# 水系レドックスフロー電池に用いる 有機負極活物質の探索

愛知工業大学 工学部 応用化学科村田 岡志

## 1. はじめに

先進各国では脱炭素社会の実現に向けて次世代のエネルギー需給システムに関わる多くのプ ロジェクトが立ち上がっている。その目標達成のためには、化石燃料を使う火力発電を再生可 能エネルギーに置き換える必要があるが、その利用は未だ限定的である。その要因は、太陽光 発電や風力発電は自然条件(昼夜・気候・季節)に影響されて発電量が大きく変動することにあ る。さらに近年では、太陽光発電・風力発電の拡大に伴って、特に昼間の電力消費量を発電量が 超過してしまい大規模な出力抑制がされるなど、効率的な再生可能エネルギーの活用ができて いない。これらの問題を解決し、総発電量のすべてを再生可能エネルギーで賄うことができれ ば、脱炭素社会を実現しつつ、各産業は電力価格の高騰から解放されるとともに、クリーンな 電気エネルギーを利活用する新たな産業、例えば AI やデータセンターへの電力供給がさらに促 進される。そのようなイノベーションの核となるのが、再生可能エネルギーの余剰の発電量を 貯蔵し、必要な時に必要な分だけ取り出せるようにする技術である。その最も直接的で効果的 な方法は「定置型蓄電池を用いた電力平準化・余剰電力の貯蔵」である。現行の蓄電池(二次電 池) で最も広く普及しているのは電気自動車などに使われるリチウムイオン二次電池(LIB) であ るが、LIB は正極活物質にコバルトなどの希少金属を用いるなど、価格および資源量の面で大 型デバイス化や大規模事業化に困難が伴う。また、LIB は負極に水や酸素に対して反応性が極 めて高い金属リチウムを、電解液に可燃性の有機溶媒を用いるために爆発・発火事故が多く起 きている。最近、テスラ社が安価なリン酸鉄系正極活物質の LIB を用いた大規模蓄電池「メガ パック」の販売・運用を開始したが、火災事故が起こるなど安全性の問題は解決されていない。 一方、発電所規模の蓄電デバイスとしてよく用いられているのはナトリウム-硫黄電池(NAS)で ある。NAS は材料が安価で大型化に適しているが、300 ℃と作動温度が高く、負極に金属ナト リウムを含むために発火・火災のリスクがある。さらに毒性が極めて高い硫化水素の発生の恐 れがあることは原理的に解決困難な問題である。

## 2. 水系有機 RFB の活物質の研究動向と課題

レドックスフロー電池(RFB,図 1)は電解液のタンク容量を大きくするだけで蓄電容量の増 大が可能なので、定置型の大規模電力貯蔵に適している。さらに、電解液に水を用いることで LIB や NAS のような爆発・発火の危険性も回避でき、安全性と長寿命を併せもつ蓄電池として 期待されている。さらに RFB は蓄電量が電解液タンクの容量に比例するのでデバイス規模の設 計自由度が高く、その適用範囲は家庭用から発電所規模の電力供給システムまで幅広い。この ような観点から世界各国でRFBが注目されており、国内では住友電工(株)が発電所などでMWh 規模のRFBの実証試験・運用をすでに開始している。一方、これらのRFBはバナジウムイオン を活物質として用いている。バナジウムは資源量が少なく、産地が偏在しているため材料コス トの高騰や地政学的な影響を強く受け、再生可能エネルギーの電力貯蔵全体をカバーするほど の大規模事業化は困難とされている。また、バナジウムなどの重金属元素は電解液の漏えい時 の環境汚染や健康被害のリスクが問題であり、設置場所の制限が多い。バナジウムを有機活物 質に置き換えることができれば、これらの問題を大幅に低減できるため、従来の大型蓄電デバ イスでは安全性の観点から設置できなかった場所、例えば住宅地やビル・工場の地下など、に それぞれに適したデバイス規模での設置・運用が可能になる。このような観点から、バナジウ ムの代替材料として酸化還元活性な有機分子を活物質に利用する研究が近年注目を集めており、 特に米国や欧州、中国などで水系有機 RFB(AORFB)の研究が活発化している<sup>1-0</sup>。



図1. レドックスフロー電池(RFB)の模式図。ここではバナジウム系の RFB での反応を示す。

その顕著な成功例としては、米国ハーバード大学の Aziz 教授らのアントラフラビン酸とその 誘導体(図 2)に関する研究が有名であり、様々な置換基を導入したアントラキノン誘導体を合 成し、優れた性能を実現している<sup>7~12)</sup>。近年ではその研究成果をもとにスタートアップ企業 「Quino Energy」を設立し、AORFB の実用化に向けた研究を促進させている。また、2023 年 11 月に中国のベンチャー企業が AORFB の大規模製造を開始したという報道がされたが、その行 末はまだ見通せない状況にある。



