

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：33924

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560346

研究課題名(和文)ポリシラン金属触媒による還元反応を用いたキノン構造分子への水素貯蔵に関する研究

研究課題名(英文)Energy storage as OH in molecules using poly-silane catalyst

研究代表者

大下 祥雄 (Ohshita, Yoshio)

豊田工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10329849

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：太陽光エネルギーを安定な分子の形で保存することを目標に、ポリシラン-パラジウム触媒により水素分子を分解し生成したプロトンをもとに、1,4-Benzoquinone、2-Methyl-1,4-benzoquinone、2-Methoxy-1,4-benzoquinoneなどの分子に添加することを試み、それら分子中の二重結合酸素がOH基となることを確認した。次に将来展望を考慮して量産可能な天然物由来のグルコース系分子への水素導入の可能性を検証した。しかし、触媒はポリシランパラジウム及びポリシラン白金、ポリシラン鉄を用いたが、十分な結果が得られなかった。触媒構造ならびに分子構造からの詳細な検討がさらに必要である。

研究成果の概要(英文)：In our proposed future energy system, the water will be decomposed by the energy generated by solar cells into hydrogen and oxygen molecules, the obtained hydrogen molecules are decomposed with the catalyst and then proton atoms are generated. These proton atoms add in the molecules as OH. This means that the solar energy is stored in the molecule. We will generate the electrical power by using these stored hydrogen and fuel batteries. By using polysilane-palladium catalyst, hydrogen molecules were decomposed and the generated protons were incorporated into molecules such as 1,4-Benzoquinone, 2-Methyl-1,4-benzoquinone, and oxygen double bonds in them changed to OH structure. From the view points of future direction, the glucose related molecules of product-of-nature origin were used as target molecules. Although Pt, Fe and Pd related catalyst were adopted, the sufficient results were not obtained. The more detail experiments and discussion will be required.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学

キーワード：電気エネルギー 発生 変換 貯蔵

1. 研究開始当初の背景

化石燃料の将来における枯渇問題に対応するため、再生可能エネルギーをエネルギー源とする社会構築の必要性が提唱されて此の方、太陽光発電を初めとする関連技術の研究開発が継続して進められている。それと共に、社会的な普及に向けて多くの施策がなされている。加えて、近年、化石燃料の大量消費が主因とされる地球温暖化対策として、再生可能エネルギーへの関心が高まり、世界各国で太陽光発電パネルや風力発電機器の設置が大規模に進められている。このように、再生可能エネルギーのさらなる普及を目指して、環境に対する負荷が小さいエネルギー源として太陽電池が広く研究されている。現在、太陽電池の普及を妨げている大きな理由の一つが、原子力発電や火力発電と比較した時のコスト高である。それゆえ、多くの研究の主眼は高効率化ならびに低コスト化にある。しかし、コスト以外にも再生可能エネルギーの利用拡大における本質的な課題が存在する。それは以下の2点である。

- 1) 天候や日照の影響を受け易く、安定した電力供給が難しい。
- 2) 単位面積当たりのエネルギー密度が低く、広大な面積が必要である。

現代社会は、高品質で安定した電力供給を前提としてその活動を進めている、それ故、電力供給の不安定性によりそれらエネルギーは基幹エネルギー源としては不適であり、これらが再生可能エネルギーの本質的な課題であると多くの識者が問題提起している。すなわち、太陽電池などの再生可能エネルギーのみを用いた発電は基幹のエネルギー源とはなり得ない。将来、サハラ砂漠などに大規模な太陽光発電システムを建設し、そこから世界中に電力を配電するといった夢のある案も提案されている。しかし、この計画の成功には、長距離の電力輸送の成否が一つの鍵を握っている。そのような世界的なスケールでの電力輸送は、技術面のみならず政治面でも多くの解決すべき課題がある。

