The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	レドックスフロー電池の開発
Author(s)	伊藤, 賢一; 大矢, 正幸; 董, 雍容 他
Citation	電気材料技術雑誌. 2018, 27(1), p. 19-24
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/76110
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

レドックスフロー電池の開発

伊藤　賢一、大矢　正幸、董　雍容、森内　清晃、重松　敏夫

住友電気工業株式会社 パワーシステム研究開発センター　〒554-0024　大阪市此花区島屋 1-1-3

Development of Redox Flow Batteries

Kenichi ITO, Masayuki OYA, Yongrong DONG, Kiyoaki MORIUCHI, Toshio SHIGEMATSU

Sumitomo Electric Industries, Ltd. Power Systems R & D Center 1-1-3, Shimaya, Konohana-ku, Osaka, Japan 554-0024

The increasing introduction of renewable distributed power sources to power grid, such as photovoltaic systems and wind turbines, presents significant challenges in grid stability. The output fluctuation of these power sources can cause power quality issues such as over loading, transient voltage variations and reliability issues especially for frequency of grid. Energy storage systems are expected to mitigate these issues. Redox flow batteries have high safety and long life cycle as its features. This paper describes the system, progress of practical application and world trend to reduce the cost.

キーワード：再生可能エネルギー、レドックスフロー電池、二次電池、電気化学

1. はじめに

近年、低炭素社会実現に向け、世界規模で風力、太陽光発電などの再生可能エネルギー（再エネ）の導入が加速している。しかし、これらの天候に依存する再エネは発電出力が不規則に変動するため、電力系統に大量に導入されると電圧上昇、周波数変動、余剰電力が発生する懸念がある。対策の一つとして蓄電池の活用が期待されており、米国カリフォルニア州では再エネを電力系統に連係する際には蓄電池導入を義務付ける法律（AB2514）が制定される等、大規模蓄電池の需要は高まりつつある。

日本でも 2012 年に発足した再エネ固定価格買取制度等のエネルギー政策を契機に再エネ導入が急速に進んでいるが、電力品質（電圧上昇、周波数変動）への影響が懸念されており、政府の支援によって、電力会社においてリチウムイオン電池、NaS 電池、レドックスフロー（Redox Flow, RF）電池が試験導入され、実証が進められて来た [1)-3)]。

RF 電池は複雑な運転が可能、発火物を用いない高い安全性等から電力系統安定化や再エネ出力平滑化等に適した蓄電池として注目され世界中で開発が進んでいる。本稿では RF 電池の動作原理、実用化状況を示し、最近の開発動向について報告する。

2. RF 電池の原理

RF 電池の原理構成を図 1 に示す。RF 電池システムは活物質イオンを溶解させた電解液のタンク、充放電を行うセル及び電解液を循環させるポンプ・配管から構成される。電解液をタンクからセルに供給され、セルで電気エネルギーを化学エネルギーに変換し電力を貯蔵する。電力系統とは交直変換装置（PCS）を介して連係される。

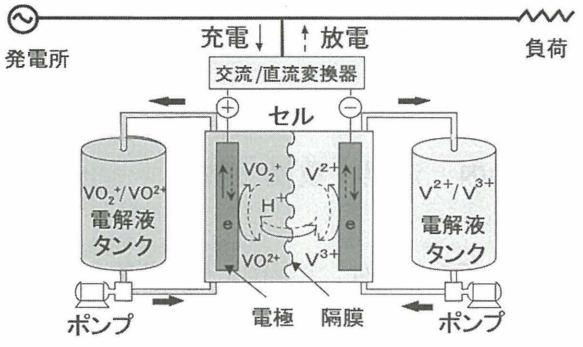


図１　RF 電池の原理・構成

Fig.1　Principle and configuration of a RF Battery.

