

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：32689

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2017

課題番号：17H07190

研究課題名(和文) ケトン高分子による可逆的な水素貯蔵

研究課題名(英文) Ketone Polymers for Reversible Hydrogen Storage

研究代表者

加藤 遼 (Kato, Ryo)

早稲田大学・理工学術院・助教

研究者番号：40801189

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,100,000円

研究成果の概要(和文)：アンモニアや有機ハイドライドなどに次ぐ革新的な水素キャリアとして芳香族・脂肪族ケトン高分子を初めて提案し、温和な条件下での電解水素化を水素固定法とした高分子型水素キャリアの創出と機能実証を目的とした。いくつかのフルオレノンポリマーを合成し、可逆的な水素化・脱水素化を定量的に実験した。また、錯体触媒による脂肪族ケトンの電解水素化についても評価し、水素貯蔵材料としての特徴について議論した。

研究成果の概要(英文)：We have proposed ketone polymers as a new class of reversible hydrogen carriers and elucidated their hydrogen storage property. The fluorenone polymers were synthesized, and electrochemical hydrogenation and catalytic dehydrogenation of the polymers was examined. Especially poly(vinyl fluorenone) was synthesized via radical polymerization, and electrolytically reduced poly(vinyl fluorenone) was hydrogenated in the electrolyte containing water as hydrogen source to be converted to the poly(vinyl fluorenone). The formed poly(vinyl fluorenone) quantitatively evolved hydrogen gas by simply warming with the iridium complex catalyst. The aliphatic ketones were also quantitatively hydrogenated through the bulk electrolysis with the iridium catalyst and applied to the organic hydrogen carrier.

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 水素貯蔵 酸化還元

1. 研究開始当初の背景

代表者は、芳香族ケトン高分子が電解還元によりジアニオン体となった後、水共存下ではサイクル図1のように容易にプロトン付加して安定な水素付加体(アルコール)に変化し、しかも触媒存在下の加温により水素が発生することをこれまでに見出してきた。今回この電解水素化と水素発生を組み合わせた可逆的な水素貯蔵サイクルをケトン高分子に応用することで、有機高分子(樹脂)による温和な条件下での水素貯蔵が可能であるとの着想に至った。

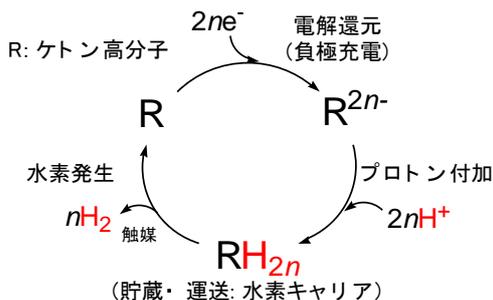


図 1. ケトン高分子による水素貯蔵・輸送・発生サイクル

2. 研究の目的

アンモニアや有機ヒドライドなどに次ぐ革新的な水素キャリアとして芳香族・脂肪族ケトン高分子を初めて提案、室温大気下での電解水素化を水素固定法とした高分子型水素キャリアの創出と機能実証を本研究の目的とした。

代表者らがこれまで手応えを得つつあった芳香族ケトンによる温和条件下での可逆的な水素貯蔵を高分子骨格の至適設計と水素化機構の解明により普遍化し、また、新たに見出した均一錯体触媒によるカルボニル化合物の電解水素化を起点に、水素担体を脂肪族ケトン高分子に拡張、より質量水素密度の高い水素貯蔵を目指した。汎用プラスチックのような高分子特有の無毒・無揮発、不燃性、成型加工性、取り扱い易さといった優位性を水素貯蔵材料にもち込む着想のもと、エネルギーキャリアの多様化に資する方法論として本研究を進めた。

3. 研究の方法

可逆的な水素付加・脱離反応が可能かつ取り扱いやすさと成型性にも優れた高分子型水素キャリアを目指し、芳香族ケトンとして代表者が開発してきたフルオレノンをもつ足掛に、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。電解液への親和性を確保しつつバルク抵抗を抑えた高効率な水素付加反応を確立するとともに、エネルギー収支の面から水素キャリアとしての本