これらの問題を解決するには、太陽電池を用いた発電により得られた電気エネルギーを、電気とは異なる形で貯蔵し、必要な時にそれらを電気エネルギーに変えるシステムが必要である。太陽光発電で得られたエネルギーの貯蔵方法の一つとして、太陽電池と2次電池との組み合わせが提案されている。この方法では、昼間に発電した電力の全部あるいは一部を2次電池に蓄え、夜間など太陽電池が発電できない時の電力として用いる。他の方法としては、発電した電気で水を分解し、そこで発生した水素の形でエネルギーを蓄えることが検討されている。必要に応じて燃料電池を用いて水素から電気を発生させる。これらの方法では、各家庭にそれら二次電池や水素貯蔵システムを保有する必要がある。しかし、二次電池のコスト高や水素の保管の難しさなど未だ多くの課題があり、一般的に

使用されていないのが現状である。

2. 研究の目的

一方、水素を他の化学物質の形で貯蔵する試みが進められている。米国DOEの進めるHydrogen and Fuel Cells Programでは、水素を化学吸着させた液体の化合物(Liquid Organic Hydrogen Carrier)を燃料とした燃料電池車を想定して、水素を貯蔵できる有機化合物の研究開発が進められている。また、ドイツでも、N-Methylcarbazoleに着目して、エルランゲン大学を中心に水素キャリアの研究を精力的に進めている。国内では、北海道大学の市川勝名誉教授の提案している、ベンゼンやトルエンをLOHCとする有機ハイドライドが著名である。このように、分子の形で太陽エネルギーを貯蔵し、それらを輸送し、それをを用いて任意の時間に発電することができれば、上述の再生可能エネルギーの問題が解決される。

本研究においては、太陽電池とポリシラン金属を組み合わせ、太陽光エネルギーを安定な分子の形で保存することを目指している。植物や光合成細菌の反応中心では、その精緻なメカニズムにより、クロロフィル2量体による電子の光励起を発端とする一連の結果起こる水の電気分解が、極めて効率的に行われている。水の電気分解で得られた水素(プロトンと電子)は、ベンゾキノン骨格をもつユビキノンのケト基に添加されて、分子内に保存される。細胞膜の別の個所に移送され、水素を放出した後、ユビキノンとなって、元の反応中心に戻される。これは、LOHCの着想と全く同じで、ユビキノンが水素キャリアとしての役割を果たしている。光合成を地球上で最も進化した太陽エネルギーの利用形態とするならば、太陽光による水の電気分解は、再生可能エネルギー社会の構築に向けて、採用すべき基本方針である。

3. 研究の方法

具体的には、太陽光発電により得られた電力を用いて水を分解し水素分子をえる。その後、ポリシランに担持させたパラジウムなどの金属を用いて水素分子を分解しプロトンを生成する。次に、生成したプロトンを、キノンなどの分子中に二重結合の形で存在する酸素と反応させ、それら水素をOHの形で分子に添加する。この時、太陽エネルギーを貯蔵する化学物質には次にあげる幾つかの性質が要求される。すなわち、1) 生体系や環境に無害であること、2) カーボンニュートラルであること、3) 生分解性であること、4) 水溶性であること、5) 多くの水素を付加できること、などである。特に1)と3)に関しては、事故などにより万が一それら化学物質が、例えば海洋に流出した場合でも、安全を確保するために必要不可欠である。そこで、プロトンを添加することが可能な分子ならびに方法、加えて、水素が添加された分

子から水素を取り出す方法に関する探索的研究を行った。本提案システムの概略を図1にまとめた。

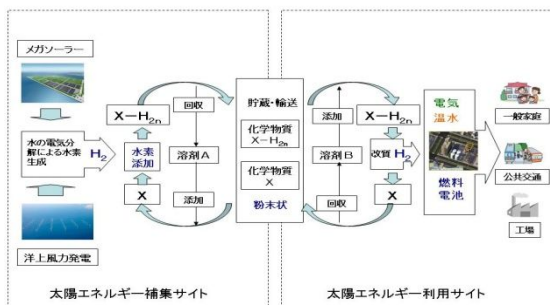


図1 次世代エネルギーシステム

4. 研究成果

4.1 水素添加実験システム

目的とする分子に対しプロトンを添加するための実験システムの概略を図2に示す。溶剤に溶解した被還元体を原料サーバーに入れ、それらを液送ポンプで還元剤を充填した反応カラムに一定量を流す構造である。配管はテフロンチューブを用いた。マスフローコントローラーにより流量が制御された水素分子を反応カラムに導入した。ステンレス製の容器の中にポリシラン-パラジウム触媒を詰め、ユビキノンなどの溶液と水素ガスを室温で流した。実験前後のNMR信号の違いから、目的分子に対する水素添加の可能性を検討した。