セルは正負極を隔てる隔膜、正負極の炭素繊維で構成されるカーボンフェルト電極、セルを電気的に接続するための双極板、フレーム、電解液を供給する配管類で構成され、実用的な電圧まで昇圧するためセルを多数直列接続したものをセルスタックと称する（図2）。セルでは電解液中の活物質を効率良く酸化還元反応させることが重要であり、内部抵抗が小さいこと、自己放電、副反応を極力抑えることが好ましい。このような観点から、隔膜と電極は性能に直結する重要な部材である。

電解液は活物質であるバナジウム（V）イオンを酸性水溶液に溶解させたものが主流であり、このV系RF電池の正極、負極で起こる反応式を下記に示す。V系RF電池の起電力は共存するイオン種や濃度にも依存するが、約1.4Vの起電力である。

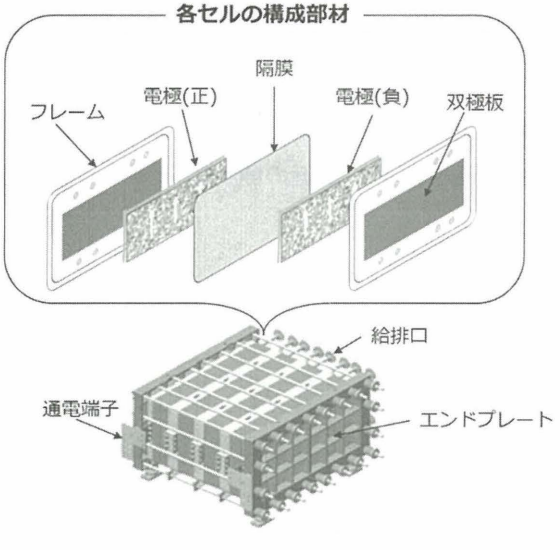


図２　セルスタックの構造、構成部材

Fig.2　Structure and materials of a cell stack.

正極：VO^{2+}（4価）＋$H_2O \rightleftarrows VO_2^+$（5価）＋$2H^+$＋e-

負極：V^{3+}（3価）＋e- $\rightleftarrows V^{2+}$（2価）

（→：充電　←：放電）

電解液は正極、負極別々に循環しており、個別に正負電極内部を通過する。充電時の活物質の価数変化は、正極上で4価から5価に、負極上では3価から2価になり、放電時はその反対の価数変化となる。充電によって生成する水素イオン（H^+）は隔膜を透過し、正負極間の電気的中性が保たれる。このように隔膜には、H^+の優れた透過性が求められるが、正負活物質イオンの透過は自己放電を引き起こすため、イオンの選択透過性が重要となる。

3. RF 電池の特徴

RF電池はその原理・構成から、下記の特徴を有する。

① 充放電はイオンの価数変化のみであり、電極自体の形態変化を伴う反応は起こらない。このため、充放電での電極の劣化は殆どなく、充放電サイクル数は原理上無制限であり、電解液は適正な管理、保守さえ行えば半永久的に使用可能である。

② 出力部（セル）と容量部（電解液）が独立しており、用途に応じて個別に出力と容量の設計が可能である。例えば、電解液及びタンクを増設することにより長時間容量用途に対応可能である。

③ 電解液は共通のタンクから各セルに供給されるため全セルの充電状態は均一である。従って、一つのセルの起電力を測定するだけで電池全体の充電状態を監視でき、定期的に各セルを完全放電させる電圧均一化制御等が不要であるため、再エネ出力平滑化等の複雑な運転にも適している。

④ 電解液は水溶液であるため不燃性であり、セルや配管等は難燃性である。このため発火のリスクが少なく、燃えにくく、電池設備を設置する際の行政手続きが簡易である。

⑤ 溶媒に水を用いていることから電位窓が狭く、起電力は2V以下と低い。

⑥ 水溶液中のイオンを活物質とするため溶解度に制限があり、エネルギー密度が他の二次電池と比較して小さい。そのため RF 電池システムの設置には大きな容積、フットプリントが必要である。

