



Title	電力貯蔵用レドックスフロー型二次電池の開発
Author(s)	徳田, 信幸; 重松, 敏夫; 出口, 洋成 他
Citation	電気材料技術雑誌. 1998, 7, p. 41-47
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/81572
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

電力貯蔵用レドックスフロー型二次電池の開発

徳田 信幸*¹、重松 敏夫*²、出口 洋成*²、伊藤 岳文*²、隈元 貴浩*²

*¹関西電力株式会社・総合技術研究所
〒661-0974 尼崎市若王寺3丁目11番20号

*²住友電気工業株式会社・電力システム技術研究所
〒554-0024 大阪市此花区島屋1丁目1番3号

Development of a Redox Flow Battery

Nobuyuki Tokuda*¹, Toshio Shigematsu*², Hiroshige Deguchi*²,
Takefumi Ito*², Takahiro Kumamoto*²

*¹: Technical Research Center

The Kansai Electric Power Company, Inc.,

11-20 Nakoji 3-chome, Amagasaki, Hyogo, 661-0974, Japan

*²: Electric Power System Technology Research Laboratories

Sumitomo Electric Industries, Ltd.,

1-1-3 Shimaya, Konohana-ku, Osaka, 554-0024, Japan

The Kansai Electric Power Co. and Sumitomo Electric have been jointly developing a Redox Flow battery, a type of storage battery used for load-leveling purposes. In 1989, a 60kW-class system using iron/chromium electrolyte was constructed and subsequently tested for about five years, achieving 1,819 charge/discharge cycles compared to the target of 1,500 cycles. Then a battery using vanadium electrolyte to provide a greater electromotive force than the conventional iron/chromium electrolyte was developed in order to achieve greater compactness and to reduce application costs. This battery was evaluated using a 20kW-class battery to perform 13,342 charge/discharge cycles, and satisfactory results were obtained. Last year a 450kW system as the basic unit for practical implementation was installed at the Kansai Electric Power Company's Tatsumi substation, where the system is currently being tested (241 charge/discharge cycles as of September 1997). This report covers the principles and configuration of the Redox Flow battery, the test results of the 20kW-class battery, and the 450kW system.

キーワード：レドックスフロー、二次電池、電力貯蔵、バナジウム

1. はじめに

近年、電力需要の年負荷率は年々低下し、発電設備及び送電設備の効率的な運用の必要性から負荷平準化を目的とした電力貯蔵用電池への期待が高まっている。

我々は、1985年から電力貯蔵用新型二次電池の一種であるレドックスフロー型二次電池の開発を進めてきた。1986年に10kW級システムを試作・評価を行い、さらに、1989年には、60kW級システムを関西電力(株)巽変電所構内に設置し、6.6kV実系統と接続した実証試験を約5年間実施した。このシステ

ムでは、目標充放電1,500サイクルに対し、1,819サイクル運転試験を行い、目標を達成することができた。

一方、実用化の観点から、さらにコンパクト化・低コスト化を図るために、それまでの鉄クロム電解液より起電力が高いバナジウム電解液を用いた電池の開発・評価を行った。本報告では、レドックスフロー型電池システムの原理・構成、20kW級電池システムでの運転試験結果、平成8年に関西電力(株)巽変電所構内に設置した実機の基本ユニットと考える450kWシステムの設計、試験状況、さらに今後の実用化の見通しについて報告する。

2. 電力貯蔵技術の必要性

我国の電力需要は夏期ピークの尖鋭化によって、年負荷率（年平均電力／最大3日平均電力）は50%台にまで低下し、この傾向は今後も継続するものと予想される。加えて、電力需要の昼夜間格差についても最大電力の伸びに伴い、拡大傾向が続いており、都市における夏期の深夜率（日間最小負荷／日間最大負荷）は、約40%にまで落ち込んでいる。

一方、電力需要は、全てに省エネルギーが進んでいる中で、国民のライフスタイルが変化し、利便性や快適性の高い電力をより多く消費する傾向にあり、2005年に向けて年率2%程度の着実な増加が予想されている。

