

補助事業番号 2024M-556

補助事業名 2024年度 有機電極を用いた全固体空気二次電池 補助事業

補助事業者名 山梨大学 宮武健治

## 1 研究の概要

本研究は「イオン導電性の高分子電解質膜」と「有機化合物からなる負極」を活用すればこれまでの空気電池の課題を根本的に解決できるのではないかと、しかも全固体化と二次電池化も同時に達成できるのではないかと、とのアイデアに基づいた画期的な空気電池への挑戦である。具体的には、プロトンやアニオンを介してレドックス活性を示す有機化合物を電子導電材やイオン導電物質と組み合わせた負極、およびイオン導電性高分子薄膜を主な構成材料とする空気電池を構築し、その発電特性や充放電サイクル安定性を評価した。

## 2 研究の目的と背景

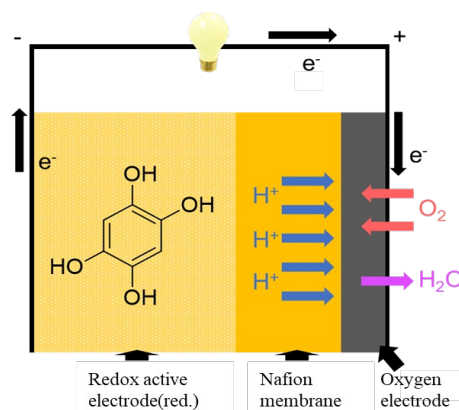
空気電池は正極活物質として空気中の酸素、負極活物質として金属を用いる電池である。燃料電池と同じ正極構造(ガス拡散電極)を持ち正極活物質を電池内に充填する必要が無いため、原理的に大容量化が可能で、一般的なりチウムイオン電池と比べてエネルギー密度を著しく大きくできることが期待できる。しかし二次電池化には技術的な課題が数多くあり、特に液体の電解質が劣化・蒸発あるいは漏れてしまったり、負極の構造変化(デンドライト結晶や不働態膜の形成)に伴う性能低下は解決が困難である。負極金属として、亜鉛、アルミニウム、マグネシウムなどが検討されているが、いずれも一次電池としての利用に留まっており二次電池化は達成できていない。

本補助事業の目的は、金属を用いることなく酸化還元活性な有機化合物から成る負極と申請事業者が開発新たに発案するイオン導電性高分子電解質膜を組み合わせた「全固体空気二次電池」の原理実証と高性能化のための課題を抽出することである。有機系電池と空気電池の利点を併せ持つ新しいエネルギーデバイスを切り拓く。

## 3 研究内容

レドックス活性有機化合物として2,5-ジヒドロキシ-1,4-ベンゾキノン(DHBQ)、固体電解質としてNafionを用いたSSABを構築した(Fig. 1)。また、DHBQを高分子化することによって性能が向上することを見出し、充放電特性、レート特性、サイクル安定性などの評価も行った。本研究ではSSABの原理を他のレドックス活性有機化合物でも検証するとともに、SSABの高性能化に向けた検討を行った。

有機レドックス電極(負極)がKetjen black(KB)



**Fig. 1** Schematic cell configuration of SSAB using DHBQ as the negative electrode and Nafion as the solid electrolyte.

カーボン、1, 4-Naphthoquinone (東京化成工業株式会社、NQ)、プロトン導電性高分子Nafion アイオノマーから成るセル「SSAB-NQ1」、「SSAB-NQ2」、「SSAB-NQ3」においてNQ極に用いたインクを作製した。酸素極触媒は、高比表面積を有するKBIにPtが高分散担持された市販の白金担持カーボンブラック (Pt/CB) 触媒 (田中貴金属工業、TEC10E50E) または黒鉛化処理を施されたKBIにPtを担持した白金担持黒鉛化カーボンブラック (Pt/GCB) 触媒 (田中貴金属工業、TEC10EA50E) を用いた。膜電極接合体用のプロトン導電性電解質膜には、Nafion NRE212 (Dupont社、膜厚50 μm) またはSPP-QP膜を用いた。触媒塗布膜の作製は、パルススワールスプレー法を用いて行った。

レドックス活性な有機化合物として1, 4-ナフトキノン (NQ) を用いた。NQはDHBQと同様に1分子当たり2電子、2プロトンのレドックス反応性を示す (Fig. 2)。SSAB-DHBQの開回路電圧は0. 80V、放電容量は73 mAh/g、クーロン効率は58%であったのに対し、SSAB-NQの開回路電圧は0. 88 V、放電容量は78 mAh/g、クーロン効率は85%であった。CV測定で

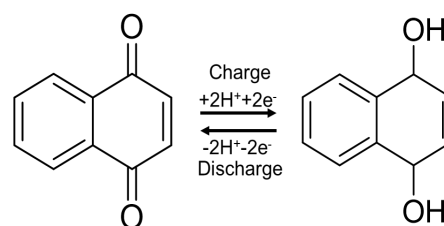


Fig. 2 Redox reaction of NQ.

