

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289356

研究課題名(和文) スマートグリッド用バナジウム固体塩電池を高容量化するための濃厚塩安定相の基礎研究

研究課題名(英文) Study on vanadium solid-salt phases for VSSB battery

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：電池に要求される高エネルギー密度、安全性、低コストを満たす電池として、代表者はバナジウム固体塩電池(VSSB)を発明した(J. Power Sources, 196 (2011) 4003.)

本研究では、バナジウム固体塩電池の熱力学、速度論の鍵をにぎる濃厚塩安定相の構造、熱力学、電極速度論の基礎研究を行った。今回新たに開発されたカーボンペースト微小電極での固相活物質測定法では、溶液中の活物質に対する固体表面電極と同様に、活物質の電気化学的特性を捉えることができ、サイクリックボルタンメトリーでの速度論、熱力学評価に利用できることが判明した。

研究成果の概要(英文)：We have invented the vanadium solid-salt battery (VSSB) which satisfies the properties required for the today's high-performance battery of high-energy density, safety, and low cost (J. Power Sources, 196 (2011) 4003.). The VSSB has advantages of (1) high energy density because it utilize the vanadium solid salt with the oxidation state at from II to V valencies, and (2) small packages due to the lack of moving part.

This study focused on the structure, thermodynamics, and kinetics of the vanadium solid salts which is a key material for the VSSB.

The carbon paste based CV have demonstrated a useful method to obtain information of kinetics and thermodynamics of solid salt as can be obtained for the solutions of active materials by conventional CV with solid electrode surface.

研究分野：アクチノイド化学

キーワード：バナジウム固体塩電池 高容量電池 濃厚安定相 スマートグリッド

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(図1、J. Power Sources, 196 (2011) 4003.)。バナジウム電池開発の契機は研究代表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。2010年度からは科研費・基盤(B)に採択され(図2)と進んだ。

バナジウム固体塩電池の活物質であるバナジウム塩濃厚安定相については、いくつかの重要な研究課題が残っている。第一の熱力学的観点では、従来のプルベータ図や文献とは異なり研究代表者らの実験ではバナジウム5価塩からのV₂O₅の生成がないこと、水の電位窓外部でもバナジウム+2価が存在し、安定に電池動作することも興味深い。第二に固相中の電極反応過程が明確に理解されていない。第三に充放電の際に温度上昇が少なく、リチウムイオン電池と異なりエネルギー効率が高いことを示唆するが、このような固相キャラクタリゼーションに関する知見が少ない。本研究では、バナジウム濃厚塩安定相に関する構造、熱力学、電極速度論の研究を進めることにより、現在の目標を超える容量6Ah(iPhone4Sサイズ)の電池を開発する基礎としたい。



図1: VSSBの固体塩と動作原理

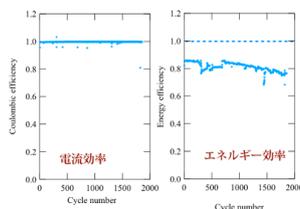


図2: バナジウム電池の充放電 約2,000サイクル(半年間のフル充放電)までの電流効率とエネルギー効率

2. 研究の目的

本研究課題では、バナジウム固体塩電池がスマートグリッド用途に適している(図

3) ことから高性能化が進められているが、この過程でバナジウム塩安定相に脚光があたっている。

本研究では後述する2つの課題について研究を行う。

これにより、バナジウム固体塩電池の全過程の熱力学、速度論の全体像(図4)において鍵をにぎる濃厚塩安定相の構造、熱力学、電極速度論の基礎研究を行う。

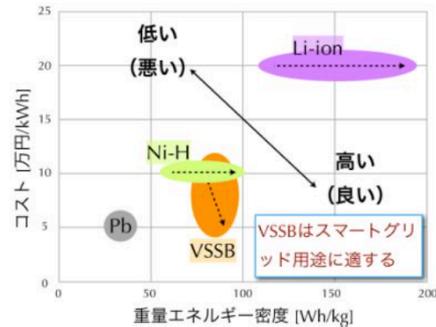


図3: スマートグリッドを可能にするバナジウム電池の低コスト、高エネルギー密度の特性

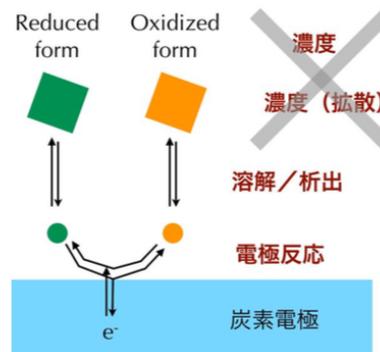


図4: バナジウム電池において想定される過電圧を生じる素過程

3. 研究の方法

本研究では、(1)〈研究課題1〉「濃厚領域におけるバナジウム各酸化状態の相図の実験的決定」、(2)〈研究課題2〉「微小電極を用いた単一固相/複合固相の電極反応検討」を行う。特に、(2)〈研究課題2〉では①カーボンペースト電極を用いたサイクリックボルタンメトリー、②カーボンペースト電極と固体表面電極の比較を行う。

