

大久保将史研究室

1. 研究背景

再生可能エネルギーを系統へ大量導入するには、出力平準化のため大規模貯蔵システムが不可欠であり、長寿命かつ資源制約フリーな蓄電池が好ましい。商用化されているバナジウム系レドックスフロー電池はその有力候補のひとつであるが、資源制約性が高く価格の急激な高騰も起きるバナジウムの使用が普及を妨げている。そこで近年、資源制約フリーな有機活物質を用いたレドックスフロー電池の開発が盛んになってきている。その中でも、アントラキノン系化合物はバイオマス資源であり2電子反応が可能なため、負極液として有望である¹。しかし、バナジウムを代替するには至っておらずサイクル特性やエネルギー密度(溶解度に比例)のさらなる向上が求められている。

様々なアントラキノン系負極液が開発されてきているが、本研究では高いサイクル安定性と溶解度を示す2,2'-(9,10-anthraquinone-2,6-diylldioxy)dipropanoic acid (1Me)に着目した²。充放電サイクルにおける容量劣化機構の一つは、溶液中のOH⁻などによるエーテル部位への求核攻撃を起点とする分解反応と考えられている。そこで、エーテル結合周りの分枝側鎖を伸ばし、立体的保護効果によるサイクル安定性の向上を目指した。具体的には、分枝をエチル基に伸ばした2,2'-(9,10-anthraquinone-2,6-diylldioxy)dibutylic acid (1Et) とプロピル基まで伸ばした2,2'-(9,10-anthraquinone-2,6-diylldioxy)dipentanoic acid (1Pr) を新規に合成し、既報の1Meと比較して溶解度や各種電気化学特性、充放電性能に分枝側鎖が与える影響を調べた。

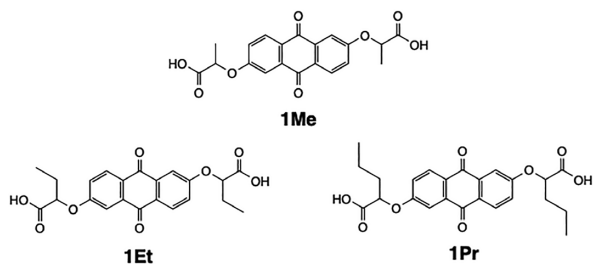


図1. 1Me, 1Et, 1Prの構造式。

2. 実験方法

目的とする1Et, 1Prは既報の1Meの合成²を参考に、2,6-ジヒドロキシアントラキノンと該当する側鎖原料のプロモ体を反応させ、続くけん化反応によって合成した。目的物は、核磁気共鳴測定および高分解能質量分析により同定した。

合成した化合物のサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定から酸化還元電位を求め、回転ディスク電極 (RDE) 測定より拡散係数と電極反応速度定数を求めた。水への溶解度は、紫外可視吸収分光法 (UV-Vis) を用いて既知濃度溶液の検量線から求めた。溶媒和エネルギーの見積りは Gaussian16によるDFT計算 (ω B97X-D/def2-SVPD, SMD

モデル)で行った。

活物質のサイクル安定性を調べるため1 M KCl, 0.01 M KOH, 活物質 5 mMを混合して電解液を作製しH型セルを用いて充放電測定を行った。定電流 0.8 mA (=1C レート), カットオフ電位 $-0.4\text{ V} \sim -0.9\text{ V}$ vs Ag/AgClとして140サイクル充放電を行った。また、フローセルによる充放電試験は1Meまたは1Etを0.1 Mの負極液として容量制限の条件で行い、正極液には0.2 M フェロシアン化カリウム水溶液を用いた。浸透圧差のバランスを取るため、負極液にも0.15 M フェロシアン化カリウムを添加した。

3. 結果と考察

溶解度測定の結果、既報の1Me (1.54 M) と比較して、1Et (1.73 M) は疎水的な分枝アルキル鎖が長いにもかかわらず、より高い溶解度を示すことが分かった。一方で、さらにアルキル鎖を伸ばした1Prでは溶解度は減少に転じた。溶解度は、結晶状態と溶液状態のギブズエネルギー差 ($\Delta G_{\text{溶解}}$) に相関しているため、1Etが最も大きな溶解ギブズエネルギー差をとると考えられる(図2)。

