

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410200

研究課題名(和文)レドックス・フロー電池に用いる有機活物質の開発

研究課題名(英文)Development of Organic Active Materials for Redox-Flow Batteries

研究代表者

清水 章弘 (SHIMIZU, AKIHIRO)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30584263

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：高エネルギー密度の有機レドックス・フロー電池を開発するために、有機溶媒への高い溶解性を有するキノン材料を設計・合成した。この材料を用いた非水系のレドックス・フロー電池は、従来の水系レドックス・フロー電池よりも高いエネルギー密度を発現した。また、ハロゲンカチオンや芳香族化合物のラジカルカチオンを経由する電解酸化反応を開発し、アルケンの二官能基化、芳香族化合物のC-Hアミノ化へと展開した。

研究成果の概要(英文)：To develop organic redox-flow batteries with high energy density, we designed and synthesized quinone materials with high solubility toward organic solvents. The nonaqueous redox-flow batteries using the materials showed higher energy densities than conventional aqueous redox-flow batteries.

We have also developed new electrochemical methods for alkene difunctionalization using halogen cations and for C-H amination of aromatic compounds via radical cations.

研究分野：有機電子移動化学

キーワード：レドックス・フロー電池 二次電池 再生可能エネルギー 酸化還元 有機活物質 電解酸化

### 1. 研究開始当初の背景

太陽光発電、風力発電などの再生可能エネルギーを有効に利用するためには、大容量の蓄電デバイスの普及が必須である。近年、大容量の蓄電デバイスとして、レドックス・フロー電池が注目を集めている。レドックス・フロー電池は活物質（電気を蓄積しうる化合物）の酸化、還元により電気を蓄える電池であり、充電時に正極で活物質を酸化し、負極で活物質を還元することで電力を貯蔵し、放電時にはその逆の反応によって貯蔵した電力を取り出す。現在実用化されているバナジウムを用いたレドックス・フロー電池では、正極側で  $V^{4+} \rightleftharpoons V^{5+}$ 、負極側で  $V^{3+} \rightleftharpoons V^{2+}$  の変換で、充放電を行なっている (Figure 1)。

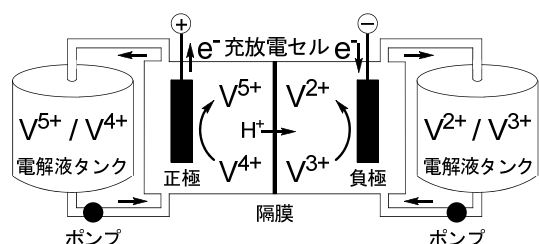


Figure 1. レドックス・フロー電池の概略図

しかし、活物質にバナジウムを用いるレドックス・フロー電池には、いくつかの欠点がある。1) バナジウムは産業的に様々な分野で用いられており、さらに、産出地に偏りがあるため、資源の安定的な確保が大きな問題となりうる。2) 電解液が水溶液であるため、電圧が水の電気分解の電圧 (1.5 V) 以下に制限され、他の蓄電池と比べてエネルギー密度が小さい。そのため、バナジウムを用いない高エネルギー密度の電解液の開発が求められている。

研究代表者らは、リチウムイオン二次電池用の有機正極活物質の開発としてキノン誘導体の研究を行い、ピレンテトラオンを導入したポリマーが高容量、高電圧、高エネルギー密度、高速充放電を満たす、優れた材料であることを明らかにしている (Figure 2)。その研究を通じて得られた有機活物質の酸化還元に対する安定性の知見を、レドックス・フロー電池の活物質開発に活かせると考えて研究に取り組んだ。

