

水系レドックスフロー電池用の高濃度鉄錯体電解液の開発

所属： 早稲田大学 先進理工学部 電気・情報生命工学科

助成対象者：岡澤 厚

概要

資源制約フリーで高い酸化還元電位を有するターピリジン鉄錯体について、水系レドックスフロー電池の正極液活物質として利用を検討し、水への溶解度向上を目指した研究を行った。カチオン性側鎖置換基を導入したターピリジン鉄錯体では溶解度の向上は見られず、親水性部分の割合が小さいと有効的に溶媒和エネルギーが働くことが分かった。一方で、対イオンを変えた錯体では、融点と溶解度の間に強い相関がみられた。単結晶構造解析から、溶解度の高い化合物では分子間の相互作用ネットワーク形成がなく、結晶状態の不安定化が溶解度向上に重要であることを明らかにした。

abstract

Iron-terpyridine complexes are suitable as catholyte active materials in aqueous redox flow batteries because they are free from resource constraints and possess high redox potentials. To improve their water solubility, we introduced cationic side chains into the complexes, but no significant increase of solubility was observed. This result suggests that a small proportion of hydrophilic moieties leads to insufficient solvation energy. When varying the counter anions, solubility showed a strong correlation with melting point. Single-crystal structural analysis revealed a lack of intermolecular interaction networks in a highly soluble complex, indicating that destabilization of the crystalline state is crucial for improving solubility.

研究内容

[背景]

太陽光・風力といった間欠性の再生可能エネルギーを電力系統へ大量導入するためには、大規模蓄電池システムが必要となる。レドックスフロー電池（図 1 a）はその候補のひとつであるが、現行のフロー電池はレアメタルで価格変動が大きいバナジウムを使用していることが、普及を妨げる主因となっている。そのため、近年では有機物や遷移金属錯体が活物質として注目され、研究開発が進められてきている。特に、資源の持続性とコストの観点から鉄を使った活物質は重要な開発項目であるといえる。正極液に着目すると、ターピリジン鉄錯体は水の電位窓限界に近い高い酸化還元電位（約 1.0 V vs SHE）を有しており、水系レドックスフロー電池の正極液活物質の候補になり得る（図 1 b）。しかし、電池のエネルギー密度に直結する溶解度は 1 M 以下と低いことが大きな課題である。

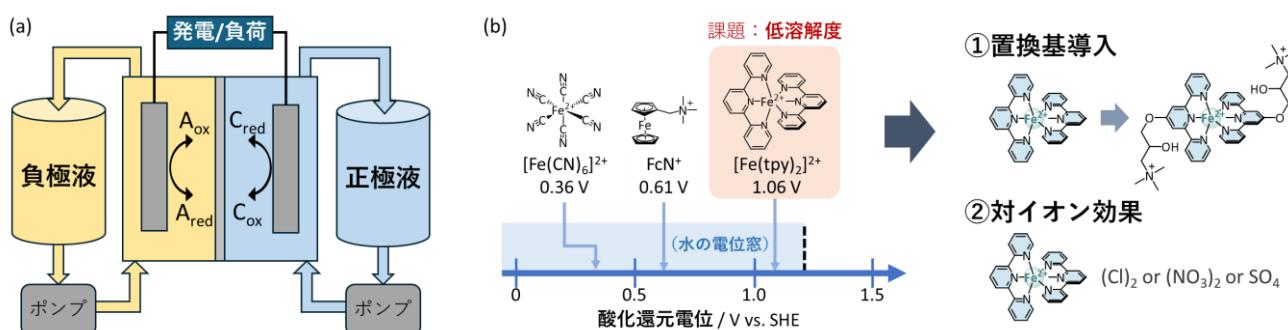


図 1 . (a) レドックスフロー電池の模式図。(b)本研究の背景と目的の模式図。

[目的]

そこで、①ターピリジン配位子へ極性置換基を導入した鉄錯体を新規に開発、②無置換体の錯体を含め対イオン効果の検討、によってターピリジン鉄錯体の水溶性向上を目指した研究を行った。単一の対イオンが溶解度に与える影響を調べるために、Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ 塩のターピリジン鉄錯体で系統的に調べた。続いて、極性置換基としてトリメチルアンモニウム基を持つ側鎖をターピリジン配位子へ導入し、これを用いた新規鉄錯体を合成した。置換基導入した錯体でも同様に溶解度の対アニオン依存性を調べ、対イオンの違いによって溶解度にどのような影響が及ぶかを結晶構造と融点の観点から検討した（図 1 b）。

