

〔研究〕

電力貯蔵用バナジウム系レドックスフロー電池の電解液

Electrolyte of Vanadium Redox Flow Battery for Load Leveling

根 岸 明 野 崎 健 金 子 浩 子
A.NEGISHI K.NOZAKI H.KANEKO

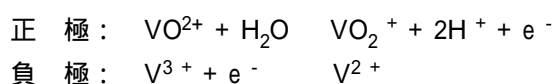
History of R&D of redox flow battery, the production process of the electrolyte for vanadium redox batteries, and recovering process of vanadium in soot from heavy oil combustion power plants are reviewed. Electrochemical consideration of the vanadium redox system, $V(V) - V(IV)$, is also performed.

§ 1 はじめに

レドックス (redox) とは化学の還元 (reduction) と酸化 (oxidation) という用語を短縮したものであり、酸化還元という意味である。酸化と還元は全ての化学電池において生じるのであるが、レドックス電池 (redox cell または redox battery) という時は、二種類の化学種の酸化と還元が不活性電極表面で生じる電気化学システムを指す。ここで、外部のタンク等に蓄えられた活物質であるレドックスイオンの溶液がポンプによりセルに供給される電池を、レドックス・フロー電池 (redox flow battery) という。また、電池内に蓄えられた電解液を利用する短時間のキャパシタ的なレドックス電池をレドックス・スーパーキャパシタ (redox super capacitor) という。

現在のレドックスフロー電池では、正極液に 4 価のバナジウム、負極液に 3 価のバナジウムの硫酸溶液を使用し、タンクに貯蔵した両極液をポンプでセルに送液・循環しながら充放電する。セルは、カーボンコンポジット材の複極式集電板、炭素繊維電極材料からなる正極、イオン交換膜、負極を積層して構成される¹⁾。

炭素繊維正・負極上でバナジウムのイオンは次のような電極反応を行う。



ここで、左から右の反応は充電、逆は放電を意味する。充電時に正極で発生する水素イオンは、イオン交

換膜を通過して負極側に移動して電解液の電気的中性条件を満たす。充電により正極液は 4 価のバナジウム、負極液は 3 価のバナジウムに変換され、供給された電力が貯蔵され、逆に、放電により貯蔵した電気エネルギーを取り出すことができる。

一般に、レドックスフロー電池の特徴は、室温で作動し、長寿命で、爆発・引火性が無く、活物質が液体で外部タンクに貯蔵されるので大型化が容易、電解液組成をモニターすることにより正確に充電状態が推定できるので充放電制御と自動化が容易、原理的に他のいかなる電池よりもリサイクルが容易なことである。さらに、正極、負極共に同じ元素を用いるバナジウム系レドックスフロー電池は、イオン交換膜を介して両極イオンが相互に混合しても容易に再生できる特徴がある。このため、レドックスフロー電池はエネルギー密度が低いけれども、サイクル寿命が長いことが必要とされる定置形エネルギー貯蔵用として有望視されている¹⁾。

電総研の基礎研究を基に鹿島北共同発電 (株) はニューサンシャイン計画 (太陽光発電システム実用化技術開発) において火力発電所排煙煤から回収されたバナジウムを電解液とする技術の研究開発²⁾ を進めた。さらに、鹿島北共同発電所で火力発電所排煙煤から回収されたバナジウムを電解液に利用する 200kW-800kWh のバナジウムレドックスフロー電池が 1997 年に竣工した。この電池は単機では世界最大級であり、現在までに 1 年以上 700 サイクルを越える実証運転に

KEY WORDS: バナジウム, レドックスフロー電池, 電解液, 電力貯蔵

成功している。さらに、電総研と三井造船(株)はバナジウム電解液を用いるハイブリッド車等のパワー貯蔵に適した高出力密度のレドックス・スーパーキャパシタを発案し、平成8年度の独創的産業技術研究開発促進事業(NEDO提案公募)に採択され、1998年2月に10kW級キャパシタを電気自動車で車載試験し、電気自動車との適合性を確認した³⁾。

レドックスフロー電池の基本原理は1974年にNASAにより発表され、同年に電総研も研究開発を開始したので、今年(2000年)は25周年にあたる。また、電総研と鹿島北共同発電(株)がバナジウムレドックスフロー電池の研究開発を開始してからも10周年になる。研究開発に長期間を要することは望ましいことではないが、レドックス電池はようやく実用化の目途が立ちつつある段階に到達したと考えられるので、以下では、レドックスフロー電池の中核的技術である電解液について、その研究開発経過と技術の現状について報告する。