図2. Aziz らが AORFB の負極活物質として研究してきたアントラフラビン酸とその誘導体

一方、国内では住友電工(株)以外は RFB 研究自体が非常に低調であり世界から大きく出遅れ ている。特に有機活物質を用いた研究は産業技術総合研究所の佐藤 縁博士など数えるほどしか 例がなく、多くの研究者の参入を促し、国内における研究体制の増強を産官学で強力に推進す る必要がある。その一方で、これまでの AORFB 研究で用いられた有機活物質の基本骨格は、正 極活物質としてはフェロセンや TEMPO ラジカル、負極活物質としてはベンゾキノンやアント ラキノン、ビオロゲン、フェナジンを用いたものにほぼ限定されている(図3)<sup>2-6)</sup>。そしてその 物質開拓は、これらの分子骨格周辺に酸化還元電位を制御したり溶解性を向上させるための置 換基を導入することで行われている。このような状況を踏まえ我々は、AORFB の性能をさらに 飛躍的に向上させて社会実装に繋げ、かつ我が国の RFB 研究の水準を世界に追い付かせ、さら にはリードするためには、斬新かつ合理的な物質設計に基づいた挑戦的な有機活物質の設計・ 合成とデバイス化・電池特性評価を主導することで国内研究者を活性化することが必要不可欠 であると考えた。



図3. AORFB の有機系活物質として研究されている酸化還元能を有する分子骨格の例。それぞれの骨格 に溶解性や酸化還元電位を調節するための置換基が結合している。

## 3. 本研究における有機系負極活物質の分子設計

我々はこれまでに、様々な酸化還元活性な有機分子についてスクリーニング的な基礎物 性調査を実施してきた。特に、ベンゾキノンやアントラキノン骨格をもつ酸化還元活性な 有機分子を対象として、アルカリ性水溶液中での酸化還元電位測定や溶解性、安定性など について構造-物性相関の研究を行ってきた<sup>13-17)</sup>。その中で、実用レベルの RFB の活物質 として要求される濃度である 1 mol/L に匹敵する水溶性をもつ誘導体の合成に成功し、さ らにそれらが長寿命の安定な充放電を行うことを明らかにしてきた<sup>10</sup>。その中で、我々は AORFB の性能をさらに飛躍的に向上させるためには、斬新かつ合理的な物質設計に基づい た新しい有機活物質の設計・合成が必要不可欠であると考えた。これまでの研究から申請 者は、研究開発の初期段階において、AORFBの活物質として有機分子に求められる主な要件は次の四つであると考えている。

- 電圧を高めるために、酸化還元電位が水の電位窓に収まる範囲で極限値になるべく近い (強アルカリ性では負極側:-0.8 V, 正極側:+0.4 V vs. SHE, pH = 14)
- ② 電池容量増大のために水系電解液によく溶けること(理想的には1mol/L以上)
- ③ 有機活物質が充放電中に電解液中で分解しない
- ④ 正極と負極を分離するイオン交換膜を活物質が透過して電極間で活物質が混ざらない

我々は、上記の要件①~④に基づいて様々な活物質を設計・合成し、有機合成化学的な 観点から AORFB に用いる酸化還元活性な有機分子の探索を行っている。その中で我々は 最近、AORFBの新たな負極活物質として、イミダゾール環を2つ縮環したベンゾキノン誘 導体(Im<sub>2</sub>BQ, R = H, 図 4)を設計・合成し、その RFB 特性について論文発表した<sup>18)</sup>。この 分子はアルカリ性条件下でイミダゾール環上のアミノプロトンを脱プロトン化させること で、負側に大きな酸化還元電位(E1/2=-0.59 V vs. SHE)と比較的高い水溶性(0.18 mol/L)を示 した。また、アルカリー中性水溶液中での RFB 試験の結果、理論値に近い電気容量と 200 回以上・8日間の充放電サイクルでもほとんど容量劣化を示さない高い耐久性を有してい た(図5)。このサイクル安定性は、これまでに世界中で研究されてきた有機活物質の中でも 最高レベルであるが、実用化に向けて活物質の溶解度や酸化還元電位の面で完全の余地が あり、これらのパラメータを飛躍的に向上させる必要がある。溶解性に関しては、現行の RFB のバナジウム系活物質は約3 mol/L 程度の濃度で運用されていることから、従来物(R = H)の溶解度 0.2 mol/L を 1.5 mol/L まで向上させることを目標とした(Im<sub>2</sub>BO は2電子関 与の充放電を示すためバナジウムの3mol/Lに相当する,図4)。また、電池電圧を現場から 0.05 V から 0.10 V 程度向上させるために、置換基には電子供与性をもたせることも検討し た。



