

レドックスフロー電池活物質の探索

久畑 満†

Exploration of Active Materials for Redoxflow Battery

Michiru Kubata

1. 背景

太陽光発電や、風力発電などの自然エネルギーの利用増大に伴い、需給調整用としての大型蓄電池の必要性が高まっている。その中でもレドックスフロー電池は、溶液中のイオンの価数変化のみで成立しているシンプルな電池であり、(1) 常温で作動し安全、(2) 劣化がなく長寿命、(3) 出力と容量をそれぞれ別に設計可能、(4) 大容量化が容易、(5) 残蓄電量が把握できるなどの特徴がある[1]。レドックスフロー電池の原理を図1に示す。イオンの価数が変化す

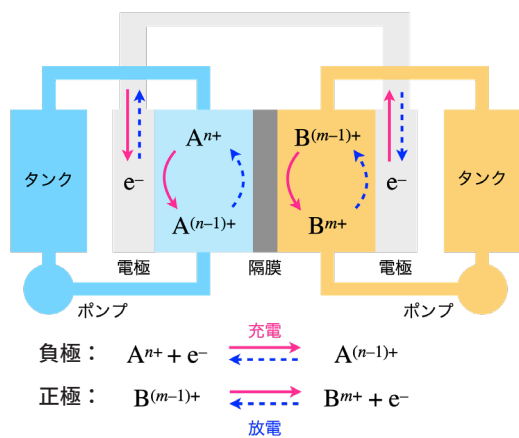


図1 レドックスフロー電池の原理

る溶液をタンクに貯蔵し、これをポンプでセルに送り、酸化還元することにより充放電する電池である。すなわち、導電体とイオン間で電子の授受を行うセルと、イオンとして電荷を貯める電解液タンク、電解液を循環させるポンプ、配管などからなる二次電池である。充電時には電池の外部から負極電極へ電子が流れ、負極電極でイオンが電子を受け取り活物質が還元される。同時に正極では活物質が酸化され電子を正電極に渡し、外部に電子を流す。電池内部では、電解液の電荷のバランスを保つため、隔膜を通して主に H^+ が正極から負極に移動するという変化が起こる。Fe-Cr系、V-V系などが実用レベルにあると考えられて

いる。しかしながら、Fe-Cr系においては、 Cr^{3+}/Cr^{2+} の標準電極電位が $-0.42V$ と低く、水分解による水素発生を避けることは難しい。また、Cr自身も有害物質であり、さらに塩酸系の溶媒を用いる場合、正極過充電になれば有毒の塩素ガスが発生する可能性がある。性能的にも正極と負極に異なる元素の活物質を用いるため、隔膜を通したイオンの混合による容量低下が考えられるなどの課題がある。

一方、V-V系は、Vの偏在により原料調達に問題があり、高価であることから普及は難しい。そこでこれらに代わるイオン対を探すことを本研究の目的とした。

2. 目標

実用レベルにあるFe-Cr系、V-V系とも起電力は1.2-1.3V、イオン濃度はいずれも1 mol/L程度とされている[1, 2]。したがって、探索するイオン対の必要特性として、以下の条件を挙げた。

1. 複数価数のイオンが安定に存在すること
2. 高濃度溶液が作製できること (1 mol/L程度以上)
3. 正極負極の電位差が1 V以上とれること
4. 低コスト
5. 安全であること

溶媒は、身近で安価な水とし、単純な金属イオンから検討した。既報の水溶液中の標準電極電位[3]から、金属イオンのフロスト図を作成した(図2)。図中、縦軸 nE (V) がマイナス領域にあるものが安定であり、複数の価数のイオンが安定なもの(Ti, V, Cr, Mn, Fe, Mo)が候補となりうる。また、Fe complexは鉄の5核錯体[4]に対するもので、このような金属錯体イオンも候補となりうる事が分かる。金属錯体イオンがフリーの金属イオンと大きく異なる標準電極電位を持つことは、配位子の制御によって望ましい活物質の設計が可能であることを示唆する。

本研究では、地球上で資源が豊富でコスト的にも望ましいFe錯体に候補を絞り、レドックスフロー電池活物質の理論的探索を行なった。

†2018年度修了 (自然環境科学プログラム)

