

亜鉛／ヨウ素レドックスフロー電池の正極反応性の 向上と一液化に関する研究

伊藤, 渉太

<https://hdl.handle.net/2324/6787607>

出版情報 : Kyushu University, 2022, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

博士論文

亜鉛／ヨウ素レドックスフロー電池の正極反応性の向上と一液化に関する研究

九州大学大学院工学府
水素エネルギーシステム専攻

2022年12月

伊藤 渉太
Shota ITO

目次

第1章 序論.....	4
1.1 本研究の背景	4
1.2 本研究の目的・課題	14
1.3 本論文の構成	16
1.4 略号の説明	17
参考文献（第1章）	17
第2章 蓄電システムのコスト試算.....	22
2.1 試算条件.....	22
2.2 コスト試算のモデルケース	25
2.3 時間率依存性の導入	28
2.4 コスト試算結果.....	33
2.4.1 試算の妥当性検証：蓄電池コストの試算.....	33
2.4.2 蓄電システムのコスト試算.....	36
2.5 略号の説明	44
参考文献（第2章）	46
第3章 電池正極反応としてのヨウ素反応の解析.....	48
3.1 緒言	48
3.2 実験方法.....	50
3.2.1 試料の準備	50
3.2.2 電気化学測定.....	51
3.2.3 機器分析	52
3.3 実験結果と考察.....	53
3.3.1 GC電極におけるヨウ素の電気化学反応の解析.....	53
3.3.2 GC電極の表面状態がヨウ素の電気化学反応に与える影響の解析	61
3.4 本章のまとめ	71
参考文献（第3章）	72
第4章 ヨウ素被膜の形成による酸化反応性の低下と有機化合物の添加による反応性の向上.....	76
4.1 緒言	76

4.2	実験方法.....	76
4.2.1	試料の準備	76
4.2.2	電気化学測定.....	77
4.2.3	機器分析	77
4.2.4	量子化学計算.....	78
4.3	実験結果と考察.....	78
4.3.1	有機化合物が I ₂ 被膜に及ぼす影響.....	78
4.3.2	I ₂ 被膜に対する有機化合物の作用機構	84
4.4	本章のまとめ	94
	参考文献 (第 4 章)	95
第 5 章	ヨウ素複合体の形成と一液系亜鉛/ヨウ素レドックスフロー電池への応用.....	97
5.1	緒言.....	97
5.2	実験方法.....	99
5.2.1	試料の準備	99
5.2.2	電気化学測定.....	99
5.2.3	機器分析	99
5.2.4	量子化学計算.....	100
5.2.5	電池構成.....	100
5.3	実験結果と考察.....	101
5.3.1	ポリヨウ素複合体の生成	101
5.3.2	ポリヨウ素複合体の分析	102
5.3.3	量子化学計算.....	108
5.3.4	一液系 Zn/I-RFB の評価.....	111
5.4	本章のまとめ	116
	参考文献 (第 5 章)	117
第 6 章	総括.....	119
6.1	本論文の結論	119
6.2	今後の展望.....	121
	参考文献 (第 6 章)	122
	本論文に関する研究論文および研究発表.....	123
	謝辞.....	124

第 1 章 序論

1.1 本研究の背景

産業革命以降の化石燃料の大量消費により、大気中の二酸化炭素（CO₂）濃度は急激な増加を続けており（Figure 1-1）¹⁾、これに伴う地球温暖化は、干ばつや海面上昇などを引き起こす地球規模での社会課題となっている。そのため化石燃料に依存しない持続可能な社会の実現が強く求められており、欧州を初めとする世界 100 カ国以上が 2050 年までに CO₂ 排出量を実質ゼロにするカーボンニュートラルを実現することを表明している²⁾。

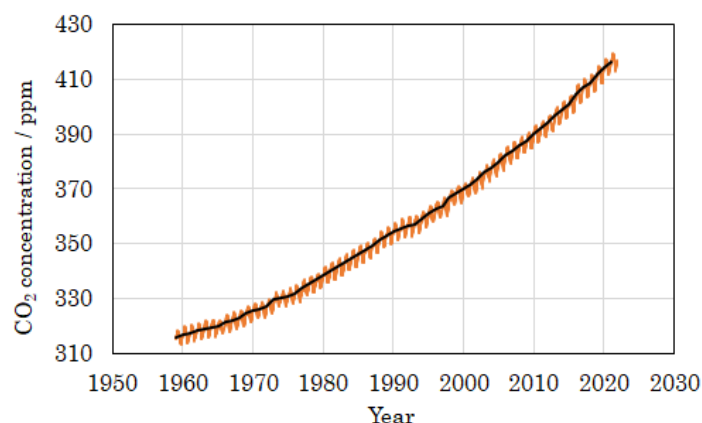


Figure 1-1. Atmospheric CO₂ concentration at Mauna Loa Observatory, Hawaii. Black line and orange line represent annual and monthly mean, respectively.¹⁾

Figure 1-2 に、2019 年における世界の部門別 CO₂ 排出量比率を示す³⁾。発電に伴い生じる廃熱の再利用を含む発電部門が全体の 42.7%を占めており、発電時における脱炭素化が強く求められる。そのため、CO₂ を排出しない発電方式、例えば再生可能エネルギーによる発電の割合を拡大する取り組みが全世界的に進められている。再生可能エネルギーは重大事故のリスクが比較的低いことから、今後も更なる普及が促されると考える。

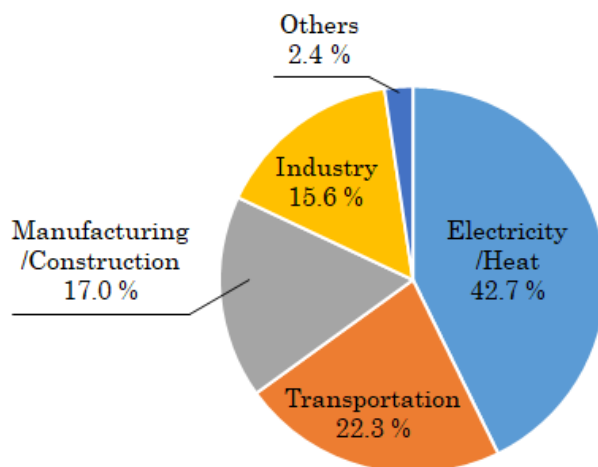


Figure 1-2. Rate of global CO₂ emission in each sector, 2019.³⁾

Figure 1-3 には、世界の再生可能エネルギー発電出力を示す⁴⁾。再生可能エネルギーの中でも風力や太陽光は地理的制約が比較的小さいため、近年急激に発電量が増加している。しかしながら、風力や太陽光は天候によって出力が大きく変動するため、発電量の増加に伴い電力系統との連結に際して問題が生じている。すなわち、秒～分単位の短周期での出力変化による系統の周波数変動や、数時間以上の長周期での余剰電力発生に伴う出力抑制が課題となっている。Figure 1-4 に、太陽光発電を例とした(a)短周期の出力変化と(b)長周期での余剰電力の概念図を示す。太陽光発電は雲などによって太陽光が遮られると発電量が低下するため、発電出力は時間経過に対してスパイク状に変化することがある (Figure 1-4 (a))。電力系統では電力の需要と供給を均等に保つことで交流の周波数を安定させているので、スパイク状に変動する電力供給は周波数の変動を招き、場合によっては大規模停電を招く恐れがある。また、太陽光発電は日中にかけて発電量が増加するが、需要を超過した電力は余剰電力となる (Figure 1-4 (b))。系統では、このような余剰電力は火力発電などの調整可能な発電量を減らすことで相殺するものの、調整可能量を超過すると、周波数変動に伴う停電を防ぐため系統に供給できる余剰電力が制限される。これが出力抑制であり、再生可能エネルギーによる発電能力を最大限に活用できないことを意味する。出力抑制については、日本国内では 2018 年から九州電力管内で頻発していたが、2022 年には四国電力管内、東北電力管内、中国電力管内、北海道電力管内においても新たに発生しており、対策が求められる^{5),6),7),8),9)}。

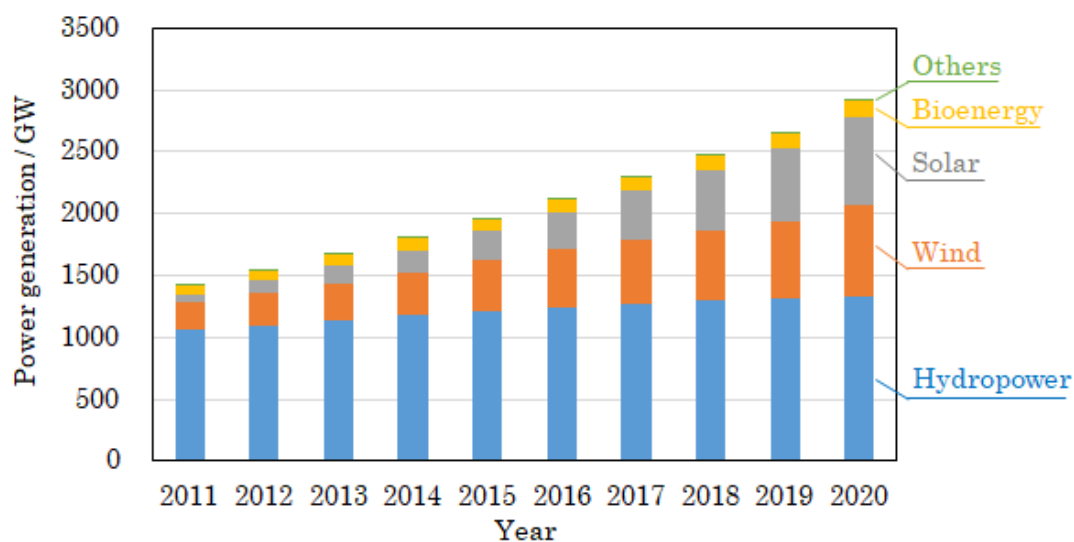


Figure 1-3. Global power generation by renewable energy.⁴⁾

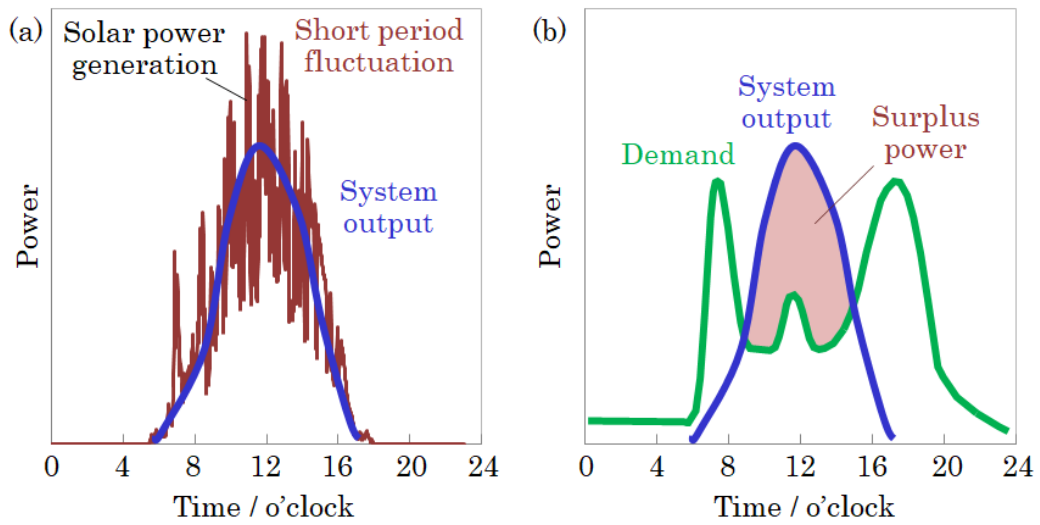


Figure 1-4. Schema of (a) short period fluctuation of output power and (b) long period surplus power as for solar power generation by way of example.

上記の課題に対応するため、蓄電システムやデマンドレスポンス、仮想発電所といった技術が注目されている。中でも蓄電システムは、仮想同期発電制御を用いたシステムの慣性力確保や、長周期での余剰電力の調整に貢献することが期待されており、すでに世界各国において数十 MWh 以上の蓄電システムが稼働している¹⁰⁾。Table 1-1 に、いくつかの大型プロジェクトを抜粋して記載する。日本国内においても、九州電力管内の豊前蓄電池発電所、東北電力管内の南相馬変電所および西仙台変電所、北海道電力の南早来変電所などにおいて、電力貯蔵用の大型蓄電システムが稼働している^{11),12),13),14)}。今後、再生可能エネルギーによる発電の更なる拡大に伴い、蓄電システムの重要性は益々高まると予想する。

Table 1-1. Some cases of battery energy storage systems with more than several scores of MWh.^{10),11)12),13),14)}

Project	Country	Power	Capacity
Cape York Solar Storage	Australia	20 MW	80 MWh
IESO Energy Storage Procurement Phase 1	Canada	14.8 MW	58.8 MWh
Zhangbei National Wind and Solar Energy Storage and Transmission Demonstration Project (I)	China	6 MW	36 MWh
Germany Residential Energy Storage Systems - 34,000 PV Battery Storage Systems	Germany	68 MW	204 MWh
Terna SANC Project	Italy	12 MW	96 MWh
Kyushu Electric - Buzen Substation	Japan	50 MW	300 MWh
Hokkaido Electric - Minami Hayakita Substation	Japan	15 MW	60 MWh
Tohoku Electric - Minami-Soma Substation	Japan	40 MW	40 MWh
Tohoku Electric - Nishi-Sendai Substation	Japan	20 MW	20 MWh
West-Ansung (Seo-Anseong) Substation ESS Pilot Project	South Korea	28 MW	89.6 MWh
ADWEA NaS BESS	United Arab Emirates	8 MW	48 MWh
Tehachapi Wind Energy Storage Project	United States	8 MW	32 MWh
Deepwater Wind-New York	United States	15 MW	60 MWh
Escondido Energy Storage	United States	30 MW	120 MWh
AltaGas Pomona Energy	United States	20 MW	80 MWh

【電力貯蔵用蓄電システムの位置づけ】

電力貯蔵用の蓄電システムには、いくつかの種類が存在する。ここでは、各種蓄電システムの特徴と想定される活用領域について記述する。Figure 1-5 に、各蓄電システムの出力と放電時間を示す¹⁵⁾。

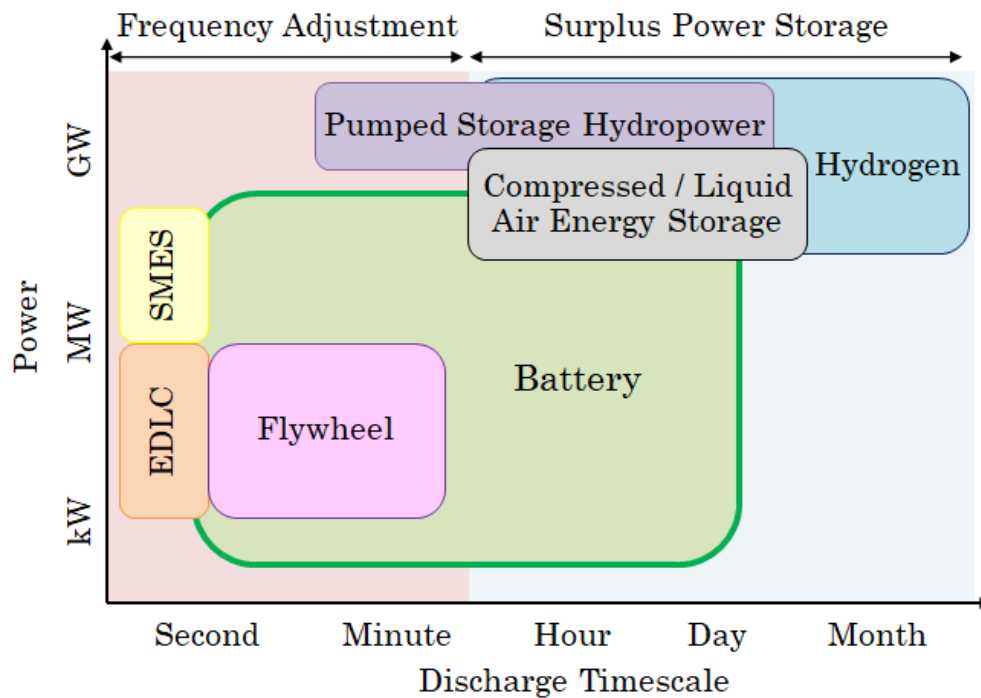


Figure 1-5. Power and discharge timescale of each power storage system.¹⁵⁾

・電気二重層キャパシタ (EDLC: Electric Double Layer Capacitor)

EDLC は、各種電子機器の瞬間停電のバックアップ電源やエネルギー回生の用途などにおいて実用化されている。電極表面に電荷を物理吸着する蓄電デバイスであり、蓄電池のような化学反応を伴わないため応答時間が早く、長寿命である。一方で、充放電が電極表面のみで進行するため蓄電容量が小さく放電時間が短い。出力は kW~MW、放電時間は数秒以下であるため、電力貯蔵分野の用途としては周波数調整が主である。

・超伝導磁気エネルギー貯蔵 (SMES: Superconducting Magnet Energy Storage)

SMES は、実用化に向け低コスト化、小型化などの研究開発が進められている。超伝導コイルに電流を流すことで、電力を磁気エネルギーとして貯蔵する蓄電デバイスであり、電力をそのまま保持するため応答時間が早く、高効率である。一方で大容量化には超伝導コイルの高磁場化と大電流化が必要になり、巨大な電磁力が発生することが課題である。出力は MW 級、放電時間は数秒以下が想定されるため、電力貯蔵分野の用途としては周波数調整が主になる。

・フライホイール

フライホイールは、鉄道車両のエネルギー回生などの用途において実用化されており、電力貯蔵用途においても実証試験が進められている。電気エネルギーをホイール回転の運動

エネルギーに変換して貯蔵する蓄電デバイスであり、化学反応を伴わないため出力特性に優れ長寿命である。一方で、空気などの抵抗による運動エネルギーの損失が生じるため、充放電効率が課題となる。出力は kW~MW、放電時間は数分程度で EDLC や SMES よりは長時間であるものの、余剰電力貯蔵には短いため用途としては周波数調整が主である。

・揚水式水力発電

揚水式水力発電は、電力を水の位置エネルギーに変換して貯蔵する技術であり、電力貯蔵用途において広く実用化されている。蓄電時にはポンプにより上池に水を汲み上げ、発電時には下池に水を落とし水車を回すことで発電する。大規模なダムを用いることで、高出力な発電を長時間行うことも可能である。ただし、地理的制約や環境負荷の観点から、今後の更なる建設は制限される。そこで近年は、一部のダムにおいて既存の堤防の下流にさらに堤防を新設することで発電能力を増強する工事が進められている。出力は MW~GW、放電時間は数分以上であるため、分単位での周波数調整および余剰電力貯蔵に用いられている。

・圧縮空気／液化空気貯蔵

圧縮空気貯蔵や液化空気貯蔵は、電気エネルギーで空気を加圧して高圧空気や液体空気として貯蔵し、発電時には空気の膨張力でタービンを回すことなどにより電気エネルギーを得る技術であり、すでに実用化されている。高出力で大容量だが、充放電効率の低さが課題である。また、低コストで実現するためには岩塩層や既存の空洞を用いる必要があり、地理的制約があることも課題である。出力は MW~GW、放電時間は数時間~数日であるため、用途としては余剰電力貯蔵が想定される。

・水素化

水素化は、電気エネルギーにより水を電気分解することで水素を得て貯蔵し、発電時には燃料電池やガスタービン発電により電気エネルギーを取り出す手法であり、実用化に向けて実証試験が進められている。タンク容量を増やすことで蓄電容量の拡張が可能であるため、大規模化に適する一方で、応答性や電力と水素との相互変換効率が低いことが課題である。出力は MW~GW、放電時間は数時間以上であるため、用途としては余剰電力貯蔵が想定される。

・蓄電池

蓄電池は、ミリ秒単位での出力応答性と数時間の放電に用いる大容量化も可能なため、周波数応答と余剰電力貯蔵の両面をカバーすることができる。蓄電池には鉛蓄電池、リチウムイオン電池、ナトリウム硫黄電池、レドックスフロー電池などの種類があり、特徴や課題が異なる。以下に、大規模蓄電に適用しうる代表的な蓄電池種の概要を示す。

-鉛蓄電池

鉛蓄電池は、硫酸水溶液中に含浸された鉛電極と酸化鉛電極が硫酸鉛に変化する反応を利用して充放電する蓄電池である。実用化から 100 年以上の歴史に裏打ちされた信頼性の高い蓄電池であり、発火の危険性が低く高安全性であること、低コストであること、高充電状態で待機しても劣化が小さいことなどの特徴を持つことから、自動車の 12V バッテリーとして広く普及している。一方で、エネルギー密度や充放電効率の低さは課題であり、大容量化に際して重量や体積が大きくなるため、自動車の動力のためのエネルギー貯蔵用途としては用いられていない。同様に電力系統の電力貯蔵用途においても広大な設置スペースが必要となる。また、鉛は人体に有害であるため、自動車用 12V バッテリーは鉛蓄電池のメーカーにより廃電池を回収し鉛をリサイクルするシステムが確立されている。新たに電力貯蔵用途に使用する際は、大規模な鉛のリサイクルシステムを確立しなければならない。

-リチウムイオン電池 (LIB: Lithium Ion Battery)

LIB は、リチウムイオンを含む有機電解液に含浸された正負極の間をリチウムイオンが移動することにより充放電する蓄電池である。エネルギー密度や充放電効率が高いため、移動体から定置用まで幅広く実用化されている。一方、キャリアであるリチウムや電極材料に用いられるニッケル・コバルト・マンガンがレアメタルであるため資源の偏在リスクがある。現在の LIB は安全性を担保するために材料からシステムレベルまで様々な対策が取られている^{16),17)}が、電力貯蔵用途においてはより強固な安全対策が求められる。すなわち、大規模化に伴いシステム全体の充電電流が増加することで、局所的な電流集中とそれによる金属 Li の析出が生じるリスクが高まるため、それを確実に防ぐ安全対策が必要である。

-ナトリウム硫黄 (NAS) 電池

NAS 電池は、負極に熔融ナトリウム、正極に熔融硫黄、電解質に β -アルミナを用い、ナトリウムイオンをキャリアとして充放電する蓄電池である。エネルギー密度が高くレアアースを使用しないことから低コストであるため、定置用として実用化されている。一方、ナトリウムや硫黄を熔融させるために約 300°C の高温に保つヒーターが必要であることや、禁水性のナトリウムを使用するため発火の可能性があるため、発火した場合には亜硫酸ガス等の有毒ガスを発生することが課題である。過去の火災事故¹⁸⁾を受けて現在では、ヒューズの追加や短絡・延焼防止板を設けるなどの安全機構の追加により安全性を向上させ、電力貯蔵用途での採用実績を増やしている。

-レドックスフロー電池 (RFB: Redox Flow Battery)

RFB は、タンクに貯蔵された電解液を循環させ、セルスタック内の集電体表面で電解液中の活物質を酸化還元反応させることにより充放電する蓄電池である。RFB は電解液の種類によって複数に分類されるが、主流は水溶液にイオンを溶解させるタイプの水溶液系

RFB であり、不燃性の材料から構成されるため他の電池に比べて安全性が高く、イオンの酸化還元反応を用いるため長寿命であるが、動作には送液ポンプが必要となる。最も一般的な RFB である全バナジウム RFB (V-RFB) は、電力貯蔵用途において実証試験が進められている。V-RFB は、活物質であるバナジウムが高価なレアメタルであること、バナジウムイオンの溶解度が低いため低エネルギー密度であることが課題である。

以上の各種蓄電システムにおいて、大規模な電力貯蔵用途には、地理的制約が少なく大規模化に適する水素化および蓄電池が有力であると考えられる。蓄電池の中では、エネルギー密度が高く設置スペースを小さくできる LIB や NAS 電池、あるいは電解液の追加により蓄電容量の増加が可能で大規模化に適する V-RFB が大規模な電力貯蔵用途として主に検討されている。特に RFB は活物質の種類によっては V-RFB の課題を克服できる可能性があると考え、本論文の研究対象とした。

【RFB の歴史と近年の動向】

RFB は、1974 年に NASA (National Aeronautics and Space Administration) が基本原理を発表した¹⁹⁾。Figure 1-6 に標準的な RFB の模式図を示す。RFB には正極電解液と負極電解液のそれぞれを貯蔵する電解液タンクがあり、充放電時には送液ポンプにより両電解液がセルスタックに供給される。セルスタックの内部では、両電解液に含まれる活物質イオンが集電体表面でそれぞれ酸化還元反応するとともに、電荷補償のためにイオン交換膜を介してイオンが移動する。集電体表面で酸化還元反応した後の電解液は電解液タンクに還流する。この一連の動作を連続的に繰り返すことで充放電反応が進行する。

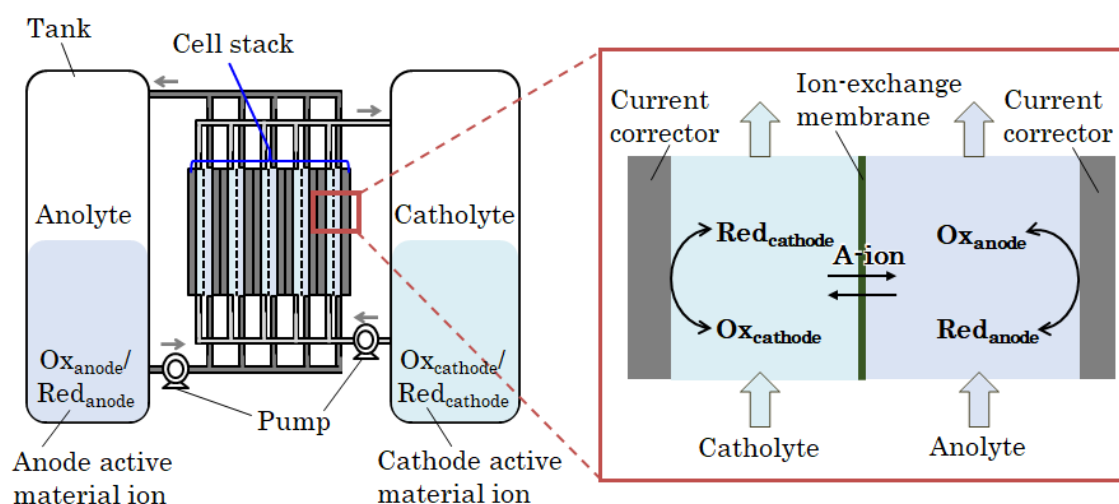


Figure 1-6. Schema of a conventional RFB.

RFB の基本原理を発表した NASA は鉄とクロムの電解液を用いた Fe/Cr-RFB を主な研究対象とした。日本国内においても、1978 年に開始した新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO: New Energy and Industrial Technology Development Organization) のムーンライト計画の一環として、Fe/Cr-RFB を中心とした RFB の開発が進められた²⁰⁾。Fe/Cr-RFB の課題は、正負極電解液が混合し容量が低下すること、Cr イオンの酸化還元電位が水素発生電位と近く、充電時に水素が発生することなどがある。これらの問題を解決するため、1985 年にオーストラリアの New South Wales 大学が V-RFB を発表した²¹⁾。V-RFB は、正負極電解液の活物質イオンが共通であるため混合による容量低下が生じず、負極の酸化還元電位が Cr イオンのそれよりも高いことで、水素発生が抑えられるといった利点がある。以降、V-RFB は RFB の主流として開発が進められ、電力貯蔵用途に向けた数十 MWh 級の蓄電システムとして稼働実績を上げている^{13),22)}。

一方で、V-RFB は上述の通りコストやエネルギー密度などの面で課題を有するため、バナジウム以外のイオンを活物質とする多種多様な RFB が研究開発されている。Table 1-2 に、RFB のおおまかな分類を示す。RFB は、電解液の溶媒として水を用いる水溶液系と、有機電解液を用いる有機電解液系に大別される。水溶液系は不燃性なので安全性が高いものの、水の電位窓による起電圧の制限があるため高エネルギー密度化しにくい。一方、有機電解液系は起電圧を高くできるが、可燃性であるため安全性の懸念が高まる。電解液中のイオン間で酸化還元反応が進行する従来型として、V-RFB と同様な水溶液系ではバナジウムよりも安価な活物質を用いた Fe/V 系^{23),24)}、Fe/FeCl₃ 系²⁵⁾、Ti/Mn 系²⁶⁾、S/I 系²⁷⁾、K₃Fe(CN)₆/S 系²⁸⁾などがある。一方、有機電解液系は N-Methylphthalimide/TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy) 系²⁹⁾ や 2,3,6-trimethylquinoxaline/3,7-bis(trifluoromethyl)-Nethylphenothiazine 系³⁰⁾などが報告されている。また、負極に金属固体を利用するハイブリッド型と呼ばれる RFB も提案されている。ハイブリッド型 RFB において、水溶液系では Zn/Fe 系³¹⁾、Zn/Br 系^{32),33),34)}、Zn/I 系^{35),36)}といった亜鉛系が主流である。これは、亜鉛上での水素発生反応における電気化学的分極が大きいため、水溶液系でありながら水素発生を抑えつつ卑な電位である -0.763 V vs. SHE での酸化還元反応を利用することができるためである。このことは、電池の起電圧向上とそれに伴うエネルギー密度の向上に寄与する。一方、有機電解液系では負極にリチウムの溶解析出反応を利用する Li/S 系³⁷⁾、Li/I 系^{38),39)}、Li/TEMPO 系⁴⁰⁾などがある。これらの RFB は、非常に卑な電位である -3.045 V vs. SHE でのリチウムの反応を用いることで、水溶液系では困難な 3 V 以上の起電圧を得ることができる。あるいは、電解液のエネルギー密度を向上させるために、イオンを溶解するのではなく固体を電解液に分散させ循環させる分散液型 RFB も検討されている。水溶液系ではポリマーの分散液を用いた Zn/TEMPO 系⁴¹⁾、有機電解液系では LIB の活物質に用いられる固体を分散させた LiCoO₂/Li₄Ti₅O₁₂ 型⁴²⁾、LiTi₂(PO₄)₃/LiFePO₄ 型⁴³⁾、Li/SiO_x 型⁴⁴⁾などが報告されている。

Table 1-2. Classification of redox flow batteries.

	Aqueous solution	Organic electrolyte
	Pros.: High safety (Incombustible) Cons.: Low voltage (Restriction by potential window of water)	Pros.: High voltage Cons.: Risk of safety (Combustible)
Conventional system	Redox reaction proceeds between ions dissolved in electrolytes. E. g.: V-type, Fe/Cr-type, Fe/V-type, Fe/FeCl ₃ -type	E. g.: N-Methylphthalimide/TEMPO-type
Hybrid system	Electrodeposition of solid metal is used as a negative electrode reaction. E. g.: Zn/Br-type, Zn/I-type	E. g.: Li/S-type, Li/I-type
Suspension system	Solid active materials are suspended in electrolytes. E. g.: Zn/TEMPO-type	E. g.: LiCoO ₂ /Li ₄ T ₅ O ₁₂ -type

本論文では大規模な電力貯蔵用途を想定しているため、上記の様な多種多様な RFB の中でも安全性の高い水溶液系 RFB に着目した。Figure 1-7 には、代表的な水溶液系 RFB における反応電子のモル濃度（反応電子数と活物質濃度の積）と、セルの開回路電圧を示す^{25),26),27),28),31),45)}。上述の通り水溶液系 RFB の中では亜鉛系の開回路電圧が高い傾向にあり、中でも Zn/Br 系の開回路電圧が高い。また、Zn/I 系は亜鉛イオンとヨウ化物イオンの溶解度が共に高いことから、他の水溶液系 RFB と比べて反応電子のモル濃度が圧倒的に高い。そこで、第 2 章のコスト試算においては、LIB や NAS 電池、V-RFB などの従来の蓄電システムに加え、Zn/Br-RFB と Zn/I-RFB を試算対象とした。

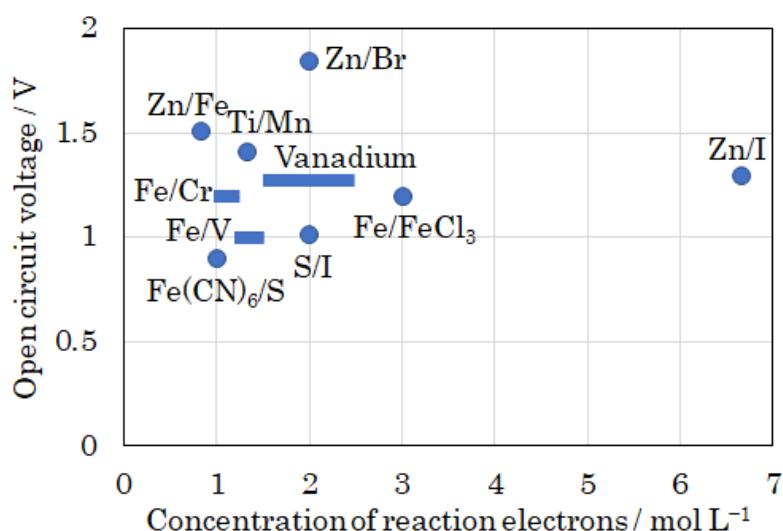


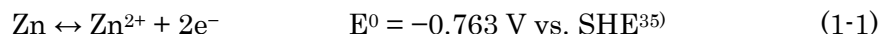
Figure 1-7. Concentration of reaction electrons and open circuit voltage of each RFB.^{25),26),27),28),31),45)}

1.2 本研究の目的・課題

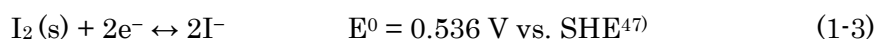
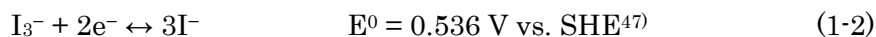
上述の通り、水溶液系の Zn/Br-RFB、Zn/I-RFB はコスト優位性を有すると期待される。第 2 章において、長時間の放電において、既存の蓄電システムである LIB、NAS 電池、V-RFB と比較したコストシミュレーションを実施し、コスト優位性を確認する。また、特に Zn/I-RFB は電池を構成する材料に毒物を用いないことから、安全性の観点では Zn/Br-RFB より有利である。さらに、ヨウ素は世界生産量の約 30 %を日本が占めているため、資源に乏しい日本において国産資源を有効活用できる点においても有望である。そこで本研究では、Zn/I-RFB を研究対象として選択した。

Zn/I-RFB は 2015 年に初めて報告された RFB であり³⁵⁾、V-RFB に比べると歴史が浅く基礎研究の段階にある。ただし、同じ亜鉛負極を用いる Zn/Br-RFB は RFB の中でも開発が進められており、オーストラリアの Redflow 社やアメリカの Primus Power 社が製品化に成功している。そのため、負極の亜鉛反応については多くの知見がある。一方で、正極のヨウ素反応は色素増感太陽電池やリチウムヨウ素一次電池での製品化に留まり、二次電池反応系としての知見は乏しい。ヨウ素反応が二次電池反応に利用されてこなかった主な理由は、臭素の標準酸化還元電位 (1.087 V vs. SHE) に対してヨウ素の標準酸化還元電位 (0.536 V vs. SHE) が卑であるため、正極反応として用いた際に電池の起電圧が低くなることであると考えられる。この点については Figure 1-7 において示した通り、低い起電圧を高い溶解度で補うことができると考える。実際に、2015 年の論文では 5.0 M の ZnI₂ を用いることで、水溶液系 RFB の中で当時の最高値となる 166.7 Wh L⁻¹ のエネルギー密度を報告している³⁵⁾。また、その後には負極電解液をアルカリ性にすることでセル電圧を高めて最高値を更新し、330.5 Wh L⁻¹ ものエネルギー密度を示す Zn/I-RFB が報告されている⁴⁶⁾。

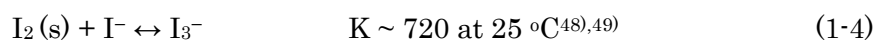
Figure 1-8 に、Zn/I-RFB の模式図を示す。本図では、簡略化のためセルスタックを 1 セルで表現している。負極電解液には Zn²⁺ と I⁻ が含まれ、正極電解液には Zn²⁺ と I⁻ に加えて正極充電生成物である I₃⁻ が含まれる。電解液にはその他のイオンや添加剤を含むこともあるが、ここでは省略している。セルスタック内には主としてカーボンフェルトやカーボンペーパーなどのカーボン材料から成る集電体が備えられており、電解液タンクから供給された正負極電解液に含まれるイオンが集電体表面で反応する。負極集電体表面では、充電時に Zn²⁺ が還元され金属 Zn として析出し、放電時は金属 Zn が Zn²⁺ として溶出する³⁵⁾。



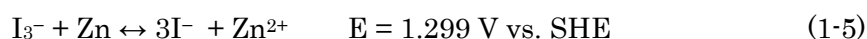
正極集電体表面では、充電時に I⁻ が酸化され I₃⁻ や固体 I₂ が生成し、放電時は逆反応が生じる⁴⁷⁾。



固体 I_2 は大部分が I^- と化学反応し、結果として I_3^- へと変化する^{48),49)}。



充放電反応時には電荷の均衡を保つため、イオン交換膜を介して Zn^{2+} が正負極電解液の間に往復する。以上から Zn/I-RFB の全体反応は以下で表される。



上記の通り Zn/I-RFB が蓄電池として動作することは報告されているものの、二次電池反応としてヨウ素反応を検討した報告が少ないため、正極反応は課題自体が不明確である。Zn/I-RFB の実用化に向けて、正極反応の課題抽出と解決は必須である。そこで本研究では、正極ヨウ素反応を詳細に解析し、その課題を抽出し解決することを目的とした。各章における焦点を Figure 1-8 に示した。まず第 3 章において、電池反応としてのヨウ素反応の主反応と副反応を明確化した。また V-RFB においては、高電位で正極集電体が酸化することにより、充放電反応活性が低下することが報告されており⁵⁰⁾、同様な現象は Zn/I-RFB においても生じる可能性があるため、その点についても第 3 章において検討した。第 4 章では、固体 I_2 の析出が正極反応に与える影響と、その解決に向けた対策を検討した。その結果を踏まえ第 5 章では、正極と負極の電解液を共通化することでイオン交換膜を不使用化でき圧倒的なコストメリットが期待される一液系 Zn/I-RFB を提案し、その実用化に繋がる基礎技術の確立をめざした。

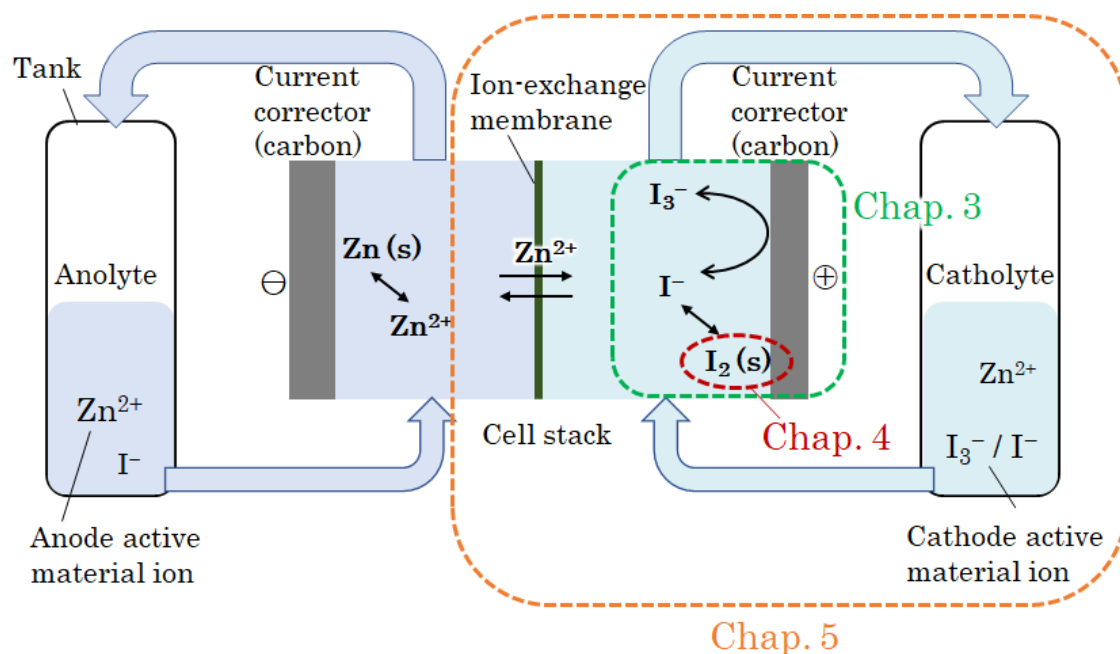


Figure 1-8. Schema of a Zn/I-RFB.

1.3 本論文の構成

本論文は第 1 章から第 6 章により構成される。以下に、それぞれの章で論じた内容の概略を示す。

第 1 章では、本研究の背景と目的を示すとともに、Zn/I-RFB の技術課題および本研究の推進意義を示した。

第 2 章では、各種蓄電システムのコストシミュレーションの結果を示した。電力貯蔵用の大規模蓄電を想定した 100 MW システムにおいて、Zn/I-RFB は 4 時間率以上で既存の蓄電システムである LIB、NAS 電池、V-RFB のいずれよりも容量コスト $\text{¥}/(\text{kWh} \cdot \text{cycle})$ と出力コスト $\text{¥}/(\text{kW} \cdot \text{cycle})$ の両面において優位性を有し、さらに一液系 Zn/I-RFB はあらゆる時間率で容量コストと出力コストの両面で圧倒的なコスト優位性を有する可能性があることを示した。

第 3 章では、Zn/I-RFB を運用する制御方針を得るため、正極反応として安定的に動作する電位制御条件が不明であったヨウ素反応における主反応と副反応を、それらの反応電位と共に明確化した。また、副反応の一つである集電体の酸化還元修飾がヨウ素の反応活性に与える影響を調べた。可逆反応である I_3^- と I_2 の生成を正極主反応として定めた上で、副反応を抑え安定的に主反応領域で運用するために、正極電位を 1.00 V vs. Ag/AgCl 以下に制御する方針を得た。また、1.50 V vs. Ag/AgCl 以上で進行する集電体の酸化による、ヨウ素の酸化還元反応活性低下について、集電体表面の炭素の酸化によりヨウ素が吸着しうる反応サイト数が減少することが原因であることが判明した。酸化した集電体を電気化学的に還元することで官能基が除去され、反応活性が回復することを見出した。

第 4 章では、Zn/I-RFB の充電時に正極集電体表面に析出し酸化反応性を低下させるヨウ素分子の固体被膜に対し、電解液への有機化合物の添加が及ぼす影響に関する研究結果を示した。非プロトン性の有機化合物によりヨウ素被膜の溶解が促進されることを報告し、電気化学測定、分光分析および理論計算により、その作用機構を考察した。

第 5 章では、炭酸プロピレンを電解液に添加することにより、正極充電時に疎水性のポリヨウ素複合体が形成されることを報告すると共に、これを用いることで Zn/I-RFB の更なる低コスト化を実現する一液系 Zn/I-RFB を提案した。ポリヨウ素複合体の分析と理論計算を通して炭酸プロピレンの作用機構を解明すると共に、ポリヨウ素複合体を用いた一液系 Zn/I-RFB の動作検証を行った。

第 6 章では、総括として本論文の結論と今後の展望を示した。

1.4 略号の説明

Abbreviation	Long Form
EDLC	Electric Double Layer Capacitor
SMES	Superconducting Magnet Energy Storage
LIB	Lithium Ion Battery
RFB	Redox Flow Battery
V-RFB	All-Vanadium Redox Flow Battery
NASA	National Aeronautics and Space Administration
NEDO	New Energy and Industrial Technology Development Organization
TEMPO	2,2,6,6,-teramethyl-1-piperidinylyx

参考文献（第1章）

- 1) National Oceanic and Atmospheric Administration / Earth System Research Laboratories: “Trends in Atmospheric Carbon Dioxide”, <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/mlo.html> (参照 2022-06-15).
- 2) 経済産業省 資源エネルギー庁: 「あらためて振り返る、「COP26」(後編) ～交渉ポイントと日本が果たした役割」, https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyo/cop26_02.html (参照 2022-09-02).
- 3) World Resources Institute: “Climate Watch (CAIT): Country Greenhouse Gas Emissions Data”, <https://www.wri.org/data/climate-watch-cait-country-greenhouse-gas-emissions-data> (参照 2022-06-15).
- 4) International Renewable Energy Agency: “Trends in Renewable Energy”, <https://www.irena.org/Statistics/View-Data-by-Topic/Capacity-and-Generation/Statistics-Time-Series> (参照 2022-06-15).
- 5) 九州電力送配電株式会社: 「過去の出力抑制実績」, https://www.kyuden.co.jp/td_power_usages/out_ctrl_history.html (参照 2022-06-15).
- 6) 四国電力送配電株式会社: 「再生可能エネルギーの出力制御回数実績」, https://www.yonden.co.jp/nw/renewable_energy/output_control/number/index.html (参照 2022-06-15).
- 7) 東北電力ネットワーク株式会社: 「制御回数実績について」, <https://setsuden.nw.tohoku-epco.co.jp/graph.html> (参照 2022-06-15).
- 8) 中国電力ネットワーク株式会社: 「再生可能エネルギーの出力制御回数実績」, https://www.energia.co.jp/nw/jukyuu/saiene_seigyō_kaisu.html (参照 2022-06-15).