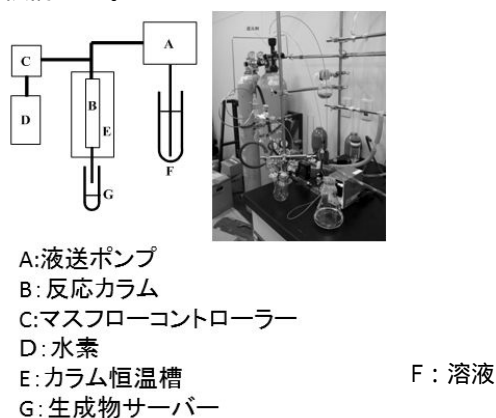


図2 実験システムの概略

4.2 プロトン付加実験結果

1) ユビキノン分子に対するプロトン付加

先のシステムにおいてプロトン添加を試みた後とその前のユビキノン分子からのNMRの結果を図3に示す。図中の矢印の部分、水素を流した後で新たなピークが現れた。この信号は、OH基に対応していると考えられる。すなわち、ユビキノン分子中において二重結合で存在する酸素に対し、触媒により分解生成したプロトンが付加されOH基が出来たことを意味している。この結果から、今

回提案したエネルギーシステムは原理的には実現可能であり、問題は、太陽電池、触媒、分子の開発や探索であることが示された。

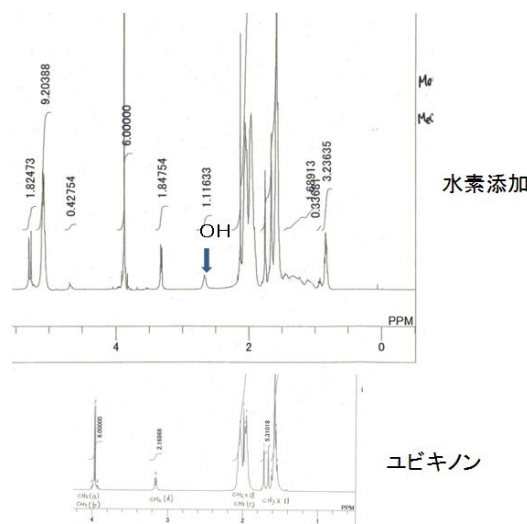


図3 NMR信号の変化

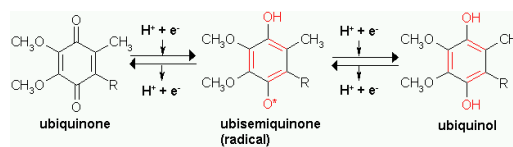


図4 ユビキノン分子に対する水素付加の様子

ただし、水素添加したユビキノンであるが、水素添加終了時には反応液は無色だが、徐々に元の色が着色し、数時間～半日でほとんど元の濃さに戻った。すなわち、空気酸化によりキノン構造に戻る反応が生じたと思われる。また、1晩放置後では、H NMR上で空気酸化された原料が10%程度認められた。そこで、これらの問題を解決し、他の分子に対する水素添加の可能性を実験的に検証した。因みに、これらの化合物の、化学物質安全性データシート(MSDS)による毒性評価は、ユビキノンや多くの食品添加物と同レベルである。また、ベンゾキノン骨格をもつ分子は、大気中で分解されることも確認されていて、前述の2条件を満たしている。

2) その他の分子に対するプロトン付加

次に、ユビキノン以外の分子に対する水素付加の可能性を系統的に調べた。今回実験に使用した分子を表1にまとめた。実験方法や条件などに関する基本的な点はユビキノンの場合と同じである。

