

令和 6 年 6 月 7 日現在

機関番号：11501

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K19080

研究課題名（和文）ロッカブル有機レドックスと有機触媒キーによる大気下電力貯蔵

研究課題名（英文）Atmospheric electric storage by organic lockable redox and catalytic key

研究代表者

吉田 司（Yoshida, Tsukasa）

山形大学・大学院有機材料システム研究科・教授

研究者番号：90273127

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：大気下で酸化自己放電しない有機ロッカブルレドックスシャトル（LSR）とこれを酸化ディスチャージする有機触媒キー（HCPC）の同時開発を試みた。ジフェニルナフタレン誘導体（DPN02）のDPN(OH)2への還元分子内ピナコールカップリング閉環反応により、2 V以上の安定化と大気下で酸化されないことを確認した。HCPC候補となるポリニュートラルレッド（PNR）の電解重合をEQCM法等で追跡し、吸着モノマーのみが反応に関与する反応機構を解明した。水溶性LSRの候補として、DPN02のスルホン化とフェニルをピリジル基に置換した分子合成を果たしたが、そのレドックス機能を確認するには至らなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

太陽光発電等のグリーン電力を大気下で安価に長期保存し、オンデマンド利用を可能とするために、酸化自己放電しない有機レドックスロックとこれを選択的に酸化ディスチャージする有機触媒キーの同時開発を狙った挑戦的研究。非水溶性の有機レドックスについて所期の機能を確認した一方、水溶性分子の開発が難航し、期間内に研究を完遂することは出来なかった。一方水素結合性導電性高分子触媒の開発については、その形成機構を明らかにし、より高速な製膜条件も見出した。これら学術的成果は蓄電に限らずグリーン水素製造用の電極触媒などにも寄与する。有機分子、高分子の電気化学挙動に関する理解を大きく前進させることが出来た。

研究成果の概要（英文）：We have attempted simultaneous development of organic lockable redox shuttle (LSR) stabilized against self-discharge under air and hydrogen-bonding polymer catalyst (HCPC) key for the discharge. Strong stabilization against oxidation for over 2 V and stable storage under air have been confirmed for reductive intramolecular ring forming pinacol coupling of diphenyl naphthalene derivative, DPN02, to DPN(OH)2. Electropolymerization of neutral red into PNR, that is a candidate of HCPC, has been scrutinized using EQCM and elucidated a mechanism that only adsorbed monomer contributes to the polymer growth. We have also succeeded synthesis of water soluble LSR candidates by sulfonation as well as substitution of the phenyl to pyridyl group of DPN02. However, we could not check their redox functionalities.

研究分野：電気化学

キーワード：再生可能エネルギー レドックスバッテリー 有機レドックス分子 導電性高分子触媒 電極動力学 電気化学水晶振動子マイクロバランス

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

気象条件や昼夜で発電量が変動する太陽光発電等の再生可能エネルギーを拡大するには、これを貯蔵してオンデマンドに利用する技術が重要である。高密度軽量であることが求められる移動機器用の電池とは異なり、固定設置型の大規模蓄電には、安価で安全、長寿命であることが求められ、溶液に蓄電するレドックスフローバッテリーが有望である。しかし、現状では希少な遷移金属の酸化還元を利用するシステムが多く、容量やパワーも元素の制約を受けるため、蓄電に向けた有機レドックス分子の開発も盛んである。さらに、負極側に用いる物質は大気中の酸素によって酸化されるため、自己放電を防ぐためには大気を遮断する必要もある。

2. 研究の目的

本研究では、上記の考えに基づき、還元(蓄電)に伴う構造変換によって大気中でも酸化されない有機レドックス分子(これをロックアップレドックスシャトル=LRSと呼ぶ)と、それを選択的且つ高速に酸化ディスチャージする水素結合性導電性高分子触媒(Hydrogen-bonding Conductive Polymer Catalyst=HCPC)キーを同時に開発し、大気下での安定な電力貯蔵を可能とするシステムの開発を試みた。究極的には、充電後の電解液を乾燥して粉体の状態で電力を貯蔵することが期待される。そのロック&キーによる電力貯蔵コンセプトが実現可能であるかどうかを実験的に検証することが本研究の目的である(図1)。

