

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月24日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K14057

研究課題名（和文）全有機レドックス・フロー電池の開発

研究課題名（英文）Development of All Organic Redox Flow Batteries

研究代表者

清水 章弘（Shimizu, Akihiro）

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号：30584263

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,800,000円

研究成果の概要（和文）：全有機レドックス・フロー電池の開発に向け、正極用の有機活物質の研究を行った。置換基を検討することにより室温で液体であるキノン誘導体を開発した。開発したキノン誘導体は支持電解質を溶解することができ、キノン誘導体を有機活物質として用いた二次電池は非水系の有機レドックス・フロー電池として、最も高いエネルギー密度を示した。また、「溶媒を用いないレドックス・フロー電池」という新しいコンセプトを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

太陽光発電・風力発電などの再生可能エネルギーの有効活用として二次電池が盛んに研究されている。レドックス・フロー電池は大規模蓄電デバイスとして利用されているが、エネルギー密度が小さいことが課題である。本研究では、「溶媒を用いないレドックス・フロー電池」という新しいコンセプトを実証しており、学術的に意義が大きいだけでなく、高エネルギー密度も実現しており、社会的意義も大きい研究である。

研究成果の概要（英文）：To develop all organic redox flow batteries, we studied organic cathode active materials. Quinone derivatives, which are liquid at ambient temperature, were developed by examining substituent groups. The lithium batteries using the quinone derivative, which dissolves a supporting electrolyte, as organic cathode active materials exhibited the highest energy density among the catholytes developed for non-aqueous redox flow batteries. We also developed the new concept of “redox-flow batteries without organic solvents”.

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 キノン 酸化還元

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

レドックス・フロー電池は、太陽光・風力・潮力発電などの出力が不安定な再生可能エネルギーを有効活用するための大規模蓄電デバイスとして注目されている。レドックス・フロー電池は、充放電セルに活物質溶液（電解液）を循環させる電池である。充電時は正極で活物質を酸化し、負極で活物質を還元して電力を貯蔵し、放電時は逆の反応によって貯蔵した電力を取り出す。電解液タンクを大きくするだけで、容量を大きくできるという他の二次電池にはない利点がある。現在、バナジウムを活物質とする水系のレドックス・フロー電池が実用化されているが（図1）、水系では電圧が水の電気分解の電圧（1.5 V）以下であり、他の二次電池と比べてエネルギー密度が小さい。加えて、バナジウムは様々な産業分野で必要とされ、産地も偏っているため安定供給にも問題がある。一方、有機化合物は入手容易であり、様々な分子設計ができる。有機系の電解液を用いた研究も行われており、水系より高い電圧を実現している。しかし、有機活物質の有機溶媒への溶解度が低いため、高容量化が難しいという問題があった。

2. 研究の目的

本研究では、有機活物質の高容量化を目指し、室温で液体の有機活物質の合成、酸化還元特性の評価を行った。高電位および低電位で可逆に酸化還元できる液体の有機活物質を開発し、有機溶媒を用いない全有機レドックス・フロー電池を開発し、高容量化と高サイクル特性を実現することを目的とした。

3. 研究の方法

有機活物質を設計・合成し、各種測定により構造を決定した。CV測定により、酸化還元特性を明らかにし、静的およびフロー条件での充放電セルを自作して、充放電測定を行った。充放電試験の結果を分子設計にフィードバックして、新しい有機活物質を開発した。

4. 研究成果

本研究では正極および負極の活物質の開発に取り組んだが、負極活物質については良好な結果が得られなかった。本報告書では良好な結果が得られた正極活物質について報告する。