-
- 9) ほくでんネットワーク株式会社：「出力制御等の考え方及び制御回数実績について」, https://denkiyoho.hepco.co.jp/renewable_energy_output_control_forecast.html (参照 2022-06-15).
 - 10) DOE (Department of Energy) Global Energy Storage Database: “Search Projects”, <https://sandia.gov/ess-ssl/gesdb/public/projects.html> (参照 2022-09-05).
 - 11) 一般社団法人新エネルギー導入促進協議会, 平成 28 年度成果報告書, ”大型蓄電システムによる需給バランス改善実証事業：南相馬変電所需給バランス改善蓄電池システム実証事業”, 東北電力 (2017-02).
 - 12) 一般社団法人新エネルギー導入促進協議会, 平成 28 年度成果報告書, ”大型蓄電システムによる需給バランス改善実証事業：豊前蓄電池変電所における大型蓄電システムによる需給バランス改善実証事業”, 九州電力 (2017-02).
 - 13) 一般社団法人新エネルギー導入促進協議会, 成果報告書, ”大型蓄電システム緊急実証事業南早来変電所大型蓄電システム実証事業”, 北海道電力・住友電工 (2019-01).
 - 14) 一般社団法人新エネルギー導入促進協議会, 平成 29 年度成果報告書, ”大型蓄電システム緊急実証事業：西仙台変電所周波数変動対策蓄電システム実証事業”, 東北電力 (2018-01).
 - 15) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 技術戦略研究センター, TSC Foresight vol. 20 : 「電力貯蔵分野の技術戦略策定に向けて」 (2017-07).
 - 16) X. Feng, D. Ren, X. He, M. Ouyang, “Mitigating thermal runaway of lithium-ion batteries”, *Joule*, **4**, 743 (2020).
 - 17) Q. Wang, B. Mao, S. I. Stolarov, J. Sun, “A review of lithium ion battery failure mechanisms and fire prevention strategies”, *Prog. Energy Combust.*, **73**, 95 (2019).
 - 18) 日本ガイシ株式会社：「NAS 電池の火災事故の原因、安全強化対策と操業再開について」, https://www.ngk.co.jp/news/20120607_7629.html (参照 2022-06-17).
 - 19) L. H. Thaller, “Electrically rechargeable redox flow cells”, *Proc. of the 9th IECEC*, p. 924 (1974).
 - 20) 小沢 丈夫, 「レドックス・フロー型電池」, 日本海水学会誌, **41**, 60 (1987).
 - 21) E. Sum, M. Skyllas-Kazacos, “A study of the V(II)/V(III) redox couple for redox flow cell applications”, *J. Power Sources*, **15**, 179 (1985).
 - 22) 住友電気工業株式会社：「北海道電力ネットワーク (株) からレドックスフロー電池設備を受注」, <https://sei.co.jp/company/press/2015/12/prs098.html> (参照 2022-06-24).
 - 23) W. Wang, S. Kim, B. Chen, Z. Nie, J. Zhang, G. Xia, L. Li, Z. Yang, “A new redox flow battery using Fe/V redox couples in chloride supporting electrolyte”, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 4068 (2011).
 - 24) W. Wang, Z. Nie, B. Chen, F. Chen, Q. Luo, X. Wei, G. Xia, M. Skyllas-Kazacos, L. Li, Z. Yang, “A new Fe/V Redox Flow Battery Using a Sulfuric/Chloric Mixed-Acid

-
- Supporting Electrolyte”, *Adv. Energy Mater.*, **2**, 487 (2012).
- 25) A. K. Manohar, K. M. Kim, E. Plichta, M. Hendrickson, S. Rawlings, S. R. Narayanan, “A High Efficiency Iron-Chloride Redox Flow Battery for Large-Scale Energy Storage”, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A5118 (2016).
- 26) Y. R. Dong, H. Kaku, K. Hanafusa, K. Moriuchi, T. Shigematsu, “A Novel Titanium/Manganese Redox Flow Battery”, *ECS Trans.*, **69**, 59 (2015).
- 27) D. Ma, B. Hu, W. Wu, X. Liu, J. Zai, C. Shu, T. T. Tsega, L. Chen, X. Qian, T. L. Liu, “Highly active nanostructured CoS₂/CoS heterojunction electrocatalysts for aqueous polysulfide/iodide redox flow batteries”, *Nature Commun.*, **10**, 3367 (2019).
- 28) X. Wei, G. Xia, B. Kirby, E. Thomsen, B. Li, Z. Nie, G. G. Graff, J. Liu, V. Sprenkle, W. Wang, “An Aqueous Redox Flow Battery Based on Neutral Alkali Metal Ferri/ferrocyanide and Polysulfide Electrolytes”, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A5150 (2016).
- 29) Z. Li, S. Li, S. Liu, K. Huang, D. Fang, F. Wang, S. Peng, “Electrochemical Properties of an All-Organic Redox Flow Battery Using 2,2,6,6-Tetramethyl-1-Piperidinyloxy and N-Methylphthalimide”, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **14**, A171 (2011).
- 30) A. P. Kaur, N. E. Holubowitch, S. Ergun, C. F. Elliott, S. A. Odom, “A Highly Soluble Organic Catholyte for Non-Aqueous Redox Flow Batteries”, *Energy Technol.*, **3**, 476 (2015).
- 31) S. Selverston, R. F. Savinell, J. S. Wainright, “Zinc-Iron Flow Batteries with Common Electrolyte”, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, A1069 (2017).
- 32) H. S. Lim, A. M. Lackner, R. C. Knechtli, “Zinc-Bromine Secondary Battery”, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1154 (1977).
- 33) D. J. Eustace, “Bromine Complexation in Zinc-Bromine Circulating Batteries”, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 528 (1980).
- 34) X. Li, C. Ponce de Leon, F. C. Walsh, R. G. A. Wills, D. Pletcher, “Zinc-based flow batteries for medium and large-scale energy storage”, *Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage*, A volume in Woodhead Publishing Series in Energy, 293 (2015).
- 35) B. Li, Z. Nie., M. Vijayakumar, G. Li, J. Liu, V. Sprenkle, W. Wang, “Ambipolar zinc-polyiodide electrolyte for a high-energy density aqueous redox flow battery”, *Nature Commun.*, **6**, 6303 (2015).
- 36) C. Xie, H. Zhang, W. Xu, W. Wang, X. Li, A Long Cycle Life, “Self-Healing Zinc-Iodine Flow Battery with High Power Density”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 1 (2018).
- 37) F. Y. Fan, W. H. Woodford, Z. Li, N. Baram, K. C. Smith, A. Helal, G. H. McKinley, W. C. Carter, Y. Chiang, “Polysulfide Flow Batteries Enabled by Percolating Nanoscale

-
- Conductor Networks”, *Nano Lett.*, **14**, 2210 (2014).
- 38) Y. Zhao, L. Wang, H. R. Byon, “High-performance rechargeable lithium-iodine batteries using triiodide/iodide redox couples in an aqueous cathode”, *Nature Commun.*, **4**, 1896 (2013).
- 39) Y. Zhao, M. Hong, N. B. Mercier, G. Yu, H. C. Choi, H. R. Byon, “A 3.5 V Lithium-Iodine Hybrid Redox Battery with Vertically Aligned Carbon Nanotube Current Collector”, *Nano Lett.*, **14**, 1085 (2014).
- 40) X. wei, W. Xu, M. Vijayakumar, L. Cosimbescu, T. Liu, V. Sprenkle, W. Wang, “TEMPO-Based Catholyte for High-Energy Density Nonaqueous Redox Flow Batteries”, *Advanced Materials*, **26**, 7649 (2014).
- 41) J. Winsberg, S. Muench, T. Hagemann, S. Morgenstern, T. Janoschka, M. Billing, F. H. Schacher, G. Hauffman, J. F. Gohy, S. Hoepfner, M. D. Hager, U. S. Schubert, “Polymer/zinc hybrid-flow battery using block copolymer micelles featuring a TEMPO corona as catholyte”, *Polym. Chem.*, **7**, 1711 (2016).
- 42) M. Duduta, B. Ho, V. C. Wood, P. Limthongkul, V. E. Brunini, W. C. Carter, Y. Chiang, “Semi-Solid Lithium Rechargeable Flow Battery”, *Adv. Energy Mater.*, **1**, 511 (2011).
- 43) Z. Li, K. C. Smith, Y. Dong, N. Baram, F. Y. Fan, J. Xie, P. Limthongkul, W. C. Carter, Y. Chiang, “Aqueous semi-solid flow cell: demonstration and analysis”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 15833 (2013).
- 44) S. Pan, H. Zhang, C. Xing, L. Yang, P. Su, J. Bi, S. Zhang, “Ultrahigh-capacity semi-solid SiO_x anolytes enabled by robust nanotube conductive networks for Li-ion flow batteries”, *J. Power Sources*, **508**, 230341 (2021).
- 45) B. Li, J. Liu, “Progress and directions in low-cost redox-flow batteries for large-scale energy storage”, *National Science Review*, **4**, 91 (2017).
- 46) J. Zhang, G. Jiang, P. Xu, A. G. Kashkooli, M. Mousavi, A. Yu, Z. Chen, “An all-aqueous redox flow battery with unprecedented energy density”, *Energy Environ. Sci.*, **11**, 2010 (2018).
- 47) A. J. Bard, L. R. Faulkner, “Second Edition ELECTROCHEMICAL METHODS – Fundamentals and Applications”, JOHN WILEY & SONS, INC., p. 809 – 810 (2001).
- 48) R. W. Ramette, R. W. Sandford Jr., “Thermodynamics of Iodine Solubility and Triiodide Ion Formation in Water and in Deuterium Oxide”, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5001 (1965).
- 49) E. E. Genser, R. E. Connick, “Exchange of iodide ion with triiodide ion studied by nuclear magnetic resonance”, *J. Chem. Phys.*, **58**, 990 (1973).
- 50) A. Bourke, M. A. Miller, R. P. Lynch, J. S. Wainright, R. F. Savinell, D. N. Buckley, “Effect of Cathodic and Anodic Treatment of Carbon on the Electrode Kinetics of VIV

/ VV Oxidation-Reduction”, *J. Electrochemical Soc.*, **162**, A1547 (2015).

第2章 蓄電システムのコスト試算

2.1 試算条件

本章では、大規模な電力貯蔵用途として有望な各種蓄電システムのコスト試算を行った。試算対象とする蓄電システムは、LIB、NAS 電池、RFB、および水素による蓄電システムとした。LIB は、グラファイト負極を用いた従来型（高エネルギー密度型）と、負極にチタン酸リチウム（LTO）を用いた比較的新しい長寿命型では性能が大きく異なるため、それぞれについて試算した。RFB は第1章で既述の通り V 系、Zn/Br 系、Zn/I 系を試算対象とした。Zn/I-RFB については、本論文の第5章において電解液に炭酸プロピレン（PC: Propylene Carbonate）を添加することにより、正極と負極の電解液を共通化した一液系 Zn/I-RFB を提案するので、これについても同様に計算した。水素による蓄電システムは、固体酸化物形電解セル（SOEC: Solid Oxide Electrolyzer Cell）を用いた高温水蒸気電解による水素製造（充電）と、固体酸化物形燃料電池（SOFC: Solid Oxide Fuel Cell）を用いた発電（放電）を行う SOEC/SOFC システム¹⁾を想定した。以降の「蓄電池」は、この SOEC/SOFC による蓄電方法を含む。

蓄電システムのコストは、補機等の損失を加味した蓄電システムの充放電効率を算出した上で、蓄電池コスト、変圧機器コスト、設置コスト、および補修費・人件費を考慮して算出した²⁾。コストを議論する際は CAPEX (Capital Expenditure) および OPEX (Operating Expense) に分けて算出されることもあるが、劣化速度や耐久寿命が異なる蓄電システム間でコスト比較する際には一律に比較しにくい。そこで本論文では、寿命を考慮し蓄電システム間で一律にコスト比較するため、1回の充放電サイクルにおいて単位容量あるいは単位出力を供給する蓄電コスト ¥/(kWh・cycle) あるいは ¥/(kW・cycle) を用いた。

【蓄電システムの充放電効率】

蓄電システムの充放電効率の算出に際しては、蓄電池の充放電効率や直交流の電力変換効率、補機等の損失を加味する。Figure 2-1 に、蓄電システムの内部におけるエネルギーの流れを概念的に表す。蓄電システムの充放電効率 φ_{sys} は、蓄電システムに充電される容量 $E_{sys,in}$ と蓄電システムが放電できる容量 $E_{sys,out}$ の比として定義できる。

$$\varphi_{sys} = E_{sys,out}/E_{sys,in} \quad (2-1)$$

一般に容量 $E(t)$ は出力 $P(t)$ の時間積分で算出されるが、本論文では、蓄電システム間のコスト比較が目的であるため、充放電サイクルにおける出力は一定とする。すなわち、容量 E は出力 P と時間 t との積により算出した。そのため、蓄電システムへの充電電力を $P_{sys,in}$ 、充電時間を T_{in} とすると、 $E_{sys,in}$ は以下の式で表される。

$$E_{sys,in} = P_{sys,in} T_{in} \quad (2-2)$$

蓄電システムに充電される容量 $E_{\text{sys,in}}$ は、変圧器、インバーター、補機等による電力損失が差し引かれて E_{in} として蓄電池に入力される。また、補機等による消費電力はLIBにおける空調やRFBにおけるポンプなどの蓄電池運転時の消費電力 P_{ex} と、配電盤など蓄電池停止時にも生じる待機電力 P_{rest} に分けられる。待機電力は、蓄電池への入出力を経た電力ではなく、系統あるいは発電システムから蓄電システムに入力された電力をそのまま使う方が損失は小さいため、 $E_{\text{sys,in}}$ から E_{in} を算出する際に考慮する。変圧器の変換効率を φ_t 、インバーターの変換効率を φ_c 、放電時間を T_{out} 、待機時間を T_{rest} とすると、 E_{in} は一般に以下から算出される。下式の右辺第一項は電力変換の損失を考慮した充電容量、第二項は蓄電池運転時の損失容量、第三項は蓄電池停止時の損失容量である。

$$E_{\text{in}} = P_{\text{sys,in}} \varphi_t \varphi_c T_{\text{in}} - P_{\text{ex}}(T_{\text{in}} + T_{\text{out}}) - P_{\text{rest}} T_{\text{rest}} \quad (2-3)$$

次に、蓄電池の充放電効率を考える。蓄電池内部での副反応や各種抵抗により、蓄電池から放電できる容量 E_{out} は E_{in} よりも低下する。蓄電池の充放電効率を φ_b とすると、 E_{out} は以下により算出される。

$$E_{\text{out}} = E_{\text{in}} \varphi_b \quad (2-4)$$

蓄電池の出力は直流であるため、再び交流に戻す際には変圧器やインバーターの電力損失が生じる。そのため、 $E_{\text{sys,out}}$ は以下となる。

$$E_{\text{sys,out}} = E_{\text{out}} \varphi_t \varphi_c \quad (2-5)$$

なお、蓄電システムの使用による劣化に伴う充放電容量の低下は、後述するコスト試算において考慮する。

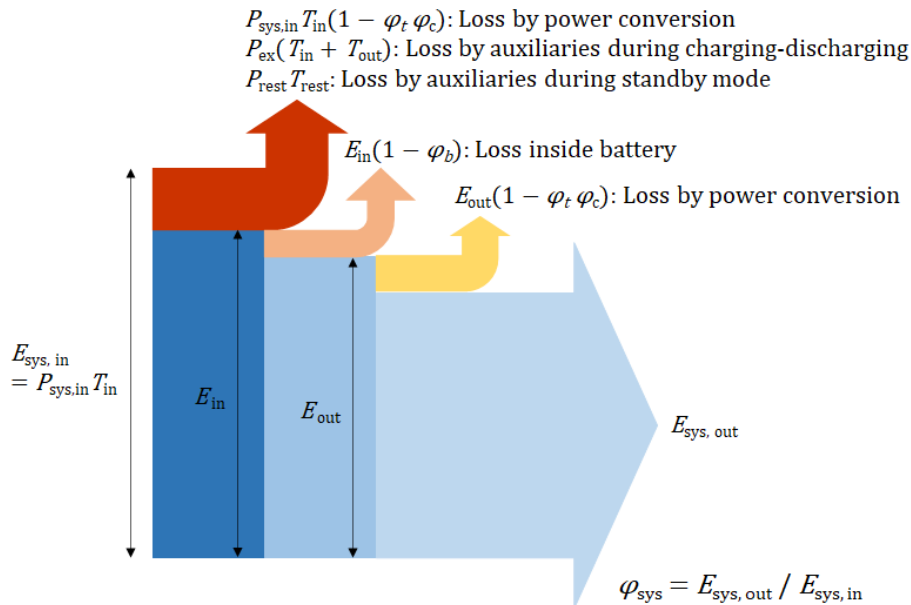


Figure 2-1. Schematic diagram of energy flow inside an energy storage system.

【蓄電システムのコスト試算】

蓄電システムの総コスト Y_{sys} は、蓄電池コスト Y_{b} 、変圧機器コスト Y_{tr} 、労務費 Y_{h} 、設置コスト Y_{con} 、補修費 Y_{re} の総和として算出する。

$$Y_{\text{sys}} = Y_{\text{b}} + Y_{\text{tr}} + Y_{\text{h}} + Y_{\text{con}} + Y_{\text{re}} \quad (2-6)$$

蓄電池コスト Y_{b} は、容量当たりの蓄電池単価 C_{b} 、蓄電システムの定格容量 $E_{\text{sys,in},0}$ から以下により算出する。これには、蓄電池種に固有の補機のコストも含まれる。

$$Y_{\text{b}} = C_{\text{b}} E_{\text{sys,in},0} \quad (2-7)$$

変圧機器コスト Y_{tr} は、パワーコンディショナー(PCS: Power Conditioning System)単価 C_{pcs} 、変圧器単価 C_{vol} 、ブレーカー及び配線単価 C_{bre} から算出する。これらの変圧機器は出力当たりの価格となるため、蓄電システムの定格出力(= $P_{\text{sys,in}}$)を乗じて算出される。また、蓄電システムへの入出力時にそれぞれ必要であるため、2組が必要となる。さらに、PCSの耐用年数は15年程度であるため、蓄電システムを15年以上稼働させる場合には交換するものとする。従って、 Y_{tr} は蓄電システムの耐用年数 T_{b} により、以下の場合分けをする。

$$Y_{\text{tr}} = 2(C_{\text{pcs}} + C_{\text{vol}} + C_{\text{bre}})P_{\text{sys,in}} \quad (T_{\text{b}} \leq 15) \quad (2-8-a)$$

$$Y_{\text{tr}} = 2(2C_{\text{pcs}} + C_{\text{vol}} + C_{\text{bre}})P_{\text{sys,in}} \quad (T_{\text{b}} > 15) \quad (2-8-b)$$

労務費 Y_{h} は、蓄電システムの単位容量当たりの年間労務費 C_{hp} 、 $E_{\text{sys,in},0}$ 、 T_{b} から以下により算出する。

$$Y_{\text{h}} = C_{\text{hp}} E_{\text{sys,in},0} T_{\text{b}} \quad (2-9)$$

設置コスト Y_{con} および補修費 Y_{re} は、当初設備投資額 $I_{\text{sys},0}$ に基づき算出する。 $I_{\text{sys},0}$ については、後述する具体的な実証事例を参考に算出する。文献²⁾と同様に、設置コストは $I_{\text{sys},0}$ の20%、年間の補修費は $I_{\text{sys},0}$ の1.5%と仮定する。

$$Y_{\text{con}} = 0.2 I_{\text{sys},0} \quad (2-10)$$

$$Y_{\text{re}} = 0.015 I_{\text{sys},0} T_{\text{b}} \quad (2-11)$$

異なる蓄電システム間で一律にコストを比較するため、コストを蓄電システムの生涯放電容量 E_{total} で規格化する。 E_{total} の算出に際しては、蓄電システムの容量低下を考慮する。本論文では、蓄電システムの容量が初期容量の80%に到達した際、あるいは30年が経過した際に寿命と定義する。蓄電システムの容量低下の挙動は厳密には蓄電池種毎に異なるが、ここでは単純化して直線的な劣化を仮定する。1サイクル当たりの容量減少率を ΔE_{cyc} (%/cycle)、蓄電システムの生涯サイクル数を N_{end} 、蓄電システムの初期放電容量を $E_{\text{sys,out},0}$ とすると、 E_{total} は以下で表される。

$$E_{\text{total}} = \frac{1+(1-\Delta E_{\text{cyc}}N_{\text{end}}/100)}{2} E_{\text{sys,out,0}}N_{\text{end}} \quad (2-12)$$

以上より、蓄電システムの 1 回の充放電サイクルにおいて単位容量あるいは単位出力を供給するコスト $\text{¥}/(\text{kWh} \cdot \text{cycle})$ および $\text{¥}/(\text{kW} \cdot \text{cycle})$ が求められる。本論文においては、蓄電システムの総コスト $Y_{\text{sys}} / E_{\text{total}}$ および $Y_{\text{sys}} / (P_{\text{sys,in}}N_{\text{end}})$ と、蓄電池コスト $Y_{\text{b}} / E_{\text{total}}$ および $Y_{\text{b}} / (P_{\text{sys,in}}N_{\text{end}})$ を主な指標とする。ただし、他の文献における蓄電池コスト $\text{¥}/\text{kWh}$ および $\text{¥}/\text{kW}$ と次元を統一して比較するために、充放電サイクル数を考慮しない $Y_{\text{b}}N_{\text{end}} / E_{\text{total}}$ および $Y_{\text{b}} / P_{\text{sys,in}}$ も同時に算出する。

2.2 コスト試算のモデルケース

本論文では、電力系統安定化用に数十 MWh 以上の蓄電システムを用い、詳細なレポートがある実証事業をモデルケースとして採用した。具体的な実証事業を Table 2-1 に示す。LIB は、長寿命型と高エネルギー密度型（従来型）の実証事業として、東北電力管内の南相馬変電所における実証事業と、アメリカ合衆国カルフォルニア州の Tehachapi Project をそれぞれ取り上げた。また、NAS 電池は九州電力管内の豊前蓄電池変電所における実証事業、V-RFB は北海道電力管内の南早来変電所における実証事業に注目した。なお、本論文において為替レートは 110 $\text{¥}/\text{\$}$ として計算した。これは、日本国内の各実証事業の報告年が 2017 年から 2019 年、各蓄電池単価が 2019 年の実績値または 2020 年の推定値であり、当時の為替レートに整合させるためである。

・南相馬変電所実証事業

報告書⁸⁾の所内消費電力の解析結果から、配電盤等に由来する待機電力 P_{rest} は 380 kW、充放電時にはそれに冷却負荷 280 kW が加わるため P_{ex} は 660 kW である。SCiB の蓄電池単価は、文献²⁾における推定値である 150 $\text{¥}/\text{Wh}$ を用いた。SCiB の容量減少率は、年間 330 サイクル使用で 1 %低下²⁾から算出した。耐用サイクル数は同条件で 20 年の寿命に基づき 6600 サイクルとした。変圧器の変換効率は 99 %、インバーターの変換効率は 96 %を用いた。PCS 単価は、10000 $\text{¥}/\text{kWh}$ ²⁾を用いた。変圧器単価、ブレーカー単価、および労務費単価は文献値である 36.58 $\text{\$/kW}$ ³⁾、28.14 $\text{\$/kW}$ ⁴⁾、および 1 $\text{\$/kWh}$ ⁵⁾を円換算してそれぞれ用いた。

・Tehachapi Project

待機電力 P_{rest} は、南相馬変電所の 380 kW を蓄電システムの定格出力で補正し、 $P_{\text{rest}} = 380 \times 8 / 40 = 76 \text{ kW}$ とした。また、報告書⁹⁾において、補機の消費電力を除いた充放電効率が 90.6 %、総合効率が 82.0 %と報告されていることから、補機による消費電力量は 32000 $\times 8.6 / 100 = 2752 \text{ kWh}$ となる。ここから、 P_{rest} による待機時の消費電力量 $76 \times (24 - 8)$

= 1216 kWh を引き、充放電時間の 8 時間で割ると、 $P_{ex} = (2752 - 1216) / 8 = 192 \text{ kW}$ となる。蓄電池単価は、文献から 2019 年の実績値を引用した⁶⁾。報告書⁹⁾において、1 日 2 サイクルの条件下で容量減少率が 7.72 %/年と報告されているので、容量減少率は 7.72/660 (%/cycle) から求めた。耐用サイクル数は同条件で 3 年の寿命に基づき 1980 サイクルとした。蓄電池種に依存しない φ_t 、 φ_c 、 C_{pcs} 、 C_{vol} 、 C_{bre} 、 C_{hp} は南相馬変電所の実証事業と同じ値を用いた。

・豊前蓄電池変電所実証事業

NAS 電池は 300 °C 以上の高温で動作するため、ヒーターによる電力消費がある。ヒーターの消費電力は、NAS 電池の出力 1 MW あたり 60 kW との報告がある⁷⁾。また、配電盤等の消費電力として南相馬変電所の待機電力 380 kW を蓄電システムの定格出力で補正した値を加算した。以上より、 $P_{ex} = P_{rest} = 3000 + 380 \times 50 / 40 = 3475 \text{ kW}$ と計算される。蓄電池単価は、2019 年の実績値を引用した⁶⁾。NAS 電池の容量減少率は、年間 330 サイクル使用で 1 %低下²⁾から算出した。耐用サイクル数は同条件で 20 年の寿命に基づき 6600 サイクルとした。蓄電池種に依存しない φ_t 、 φ_c 、 C_{pcs} 、 C_{vol} 、 C_{bre} 、 C_{hp} は南相馬変電所の実証事業と同じ値を用いた。

・南早来変電所実証事業

RFB は電解液を循環させるため、ポンプによる電力消費がある。ポンプの消費電力は、RFB の出力 1250 kW あたり 75 kW との記載がある²⁾。そのため、15 MW システムでは $75 \times 15000 / 1250 = 900 \text{ kW}$ となる。一方、待機時にはポンプの稼働が必要ないので、配電盤等の待機電力として南相馬変電所の待機電力 380 kW を蓄電システムの定格出力で補正した値を用いた。すなわち、 $P_{rest} = 380 \times 15 / 40 = 142.5 \text{ kW}$ および $P_{ex} = 900 + 142.5 = 1042.5 \text{ kW}$ とした。RFB は、出力と容量を切り分けて設計できる特徴があるため、蓄電池単価は容量と出力の比に大きく影響される。Table 2-1 では、(容量) : (出力) = 4 : 1 の V-RFB において、PCS と設置費を含む 2019 年の実績値 80 ¥/Wh⁶⁾ から PCS コストと設置費を差し引いて算出した。システム設計を変更した場合の蓄電池単価については、以降で詳細に検討する。報告書¹¹⁾において、V-RFB は 3 年間で 2000 回の充放電を行っており、容量減少率は 0.36 %/年と報告されている。この値から、V-RFB の 1 サイクル当たりの容量減少率を求めた。容量維持率が 80 % に到達するまでの耐用サイクル数は単純計算で 4 万回弱となるものの、メーカーの公式情報では 1 万回以上と記載されていることから、ここでは参考文献²⁾に揃えて 13200 回とした。蓄電池種に依存しない φ_t 、 φ_c 、 C_{pcs} 、 C_{vol} 、 C_{bre} 、 C_{hp} は南相馬変電所の実証事業と同じ値を用いた。

Table 2-1. Model cases of energy storage systems for power system stabilization.

プロジェクト名	南相馬変電所実証事業 ⁸⁾	Tehachapi Project ⁹⁾	豊前蓄電池変電所実証事業 ¹⁰⁾	南早来変電所実証事業 ¹¹⁾
蓄電池種	LIB (SCiB)	LIB	NAS Battery	V-RFB
蓄電池メーカー	Toshiba	LG Chem	NGK Insulators	Sumitomo Electric Industries
定格出力 $P_{\text{sys,in}}$	40 MW	8 MW	50 MW	15 MW
定格容量 $E_{\text{sys,in,0}}$	40 MWh	32 MWh	300 MWh	60 MWh
補機等の消費電力 P_{ex}	660 kW	192 kW	3475 kW	1042.5 kW
待機電力 P_{rest}	380 kW	76 kW	3475 kW	142.5 kW
蓄電池充放電効率 φ_b	0.95	0.97	0.87	0.85
蓄電池単価 C_b	150 ¥/Wh	46 ¥/Wh	39 ¥/Wh	50 ¥/Wh
容量減少率 ΔE_{cyc}	0.0030 %/cycle	0.0117 %/cycle	0.0030 %/cycle	0.0005 %/cycle
耐用サイクル数*1	6600 cycle	1980 cycle	6600 cycle	13200 cycle
変圧器の変換効率 φ_t	0.99			
インバーターの変換効率 φ_c	0.96			
PCS 単価 C_{pcs}	10000 ¥/kW			
変圧器単価 C_{vol}	4000 ¥/kW			
ブレーカー単価 C_{bre}	3100 ¥/kW			
労務費単価 C_{hp}	110 ¥/(kWh · year)			
当初設備投資額 $I_{\text{sys,0}}$	12,312 M¥	2,827 M¥	22,680 M¥	17,300 M¥
$I_{\text{sys,0}}$ - (蓄電池+変圧機器+設置のコスト)	2,240 M¥	516 M¥	4,432 M¥	10,153 M¥
総コスト $Y_{\text{sys}} / E_{\text{total}}$	98 ¥/(kWh · cycle)	58 ¥/(kWh · cycle)	28 ¥/(kWh · cycle)	26 ¥/(kWh · cycle)

*1. Cycle number at which capacity retention reaches 80 % based on ΔE_{cyc} .

As for V-RFB, cycle number used in the calculation of the literature²⁾.

Table 2-1 において、蓄電総コスト¥/(kWh · cycle)は V-RFB < NAS 電池 < LIB の順に低いと試算された。ただし、これはシステムの定格値や出力に対する容量の比率（時間率）が異なるため直接的に比較するのは適切ではない。時間率に関しては、同一の容量（Wh）であっても、出力（W）が異なると PCS 等の出力に依存する機器の必要量が変化するためコストが変動する。そこで次に、上記のモデルケースを参考に、蓄電池種毎に時間率を変化させた場合の蓄電コストを試算する。

2.3 時間率依存性の導入

Table 2-1 に示すモデルケースの P_{ex} 、 P_{rest} を基準とし、試算対象とする蓄電システムの $P_{sys,in}$ に比例させることで各蓄電システムの P_{ex} 、 P_{rest} を算出する。また、試算対象とする蓄電システムの当初設備投資額 $I_{sys,0}$ は、蓄電システムの $E_{sys,in,0}$ に依存すると考えられる。そこで、モデルケースの $I_{sys,0}$ から蓄電池・変圧機器・設置に掛かるコストを差し引いた値は、蓄電システムの $E_{sys,in,0}$ の関数であると考えられる。その際、スケールメリットがあるため上述の $I_{sys,0} - (\text{蓄電池+変圧機器+設置のコスト})$ は $E_{sys,in,0}$ の増加に対して比例的に増加するのではなく、徐々に傾きが小さくなる挙動を示すと考えられる。本論文では、両者が平方根の関係にあると仮定する。すなわち、Table 2-1 に示すモデルケースの $E_{sys,in,0}$ に対する試算対象の $E_{sys,in,0}$ の比の平方根を取って、モデルケースの $I_{sys,0} - (\text{蓄電池+変圧機器+設置のコスト})$ に乗じることで試算対象の蓄電システムにおける $I_{sys,0} - (\text{蓄電池+変圧機器+設置のコスト})$ を算出する。この値に対し、蓄電システムの $E_{sys,in,0}$ と $P_{sys,in}$ に比例する蓄電池コストと変圧機器コストを足し合わせ、全体を1.0 / 0.8倍して算出することで試算対象の蓄電システムの $I_{sys,0}$ を算出する。係数の1.0 / 0.8倍は、上記の試算において設置コストを $I_{sys,0}$ の20%と仮定していることに起因する。

C_b と φ_b は、LIB、NAS 電池においては Table 2-1 に示す値を用いる。一方、RFB や SOEC/SOFC では時間率によって C_b が変動するため、次に示す方法により C_b を算出する。また、RFB の φ_b は電解液の種類によっても変化することから、以降で示す値を用いる。

【RFBの蓄電池単価 (C_b) の計算】

RFB では出力が集電体の反応面積に依存し、蓄電容量が電解液量に比例するため、出力と容量が独立しており時間率が蓄電池単価に影響を与える。また、電解液の種類によっても蓄電池単価が異なることから、V-RFB、Zn/Br-RFB、Zn/I-RFB についてそれぞれ計算する。さらに、本論文の第5章では電解液にPCを添加することにより、正極と負極の電解液を共通化した一液系 Zn/I-RFB を提案しているため、一液系 Zn/I-RFB についても同様に計算する。

C_b は、蓄電池の要求性能を満たすために必要な部材コストから蓄電池コスト Y_b を算出し、 $E_{sys,in,0}$ で割ることにより求められる。RFB の Y_b は、出力に依存する部材コスト Y_p 、容量に依存する部材コスト Y_c 、セルのスタック数に依存する部材コスト Y_s から構成される。

$$Y_b = Y_p + Y_c + Y_s \quad (2-13)$$

Y_p は、より具体的にはセルスタック内の反応面積に比例する。すなわち、出力に依存する部材の単位面積当たりのコストを C_p 、反応面積を M_r とすると、 Y_p は以下で表される。

$$Y_p = C_p M_r \quad (2-14)$$

ここで M_r は、蓄電池の電流密度 I_b 、平均放電電圧 V_{ave} 、および $P_{sys,in}$ に基づいて以下により

算出される。

$$M_r = P_{\text{sys,in}} / (I_b V_{\text{ave}}) \quad (2-15)$$

Y_c は、より具体的には電解液量に比例する。そして電解液そのもののコスト Y_e と電解液タンクのコストに大別される。電解液タンクの単位電解液量当たりのコストを C_{tank} 、電解液量を L_e とすると、 Y_c は以下で表される。

$$Y_c = Y_e + C_{\text{tank}} L_e \quad (2-16)$$

ここで L_e は、活物質濃度 Q_a 、反応電子数 N_r 、平均放電電圧 V_{ave} 、ファラデー定数 F 、稼働充電率範囲 ΔSOC (%)、液数 N_1 および $E_{\text{sys,in,0}}$ に基づいて以下のように算出される。

$$L_e = \frac{N_1 E_{\text{sys,in,0}}}{Q_a N_r \left(\frac{\Delta\text{SOC}}{100}\right) F V_{\text{ave}}} \quad (2-17)$$

液数 N_1 は、正極と負極とで電解液をそれぞれ必要とする場合には2、一液系 Zn/I-RFB のように単独の電解液を使用する場合には1となる。 $N_1 = 2$ の場合には、稼働中に電解液の不均一化が生じる可能性が高いため、予め正負極電解液は正負極活物質を共に含む同組成のものを用いることとする。

また Y_e は、電解液に用いる活物質と支持電解質の濃度 Q_a と Q_x 、そのモル質量 m_a と m_x 、および単位重量当たりの化合物コスト C_a と C_x の積の和に、上記 L_e を乗じて算出する。

$$Y_e = (Q_a m_a C_a + Q_x m_x C_x) L_e \quad (2-18)$$

Y_s は、セルのスタック数に依存する部材の単位スタック数当たりのコストを C_s 、スタック数を N_s とすると、以下により表される。

$$Y_s = C_s N_s \quad (2-19)$$

ここで N_s は、単セルの反応面積 S_c と1スタック当たりのセル数 N_{cell} との積で M_r を除することにより算出される。

$$N_s = M_r / (S_c N_{\text{cell}}) \quad (2-20)$$

本論文では、文献値⁴⁾から $S_c = 1 \text{ m}^2$ 、 $N_{\text{cell}} = 100$ と設定した。

Table 2-2 に、計算に用いる C_p 、 C_{tank} 、 C_s 、 C_x の値とその内訳を示す。なお、Zn/Br-RFB については文献に電解液のコストが報告されているので、 C_x の代わりにその値を用いて Y_e を計算する。また、パイプのコストは文献値 8 \$/m⁵⁾に基づき、40ft コンテナの2往復分 24 m を乗じて算出した。

Table 2-2. Costs of components of redox flow batteries.

	Component	Cost	Unit	Reference
C_p		585	\$/m ²	-
Details	Carbon felt	20		3),4),12)
	Bipolar plate	55		5)
	Porous separator	10		5)
	Ion-exchange membrane	500		3),4),5)
C_{tank}		0.4	\$/L	3),4)
C_s		9045	\$/unit	-
Details	Pipe	192		5)
	Bulb	150		5)
	Bolt	15		5)
	Gasket	2.5		5)
	Current collector	150		5)
	Al Endplate	193		5)
	Pump	8343		5)
C_x	V ₂ O ₅	24	\$/kg	5)
	H ₂ SO ₄	0.085		5)
	NaI	0.7		13)
	ZnCl ₂	0.8		14)
	ZnI ₂	1		15)
	PC	2.5		16)
Cost of Zn/Br-RFB's electrolyte		45	\$/kWh	17)

Table 2-3 に、各電解液系の RFB のモデル条件を示す。電流密度を変えると、平均放電電圧と充放電効率が変化するため、ここでは充放電効率が 0.85 に近い条件をモデル条件として採用した。なお、通常の一液系の Zn/I-RFB は活物質に ZnI₂ のみを用いる場合と、NaI および ZnCl₂ を用いる場合の 2 通りを検討する。一液系 Zn/I-RFB に添加する PC は、常温常圧で液体であるため体積百分率で濃度を規定する。コスト計算においては、必要な電解液量と PC の密度 1.2 g/mL を用いて重量に換算する。

Table 2-3. Parameters of each redox flow battery for cost calculation.

	V-RFB ⁴⁾	Zn/Br-RFB ¹⁸⁾	Zn/I-RFB ¹⁹⁾	一液系 Zn/I-RFB
電流密度 I_b	40 mA/cm ²	15 mA/cm ²	20 mA/cm ²	
平均放電電圧 V_{ave}	1.26 V	1.715 V	1.132 V	
充放電効率 ϕ_b	0.83	0.85	0.85	
活物質濃度 Q_a	V ₂ O ₅ : 1 mol/L	ZnBr ₂ : 2 mol/L	ZnI ₂ : 2.5 mol/L	NaI: 5 mol/L ZnCl ₂ : 2 mol/L
支持電解質濃度 Q_x	H ₂ SO ₄ : 5 mol/L	KCl: 4 mol/L	-	- PC: 30 vol.%
充電率範囲 ΔSOC	80 %			
単セル反応面積 S_c	1 m ²			
セル数 / スタック N_{cell}	100 cells / stack			

以上により、入力値として $P_{sys,in}$ と $E_{sys,in,0}$ を与えると Y_b を算出することができ、以下より C_b を算出することができる。

$$C_b = Y_b / E_{sys,in,0} \quad (2-21)$$

例えば、100 MW / 400 MWh の V-RFB では $C_b = 76$ k¥/kWh、同様な条件の Zn/I-RFB では $C_b = 85$ k¥/kWh と算出される。本論文では電気化学反応活性の指標として電流密度に着目するため、ここで電流密度が C_b に与える影響について記述する。Figure 2-2 に、100 MW / 400 MWh の V-RFB および Zn/I-RFB における電流密度の変化率に対する蓄電池単価の変化率を示す。電流密度の変化率=1 と蓄電池単価の変化率=1 は、それぞれ Table 2-3 におけるモデル条件の電流密度と上述した C_b に相当する。すなわち、V-RFB では 40 mA/cm² と 76 k¥/kWh、Zn/I-RFB では 20 mA/cm² と 85 k¥/kWh を表す。本図より、例えば電流密度が 1/4 に低下すると、 C_b が V-RFB では約 2 倍、Zn/I-RFB では約 4 倍に上昇することが分かる。このように、RFB において電流密度は蓄電池単価に大きく影響する。

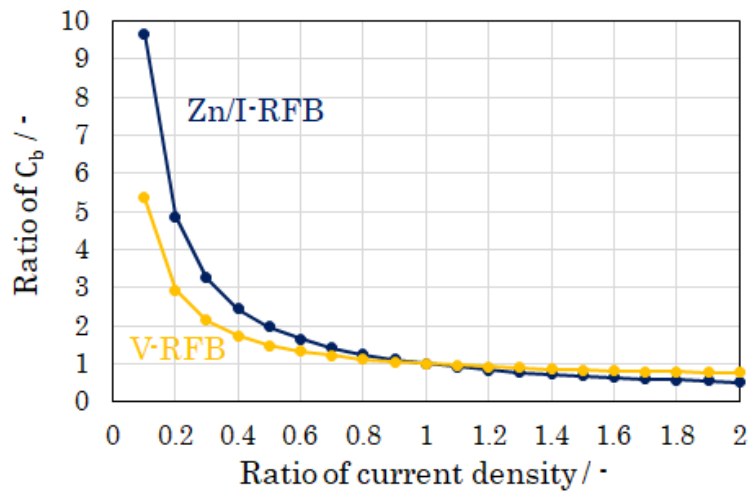


Figure 2-2. Ratio of unit battery cost depending on ratio of current density as for 100 MW / 400 MWh energy storage system.

また、Zn/I-RFBを一液化することにより大きくコスト低減できる理由をここで示す。100 MW / 400 MWhの蓄電システムにおいて、(a) V-RFBと(b) Zn/I-RFBの C_b の内訳を Figure 2-3 に示す。RFBのコスト構成に占めるイオン交換膜の割合は高く、電解液コストの高いV-RFBにおいても35.9%を占めており、電解液コストの安いZn/I-RFBに至っては71.3%にも相当する。すなわち、電解液の一液化により高価なイオン交換膜を安価な多孔膜で代替できれば、大幅にコストを低減することができる。さらに電解液の一液化は、電解液、ポンプ、タンクや配管といった部材の必要量も半減させることができるため、RFBコストの劇的な低減を可能とする。

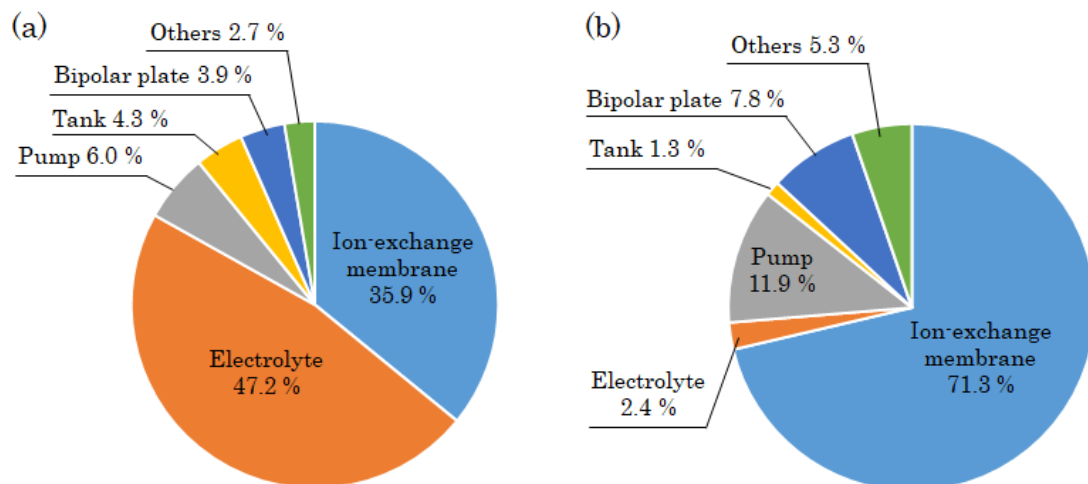


Figure 2-3. Ratio of material cost in battery cost of (a) V-RFB and (b) Zn/I-RFB for 100 MW / 400 MWh energy storage system.

【SOEC/SOFC 単価 (C_b) の計算】

RFB と同様、SOEC/SOFC のシステムにおいても出力が集電体の反応面積に依存し、蓄電容量が水素量に比例するため、出力と容量が独立している。本論文では、SOEC/SOFC システムにおける単位出力当たりのコストと単位容量当たりのコストを文献値¹⁾から引用し、それぞれ 751.7 k¥/kW と 7.09 k¥/kWh とする。この場合、 C_b (k¥/kWh) は以下により算出される。

$$C_b = \frac{751.7 P_{\text{sys,in}} + 7.09 E_{\text{sys,in,0}}}{E_{\text{sys,in,0}}} \quad (2-22)$$

2.4 コスト試算結果

2.4.1 試算の妥当性検証：蓄電池コストの試算

まず本項において、一般的に使われる指標の一つである蓄電容量当たりの蓄電池コスト (k¥/kWh) および出力当たりの蓄電池コスト (k¥/kW) を算出し、文献値と比較することで本論文の試算結果の妥当性を検証する。電力貯蔵用の大規模蓄電を前提としているため、本項では 100 MW の蓄電システムを想定して試算した。なお、蓄電池コストは NAS 電池のヒーターや RFB のポンプ等の蓄電池種に固有の補機を含む。

【蓄電容量当たりの蓄電池コストの試算】

Figure 2-4 に、(a) 1 – 12 時間率と (b) 6 – 72 時間率における 100 MW の蓄電システムでの蓄電容量当たりの蓄電池コスト (k¥/kWh) を常用対数軸で示す。常用対数軸としているのは単に視認性を向上させるためであり、以降の図面についても同様である。LIB は従来の高エネルギー密度型と比較的新しい長寿命型がある。本図以降において、単に LIB と記載されているものは従来の高エネルギー密度型を意味する。Zn/I-RFB では、活物質に ZnI_2 のみを用いる場合と NaI および $ZnCl_2$ を用いる場合についてそれぞれ試算したが、両者の差異は僅かでありプロットが重複したので、併せて Zn/I-RFB と記載した。

本図において、まずは電力貯蔵用途において実用段階まで技術開発が進んでいる LIB、NAS 電池および V-RFB に着目する。Figure 2-4 (a) の 1 – 12 時間率においては、高エネルギー密度型 LIB が 63 – 84 k¥/kWh となり、NAS 電池や V-RFB と比べて最も低コストとなった。一方、長寿命型の LIB は蓄電池単価 C_b が他の電池系に比べて高いため、202 – 270 k¥/kWh となり比較的高コストであった。NAS 電池は時間率の上昇に伴うコスト低下が大きかったが、12 時間率までは 66 k¥/kWh 以上となり高エネルギー密度型 LIB よりも高コストであった。これは、NAS 電池では待機時にも消費電力が大きいヒーターの稼働を伴うため、低時間率で相対的に待機時間が長くなると、蓄電容量に対してヒーターの消費電力量が大きくなるためである。RFB は蓄電容量が電解液量に比例しており、出力とは独立して拡大できるため、一般的に時間率に対してコストの低下率が大きい。しかし、高価なバナジ

ウムを用いる V-RFB は電解液のコストが高いため 1 – 12 時間率では 83 – 348 k¥/kWh となり、いずれの時間率においても高エネルギー密度型の LIB よりも高コストであるとともに、4 時間率以上においては NAS 電池よりも高コストとなった。Figure 2-4 (b) に示す高時間率では、30 時間率以上で高エネルギー密度型 LIB と NAS 電池の大小関係が僅かに逆転した。以上から、LIB、NAS 電池および V-RFB の中では 30 時間率以下において高エネルギー密度型 LIB、30 時間率以上において NAS 電池が最も低コストとなった。

次に、SOEC/SOFC システム、Zn/Br-RFB および Zn/I-RFB について記述する。SOEC/SOFC システムは、3 – 12 時間率では最も高コストであったが、12 時間率においては長寿命型の LIB と同程度までコストが低下した。さらに、54 時間率以上では高エネルギー密度型 LIB、NAS 電池および V-RFB よりも低コストとなった。これは、SOEC/SOFC システムでは単位出力当たりのコストが高価である一方で、単位容量当たりのコストが安価であることに起因する。すなわち、高時間率では安価な単位容量当たりのコストの効果が大きくなるため低コスト化した。一方、Zn/Br-RFB と Zn/I-RFB はほぼ同様な曲線を描いた。両者は 9 時間率以上では高エネルギー密度型 LIB よりも低コストとなり、より高時間率では上記のいずれの蓄電システムよりも顕著に低コストとなった。これは、安価な活物質を用いることで時間率の増加に伴う電解液コストの増加が抑えられるためである。さらに、一液系 Zn/I-RFB においては低時間率のコストも大幅に削減され、2 時間率以上で上記全ての蓄電システムの中で容量当たりの蓄電池コストが最も低くなった。

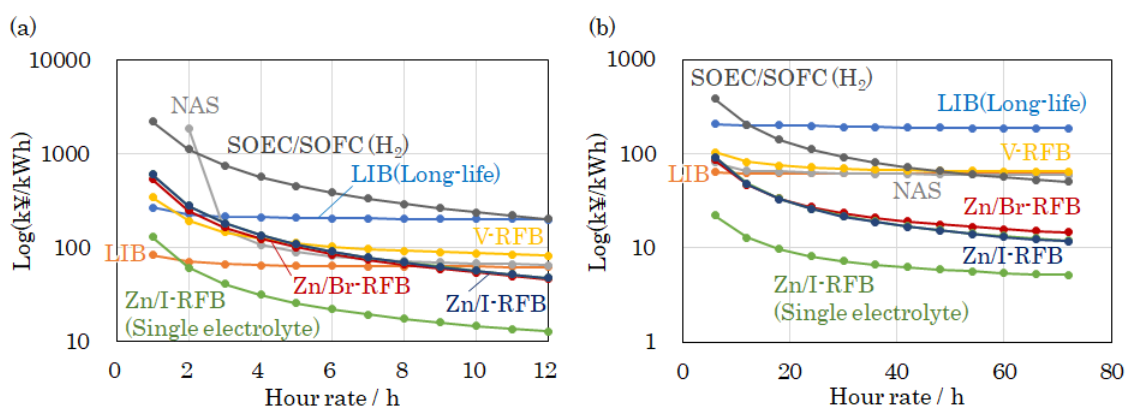


Figure 2-4. Battery costs per storage capacity (k¥/kWh) for 100 MW energy storage system. Vertical axes represent logarithmic scale. (a) Figure in range from 1 to 12 hour rate and (b) figure in range from 6 to 72 hour rate.

【出力当たりの蓄電池コストの試算】

次に、出力当たりの蓄電池コスト(k¥/kW)を試算する。100 MW システムにおける 12 時間率までの試算結果を常用対数軸により Figure 2-5 に示す。長寿命型 LIB は容量当たりの電池コストが最大であるため、容量増加に伴うコスト上昇も最大となった。一方、SOEC/SOFC システム、Zn/Br-RFB および Zn/I-RFB は容量増加に伴うコスト上昇が他の

電池系に比べて小さいため、コスト上昇が緩やかとなった。その結果、SOEC/SOFC システムは 6 時間率以上において長寿命型の LIB よりも低コストとなった。また、Zn/Br-RFB および Zn/I-RFB は V-RFB、高エネルギー密度型 LIB および NAS 電池に対してそれぞれ 5 時間率、8 時間率および 9 時間率以上においてコスト優位性を示した。さらに一液系 Zn/I-RFB では、2 時間率以上において容量当たりの蓄電池コストと同様に出力当たりの蓄電池コストにおいても最も低くなった。

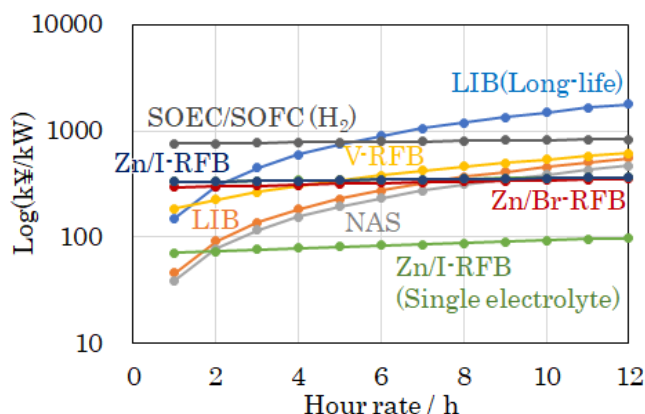


Figure 2-5. Battery costs per power (k¥/kW) for 100 MW energy storage system. Vertical axis represents logarithmic scale.

