

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

(2000字程度)

報告番号	乙 第 号	学位申請者	寺本 一憲	
論文審査員	氏 名	職 名	氏 名	職 名
	主査 池田 泰久	教授	河合 明雄 (化学専攻)	准教授
	加藤 之貴	教授		
	塚原 剛彦	准教授		
	鷹尾 康一朗	准教授		

本論文は、「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」と題し、6章より構成されている。

第1章「序論」では、ベース電源としての原子力発電の重要性を述べるとともに、電力需要変動への対応に適した技術として、レドックスフロー電池(RFB)を挙げ、その原理と歴史について概説している。その中で、特に実用化されているバナジウム系 RFB(V-RFB)について課題を整理し、その上でイオン液体(IL)を電解液溶媒とし、Fe(II, III)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 系の提案が可能と期待されることを述べ、本研究の目的と意義を示している。

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、これら Fe(II)錯体を典型的な IL の一つである 1-butyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyle)imide ([BMI][Tf₂N]) に溶解した溶液のサイクリックボルタメトリー(CV)及びクロノアンペロメトリー(CA)測定を行い、いずれの Fe(II)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、25 °Cにおける拡散係数(D)及び標準速度定数(k⁰)が、それぞれ(3~9) × 10⁻⁷ cm² s⁻¹、(3~6) × 10⁻³ cm s⁻¹の範囲であることを明らかにしている。また、V-RFB の正極活物質である V(IV)/V(V)の酸溶液中での D 値(3.9 × 10⁻⁶ cm² s⁻¹ at 25 °C)及び k⁰ 値(8.5 × 10⁻⁴ cm s⁻¹ at 25 °C)と比較して、いずれの Fe(II)錯体ともに、D 値は一桁小さいが k⁰ 値は逆に数倍大きいことを見出し、これらパラメータから、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 Fe(II)錯体を溶解した電解液からなる RFB が構成可能であると提案している。

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、天然物に由来することから、[BMI][Tf₂N]より安価で安全性の向上が期待される[Hbet]⁺([(CH₃)₃NCH₂COOH]⁺)を陽イオンとする IL(含水率 11 wt% : [Hbet][Tf₂N]/11wt%H₂O と略)に Fe(II)-bpy 及び Fe(II)-terpy 錯体を溶解した溶液の CV 及び CA 測定を行い、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、D 値(at 25 °C)がそれぞれ 2.7 × 10⁻⁷ cm² s⁻¹ と 1.8 × 10⁻⁶ cm² s⁻¹、k⁰ 値(at 25 °C)がそれぞれ 6 × 10⁻⁴ cm s⁻¹ と 1.1 × 10⁻³ cm s⁻¹であることを明らかにしている。また、V-RFB の正極活物質溶液 V(IV)/V(V)の D 値及び k⁰ 値と比較して、[Hbet][Tf₂N]/11wt%H₂O 中での Fe(II)-bpy 錯体の D 値は一桁小さいが k⁰ 値はほとんど等しいという結果を見出し、2 章と同様な操作条件とすることで、正極活物質として機能しうると提案している。

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、[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 及び CA 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、D 値及び k⁰ 値(at 25 °C)がそれぞれ 2.7 × 10⁻⁷ cm² s⁻¹、2.3 × 10⁻⁴ cm s⁻¹であることを明らかにし、V-RFB の負極活物質溶液 V(II)/V(III)の D 値(2.4 × 10⁻⁶ cm² s⁻¹ at 25 °C)及び k⁰ 値(5.3 × 10⁻⁴ cm s⁻¹ at 25 °C)と比較して、D 値は一桁小さいが k⁰ 値はほとんど等しいことを見出している。これらの結果から、2 章に述べた操作条件とすることで、負極活物質として機能しうると提案している。

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 錯体を、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、充電電位が 0.8 V で放電電位が 0.5 V の充放電カーブが得られること、二次電池としての充放電容量効率が 50 %程度であることを明らかにし、本セルが RFB として機能しうることを確認している。

第6章「総括」では、各章において得られた結果を総括し、本論文の結論としている。

これを要するに、本論文は、ベース電源と期待される原子力発電における電力貯蔵用に適したRFBの正極・負極活物質と電解液溶媒に適したILを見出すとともに、それらを利用した電池系の可能性を明らかにし、電力貯蔵用のRFBの高度化に寄与するものであり、工学上及び工業上貢献するところが大きい。よって本論文は、博士(工学)の学位論文として十分価値あるものと認められる。