高容量の有機活物質を開発するために、分子量が小さく、一分子あたり二電子の可逆な酸化還元が可能なベンゾキノンおよびナフトキノンを基本骨格に用いた。ベンゾキノンやナフトキノンは室温で固体であるので、融点を低下させて室温で液体にするために、エチレングリコールモノメチルエーテルもしくはジエチレングリコールモノメチルエーテルを導入したキノン誘導体 (**1a, 1b, 2a, 2b**) を設計・合成した (Figure 1a,b)。**1a, 2a** は室温で固体であったが、**1b, 2b** は室温で液体であった。ガラス転位温度はそれぞれ -73.7 、 -65.7 °C であり、確かに室温で液体であることが確認された。酸化還元の挙動を明らかにするために、サイクリックボルタメトリー測定を行ったところ、一分子あたり二電子の酸化還元挙動が観測された。溶解性を向上させるために導入した側鎖によって、ベンゾキノンやナフトキノンの酸化還元電位が大きく変化することはなかった。支持電解質にテトラブチルアンモニウム塩またはリチウム塩を用いて測定を行ったところ、リチウム塩を用いたときに、より高電位での酸化還元が観測された (Figure 1c,d)。これはリチウム塩がキノン誘導体の酸素原子に配位することにより、還元されやすくなったためと考えられる。

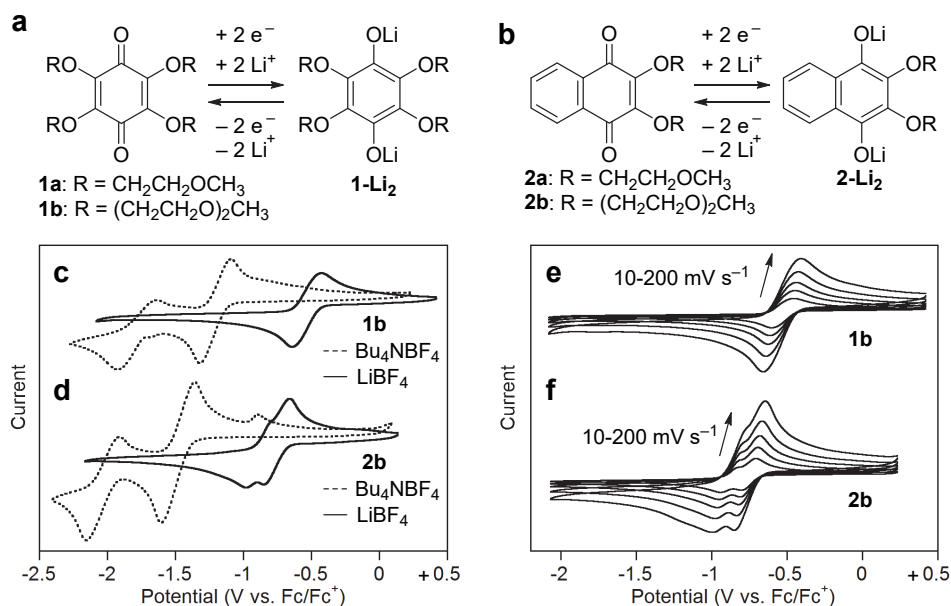


Figure 1. (a) ベンゾキノン誘導体の構造と酸化還元、(b) ナフトキノン誘導体の構造と酸化還元、(c-f) **1b** と **2b** のサイクリックボルタモグラム

室温で液体であった **1b**, **2b** を正極活物質(濃度 1 mM)、金属リチウムを負極、電解液に LiBF₄/プロピレンカーボネート (PC) を用いた二次電池 (静的セル) を作成し、充放電試験を行ったところ、良好な充放電特性が観測された。放電電圧は約 3.0 V であり、水系のレドックス・フロー電池を大きく上回る値である。初期放電容量は **1b** が 26.4 mA h L⁻¹、**2b** が 33.9 mA h L⁻¹ であり、それぞれ理論放電容量の 53% および 67% であった。100 サイクルの測定を行っても、電流効率、電圧効率、エネルギー効率はほとんど低下せず、100 サイクル後の容量維持率は、**1b** が 82%、**2b** が 83% であった。フローセルを用いても充放電可能であり、初期放電容量は **1b** が 43.8 mA h L⁻¹、**2b** が 25.2 mA h L⁻¹ であり (Figure 2a,c)、100 サイクル後の容量維持率は、**1b** が 62%、**2b** が 78% であった (Figure 2b,d)。100 サイクルの測定を行っても、電流効率、電圧効率、エネルギー効率はほとんど低下せず、**1b** および **2b** は正極活物質として優れた特性を示すことを明らかにした。