【蓄電池コストの文献値との比較】

以上の結果を、NEDO の文献値²⁰⁾と併せて Figure 2-6 に示す。ここでは、比較のため現状の蓄電池システムとして一般的な 1–6 時間率のシステムの試算結果を示している。ただし、NAS 電池は低時間率での使用は想定されないのので 3–6 時間率の値を示している。Figure 2-6 (a)は全体図であり、Figure 2-6 (b)は低コスト領域の拡大図である。また、図中の青い破線枠内が、NEDO が公表している蓄電池コストである 32 – 682 k¥/kWh と 33 – 385 k¥/kW の範囲を示している。本図より、NEDO において蓄電池の枠組みで記載されていない SOEC/SOFC システムを除き、本論文の試算値は NEDO の公表値と良く一致していることが分かる。これは、本論文の試算の妥当性を支持する結果である。なお、長寿命型 LIB は寿命特性に優れるが電池単価が高いため、寿命に影響されない出力当たりのコストは高くなる。

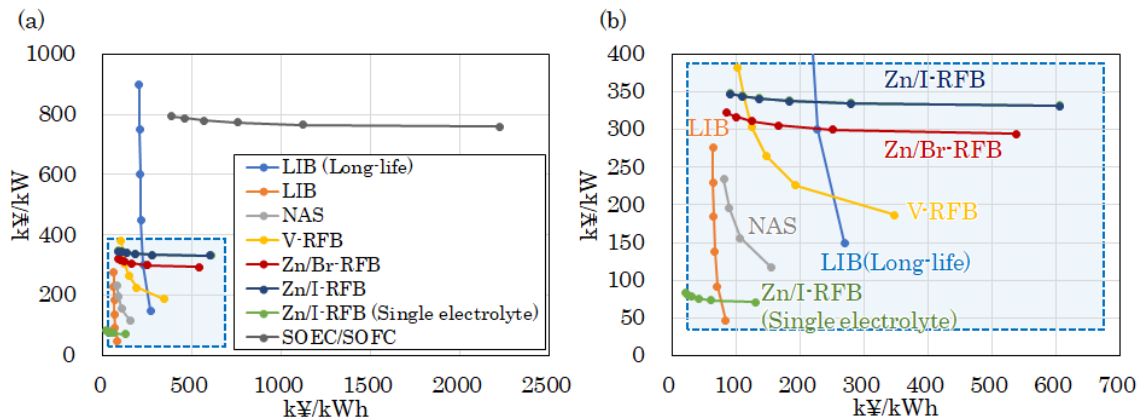


Figure 2-6. (a) Battery costs of 100 MW energy storage system in range from 1 to 6 hour rate, and (b) enlarged figure of Figure 2-6 (a).

Inside of the blue broken lines represent value range calculated by NEDO.²⁰⁾

2.4.2 蓄電システムのコスト試算

蓄電システムのコストを比較する際には、寿命に到達するまでに蓄電システムが提供する価値で比較すべきである。そこで本項において、生涯充放電サイクル数を反映した容量コスト $\text{¥}/(\text{kWh} \cdot \text{cycle})$ および出力コスト $\text{¥}/(\text{kW} \cdot \text{cycle})$ による蓄電池コストと蓄電総コストの試算結果を示す。

Figure 2-7 に、100 MW システムにおける(a) 1 – 12 時間率と(b) 6 – 72 時間率での容量当たりの蓄電池コスト $\text{¥}/(\text{kWh} \cdot \text{cycle})$ を常用対数軸で示す。本項のコストは充放電サイクル数にも依存している。そして、充放電サイクル数は、蓄電池の上限サイクル数に加えて蓄電システムの時間率にも制約されている。すなわち、時間率の増加は 1 サイクルの所要時間が増加することを意味するため、非常に高時間率の場合は、蓄電池の上限サイクル数に至る前に蓄電システム全体の寿命年数に到達する。これにより、Figure 2-4 のようにコストが時間率に対して単調減少とはならず、極小点を持つ下に凸の曲線形状となる。

本図において、SOEC/SOFC システムは他の電池系に比べて高コストな傾向にあった。これは主に単位出力当たりのコストが高いことに起因するため、時間率の増加と共に低コスト化した。NAS 電池はヒーターの消費電力が大きいため低時間率では高コストであるが、時間率の増加と共に低コスト化した。V-RFB は上限サイクル数が大きいため、低時間率では LIB や NAS 電池に比べて蓄電池コストが低くなった。しかしながら、Figure 2-7 (b)に示すように 18 時間率以上では NAS 電池と逆転し、66 時間率以上では高エネルギー密度型の LIB とも逆転した。高時間率におけるコスト上昇は、上述の通り時間率の増加によって充放電サイクル数が制限されるためであるが、RFB におけるそ

の傾きの大きさは、電解液の増量によって使用量が増加するバナジウムの価格に起因する。そのため、活物質がより安価な Zn/Br-RFB や Zn/I-RFB においては、高時間率におけるコスト上昇が緩やかとなった。Zn/Br-RFB や Zn/I-RFB は V-RFB に比べて出力特性が劣るため、1 - 4 時間率の低時間率では V-RFB よりも高コストとなったが、5 時間率以上では V-RFB を含む他の電池系に比べて低コストを維持し続けた。さらに、電解液を一液化した Zn/I-RFB は、あらゆる時間率において容量当たりの蓄電池コスト $\text{¥}/(\text{kWh} \cdot \text{cycle})$ が最も低くなった。

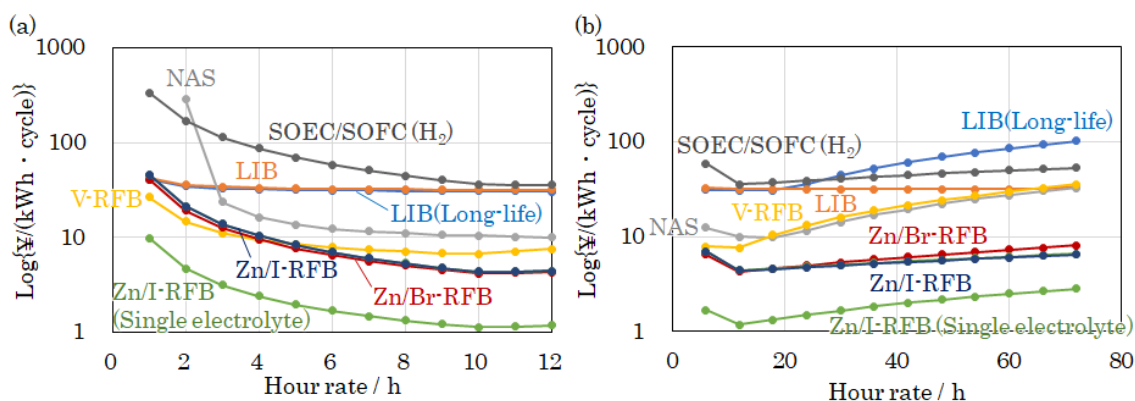


Figure 2-7. Battery costs per storage capacity and charging-discharging cycle $\{\text{¥}/(\text{kWh} \cdot \text{cycle})\}$ for 100 MW energy storage system. Vertical axes represent logarithmic scale. (a) Figure in range from 1 to 12 hour rate, and (b) figure in range from 6 to 72 hour rate.

Figure 2-8 には、100 MW システムにおける(a) 1 - 12 時間率と(b) 6 - 72 時間率での出力当たりの蓄電池コスト $\text{¥}/(\text{kWh} \cdot \text{cycle})$ を常用対数軸で示す。SOEC/SOFC システムは単位出力当たりのコストが高いが、単位容量当たりのコストは低いため、時間率の増加に対するコスト増加は緩やかとなった。11 時間率以上ではサイクル数の制約により傾きが増加したものの、LIB や NAS 電池、V-RFB に比べると緩やかであった。これにより、LIB、V-RFB および NAS 電池に対してそれぞれ 6 時間率、54 時間率および 60 時間率以上においてコスト優位性を示した。LIB は高エネルギー密度型と長寿命型ともに、他の電池系よりも高コストな傾向にあり、6 時間率以上では最も高コストとなった。これは、高エネルギー密度型はサイクル寿命が比較的短いこと、長寿命型は蓄電池単価が比較的高価であることに起因している。NAS 電池は蓄電池単価が安いこと、V-RFB は上限サイクル数が大きいことに由来して 60 時間率程度までは比較的 low コストで推移するが、それ以上の高時間率では SOEC/SOFC システムと逆転した。一方、Zn/Br-RFB や Zn/I-RFB においては、他の電池系に比べて出力特性が劣るため、1-4 時間率の低時間率では NAS 電池や V-RFB よりも高コストとなったが、5-6 時間率以上では他の電池系に比べて低コストを示した。さらに、電解液を一液化した Zn/I-RFB は、あらゆる時間率において出力当たりの蓄電池コスト

¥/(kW・cycle)においても最も低くなった。

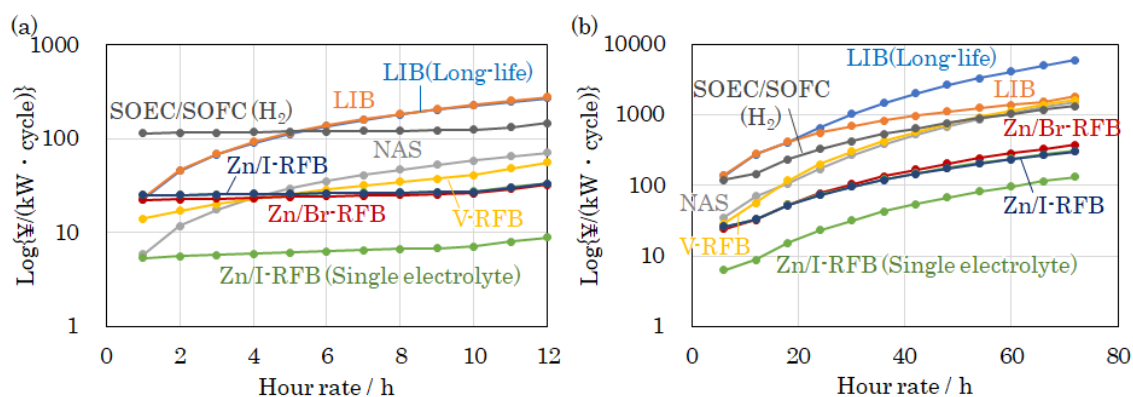


Figure 2-8. Battery costs per power and charging-discharging cycle {¥/(kW・cycle)} for 100 MW energy storage system. Vertical axes represent logarithmic scale. (a) Figure in range from 1 to 12 hour rate, and (b) figure in range from 6 to 72 hour rate.

以上は蓄電池単体のコスト試算結果であるので、次に蓄電システム全体における蓄電総コストを試算した結果を示す。蓄電システム全体で考えると、コストが出力にも強く影響を受ける。Figure 2-9 に、各種蓄電システムにおける出力と時間率に対する容量当たりの蓄電総コスト ¥/(kWh・cycle) を示す。各蓄電システムに共通して、出力の増加に伴いコストが低下する傾向を示した。これはスケールメリットによる効果である。MW に満たない出力領域では、RFB や SOEC/SOFC システムに比べて LIB や NAS 電池の方がコスト優位性を示した。一方で、RFB や SOEC/SOFC システムは出力に対するコスト低下が急峻なため、MW 以上の高出力領域では LIB や NAS 電池との優位性が逆転する時間率も見られた。本図の試算範囲において、各蓄電システムとも 100 MW の 6–12 時間率の間で最小値を取った。電力貯蔵用には 100 MW 級の蓄電システムについて考察する必要があるため、100 MW における蓄電システム間のコスト比較について後ほど詳細に議論する。

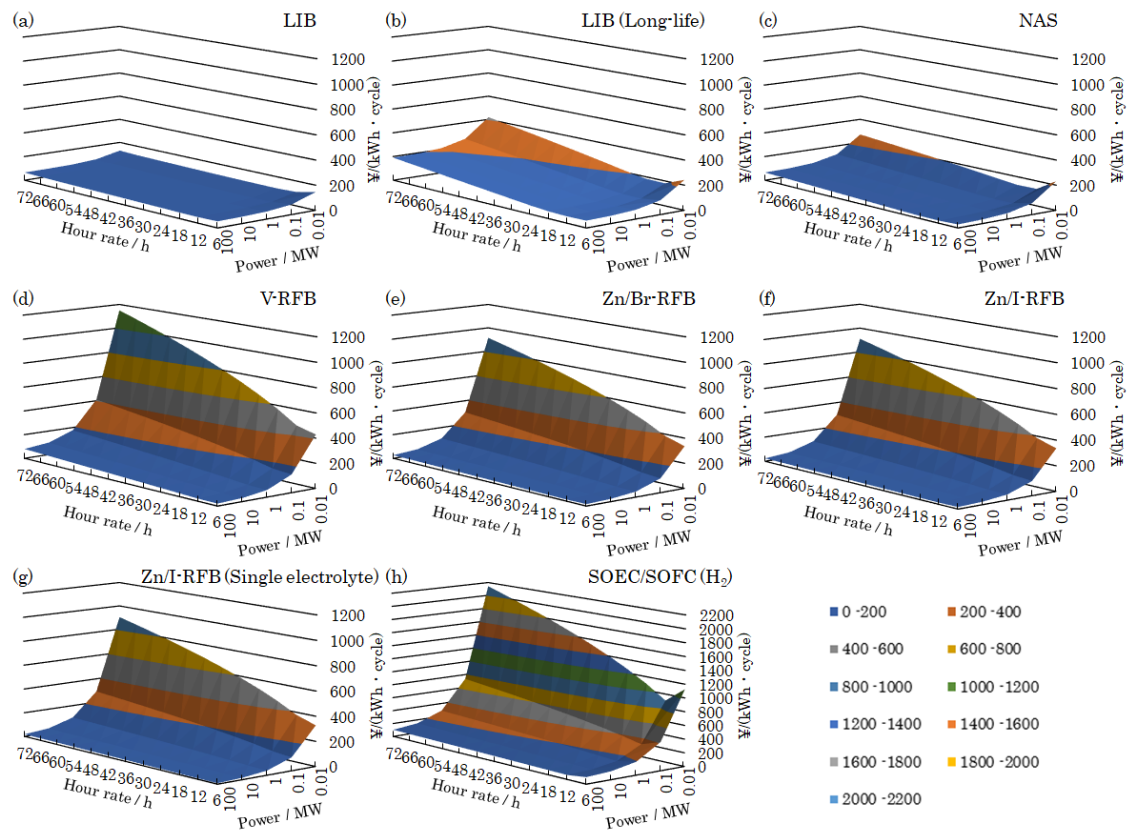


Figure 2-9. Costs of energy storage systems per storage capacity and charging-discharging cycle {¥/(kWh · cycle)} depending on power and hour rate. (a) LIB, (b) LIB (Long-life), (c) NAS, (d) V-RFB, (e) Zn/Br-RFB, (f) Zn/I-RFB, (g) Zn/I-RFB (Single electrolyte) and (h) SOEC/SOFC (H₂).

Figure 2-10 には、各種蓄電システムにおける出力と時間率に対する出力当たりの蓄電総コスト $k\text{¥}/(\text{kW} \cdot \text{cycle})$ を示す。ここでは、視認性を向上するために縦軸の分子を $k\text{¥}$ としている。各蓄電システムに共通して、出力が大きく、また時間率が小さいほど低コスト化する挙動を示した。前者はスケールメリットであり、後者は時間率が低いほど蓄電容量に由来するコストが低く抑えられるためである。

本論文では、電力貯蔵用の大規模蓄電を前提としているため、以降では 100 MW システムについて各種蓄電システム間のコスト比較を行った。

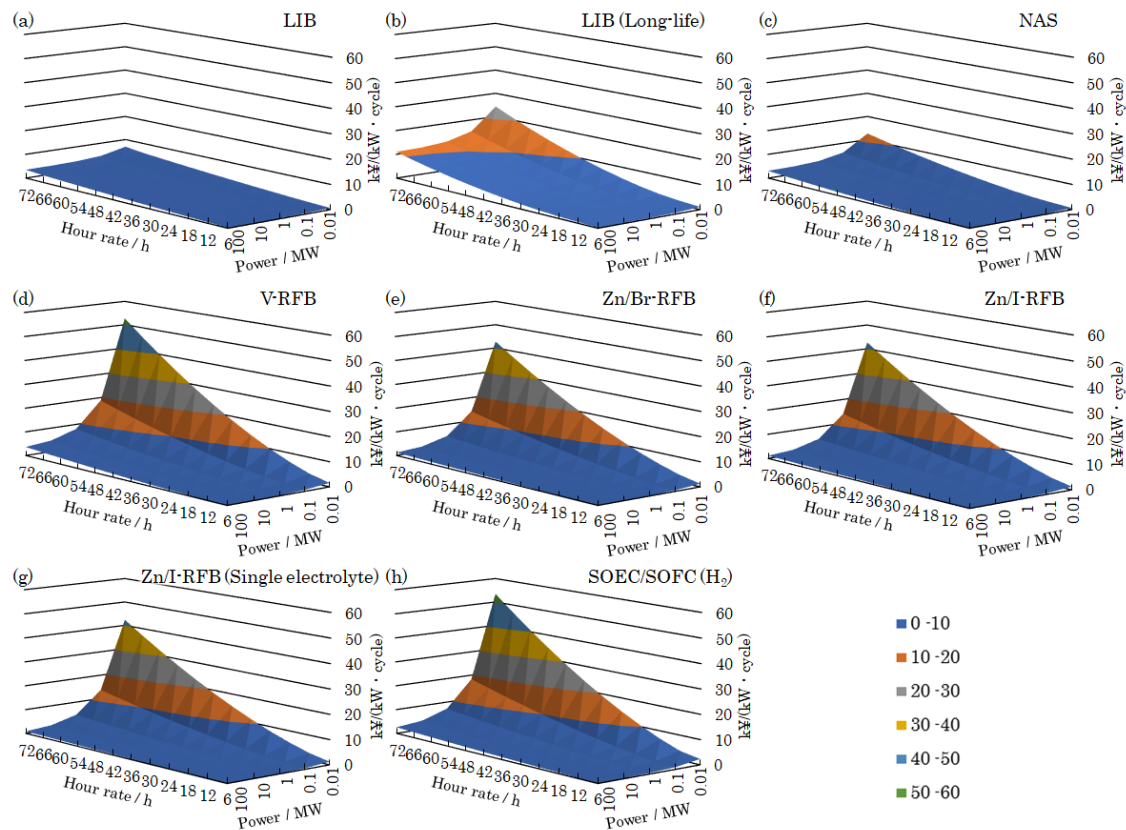


Figure 2-10. Costs of energy storage systems per power and charging-discharging cycle $\{k¥/(kW \cdot cycle)\}$ depending on power and hour rate. (a) LIB, (b) LIB (Long-life), (c) NAS, (d) V-RFB, (e) Zn/Br-RFB, (f) Zn/I-RFB, (g) Zn/I-RFB (Single electrolyte) and (h) SOEC/SOFC (H_2).

Figure 2-11 に、100 MW システムにおける (a) 1–12 時間率と (b) 6–72 時間率での容量当たりの蓄電総コスト $¥/(kWh \cdot cycle)$ を常用対数軸で示す。本図において、SOEC/SOFC システムは他の電池系に比べて高コストな傾向にあった。これは上述の通り主に単位出力当たりのコストが高いことに起因する。LIB の中でも長寿命型は、他の電池系よりも高コストな傾向にあった。これは、主に蓄電池単価が高価であることに起因している。一方、高エネルギー密度型の LIB は、サイクル寿命が比較的に短いため低時間率では高コストであったが、蓄電池単価が安いいため高時間率でのコスト上昇が緩やかであった。これにより、高エネルギー密度型の LIB は 48 時間率以上では V-RFB よりも低コストとなり、66 時間率以上では NAS 電池と同等のコストとなった。NAS 電池はヒーターの消費電力が大きいため低時間率では高コストであるが、時間率の増加と共に低コスト化し、4 時間率以上では LIB に比べて低コストとなり、12 時間率以上では V-RFB に比べても低コストとなった。V-RFB は上限サイクル数が大きいため、LIB や NAS 電池に比べて低時間率の蓄電総コストが低くなった。しかしながら、12 時間率以上では NAS 電池と逆転し、48 時間率以上では高エネルギー

一密度型の LIB と逆転した。上述の通り RFB の高時間率における傾きの大きさは電解液の価格に左右される。そのため、活物質がより安価な Zn/Br-RFB や Zn/I-RFB においては、高時間率におけるコスト上昇が緩やかとなった。Zn/Br-RFB や Zn/I-RFB は V-RFB に比べて出力特性が劣るため、3 時間率以下の低時間率では V-RFB よりも高コストであったが、4 時間率以上において V-RFB を含む他の電池系よりも低コストとなった。さらに、電解液を一液化した Zn/I-RFB はより低コストとなり、あらゆる時間率において容量当たりの蓄電池コスト $\text{¥}/(\text{kWh} \cdot \text{cycle})$ が最も低くなった。

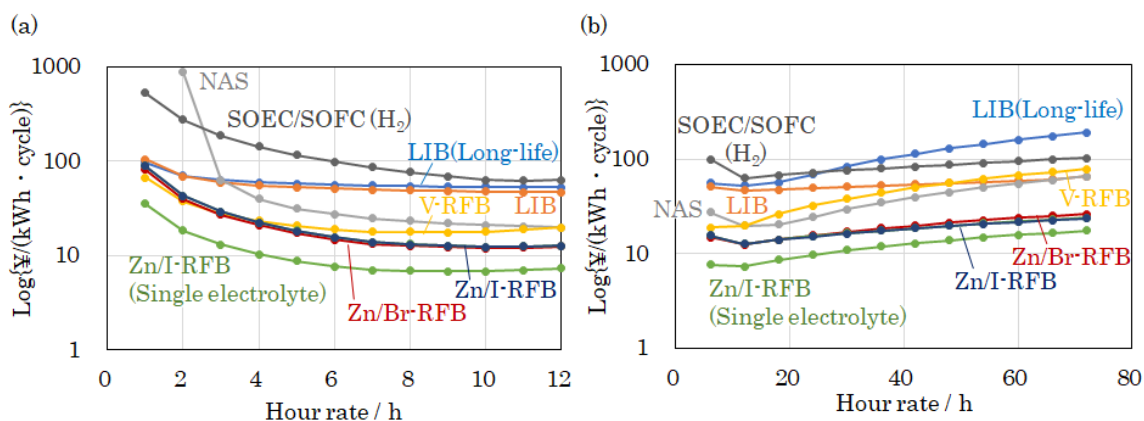


Figure 2-11. Costs of energy storage systems per storage capacity and charging-discharging cycle $\{\text{¥}/(\text{kWh} \cdot \text{cycle})\}$ for 100 MW energy storage system. Vertical axes represent logarithmic scale. (a) Figure in range from 1 to 12 hour rate, and (b) figure in range from 6 to 72 hour rate.

Figure 2-12 には、100 MW システムにおける (a) 1–12 時間率と (b) 6–72 時間率での出力当たりの蓄電総コスト $\text{¥}/(\text{kWh} \cdot \text{cycle})$ を常用対数軸で示す。SOEC/SOFC システムは単位出力当たりのコストが高いが、単位容量当たりのコストは低いため、時間率の増加に対するコスト増加は緩やかとなった。11 時間率以上ではサイクル数の制約により傾きが増加したものの、LIB や NAS 電池、V-RFB に比べると緩やかであった。これにより、LIB、V-RFB および NAS 電池に対してそれぞれ 6 時間率、36 時間率および 54 時間率以上においてコスト優位性を示した。長寿命型の LIB は、蓄電池単価が高価であるため他の電池系よりも高コストな傾向にあった。一方、高エネルギー密度型の LIB は、サイクル寿命が比較的に短いため低時間率では高コストであったが、蓄電池単価が安いため高時間率でのコスト上昇が緩やかであった。これにより、高エネルギー密度型の LIB は 66 時間率以上では V-RFB よりも低コストとなった。NAS 電池は蓄電池単価が安いため低コストであったが、4–11 時間率では V-RFB と一時的に逆転し、54 時間率以上では SOEC/SOFC システムと逆転した。V-RFB は上限サイクル数が大きいことに由来して低時間率では低コストで推移したが、12 時間率以上の高時間率では NAS 電池や SOEC/SOFC システムと逆転した。一方、Zn/Br-RFB や Zn/I-RFB においては、他の電池系に比べて出力特性が劣るため、1–3 時間率の低

時間率では NAS 電池や V-RFB よりも高コストとなったが、4 時間率以上では他の電池系に比べて低コストとなった。さらに、電解液を一液化した Zn/I-RFB は、あらゆる時間率において出力当たりの蓄電総コスト $\text{¥}/(\text{kW} \cdot \text{cycle})$ においても最も低くなった。

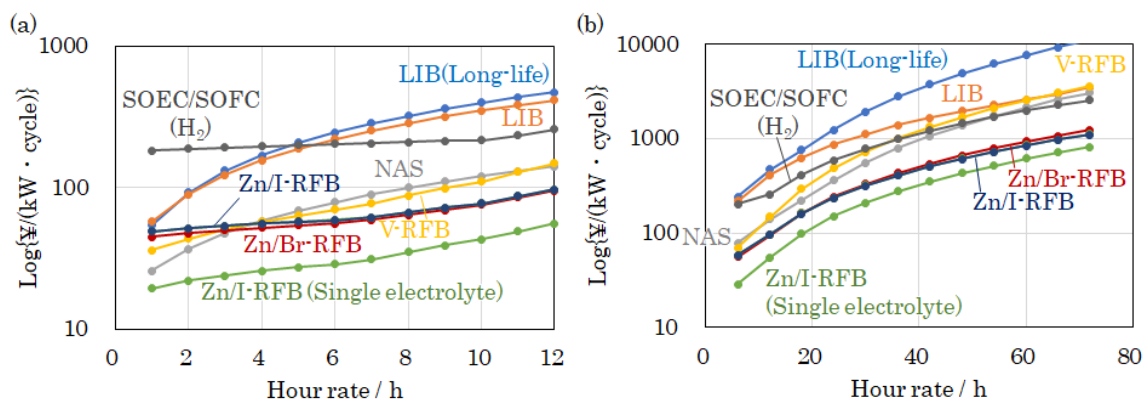


Figure 2-12. Costs of energy storage systems per power and charging-discharging cycle $\{\text{¥}/(\text{kW} \cdot \text{cycle})\}$ for 100 MW energy storage system. Vertical axes represent logarithmic scale. (a) Figure in range from 1 to 12 hour rate, and (b) figure in range from 6 to 72 hour rate.

なお、ここまでの一液系 Zn/I-RFB における試算は、通常の二液系 Zn/I-RFB と同等の性能が得られることを前提とした試算である。一方で、第 5 章において詳述するが一液系 Zn/I-RFB はイオン交換膜を不活性化するため、自己放電反応に由来してクーロン効率 (η_c) の低下が懸念される。そこで、Figure 2-13 に一液系 Zn/I-RFB の η_c が変化した場合の蓄電総コスト $\text{¥}/(\text{kWh} \cdot \text{cycle})$ を常用対数軸で示す。本図において、 $\eta_c = 99\%$ が二液系 Zn/I-RFB の η_c に相当する¹⁹³⁵⁾。 η_c が低下するにつれて一液系 Zn/I-RFB のコストは上昇し、 $\eta_c = 70\%$ まで低下すると 72 時間率までにおいて二液系 Zn/I-RFB とのコスト優位性の逆転が見られた。これは、低時間率では部材コストの低減効果により一液系 Zn/I-RFB でコスト優位性があるものの、長時間率では蓄電容量が大きくなるため低い η_c の影響で放電容量が低下する影響を強く受けることに起因する。

以上より、少なくとも 72 時間率までの全時間率において二液系 Zn/I-RFB を一液化するコストメリットを出すためには、80%以上の η_c を実現する必要があると試算された。

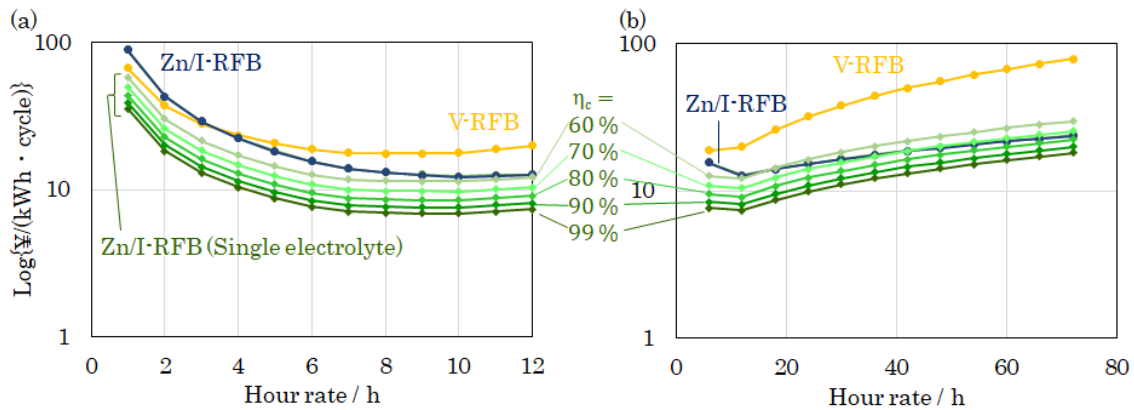


Figure 2-13. Costs of energy storage systems composed of single electrolyte-type Zn/I-RFB with different η_c . Vertical axes represent costs per storage capacity and charging-discharging cycle $\{\text{¥}/(\text{kWh} \cdot \text{cycle})\}$ for 100 MW energy storage system in logarithmic scale. (a) Figure in range from 1 to 12 hour rate, and (b) figure in range from 6 to 72 hour rate.

2.5 本章のまとめ

大規模な電力貯蔵用途として有望な各種蓄電システム (LIB、NAS 電池、V-RFB、SOEC/SOFC、Zn/Br-RFB、Zn/I-RFB) についてコストシミュレーションを実施し、以下の結論を得た。

- 0.01 – 100 MW の出力範囲で試算した結果、各蓄電システムとも 100 MW の 6 – 12 時間率の間で容量当たりの蓄電総コスト $\text{¥}/(\text{kWh} \cdot \text{cycle})$ が最小値を示した。
- 100 MW の蓄電システムで比較すると、Zn/I-RFB と Zn/Br-RFB は 4 時間率以上において既存の蓄電システムである LIB、NAS 電池、V-RFB のいずれよりも容量当たりの蓄電総コスト $\text{¥}/(\text{kWh} \cdot \text{cycle})$ と出力当たりの蓄電総コスト $\text{¥}/(\text{kW} \cdot \text{cycle})$ の両面において優位性を示した。
- 100 MW の蓄電システムにおいて、電解液を共通化した一液系 Zn/I-RFB は、あらゆる時間率において容量当たりの蓄電総コスト $\text{¥}/(\text{kWh} \cdot \text{cycle})$ と出力当たりの蓄電総コスト $\text{¥}/(\text{kW} \cdot \text{cycle})$ の両面において最も低コストとなった。

2.5 略号の説明

Symbol	Meaning	Unit
φ_{sys}	Charging-discharging efficiency of energy storage system	-
$E_{sys,in}$	Input capacity to energy storage system	MWh
$E_{sys,out}$	Output capacity from energy storage system	MWh
$P_{sys,in}$	Input power to energy storage system	MW
T_{in}	Charging duration	h
E_{in}	Input capacity to battery	MWh
P_{ex}	Power consumption during battery operation	MW
P_{rest}	Standby power consumption	MW
φ_t	Conversion efficiency of transformer	-
φ_c	Conversion efficiency of inverter	-
T_{out}	Discharging duration	h
T_{rest}	Standby duration	h
E_{out}	Output capacity from battery	MWh
φ_b	Charging-discharging efficiency of battery	-
Y_{sys}	Total cost of energy storage system	¥
Y_b	Battery cost	¥
Y_{tr}	Cost of equipments for voltage transformation	¥
Y_h	Labor cost	¥
Y_{con}	Installation cost	¥
Y_{re}	Repair cost	¥
C_b	Unit cost of battery	¥/Wh
$E_{sys,in,0}$	Rated capacity of energy storage system	MWh
C_{pcs}	Unit cost of power conditioner	¥/kW
C_{vol}	Unit cost of transformer	¥/kW
C_{bre}	Unit cost of breaker and wiring	¥/kW
T_b	Service life of energy storage system	Year
C_{hp}	Unit cost of labor	¥/(kWh · year)
$I_{sys,0}$	Initial capital investment	¥
E_{total}	Total output capacity from energy storage system during lifetime	MWh · cycle
ΔE_{cyc}	Rate of capacity fading	%/cycle
N_{end}	Total cycle number during lifetime of energy storage system	cycle
$E_{sys,out,0}$	Initial output capacity from energy storage system	MWh

Y_p	Material cost depending on power of battery	¥
Y_c	Material cost depending on capacity of battery	¥
Y_s	Material cost depending on number of cell stack	¥
C_p	Unit material cost depending on power of battery	¥/m ²
M_r	Total reaction area	m ²
I_b	Current density of battery	mA/cm ²
V_{ave}	Average discharging voltage	V
Y_e	Electrolyte cost	¥
C_{tank}	Unit cost of electrolyte tank	¥/L
L_e	Volume of electrolyte	L
Q_a	Concentration of active material	mol/L
N_r	Number of reaction electron	-
F	Faraday constant	s · A/mol
ΔSOC	Range of SOC during operation	%
N_1	Number of electrolyte	-
Q_x	Concentration of supporting electrolyte	mol/L
m_a	Molar mass of active material	g/mol
m_x	Molar mass of supporting electrolyte	g/mol
C_a	Unit cost of active material	¥/kg
C_x	Unit cost of supporting electrolyte	¥/kg
C_s	Unit material cost depending on number of cell stack	¥
N_s	Number of cell stack	-
S_c	Reaction area of single cell	m ²
N_{cell}	Number of cell per 1 stack	-

Abbreviation	Long Form
LTO	Lithium Titanate
PC	Propylene Carbonate
SOEC	Solid Oxide Electrolyzer Cell
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
CAPEX	Capital Expenditure
OPEX	Operating Expense
PCS	Power Conditioning System

参考文献（第2章）

- 1) 大友 順一郎, 「低炭素社会の実現に向けた技術および経済・社会の定量的シナリオに基づくイノベーション政策立案のための提案書, 固体酸化物型燃料電池システム(vol. 7) -高温水蒸気電解の技術およびコスト評価-」(2020).
- 2) 三枝 邦夫, 「低炭素社会の実現に向けた技術および経済・社会の定量的シナリオに基づくイノベーション政策立案のための提案書, 蓄電池システム(vol. 7) -蓄電システムの経済性の考察(現状の効率、コストと今後の課題)-」(2020).
- 3) M. A. Moore, “A Base Case Design and Capital Cost Analysis of an All Vanadium Redox-Flow Battery”, Masters Theses, University of Tennessee (2013).
- 4) M. Zhang, M. Moore, J. S. Watson, T. A. Zawodzinski, R. M. Counce, “Capital Cost Sensitivity Analysis of an All-Vanadium Redox-Flow Battery”, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A1183 (2012).
- 5) V. Viswanathan, A. Crawford, D. Stephenson, S. Kim, W. Wang, B. Li, G. Coffey, E. Thomsen, G. Graff, P. Balducci, M. Kintner-Meyer, V. Sprenkle, “Cost and performance model for redox flow batteries”, *J. Power Sources*, **247**, 1040 (2014).
- 6) 清口 正夫, 「エネルギー・大型二次電池・材料の将来展望 2020 -ESS・定置用蓄電池分野編-」, 富士経済, p. 174 (2020-06).
- 7) 三田 裕一, 小林 陽, 宮代 一, 寺田 信之, 「研究報告: Q07017, 風力発電併設蓄電システムへの各種蓄電技術の適用検討 -電池特性を考慮したエネルギー収支の分析-」, 電力中央研究所, p. 11 (2008-10).
- 8) 一般社団法人新エネルギー導入促進協議会, 平成 28 年度成果報告書, ”大型蓄電システムによる需給バランス改善実証事業: 南相馬変電所需給バランス改善蓄電池システム実証事業”, 東北電力 (2017-02).
- 9) Southern California Edison, “Tehachapi Wind Energy Storage Project: Technology Performance Report #1, #2”, DE-OE0000201, (2014 – 2016).
- 10) 一般社団法人新エネルギー導入促進協議会, 平成 28 年度成果報告書, ”大型蓄電システムによる需給バランス改善実証事業: 豊前蓄電池変電所における大型蓄電システムによる需給バランス改善実証事業”, 九州電力 (2017-02).
- 11) 一般社団法人新エネルギー導入促進協議会, 成果報告書, ”大型蓄電システム緊急実証事業南早来変電所大型蓄電システム実証事業”, 北海道電力・住友電工 (2019-01).
- 12) A. Androssov, A. Amarnath, M. Scott, A. Hu, “Bromine-polysulfide Redox-flow Battery Design: Cost Analysis”, University of Tennessee Honors Thesis Projects, (2014).
- 13) Alibaba, “High Purity Sodium Iodide 99%”, [High Purity Sodium Iodide 99% Cas 7681-82-5 - Buy Sodium Iodide.7681-82-5,Sodium Iodide 99% Product on Alibaba.com](https://www.alibaba.com/product-detail/High-Purity-Sodium-Iodide-99_7681-82-5.html) (参照 2022-05-11).

-
- 14) Alibaba, “ZnCl₂ battery grade Zinc Chloride 99% factory price”, [Zncl2 Battery Grade Zinc Chloride 99% Factory Price/cas:7646-85-7 - Buy Zncl2 99%,Zncl2 Zinc Chlorid Price,Zinc Chloride Battery Product on Alibaba.com](#) (参照 2022-05-11).
 - 15) Alibaba, “ZnI₂ Zinc iodide with 99% purity”, [Zni2 Zinc Iodide With 99% Purity Cas 10139-47-6 - Buy Zinc Iodide.Zinc Iodide Cas 10139-47-6,Zni2 Zinc Iodide Cas 10139-47-6 C3h2o3 Product on Alibaba.com](#) (参照 2022-05-11).
 - 16) Alibaba, “99.9% Propylene Carbonate Manufacture PC Electron Grade Chemical”, [Cas 108 32 7 99.9% Propylene Carbonate Manufacture Pc Electron Grade Chemical - Buy Propylene Carbonate Manufacturer,Propylene Carbonate Cas 108-32-7,Propylene Carbonate 99.99% Product on Alibaba.com](#) (参照 2022-05-11).
 - 17) R. Faries, “Zinc Bromide Flow Battery Installation for Islanding and Backup Power”, ESTCP Project EW-201242 Final Report (2016-09).
 - 18) H. S. Lim, A. M. Lackner, R. C. Knechtli, “Zinc-Bromine Secondary Battery”, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1154 (1977).
 - 19) B. Li, Z. Nie., M. Vijayakumar, G. Li, J. Liu, V. Sprenkle, W. Wang, “Ambipolar zinc-polyiodide electrolyte for a high-energy density aqueous redox flow battery”, *Nature Commun.*, **6**, 6303 (2015).
 - 20) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 技術戦略研究センター, TSC Foresight vol. 20 : 「電力貯蔵分野の技術戦略策定に向けて」 (2017-07).

第3章 電池正極反応としてのヨウ素反応の解析

3.1 緒言

1.2 節に記載の通り、Zn/I-RFB の正極反応であるヨウ素の電気化学反応について、二次電池利用を念頭に置いて検討した報告が少ないため、電池としての充放電反応に相当する主反応と、主反応の阻害や電極の劣化などを誘起する副反応について明確な説明がなされていない。このため、正極を安定的に主反応領域で運用するための電位制御条件が不明確であった。そこで本章ではまず、Zn/I-RFB の電解液であるヨウ化物イオン (I⁻) を含む水溶液において、正極ヨウ素反応を詳細に解析し、電池としての主反応と副反応を明確化した。その上で、V-RFB の課題として報告されている充放電反応活性の低下を引き起こす副反応である正極集電体の酸化が、Zn/I-RFB の正極反応に与える影響を調べた。V-RFB を含むレドックスフロー電池の集電体には、電気伝導率とコストの観点からカーボン素材が一般的に用いられている。そして V-RFB では、電解液に数 M の硫酸溶液が用いられていることや、正極充電時には酸化数が高い VO₂⁺ が生成することから、正極集電体であるカーボンの酸化反応が進行する。Bourke らは、カーボン集電体の酸化により V-RFB の正極反応電流が 1/4 倍程度に低下することを報告した¹⁾。このように、カーボン集電体の酸化は、レドックスフロー電池の電流密度を低下させる一つの劣化要因となる。Figure 2-2 に記載の通り、レドックスフロー電池において電流密度の低下はコストの増加に直結する。

水溶液中における I⁻ の電気化学反応は、全反応、反応次数および反応速度定数の観点に基づき 1 世紀以上前から研究されている²⁾。Vetter は硫酸中における I₃⁻/I⁻ の酸化還元反応について反応次数を調べることにより、律速過程が電極表面に吸着した I⁻ と I 原子との間における電荷移動反応であることを明らかにし、I₃⁻/I⁻ の全反応を決定した³⁾。また、IO₃⁻/I₂ の酸化還元反応についても体系的に報告した。Kolthoff らは白金の回転電極を用いて、水溶液中における I⁻ の酸化還元反応を調べ、I₂/I⁻ の反応が可逆的に進行することを示した^{4),5)}。Myers は I₂ が I⁻ と反応して I₃⁻ になる化学反応について、¹²⁷I-NMR 測定により反応速度定数を算出した⁶⁾。また、速度定数を順反応と逆反応でそれぞれ 10¹⁰ L (mole·s)⁻¹ 以上と 10⁷ s⁻¹ 以上であると算出し、化学反応が高速で進行することを示した。Newson らは白金電極を用いて I₃⁻ の還元反応を調べ、反応全体の活性化エネルギーを 5.3 kcal mol⁻¹ と導出した⁷⁾。Beran らは白金の回転リングディスク電極を用いて塩酸中における I⁻ の酸化還元反応を調べ、I⁻ と I₂ の拡散係数を算出した⁸⁾。また、過塩素酸溶液中において I₂ が不可逆的に IO₃⁻ へ酸化されることを示した。Toren らは、白金の回転電極を用いて過塩素酸中における I⁻ の酸化反応を調べ、I⁻ 濃度が 2.5 mM 以上で固体の I₂ が電極上に形成されることを示した⁹⁾。その後、Bejerano らは、I₂ 皮膜の比抵抗や I₂ 皮膜中におけるヨウ化ナトリウムの平均拡散係数を算出した^{10),11)}。このように、金属電極を用いた水溶液中における I⁻ の電気化学反応は詳細に解析されている。

また、カーボン電極を用いた水溶液中における I⁻ の電気化学反応についても複数の報告

が見られる。Miller らは、熱分解グラファイト電極 (PGE) を用いて、I-酸化生成物の生成電位の pH 依存性を明らかにした¹²⁾。Dryhurst らは、PGE を回転電極として用い、塩化物イオンや臭化物イオンを含む混合液中において I-を電気化学的に定量できることを示した¹³⁾。また、彼らは PGE を用いて水溶液中及びアセトニトリル中における I-の電気化学反応についても報告している¹⁴⁾。

水溶液中における I-の電気化学反応は、水素製造のための硫黄/ヨウ素系熱化学サイクルや色素増感太陽電池、蓄電池のような用途に向けて研究されている。硫黄/ヨウ素系熱化学サイクルでは、I-の電気化学反応はヨウ化水素酸の濃度を高めるための電気透析法に用いられる^{15),16),17)}。色素増感太陽電池では、I-の反応が色素の還元を利用される^{18),19),20)}。また電池反応では、例えば亜鉛/ヨウ素^{21),22),23),24),25)}、リチウム/ヨウ素^{26),27)}、ビオロゲン/ヨウ素²⁸⁾、多硫化物/ヨウ素²⁹⁾のような反応系において、I-の電気化学反応が正極反応として検討されている。そのため、集電体が水溶液中における I-の電気化学反応に与える影響を研究することは、Zn/I-RFB においてのみならず重要である。

水溶液中における I-は、カーボン電極においても電気化学的な酸化の際に電極表面に吸着することが報告されている。例えば Lota らは、水溶液中においてカーボン/I-界面での電気化学的な挙動を調べ、I-が電気化学的な酸化の際にカーボン表面に吸着することを報告している^{30),31),31)}。また Eskusson らは、電気化学的な手法と X 線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) により、水溶液中の I-が電気化学的な酸化の際に炭化物由来のカーボン電極表面へ吸着することを示している³²⁾。カーボン電極による水溶液中での I-の電気化学反応が電極表面への吸着を伴う内圏型であるならば、反応性は電極表面の状態に大きく影響を受けるはずである。カーボン電極の表面が電気化学的に酸化あるいは還元されること、およびその酸化あるいは還元が電極表面上で生じる様々な電気化学反応の活性に影響を与えることは広く知られている。例えば Engstrom は、グラッシーカーボン (GC) 電極の酸化および還元が、ヒドロキノン、フェロシアン化物、およびヒドラジンの電気化学的酸化に与える影響を明らかにした³³⁾。また、Strasser とともに電気化学的に前処理した GC 電極を分析した³⁴⁾。彼らは、GC 電極を 1.75 V vs. SCE (飽和カロメル電極) に 5 分保持した後、-1.0 V vs. SCE に 1 分保持することで前処理した GC 表面は、研磨後の新鮮な GC 表面よりも酸化されていることを報告した。Maruyama らは、GC 電極を電気化学的に酸化することにより表面にキノンに類似した官能基が形成され、硫酸水溶液中において酸化還元ピークが発現することを報告した³⁵⁾。また、彼らは同様に処理した GC 電極により、硫酸中に溶存する O₂ の還元反応性が向上することを示した³⁶⁾。Canales らは、GC 表面の電気化学的な酸化が水溶液中における亜硝酸塩の酸化反応を向上することを報告した³⁷⁾。Kepley らは、GC 電極を 0.1 M 硫酸中において疑似参照極としての銀線に対して 1.8 V で酸化することにより、少なくとも 925 nm の厚さのアモルファス状酸化グラファイトが GC 電極上に形成されることを明らかにした³⁸⁾。Dekanski らは GC 電極の電気化学的な酸化過程を調べ、当該過程は 3 段階のステージ、すなわち i) 表面層の酸化、ii) 酸化グ

ラファイト層の成長、iii) 表面の機械的な破壊、から成ることを明らかにした³⁹⁾。このようにカーボン電極の酸化還元およびその電気化学反応への影響に関する報告は多く見られるものの、カーボン電極の酸化あるいは還元が、I⁻の電気化学反応に与える影響を考察した文献は見受けられなかった。これは、そもそものヨウ素反応が複雑であることも影響していると考えられる。

本章では、正極ヨウ素反応を安定的に主反応領域で運用するための電位制御条件を得るため、GC 電極を用いて正極ヨウ素反応を詳細に解析し、主反応と副反応を明確化した。その後、副反応の一つである GC 電極の電気化学的な酸化および還元が、水溶液中における I⁻の電気化学反応に与える影響を調べた。また、GC 表面構造の分光分析結果に基づき、I⁻の電気化学反応活性が変化した原因を考察した。

3.2 実験方法

3.2.1 試料の準備

I⁻の原料にはヨウ化ナトリウム (NaI, 99.5%、富士フィルム和光純薬、日本) を用い、IO₃⁻の原料にはヨウ素酸ナトリウム (NaIO₃, 99.5%、富士フィルム和光純薬、日本) を用いた。水溶液の導電率を担保するための支持電解質として、過塩素酸ナトリウム・一水和物 (NaClO₄·H₂O, 98.0%、富士フィルム和光純薬、日本) を用いた。水溶液調整用には、超純水製造システム (Merck Millipore、ドイツ) から調達した 25 °C で比抵抗 18.2 MΩ cm 以上の超純水を用いた。I⁻の電気化学反応を調べる際は、20 mM の NaI と 1.0 M の NaClO₄·H₂O を超純水に溶解した水溶液を用いた。実用レベルの RFB では、エネルギー密度を担保するために数 M 以上の活物質を溶解させた高濃度溶液を電解液として用いるが、高濃度溶液では拡散律速反応が見えず、かつ異なる電位で生じる反応が重なり合い区別が難しくなる。本章では、電気化学反応を正確に評価するため、希薄 NaI 溶液を使用した。対照実験に用いる Blank 溶液には、1.0 M NaClO₄ 水溶液を用いた。IO₃⁻の還元反応には H⁺が必要となるため、IO₃⁻の還元電位を測定する際は 0.1 M 硫酸 (99.0%、富士フィルム和光純薬、日本) に 20 mM の NaIO₃ を溶解した水溶液を用いた。

レドックスフロー電池の集電体としては、比表面積の大きいカーボンフェルトやカーボンペーパーなどが一般的に用いられるが、それらの素材は実効的な反応面積を制御することが困難であるため、本章の試験には GC からなるカーボン電極を用いた。電気化学測定およびラマン分光測定には GC ディスク電極 (直径 1.6 mm、BAS Inc.、日本) を用い、XPS 測定および走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) 撮影には GC 平板電極 (10 mm 四方 × 厚さ 1 mm、BAS Inc.、日本) を用いた。電解液中で電気化学的に酸化あるいは還元した GC 電極を評価する際は、GC 表面を純水で洗浄し、乾燥空気により表面の水滴を吹き飛ばした。電気化学的に酸化あるいは還元した後の GC 電極は、研磨フィルム (3 M™ 酸化アルミニウムラッピングフィルム、粒度 3 μm、3 M、アメリカ合衆国) によ

り研磨し、酸化あるいは還元前の状態に戻した。研磨の際は、研磨フィルム上に純水を塗布し、手動で研磨した。

3.2.2 電気化学測定

電気化学測定には、3電極セルを用いた。GC電極を作用極（WE: Working Electrode）、白金線（直径0.5 mm × 長さ50 mm、BAS Inc.、日本）を対極（CE: Counter Electrode）、銀/塩化銀電極（飽和塩化カリウム、BAS Inc.、日本）を参照極（RE: Reference Electrode）に用いた。電気化学測定は、25 °C 環境下においてポテンシオ/ガルバノスタット HZ-5000（北斗電工、日本）を用いて行った。

サイクリックボルタンメトリー（CV）測定の電位掃引速度は10、20、50、100 mV s⁻¹とし、全ての掃引は開回路電位からアノード電位側に開始した。クロノアンペトメトリー測定において、酸化生成物の還元挙動を調べる際には、WEの電位を0.50 V vs. Ag/AgClまたは0.60 V vs. Ag/AgClに2 s保持した後、0 V vs. Ag/AgClに変化させた。また、WEであるGCを酸化させる際には電位を2.00 V vs. Ag/AgClに設定し、酸化および還元させる際には電位を2.00 V vs. Ag/AgClに保持した後、-1.00 V vs. Ag/AgClに変化させた。

ノーマルパルスボルタンメトリー（NPV）測定およびリバースパルスボルタンメトリー（RPV）測定における電位制御パターンの模式図を、Figure 3-1 (a), (b)にそれぞれ示す。NPV測定とRPV測定では、本図中の赤点で示したパルス最終点における電流値をパルス電位に対してプロットする。NPV測定においては、酸化反応過程を調べるためにパルス電位を0.05 V vs. Ag/AgClから1.95 V vs. Ag/AgClまでアノード電位側にステップさせた。I⁻の酸化が生じない基準電位（ E_c ）は開回路電位、電位ステップ幅（ ΔE_s ）は50 mV、サイクル時間（ τ ）は30 s、パルス幅（ t_p ）は50、500、5000 msに設定した。RPV測定においては、I⁻の酸化が生じない基準電位（ E_c ）を開回路電位に設定し、I⁻の酸化が生じる初期電位（ E_i ）を変えながら測定した。パルス電位は、 E_i から電位ステップ幅（ ΔE_s ）50 mVずつカソード電位側にステップさせた。基準電位の保持時間（ t_c ）は30 s、初期電位の保持時間（ t_a ）は2 s、パルス幅（ t_p ）は10、20、50、100、200、500 msのいずれかに設定した。

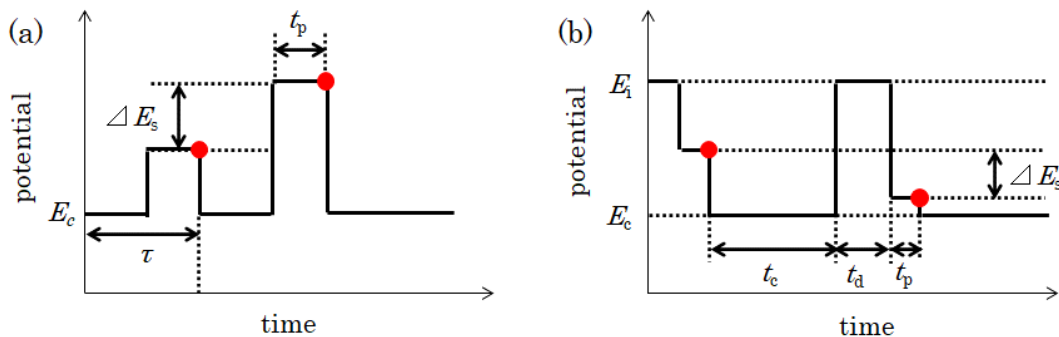


Figure 3-1. Schematic diagrams of (a) NPV and (b) RPV.