[結果]

tpy 鉄錯体の Cl 塩および SO₄ 塩は、対応する鉄原料と配位子の錯形成反応によって直接合成した。NO₃ 塩は、Cl 塩と Ag(NO₃) を化学量論比 1:2 で混合することで、難水溶性 AgCl を沈殿させて対イオンを交換する方法（複分解反応）によって得られた。トリメチルアノニウム基を持つ側鎖をターピリジン配位子 Dextpy は図 2 に示す反応で合成した。

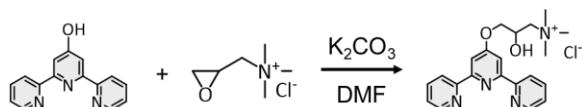


図 2 . Dextpy 配位子の合成スキーム。

Dextpy 鉄錯体の SO₄ 塩も複分解反応を利用して合成した。Dextpy 配位子は Cl 塩として得られるため、まず鉄錯体も [Fe(Dextpy)₂](Cl)₄ として合成し、続いて Ag₂(SO₄) と複分解反応させることで [Fe(Dextpy)₂](SO₄)₂ を得た。

得られた各錯体の水への溶解度を紫外可視吸収スペクトル法による検量線を用いた方法で測定した。結果を図 3 a および b に示す。tpy 錯体において、Cl 塩および SO₄ 塩は 0.5 ~ 0.6 mol/L 程度の溶解度を示し、NO₃ 塩では一桁低い溶解度を示した。水溶性置換基の導入に反して、Dextpy 錯体では溶解度は低い結果であった。

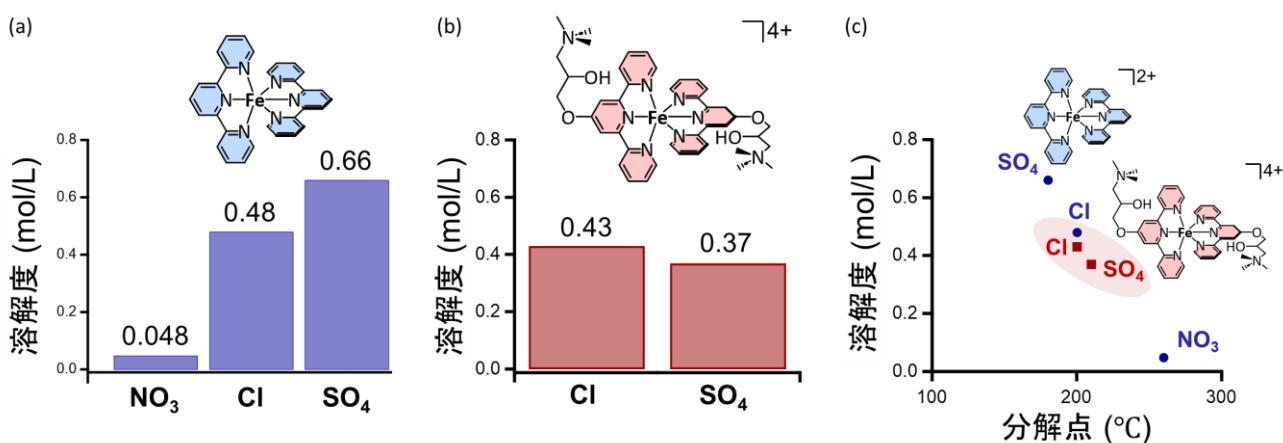


図 3 . 錯体 [Fe(L)]X (L = (a) tpy, (b) Dextpy; X は対アニオン) の各塩に対する水への溶解度。
(c) 溶解度と分解点（融点）との相関。

結晶状態を明らかにするため、水溶媒中から再結晶させて得た単結晶について X 線結晶構造解析を行った。tpy 鉄錯体の各塩に対するパッキングの様子を図 4 に示す。Cl 塩およ