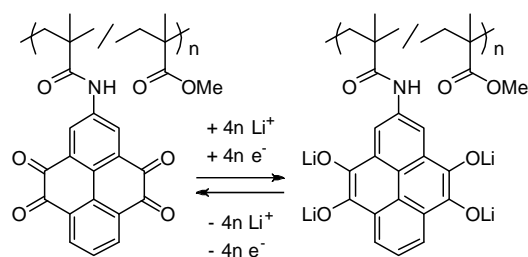


Figure 2. ピレンテトラオンを導入したポリマーの酸化還元

### 2. 研究の目的

本研究では、レドックス・フロー電池用の正・負極の有機活物質を開発し、非水系の電解液を用いて、現在のバナジウムを用いたレドックス・フロー電池を上回る起電力、エネルギー密度の有機レドックス・フロー電池を開発することを目的とした。本研究は、入手容易、分子設計の多様性という有機材料の利点を最大限活かした研究であり、今後の有機活物質の研究に重要な指針を与えると期待される。

### 3. 研究の方法

正極の活物質として、酸化電位が高い有機化合物を、負極の活物質として、還元電位が低い有機化合物を用い (Figure 3)、容量を向上させるために、置換基を導入して有機活物質の溶解度を向上させる。

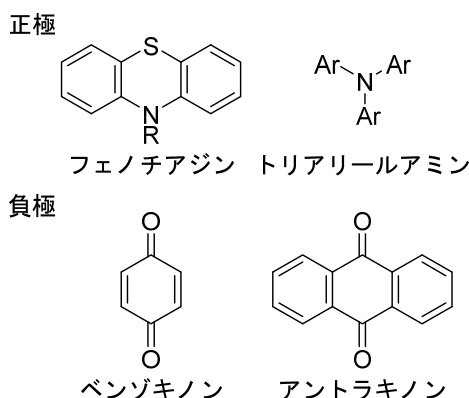


Figure 3. 検討する化合物の一例

合成した有機活物質の酸化還元電位の測定は、サイクリックボルタンメトリー法を行い、様々な支持電解質、溶媒の組み合わせを検討して、有機活物質の安定性を向上させる。良好な結果が得られた組み合わせについて、H字型の電解セル (Figure 4) で充放電試験を行い、バルク状態での安定性を調べる。安定性が低い場合には、分解物を調べ、分解機構を解明する。その上で、分解反応を考慮して、安定性、溶解性を向上させる置換位置、導入する置換基の種類を検討し、高安定性と高溶解性を実現する。



Figure 4. H字型充放電セル

#### 4. 研究成果

##### 1) 高エネルギー密度のキノン材料の開発

有機負極活物質として、ベンゾキノ、ナフトキノにエーテル鎖を導入した化合物を設計・合成した (Figure 5)。エーテル鎖の導入により、有機電解液への溶解度が大きく向上し、高濃度の溶液の作成が可能になった。サイクリックボルタンメトリー測定で、2 電子分の可逆な酸化還元が観測され、対極に金属リチウムを用いて、非水系のレドックス・フロー電池を作成し、充放電試験を行ったところ、高いサイクル特性を示した。高濃度の条件では、現在のバナジウムを用いるレドックス・フロー電池を上回るエネルギー密度が得られた。充放電セルを改良することにより、さらなる高エネルギー密度、高エネルギー効率の実現を目指して、今後も研究を進める予定である。

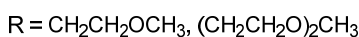
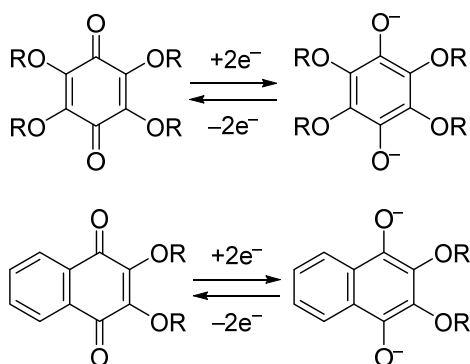