4. RF 電池の実用、実証状況

世界各国でRF電池の技術開発が活発に行われ、学会発表件数や論文数は増加しつつある。例えば、米国電気化学会における RF 電池の発表件数は、2010 年以前は殆んどみられなかったが、2012 年春 20 件程度、2018 年春 50 件近くと急速に増加している。高い公共安全性や再エネ出力平滑化用途に適合すること等の RF 電池の特長のみならず、他の二次電池、燃料電池で培われた技術ノウハウが活かせる技術的可能性も大きいと考えられる。特に米国では、米政府の支援のもと Joint Center of Energy Storage Research と呼ばれる産学官共同研究体制が構築される等、RF 電池研究と実証事業が盛んに行われている。また、オーストラリアや韓国にも RF 電池システムの製造、運用能力を有する企業が存在し、世界各国で開発競争が繰り広げられている。

当社は 1985 年に RF 電池の研究開発を開始して以来、システム運用を通じ技術確立を進めてきた[4]。近年当社が設置した主な RF 電池システムを表 1 に示す。用途は非常用電源、負荷平準化、太陽光・風力発電平滑化、設置先も需要家や電力会社等多岐にわたる。

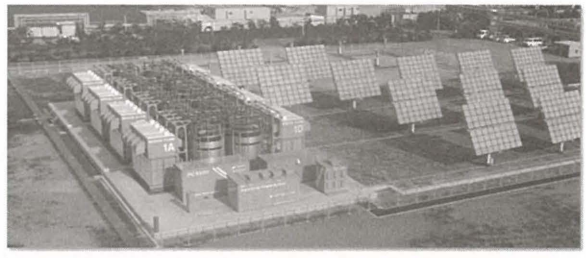
例えば、2012 年に 1MW×5h の RF 電池システムを当社内に設置し、太陽光発電システム

表 1　住友電工が設置した RF 電池システム

Table.1　RF battery systems constructed by Sumitomo Electric Industries.

設置先	用途	出力容量	竣工年
博物館	負荷平準化、非常用電源	120kW×8h	2005
電力会社	研究開発(太陽光発電併設)	100kW×4h	2005
電力会社	風力発電平滑化実証事業	4MW×1.5h	2005
事業所(当社内)	実証設備(太陽光発電併設)	1MW×5h	2012
事業所	負荷平準化、非常用電源	500kW×6h	2015
電力会社	電力系統安定化実証事業	15MW×4h	2016

RF電池システム外観



RF電池システム諸元

定格	最大出力:1MW、容量:5MWh
セルスタック	125kW x 8 (コンテナ収納)
タンク	8組 (25m³×16基)
PCS	500kW x 1面、250kW x 2面

図 3　住友電工内おける RF 電池実証システム

Fig.3　RF battery demonstration system in Sumitomo Electric Industries.

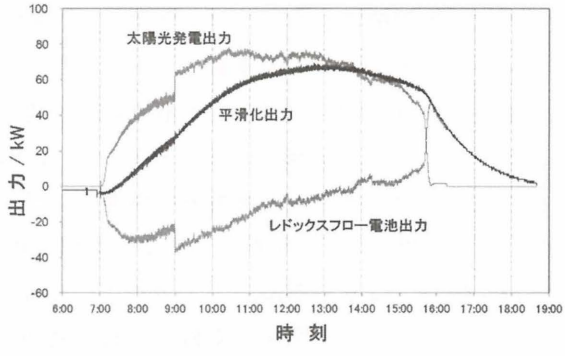


図 4　RF 電池による太陽光発電出力平滑化

Fig.4 . An example of RF battery smoothing photovoltaic power.

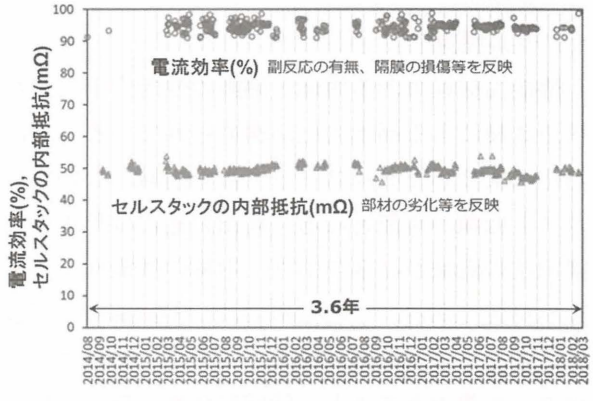


図 5 電池性能の時間推移

Fig.5　A track record of RF battery performance.

