

## Press RELEASE ご取材案内

配布先：文部科学記者会、科学記者会、山梨県政記者クラブ  
報道各社：科学部・社会部 ご担当者各位

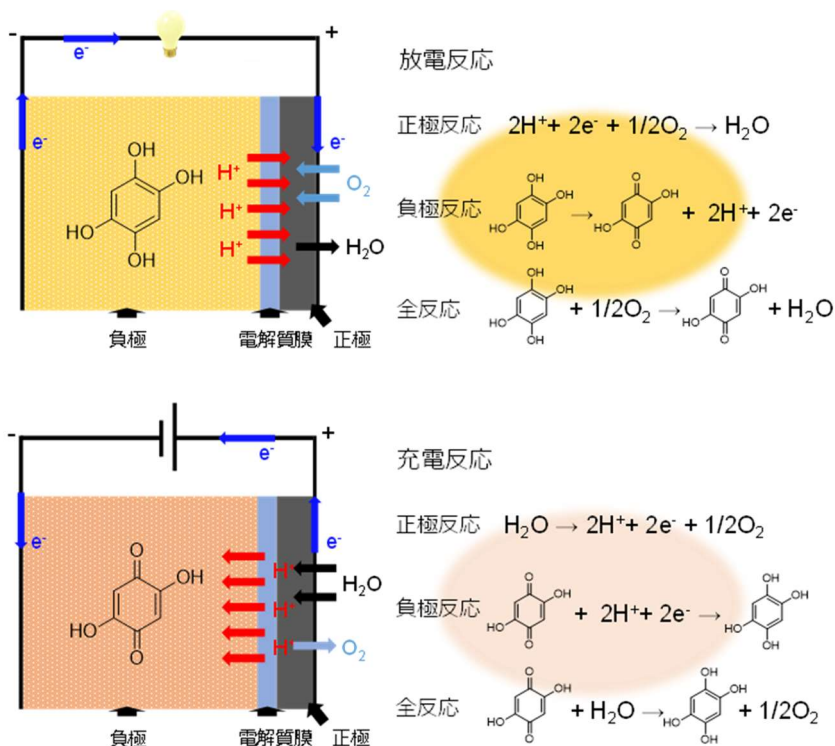
2023年5月19日

山梨大学  
早稲田大学

### 繰り返し充放電可能な全固体空気二次電池を開発 ～高分子電解質膜と酸化還元活性な有機化合物を組み合わせる～

#### 発表のポイント

- 水素イオン（プロトン）を可逆的に取り込みできる有機化合物とプロトン伝導性の高分子薄膜を組み合わせて、繰り返し充放電できる全固体空気二次電池を開発した。
- 一定速度（放電レート 15C）における発電で、30 サイクル繰り返し充放電可能なことを確認した。
- 小型軽量で液漏れや発火の危険性がなく折り曲げても使える可能性があるため、モバイル機器などへの応用が期待できる。



山梨大学クリーンエネルギー研究センター・早稲田大学理工学術院の宮武 健治（みやたけ けんじ）教授、早稲田大学理工学術院の小柳津 研一（おやいづ けんいち）教授らの研究グループは、水素イオン（プロトン）を可逆的に取り込みながら酸化還元反応する有機化合物とプロトン伝導性の高分子薄膜を組み合わせることにより、繰り返し充放電することができる「全固体空気二次電池」を開発しました。

空気電池<sup>\*1</sup>は空気中の酸素（正極活物質）と金属（負極活物質）、イオン伝導性の電解質から構成される電池ですが、多くの場合液体電解質を用いているため、液体の漏れや蒸発、発火など安全性に課題があります。また、負極活物質が酸素や水分により劣化することも課題となっています。本研究により、プロトン伝導性高分子薄膜<sup>\*2</sup>を電解質に、酸化還元活性な有機化合物を負極活物質に用いることで、可搬性と安全性に優れ、繰り返し充放電して使用することができる全固体空気二次電池の開発に成功しました。一定速度（放電速度 15C）における発電実験で、30 サイクル繰り返し充放電が可能であることも確認

されました。今後、構成材料の高性能化・最適化や耐久性などを改善することで、携帯電話や小型電子デバイスなどモバイル機器用の電源として応用できる可能性があります。

本研究成果は、2023年5月16日（火）にドイツ化学会が発行するハイインパクトの学術雑誌『Angewandte Chemie International Edition』のオンライン版で公開されました。