§ 2 レドックスフロー電池の研究開発経緯

2.1 鉄-クロム系レドックスフロー電池

ロードレベリング用レドックスフロー電池の電解液については、既に1977年に電子技術総合研究所彙報で報告⁴⁾した。当時は、レドックス系として鉄-クロム系電解液の採用を決定した段階であって、レドックスフロー電池用電解液の具備すべき条件についてシステム分析するとともに、クロム、チタン、鉄系レドックス系についての基礎的な実験結果を併せて、鉄-クロム系が有望であると結論した。その結果、1980年からのムーンライト計画「新型電池電力貯蔵システム」に鉄-クロム系レドックスフロー電池が採択され、最終的には1989年度に60kW-480kWhのシステムが上記プロジェクトで三井造船(株)が新エネルギー・産業技術総合開発機構からの研究開発委託により完成したが⁵⁾、電解液および電池スタック等の経済性の問題が克服出来ず、実用化には至らなかった⁶⁾。なお、住友電工と関西電力のグループは60kW級の鉄-クロム系レドックスフロー電池を1989年に完成した⁷⁾。

鉄とクロムはステンレス鋼の原料として大量に用いられているので安価と推定されたが、電解液を精製するのに予想外の経費がかかることが判明した。また、電池スタックの大型化には成功したものの、鉄-

クロム系レドックス系の起電力が約1Vと低く電極反応も遅いため出力密度が低く、スタック構成材料および部材の加工・組立コスト高の問題をどうしても解決出来なかったのである。このため、三井造船(株)では正極液に鉄の代わりに臭素を使用する臭素-クロム系レドックスフロー電池を研究開発したが⁸⁾、これも実用化に至らなかった。

電総研では1989年に起電力が高く電極反応が迅速なバナジウム系レドックスフロー電池の研究開発を開始したが、これには、次のような経緯がある。

2.2 全バナジウム系レドックスフロー電池

バナジウム系レドックスフロー電池は負極液に V^{2+}/V^{3+} 、正極液に VO^{2+}/VO_2^+ を使用するので全バナジウム系レドックスフロー電池ともいい、両極イオンの混合による容量低下がない原理的特長を有する。そこで、未開発のバナジウム資源のあるオーストラリアでは1985年ごろから基礎研究が行われてきたが⁹⁾、バナジウム資源のない日本では経済性が問題にならない教材用にしか使えないと考えていた¹⁰⁾。

ところが、1989年に三菱化学(当時、三菱油化)の研究者が電総研を見学して、関連会社の鹿島北共同(株)で火力発電所の排煙煤からバナジウムを回収する技術を1987年に開発し、回収バナジウムの用途を検討しているとの情報提供があった。そこで、鹿島北共同発電(株)と電総研は上記のバナジウム回収プロセスを基にバナジウムレドックスフロー電池用電解液の製造技術を発明した¹¹⁾。

バナジウム系レドックスフロー電池の出力電圧が1.3Vと高く電極反応も迅速であるため、スタックの出力密度が鉄-クロム系の数倍に達し鉛蓄電池に匹敵する経済性が明らかになった。このような経済性が見通しと、鉄/クロム系レドックスフロー電池の技術が利用できたこともあり、その後、技術開発が急進展し、電総研と(株)荏原製作所が1990年に1kW級バナジウム系レドックスフロー電池^{12,13)}を、三井造船(株)が1991年に10kW級を開発した¹⁴⁾。さらに、三菱化学と鹿島北共同発電(株)のグループはNEDOの「太陽光発電システム実用化技術開発」の研究委託(平成5年度~平成8年度)を受けて、1993年に2kW級レドックス電池を完成して性能向上をはかるとともに、1996年には40r/日の製造能力を有する電解液製造プ

ラントを開発し²⁾、これとは別に10 kW級を1994年¹⁵⁾に、200 kWシステムを1997年に完成¹⁶⁾した。

また、住友電工と関西電力のグループは、1989年に完成した60 kW級の鉄 - クロム系レドックスフロー電池をもとに独自にバナジウム系レドックスフロー電池の開発を進め、1994年に20 kW級、1996年に150 kWモジュールを3直列した450 kWのレドックスフロー電池システムを完成した^{17,18)}。

海外での技術開発はほとんど停滞しているにもかかわらず、日本においてレドックスフロー電池の研究開発がこの段階までに至ったのは、イオン交換膜や炭素繊維電極などの我が国が得意とする基礎材料技術が本電池の中心技術であることと、国研を中心とする息の長い研究開発体制が貢献したためと判断される。

2.3 太陽光発電用レドックスフロー電池とレドックス・スーパーキャパシタ

低公害車として注目されているハイブリッド車のパワー貯蔵装置は、短時間率で数万サイクル以上の寿命が要求されるので、二次電池に比べてエネルギー密度は低いが原理的にサイクル寿命の制約のない二重層容量(DLC, スーパーキャパシタともいう)の使用さえ検討されている。電総研では太陽光発電システム用として電解液を間欠供給する形式のレドックスフロー電池を開発してきたが^{19,20)}、レドックスフロー電池の電解液の供給を停止した状態、すなわち液静止レドックス電池が二重層容量と類似の特性を示すことを見いだした。そこで、これをレドックス・スーパーキャパシタ(RSC)と命名してハイブリッド車のパワー貯蔵装置としての可能性を検討した結果、レドックス・スーパーキャパシタが目標性能の500 W/kgの出力密度を達成する見込みがあることを確認²¹⁾した。なお、類似のレドックス電池については、三井造船(株)も独自に研究開発を進めていた²²⁾。

