

水系有機レドックスフロー電池に用いる有機負極活物質に向けた イミダゾール縮環ベンゾキノ誘導体の設計・合成

〔研究代表者〕 森田 靖（工学部応用化学科）

〔共同研究者〕 村田剛志（工学部応用化学科）

研究成果の概要

新たな水系有機レドックスフロー電池の負極活物質として、2つのイミダゾール環を縮環させたベンゾキノ誘導体を設計・合成した。この分子はイミダゾール環上の酸性 N-H 基が脱プロトン化することでアルカリ性水溶液中で高い溶解性を示し、さらに酸化還元電位が水の電位窓の極限近くまで負側にシフトした。正極としてフェロシアン化カリウムを用いた試験セルを用いた充放電試験の結果、理論容量に近い効率的な充放電過程を示し、また、220 サイクル・8 日間以上の繰り返し充放電に耐える高い耐久性を示した。

研究分野：有機化学

キーワード：有機合成化学、酸化還元性分子、水系有機レドックスフロー電池、電気化学

1. 研究開始当初の背景

レドックスフロー電池 (RFB) はタンクに貯めた活物質溶液を酸化還元反应用スタックに移送して運用する大型化に適した定置型蓄電デバイスであり、再生可能エネルギーの平準化・貯蔵用電源などとして注目を集めている (図 1)。現行の RFB は充放電にバナジウムイオンの酸化還元を用いており、資源量に制限のある希少金属元素を多量に含むことが大規模事業化の妨げになっている。また、電解液が強酸性であるためにデバイスの腐食・劣化という問題もある。これらの問題を解決するために、酸化還元活性な有機分子を利用する基礎研究が近年注目を集めている。一般的に有機分子は充放電中に分解反応が起こりやすく、デバイスが短寿命になる。さら

に、有機物であるが故に水系電解液にほとんど溶けず、有機活物質を用いた RFB 研究では多くの場合、有機溶媒が電解液に用いられている。そのため、発火・火災の危険性の観点から、水系の電解液で動作する有機活物質の開発が必要とされている。

2. 研究の目的

上記の観点から我々は、水系 RFB の新たな有機系活物質の設計・合成を行っている。水系有機 RFB の活物質に求められる要件として、①水の電位窓の極限に近い酸化還元電位、②水系電解液への高い溶解性、③繰り返し充放電に対する電気化学的安定性、④イオン交換膜を透過しない、の4項目を掲げた。正極・負極両方について開発する必要があるが、本研究では負極活物質に焦点を当てた物質開拓を目指した。また電解液については、現行 RFB のような強酸性電解液にすると電池本体の腐食の問題が発生するので、中性～アルカリ性条件で動作するものをターゲットとした。また、充放電容量は1つの活物質分子が授受できる電子数に比例するため、複数の電子が関与する充放電が可能なベンゾキノやアントラキノンを基盤とした分子設計を行った。

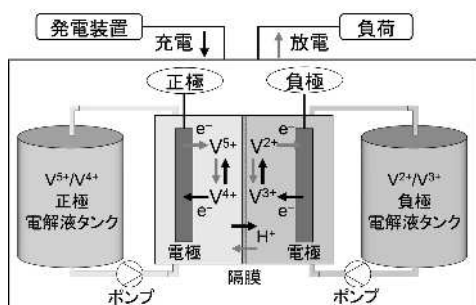


図1. レドックスフロー電池(RFB)の模式図。
ここではバナジウム系のRFBでの反応を示す。

3. 研究の方法

本研究では新たな水系有機 RFB の負極活物質として、2 つのイミダゾール環を縮環させたベンゾキノ誘導体 **H₂BlmBQ** を分子設計した (図 2)。この分子はアントラキノンと等電子構造であり、2 電子が関与する酸化還元が可能である。さらに、酸性の N-H 基をもつため、アルカリ性条件下では脱プロトン化してジアニオン **BlmBQ²⁻** となり、水への溶解性が大きくなるとともに、酸化還元電位の負側シフトが見込まれる (図 2)。化合物の合成は、*p*-クロラニルを原料としてテトラアミノベンゾキノンを経る 3 段階で行った。この化合物について、酸化還元電位、溶解度および安定性などの基礎物性調査を行った。また、この化合物を用いた試験セルによる充放電特性調査を行った。

