

Title	チタンーマンガン系レドックスフロー電池の部材開発			
Author(s)	川越, 吉恭; 大矢, 正幸; 董, 雍容 他			
Citation	電気材料技術雑誌. 2022, 31(1), p. 5-11			
Version Type	VoR			
URL	https://doi.org/10.18910/89733			
rights				
Note				

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

# チタン-マンガン系レドックスフロー電池の部材開発

## 川越 吉恭、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

## Material development of titanium-manganese redox flow batteries

Yoshiyasu KAWAGOE, Masayuki OYA, Yongrong DONG, Kiyoaki MORIUCHI, Toshio SHIGEMATSU

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

Redox flow batteries are suitable for large-capacity energy storage in principle and for applications in combination with renewable energy. However, thorough cost reduction is a challenge for their full-scale introduction. Therefore, we have developed a titanium (Ti) -manganese (Mn) electrolyte as an inexpensive electrolyte. In the electrolyte development, we found that the presence of Ti ions (IV) in the Mn electrolyte suppressed the disproportionation reaction of Mn ions (III) and the particle growth of  $MnO_2$  precipitation. In the electrode development, we found carbon electrode materials with excellent oxidation durability and reactivity. We optimized the surface treatment conditions of the carbon electrode to obtain a high energy-efficiency of 83.2% in Ti-Mn electrolyte. Then, we confirmed that 10 kW-class cells using the developed material could provide long-term stable charge-discharge for more than 140 cycles at an energy density of more than 14 kWh/m<sup>3</sup>.

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、マンガン、チタン、電極

1. はじめに

近年、カーボンニュートラルに向けた対応が、 世界的な潮流となっており、脱炭素社会の到来に 向け、再生可能エネルギー(再エネ)の導入が急 速に進んでいる。我が国においても、2050年カー ボンニュートラルの実現が宣言され、今後さらな る再エネ導入が拡大することが想定される。しか し、再エネのほとんどは天候に依存する発電であ り、出力が不規則に変動するため、電力系統に大 量に導入されると余剰電力発生および出力変動が 起こる懸念がある。

系統安定化対策のひとつとして期待されてい るのが大容量蓄電池である<sup>1)</sup>。レドックスフロー (RF) 電池は、大規模化に適しており、発火物を用 いない安全性や不規則な運転にも適していること から、電力系統用に最適な蓄電システムとして世 界中で開発が加速している。

一方で、RF 電池の本格的な導入には、コスト低 減が重要な課題である。

我々は、原理的に固体粒子の析出が起こり循環 系を用いる RF 電池には適用が困難であった、安 価な金属イオンであるマンガン (Mn) イオンを用 いた、チタン (Ti) /Mn 系電解液の開発を進めてい る。今回、電極部材開発により、10kW 級システム で長期的に安定して充放電を行えることを確認し たので報告する。

#### 電気材料技術雑誌 第31巻第1号 J. Soc. Elect. Mat. Eng. Vol.31, No.1 2022

#### 2. RF 電池の原理と特徴

RF 電池の原理と構成を図1に示す。RF 電池は エネルギー変換を行うセル、その化学エネルギー を蓄える電解液を循環・貯蔵するポンプ、配管や タンクなどで構成される。電解液をタンクからセ ルに供給し、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 変換装置を介して連系される。

セルは、正負の電極、正負を隔てる隔膜、多数 のセルを直列接続するための双極板で構成され、 実用的な電圧まで昇圧するため直列接続したもの をセルスタックと称する(図2)。双極板には流路 を設けており、流路を通じ電極内部に電解液が供 給される。RF 電池の特徴として、出力(kW)と 容量(kWh)が独立に設計可能なため大容量化が 容易、応答速度が速い、原理的に充放電サイクル 寿命が長い、発火性がなく安全、電池の充電状態 を常時正確に管理できることなどが挙げられる。 電解液量を増やし容量を増やすと、容量あたりの システムコストが低減されるため、系統連系用の 大容量・長時間用蓄電池として適している。一方、 電解液の溶解度の制約のため、リチウムイオン電 池などに比べ単位体積あたりのエネルギーが小さ いため、電気自動車のような小型移動設備の用途 には向かない。

### 3. 開発動向

RF 電池システムは大まかに、電解液、セルスタ ック、循環システムに分けられるが、ここでは電 解液とセルスタックの開発動向を紹介する。



図 2 セルスタックの構造、構成部材 Fig. 2 Structure and materials of a cell stack.

