

Der Ammoniak-Boran-Komplex: ein Automobiltreibstoff der Zukunft?**

Todd B. Marder*

Bor · Nachhaltige Chemie · Wasserstoffspeicherung

Es dauerte Jahrtausende, bis sich die Erdölreserven abgelagert hatten, die wir nun unter Ausstoß des Treibhausgases CO_2 und anderer Schadstoffe verbrennen. Seit einiger Zeit nun führen ökonomische und ökologische, aber auch politische und soziale Erwägungen zur Suche nach neuen (Fahrzeug-)Treibstoffen. Wasserstoff wäre die sauberste Lösung, da Wasser als einziges Oxidationsprodukt entsteht.^[1] Voraussetzung für die Verwendung von Wasserstoff als Treibstoff wäre eine Gewinnung aus Wasser, doch dazu muss eine leistungsfähige Alternative zur Elektrolyse gefunden werden (z.B. ein effizienter photokatalytischer Prozess^[2]). Auf ein weiteres Hindernis stößt man bei der Speicherung: Der verbreiteten Anwendung in Automobilen stand bisher entgegen, dass keine leichten „Tanks“ für größere Wasserstoffmengen verfügbar waren. Das momentane Ziel ist ein integriertes System für Speicherung und Freisetzung von Wasserstoff, mit dem ein Fahrzeug ohne nachzutanken ungefähr 500 km zurücklegen kann. Die Wasserstoff-Freisetzung sollte bei Temperaturen unter 350 K erfolgen, die mithilfe der Abwärme von Membranbrennstoffzellen (PEM, „polymer-electrolyte-membrane“ oder „proton-exchange-membrane“) erreichbar sind. Weiterhin ist zu beachten, wie sich ein solches System betanken ließe (es wird eine Infrastruktur benötigt, die sich von den heute üblichen Tankstellen unterscheidet) und wie das Material im Sinne eines umweltfreundlichen und nachhaltigen Treibstoffsystems regeneriert werden kann. Dieser letzte Punkt ist besonders knifflig.

Transport und Speicherung von gasförmigem oder flüssigem Wasserstoff sind nicht ungefährlich, und um eine hinreichend hohe Dichte zu erzielen, muss der Wasserstoff mit hohen Drücken komprimiert werden, was wiederum energieaufwendig ist und Risiken mit sich bringt. Darüber hinaus kommt man weder mit komprimiertem H_2 (40 g L⁻¹ bei 700 bar) noch mit verflüssigtem H_2 (70 g L⁻¹ bei 20 K) auf die in der Praxis geforderten Dichten.^[3]

Daher wurde intensiv nach bequemen Speicherformen geforscht, die Wasserstoff in hoch verdichteter Form enthalten und diesen nach Bedarf bei moderaten Temperaturen schnell genug freisetzen, um Brennstoffzellen in Autos, Bussen und Transportfahrzeugen anzutreiben. Das Ergebnis waren einige sehr unterschiedliche Ansätze, die aber nicht alle in diesem Highlight behandelt werden können. Viel Beachtung fand in diesem Zusammenhang der Ammoniak-Boran-Komplex,^[3–5] H_3NBH_3 – in Fachkreisen kurz als AB bezeichnet –, der 19.6 Gew.-% H enthält und bei Umgebungs-temperatur transport- und lagerfähig ist. Die polare Verbindung ist bei Raumtemperatur fest und recht gut in Wasser löslich, ohne dass Zersetzung eintritt.^[6] Ein auf AB beruhendes System hat das Potenzial, das vom US-amerikanischen Department of Energy (DOE) für 2015 ausgegebene Ziel von 9 Gew.-% Wasserstoff (bezogen auf das gesamte Wasserstoffspeicherungs- und -freisetzungssystem)^[24] zu erreichen, sofern eine Reihe von Verbesserungen erzielt werden.

