

Graduate School of Advanced Science and Engineering  
Waseda University

# 博士論文概要

## Doctoral Thesis Synopsis

### 論文題目

Thesis Theme

Polymer-Based Hydrogen Carriers:  
Their Synthesis and Electrolytic Hydrogenation  
高分子型水素キャリア：合成と電解水素化

申請者  
(Applicant Name)

Ryo	KATO
加藤	遼

Department of Advanced Science and Engineering,  
Research on Applied Chemistry A

November, 2016

水素は例えば燃料電池に供給すると電気化学反応により直接電気エネルギーへの変換が可能であり、副生成物は水のみでクリーンかつ高効率な燃料となる。また、水素の原料は化石燃料だけでなく化学プロセスの副生ガス、バイオマスや水など多岐にわたるため安定供給にも適しており、水素を燃料として利用する“水素社会”の実現が期待されている。しかし気体の水素を高密度にボンベで貯蔵するには極低温あるいは高圧条件が必要となり、爆発性や水素の透過、水素脆化等の課題がある。より効率高くかつ安全に貯蔵・輸送する技術、すなわち水素貯蔵材料の開発が水素社会の実現における一つの鍵であり、幅広い分野で研究が活発である。例えば、アンモニアやメチルシクロヘキサンなど、有機化合物に水素を固定し、貯蔵・輸送する有機ハイドライドの大規模な実証研究が進んでいる。水素吸蔵合金や水素を物理吸着する多孔質材料などと異なり、有機ハイドライドでは化学結合により水素を固定化するため水素貯蔵状態が安定で、かつ常圧での質量水素密度が高いという優位性がある。また、液体の有機ハイドライドは既存の石油産業インフラの適用が可能である。しかし、その多くは水素貯蔵反応に高温または高圧水素ガスが必要で、またその毒性、可燃性、揮発性などもあり、特に地域分散型での水素利用や、より身近な場所での水素貯蔵を想定した場合、安全性・利便性の面にける課題が残っている。

このような背景のもと、本論文では有機ハイドライド生成の一つの方法論として電解水素添加(電解水添)に着目し、高温あるいは高圧水素ガスを使用しない水素固定法として実証するとともに、有機ハイドライドを高分子に拡張し、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ことを目的とした。有機負極活物質として研究されてきた共役カルボニル化合物が、電解還元によりアニオン種を形成し、水共存下では強いプロトン受容性により水添することを見出し、水を水素源とした有機化合物への水素固定反応と見なす着想に到ったことが研究の起点となっている。共役カルボニル化合物の中でも水素付加体が2級アルコールで容易な水素発生が期待できるフルオレノンにまず焦点を絞り、水素付加・脱離の反応過程において溶媒への親和性が高い高分子構造を設計・合成し、高分子型水素貯蔵材料へ展開した。質量水素密度の向上を目指し、より分子量の小さい貯蔵単位、例えばヘテロ環や脂肪族のカルボニル化合物などを過電圧小さく電解水添させる方法を不均一または均一触媒の共存により確立し、水添機構と水素貯蔵材料としての可能性も含めて議論した。以上、本論文では、水素付加・脱離が可能な“水素貯蔵部位”有するまったく新しいポリマーの分子設計、合成、電解水添、水素貯蔵特性について申請者の考え方と実験結果をまとめた。

本論文は全7章から構成されており、第1章は序論、第2章では親水性高いフルオレノン/フルオレノールポリマーを合成し、高密度の水素貯蔵部位に起因した電荷・水素伝播、高い親水性、および効率高い水中での水素貯蔵特性を述べた。

第 3 章では、ビニルフルオレノン/フルオレノールのラジカル重合と得られた高分子量ポリマーの電気化学特性および電荷・水素貯蔵の両特性についてまとめた。第 4 章では、質量水素密度の高い貯蔵単位としてキナルジンを選択、その高分子を合成し、ニッケル微粒子の同時電解析出による電解水添を試みた。第 5 章では、イリジウム錯体の電気化学特性について議論し、カルボニル化合物の水添反応におけるレドックス触媒へ応用した。第 6 章では、濃度勾配を駆動力とした迅速な電荷・水素伝播の知見を活かし、レドックス分子を静電相互作用によりポリマー被覆電極に固定し、色素増感太陽電池の対極へ応用した。第 7 章では本論文の成果を取りまとめ、将来展望について述べた。各章の概要は以下のとおりである。

