

チタン-マンガン系電解液を用いた レドックスフロー電池

Titanium-Manganese Electrolyte for Redox Flow Battery

董 雍容*

Yongrong Dong

加來 宏一

Hirokazu Kaku

宮脇 秀旗

Hideki Miyawaki

巽 遼多

Ryouta Tatsumi

森内 清晃

Kiyooki Moriuchi

重松 敏夫

Toshio Shigematsu

太陽光、風力をはじめとする再生可能エネルギーの有効活用のために大容量蓄電池が重要な役割を果たすことが期待されている。その中でも実システムで実績があるバナジウム系レドックスフロー電池は、応答速度の速さ、容量と出力の設計自由度、安全性の点から注目を集めているが、再生可能エネルギー発電コストの低価格化が進む中で蓄電池コストの低減が最大の課題である。そのため、安価な電解液を用いたレドックスフロー電池の開発が世界中で行われており、当社においても、安価なマンガン材料に着目し、チタン-マンガン系レドックスフロー電池の開発を行っている。本稿では、電解液の開発動向とチタン-マンガン系電解液の電池性能について報告する。

Large-scale batteries play an important role in the effective use of renewable energy like wind and solar power. Among various battery technologies, redox flow batteries (RFBs) offer high-speed response, independent design of power and energy, and high safety, and thus have attracted much attention than ever. All-vanadium RFBs are the most mature technology and have been used in practical applications. As the prices of renewable energy power generation continue to decline, cost reduction of these battery systems has become the major issue. In order to reduce the cost, many efforts have been made to develop a low cost electrolyte. We focused on low cost manganese materials, and developed a Ti (IV) and Mn (II) mixed aqueous electrolyte, and applied it to a Ti-Mn RFB. This paper briefly introduces the development of electrolyte research and the characteristics of the Ti-Mn electrolyte.

キーワード：再生可能エネルギー、大容量蓄電池、レドックスフロー電池、マンガン、チタン

1. 緒言

低炭素社会の実現に向けて、風力や太陽光などの再生可能エネルギーが世界規模で急速に導入されている。しかし、このような気象条件によって出力が変動する電源を大量に導入するには、電力システムの安定化策が不可欠であり、その対策技術の一つとして大容量蓄電池の導入が挙げられている⁽¹⁾。図1に示すように、レドックスフロー電池は電気・化学エネルギー間の変換を行うセルスタック、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。レドックスフロー電池の特徴として、出力と容量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、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監視、管理できることなどがあげられ、系統連系用の大型蓄電池として期待されている⁽²⁾。一方、他のリチウムイオン電池に比べ単位体積あたりのエネルギーが十分の一程度と小さいため、電気自動車のような小型移動設備の用途には向かない。

当社は、1985年にレドックスフロー電池の技術開発を開始して以来、多くの実証試験を通じて技術確立を進めてきたが⁽³⁾、本格導入に向けて、喫緊の課題はコスト低減である。日本では、定置型大容量蓄電池の実用化を目指

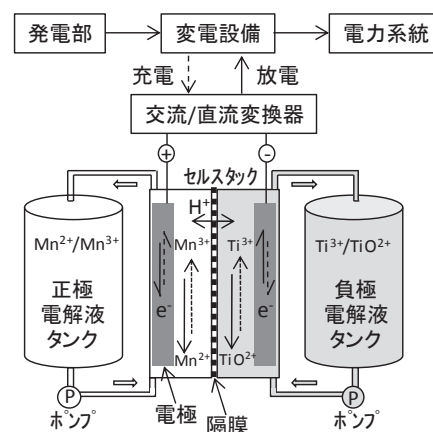


図1 レドックスフロー電池の原理、構成

して、2020年までに揚水発電と同等価格とする目標が掲げられている⁽⁴⁾。米国では、2012年にエネルギー省が主導で産学官連携のジョイントセンター (JCESR) を立上げ、安価かつ高性能なレドックスフロー電池を中心とする次世代蓄電池の研究・開発が進められている⁽⁵⁾。このような状