4. 研究成果

(1)〈研究課題1〉「濃厚領域におけるバナジウム各酸化状態の相図の実験的決定」

文献値とデータベースに基づく濃厚領域におけるプルベータ図の作成では、熱力学データベース FactSageを利用した。FactSageデータベースに含まれない熱力学データベースについては、バナジウム溶液の熱・酸濃度に対する安定性の文献を調査してデー

データベースを拡充することによりFactSageデータベースを利用可能にした (図 5)。

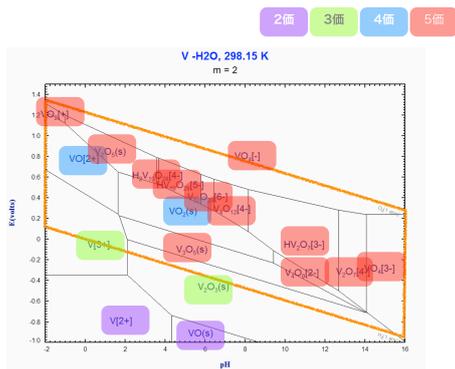


図 5: FactSageによるバナジウムのプルベーパー図 (V²⁺、V³⁺の不足している化学種のデータは文献から追加)

濃厚領域におけるバナジウム化学種、析出物の実験決定では、各種酸化状態のバナジウム濃度と酸濃度を変えて調製した高濃度バナジウム溶液の電位を測定し、溶液中に含まれる化学種と析出物について実際にX線回折法を用いて同定する方法を整備をした。

(2) <研究課題2> 「微小電極を用いた単一固相/複合固相の電極反応検討」

①カーボンペースト電極を用いたサイクリックボルタンメトリー

カーボンペースト電極は乳鉢で粉碎したカーボン粉に流動パラフィンを加えたものを電極先端の窪みに充填することで新しい電極面を作ることができる。カーボンペースト電極を利用した固体塩のサイクリックボルタンメトリーは文献でも例がないため、この電極と鉄錯体(フェリシアン化カリウム)を用いてサイクリックボルタンメトリーを行った。

電極中に活物質を混合した場合にCV曲線を得ることができること、およびそのCV曲線がフェリシアン化カリウムの高速な反応性を表すことを確認することを目的とした。

溶液中に活物質を溶解させた場合と電極中に活物質を混合させた場合それぞれについてサイクリックボルタンメトリーを行ったところ、結果は図 6、図 7のようになった。

どちらもカーボン粉100 mgと流動パラフィン100 μLを混合させて電極を作成したが、溶液中に活物質を入れた場合は0.5M Na₂SO₄電解液に濃度が2 Mになるようにフェリシアン化カリウムを加え、電極中に活物質を混合させた場合にはカーボン粉に61.8mgのフェリシアン化カリウムを加えている。

電極中に活物質を混合させた場合にもCV曲線を得ることができただけでなく、酸化・還元電位の差ΔEが十分小さく、酸化・

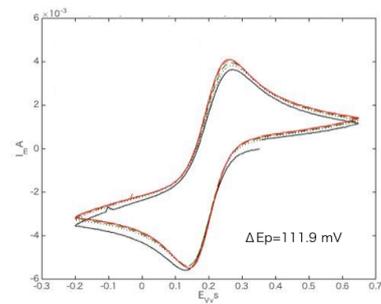


図 6: 溶液中に活物質を入れた場合のCV曲線

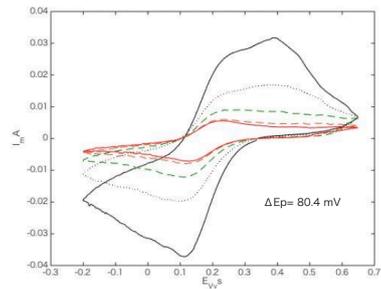


図 7: 電極中に活物質を混合させた場合のCV曲線

還元電流の絶対値が等しいという高速な反応の特徴を捉えることもできた。

また、溶出した活物質によるサイクリックボルタンメトリーでないことを確認するため、一度電極中に活物質を混合した場合の測定を行い、その測定後の溶液と白金電極を用いて再度測定を行ったところ、ピークが現れず活物質を電極中に混合した場合の測定は電極から溶出した活物質の測定ではないことが確認された (図 8)。

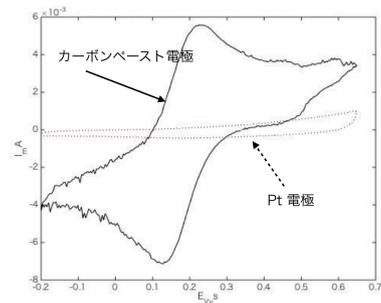


図 8: 電極に活物質を混合して測定を行った(実線)後、同じ溶液を用いて白金電極で測定を行った(点線): 溶出した活物質が反応しているのであれば白金電極の場合でも電流のピークが現れるはずだがピークは見られない