【論文情報】

雑誌名：Angewandte Chemie International Edition

論文名：All-Solid-State Rechargeable Air Batteries Using Dihydroxybenzoquinone and Its Polymer as the Negative Electrode

DOI：10.1002/anie.202304366

(1)これまでの研究で分かっていたこと

繰り返し充放電が可能な二次電池は携帯機器や電気自動車など様々な分野に応用されており、小型軽量化、高容量化、低コスト化を目指した研究が世界的に活発に進められています。なかでも正極の活物質に空気中の酸素を使う空気二次電池は、他の二次電池と比べて著しく高い理論エネルギー密度を持つことから注目を集めています。

これまでの空気二次電池は負極活物質としてリチウムなどの金属、電解質として非水系の有機電解質溶液が主に用いられていますが、負極活物質の劣化や電解液の漏れ出しなど多くの課題があります。固体電解質を用いた全固体空気電池も提案されていますが、負極の課題は解決されていません。

最近、負極活物質に酸化還元活性な有機化合物を用いた空気二次電池がいくつか開発されました（Li et al., Chem, 5, 2159-2170, 2019; Oyaizu et al., Chem. Commun., 56, 4055-4058, 2020）が、高分子電解質膜との組み合わせによる全固体空気二次電池はこれまで存在していませんでした。

(2)今回の研究で新たに実現しようとしたこと、明らかになったこと

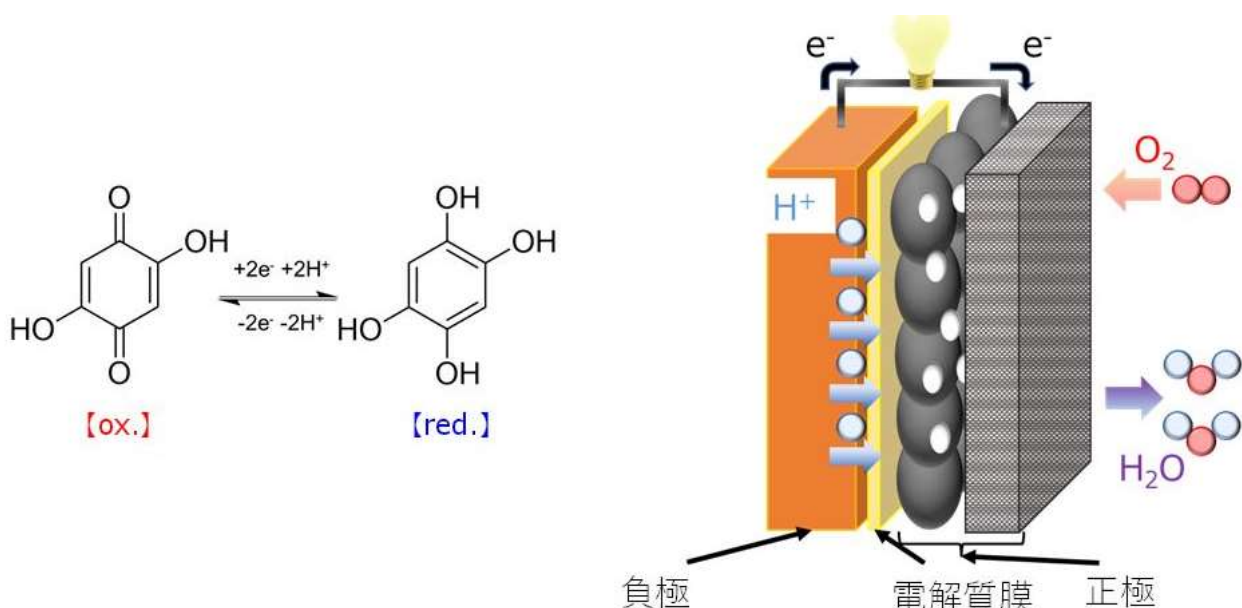


図1：本研究で開発した全固体空気二次電池の概念図。負極活物質にジヒドロキシベンゾキノンまたはその高分子体、電解質膜にプロトン伝導性高分子ナフィオンを用いることで、薄型で安全な全固体空気二次電池を構築出来る。

