

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13713

研究課題名(和文)水素キャリアとしての芳香族ケトン高分子

研究課題名(英文)Aromatic Ketone Polymers for A Hydrogen Career

研究代表者

西出 宏之(Nishide, Hiroyuki)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：90120930

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：有機ハイドライドに次ぐ、まったく新しい水素キャリアとして芳香族ケトン高分子を提案、その機能を実証した。いくつかのフルオレノンポリマーを合成し、その樹脂で電解還元と次ぐ水を水素源としたプロトン付加による効率高い水素化を実験した。錯体触媒溶液との加温により定量的な水素発生を観測し、水素キャリアとしての特徴を議論した。

研究成果の概要(英文)： We have proposed aromatic ketone polymers as a new class of hydrogen careers and elucidated their hydrogen storage property. The fluorenone polymers were synthesized, and highly efficient hydrogenation of the polymers was examined through the electrolytic reduction and successive protonation with water. Quantitative hydrogen evolution from the hydrogenated polymers was measured by heating in the solution containing catalyst, to characterize the aromatic ketone polymers as a hydrogen career.

研究分野：応用化学

キーワード：高分子化学 高分子構造・物性 高分子反応 機能材料 水素貯蔵 酸化還元

1. 研究開始当初の背景

代表者らはこれまで有機物を電極活物質とした電気エネルギーの変換と貯蔵に関する研究を展開しており、高いパワー密度で充放電できる有機ラジカル電池、完全フレキシブルで環境適合な全有機電池、軽量かつ高密度でサイクルライフも長い空気二次電池などを提示してこの分野をリードしてきた。

負極活物質の一つとして合成した芳香族ケトン高分子の充電型(アニオン体)が、サイクル図1のように容易にプロトン付加して安定な水素化体に変化し、しかも触媒存在下の加温により水素が発生してくることを見出した。これを起点に、前例のない有機高分子(樹脂)による水素貯蔵と可逆的発生が可能であるとの着想に至った。

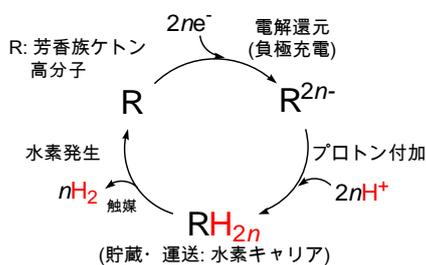


図 1. 有機高分子による水素貯蔵・輸送・発生サイクル

2. 研究の目的

有機ハイドライドに次ぐ、まったく新しい水素キャリアとして芳香族ケトン高分子を提案、その機能の実証を目的とした。レドックス高分子による可逆・定量的で密度高い負電荷の貯蔵を、水素付加・発生体を与える、すなわち水素キャリアを実現する手法として展開した。これは汎用プラスチックのような安定性、安全性、利便性をエネルギーキャリアに持ち込むものである。揮発・漏れ、毒性が無く、また貯蔵安定性が極めて高い樹脂ならではの利点もつ、有機高分子での水素吸蔵・発生を初めて提示した。

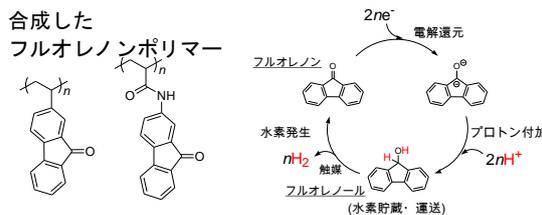
3. 研究の方法

負極活物質として申請者らが開発してきた(西出ら, *JACS*, 2011 ほか)フルオレノン核をまず足掛に、温和な条件で高速・高効率な電解還元とプロトン付加(水素化)が生起する高分子骨格を選定し、量合成した。フルオレノンポリマーを少量の導電補助剤と複合して樹脂を作製、電解液への親和性を確保しつつバルク抵抗を抑えた。電荷およびプロトン交換による水素化過程は各種電気化学計測により明らかにした。水素発生の触媒としてはイリジウム錯体(山口ら, *Angew. Chem.* 2012 ほか)溶液を用いた。

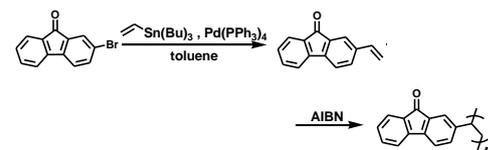
4. 研究成果

(1) フルオレノンポリマーの合成と樹脂の作製

芳香族ケトンの「フルオレノン」が負電圧(-1.9 V vs. Ag/AgCl)の印加により容易にかつ定量的にジアニオン体となり、プロトン源との接触により2級アルコール「フルオレノール」を生成、かつ触媒接触により水素発生することを確認した。このフルオレノンを密にもつポリマーとしてまずフルオレノンおよびフルオレノールのビニル体を合成し、ラジカル重合によりポリマーを得た(高い収率で分子量約1万)。またポリアクリル酸にフルオレノン誘導体を導入した高分子およびその樹脂(ゲル)も合成した。電解水素化と水素発生の両プロセスにおいて、ポリマーの電解液または触媒溶液への親和性が高い効率の鍵となることを明らかにした。



ポリビニルフルオレノンの合成



ポリビニルフルオレノールの合成

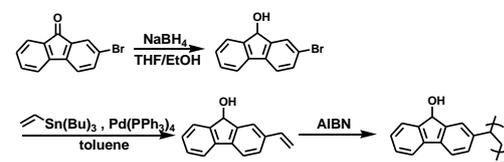


図 2. フルオレノン高分子の例とフルオレノンによる水素貯蔵・発生サイクル

(2) 高分子としての電解還元・プロトン付加過程の解明と高効率化

少量のカーボンなどの導電補助剤と複合体を作製し、電解水素化のバルク抵抗を低減、効率高い電解水素化を実証した。ポリマー繰り返し単位間での電荷輸送・貯蔵を各種電気化学計測より明らかにするとともに、これと対比して、プロトンが交換しながら順次水素付加していく過程の知見を得た。