Figure 5. 高溶解性のキノン活物質

##### 2) ハロゲンカチオンを用いたアルケンの二官能基化

正極活物質として、ハロゲンイオンを検討した。ハロゲンアニオンを 2 電子酸化することによりカチオンが生じ、2 電子還元することにより、アニオンへと戻る (Figure 6a)。この酸化還元を可逆に行うことができれば、高エネルギー密度の活物質として利用できる。様々な電解液、支持電解質を検討したが、良好な充放電挙動は観測されなかった。しかし、このカチオンを用いたアルケンの二官能基化を見出した (Figure 6b)。

ジメチルスルホキシド(DMSO)存在下、低温でハロゲンのアニオンを酸化すると、DMSO で安定化されたカチオンが生成することが、質量分析で確認された。ここにアルケンを加えると、アルコキシスルホニウムイオンが生成することが NMR で確認された。アルコキシスルホニウムイオンをトリエチルアミン、水酸化ナトリウム水溶液、ナトリウムメトキシドで処理すると、それぞれ  $\alpha$ -ハロケトン、ハロヒドリン、エポキシドが得られた。

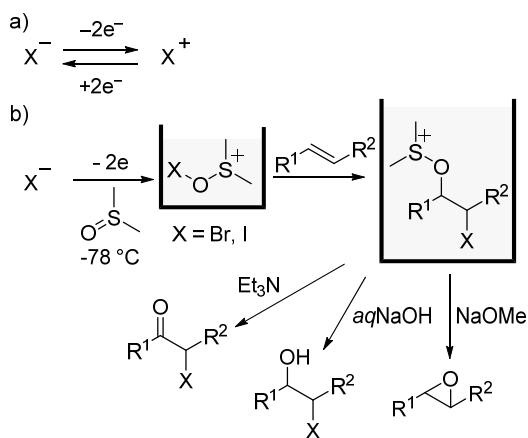


Figure 6. a) ハロゲンの酸化還元、b) アルケンの二官能基化

##### 3) 芳香族ラジカルカチオンを鍵中間体とする芳香族化合物の C-H アミノ化

有機正極活物質として、芳香族化合物の酸化で生じるラジカルカチオンを検討した (Figure 7a)。様々な電解液、支持電解質を検討したが、良好な充放電挙動は観測されなかった。しかし、このラジカルカチオンを中間体とする芳香族化合物の C-H アミノ化へと展開した (Figure 7b,c)。

芳香族化合物をイミダゾール誘導体やオキサゾリン誘導体などの窒素求核剤の存在下、電解酸化して、カチオン性の中間体を発生・蓄積させ、電解酸化終了後に化学反応を行うことにより、芳香族化合物にイミダゾールや官能基を有するアルキルアミンを導入した。電解酸化条件で、酸化されにくいカチオン性の中間体を発生・蓄積させ、非酸化条件下で、酸化されやすい目的物を生成させるという新しい反応設計指針であり、電解酸化で問題になる過剰酸化を回避している。

