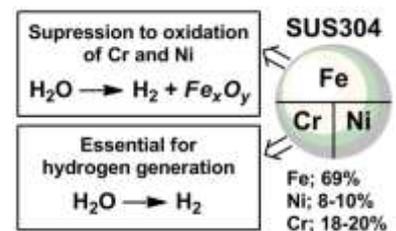


Figure 1. SUS304の金属構成と役割

【結果・考察】

水からの水素発生効率化検討

SUS304製の容器(80 mL)に水270 μL(15 mmol)とSUS304製ボール(直径5 mm、100個)を入れて、800 rpmで回転すると、水は1時間以内に全て分解され、約15 mmolの水素が定量的に生成する(Figure 2)^{1,2)}。H₂Oに由来する酸素原子は、SUS304構成金属であるFe、Cr、Niなどに捕捉され、黒色の酸化金属混合物が生じる。この際、使用前は磁性を持たないSUS304ボールが、使用後は磁性を帯びていることに注目した。

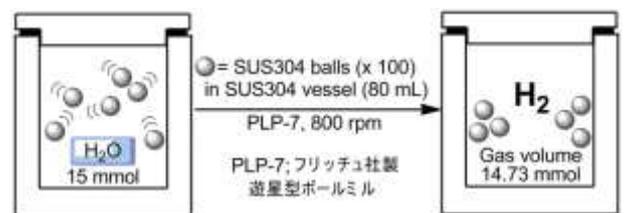


Figure 2. ボールミルによる水からの定量的水素発生

SUS304は、面心立方格子構造であるオーステナイト系ステンレスであり磁性は無いが、攪拌中の摩擦や衝突により磁性を持つ体心立方格子構造のマルテンサイト系ステンレスへと変態したと推測される。水を添加せずにSUS304ボールのみを、様々な回転数で予備攪拌したところ、磁性を持つボールに変化することが明らかとなった。そこで、各回転数で前処理したSUS304ボール20個を用いて内圧上昇による水素発生効率を比較した結果、400 rpmで前処理したボールを用いることで、水の分解が最も効率化されることを明らかとした(Figure 3)。

この反応は、ボール衝突時にボール表面で水が分解されるため、ボールの接触面積が重要である。まず始めに、ボールサイズを小さくすることで接触面積や衝突回数の増加を期待した。サイズの異なる3種類のボール(直径5 mm、3 mm、1 mm)を45 g(直径5 mmボール100個分相当)使用して水素発生効率を比較した(次項 Figure 4)。

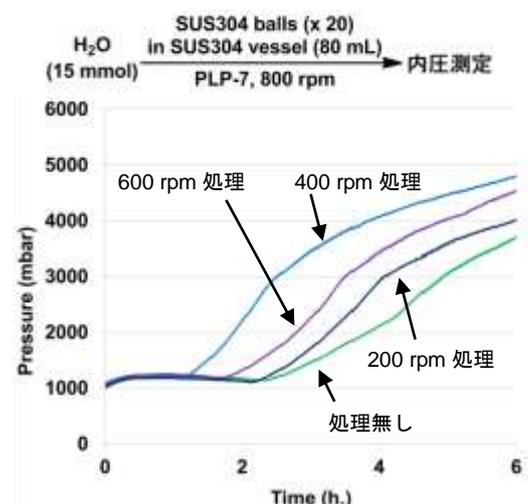


Figure 3. 磁性処理による水素発生効率の比較

直径 5 mm や 3 mm ボールでは、水素が速やかに発生したが、直径 1 mm ボールの場合には、水素の発生には長時間の回転が必須であった。すなわち、水素発生の効率化には、ボール質量に依存した比較的大きな衝突エネルギーが重要であり、これに加えてボール同士の接触面積を増加することで更なる効率化が期待される。そこで、大サイズのボールと小サイズのボールを組み合わせ、衝突エネルギーを維持したまま接触面積を向上させることとした(Figure 5)。直径 5 mm のボール 20 個に対して直径 1 mm のボール 20 個あるいは 100 個を追加すると水素発生効率は向上した。また、直径 5 mm ボール 20 個と直径 1 mm ボール 100 個の質量に相当する直径 5 mm ボール 24 個を用いた反応では、水素発生効率が少し低下したことより、大きいボールと小さいボールを組み合わせることが有用であることが示された。