況の中で、当社は電池の基本構成要素である電解液をはじめ、セルスタック、循環系などシステム全般の高性能化・低コスト化に取り組んでいる。電解液に関しては、原理的に二酸化マンガン (MnO₂) の析出のためフロー電池への適用が断念されていた安価なマンガン材料に着目し、レドックスフロー電池への適用開発を進めている。本稿では、レドックスフロー電池電解液の開発動向とチタン-マンガン系電解液の電池性能について報告する。

2. レドックスフロー電池の電解液

電解液は、酸化還元反応を行うイオン性活物質を、電気伝導を行う溶媒に溶解させた溶液である。電池の正負極に異なる酸化還元電位を有するイオン種を用いる場合、電極間の電圧すなわち起電力が生じる。原理上、様々なイオンの組み合わせが可能であるが、資源面、性能面、信頼性と安全性の点から、電解液に対する要求事項は多くある。1) 資源面：資源の制限が小さく、安価、安定に調達できること、2) 性能面：起電力が大きい、活物質濃度が高いこと、3) 信頼性：化学的に安定、無毒、環境にやさしいこと、4) 安全性：燃えないことが挙げられる。さらに、実際の運用上では、正負極の活物質は隔膜を通して混ざり合う現象が生じるため、電池容量低下の抑制といった課題がある。

レドックスフロー電池は1970年代に原理が発表されて以来、世界で盛んに研究開発が進められており、バナジウム系を代表とする一部のものが既に実用化されている。但し、今後の世界的な需要に応えるためには、使用電解液はより安価かつ安定に供給され、起電力のより高い系の開発が望まれている。近年では、金属イオン活物質以外に有機物を用いたレドックスフロー電池の開発も活発化している^{(6),(7)}。

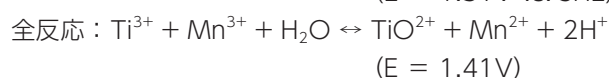
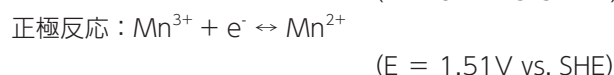
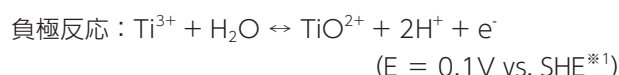
図2に、溶媒と活物質で整理した電解液の分類を示す。硫酸や塩酸など無機溶媒の水系電解液は、電気伝導度が高く、活物質イオンの反応速度が非常に速いメリットを有するが、水の電気分解が発生するため、起電力が1.5V程度しか取れないデメリットがある。これに対し有機物を溶媒

とする非水系電解液は、水の電気分解の制約がないため、高い起電力が得られる。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いデメリットがある。

3. チタン-マンガン系電解液

3-1 電池の動作原理、課題

チタン-マンガン系電解液は、チタンおよびマンガンともに資源面において安価かつ豊富で、硫酸水溶液中の電池反応が下記反応式に示すように電池の起電力も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できる。しかし、Mn³⁺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るMnO₂酸化物の固体析出が原理的に発生する。この現象は、タンク内で沈殿すると容量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、レドックスフロー電池に適用するためには、Mn³⁺イオンの安定化、酸化物の析出を抑制する対策が必須となる。



不均化反応式から、Mn³⁺のイオン状態は、酸性度の増加、Mn²⁺イオンの高濃度化により安定化できることがわかる。また、Mn³⁺イオンの配位構造を変えることで金属錯体を形成させる方法もある。しかしながら、これらの方法では基本的にMn³⁺イオンの高濃度化が困難となるため、電池のエネルギー密度が低くなる。また、強い金属錯体形成によるMn³⁺イオンの安定化は、電気化学活性の喪失につながる可能性もある。我々は、Mn電解液に負極のTi電解液を混合することでMnO₂酸化物の析出が抑制されることを発見し、このTiとMnを混合した電解液を用いて電気化学反応性、MnO₂析出挙動、電池性能評価の考察を行った^{(8),(9)}。

