

## ■ 技術報告 ■

## レドックス・フロー型電池実用化試験

## Redox Flow Battery Operation Test for Practical Use

野田 伸雄\*

Nobuo Noda

## 1. 緒言

近年、電力需要の年負荷率は年々低下し、発電設備の効率的な運用の必要性が高まっている。当社は、1985年より関西電力㈱と共同研究を実施し、電力貯蔵用新型電池の1つであるレドックスフロー型電池の開発を進めてきた。1986年に10kW級電池システムを試作し、評価した。続いて、1989年60kW級電池システムを試作し、現在関西電力㈱異変電所に設置し、6.6kV実系統と接続した実証試験を実施中である。本報告では、本電池システム開発に至る要素技術の開発、大容量システムの試作・試験結果についてのべる<sup>1)~4)</sup>。

## 2. 電力貯蔵用新型電池の必要性

## 2.1 電力貯蔵技術の必要性・効果

我が国の電力需要は夏期ピークの尖鋭化により年負荷率(年間平均電力/年間最大3日平均電力)は図-1に示すように低下し、この傾向は今後も継続するものと予想されている。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従って拡大傾向が続いており、都市においては夏期には深夜率(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。

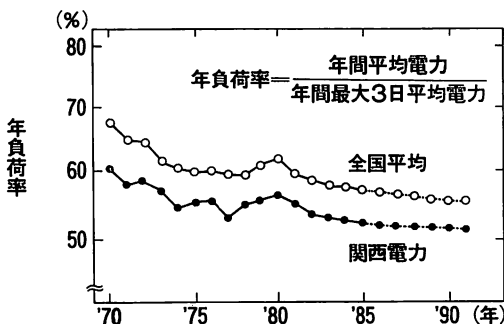


図-1 年負荷率の推移

こうした電力需要構造の変化に加え、電源の多様化により、原子力発電の比率が高まってきている。

電力貯蔵は、原子力を定格出力で運転し、オフピーク時に余剰となる電力を蓄える技術で、その結果、原子力発電を安定に運転しかつその経済性を高めることになる。そして、蓄えたエネルギーを昼間の発電に使い、その分、化石燃料、特に石油、LNGの消費が節約できる。このように電力貯蔵技術は、負荷平準化によって、原子力発電の安定運転、石油、LNGの節約に貢献する。

また負荷の平準化の他に、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使い方もある。

## 2.2 電力貯蔵用新型電池

現在実用化されている電力貯蔵技術としては、唯一揚水発電がこの役割を果たしている。その建設地点は電力需要の中心地から遠く離れるため多額の建設費を要する送電設備が必要であり、さらに将来的には立地面での制約から建設地点確保が困難になることが予想される。このため、この揚水発電に代わる新しい電力貯蔵技術の開発が望まれている。提案されている種々の電力貯蔵技術の中で電池を用いた電力貯蔵が最も早期に実用化が期待されている。レドックスフロー型電池は、こうした目的で開発されている新型電池の1種である。

## 3. レドックスフロー型電池システムの原理と特徴

図-2にレドックスフロー型電池システムの構成を示す。正負極の電解液として、鉄イオンおよびクロムイオンを溶解させた塩酸水溶液をもちいている。正負の電解液は各々タンクに貯蔵し、電池セルへと送液循環する。充放電時に電池セル内で生じる反応は次式で表される。

\* 住友電気工業㈱研究開発部門支配人

〒554 大阪市此花区島屋1-1-3

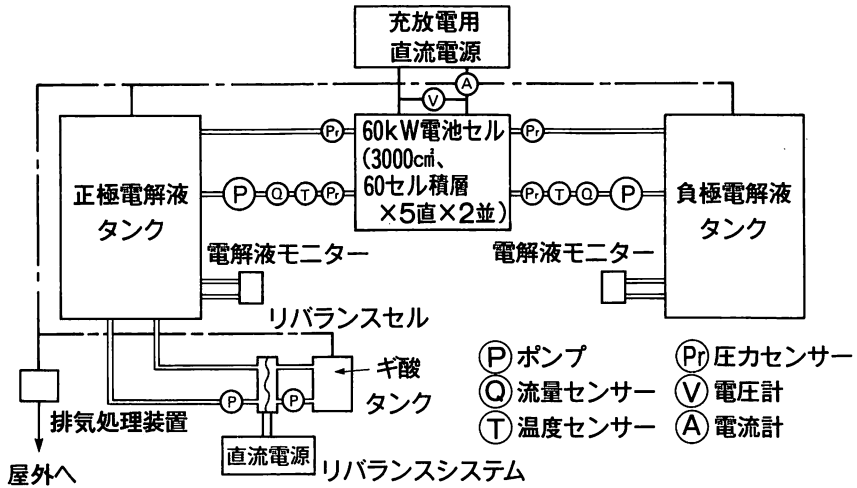
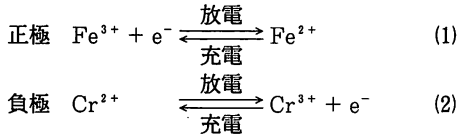