②カーボンペースト電極と固体表面電極の比較

カーボンペースト電極を用いたサイクリックボルタンメトリーが測定として十分な結果を得ることができるものであるのかを確かめるため、白金電極やグラシーカーボ電極といった固体表面電極でのサイクリックボルタンメトリーの測定結果との比較を

行った (表 1)。

この結果、熱力学的評価点となる半波電位 $E_{1/2}$ は誤差の範囲で同一、速度論的な評価点となる ΔE_p はやや大きいと同程度であることがわかった。

このことから、溶液中の活物質に対する固体表面電極と同様に固体活物質に対するカーボンペースト電極は活物質の電気化学的特性を捉えることができている、サイクリックボルタンメトリーに利用することができるといえる。

表 1: カーボンペースト電極と固体表面電極の比較

電極	E/V vs. Ag/Ag ⁺			
	E _{pa}	E _{pc}	ΔE_p	E _{1/2}
Pt	0.249	0.189	0.060	0.219
GC	0.240	0.141	0.099	0.190
CP (溶液中に活物質)	0.268	0.268	0.268	0.268
CP (電極中に活物質)	0.252	0.131	0.121	0.191

③活物質濃度と電流値の定量性の評価

横軸に電極中の活物質濃度、縦軸に電流値をとって30サイクル目での測定値をプロットすると、図 9のようなグラフが得られた。全体の傾向として活物質濃度が増えるにつれて電流値が大きくなることを確認できた。

電極中の活物質濃度と電流値の大きさの関係は、原点を通るような直線では妥当であるとはいえず、ピーク電流は一定以上の活物質濃度で線形性を持つ「しきい値のある比例関係」にあるといえる。

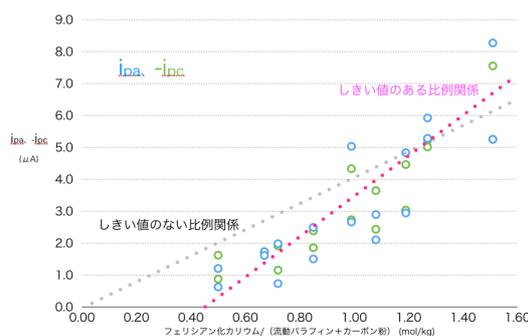


図 9: 活物質濃度-電流値グラフ

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5件)

1. N. Kimura, N. Kabeya, H. Aoki, K. Ohyama, M. Maeda, H. Fujii, M. Kogure, T. Asai, T. Komatsubara, T. Yamamura, I. Satoh, Quantum critical point and unusual phase diagram in the itinerant-electron metamagnet

UCoAl, Phys. Rev. B, 査読有, 92, 2015, 1-9.

2. Poh Ling Then, Chika Takehara, Yumiko Kataoka, Motohiro Nakano, Tomoo Yamamura, Takashi Kajiwara, Structural switching from paramagnetic to single-molecule magnet behaviour of LnZn₂ trinuclear complexes, Dalton Trans., 査読有, 44, 2015, 18038-18048.
3. Chika Takehara, Poh Ling Then, Yumiko Kataoka, Motohiro Nakano, Tomoo Yamamura, Takashi Kajiwara, Slow magnetic relaxation of light lanthanide-based linear LnZn₂ trinuclear complexes, Dalton Trans., 査読有, 44, 2015, 18276-18283.
4. Dexin Li, Yoshiya Homma, Fuminori Honda, Tomoo Yamamura, Dai Aoki, Low Temperature Spin-Glass Behavior in Nonmagnetic Atom Disorder Compound Pr₂CuIn₃, Physics Procedia, 査読有, 75, 2015, 703-710.
5. Dexin Li, Yoshiya Homma, Fuminori Honda, Tomoo Yamamura, Dai Aoki, Large Magnetocaloric Effect and Magnetic Properties in ErCoAl, Physics Procedia, 査読有, 75, 2015, 1300-1305.

[学会発表] (計1件)

1. T. Yamamura, K. Shirasaki, S. Ohta, D.X. Li, Y. Haga, H. Nakai, SMM Starting Material U(III) Preparation from Aqueous Salts(1) Preparation of U(III) pyridine adducts by facile electrolytic method, Pacificchem 2015 (国際学会), 2015.12.15-20, Honolulu, Hawaii, USA.

[図書] (計1件)

1. 山村朝雄他, 朝倉書店, 放射化学の辞典, 2015, 1-376ページ.

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

(3)研究分担者

白崎 謙次 (SIRASAKI, Kenji)
東北大学・金属材料研究所・技術職員
研究者番号: 70447176