しかし、このように需要が着実に伸びていく中で、大規模電源開発のリードタイムの長期化や立地地点の遠隔化など、供給力確保を妨げる要因が顕在化しつつある。このような状況において夜間等の低負荷時に電力を蓄え、昼間の高負荷時に放出する負荷平準化技術が重要になってきており、需要中心地やその近辺に分散配置出来る電力貯蔵用電池技術の実用化が期待されている。また、電力貯蔵用電池には、負荷平準化に加え、停電の防止や電圧・周波数調整といった電力システムの信頼性を向上させる役割も期待できる。

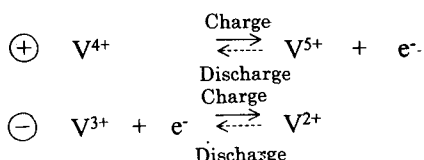
さらに、電力貯蔵用電池を需要家となる工場・ビル等に設置した場合には、安価な夜間電力使用による電気料金面でのメリットが得られる他、非常用電源、瞬停防止（UPS機能）機能を付加することも可能である。

3. レドックスフロー型電池の原理・特長

3.1 レドックスフロー型電池の原理

レドックスフロー型電池の構成を図1に示す。正、負極の電解液としてバナジウム等の金属イオンを溶解させた酸性水溶液を用いる。正、負極の電解液は、各々のタンクに貯蔵され、電池セルへとポンプで送液循環される。電池セル内で充放電時に生じる反応は、次式で表される。

（バナジウム電解液の場合）



3.2 特長

レドックスフロー型電池には、下記のような特長がある。

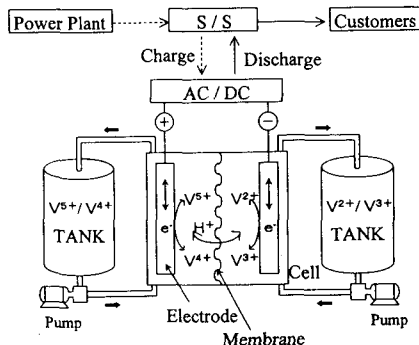


図1 レドックスフロー型二次電池の構成
Fig.1 Configurations of a Redox Flow Battery

(1)原理が単純で長寿命である。

活物質として電解液中の金属イオン（例えばバナジウム等）を用いており、電池反応は電解液中のこの金属イオンの価数変化のみであるため、固体活物質を使う他の電池で見られるような活物質の脱落や電析等の寿命阻害要因が無い。

また、常温動作であるため、温度による電池素材の劣化促進作用等が少ない。

タンク、ポンプ、配管については、化学プラント等で一般的に使用されているものが使用可能であり、既存技術として数多くの実績がある。

(2)待機損失がなく、起動が早い

充電された電解液は正、負極別々のタンクに貯蔵されるため、長期間停止しても自己放電が無い。また停止中は、補機動力も不要である。

長期停止からの起動は、ポンプおよび交直変換器の起動だけであるため、数分以内で起動が可能である。

(3)設置レイアウトの設計が容易である。

セル（電池出力部）とタンク（電池容量部）が分離可能な構造であるため、セル部とタンク部を別々にレイアウト可能で、例えば地下にタンクを埋設することも可能である。さらに、必要出力、必要容量の各々に対して、容易に設計変更が可能であるため、例えば、出力が同じで、容量のみ2倍にしたい場合は、タンクのみ大きさを2倍に変更すれば良い。

(4)保守管理が容易である。

各電池セルには、同じタンクから電解液（活物質）が供給されるため、各電池セルの充電状態は同一であり、均等充電などの特別な作業が不要である。また、常温動作であることから、

保守管理が容易である。

(5)防災性に優れる。

電解液が比較的安全であるため、トラブル時の環境安全性に優れる。

(6)リサイクル性に優れる。

発電所からの廃バナジウムが利用可能である。特に、今後、世界的に使用が予定されているオリノコータルには、通常の重油より3～5倍多くバナジウムが含まれており、この廃バナジウムの利用が可能である。