(100kW)、等との連係実証試験を行っている[5]。その外観と電池諸元を図 3 に示す。本実証試験の目的は、①RF 電池による太陽光発電出力の平滑化、②ガスエンジン設備と太陽光発電、RF 電池を

用いた夏期における受電電力のピークカット、③RF 電池、太陽光発電を用いたバーチャルパワープラント（VPP）実証やデマンドレスポンス（DR）制御、④RF 電池の長期信頼性評価等である。図 4 は①を示すデータの一例であり、RF 電池によって朝夕の急激な出力変動を緩和しているのが確認できる。また図 5 は④の試験結果として RF 電池の電池性能の年間推移を例示する。セルの内部抵抗、自己放電と副反応の有無を示す電流効率に顕著な性能低下はなく、MW 級システムにおいて設計の性能が年単位で維持されている。

V 系 RF 電池はすでに実用システムとして運用可能な技術レベルに達しているが、普及のための課題はコストダウンである。電解液タンク、セルスタック、周辺機器をすべてコンテナ内に収納するコンパクト化によって工事費とフットプリントの低減が図られており、当社でも取り組みを進めている [6]。しかし、大幅なコストダウンには RF 電池の核心部であるセルと電解液の開発が必要である。セルに関しては、性能向上による高出力化、電解液に関してはV系電解液のエネルギー密度向上と低コストプロセス開発、安価な代替活物質を使用する新規電解液開発が行われ、当社においてもこれらの開発に注力している。

5.開発動向

5.1 セル開発

機能性材料である電極と隔膜の性能向上、セル構造改良による高出力化が進められている。高出力化により必要セルスタック数を削減、ひいてはコスト低減が可能となる。高出力化にはセルの内部抵抗の低減が必要であり、電極の性能向上が必要不可欠である。この電極には、①電解液の通過性に優れる（電解液通過時の圧力損失が小さい）構造・形態であること、②反応活性・反応面積が大きいこと、③電気抵抗が小さいことが求められるが、①と②③はトレードオフの要求である。③の観点では厚みが薄く高密度な形態が導電性に優れるため好ましいが、電解液を通過させる必要性から低密度のカーボンフェルト電極が用いられてきた（図 6a）。しかし最近では、双極板に設けた

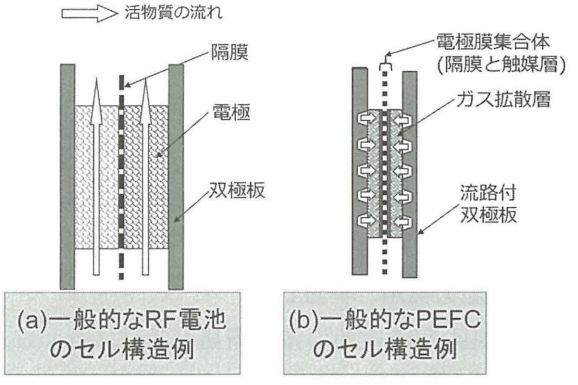


図 6　RF 電池と PEFC のセル構造の比較

Fig.6　Comparison of cell structure between RF batteries and PEFCs.

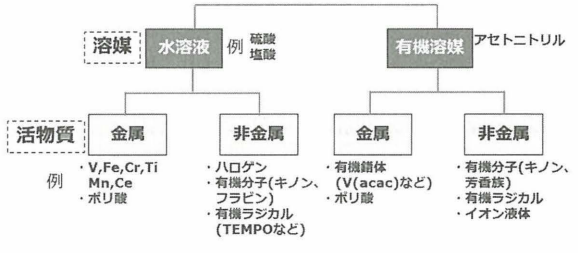


図 7　RF 電池電解液の分類

Fig.7　Classification of RF battery electrolytes.