Die wichtigsten Anforderungen sind wie folgt: 1) Das System muss zügig H_2 freisetzen können, egal ob der „Tank“ voll oder fast leer ist; 2) das System muss den größten Teil (ca. 2.5 Äquivalente) des verfügbaren H_2 freigeben, um die angesprochenen Vorgaben bezüglich des Gewichtsanteils zu erfüllen; 3) das System sollte möglichst wenige flüchtige Nebenprodukte erzeugen (wie Borazin), da diese die PEM-Brennstoffzellen schädigen; 4) AB muss auf ökonomische Weise regeneriert werden können, denn ansonsten wäre der Treibstoff nicht als nachhaltig zu bezeichnen. An diesem letzten Punkt könnte der Einsatz als Treibstoff letztlich scheitern, jedenfalls wird aber einiges an Forschungsaufwand betrieben werden müssen.

Zwar enthält reines AB 19.6 Gew.-% H, die faktische H_2 -Dichte des Systems wird aber deutlich verringert, wenn zur Wasserstoff-Freisetzung ein Lösungsmittel benötigt wird. AB ist in neutraler oder basischer wässriger Lösung vergleichsweise stabil gegen Hydrolyse, doch in Säuren wird es schnell hydrolysiert; dieser Prozess kann auch durch Metallspezies oder feste Säuren vermittelt werden.^[7] Allerdings ist die Regenerierung von AB aus den resultierenden Boraten thermodynamisch ungünstig. Wenn AB in eine Gerüststruktur eingebaut wird (etwa mesoporöses Siliciumdioxid mit hoher spezifischer Oberfläche),^[8] sinkt die H_2 -Dichte schon bei einem Verhältnis von 1:1 ebenfalls beträchtlich. Reines AB spaltet H_2 auch bei hohen Temperaturen nur langsam ab, und bei der Thermolyse von AB in Tetraglyme bei 393–413 K

[*] Prof. Dr. T. B. Marder

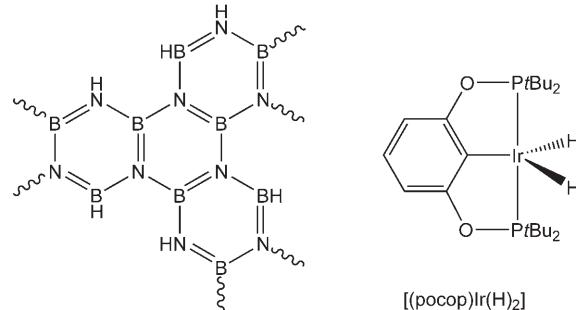
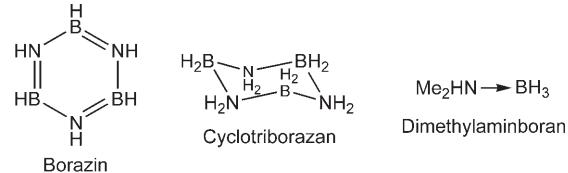
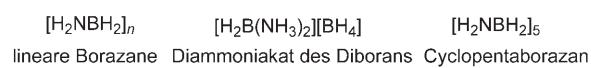
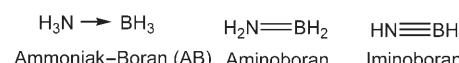
Department of Chemistry, Durham University
South Road, Durham DH1 3LE (Großbritannien)
Fax: (+44) 191-384-4737
E-Mail: todd.marder@durham.ac.uk

[**] Der Autor dankt Dr. R. T. Baker und den Professoren D. M. Heinekey, I. Manners und D. W. Stephan für hilfreiche Diskussionen, Dr. Baker für einen Vorabdruck von Lit. [5] und Prof. C. B. Musgrave für einen Vorabdruck von Lit. [19].

entsteht das unerwünschte Borazin.^[9] Die Freisetzung von H₂ aus AB und weiterhin aus teilweise dehydrierten Spezies wurde thermodynamisch untersucht.^[10] Dabei zeigte sich, dass diese Dehydrierungen sowohl enthalpisch als auch entropisch begünstigt sind, was eine Regenerierung mit H₂ ausschließt. Daher werden Alternativen wie ein Abbau der Produkte mit anschließender Reduktion zu BH₃ mit anderen Hydriden erforscht.^[11] Es ist jedoch nicht leicht, die verschiedenen Ansätze miteinander zu vergleichen, weil bei jedem H₂-Freisetzungsvorfahren – aus reinem oder gelöstem AB, in einer ionischen Flüssigkeit^[12] oder im Inneren eines mesoporösen Materials^[8] – unterschiedliche Serien von Dehydrierungsprodukten durchlaufen werden.