第 1 章では、水素社会の姿と水素貯蔵材料の現状と課題について整理し、本論文の目的とする高分子型水素キャリアの位置づけと優位性について比較した。また、高分子での電荷の貯蔵・輸送機構について概説するとともに、電解水添の反応機構について議論し、水素固定法に適用することの意義を示した。

第 2 章では、親水性部位としてアイオネン骨格を有するフルオレノン/フルオレノールポリマーを合成し、水中において繰り返し電解水添と水素発生が可能なはじめての材料として実証した。重水素標識による解析からフルオレノンが電解還元にともない水からプロトンを引き抜き、フルオレノールが生成することを明らかにした。また、脱水素反応ではフルオレノールから水素(重水素)ガスが発生し、再びフルオレノンに戻ることをガスクロマトグラフィーおよび  $^1\text{H}$  NMR スペクトルから裏付け、電解還元、プロトン付加、水素発生 の 3 段階からなる水素貯蔵サイクルを達成した。二官能モノマーとしてフルオレノン/フルオレノールのジアミン誘導体を合成、三官能トリス(プロモメチル)ベンゼンとのメンシュトキン反応により、高密度にイオン部位を有する親水性フルオレノン/フルオレノールポリマーを合成した。得られたポリマーは含水率 25–60% の高い親水性を示した。作成したポリマー被覆電極では、1  $\mu\text{m}$  以上の厚いポリマー層でもクーロン効率 85% 以上での電解水添が可能であった。NMR スペクトルの半値幅および横緩和時間の変化からフルオレノールとそのジアニオン体間では迅速なプロトン交換反応が起きることが示され、ポリマーの定量的な電解水添はポリマー内部での電荷・プロトン伝播に起因していると結論付けた。水素発生反応では、フルオレノールが他の二級アルコールよりも速い水素発生を示し、さらに高分子体ではフルオレノール部位の高い密度にともない水素発生速度が単量体の 30 倍以上に向上することを明らかにした。

第 3 章では、よりコンパクトな高分子の骨格としてポリビニルフルオレノン/フルオレノールを合成し、電荷貯蔵および水素貯蔵特性を議論した。バルクでのラジカル重合により分子量 15 万のポリマーが得られた。同ポリマーは非水電解液での充放電で -1.3、-1.9 V(vs. Ag/AgCl) にフルオレノンのレドックスに起因したプラトー電位を示し、レート 60 C での高速充放電が可能であった。さらにプロトン

源として水を添加すると、クーロン効率 95%以上で電解水添が可能であり、水添後のポリマーはイリジウム触媒共存下で定量的に水素を発生した。

第 4 章では、質量水素密度がフルオレノンの 2 倍以上(2.7 wt%)のキナルジンに着目し、これにニッケル電析をともなう電解水添を適用し、可逆的な水素付加・脱離にはじめて成功した。水の還元電位より卑な還元電位を有するキナルジンを、ニッケルイオンを共存させ、電極表面にニッケル微粒子を析出させることで電解水添できることを明らかにした。キナルジン置換ポリアクリルアミドを合成し、被覆電極を作成、同電極でニッケルイオンを還元した。ポリマー層を足場とすることで直径数百 nm のニッケル微粒子を被覆ポリマー層内部に形成、電極表面での高密度なキナルジン部位と表面積大きいニッケル微粒子析出に起因して転化率 75%以上で、被覆ポリマーの電解水添が可能であった。水素付加体ポリマーは、触媒溶液と 80°C 加温することで水素を放出、その水素発生速度は単量体よりも 10 倍以上高かった。

第 5 章では、アルコールからの水素発生に有用なイリジウム錯体が、カルボニル化合物の水添触媒としても働くことを見出した。質量水素密度高くかつクーロン効率高い水素貯蔵を目指し、同触媒を用いて種々のカルボニル化合物およびそのポリマーでの可逆的な水素固定と発生を実験した。イリジウム錯体は -1.1 V で 2 電子還元され、これが水を水素源としてカルボニル化合物を水添し、アルコールを生成すると推定した。電解 UV および X 線構造解析により、水添反応後のイリジウム錯体は繰り返しレドックス触媒として機能することが示された。水素貯蔵密度が 3.3 wt% のアセトン/プロパノールにおいてもイリジウム触媒を共存させることでクーロン効率 85% 以上の電解水添、転化率 95% 以上の水素発生が可能であった。

