

Title	チタン-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	<a href="https://doi.org/10.18910/89733">https://doi.org/10.18910/89733</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

## 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, Kiyooki 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<sub>2</sub> 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。

## 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 電池システムはだまかに、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。

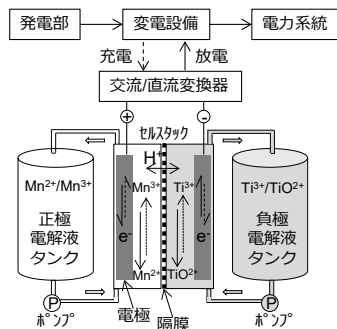


図1 RF 電池の原理と構成

Fig. 1 Principle and configuration of a RF battery.

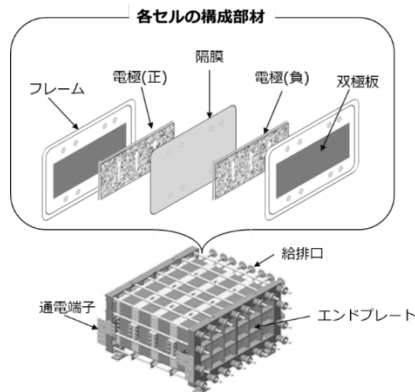


図2 セルスタックの構造、構成部材

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

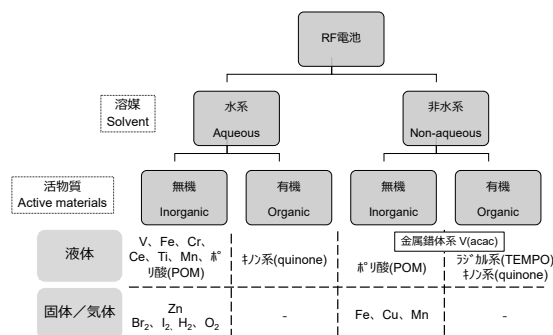


図3 RF 電池電解液の分類

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。

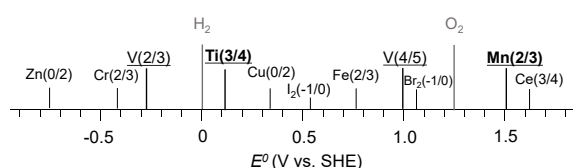


図 4 主要活物質の標準酸化還元電位

Fig. 4 Standard redox potential of active materials.

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>5)</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>6)</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>7)</sup>、セルスタックの高出力化が図られている。

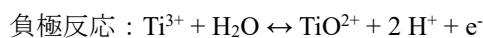
## 4. Ti/Mn 系電解液

### 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

ている。

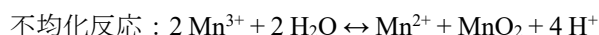
Ti/Mn 系電解液の電池反応式を下記に示す。



( $E^\circ = 0.1 \text{ V vs. SHE}$ )



( $\Delta E^\circ = 1.41 \text{ V}$ )



硫酸水溶液中での起電力は 1.41 V 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  $Mn^{3+}$  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 ( $MnO_2$ ) の析出が原理的に発生する。生成した  $MnO_2$  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、 $MnO_2$  粒子の生成および凝集の抑制を行う必要がある。 $Mn^{3+}$  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  $Mn^{2+}$  濃度を高める、③  $Mn^{3+}$  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、 $Mn^{3+}$  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  $Mn^{3+}$  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  $Mn^{3+}$  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、 $MnO_2$  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  $MnO_2$  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、 $MnSO_4$ 、 $TiOSO_4$ 、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	Ti <sup>4+</sup> [mol dm <sup>-3</sup> ]	Mn <sup>2+</sup> [mol dm <sup>-3</sup> ]	Mn <sup>2+</sup> [mol dm <sup>-3</sup> ]	Mn <sup>2+</sup> [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  $SO_4^{2-}$  濃度は、 $H_2SO_4$  が完全に解離すると仮定した場合の、溶液中の  $SO_4^{2-}$  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  $Mn^{2+}$  イオンがそれぞれ 1 つの  $SO_4^{2-}$  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) $MnO_2$ 析出量<sup>9)</sup>

電解液を  $Mn^{3+}$  濃度 0.5 M に充電し、25°C 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  $Mn^{3+}$  イオンの不均化反応を大きく遅らせる効果がある

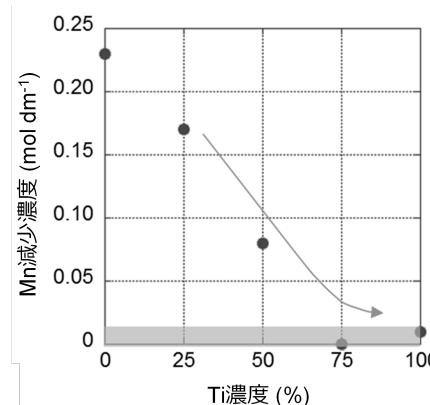


図 5 Mn イオン濃度の減少

Fig. 5 Decrease in Mn concentration of the electrolytes.