図-2 60kW級電池システムの構成



本電池システムの特徴

- ① 電池システムの出力部（電池セル部）と容量部（タンク部）が独立して設計できる。このため、システムの設計が容易であり、大容量システムに適している。
- ② 各電池セルには、共通のタンクから並列に電解液が供給される。このため、全セルの充電状態はすべて同一であり、バラツキを生じない。このため、各セルの充電状態を各々モニターする必要がなく、メンテナンスが容易である。
- ③ 電極での反応は、すべて電解液中イオンの価数変化だけである。このため、他電池に見られる固体活物質の脱落や針状結晶（デンドライト）の成長などの寿命阻害要因がなく、長期信頼性が期待できる。
- ④ 他電池に比べ、環境汚染性が少なく、常温作動型であるため、取り扱いが容易であり、安全性に優れている。
- ⑤ 構成材料が比較的安価であり、経済性に優れている。

4. 要素技術の開発

本システムを開発・実用化するには、まず充放電時のエネルギー効率（放電で得られた電力量／充電に必要な電力量の比率）を向上し、長期信頼性を実証することが重要である。このための要素技術の開発状況お

よび出力45Wを有する小型電池システムによる長期充放電試験結果を示す。

4.1 電池セルおよび電解液

単電池セルは図-3に示すように、隔膜により隔てられた正極および負極から構成される。高電圧を得るため、電池セルは双極板を用いて積層することにより直列接続され、電池セルスタックと称されている。実際の電池システムでは、この電池セルスタックを複数個直列・並列に組み合わせ、所要の電圧・電流を得ている。

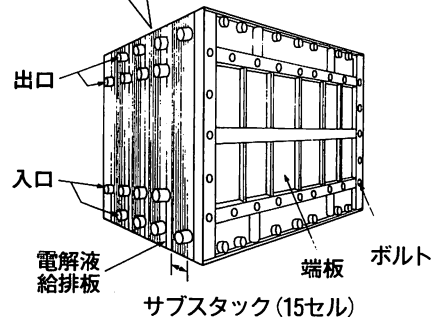
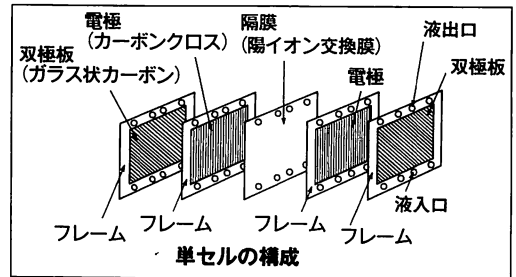


図-3 電池セルスタックの構成

## (1) 電極

電極の要求仕様は、①高反応性、②低電気抵抗、③電解液送液時の低圧力損失、④耐酸性などである。現在、カーボン繊維布を採用している。電池反応の中で、特に負極反応（クロムイオンの酸化還元反応）は電極の表面状態に強く依存している。このため、電極には、正負極の反応を活性化し、エネルギー効率を向上させるため、特に『電解液との親和性』に優れた材料を使用している。また、電解液送液時の圧力損失を小さくし、必要ポンプ動力を低減するため、流路抵抗の少ない構造を有する電極を採用している。

## (2) 隔膜・電解液

隔膜には次の相反する2つの機能が要求されている。

## ① 正負極の活物質（鉄イオンとクロムイオン）の『隔離』

## ② 電池内での電荷担体（水素イオン）の『透過』

①の機能は、電池の性能として電流効率により、②の機能は電圧効率（あるいは、隔膜抵抗）により評価される。エネルギー効率は、この両者の積で表される。エネルギー効率を向上するには、正負極活物質の隔離機能を十分に維持した上で、隔膜抵抗を低減しなければならない。この際、隔離機能が十分でなければ充放電操作に伴い、鉄イオンとクロムイオンの混合が生じ、電池容量の減少を招く。