#### 3. 1. 電解液

電解液は、酸化還元反応を行うイオン性活物質 を、溶媒に溶解させた電気伝導性を持った溶液で ある。RF 電池の電解液を大別すると、活物質につ いて無機/有機物質、溶媒について水溶液系/イオ ン液体や有機溶媒等の非水系溶液系に分類できる (図 3)。

原理上、様々なイオン、溶媒の組み合わせが可 能であるが、起電力や溶解度が大きく、安全で安 価であることが望まれる。また、活物質や溶媒の 分解など、副反応が少ないことが好ましい。

活物質に無機物質を用いた水溶液系は初期から研究されてきた。1970年代にNASAや産総研において鉄/クロム系を初めとする金属イオンについて基礎研究が始められた。日本では1980年代に鉄/クロム、亜鉛/臭素、亜鉛/塩素の3種類のRF電池が開発された。負極に亜鉛を使う系には、他にも亜鉛/セリウム、亜鉛/鉄などがある。また、正負で同一活物質を用いた鉄/鉄、バナジウム/バナジ



Fig. 1 Principle and configuration of a RF battery.



Fig. 3 Classification of RF battery electrolytes.

ウムがある。硫酸や塩酸など無機溶媒の水系電解 液は、電気伝導度が高く、活物質イオンの反応速 度が非常に速いという利点があるが、水の電気分 解が発生するため、起電力が 1.5 V 程度しか得ら れない。図4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<sup>2),3)</sup>。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、水素と酸素の反応電位はそれぞれ 0 V と 1.2 V 付近に存在するため、両電位を大きく超えない 位置に反応電位を持つ活物質が候補となる。





これに対し有機物を溶媒とする非水系電解液 は、水の電気分解の制約がなく、高い起電力が得 られるため、近年、活物質に有機分子を用いた研 究が活発となっている<sup>4)</sup>。有機活物質は官能基の 種類や位置などを自由に設計でき、溶解度、反応 性、安定性を制御可能である。一方、有機溶媒の 電気伝導性が低いため電池の内部抵抗が高く、高 濃度化した際、安定性を担保できず、実用には至 っていないのが現状である。

現在、世界的に主流となっているのは正負極と もにバナジウムイオンを用いた水電解液系(V/V 系)である。V/V系は正負の活物質が同一なため 隔膜を通じた混合による電池容量低下が生じない ことや副反応が少ないことなどの利点がある。当 社も、電力系統で運用されている大容量設備とし て、経済産業省の実証事業で北海道電力株式会社 に設置された 15 MW/60 MWh の設備を実用化し ている<sup>9</sup>。

一方で、バナジウムは希少金属であり、資源市 場は小さいため、需給バランスが崩れると価格は 大きく変動する。また、資源は偏在しており、調 達リスクが大きい。

#### 3.2.セルスタック

セルでは、電解液中の活物質が、電気化学反応 によって充放電される。適用する電解液の活物質 濃度、粘度、反応性等を考慮し、電極や隔膜材料 を選択し、構造が設計される。コスト低減には、 セルスタック数を低減するため高出力化が求めら れ、内部抵抗が小さく、電解液通液時の圧力損失 が小さいことが必要である。

電極には、一般に炭素材料が用いられ、電気化 学的な比表面積が大きく、電気伝導性が高く、耐 久性が高いという利点がある。しかし、溶媒や活 物質に合わせて、表面処理を適切に行わなければ、 反応活性は低下してしまう。V/V系での電極開発 では、金属および金属酸化物の担持、カーボンナ ノチューブなどナノカーボンの担持、熱酸化、電 気化学的処理、酸/アルカリ処理などが検討されて いる<sup>の</sup>。

隔膜は、正負極の活物質の隔離および、電池内 の電荷キャリア(プロトンなど)の透過機能が求 められるため、一般的にはイオン選択性を持った 膜が用いられる。正負極で異なる活物質を用いる 場合は、隔膜を通して活物質が混合する恐れがあ り、その影響による容量低下を抑制するため、正 負極活物質を混合した1液型組成も開発されてい る。

これらの材料開発と並んで重要なのが、流路で ある。効率的に電極へ電解液を供給する流路が求 められ、活物質の特性に応じて、さまざまな構造 が提案されている。これまで、電解槽の技術を元 に、電極内に強制的に通液させるフロースルー構 造が用いられてきた。近年では、ガス供給を行う 固体高分子燃料電池 (PEFC) セル技術を取り入れ、 双極板に流路を設けることで、薄肉で反応性が高 い電極を用いても、低圧力損失で電解液を供給す る新たな構造が提案されており<sup>の</sup>、セルスタック の高出力化が図られている。