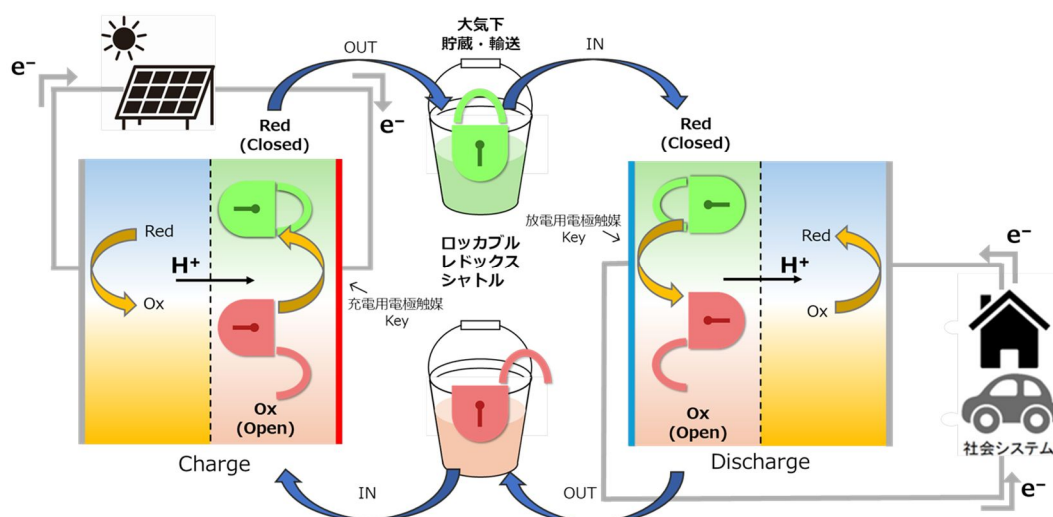
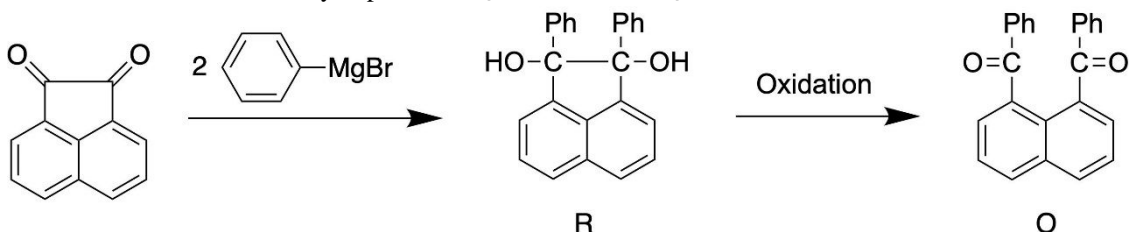


図1 本研究が構想する、ロック&キーコンセプトによる大気下電力貯蔵

3. 研究の方法

LRS モデル化合物として、既報 (*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1978**, *51*, 2976.) を参考に、1,2-dihydro-1,2-diphenylacenaphthylene (DPN(OH)₂;還元型) を合成した (Scheme 1) また、これを酸化することで、開環型の 1,8-dibenzoylnaphthalene (DPNO₂;酸化型) も得た。



Scheme 1 DPN(OH)₂ (R) と DPNO₂ (O) の合成

これらのアセトニトリル溶液について、フェロセン/フェリシニウムイオンを参照電位として酸化還元挙動をサイクリックボルタンメトリー等の電気化学測定によって調べると共に、DPN(OH)₂ 溶液を大気下 4 日間攪拌して酸化に対する安定性を NMR で評価した。また、これら分子の HOMO-LUMO エネルギーレベルを Gaussian09, B3LYP/6-311G+(2d, p) による DFT 計算から推定し実験結果と比較した。

HCPC の候補となるポリニュートラルレッド(PNR)の電解重合について、Au 膜付き水晶振動子を電極とする EQCM 法により、ニュートラルレッドモノマー (NR) 硫酸酸性水溶液中での酸化重合挙動を電流と重量変化の関係から追跡し、その反応機構解明を試みた。

4. 研究成果

4-1 LRS モデル化合物のレドックス特性

DPN(OH)₂ または DPNO₂ を含むアセトニトリル溶液について、グラッシーカーボン (GC) を作用極として測定されたサイクリックボルタモグラム (CV) を図 2 に示す。1 サイクル目、静止電位から図中矢印の方向にスキャンした CV を示している。支持塩のみの CV には何も現れていないが、DPNO₂ は不可逆に還元され、-2.1 V 付近にカソードピークを示す一方、DPN(OH)₂ は不可逆に酸化され +1.1 V 付近にアノードピークを示す。これらピーク電流は DPNO₂、DPN(OH)₂ の濃度に比例すると共に、スキャンレートの 1/2 乗に比例したことから、それぞれの化学種の拡散限界還元、酸化であると判断された。すなわち、この分子の還元に対して酸化は 3.2 eV も安定化されていることになる。