この問題点を解決すべく、正負極電解液共に鉄イオンとクロムイオンの両者を含む1液型電解液システムを採用した。このシステムは、従来の2液型システムに比べ、次の長所を有している。

- ① 電池容量の減少がなく、長期信頼性に優れる。
- ② 隔膜に厳密な隔離機能が不要なため、隔膜設計の自由度が大きくなりエネルギー効率の向上が容易となる。また、隔膜コストも低減できる。

欠点は、2液型に比し、必要電解液量が増加することである。隔膜には、低抵抗の陽イオン交換膜を使用している。

## (3) 電池セルスタックの形状と構造

電池セルスタックの主な要求仕様を次に示す。

- ① 電池内部での電解液の均一な流れ
- ② 電解液送液時の圧力損失が小さいこと。
- ③ 電解液供給配管を通じてのシャントカレントロスが小さいこと。

まず、電解液送液時の圧力損失を低減するため、送液方向の流路の短い横長型のセル形状を採用した。液入口・出口の位置、形状については、計算機シミュレ

ーションと実モデル実験の結果から決定した。

図-3に示す直列積層セル構造では、各々異なる電位を有する電極が、電池内部で液入口・出口などの電解液流路を通じて、電気伝導体である電解液により連結している。これらの流路を通じての自己放電電流がシャントカレントである。このシャントカレントを低減するには、液流路の長さを増加し、あるいは断面積を小さくし、電気抵抗を大きくすればよい。また、電池セルスタック内のセル積層数を減らせばよい。但し、液流路を細長くすることは配管圧力損失の増大を招き、必要ポンプ動力を増加させる。

以上の点を考慮し、電池セルスタックを設計するには、ポンプ動力損失およびシャントカレントロスの和を最小にするように設計することが重要である。

## 4.2 リバランスシステム

本電池では、充電末期、負極において副反応として水素ガス発生反応が生じる。このため、正極液は負極液に比べ、充電深度の不均衡が生じる。この現象のため、電池容量は次第に減少する。リバランスシステムは、正負極液の充電深度を同一に回復・維持するためのサブシステムである。リバランスシステムの構成を図-2に示す。正極電解液は、リバランスセル負極へと送液・循環され、セル内で充電過剰な鉄イオン( $Fe^{3+}$ )が、外部電力により電気化学的に還元される。一方、対極では、対極液（図ではギ酸）が酸化される。

図-4に実験結果を示す。電池を充放電させながらリバランス操作を行った場合と行わなかった場合の電池容量の変化を比較した。リバランス操作を行わなければ、電池容量は指数関数的に減少してゆくが、リバランス操作を行えば初期電池容量を維持できることが分かった。

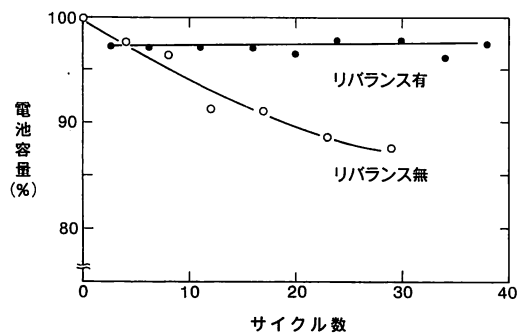


図-4 リバランスシステムの効果

### 4.3 長期性能

先に述べた要素技術をもとに出力45Wを有する小型電池システムを試作し、その長期性能を評価した。評価した小型電池システムの仕様を表1に示す。このシステムにより、1年以上の間、約1000サイクルの定電流充放電サイクル試験を実施した。

リバランスシステムも含め全電池システムは良好で安定な性能を示した。試験結果を図-5に示す。電池エネルギー効率については、初期90%以上が得られ、1000サイクル後の低下分は、2~3%程度であった。電池容量についても、ほとんど減少が認められなかった。

表1 小型電池システムの仕様

電圧	2.9V
電流	16A
出力	46.4W
容量	46.4W×1時間
電池セルスタック	400cm <sup>2</sup> 、3セル(3セル直列)
電流密度	40mA/cm <sup>2</sup>

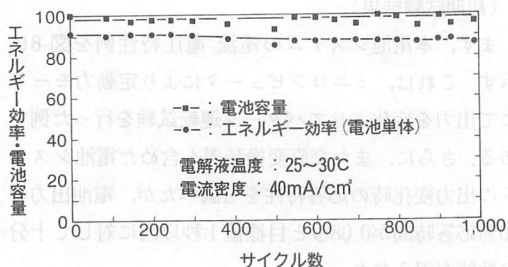


図-5 充放電サイクルテストの結果(45W電池)

