

令和 6 年 5 月 23 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01870

研究課題名（和文）正負両極活物質に同一有機化合物を用いた高エネルギー密度レドックスフロー電池の実現

研究課題名（英文）Development of high energy density redox flow battery using the same organic compound for both positive and negative electrode active materials

研究代表者

堤 宏守（Tsutsumi, Hiromori）

山口大学・大学院創成科学研究科・教授

研究者番号：90211383

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：自然エネルギー由来電力の供給不安定解消には大型二次電池の実用化が不可欠であり、レドックスフロー電池がその役割を果たす。レドックスフロー電池の電力貯蔵量をより増やすための新規電池系として有機電解液とフェロセン誘導体を用いる系を提案、その可能性を検討した。フェロセン誘導体としてフェロセンにチオフェン環を結合させた化合物を2種類合成、その特性評価を行ったところ、安定した電気化学応答を得るためには、チオフェン環に還元反応時の副反応を抑制するためのメチル基の導入が不可欠であることが明らかとなった。セルを組み充放電試験を実施したものの、セル構造が最適化できずに明確な充放電反応を観測することはできなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

太陽光や風力のような自然エネルギー由来電力の供給不安定解消には大型二次電池の実用化が不可欠であり、レドックスフロー電池がその役割を果たす。レドックスフロー電池の電力貯蔵量をより増やすためには、現在用いられている水系電解液では、水の電気分解が低い電圧で起こるために電力貯蔵量を増やすことができない。そこで水よりも分解しにくい有機電解液を用いたレドックスフロー電池に注目が集まっており、本研究では、有機電解液中で作動可能な電池用材料としてフェロセン誘導体を用いることを考え、この電池に適すると考えられるフェロセン誘導体を2種類合成、その有機電解液中における反応を詳細に調べた。さらに電池系への展開を試みた。

研究成果の概要（英文）：The practical application of large-size rechargeable batteries is indispensable for eliminating instability in the supply of electricity derived from renewable energy, ex. solar or wind, and redox flow batteries will play a role in this area. We proposed a new battery system using organic electrolyte and ferrocene derivatives as a new battery system to increase the power storage capacity of redox flow batteries and investigated its potential. Two types of ferrocene derivatives were synthesized by bonding a thiophene ring to ferrocene, and their characteristics were evaluated. Although cells were assembled and charge-discharge tests were conducted, a clear charge-discharge response could not be observed because the cell structure could not be optimized.

研究分野：電気化学

キーワード：レドックスフロー電池 フェロセン誘導体 有機電解液

1. 研究開始当初の背景

再生可能エネルギー導入量が今後飛躍的に増加することが予想される。しかし、太陽光発電、風力発電は本質的に出力変動が大きく、その出力変動の吸収が本格的な実用化への課題である。その課題解決のためには、大量の電力貯蔵が可能で、かつ必要時に電力を効率良く取り出すことができる大型二次電池の開発が不可欠である。このような大型二次電池に求められる性能要件は以下の2点である。

- ・理論蓄電量が大きく、装置やユニット拡大による容量拡大が容易であること。
- ・電池の構成要素に資源リスクのある高価な元素を含まず、コストが安いこと。

リチウムイオン電池などに代表される二次電池は、その容量が電極内部の活物質の量によって規定される。したがって、その大容量化には電極面積の増大もしくは電極のスタック化が必須であり、製造面・コスト面の双方に課題がある。一方、レドックスフロー電池は、これらの二次電池とは根本的に異なり、充放電反応に参与する活物質が電解液に含有されるため、大容量化は電解液量の増大のみで達成できる。既にバナジウムイオンを酸化還元種に用いた水系レドックスフロー電池は実用化されている。

このレドックスフロー電池の蓄電容量の増大は両極液タンクの大容量化による活物質量の増大により簡単に実現できる。一方で、セルあたりの出力電圧は負極と正極とで進行する酸化還元反応の電位差で決まるため、活物質、電解液の設計と最適化が重要となる。

例えば、既存のレドックスフロー電池の多くは活物質としてバナジウム、電解液に酸性水溶液を用いている。バナジウムは1 V と-0.26 V に酸化還元対を持っており、原理的に1.26 V の起電力を取り出せる。一方、水系電解液を用いているため、セルあたりの出力電圧は水の安定電位窓(理論上は1.23 V、過電圧を考慮しても最大で1.6 V程度)により決定される。すなわち、水系電解質を用いる限り、本質的に単セルで水の安定電位窓以上の電圧を取り出すことは困難である。

一方、有機系電解質を用いると、安定電位窓は大幅に広がり(3 V 以上) 前述した水系における問題を根本的に解決できる。近年、このような問題点を解決しうる電池系として有機化合物活物質を用いるレドックスフロー電池が注目されている[1]。このような背景を踏まえて本研究を実施した。

2. 研究の目的

1. の背景を踏まえ、有機電解液を用いたレドックスフロー電池に使用可能な候補化合物として、以前の研究から、有機電解液中で約2.5 V の電位差を持つ2対の酸化還元対を示す可逆な応答が確認されたフェロセン誘導体(図1、化合物1)を出発化合物とし、その誘導体などを合成し、その基礎的な物性を明らかにすると共に、電気化学特性などを明らかにすることで、有力な化合物を絞り込み、さらに実際に電池を組み、その充放電特性などを調査することを目指した。

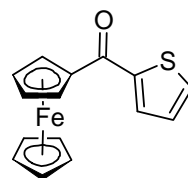


図1 フェロセン誘導体(化合物1)の構造

3. 研究の方法

(1) フェロセン誘導体の合成とその構造同定

今回実験に用いたフェロセン誘導体は、2種類とした。そのうち、化合物1については、市販されており、これを購入して使用した。チオフェン環の5位にメチル基を導入した化合物2は、対応するチオフェンカルボン酸を塩化チオニルにより酸塩化物とした後、塩化アルミニウムを用いたフリーデル・クラフツ アシル化反応によりフェロセンとのカップリングを行った。粗精製物はクロマトカラムにより精製後、さらに再結晶により精製した。化合物2の構造は、¹H-NMR 及び IR 測定により同定した。