大面積の GC 板電極を用い、DPNO₂、DPN(OH)₂ について 2 電子反応を仮定して全量の 80% 以上が還元、酸化されるバルク電解をそれぞれ -2.2 V、+1.2 V で行い、電解後の溶液を NMR、薄層クロマトグラフィーで調べたところ、DPN(OH)₂ の酸化生成物が DPNO₂ に良く一致した一方、DPNO₂ の還元生成物は DPN(OH)₂ には一致しなかった。また、DPN(OH)₂ 溶液を大気中で 4 日間攪拌した後、NMR 分析したが、DNPO₂ は全く生成しなかったため、大幅に貴な電位を印加して電気化学的に酸化することは可能だが、大気中で酸化されることは無いことが分かった。一方で非プロトン性のアセトニトリル中であるため、還元によって DPN(OH)₂ は生成せず、DPNO₂²⁻ ジアニオンの状態になると推定された。すなわち、これら分子の酸化還元反応は図 3 の様な経路で進行していると考えられる。(II) の脱プロトンを伴う酸化反応は起こるが、還元反応では (I) は起こらず、(III) の経路となる。このことを検証するためには、水中でのレドックスの pH 依存性を確認する必要があるが、これら分子は全く水溶性を有さない。いずれにせよ、このモデル化合物について当初の期待どおり閉環型の DPN(OH)₂ が酸化に対して著しく安定化されることが確認された。すなわち還元体をロックすることは可能だが、これを酸化開環してエネルギーを取り出す電極触媒 (キー) が必要となる。DNP(OH)₂ の電気化学的な酸化においては一旦酸化体ラジカルが生成して脱プロトンし、DNPO₂ が生成したものである。