そこで、DSC測定とオクタノール/水分配係数 (P) を求めて結晶状態および溶液状態の安定性を調べた。1Etは低い融点を示すことから、確かに分枝置換基の効果で結晶状態が不安定化したことが分かる。一方で、 $\log P$ 値は相対的に大きく、より疎水性を示すことが分かった。つまり、1Etでは結晶状態が大きく不安定化することが主要因で、 $\Delta G_{\text{溶解}}$ の絶対値が増大し高い溶解度を示したと考えられる。DFT計算による溶媒和エネルギーの見積りからも、この結果を支持する。

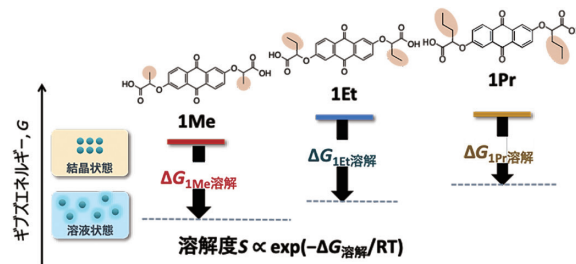


図2. 水への溶解に対するギブズエネルギー図。

各活物質のCV測定を行った結果、1Et, 1Prはいずれも -0.66 V (vs Ag/AgCl) の酸化還元電位を示し、既報の1Meと同等の値を示した。酸化還元中心であるアントラキノン骨格には、側鎖の分枝アルキル基の長さは影響を与えないことが分かった。

次にRDE測定を行い、Levichプロットから拡散係数 D を、さらにKoutecky-LevichプロットとTafelプロットから反応速度定数 k^0 を求めた(表1)。拡散係数は、いずれのアントラキノン化合物も同程度 ($3.2 \sim 3.9 \times 10^{-6}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$) の大きさであり、側鎖長を変えても全体の分子サイズにあ

表1 拡散係数および電極反応速度定数の比較

化合物	拡散係数 $D/\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	電極反応速度定数 $k^0/\text{cm s}^{-1}$
1Me	3.83×10^{-6}	5.44×10^{-3}
1Et	3.20×10^{-6}	5.14×10^{-3}
1Pr	3.87×10^{-6}	2.75×10^{-3}

まり変化がないことを示唆している。一方、電極反応速度定数 k^0 は分枝鎖が伸びると小さくなる傾向を示した。長いアルキル基を持つ分子ほど酸化還元反応を受ける電極との実効的な距離が離れ、マーカス理論における電子移動の透過係数が小さくなるためだと解釈できる。

続いて、H型セルを用いて予備的に負極液の充放電測定を行った。新規の1Etおよび1Prは、容量減少率が0.45% day⁻¹および0.51% day⁻¹となり、既報の1Me (0.75% day⁻¹)と比較してサイクル安定性が向上した。これは、当初の狙い通り分枝側鎖をより嵩高くしたことで、容量劣化の要因となるエーテル結合した側鎖の分解が抑えられたためだと考えられる。

続いて、正極液をフェロシアン化カリウムとした実際のフローセルを構築して充放電試験を行った(図3)。比較の1Meでは2.8% day⁻¹の容量減少率であったのに対して、1Etでは1.8% day⁻¹と改善した。H型セルによる結果とも一致し、嵩高い分枝アルキル鎖の立体保護効果によって活物質の分解が抑制された結果であると考えられる。

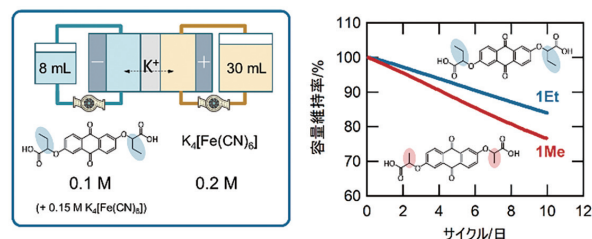


図3. 1Meおよび1Etのフローセル充放電試験に対するサイクル特性の比較。

4. まとめと展望

本研究では、水系レドックスフロー電池用負極活物質として有望なアントラキノ誘導体に着目し、溶解度とサイクル安定性を両立する分子設計指針の構築を目指した。分枝側鎖を適度に長くすることで溶解度とサイクル安定性が両立する系を見出した。アントラキノ系活物質に限らず、高耐久性活物質の分子設計として応用可能であると考えられる。

参考文献

1. Lin, K.; Chen, Q.; Gerhardt, M. R.; Tong, L.; Kim, S. B.; Eisenach, L.; Valle, A. W.; Hardee, D.; Gordon, R. G.; Aziz, M. J.; Marshak, M. P. *Science* **2015**, *349*, 1529-1532.
2. Kerr, E. F.; Tang, Z.; George, T. Y.; Jin, S.; Fell, E. M.; Amini, K.; Jing, Y.; Wu, M.; Gordon, R. G.; Aziz, M. J. *ACS Energy Lett.* **2023**, *8*, 600-607.