流路を介して電極に燃料供給を行う固体高分子型燃料電池（PEFC）のセル構造（図 6b）を取り入れることで、薄肉で反応面積の大きな高密度電極を適用しても電解液透過性を両立できる検討が注目を集めている [7]。反応拡散現象を考慮し、理想的な電極の選択とそれに最適なセル構造・流路設計の研究が数多く行われている。

5.2 電解液開発

電解液開発は大別して、活物質について金属／有機分子、溶媒について水溶液系／イオン液体有機溶媒等の非水系溶液系に分類できる（図 7）。起電力、反応電子数及び溶解度はエネルギー密度を決定する重要な指標である。また、資源調達の容易さ、原料価格を考慮して活物質を選定する。

数ある活物質の中で、金属／水溶液系が初期から研究されてきた。図 8 に RF 電池でよく用いられる活物質の標準酸化還元電位を示す。実際の反応電位は用いる電極と電解液によって変動するが、水の電気分解即ち水素と酸素の反応電位はそれぞれ 0V と 1.2V 付近に存在するため、両電位を

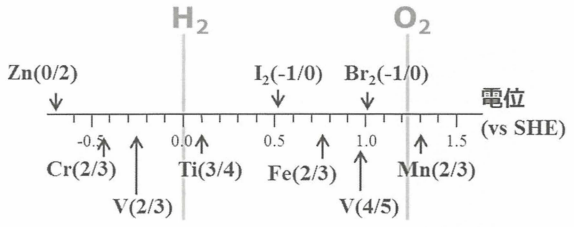


図８　主要活物質の標準酸化還元電位

Fig.8　Standard redox potential of active materials.

大きく超えない位置に反応電位を持つ金属が候補となる。溶媒は酸化物沈殿を生成しにくく導電率の大きな酸性水溶液が用いられ、正負ともに水溶液中に溶解した金属イオンを使う鉄－クロム系、バナジウム－バナジウム系等が提案されてきた。既に実用化が進むＶ系電解液では、添加剤によって高濃度化しエネルギー密度を向上させる取組も行われている[8]。当社では新規活物質としてチタン－マンガン系電解液の開発を進めている[9]。この他、亜鉛－ヨウ素系[10]等の金属の溶解析出反応を伴う活物質が近年では研究例が多い。析出反応を起こす活物質には、析出物によるセル内部の閉塞リスクを回避するセル構造が重要となる。

最近では、有機活物質／水溶液系を用いる試みが注目を集め、学会での発表件数も増加している。ハーバード大学等の研究機関で、上記の金属イオンに代わりキノン類やフラビン類、TEMPO 等有機ラジカルをはじめとする有機活物質が提案されている[11)-14)]。有機活物質に導入する官能基の種類と位置、電解液の pH によって、活物質の反応電位、溶解度及び化学的安定性が変化する。電池特性を調整できるパラメーターが多い上に、金属活物質とは異なり資源調達のリスクも小さいため、活物質探索が盛んに行われている。副反応によって活物質が分解し電池容量が低下する化学的安定性の課題もあるが、安価で高エネルギー密度の電解液が実現できる可能性を秘めている。

非水系溶媒は、起電力、溶解度向上を目的として研究されている。水溶液系では溶媒である水の電気分解によって起電力は制限されるが、非水系溶媒を用いればこの制限は緩和される。活物質にバナジウム－アセチルアセトナート錯体、溶媒にアセトニトリル等を用いた例では、2V 以上の起電力を達成している[15]。しかし一般に非水系溶媒電解液を用いると、水溶液系電解液に比べて導電率が低いため内部抵抗が高く、非水系溶媒の高起電力を活かすためには電極や隔膜の性能向上による内部抵抗低減が必要と考えられる。