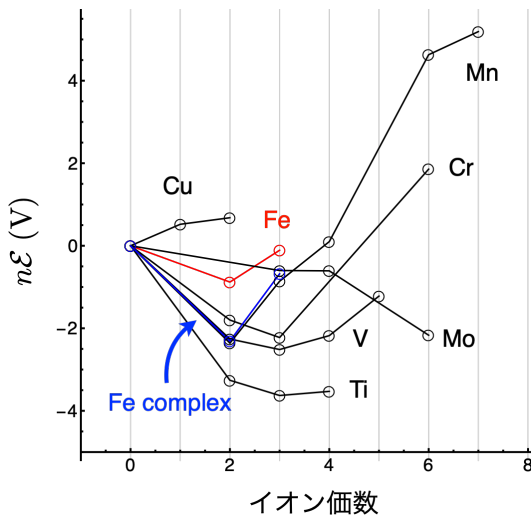


図2 フロスト図

3. 計算方法

活物質の探索にあたっては、量子化学計算によって標準電極電位、溶液の溶媒和自由エネルギーを求め、標準電極電位の差から電池の起電力の評価を行なった。量子化学計算において採用した方法論の概略[5]を以下に示す。

電子状態の記述には密度汎関数法を採用し、交換相関汎関数にはB3LYPを用いた。エネルギーは次式で与えられる。

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{HF} + a_X(E_X^{B88} - E_X^{LDA}) + a_C E_C^{LYP} + (1 - a_C)E_C^{VWN3} \quad (1)$$

右辺の最初の3つの項により交換エネルギー(E_X)が表現される。局所密度近似の E_X^{LSDA} がHartree-Fock法の交換エネルギー E_X^{HF} の混成、Beckeによる一般化勾配近似 E_X^{B88} によって補正されたものとなっている。第4項と第5項が相関エネルギー(E_C)を与え、Vosko-Wilk-Nusairによる局所密度近似の E_C^{VWN3} がLee-Yang-Parrの E_C^{LYP} で補正されている。ここで E_C^{LYP} は相関エネルギーに対する一般化勾配近似とみなすことができる。なお、式(1)中のパラメータの具体的な値($a_0 = 0.20$, $a_X = 0.72$, $a_C = 0.81$)は、最小2乗法を用いて、数十種類の原子や小分子からなるG2ベンチマークセットの物性値を再現するように決められている。

電子の一電子波動関数を表現するための基底関数として6-31G(d)を用いた。本基底関数は原子価殻分割型の基底関数に分極関数を加えたものである。

溶媒和自由エネルギーの計算に必要な溶媒効果の考慮に際しては、分極連続体モデルを採用した。このモデルでは、溶質分子の各原子をvan der Waals半径の1.2倍程度の半径の球に置き換え、それらの集合体で空孔を定義し、溶媒分子を連続誘電体とみなす。空孔内の電場は、球形の空

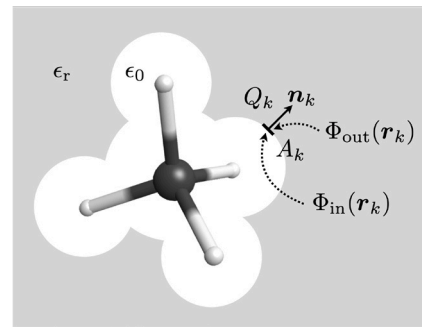
洞の場合のように、解析的に求めることはできない。次のように空孔内の電荷にはたらくポテンシャル Φ_{in} を溶質によるもの Φ_{in}^M と連続媒質によるもの Φ_{in}^σ との和

$$\Phi_{in} = \Phi_{in}^M + \Phi_{in}^\sigma \quad (2)$$

とする。上式で Φ_{in}^M は溶質の原子核と電子の電荷分布から求める。座標 r_1 において、原子単位による式は、

$$\Phi_{in}^M(r_1) = \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{1A}} - \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dv_2 \quad (3)$$

である。 Φ_{in}^σ は、空孔表面に分布した分極電荷が与えるポテンシャルに等しい。すなわち、空孔の表面を多数の面積

図3 分極連続体モデルにおける空孔表面素片 A_k の分極電荷 Q_k とポテンシャル Φ

素片に分けて、 r_k にある各素片が持つ電荷を Q_k とすると、空孔内の点 r におけるポテンシャルは

$$\Phi_{in}^\sigma(r) = \sum_k \frac{Q_k}{|r - r_k|} \quad (4)$$

となる。また、 Q_k は次式で与えられる。

$$Q_k = \frac{\epsilon_r - 1}{4\pi\epsilon_r} A_k \nabla \Phi_{in}(r_k) \cdot n_k \quad (5)$$

ここで A_k は r_k にある空孔表面素片の面積、 $\Phi_{in}(r_k)$ は表面素片の近傍内部のポテンシャル、 n_k は表面素片の法線の単位ベクトルである。溶質の状態は、

$$V_{int} = - \sum_i \Phi_{in}^\sigma(r_i) + \sum_A Z_A \Phi_{in}^\sigma(R_A) \quad (6)$$

