

平成22年 5月19日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2009

課題番号：19360433

研究課題名（和文） 風力発電の出力平滑化のためのウラン・レドックスフロー電池  
～活物質と隔膜の開発～

研究課題名（英文） Uranium redox-flow battery for leveling of wind power

研究代表者

佐藤 伊佐務（SATOH ISAMU）

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：20005987

研究成果の概要（和文）：本研究は、風力発電の出力平滑化を用途としたウラン電池の実用化に向けた基礎研究として、ウランのV価とIII価のβ-ジケトン錯体、テトラアミド錯体の合成と物性化学の検討、小型レドックスフロー電池方式の電解試験によるこれら錯体調製時のイオン交換膜の検討を目的とする。活物質候補として種々の安定なウランV価、III価錯体の調製法を確立し、配位子と物性の関係を検討した。

研究成果の概要（英文）：This research is aimed for the synthesis, condensed matter chemistry of the complexes with tetraamide or β-diketones of unstable uranium ions at pentavalent or trivalent states, and examination of the ion exchange membrane and preparation of the complexes by the electrolysis by using small-sized redox-flow cell. Various kinds of pentavalent and trivalent uranium complexes were prepared as candidates of active materials and relationship between the ligands and the condensed matter chemistry has been studied.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	14,100,000	4,230,000	18,330,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	15,900,000	4,770,000	20,670,000

研究分野：エネルギー学

科研費の分科・細目：

キーワード：原子力エネルギー、風力、合成化学、エネルギー効率化、結晶成長

## 1. 研究開始当初の背景

「新エネルギー等電気利用法」が2003年に施行され、風力等自然エネルギーによる電力供給が義務付けられたが、この供給義務量の2014年での1.5~2%への引き上げが決まった。日本でも風力発電量が昨年度も前年度比

17%増と着実に伸びている。一方、電力の安定供給のために出力変動を伴う風力発電量には制約があり、東北地方等で現在以上に風力発電量を増やすためには、その出力の平滑化が課題であり、レドックスフロー電池はこの方策を担う電力貯蔵用電池の1つである。

この電池は常温で作動し、構造が単純で長寿命、電池反応はイオン間の反応であるため充放電に伴う固相の析出はない等の優れた特徴を有している。我が国でも、バナジウム・レドックスフロー電池が 1996 年より実用化されているが、この電池の正極 ( $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2^+$ ) と負極 ( $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ ) の反応は、イオンの構造変化等を伴うため速いとは言えず、そのエネルギー効率は良好とは言いがたい。

一方、ウランは 2 組の等構造イオン対 ( $\text{U}^{3+}/\text{U}^{4+}$  と  $\text{UO}_2^+/\text{UO}_2^{2+}$ ) を有している。等構造のイオン対の反応は活性化エネルギーが低く、これら 2 組のイオン対の酸化還元反応が速いことはよく知られている。他方、アクチニド以外の元素がもつ等構造のイオン対は高々 1 組であり、天然の元素中で、ウランは 2 組の最も速い酸化還元対をもつ。水溶液中で、ウランは V 価の不均化 ( $2\text{UO}_2^+ + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{U}^{4+} + \text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ ) や III 価の酸化を生じるが、非プロトン性溶媒中では生じないと知られている。この速い 2 組の酸化還元対を電池の両極反応として利用すれば、両極における過電圧が小さく、エネルギー効率の優れた電池が期待できる。代表者らは、劣化ウランを利用した非プロトン性溶媒によるレドックスフロー電池（以下ウラン電池）を提案した。

バナジウム電池では、バトラー・ボルマー式より過電圧を評価すると、エネルギー効率は 86% にとどまる。この評価は、実際の電池において、直流電流による充放電時のエネルギー効率は 80% 程度、交流電流への変換を行う場合には 70% 程度であることも合致する。ウラン電池の場合には、エネルギー効率は 98% となり、大幅な改善が期待できる。