試験管内での水素発生と還元反応への展開

発生した水素は、SUS304 の構成成分である Ni を触媒とした有機化合物の還元反応に利用できる。すなわち、ボールミル容器内に水と還元性官能基を持つ有機化合物を共存させて回転させるのみで、見かけ上、水を還元剤とした接触還元反応が進行する(Scheme 1, eq. 1)。この反応を、ボールミル装置を用いることなく再現できれば、汎用性の高い方法論として利用価値が高い。そこで、汎用性のあるガラス試験管中で実施する、水から発生する水素を利用した還元反応の開発に取り組んだ。前述した磁性処理ボール検討の知見をもとに、同様の方法(400 rpm)で磁性を持たせた SUS304(磁性有)粉末とともに、水から水素を発生させる際にボールミル容器内に副生する黒色金属粉末を共存させた「ボールミル容器内模倣条件」下、微量ではあるが基質(1)のアルキンが還元された(eq. 2)。一方、水素雰囲気下では、SUS304 粉末(未処理)が 1 の接触水素化を触媒することから(eq. 3)、水からの水素発生過程で副生する黒色金属粉末やマルテンサイト化した SUS304 が、水素発生などに重要な役割を担っていることが示された。

【結論】

SUS304 のマルテンサイト化や黒色金属粉末の水素発生における役割や反応機構の解明が課題として残るが、ボールミルを用いた水の分解における水素発生効率を向上させるファクターとして、ボールのサイズや磁性の有無などが重要であることを明らかとした。また、ガラス製容器を用いた水素発生ならびに還元反応にも展開できる可能性を見出した。「効率良く、穏和で、安全な」水素発生法の実用化に向けて、今後も継続的に研究を遂行していく。

【参考文献】

- 1) Y. Sawama, M. Niikawa, Y. Yabe, R. Goto, T. Kawajiri, T. Marumoto, T. Takahashi, M. Ito, Y. Kimura, Y. Sasai, Y. Yamauchi, S. Kondo, M. Kuzuya, Y. Monguchi, and H. Sajiki, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, *3*, 683.
- 2) Y. Sawama, T. Kawajiri, M. Niikawa, R. Goto, Y. Yabe, T. Takahashi, T. Marumoto, M. Ito, Y. Kimura, Y. Monguchi, and H. Sajiki, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3773.

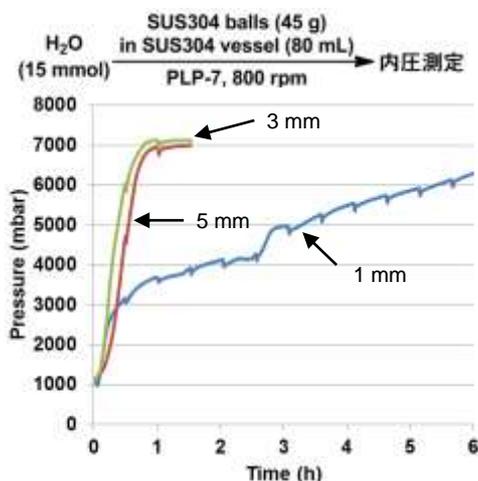


Figure 4. ボールサイズによる水素派生効率の比較

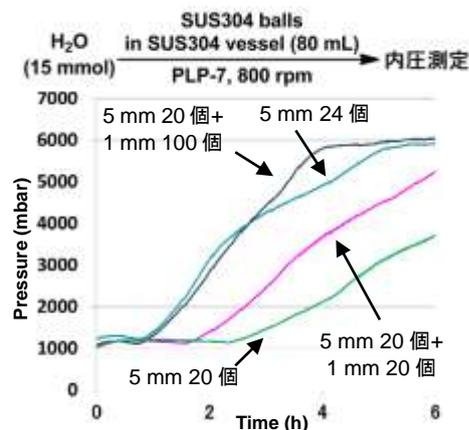
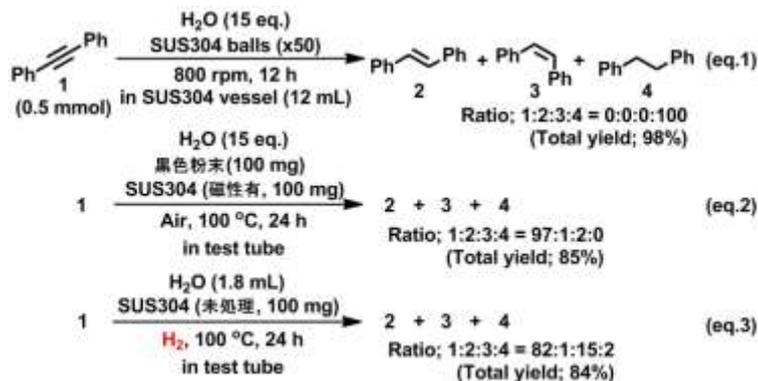


Figure 5. ボールサイズの組み合わせによる水素派生効率の比較



Scheme 1. 発生した水素の有機還元反応への利用