法の優位性の考察を試みた。さらに、錯体触媒によるカルボニル化合物の電解水素化を新たな水素固定法とし、電解条件を最適化、質量水素密度の高い分子構造の至適設計・合成により、脂肪族ケトンポリマーによる効率高い可逆的な水素貯蔵を目指した。

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(-1.5 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これまでに見出してきた(図2)。

また、本研究は、酸化体と還元体がともに安定な電荷授受席を高密度に高分子内に局在させた場合に、サイト間の電子交換反応に起因した電荷伝播が高分子バルクでの迅速な電荷貯蔵(蓄電)につながるという代表者らの過去知見を水素のそれに展開するものであった。そのため、まずフルオレノンを密度高く有するポリマー群を量合成した。具体的には、フルオレノンおよびフルオレノールのビニル体を合成、ラジカル重合によりポリマーを得た(分子量約1万、図3)。

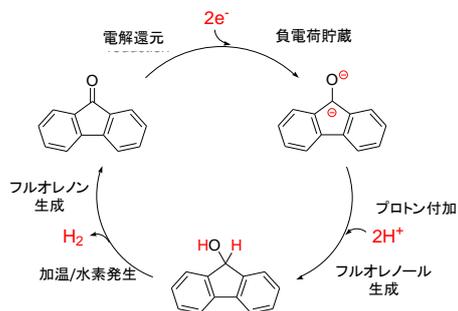


図 2. フルオレノン/フルオレノールによる水素貯蔵サイクル

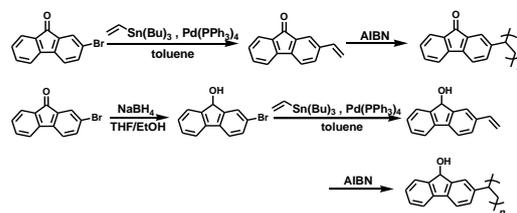


図 3. ポリビニルフルオレノン/フルオレノールの合成法

また、ポリアクリル酸、ポリエピクロロヒドリン、ポリエチレンイミンにフルオレノン誘導体を導入した高分子、さらにマイケル付加反応によりフルオレノンのネットワークポリマーおよびそれらのゲルを合成した。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ので、骨格構造と架

橋度を調整して最適化した(図 4)。

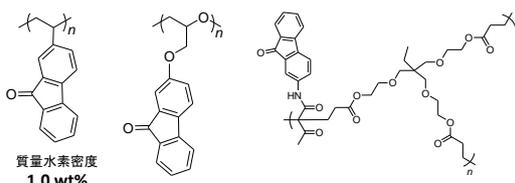


図 4. フルオレノンポリマーと、炭素複合樹脂の例



(2) イリジウム錯体触媒による脂肪酸ケトンの電解水素化

脂肪酸ケトンであるアセトン、シクロヘキサノン、アセトフェノンが少量の錯体触媒、具体的には Aqua (6,60-dihydroxy-2,20-bipyridine)(penta-methylcyclopentadienyl)iridium(III)bis(triflate)を含む水溶液中で-1.3 V(vs. Ag/AgCl)程度の負電圧印加により定量的に水素化すること(クーロン効率 95%以上)、またその水素源が水であることを種々の電気化学測定と重水素標識から明らかにした(図 5)。

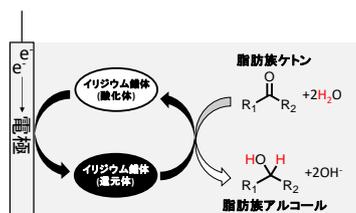


図 5. イリジウム錯体による脂肪酸ケトンの電解水素化

電極面積、支持電解質、およびセル構成を最適化することで高いクーロン効率(95%以上)を維持しつつ、かつ電流値を 10 倍以上向上させた(数時間で転化率 90%以上の水素固定)。

(3) 脂肪酸ケトンポリマーの合成と可逆的な水素貯蔵

前項でイリジウム触媒による電解水素化と水素発生が定量的に進行したアセトフェノンを水素貯蔵部位として有する、アセトフェノン置換ポリアクリルアミドおよびそのゲルを合成、電解水素化と水素発生の両プロセスにおいて高効率の鍵となる親水性を、骨格構造と導入率、架橋密度を最適化することで向上させた(図 6)。