さらに、レドックス・スーパーキャパシタの研究開発は電総研、埼玉工業大学、三井造船(株)が協同してNEDOの新規産業創造型提案公募事業に採択され、1997年10月から本格的に研究開発を開始した³⁾。電極面積420 cm²のセルを使用した10kW級レドックス・スーパーキャパシタシステムを1998年の2月に試作、鉛蓄電池を搭載した電気自動車に積載して各種技術的問題点を解明した^{23,24)}。この結果、著しい低コスト

が要求されるハイブリッド車用よりも、分散型の電力貯蔵システム、例えば太陽光発電あるいは風力発電の発電電力の変動吸収あるいは需要家サイドのピーク電力補給等から実用化を進めるのが現実的であると判断された^{3,25)}。

2.4 レドックス電池の研究開発経緯のまとめ

以上の研究開発経緯をまとめると次の通りである。特に新しいレドックス系の採用が技術開発を促進させたことがよくわかる。

- 1974: レドックスフロー電池の原理発表(NASA), 電総研研究開発開始
- 1978: ムーンライト計画先導的基盤的研究(電総研)開始,
NASA(太陽光発電用:鉄 - クロム系, 1kW-8kWh)
- 1980: ムーンライト計画「新型電池電力貯蔵システム」プロジェクト発足
- 1980 ~ 1983: ムーンライト計画, 電総研(鉄 - クロム系, 1 kW-8 kWh)
- 1984 ~ 1987: 同上, 三井造船(鉄 - クロム系, 60 kW-480 kWh)
- 1984: 電総研太陽光発電用研究開発開始(鉄 - クロム系, サンシャイン計画)
- 1985年頃: 三井造船(株)(太陽光発電用:クロム - 臭素系, 間欠運転)
オーストラリアNSW 大バナジウム系レドックスフロー電池研究開発開始
- 1985 ~ 1992: 荏原製作所(NEDO)太陽光発電用(鉄 - クロム系, サンシャイン計画)
- 1989: 関西電力 - 住友電工(鉄 - クロム系, 60 kW-480 kWh)
- 1987: 電総研教材用バナジウム系レドックスフロー電池研究開発開始
- 1989: 電総研 - 鹿島北共同発電(株)からのバナジウム系電解液製造技術研究開発開始
- 1990: 電総研 - 荏原製作所(バナジウム系, 1kW)
- 1992: 三井造船(バナジウム系, 10 kW)
- 1993 ~ 1996: 三菱化学 - 鹿島北共同発電, 太陽光発電用バナジウム電池電解液製造技術の研究開発(NEDO)
- 1996: 関西電力 - 住友電工(バナジウム系, 450(150 × 3) kW-1000kWh)

- 1997：鹿島北共同発電 - 三菱化学（バナジウム系，200 kW-800kWh）
- 1996：RSC 'NEDO 提案公募研究開発開始
- 1998：同上，10 kW 級 RSC を車載試験

§ 3 火力発電所煤からのバナジウム電解液の製造プロセス

重質油焚きの火力発電所の電気集塵機捕集煤（EP煤）には、未燃カーボンの他、重金属、大量の硫酸を含有するため産業廃棄物として扱われてきた。このため、鹿島北共同発電（株）はEP煤を湿式処理法でカーボン・バナジウム化合物・アンモニア・石膏・ニッケル含有スラッジ等の有価物を回収し、再利用するEP煤の完全再資源化技術を実用化した²⁶⁾。

ベネズエラに大量に産するオリノコータルは、水エマルジョン化する事により、火力発電所用の石油の規制を受けない安価な燃料（オリマルジョン）として使用されるようになった²⁷⁾。しかし、オリマルジョンはバナジウム等の重金属や硫黄、窒素等の環境規制物質を多量に含み、この燃料を1991年に世界で初めて火力発電所の商業燃焼に成功した鹿島北共同発電（株）は、その燃焼煤中のバナジウムと排煙中の亜硫酸ガスを回収して Fig.1 に示すバナジウムレドックスフロー電

池の電解液製造技術を電子技術総合研究所の協力で開発した¹⁵⁾。さらに、この電解液を使った200 kWの電力貯蔵用のバナジウム電池の開発に成功した。このように環境規制物質の回収再資源化技術を開発するとともに、太陽光発電用蓄電池や夜間電力貯蔵用の電池の用途技術を開発した例は少ない。現在、オリマルジョンは年間40万t、累計200万tの燃焼実績を上げ、C重油に比較しバナジウム含量が3～5倍多いため、日本における貴重なバナジウム資源となりつつある。

従来、産業廃棄物として扱われてきた火力発電所の電気集塵機捕集煤（EP煤）を Fig.2 に示すような水抽出による湿式処理法（Sootman プロセス，Fig.1 の部分）で処理することにより、鹿島北共同発電（株）では現在、年間13,000 t処理可能のEP煤処理プラントで500 tのメタバナジン酸アンモニウムをはじめ、カーボン、石膏、アンモニア他の有価物を回収して、完全再資源化を行っているという。さらに、Fig.3 (Fig.1 の部分) に示すように回収したメタバナジン酸アンモニウムと排煙から回収した亜硫酸ガスから製造した硫酸を原料に、高純度バナジウム電解液を製造する技術を開発した²⁾。ポリバナジン酸の生成による高純度化、水素還元によるバナジウム連続還元、硫酸溶解からなる年間600m³製造能力の工業化装置が稼働中である。