(3) 水素発生過程の解明、反応速度とエネルギー収支に関する考察

フルオレノールポリマーを1%程度のイリジウム錯体触媒、具体的には2-ヒドロキシ-N-ピリジン(ペンタメチルシクロペンタジエニル)イリジウム(III)ジクロリドやアクア(2,2'-ビピリジン-6,6'-ジオナト)(ペンタメチルシクロペンタジエニル)イリジウム(III)、含む例えばt-ブチルアルコール溶液に浸し、ほぼ定量的に水素ガスが発生すること

を追跡した(図3)。

触媒的な脱水素反応の活性化エネルギー、熱収支を算定し、室温での-1V印加による電解水素化とあわせ水素キャリアとしてのエネルギー収支を描き、有機ハイドライドのそれらと比較し、本法の優位性を考察した(図4)。

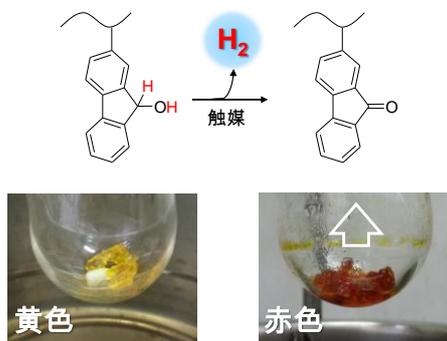


図3. フルオレノールポリマーゲルからの水素発生

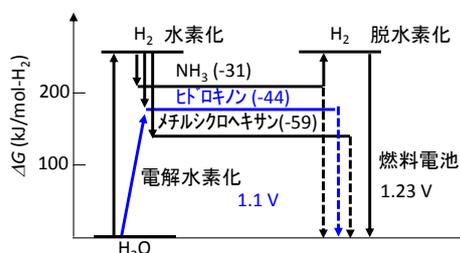


図4. 電解水素化のエネルギー収支とダイアグラム

(4) 質量水素密度が高い樹脂型キャリアの分子設計

フルオレノンに代表される芳香族ケトンが、水素付加・脱離体およびジアニオン体が共に化学的な安定度が高い理由を明らかにし、水素キャリアとなる分子構造の要件を抽出した(図5)。

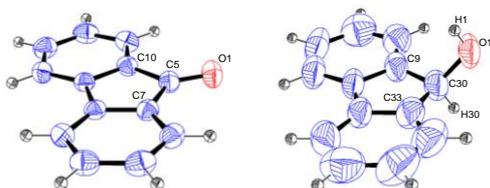


図5. フルオレノン・フルオレノールのX線結晶構造

キナルジンなどN複素環化合物のポリマーで、効率高い電解水素化と水素発生も明らかにした。以上より、水素付加部位の設計により質量水素密度のより高いキャリア有機高分子を提案した(図6)。

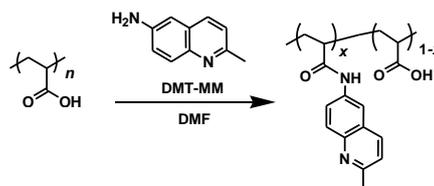
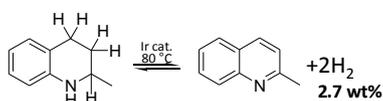


図6. キナルジンによる可逆的な水素貯蔵とそのポリマーの合成

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2件)

① R. Kato, T. Oya, Y. Shimazaki, K. Oyaizu, H. Nishide, “A Hydrogen Storable Quinaldine Polymer: Its Ni - Electrodeposition - assisted Hydrogenation and Subsequent Hydrogen Evolution”, Polymer International, 査読有、66, 2017, 647-652

DOI: 10.1002/pi.5327

② R. Kato, K. Yoshimasa, T. Egashira, T. Oya, K. Oyaizu, H. Nishide, “A Ketone/alcohol Polymer for Cycle of Electrolytic Hydrogen-fixing with Water and Releasing under Mild Conditions” Nature Communications, 査読有、7, 2016, 1-7

DOI: 10.1038/ncomms13032

[学会発表] (計 5件)

① H. Nishide, “An Alcohol Polymer for Safe and Clean Hydrogen-Storage and -Release”, International Symposium of Innovation on Polymer Science and Technology, 2016年11月8日, Medan (Indonesia)

② H. Nishide, “An Alcohol Polymer for Safe and Clean Hydrogen-Storage and -Release”, International Symposium on Advanced Polymer Materials, 2016年10月6日, Cheju (Korea)

③ H. Nishide, “Fluorenone Polymers: A Reversible Charge- and Hydrogen-Storage Material”, 14th Pacific Polymer Conference, 2015年12月12日, Kauai (USA)

④ H. Nishide, “Fluorenone Polymers: A Safe and Clean Hydrogen Storage Material”, International Symposium on Advanced Polymers, 2015年10月19日, Yokohama

⑤ H. Nishide, “Organic Radical Polymers: Their Unique Properties and Potential Applications”, Bayer Lectureship Award, 2015年9月24日, College Station (USA)

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西出 宏之 (NISHIDE, Hiroyuki)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：90120930

(2) 研究分担者

小柳津 研一 (OYAIZU, Kenichi)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：90277822