を下記のシュレーディンガー方程式に代入して解くことにより決まる。

$$(H_M + V_{int})\Psi_S = E\Psi_S \quad (7)$$

これらは自己無撞着となるよう解く必要がある。

3.1 標準電極電位の計算

還元半反応



における反応ギブズエネルギー ΔG と対応する電極電位 \mathcal{E}

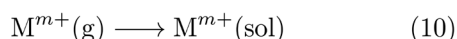
との間に $\Delta G = -nF\mathcal{E}$ の関係があることを利用して標準電極電位の計算が可能である。つまり電極電位 \mathcal{E} は酸化型、還元型それぞれのイオンの自由エネルギー G_{ox} , G_{red} から

$$\mathcal{E} = -\frac{G_{\text{red}} - G_{\text{ox}}}{nF} \quad (9)$$

として求められる。 G_{ox} , G_{red} の計算は以下の手順(i),(ii)によって行った。(i) Gaussian09 プログラム[6]を使い、酸化型、還元型それぞれのイオンの構造をB3LYP/6-31G(d)の計算条件で最適化した。(ii)最適化された構造を初期構造にとり、水溶液中における分子の構造最適化及び振動解析を行い自由エネルギーを計算した。計算レベルは同じくB3LYP/6-31G(d)で、溶媒和効果は分極連続体モデルの一つであるSMD法によって考慮した。式(9)より還元半反応の電極電位を求めた後、水素の酸化還元電位に当たる4.43 V (SHE)を引き、標準電極電位 (\mathcal{E}°) とした。

3.2 溶媒和自由エネルギーの計算

イオンの溶解度を議論するため、イオンの溶媒和過程



に対する溶媒和自由エネルギー ΔG_{sol} を

$$\Delta G_{\text{sol}} = G_{\text{sol}} - G_{\text{gas}} \quad (11)$$

によって評価した。ここで G_{sol} , G_{gas} はそれぞれイオンの溶媒中および真空中の自由エネルギーであり、前節と同じ計算レベルで算出した。

3.3 検討対象とするFe 錯体イオン

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の標準電極電位 \mathcal{E}° は0.77Vであり、正極向けとしてそのまま使用できるので、0.77Vよりも標準電極電位が低くなるような負極用の錯体を考えた。

Fe錯体の中でも八面体型錯体を想定し、 Fe^{2+} , Fe^{3+} ともに安定化させるためには、2種のFeイオンのd軌道電子のエネルギー差を小さくできるように、配位子場分裂は小さい方がよいと考え、分光化学系列から、 H_2O よりエネルギー差が小さくなると期待できる配位子(図4)を予想し、次のイオンを計算対象とした。

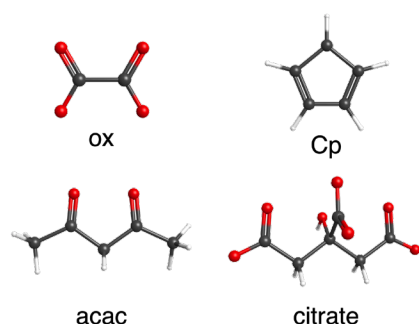


図4 配位子の構造

酸化型: $\text{Fe}^{3+}([\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+})$, $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$, $[\text{FeCp}_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$, $[\text{Fe}(\text{citrate})]$

還元型: $\text{Fe}^{2+}([\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+})$, $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{4-}$, $[\text{FeCp}_2]$, $[\text{Fe}(\text{acac})_3]^-$, $[\text{Fe}(\text{citrate})]^-$

中心金属の変化としてはすべて $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ であり、 Fe^{2+} , Fe^{3+} のスピン多重度はそれぞれ5および6である。

4. 結果

4.1 標準電極電位の計算結果

Fe^{3+} と Fe^{2+} について、水溶媒における自由エネルギーを計算した。その結果、

$$G_{\text{Fe}^{3+}(\text{aq})} = -1263.12739 E_{\text{h}}$$

$$G_{\text{Fe}^{2+}(\text{aq})} = -1263.38079 E_{\text{h}}$$

が得られた。式(9)より $\mathcal{E} = 6.90$ Vとなり、標準電極電位として $\mathcal{E}^\circ = 2.47$ Vが得られた。しかしながら、実測値は $\mathcal{E}^\circ = 0.77$ V [3]であり誤差が大き。水溶液中のイオンであるので、水中では水分子が配位子した錯体として存在していると考え、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ と $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ で同様に計算したところ、

$$G_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}} = -1721.73528 E_{\text{h}}$$

$$G_{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}} = -1721.90812 E_{\text{h}}$$