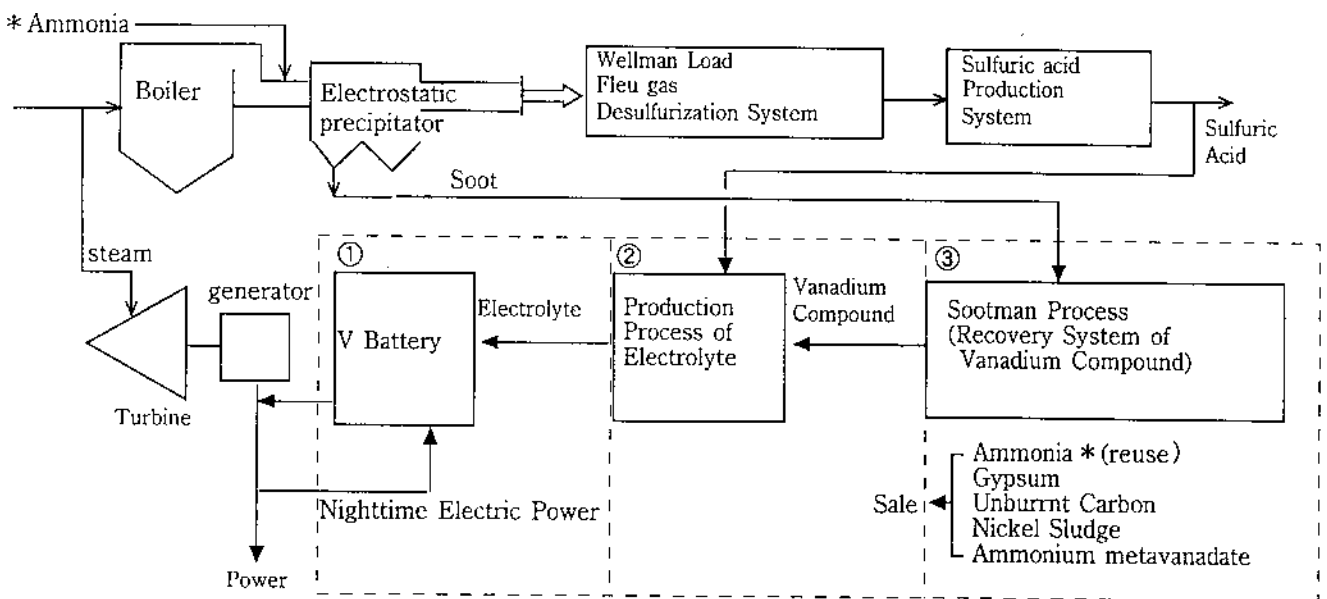


Fig.1 Vanadium Redox Flow Battery with Resources Saving Recycle Ability

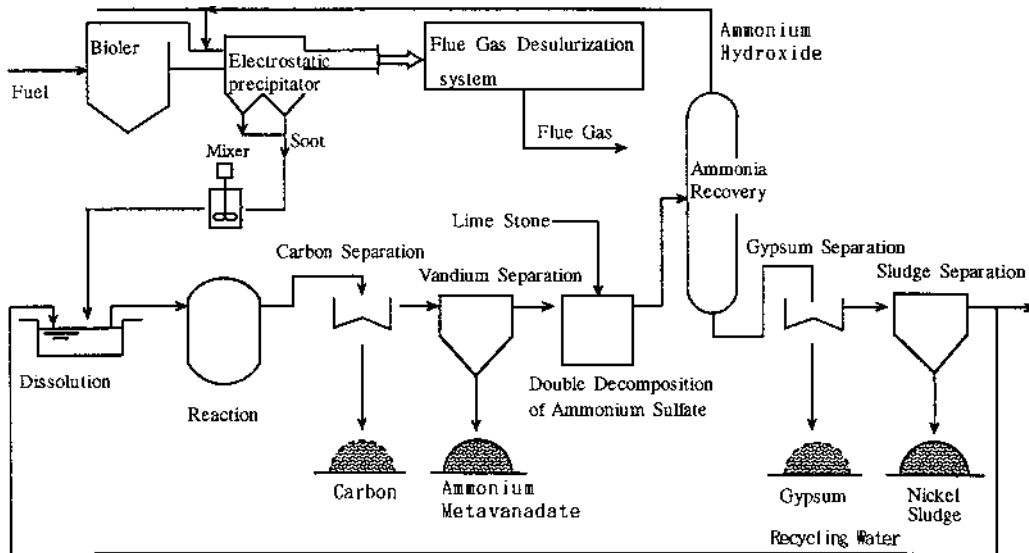


Fig.2 Schematic Diagram for Sootman Progress

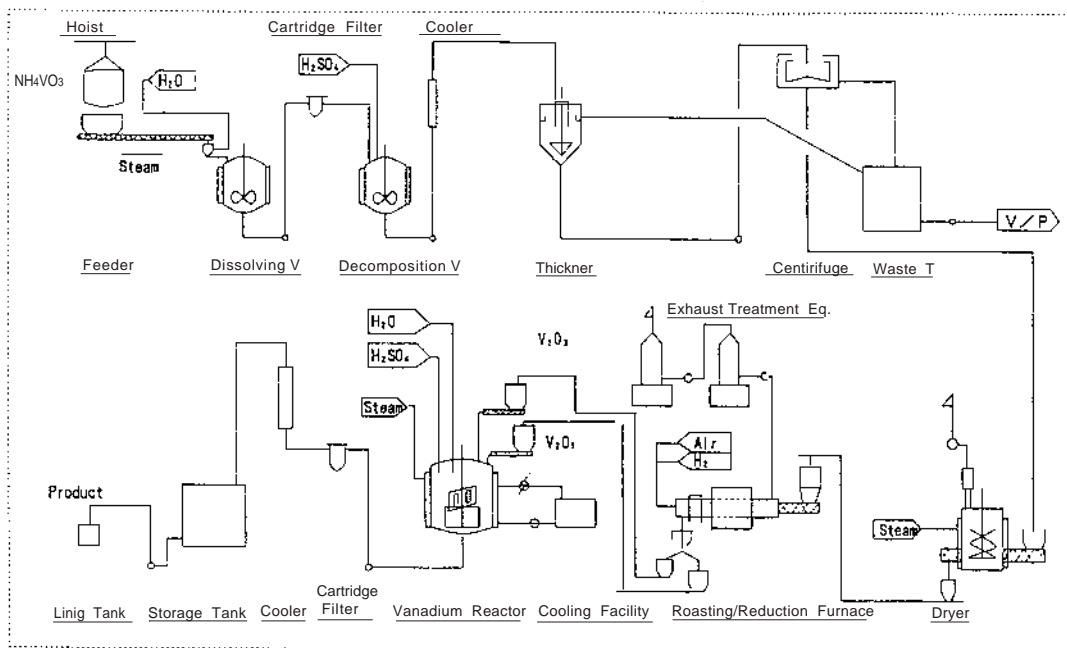


Fig.3 Vanadium Electrolyte Manufacturing Process Flow
V/P means the vanadium recovery process

§ 4 電解液中レドックスイオンの存在状態と電極反応

レドックス・スーパーキャパシタ(RSC)には全バナジウムレドックスフロー型電池(RFB)の電解液と同じものが使用されている。RFBはその仕様から充放電時間は数時間であるのに対し、RSCは数秒から数分の短

い充放電である。このため、急速充放電条件下の挙動は電池性能に影響を及ぼす可能性があり、これはレドックスフロー電池のさらなる電極性能の向上と電解液組成の最適化にとっても重要である。

例えば、内山らは反応機構の解明のため、クーロガルバノメトリーを用い、反応条件によっては、から・価の反応が異なる二つの活物質の電解反応であるこ