さらに、この電池は、死蔵されている劣化ウランの利用に道を拓く。ウラン濃縮に伴う劣化ウランの世界的な蓄積量は 2015 年には 210 万トンと予測されている。現在、人形峠と六ヶ所併せて約 1.6 万トンの劣化ウランが保管されているが、その線量は低く被爆は問題ではなく、風力発電のウィンドファームの変電所等への設置は十分に可能である。この膨大な劣化ウランは取得コスト不要の資源であり、電力安定供給のための二次電池の低コスト化に寄与できよう。

代表者らは、活物質として、 $\beta$ -ジケトン を二量化したテトラケトン配位子が配位したウラン錯体を用いたところ、VI 価と V 価で、IV 価と III 価で等構造の化学種間の高速度な電極反応となり、バナジウム電池よりもエネルギー効率は大幅に高いと期待できる。

放電状態での正極活物質のウランの V 価イオンは、空気中では不安定であり単離による研究例がないが、代表者らは年単位で安定なウラン V 価錯体を見いだした。このような画期的成果をもとに、ウラン・テトラケトン

錯体を電池活物質として用いた電池を製作し、モーターを回す程度の放電に成功した。

一方、負極活物質の自己放電、すなわち、非プロトン性溶液中におけるウラン III 価の酸化が生じていることが判明した。共有結合性の結合を好む「ソフトな」ウラン III 価は、イオン結合性の結合を好む「ハードな」IV 価、V 価、VI 価による古典的「ウェルナー型錯体」とは傾向が異なるためである。III 価/IV 価、V 価/VI 価の対で等構造とするために、ウェルナー型錯体を利用する必要があり、やや「ソフトな」ジアミド配位子を選び、錯体を調製し、溶液中で 1 日程度安定であることを明らかにした。

このように、2000 年より開始したウラン電池の研究では、テトラケトン錯体を活物質として原理実証を行った。一方、平成 18 年度の研究において、正極と負極の活物質である、それぞれウラン V 価、ウラン III 価の物性化学において新たな知見を得ることができ、ウラン電池の研究開発は新しい状況を迎えた。

## 2. 研究の目的

ウラン電池実現の突破口をつくるため、ウラン III 価とイオン交換膜の問題を解決することを目的とする。これまで、陰イオン性の  $\beta$ -ジケトン配位子を二量化したテトラケトン配位子を用いて電池充放電に至った経緯を鑑みると、ウェルナー型配位子として陰イオン性のジアミド配位子を二量化したテトラアミド配位子が最も成功に近い位置にあると期待できる。本研究は、風力発電の出力平滑化を用途としたウラン電池の実用化に向けた基礎研究として、ウランの V 価と III 価の  $\beta$ -ジケトン錯体、テトラアミド錯体の合成と物性化学の検討、小型レドックスフロー電池方式の電解試験によるこれら錯体調製時のイオン交換膜の検討を目的とする。

## 3. 研究の方法

高エネルギー効率のウラン・レドックスフロー電池の開発を行うため、錯体配位子の分子設計、合成、電気化学的検討という一連の過程を繰り返しながら、速い電極反応速度をもつウランの新規アミド錯体を探索する。

## 4. 研究成果

(1) 正極活物質であるウラン V 価錯体の物性化学

最近、ウラン V 価錯体の研究は大きな関心が持たれている (P. L. Arnold, *et. al.*, *Nature*, 451 (2008) 315; J. C. Berthet, *et. al.*, *Chem. Commun.*, (2006) 3184; F. Burdet, *et. al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 16512.). 従来検討され

たウランV価錯体では、カリウム陽イオンがウラニルV価イオンの陽イオン相互作用に介在する複雑な結晶構造である。我々はウラン電池の研究においてカリウム陽イオンは不要であり、かつこれを還元剤として用いずに調製できる手法を有していることから、種々のウランV価錯体を調製し、配位子と物性の関係を検討した。