第 6 章では、これまでの濃度勾配を駆動力とした水素伝播の知見を活かし、静電相互作用により被覆電極中に高濃度でレドックス化合物を固定、大きな濃度勾配形成により定常電流密度を向上させた。水系色素増感太陽電池の対極へ応用した。Nafion 被覆電極にヒドロキシテトラメチルピペリジンオキシルの酸化体を固定、電気化学計測から膜中の酸化体濃度にともなう定常電流密度の増大を明らかにした。太陽電池の対極反応の律速過程が改善することで、白金対極よりも 10 倍以上高い変換効率 2% 余を示した。

第 7 章では、電解水添を活用してはじめて高分子型水素キャリアを具体化した本研究の成果をまとめ、ポリマーのバルク全体が電解添加または水素発生する伝播機構を整理し、水素貯蔵材料としての優位性と位置づけ、将来展望について俯瞰的に考察した。

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名 加藤 遼 印

(2017年 2月 現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
1. 論文 ○	<p>1. (報文)            “A Ketone/Alcohol Polymer for Cycle of Electrolytic Hydrogen-Fixing with Water and Releasing under Mild Conditions”  <i>Nature Communications</i>, <b>7</b>, 13032 (2016).  <u>Ryo Kato</u>, Keisuke Yoshimasa, Tatsuya Egashira, Takahiro Oya, Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide</p> <p>○</p> <p>2. (速報)            “Redox-Active Hydroxy-TEMPO Radical Immobilized in Nafion Layer for an Aqueous Electrolyte-Based and Dye-Sensitized Solar Cell”  <i>Chemistry Letters</i>, <b>43</b>, 480–482 (2014).  <u>Ryo Kato</u>, Fumiaki Kato, Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide</p> <p>○</p> <p>3. (報文)            “A Hydrogen Storable Quinaldine Polymer: Ni-Electrodeposition-Assisted Hydrogenation and Hydrogen Evolution from the Polymer”  <i>Polymer International</i>, DOI: 10.1002/pi.5327.  <u>Ryo Kato</u>, Takahiro Oya, Yuma Shimazaki, Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide</p>

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
2. 講演 (口頭)	<p>1. “Poly(vinylfluorenone): A Novel Hydrogen Storage Material” 16th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes (2015. 8, Wroclaw, Poland) <u>Ryo Kato</u>, Keisuke Yoshimasa, Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide</p> <p>2. 「フルオレノンポリマーの合成と電荷および水素貯蔵特性」 第 64 回高分子討論会 (2015. 9, 仙台) <u>加藤 遼</u>, 江頭 達也, 小柳津 研一, 西出 宏之</p> <p>3. 「ポリビニルフルオレノンの合成およびその電荷貯蔵と電解水添」 第 64 回高分子年次大会 (2015. 5, 札幌) <u>加藤 遼</u>, 吉政 慶介, 小柳津 研一, 西出 宏之</p> <p>4. 「Nafion 被覆電極へのレドックス活性種の吸着挙動と色素増感太陽電池への応用」 第 62 回高分子年次大会 (2013. 5, 京都) <u>加藤 遼</u>, 加藤 文昭, 小柳津 研一, 西出 宏之</p> <p>5. 「ニトロキシドラジカル誘導体の Nafion 被膜電極での電気化学特性」 日本化学会第 92 春季年会 (2012. 3, 東京) <u>加藤 遼</u>, 加藤 文昭, 小柳津 研一, 西出 宏之</p>
(ポスター)	<p>1. “Redox Active Species Immobilized in the Nafion-coated Electrode and Their Application to a Dye-sensitized Solar Cell” 15th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes (2013. 8, Clemson, USA) <u>Ryo Kato</u>, Fumiaki Kato, Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide</p> <p>2. “Redox Property of Nitroxide Radicals and Cobalt Complexes Adsorbed on Nafion-coated Electrode” 9th SPSJ International Polymer Conference (2012. 12, 神戸) <u>Ryo Kato</u>, Fumiaki Kato, Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide</p>
3. その他 (特許)	<p>1. 西出 宏之, 小柳津 研一, 須賀 健雄, 吉政 慶介, <u>加藤 遼</u>, 「水素担体および水素発生方法」, 早稲田大学, WO2015/005280 (2015.1.15 公開).</p>

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）