3-2 チタン-マンガン系電解液の基本特性

本研究で用いた電解液の濃度を表1に示す。電解液は、3M (M = mol/dm³) 硫酸水溶液にMnSO₄とTiOSO₄を

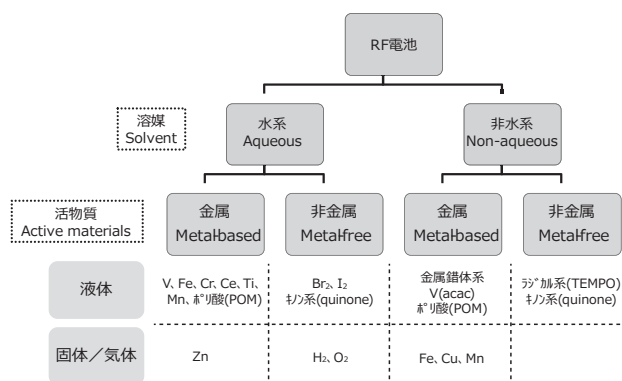


図2 電解液の分類と代表的な活物質

表1 電解液の組成

電解液	TiOSO ₄ [mol/dm ³]	MnSO ₄ [mol/dm ³]	H ₂ SO ₄ [mol/dm ³]
Ti	1	0	3
Mn	0	1	3
Ti + Mn	1	1	3
1.5Ti + Mn	1.5	1	3

1M溶解させたものをそれぞれMn電解液とTi電解液とした。なお、Mn電解液にTiOSO₄を1Mと1.5M溶解させたものをそれぞれTi+Mn電解液と1.5Ti+Mn電解液と呼ぶことにする。

(1) 電気化学特性

まず、TiとMnイオンの電気化学反応性を調べるために、電極面積0.785cm²の小型フローセルを用いて電気化学測定を行った。作用電極と対極には同材料のカーボンフェルトを用い、測定時、作用電極では電解液を静止状態、対極ではフロー状態とした。正極Mnの全量酸化還元反応ボルタンメトリー曲線^{*3}を図3 (a) に示す。Mn電解液は1つの酸化波に対して、1.3Vと0.97Vに2つの還元波が観察され、それぞれMn³⁺/Mn²⁺とMnO₂/Mn²⁺の還元反応に由来するものとする。一方、Ti+Mn電解液では、酸化波が小さくなり、Mnの酸化反応が抑制され、MnO₂/Mn²⁺還元波は0.97Vから1.1Vにシフトし、還元反応速度が向上することを示している。また、この酸化還元反応の電気量からMnの反応電子数は1.5以上を有することがわかった。負極Tiのボルタンメトリー曲線を図3 (b) に示す。Ti³⁺/TiO²⁺酸化波は-9mVから-35mVに少しシフトしたが、Mn²⁺イオン混合による影響はほとんどないと考える。

充電状態 (SOC ; State of Charge) と液電位の関係を調べた結果を図4に示す。ここでは、正極Mnイオンは反応電子数が1.5以上を示す。MnのSOCは1電子反応に基づく充電電気量から算出した。正極の液電位は、一般的に

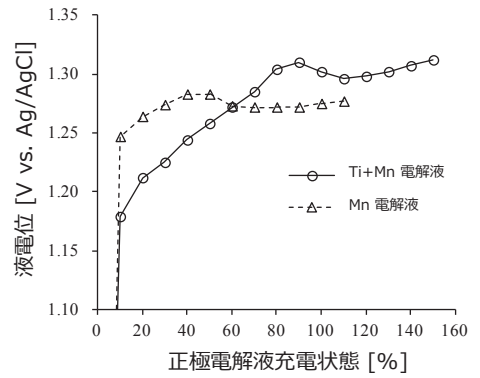


図4 正極液電位と充電状態の関係

SOC上昇に伴い高くなるが、本系では途中から低下する傾向を示している。この液電位低下はMnO₂析出生成によるMn³⁺イオンの濃度低下が原因と考える。Mn電解液は、液電位がSOC 40%付近で最大になるが、Ti+Mn電解液では、SOC 90%まで上昇した。この結果から、共存するTiによってMn³⁺イオンの不均化反応が抑制されていると考えられる。低SOC領域において、Ti+Mn電解液の電位が低い現象は、TiとMnイオンの間で何らかの錯体を形成していることを示唆している。また、SOC 100%以上の高SOC領域では、Mn電解液は過電圧が大きくなり充電できなくなるが、Ti+Mn電解液はSOC 150%まで充電可能であった。