#### 4. Ti/Mn 系電解液

#### 4. 1. 動作原理と製品化課題

我々は、安価で汎用金属である Mn、Ti に着目 し、これらを活物質として用いた電解液を開発し

#### 電気材料技術雑誌 第31巻第1号

J. Soc. Elect. Mat. Eng. Vol.31, No.1 2 0 2 2

ている。

Ti/Mn 系電解液の電池反応式を下記に示す。

負極反応:  $Ti^{3+} + H_2O \leftrightarrow TiO^{2+} + 2 H^+ + e^-$ (E° = 0.1 V vs. SHE) 正極反応:  $Mn^{3+} + e^- \leftrightarrow Mn^{2+}$  (E° = 1.51 V vs. SHE) 全反応:  $Ti^{3+} + Mn^{3+} + H_2O \leftrightarrow TiO^{2+} + Mn^{2+} + 2 H^+$ (△E° = 1.41 V)

不均化反応: 2 Mn<sup>3+</sup>+2 H<sub>2</sub>O ↔ Mn<sup>2+</sup>+MnO<sub>2</sub>+4 H<sup>+</sup>

硫酸水溶液中での起電力は1.41Vと水系電解液 としては高く、安価な電解液として期待出来る。 しかし、正極で充電した Mn<sup>3+</sup>イオンは水溶液中で は不安定であるため、充電時に不均化反応によっ て固体粒子である二酸化マンガン (MnO<sub>2</sub>)の析出 が原理的に発生する。生成した MnO2 粒子は、タ ンク内で次第に凝集および沈殿し、充放電電池容 量の低下やセルスタックの詰まりの原因となる可 能性があり、MnO2粒子の生成および凝集の抑制を 行う必要がある。Mn<sup>3+</sup>イオンを安定化するには、 ①溶液中のプロトン濃度を高める、②溶液中の Mn<sup>2+</sup>濃度を高める、③Mn<sup>3+</sup>イオンの錯体形成が挙 げられる<sup>8)</sup>。①②の方法を取ると、Mn<sup>3+</sup>の高濃度 化が難しいため、エネルギー密度は低くなる。ま た、③は強い金属錯体形成によって Mn<sup>3+</sup>を安定化 すると、反応活性が低下する懸念がある。

電極材料の課題として、正極 Mn<sup>3+</sup>イオンの酸化 力が高いため、正極電極には汎用の炭素材料を用 いると耐久性が不十分であることが挙げられ、酸 化耐性に優れ、かつ反応性に優れる電極材料の開 発が必要である。

我々は、正極の活物質である Mn 電解液に負極 の活物質である Ti 電解液を混合することにより、 MnO<sub>2</sub>粒子の析出が抑制されることを発見した。Ti と Mn を混合した電解液を用いて MnO<sub>2</sub> 析出量、 析出形態および電池特性の調査を行った。

#### 4. 2. Ti/Mn 系電解液の基本特性

本研究で評価した電解液を表1に示す。電解液は、MnSO4、TiOSO4、硫酸と脱イオン水で調製した。

表1 電解液の濃度

Table 1 Concentration of each element in electrolyte.

電解液	T i <sup>4+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
	$[mol dm^{-3}]$	$[mol dm^{-3}]$	$[mol dm^{-3}]$	[mol dm <sup>-3</sup> ]
Ti 0%	0	1.0	3.0	4.0
Ti 25%	0.25	1.0	3.0	4.25
Ti 50%	0.50	1.0	3.0	4.5
Ti 70%	0.75	1.0	3.0	4.75
Ti 100%	1.0	1.0	3.0	5.0
Ti 1.5M	1.5	1.0	3.0	5.5

Ti<sup>4+</sup>イオンの影響を調べるため、Ti<sup>4+</sup>濃度を 0、 0.25、0.5、0.75、1.0 mol dm<sup>-3</sup> (M) とした試料を調 製した。Mn 濃度は 1.0 M に固定し、遊離硫酸濃度 は 3.0 M に固定した。全 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> が完 全に解離すると仮定した場合の、溶液中の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イ オンの全量に相当する。遊離硫酸濃度は、Ti<sup>4+</sup>イオ ンと Mn<sup>2+</sup>イオンがそれぞれ 1 つの SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンと 結合している条件下を想定したものである。それ ぞれの電解液を Ti0/25/50/75/100%、Ti1.5 M と呼ぶ こととした。

(1) MnO<sub>2</sub> 析出量<sup>9)</sup>

電解液を Mn<sup>3+</sup>濃度 0.5 M に充電し、25℃1 週間 静置したところ、一部のサンプルでバイアル瓶の 底に沈殿が観察された。各電解液の上澄みを誘導 結合プラズマ発光分光分析 (ICP-OES) で分析し、 Mn イオン濃度について初期濃度との差異を評価 した。この差異は、析出物量に相当する。結果を 図 5 に示す。Ti<sup>4+</sup>イオン濃度の増加に伴い、沈殿物 の量が大幅に減少することを確認した。また、 Ti75%および Ti100%の試料では、析出物量はゼロ まで減少した。このことから、Ti<sup>4+</sup>イオンは Mn<sup>3+</sup> イオンの不均化反応を大きく遅らせる効果がある



Fig. 5 Decrease in Mn concentration of the electrolytes.