Vor diesem Hintergrund beschäftigten sich etliche Studien mit der katalytischen Freisetzung von H₂ aus AB. Die ersten beiden übergangsmetallkatalysierten Dehydrierungen von Amin-Boran-Addukten wurden 1989 von Roberts und Mitarbeitern^[13a] (mit 10 % Palladium auf Aktivkohle) und 2001 dann von Manners et al.^[13b] (bei Untersuchungen von metallkatalysierten dehydrierenden Kupplungen) beschrieben.^[13c] Diese Forschungen bezogen ab 2003^[14a] auch AB ein, das mit 0.6 Mol-% der Katalysatorvorstufe $[\{\text{Rh}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-Cl})\}_2]$ (cod = Cyclooctadien) in Diglyme oder Tetraglyme bei 328 K zu Borazin und nichtflüchtigen Produkten umgesetzt wurde, bei denen es sich vermutlich um oligomere und/oder polymere Borstoffspezies handelte; als Intermediate traten das cyclische Trimer (H₂NBH₂)₃ und μ -Aminodiboran $[(\mu\text{-NH}_2)\text{B}_2\text{H}_3]$ auf. Studien zur Katalysatorvergiftung mit Quecksilber bei der verwandten Dehydrierung von MeH₂NBH₃ sprachen in Kombination mit transmissionsselektronenmikroskopischen Untersuchungen für einen heterogenkatalytischen Prozess an ca. 2 nm großen Rhodiumclustern.^[14] Autrey et al.^[15] schlugen vor, dass bei der Dehydrierung von Me₂NBH₃ mit $[\{\text{Rh}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-Cl})\}_2]$ toluollösliche Rh₆-Cluster und kleine Mengen (< 1 %) weiterer Rhodiumspezies auftreten. Es ist also nicht klar, welche aktive Spezies diese Reaktion bewirkt oder wie sehr diese von den Reaktionsbedingungen oder vom Substrat abhängt.

Später beschrieben Manners et al.^[16] die homogenkatalytische dehydrierende Kupplung von Me₂NBH₃ mit einem Titanocenkomplex, und Luo und Ohno führten Rechnungen zum Mechanismus dieses Prozesses aus.^[17] Als energetisch günstiger Weg erwies sich dabei ein mehrstufiger Mechanismus, bei dem zunächst eine B-H-Gruppe an das Titanzentrum bindet und einen σ -Komplex bildet, an den anschließend eine N-H-Bindung oxidativ addiert. Heinekey, Goldberg et al.^[18] zufolge katalysieren 0.5 Mol-% des Iridium-Pinzettenkomplexes $[(\text{pocop})\text{Ir}(\text{H})_2]$ (pocop = $[\eta^3\text{-1,3-(OPtBu}_2\text{)}_2\text{C}_6\text{H}_3]$, Schema 1) bei Raumtemperatur die Freisetzung eines Äquivalents H₂ aus AB binnen 14 Minuten. Dieser Prozess war um zwei bis drei Größenordnungen schneller als mit üblichen Katalysatoren, und zum ersten Mal kam ein System nahe an die erforderliche Freisetzungsgeschwindigkeit für die Anwendung in Automobilen heran. Quecksilber wirkte nicht hemmend, sodass man von einem homogenkatalytischen Prozess ausgehen kann. Zwei Mechanismen für die katalytische Dehydrierung mit dem Iridium-Pinzettenkomplex wurden von Paul und Musgrave in DFT-Rechnungen betrachtet:^[19] einerseits die Aktivierung



Schema 1. Spezies mit Bezug zur H₃NBH₃-Dehydrierung. pocop = $[\eta^3\text{-1,3-(OPtBu}_2\text{)}_2\text{C}_6\text{H}_3]$.

von AB an einem Iridium(I)-Komplex nach der Prädissoziation von H₂ aus einem Iridium(III)-Dihydridkomplex, andererseits ein direkter Angriff von AB auf die Iridium(III)-Dihydridspezies. Der zweite Vorschlag war hierbei energetisch günstiger, und es wurde ein konzertierter Prozess vorgeschlagen, bei dem gleichzeitig ein hydridisches B-H-Wasserstoffatom auf das Iridiumzentrum und ein acides N-H-Wasserstoffatom auf einen Hydridoliganden des Ir-Komplexes übertragen wird; der Mechanismus unterscheidet sich vom Mechanismus der Ethandehydrierung am selben Katalysator. Beide theoretischen Untersuchungen^[17,19] offenbaren die Auswirkungen der Polarität, denn anders als in Ethan liegen in AB hydridische und acide Wasserstoffatome in einem Molekül vor.