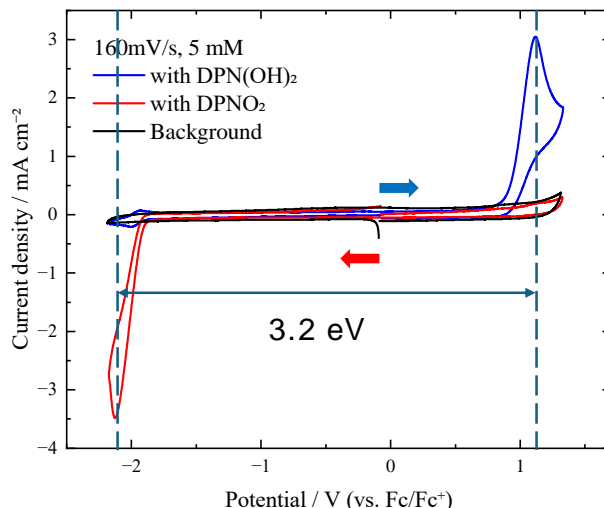


図 2 5 mM DPNO₂ or DPN(OH)₂, 0.1 M TBAPF₆ in AcCN 溶液のサイクリックボルタモグラム。

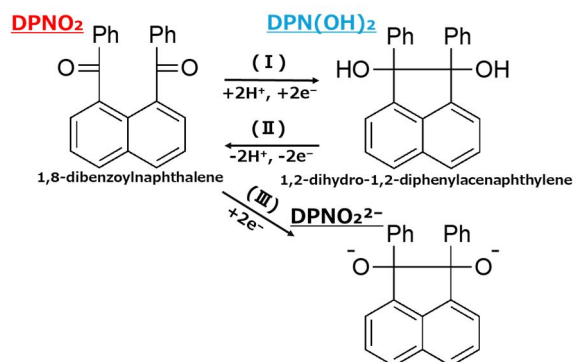


図 3 予想されるレドックス反応

4-2 HCPC の電解重合機構の解明

後述のように、水溶性 LRS の合成が難航し研究期間内での電気化学特性評価が出来なかったため、電極触媒キーとしての HCPC の評価も実施出来なかったが、その電解重合機構の解明に向けた分析を実施した。水素結合性官能基を有し、水素発生反応 (HER) 触媒としての機能を確認しているポリニュートラルレッド (PNR) の形成について、電解条件と膜成長の関係を調べた。導電性高分子の電解重合は多くの場合モノマーの電解酸化によって生成したラジカルのカップリング反応による。過去の殆どの研究例では、酸化～還元が起こる広い電位範囲で電位をサイクルする PC 法が用いられてきた。ポリアニリン (PANI) の様に析出した膜がレドックス性を持つ場合、膜成長を CV からモニター出来る点で便利ではあるが、酸化反応によって重合が起こるのであれば、定電位電解 (PS 法) の方が時間を短縮出来るはずであり、電解クーロン量と膜厚さの関係も把握しやすいと期待される。モノマー (NR) 溶液中で PS 法による電析を試みたところ、電流が急激に減少して成膜レートが PC 法より著しく低下した。しかしながら、NR 酸化チャージと膜吸光度の関係を調べると PC 法と PS 法は同一で、析出効率には相違が無いと分かった。PC 法では各サイクルで NR 酸化のアノードピークが見られるため、PS 条件下では NR 酸化の電荷移動速度が低下していると考えられた。そこで、EQCM 法を用いて PC 条件下での CV (電流情報) と QCM 応答 (重量情報) との関係を詳細に調べたところ、図 4 に示した様に PNR 表面に吸着した NR モノマーが主として PNR 生成に関与しているためと分かった。電流とは無関係な緩やかな重量増加 () は NR 分子の PNR 表面への疎水吸着で、PNR の PNR-H への還元に伴い静電的な相互作用によって NR 分子が吸着し、重量が急峻に増大する ()。しかし、NR が NR-H に

PNR電解析出機構 (EQCMからの考察)