電池に使用した電解液は、半永久的にリサイクル可能である。

4. 開発目標

開発目標は、揚水発電同等以上の機能、経済性となる観点から次の通りに定めた。

- ①効率：総合エネルギー効率70%以上
(補機、交直変換器損失含む)
- ②耐用：充放電1,500サイクル(10年)以上
- ③大容量化：MW級
- ④経済性：20万円/kW(揚水発電同等)以下

5. レドックスフロー型電池の要素技術

電池の単セルは、図2に示すように、隔膜によって隔てられた正極および負極から構成される。

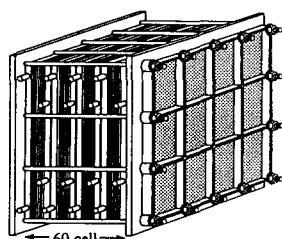
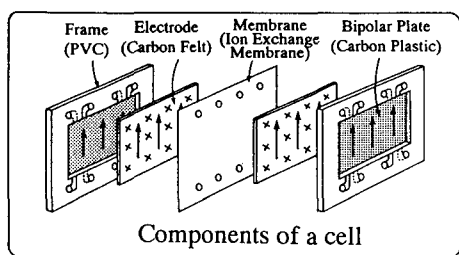


図2 電池セルスタックの構成
Fig.2 Construction of a Cell Stack

実用の電池セルは、高電圧を得るため、単セルを双極板およびフレームを用いて直列に積層しており、その構造体をセルスタックと称している。実際に電池システムを組み上げる場合は、複数個のセルスタックを直列・並列に組み合わせ、所要の出力を得ている。

なお、電解液は、酸性水溶液であるため、電解液に接する部材は耐腐食性を考慮して非金属材料で構成される。

5.1 電極

電極は、以下の様な性能が必要である。

- ①電極反応の活性化
- ②耐酸性
- ③電解液送液時の低圧力損失

これらの条件を満たすため、電極として、電極表面を活性化させたカーボンフェルトを使用している。

5.2 隔膜

隔膜には、以下の様な相反する機能が要求される。

- ①正負極の活物質(バナジウムなどの金属イオン)の隔離機能
- ②電池内での電荷担体(水素イオン)の透過機能

①の隔離性能が十分でなければ隔膜を通して自己放電が起こり、②の透過機能が十分でなければ電池の内部抵抗が増え、電池性能が低下する原因となる。

電池性能を向上させるためには、隔離性能を低下させずに、隔膜抵抗を低減させることが重要である。また、膜の寿命についても十分考慮する必要がある。これらの条件を満たす高性能イオン交換膜を開発し、使用している。

5.3 双極板・フレーム

双極板は、電解液通路穴を設けたフレームと一体構成される。双極板には、電解液を通さず、電気のみを通す性質が必要であることから、プラスチック(液不浸透性)に電気導電性のあるカーボンを練り込んだプラスチックカーボンを開発し、使用している。

フレームには、コスト低減、耐酸性等から硬質塩化ビニルを使用している。

5.4 電解液

電解液は、金属イオンを溶解させた酸性水溶液が用いられ、我々は、これまでに、次のような電解液について検討を行ってきた。

- ①鉄クロム電解液(鉄イオン・クロムイオン混合塩酸水溶液)

②バナジウム電解液（バナジウムイオン硫酸水溶液）

現在は、電池性能、コンパクト性等に優れていることからバナジウム電解液を用いたシステムの開発を行っている。

6. 20kW級電池システムの試作・試験

先述したセルスタックは、実用システムの最小電池ユニット（出力約20kW）である。このセルスタックを用いて、バナジウム電解液を用いたレドックスフロー型電池の長期安定性を実証するため、長期充放電試験を実施した。