3.2.3 機器分析

電解液中に含まれるイオン種は、液体クロマトグラフィー質量分析法により評価した。測定には、Q-Premier XE (Waters、アメリカ合衆国) を使用し、エレクトロスプレーイオン化 (ESI) をイオン源に用いた。分析試料は 10 $\mu\text{L}/\text{min}$ の流量により直接 ESI へ導入し、測定時間 30 秒の平均値を採用した。

電極表面の官能基は XPS 測定により分析した。測定には、Al K_{α} X 線源を備えた走査型 XPS 装置 PHI5000 VersaProbe II system (アルバック・ファイ、日本) を用いた。元素の存在比率はピーク面積を感度係数で補正して定量した。また、各元素の結合種比率はスペクトルの波形解析から算出した。C_{1s} スペクトルは、C-H 結合のピーク位置が 285 eV になるように平行移動した。C_{1s} ピークはガウス型の 5 つのピークにより分離した。この 5 ピークモデルでは、最小のピークが大気中からの不純物、その他の 4 つのピークが異なる官能基に帰属する^{40,41}。不純物由来の最小のピークは、各官能基の存在比率を計算する際には除外した。

電極表面のカーボンの状態は、ラマン分光測定により評価した。測定には、顕微ラマン装置 RAMANtouch VIS-HT system (ナノフォトン、日本) を用いた。励起光には、波長 532 nm のレーザーを用いた。ラマンスペクトルは、1000–2000 cm^{-1} の範囲で取得した。ラマンスペクトルのピーク解析には、ローレンツ型のピーク形状を用いた。ピークの半値幅や強度比は、各試料に対して 3 回測定した平均と標準誤差を記した。

電極表面の形状は、SEM 撮影により観察した。測定は、S-4800 system (日立ハイテクノロジーズ、日本) により 5.0 kV の印加電圧を用いて、10 万倍の倍率で行った。

3.3 実験結果と考察

3.3.1 GC 電極におけるヨウ素の電気化学反応の解析

一般に電気化学反応の分極は電極の種類などによっても変化する。特にヨウ素の電気化学反応は複雑であるため、本項において、GC 電極を用いてカーボン上でのヨウ素の電気化学反応全体を解析した。その際、異なる電位での電気化学反応や拡散律速反応を明確に区別できるようにするため、希薄溶液を用いた。Figure 3-2 に、20 mM の NaI と 1.0 M の NaClO₄ を含む水溶液中において、10、20、50、100 mV s⁻¹ の掃引速度により (a) 0 – 0.80 V vs. Ag/AgCl および (b) 0 – 1.70 V vs. Ag/AgCl の電位範囲で測定したサイクリックボルタモグラムを示す。本図において、横軸は電位、縦軸は電流密度を表し、正電流が酸化電流である。Figure 3-2 (a) では 2 つの酸化ピークと、1 つの還元ピークが観測され、Figure 3-2 (b) では複数の酸化還元ピークが観測された。Figure 3-2 (b) に記載の酸化ピーク(III)は、本図では不明瞭であるが後述する NPV 測定結果では明瞭に観測された。また、Figure 3-2 (b) で観測された還元ピーク(IV')は Figure 3-2 (a) で観測されず、当該還元反応は 0.80 V vs. Ag/AgCl 以上における酸化生成物に由来すると考えられる。標準酸化還元電位^{3),42)}より、本図で観測された酸化還元対(I, I')から(IV, IV')は、以下に示す反応(3-1)から(3-4)にそれぞれ対応すると推測した。本項では、これらの反応について調べ、酸化還元ピークと反応の整合性を確認する。なお、Blank 溶液においても観測された約 1.7 V vs. Ag/AgCl 以上での酸化反応(V)は、水の電気分解による酸素発生反応である。

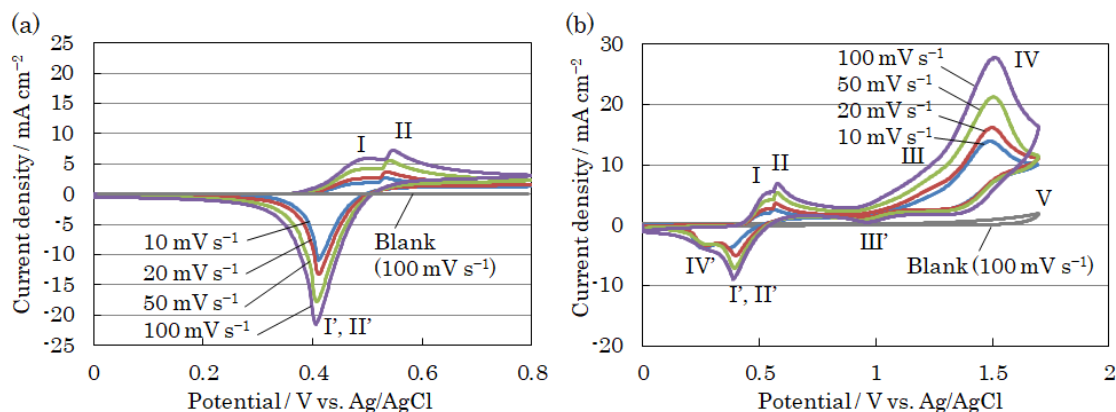
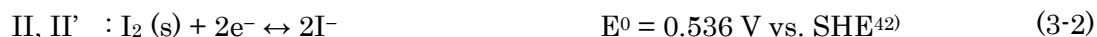


Figure 3-2. Cyclic voltammograms for 20 mM NaI and 1.0 M NaClO₄ measured at scan rates of 10, 20, 50, and 100 mV s⁻¹ in potential range between (a) (0 and 0.80 V vs. Ag/AgCl) and (b) (0 and 1.70 V vs. Ag/AgCl).

【酸化還元対(I, I')と(II, II')の同定】

酸化反応(I)と(II)は、反応電位から I_3^- と固体 I_2 の生成反応であると考えられるが、両者の反応電位は近接しているため、対応関係を RPV 測定および CA 測定により同定した。20 mM NaI と 1.0 M NaClO₄ を含む水溶液中において、酸化反応(I)に対応する初期電位 $E_i = 0.50$ V vs. Ag/AgCl で測定したリバースパルスボルタモグラムの Figure 3-3 に示す。本図の横軸はパルス電位、縦軸は還元反応のパルス電流密度を表す。ボルタモグラムは t_p によらず類似の形状を示し、20 ms 以上の t_p ではパルス電位 0 V vs. Ag/AgCl 付近において拡散律速反応に由来する限界電流が観測された。

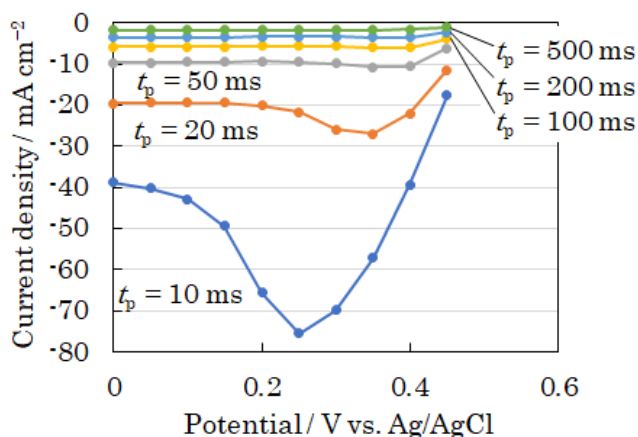


Figure 3-3. Reverse pulse voltammograms for 20 mM NaI and 1.0 M NaClO₄ at initial potential of 0.50 V vs. Ag/AgCl.

還元反応が拡散律速反応であるならば、パルスの限界電流 (i_{RP}) は以下の Cottrell の式で記述される^{43),44)}。

$$-i_{RP} = n_0 F C_0^b (D_0 / \pi t_p)^{1/2} \quad (3-5)$$

ここで n_0 は 1 mol の酸化体を還元するのに要する電子のモル数、 F はファラデー定数 (9.65×10^4 C mol⁻¹)、 C_0^b は酸化体のバルク濃度 (mol cm⁻³)、 D_0 は酸化体の拡散係数 (cm² s⁻¹) である。Figure 3-4 に、20 mM NaI と 1.0 M NaClO₄ を含む水溶液中において 0.50 V vs. Ag/AgCl で 2 s 保持した直後に 0 V vs. Ag/AgCl で測定した Cottrell プロットを示す。本図における t_p は 0 V vs. Ag/AgCl での保持時間に相当する。Figure 3-4 (a) と (b) は、それぞれ t_p の範囲が 1–1000 ms と 20–1000 ms の結果を表す。Figure 3-4 (a) では還元電流が直線状にプロットされなかった。これは、 t_p が 20 ms 以下の電流は電気二重層を充電するための非ファラデー電流であり、拡散律速反応ではないためである。一方、Figure 3-4 (b) では還元電流が原点を通る直線状にプロットされた。この結果は、 t_p が 20 ms 以上の領域では還元反応が拡散律速となったことを示しており、反応物が水溶液中を拡散したことを示している。このことは、酸化反応(I)の生成物がイオンであること、すなわち I_3^- であることを示唆している。

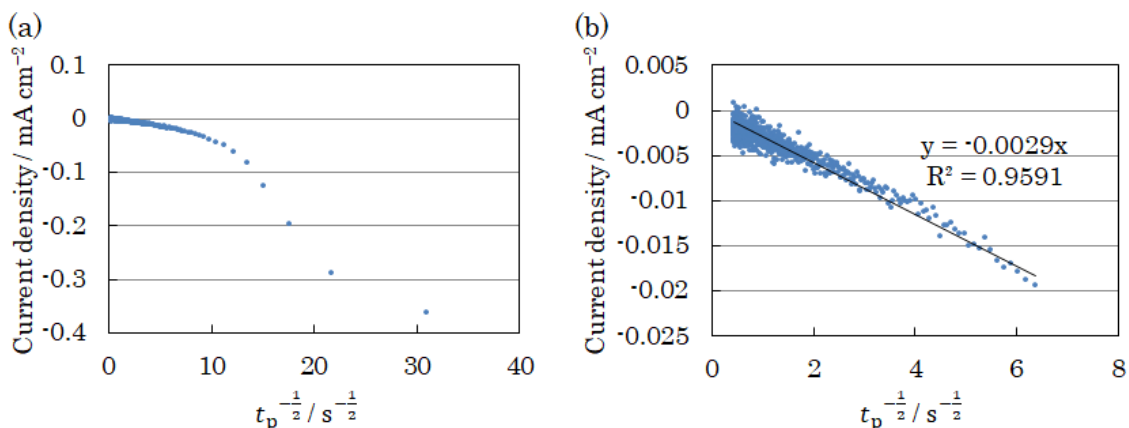


Figure 3-4. Cottrell plots measured in 20 mM NaI and 1.0 M NaClO₄ at 0 V vs. Ag/AgCl just after holding at 0.50 V vs. Ag/AgCl for 2 s.

t_p is holding time at 0 V vs. Ag/AgCl: (a) $t_p = 1 - 1000$ ms, (b) $t_p = 20 - 1000$ ms.

20 mM NaI と 1.0 M NaClO₄ を含む水溶液中において、酸化反応(II)に対応する初期電位 $E_i = 0.60$ V vs. Ag/AgCl で測定したリバースパルスボルタモグラムの Figure 3-5 に示す。本図の横軸はパルス電位、縦軸は還元反応のパルス電流密度を表す。還元電流のピーク値は、 $E_i = 0.50$ V vs. Ag/AgCl での測定結果(Figure 3-3)よりも顕著に増加し、例えば $t_p = 50$ ms において約 11 倍となった。

Figure 3-6 に、20 mM NaI と 1.0 M NaClO₄ を含む水溶液中において 0.60 V vs. Ag/AgCl で 2 s 保持した直後に 0 V vs. Ag/AgCl で測定した Cottrell プロットを示す。ここで t_p は 0 V vs. Ag/AgCl での保持時間に相当する。Figure 3-6 (a)と(b)は、それぞれ t_p の範囲が 1 – 1000 ms と 100 – 1000 ms の結果を表す。Figure 3-6 (a)において、 $t_p^{-1/2}$ が $8 \text{ s}^{-1/2}$ 以上の領域において、一定の還元電流が観測された。この挙動は、還元反応の初期において電極表面からの固体溶出反応が進行したことを示している。このことは、酸化反応(II)の生成物が固体であること、すなわち I₂ 分子被膜であることを示唆している。Figure 3-6 (b)に示す t_p が 100 ms 以上の領域において、還元電流は原点を通る直線状にプロットされた。そして、近似直線の傾きは Figure 3-4 (b)と同等であった。このことは、拡散した I₃⁻の還元反応を示唆している。これは、I₂ 分子が以下の化学反応により、I⁻と反応して I₃⁻に変化したためである^{45,46}。



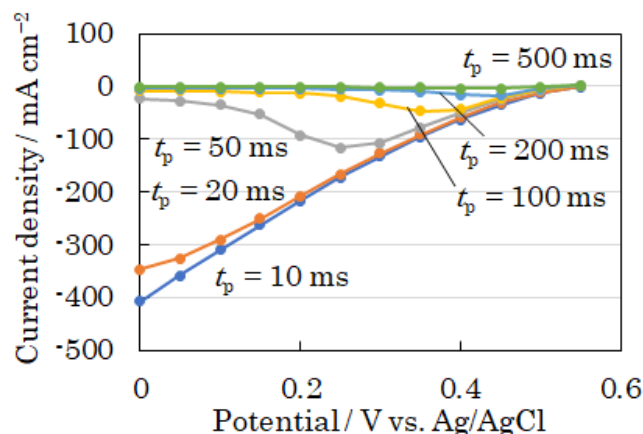


Figure 3-5. Reverse pulse voltammograms for 20 mM NaI and 1.0 M NaClO₄ at initial potential of 0.60 V vs. Ag/AgCl.

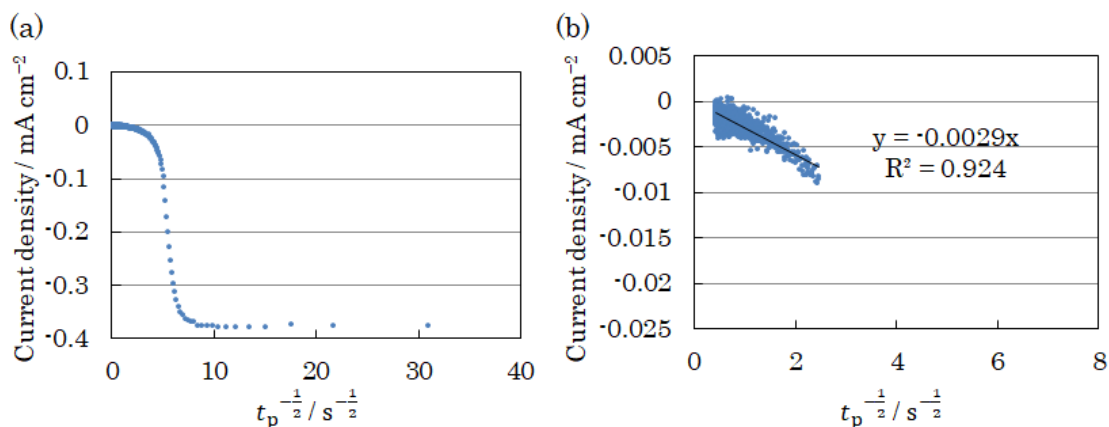


Figure 3-6. Cottrell plots measured in 20 mM NaI and 1.0 M NaClO₄ at 0 V vs. Ag/AgCl just after holding at 0.60 V vs. Ag/AgCl for 2 s.

t_p is holding time at 0 V vs. Ag/AgCl: (a) $t_p = 1 - 1000$ ms, (b) $t_p = 100 - 1000$ ms.

【酸化還元対(III, III')と(IV, IV')の同定】

酸化反応(III)と(IV)は、反応電位からそれぞれ IO⁻と IO₃⁻の生成反応であると予想した。ただし、Figure 3-2 (b)において酸化還元対(III, III')は不明瞭であったこと、酸化反応(IV)に対して還元反応(IV')は約 0.3 V vs. Ag/AgCl と低電位に観測されたことから、これらの反応についても対応関係を検証した。20 mM NaI と 1.0 M NaClO₄ を含む水溶液中において測定したノーマルパルスボルタモグラムを Figure 3-7 に示す。本図の横軸はパルス電位、縦軸は酸化反応の電流密度を表す。ボルタモグラムは t_p によらず同様な形状を示した。酸化電流は 0.45 V vs. Ag/AgCl から増加し始め、0.55 – 0.95 V vs. Ag/AgCl において限界電流を観測した。これらは、上述の通り前者が I₃⁻の生成、後者が I₂ 被膜の生成に由来する酸化電流である。より高電位では、1.00 V vs. Ag/AgCl から酸化電流の増加が見られ、約 1.4 V vs.

Ag/AgCl からは電流値がさらに急激に増加した。酸化反応(III)は、Figure 3-2 (b)の CV 測定では不明確であったが本図の NPV 測定では明確な電流値の増加が観測された。これは CV 測定が連続的な電位変化による反応履歴 (I_3^- 、 I_2 被膜の生成) を有するのに対し、NPV 測定は電位ステップにより反応履歴の影響を排除して測定可能なためである。

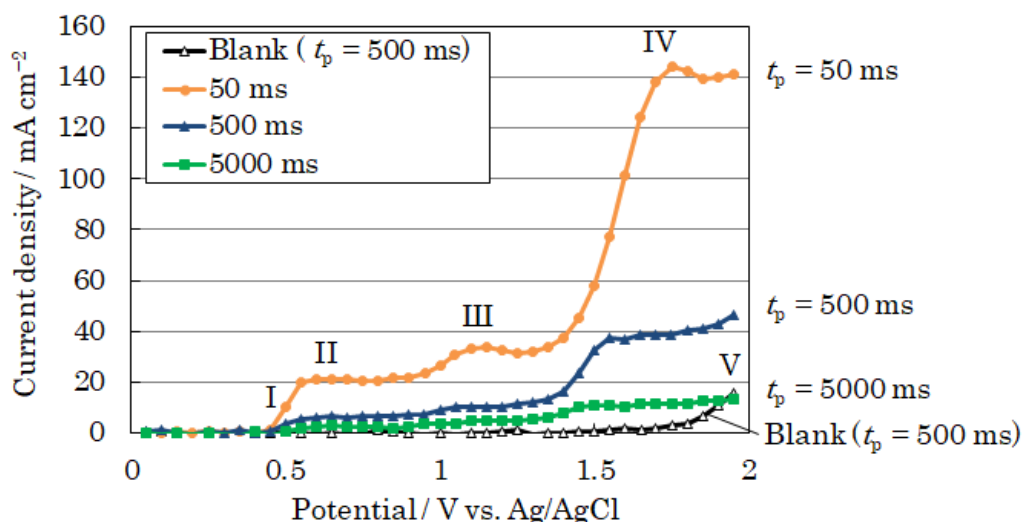


Figure 3-7. Normal pulse voltammograms for 20 mM NaI and 1.0 M NaClO₄ in potential range of 0 to 1.95 V vs. Ag/AgCl.

Figure 3-8 に、20 mM NaI と 1.0 M NaClO₄ を含む水溶液中において、初期電位 $E_i = 0.90 - 1.30$ V vs. Ag/AgCl、 $t_p = 50$ ms で測定したリバースパルスボルタモグラムを示す。本図において、横軸はパルス電位、縦軸は電流密度を表す。(a)は全体図、(b)はパルス電位 0.40 – 1.00 V vs. Ag/AgCl の拡大図を表す。Figure 3-8 (a)に示す通り、 $E_i = 0.90$ 、1.00 V vs. Ag/AgCl において、0.55 V vs. Ag/AgCl 以下のパルス電位で -100 mA cm⁻² を超える還元電流が観測された。これは、上述した I_2 の還元反応に由来する。一方で、 $E_i = 1.10$ V vs. Ag/AgCl 以上では E_i の上昇に伴いこの還元電流が低下した。また、これに対応してパルス電位 0.60 – 0.90 V vs. Ag/AgCl 付近に還元電流が観測された (Figure 3-8 (b))。上述の通り、0.60 – 0.90 V vs. Ag/AgCl は I_2 の酸化生成反応が進行する電位であり、 I_2 は 0.55 V vs. Ag/AgCl 以下で還元される。このことから、パルス電位 0.60 – 0.90 V vs. Ag/AgCl 付近における還元電流は I_2 由来ではなく、1.10 V vs. Ag/AgCl 以上において生成する別の酸化物の還元反応に由来する。同様にパルス電位 0.55 V vs. Ag/AgCl 以下の I_2 の還元電流が低下したことも、1.10 V vs. Ag/AgCl 以上では I_2 生成とは異なる反応が生じたことを示している。そしてこの酸化生成物は、電位から酸化反応(III)の生成物に相当する。次に CA 測定により、この酸化生成物の還元反応における時間依存性を調べた。

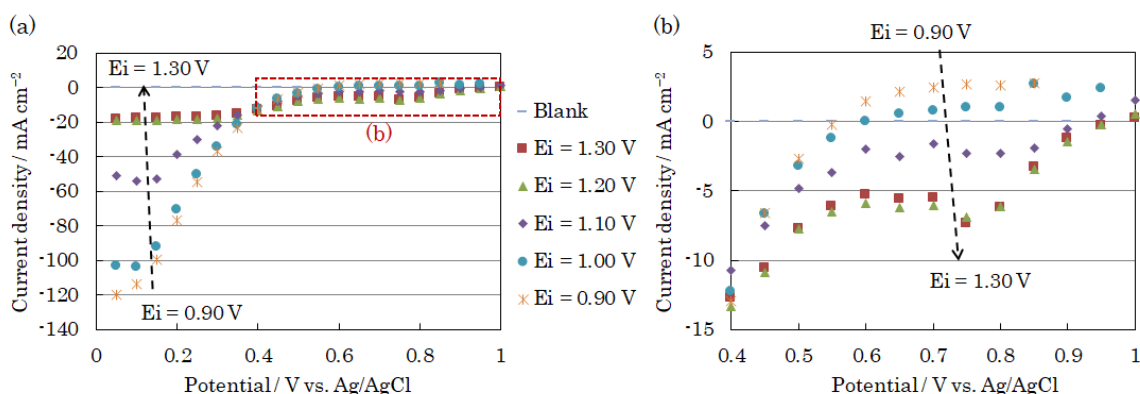
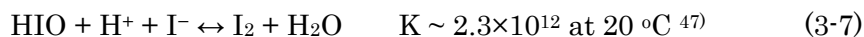


Figure 3-8. Reverse pulse voltammograms for 20 mM NaI and 1.0 M NaClO₄ measured at 50 ms of t_p . E_i is initial potential between 0.90 – 1.30 V vs. Ag/AgCl. (a) Whole figure, (b) Enlarged figure between 0.40 – 1.00 V vs. Ag/AgCl.

Figure 3-9 に、20 mM NaI と 1.0 M NaClO₄ を含む水溶液中において、1.20 V vs. Ag/AgCl で 2 s 保持した直後に 0.85 V vs. Ag/AgCl で測定したクロノアンペログラムを示す。本図において、横軸は 0.85 V vs. Ag/AgCl における保持時間 (t_p)、縦軸は電流密度を表す。電位を切り替えてから 300 ms 程度の間は還元電流が観測されたが、それ以降では酸化電流が観測された。これは、電位を切り替えた直後は酸化反応(III)により生成した酸化物の還元反応(III')が確かに進行したが、徐々に I⁻の酸化反応が支配的になったことを示している。Figure 3-2 (b)において、掃引速度が低下するにつれて還元ピーク(III')が不明確になったことも考慮すると、還元ピーク(III')の反応物は不安定であると考えられる。IO⁻は化学的に不安定であり、以下の H⁺および I⁻との化学反応により急速($k_f = 4.4 \times 10^{12} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$)に I₂に変化することが報告されている⁴⁷⁾。



そのため、機器分析による IO⁻の検出はできていないものの、後述の通り酸化反応(IV)が IO₃⁻の生成であることも踏まえると、酸化反応(III)はその前駆体に当たる IO⁻の生成であると推測した。

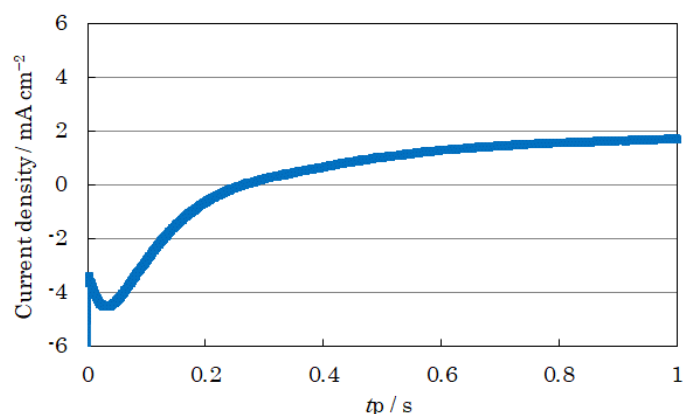


Figure 3-9. Chronoamperograms measured in 20 mM NaI and 1.0 M NaClO₄ at 0.85 V vs. Ag/AgCl just after holding at 1.20 V vs. Ag/AgCl for 2 s.

20 mM NaI と 1.0 M NaClO₄ を含む水溶液を、酸化反応(IV)に相当する電位である 1.50 V vs. Ag/AgCl で 3 時間酸化した後、質量分析を行った。Figure 3-10 にその結果を示す。本図において横軸はイオンの質量を価数で割った値 (m/z : 100 – 400)、縦軸は各イオンの検出強度を表す。電解液には、支持電解質である NaClO₄ が 1.0 M 含まれるため、ClO₄⁻ の会合イオン種が多量に検出された。特に $m/z = 221$ 近辺にある Na(ClO₄)₂⁻ 由来のピーク強度が大きかったため、本図においてはヨウ素化合物の強度に合わせて縦軸のスケールを表示している。ClO₄⁻ の会合イオン種を除くと、I⁻、I₂⁻、I₃⁻ に由来するピークが $m/z = 126$ 、249、381 にそれぞれ観察された。また、 $m/z = 175$ にもピークが観測されており、質量と価数から IO₃⁻ に相当すると考えられる。IO₃⁻ のピーク強度は、I₃⁻ のピーク強度に対して 10% 程度に相当した。これは、I⁻ を 1.50 V vs. Ag/AgCl で酸化することにより IO₃⁻ が生成したことを示している。

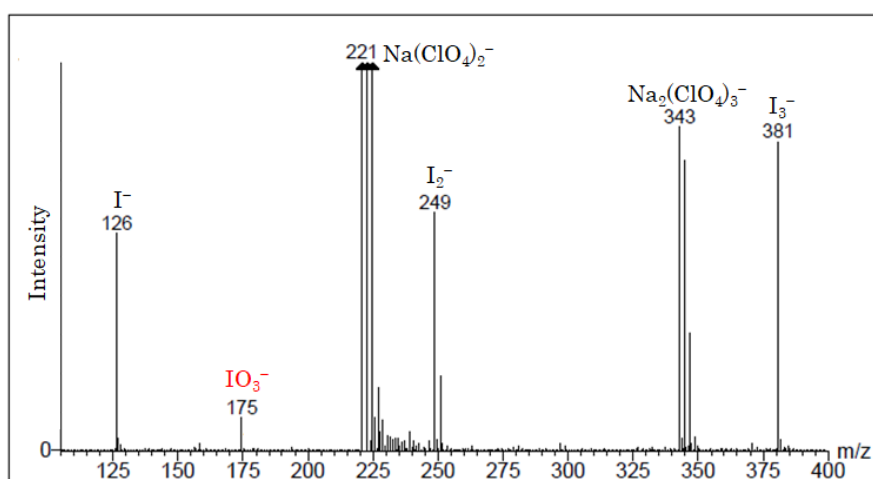


Figure 3-10. LC-MS spectrum of 20 mM NaI and 1.0 M NaClO₄ oxidized at 1.50 V vs. Ag/AgCl for 3 h.

Figure 3-11 に、20 mM NaIO₃ を 0.1 M 硫酸中に溶解した水溶液中において、100 mV s⁻¹ の掃引速度により -1.00 V vs. Ag/AgCl から 2.00 V vs. Ag/AgCl の電位範囲で測定したサイクリックボルタモグラムを示す。硫酸を用いたのは、式(4)に示すように IO₃⁻ の還元には H⁺ が必要なためである。測定は、0.6 V vs. Ag/AgCl 付近の開回路電位からアノード電位方向への掃引を開始した。本図において、横軸は電位、縦軸は電流密度を表す。開回路電位 (0.6 V vs. Ag/AgCl) から 2.00 V vs. Ag/AgCl までの間において、水の電気分解による酸素発生に由来する酸化電流以外は観測されなかった。これは、少なくとも 2.00 V vs. Ag/AgCl までの間には IO₃⁻ が酸化されないことを示しており、当該電位範囲では IO₃⁻ が最も酸化数の大きいヨウ素化合物であることを示している。一方で還元反応については、0.30 V vs. Ag/AgCl 付近に明確な還元ピークが観測された。このピークは IO₃⁻ の還元に対応するため、Figure 3-2 (b) で同様な電位に現れた還元反応(IV)は IO₃⁻ の還元に対応すると考えられる。

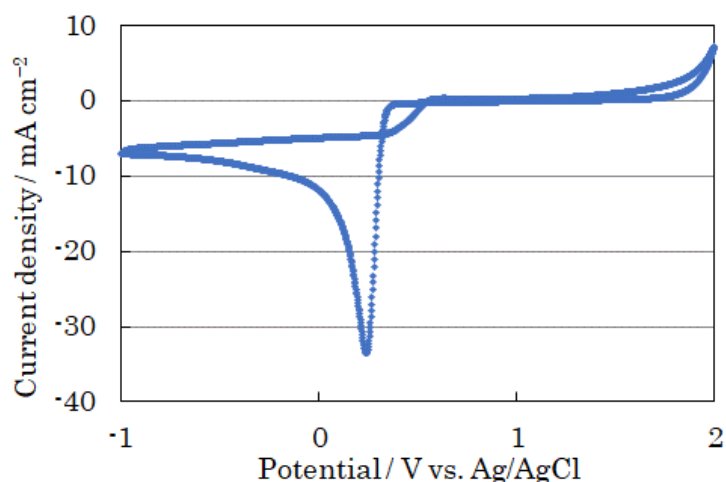


Figure 3-11. Cyclic voltammogram for 20 mM NaIO₃ in 0.1 M H₂SO₄ measured at scan rate of 100 mV s⁻¹ in potential range between -1.00 and 2.00 V vs. Ag/AgCl.

【本項のまとめ】

本項の結果から、Figure 3-2 (b) で示した各反応は、式(3-1) – (3-4) に相当すると考えられる。

電池の正極反応として考えると、式(3-1)および式(3-2)で表される I⁻ の酸化による I₃⁻ および I₂ の生成と、それらの還元は酸化還元電位が近く、可逆反応の挙動を示していることから正極反応として利用できると思われる。一方、式(3-3)で生成される IO⁻ は還元電流が小さいこと、および式(3-4)で生成される IO₃⁻ は酸化電位に対して還元電位が大きく低下することから、両者とも電池の正極反応としては効率が悪く不適であると思われる。そのため、電池の正極反応に応用する際は、式(3-1)および式(3-2)の主反応範囲内に留める必要があり、正極電位を 1.00 V vs. Ag/AgCl 以下に制御する必要がある。これは、Zn/I-RFB における負極反

応の標準電極電位が -0.763 V vs. SHE 、すなわち $-0.962\text{ V vs. Ag/AgCl}$ であることから、電池電圧としては約 2.0 V 以下に制御することに相当する。これを踏まえ、本論文の第5章における充放電試験では、少し余裕を持たせた 1.8 V を上限電圧に設定した。

3.3.2 GC電極の表面状態がヨウ素の電気化学反応に与える影響の解析

Figure 3-12に、 20 mM NaI と 1.0 M NaClO_4 を含む水溶液中において、初期電位 $E_i = 1.30 - 2.00\text{ V vs. Ag/AgCl}$ 、 $t_p = 50\text{ ms}$ で測定したリバースパルスボルタモグラムを示す。本図において、横軸はパルス電位、縦軸は電流密度を表す。 $E_i = 1.30, 1.40\text{ V vs. Ag/AgCl}$ のボルタモグラムにおいて、パルス電位 $0.60 - 0.90\text{ V vs. Ag/AgCl}$ に還元ピークが形成された。これは前項で示した IO^- の還元反応に相当する。また、パルス電位 $0.60\text{ V vs. Ag/AgCl}$ 以下では還元電流が増加した。これは、 I_3^- の還元反応に相当する。一方、 $E_i = 1.50\text{ V vs. Ag/AgCl}$ 以上のボルタモグラムにおいては、 E_i の上昇とともに還元電流が低下した。

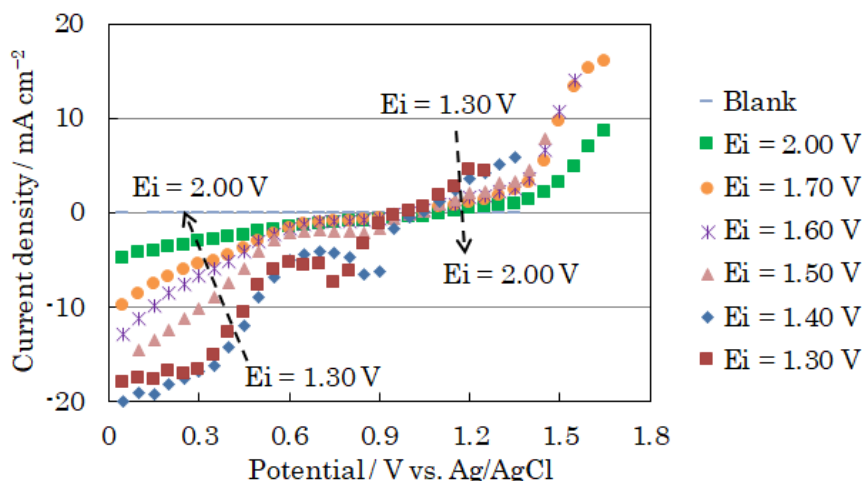


Figure 3-12. Reverse pulse voltammograms for 20 mM NaI and 1.0 M NaClO_4 measured at 50 ms of t_p . E_i is initial potential between $1.30 - 2.00\text{ V vs. Ag/AgCl}$.

このような反応性の低下は、サイクリックボルタモグラムにおいても観測された。Figure 3-13に、 20 mM の NaI と 1.0 M の NaClO_4 を含む水溶液中において、 100 mV s^{-1} の掃引速度により(a) $0 - 1.70\text{ V vs. Ag/AgCl}$ および(b) $0 - 2.00\text{ V vs. Ag/AgCl}$ の電位範囲で測定したサイクリックボルタモグラムを示す。本図において、横軸は電位、縦軸は電流密度を表す。上限電位が $1.70\text{ V vs. Ag/AgCl}$ のとき、ボルタモグラムの形状はサイクルを経ても殆ど変化しなかった (Figure 3-13 (a))。一方、上限電位が $2.00\text{ V vs. Ag/AgCl}$ の場合は、ヨウ素の酸化還元反応に由来する電流値がサイクルを経る度に低下した。これは、電位上昇に伴うGC電極表面の酸化に起因すると考えられる。なお、酸化反応(IV)では、酸化電流が1サイクル目から3サイクル目にかけて増加した。これはFigure 3-14に示すように、 IO_3^- の生成に必要な水の電気分解の反応性がGC電極の酸化により向上したためと考えられる。Figure 3-14は、 1.0 M の NaClO_4 のみを含むBlank溶液中において、 10 mV s^{-1} の掃引速

度により $-1.00 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ から $2.00 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ の電位範囲で測定したサイクリックボルタモグラムである。本図より、サイクルを経ることで高電位における酸素発生反応の電流値が向上したことが分かる。図中(A)、(B)で示されるピークはそれぞれ GC 電極の酸化反応および酸化した GC 電極の還元反応に由来するが、詳細は後述する。なお、Figure 3-13 (b) の 3 サイクル目以降では、ヨウ素反応性の低下により酸化反応(IV)の電流値も低下した。

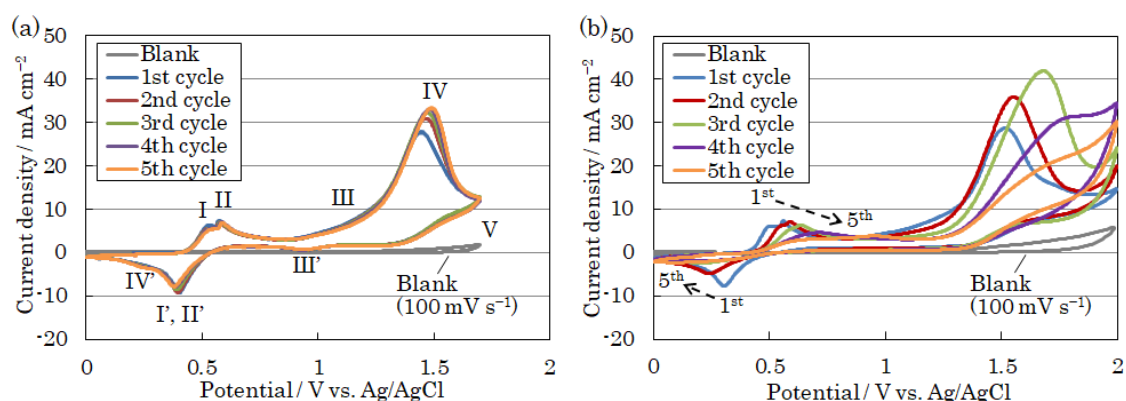


Figure 3-13. Cyclic voltammograms for 20 mM NaI and 1.0 M NaClO₄ measured at scan rate of 100 mV s⁻¹ in potential range between (a) (0 and 1.70 V vs. Ag/AgCl) and (b) (0 and 2.00 V vs. Ag/AgCl).

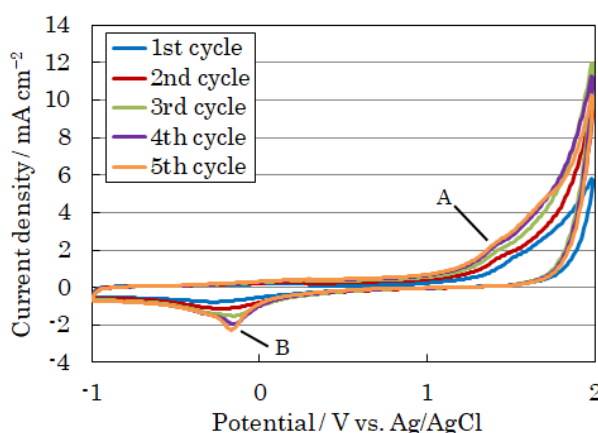


Figure 3-14. Cyclic voltammograms for 1.0 M NaClO₄ measured at scan rate of 10 mV s⁻¹ in potential range between -1.00 and $2.00 \text{ V vs. Ag/AgCl}$.

Figure 3-13 (b) で示した CV 測定後の電極を用い、20 mM の NaI と 1.0 M の NaClO₄ を含む水溶液中において、100 mV s⁻¹ の掃引速度により $-1.00 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ から $0.80 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ の電位範囲で測定したサイクリックボルタモグラムを Figure 3-15 に示す。1 サイクル目の $0.5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 前後における酸化還元電流値は、Figure 3-2 (a) よりも激しく低下した。一方で、1 サイクル目においてカソード電位側に掃引を続けると、 0 V vs. Ag/AgCl 付近から還元電流が増加し始め、 $-0.6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 付近に還元ピークを形成した。この還

元反応を経た 2 サイクル目以降では、0.5 V vs. Ag/AgCl 付近のヨウ素の酸化還元反応活性が回復し、-0.6 V vs. Ag/AgCl 付近の還元ピークが観測されなかった。これらの結果から、1 サイクル目の-0.6 V vs. Ag/AgCl 付近の還元ピークは、酸化により不活性化した電極を還元し再活性化する反応であると考えられる。

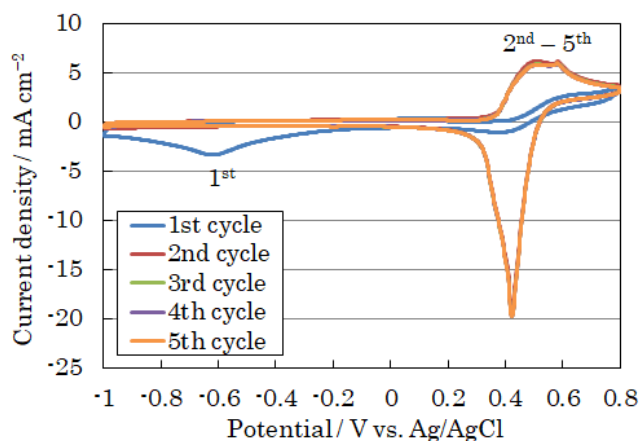


Figure 3-15. Cyclic voltammograms for 20 mM NaI and 1.0 M NaClO₄ in potential range between -1.00 and 0.80 V vs. Ag/AgCl at scan rate of 100 mV s⁻¹ obtained using deactivated electrode just after measurements shown in Figure 3-13 (b).

GC 電極の電気化学的な酸化および還元は Blank 溶液中においても観測された (Figure 3-14)。以降では、Blank 溶液中において 2.00 V vs. Ag/AgCl で 1 分間保持した GC 電極を”不活性化 GC”、Blank 溶液中において 2.00 V vs. Ag/AgCl で 1 分間保持した直後に-1.00 V vs. Ag/AgCl で 1 分間保持 GC 電極を”再活性化 GC”と呼称する。不活性化 GC および再活性化 GC は、電極表面を研磨することにより不活性化あるいは再活性化する前の状態に戻すことができる。この GC 電極は”研磨後 GC”と呼称する。

Table 3-1 に、各電極における各元素の存在比率を示す。研磨後 GC に比べ、不活性化 GC では炭素の存在比率が低下し、酸素の存在比率が増加した。これは、GC 表面に酸素を含む官能基が増加したことを示唆している。一方、再活性化 GC は研磨後 GC に比べると炭素の存在比率が低下し、酸素の存在比率が増加したが、不活性化 GC に比べると変化量は小さかった。このことは酸化生成した官能基が還元された可能性を示唆している。

Table 3-1. Atomic percentage of carbon, oxygen, and nitrogen on polished GC, deactivated GC, and reactivated GC calculated based on XPS spectra.