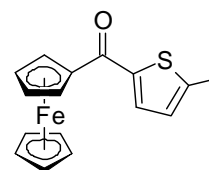


図2 フェロセン誘導体(化合物2)の構造

(2) 化合物1及び2の電気化学特性の評価

化合物1及び2の有機電解液中における酸化還元挙動を明らかにするために、各種有機電解液にこれらの化合物を溶解させ、三極式マイクロセルを用いてサイクリックボルタメトリー(CV)測定を実施した。

(3) コイン型セルあるいはH型セルを用いた充放電試験の実施

(2)において、酸化還元反応の可逆性が良好であった有機電解液を用いたコイン型セルあるいはH型セルを構築、その充放電試験を試みた。

4. 研究成果

(1) フェロセン誘導体の合成とその構造同定

化合物2は合成後、シリカゲルカラム(展開溶媒 ジクロロメタン:n-ヘキサン=2:1 (v/v))を用いることで精製可能であった。収率 約20~30%で得られた。その構造は、¹H-NMR 及び IR 測定により同定した。

(2) 化合物 1 及び 2 の電気化学特性の評価

化合物 1 及び化合物 2 の各種有機電解液中における電気化学的特性を CV 測定により評価を行った。化合物 2 における典型的なボルタモグラムを図 3 に示す。有機電解液に電解質塩に過塩素酸テトラブチルアンモニウム(TBAClO₄)、電解液にアセトニトリル(MeCN)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、1,3-ジオキサラン(DOL)を用いて測定した。

各ボルタモグラムでは、フェロセン部位の酸化還元に対応するピーク対とチオフェン環の酸化還元に対応するピーク対が、図 3 に示すように、それぞれ観察された。今回検討を行った系では、MeCN が最も可逆性が高い結果となった。なお、フェロセン部位の酸化還元は、比較的明瞭に観察できた電解液系でも、チオフェン環の酸化還元は、明瞭に観察できないことが多かった(図 3 では、DOL)。これは、電解液中に残存している水分の影響やチオフェン環の還元により生じるアニオンラジカルの安定性や反応性に依るものと推察された。

なお、化合物 1 においても同様な検討を実施したところ、化合物 2 よりも可逆性が劣る結果が得られた。

これは、図 4 に示すようにチオフェン環が還元された際に、硫黄の電子求引効果により、5 位の炭素がアニオンとして、未反応のフェロセン誘導体のカルボニル炭素に求核反応する副反応に起因するものと推察された。

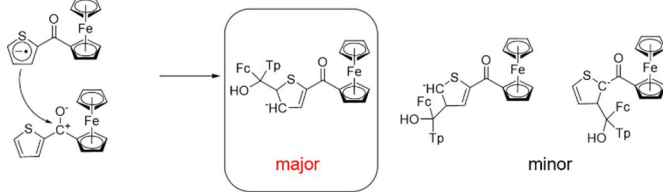


図 4 化合物 1 におけるチオフェン環還元時の副反応

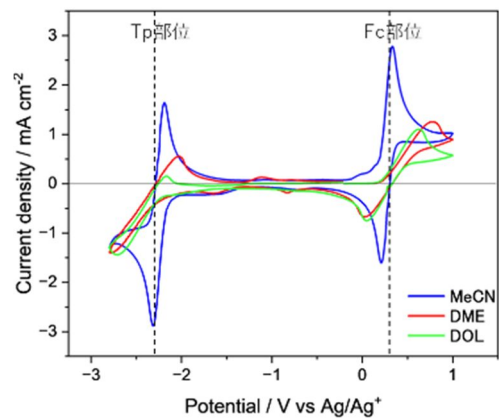


図 3 化合物 2 の各種電解液中における CV 測定結果

(3) コイン型セルあるいは H 型セルを用いた充放電試験の実施

比較的良好な酸化還元挙動を示した化合物 2/TBAClO₄-MeCN 系を用いてコイン型セル及び H 型セルを構築して充放電試験を実施した。

電極にカーボンペーパーを用いたコイン型セルの充放電を行った場合には、充放電挙動が観察できたものの、化合物 2 を含まない系でも同様な挙動が観察されたことから、カーボンペーパーの電気二重層部分の充放電を観察していたことが明らかとなった。これは、電極活物質の量が少ないことや電解液の攪拌が行われていないことによるものと考え、次に電解液量を増やした H 型セルを構築して充放電試験を実施した。

この試験については、現在も継続中であるものの、いくつかの課題が明らかとなっている。

- ・H 型セルの両極間に用いるイオン交換膜が有機電解液に対する耐性が低く、その膨潤化に伴うイオン伝導経路の遮断とそれに伴う充放電反応の停止
- ・イオン交換膜の代わりにガラスフィルターなどを用いた場合には、両極液の混合が起こることによる自己放電現象の顕在化

などが主な課題であり、今後、これらを解決するための検討を実施する予定である。

引用文献

- [1] C. Zhang, *et al.*, *Energy Storage Mater.* 15, 324-350 (2018).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 糸稲凌汰, 古城 聖也, 森永明日香, 片山祐, 堤宏守
2. 発表標題 電解液による非水系レドックスフロー電池活物質の電気化学特性への影響
3. 学会等名 日本化学会中国四国支部大会 高知大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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	片山 祐 (Katayama Yu) (70819284)	大阪大学・産業科学研究所・准教授 (14401)	

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
---------	---------