20kW級電池の仕様を表1に、試験結果を図3に示すが、約2年間運転を行い、実用目標1,500サイクルを大幅に上回る充放電13,342サイクルまで運転試験を実施した。この間、この電池の効率の変化については、電圧効率が緩やかに低下しているが、電池効率（エネルギー効率）80%以上で問題ないことを確認した。電池容量については、1,500サイクル時には、初期から16%の低下が見られたものの、鉄クロム電解液の場合と比較して、容量低下率は1/25程度と少なく、安定しており、設計時にタンクサイズを大きくし、電解液量を

表1 20kW級電池の仕様
Table 1 20kW-class battery specifications

Test items		Constant Current 1,000A
Battery efficiencies	Coulombic efficiency	96.7%
	Voltage efficiency	85.1%
	Energy efficiency	82.3%

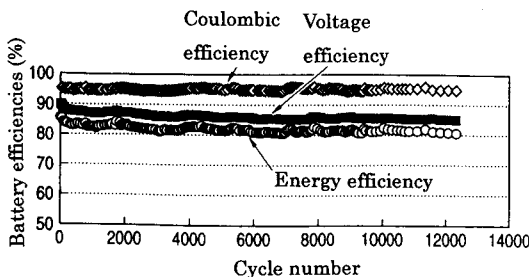


図3 20kW級電池の長期試験結果
Fig.3 20kW-class battery cycle life test

増加しておけば、電解液の容量回復システムを常設する必要はないと考える。また、電解液の調整が必要になった際は、現地で容易に回復操作が可能であることも検証できた。

7. 450kW電池システムの製作・実証試験

現在、最小電池ユニットを用いて、実規模システムの基本ユニットと考える450kWシステムを開発し、関西電力の実系統と連系した充放電試験を実施している。

7.1 450kWシステムの設計

電力貯蔵用電池を電力系統に接続して負荷平準化等の目的で運用するには、電池にはMW級以上の規模が要求される。レドックスフロー型電池の規模を大きくする場合には、タンクの規模を大きくし、タンクから電解液を供給されるセルスタックの数を多くし、さらに多数のモジュール電池を接続する事になる。今回の450kWシステムでは、これらの大規模化技術を確認することを目的としている。

レドックスフロー型電池の大規模化の際に最も懸念される事項は、セル直列数を増加させることによりシャントカレントと呼ばれる漏れ電流による損失が増大することである。

ここで、シャントカレントとは、各電池セルが、共通のタンクから並列に電解液を送液循環されているため、この電池セルの電位差に応じて電解液を通じて流れる自己放電電流のことである。（図4参照）

このシャントカレント低減のためには電解液を流す配管を細長くして電気抵抗を増加させればよいが、配管を細長くすると電解液を送液循環するためのポンプ動力損失が増大する。このトレードオフの関係を考慮し、各々の損失の和が最小となるような構成に設計した。シャントカレントのシミュレーション結果を図5に示す。図4の枝配管の抵抗RA(Ω)、幹配管RD(Ω)とした結果である。さらに今回のシステムでは、この結果とポンプ動力損失を考慮し、RA=110Ω、RD=15Ωとした。

モジュール構成については、先ほど説明した20kW電池（単セルスタック）を2直列×4並列として構成したものを1モジュール（正負極タンクは各々1台）とし、450kWシステムはこの電池モジュールを3直列にすることで構成した。

電気設備としては、電池以外に、交直変換装

置、ポンプシステム、監視システム、保護リレーシステムを製作した。450 kW電池システムは6.6 kV実系統と接続して充放電を行うため、系統連系技術が要求される。特に交直変換装置については系統連系技術要件ガイドラインに従い、保護リレーの取付け、高調波の抑制等を行った。監視盤については、夜間等の無人運転時に故障が発生しても、安全に電池システムを停止し、系統への被害の波及を防止するような設計とした。

