

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	イオン液体を電解質としたレドックスフロー電池の活物質としてのFe(II,III)錯体に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	寺本一憲
Author(English)	Kazunori Teramoto
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第4124号, 授与年月日:2016年3月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:池田 泰久,加藤 之貴,塚原 剛彦,鷹尾 康一郎,河合 明雄
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第4124号, Conferred date:2016/3/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(論文博士)

論文要旨 (和文2000字程度)

報告番号	乙 第 号	氏 名	寺本 一憲
(要 旨) 論文題目：イオン液体を電解質としたレドックスフロー電池の活物質としてのFe(II, III)錯体に関する研究 ベース電源である原子力発電は、火力や揚水発電と組み合わせることで50 %近い昼夜間電力需要変動に対応して来た。しかし、エネルギーコスト削減および地球温暖化対策として火力発電に要する化石燃料消費の低減は社会目標であり、一方立地条件が限られる揚水発電はもはや国内で新設が困難になりつつある。原子力発電にとって、今後揚水発電に代わる電力貯蔵技術の開発推進は不可欠と言える。また、エネルギーソースの多様化の流れの中で、出力調整が不可能ともいえる再生可能エネルギー発電の増加により、電力貯蔵技術・システム開発の重要性がさらに増している。 この電力貯蔵手段の一つとして、比較的に技術完成度の高い蓄電池が着目されてきた。電力貯蔵に適した蓄電池系の一つが、レドックスフロー電池 (RFB) であり、現在最も商業化が進み実用化プラントが稼働しているのがバナジウム系レドックスフロー電池 (V-RFB) である。しかし、V-RFBの電解液が硫酸酸性であることからセパレータや電極、電池構造材が腐食され易いことや、大量の強酸溶液の危険性が課題になっている。イオン液体 (IL) をRFB電解液溶媒として用いることができれば、電池部品材料の腐食や取扱安全性の問題は解決され、小規模分散蓄電が可能となる。本研究では、Fe(II, III)錯体をILに溶解した溶液の電気化学測定により、これら溶液系のRFB電解液としての可能性を研究・評価した。 本論文は6章からなり、以下にその概要を示す。 第1章「序論」では、RFBの原理と歴史について述べ、その中でも電力貯蔵に適したV-RFBについて概説した。その上で、ILを電解液溶媒とし金属錯体活物質と組み合わせることで、現行V-RFBの技術課題を解決した新RFB系の提案が本研究の目的であることを述べた。 第2章「Fe(II)-bpy, phen, terpy 錯体の[BMI][Tf₂N]中での電気化学特性」では正極活物質候補として、キレート化による錯体構造の安定化と強い配位子場により高電位が見込まれるFe(II) - ビピリジン(bpy)、フェナンスロリン(phen)、ターピリジン(terpy) 錯体を合成した。 この三錯体を典型的なIL の一つである1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imide ([BMI][Tf₂N]) に溶解し、溶液の紫外可視吸収スペクトル測定から、錯体の溶存構造が六配位・八面体であることを確認した。また、Fe(II)-bpy, -phen, -terpy錯体のサイクリックボルタメトリー (CV) より、いずれの鉄錯体においても1 V (vs. Ag/AgCl) 近辺でFe(II)/(III)の準可逆的酸化還元反応が起こることを見出した。さらに、クロノアンペロメトリー (CA) により求めた三錯体の拡散定数 (D) が$3\sim9\times10^{-7}$ cm² s⁻¹であり、かつCV解析から求めた標準速度定数 (k^0) が$3\sim6\times10^{-3}$ cm s⁻¹の範囲にあった。V-RFBの正極活物質であるV(IV)/V(V)の酸溶液中での$D = 3.9\times10^{-6}$ cm² s⁻¹および$k^0 = 8.5\times10^{-4}$ cm s⁻¹の文献値と			

比較すると、三鉄錯体とも D 値は一桁小さいが k^0 値は逆に数倍大きいことを見出した。

以上の電気化学パラメータから、運転温度を高く設定し強制対流を強めて D 値の小ささを補えば、V-RFBと類似の電池仕様でIL に鉄錯体を溶解した電解液のRFBが構成可能であるとの結論を得た。

第3章「正極活物質候補Fe(II)-bpy,terpy錯体の[Hbet][Tf₂N] 中での電気化学特性」では、2章で合成した鉄錯体を陽イオンとしてベタイニウム [(CH₃)₃NCH₂COOH]⁺ ([Hbet]⁺ と略記) を用いたIL ([Hbet][Tf₂N]) に溶解した溶液の電気化学測定を行った。[Hbet][Tf₂N]は、金属イオンや酸化物を溶解する能力を持つ溶媒抽出用ILとして開発され、また原材料が広く天然に存在する植物由来であることから、低価格化が見込めるILとしても期待されている。純粋な[Hbet][Tf₂N]は室温では固体だが、水を10 wt%以上加えると急激に粘度が低下し、室温で溶媒として使用可能になる。ILが持つ基本的な安全性に加えて、適度な粘性や金属イオンの溶解性、また将来的な材料コストの観点から、本研究ではRFB電解液溶媒として11wt%の水を加えた[Hbet][Tf₂N] ([Hbet][Tf₂N]/11wt%H₂Oと表記) を選択した。