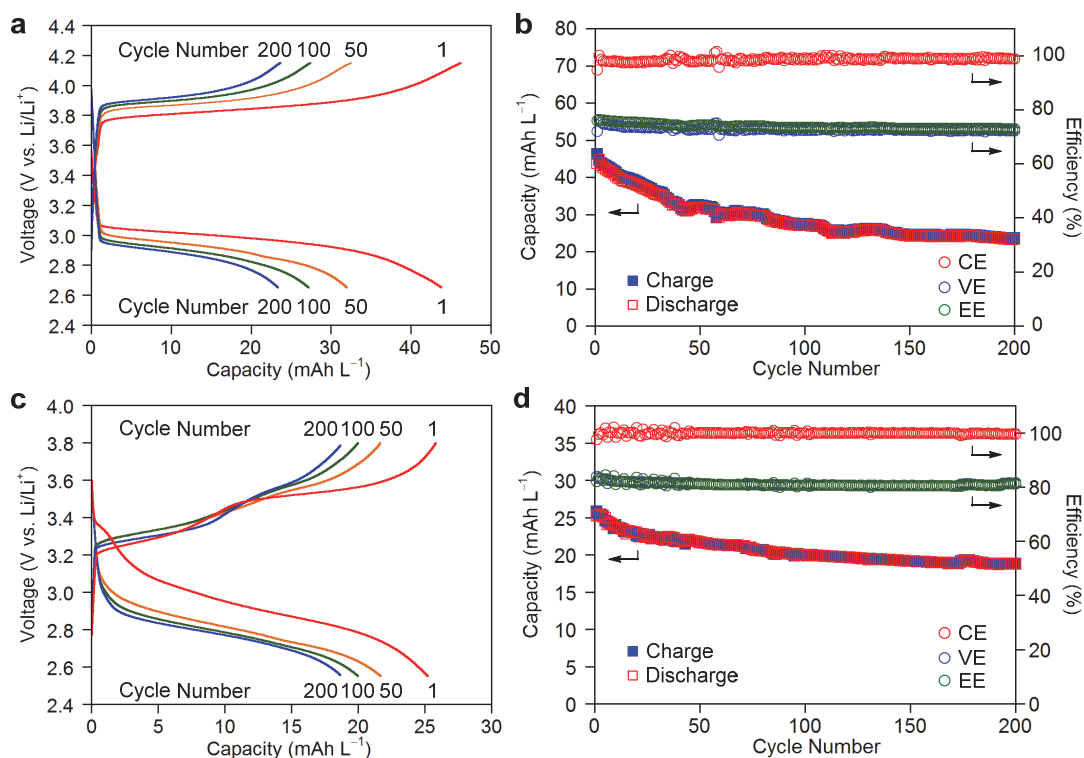


Figure 2. (a,b) **1b** と (c,d) **2b** の有機溶媒が存在する条件での充放電特性 (フロー条件)