図 6 MnO<sub>2</sub> 析出物の SEM 像

Fig. 6 SEM images of precipitated MnO<sub>2</sub>. (a) Ti 0%,
(b) Ti 25%, (c) Ti 50%, (d) Ti 75%, (e) Ti 100%

ことを確認した。

(2) MnO<sub>2</sub> 析出形態<sup>9)</sup>

電解液を Mn<sup>3+</sup>濃度 0.9 M に充電し、25℃1 週間 静置したのち、生成した MnO<sub>2</sub> 析出物の形態を走 査電子顕微鏡 (SEM) により調査した。結果を図 6 に示す。Ti0%と Ti25%の試料では、析出物の粒 径は 1000 nm 以上であったが、Ti50%、Ti75%、 Ti100%の試料では、粒径が 100 nm 以下の微粒子 であり、Ti<sup>4+</sup>イオンは MnO<sub>2</sub>粒子径をより小さくす ることを確認した。

(3) 電池特性 10)

Ti1.5 M の電解液を用いて、電極面積 9 cm<sup>2</sup>のセ ルで、電流密度 50 mA/cm<sup>2</sup>の定電流充放電を行っ たところ、エネルギー密度 23.5 kWh/m<sup>3</sup>が得られ、 V/V 系同様のエネルギー密度が得られることを確 認した。また、Mn イオンの反応電子数は 1.35 M に相当し、Mn イオンの 2 電子反応を利用可能で あることを示している。

(1)(2)(3)の結果から、Ti<sup>4+</sup>イオンの存在によっ て、Mn<sup>3+</sup>の安定性が増加し、さらにMnO<sub>2</sub>が微粒 化することによって、フロー電池として利用可能 であることを発見した。一方、電流密度は実用的 な電池より低いため、電池の内部抵抗を低減する ことで電池性能向上を図る必要があった。また、 正極電極の炭素電極に腐食が観察されたことか ら、耐久性を向上させる必要があった。

#### 5. 電極部材開発

#### 5. 1. 開発方針

電池の内部抵抗は、「電極や双極板、隔膜の電気

#### 論文:チタン-マンガン系レドックスフロー電池の部材開発

抵抗を表す①導電抵抗」と「充放電反応の起こり やすさなど電気化学的な特性を表す反応抵抗」に 分かれ、さらに反応抵抗は「電極表面のイオンの 反応性による②電荷移動抵抗」「イオン供給性を表 す③拡散抵抗」によって決まる。各成分の抵抗低 減の方策として、①導電抵抗は電極の電子伝導性、 隔膜のプロトン伝導性を向上させる、②電荷移動 抵抗は耐久性を損なわず、反応面積を増大させる、 ③拡散抵抗は電極内部における活物質の速やかな 供給と排出が挙げられる。正極電極において、反 応性と耐久性はトレードオフの関係であるため、 抵抗低減の鍵となるのは、電極耐久性を落とさず 反応抵抗を下げることであり、炭素電極表面を、 熱的、化学的または電気化学的処理によって表面 を適切に改質し、耐久性を落とさず、電気化学反 応性を向上させることが重要となる。

#### 5. 2. 電極の表面処理<sup>11)</sup>

正極電極の耐久性向上を図るために、耐高温酸 化性の市販カーボンペーパーを評価対象として選 定した。表面処理は、空気中で700°Cの熱処理を 0.5~2 時間行った。電池性能の評価において、 Ti/Mn 系電解液を用い、正極の抵抗を評価するた め、電極面積 3 cm<sup>2</sup>の対称セルにて電気化学イン ピーダンス測定を行い、抵抗成分の切り分けを行 った。熱処理時間と抵抗率の関係について、図 7 に示す。熱処理した電極では、抵抗低減効果がみ られ、Mn イオンの反応速度が大きく向上したこ とが分かる。一方、熱処理時間を長くしても、抵 抗率の減少がわずかであることから、電極反応速



図7 熱処理による抵抗低減

Fig. 7 Resistance reduction by heat treatment.