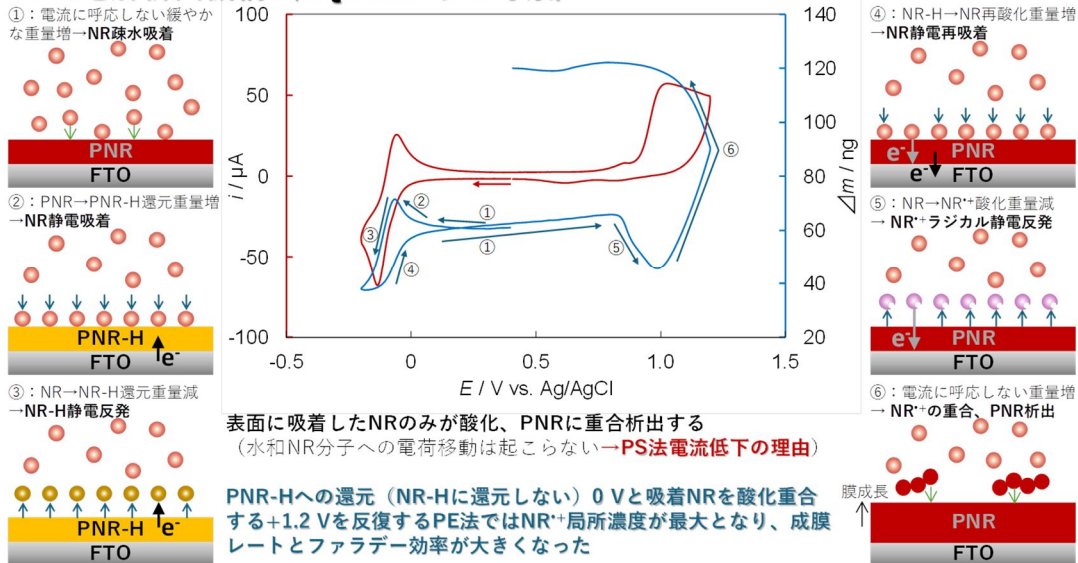


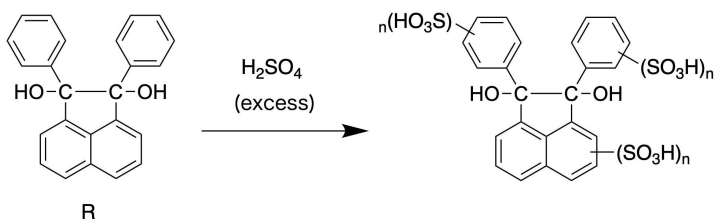
図4 PNRの電解析出機構

還元されると逆に静電反発が起こって急激に重量が低下する()。PNRとNRの還元は一つのカソード波としてCVに現れるため、還元電流が流れ続けている間に重量の増加と低下が連続して起こる。掃引を反転してNR-HがNRに酸化されると再び静電的吸着によって重量が増加する()。+0.9 V付近より吸着されたNR分子のNR⁺ラジカルへの酸化が起こり、アノード電流の立ち上がりと共に静電反発による重量の急峻な低下が起こるが()。これに続いてラジカルカップリングによるPNR生成析出が起こるため、重量が不可逆に増大し続ける()。すなわち、PNRのPNR-Hへの還元によってNRを膜表面に濃縮したことがPC法での製膜レート向上の理由であると分かった。PS法で電流が低下するのは、PNR表面から溶媒和されたNRモノマーへの電荷移動が起こりにくいことと理解出来る。この考えに従うと、還元も酸化も起こらない電位範囲をスキャンする時間は無駄であり、これを交互に起こす電位パルス印加するPP法が優位と考えられる。種々の電位及びインターバルでのPP法を試みたところ、NRの還元を抑制してPNRのPNR-Hの還元が起こる電位とNRのNR⁺ラジカルへの酸化が起こる電位を相互に3秒ずつ印加する条件でPC法の倍以上の製膜レートを達成できることが分かった。この研究成果は、電極触媒キーの開発に直接貢献するものではないが、従来良く説明されていなかった導電性高分子の形成機構の解明に一石を投じるものであり、様々な用途が期待される導電性高分子の研究に生かされる重要な基盤的知識となった(論文執筆中)。

4-3 水溶性LRSの合成

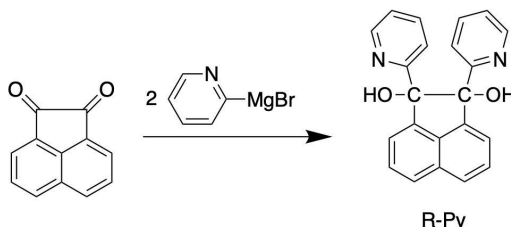
上述のとおり、将来的な応用のためにも、研究上のコンセプト実証のためにも、水溶性のLRSが不可欠である。4-1でLRSとしての機能を確認したDPN(OH)₂をベースに水溶性LSRの合成を試みたが、精製が困難で難航したため、酸化還元機能の評価には至らなかった。

まず、Scheme 2の様にDNP(OH)₂のスルホン化を試みた。濃硫酸7当量を加え、160°Cで3分間攪拌したところ、赤褐色の粘性体として水溶性の化合物を得ることができた。スルホン酸基の導入量が一定ではないため、¹H NMRによる構造決定には至っていないものの、FT-IR測定にてスルホン酸基の存在を確認できた。



Scheme 2 DPN(OH)₂のスルホン化

もう一つのアプローチとして、DPN(OH)₂のフェニル基を親水性に優れたピリジル基に置換したLRS分子(R-Py)の合成を、Rの合成反応条件を元にして検討した(Scheme 3)。赤褐色の固体を得たが、副生成物が多く含まれており、現在までのところ、単離精製に至っていない。しかし、FT-IR測定よりピリジル基に由来



Scheme 3 ピリジル基導入LRS

するピークが観測されたので、目的化合物が生成している可能性がある。単離精製条件を継続検討する計画である。

これら水溶性 LRS については研究最終盤で目的化合物が得られたため、溶解性や電気化学特性などの諸性質を調べるのに十分な量の合成も出来ておらず、今後の継続課題となった。

4-4 DFT 計算による HOMO-LUMO エネルギーの推定

LRS モデル化合物として 4-1 でレドックス挙動を確認した DPNO_2 , DPNO_2^{2-} , $\text{DPN}(\text{OH})_2$ について、最適化構造と HOMO-LUMO レベルを DFT 計算により推定した(図 5)。 DPNO_2 の LUMO レベルと還元電位は CV に現れたカソードピーク電位によく一致している。2 電子還元体の DPNO_2^{2-} は静電反発のために大きく歪んだ構造となるが、これにプロトンが付加すると再び平面化し、HOMO が -6.24 eV (vs. VAC)へと大きく安定化された。CV に現れた $\text{DPN}(\text{OH})_2$ の酸化ピークの $+1.1 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ がおよそ -6.0 eV (vs. VAC)であることを考えると、DFT 計算から推定された酸化電位も CV の実験結果に良く一致していることになる。本研究では還元に伴う構造変換によって再酸化に対して分子を動力学的に安定化させることを意図したが、プロトン付加と新たな結合形成によって DPNO_2 に注入された電子のエネルギーは散逸していることを示唆している。動力学ではなく、熱力学的な安定化である。そうであるならば、還元体のエネルギーは既に失われていることになり、本研究において期待したロック&キーコンセプトによるエネルギー貯蔵はそもそも成立しないことになってしまう。