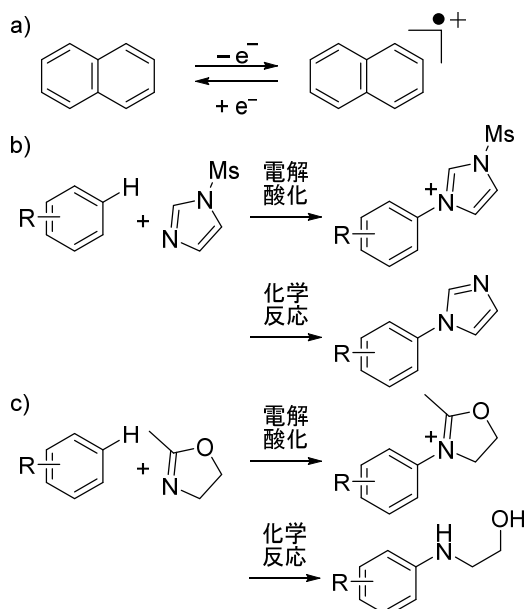


Figure 7. a) 芳香族化合物の酸化還元、b-c) 芳香族化合物の C-H アミノ化

以上の研究成果は、国内外に大きな波及効果を及ぼし、アメリカ化学会誌、ドイツ化学会誌でハイライトされるなど、高く評価されている。

#### 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 21 件) **全て査読あり**

1. “Generation, Characterization, and Reactions of Thionium Ions Based on the Indirect Cation Pool Method”  
Akihiro Shimizu, Keiji Takeda, Shota Mishima, Kodai Saito, Songhee Kim, Toshiki Nokami, Jun-ichi Yoshida\*  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, 89, 61–66.  
DOI: 10.1246/bcsj.20150323
2. “Heterocyclization Approach for Electrooxidative Coupling of Functional Primary Alkylamines with Aromatics”  
Tatsuya Morofuji, Akihiro Shimizu, Jun-ichi Yoshida\*  
*J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 9816–9819.  
DOI: 10.1021/jacs.5b06526  
*Highlighted in Spotlights on Recent JACS Publications. J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 10017. DOI: 10.1021/jacs.5b08475
3. “Automated Electrochemical Assembly of the Protected Potential TMG-Chitotriomycin Precursor Based on Rational Optimization of the Carbohydrate Building Block”  
Toshiki Nokami,\* Yuta Isoda, Norihiko Sasaki, Aki Takaiso, Shuichi Hayase, Toshiyuki Itoh,\* Akihiro Shimizu, Ryutaro Hayashi, Jun-ichi Yoshida\*  
*Org. Lett.* **2015**, 17, 1525–1528.  
DOI: 10.1021/acs.orglett.5b00406
4. “Switching the Reaction Pathways of Electrochemically Generated  $\beta$ -Haloalkoxysulfonium Ions - Synthesis of Halohydrins and Epoxides”  
Akihiro Shimizu, Ryutaro Hayashi, Yosuke Ashikari, Toshiki Nokami, Jun-ichi Yoshida\*  
*Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, 11, 242–248.  
DOI: 10.3762/bjoc.11.27
5. “Electrochemical Intramolecular C–H Amination: Synthesis of Benzoxazoles and Benzothiazoles”  
Tatsuya Morofuji, Akihiro Shimizu, Jun-ichi Yoshida\*  
*Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 3211–3214.  
DOI: 10.1002/chem.201406398  
*Highlighted in Angew. Chem. Int. Ed. Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 6398–6399. DOI: 10.1002/anie.201502638
6. “Reaction Integration Using Electrogenenerated Cationic Intermediates”  
Jun-ichi Yoshida,\* Akihiro Shimizu, Yosuke Ashikari, Tatsuya Morofuji, Ryutaro Hayashi, Toshiki Nokami, Aiichiro Nagaki  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, 88, 763–775.  
DOI: 10.1246/bcsj.20150100
7. “Redox Active Dendronized Polystyrenes Equipped with Peripheral Triarylaminates”  
Toshiki Nokami, Naoki Musya, Tatsuya Morofuji, Keiji Takeda, Masahiro Takumi, Akihiro Shimizu, Jun-ichi Yoshida\*  
*Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, 10, 3097–3103.  
DOI: 10.3762/bjoc.10.326
8. “キノンを基本骨格とする正極活物質を用いる有機二次電池”  
清水 章弘, 野上敏材, 吉田 潤一  
*Electrochemistry*, **2014**, 82, 688–693.  
DOI:10.5796/electrochemistry.82.688
9. “Introduction of Two Lithiooxycarbonyl Groups Enhances Cyclability of Lithium Batteries with Organic Cathode Materials”  
Akihiro Shimizu, Hiroki Kuramoto, Yutaka Tsujii, Toshiki Nokami, Yuu Inatomi, Nobuhiko Hojo, Hirotetsu Suzuki, Jun-ichi Yoshida\*  
*J. Power Sources* **2014**, 260, 211–217.  
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.027
10. “Direct C–N Coupling of Imidazoles with Aromatic and Benzylic Compounds via Electrooxidative C–H Functionalization”  
Tatsuya Morofuji, Akihiro Shimizu, Jun-ichi Yoshida\*  
*J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 4496–4499.  
DOI: 10.1021/ja501093m  
*Highlighted in Spotlights on Recent JACS Publications. J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 5179–5180. DOI: 10.1021/ja503143p
11. “Nitrogen-Containing Polycyclic Quinones as Cathode Materials for LIB with Improved Voltage”  
Akihiro Shimizu, Yutaka Tsujii, Hiroki Kuramoto, Toshiki Nokami, Yuu Inatomi, Nobuhiko Hojo, Jun-ichi Yoshida\*  
*Energy Technol.* **2014**, 2, 155–158.  
DOI: 10.1002/ente.201300148
12. “Halogen and Chalcogen Cation Pools Stabilized by DMSO. Versatile Reagents for Alkene Difunctionalization”  
Yosuke Ashikari, Akihiro Shimizu, Toshiki Nokami, Jun-ichi Yoshida\*  
*J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 16070–16073.  
DOI: 10.1021/ja4092648
13. “Automated Solution-Phase Synthesis of Oligosaccharides via Iterative Electrochemical Assembly of Thioglycosides”  
Toshiki Nokami,\* Ryutaro Hayashi, Yoshihiro Saigusa, Akihiro Shimizu, Chih-Yueh Liu, Kwok-Kong Tony Mong, Jun-ichi Yoshida\*  
*Org. Lett.* **2013**, 15, 4520–4523.  
DOI: 10.1021/ol402034g
14. “PPV Polymerization via the Gilch Route:

- Diradical Character of Monomers”  
Jelena Đurđević Nikolić, Sebastian Wouters, Julia Romanova, Akihiro Shimizu, Benoit Champagne,\* Thomas Junkers, Dirk Vanderzande, Dimitri Van Neck, Michel Waroquier, Veronique Van Speybroeck, Saron Catak\*  
*Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 19176–19185.  
DOI: 10.1002/chem.201501900
15. “Non-Alternant Non-Benzenoid Kekulenes: Birth of a New Kekulene Family”  
Hirokazu Miyoshi, Shunpei Nobusue, Akihiro Shimizu, Yoshito Tobe\*  
*Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6560–6577.  
DOI: 10.1039/c5cs00185d
16. “Tetracyclopenta[def,jkl,pqr,vwx]tetraphenylene: A Potential Tetraradicaloid Hydrocarbon”  
Shunpei Nobusue, Hirokazu Miyoshi, Akihiro Shimizu, Ichiro Hisaki, Kotaro Fukuda, Masayoshi Nakano, Yoshito Tobe\*  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2090–2094.  
DOI: 10.1002/anie.201410791  
*Selected as a VIP. Selected as Inside Cover.*  
DOI: 10.1002/anie.201412137  
*Highlighted in ChemistryViews 28 January, 2015*
17. “Transformation of Octadehydrodibenzo[12]annulene to Benzonaphthopentalene by Successive Nucleophilic and Electrophilic Transannular Cyclizations”  
Shunpei Nobusue, Ayumi Yoshizaki, Masahito Miki, Hirokazu Miyoshi, Akihiro Shimizu, Yoshito Tobe\*  
*Tetrahedron* **2014**, *70*, 8474–8479.  
DOI: 10.1016/j.tet.2014.09.079
18. “Indenofluorene Congeners: Biradicaloids and Beyond”  
Akihiro Shimizu, Shunpei Nobusue, Hirokazu Miyoshi, Yoshito Tobe\*  
*Pure Appl. Chem.* **2014**, *86*, 517–528.  
DOI: 10.1515/pac-2014-5043
19. “Benz[c]indeno[2,1-a]fluorene: A 2,3-Naphthoquinodimethane Incorporated into an Indenofluorene Frame”  
Hirokazu Miyoshi, Shunpei Nobusue, Akihiro Shimizu, Ichiro Hisaki, Mikiji Miyata, Yoshito Tobe\*  
*Chem. Sci.* **2014**, *5*, 163–168.  
DOI: 10.1039/C3SC52622D
20. “Synthesis and Physical Properties of Zethrene Derivatives Bearing Donor/Acceptor Substituents at 7,14-Positions”  
Daijiro Hibi, Kenichi Kitabayashi, Akihiro Shimizu, Rui Umeda, Yoshito Tobe\*  
*Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 8256–8261.  
DOI: 10.1039/C3OB41674G
21. “Indeno[2,1-b]fluorene: A 20- $\pi$ -Electron Hydrocarbon with Very Low-Energy Light Absorption”  
Akihiro Shimizu, Ryohei Kishi, Masayoshi Nakano, Daisuke Shiomi, Kazunobu Sato, Takeji Takui, Ichiro Hisaki, Mikiji Miyata, Yoshito Tobe\*  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6076–6079.  
DOI: 10.1002/anie.201302091  
*Selected as Back Cover.* DOI: 10.1002/anie.201303391
- 〔学会発表〕(計 16 件\*)  
\*研究代表者本人が発表したもの  
【招待講演】2 件
- 「量子化学計算を用いた二次電池有機正極材料の設計と開発」  
清水章弘・辻井豊・倉本拓樹・野上敏材・稲富友・北條伸彦・鈴木拓哲・吉田潤一  
2014 年電気化学秋季大会、北海道、2014 年 9 月 27–28 日
  - 「活性種の安定化に基づく有機電子移動化学」  
清水章弘  
文部科学省 私立大学戦略的研究基盤形成支援事業 太陽光利用促進のためのエネルギーベストミックス研究拠点の形成、平成 27 年度 第 1 回光エネルギーセミナー、大阪、2015 年 5 月 9 日
- 【依頼講演】1 件
- 「1,2-ジケトンの基本構造とするリチウムイオン二次電池用有機レドックスポリマーの開発」  
清水章弘・倉本拓樹・辻井豊・野上敏材・吉田潤一、第 62 回高分子討論会、石川、2013 年 9 月 11–13 日
- 【一般講演】13 件
- 「Design, Synthesis, and Electrochemical Properties of Cyclic 1,2-Diketones as Organic Cathode Materials for Lithium-ion Batteries」  
Akihiro Shimizu, Toshiki Nokami, Takahiro Matsuo, Yuu Inatomi, Nobuhiko Hojo, Takafumi Tsukagoshi, Hiroshi Yoshizawa, Hiroki Kuramoto, and Jun-ichi Yoshida  
The 223rd ECS Meeting、トロント、カナダ、2013 年 5 月 12–16 日
  - 「Polymer-Bound Pyrene-4,5,9,10-tetraone as a Cathode Material for Lithium ion Batteries」  
Akihiro Shimizu, Toshiki Nokami, Hiroki Kuramoto, Yutaka Tsujii, Jun-ichi Yoshida  
ISOR-11 (2013 International Symposium on Organic Reaction)、台北、台湾、2013 年 11 月 19–22 日
  - 「リチウムカルボキシ基を導入したキノン誘導体を正極活物質に用いた有機電池」  
清水章弘・倉本拓樹・辻井豊・野上敏材・稲富友・北條伸彦・鈴木拓哲・吉田潤一  
電気化学会第 81 回大会、大阪、2014 年 3 月 29–31 日
  - 「キノンを正極材料に用いる有機電池のサイクル特性の向上と高電圧化」