とを示唆した^{28,29})。また、金子らはバナジウム³⁰、³¹、V価の硫酸酸性溶液についてサイクリックボルタンメトリー(CV)で測定した³⁰)。このように、バナジウムイオンの充放電反応機構を解明することはレドックス電池の電極反応特性の向上や電解液の最適化、安定性、さらに電解液のモニタリングなどのレドックス電池の実用化にあたって重要である³¹)。

4.1 実験方法

供試電解液としては鹿島北共同火力発電(株)で200kW級レドックスフロー電池に使用されている1.5MV()/V()-4M硫酸溶液をそのまま使用し、比較のため同社において調整された2MV()-4M硫酸溶液、1.8MV()-4M硫酸溶液を使用した²)。なお、上記V(), V()の溶液は、水素還元法により鹿島北共同火力発電(株)で合成されたV(), 及び市販の硫酸バナジルをそれぞれ硫酸に溶解して調製した。また、V()溶液は電解酸化により調整した。上記電解液をCypress社の2000J型電気化学分析システムによりCV測定した。対極に白金網、参照電極にSCE、計測電極には0.5mmのGRC(Graphite Reinforced Carbon, C-Cコンポジット)電極を使用し、反応特性の良い端面のみを電極面とした。

4.2 結果

V()-硫酸溶液とV()-硫酸溶液のCVの結果をFig.4,5にそれぞれ示す。次に、Fig.6にFig5と同じ電解液をV()が生成する電位までスキャンした結果を示す。これより、Fig.6では、+1.0V付近の1stスキャンと2ndスキャンのピークに差が生じていることがわかる。この理由は4.3で検討するが、良好な電極特性を有し取扱が容易なGRC電極を使用することにより測定可能になった。Fig.7に1.8MV()-硫酸溶液の結果を示すが、Fig.6とほぼ同様であった。