著書・論文

H. Uematsu, N. Ishiguro, K. Kawai, Y. Sasaki, O. Sekizawa, M. Okubo, Y. Takahashi “Multidimensional Tracking and Clustering of Electrochemical Reactions in Positive Electrode of Lithium-ion Battery via Operando X-ray Nanoscale Chemical Imaging” Chem. Biomed. Imaging, 2026, 4, 44-53.
K. Kawai, S. Nishimura, M. Okubo, A. Yamada “Advanced Positive Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries” J. Ceram. Soc. Jpn., 2025, 133, 434-443.
X. M. Shi, K. Kawai, M. Okubo, A. Yamada “Sequential structural evolution triggered by O-O dimerization in oxygen-redox reactions” Adv. Energy Mater., 2025, 2405714-1 ~9.
K. Kawai, S. H. Jang, Y. Igarashi, K. Yazawa, K. Gotoh, J. Kikkawa, A. Yamada, Y. Tateyama, M. Okubo “Proton Intercalation into an Open-Tunnel Bronze Phase with Near-Zero Volume Change” Angew. Chem. Int. Ed., 2025, 64, e202410971-1 ~8.
K. Kawai, Y. Ando, M. Okubo “Machine learning-assisted survey on charge storage of MXenes in aqueous electrolytes” Small Methods, 2025, 9, 2400062-1 ~11.

講演・発表

M. Okubo “Pseudocapacitive MXenes for All-Solid-State Electrochemical Storage Devices” 8th International Conference on Advanced Capacitors (ICAC) 2025, Taipei, 12/1, 2025 (Invited).
M. Okubo “Thermal Stability Index of Sodium Layered Oxide Cathodes” 10th International Conference on Sodium Batteries (ICNaB) 2025, Sydney, 10/9, 2025 (Invited).
M. Okubo “MXene for all solid state batteries” IEEE MXene Symposium 2025, Bratislava, 9/11, 2025 (Invited).
M. Okubo, A. Okazawa “Development of Redox Flow Batteries without Resource Constraints” 8th Workshop on Lithium Ion Battery and Next Generation Batteries, Sapporo, 8/28, 2025 (Invited).
M. Okubo “Strain-Free MXene Electrodes for All Solid-State Batteries” ACS Fall Meeting, Washington DC, 8/19, 2025 (Invited).
大久保将史 “リチウムイオン電池革新に向けた正極材料設計” 第15回CSJ化学フェスタ, 東京, 10/24, 2025 (Invited).
A. Okazawa, T. Kakuchi, K. Akahori, M. Okubo “Multi-Componentization of Active Materials Based on Coordination Compounds for Redox Flow Batteries” Materials Research Meeting (MRM) 2025, Yokohama, 12/11, 2025.
A. Watanabe, M. Fujita, K. Kawai, M. Okubo “MXene Nb ₂ CT _x for Negative Electrode Materials of All-Solid-State Batteries” Materials Research Meeting (MRM) 2025, Yokohama, 12/11, 2025.
S. Kodama, A. Okazawa, M. Okubo “Highly Coordinated Iron Complexes for Active Materials of Aqueous Redox Flow Batteries” 10th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC10) 2025, Hanoi, 10/25, 2025.
K. Akahori, A. Okazawa, M. Okubo “Iron-Terpyridine Complexes with Hydrophilic Side Chains as Catholytes for Aqueous Redox Flow Batteries” 10th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC10) 2025, Hanoi, 10/25, 2025.
R. Ichikawa, Y. Igarashi, K. Kawai, A. Okazawa, M. Okubo “Controlling Crystallization of Prussian Blue Analogues for Sodium Ion Battery Cathode Materials” 10th International Conference on Sodium Batteries (ICNaB) 2025, Sydney, 10/8, 2025.