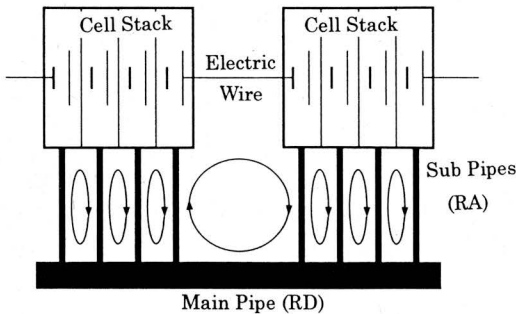


図4 シャントカレント説明図
Fig.4 About shunt current

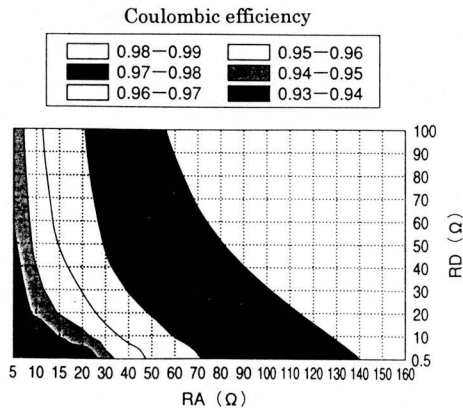


図5 シャントカレントシミュレーション結果
Fig.5 Results of shunt current simulation

450 kWシステムの仕様を表2に、外観を写真1に示す。

7.2 450 kWシステムの性能試験

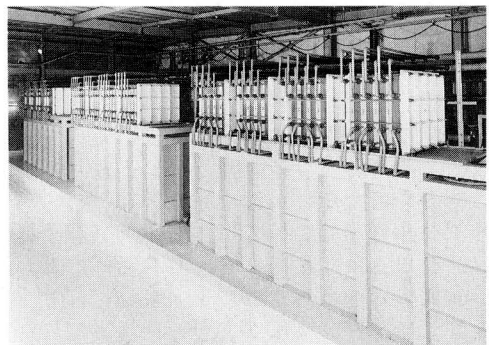
電気設備の基本的な機能試験として、絶縁抵抗測定、絶縁耐力試験、保護リレー動作試験、交直変換装置の負荷遮断試験、温度上昇試験を行い、良好な結果を得た。

450 kWレドックスフロー型電池の初期性

表2 450 kWシステムの仕様
Table 2 450kW battery specifications

DC Output	450 kW
Battery Capacity	900kWh (450 kW×2 hours)
DC Voltage	Av. 450V
DC Current	Av. 1,000A
Cell Stack	1 module : 4 stacks parallels×2 series 3modules series 24 cell stacks (1,440cells)
Electrolyte	Vanadium 1 mol/Litter Sulfuric acid solution

写真1 450 kWシステムの外観
Photo 1 450kW-class battery system



能の一例として、表3に、定電流モードでの充放電試験結果を示す。

電池本体の効率（電池の直流端）は、各電池セルスタックの効率を反映し、またシステムとして設計上見込んでいたシャントカレントロスおよびポンプ動力ロスにほぼ収まっていることが確認できた。

この結果、交直変換装置、ポンプを含めた総合エネルギー効率（交直変換装置の交流端）については、交直変換装置の効率を充放電時各々95%と仮定した場合に、開発目標の70%以上が得られることがわかった。

表3 450 kWシステムの初期性能例
Table 3 A example of 450kW system test result

DC Output	18.8 kW
Max Battery Capacity	18.8 kW×30 min.
DC Voltage	75.2V
DC Current	250A
Electrode Area	5,000cm ²
Number of Cells	60 cells
Electrolyte	Vanadium 1 mol/Litter Sulfuric acid solution

現在、充放電サイクル運転試験を実施中であり、これまで目標の1/6である241サイクル(H8/9月末現在)に達し、諸効率、容量とも安定した結果が得られている。今後運転試験を実施し、目標1,500サイクルの検証を行う予定である。

8. 実用化の見通し

今後の実用化を考える場合に、システムの信頼性の検証と共にコンパクト化とコストダウンが重要な課題である。この見通しについて述べる。

8.1 システムの信頼性の検証

これまで60kWシステムで5年間運転、20kWシステムで2年間運転を行い、システムの信頼性を評価してきた。

まず、電池の寿命について、充放電のサイクル数による寿命(サイクル寿命)と耐用年数による寿命を考えなければならない。

サイクル寿命については、60kW級システム(鉄クロム系)にて1,500サイクル以上、20kW級電池(バナジウム系)にて、13,342サイクルの実績があり、原理的には制約はないと考えている。