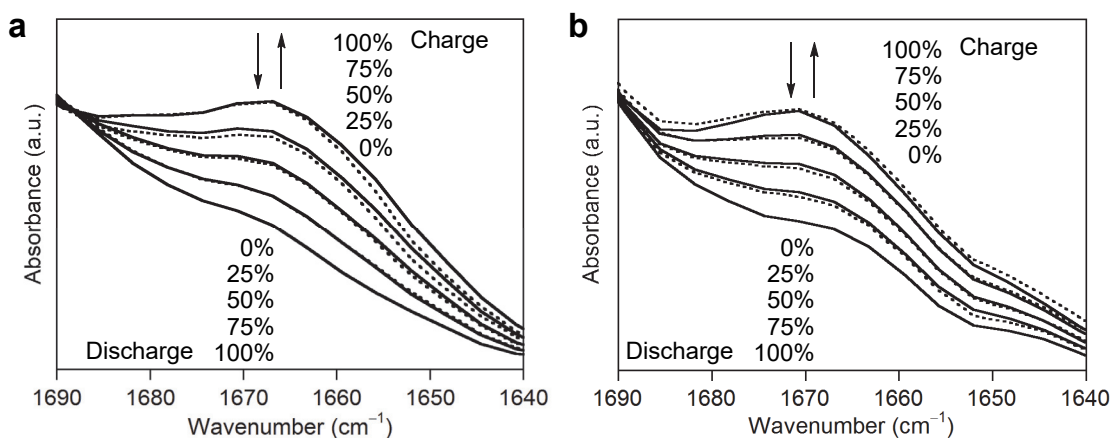


Figure 3. (a) **1b** と (b) **2b** の充放電時の IR スペクトル

充放電についてのもより詳細な知見を得るために、充放電の速度を変化させて測定を行ったところ、電流の増加に伴い、容量が減少した。3.0 mA で測定したときの容量は、0.1 mA で測定した時の容量の約 70% であった。電流を増加させると充電電圧と放電電圧の差が増加し、電圧効率も約 70% に低下した。これは、電流の増加に伴い抵抗が増加して、充放電の上限と下限の電圧に達しやすくなったためと考えられる。また、充放電の様子を詳細に調べるために、In situ FT-IR 測定を行ったところ、1670 cm⁻¹ 付近の C=O 伸縮振動の吸収が増減した (Figure 3)。したがって、充電状態を IR でモニターできることがわかった。高容量化を目指し、キノン **2b** の

濃度を 600 mM のレドックス・フロー電池を開発したところ、 57.6 Wh L^{-1} のエネルギー密度を実現した。

溶媒を用いないレドックス・フロー電池を開発するために、ナフトキノン誘導体 **2b** に溶解する支持電解質を探索したところ、 LiBF_4 は溶解しなかったが、lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) を溶解することがわかった。溶媒を用いない正極電解液 **2b** : LiTFSI = 1 : 0.3 (モル比) の濃度は 2.33 M であり、水系の全バナジウムレドックスフロー電池の濃度に匹敵する値である。負極電解液の混入を防ぐために、リチウムイオン伝導ガラスセラミックス(LICGC™) セパレーターを用いた静的セルを作成し (Figure 4a)、充放電試験を行ったところ、可逆な充放電挙動が観測された (Figure 4b)。2.0 mA で 10 サイクル充放電を行っても、電流効率、電圧効率、エネルギー効率はほとんど低下せず、容量もほとんど減少しなかった。電流を減少すると容量と電圧が向上し、0.5 mA の時に容量 102.5 Ah L^{-1} 、電圧 2.57 V、エネルギー密度 264 Wh L^{-1} の値を示した (Figure 4c)。このエネルギー密度は、非水系の有機レドックス・フロー電池として、最も高い値の 1 つである。また、この研究により、「溶媒を用いないレドックス・フロー電池」という新しいコンセプトを実証した。

