

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 30 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360408

研究課題名（和文） 高いエネルギー密度を有するハイブリッド自動車用バナジウム固体電池の開発

研究課題名（英文） Development of vanadium solid battery with high energy density for hybrid vehicles

研究代表者

山村 朝雄（YAMAMURA TOMOO）

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：20281983

研究成果の概要（和文）：

電力貯蔵の必要性が増大している一方、NaS 電池の爆発事故や、中国における鉛蓄電池の生産規制などを背景として、電池には高い安全性、低コスト（完全リサイクル）が要求されながら、高いエネルギー密度、安全性、低コスト等が要求される。このような電池として研究代表者はバナジウム固体塩電池（以下、バナジウム電池 または VSSB）を発明した（J. Power Sources, 196 (2011) 4003.）。バナジウム電池開発の契機は申請者らが培ってきた電解調製技術により、バナジウム 5 価～2 価の各酸化状態の安定な塩（バナジウム塩安定相）を調製できたことであり、バナジウム固体を用いるためエネルギー密度が高く、可動部がないことから小型化が可能という長所を持つ。2012 年 5 月に実用電池としての動作確認成功、長期間安定動作確認と進み、11 月時点で小型 2 Ah 電池（iPhone 4S サイズ）に進んできた。製作したセルにおける電極反応過電圧の評価を溶液電池から固体電池までバナジウム濃度を変化させて行い、濃度の増大とともに電極反応の標準反応速度は減少するものの、炭素繊維を用いた固体電池では  $k_0 = 2 \times 10^{-4} \sim 10^{-5}$  の程度であり、濃度の増大から予測されるほどの減少を示さない。

研究成果の概要（英文）：

Standard rate constant, which is required to evaluate the energy efficiency, is believed to be “constant”. However, there are practically dependent on the concentration of active materials. In addition, our VSSB uses slurry active material with very high concentration. In this work, the dependence of the “standard rate constant” on concentration of Vanadium ions and its effect on the energy efficiency were clarified. Standard rate constants ( $k_0$ ) for 1 - 5 mol  $\text{dm}^{-3}$  in composite of “carbon fiber - slurry active material” was evaluated. On the basis of the obtained  $k_0$  values, energy efficiencies for VRFB and VSSB were calculated. In spite that  $k_0$  decreases with increasing the concentration, energy efficiency for VSSB is not decreased because of the compensation by the large concentration.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	9,900,000	2,970,000	12,870,000
2011年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2012年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：固体電池、バナジウム、有機溶媒フリー、ハイブリッド自動車用電池、過電圧過程、固体塩電池、エネルギー密度

### 1. 研究開始当初の背景

電力貯蔵の必要性が増大している一方、NaS 電池の爆発事故や、中国における鉛蓄電池の生産規制などを背景として、電池には高い安全性、低コスト（完全リサイクル）が要求されながら、高いエネルギー密度、安全性、低コスト等が要求される。このような電池として研究代表者はバナジウム固体塩電池（以下、バナジウム電池 または VSSB）を発明した（*J. Power Sources*, 196 (2011) 4003.）。バナジウム電池開発の契機は申請者らが培ってきた電解調製技術により、バナジウム 5 価~2 価の各酸化状態の安定な塩（バナジウム塩安定相）を調製できたことであり、バナジウム固体を用いるためエネルギー密度が高く、可動部がないことから小型化が可能という長所を持つ。

### 2. 研究の目的

バナジウム電池が利用している正極反応  $VO^{2+}/VO_2^+$ 、負極反応  $V^{2+}/V^{3+}$  の標準反応速度定数のバナジウム濃度依存性を評価する。これにより、VSSB のエネルギー効率の評価を行う。

### 3. 研究の方法

VSSB の炭素電極に担持される固体塩中のバナジウム濃度を変化させて充放電における電極反応の標準反応速度定数を評価した。

### 4. 研究成果

製作したセルにおける電極反応過電圧の評価を溶液電池から固体電池までバナジウム濃度を変化させて行い、濃度の増大とともに電極反応の標準反応速度は減少するものの、炭素繊維を用いた固体電池では  $k_0 = 2 \times 10^{-4} \sim 10^{-5}$  の程度であり、濃度の増大から予測されるほどの減少を示さない。

### 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 16 件）

- ① S. Hino, M. Maeda, K. Yamashita, Y. Kataoka, M. Nakano, T. Yamamura, H. Nojiri, M. Kofu, O. Yamamuro, T. Kajiwara, Linear trinuclear Zn(II)-Ce(II)-Zn(II) complex which

behaves as a single-molecule magnet, *Dalton Trans.*, 42 (2013) 2683-2686.

- ② K. Yamashita, R. Miyazaki, Y. Kataoka, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, M. Nakano, T. Yamamura, T. Kajiwara, A luminescent single-molecule magnet: observation of magnetic anisotropy using emission as a probe, *Dalton Trans.*, 42 (2013) 1987-1990
- ③ Magnetic entropy change and relative cooling power of  $Gd_3Ni_6Al_2$  and  $Tb_3Ni_6Al_2$  compounds, D. X. Li, S. Nimori, D. Aoki, *Solid State Commun.* 156 (2013) 54-58.
- ④ Giant and isotropic low temperature magnetocaloric effect in magnetic semiconductor EuSe, D. X. Li, T. Yamamura, S. Nimori, Y. Homma, F. Honda, D. Aoki, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 152409 1-4.
- ⑤ Competition between Magnetic Ordering and Random Spin Freezing in  $Dy_2PtS_3$ , D. X. Li, T. Yamamura, Y. Homma, K. Yubuta, T. Shikama, D. Aoki, *Journal of the Korean Physical Society*, (2013) in press
- ⑥ M. Maeda, S. Hino, K. Yamashita, Y. Kataoka, M. Nakano, T. Yamamura, T. Kajiwara, Correlation between slow magnetic relaxation and the coordination structures of a family of linear trinuclear Zn(II)-Ln(III)-Zn(II) complexes (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm and Yb), *Dalton Trans*, 査読有、41 巻、2012、13640- 13648 DOI: 10.1039/ c2dt31399e
- ⑦ D. X. Li, Random spin freezing in single crystalline  $Ce_2CuSi_3$ , *Journal of Physics: Conference Series*, 査読有、400 巻、2012、32044 DOI:10.1088/ 1742- 6596/ 400/ 3/ 032044
- ⑧ Magnetic ordering and magnetocaloric effect in PrPdIn and NdPdIn, D. X. Li, S. Nimori, Y. Shikama, *Journal of Physics: Conference Series*, 400 (2012) 032045 1-4
- ⑨ 山村朝雄、大田卓、ウラン電池からバナジウム固体塩電池(VSSB)へ、放射化学ニ