(2) MnO₂の析出状態

MnO₂の析出状態観察はFE-SEM^{*3}にて行った。SOC 90%の電解液を35℃雰囲気にて2週間静置後、生成したMnO₂の状態を図5に示す。Mn電解液にTiが存在することによって、MnO₂析出物はサイズ2000nmの球状が寄り集まったサボテンのような析出から5nmの微粒子状に変

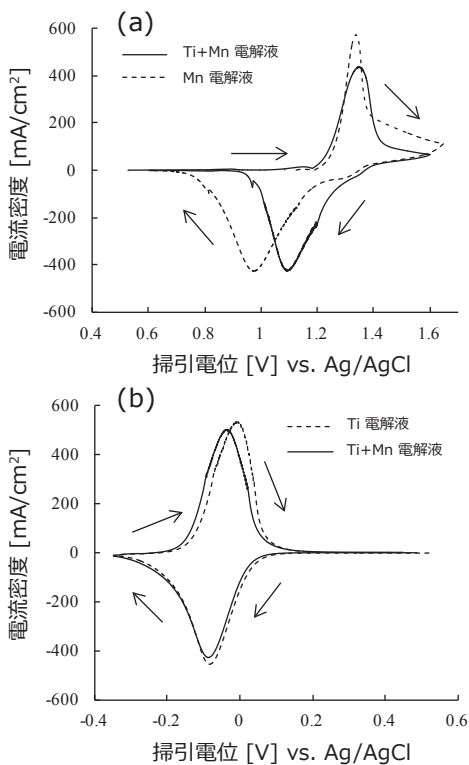


図3 ボルタンメトリー曲線 (a) 正極 (b) 負極

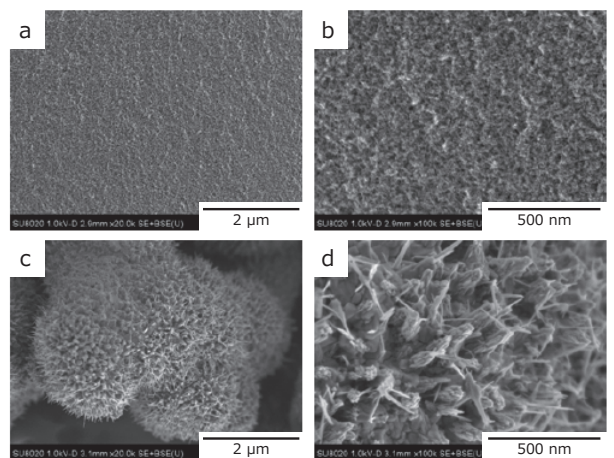


図5 MnO₂析出のFE-SEM写真 (a,b) Ti+Mn電解液 (c,d) Mn電解液

化することがわかった。この MnO_2 酸化物の微粒子化が、SOC 150%まで充電可能になった要因と考える。

(3) 電池特性

Mnの1.5電子反応の利用を目指し、電極面積 9cm^2 のフローセルで $1.5\text{Ti}+\text{Mn}$ 電解液を用いて電流密度 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流充放電を行った結果、**図6**に示すように、 $23.5\text{kWh}/\text{m}^3$ の高エネルギー密度が得られた。これはMnの反応電子数が1.35に相当する。電流効率^{*4}、電圧効率^{*5}とエネルギー効率^{*6}はそれぞれ99.5%、89.2%と88.7%であった。

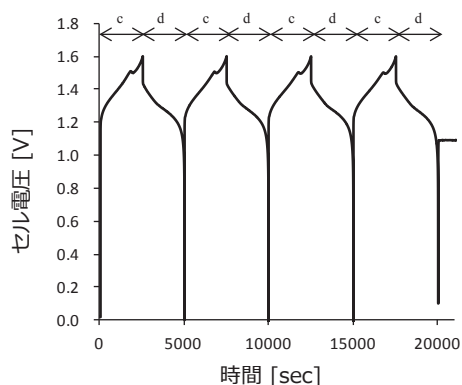


図6 充放電試験の充電(c)・放電(d)カーブ

以上のことから、Ti (TiO^{2+}) の存在によって、 MnO_2 は電解液中で浮遊できるレベルの微粒子となり、フロー電池として使用可能な状態になることを突止めた。一方で、電池の電流密度が実用面からは低いことから、電池の内部抵抗を低減することで、電池性能の向上を図る必要があった。また、正極電極にカーボン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ることが判明した。