- 清水章弘・倉本拓樹・辻井豊・矢三勇介・野上敏材・稲富友・北條伸彦・鈴木拓哲・吉田潤一  
第 38 回有機電子移動化学討論会、岐阜、2014 年 6 月 26-27 日
5. 「Nitrogen-Containing Polycyclic Quinones as Cathode Materials for Lithium Batteries」  
Akihiro Shimizu, Yutaka Tsujii, Hiroki Kuramoto, Toshiki Nokami, Yuu Inatomi, Nobuhiko Hojo, Jun-ichi Yoshida  
Electrochemistry 2014, Mainz, Germany, 2014 年 9 月 22-24 日
6. 「Observation and Reactions of Thionium Ions Generated by Indirect Cation Pool Method」  
Akihiro Shimizu, Keiji Takeda, Kodai Saito, Songhee Kim, Toshiki Nokami, Jun-ichi Yoshida  
ISIS-9 (The Ninth International Symposium on integrated Synthesis)、兵庫、2014 年 11 月 14-15 日
7. 「電気化学的手法により発生させたチオニウムイオンの NMR による観測と安定性の評価」  
清水章弘・武田圭史・齊藤巧泰・金松希・野上敏材・吉田潤一  
日本化学会第 95 春季年会(2015)、千葉、2015 年 3 月 26-29 日
8. 「Nitrogen Containing *o*- and *p*-Quinones as Cathode Materials for Lithium Batteries」  
Akihiro Shimizu, Yutaka Tsujii, Hiroki Kuramoto, Toshiki Nokami, Yuu Inatomi, Nobuhiko Hojo, Jun-ichi Yoshida  
227th ECS Meeting、シカゴ、アメリカ、2015 年 5 月 24-28 日
9. 「窒素原子を導入したキノン誘導体の電気化学特性」  
清水章弘・矢三勇介・辻井豊・野上敏材・稲富友・北條伸彦・鈴木拓哲・吉田潤一  
第 39 回有機電子移動化学討論会、長崎、2015 年 6 月 26-27 日
10. 「低温電解酸化による含硫黄反応中間体の発生・蓄積と求核剤との反応」  
清水章弘・堀内俊・林竜太郎・武田圭史・三島翔太・齊藤巧泰・金松希・野上敏材・吉田潤一  
第 26 回基礎有機化学討論会、愛媛、2015 年 9 月 24-26 日
11. 「Observation and Characterization of Electrochemically Generated Thionium Ions」  
Akihiro Shimizu, Keiji Takeda, Shota Mishima, Kodai Saito, Songhee Kim, Toshiki Nokami, Jun-ichi Yoshida  
IKCOC-13 (The 13th International Kyoto Conference on New Aspect of Organic Chemistry)、京都、2015 年 11 月 9-13 日
12. 「Direct Observation and Reactivity of Thionium Ions Generated by Using the Indirect Cation Pool Method」  
Akihiro Shimizu, Keiji Takeda, Kodai Saito, Songhee Kim, Toshiki Nokami, Jun-ichi