Baker et al. berichteten kürzlich,^[20] dass $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ in situ mit N-heterocyclischen Carbenliganden (NHC) zu langlebigen Katalysatoren kombiniert werden kann, die in Diglyme bei 333 K mehr als 2.5 Äquivalente H₂ aus AB freisetzen; daneben bildet sich ein lösliches vernetztes Borazin-Produkt. Aus den kinetischen Isotopeneffekten von 1.7 für die Deuterierung am Boratom, 2.3 für die Deuterierung am Stickstoffatom und 3.0 für die Deuterierung am sowohl Bor- als auch Stickstoffatom lässt sich auf eine konzertierte H₂-Freisetzung aus AB mit diesem Katalysator schließen.

Lewis- oder Brønsted-Säuren wie B(C₆F₅)₃, HOSO₂CF₃ oder HCl (jeweils 0.5 Mol-%) katalysierten die Freisetzung von 1.1–1.3 Äquivalenten H₂ aus AB in hoch siedenden Polyethern wie Tetraglyme oder Diglyme während 18–20 h bei 333 K.^[21] Dabei entstanden cyclische Produkte, da sich – im Unterschied zum Festkörper^[22] – in den Polyetherlösungen

$(\text{H}_2\text{NBH}_2)_2$ -Vorstufen bildeten, die bei 333 K dehydrierende Cyclisierungen eingehen. Auch nichtflüchtige Säurekatalysatoren wie Polyphosphorsäure oder saure Trägerkatalysatoren wurden für die dehydrierende Polymerisierung von AB vorgeschlagen, doch auch in diesen Fällen ist kein effizienter Regenerierungsprozess verfügbar.

Diese aktuellen Ergebnisse belegen die Fortschritte bei neuen Promotoren für die kontrollierte Freisetzung von H_2 aus AB unter milden Bedingungen. Dennoch liegen die vorrangigen Aufgaben auf anderen Gebieten: Die Bildung flüchtiger Produkte ist zu vermeiden, und es müssen ökonomische Methoden zur Regenerierung von AB ausgearbeitet werden; letztere unterscheiden sich naturgemäß je nach den Produkten, die bei der Katalyse anfallen. Alternativ könnte man neue Verwendungsfelder für AB-Dehydrierungsprodukte erschließen, um auf diese Weise der Nachhaltigkeitsforderung Genüge zu leisten. Im Rahmen dieses Highlights kann nur darauf verwiesen werden, dass noch etliche weitere Wasserstoff-Speicherformen erforscht werden. Möglicherweise wird eines dieser Materialien alle ökonomischen und technischen Anforderungen von Treibstoffanwendungen erfüllen können.

Abschließend sei noch auf eine erstaunliche Beobachtung von Stephan et al. verwiesen, die kürzlich metallfreie Phosphor-Bor-Verbindungen entdeckten, die H_2 reversibel aktivieren.^[23] Diese Systeme sind zwar nicht direkt für Automobiltreibstoffe von Belang, sie könnten aber einen neuen Weg zur H_2 -Aktivierung und zu neuartigen Anwendungen weisen.