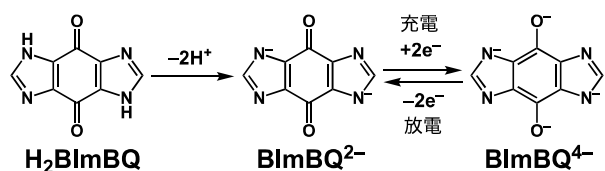


図2. イミダゾール縮環ベンゾキノ誘導体(**H₂BlmBQ**)の脱プロトンー充放電過程

4. 研究成果

BlmBQ²⁻は1 M 水酸化カリウム水溶液中で脱プロトン化させることで、負側に大きな酸化還元電位($E_{1/2} = -0.59$ V vs. SHE)と比較的高い水溶性(0.18 M)を示した。これらは、過去に研究されたベンゾキノンやアントラキノン系の有機 RFB の活物質と比べても遜色ない数値である。また、この分子を負極活物質、フェロシアン化カリウムを正極活物質に用い、アルカリ性水溶液中での充放電試験を行った。その結果、理論値に近い電気容量を示し、200 回以上 (8 日間) の充放電サイクルを示す耐久安定性を有していた (図 3)。これらの実験結果は、我々が開発した **H₂BlmBQ** が水系有機 RFB の負極活物質として高い潜在能力をもつことを顕著に示している。一方、活物質の水系電解液への溶解性はデバイスの電気容量に直結する重要なパラメータであるため、今後は溶解性の向上に向けた **H₂BlmBQ** への化学修飾について検討していく予定である。

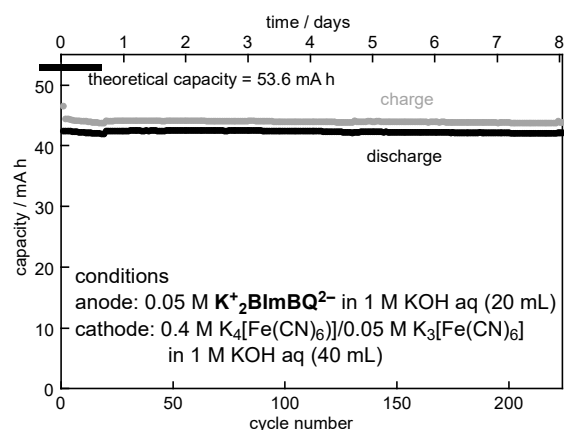


図3. **BlmBQ²⁻**を負極活物質とするRFBのサイクル特性

5. 本研究に関する発表

〔雑誌論文〕 (計 4 件)

(1) Murata, T.; Hamasaki, M.; Morita, Y., Benzoquinone-Imidazole Hybrid Organic Anolyte for Aqueous Redox Flow Battery, *Chem. Commun.* **2024**, 60, 878–890, 査読有 DOI: 10.1039/D3CC04840C

〔学会発表〕 (計 13 件)

(2) 村田剛志・浜崎真莉菜・伊藤 彩・岡田茂満・森田 靖、キノン系負極活物質を用いた水系レドックスフロー電池の開発、第 64 回電池討論会、2023 年 11 月 28–30 日、大阪市、口頭発表

(3) 森田 靖・浜崎 真莉菜・伊藤 彩・岡田 茂満・村田剛志、有機物が主役を担う蓄電デバイス研究、第 54 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2023 年 11 月 11–12 日、三重大学、口頭発表

〔その他〕

特許等 (登録 1 件、公開 5 件)

(4) 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

(5) 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

(6) 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

(7) 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 6 月 29 日公開

(8) 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

報道発表 (計 1 件)

(9) 日経産業新聞「レドックスフロー電池、貴金属不要 愛工大、1 万回の充放電対応」、2023 年 12 月 20 日