今回評価に供することが出来たのが DNPO_2 , $\text{DNP}(\text{OH})_2$ ペアの種類だけであり、そのエネルギー差が極めて大きい上に、水溶性が無いために水中でのプロトン交換を伴うレドックスを評価することが出来なかった。最終盤において水溶性 LRS の候補も得られたので、今後これらの分子についての電気化学測定を行い、ロック&キーによる電力貯蔵のコンセプト実証に引き続きトライしたいと考えている。

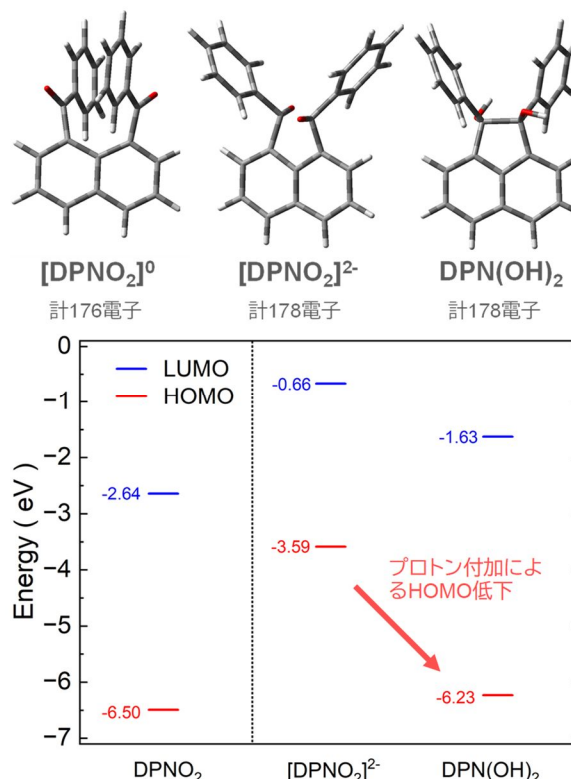


図 5 DFT 計算による DPNO_2 , DPNO_2^{2-} , $\text{DPN}(\text{OH})_2$ の構造最適化と HOMO-LUMO エネルギーレベル

5. まとめと展望

有機物特有の構造変化や基質選択性を利用することで、エネルギー貯蔵された状態を大気中の酸素による酸化、ディスチャージから安定化するロッカブル有機レドックスと、これを高速に酸化ディスチャージする水素結合性導電性触媒キーを同時開発して、ロック&キーコンセプトによる電力貯蔵を狙ったが、予想以上に実験が困難を極めた。特に水溶性レドックスの開発が難航したことで、当初計画した様々な化学構造について調べることが出来なかったのは残念である。ロッカブルレドックスモデル化合物については、不可逆な還元が起こり、酸化に対して著しく安定化させることが可能であったが、DFT 計算との対比からは還元体の酸化反応が動力学的に安定化されているのではなく、構造変換によってエネルギーは散逸して熱力学的に安定化されているのみであることが示唆された。水溶性 LRS のレドックス挙動を種々の pH 条件下で調べ、プロトン交換を伴う電力貯蔵が可能であるのかについて今後さらに検証を進めたいと考えている。