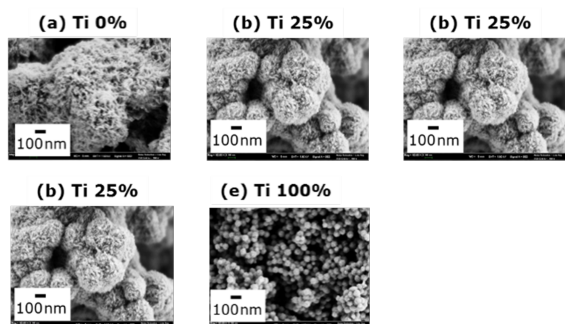


図6 MnO<sub>2</sub>析出物のSEM像

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°C 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> 粒径をより小さくすることを確認した。

(3) 電池特性<sup>10)</sup>

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

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、空气中で 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

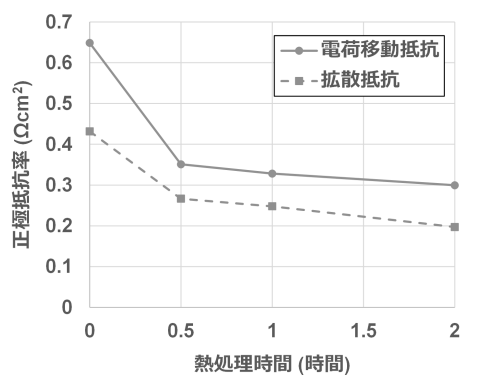


図7 熱処理による抵抗低減

Fig. 7 Resistance reduction by heat treatment.

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<sup>11)</sup>

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、

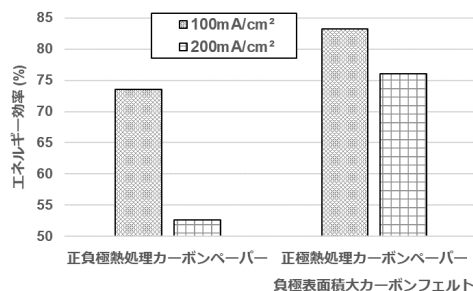


図8 負極電極改良による電池性能向上  
 Fig. 8 Improved battery performance by improving anode electrode.

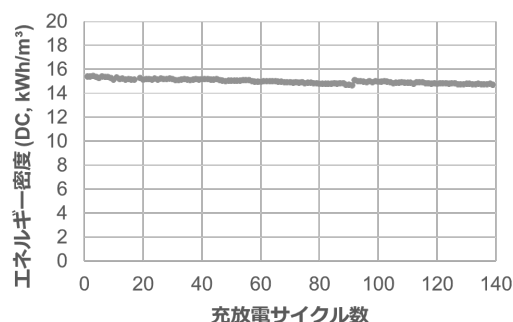


図9 実機セルを用いた長期性能評価  
 Fig. 9 Long-term battery performance evaluation of 10kW-class cells.

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が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

- 1) 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).
- 3) R. L. Pecsok and L. D. Shields: Analytical Chemistry, 1st Ed. (1971).
- 4) 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.
- 7) Z. Huang, A. Mu, L. Wu and H. Wang: J. Energy Storage, 45 (2022) 103526.

- 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.
- 10) Y. R. Dong, H. Kaku, K. Hanafusa, K. Moriuchi and T. Shigematsu: ECS Trans. 69 (2015) 59.
- 11) Y. R. Dong, Y. Kawagoe, K. Itou, H. Kaku, K. Hanafusa, K. Moriuchi and T. Shigematsu: ECS Trans., 75 (2017) 27.
- 12) 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.

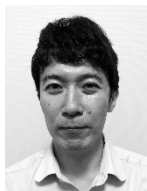
(2022年5月24日 受理)

### 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。



#### 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。