- 実験に使用した分子
 - 1,4-Benzoquinone
 - 2-Methyl-1,4-benzoquinone

2-Methoxy-1,4-benzoquinone
2,6-Dimethyl-1,4-benzoquinone
2,6-Dimethoxy-1,4-benzoquinone
Tetramethyl-1,4-benzoquinone
2,3-Dimethoxy-5-methyl-1,4-benzoquinone
BQQ · 2Na
以下にそれら分子に対する結果をまとめる。

・ 1,4-Benzoquinone (黒色固体)
予想される水素付加数 : 2
溶液濃度・溶媒 : 0.3125 mmol/ml (Tol : EtOH = 1 : 1)
溶液流量 : 0.2 ml/min
H₂流量 : 5.6 ml/min (0.25 mmol/min, × 4)
評価 : GC
結果 : 還元後は無色溶液
benzoquinone 93.4%,
hydroquinone 3.0%
benzoquinone 2.7%,
hydroquinone 95.7%

・ 2-Methyl-1,4-benzoquinone (黄色固体)
予想される水素付加数 : 2
溶液濃度・溶媒 : 0.3125 mmol/ml (Tol : EtOH = 1 : 1)
溶液流量 : 0.2 ml/min
H₂流量 : 5.6 ml/min (0.25 mmol/min, × 4)
評価 : GC
結果 : 還元後は無色溶液
benzoquinone 95.7%,
hydroquinone 2.6%
benzoquinone 0.2%,
hydroquinone 94.8%

・ 2-Methoxy-1,4-benzoquinone (黄色固体)
予想される水素付加数 : 2
溶液濃度・溶媒 : 0.15625 mmol/ml (Tol : EtOH = 3 : 1)
溶液流量 : 0.2 ml/min
H₂流量 : 5.6 ml/min (0.25 mmol/min, × 8)
評価 : GC
結果 : 還元後はほぼ無色溶液
benzoquinone 95.9%,
hydroquinone 2.9%
benzoquinone 0.9%,
hydroquinone 96.8%

・ 2,6-Dimethyl-1,4-benzoquinone (黄色固体)
予想される水素付加数 : 2
溶液濃度・溶媒 : 0.3125 mmol/ml (Tol : EtOH = 1 : 1)
溶液流量 : 0.2 ml/min
H₂流量 : 5.6 ml/min (0.25 mmol/min, ×

4)
評価 : GC
結果 : 還元後は無色溶液
benzoquinone 99.7%,
hydroquinone 0.2%
benzoquinone 0.1% under,
hydroquinone 94.7%

・ 2,6-Dimethoxy-1,4-benzoquinone (黄色固体)
予想される水素付加数 : 2
溶液濃度・溶媒 : 0.03125 mmol/ml (Tol : EtOH = 3 : 1)
溶液流量 : 0.2 ml/min
H₂流量 : 5.6 ml/min (0.25 mmol/min, × 40)
評価 : GC
結果 : 還元後はほぼ無色溶液
benzoquinone 97.3%,
hydroquinone 0.7%
benzoquinone 3.8%,
hydroquinone 73.8%
他に 18.0%のピークあり (これが hydroquinone で、73.8%のピークは片方だけ還元されたものである可能性あり)

・ Tetramethyl-1,4-benzoquinone (黄色固体)
予想される水素付加数 : 2
溶液濃度・溶媒 : 0.15625 mmol/ml (Tol : EtOH = 1 : 1)
溶液流量 : 0.2 ml/min
H₂流量 : 5.6 ml/min (0.25 mmol/min, × 8)
評価 : GC
結果 : 還元後はほぼ無色溶液
benzoquinone 99.9%,
hydroquinone 0.1% under
benzoquinone 3.7%,
hydroquinone 91.3%

・ 2,3-Dimethoxy-5-methyl-1,4-benzoquinone (濃オレンジ色固体)
予想される水素付加数 : 2
溶液濃度・溶媒 : 0.3125 mmol/ml (Tol : EtOH = 1 : 1)
溶液流量 : 0.2 ml/min
H₂流量 : 5.6 ml/min (0.25 mmol/min, × 4)
評価 : GC
結果 : 還元後は無色溶液
benzoquinone 99.7%,
hydroquinone 0.2%
benzoquinone 2.5%,
hydroquinone 94.3%
* 隣接するピーク (0.1%) があり、それが benzoquinone である可能性もあり