有機化合物を用いた電極と固体電解質から成る空気二次電池に挑戦しました。負極活物質としてプロト

ンを取り込みながら酸化還元活性を示す有機レドックス化合物（ジヒドロキシベンゾキノン<sup>※3</sup>およびその重合体）、電解質としてプロトン伝導性高分子薄膜（ナフィオン）、正極として白金触媒を含むガス拡散電極（活物質は酸素）を組み合わせた全固体空気二次電池の可能性を検討し、その結果、原理の実証に成功しました。

### (3)今回、新しく開発した手法

負極活物質であるジヒドロキシベンゾキノンの酸化還元反応を促進し、電解質膜との界面でのプロトン移動を円滑に進めるために、電子伝導性材料（カーボン粉末）とプロトン伝導性高分子（ナフィオン）を混合した負極構造を設計・構築しました。電流電位測定により負極での反応とその可逆性を確認し、充放電、レート特性、サイクル特性を評価しました。さらにジヒドロキシベンゾキノンを高分子化したところ負極活物質の利用率が40%以上向上し、全固体空気二次電池の容量も6倍以上向上することを見出しました。

本研究により開発した「全固体空気二次電池」は繰り返して充放電することができ、一定速度（放電レート15C）における発電で、30サイクル充放電が可能です。

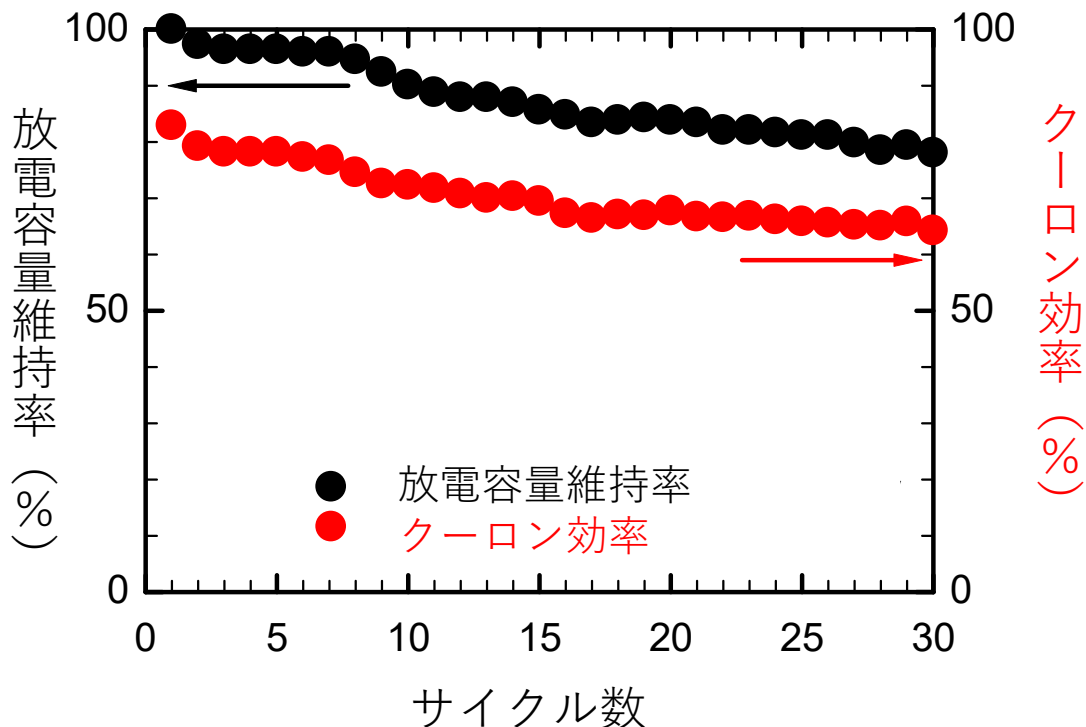


図2：高分子化したジヒドロキシベンゾキノンを負極活物質に用いることにより、30回繰り返して安定に充放電出来る（クーロン効率は充電容量に対する放電容量の比率）。

### (4)研究の波及効果や社会的影響

リチウムイオン二次電池の性能や耐久性は日々向上していますが、リチウム資源は限られており、また、液体電解質を用いた課題（漏れ出し、蒸発、発火の危険性、など）は本質的に解決が困難です。本研究で開発した全固体空気二次電池は安全な有機レドックス化合物とプロトン伝導性高分子薄膜を用いており、これら物質はそもそも水分が含まれた状態で用いており水や酸素で電極が劣化することが無く、極めて安全性に優れています。また、高分子化合物の特徴を活かしてフレキシブルなデバイスにできる可能性もあります。今後、構成材料の高性能化・最適化や耐久性などを改善することで、携帯電話や小型電子デバイスなどモバイル機器用電源としての応用が期待されます。