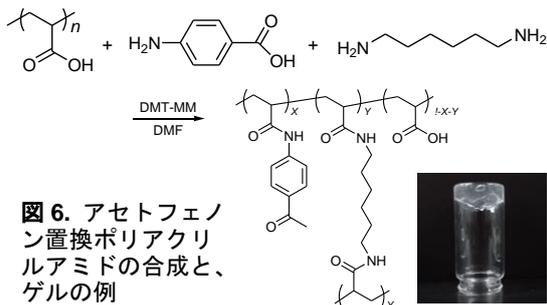


図 6. アセトフェノン置換ポリアクリルアミドの合成と、ゲルの例

得られたゲルは導電助剤を含まずに電解水素化し(クーロン効率 95%以上)、かつ単量体のアセトフェノンよりも 8 倍以上速い水素発生が可能だった。アセトフェノン部位の高い濃度が単位時間当たりの水素発生量の増加に寄与したものと考察している。

また、室温における電解水素化時の印加電圧と、触媒的な脱水素反応の活性化エネルギーから熱収支を算定、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 7)。

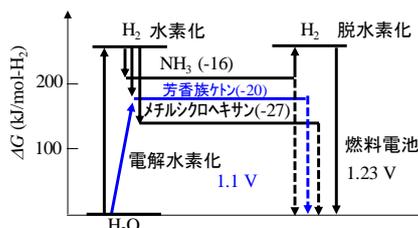


図 7. 電解水素化のエネルギー収支とダイアグラム

(4) 高質量水素密度な樹脂型キャリアの分子設計

質量水素密度をメチルシクロヘキサノンなどの有機ハイドライド(6%余)に近づけるべく、水素貯蔵部位の単位分子量に基づく設計により新しいキャリア分子を試験した。具体的には、脂肪酸アルコールの 2-プロパノール(3.3 wt%)、アミノアルコール誘導体(3.3 wt%)、がイリジウム触媒とともに加温(80°C)することで定量的に水素発生することを明らかにした。

また、ヒドロキシ基を繰り返し単位あたりに多く有するアミノアルコール誘導体ポリマーを新たに設計・合成した。得られたポリマーは水に可溶で、触媒との加温(85°C)による水素発生をガスクロマトグラフィーにより検出した。水素付加部位の設計による質量水素密度のより高いキャリア有機高分子の指針を示した(図 8、9)。

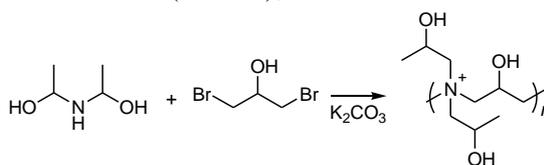


図 8. アミノアルコール誘導体の高分子拡張

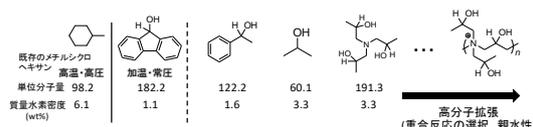


図 9. 分子設計と質量水素密度

以上より、大規模な検討が先行するアンモニアや有機ハイドライドなどの流通経路やインフラ網を補完できる代替物質として、取扱簡便で揮発・漏れ出し無い有機高分子キャリアならではの水素の貯蔵・輸送に関する優位性を、地域分散型の小・中規模プラント等

への供給力に向けて提案した。

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 1 件)

- ① R. Kato, H. Nishide, “Polymers for Carrying and Storing Hydrogen”, Polymer Journal, 査読有、50, 2018, 77-82
DOI: 10.1038/pj.2017.70

[学会発表] (計 2 件)

- ① R. Kato, “Fluorenone/Fluorenol Polymers for Cycle of Electrolytic Hydrogen-fixing and Releasing with the Iridium Complex”, The 17th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes, 2018年8月29日, Tokyo (Japan)
- ② R. Kato, “Fluorenone Polymers for Cycle of Electrolytic Hydrogen-Fixing and Releasing”, The 15th Pacific Polymer Conference, 2017年12月13日, Xiamen (China)

[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

加藤 遼 (KATO, Ryo)

早稲田大学・理工学術院・助教

研究者番号：40801189