	C	O	N
Polished GC	91.0 %	7.9 %	1.1 %
Deactivated GC	73.5 %	25.8 %	0.7 %
Reactivated GC	84.1 %	14.8 %	1.1 %

Figure 3-16 に、(a)研磨後 GC、(b)不活性化 GC、(c)再活性化 GC の C_{1s} XPS スペクトルを示す。本図の横軸は結合エネルギー、縦軸は強度を表す。挿入図は、XPS 測定に用いた GC 平板電極の写真である。不活性化 GC および再活性化 GC の写真において、下部が電気化学的に処理した部分である。

Figure 3-16 のピーク面積比に基づき算出した各官能基の存在比率を Figure 3-17 に示す。Table 3-1 より、各電極における窒素の存在比率はほぼ等しく 1%程度と低かったことから、286 eV のピークは C-O 結合で代表した。研磨後 GC に比べ、不活性化 GC 上の C-H 結合と C-O 結合の存在比率は低く、C=O 結合と O-C=O 結合の存在比率は高かった。一方、不活性化 GC に比べ、再活性化 GC 上の C-H 結合と C-O 結合の存在比率は高く、C=O 結合と O-C=O 結合の存在比率は低かった。これらの結果から、GC 電極の不活性化および再活性化の起源を以下のように推定する。電極が酸化されると、GC 表面の炭素がカルボニル基に変化し、I-の反応サイトとなる炭素の数が減少するため反応活性が低下する。また、酸化された電極が還元されると、GC 表面のカルボニル基が還元除去され、I-の反応サイトとなる炭素の数が回復するため反応活性が回復する。

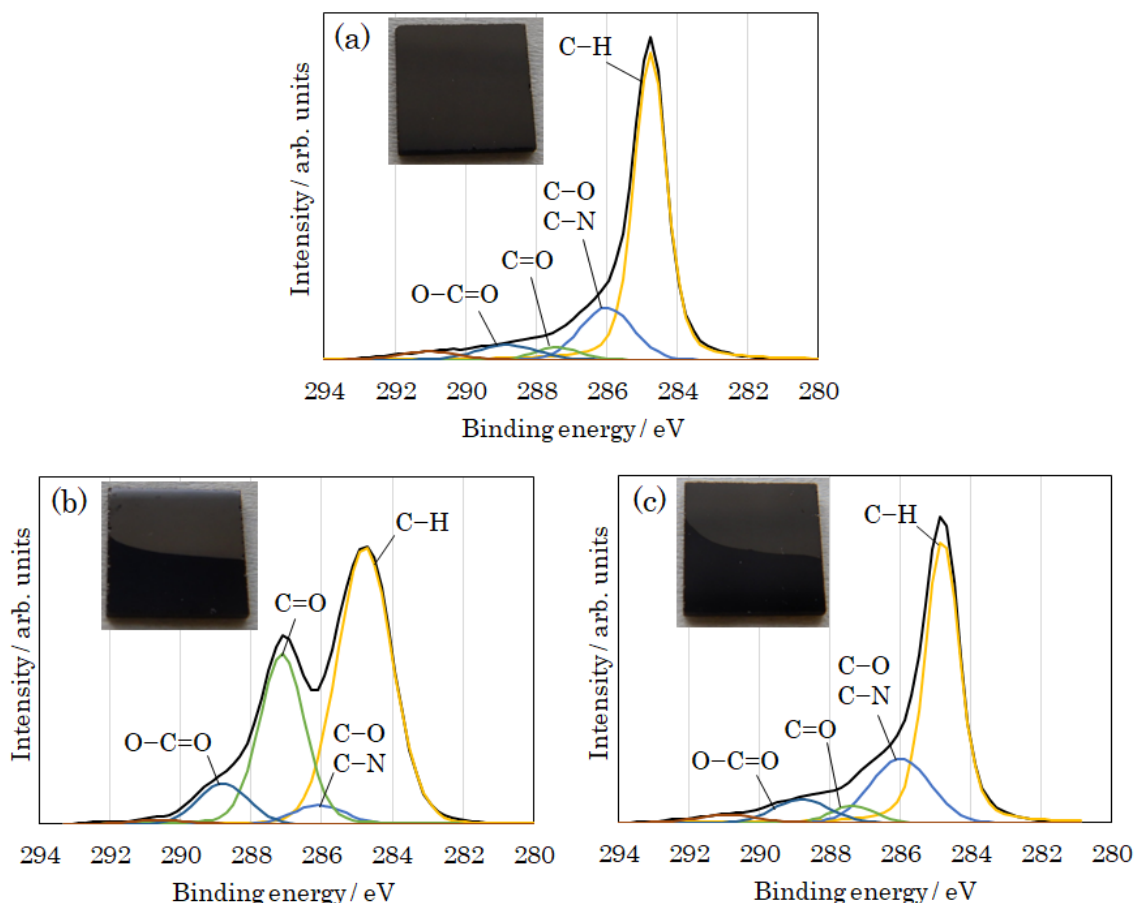


Figure 3-16. C_{1s} XPS spectra of (a) polished GC, (b) deactivated GC, and (c) reactivated GC. Inserts are images of GC plate electrodes used for XPS measurements. In images of deactivated GC and reactivated GC, lower areas are electrochemically treated parts.

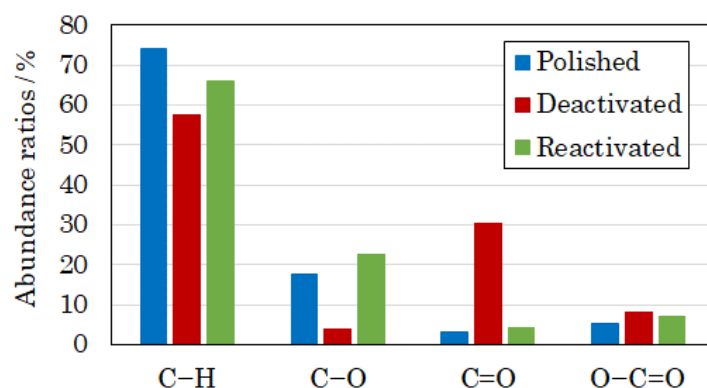


Figure 3-17. Abundance ratios of functional groups calculated based on ratios of peak areas in C_{1s} XPS spectra.

研磨後 GC、不活性化 GC、再活性化 GC を用い、20 mM の NaI と 1.0 M の $NaClO_4$ を含む水溶液中において、 100 mV s^{-1} の掃引速度により 0 – 0.80 V vs. Ag/AgCl の電位範囲で測定したサイクリックボルタモグラムを Figure 3-18 に示す。上述の通り、不活性化 GC を用いた場合には、研磨後 GC を用いた場合に比べて酸化還元電流が大きく低下した。しかしながら、再活性化 GC を用いた場合には、研磨後 GC を用いた場合に比べて低電位から酸化電流が増加し始め、それに伴い約 0.3 V vs. Ag/AgCl から 0.4 V vs. Ag/AgCl にかけての還元電流が増加した。この結果は、GC 電極の再活性化が、 I^- の I_3^- への酸化反応を促進することを示唆している。再活性化 GC を用いた場合、0.55 V vs. Ag/AgCl 付近の酸化ピーク (II) が消滅した。しかし、Figure 3-19 に示すように 10 mV s^{-1} の掃引速度により測定したサイクリックボルタモグラムには酸化ピーク (II) が観測された。これらの結果は、再活性化 GC では反応サイトが I_2 被膜により被覆されにくいことを示唆している。なお、GC 電極の再活性化による反応性の向上は、 IO_3^- の生成反応においても観測された (Figure 3-20)。

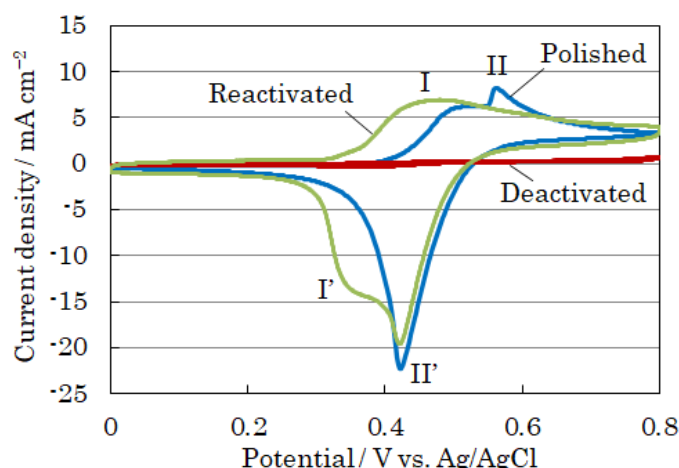


Figure 3-18. Cyclic voltammograms for 20 mM NaI and 1.0 M $NaClO_4$ in potential range between 0 and 0.80 V vs. Ag/AgCl at scan rate of 100 mV s^{-1} by using polished GC, deactivated GC, and reactivated GC.

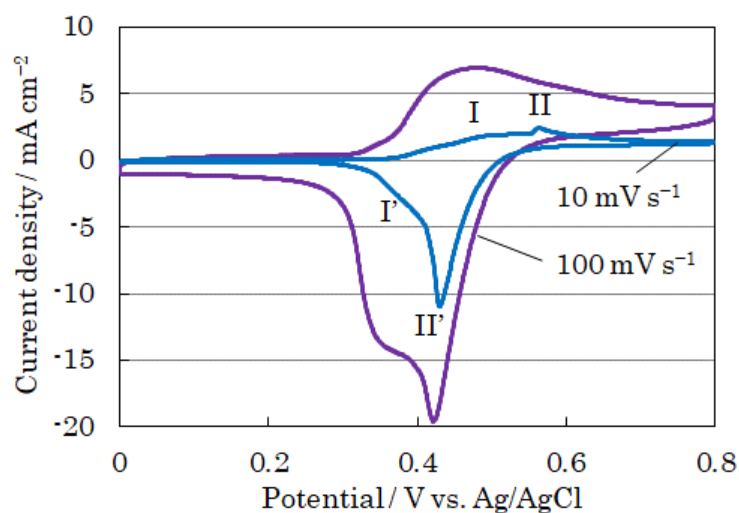


Figure 3-19. Cyclic voltammograms for 20 mM NaI and 1.0 M NaClO₄ in potential range between 0 and 0.80 V vs. Ag/AgCl at scan rates of 10 and 100 mV s⁻¹ obtained using reactivated GC.

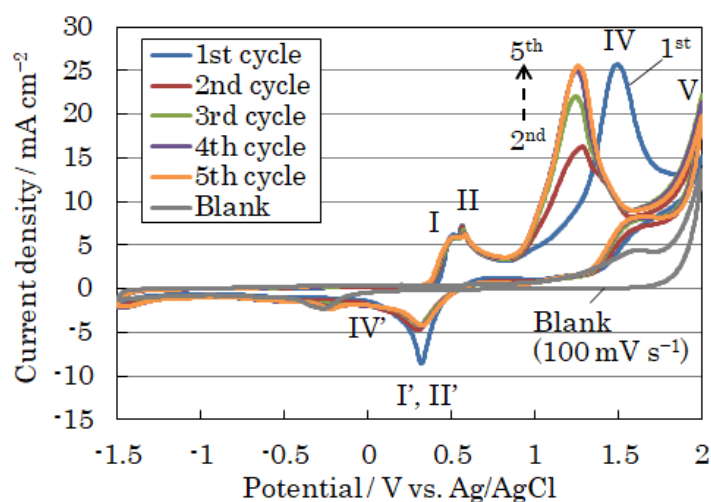


Figure 3-20. Cyclic voltammograms for 20 mM NaI and 1.0 M NaClO₄ measured at scan rate of 100 mV s⁻¹ in potential range between -1.50 and 2.00 V vs. Ag/AgCl.

I-の酸化反応性向上と I₂ 被膜による反応サイトの被覆抑制は、反応サイト数の増加を示唆している。すなわち、反応サイト数の増加により反応性が向上するとともに、I₂ 被膜により全ての反応サイトが覆われにくくなったと考える。しかしながら、SEM 観察の結果において、サブミクロンスケールでの電極表面の形状は各 GC 電極間で違いが見られなかった (Figure 3-21)。そこで、各 GC 電極間における微細な炭素構造の違いを明らかにするため、ラマン分光測定を行った。

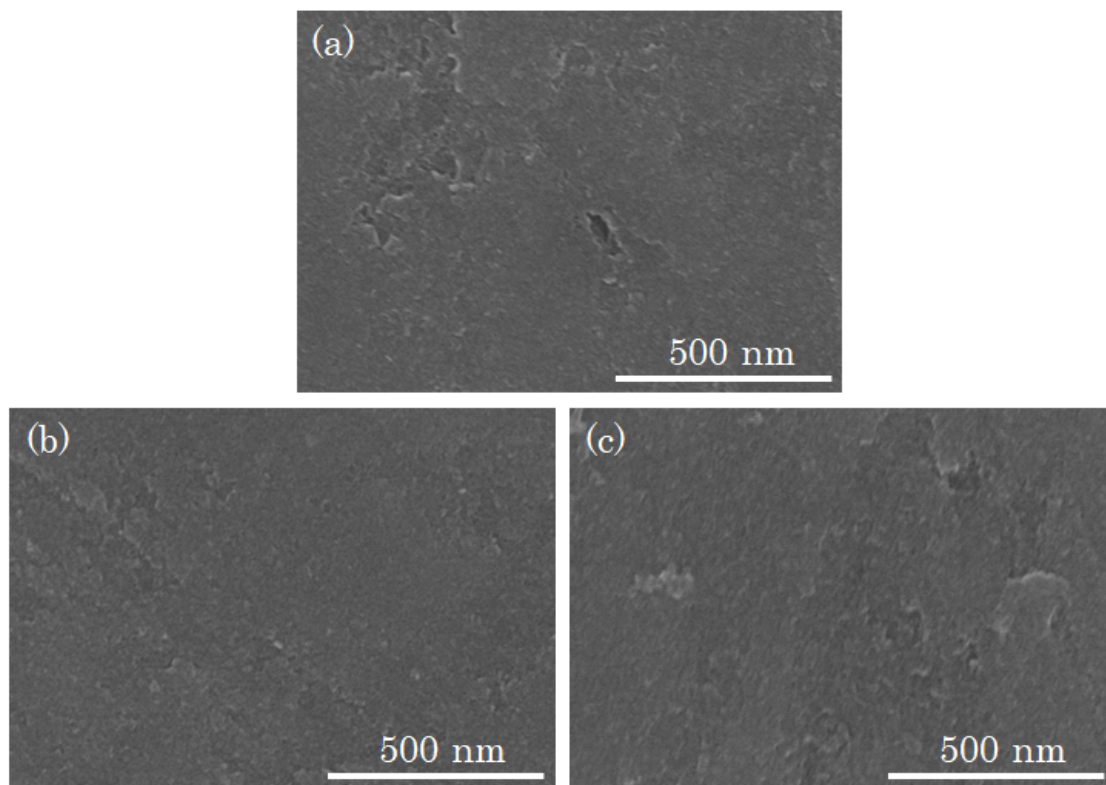


Figure 3-21. SEM images of (a) polished GC, (b) deactivated GC, and (c) reactivated GC.

Figure 3-22 に、研磨後 GC、不活性化 GC、再活性化 GC のラマンスペクトルを示す。すべての GC において、ダイヤモンド構造 (sp^3 結合) に由来する 1350 cm^{-1} 付近の D バンドと、グラファイト構造 (sp^2 結合) に由来する 1600 cm^{-1} 付近の G バンドが観測された。

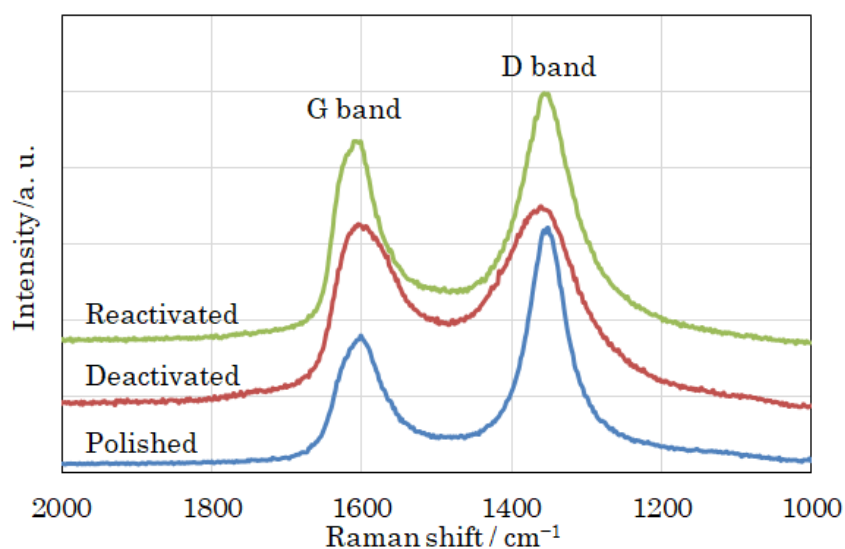


Figure 3-22. Raman spectra of polished GC, deactivated GC, and reactivated GC.

各 GC 電極における D バンドと G バンドの半値幅と、D バンドに対する G バンドの強度比を Figure 3-23 (a)と(b)にそれぞれ示す。Figure 3-23 (a)に示すように、GC 電極の不活性化により D バンドと G バンドの半値幅はともに増加したが、再活性化後には減少した。これらの結果は、GC 電極表面近傍の炭素が取り得る状態が、酸化により一旦は多様化した、還元により再び減少したことを示唆している。XPS 測定の結果 (Figure 3-17) より、これらは GC 表面の炭素の酸化と、酸化生成したカルボニル基の還元によってそれぞれ由来すると考えられる。再活性化 GC の G バンドの半値幅は研磨後 GC のそれと同程度であったが、再活性化 GC の D バンドの半値幅は研磨後 GC のそれよりも大きかった。この結果は、再活性化 GC におけるダイヤモンド構造の欠陥数が研磨後 GC よりも増加したことを示唆している。XPS 測定の結果 (Figure 3-17) に基づくと、再活性化 GC 表面の官能基の存在比率は研磨後 GC よりも高かった。これは、再活性化 GC 上のダイヤモンド構造における官能基の増加が欠陥の増加を引き起こしたことを示唆している。Figure 3-23 (b)に示すように、D バンドに対する G バンドのピーク強度比は不活性化後に増加し、再活性化後もおおよそ維持された。この結果は、ダイヤモンド構造に対するグラファイト構造の比率が GC 電極の不活性化により増加し、再活性化後も維持されたことを示している。

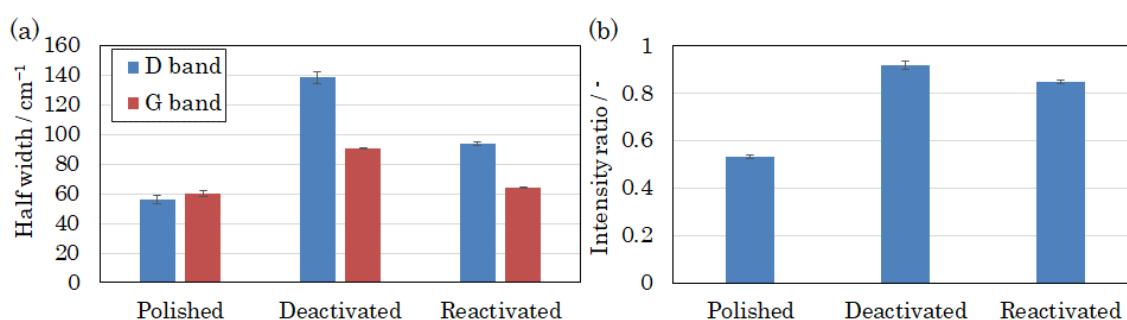


Figure 3-23. (a) Half-widths of D bands and G bands, and (b) intensity ratio of G bands to D bands calculated based on peak intensities for polished GC, deactivated GC, and reactivated GC.

以上を踏まえ、水溶液中における酸化還元反応に由来する GC 電極表面変化の想定モデルを Figure 3-24 に示す。GC 電極にはグラファイト構造とダイヤモンド構造が共存し、研磨後 GC には主に C-O 結合からなる官能基が存在する。C-O 結合は酸化反応により C=O 結合に変化し、不活性化 GC 表面では主に C=O 結合からなる官能基の数が増加する。結晶構造は官能基により歪みや欠陥が生じ、不活性化 GC 表面ではダイヤモンド構造が部分的に破壊される。このダイヤモンド構造の破壊が、相対的なグラファイト構造の増加を引き起こしたと考えられる。C=O 結合の大部分は再活性化により還元されるが、一部は残存する。残存する官能基がダイヤモンド構造においてグラファイト構造よりも多く存在し、ダイヤモンド構造における欠陥を増加させると考えられる。

グラファイト構造における炭素は、ヨウ素と電子の交換が可能な特有の π 軌道を有してお

り、ヨウ素との反応サイトとなる。すなわち、ヨウ素の $5p$ 軌道とグラファイトの π 軌道との間の相互作用によりヨウ素は吸着され、内圏型の電子移動反応が生じると考えられる。そのため、グラファイト構造の増加はヨウ素の反応性向上に寄与すると考えられる。一方、ダイヤモンド構造における炭素は閉殻原子であり絶縁性を有するため、通常は反応サイトにはなりにくい。しかしダイヤモンド構造においても、欠陥に近接する炭素に関しては最外殻軌道に空孔が生じるためヨウ素と反応することができる。そのため、ダイヤモンド構造における欠陥の増加もヨウ素の反応性向上に寄与する。

不活性化 GC に関し、グラファイト構造の比率とダイヤモンド構造における欠陥数は研磨後 GC に比べて増加したものの、ヨウ素との反応性は大きく低下した。XPS 測定の結果は、不活性化 GC の表面がカルボニル基により被覆されたことを示唆している。グラファイト構造の炭素が官能基化されると、特有の π 軌道は形成されず、ヨウ素の吸着は困難になる。またダイヤモンド構造においても、官能基化した炭素はヨウ素が吸着するサイトには成り得ない。このような官能基の影響により、不活性化 GC ではヨウ素の反応性が低下したと考えられる。再活性化 GC では、表面のカルボニル基の多くが還元除去される一方で、グラファイト構造の比率とダイヤモンド構造における欠陥の増加により研磨後 GC に比べてヨウ素の反応性が向上したと考えられる。なお、本章では表面積を規定するために GC 電極を用いたが、RFB の集電体として一般的に用いられるカーボンフェルトなどの炭素繊維においても、ダイヤモンド構造 (sp^3 結合) とグラファイト構造 (sp^2 結合) が混在する⁴⁸⁾。そのため、本章の知見は炭素繊維に対しても適用可能と考える。

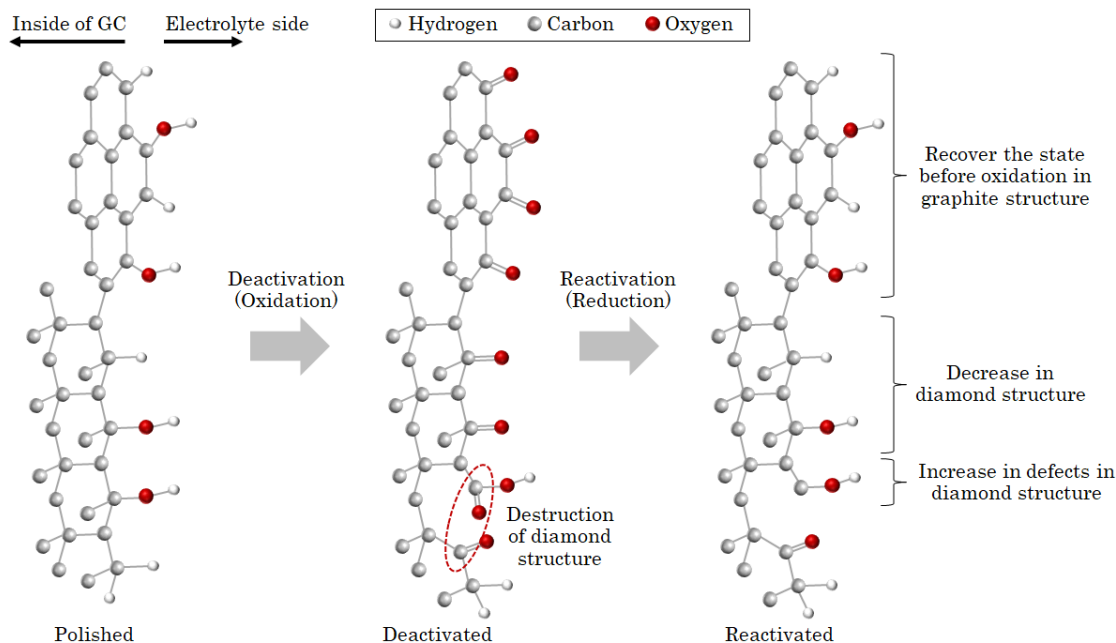


Figure 3-24. Expected model of surfaces of polished GC, deactivated GC, and reactivated GC.

本章の電気化学測定では、NaI の濃度を 20 mM に調製した希薄溶液を用いた。これは、拡散律速反応の検出、電位が異なる反応の明確化のためであった。しかし、電池として実用的なエネルギー密度を得るためには、数 M 程度の活物質濃度が必要である。そこで、3.0 M NaI 水溶液中において、研磨後 GC、不活性化 GC、再活性化 GC を使い、0.80 V vs. Ag/AgCl で 30 s 保持した直後に 0 V vs. Ag/AgCl で 10 s 保持して測定したクロノアンペログラムを Figure 3-25 に示す。Figure 3-25 (a) は 0.80 V vs. Ag/AgCl で保持した結果であり、Figure 3-25 (b) は 0.80 V vs. Ag/AgCl で保持した直後に 0 V vs. Ag/AgCl で保持した結果である。Figure 3-25 (a) の挿入図は、研磨後 GC および再活性化 GC における測定結果の 20 秒から 30 秒にかけての拡大図である。

Figure 3-25 (a) の研磨後 GC や再活性化 GC において、酸化開始直後から急激な電流の落ち込みと、その後の周期的な電流振動が観測された。前者は、 I_2 被膜が急激に形成されたためであり、後者は I_2 被膜の形成と溶解が競争的に進行したためである⁴⁹⁾。不活性化 GC では研磨後 GC と比べ、Figure 3-25 (a) の酸化電流および Figure 3-25 (b) の還元電流が共に大きく低下した。一方、再活性化 GC では、酸化電流、還元電流ともに研磨後 GC と同程度まで回復した。また Figure 3-25 (a) において、再活性化 GC では研磨後 GC よりも酸化開始直後からの急激な電流の落ち込みが緩やかになり、挿入図に示すように周期的な電流振動の振幅が小さくなり平均値が向上した。これらの結果は、本章における希薄溶液系での結果と整合している。すなわち、実用濃度系においても以下のことを確認できた。

- ① 副反応の一つである電極の酸化に伴いヨウ素の反応性低下が生じる。
- ② 低下したヨウ素の反応性は電極を還元することで回復できる。
- ③ 副反応により酸化した後に還元した電極はヨウ素の反応性が向上する。

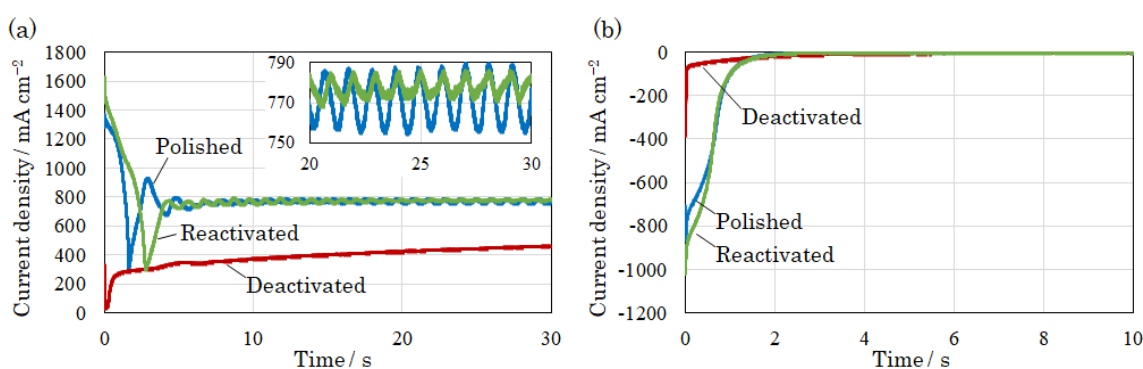


Figure 3-25. Chronoamperograms at (a) 0.80 V vs. Ag/AgCl for 30 s and (b) 0 V vs. Ag/AgCl for consecutive 10 s in 3.0 M NaI by using polished GC, deactivated GC, and reactivated GC. Inserted figure in (a) is enlarged view between 20 – 30 s at 0.80 V vs. Ag/AgCl.

本章において、Zn/I-RFB の課題の一つとして正極集電体の酸化を抽出した。ただし、Figure 3-13 より正極集電体の酸化は 1.50 V vs. Ag/AgCl 以上の電位において進行するた

め、正極の主反応電位である 1.00 V vs. Ag/AgCl 以下に制御している限りは生じないことが分かった。また、仮に局所的な電流集中により集電体の酸化が生じた場合であっても、集電体を還元することで回復できることを明らかにした。この集電体の還元は、負極で電析した亜鉛の形態を均質化するために行うストリッピングと呼ばれる電池の放電処理の際に同時に実施することが想定される。

なお、集電体の酸化還元による反応性向上については、実用濃度系では酸化電流の平均値が 770 mA cm^{-2} 程度から 780 mA cm^{-2} 程度に約 1 % 向上したのみであり、効果が小さかった。そのため、反応性向上を目的に前処理として Zn/I-RFB の集電体を酸化還元することは、工数に対する効果を考えると現実的ではない。実用濃度系においては、Figure 3-25 (a) に示すように I_2 被膜による電流値の抑制が観測された。これは、実用濃度系における Zn/I-RFB の課題である。そこで、次章では I_2 被膜の溶解促進とヨウ素の反応性向上をめざし、電解液への添加剤を検討した。

3.4 本章のまとめ

Zn/I-RFB を運用する制御方針を得るため、正極反応として安定的に動作する電位制御条件が不明であったヨウ素反応における主反応と副反応を、それらの反応電位と共に明確化した。また、副反応の一つであることが判明したカーボン集電体の酸化還元修飾がヨウ素の反応活性に与える影響を評価した。これらにより、以下の結論を得た。

- 1.00 V vs. Ag/AgCl 以下での I⁻ の酸化による I₃⁻ および I₂ の生成と、それらの還元は酸化還元電位が近く、可逆反応の挙動を示した。一方、1.00 V vs. Ag/AgCl より高電位で生成する IO⁻ は還元電流が小さく、同様に生成する IO₃⁻ は酸化電位に対して還元電位が大きく低下した。
- 電池反応としては可逆反応が求められるため、主反応生成物は I₃⁻ および I₂ である。
- 正極を安定的に主反応領域で運用するために、正極電位を 1.00 V vs. Ag/AgCl 以下に制御する方針を得た。
- 1.50 V vs. Ag/AgCl 以上で進行する集電体の酸化により、ヨウ素の酸化還元反応活性は著しく低下するが、酸化しても電気化学的に還元処理することで反応活性を回復することができる。
- 集電体の酸化によるヨウ素の酸化還元反応活性低下は、表面の炭素が酸化し、I⁻ が吸着しうる炭素の反応サイト数が減少したことに起因し、酸化した集電体表面の炭素を還元することで活性が回復した。
- 酸化後に還元した集電体は、酸化される以前よりもヨウ素の酸化還元反応活性が向上した。これは、(i) ダイヤモンド構造に対するグラファイト構造の比率上昇、および(ii) ダイヤモンド構造における欠陥数の増加、による反応サイト数の増加に起因する。

- 1) A. Bourke, M. A. Miller, R. P. Lynch, J. S. Wainright, R. F. Savinell, D. N. Buckley, "Effect of Cathodic and Anodic Treatment of Carbon on the Electrode Kinetics of VIV / VV Oxidation-Reduction", *J. Electrochemical Soc.*, **162**, A1547 (2015).
- 2) E. Brunner, "Beiträge zur Elektrochemie der Jod-Sauerstoffverbindungen", *Z. Physik. Chem.*, **56U**, 321 (1906).
- 3) K. J. Vetter, "Electrochemical Kinetics – Theoretical and Experimental Aspects", *Academic Press New York San Francisco London*, p. 471 – 477 (1967).
- 4) I. M. Kolthoff, J. Jordan, "Voltammetry of Iodine and Iodide at Rotated Platinum Wire Electrode", *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1571 (1953).
- 5) I. M. Kolthoff, J. Jordan, "Amperometric Titration and Voltammetric Determination of Iodide With Rotated Platinum Wire Indicator Electrode", *Anal. Chem.*, **25**, 1833 (1953).
- 6) O. E. Myers, "Kinetics of the Triiodide Equilibrium", *J. Chem. Phys.*, **28**, 1027 (1958).
- 7) J. D. Newson, A. C. Riddiford, "The Kinetics of the Iodine Redox Process at Platinum Electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 699 (1961).
- 8) P. Beran, S. Bruckenstein, "Voltammetry of Iodine(I) Chloride, Iodine, and Iodate at Rotated Platinum Disk and Ring-Disk Electrodes", *Anal. Chem.*, **40**, 1044 (1968).
- 9) E. C. Toren, Jr., C. P. Driscoll, "Polarographic Study of the Iodine-Iodide Couple at the Rotating Platinum Electrode", *Anal. Chem.*, **38**, 872 (1966).
- 10) T. Bejerano, E. Gileadi, "Formation of thick layers of iodine during the anodic oxidation of iodide on a RDE: Part I. The precipitation-dissolution mechanism", *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.*, **82**, 209 (1977).
- 11) T. Bejerano, E. Gileadi, "Formation of Thick Layers of Iodine During the Anodic Oxidation of Iodide on a RDE: II. Open-Circuit Behavior", *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1720 (1977).
- 12) F. J. Miller, H. E. Zittel, "Voltammetry of the iodine system in aqueous medium at the pyrolytic graphite electrode", *J. Electroanal. Chem.*, **11**, 85 (1966).
- 13) G. Dryhurst, P. J. Elving, "Voltammetric determination of iodide and bromide at the rotating pyrolytic graphite electrode", *J. Electroanal. Chem.*, **12**, 416 (1966).
- 14) G. Dryhurst, P. J. Elving, "Electrooxidation of Halides at Pyrolytic Graphite Electrode in Aqueous and Acetonitrile Solutions", *Anal. Chem.*, **39**, 606 (1967).
- 15) G. Caputo, I. Balog, A. Giaconia, S. Sau, A. Pozio, "Experimental Study for HIX Concentration by Electro-Electrodialysis (EED) Cells in the Water Splitting Sulfur-Iodine Thermochemical Cycle", *ChemEngineering*, **3**, 50 (2019).

-
- 16) N. Tanaka, T. Yamaki, M. Asano, T. Terai, "Effect of HIx solution concentration on ion-exchange membrane performance in electro-electrodialysis", *J. Membr. Sci.*, **587**, 117171 (2019).
 - 17) A. K. Das, M. Bhushan, V. K. Shahi, "Cation exchange membrane based on side chain grafted sulfonic acid with poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) for electro-electrodialysis of HIx mixture", *J. Membr. Sci.*, **580**, 134 (2019).
 - 18) K. Zouhri, "The effect of iodide and tri-iodide on the dye sensitized solar cell", *Renew. Energ.*, **126**, 210 (2018).
 - 19) D. Krishnan, N. S. Powar, A. Vasanth, K. V. Ramanathan, S. V. Nair, M. Shanmugam, "Graphene oxide enabled hole transport characteristics in iodide/tri-iodide for improved dye sensitized solar cell performance", *Mater. Lett.*, **285**, 129176 (2021).
 - 20) C. K. Ling, M. M. Aung, L. C. Abdullah, H. N. Lim, H. Uyama, "A short review of iodide salt usage and properties in dye sensitized solar cell application: Single vs binary salt system", *Sol. Energy*, **206**, 1033 (2020).
 - 21) B. Li, Z. Nie., M. Vijayakumar, G. Li, J. Liu, V. Sprenkle, W. Wang, "Ambipolar zinc-polyiodide electrolyte for a high-energy density aqueous redox flow battery", *Nature Commun.*, **6**, 6303 (2015).
 - 22) G. Weng, Z. Li, G. Cong, Y. Zhou, Y. Lu, "Unlocking the capacity of iodide for high-energy-density zinc/polyiodide and lithium/polyiodide redox flow batteries", *Energy Environ. Sci.*, **10**, 735 (2017).
 - 23) H. Pan, B. Li, D. Mei, Z. Nie, Y. Shao, G. Li, X. S. Li, K. S. Han, K. T. Mueller, V. Sprenkle, J. Liu, "Controlling Solid-Liquid Conversion Reactions for a Highly Reversible Aqueous Zinc-Iodine Battery", *ACS Energy Lett.*, **2**, 2674 (2017).
 - 24) C. Xie, H. Zhang, W. Xu, W. Wang, X. Li, "A Long Cycle Life, Self-Healing Zinc-Iodine Flow Battery with High Power Density", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 1 (2018).
 - 25) S. Ito, M. Sugimasa, Y. Toshimitsu, A. Orita, M. Kitagawa, M. Sakai, "Formation of a hydrophobic polyiodide complex during cathodic oxidation of iodide in the presence of propylene carbonate in aqueous solutions, and its application to a zinc/iodine redox flow battery", *Electrochimica Acta*, **319**, 164 (2019).
 - 26) Y. Zhao, L. Wang, H. R. Byon, "High-performance rechargeable lithium-iodine batteries using triiodide/iodide redox couples in an aqueous cathode", *Nature Commun.*, **4**, 1896 (2013).
 - 27) Y. Zhao, M. Hong, N. B. Mercier, G. Yu, H. C. Choi, H. R. Byon, "A 3.5 V Lithium-Iodine Hybrid Redox Battery with Vertically Aligned Carbon Nanotube Current Collector", *Nano Lett.*, **14**, 1085 (2014).
 - 28) C. DeBruler, B. Hu, J. Moss, J. Luo, T. L. Liu, "A Sulfonate-Functionalized Viologen

-
- Enabling Neutral Cation Exchange, Aqueous Organic Redox Flow Batteries toward Renewable Energy Storage”, *ACS Energy Lett.*, **3**, 663 (2018).
- 29) D. Ma, B. Hu, W. Wu, X. Liu, J. Zai, C. Shu, T. T. Tsega, L. Chen, X. Qian, T. L. Liu, “Highly active nanostructured CoS₂/CoS heterojunction electrocatalysts for aqueous polysulfide/iodide redox flow batteries”, *Nature Commun.*, **10**, 3367 (2019).
- 30) G. Lota, E. Frackowiak, “Striking capacitance of carbon/iodide interface”, *Electrochem. Commun.*, **11**, 87 (2009).
- 31) G. Lota, K. Fic, E. Frackowiak, “Alkali metal iodide/carbon interface as a source of pseudocapacitance”, *Electrochem. Commun.*, **13**, 38 (2011).
- 32) J. Eskusson, A. Jänes, A. Kikas, L. Matisen, E. Lust, “Physical and electrochemical characteristics of supercapacitors based on carbide derived carbon electrodes in aqueous electrolytes”, *J. Power Sources*, **196**, 4109 (2011).
- 33) R. C. Engstrom, “Electrochemical Pretreatment of Glassy Carbon Electrodes”, *Anal. Chem.*, **54**, 2310 (1982).
- 34) R. C. Engstrom, V. A. Strasser, “Characterization of Electrochemically Pretreated Glassy Carbon Electrodes”, *Anal. Chem.*, **56**, 136 (1984).
- 35) J. Maruyama, I. Abe, “Influence of anodic oxidation of glassy carbon surface on voltammetric behavior of Nafion®-coated glassy carbon electrodes”, *Electrochimica Acta*, **46**, 3381 (2001).
- 36) J. Maruyama, I. Abe, “Cathodic oxygen reduction at the interface between Nafion® and electrochemically oxidized glassy carbon surfaces”, *J. Electroanal. Chem.*, **527**, 65 (2002).
- 37) C. Canales, M. Antilén, M. Chapa, R. D. Río, G. Ramírez, “Electro-Oxidation of Nitrite Using an Oxidized Glassy Carbon Electrode as Amperometric Sensor”, *Electrocatalysis*, **6**, 300 (2015).
- 38) L. J. Kepley, A. J. Bard, “Ellipsometric, Electrochemical, and Elemental Characterization of the Surface Phase Produced on Glassy Carbon Electrodes by Electrochemical Activation”, *Anal. Chem.*, **60**, 1459 (1988).
- 39) A. Dekanski, J. Stevanovic, R. Stevanovic, B. Z. Nikolic, V. M. Jovanovic, “Glassy carbon electrodes I. Characterization and electrochemical activation”, *Carbon*, **39**, 1195 (2001).
- 40) Y. Nakayama, F. Soeda, A. Ishitani, “XPS study of the carbon fiber matrix interface”, *Carbon*, **28**, 21 (1990).
- 41) K. M. Sundberg, W. H. Smyrl, Lj. Atanasoski, “Surface Modification and Oxygen Reduction on Glassy Carbon in Chloride Media”, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 434 (1989).
- 42) A. J. Bard, L. R. Faulkner, “Second Edition ELECTROCHEMICAL METHODS –

-
- Fundamentals and Applications”, JOHN WILEY & SONS, INC., p. 809 – 810 (2001).
- 43) J. Osteryoung, E. Kirowa-Eisner, “Reverse Pulse Polarography”, *Anal. Chem.*, **52**, 62 (1980).
- 44) W. Go, M. Sakai, T. Zawodzinski, J. Osteryoung, R. A. Osteryoung, “Pulse Voltammetric and NMR Investigations of SOCl_2 in *N, N*-Dimethylformamide”, *J. Phys. Chem.*, **92**, 6125 (1988).
- 45) R. W. Ramette, R. W. Sandford Jr., “Thermodynamics of Iodine Solubility and Triiodide Ion Formation in Water and in Deuterium Oxide”, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5001 (1965).
- 46) E. E. Genser, R. E. Connick, “Exchange of iodide ion with triiodide ion studied by nuclear magnetic resonance”, *J. Chem. Phys.*, **58**, 990 (1973).
- 47) M. Eigen, K. Kustin, “The Kinetics of Halogen Hydrolysis”, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1355 (1961).
- 48) 藤沢 健, “各種炭素材料のラマンスペクトル比較”, 長野県工技センター研報, **No. 9**, M33 (2014).
- 49) L. Ma, J. E. Vitt, “Current Oscillations during Iodide Oxidation at a Gold Rotating Disk Electrode”, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 4152 (1999).

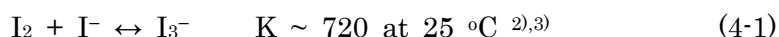
第 4 章 ヨウ素被膜の形成による酸化反応性の低下と有機化合物の

添加による反応性の向上

4.1 緒言

第 3 章において、NaI 濃度が数 M 程度の実用濃度系においては、正極の酸化反応時に I₂ 被膜が集電体表面に析出することで、更なる酸化反応が制限されることを示した。このような固体 I₂ のマクロな析出は、酸化反応の制限に加え Zn/I-RFB において正極電解液の流路を目詰まりさせることが報告されている¹⁾。これに対しては、第 3 章で示した集電体の酸化還元処理ではほとんど改善することができず、別のアプローチが必要であった。

I₂ 分子は水に対する溶解度が小さいため、集電体上で析出した I₂ 分子の大部分は以下の化学反応により I₃⁻へと変化し電解液に溶解する^{2),3)}。



実用濃度系では集電体近傍において多量の I₂ 分子が生成するため、I₂ 分子の生成速度が I₂ 分子の溶解速度を上回ることで、集電体表面に I₂ 被膜として保持されると考えられる。I₂ 被膜の比抵抗は $2.4 \times 10^6 \text{ } \Omega \text{ cm}$ ⁴⁾と大きいいため、更なる酸化反応を制限する。

無極性分子である I₂ 分子は、水に対する溶解度よりも有機化合物の溶媒に対する溶解度の方が大きいことが古くから知られている^{2),5),6),7),8)}。そのため、水に有機化合物の溶媒を混合すれば、I₂ 分子の溶解度は向上すると期待される。しかしながら、I₂ 分子の溶解は平衡論的な現象である一方で、I⁻の電気化学的な酸化による I₂ 被膜の生成は上記の通り速度論的な現象である。すなわち、I₂ 分子の溶解度向上が I₂ 被膜の成長抑制に直結するののかについては検証の余地がある。そして、速度論的に生成する I₂ 被膜に対し、有機化合物が及ぼす影響について報告した文献は見受けられなかった。そこで本章では、I⁻および I₂ に対して化学的に安定ないくつかの有機化合物を対象として、有機化合物が水溶液中における I⁻の電気化学反応に与える影響を調べた。そして、主に理論計算の結果に基づきその作用機構を考察した。

4.2 実験方法

4.2.1 試料の準備

I⁻の供給源には、ヨウ化ナトリウム (NaI, 99.5%、富士フイルム和光純薬、日本) を用いた。電解液の調整には、超純水製造装置 (Merck Millipore、ドイツ) から得た 25 °C で比抵抗 18.2 M Ω cm 以上の超純水を用いた。Blank 溶液用の電解質には、過塩素酸ナトリウム・一水和物 (NaClO₄·H₂O, 98.0%、富士フイルム和光純薬、日本) を用いた。水溶液

に添加する有機化合物は、電位窓が Zn/I-RFB の作動電位を包括するものを選定し、富士フイルム和光純薬工業から入手した。有機化合物はエタノール (EtOH、99.5%)、エチレングリコール (EG、99.5%)、アセトニトリル (AN、99.5%)、N,N-ジメチルアセトアミド (DMA、98.0%)、ジメチルスルホキシド (DMSO、99.5%)、ジエチルエーテル (Et₂O、99.5%)、ピリジン (Pyr、99.5%) およびニコチンアミド (Nam、98.0%) を用いた。

常温常圧で液体である有機化合物を含む水溶液の調整は、体積百分率(vol.%)を用いた。これは、RFB では電解液の性能を体積当たりで評価することが一般的であるためである。電気化学測定に用いた溶液は、有機化合物を含む水溶液もしくは超純水に NaI を溶解して作製した。常温常圧で固体である Nam を添加剤として用いる際は、200 mM の Nam を含む水溶液に NaI を溶解した。NaI 濃度が 20 mM の希薄な水溶液には、支持電解質として 1.0 M の NaClO₄ を加えた。Blank 溶液は、有機化合物を 5.0 vol.%含む水溶液もしくは超純水に 1.0 M の NaClO₄ を溶解して作製した。I₂ の溶解度測定には、I₂ 分子結晶 (99.8%、富士フイルム和光純薬、日本) を用いた。I₂ の溶解度を評価した溶液は、有機化合物を 20.0 vol.%含む水溶液もしくは超純水に対して 100 mM に相当する I₂ 分子結晶を浸漬した後、25 °C の暗所で 1 週間静置して作製した。

4.2.2 電気化学測定

電気化学測定には、3 電極セルを用いた。作用極にはグラッシーカーボンのディスク電極 (GC 電極、直径 1.6 mm、BAS Inc.、日本)、対極には白金線 (直径 0.5 mm × 長さ 50 mm、BAS Inc.、日本)、および参照極には銀/塩化銀電極 (飽和塩化カリウム、BAS Inc.、日本) を用いた。電気化学測定には Potentiostat/Galvanostat HZ-5000 (北斗電工、日本) を用いた。クロノアンペトメトリー (CA) 測定では、25 °C 環境下において作用極の電位を 0.80 V vs. Ag/AgCl に 30 秒間保持した。サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定においては、電位の掃引速度を 10、20、50 あるいは 100 mV s⁻¹ に設定した。CV 測定の全てのスキャンは 0 V vs. Ag/AgCl からアノード電位側に開始した。

4.2.3 機器分析

I₂ の溶解度は、透過法による紫外-可視 (UV-vis) 吸収分光測定により評価した。分析装置は、光源 (DH-2000-BAL、Ocean Insight、アメリカ合衆国)、分光器 (USB4000、Ocean Insight、アメリカ合衆国)、および分光光度計用セルとして石英セル (光路長 0.050 cm、GL Science Inc.、日本) を備えた。スペクトル解析には、Ocean View (Ocean Insight、アメリカ合衆国) を用いた。Blank 測定には、I₂ を溶解していない溶液を用いた。I₂ 濃度は、Beer-Lambert law に基づいて以下の式から算出した。

$$A = \epsilon Cx \quad (4-2)$$

ここで、 A は吸光度、 ϵ はモル吸光係数 ($M^{-1} cm^{-1}$)、 C はモル濃度 (M)、 x は光路長 (cm)である。

4.2.4 量子化学計算

量子化学計算には、Gaussian09, Revision D.01 (Gaussian, Inc.、アメリカ合衆国) により、計算法として非経験的分子軌道法 (ab initio 法) の1つである second-order Møller-Plesset (MP2) 法^{9),10),11),12),13)}を用いた。1分子あるいは2分子の計算には、基底関数として Density-Gaussian double-zeta-split-valence + polarization (DGDZVP)^{14),15)}を用い、conductor-like 分極連続体モデル (CPCM)^{16),17)}により水中環境を模擬した。3分子以上の計算には、計算負荷軽減の観点から基底関数として SDD^{18),19)}を用い、気相中で計算した。

4.3 実験結果と考察

4.3.1 有機化合物が I_2 被膜に及ぼす影響

Figure 4-1 に、3.0 M の NaI 水溶液と、2.5 vol.%、5.0 vol.%、10.0 vol.%または 20.0 vol.% の AN を含む 3.0 M NaI 溶液において、0.80 V vs. Ag/AgCl に 30 秒保持したクロノアンペログラムを示す。本図以降において、“NA”は添加剤としての有機化合物を含まない (Non additive) 水溶液を意味する。

本図において、NA 溶液では 0–2 秒にかけての急激な電流値低下と、その直後からの電流値の回復が観測された。これらは、第 3 章で既述の通り I_2 被膜の急激な成長と、 I_2 被膜の I_3^- としての溶解に起因していると考えられる。また、5 秒以降では電流値が周期的に振動した。これは、 I_2 被膜の形成と溶解が拮抗した状態にあることを示している²⁰⁾。同様な挙動は AN を 2.5 vol.%含む溶液においても観測されたが、5 秒以降の定常電流値に着目すると、NA 溶液に比べて値が増加した。さらに、AN が 5.0 vol.%以上では電流値の周期的な振動が緩和された。これらの結果は、AN により I_2 被膜の成長が抑制されたことを示唆している。AN 濃度が 10.0 vol.%までは AN 濃度の上昇と共に定常電流値も増加したが、AN 濃度が 20.0 vol.%においては反転減少した。これは、AN の増加に伴う溶液中のイオン導電率の低下に起因すると考えられる。これに加え、溶媒における有機化合物の割合の増加はイオンである I^- の溶解度を低下させてしまうため、有機化合物の濃度は高すぎない方がよい。Figure 4-1 において 5.0 vol.%であれば I_2 被膜の形成・溶解に伴う電流値の振動が緩和されたことから、以降の有機化合物濃度には 5.0 vol.%を採用した。

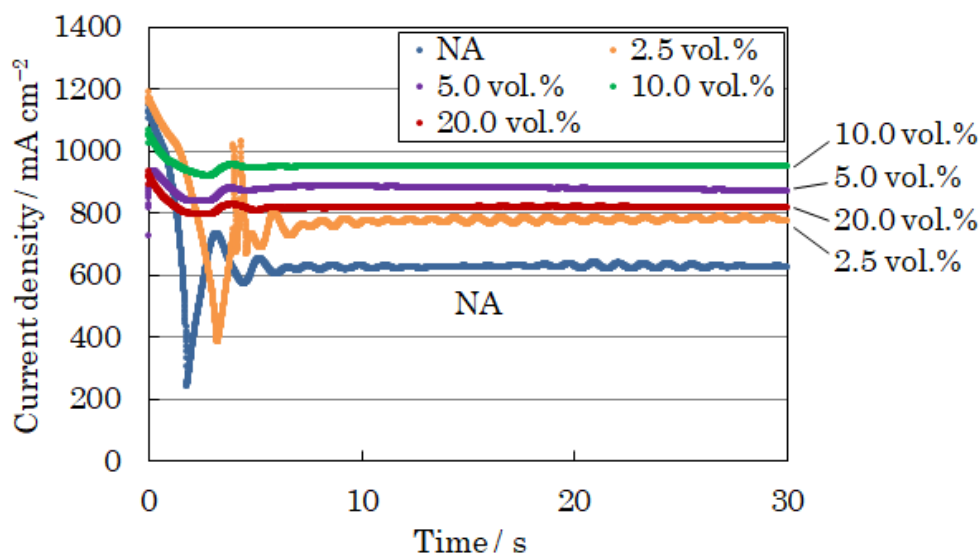


Figure 4-1. Chronoamperograms measured at 0.80 V vs. Ag/AgCl for 30 s in 3.0 M NaI aqueous solution and 3.0 M NaI with 2.5, 5.0, 10.0 and 20.0 vol.% of AN.