## (5)今後の課題

酸化還元電位がより卑（マイナス）な有機レドックス化合物を用いることにより電池電圧を高くしたり、負極中の活物質を安定化させてレート特性やサイクル特性を改善することで、二次電池としての特性を一層向上させたいと考えています。

## (6)研究者のコメント

空気二次電池は二次電池と燃料電池の利点を兼ね備えた次世代のエネルギーデバイスとして期待されていますが、性能や安全性に関する技術的な課題が多く実用化されている例は限られています。本研究により、有機負極活物質と高分子電解質から成る全固体空気二次電池の開発に成功し、小型軽量化、高容量化、高安全性を兼ね備えた新しいタイプの空気二次電池の可能性を示すことができました。他方、今回の成果はまだ原理実証の段階であり電池電圧やレート特性、サイクル特性は改善の余地がありますので、今後、全固体空気二次電池の実用化に向けた追求を継続していきたいと考えています。

## (7)用語解説

### ※1 空気電池

正極活物質として空気中の酸素を用いる電池。多くの場合、負極には金属が用いられている。電池内部に正極活物質を内蔵する必要が無いため、原理的に大きなエネルギー密度を持つという特徴がある。

### ※2 プロトン伝導性高分子薄膜

スルホン酸基などの酸性基を含む高分子から成る膜。燃料電池などの電気化学デバイスの固体電解質として用いられている。

### ※3 ジヒドロキシベンゾキノン

水酸基が2つ置換されたベンゾキノン。酸性条件下で酸化還元活性を示す。

## (8)論文情報

雑誌名 : Angewandte Chemie International Edition

論文名 : All-Solid-State Rechargeable Air Batteries Using Dihydroxybenzoquinone and Its Polymer as the Negative Electrode

執筆者名(所属機関名) : Makoto Yonenaga (米長 諒) \*、Yusuke Kaiwa (海和 雄亮) \*\*, Kouki Oka (岡 弘樹) \*\*, Kenichi Oyaizu (小柳津 研一) \*\*, Kenji Miyatake (宮武 健治) \*, \*\*

\* 山梨大学 クリーンエネルギー研究センター

\*\* 早稲田大学 先進理工学部 応用化学科

掲載日時 : 2023年5月16日(火)

掲載 URL : <https://doi.org/10.1002/anie.202304366>

DOI : 10.1002/anie.202304366

## (9)研究助成

研究費名：科学研究費補助金 新学術領域研究「ハイドロジェノミクス」(研究領域提案型)

研究課題名：高速移動水素による次世代創蓄電デバイスの設計

研究代表者名(所属機関名)：宮武 健治(山梨大学)

研究分担者名(所属機関名)：小柳津 研一(早稲田大学)

研究費名：科学研究費補助金 基盤研究(B)

研究課題名：全固体空気二次電池の創製：原理実証と有機負極活物質の検討

研究代表者名(所属機関名)：宮武 健治(山梨大学)

研究費名：データ創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト

研究課題名：再生可能エネルギー最大導入に向けた電気化学材料研究拠点(DX-GEM)

研究代表者名(所属機関名)：宮武 健治(山梨大学)

### 【研究内容に関するお問い合わせ先】

山梨大学クリーンエネルギー研究センター・早稲田大学理工学術院

教授 宮武 健治

Tel:055-220-8707 E-mail:miyatake@yamanashi.ac.jp

Tel:03-6273-9470 E-mail:kmiyatake@aoni.waseda.jp

早稲田大学理工学術院

教授 小柳津 研一

Tel:03-5286-3214 E-mail:oyaizu@waseda.jp

### 【発信元】

山梨大学総務企画部総務課広報企画室

Tel:055-220-8006 E-mail:koho@yamanashi.ac.jp

早稲田大学広報室広報課

Tel:03-3202-5454 E-mail:koho@list.waseda.jp