観察された負極のレドックス電位はDHBQが0. 47 V (vs RHE)、NQが0. 34 V (vs RHE) であったことから、より卑なレドックス電位を持つNQを負極に用いたことで高起電力化を達成できた。また、SSAB-NQにおいてNafion膜よりもガスバリア性に優れるSPP-QP膜を用いたところ、正極から負極への酸素透過による負極活物質の直接酸化が抑制され、クーロン効率が95%にまで向上した。SSAB-NQセルのサイクル特性を評価したところ、100サイクル以上充放電を繰り返してもSSAB-NQセルのクーロン効率はほとんど変化せず95%以上を維持した。放電容量も大きな低下は認められず、NQを負極レドックス化合物として用いることにより、優れた安定性を達成できた。

#### 4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

現在社会で用いられている二次電池や空気二次電池に替わる新しい蓄電デバイスとして活用されることが期待できる。

#### 5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

これまで主に携わってきた燃料電池や水電解セルの研究とは異なり、負極に有機化合物を用いるというアイデアから派生した新しいエネルギーデバイスを開発することができた。

#### 6 本研究にかかわる知財・発表論文等

- (1) "High-performance anion exchange membrane water electrolyzers enabled by highly gas permeable and dimensionally stable anion exchange ionomers", F. Liu, K. Miyatake, M. Tanabe, A. M. A. Mahmoud, V. Yadav, L. Guo, C. Y. Wong, F. Xian, T.

- Iwataki, M. Uchida, K. Kakinuma, *Adv. Sci.*, 11, 2402969 (2024).
- (2) "Poly(arylene piperidinium) terpolymer membranes with dual piperidinium cations and semi-fluoroalkyl pendants for anion exchange membrane water electrolyzers", V. Yadav, K. Miyatake, A. M. A. Mahmoud, F. Liu, F. Xian, L. Guo, C. Y. Wong, T. Iwataki, M. Uchida, K. Kakinuma, *J. Mater. Chem. A*, 12, 25429-25441 (2024).
  - (3) "Polyphenylene-based Anion Exchange Membranes with Robust Hydrophobic Components Designed for High-performance and Durable Anion Exchange Membrane Water Electrolyzers Using Non-PGM Anode Catalysts", F. Liu, K. Miyatake, A. M. A. Mahmoud, V. Yadav, F. Xian, L. Guo, C. Y. Wong, T. Iwataki, Y. Shirase, K. Kakinuma, M. Uchida, *Adv. Ener. Mater.*, 14, 2404089 (2025).
  - (4) "Highly Gas Permeable Proton-conducting Ionomers Containing Cyclohexyl Groups: Synthesis, Properties and Applications in Fuel Cell Electrodes", Y. Zou, K. Miyatake, F. Liu, L. Guo, C. Y. Wong, A. M. A. Mahmoud, V. Yadav, F. Xian, *Macromolecules* 57, 9833-9840 (2024).
  - (5) "Effect of Ta-TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Anion Exchange Membranes: Improved Hydroxide Ion Conductivity and Mechanical Strength for Alkaline Water Electrolysis Cells", A. M. A. Mahmoud, K. Miyatake, K. Tsujii, K. Kakinuma, F. Liu, V. Yadav, F. Xian, L. Guo, C. Y. Wong, T. Iwataki, M. Uchida, *Macromol. Chem. Phys.* 225, 2400226 (2024).
  - (6) "All-Solid-State Rechargeable Air Batteries with Naphthoquinone-Based Negative Electrodes: Improved Performance and Cyclability", K. Miyatake, S. Wada, L. Guo, F. Xian, F. Liu, A. M. A. Mahmoud, V. Yadav, C. Y. Wong, *Energy Environ. Mater.*, 8, e12887 (2025).
  - (7) "Effect of biphenyl groups on the properties of poly(fluorenylidene piperidinium) based anion exchange membranes for applications to water electrolyzers", A. M. A. Mahmoud, K. Miyatake, F. Liu, V. Yadav, F. Xian, L. Guo, C. Y. Wong, T. Iwataki, M. Uchida, K. Kakinuma, *Polym. Chem.*, 13, 2358-2371 (2025).
  - (8) "Enhanced Performance of All-Solid-State Rechargeable Air Batteries with Redox-Active Naphthoquinone-Based Polymer Electrode", L. Guo, K. Miyatake, F. Xian, F. Liu, A. M. A. Mahmoud, V. Yadav, C. Y. Wong, *Sustainable Energy Fuels*, 9, 4882-4888 (2025).

(1)補助事業により作成したもの

なし

(2)(1)以外で当事業において作成したもの

<https://doi.org/10.1002/advs.202402969>

<https://doi.org/10.1039/d4ta03630a>

<https://doi.org/10.1002/aenm.202404089>

<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.4c02192>

<https://doi.org/10.1002/macp.202400226>

<https://doi.org/10.1002/eem2.12887>

<https://doi.org/10.1039/d5py00210a>

<https://doi.org/10.1039/d5se00825e>

## 8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 山梨大学 クリーンエネルギー研究センター  
(ヤマナシダイガク クリーンエネルギーケンキュウセンター)

住 所： 〒400-8510

山梨県甲府市武田4-4

担 当 者： 教授 宮武健治(ミヤタケケンジ)

担当部署： 燃料電池研究部門

E-mail: [miyatake@yamanashi.ac.jp](mailto:miyatake@yamanashi.ac.jp)

URL: <https://www.fcgroup.yamanashi.ac.jp/>