Figure 4-2 に、3.0 M の NaI 水溶液、5.0 vol.%の有機化合物を含む 3.0 M NaI 溶液、および blank 溶液において、0.80 V vs. Ag/AgCl に 30 秒保持したクロノアンペログラムを示す。体積百分率で統一したのは、4.2.1 項に既述の通り RFB では電解液の性能を体積当たりで評価することが一般的であるためである。Table 4-1 には、参考までに各溶媒に含まれる有機化合物のモル濃度を記載する。

Figure 4-2 において、添加剤として EtOH あるいは EG を含む溶液のクロノアンペログラムは、添加剤を含まない溶液のクロノアンペログラムと同様な挙動と電流値を示した。一方、添加剤として AN、DMA、DMSO、あるいは Et₂O を含む溶液では、酸化電流値の急激な低下と振動が緩和され、定常電流値の増加が見られた。これは、添加剤により I₂ 被膜の成長が抑制されたことを示唆している。

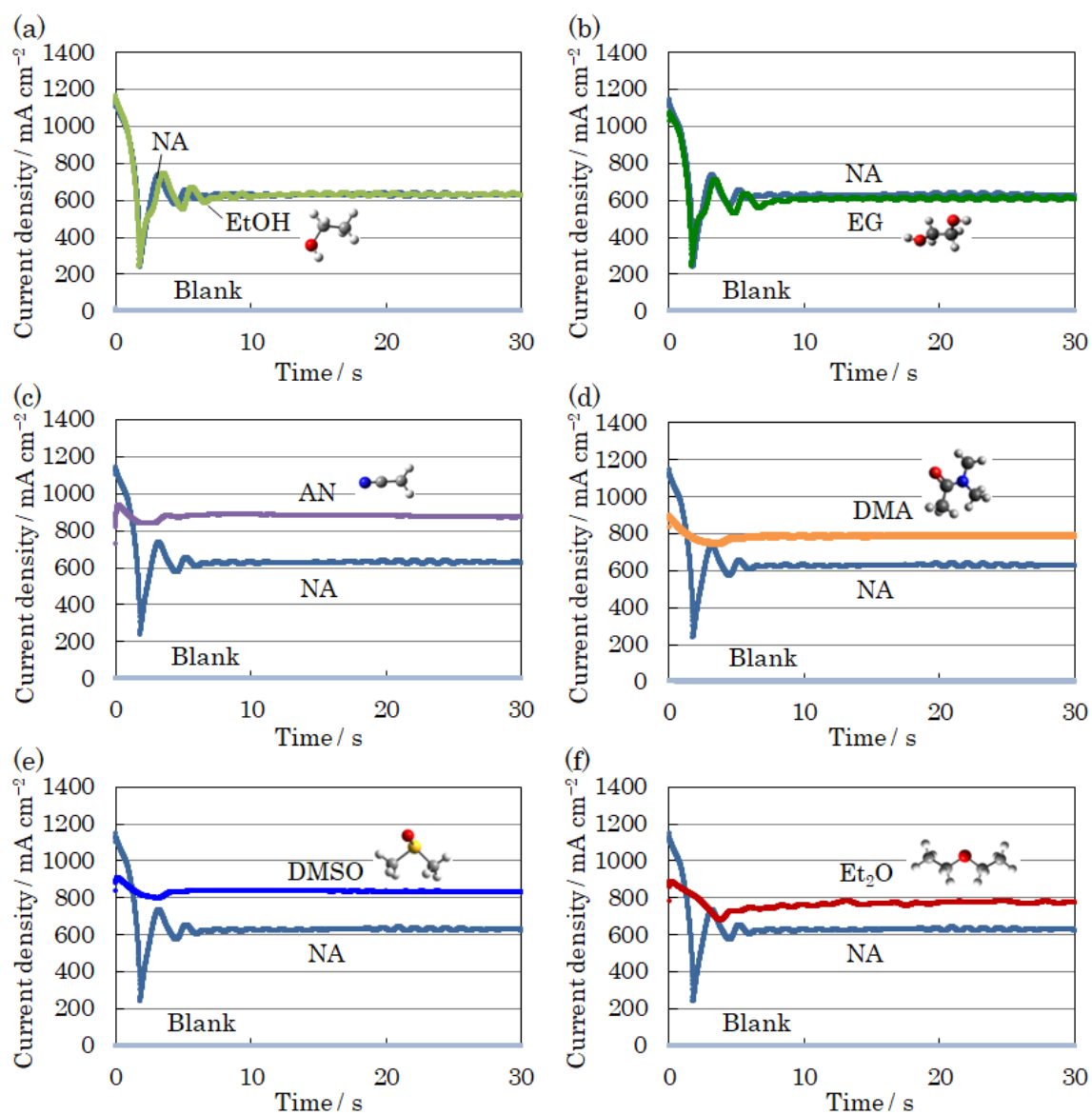


Figure 4-2. Chronoamperograms measured at 0.80 V vs. Ag/AgCl for 30 s in 3.0 M NaI aqueous solution and 3.0 M NaI with 5.0 vol.% of (a) EtOH, (b) EG, (c) AN, (d) DMA, (e) DMSO, or (f) Et₂O.

Table 4-1. Molar concentration of organic compound in each solvent containing 5.0 vol.% of organic compound.

Organic compound	Molar concentration / mol L ⁻¹
EtOH	0.86
EG	0.90
AN	0.96
DMA	0.54
DMSO	0.70
Et ₂ O	0.48

Figure 4-2 のクロノアンペログラムにおいて、有機化合物を含まない場合 (NA) の 30 秒後の酸化電流値に対する、有機化合物を含む場合の 30 秒後の酸化電流値の変化率を Figure 4-3 に示す。

AN、DMA、DMSO、あるいは Et₂O を添加剤とした場合には酸化電流の向上効果が得られた一方で、EtOH や EG を添加剤とした場合には、酸化電流の向上効果は得られなかった。このことから、アルコールは I₂ 被膜の成長抑制に効果がないと推定される。一方で、エーテルである Et₂O は酸化電流値の向上効果を有した。そのため、アルコールが I₂ 被膜の成長抑制効果を示さない原因は、ヒドロキシ基の水素原子にある可能性が高い。なお、EG を添加した場合に 4%ほど酸化電流値が低下したのは、EG の添加により電解液の粘度が上昇しイオンの移動度が低下したためであると考えられる。

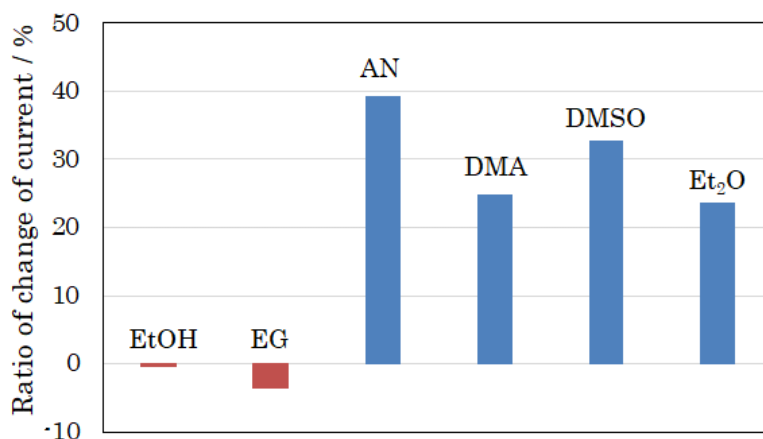


Figure 4-3. Rate of change of oxidation current when organic compound was included with respect to oxidation current when organic compound was not included (i.e., NA).

Currents were values at 30 s of the chronoamperograms in Figure 4-2.

Figure 4-2 において 0.80 V vs. Ag/AgCl に 30 秒保持した直後に、0 V vs. Ag/AgCl に電位を切り替えて 10 秒保持したクロノアンペログラムを Figure 4-4 に示す。本図は、0.80 V

vs. Ag/AgCl において I⁻ の酸化により生成した I₂ や I₃⁻ の還元電流を表している。EtOH、EG、AN、あるいは DMSO を添加剤とした場合には、添加剤を加えていない NA と還元電流の挙動に差異は見られなかった。一方、DMA や Et₂O を添加剤とした場合には、還元開始直後の電流値が低下し、還元開始から 1 秒程度以降の電流値が増加した。これは、DMA や Et₂O が I₂ 分子との相互作用により複合体を形成するためであると考えられる。この現象については、第 5 章に詳しく記載する。いずれの添加剤においても、I₂ や I₃⁻ の還元電流に大きな低下は見られず、還元反応性に悪影響を与える可能性は低いと考える。

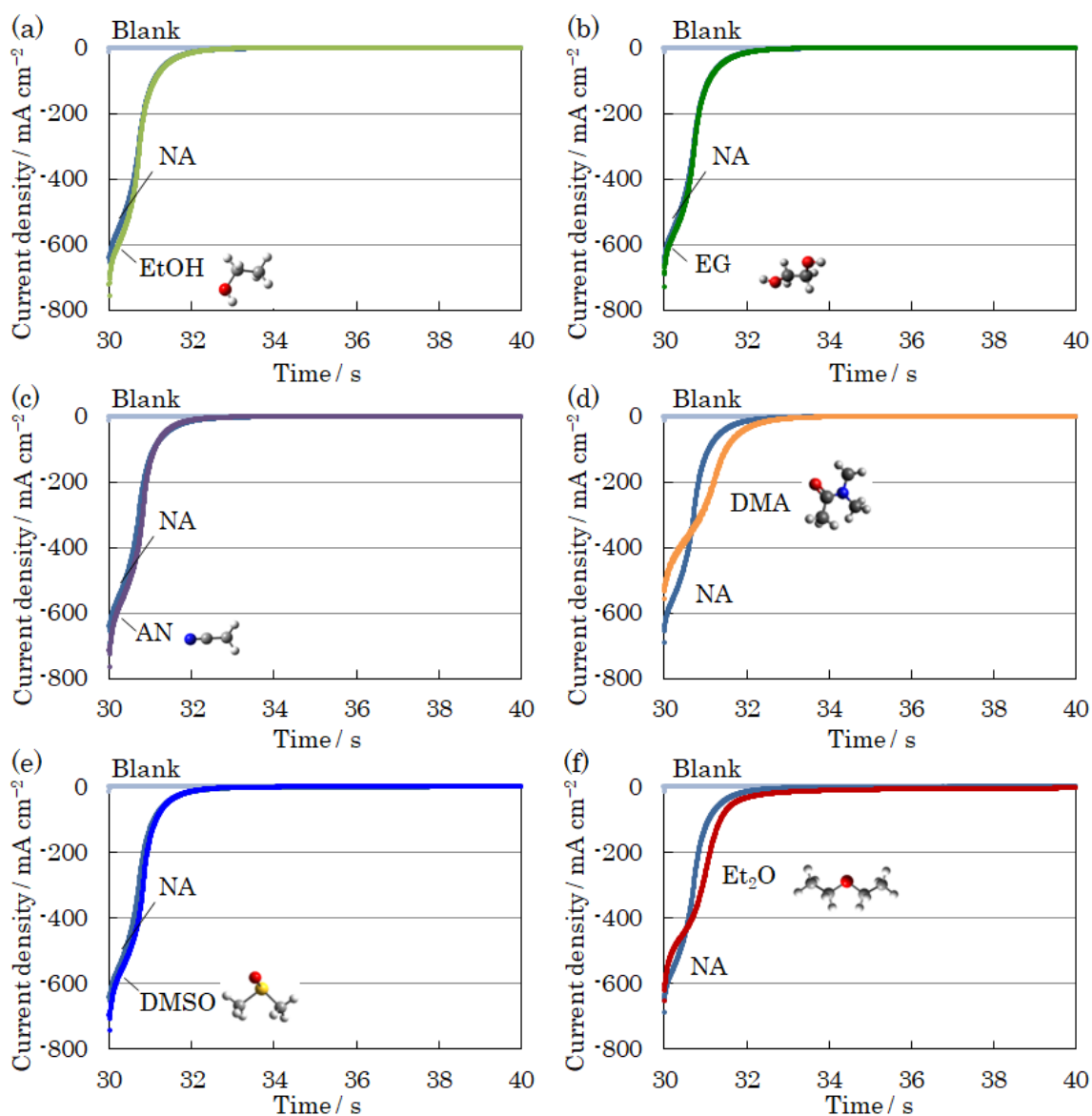


Figure 4-4. Chronoamperograms measured at 0 V vs. Ag/AgCl for 10 s just after holding at 0.80 V vs. Ag/AgCl for 30 s in in 3.0 M NaI aqueous solution and 3.0 M NaI with 5.0 vol.% of (a) EtOH, (b) EG, (c) AN, (d) DMA, (e) DMSO, or (f) Et₂O.

有機化合物の添加が水中への I_2 分子の溶解度に与える影響を調べるため、 I_2 分子を飽和溶解させた溶液の UV-vis 吸収分光スペクトルを測定した。Figure 4-5 に、添加剤を含まない I_2 溶液および 20.0 vol.% の有機化合物を含む I_2 溶液のスペクトルを示す。本図において、横軸は波長、縦軸は吸光度を表す。全ての溶液において、290 nm、350 nm および 460 nm 付近にピークが観測された。 I_3^- は 287 nm および 353 nm に吸収ピークを持ち、 I_2 は 460 nm に吸収ピークを持つことが報告されている^{21),22)}。従って、290 nm および 350 nm 付近のピークは I_3^- に由来し、460 nm 付近のピークは I_2 に由来すると考えられる。全ての有機化合物において、有機化合物を添加した場合に有機化合物を添加していない場合よりも I_2 由来の吸収ピーク強度が増加した。なお、 I_3^- に由来する吸収ピークが観測されているのは、以下の化学反応により I_2 から I^- が生成し、生成した I^- が I_2 と化学反応したためであると考え²³⁾。

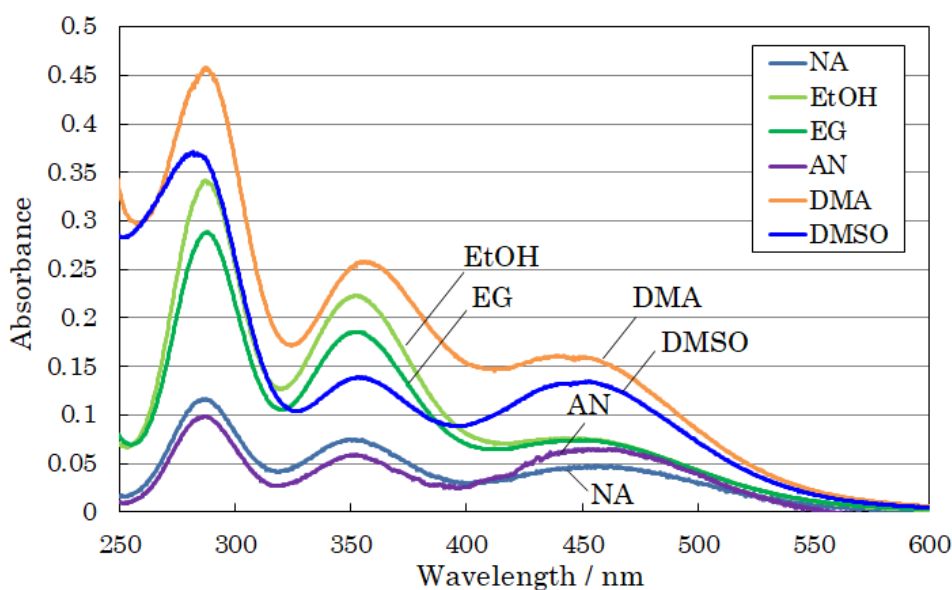
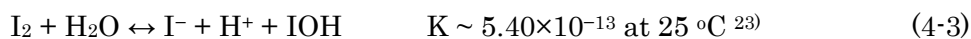


Figure 4-5. UV-vis absorption spectra of aqueous solution containing no organic compound and aqueous solution containing 20.0 vol.% of EtOH, EG, AN, DMA, or DMSO in which I_2 molecules were dissolved to saturation.

Figure 4-6 には、Figure 4-5 における 460 nm のピーク強度と I_2 のモル吸光係数 ($746 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)²¹⁾ から算出した I_2 の溶解度を示す。有機化合物を含まない水溶液の I_2 溶解度は 1.3 mM と算出され、 25°C の水溶液に対する I_2 の飽和溶解度として報告されている 1.326 mM と整合した²⁾。この結果は、本試験で測定した溶液において I_2 が飽和濃度に到達していたことを示している。有機化合物を含む全ての溶液において、水溶液よりも I_2 溶解度は

大きくなった。これは、有機化合物を添加することにより、水溶液に対する I_2 の飽和溶解度が向上したことを示している。

Figure 4-3 に示すように、EtOH や EG は I^- の酸化電流の向上効果を示さなかった。一方で、Figure 4-6 に示すように I_2 の溶解度を向上させる効果は示した。これらのことから、 I_2 被膜の成長抑制効果が、単なる I_2 の溶解度向上に起因しているとは考えにくい。これは、 I_2 の溶解度向上と I_2 被膜の成長抑制とが異なるタイムスケールで進行する現象であるためであると考えられる。すなわち、水溶液に対する I_2 の溶解が数時間以上かけて進行するのに対し、 I_2 被膜は数秒以下の内に形成されるため、 I_2 被膜の成長抑制も同等のタイムスケールで進行するはずである。換言すると、平衡論的な現象である I_2 の溶解度向上では、速度論的な現象である I_2 被膜の成長抑制を説明することができないと考える。

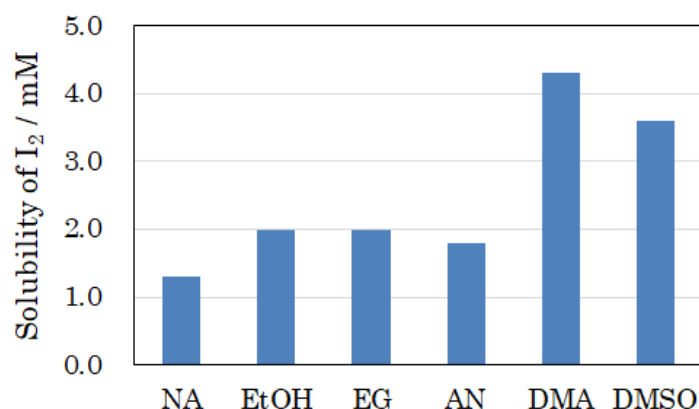


Figure 4-6. Solubility of I_2 in aqueous solution containing no organic compound and aqueous solution containing 20.0 vol.% of EtOH, EG, AN, DMA, or DMSO.

4.3.2 I_2 被膜に対する有機化合物の作用機構

I_2 被膜の成長抑制は、電極と電解液との界面におけるマイクロな領域で生じる動的な現象である。そこで本項では、*ab initio* 法による量子化学計算により、 I_2 被膜の成長抑制が生じる機構について考察した。

まず、 I_2 分子に対して各々の有機化合物が与える影響を評価するため、 I_2 分子と各有機化合物の最安定構造を計算した。Figure 4-7 に、 I_2 分子と H_2O 分子、および I_2 分子と有機化合物分子との最安定構造を示す。最安定構造は、 I_2 分子に対しては酸素原子あるいは窒素原子が配位した構造となった。酸素原子あるいは窒素原子は負に分極しているため、無極性である I_2 分子内の分極を誘発する。これにより、酸素原子あるいは窒素原子とヨウ素原子との間でクーロン引力が生じるため、安定して配位する。

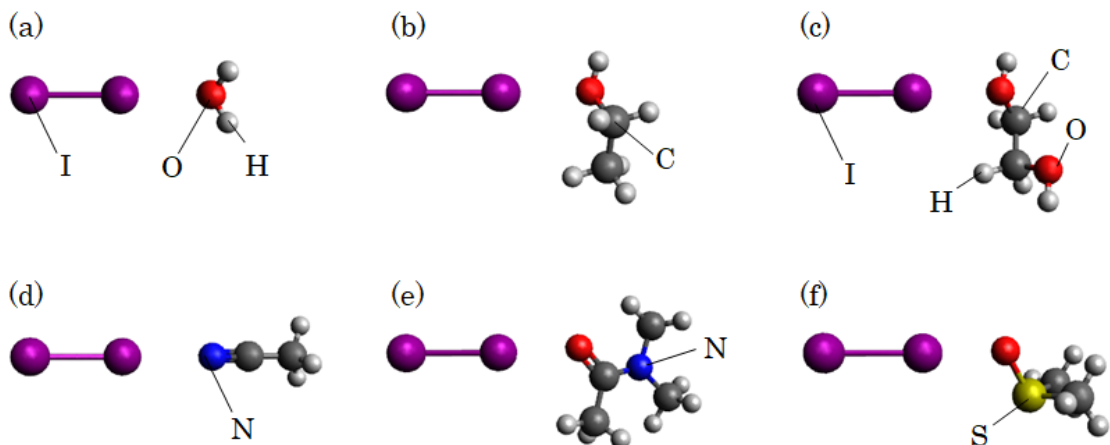


Figure 4-7. Most stable structure of I₂ molecule and (a) H₂O, (b) EtOH, (c) EG, (d) AN, (e) DMA, or (f) DMSO.

一般的に物質の溶解は、溶媒分子が配位することによって生じる。本論文で扱う溶媒は有機化合物と水の混合溶媒であり、H₂O 分子に対して有機化合物分子は 1/10 以下の少数である。そこで、多数の H₂O 分子と I₂ 分子との相互作用については各溶媒間で大きな差異は無く、各溶媒で明確に異なる有機化合物分子と I₂ 分子との相互作用が I₂ の溶解に影響している可能性が高いと考え、Figure 4-7 に示した安定構造の相互作用エネルギーに着目した。この相互作用エネルギーの値を、Figure 4-6 に示した I₂ 溶解度に対して Figure 4-8 (a) にプロットし、Figure 4-3 に示した酸化電流値の変化率に対して Figure 4-8 (b) にプロットした。本図における H₂O は、有機化合物を含まない状況を模擬しており Figure 4-6 における NA に対応する。Figure 4-8 (a) において、有機化合物の分子と I₂ 分子との相互作用エネルギーは、H₂O 分子と I₂ 分子とのそれよりも大きかった。これは、I₂ 分子が H₂O 分子に対してよりも、有機化合物の分子に対してより安定に配位することを示している。また、実験値である I₂ 溶解度は、計算値である相互作用エネルギーの増加と正の相関が見られた ($R^2 = 0.6772$)。このことから、有機化合物の添加による水溶液中における I₂ 分子の安定化が、I₂ の溶解度向上に影響すると考える。一方、Figure 4-8 (b) において、相互作用エネルギーと酸化電流値の変化率に相関は見られなかった ($R^2 = 0.1512$)。これは、I₂ 分子の安定化が I₂ 被膜の成長抑制には影響しないことを示唆している。

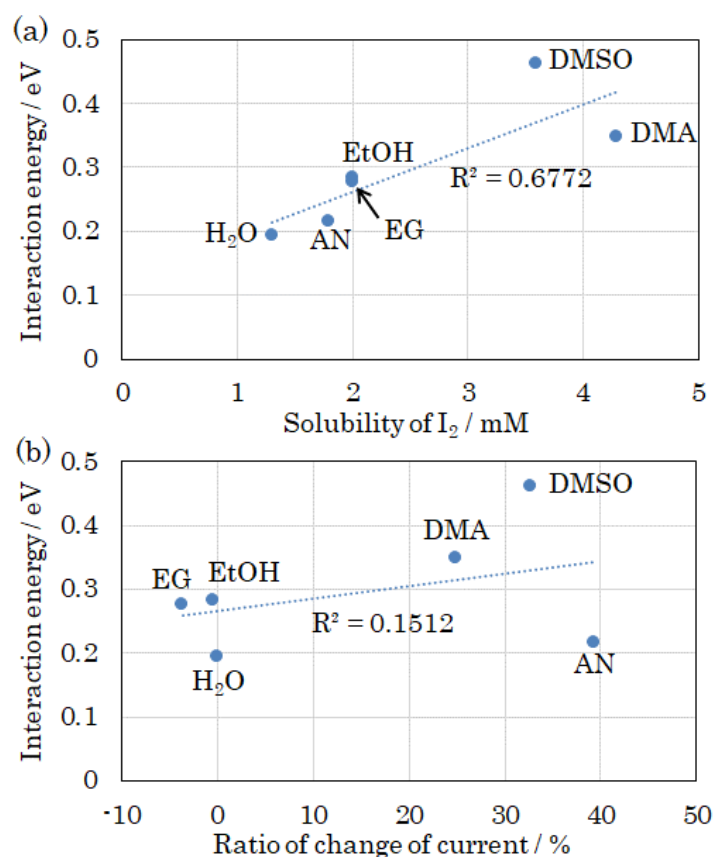


Figure 4-8. Interaction energy of the most stable structures shown in Figure 4-7 against (a) the solubility of I₂ shown in Figure 4-6 or (b) the rate of change of oxidation current shown in Figure 4-3.

I₂ 被膜の成長抑制が生じる理由には、2つの可能性が考えられる。すなわち、(i) I⁻の酸化による I₂ 被膜の形成そのものが抑制されている、あるいは(ii) 形成された I₂ 被膜の溶解が促進されている、ことが考えられる。Figure 4-9 に、(a) 20 mM NaI と 1.0 M NaClO₄ の水溶液、(b) 5.0 vol.% の EtOH を含む 20 mM NaI と 1.0 M NaClO₄ の水溶液、および(c) 5.0 vol.% の AN を含む 20 mM NaI と 1.0 M NaClO₄ の水溶液におけるサイクリックボルタモグラムを示す。有機化合物を含まない場合と EtOH や AN を含む場合において、本図のボルタモグラムは同様な形状を示した。第 3 章で既述の通り、低電位側の酸化ピークは I₃⁻の生成反応、高電位側の酸化ピークは I₂ 被膜の形成反応であり、還元ピークは生成した I₃⁻および I₂ の還元反応に由来する。従って、EtOH や AN を含む溶液においても、有機化合物を含まない溶液と同様に I₂ 被膜が形成されることが分かった。このことから、AN は I₂ 被膜の形成を抑制するのではなく、形成された I₂ 被膜の溶解を促進すると考えられる。数 M 以下の電解質濃度の水溶液中では水分子の数が圧倒的に多いことから、I₂ 分子の溶解初期にはまず I₂ 分子の水和が生じていると考えられる。そこで有機化合物は I₂ の水和を促進す

ると予想し、 I_2 の水和を模擬するため、複数の H_2O 分子が明示的に存在する環境下において有機化合物分子、 I_2 分子および H_2O 分子の間の相互作用を計算した。

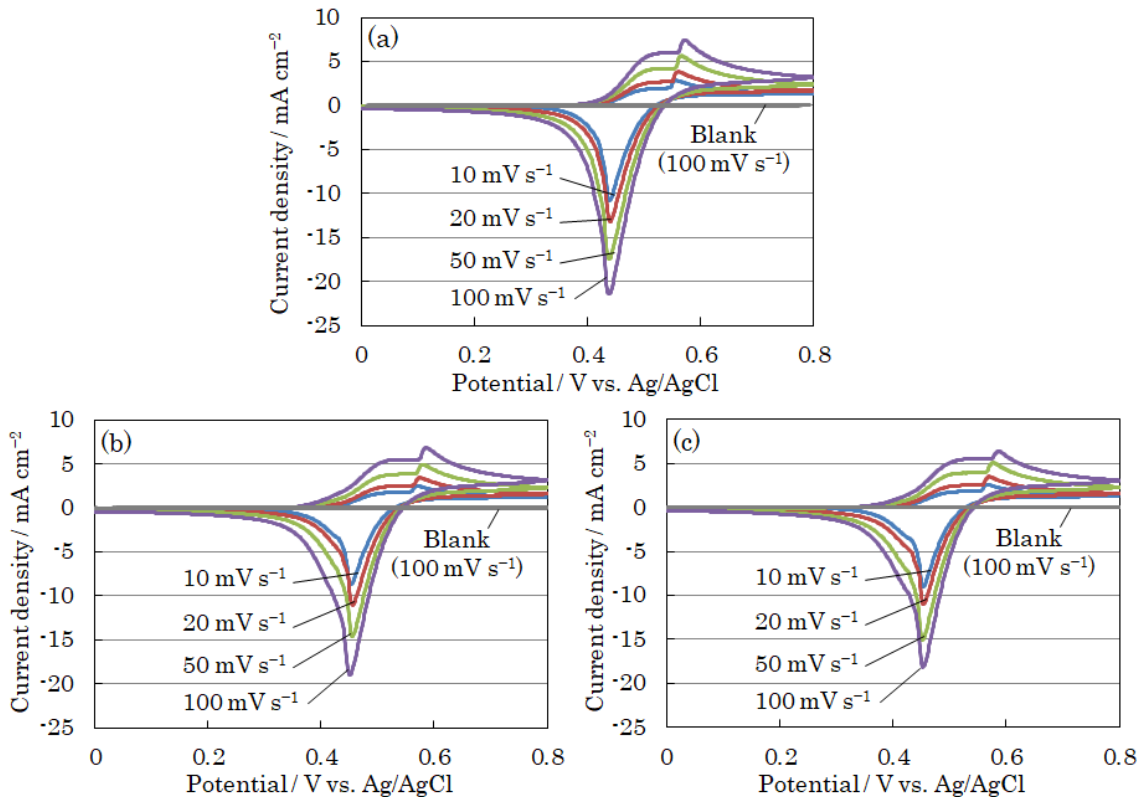


Figure 4-9. Cyclic voltammograms measured at scan rates of 10, 20, 50, and 100 $mV s^{-1}$ in (a) 20 mM NaI and 1.0 M $NaClO_4$ aqueous solution, (b) 20 mM NaI and 1.0 M $NaClO_4$ with 5.0 vol.% of EtOH, and (c) 20 mM NaI and 1.0 M $NaClO_4$ with 5.0 vol.% of AN.

Figure 4-10 に、 H_2O の分子数を増やしながら計算した安定構造を示す。有機化合物には、 I_2 被膜の成長抑制効果を示さない代表例として EtOH、効果を示す代表例として AN を用いた。Figure 4-2 の測定に用いた溶液に含まれる EtOH と AN の分子数は、水の分子数に対して 50 分の 1 以下であるため、本計算における有機化合物は 1 分子とした。また、有機化合物による I_2 分子の水和性を評価するため、有機化合物の分子は I_2 分子に配位させた状態から計算を開始した。ここでは I_2 被膜からの I_2 分子の水和を想定しているため、 H_2O 分子や有機化合物の分子は I_2 被膜を構成する I_2 分子に配位していると想定する。以降では、2 分子の状態では H_2O 分子や有機化合物の分子が配位した I 原子を電解液側の I 原子、それとは逆側の I 原子を被膜側の I 原子と呼称する。

有機化合物を含まない場合や、EtOH を含む場合には、 H_2O 分子を追加すると、すでに I_2 分子に配位した H_2O 分子や EtOH 分子が有する OH の H 原子に対して、追加した H_2O 分子の O 原子が配位する構造が安定であった。これは、水素結合による安定化効果が大き

いためであると考えられる。一方、AN を含む場合には、 H_2O 分子を追加すると、AN が配位していない I 原子に対して H_2O 分子が配位する構造が安定となった。これは、AN が水素結合を形成しないために、 H_2O 分子は AN 分子よりも I_2 分子に配位して互いに水素結合を形成する方が安定であることを示している。

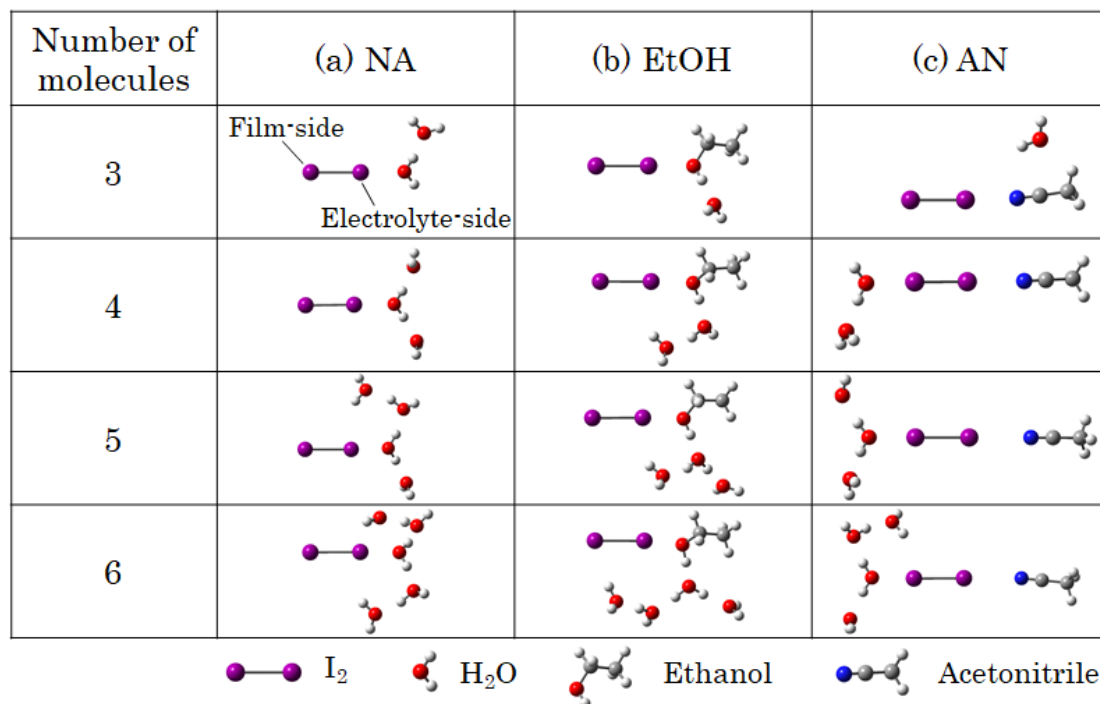


Figure 4-10. Stable structures obtained by calculation as number of H_2O molecules was increased.

Figure 4-11 に、各配位構造における被膜側の I 原子の電荷を示す。全ての配位構造において、 H_2O 分子や EtOH 分子、AN 分子が I_2 分子に配位すると、被膜側の I 原子は負に分極した。Figure 4-11 (a) – (c)において、単体の H_2O 分子や EtOH 分子のみが配位した場合には、AN 分子が配位した場合と同程度の分極であった。一方、Figure 4-11 (d), (e)において、 H_2O 分子の数が増加すると分極が増加した。このことは、 H_2O 分子の水素結合が大きな分極を引き起こすことを示している。 I_2 分子の分極が増加すると、 I_2 被膜内の I_2 分子同士の間でも分極が発生してクーロン引力により結合が強固になると考えられる。一方、AN は水素結合を形成しないため、 I_2 に AN が配位した場合には複数の H_2O 分子が配位した場合に比べて分極が小さく抑えられた。これにより、 I_2 被膜における I_2 分子同士のクーロン引力が弱まると共に、被膜側の I 原子と H_2O 分子の O 原子との反発力が低下し、Figure 4-10 (c)に示すように H_2O 分子が被膜側の I 原子に配位したと考えられる。

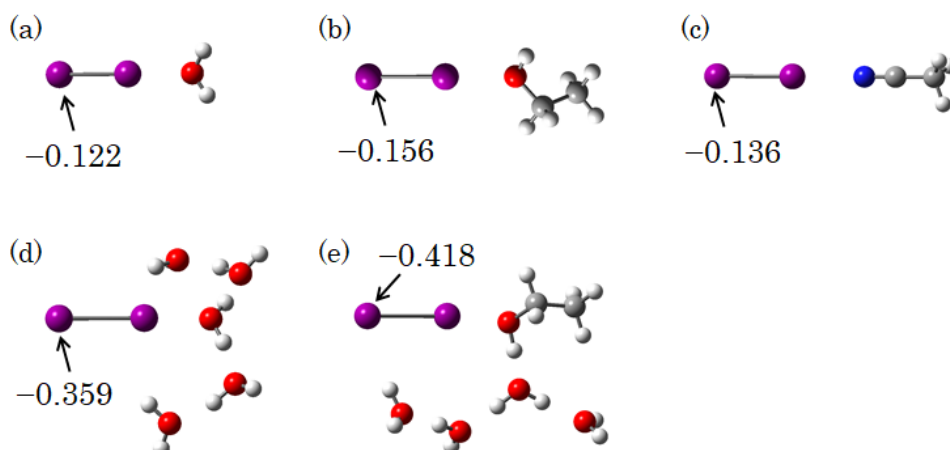


Figure 4-11. Charge of the film-side iodine atom in stable structure of I_2 molecule and (a) H_2O , (b) $EtOH$, (c) AN , (d) five molecules of H_2O , I , (e) $EtOH$ and four molecules of H_2O .

有機化合物を含まない場合や $EtOH$ のようなプロトン性の有機化合物を含む場合には、被膜側の I 原子に H_2O 分子が配位しにくいのために、 I_2 分子が水和されず I_2 被膜から分離されにくいと考えられる。一方、 AN のような非プロトン性の有機化合物は被膜側の I 原子に H_2O 分子の配位を促進することにより、被膜に含まれる I_2 分子の水和およびバルク電解液への拡散を促していると推測される。そして、バルク電解液へ拡散した I_2 の大部分は、 I^- と化学反応して I_3^- へ変化する。これらの結果は、プロトン性の有機化合物であり水素結合を形成するアルコールでは酸化電流値の向上が見られなかったのに対し、非プロトン性の有機化合物であり水素結合を形成しない Et_2O では酸化電流値の向上が見られた Figure 4-2 の実験結果とも整合している。

I_2 被膜の溶解において、被膜側の I 原子に H_2O 分子が配位して水和する必要があることは、有機化合物として Pyr を用いた実験結果からも支持される。Figure 4-12 に 3.0 M NaI 水溶液、5.0 vol.% の Pyr 、または 200 mM の Nam を含む 3.0 M NaI 溶液において、0.80 V vs. $Ag/AgCl$ で 30 秒間保持したクロノアンペログラムを示す。添加剤として Pyr を含む溶液のクロノアンペログラムは、酸化電流が急激に低下し、そのまま低い値を示した。これは、ピリジン環の N 原子が I_2 被膜に配位することで疎水性のかさ高い環状炭化水素が電解液側に並び、 I_2 分子への H_2O 分子の到達が阻害されるためであると考えられる。一方、同じピリジン環を備える Nam を添加剤として含む溶液では、酸化電流の急激な低下と振動は緩和された。すなわち、 I_2 被膜の溶解促進効果を示した。これは、ピリジン環にアミド基が加わることで、環状炭化水素の親水性が高まったためであると考えられる。

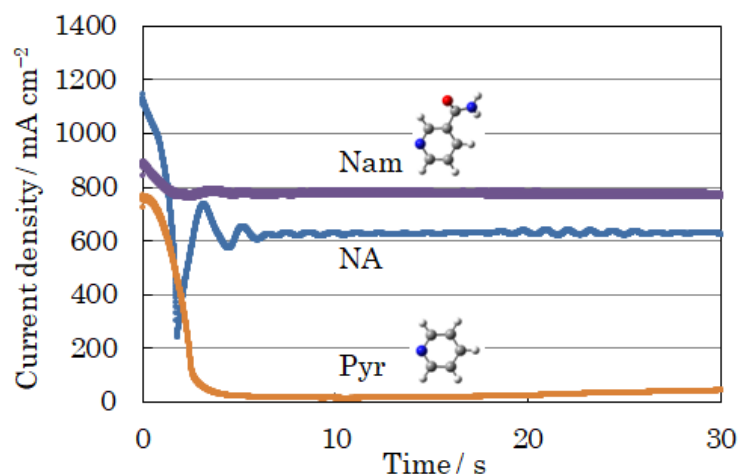


Figure 4-12. Chronoamperograms held at 0.80 V vs. Ag/AgCl for 30 s in 3.0 M NaI aqueous solution, 3.0 M NaI with 5.0 vol.% of Pyr, and 3.0 M NaI with 200 mM of Nam.

Figure 4-13 には、Figure 4-11 よりもさらに H₂O の分子数を増やして計算した結果を示す。いずれの場合においても、H₂O 分子数の増加につれて H₂O 分子同士が水素結合を形成する傾向が見られた。ただし、AN を含む場合には、H₂O 分子の増加に伴い AN が I₂ 分子から脱離する挙動を示した。これは、多数の H₂O 分子が I₂ 分子に配位することにより、AN が配位した側の I 原子が Figure 4-11 (d) に示したように負に分極し、電子供与性であるニトリル基と反発したためであると考えられる。本論文では H₂O 分子の影響を考察するために H₂O 分子数を増やしながらか計算したが、実際の環境においては水のクラスターが先に形成されている。そのため、I₂ 分子や有機化合物に配位する水は複数の H₂O 分子からなるクラスターである。

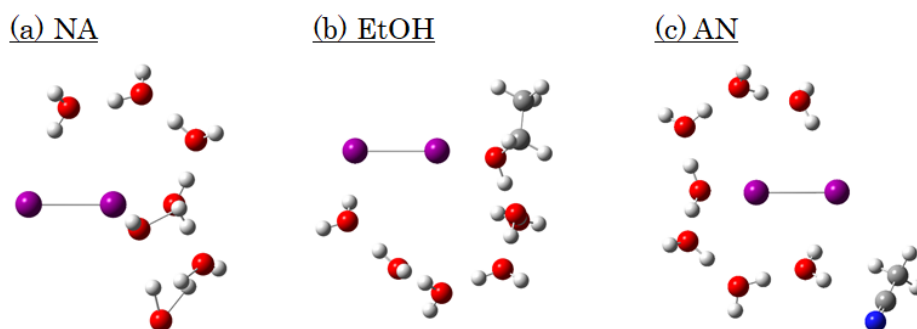


Figure 4-13. Structure of the calculation process under the condition that number of H₂O molecules was increased than those stated in Figure 4-11.

以上の結果より、AN などの非プロトン性の有機化合物により I₂ 被膜の溶解が促進される機構について、以下のプロセスを提案する。一例として、AN を用いた場合のプロセスを Figure 4-14 に図示する。

- (I) 有機化合物の分子が I_2 被膜表面の I_2 分子に配位する。
- (II) 有機化合物の分子が配位した I_2 分子において被膜側の I 原子に水のクラスターが配位し、 I_2 分子が水和される。
- (III) 水和された I_2 分子から有機化合物の分子が脱離する。

上述の(I) – (III)のプロセスを繰り返すことにより、非プロトン性の有機化合物は触媒的な働きをして I_2 被膜に含まれる I_2 分子の水和を次々に安定化し、 I_2 被膜の溶解を促していると考えられる。

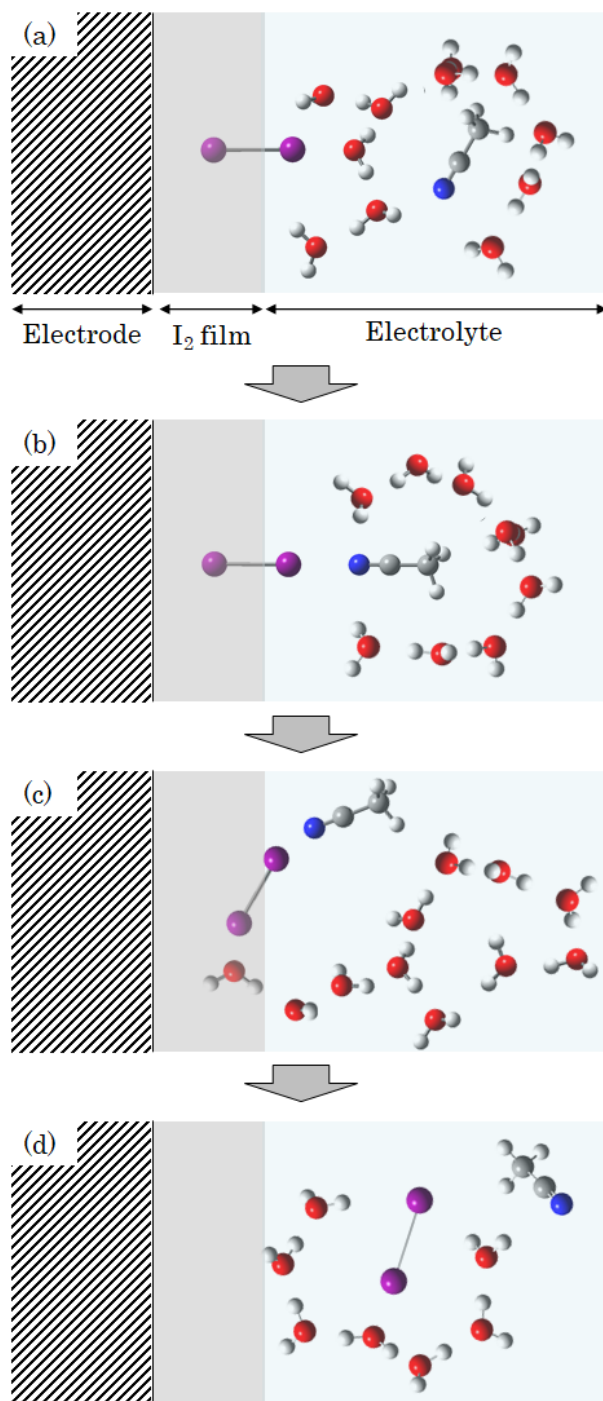


Figure 4-14. Expected mechanism by which AN promotes dissolution of I₂ film: (a) State before AN coordinates to I₂, (b) State that AN coordinated to I₂ (Process (I)), (c) State that a cluster of H₂O molecules coordinated to the film-side iodine atom of I₂ (Process (II)), and (d) State that AN desorbed from the hydrated I₂ molecule (Process (III)).