4. 電池性能向上

4-1 抵抗成分

レドックスフロー電池の性能を向上させるには反応物質の供給性、反応性向上がキーである。電池の内部抵抗は電気化学インピーダンス法でオーム抵抗 (Ohmic)、電荷移動抵抗 (Charge transfer)、拡散抵抗 (Mass transport) に分離することができる。フェルトのような多孔質状の電極は、活物質を供給する通路であり、また電池反応を生じさせるサイトでもあるため、電荷移動と拡散の両抵抗成分への影響が非常に大きい。カーボン材料は、化学的安定性、電気伝導性、表面積およびコストの観点で、有望な電極材料であるが、カーボン表面での電気化学反応活性が低いことから、熱的、化学的または電気化学的処理によって表面

を改質し、電気化学反応性を向上させることが重要である。

4-2 電極の表面処理

本研究では、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研究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 $0.5\sim 2$ 時間行った。電池性能の評価において、 $\text{Ti}+\text{Mn}$ 電解液を用い、正極と負極の抵抗を分離すべく、電極面積 3cm^2 の対称セル (Symmetrical cell) にて電気化学インピーダンス測定を行った。

SOC 50%の正極充電液を用いたインピーダンススペクトルを、**図7 (a)**に示す。すべてのサンプルから2つの円弧が観察され、大きな高周波と小さな低周波円弧は、それぞれ電荷移動と物質輸送過程に起因するものである。熱処理した電極では、高周波数の円弧が著しく縮小し、電極表面における $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ の酸化還元反応速度が大きく向上したことが示された。また、熱処理時間を増加させたところ、電荷移動抵抗の減少がわずかであったことを考慮すると、電極反応速度の向上は、表面積の増加よりもカーボン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。次にSOC 50%の負極充電液を用いたインピーダンススペクトルを、**図7 (b)**に示す。正極と同様に、負極の $\text{Ti}^{3+}/\text{TiO}^{2+}$ の酸化還元反応速度も熱処理によって著しく向上することがわかった。しかし、負極の電荷移動抵抗は正極の2倍と大きく、電気化学的な表面積不足が原因と推測している。

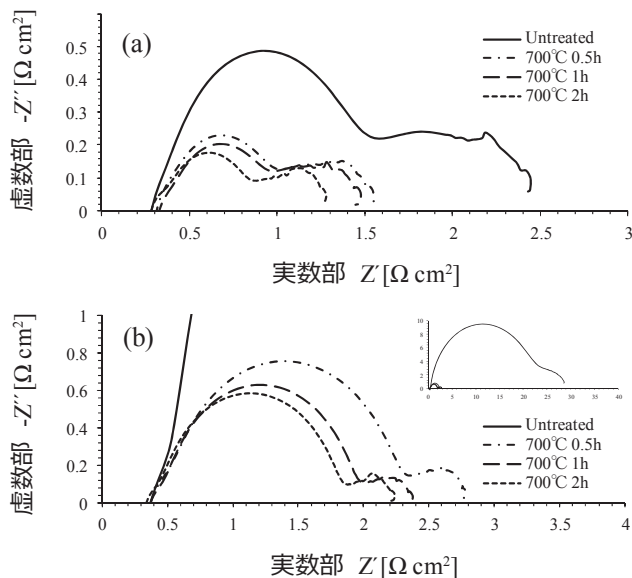


図7 インピーダンススペクトル (a) 正極 (b) 負極

4-3 電流-電圧特性と出力特性

正負極ともに空气中 700°C で2時間の熱処理を行ったカーボンペーパー電極を用いて、放電時のセル電圧と電流密度

との関係を調べた。結果を図8に示す。ここでの分極曲線は、オーム抵抗成分を除いた電荷移動及び拡散抵抗成分による電圧損失を表している。セル電圧は高電流密度領域で急落するが、これは拡散抵抗の急増によるものである。またSOCを高めると電圧損失が著しく大きくなった。これは、高SOCでは正極 MnO_2 析出の生成によって、電池反応物質である Mn^{3+} イオンの濃度低下とともに、拡散も妨害されたことが原因と考える。図9に示すように、電池の出力は、SOC 50%で357 mW/cm²の最大値に達した。