- Yoshida  
Pacifichem 2015、ホノルル、アメリカ、2015 年 12 月 15-20 日
13. 「有機電気化学的手法による芳香族化合物と官能基を有する第一級アミンとのクロスカップリング」  
清水章弘・諸藤達也・吉田潤一  
電気化学会第 83 回大会、大阪、2016 年 3 月 29-31 日

〔図書〕(計 2 件)

1. 「レアメタルからの脱却 - *o*-キノン構造をもつ有機リチウムイオン二次電池」  
清水章弘・吉田潤一  
化学、2013, 68 (3), 72-73.
2. 「有機レドックス・フロー電池材料の開発」  
清水章弘・吉田潤一  
ケミカルエンジニアリング、2016, 61 (3), 23-28.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称：光起電力素子用化合物、光起電力素子用材料および光起電力素子  
発明者：戸部 義人, 信末 俊平, 清水 章弘, 北澤 大輔, 山本 修平  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：特願 2013-035113  
出願年月日：2013 年 2 月 25 日  
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等  
京都大学大学院工学研究科 合成・生物化学専攻 有機合成化学分野  
<http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/yoshida-lab/index>

6. 研究組織

- (1) 研究代表者  
清水 章弘 (SHIMIZU AKIHIRO)  
京都大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：30584263