

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 :

氏 名 : 伊藤 渉太

論 文 名 : 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

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

化石燃料の大量消費による大気中の CO₂ 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 CO₂ 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。

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見出した。

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。

〔作成要領〕

1. 用紙はA4判上質紙を使用すること。
2. 原則として、文字サイズ10.5ポイントとする。
3. 左右2センチ，上下2.5センチ程度をあげ，ページ数は記入しないこと。
4. 要旨は2,000字程度にまとめること。
(英文の場合は，2ページ以内にまとめること。)
5. 図表・図式等は随意に使用のこと。
6. ワープロ浄書すること（手書きする場合は楷書体）。
この様式で提出された書類は，「九州大学博士学位論文内容の要旨及び審査結果の要旨」
の原稿として写真印刷するので，鮮明な原稿をクリップ止めで提出すること。