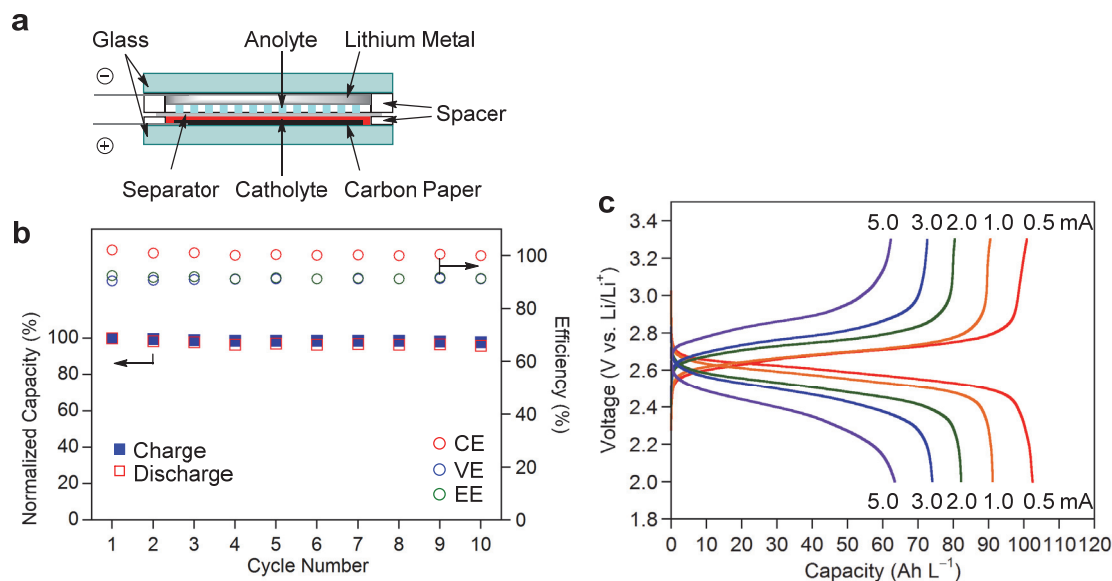


Figure 4. (a) 充放電セル、(b, c) **2b** の有機溶媒が存在しない条件での充放電のサイクル特性および充放電曲線 (静的条件)

本研究により液体の有機活物質を用いれば、非常に高いエネルギー密度を実現できることを示した。今後の、液体の負極活物質の開発により、溶媒を全く用いないレドックス・フロー電池が開発されると期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

1. Shinobu Arikawa, Akihiro Shimizu, Ryo Shintani, Azoniadibenzo[*a,j*]phenalene: A Polycyclic Zwitterion with Singlet Biradical Character, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 6415-6419. 査読有, DOI: 10.1002/anie.201902006.
2. Akihiro Shimizu, Development of Electroorganic Reactions Utilizing Stabilized Reactive Species and Its Application to Organic Energy Storage Materials, *Electrochemistry* **2018**, *86*, 298-302. 査読有, DOI: 10.5796/electrochemistry.18-6-E2671.
3. Ryutaro Hayashi, Akihiro Shimizu, Jonathan A. Davies, Yu Ishizaki, Chris Willis, Jun-ichi, Yoshida, Metal- and Oxidant-Free Alkenyl C–H/Aromatic C–H Cross-Coupling Using Electrochemically Generated Iodosulfonium Ions, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 12891-12895. 査読有, DOI: 10.1002/anie.201807592.
4. Akihiro Shimizu, Shun Horiuchi, Ryutaro Hayashi, Kouichi Matsumoto, Yu Miyamoto, Yusuke Morisawa, Tomonari Wakabayashi, Jun-ichi Yoshida, Generation and Reactions of Thiirenium Ions by the Cation Pool method, *Arkivoc*, 2018, 97-113. 査読有, DOI: 10.24820/ark.5550190.p010.302.
5. Jun-ichi Yoshida, Akihiro Shimizu, Ryutaro Hayashi, Electrogenated Cationic Reactive Intermediates: The Pool Method and Further Advances, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4702-4730. 査読有, DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00475.
6. Akihiro Shimizu, Keisuke Takenaka, Naoyuki Handa, Toshiki Nokami, Toshiyuki Itoh, Jun-ichi Yoshida, Liquid Quinones for Solvent-Free Redox Flow Batteries, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1606592. 査読有, DOI: 10.1002/adma.201606592.

7. Ryutaro Hayashi, [Akihiro Shimizu](#), Yetao Song, Yosuke Ashikari, Toshiki Nokami, Jun-ichi Yoshida, Metal-Free Benzylic C–H Amination via Electrochemically Generated Benzylaminosulfonium Ions, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 61–64. 査読有, DOI: 10.1002/chem.201604484.
8. Ryutaro Hayashi, [Akihiro Shimizu](#), Jun-ichi Yoshida, The Stabilized Cation Pool Method: Metal- and Oxidant-Free Benzylic C–H/Aromatic C–H Cross-Coupling, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 8400–8403. 査読有, DOI: 10.1021/jacs.6b05273.