ジベンゾイルメタン (DBM)、ジピバロイルメタン (DPM)、ベンゾイルピバロイルメタン (BPM) を配位子とするウランVI価錯体についてウラン電池セルを用いてウランV価錯体単結晶を育成し、結晶構造の決定を行った (図 1、2、3)。DBM 錯体では二重架橋で平行な陽イオン・陽イオン錯体という珍しい構造を示す。これは、 $UO_2^+$  の陽イオン間相互作用に、配位子である DBM のベンゼン環に働く  $\pi$ - $\pi$  相互作用が協調するためであると推察できる。配位子が DPM、BPM では単核錯体が得られた。

これら錯体の温度依存磁化率の測定 (図 4) を 2-300 K において行った。DBM 錯体は 6.3 K において磁化率の極大値を取る反強磁性を示した。DPM、BPM 錯体は測定温度範囲で常磁性挙動を示した。

温度依存磁化率について常磁性領域である 50-300 K の範囲での修正キュリーワイス式フィッティングにより、有効磁気モーメントは 0.88 - 1.16  $\mu_B$  であると決定し、いずれも  $\mu_{eff}$  が  $U^{5+}$  の自由イオンの理論値 (2.54  $\mu_B$ ) より小さい。ウラニル赤道面への陰イオン性配位子による  $^2F_{5/2}$  項の3つの Kramers 二重項への分裂と軌道角運動量の消失により、小さな有効磁気モーメントを示すことが推察できる。

さらに、DBM 錯体の反強磁性挙動は二量体構造のために分子内での架橋酸素原子による超交換相互作用によると推察できる。このように、配位子によりウランV価錯体の物性を制御できる可能性を示した。

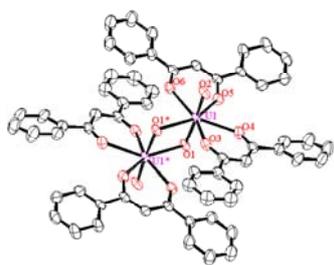


図 1  $[UO_2(dbm)_2]^{2-}$  の ORTEP 図  
crystal data : 223 K, Monoclinic,  $C2/c$ ,  
 $R1 = 0.0393$

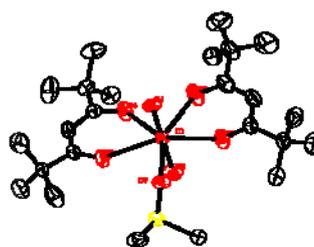


図 2  $[UO_2(dpm)_2]dmsol$  の ORTEP 図  
crystal data : 123 K, Monoclinic,  $P2_1/c$ ,  
 $R1 = 0.0557$

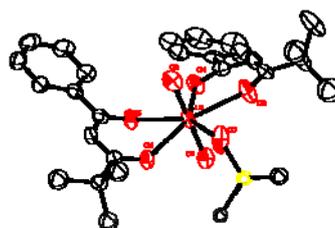


図 3  $[UO_2(bpm)_2]dmsol$  の ORTEP 図  
crystal data : 123 K, Monoclinic,  $P2_1/c$ ,  
 $R1 = 0.0436$

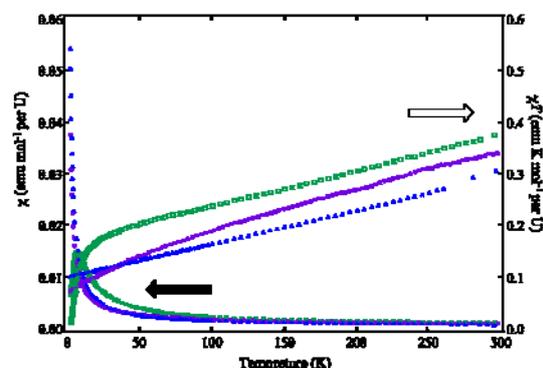


図 4 ウラン V 価錯体の温度依存磁化率  $\chi$  と  $\chi^{-1}$  (■, □:DBM 錯体、●, ○: DPM 錯体、▲, △: BPM 錯体)