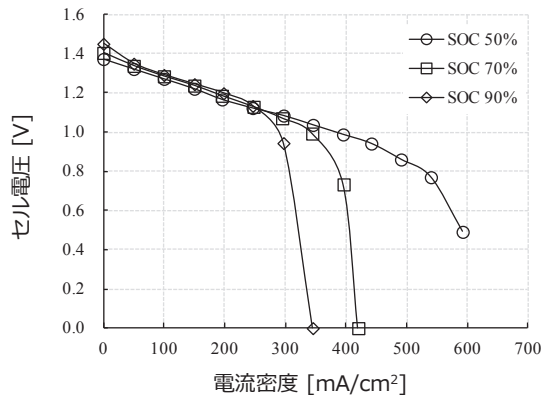


図8 放電I-VカーブのSOC依存性

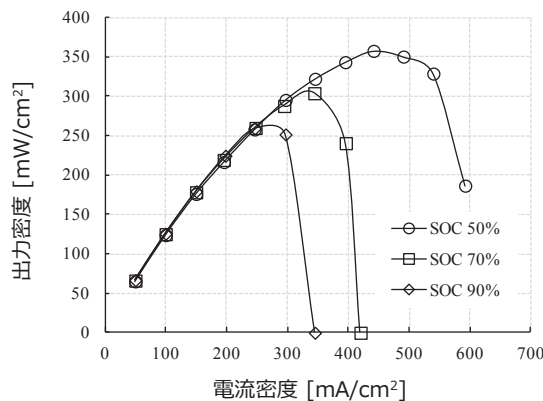


図9 電池出力のSOC依存性

次に、負極の反応性を改善するために、電気化学的な表面積の指標となる静電容量がカーボンペーパーよりも50倍以上大きいカーボンフェルトを用いて、電池の出力と電流密度との関係を調べた。その結果、図10に示すように、電池の最大出力は、SOC 50%で478 mW/cm²に増加し、負極電極の表面積増大による電池性能の向上が確認された。更に、正極にも同じ静電容量のカーボンフェルトを用いた場合、電池の最大出力は640 mW/cm²に増加したが、電極の酸化劣化が激しく、安定した性能が得られな

かった。高い耐酸化性と大きい表面積の両方を兼ね備えた正極電極を実現すれば、電池性能は更に向上する可能性が示唆された。

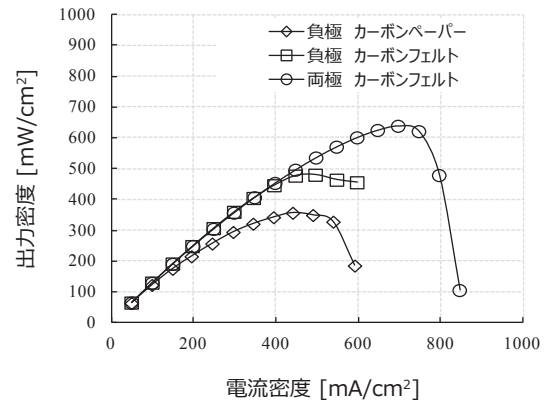


図10 電池出力の電極依存性

4-4 小型電池の試験結果

表2に負極電極としてそれぞれカーボンペーパーと高静電容量のカーボンフェルトを用いた定電流充放電試験の結果を示す。高静電容量の負極電極を使用することで電圧効率とエネルギー効率の向上につながった。電池性能は、電流密度100 mA/cm²の条件で、83.2%の高いエネルギー効率が得られた。

表2 単セル充放電試験の結果

正極電極	負極電極	電流密度 [mA/cm ²]	電流効率 [%]	電圧効率 [%]	エネルギー効率 [%]
カーボンペーパー	カーボンペーパー	100	99.6	73.8	73.5
		200	99.7	52.8	52.6
	カーボンフェルト	100	99.8	83.4	83.2
		200	99.0	76.8	76.0