#### 電気材料技術雑誌 第31巻第1号

J. Soc. Elect. Mat. Eng. Vol.31, No.1 2022

度の向上は、表面積の増加よりも炭素電極表面の 濡れ性が改善されたことに起因していると考えら れる。

#### 5.3.小型電池性能 11)

負極電極は耐久性における制約が小さいため、 表面積を増やすことが可能である。

正負極ともに熱処理を行ったカーボンペーパ ーを用いたセルと、正極に熱処理を行ったカーボ ンペーパー、負極に表面積が大きいカーボンフェ ルトを用いた定電流充放電試験を行った。高表面 積の負極電極を用いることで、エネルギー効率が 向上した(図8)。電池性能は、電流密度100 mA/cm<sup>2</sup> の条件で、83.2%という高いエネルギー効率が得 られた。

#### 5. 4. 実機セルサイズでの電池性能評価<sup>12)</sup>

開発した電極材料改良技術を用い、電極面積 1800 cm<sup>2</sup> を有する 30 セルで構成したセルスタッ クで 10 kW 級システム試験を実施した。エネルギ 一密度 14 kWh/m<sup>3</sup>以上で 140 サイクル以上にわた り長期的に安定して充放電が行えることを確認し た(図 9)。

## 6. おわりに

本研究では、RF 電池の電解液として安価な Mn 材料を用い、原理上の課題である MnO<sub>2</sub> 固体粒子 析出の発生に対して、Ti<sup>4+</sup>イオンの存在により Mn<sup>3+</sup>イオンの安定性が増加し、粒子成長を抑制で きることを見いだした。このTi/Mn 系電解液は、



図8 負極電極改良による電池性能向上





図 9 実機セルを用いた長期性能評価

# Fig. 9 Long-term battery performance evaluation of 10kW-class cells.

小型電池で 23.5 kWh/m<sup>3</sup> と高いエネルギー密度が 得られたことから、電解液コストの大幅な低減が 期待できる。また、セル部材開発として、正極電 極の表面処理を適切におこなうことにより、耐久 性と反応性を両立可能であることを見いだした。 また、耐久性の制約が小さい負極電極の表面積を 向上させることで、83.2%という高いエネルギー 効率が得られた。

開発した電極材料改良技術等を用い、電極面積 1800 cm<sup>2</sup>を有する 30 セルで構成した 10 kW 級シ ステム試験を実施したところ、エネルギー密度 14 kWh/m<sup>3</sup> 以上で 140 サイクル以上にわたり長期的 に安定して充放電を行えることを確認した。

今後も、RF 電池の更なる高性能化を進め、脱炭 素社会に貢献したい。

参考文献

- 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開 発機構:「NEDO 再生可能エネルギー技術白 書」、第2版 (2014) 第一章.
- 2) P. Atkins: Physical Chemistry, 6th Ed. (2001).
- R. L. Pecsok and L. D. Shields: Analytical Chemistry, 1st Ed. (1971).
- H. Chen, G. Cong and Y. C. Lu: J. Energy Chem., 27 (2018) 1304.
- 5) 井上晃、柴田俊和:電気設備学会誌、39(2019) 194.
- 6) R. Li and Y. Sato: Electrochem., 88 (2020) 344.
- Z. Huang, A. Mu, L. Wu and H. Wang: J. Energy Storage, 45 (2022) 103526.

## 論文:チタン-マンガン系レドックスフロー電池の部材開発

- 8) G. Davies: Coord. Chem. Rev., 4 (1969) 199.
- 9) H. Kaku, Y. R. Dong, K. Hanafusa, K. Moriuchi and T. Shigematsu: ECS Trans., 72 (2016) 1.
- Y. R. Dong, H. Kaku, K. Hanafusa, K. Moriuchi and T. Shigematsu: ECS Trans. 69 (2015) 59.
- Y. R. Dong, Y. Kawagoe, K. Itou, H. Kaku, K. Hanafusa, K. Moriuchi and T. Shigematsu: ECS Trans.,75 (2017) 27.
- H. Kaku, H. Yamaguchi, Y. R. Dong, R. Tatsumi, K. Miyatake, K. Moriuchi, Y. Tsutsui and T. Shigematsu: ECS Meet. Abstr., MA2019-01 (2019) 401.

(2022年5月24日 受理)

#### 著者略歴



## 川越 吉恭

1989年生。2014年京都大学大学院エネルギ ー科学研究科エネルギー基礎科学専攻修士 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 一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。



#### 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。