び NO_3 塩では、錯体分子間に van der Waals 半径和より短い $\pi-\pi$ 相互作用および C-H $\cdots\pi$ 相互作用による二次元的なネットワークが確認された。一方で、 SO_4 塩には錯体分子の間に強い分子間相互作用はなく、相対的に結晶状態のエネルギーが高いことが示唆された。そこで、TG-DTA 測定によって錯体の融点（分解点）を求めた結果、予想通り SO_4 塩は約 180 °C と最も融点が低かった。反対に溶解度の低かった NO_3 塩の融点は 260 °C 付近と高く、融点と溶解度の間に良い相関がみられた（図 3 c）。

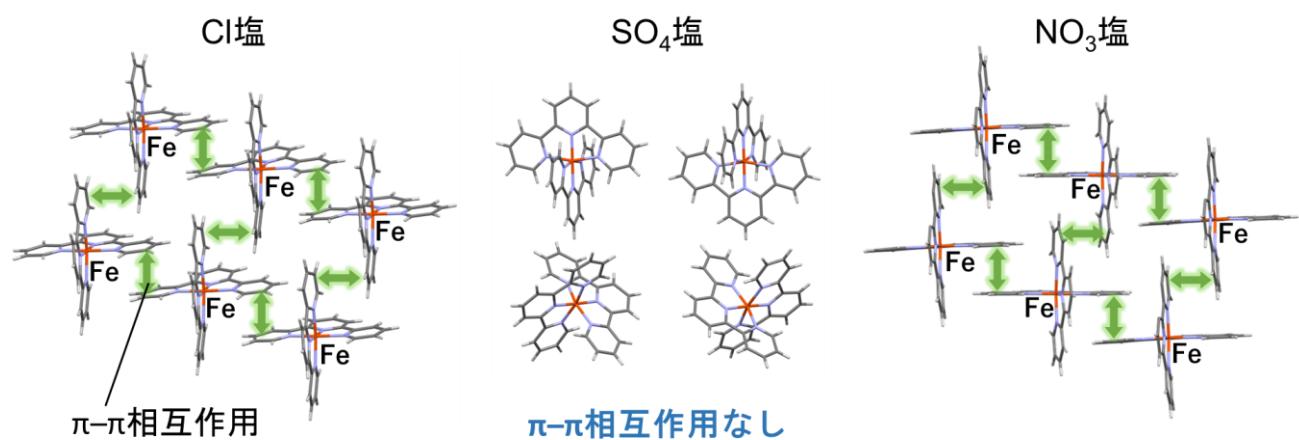


図 4. $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]\text{X}$ ($\text{X} = (\text{a}) 2\text{Cl}, (\text{b}) \text{SO}_4$, and (c) 2NO_3) の単結晶中のパッキングの様子。対イオンおよび結晶溶媒は省略。

以上の結果から、ターピリジン鉄錯体の溶解度向上には広い親水性置換基の導入が必要であることが分かった。また、対イオンの変更によって溶解度が大きく変化することが分かった。ターピリジン鉄錯体では融点と溶解度の間に強い相関がみられたことから、溶媒和の効果よりも結晶状態の安定性が溶解度の主因だといえる。

[今後]

トリメチルアンモニウム基を持つ側鎖を導入した錯体では予想に反して、無置換錯体よりも溶解度は下がった。Dextpy 錯体でも主に、結晶状態の安定性が溶解度に強く関係していたため、より広い親水性部位を導入することで溶媒和エネルギーの獲得を目指す必要がある。また、今回は対イオン効果について明らかにしてきたが、さらに対イオンを混合することで溶解度が向上する「異種イオン効果」の利用を検討していく。

本助成に関わる成果物

[口頭発表]

1. A. Okazawa, "Solubility-Enhanced Iron Complex Posolytes for Non-aqueous Redox Flow Batteries", The 12th Singapore International Chemistry Conference (SICC-12), Dec. 2025, (Invited).
2. A. Okazawa, T. Kakuchi, K. Akahori, K. Kawai, M. Okubo, "Solubility-Enhanced Iron Complex Posolytes for Redox Flow Batteries", PRiME2024, Oct. 2024.
3. M. Okubo, A. Okazawa, "Iron-based catholytes for redox-flow batteries", International Symposium on the Industrial Applications of the Mossbauer Effect (ISIAME2024), Sep. 2024, (Invited).
4. A. Okazawa, K. Akahori, T. Kakuchi, K. Kawai, M. Okubo, "Solubility improvement of terpyridine iron complexes and its application to posolytes of redox flow batteries", 錯体化学会第 74 回討論会, Sep 2014.