[学会発表] (計 19 件)

1. 清水章弘・石崎優・新谷亮, カチオンとアニオンが弱く相互作用する π 共役双性イオンの合成と近赤外吸収特性, 電気化学会第 86 回大会, 2019 年
2. 清水章弘, 電気を使う C–H 結合の官能基化, 大阪大学理学部 平成 30 年度 化学・高分子コロキウム卒業記念講演会, 2019 年
3. [Akihiro Shimizu](#), Ryutaro Hayashi, Jun-ichi Yoshida, The Stabilized Cation Pool Method: Metal- and Oxidant-Free C–H/C–H Cross-Coupling, The 13th International Symposium on Organic Reactions (ISOR-13), 2018 年
4. 清水章弘・石崎優・新谷亮, フェナジニウムを基盤とする π 共役双性イオンの合成と物性, 第 29 回基礎有機化学討論会, 2018 年
5. 清水章弘, 活性種を安定化して用いる 有機電解酸化反応と有機活物質の開発, 2018 年度第 2 回関西電気化学研究会, 2018 年
6. 清水章弘・奥殿 純・林 竜太郎・吉田潤一, 直接観測をめざしたグリコシルカチオンの電気化学的発生・蓄積の試み, 日本化学会第98春季年会 (2018), 2018年
7. 清水章弘, 有機レドックス化学に基づく芳香族C–H結合の官能基化と機能性分子開発への応用, 平成29年度 第2回有機金属若手研究者の会, 2018年
8. 清水章弘, 活性種を安定化して蓄積する有機電子移動反応の開発と有機蓄電材料開発への応用, 電気化学会第85回大会, 2018年
9. 清水章弘, 石崎優, 堀内俊, 吉田潤一, 電気化学的手法による π 共役双性イオンの合成と物性, 2017年電気化学秋季大会, 2017年
10. 清水章弘・石崎優・堀内俊・吉田潤一, 近赤外吸収を示す開殻 π 共役双性イオン, 第28回基礎有機化学討論会, 2017年
11. [Akihiro Shimizu](#), Keisuke Takenaka, Naoyuki Handa, Toshiki Nokami, Toshiyuki Itoh, Jun-ichi Yoshida, Liquid Quinones as Cathode Active Materials for Organic Redox Flow Batteries, ISNA 2017 (17th International Symposium on Novel Aromatic Compounds), 2017年
12. 清水章弘・石崎優・堀内俊・吉田潤一, アンスロキシド骨格を有する π 共役双性イオンの合成と電子構造, 第41回有機電子移動化学討論会, 2017年
13. 清水章弘・堀内俊・石崎優・吉田潤一, 電子ドナーと電子アクセプターからなる π 共役双性イオンの設計と合成と物性, 日本化学会 第97春季年会 (2017), 2017年
14. [Akihiro Shimizu](#), Development of Functional Materials and Reactions Based on Open-Shell π -Conjugated Species, 日本化学会 第97春季年会 (2017), 2017年
15. 清水章弘, 有機レドックス化学に基づく C–H 結合の官能基化, 日本化学会 第 97 春季年会 (2017), 2017 年
16. 清水章弘, カチオン種を発生・蓄積する 有機電解反応の開発, 第 5 回化学フロンティア研究会, 2016 年
17. 清水章弘, 活性種の電子状態の制御に基づく電子移動反応と有機電池材料の開発, 第 40 回有機電子移動化学討論会, 2016 年
18. 清水章弘・谷澤秀弥・矢三勇介・稲富友・北條伸彦・鈴木拓哲・吉田潤一, キノンを基盤とする有機正極活物質の設計・合成と酸化還元特性, 第 40 回有機電子移動化学討論会, 2016 年
19. [Akihiro Shimizu](#), Tatsuya Morofuji, Jun-ichi Yoshida, Electrochemical Intramolecular C-H Amination of Aromatic Compounds, 229th ECS Meeting, 2016 年

※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、研究者個人に帰属されます。