ユース、査読無、24巻、2011、61-66  
http://www.radiochem.org/rad-nw/rad\_nw24.pdf

- ⑩ Tomoo Yamamura, Xiongwei Wu, Suguru Ohta, Kenji Shirasaki, Hiroki Sakuraba, Isamu Satoh, Tatsuo Shikama, Vanadium solid-salt battery: Solid state with two redox couples, J. Power Sources、査読有、196巻、2011、4003-4011
- ⑪ A. Watanabe, A. Yamashita, M. Nakano, T. Yamamura, T. Kajiwara, Multi-path magnetic relaxation of Mono-Dysprosium(III) single-molecule magnet with extremely high barrier, Chem. Eur. J., 17 (2011) 7428-7432.
- ⑫ A. Yamashita, A. Watanabe, A. Akine, T. Nabeshima, M. Nakano, T. Yamamura, T. Kajiwara, Wheel-Shaped ErIII ZnII3 Single-Molecule Magnet: A Macrocyclic Approach to Designing Magnetic Anisotropy, Angew. Chem., 50 (2011) 4016-4019.
- ⑬ Magnetic anisotropy and spin-glass behavior in single crystalline  $U_2PdSi_3$ , D. X. Li, A. Kimura, Y. Haga, S. Nimori, T. Shikama, J. Phys.: Condens. Matter 23 (2011) 076003 1-7.
- ⑭ Evidence for spin-glass state in nonmagnetic atom disorder compound  $Pr_2AgIn_3$ , D. X. Li, T. Yamamura, K. Yubuta, S. Nimori, Y. Haga, T. Shikama, Journal of Physics: Conference Series, 320 (2011) 012041 1-6
- ⑮ In-Situ High-Energy X-Ray Diffuse-Scattering Study of the Phase Transition of Ni<sub>2</sub>MnGa Single Crystal under High Magnetic Field, G. Wang, Y. D. Wang, Y. Ren, D. X. Li, Y. D. Liu, P. K. Liaw, Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science, 41A (2010) 1269-1275
- ⑯ Giant and anisotropic magnetocaloric effect in antiferromagnetic single crystalline DySb, D. X. Li, S. Nimori, T. Shikama, Solid State Communs. 150 (2010) 1865-1868

[学会発表] (計3件)

- ① T. Yamamura, Concentration dependence of "standard rate constant" of Vanadium redox couples: Concentration overpotential in VSSB, IUPAC 8th Int. Conf. on Novel Mater. and Syn. (NMS- VIII) & 22nd Int. Symp. on Fine Chem. and Functional

Polymer (招待講演)、2012年10月17日、Xi'an, China

- ② 山村朝雄、希土類パイロクロア型複合酸化物の水熱合成、原子力学会「2012年秋の大会」、2012年09月20日、広島大学
- ③ T. Yamamura, X. Wu, I. Satoh, T. Shikama, Proposal of vanadium solid-electrolyte battery, 218th ECS Meeting, 12, Oct., 2010, Las Vegas, NV, USA

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計6件)

- ①  
名称: バナジウムレドックス電池及びその運転方法  
発明者: 山村朝雄, 坂本 清志, 吉田茂樹  
権利者: 同上  
種類: 特許  
番号: 特願 2013- 073613  
出願年月日: 2013年03月29日  
国内外の別: 国内
- ②  
名称: バナジウムレドックス電池及びその運転方法  
発明者: 山村朝雄, 坂本 清志, 弦巻武久, 吉田茂樹  
権利者: 同上  
種類: 特許  
番号: 特願 2013- 073614  
取得年月日: 2013年03月29日  
国内外の別: 国内
- ③  
名称: 固体活物質を含むバナジウム電池  
発明者: 山村朝雄  
権利者: 東北大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2012-074806号  
取得年月日: 2012年3月28日  
国内外の別: 国内
- ④  
名称: 二次電池  
発明者: 山村朝雄, 佐藤伊佐務  
権利者: 東北大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2012-038057号  
取得年月日: 2012年2月23日  
国内外の別: 国内
- ⑤  
名称: 二次電池  
発明者: 山村朝雄, 佐藤伊佐務  
権利者: 東北大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2012-007709号  
取得年月日: 2012年1月18日

国内外の別：国内

⑥

名称：電池及びその方法

発明者：山村朝雄，佐藤伊佐務

権利者：東北大学

種類：特許

番号：特願 2012-007125 号

取得年月日：2012 年 1 月 17 日

国内外の別：国内

○取得状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山村 朝雄 (YAMAMURA TOMOO)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：20281983

### (2) 研究分担者

李 徳新 (LI DEXIN)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：40281985

白崎 謙次 (SHIRASAKI KENJI)

東北大学・金属材料研究所・技術職員

研究者番号：70447176