5. 結 言

本研究では、レドックスフロー電池の電解液として安価なマンガン材料に着目した。不均化反応による MnO_2 酸化物の固体析出が発生する原理上の課題に対して、 Mn 電解液にTiを混合することで、 Mn^{3+} イオンを安定化させ、 MnO_2 析出に至る粒子成長を抑制できることがわかった。このTi-Mn系電解液にて、小型フローセル評価では23.5 kWh/m³の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、カーボン電極

の表面濡れ性を改善し表面積を増大させることで、電気化学反応性が大きく向上することを確認した。今後、このチタン-マンガン系レドックスフロー電池の更なる高性能化を目的に、正極電極の低抵抗化と耐久性向上の研究開発を進める。

6. 謝 辞

本研究は経済産業省資源エネルギー庁「再生可能エネルギー余剰電力対策技術高度化事業費補助金」の助成を受けて実施したものである。

用語集

※1 SHE

標準水素電極 (Standard Hydrogen Electrode) のこと。

※2 ボルタンメトリー曲線

電極に印可する電位を変位させ、応答電流を計測することで得られる電流-電位曲線のこと。

※3 FE-SEM

電界放出形走査電子顕微鏡のこと。

※4 電流効率

充電と放電のうち、どれだけ電気量 (Ah) が電池反応に利用されたかを百分率で表したものの。

※5 電圧効率

充電と放電の通電電流から生じる過電圧による電圧 (V) 損失を百分率で表したものの。

※6 エネルギー効率

電流効率と電圧効率の積から算出したエネルギー (Wh) 損失を百分率で表したものの。

参考文献

- (1) 新エネルギー・産業技術総合開発機構、「再生可能エネルギー技術白書」、第2版、第1章、森北出版 (2014年)
- (2) 重松敏夫、「電力貯蔵用レドックスフロー電池」、SEI テクニカルレビュー第179号、pp. 7-16 (2011年)
- (3) 柴田俊和、隈元貴浩、長岡良行、川瀬和典、矢野敬二、「再生可能エネルギー安定化用レドックスフロー電池」、SEI テクニカルレビュー第182号、pp. 10-17 (2013年)
- (4) 新エネルギー・産業技術総合開発機構、「二次電池技術開発ロードマップ 2013」、pp. 5-6 (2013年)
- (5) G. Grabtree, AIP Conf. Proc., The Joint Center for Energy Storage Research : A New Paradigm for Battery Research and Development, Vol. 1652, pp. 112-128 (March 2015)
- (6) J. Noack, N. Roznyatovskaya, T. Herr and P. Fischer, The Chemistry of Redox-Flow Batteries, Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 54, No. 34, pp. 9776-9809 (August 2015)

- (7) K. Gong, Q. Fang, S. Gu, S. F. Y. Li and Y. Yan, Nonaqueous Redox-flow Batteries : Organic Solvents, Supporting electrolytes, and Redox pairs, Energy Environ. Sci., Vol. 8, No. 12, pp. 3515-3530 (August 2015)
- (8) Y. R. Dong, H. Kaku, K. Hanafusa, K. Moriuchi and T. Shigematsu, A Novel Titanium/Manganese Redox Flow Battery, ECS Trans., Vol. 69, No. 18, pp. 59-67 (December 2015)
- (9) H. Kaku, Y. R. Dong, K. Hanafusa, K. Moriuchi and T. Shigematsu, Effect of Ti (IV) Ion on Mn (III) Stability in Ti/Mn Electrolyte for Redox Flow Battery, ECS Trans., Vol. 72, No. 10, pp. 1-9 (September 2016)

執筆者

重 雍容* : パワーシステム研究開発センター 主査
博士 (工学)



加来 宏一 : パワーシステム研究開発センター



宮脇 秀旗 : パワーシステム研究開発センター



異 遠多 : パワーシステム研究開発センター 主査



森内 清晃 : パワーシステム研究開発センター
グループ長



重松 敏夫 : フェロー
パワーシステム研究開発センター
部長



*主執筆者