電解液組成を決定する際には、正負の異なる組成の電解液を用いる２液型構成または正負同一組成の１液型構成のどちらかを選定することになる。前者の場合は正負電解液の混合を防ぐ必要があり、隔膜に高いイオン選択性が要求される。後者にはこのような制約はなく、正負極電解液を混合すれば充電前の状態にリセットできるため取り扱いが容易である。この点もＶ系が現在広く利用されている理由の一つである。先に述べたような析出系電解液では、析出物を考慮したセル構造が必要である。また、ポンプ動力損の点で、電解液粘度はシステム効率に影響を与える物性である。このように、電解液開発はセルを含むシステム全体に影響を及ぼし、RF 電池としての性能を決定付ける重要な位置づけである。

6.おわりに

本稿では、RF 電池の原理と実用化状況を示し、近年の開発動向について報告した。RF 電池は複雑な運転が可能であり、高い安全性等から電力貯蔵用蓄電池として注目され、世界各地で実証試験が行われている。すでに実用システムとして運用可能な技術レベルに達しているが、市場拡大には低コスト化が要求され、先に述べたような研究開発が活発化している。当社としても、RF 電池が再エネ導入拡大、低炭素社会実現の一翼を担えるよう取り組みを進めていく所存である。

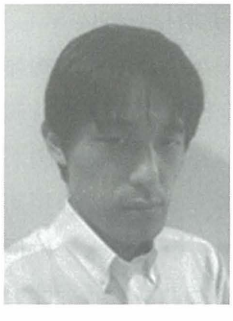
参考文献

1)　阿部祐希 他, 電気評論, 621, 57 (2015)
2)　深川文博 他, 電化第 84 回大会要旨集, 特 1M20 (2017)
3)　笹部栄一 他, 電化第 84 回大会要旨集, 特 1M23 (2017)
4)　重松敏夫, SEI テクニカルレビュー, 179, 7 (2011)

5) 柴田俊和 他, SEI テクニカルレビュー, 182, 10 (2013)
6) 矢野敬二 他, SEI テクニカルレビュー, 190,15 (2017)
7) D. S. Aaron et al., J. Power Sources, 206, 450 (2012)
8) M. Vijayakumar et al., J. Power Sources, 241 173(2013)
9) Y.R. Dong et al., ECS trans. 69 (18) 59 (2015)
10) B. Li et al., Nat. Comm., 6, 6303 (2015)
11) B. Huskinson et al., Nature, 505, 195 (2014).
12) B. Yang et al., J. Electrochem. Soc., 163(7) A1442 (2016)
13) A. Orita et al., A. et al., Nat. Comm., 7, 13230 (2016)
14) J. Winsburg et al., Adv Mate, 28, 2238 (2016)
15) T. Herr et al., J. Power Sources, 265, 317-324 (2014)

（2018 年 7 月 19 日　受理）

著者略歴



伊藤　賢一

1988 年生。2013 年東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻修士課程修了。同年より住友電気工業株式会社にてレドックスフロー電池材料の研究開発に従事。

大矢　正幸

1980 年生。2005 年名古屋大学大学院工学研究科物質化学専攻修士課程修了。2014 年より住友電気工業株式会社にてレドックスフロー電池材料の開発に従事。

董　雍容

1980 年生。2009 年大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程修了、博士（工学）。同年より住友電気工業株式会社にてレドックスフロー電池材料の開発に従事。

森内　清晃

1969 年生。1995 年大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻修士課程修了。同年住友電気工業株式会社入社。電子機器や自動車用耐熱電線，熱収縮チューブの絶縁材料開発ののち、2010 年よりレドックスフロー電池材料の開発に従事。専門は無機材料化学。

重松　敏夫

1956 年生。大阪大学大学院工学研究科応用物理学コース（修士課程）修了。住友電気工業研究部門、事業部門にて、レドックスフロー電池の技術開発業務に従事。エネルギー資源学会技術賞、電気学会進歩賞、電気材料技術懇談会優秀論文賞（2014,2018）受賞。電気学会、電気化学会 電力貯蔵技術研究会会員。専門はレドックスフロー電池。