が得られ、 $\mathcal{E}^\circ = 4.70 - 4.43 = 0.27$ Vと実測値に近づき、定性的な議論を行うに当たっては十分妥当な計算値が得られた。

同様に、各錯体の自由エネルギーを計算した。各錯体の初期構造はPubChemにてInChIKeyを調べ、計算ソフトに導入した。それぞれの錯体の対称性を利用して、構造最適化を行った。最適化した構造から水溶媒の自由エネルギーを求め、標準電極電位を計算した。その結果を表1に示した。計算で得られた $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の標準電極電位は高電

表1 イオンの自由エネルギーと標準電極電位

イオン	$G_{\text{sol}} (E_{\text{h}})$	$\mathcal{E}^\circ (\text{V})$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	-1721.73528	0.27
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	-1721.90812	
$[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$	-2395.61926	-1.44
$[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{4-}$	-2394.73713	
$[\text{FeCp}_2]^+$	-1650.40299	-0.20
$[\text{FeCp}_2]$	-1650.55829	
$[\text{Fe}(\text{acac})_3]$	-2299.10869	-1.05
$[\text{Fe}(\text{acac})_3]^-$	-2299.23298	
$[\text{Fe}(\text{citrate})]$	-2021.91593	-0.46
$[\text{Fe}(\text{citrate})]^-$	-2022.06189	

位側から $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{FeCp}]^+$, $[\text{Fe}(\text{citrate})]$, $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$, $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$ であり, 配位子を選ぶことで 0.27V から -1.44 V の範囲で変化させられることが分かった。

4.2 溶媒和自由エネルギー

水溶媒中の自由エネルギーと同様に真空中の自由エネルギーを計算し, それらから溶媒和自由エネルギーを計算した。その結果を表 2 に示した。FeCl₂, FeCl₃ の溶解度がそ

表 2 溶媒和自由エネルギーの計算結果

イオン	$G_{\text{gas}} (E_{\text{h}})$	$\Delta G_{\text{sol}} (\text{kcal/mol})$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	-1720.97822	-475.1
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	-1721.57813	-207.1
$[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$	-2395.05201	-355.9
$[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{4-}$	-2394.74020	-620.6
$[\text{FeCp}_2]^+$	-1650.31305	-56.4
$[\text{FeCp}_2]$	-1650.56829	+6.3
$[\text{Fe}(\text{acac})_3]$	-2299.08319	-16.0
$[\text{Fe}(\text{acac})_3]^-$	-2299.13625	-60.7
$[\text{Fe}(\text{citrate})]$	-2021.77697	-87.2
$[\text{Fe}(\text{citrate})]^-$	-2021.91653	-91.2

れぞれ 3 mol/L, 2.9 mol/L [7] であるので, 溶媒和自由エネルギーの値から $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-/4-}$ は $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+/2+}$ と同程度の溶解度を持つことが期待できる。 $[\text{FeCp}_2]$ は溶媒和自由エネルギーが正になっており, 水には不溶であると考えられる。

分子の溶解度は本来, 分子固体の昇華および分子の溶媒和に対する自由エネルギー変化によって決まるが, 昇華自由エネルギーの評価は容易ではない。そこで従来より簡単な分子パラメータを用いた評価が検討されている。そのようなものの一つとして, ここでは溶媒和自由エネルギーと双極子モーメントから溶解度を予測できるとする次式

$$S_o (\text{mol/L}) = (\Delta G_{\text{sol}} A)^B - (\mu C)^D \quad (12)$$

を用いた評価[8]を試みた。ここで, $A = -0.033$, $B = 0.092$, $C = 1.80$, $D = 2.50$ であり, ΔG_{sol} は溶媒和自由エネルギー (kcal/mol), μ は双極子モーメント (Debye) である。各イオンの溶媒和自由エネルギーと式(12)による溶解度の計算結果を表3に示した。 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ は 1.0 mol/L 程度, $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{4-}$ は

表 3 溶解度の計算結果

イオン	$\mu (\text{D})$	$S_o (\text{mol/L})$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	0	1.29
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	0	1.19
$[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$	0.511	0.44
$[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{4-}$	0.508	0.52

溶解度は 0.5 mol/L 程度となった。これら以外は, 溶解度が負もしくは複素数という非物理的な値が得られ, 式(12)の適用範囲はかなり限られたものであることが判明した。