1000サイクルの充放電後、電解液を一部採取し、その導電度を測定した。その結果、初期値に比べ、導電度の低下が観察された。この現象は電池内部抵抗の増加を招き、エネルギー効率の低下をもたらす点から、電池性能変化の一要因であることがわかった。

### 5. 大容量電池システムの試作・試験

電力貯蔵システムは、実用時には、1MW以上の出力を有する大容量システムとなる。このため、『大容量化』も1つの大きな技術課題である。1986年に、10kW級電池システムを試作・試験し、現在60kW級電池システムを試作・評価中である。

#### 5.1 60kW級電池システム

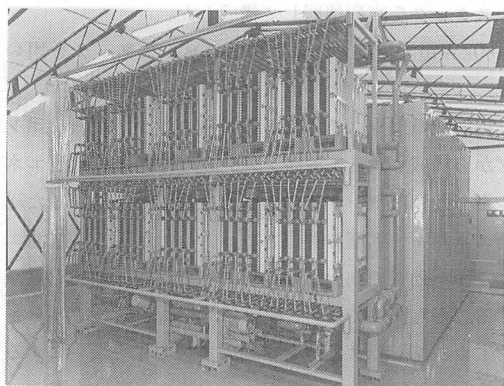
主な開発目標を次に示す。

- ① 総合エネルギー効率 75%以上
  - ② 充放電サイクル数 500サイクル以上
  - ③ メンテナンスフリー
- (1) 仕様・構成

図-2および表2にシステムの構成と仕様を示す。電池セル部は、15セルを直列積層したサブスタックセルを4ヶ直列積層したものを、電池セルスタック(組立上の基本単位)とし、5直列2並列に構成した。電解液タンクおよび配管は密閉構造とし、副反応により発生する水素ガスは、安全弁を介して排出される。さらに、このシステムには正負極各々の電解液の充電状態をモニターする装置とリバランスシステムが装備されている。

表2 60kW級電池システムの仕様

直流電圧	270V
直流電流	240A
直流出力	64.8kW
電池容量	60kW×8時間
電池セルスタック	3,000cm <sup>2</sup> 、600セル 60セル直列×5直列×2並列
電流密度	40mA/cm <sup>2</sup>



写6 60kW級電池システムの外観 (関西電力(株)巽変電所)

写6に、関西電力(株)巽変電所に設置した60kW級電池システムの外観を示す。システムのコンパクト化を図るため、電池セルは2段積みとし、その下部にポンプや電解液流量計、圧力計、温度計などが設置されている。

#### (2) 主要機器の設計・製作

電池セル構成材料については、10kW級電池試作結果をもとに電池エネルギー効率をさらに向上するため開発を進めた。電極材料については、ポンプ動力を低減するため、より少ない圧力損失で電解液を流通させ

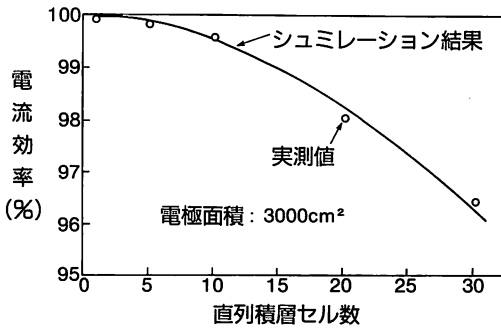


図-7 シャントカレント・ロスの電流効率への影響

る構造を有したカーボン繊維布を採用した。隔膜材料についても、抵抗の低減化を進め、10kW級電池に使用した隔膜の半分以下の隔膜抵抗を有する低抵抗隔膜を開発し、採用した。

単電池電極面積は、1500cm<sup>2</sup>から3000cm<sup>2</sup>まで大面積化を進めた。直列積層数については、図-7に示すシャントカレントロスによる電流効率低下の影響を考慮し、15セルに制限した。この15セルから成る積層セルをサブセルスタックと称し、セルスタックは4ケのサブセルスタックを直列積層して構成した。