4.3 考察

4.3.1 バナジウムイオンの電解液中での存在状態

バナジウムは第一遷移系元素であり、最大酸化状態はV(V)、酸性水溶液中では次の4種類 $[V(V)(H_2O)_6]^{2+}$ 、 $[V(V)(H_2O)_6]^{3+}$ 、 $V(V)O_2^{+aq}$ 、 $V(V)O_2^{+aq}$ が主要なイオン種である。以下その概要は次のとおり^{32,33,34})である。

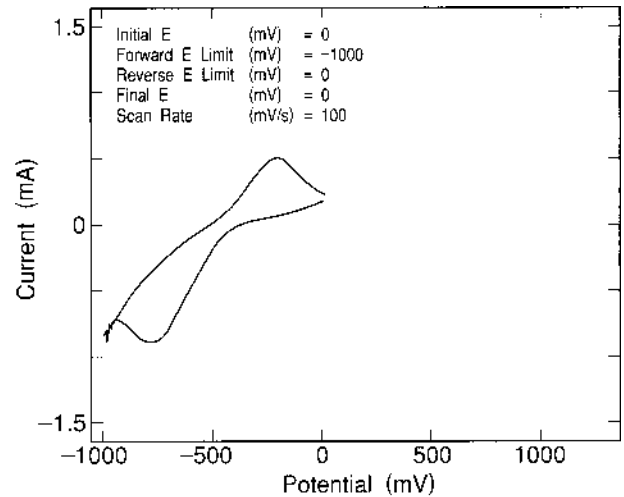


Fig.4 Cyclic voltammogram on GRC electrode in 2M V(V)-4MH₂SO₄ soln.

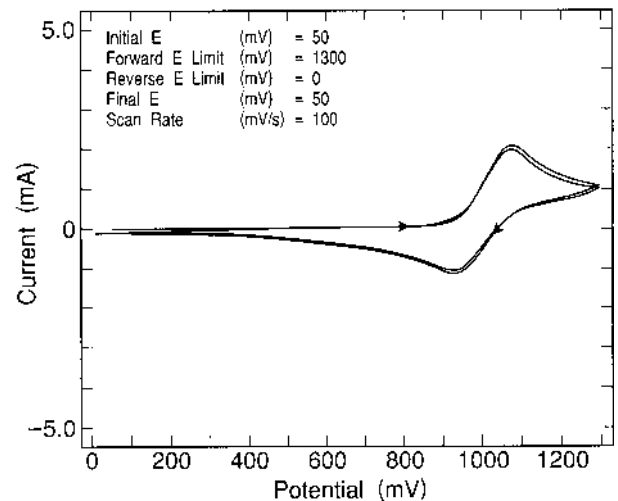


Fig.5 Cyclic voltammogram on GRC electrode in 2M V(V)-4MH₂SO₄ soln. Potential range: +0.05 ~ +1.3 V vs.SCE

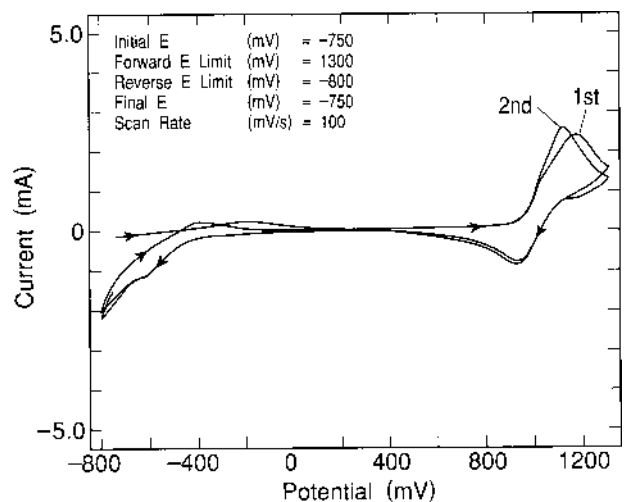


Fig.6 Cyclic voltammogram on GRC electrode in 2M V(V)-4MH₂SO₄ soln. Potential range: -0.8 ~ +1.3 V vs.SCE

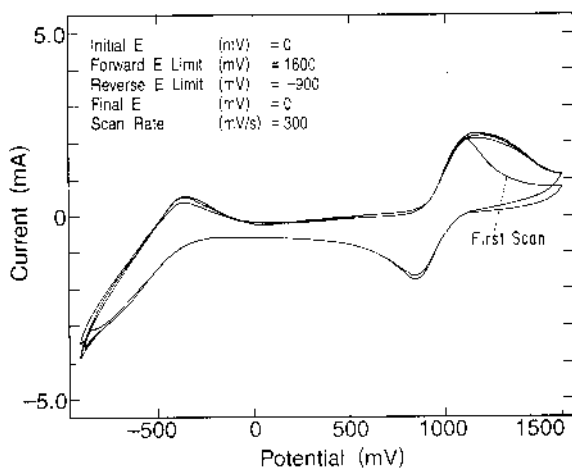


Fig.7 Cyclic voltammogram on GRC electrode in 1.8M V(V)-4MH₂SO₄ soln.