一方で、水素結合性導電性高分子の合成手段となる電解重合法については、EQCM 法を用いてその反応機構を明らかにすることが出来た。何故電位サイクルが必要となるのかが明らかになると共に、交互に電位を印加するパルス電解によって一層製膜効率を向上できることも分かった。この成果は本研究が意図した有機触媒キーのみならず、蓄電や水電解触媒、光電極材料などの創出にも活かすことの出来る重要な学術的成果であったと思う。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 HARADA Yuya, KONO Daiki, SHIROISHI Hidenobu, STADLER Philipp, WATANABE Rina, DAI Xinjie, YOSHIDA Tsukasa	4. 巻 92
2. 論文標題 Electrocatalysis of Poly-Neutral Red for Hydrogen Evolution Reaction in Acidic Media	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 027002 ~ 027002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.23-00130	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Harada Yuya, Hua Qi, Harris Lauren C., Yoshida Tsukasa, Gewirth Andrew A.	4. 巻 -
2. 論文標題 Electrodeposition of Fractal Structured Nickel for Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ChemElectroChem	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/celec.202400005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 孫 鶴、原田祐弥、吉田 司	4. 巻 49
2. 論文標題 再エネ電力からのグリーン燃料製造を目指す電極触媒の開発	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 太陽エネルギー	6. 最初と最後の頁 56 ~ 68
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 中村天彰、吉田 司	4. 巻 74
2. 論文標題 無機/有機ハイブリッド薄膜の自己組織的電解析出	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 表面技術	6. 最初と最後の頁 599 ~ 607
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 GOTO Hazuki, OCHIAI Bungo, MATSUMURA Yoshimasa	4. 巻 -
2. 論文標題 A Direct Route to a Polybromothiophene as a Precursor for Functionalized Polythiophene by Electrooxidative Polymerization	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.23-67008	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 吉田 司
2. 発表標題 持続可能社会のための無機有機薄膜電析とデバイス応用
3. 学会等名 表面技術協会第148回講演大会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松村吉将
2. 発表標題 二硫化炭素の電解還元重合によるポリカーボンスルフィドの合成とリチウムイオン電池正極材料としての評価
3. 学会等名 2023年電気化学会秋季大会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Satoshi Chubachi, Tensho Nakamura, Tsukasa Yoshida
2. 発表標題 Electrochemical Evaluation of Zn-based Metal-Organic Frameworks as Anode Materials for Rechargeable Batteries
3. 学会等名 European Materials Research Society Fall Meeting 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 原田祐弥, 河野大樹, Stadler Philipp, 吉田司
2. 発表標題 電解重合ポリドーパミン修飾電極の水素発生触媒機能
3. 学会等名 電気化学会東北支部第54回セミコンファレンス・第36回東北若手の会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中鉢智士, 清水駿平, 中村天彰, 吉田司
2. 発表標題 亜鉛系金属有機構造体の電解析出と酸化還元機能評価
3. 学会等名 電気化学会東北支部第54回セミコンファレンス・第36回東北若手の会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中鉢智士, 清水駿平, 吉田司
2. 発表標題 亜鉛-2,5-ジヒドロキシテレフタル酸金属有機構造体の電解析出と酸化還元機能評価
3. 学会等名 電気化学会第91回大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 吉田 司
2. 発表標題 持続可能社会のための無機有機薄膜電析とデバイス応用
3. 学会等名 2023年電気化学会春季大会(招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中鉢智士, 清水駿平, 中村天彰, 吉田司
2. 発表標題 亜鉛系金属有機構造体の電解析出とレドックス機能評価
3. 学会等名 2023年電気化学会春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 河野 大樹, 原田 祐弥, Xinjie Dai, 吉田 司
2. 発表標題 フェナジンおよびチアジン色素の電解重合反応
3. 学会等名 2023年電気化学会春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Daiki Kono, Yuya Harada, Xinjie Dai, Tsukasa Yoshida
2. 発表標題 Electropolymerization of neutral red
3. 学会等名 2022 E-MRS Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuya Harada, Daiki Kono, Xinjie Dai, Tsukasa Yoshida
2. 発表標題 Hydrogen Evolution Reaction by Poly-Neutral Red Modified Electrocatalyst
3. 学会等名 2022 E-MRS Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 後藤葉月, 松村吉将, 落合文吾
2. 発表標題 1. 電解酸化重合によるポリプロモチオフエンの合成と反応性高分子としての応用
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 寺島悠真, 松村吉将, 落合文吾
2. 発表標題 2. 二硫化炭素の電解重合によるポリカーボンスルフィドの合成とリチウムイオン電池正極材料としての評価
3. 学会等名 第41回無機高分子研究討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 後藤葉月, 松村吉将, 落合文吾
2. 発表標題 3. ポリプロモチオフエンの高分子反応による側鎖にビスムチノ基を有する 共役ポリマーの合成
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

吉田研究室 https://yoshida-lab.yz.yamagata-u.ac.jp/ EXSOM https://exsom.yz.yamagata-u.ac.jp/
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	松村 吉将 (Matsumura Yoshimasa) (30791818)	大阪工業大学・工学部・講師 (34406)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
オーストリア	リンツ大学			