## (2) 負極活物質であるウランIII価錯体の出発物質の簡便な調製法と物性化学

ウラン酸化物  $U_3O_8$  を塩酸溶液に溶解し、ウラニル VI 価塩化物の塩酸水溶液を得た。ウラニル VI 価を水銀陰極上での定電位還元によりウラン III 価を得た。電解中の吸収スペクトル変化 (図 5) からウランの酸化状態が III 価に還元されたことを確認した。このウラン III 価水溶液を室温にて減容、乾燥したところ、定量的に紫色の片状の固体生成物を得た。XRD 測定からはこの固体の結晶性は確認できなかった。この固体を不活性ガス雰囲気中で、THF に溶解し、NaH と 3 時間反応させることにより、 $UCl_3(thf)_{1.5}$  を調製した。温度依存磁化率 (図 6) の修正キュリーワイス式によるフィッティングから、有効磁気モーメントはウラン III 価自由イオンに期待される値 ( $\mu^3$ ; 3.62) に近い 3.58  $\mu_B$  と決定した。この化合物は THF、ピリジン、メタノー



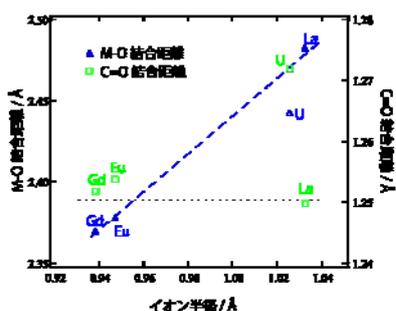


図 11  $M(\text{tmma})_4(\text{BPh}_4)_3$  (M ; U, La, Eu, Gd) の金属イオン半径に対する M-O と C-O の平均結合距離

## 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 7 件)

- ① 大田卓、山村朝雄、白崎謙次、富安博、佐藤伊佐務、四竈樹男、電解法による簡便なウラン 3 価塩化物の調製と物性化学、日本化学会第 90 春季年会、2010 年 3 月 28 日、大阪
- ② T. Yamamura, X. Wu, I. Sato Energy efficiency of redox flow batteries、IUPAC 5th International Symposium on Novel Materials and their Synthesis (NMS-V) & 19th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XIX)、18-22th October, 2009, Shanghai, China
- ③ 山村朝雄、大田卓、李徳新、佐藤伊佐務、四竈樹男、中性および陰イオン性ジアミド配位子とのウラン 3 価錯体の構造と物性、第 59 回錯体化学討論、2009 年 9 月 25-27 日、長崎
- ④ 大田卓、山村朝雄、白崎謙次、李徳新、佐藤伊佐務、四竈樹男、ウラン(V)  $\beta$ -ジケトン錯体における構造と磁性の研究、第 59 回錯体化学討論会、2009 年 9 月 25-27 日、長崎
- ⑤ 古谷昌、山村朝雄、大田卓、佐藤伊佐務、四竈樹男、富安博、4 座テトラケトン配位子のキレート効果、第 59 回錯体化学討論会、2009 年 9 月 25-27 日、長崎
- ⑥ 古谷昌、山村朝雄、大田卓、白崎謙次、佐藤伊佐務、4 座テトラケトン配位子のキレート効果 (3) 種々の配位構造に対する熱力学値の検討、日本原子力学会「2009 年秋の大会」、2009 年 9 月 16-18 日、宮城
- ⑦ 古谷昌、山村朝雄、大田卓、佐藤伊佐務、四樹男、富安博、4 座テトラケトン配位子

のキレート効果 (2) 量子化学計算との比較、日本原子力学会「2009 年春の年会」、2009 年 3 月 23-25 日、東京

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年月日 :

国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

取得年月日 :

国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐藤 伊佐務 (SATOH ISAMU)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号 : 20005987

### (2) 研究分担者

李 徳新 (LI DEXIN)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号 : 40281985

### (3) 研究分担者

山村 朝雄 (YAMAMURA TOMOO)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号 : 20281983