図4. イミダゾール縮環ベンゾキノン誘導体(Im2BQ)の分子構造と充放電過程。



図5. Im<sub>2</sub>BQ(R=H)を負極活物質とする RFB のサイクル特性。

# 4. 物質合成と基礎物性調査

本研究では、まずは酸化還元電位の向上のために置換基 R として電子供与性をもつアル キル基、アリール基、アルコキシ基を導入した誘導体の合成を行なった(図4)。これらの誘 導体の合成はテトラアミノベンゾキノンと対応するアルデヒドとの縮合-酸化反応により 1~2段階で合成することができた。合成した各種誘導体についてアルカリ性水溶液中で のサイクリックボルタンメトリー測定を行なったところ、アルキル基を導入した誘導体で は酸化還元電位は0.01 V 程度とわずかに負側にシフトしたのみであった。一方、アリール 基やアルコキシ基を導入したものは0.05~0.06 V 程度負側にシフトし、電子供与性置換基の 効果がより大きく見られた。これらについてアルカリ性水溶液中での溶解度調査を UV 法 により行ったところ、疎水性のアルキル鎖やアルコキシ基を導入した誘導体も、無置換の Im2BQ と同等の比較的高い水溶性を示した。置換基の立体的なかさ高さが Im2BQ 骨格の π 積層を適度に阻害したことが効果的であったと考えられる。さらに溶解性を向上させるた めに、アルキル鎖やアリール基に高極性の水酸基や酸性置換基を付加したものも合成した。 その結果、カルボキシ基やホスホノ基を導入することよりアルカリ性水溶液中への溶解性 が大幅に向上し、最も高いものでは1 mol/L を超える高い水溶性を示した。

#### 5. 充放電試験の結果

試験用の RFB セルをもちいて、上記の Im<sub>2</sub>BQ 誘導体を負極活物質として、正極活物質 としてフェロシアンカリウム/フェリシアン化カリウムを用いた充放電試験を行った。負極 活物質の濃度は 0.1 mol/L とし、水酸化カリウム水溶液中での充放電試験を行った。いずれ の誘導体も 2 電子反応として計算した場合の理論値に近い電池容量を示した。電池電圧を 計測したところ、無置換の Im<sub>2</sub>BQ と比べると 0.05–0.10 V 程度高い電池電圧を示し、電子 供与性置換基の効果が顕著に見られた。サイクル試験においては、いずれも高いサイクル 安定性を示した。アリール基やアルコキシ基をもつ誘導体は、容量低下率が無置換の Im<sub>2</sub>BQ と同等の 0.5~1.0 %/day 程度であったが、アルキル鎖をもつ誘導体において特にサイクル安 定性の向上が見られ、その容量低下率は 0.1%/day を下回るものもあった。

#### 9. まとめ

本研究では、我々が独自に開発した AORFB の負極活物質である Im<sub>2</sub>BQ について、その 性能向上と化学修飾に対する構造-物性相関を得ることを目的として、様々な置換基を導入 した誘導体の設計・合成を行い、その基礎物性調査と試験用セルを用いた充放電試験を実 施した。その結果、アルコキシ基やアリール基といった電子供与性置換基の導入が電池電 圧の向上に効果的であることを実験的に明らかにした。また、置換基に酸性置換基を導入 することでアルカリ性水溶液への溶解度を大きく向上させ、実用化レベルに近づけること ができた。充放電試験を行った結果、これらはいずれも高いサイクル安定性を示した。こ れらのことは、Im<sub>2</sub>BQ 誘導体の AORFB の負極活物質としての有用性を実証し、また、化 学修飾による Im<sub>2</sub>BQ 誘導体のさらなる性能向上のための重要な実験的知見である。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