Online veröffentlicht am 20. September 2007

- [1] Beispiel: G. W. Crabtree, M. S. Dresselhaus, M. V. Buchanan, *Phys. Today* **2004**, 57(12), 39–49.
- [2] Beispiel: S. U. M. Khan, M. Al-Shahry, W. B. Ingler, *Science* **2002**, 297, 2243–2245.
- [3] a) Beispiel: M. Gutowski, T. Autrey, *Chem. World* **2006**, 44–48; b) eine aktuelle Übersicht zu Brennstoffzellen in Fahrzeugen: R. von Helmolt, U. Eberle, *J. Power Sources* **2007**, 165, 833–843.
- [4] A. Karkamkar, C. Aardahl, T. Autrey in *Hydrogen Storage Materials, Material Matters*, Vol. 2, Bd. 2, Sigma-Aldrich, S. 6–9, **2007** (<http://www.sigma-aldrich.com/matsci>).
- [5] Eine detaillierte Übersicht zur Chemie von AB: F. H. Stephens, V. Pons, R. T. Baker, *Dalton Trans.* **2007**, 2613–2626.
- [6] M. Chandra, Q. Xu, *J. Power Sources* **2006**, 156, 190–194. Die Autoren beobachteten im ^{11}B -NMR-Spektrum einer wässrigen AB-Lösung nach 30 Tagen nur eine einzige unveränderte Resonanz, wenn die Probe unter Argonatmosphäre aufbewahrt wurde.
- [7] M. Chandra, Q. Xu, *J. Power Sources* **2006**, 159, 855–860.
- [8] A. Gutowska, L. Li, Y. Shin, C. M. Wang, X. S. Li, J. C. Linehan, R. S. Smith, B. D. Kay, B. Schmid, W. Shaw, M. Gutowski, T. Autrey, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3644–3648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3578–3582.
- [9] T. Wideman, L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1002–1003.
- [10] Beispiel: a) M. H. Matus, K. D. Anderson, D. M. Camaioni, S. T. Autrey, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 4411–4421; b) C. R. Miranda, G. Ceder, *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 184703.
- [11] R. T. Baker, A. Burrell, J. Gordon, N. Henson, M. Inbody, K. Ott, T. Semelsberger, F. Stephens, D. Thorn, W. Tumas, B. Davis, H. Diyabalanage, C. Hamilton, K. Jonietz, R. Keaton, V. Pons, R. Shrestha, DOE Hydrogen Program FY2007 Annual Progress Report, **2007**, http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review07/st_29_baker.pdf.
- [12] M. E. Bluhm, M. G. Bradley, R. Butterick III, U. Kusari, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7748–7749.
- [13] a) I. G. Green, K. M. Johnson, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1989**, 1963–1989; b) C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Commun.* **2001**, 962–963; c) Übersicht zu metallkatalysierten dehydrierenden Kupplungen: T. J. Clark, K. Lee, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 8634–8648.
- [14] a) C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9424–9434; b) C. A. Jaska, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9776–9785.
- [15] Y. Chen, J. L. Fulton, J. C. Linehan, T. Autrey, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3254–3255.
- [16] T. J. Clark, C. A. Russell, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9582–9583.
- [17] Y. Luo, K. Ohno, *Organometallics* **2007**, 26, 3597–3600.
- [18] M. C. Denney, V. Pons, T. J. Hebdon, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12048–12049.
- [19] A. Paul, C. B. Musgrave, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8301–8304; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8153–8156.
- [20] R. J. Keaton, J. M. Blacquiere, R. T. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1844–1845.
- [21] Durch Säure ausgelöste AB-Dehydrierungen in nichtwässrigen Medien: F. H. Stephens, R. T. Baker, M. H. Matus, D. J. Grant, D. A. Dixon, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 760–763; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 746–749.
- [22] J. Baumann, F. Baitalow, G. Wolf, *Thermochim. Acta* **2005**, 430, 9–14.
- [23] a) G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, 314, 1124–1126; b) siehe auch: G. J. Kubas, *Science* **2006**, 314, 1096–1097; c) G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1880–1881; d) ein Beispiel für die nichtreversible metallkatalysierte Wasserstoff-Freisetzung aus organischen „Hydriden“ (Benzimidazolinen): D. E. Schwartz, T. M. Cameron, P. J. Hay, B. L. Scott, W. Tumas, D. L. Thorn, *Chem. Commun.* **2005**, 5919–5921.
- [24] *Basic Energy Needs for the Hydrogen Economy* (Hrsg.: M. Dresselhaus, G. Crabtree, M. Buchanan), Basic Energy Sciences, Office of Science, U.S. Department of Energy, Washington, **2003**.