1) [V(H₂O)₆]²⁺

紫色水溶液,強い還元性を有し, V³⁺/V²⁺の標準電極電位は -0.255 V である。酸素により容易に酸化され,部分的には VO²⁺への直接酸化を生じ,VOV⁴⁺タイプの中体が示唆されている。[V(H₂O)₆]²⁺は d³配置のため Cr³⁺と同様,配位子交換反応は反応速度論的には反応不活性であり,置換反応は比較的小さい。溶液内電子交換反応は多くの場合,置換制御型内圏機構によると考えられている。

2) [V(H₂O)₆]³⁺

青色水溶液,部分的に加水分解して VO⁺と V(OH)₂⁺が生成する。また, V²⁺と VO²⁺の溶液を混合すると V³⁺を生じるが,このとき上述のオキソ橋を持った感触の中体VOV⁴⁺が生成する。メタバナジン酸アンモニウム,硫酸中で NH₄VO₃の電解還元により,アンモニウムミョウバン, NH₄V(SO₄)₂・12H₂O,の合成が知られている。VO²⁺/V³⁺の標準電極電位は +0.34V である。

3) V(O²⁺)₂aq

青色水溶液,酸性で [VO(H₂O)₅]²⁺イオンを生じる。なお,VO²⁺,オキソバナジウム()イオンをバナジリオンと言うことがある。pH4では褐色溶液となり, V₁₈O₂₆¹²⁻のようなポリイオンを生じる。このため,オキソバナジウム()の溶解度は pH5付近が最低で,これより酸性では VO²⁺,アルカリ性では H₂V₂O₅⁻として存在し溶解度が上昇する。VO²⁺/VO²⁺の標準電極電位は +1.0 V である。

4) V(V)O₂⁺aq

酸化バナジウム(V₂O₅)を水酸化ナトリウム水溶液に溶解して生じるバナジン酸ナトリウム, NaVO₂,の水溶液(無色)を酸で中和すると pHにより,各種の複核錯体を生じ, pH2~6では橙色の十バナジン酸イオン, V₁₀O₂₈⁶⁻,とそのプロトン付加体を生成する。さらに,強酸性では cis-[VO₂(H₂O)₄]⁺イオンが生成し,硫酸中では SO₄²⁻あるいは HSO₄⁻イオンが配位水分子と置換し,アニオン錯体を形成する可能性があると考えられている。バナジン酸の溶解度もバナジルと同様に pH2付近が最低で,酸性では VO₂⁺,アルカリ性では H₃V₂O₇⁻として存在する。

4.3.2 レドックスイオンの存在状態と電極反応

1) V³⁺/V²⁺の電極反応: 標準電極電位の文献値は

-0.255 V (vs.NHE) であり, Fig.4の実験結果に見られる -0.5 V (vs.SCE) は,ほぼ一致している。電極反応速度はほぼ可逆であるが,カソード方向は水素発生電流が重畳しているので, V() V()の電極反応が早く,水素過電圧の高い電極材料の探索および電解液組成の最適化が重要である。前述のように [V(H₂O)₆]²⁺は d³配置のため Cr³⁺と同様,配位子交換反応は反応速度論的には反応不活性であり,置換反応は比較的小さい。このため,鉄-クロム系レドックスフロー電池の負極性能が良好であった炭素繊維電極が, V³⁺/V²⁺でも良好な電極特性を示していることが理解できる。なお, Sun 及び Kazcos らは炭素繊維電極表面の含酸素官能基がバナジウム V³⁺/V²⁺とブリッジする反応メカニズムを提唱しているが³⁵⁾,実験的に確認されたわけではない。

2) VO²⁺/V³⁺の電極反応: 標準電極電位は +0.34 V であるが,

Fig.5に見られるように,この電極反応は非常に遅いので,明瞭なピークは観測できない。ただし, 0.6 ~ 0.5 V 付近のカソード方向の電流がテーリングしている傾向が認められるのは V() V()の電極反応を観測しているのかも知れない。

3) VO₂⁺/VO²⁺の電極反応: 標準電極電位は +1.0 V であり,

比較的可逆な CV カーブが認められる。しかし,上述のように, Fig.6 で +1.0V 付近の 1st スキャンと 2nd スキャンのピークに差が生じていることは,この電位スキャン幅で生成する V³⁺が共存する

ことに密接に関連しており、 V^{3+} と VO^{2+} の間で何らかの中間体を生成しているためと推定される。なお、Sun 及び Kazcos は炭素繊維電極表面の含酸素官能基がバナジウムイオン VO_2^+/VO^{2+} とブリッジする反応メカニズムを提唱しているが、実験的に確証されたわけではない³⁶⁾。

4.4 まとめ

このバナジウム系レドックスイオンの電極反応の問題は、レドックスフロー電池が比較的遅い電極反応である程度の目標性能を達成できるので、レドックスフロー電池の研究開発で既に十分検討済みであると楽観して、この電極反応の異常を見逃していたためである。これに対し、高出力が要求されるレドックス・スーパーキャパシタにおいては、より早い電極反応解析を必要とするので、基礎研究としてクーロガルバノメトリーなどの測定・解析手法を新たに適用したところ今回の発見に至った。これらの手法と研究成果はレドックス・スーパーキャパシタだけではなくレドックス電池全般の電極性能向上に貢献するものと考えられる。