## 参考文献

- Luo, J.; Hu, B.; Hu, M.; Zhao, Y.; Liu, T. L. Status and Prospects of Organic Redox Flow Batteries toward Sustainable Energy Storage. ACS Energy Lett. 2019, 4, 2220–2240.
- Huskinson, B.; Marshak, M. P.; Suh, C.; Er, S.; Gerhardt, M. R.; Galvin, C. J.; Chen, X.; Aspuru-Guzik, A.; Gordon, R. G.; Aziz, M. J. A metal-free organic-inorganic aqueous flow battery. *Nature* 2014, 505, 195–198.
- Kwabi, D. G.; Ji, Y.; Aziz, M. J. Electrolyte Lifetime in Aqueous Organic Redox Flow Batteries: A Critical Review. *Chem. Rev.* 2020, *120*, 6467–6489.
- Chen, Q.; Lv, Y.; Yuan, Z.; Li, X.; Yu, G.; Yang, Z.; Xu, T. Organic electrolytes for pH-neutral aqueous organic redox flow batteries. *Adv. Funct. Mater.* 2022, *32*, 2108777.
- Yang, G.; Zhu, Y.; Hao, Z.; Lu, Y.; Zhao, Q.; Zhang, K.; Chen, J. Organic Electroactive Materials for Aqueous Redox Flow Batteries. *Adv. Mater.* 2023, *35*, 2301898.
- Zhu, F.; Guo, W.; Fu, Y. Molecular Engineering of Organic Species for Aqueous Redox Flow Batteries. *Chem. Asian J.* 2023, *18*, e202201098.
- Lin, K. X.; Chen, Q.; Gerhardt, M. R.; Tong, L. C.; Kim, S. B.; Eisenach, L.; Valle, A. W.; Hardee, D.;
  Gordon, R. G.; Aziz, M. J.; Marshak, M. P. Alkaline quinone flow battery. *Science* 2015, *349*, 1529–1532.

- Kwabi, D. G.; Lin, K.; Ji, Y.; Kerr, E. F.; Goulet, M. A.; De Porcellinis, D.; Tabor, D. P.; Pollack, D. A.; Aspuru-Guzik, A.; Gordon, R. G.; Aziz, M. J. Alkaline Quinone Flow Battery with Long Lifetime at PH 12. *Joule* 2018, *2*, 1894–1906.
- Jin, S.; Jing, Y.; Kwabi, D. G.; Ji, Y.; Tong, L.; De Porcellinis, D.; Goulet, M.-A.; Pollack, D. A.; Gordon, R. G.; Aziz, M. J. A Water-Miscible Quinone Flow Battery with High Volumetric Capacity and Energy Density. ACS Energy Lett. 2019, 4, 1342–1348.
- Ji, Y.; Goulet, M. A.; Pollack, D. A.; Kwabi, D. G.; Jin, S.; De Porcellinis, D.; Kerr, E. F.; Gordon, R. G.;
  Aziz, M. J. A Phosphonate Functionalized Quinone Redox Flow Battery a Near-Neutral PH with Record
  Capacity Retention Rate. *Adv. Energy Mater.* 2019, *9*, 1900039.
- 11) Wu, M.; Jing, Y.; Wong, A. A.; Fell, E. M.; Jin, S.; Tang, Z.; Gordon, R. G.; Aziz, M. J. Extremely stable anthraquinone negolytes synthesized from common precursors. *Chem* **2020**, *6*, 1432–1442.
- Y. Jing, E. W. Zhao, M.-A. Goulet, M. Bahari, E. M. Fell, S. Jin, A. Davoodi, E. Jónsson, M. Wu, C. P. Grey, R. G. Gordon and M. J. Aziz, *Nat. Chem.* 2022, *14*, 1103.
- 13) 平山航一郎・木薮敏康・森田 靖・村田剛志・伊藤 彩, "レドックスフロー電池" 特許第 7392947 号, 2023 年 11 月 25 日登録
- 14) 平山航一郎・木薮敏康・森田 靖・村田剛志・伊藤 彩・岡田茂満, "アントラキノン類活物質" WO2023/120445, 2023 年 6 月 29 日公開
- 15) 平山航一郎・木薮敏康・森田 靖・村田剛志・伊藤 彩・岡田茂満, "アントラキノン類活物質"
  WO2023/120446, 2023 年 6 月 29 日公開
- 16) 平山航一郎・木薮敏康・佐藤 昭男・野口良典・江川 薫・森田 靖・村田剛志・伊藤 彩・岡田茂 満、"レドックスフロー電池" WO2023/120449, 2023 年年 6 月 29 日公開
- 17) 平山航一郎・木薮敏康・森田 靖・村田剛志・伊藤 彩・岡田茂満, "アントラキノン類の製造方法" WO2023/120450, 2023 年 6 月 29 日公開
- Murata, T.; Hamasaki, M.; Morita, Y. Benzoquinone-Imidazole Hybrid Organic Anolyte for Aqueous Redox Flow Battery, *Chem. Commun.* 2024, *60*, 878–880.