[Hbet][Tf₂N]/11wt%H₂O にFe(II)-bpyおよび Fe(II)-terpy錯体を溶解した溶液のCVより、0.9 V (vs. Ag/AgCl) 近辺でFe(II)/(III)の準可逆的酸化還元反応が起こることを見出した。2章と同様に、Fe(II)-bpyとFe(II)-terpy 錯体溶液のCAおよびCV解析から、 D 値がそれぞれ $2.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $1.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 、 k^0 値が $6 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$, $1.1 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ であることを見出した。V-RFBの正極活物質溶液V(IV)/V(V) の D および k^0 の文献値と比較すると、[Hbet][Tf₂N]/11wt%H₂O 中でFe(II)-bpy錯体の D 値はV-RFB系に対して一桁小さく、 k^0 値はほとんど等しいという、2章と類似した結果となる。

Fe(II)-terpy 錯体溶液の D 値は予想と異なる結果となり、IL/H₂O 系溶媒構造固有の現象ではないかと推定した。

第4章「負極活物質候補Fe(III)-edta錯体の [Hbet][Tf₂N]中での電気化学特性」では、3章と同じ電解液溶媒の[Hbet][Tf₂N]/11wt%H₂OにFe(III)-edta (ethylenediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate) 錯体を溶解した溶液のCV測定を行い、0.15 V (vs. Ag/AgCl) 近辺でFe(II)/(III)の準可逆的酸化還元反応が起こることを見出した。電位走査速度を速くすると0.5 V 付近の第二酸化ピークが顕著となり、酸化還元機構としてEC反応が関与することがFe(II)-bpy錯体溶液系と異なることを明らかにした。

3章と同様に、Fe(III)-edta 錯体溶液のCAおよびCV解析から、 $D = 2.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 、 $k^0 = 2.3 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ が得られた。V-RFBの負極活物質溶液V(II)/V(III) の $D = 2.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ および $k^0 = 5.3 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ の文献値と比較すると、[Hbet][Tf₂N]/11wt%H₂O 中でFe(III)-edta錯体の D 値はV-RFB系に対して一桁小さく、 k^0 値はほとんど等しいという、2章3章と同様の結果を得た。

第5章「電池特性評価」では、[Hbet][Tf₂N] /11wt%H₂Oを共通電解液溶媒とし、正極活物質にFe(II)-bpy錯体、負極活物質にFe(III)-edta 錯体を用いた簡易的テストセルを組立て、充放電特性を評価した。充電電位0.8 V, 放電電位0.5 V の充放電カーブが得られ、活物質の充放電容量利用率が50% 程度であるとの結果を得た。

第6章「総括」では、各章において得られた結果を総括し、本論文の結論とした。

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(論文博士)

論文要旨 (英文)

(300語程度)

(Summary)

報告番号	乙 第	号	氏 名	寺本 一憲
------	-----	---	-----	-------

(要 旨)

Title: Studies on Fe(II,III) Complexes as Active Materials in Redox-flow Battery Using Ionic Liquids as Electrolyte

It is necessary to develop a new technology for electricity storage for the load leveling. For the purpose, the redox-flow batteries (RFBs) are suitable for electricity storage applications.

Electrochemical properties of solutions prepared by dissolving Fe(II,III) complexes in ionic liquids (ILs) have been studied using cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA) to find active materials for a novel RFB which is more safe and cheaper than current vanadium RFB. In the current vanadium RFB, concentrated sulfuric acid solution has been used as the electrolyte.

The reversibility of the redox reactions of Fe(II or III) complexes in ILs was evaluated with CV, and the diffusion coefficients (D) and the standard rate constants (k^0) for the redox reactions were estimated by CV and CA. Comparing with the D and k^0 values for the redox reactions of vanadium ions in 1 M H_2SO_4 , which is the cathode or anode electrolyte of the current vanadium-RFB, the D values for Fe complexes in ILs are 10 times smaller than that of vanadium system in 1 M H_2SO_4 , while the k^0 values are same order of magnitude. From these electrochemical parameters, it is suggested that the solution of ILs dissolving Fe complexes will be possible to function as a cathode or anode electrolyte of RFB, if the poor diffusivity is enhanced by increasing temperature and/or intensity of forced convection.

Furthermore, the charge/discharge performances were tested by trial redox battery with the betainium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([Hbet][Tf₂N]) (H₂O content: 11wt%) solution dissolving Fe(II)-bipyridine complexes as a cathode electrolyte and Fe(III)-edta (ethylenediamine- N,N,N',N' -tetraacetate) complexes as an anode electrolyte. The charge voltage was 0.8 V and the discharge voltage was about 0.5 V. A coulombic efficiency keeps about 50% after 3 times charge/discharge cycle. These electrolytes are the candidate for a novel RFB which is available for general uses.

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).