本章で示した有機化合物の添加により、電流密度は 20–40 % 向上した。Figure 4-15 に、一例として AN を 5.0 vol.% 添加した Zn/I-RFB を用いた 100 MW の蓄電システムにおける蓄電池コスト $\text{¥}/(\text{kWh} \cdot \text{cycle})$ のシミュレーション結果を示す。AN のコストには 2.39 $\text{\$/kg}$ ²⁴⁾ を用いた。AN の添加によるコスト増加よりも電流密度の向上によるコスト低減効果の方が大きく、AN の添加により Zn/I-RFB の蓄電池コストは低下した。これにより、3 時間率以上で Zn/I-RFB が V-RFB に対してコスト優位性を示し、第 2 章で検討した LIB、NAS 電池、V-RFB、SOEC/SOFC システムに比べて最も低コストとなった。一方で、依然として 2 時間率以下では出力性能で勝る V-RFB の方がコスト優位性を示した。第 2 章で詳述した通り、Zn/I-RFB の正負極電解液を共通化した一液系 Zn/I-RFB はいずれの時間率においても V-RFB よりコスト優位性を有すると期待される。次章では、炭酸プロピレンによるポリヨウ素複合体の形成と、それを用いた一液系 Zn/I-RFB の動作検証結果について報告する。

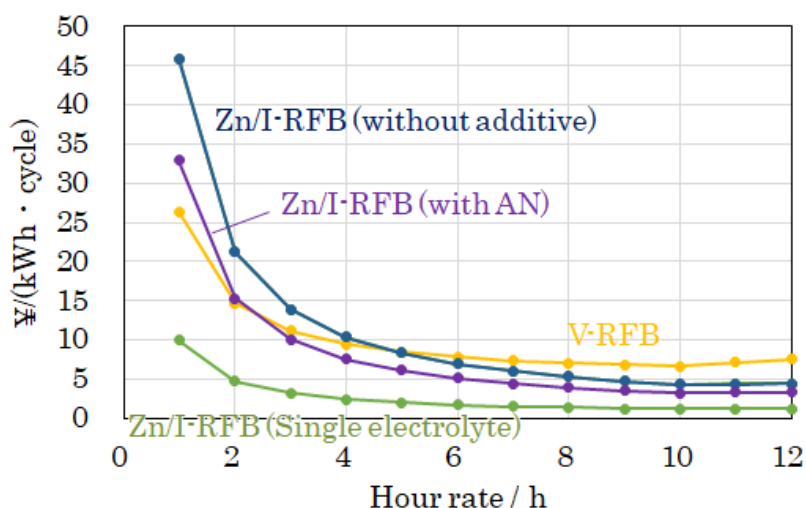


Figure 4-15. Battery costs per storage capacity and charging-discharging cycle { $\text{k¥}/(\text{kWh} \cdot \text{cycle})$ } for 100 MW energy storage system using Zn/I-RFB with 5.0 vol.% of AN.

4.4 本章のまとめ

Zn/I-RFB の充電時に正極集電体表面に析出し酸化反応性を低下させる I_2 の固体被膜に対して、電解液への有機化合物の添加が及ぼす影響を評価し、以下の結論を得た。

- NaI 水溶液に添加剤として有機化合物を添加した電解液を用いた場合、非プロトン性の有機化合物において I_2 被膜の成長が抑制され、I⁻の酸化電流が向上した。一方、プロトン性の有機化合物であるアルコールでは I_2 被膜の成長抑制、I⁻酸化電流向上効果は得られなかった。
- 水溶液に対する固体 I_2 の溶解度は、非プロトン性有機化合物を添加した場合、プロトン性有機化合物を添加した場合ともに上昇した。非プロトン性有機化合物を添加した NaI 水溶液を電解液として用いた際の I_2 被膜の成長抑制効果は、電解液に対する I_2 の溶解度向上のみに起因するものではないと考えられる。
- 第一原理計算において、非プロトン性の有機化合物である AN は I_2 分子の水和状態をエネルギー的に安定化させる結果となったのに対して、プロトン性の有機化合物である EtOH はそのような効果を示さなかった。
- EtOH は H_2O 分子のクラスターと水素結合を形成することで、配位した I_2 分子を大きく分極させた。これは H_2O 分子のクラスターが I_2 分子に配位した場合と同様、 I_2 分子間のクーロン引力を誘発し I_2 分子同士を結びつけるため、EtOH は I_2 分子の水和状態をエネルギー的に安定化させる効果を示さなかった。
- AN は水素結合を形成しないため、配位した I_2 分子の分極を抑制することで、 I_2 分子間のクーロン引力を低減させた。これにより、 H_2O 分子のクラスターによる被膜側の I 原子への配位が優位となり、 I_2 被膜からの I_2 分子の水和溶解を安定化した。
- AN は、配位した I_2 分子が水和溶解されることにより、自身は I_2 分子から脱離した状態がエネルギー的に安定化する挙動を示した。脱離した AN は再び I_2 被膜中の I_2 分子に配位することで、別の I_2 分子の水和を安定化できる。このように非プロトン性の有機化合物は、触媒的な働きにより I_2 被膜に含まれる I_2 分子の水和を次々に安定化し、 I_2 被膜の溶解を促すと考える。

- 1) B. Li, Z. Nie., M. Vijayakumar, G. Li, J. Liu, V. Sprenkle, W. Wang, "Ambipolar zinc-polyiodide electrolyte for a high-energy density aqueous redox flow battery", *Nature Commun.*, **6**, 6303 (2015).
- 2) R. W. Ramette, R. W. Sandford Jr., "Thermodynamics of Iodine Solubility and Triiodide Ion Formation in Water and in Deuterium Oxide", *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5001 (1965).
- 3) E. E. Genser, R. E. Connick, "Exchange of iodide ion with triiodide ion studied by nuclear magnetic resonance", *J. Chem. Phys.*, **58**, 990 (1973).
- 4) T. Bejerano, E. Gileadi, "Formation of thick layers of iodine during the anodic oxidation of iodide on a RDE: Part I. The precipitation-dissolution mechanism", *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.*, **82**, 209 (1977).
- 5) G. R. Negishi, L. H. Donnally, J. H. Hildebrand, "Solubility. XIII. The Solubility of Iodine in Certain Solvents", *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4793 (1933).
- 6) J. H. Hildebrand, H. A. Benesi, L. M. Mower, "Solubility of Iodine in Ethyl Alcohol, Ethyl Ether, Mesitylene, p-Xylene, 2, 2-Dimethylbutane, Cyclohexane and Perfluoro-n-heptane", *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1017 (1950).
- 7) W. J. Jones, B. Musulin, "Solubility of Iodine in Dimethylsulfoxide", *J. Chem. Eng. Data*, **7**, 294 (1962).
- 8) T. Soda, J. H. Hildebrand, "Solubility of Iodine in Dimethyl Sulfoxide", *J. Phys. Chem.*, **71**, 4561 (1967).
- 9) M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, "MP2 energy evaluation by direct methods", *Chem. Phys. Lett.*, **153**, 503 (1988).
- 10) M. J. Frisch, M. Head-Gordon, J. A. Pople, "A direct MP2 gradient method", *Chem. Phys. Lett.*, **166**, 275 (1990).
- 11) M. J. Frisch, M. Head-Gordon, J. A. Pople, "Semi-direct algorithms for the MP2 energy and gradient", *Chem. Phys. Lett.*, **166**, 281 (1990).
- 12) M. Head-Gordon, T. Head-Gordon, "Analytic MP2 frequencies without fifth-order storage. Theory and application to bifurcated hydrogen bonds in the water hexamer", *Chem. Phys. Lett.*, **220**, 122 (1994).
- 13) S. Saebo, J. Almlöf, "Avoiding the integral storage bottleneck in LCAO calculations of electron correlation", *Chem. Phys. Lett.*, **154**, 83 (1989).
- 14) N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer, "Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation", *Can. J. Chem.*, **70**, 560 (1992).
- 15) C. Sosa, J. Andzelm, B. C. Elkin, E. Wimmer, K. D. Dobbs, D. A. Dixon, "A local

-
- density functional study of the structure and vibrational frequencies of molecular transition-metal compounds”, *J. Phys. Chem.*, **96**, 6630 (1992).
- 16) V. Barone, M. Cossi, “Quantum Calculation of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by a Conductor Solvent Model”, *J. Phys. Chem.*, **102**, 1995 (1998).
 - 17) M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, “Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model”, *J. Comp. Chem.*, **24**, 669 (2003).
 - 18) G. Igel-Mann, H. Stoll, H. Preuss, “Pseudopotentials for main group elements (IIIA through VIIA)”, *Mol. Phys.*, **65**, 1321 (1988).
 - 19) A. Nicklass, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, “Ab initio energy-adjusted pseudopotentials for the noble gases Ne through Xe: Calculation of atomic dipole and quadrupole polarizabilities”, *J. Chem. Phys.*, **102**, 8942 (1995).
 - 20) L. Ma, J. E. Vitt, “Current Oscillations during Iodide Oxidation at a Gold Rotating Disk Electrode”, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 4152 (1999).
 - 21) A. D. Awtrey, R. E. Connick, “The Absorption Spectra of I_2 , I_3^- , I^- , IO_3^- , $S_4O_6^{=}$ and $S_2O_3^{=}$. Heat of the Reaction $I_3^- = I_2 + I^-$ ”, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1842 (1951).
 - 22) S. Licht, N. Myung, “Aqueous Polyiodide Spectroscopy and Equilibria and Its Effect on n-WSe₂ Photoelectrochemistry”, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 845 (1995).
 - 23) T. L. Allen, R. M. Keefer, “The Formation of Hypoiodous Acid and Hydrated Iodine Cation by the Hydrolysis of Iodine”, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2957 (1955).
 - 24) Alibaba, “Acetonitrile HPLC99.9%”, [一般試薬 cas 75-05-8 Acetonitrile Hplc99.9% Min - Buy Acetonitrile,Acetonitrile 99.9% Min,Acetonitrile Hplc Product on Alibaba.com](#) (参照 2022-05-11).

第 5 章 ヨウ素複合体の形成と一液系亜鉛／ヨウ素レドックスフロ

ー電池への応用

5.1 緒言

2.3 節で示したように、Zn/I-RFB を一液化することにより高価なイオン交換膜を不使用化でき、大きくコスト低減できる。ここでは、その実現に向けた技術的課題を示す。

RFB においてイオン交換膜が必要となる主な理由は、正極側と負極側の充電生成物が接触し自己放電することを防ぐためである。Zn/I-RFB においては、負極の充電生成物は Zn 金属であり負極集電体表面に保持される一方で、正極充電生成物は主に I_3^- であるため電解液中を拡散する。そのため、イオン交換膜は Figure 5-1 に示すように I_3^- が負極集電体に到達することを防ぐ機能を有する。イオン交換膜が無い場合には、正極で生成した I_3^- が負極の Zn と接触し自己放電反応が進行する。これは、電池反応におけるクーロン効率が低下することを意味する。なお、クーロン効率は充電容量に対する放電容量の比で表される。

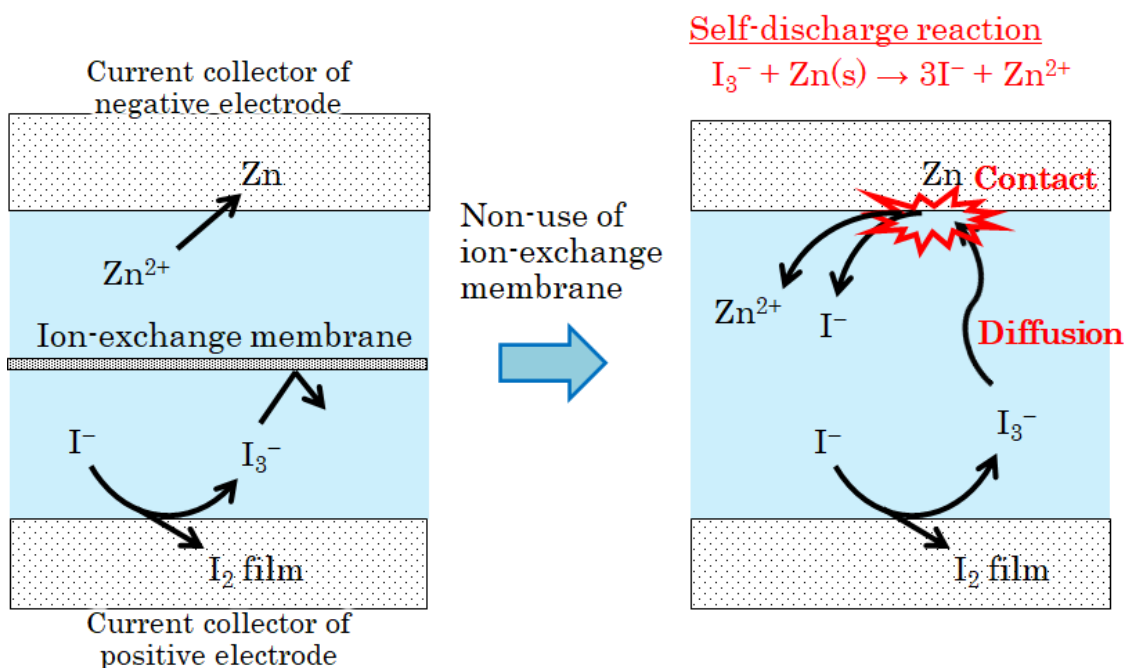


Figure 5-1. Schematic diagram of self-discharge reaction in Zn/I-RFB without an ion-exchange membrane.

そこで、イオン交換膜を用いずに RFB の自己放電反応を抑制する方法が研究されている。例えば Zn/Br-RFB において、四級アンモニウム塩を用いることで正極充電生成物から疎水性の臭素複合体を形成し、バルク電解液から正極充電生成物を分離できることが報告され

ている^{1),2)}。これにより、集電体表面に保持される負極充電生成物の Zn 金属と正極充電生成物を空間的に分離し自己放電反応を抑制することができる。

正極充電生成物から疎水性の複合体を形成し、自己放電反応を抑制するコンセプトは Zn/I-RFB にも適用可能なものであるが、Zn/Br-RFB の添加剤をそのまま適用することはできない。Zn/Br-RFB の添加剤である四級アンモニウム塩は I₂ 分子との相互作用が強く、Figure 5-2 に示すように正極集電体表面で固体化する。固体化した複合体は還元されにくく放電反応に寄与できないため、電池としての機能を発現しなくなる。そのため、Zn/I-RFB では別の手段によるイオン交換膜の不使用化が研究されていた。Lee らは、正極集電体として多孔体のカーボンファイバーを用いることで正極充電生成物を吸着し、電解液をフローしない静置型の Zn/I 水溶液電池において自己放電反応を抑制した³⁾。Xie らは、電解液に ZnBr₂ を添加し、かつポリオレフィンの多孔膜を用いることでイオン交換膜を用いない Zn/I-RFB を報告した⁴⁾。ポリオレフィン膜が I₃⁻や I₂Br⁻を捕捉することで、自己放電反応を抑制した。このような手法に対し、筆者はより安全性の高い物質を用いて Zn/I-RFB のイオン交換膜を不使用化するため、電解液に炭酸プロピレン (PC) を添加することで疎水性のポリヨウ素複合体を形成する方法を提案した⁵⁾。これは、水溶液中において I⁻の酸化生成物を疎水性のポリヨウ素複合体として分離することに成功した初めての報告であり、その後 Yang らによってポリビニルピロリドンを添加剤とすることで同様にポリヨウ素複合体を形成できることが報告されている⁶⁾。

本章では、電解液への PC 添加により I⁻の酸化反応時に形成される疎水性のポリヨウ素複合体について、その特性と構造について考察した。また、ポリヨウ素複合体を用いることで、イオン交換膜を用いずに自己放電反応を抑制した一液系 Zn/I-RFB の動作検証を行った。

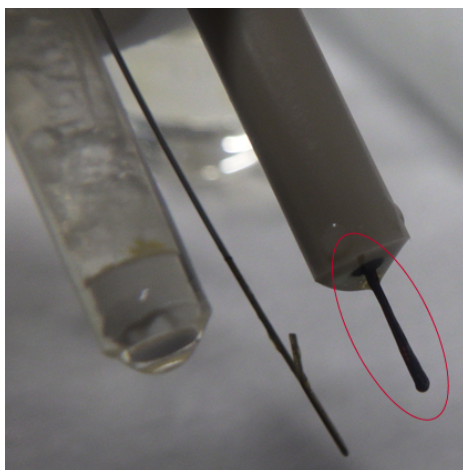


Figure 5-2. Pictures of solidification of charged products on a positive electrode in the solution containing I⁻ and a quaternary ammonium salt.

5.2 実験方法

5.2.1 試料の準備

正極活物質にはヨウ化ナトリウム (NaI, 99.5 %, 富士フイルム和光純薬、日本) を用い、負極活物質には塩化亜鉛 (ZnCl_2 , 98.0 %, 富士フイルム和光純薬、日本) を用いた。溶媒には、超純水製造システム (Merck Millipore、ドイツ) から得た 25 °C で比抵抗 18.2 M Ω cm 以上の超純水を用いた。充放電試験においては、添加剤として PC (99.5 %, キシダ化学、日本)、ポリエチレングリコール (分子量 200、PEG200、富士フイルム和光純薬、日本) および塩酸 (HCl, 35.0–37.0 %, 富士フイルム和光純薬、日本) を用いた。プロトン核磁気共鳴 (^1H NMR) 測定における定量分析の内部標準物質として、イソプロパノール (IPA, 99.7 %, 富士フイルム和光純薬、日本) を用いた。

機器分析に用いたポリヨウ素複合体は、25 °C 環境下において 10.0 vol.% の PC を含む 3.0 M NaI 溶液中で Ti メッシュ (直径 0.35 mm、30 mesh / inch、99.5 %, ニラコ、日本) を作用極として 0.80 V vs. Ag/AgCl に保持して生成させた。ポリヨウ素複合体は重力により電気化学セルの底に沈み蓄積されるため、ピペットにより電気化学セルの底から採取した。

5.2.2 電気化学測定

電気化学測定には、3 電極セルを用いた。正極反応の評価にはグラッシーカーボンのディスク電極 (GC 電極、直径 1.6 mm、BAS Inc.、日本) を作用極 (WE)、白金線 (直径 0.5 mm × 長さ 50 mm、BAS Inc.、日本) を対極 (CE)、そして銀/塩化銀電極 (飽和塩化カリウム、BAS Inc.、日本) を参照極 (RE) に用いた。負極反応である Zn 金属の電析溶解反応のクロノポテンシオメトリー (CP) 測定には金のディスク電極 (直径 1.6 mm、BAS Inc.、日本) を WE、Zn 板 (2 cm × 2 cm、99.5 %, ニラコ、日本) を CE、そして銀/塩化銀電極を RE に用いた。電気化学測定は、25 °C 環境下においてポテンシオ/ガルバナスタット HZ-5000 (北斗電工、日本) を用いて行った。正極のサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定の電位掃引速度は 100 mV s⁻¹ とし、掃引は開回路電位からアノード電位側に開始した。正極反応のクロノアンペトメトリー (CA) 測定においては、WE の電位を I の酸化電位に保持した後、酸化生成物の還元電位に変化させた。負極反応の CP 測定においては、-50 mA cm⁻² の電流密度により 30 min 還元して Zn 金属を電析させた後、WE の電位が 0 V vs. Ag/AgCl に到達するまで 50 mA cm⁻² の電流密度で酸化して Zn 金属を溶解させた。

5.2.3 機器分析

ポリヨウ素複合体はラマン分光測定、 ^1H NMR 測定、および誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) により評価した。ラマン分光測定には、顕微赤外ラマン測定装置 MARS-IR (フォトンデザイン、日本) を用いた。励起光には、波長 1064 nm の $\text{Y}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$ レーザーを用いた。 ^1H NMR 測定は、11.747 T (Larmor 周波数 : 500 MHz) の磁場強度において ECA-500

FT-NMR システム（日本電子、日本）を用いて行った。 ^1H NMR の分解能は、測定前に重水を用いて校正した。ポリヨウ素複合体の構造変化を避けるため、ラマン分光測定や ^1H NMR 測定に際して溶媒による希釈は行わなかった。ICP-MS では、Agilent8800 システム（Agilent Technologies, Inc.、USA）を用いて内部標準法により Na を定量した。ICP-MS 測定に際しては、ポリヨウ素化合物を水で 100 万分の 1 に希釈して測定した。

負極反応で電析した Zn 金属の形態を評価するためには、Zn 板（1 cm×1 cm）を WE、Zn 板（2 cm×2 cm）を CE、そして銀／塩化銀電極を RE に用い、Zn 金属を 320 mA cm^{-2} の電流密度で 225 s 電析させた。電析させた Zn 金属の形態はデジタル顕微鏡 VHX-S50（キーエンス、日本）により観察した。

5.2.4 量子化学計算

ポリヨウ素複合体について、量子化学計算を行った。Gaussian09, Revision D.01（Gaussian, Inc.、アメリカ合衆国）により、計算法として非経験的分子軌道法（*ab initio* 法）の 1 つである second-order Møller-Plesset (MP2) 法^{7),8),9),10),11)} を用い、基底関数として Density-Gaussian double-zeta-split-valence + polarization (DGDZVP)^{12),13)} を用いた。本章における全ての計算は、conductor-like 分極連続体モデル (CPCM)^{14),15)} により水中環境を模擬した。

5.2.5 電池構成

Figure 5-3 に、一液系 Zn/I-RFB の構成模式図と写真を示す。一液系 Zn/I-RFB は、電解液タンク、ポンプ、およびセルから構成されており、セルには正極集電体、負極集電体、および多孔膜が含まれる。正極集電体にはカーボンフェルト (KFD2.5EA、>99.4 %、SGL Carbon SE、ドイツ) および Ti メッシュを用い、負極集電体には Zn メッキ Fe メッシュ（直径 0.28 mm、24 mesh/inch、ESCO Co., Ltd.、日本）を用いた。正極集電体と負極集電体との間には、多孔膜として Durapore membrane（孔径 0.22 μm 、厚さ 125 μm 、Merck KGaA、ドイツ）を挟み込んだ。負極側での Zn のデンドライト成長を抑制するため、電解液の流路は負極集電体と多孔膜との間に設けた^{16),17)}。充放電特性は、 $27 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ の環境下において 200 mL min^{-1} の流速で電解液を循環させながら定電流充放電試験により評価した。定電流充放電試験における電流密度は、第 2 章において Zn/I-RFB のコスト試算条件で設定した 20 mA cm^{-2} とした。また上限電圧は、第 3 章において得た正極電位を $1.00 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 以下に制御する指針に基づき 1.8 V に設定した。これは、負極反応の標準電極電位が -0.763 V vs. SHE 、すなわち $-0.962 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ であることから、電池電圧が 1.8 V であれば正極電位が $1.00 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ を超える可能性は低いためである。

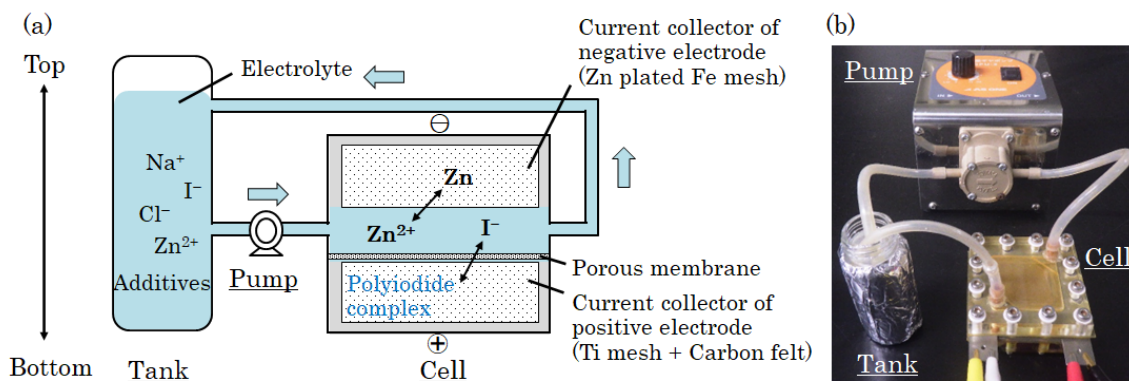


Figure 5-3. (a) Shema and (b) picture of a single electrolyte-type Zn/I-RFB.

5.3 実験結果と考察

5.3.1 ポリヨウ素複合体の生成

Figure 5-4 に、(a) 3.0 M NaI 溶液と、(b) 10.0 vol.%の PC を含む 3.0 M NaI 溶液に対し、3 電極セルを用いて WE の電位を 0.80 V vs. Ag/AgCl に保持し I⁻ を酸化させた際の写真を示す。PC を含まない 3.0 M NaI 溶液において、I₃⁻ の生成に対応する茶褐色の層が見られた (Figure 5-4 (a))。一方、PC を含む 3.0 M NaI 溶液においては、黒い半球状の物質が形成された (Figure 5-4 (b))。これがポリヨウ素複合体である。Figure 5-4 (b) に示すようにポリヨウ素複合体とバルク電解液との境界は明確であり、これはポリヨウ素複合体が疎水性であることを意味している。

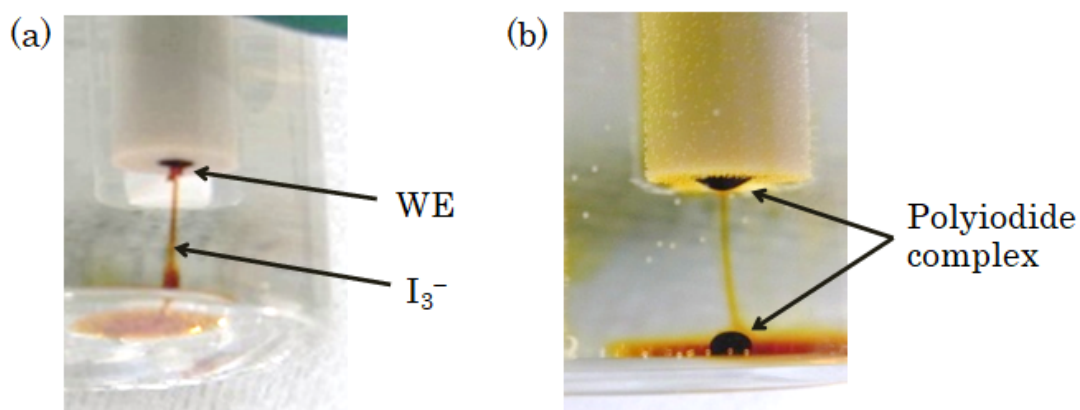


Figure 5-4. Pictures of I⁻ oxidation at 0.80 V of the glassy carbon in (a) 3.0 M NaI and (b) 3.0 M NaI with 10.0 vol.% PC.

Figure 5-5 に、3.0 M NaI 溶液と、10.0 vol.%の PC を含む 3.0 M NaI 溶液におけるクロノアンペログラムを示す。WE の電位は 0.80 V vs. Ag/AgCl に 10 s 保持した直後に 0 V vs. Ag/AgCl に切り替え 10 s 保持した。本測定では、0.80 V vs. Ag/AgCl において I⁻ が酸化さ

れ、0 V vs. Ag/AgClにおいてI⁻の酸化生成物が還元される。PC を含まない 3.0 M NaI 溶液においては、0 – 2 s にかけて急激な酸化電流値の低下と、その後の酸化電流値の振動が観測された。第 3 章および第 4 章で既述の通り、前者は I₂ 被膜の形成に起因し、後者は I₂ 被膜の形成と溶解の競争反応に起因する。一方、PC を含む 3.0 M NaI 溶液においては、0.80 V vs. Ag/AgCl における酸化電流の定常値が PC を含まない 3.0 M NaI 溶液に比べて約 60 % 向上した。また、PC を含まない 3.0 M NaI 溶液において観測された酸化電流値の振動も消滅した。これは、第 4 章で既述した添加剤の効果と同様に、PC が I₂ 被膜の溶解を促進するためであると考えられる。0 V vs. Ag/AgCl における I⁻の酸化生成物の還元反応では、電位が切り替わる 10 s 直後を除いて、PC を含む条件の方が PC を含まない条件よりも還元電流値が大きくなった。これは、PC を含まない条件では I⁻の酸化により生成した I₃⁻ がバルク電解液に拡散するため WE 近傍で希薄化する一方で、PC を含む条件では I⁻の酸化により生成したポリヨウ素複合体の一部が WE の表面に残存することにより、ポリヨウ素複合体の還元反応が持続的に進行するためである。

以上の結果から、PC は I⁻の酸化反応時に I₂ 被膜の溶解を促進し、ポリヨウ素複合体を形成すると考えられる。

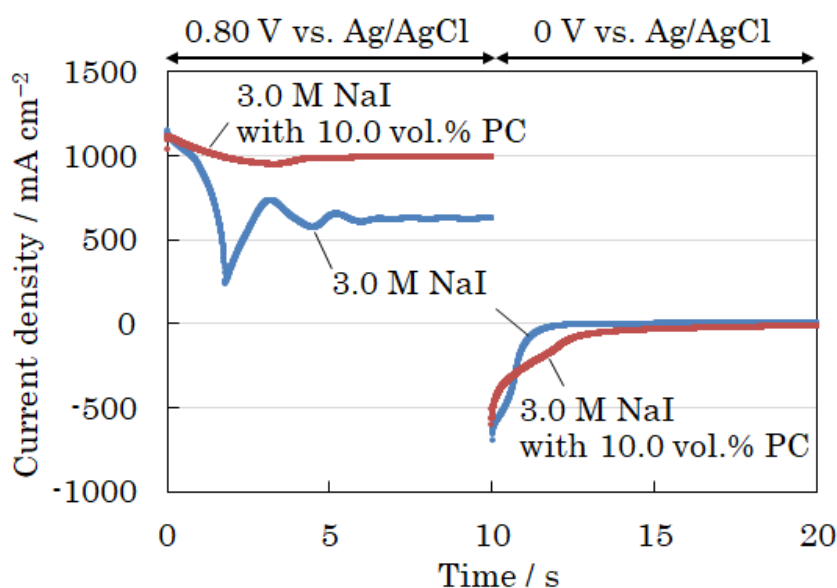


Figure 5-5. Chronoamperograms at 0.80 V vs. Ag/AgCl for 10 s and 0 V vs. Ag/AgCl for consecutive 10 s in 3.0 M NaI and 3.0 M NaI with 10.0 vol.% PC.

5.3.2 ポリヨウ素複合体の分析

ポリヨウ素複合体の特徴の起源を解明するため、複合体形成に関与する構成成分を調べた。ポリヨウ素複合体は PC を含む NaI 水溶液中で I⁻の酸化時に生成したことから、その構成成分は、I⁻の酸化生成物、PC、水、および NaI 由来の Na⁺が主であると想定された。Figure 5-6 に、ポリヨウ素複合体とバルク電解液 (10.0 vol.% の PC を含む 3.0 M NaI) の

80–500 cm^{-1} におけるラマンスペクトルを示す。本項において、以降のバルク電解液は 10.0 vol.%の PC を含む 3.0 M NaI を意味する。本図において、バルク電解液からはピークが観測されなかった一方で、ポリヨウ素複合体からは 100 cm^{-1} と 160 cm^{-1} に 2 つのピークが観測された。これらの 2 つのピークは、それぞれ I_3^- と I_5^- に由来する¹⁸⁾。

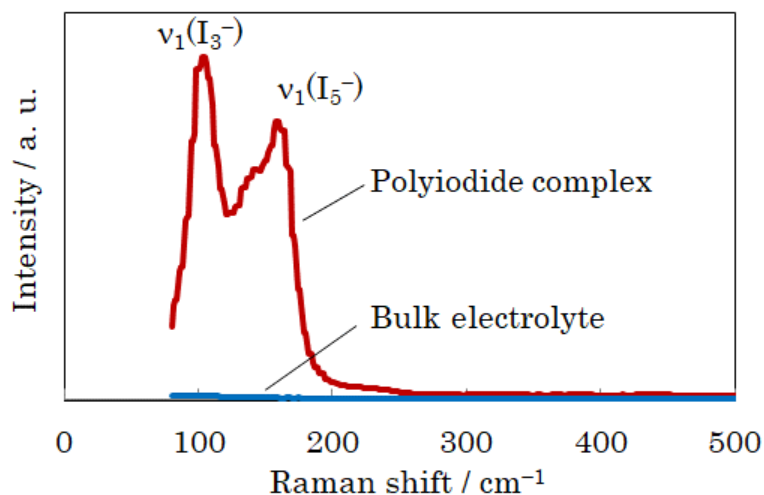


Figure 5-6. Raman spectra of the polyiodide complex and the bulk electrolyte in a range from 80 to 500 cm^{-1} .

Figure 5-7 に、ポリヨウ素複合体、バルク電解液、PC、および水の 300 – 1900 cm^{-1} におけるラマンスペクトルを示す。本図において、ポリヨウ素複合体とバルク電解液のラマンスペクトルの形状は、PC と水のスペクトルの重ね合わせと良く一致した。このことから、ポリヨウ素複合体も PC と水を含むことが分かる。

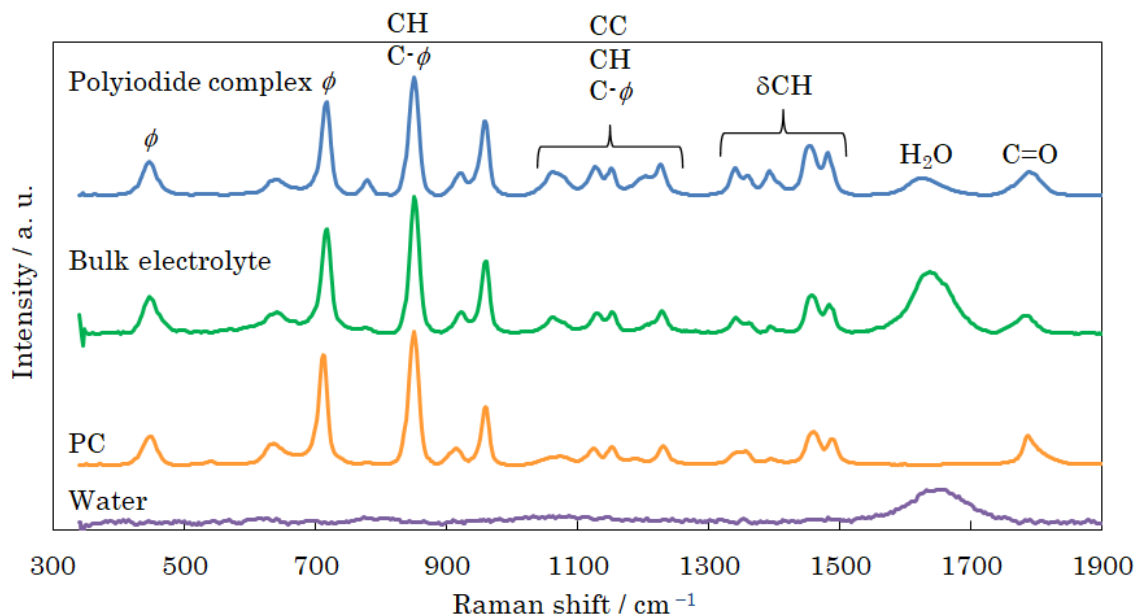


Figure 5-7. Raman spectra of the polyiodide complex, the bulk electrolyte, PC, and water in a range from 300 to 1900 cm^{-1} .

Figure 5-8 に、Figure 5-7 における(a) H_2O ピークの半値幅と(b) $\text{C}=\text{O}$ ピークの半値幅を示す。ポリヨウ素複合体における H_2O ピークの半値幅は、バルク電解液と水の半値幅に比べて小さかった (Figure 5-8 (a))。このことは、ポリヨウ素複合体に含まれる水のクラスターがバルク電解液や水に比べて小さいことを意味している¹⁹⁾。純粋な水は H_2O 分子間で水素結合を形成し大きなクラスターを形成するため、異なる状態の H_2O 分子が多数存在することで H_2O ピークの幅が広く観測される。反対にそのピーク幅が狭くなることは、水素結合の影響の低下、すなわち水のクラスターが小さくなることを意味している。以上のことから、ポリヨウ素複合体における H_2O 分子はバルク電解液や水の中に比べて水素結合を形成しておらず、クラスターが細分化されていることが分かる。 $\text{C}=\text{O}$ ピークに関しては、ポリヨウ素複合体における半値幅はバルク電解液と PC の半値幅に比べて大きかった (Figure 5-8 (b))。このことは、ポリヨウ素複合体の中で PC 分子の $\text{C}=\text{O}$ 結合が、バルク電解液や PC 溶媒の中に比べて周囲の原子と多様な配位状態を形成していることを示している。これは、PC 分子の $\text{C}=\text{O}$ 結合がポリヨウ素複合体の形成に重要な役割を果たしていることを示唆している。なお、PC の環状構造に由来する伸縮振動に対応するピーク群の半値幅は、ポリヨウ素複合体、バルク電解液、および PC においてほとんど変化がなかった。

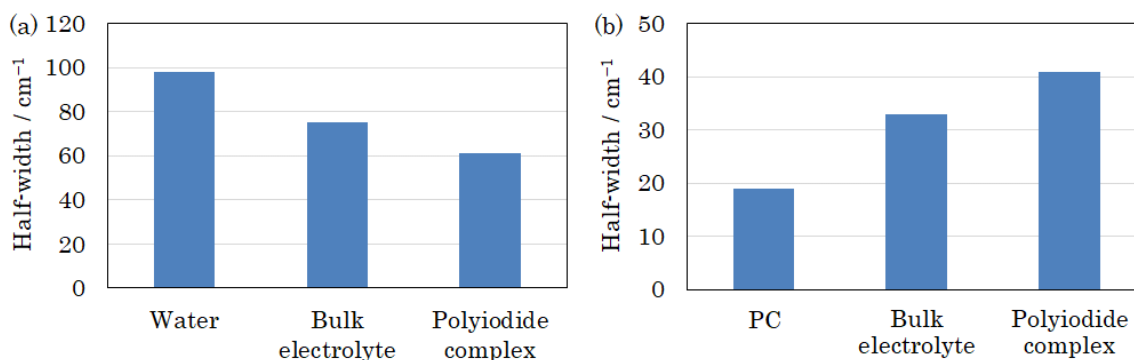


Figure 5-8. Change in the half-width of (a) H₂O peak and (b) C=O peak in Figure 5-7.

ポリヨウ素複合体における PC 分子と他の構成物質との間の化学結合は、¹H NMR 測定と量子化学計算により評価した。Figure 5-9 に、ポリヨウ素複合体およびバルク電解液の ¹H NMR スペクトルを示す。1.1 ppm、3.7 ppm、4.3 ppm、および 4.6 ppm 付近のピークは PC の水素原子に帰属されるものであり、ポリヨウ素複合体における 3.4 ppm 付近とバルク電解液における 3.8 ppm 付近のピークは H₂O の水素原子に起因する。各ピークの数字は、Figure 5-9 に挿入した PC 分子構造における水素原子配置の数字に対応する。(1)の水素原子に対応するピークは、3.7 ppm と 4.3 ppm 付近に 2 本検出された。これは、PC が環状構造を有しており、2 つの水素原子が互いの位置に入れ替わることができず、区別されるためである。

バルク電解液における H₂O の化学シフトは約 3.8 ppm であり、ポリヨウ素複合体におけるそれは約 3.4 ppm であった。この化学シフトの変化は、ポリヨウ素複合体において H₂O の水素原子の電子密度がバルク電解液中よりも増加したことを示している。この結果は、PC を含む他の構成物質に対する H₂O の親和性が、ポリヨウ素複合体の内部においてバルク電解液の内部よりも強いことを示唆している。ポリヨウ素複合体におけるピーク(1)と(2)は、バルク電解液において観測されたピーク位置よりも両者とも 0.1 ppm ほど高磁場側にシフトした。一方でピーク(3)の化学シフトは、バルク電解液においてもポリヨウ素複合体においても変化しなかった。このことは、PC 構造におけるメチル基がポリヨウ素複合体の形成に関与していないことを意味している。また同様に、炭化水素基である -C-H- や -C-H₂- が選択的に他の構成物質と相互作用しポリヨウ素複合体を形成するとは考えにくい。すなわち ¹H NMR 測定とラマン分析の結果に基づくと、PC における酸素原子、特に C=O 結合の酸素原子が I⁻ の酸化生成物や Na⁺ と配位構造を形成することでポリヨウ素複合体の形成に重要な役割を果たしている。そして、ポリヨウ素複合体における PC の炭化水素基は、バルク電解液中に存在していると考えられる。すなわち PC の炭化水素基は、PC、H₂O、I⁻ の酸化生成物および Na⁺ の関与する相互作用から排斥され、バルク電解液側に配向することで、ポリヨウ素複合体に疎水性をもたらしていると考えられる。

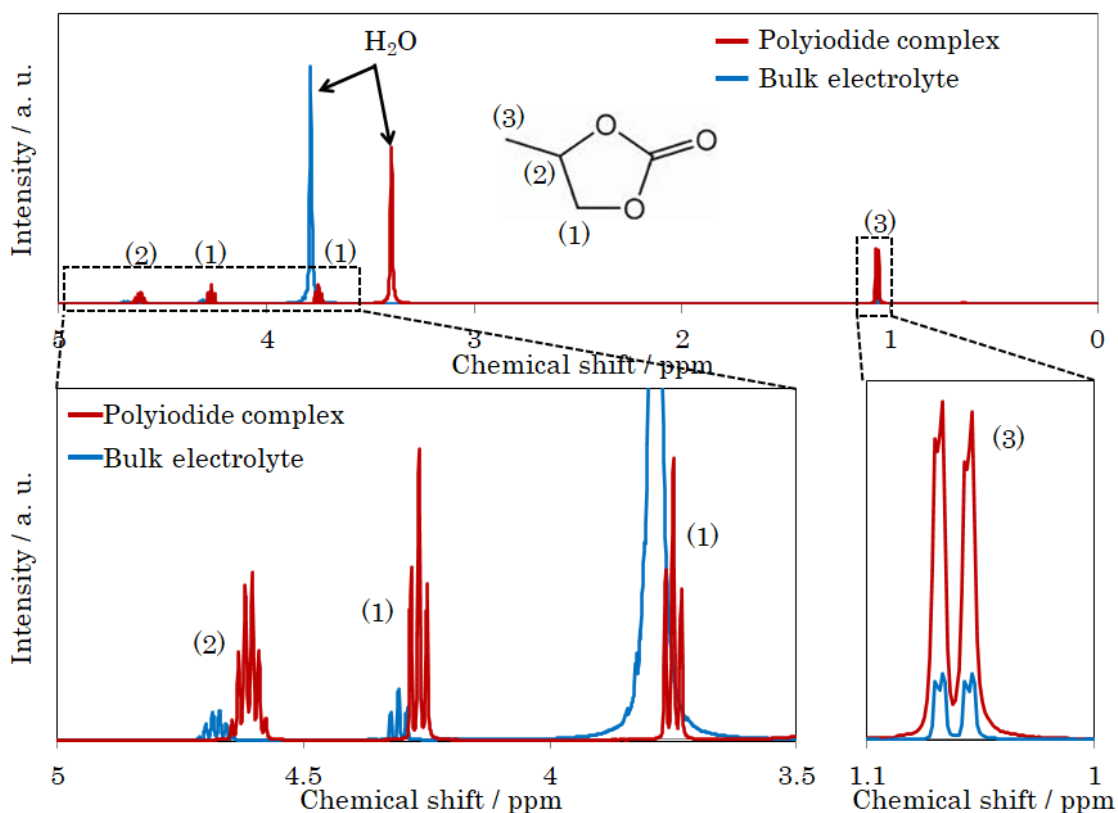


Figure 5-9. ^1H NMR spectra of the polyiodide complex and the bulk electrolyte.

^1H NMR スペクトルのピークの積算強度比に基づいて算出した、バルク電解液とポリヨウ素複合体における H_2O 分子に対する PC 分子のモル分率を Figure 5-10 に示す。ポリヨウ素複合体中における H_2O 分子に対する PC 分子のモル分率は、バルク電解液中におけるそれよりも約 10 倍大きかった。この結果は、水の含有率の観点からもポリヨウ素複合体がバルク電解液とは明確に異なる液相であることを示している。

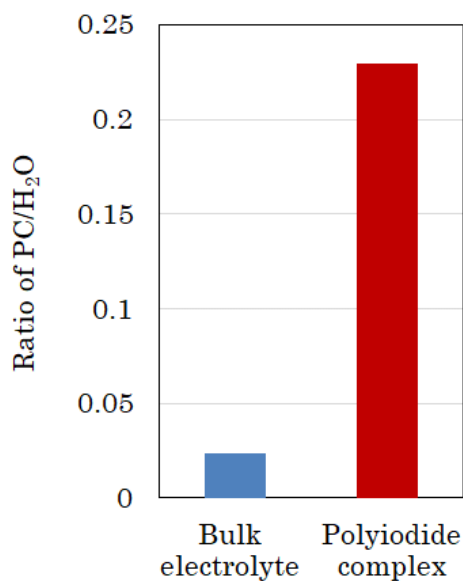


Figure 5-10. Molar ratio of PC to H₂O on the basis of integral intensities of ¹H NMR spectra.

本研究ではI⁻の塩としてNaIを用いた。ポリヨウ素複合体は、I₃⁻等との荷電平衡を保つためNa⁺を含むはずである。そこでポリヨウ素複合体に含まれるNa濃度をICP-MS測定により評価した。測定を3回繰り返し、Table 5-1に示すようにNa濃度は約2.1 Mと判明した。上述の通り、ポリヨウ素複合体は疎水性を示す一方で水とイオンを含む。換言すると、ポリヨウ素複合体は疎水性とイオン性の両面の性質を併せ持つ。本特徴は、イオン交換膜を用いない一液系Zn/I-RFBに適用できると考えた。ポリヨウ素複合体を用いた一液系Zn/I-RFBの試作および評価結果については、5.3.4項に示す。

Table 5-1. Concentrations of Na measured by ICP-MS.