・ BQQ · 2Na (濃オレンジ色固体)

予想される水素付加数：5
 溶液濃度・溶媒：0.015 mmol/ml (water)
 Toluene, EtOH, Acetone に不溶であり、
 有機溶媒による検討はできず。

溶液流量：0.2 ml/min
 H₂流量：5.6 ml/min (0.25 mmol/min, ×
 33.3)
 評価：¹H-NMR
 結果：還元後は無色にならないが、色味
 が変わった

以上の結果を表2にまとめた。

表2 水素添加実験のまとめ

付加する水素数*	溶液濃度* (mmol/min)	溶媒	溶液流量* (ml/min)	H ₂ 流量* (ml/min)	評価方法	結果
22	0.05	TolEtOH = 3:1	0.2	5.6 (×2.27)	¹ H-NMR	還元は進行したが、SM 20%程度残留 直鎖部分も還元したものと見られる
2	0.3125	TolEtOH = 3:1	0.2	5.6 (×4)	GC	benzoquinone 93.4%, hydroquinone 3.0% → benzoquinone 2.7%, hydroquinone 95.7%
2	0.3125	TolEtOH = 1:1	0.2	5.6 (×4)	GC	benzoquinone 95.7%, hydroquinone 2.6% → benzoquinone 0.2%, hydroquinone 94.8%
2	0.15625	TolEtOH = 3:1	0.2	5.6 (×8)	GC	benzoquinone 95.9%, hydroquinone 2.9% → benzoquinone 0.9%, hydroquinone 96.8%
2	0.3125	TolEtOH = 1:1	0.2	5.6 (×4)	GC	benzoquinone 99.7%, hydroquinone 0.2% → benzoquinone 0.1% ↓, hydroquinone 94.7%
2	0.03125	TolEtOH = 1:1	0.2	5.6 (×40)	GC	benzoquinone 97.3%, hydroquinone 0.7% → benzoquinone 3.8%, hydroquinone 73.8%?
2	0.15625	TolEtOH = 1:1	0.2	5.6 (×8)	GC	benzoquinone 99.8%, hydroquinone 0.1% ↓ → benzoquinone 3.7%, hydroquinone 91.3%
2	0.3125	TolEtOH = 3:1	0.2	5.6 (×4)	GC, ¹ H-NMR	benzoquinone 99.7%, hydroquinone 0.2% → benzoquinone 2.5%, hydroquinone 94.3%

3) グルコノラクトン水素化反応の検討

以上のようにキノリン分子への水素添加に成功したので、次に将来展望を考慮して量産可能な天然物由来のグルコース系分子への水素導入が可能かを検証した(図5)。触媒はポリシランパラジウム及びポリシラン白金、ポリシラン鉄を用いた。鉄は植物の中で水素の移動に関与しているためその可能性を追求すべく用いた。

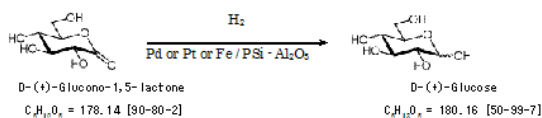


図5 グルコノラクトンへのプロトン添加

実験条件

溶液流量は以下とした。

0.2 ml / min (チューブポンプに使用しているチューブの材質・強度を考慮)

H₂流量は以下とした。

5.0 ml / min 以上 (マスフローコントローラの精度を考慮)

H₂ 5.6 ml / min = 0.25 mmol / min

H₂量を理論量の4倍とした場合、lactoneの量は0.0625 mmol / min

流量が0.2 ml / minなので、以下の溶液濃度を基準として実験を行なった。

0.0625 mmol / 0.2 ml = 0.3125 mmol / ml (= 55.67 mg / ml)

実験の結果、いずれの条件においてもグルコース系分子への水素導入は今回の触媒では困難であった。今後別の触媒を探索する必要がある。

表3 グルコースへの水素添加に用いた触媒種の影響

触媒金属種	溶液濃度 (mmol/ml)	溶媒 EtOH : H ₂ O	溶液流量 (ml/min)	H ₂ 流量 (cc/min)	温度 ()	反応 (触媒方法)
Pd	0.3136	1:1	0.2	5.6	r. t.	× (¹ H-NMR)
Pt	0.1563	3:1	0.2	28.0	r. t.	× (TLC)
Fe	0.1562	3:1	0.2	28.0	r. t.	× (TLC)
Fe	0.1561	3:1	0.2	28.0	70	?