5. 考察

5.1 標準電極電位について

水配位錯体を除き, Cp配位錯体が最も高電位であった。これは, HSAB原理の観点[9]から Fe^{2+} が Fe^{3+} より柔らかい酸であり, 4 種の中ではもっとも柔らかい塩基と考えられる π 電子で配位しているため Fe^{2+} を最も安定化しているからと考えられる。

配位子と標準酸化還元電位の関係を考えるために,

$$\chi = \epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}} \quad (13)$$

から各配位子の絶対硬度 χ を見積もったところ, 配位子の硬い順に citrate (0.25) > ox (0.21) > acac (0.18) > Cp (0.07) という結果となった。citrate は 1 分子, ox と acac は 3 分子, Cp は 2 分子配位していると考え, ox, acac は χ を 3 倍, Cp は 2 倍すれば, 硬さの順は ox (0.63) > acac (0.54) > citrate (0.25) > Cp (0.14) となり, 上記の計算で求めた標準電極電位の順序とよく一致する。以上のことから, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の標準電極電位を低電位側にシフトさせるには, 硬い酸である Fe^{3+} を安定化させるよう, “硬い配位子をできるだけ多く配位させればよい” という設計指針が明らかとなった。

5.2 溶解度について

式 (12) による評価によれば, 検討した錯体には水に対して 1 mol/L 以上の高い溶解度のもは存在しなかった。ただし, 錯体の中には 0 価のものもあり, 非極性溶媒を用いることで高い溶解度を確保できる可能性がある。

また, 配位子の側鎖を変えることで, 溶解度を 20 倍増加させることができたという報告[10]もあり, 溶解度をターゲットにした錯体設計もある程度可能であると考えられる。例えば, acac 配位子の CH_3 基を OH 基や CH_2OH 基に変えることで水に可溶とすることもできるであろう。

6. 結論と今後の展望

水分子が配位した錯体を含め, 5 種の鉄錯体の酸化還元電位および溶解度の計算を試みた。その結果, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+/2+}$ について $\mathcal{E}^\circ = 0.273 \text{ V}$ および $S_o = 1.30 \text{ mol/L}$, $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-/4-}$ について $\mathcal{E}^\circ = -1.440 \text{ V}$ および $S_o = 0.44 \text{ mol/L}$ が得られた。これらの組み合わせにおいて, 起電力 1.71V, 溶液濃度 0.44 mol/L の電池を構成することができ, 鉄錯体がレドックスフロー電池の活物質の候補となりえることが明らかとなった。

また, HSAB 原理による計算結果の解析から, 酸化還元電位を低くしたい場合には, 価数の高いイオンを安定化さ

せるために硬い配位子を配位させ、酸化還元電位を高くしたい場合には、価数の低いイオンを安定化させるために柔らかい配位子を配位させればよいという設計指針が得られた。この指針は活物質の効率的な探索に役立つものと考えられる。

一方で、分子パラメータのみを用いた溶解度の評価には問題点も多いことが明らかとなった。溶解度の直接評価はその計算コストも膨大であることから、機械学習的なアプローチが有用であろう。また、レドックスフロー電池の活物質とするためには本研究で考察した標準電極電位や溶解度以外にも、安定性など検討する項目が複数残されている。今後はそのような側面についても理論的な検討を可能とする枠組みについて検討を行いたい。

謝 辞

修士課程における研究にあたり、様々なご指導を頂いた放送大学大学院文化科学研究科自然環境科学プログラム安池智一教授に感謝致します。また、研究で分子軌道計算を行うに当たり、オンライン科目『計算で紐解く物質科学・環境科学』での計算実習が有用でした。このような実習を可能にして頂いた関係者の方々にも感謝致します。

文 献

- [1] 重松敏夫, SEI テクニカルレビュー, **179**, 7, 2011.
- [2] 金子浩子, 野崎健, 小沢丈夫, 電総研彙報, **41**, 877, 1977.
- [3] 電気化学会編『電気化学便覧(第5版)』(丸善), pp.92-95, 2000.
- [4] M. Okamura et al., Nature, **530**, 465, 2016.
- [5] 原田義也『量子化学下巻』(裳華房), 2007.
- [6] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- [7] 国立天文台編『理科年表』(丸善出版), p.525, 2019.
- [8] J. F. Kucharyson, L. Cheng, J. Mater. Chem. A, **5**, 13700, 2017.
- [9] 安池智一『化学反応論 - 分子の変化と機能』(放送大学教育振興会), p.105, 2017.
- [10] X. Wei et al., Adv. Energy Mater., **5**, 1400678, 2015.