	[g L ⁻¹]	[mol L ⁻¹]
No.1	45	2.0
No.2	52	2.3
No.3	51	2.1
Average	49	2.1
Standard variation	4	0.2

5.3.3 量子化学計算

PC がポリヨウ素複合体を形成する機構について、量子化学計算の観点からも考察した。Figure 5-11 に、PC 分子単独における各原子の電荷分布を示す。I₂ 分子は無極性分子であるため、正に分極した原子と負に分極した原子の両方ともに配位することが可能である。PC 分子内で最も大きく分極した原子は 3 つの O 原子に隣接する C 原子である。メチル基の C 原子も分極が大きく、O 原子に匹敵する。しかし、ラマン分光測定および ¹H NMR 測定の結果に基づくと、これらの C 原子は I₂ 分子に配位しないと考えられる。これは、C 原子と結合している O 原子や H 原子が立体障害となり、原子半径の大きな I 原子が配位できないためであると推測される。一方 PC における C=O 結合の O 原子は高い電荷を有し、容易に近づきやすい。結果として、C=O 結合の O 原子は I₂ の配位において最も活性な原子であると考えられ、これはラマンスペクトルにおけるポリヨウ素複合体での C=O 半値幅の増加と整合する。

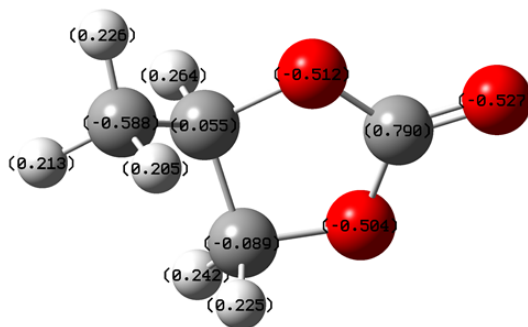


Figure 5-11. Charge distribution of PC.

Figure 5-12 に、(a) I₂ 分子と H₂O 分子の最安定構造、および (b) I₂ 分子と PC 分子の最安定構造を示す。これらの構造を形成する際の相互作用エネルギーは、それぞれ 0.194 eV (Figure 5-12 (a)) と 0.205 eV (Figure 5-12 (b)) であった。これは、I₂ 分子は H₂O 分子よりも PC 分子との方がより安定な構造を形成することを示している。

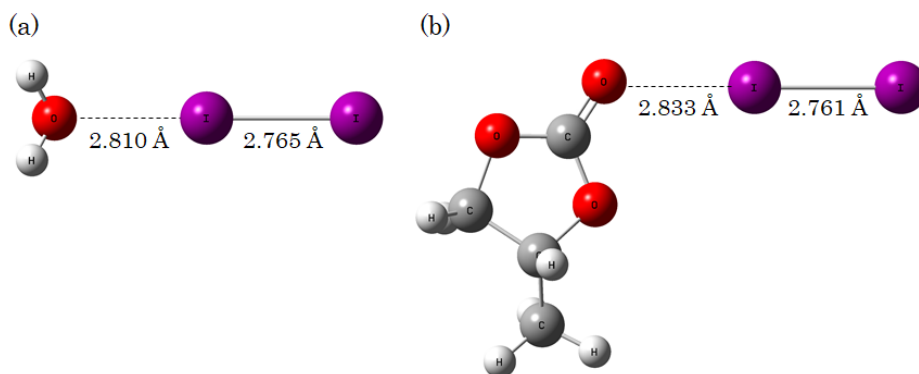


Figure 5-12. The most stable structure between (a) I₂ and H₂O, and (b) I₂ and PC.

Figure 5-13 に、(a) H_2O と H_2O 、(b) H_2O と PC、(c) H_2O と Na^+ 、(d) H_2O と I_2 、および(e) H_2O と I_3^- の安定な配位構造を示す。Table 5-2 には、Figure 5-13 の各構造における ^1H NMR の化学シフトの計算値を示す。その際、テトラメチルシランにおける化学シフトの計算値を原点として用いた。本表における H 原子の番号は、Figure 5-13 に示す H 原子の番号と対応している。 H_2O と H_2O のペア (Figure 5-13 (a)) における化学シフトの平均値は 2.55 ppm であり、Figure 5-13 に示す 5 つのペアの中で最も大きかった。そのため、 H_2O – H_2O からその他のペアへの変化量は、化学シフトの高磁場側への変化量に相当する。Table 5-2 に示すように、化学シフトの最大変化量は H_2O – H_2O から H_2O – I_3^- への 0.57 ppm であった。一方、最小変化量は H_2O – H_2O から H_2O – PC への 0.31 ppm であった。このことから、バルク電解液からポリヨウ素複合体に変化することで生じる H_2O の化学シフトの変化量は 0.31 – 0.57 ppm の間であると計算される。Figure 5-9 の ^1H NMR 測定結果において、バルク電解液とポリヨウ素複合体との間における H_2O の化学シフトの変化量は約 0.4 ppm であった。このことから、2 分子間の簡素な相互作用モデルに基づく計算結果ではあるものの、化学シフトの変化量は実験結果と定量的に一致した。そしてこの結果は、ポリヨウ素複合体中において H_2O の H_2O 以外の分子との配位構造が増加したことを示唆しており、ラマンスペクトルにおいて H_2O ピークの半値幅が減少、すなわち水のクラスターが減少したことも整合する。

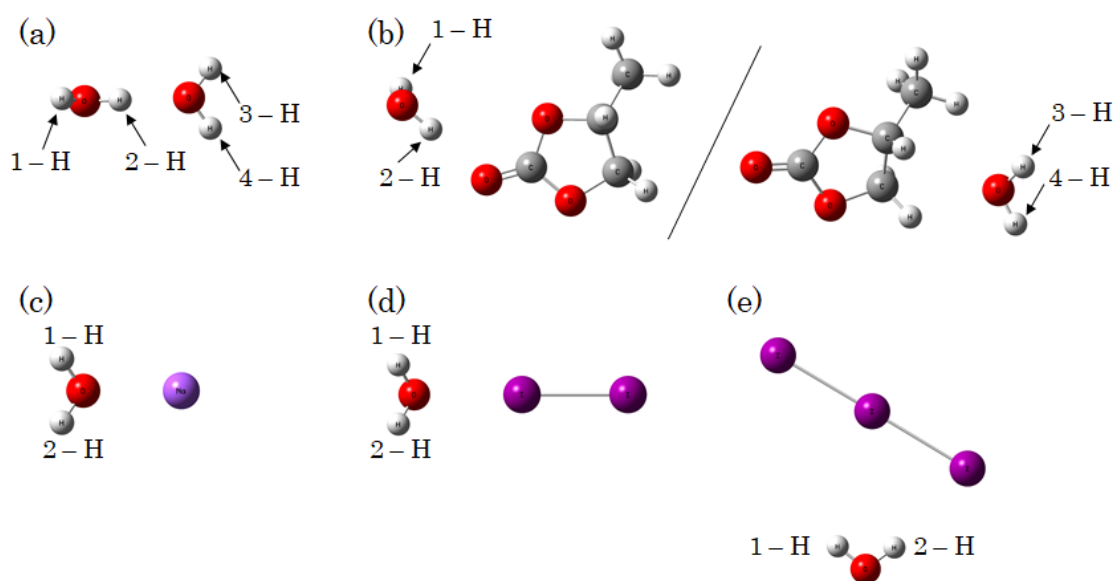


Figure 5-13. Stable structures of (a) H_2O and H_2O , (b) H_2O and PC, (c) H_2O and Na^+ , (d) H_2O and I_2 , and (e) H_2O and I_3^- .

Table 5-2. ^1H NMR chemical shifts calculated on the structures inset in Figure 5-13.

	$\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O} - \text{PC}$	$\text{H}_2\text{O} - \text{Na}^+$	$\text{H}_2\text{O} - \text{I}_2$	$\text{H}_2\text{O} - \text{I}_3^-$
1 - H	1.39 ppm	1.51 ppm	2.17 ppm	2.01 ppm	1.79 ppm
2 - H	4.48 ppm	3.80 ppm	2.17 ppm	2.01 ppm	2.17 ppm
3 - H	2.16 ppm	1.81 ppm			
4 - H	2.16 ppm	1.84 ppm			
Average	2.55 ppm	2.24 ppm	2.17 ppm	2.01 ppm	1.98 ppm

PCの各O原子は、ほぼ同じエネルギー準位にある2対の孤立電子対を有している。これらの孤立電子対はポリヨウ素複合体の形成に際して重要な役割を果たしていると考えられる。Figure 5-14に、2つの I_2 分子とPCとの間での安定構造を示す。この構造の相互作用エネルギーは0.435 eVであった。ここでは2つの I_2 分子とPCのC=O結合のO原子との安定構造を計算したが、実際にはPCの3つのO原子全てがそれぞれ2つまでの I_2 分子と同時に安定構造を形成しうる。このような架橋構造が、ポリヨウ素複合体を形成すると考えられる。

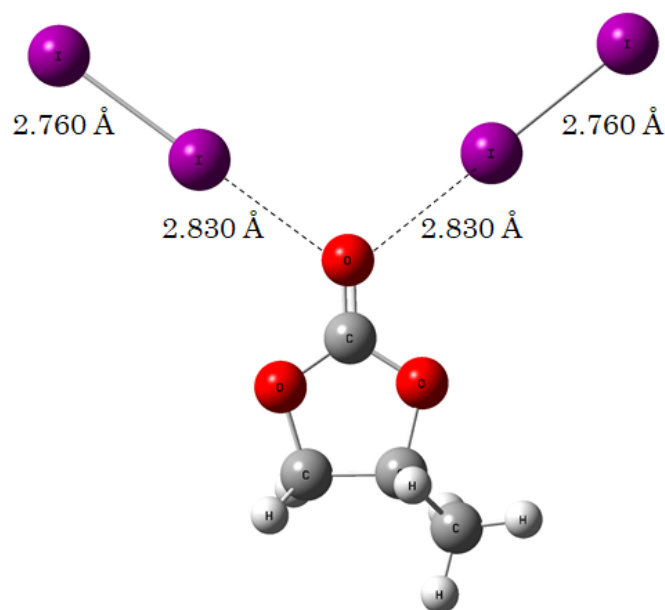


Figure 5-14. A stable structure between two I_2 molecules and a PC molecule.

ここまでの本節全ての結果に基づいた、ポリヨウ素複合体の想定モデルを Figure 5-15 に示す。ポリヨウ素複合体の表面近傍では、PC分子が炭化水素基をバルク電解液側に向けて配向している。内部の配位構造は、PCのO原子と主に I_2 、 Na^+ 、 I^- および H_2O から形成される。そして、これらの配位構造は各PC分子を結びつける役割を果たしている。本図における“PC殻”の内部には水とイオンが含まれ、PCと共に“核”を形成する。この構造により、ポリヨウ素複合体は上述の通り疎水性とイオン性の特徴を併せ持つ特有の性質を発現する

と考えられる。PC の比重は水の比重よりも大きいため、PC が濃縮されたポリヨウ素複合体は Figure 5-4 (b)で示したようにバルク電解液の中で沈降する。

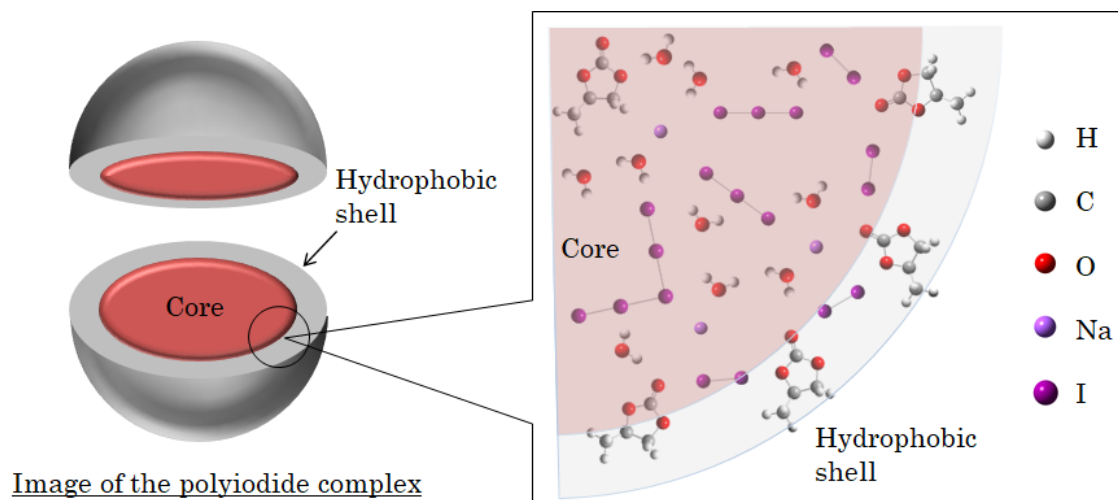


Figure 5-15. A model of the polyiodide complex.

5.3.4 一液系 Zn/I-RFB の評価

ポリヨウ素複合体は、イオン交換膜を用いずに正極の充電生成物を分離することができるため、一液系の Zn/I-RFB に適用できると期待される。Figure 5-4 (b)に示したように、正極充電生成物であるポリヨウ素複合体は重力によりセルの底に沈み蓄積される。また、負極充電生成物は Zn 金属であり負極集電体表面に電析し保持される。そのため、正極をセルの下部に配置し、負極をセルの上部に配置すれば、イオン交換膜が無くても正負極の充電生成物を空間的に分離することができる。この一液系 Zn/I-RFB のコンセプトを充放電試験により検証した。当該電池の模式図および写真は Figure 5-3 に示している。

電池の充放電試験に先立ち、PC が負極反応に与える影響を評価した。Figure 5-16 に、(a) – (d)の異なる電解液中で 320 mA cm^{-2} の電流密度により 225 s 電析させた Zn 金属の表面形態を示す。全ての電解液は 4.0 M NaI と 2.0 M ZnCl_2 を含み、(a)は添加剤を含まず、(b)は 10.0 vol.%の PC、(c)は 1.0 vol.%の PEG200、および(d)は 10.0 vol.%の PC と 1.0 vol.%の PEG200 を含む。添加剤を含まない電解液中で電析させた Zn 金属には約 1 mm の鋭いデンドライトが観測された (Figure 5-16 (a))。PC は Zn 金属の形態に影響を与えず (Figure 5-16 (b))、PEG200 はデンドライトを抑制した (Figure 5-16 (c))。PEG による Zn デンドライトの抑制は一般的に知られている現象であり、PEG が Zn に配位することにより引き起こされる^{20),21),22)}。PEG200 と PC が共存すると、デンドライトが特に抑制された (Figure 5-16 (d))。Figure 5-17 には、10.0 vol.%の PC を含む 4.0 M NaI と 2.0 M ZnCl_2 の電解液中で測定したクロノポテンシオグラムを示す。電流密度を -50 mA cm^{-2} で 30 min 保持して Zn 金属を電析させた後、WE の電位が 0 V vs. Ag/AgCl に到達するまで 50 mA cm^{-2} の電流密度で電析した Zn 金属を溶解させた。その結果、還元電析した Zn 金属の 99.8 %

が酸化溶解された。これらの結果は、PC が負極での電析 Zn の形態や酸化溶解性に悪影響を及ぼさないことを示している。

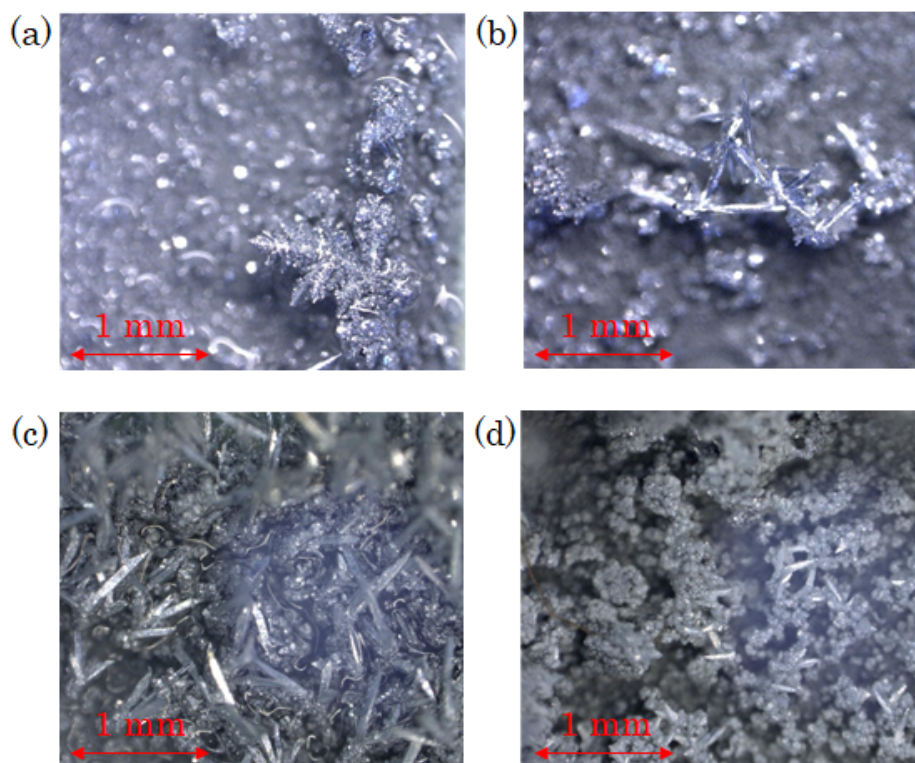


Figure 5-16. Morphologies of zinc metal electrodeposited at a current density of 320 mA cm^{-2} for 225 seconds in the electrolyte of 4.0 M NaI and 2.0 M ZnCl_2 as active materials and (a) without additives, (b) with 10.0 vol.% PC, (c) with 1.0 vol.% PEG200, and (d) with 10.0 vol.% PC and 1.0 vol.% PEG200.

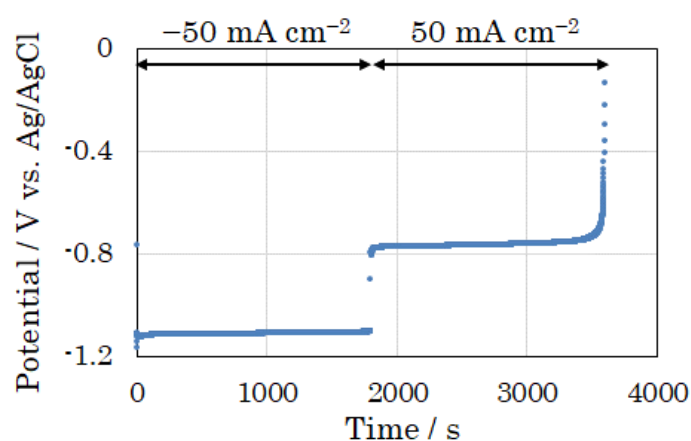


Figure 5-17. A chronopotentiogram of 4.0 M NaI and 2.0 M ZnCl_2 with 10.0 vol.% PC. The current density was held at -50 mA cm^{-2} for 30 min and switched to 50 mA cm^{-2} until the potential of the WE reached 0 V vs. Ag/AgCl.

次に、電池の満充電状態までポリヨウ素複合体を形成するのに必要な PC 濃度を調べた。Figure 5-18 (a)に、20.0 vol.%の PC を含む 1.5 M NaI と 0.5 M ZnCl₂ の電解液の ¹H NMR スペクトルを示す。PC の濃度は、内部標準物質である IPA に対する PC の相対積分強度の比率に基づいて算出した。Figure 5-18 (b)には、電池の各充電率 (SoC: State of Charge) においてバルク電解液に含まれる PC 濃度を示す。SoC 100 %は、仕込みの I⁻が全て I₃⁻に変化する際の理論容量として定義した。SoC の上昇に伴い PC がポリヨウ素複合体として分離されるため、バルク電解液における PC の vol.%は低下し、SoC 85 %で 12.7 vol.%に到達した。Figure 5-18 (b)の結果に基づく、1.5 M の NaI を含む電解液を SoC 0 %から 100 %の範囲で運用する際にポリヨウ素複合体を形成するために必要な PC 濃度は約 10 vol.%と推定できる。

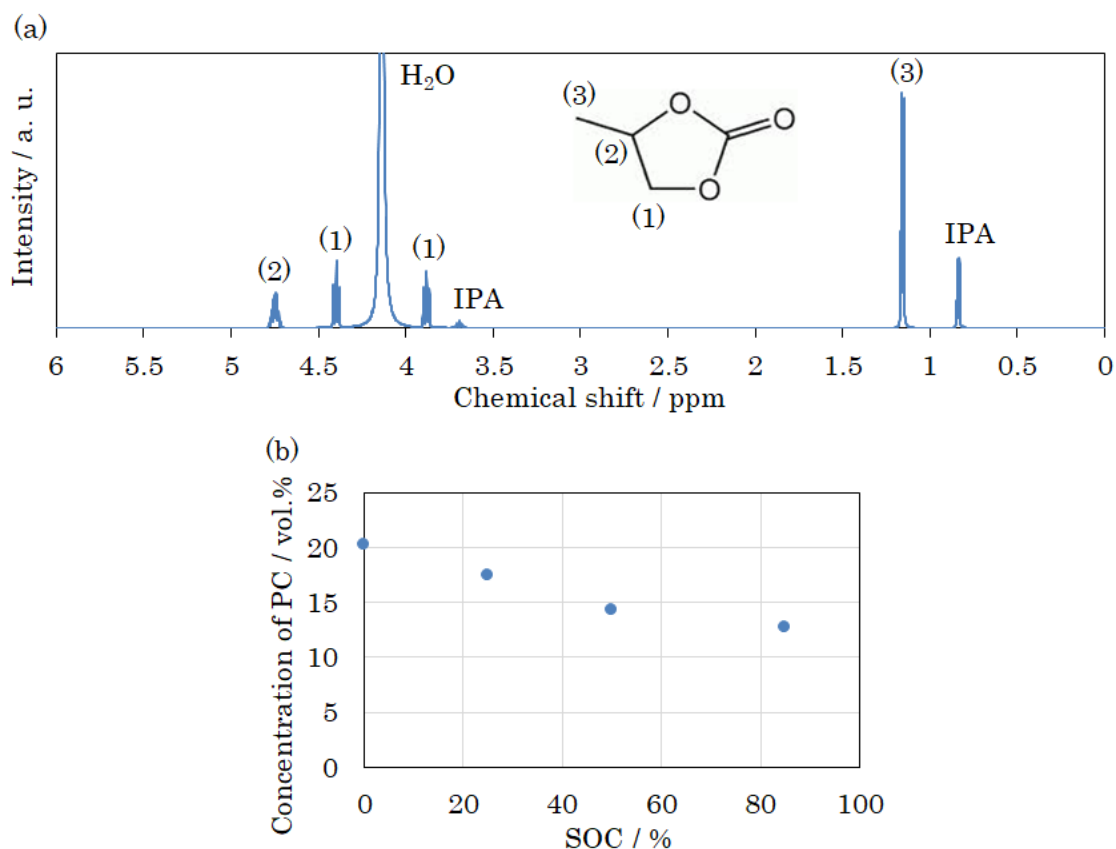


Figure 5-18. (a) ¹H NMR spectrum of 1.5 M NaI and 0.5 M ZnCl₂ containing 20.0 vol.% PC with IPA. (b) Concentration of PC in the bulk electrolyte according to an increase in SoC.

Figure 5-19 (a)に、20 mA cm⁻²の電流密度で測定した一液系 Zn/I-RFB の初回充放電曲線を示す。Figure 5-19 (b)には、初回充放電試験の結果から算出したクーロン効率を示す。1.5 M NaI と 0.5 M ZnCl₂ を活物質として用い、1.0 vol.%の PEG200 と 0.15 vol.%の HCl

を添加剤として PC を含む電解液と PC を含まない電解液の 2 種類の電解液を用いて充放電特性を評価した。PC の初期濃度は 20.0 vol.% とした。1.5 M NaI と 0.5 M ZnCl₂ を含む電解液の理論容量は 26.8 Ah L⁻¹ である。PEG200 と HCl は、それぞれ Zn デンドライトの成長抑制と電解液の pH を弱酸性に制御するために加えた。PC を含まない電解液を用いた場合、充電量が理論容量の 26.8 Ah L⁻¹ に到達した後もセル電圧がカットオフ電圧の 1.80 V に到達しなかった。さらに、放電容量が 18.6 Ah L⁻¹ と低く、クーロン効率 は約 70 % であった。これらは、正極充電生成物である I₃⁻ の拡散により自己放電反応が進行したためであると考えられる。一方、PC を含む電解液を用いた場合、放電容量は 22.7 Ah L⁻¹ に向上し、クーロン効率もまた 90 % 以上に向上した。これらの結果は、ポリヨウ素複合体が形成され正極充電生成物の拡散が抑制されることで、自己放電反応が抑制されたことを示している。クーロン効率の残り 10 % 弱は、ポリヨウ素複合体を形成しても完全には I₃⁻ を捕捉できず、一部が自己放電したことに由来すると考えられる。Figure 2-13 に示す通り、72 時間率までの全時間率において、二液系 Zn/I-RFB を一液化することでコストメリットを出すために求められるクーロン効率は 80 % 以上と試算された。本研究で得られたクーロン効率 90 % はこれを満たす結果である。

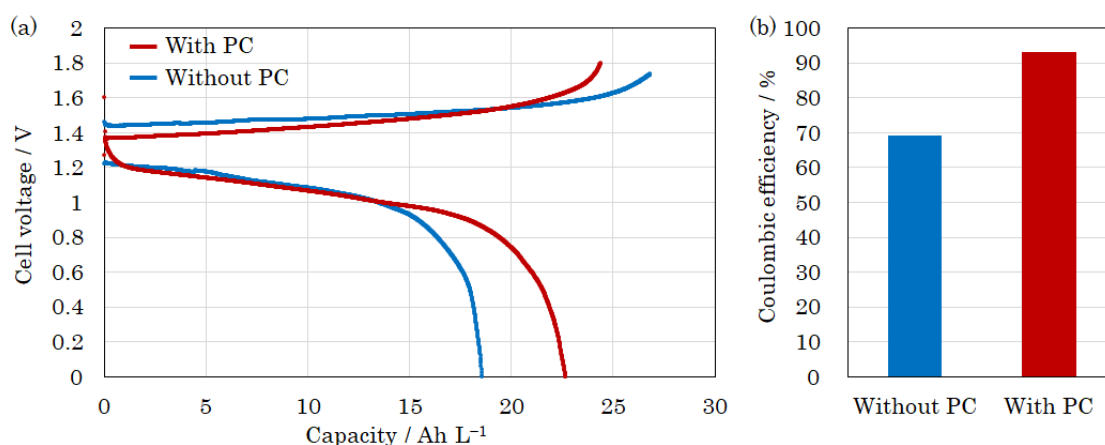


Figure 5-19. (a) Initial charge-discharge curves of the single electrolyte-type Zn/I-RFB measured at a current density of 20 mA cm⁻². The electrolyte without PC was 1.5 M NaI, 0.5 M ZnCl₂, 1.0 vol.% PEG200 and 0.15 vol.% HCl, and the electrolyte with PC was those compositions above in the addition of 20.0 vol.% PC. (b) Coulombic efficiencies of the charge-discharge measurements.

最後に、一液系 Zn/I-RFB のサイクル特性を定電流充放電試験により評価した。Figure 5-20 (a)に、初回充放電試験に供したのと同じ PC を含む電解液を用いて測定した充放電曲線を示す。50 サイクルを通して安定した充放電サイクルが進行した。充電時には 1.40 V 付近にプラトー（電圧平坦部）が観測され、放電時には 1.00 V 付近にプラトーが観測された。Figure 5-20 (b)には、クーロン効率、電圧効率、エネルギー効率、および容量維持率を示す。

ここでのエネルギー効率には、電解液ポンプによる電力消費は含まれていない。クーロン効率は 10 サイクル程度までは 90 %程度であったが、その後はサイクルを経る毎に向上する傾向を示した。これは、サイクル初期においては正極の充電生成物の濃度が低い低 SoC 領域まで使われるために充電生成物が完全には還元されず、一部が正極側に残存するためであると考えられる。一方、サイクルを経ると残存した正極充電生成物が正極集電体近傍に多く蓄積されることで、正極の低 SoC 領域が使われなくなりクーロン効率が向上したと考えられる。

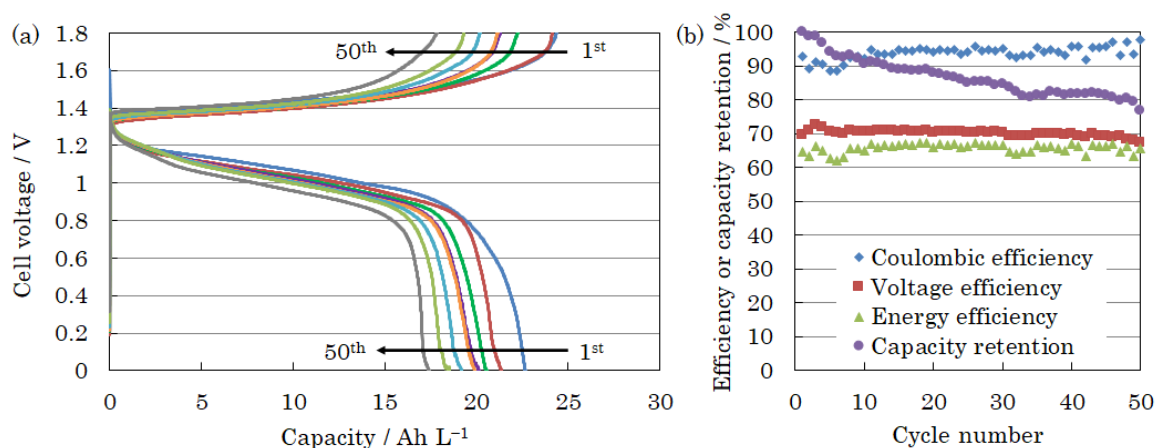


Figure 5-20. (a) Charge-discharge curves of the single electrolyte-type Zn/I-RFB measured at a current density of 20 mA cm^{-2} through 50 cycles. The electrolyte was 1.5 M NaI and 0.5 M ZnCl_2 containing 1.0 vol.% PEG200 and 0.15 vol.% HCl with 20.0 vol.% PC. (b) Efficiencies of each cycle.

5.4 本章のまとめ

PC を電解液に添加することにより、正極充電時に疎水性のポリヨウ素複合体が形成されることを報告すると共に、これを用いることで Zn/I-RFB の更なる低コスト化を実現する一液系 Zn/I-RFB を試作評価し、以下の結論を得た。

- PC 添加により形成されるポリヨウ素複合体は疎水性とイオン性の両面の性質を示した。すなわち、バルク電解液から分離して沈降する疎水性と、水やイオンを内包し電気化学的に還元可能であるイオン性を併せ持っていた。
- ポリヨウ素複合体とバルク電解液との界面では、PC の C=O 結合の O 原子が I₂ 分子と配位しながら連なり、PC 分子の炭化水素基がバルク電解液側に配向することで疎水性の殻を形成していると考えられ、これが疎水性の起源であると推察した。
- ポリヨウ素複合体の内部には水やイオンが含まれるため、疎水性の殻との二重構造により、疎水性とイオン性の特徴を併せ持つ特有の性質を発現したと考える。
- ポリヨウ素複合体において、溶媒としての H₂O 分子に対する PC 分子のモル分率が、バルク電解液中におけるそれよりも約 10 倍大きかった。PC の比重は水の比重よりも大きいため、PC が濃縮されたポリヨウ素複合体はバルク電解液の中で沈降した。
- 一液系 Zn/I-RFB を試作し充放電試験を行った。ポリヨウ素複合体を用いることでイオン交換膜を用いなくとも自己放電反応を抑制でき、90 %以上のクーロン効率が得られた。

- 1) D. J. Eustace, “Bromine Complexation in Zinc-Bromine Circulating Batteries”, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 528 (1980).
- 2) R. Faries, “Zinc Bromide Flow Battery Installation for Islanding and Backup Power”, ESTCP Project EW-201242 Final Report (2016-09).
- 3) J. Lee, P. Srimuk, S. Fleischmann, A. Ridder, M. Zeiger, V. Presser, “Nanoconfinement of redox reactions enables rapid zinc iodide energy storage with high efficiency”, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 12520 (2017).
- 4) C. Xie, H. Zhang, W. Xu, W. Wang, X. Li, “A Long Cycle Life, Self-Healing Zinc-Iodine Flow Battery with High Power Density”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 1 (2018).
- 5) S. Ito, M. Sugimasa, Y. Toshimitsu, A. Orita, M. Kitagawa, M. Sakai, “Formation of a hydrophobic polyiodide complex during cathodic oxidation of iodide in the presence of propylene carbonate in aqueous solutions, and its application to a zinc/iodine redox flow battery”, *Electrochimica Acta*, **319**, 164 (2019).
- 6) J. Yang, Y. Song, Q. Liu, A. Tang, “High-capacity zinc–iodine flow batteries enabled by a polymer–polyiodide complex cathode”, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 16093 (2021).
- 7) M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, “MP2 energy evaluation by direct methods”, *Chem. Phys. Lett.*, **153**, 503 (1988).
- 8) M. J. Frisch, M. Head-Gordon, J. A. Pople, “A direct MP2 gradient method”, *Chem. Phys. Lett.*, **166**, 275 (1990).
- 9) M. J. Frisch, M. Head-Gordon, J. A. Pople, “Semi-direct algorithms for the MP2 energy and gradient”, *Chem. Phys. Lett.*, **166**, 281 (1990).
- 10) M. Head-Gordon, T. Head-Gordon, “Analytic MP2 frequencies without fifth-order storage. Theory and application to bifurcated hydrogen bonds in the water hexamer”, *Chem. Phys. Lett.*, **220**, 122 (1994).
- 11) S. Saebo, J. Almlöf, “Avoiding the integral storage bottleneck in LCAO calculations of electron correlation”, *Chem. Phys. Lett.*, **154**, 83 (1989).
- 12) N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer, “Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation”, *Can. J. Chem.*, **70**, 560 (1992).
- 13) C. Sosa, J. Andzelm, B. C. Elkin, E. Wimmer, K. D. Dobbs, D. A. Dixon, “A local density functional study of the structure and vibrational frequencies of molecular transition-metal compounds”, *J. Phys. Chem.*, **96**, 6630 (1992).
- 14) V. Barone, M. Cossi, “Quantum Calculation of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by a Conductor Solvent Model”, *J. Phys. Chem.*, **102**, 1995

-
- (1998).
- 15) M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, “Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model”, *J. Comp. Chem.*, **24**, 669 (2003).
 - 16) Y. Ito, M. Nyce, R. Plicelich, M. Klein, D. Steingart, S. Banerjee, “Zinc morphology in zinc-nickel flow assisted batteries and impact on performance”, *J. Power Sources*, **196**, 2340 (2011).
 - 17) K. Wang, P. Pei, Z. Ma, H. Chen, H. Xu, D. Chen, X. Wang, “Dendrite growth in the recharging process of zinc-air batteries”, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 22648 (2015).
 - 18) B. Li, Z. Nie., M. Vijayakumar, G. Li, J. Liu, V. Sprenkle, W. Wang, “Ambipolar zinc-polyiodide electrolyte for a high-energy density aqueous redox flow battery”, *Nature Commun.*, **6**, 6303 (2015).
 - 19) Y. Yamada, K. Usui, K. Sodeyama, S. Ko, Y. Tateyama, A. Yamada, “Hydrate-melt electrolytes for high-energy-density aqueous batteries”, *Nature Energy*, **1**, 16129 (2016).
 - 20) 横井昌幸, 「めっき添加剤の作用機構と表面形状制御—“技能”から‘サイエンス’へ—」, 大阪府立産業技術総合研究所報告, No. 25 (2011).
 - 21) S. J. Banik, R. Akolkar, “Suppressing Dendrite Frowth during Zinc Electrodeposition by PEG-200 Additive”, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, D519 (2013).
 - 22) K. E. K. Sun, T. K. A. HoangOrcid, T. N. L. Doan, Y. Yu, X. Zhu, Y. Tian, P. Chen, “Suppression of Dendrite Formation and Corrosion on Zinc Anode of Secondary Aqueous Batteries”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 9681 (2017).

第6章 総括

6.1 本論文の結論

化石燃料の大量消費による大気中の CO_2 濃度の増加とこれに伴う地球温暖化は深刻な社会問題であり、化石燃料に依存しない持続可能な社会の実現が強く求められている。我が国では特に発電部門における CO_2 排出量が多いため、再生可能エネルギーによる発電の拡大が求められる。しかし再生可能エネルギーの中でも導入が急拡大している風力や太陽光は天候や時間帯によって出力が大きく変動するため、出力を平準化するための電力貯蔵用蓄電システムの重要性が高まっている。電力貯蔵用蓄電池としてリチウムイオン電池 (LIB)、ナトリウム硫黄 (NAS) 電池、レドックスフロー電池 (RFB) が大規模な電力貯蔵用途として検討されている。各蓄電池はそれぞれ長所と短所を有するが、本研究では比較的大規模化が容易な RFB に着目した。

RFB はタンクに貯蔵された電解液をポンプによりセルスタックに供給、循環し、正負極用電解液に含まれる活物質イオンがそれぞれ正極および負極上で酸化還元反応すると同時にイオン交換膜を介してイオンが移動することにより充放電する蓄電池である。現在、水素発生や正負極用電解質の混合による容量低下などの課題を解決可能な活物質としてバナジウムを用いた水溶液系 RFB (V-RFB) が本電池系の主流として研究開発が進められている。しかしながら V-RFB は活物質として高価で溶解度が低いバナジウムを用いているため高コスト、低エネルギー密度である。これに対して負極に金属固体を利用するハイブリッド型と呼ばれる RFB も提案されている。ハイブリッド型 RFB の水溶液系では亜鉛/臭素系、亜鉛/ヨウ素など、亜鉛系負極を用いた電池系について研究が進められている。本研究では、安価で溶解度が高い活物質系として亜鉛/ヨウ素 (Zn/I) 系に着目した。Zn/I-RFB は 2015 年に初めて報告された RFB であり、現在基礎研究の段階にある。亜鉛負極についてはすでに製品化されている Zn/Br-RFB の研究開発の蓄積があり多くの知見がある。一方、正極のヨウ素反応は色素増感太陽電池やリチウムヨウ素一次電池の研究開発の知見があるものの、RFB の充放電反応における正極のヨウ素反応に関する知見は乏しい。そこで本研究では、正極ヨウ素反応を詳細に解析し、反応メカニズムや充放電反応に伴う副反応を明確化することで、ヨウ素正極に関する課題を抽出し解決することを目的とした。その結果を踏まえ、正極と負極の電解液を共通化することで圧倒的なコストメリットを有する一液系 Zn/I-RFB を提案し、その実用化に繋がる基礎技術の確立を目指した。

以下に、本論文の内容を要約して示す。

第 1 章では、本研究の背景と目的を示すとともに、Zn/I-RFB の研究を推進することの意義と技術課題を示した。

第 2 章では、各種蓄電システムのコストシミュレーションの結果を示した。0.01 – 100

MW の出力範囲で試算した結果、各蓄電システムとも 100 MW の 6–12 時間率の間で容量当たりの蓄電総コスト¥/(kWh・cycle)が最小値を示した。電力貯蔵用の大規模蓄電を想定した 100 MW システムにおいては、Zn/I-RFB は 4 時間率以上で既存の蓄電システムである LIB、NAS 電池、V-RFB のいずれよりも容量当たりの蓄電総コスト¥/(kWh・cycle)と出力当たりの蓄電総コスト¥/(kW・cycle)の両面において優位性を示した。さらに一液系 Zn/I-RFB はあらゆる時間率で容量・出力当たりの蓄電総コストが最も低コストとなった。

第 3 章では、Zn/I-RFB を運用する制御方針を得るため、正極反応として安定的に動作する電位制御条件が不明であったヨウ素反応における主反応と副反応を、それらの反応電位と共に明確化した。また、副反応の一つであるカーボン集電体の酸化還元修飾がヨウ素の反応活性に与える影響を調べた。可逆反応である I_3^- と I_2 の生成を正極主反応として定めた上で、副反応を抑え安定的に主反応領域で運用するために、正極電位を 1.00 V vs. Ag/AgCl 以下に制御する方針を得た。また、1.50 V vs. Ag/AgCl 以上で進行する集電体の酸化による、ヨウ素の酸化還元反応活性の低下について、集電体表面の炭素の酸化によりヨウ素が吸着しうる反応サイト数が減少することが原因であることが判明した。酸化した集電体を電気化学的に還元することで官能基が除去され、反応活性が回復することを見出した。反応活性が回復した集電体は、酸化される以前よりもヨウ素の酸化還元反応活性が向上した。これは、ダイヤモンド構造に対するグラファイト構造の比率上昇、およびダイヤモンド構造における欠陥数の増加による反応サイト数の増加に起因した。

第 4 章では、Zn/I-RFB 充電時における正極集電体表面への固体 I_2 析出による酸化反応性の低下について検討した。この課題に対して、電解液に非プロトン性の有機化合物を添加することで I_2 被膜の溶解が促進されることを見出した。電気化学測定、分光分析および理論計算により検討した結果、非プロトン性の有機化合物による I_2 被膜の溶解促進効果は有機化合物が I_2 被膜を構成する I_2 分子に配位することで分極を抑制し、配位した I_2 分子の水和を安定化する効果に起因することを明らかにした。

第 5 章では、Zn/I-RFB をさらに劇的に低コスト化する方法として一液系 Zn/I-RFB を検討した。炭酸プロピレン (PC) を電解液に添加することにより、正極充電時に疎水性のポリヨウ素複合体が形成されることを見出した。PC 中の酸素原子が I_2 分子と配位し、疎水性の炭化水素基がバルク電解液側に配向することで、表面が疎水性となるポリヨウ素複合体モデルを提案した。また、ポリヨウ素複合体は内部に水とイオンを内包することから、疎水性とイオン性の特徴を併せ持つことを明らかにした。一液系 Zn/I-RFB の試作を通し、ポリヨウ素複合体を用いることでイオン交換膜を用いなくとも自己放電反応を抑制することができ、90 %以上のクーロン効率が得られる充放電サイクルが可能であることを示した。

第6章では、本論文を総括した。

6.2 今後の展望

本論文の成果は、今後の Zn/I-RFB の技術発展および実用化に貢献し、ひいては電力の安定供給および持続可能な社会の実現に貢献できると期待している。

以下に、今後の Zn/I-RFB の開発方針について記載する。

通常の二液系 Zn/I-RFB については、I₂ 被膜の成長を抑制するためアセトニトリルなどの非プロトン性有機化合物を電解液に添加した上で、副反応と集電体の酸化を抑制するため正極電位を 1.00 V vs. Ag/AgCl 以下に制御する方針に則り、大型化を進める。

一方、一液系 Zn/I-RFB においては、電圧効率と容量維持率を向上させるため流路設計を最適化する。本論文の第5章では、Zn デンドライトを抑制するために電解液の流路を負極集電体と多孔膜との間に設けた。これによりデンドライトは抑制できたものの、正負極間の距離が広くなり電解液抵抗が増加し、電圧効率が低下した。また、負極の電析 Zn の一部が電解液の流れによって脱離することで、集電体との導通が取れなくなり容量維持率の低下を招いた。そこで今後は、電解液を負極集電体の内部あるいはバイポーラプレートとの間に流し、正負極集電体間の距離を縮める一方で、デンドライトの抑制を図る。

デンドライトの抑制には、以下の方針が有効である。

① 拡散層厚を薄くする。

デンドライト析出は溶液の拡散層厚が大きいほど促進されるため、拡散層厚を小さくすることが有効である。流体中における乱流条件下での拡散層厚は、以下の式で表される。

$$\delta = 12.64 \nu^{-0.7} D^{0.356} \nu^{0.344} d^{0.3} \quad (6-1)$$

δ : 拡散層厚、 ν : 線流速、 D : 拡散係数、 ν : 動粘度、 d : 等価水力直径

拡散層厚に影響するパラメータのうち、拡散係数と動粘度は電解液組成によって決まってしまうため、電池のエネルギー密度等の制約を受け、自在に変えることは困難である。一方、線流速と等価水力直径は電解液組成によらず電解液流量やセル構造により変化するため、改善の余地がある。線流速は流量/流路断面積で求められるので、線流速を上げるためには流量を上げるか流路断面積を小さくする。また、等価水力直径は $4 \times$ 流路断面積/断面長で表されるので、等価水力直径を下げるためには流路断面積を小さくするか断面長を大きくする。

② 電解液に二次添加剤を添加する。

本論文の第5章では、デンドライトを抑制する二次添加剤として分子量 200 のポリエチレングリコールを用いたが、これが最適とは限らないので検討の余地がある。

③ 実効電流密度を下げるため、負極の比表面積を大きくする。

デンドライトは大電流密度であるほど析出しやすいため、負極の比表面積を大きくして実効電流密度を下げることで抑制することができる。カーボンフェルトを 3 次元的に有効活用する以外にも、3 次元的な亜鉛スポンジのような発泡金属電極を用いる方法も提案されている¹⁾。

上記に挙げた方法により、電圧効率および容量維持率の向上とデンドライトの抑制を両立させ、二液系 Zn/I-RFB のみならず一液系 Zn/I-RFB の実用化をめざす。

参考文献（第 6 章）

- 1) J. F. Parker, C. N. Chervin, I. R. Pala, M. Machler, M. F. Burz, J. W. Long, D. R. Rolison, “Rechargeable nickel-3D zinc batteries: An energy-dense, safer alternative to lithium-ion”, *Science*, **356**, 415 (2017).

本論文に関する研究論文および研究発表

(学術論文)

- Shota Ito, Masatoshi Sugimasa, Yuichi Toshimitsu, Akihiro Orita, Masaki Kitagawa, Masanori Sakai, “Formation of a hydrophobic polyiodide complex during cathodic oxidation of iodide in the presence of propylene carbonate in aqueous solutions, and its application to a zinc/iodine redox flow battery”, *Electrochimica Acta*, **319**, 164 (2019).
- Shota Ito, Masatoshi Sugimasa, Yuichi Toshimitsu, Akihiro Orita, Masaki Kitagawa, Masanori Sakai, “Anodic and cathodic modification of glassy-carbon electrodes affect iodine electrochemistry”, *Electrochimica Acta*, **379**, 138181 (2021).
- Shota Ito, Masatoshi Sugimasa, Yuichi Toshimitsu, Akihiro Orita, Masaki Kitagawa, Masanori Sakai, “Promotion Effect by Organic Compounds on Dissolution of an Iodine Film Formed by Electrochemical Oxidation of Iodide Ions in an Aqueous Solution”, *J. Electrochem. Soc.*, **169**, 22506 (2022).

(学会発表)

- AiMES 2018 Meeting -ECS and SMEQ Joint International Meeting-, Sep 30 – Oct 4, 2018.
”A Single Electrolyte-Type Zinc/Iodine Redox System for an Aqueous Flow Battery”
- 第 86 回電気化学会、2019 年 3 月 27-29 日
”水溶液中における疎水性ヨウ素複合体の生成とレドックスフロー電池への応用”

(特許)

- 特許第 6638812 号：二次電池システム
- 特許第 6935816 号：水溶液系二次電池、水溶液系二次電池の充放電方法、水溶液系二次電池用電解液、フロー電池システム及び発電システム
- WO18/016590：水溶液系二次電池、電解液、二次電池システム及び発電システム
- WO18/229880：水溶液系二次電池
- 特開 2019-71193：水系二次電池及び発電システム
- 特開 2019-160427：二次電池及び発電システム

謝辞

本研究を遂行し学位論文をまとめるにあたり、多くの方々にご指導ご鞭撻を賜りました。

私を社会人博士学生として受け入れて下さり、指導教員として丁寧にご指導くださいました九州大学大学院 工学府 水素エネルギーシステム専攻 西村伸教授に深く御礼を申し上げます。

ご多忙の中、本論文の副査をご快諾くださいました九州大学大学院 総合理工学府 総合理工学専攻 大瀧倫卓教授、および九州大学大学院 工学府 水素エネルギーシステム専攻 松本広重教授に深謝いたします。

昭和電工マテリアルズ株式会社 酒井政則博士、北川雅規博士、織田明博博士、利光祐一氏には、ご所属が日立化成株式会社の頃から本研究の遂行にあたって綿密に議論いただき、投稿論文の執筆に際しても多大なるご協力をいただきました。厚く御礼申し上げます。

本研究の機会を与えてくださり、上司として親切にご指導くださいました株式会社日立製作所 杉政昌俊博士に深謝の意を表します。本研究の遂行にあたり適切な助言をくださいました株式会社日立製作所 小境正也博士、吉本尚起博士、分析実験にご協力くださいました同社 高松大郊博士、福永晃子氏、第一原理計算をご指導くださいました同社 濱田智之博士、実験室を使わせてくださいました同社 鈴木斉氏、川村利則氏、および暖かいご支援をくださいました同僚の方々に感謝申し上げます。

最後に、私を何不自由なく育ててくれた両親・祖父母、いつも明るく支えてくれる妻に心から感謝いたします。