S. Lyu, C. C. Lin, D. Y. W. Yu, S. Kajiyama, M. Okubo “Surface Modification of O3-type Sodium Layered Oxides for Improvement of Safety of Sodium-Ion Batteries” 10th International Conference on Sodium Batteries (ICNaB) 2025, Sydney, 10/8, 2025.
R. Ichikawa, Y. Igarashi, K. Kawai, A. Okazawa, S. Kajiyama, M. Okubo “Morphological Control of Prussian Blue Analogues for Sodium-Ion Battery Cathodes” International Society of Electrochemistry, 76th Annual Meeting, Mainz, 9/11, 2025.
A. Okazawa, T. Kakuchi, K. Akahori, M. Okubo “Multi-Componentization of Active Materials for Redox Flow Batteries” International Society of Electrochemistry, 76th Annual Meeting, Mainz, 9/9, 2025.
M. Kawaguchi, A. Okazawa, M. Okubo “Stabilization of Anthraquinone Derivatives for Anolytes of Aqueous Redox Flow Batteries” International Society of Electrochemistry, 76th Annual Meeting, Mainz, 9/9, 2025.
A. Watanabe, M. Fujita, K. Kawai, M. Okubo “MXene Nb2CTx for Negative Electrode Materials of All-Solid-State Batteries” International Society of Electrochemistry, 76th Annual Meeting, Mainz, 9/9, 2025.
宮崎達也, 梶山智司, 村上 諒, 南田充朝, 永田賢二, 吉川英樹, 大久保將史 “ベイズ推定を用いた電池内抵抗の時定数分布解析” 第51回固体イオニクス討論会, 東京, 11/26, 2025.
熊谷颯馬, 梶山智司, 大久保將史 “ナトリウムイオン電池負極材料への応用を志向した有機活物質の電極設計” 第51回固体イオニクス討論会, 東京, 11/27, 2025.
兄玉創志, 岡澤 厚, 大久保將史 “高配位鉄-クロム錯体系レドックスフロー電池の開発” 第66回電池討論会, 名古屋, 11/19, 2025.
岡澤 厚, 赤堀圭祐, 大久保將史 “ターピリジン鉄錯体を用いた水系フロー電池用の正極液開発” 第66回電池討論会, 名古屋, 11/19, 2025.
野村優貴, 川合航右, 藤田真輝, 山本和生, 平山 司, 大久保將史 “オペランド透過電子顕微鏡法によるMXene 負極のLi イオン貯蔵過程の動的観察” 第66回電池討論会, 名古屋, 11/19, 2025.
渡辺 愛, 藤田真輝, 市川理乃, 川合航右, 梶山智司, 大久保將史 “全固体電池におけるMXene Nb2CTxの充放電特性評価” 第66回電池討論会, 名古屋, 11/19, 2025.
S. Lyu, C. C. Lin, D. Yu, S. Kajiyama, M. Okubo “Surface modification of O3-type sodium metal oxides for sodium-ion battery cathodes” 第66回電池討論会, 名古屋, 11/18, 2025.
小沼諒人, 矢口 寛, 梶山智司, 大久保將史, 小林玄器 “O3 型 NaMO2 (M=Fe, Ni, Mn) へのフッ化物表面修飾がサイクル特性に与える影響” 第66回電池討論会, 名古屋, 11/18, 2025.
市川理乃, 五十嵐優太, 川合航右, 岡澤 厚, 梶山智司, 大久保將史 “ナトリウムイオン電池正極への応用を志向したプルシアンブルー類似体の結晶化制御と電極特性評価” 第66回電池討論会, 名古屋, 11/18, 2025.
渡辺 愛, 藤田真輝, 川合航右, 大久保將史 “全固体電池への応用を目指したMXene Nb2CTx負極の開発” 第26回化学電池材料研究会ミーティング, 東京, 6/11, 2025.
S. Lyu, C. C. Lin, D. Y. W. Yu, S. Kajiyama, M. Okubo “Surface modification of O3-type sodium layered oxides for sodium-ion battery cathodes” 第26回化学電池材料研究会ミーティング, 東京, 6/10, 2025.
市川理乃, 五十嵐優太, 川合航右, 岡澤 厚, 梶山智司, 大久保將史 “ナトリウムイオン電池正極への応用を目指したプルシアンブルー類似体の結晶化制御” 第26回化学電池材料研究会ミーティング, 東京, 6/10, 2025.

川合航右, 村上 諒, 南田充朝, 永田賢二, 吉川英樹, 大久保將史
“層状酸化物正極のサイクル劣化機構の解明における数理統計的アプローチ”
電気化学会 第92回大会, 東京, 3/20, 2025.

市川理乃, 五十嵐優太, 川合航右, 岡澤 厚, 梶山智司, 大久保將史
“ナトリウムイオン電池正極への応用を目指したプルシアンブルー類似体の結晶構造制御”
電気化学会 第92回大会, 東京, 3/18, 2025.

岡澤 厚, 川口桃佳, 川合航右, 大久保將史
“アントラキノン系レドックスフロー電池における側鎖の置換基効果”
電気化学会 第92回大会, 東京, 3/18, 2025.