耐用年数は、60kW級システムで約5年の実績がある。使用素材(電極、隔膜等)については高温電解液での加速寿命試験結果より、15年以上の寿命と推定している。電解液については再調整を行えば理論的には半永久的に使用可能である。タンク、配管、ポンプ等のプラント部については、既存技術として数多く実績があり、20年以上の耐用年数があると考えている。

8.2 コンパクト化とコストダウン

(1) コンパクト化

レドックスフロー型電池は、活物質に液体を用いているため、理論エネルギー密度は小さい。電解液を鉄クロム電解液からバナジウム電解液へ変更したこと、セルスタックの高出力化等の技術開発により大幅なエネルギー密度の向上つまりコンパクト化が進んだ。

しかしながら、電池スペースの大半は現在電解液が占めており、電解液の理論エネルギー密度は電解液中の活物質であるバナジウムイオンの濃度で決まっている。今後のコンパクト化のための技術課題は電解液中のバナジウムの高濃度化と考えている。

(2) コストダウン

製造コストは、60kWシステム製作時は約200万円/kWであったが、電池材料の見直し、バナジウム電解液の採用などで、今回の450kWシステムの製造コストは、単品の試験システムであるにもかかわらず、電池本体で約50万円/kWで製作できることを実証した。変電所設置対象の場合の限界建設コストは既存の電力貯蔵技術である揚水発電をベースに考えた場合に一般に20万円/kWレベルと言われているが、今後の技術開発と量産化により十分達成できる見通しである。

9. おわりに

バナジウム電解液を用いて、20kW級電池で長期充放電試験を実施した。充放電13,342サイクルと目標1,500サイクルを十分に達成することができた。この間の効率については、変化も少なく良好な結果であった。これらの成果を基に、平成8年度に、実用化を想定した実規模システムの基本ユニットと考える450kWシステムを製作し、実系統に接続した実証試験を開始した。現在、累計241サイクルまで運転を行っており、さらに継続して、長期性能を含めた種々の特性について測定を行う予定である。また今後このデータから、実用化規模電池の設計等を行うと共に、さらなるコストダウンを中心とする技術開発を進め、実用化を推進したいと考えている。

参考文献

- (1) 徳田、重松、出口、伊藤、隈元：レドックス・フロー型二次電池の開発、エネルギー資源学会第16回研究発表会8-2(1997)
- (2) 徳田、重松、出口、伊藤、隈元：レドックス・フロー型二次電池の開発、SEIテクニカルレビュー第51号pp94-99(1997)

(1997年12月1日受理)



徳田 信幸

昭和26年2月4日生。昭和49年3月立命館大学電気工学科卒業。同年4月関西電力株式会社入社。現在に至る。電力貯蔵用電池の開発に従事。電気学会会員。



伊藤 岳文

昭和42年10月15日生。平成5年3月大阪大学大学院工学研究科博士前期課程修了。同年4月住友電気工業株式会社入社。現在に至る。レドックスフロー電池の開発に従事。



重松 敏夫

昭和31年12月2日生。昭和57年3月大阪大学大学院工学研究科修士課程修了。同年4月住友電気工業株式会社入社。現在に至る。レドックスフロー電池の開発に従事。電気学会会員。



隈元 貴浩

昭和43年11月20日生。平成4年3月大阪市立大学電気工学科卒業。同年4月住友電気工業株式会社入社。現在に至る。レドックスフロー電池の開発に従事。電気学会会員。



出口 洋成

昭和41年11月22日生。平成3年3月東京大学大学院電気工学専攻修士課程修了。同年4月住友電気工業株式会社入社。現在に至る。レドックスフロー電池の開発に従事。電気学会会員。