* Pdと同条件ではH₂ラインへの逆流が見られたので、溶媒中のH₂Oの比率を減らしH₂流量を上げた(触媒の粒径によるものと推測)

参考

Pd触媒では、D-Glucosone-6,3-lactone および L-Ascorbic acid (ビタミンC) でも反応を行なったが、進行しなかった(entry 1と同条件)

4.3 水素取り出し実験

一部分子に対する水素原子の付加が確認されたので、次に、それら水素が付加された分子からの水素取り出しに関する実験を行った。理想的には、図6に示すように、OHとして存在している水素Hを離脱させ、酸素の二重結合の状態にすることを旨とする。

実験装置の概略を図7に示す。触媒としてはAuを用いた。また、脱水素化反応用分子としてはメチルヒドロキノンを使用した。Au cat. 0.0631 g と攪拌子を反応装置(図7)に入れた。真空ポンプにて内部を減圧にした。Methylhydroquinone 6.2090 g / H₂O 75 ml を調製し、溶液充填口より容器内に充填した。(容器内に充填された量 72 ml = hydroquinone 5.9606 g [48.02 mmol]相当) 反応温度を50 から開始し、1日で10ずつ上げ内圧の変化を観察した。

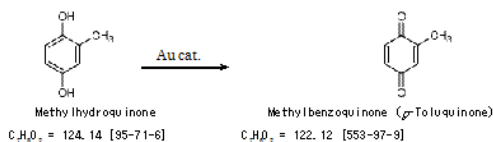


図6 水素分子の取り出し。OHの状態を酸素の二重結合の状態に変化。



図7 水素取り出し実験用装置

実験条件

Hydroquinone : Au = 16000 : 1 (mol 比)
 Au cat. 1 g 中に Au 0.01 g = 0.05077 mmol
 が含有されている。

Hydroquinone 50 mmol (6.207 g) scale に対
 して Au 0.003125 mmol (Au cat. 0.0616 g)
 となる。

4.4 水素離脱実験結果

水素取り出し実験の結果を表2にまとめる。微少な圧力変化があったが、室温に戻すと0 MPaとなった。になるので、この圧力変化は H_2 発生によるものではなく水によるものだと考えられる。また、反応後の容器内部は室温で減圧状態であったことから、本触媒での水素の取り出しは実現されなかった。

表4 実験結果のまとめ

温度 ()	時間 (h)	圧力 (MPa)	温度 ()	時間 (h)	圧力 (MPa)
50	3.0	0	100	2.0	0
60	1.0	0	110	3.5	0.04
70	6.0	0	115	5.0	0.04
80	2.0	0	120	3.0	0.05
90	5.0	0	130	6.5	0.13

まとめ

提案した化学反応リサイクルの構築の第一歩は、効率的に水素分子をポリシラン-金属などの触媒により分解し、目的の分子にプロトンが付加させることである。本研究を通じて、ユビキノンなどの分子にプロトンが付加することが示され、本システム実現の可能性を示すことができた。一方、水素添加した分子から水素を取り出すプロセスの確立も必要不可欠である。この点に関しては課題が残されたが、今回得られた知見をもとにOHとして分子に取り込まれた水素を再び取り出す可能性が見出すことが期待される。今後、提案システムが実現されエネルギー問題に対し貢献すべく研究を進めていく。

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 0 件)

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大下祥雄 (OHSHITA Yoshio)

豊田工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10329849

(2) 研究分担者

町田英明 (MACHIDA Hideaki)

気相成長株式会社・研究員

研究者番号：30535670