§ 5 おわりに

本研究の一部は平成8年度 NEDO 提案公募研究(8H代-109:レドックス・スーパーキャパシタの研究開発)において電総研-埼玉工大-三井造船により研究開発された成果に基づきまとめたものであり、ご協力を頂いた関係各位に深く感謝します。バナジウム電解液をご提供いただいた茨城環境技術センター中島正人氏に深く感謝します。

引用文献

- 1) 野崎 健: セラミックス, 31(8), 647(1996) .
- 2) M. Nakajima et al. : DENKI KAGAKU, 66(6), 600(1998).
- 3) 野崎 健ほか: 平成8年度独創的産業技術研究開発促進事業成果報告会予稿集, p.160(1998) .
- 4) 金子ほか: 電子技術総合研究所彙報 ,41(11),877,(1977) .
- 5) 野崎 健:(電池便覧編集委員会(編))電池便覧 増補版, § 3・6・5, p.306, (1995) .
- 6) 野崎 健:(D.Linden, 高村(監訳))最新電池ハンドブック, p.603, (1996) .
- 7) 浜本ほか: 第31回電池討論会(1990) .
- 8) 徳田ほか: エネルギー・資源, **18**(5), 498 (1997) .
- 9) M.Skylas-Kazcos: J.Electrochem. Soc., 133 (1986) 1057.
- 10) 青木ほか: 日本化学会第57秋期年会予稿集 ,(1988) , p.635, 化学と教育, **38**(6), 700 (1990) .
- 11) 金子ほか: 特願平2-273356(1990), 日独米豪特許成立 .
- 12) 太細ほか: 平成元年度日本太陽エネルギー学会・日本風力エネルギー学会合同研究発表会(1989) .
- 13) 太細ほか: 平成2年度日本太陽エネルギー学会・日本風力エネルギー学会合同研究発表会(1990) .
- 14) 浜本ほか: 第32回電池討論会(1991) .
- 15) 佐藤完二: 電力マンスリー, **42**(10), 3 (1994) .
- 16) オーム '98/2, p.73 (1998) .
- 17) 徳田ほか: 平成9年電気学会電力・エネルギー部門大会予稿集, p.276 (1997).
- 18) 徳田信幸: O H M, 99/2, 46(1999) .
- 19) 津田, 黒川, 野崎: 電気学会論文誌B, 112(11), 1021(1999)
- 20) I. Tsuda, K. Kurokawa, K. Nozaki: WCPEC-1 meeting (1994).
- 21) 内山ほか: 第37回電池討論会予稿集, 1C04, p.351 (1996) .
- 22) 浜本ほか: 第31回電池討論会予稿集, p.297,(1990) .
- 23) 高畠: エネルギー変換懇話会(1998) .
- 24) 神尾ほか: 第39回電池討論会予稿集, 3B06(1998) .
- 25) 野崎ほか: 第39回電池討論会予稿集, 3B05(1998) .
- 26) 後藤政弘: クリーンジャパン, 127(7),20(1998).
- 27) 佐藤他: ソーダと塩素, 49(4),11(1998) .
- 28) 内山ほか: 第38回電池討論会, 1D04, p337(1997) .
- 29) 内山ほか: 第39回電池討論会, 3B03, p.177 (1998) .
- 30) H. Kaneko et.al. : 49th Annual Meeting of ISE, P-9-15-42 (1998) .
- 31) 根岸ほか: 第39回電池討論会, 3B04, p.179 (1998) .
- 32) F.A. Cotton and G.Wilkinson (中原訳): 無機化学(原著第4版), p.703, 培風館 (1988).
- 33) Y.Israel and L.Meites: Vanadium (in A.J.Bard(ed.): Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Vol.), p.293, (1976).
- 34) J.O.Nriagu(ed.): Vanadium in the Environment, Part 1, pp.1,73 (1988).
- 35) B.Sun and M.Skylas-Kazcos: Electrochimica Acta, 37(13), 2459(1992).

- 36) B.Sun and M.Skylas-Kazcos: *Electrochimica Acta*,
37(7), 1253(1992).

(1999.7.5 受付)

著者紹介



根 岸 明

Akira NEGISHI

エネルギー部

E-mail:e6807@etl.go.jp

電気化学的エネルギー変換・貯蔵に関する研究、
地球環境技術の研究に従事



野 崎 健

Ken NOZAKI

エネルギー部

E-mail:e6806@etl.go.jp

新型電池、燃料電池などの電気化学的エネルギー
技術の研究、地球環境技術の研究に従事



金 子 浩 子

Hiroko KANEKO

E-mail:BYCO1367@niftyserve.or.jp

筑波物質情報研究所(有)

計測用炭素微小電極の研究に従事

(電総研在職中(~1995)は、レドックス・フロー電
池の研究開発及び計測用炭素微小電極の研究開発に
従事)