60kW電池では、これら10ケのセルスタックを用いた。

電解液循環システムは、電解液タンク、配管、ポンプから構成される。電池システムの性能は、電池エネルギー効率にポンプ動力と交直変換装置を考慮した総合エネルギー効率で評価される。したがって、電池エネルギー効率の向上と同様に、必要ポンプ動力を低減することも重要である。配管は、配管を通してのシャントカレントロスとポンプ動力ロスの和を最小にするように最適設計した。さらに、電解液流量は、電池エネルギー効率の流量特性を考慮して、総合エネルギー効率を最大にするように決定した。

サブシステムであるリバランスシステムについても改良を行った。リバランス反応は、正極液中Fe<sup>3+</sup>イオンの還元反応であるが、その対極反応には、10kW級システム試作時には、塩酸の分解による塩素ガス発生を利用した。しかし、この方法には、取り扱いの煩雑さ、安全性等の問題点があった。60kW級電池システムでは発生ガスが無害であり、取り扱いの容易なシステムとして塩酸の分解に代わり、ギ酸の分解による炭酸ガス発生反応を利用している。

システムの運転制御については、ミニコンピュータ

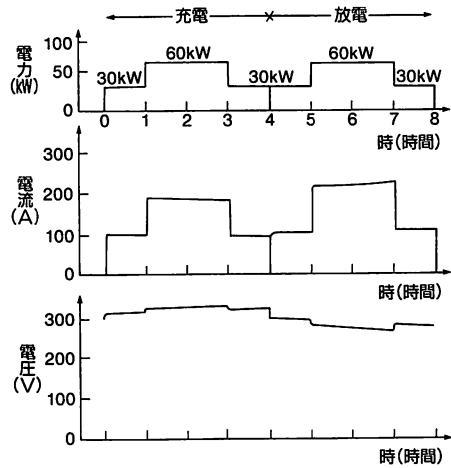


図-8 60kW級電池システムの出力変化運転試験結果

により自動的に行うことが可能である。また、過充電、過放電、電解液の漏洩、接続系統のトラブル等の非常時には、システムは安全に停止し、保護されるように監視安全装置を備えている。

(3) 試験結果

(初期試験結果)

まず、本電池システムの電流-電圧特性例を図-8に示す。これは、ミニコンピュータにより定動力モードにて出力を変化させてパターン運転試験を行った例である。さらに、また交直変換装置も含めた電池システムの出力変化時の応答特性をも調べたが、電池出力の10%応答時間が0.08秒と目標値1秒以内に対して十分な性能が得られた。

次に、定電流および定電力での電池エネルギー効率試験を実施した。結果を表3に示すが、いずれも83~84%の高いエネルギー効率を得られた。

さて、システムの総合エネルギー効率についてであるが、これは電池エネルギー効率に加え、ポンプ動力損失さらに交直変換損失を考慮する必要があり、そのため電解液流量に依存する。そこで、続いて、種々の電解液流量条件下で運転試験を実施し、総合エネルギ

表3 60kW級電池システムの初期試験結果

		定電流 240A充放電	定電力 60kW充放電
電池 効率	電流効率	94.8%	94.1%
	電圧効率	87.6%	88.9%
	エネルギー効率	83.0%	83.7%
電解液温度		30℃	

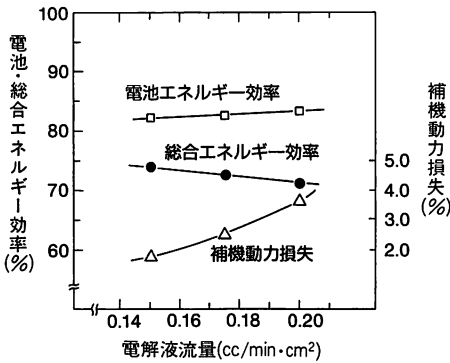


図-9 60kW級電池システムの総合エネルギー効率

一効率を評価した。この結果を図-9に示す。電池エネルギー効率は、高流量側で徐々に大きくなる傾向を示し、逆にポンプ動力損失は低流量側で小さくなる傾向を示す。この結果、総合エネルギー効率は、低流量側で大きくなる傾向を示し、今回の試験の範囲内で約74%の総合エネルギー効率を得られる事がわかった。

(長期試験状況)

初期試験を実施後、引き続き現在も定電力モードにて長期運転試験を継続中である。現在(91年3月末)までにすでに約170サイクルを経過したが、システムは全体として安定に稼動している。長期試験中の電池システムの性能変化の推移の一例として電池セル内部抵抗の変化を図-10に示す。顕著な性能変化はなく安定に推移していることがわかる。30~70サイクルの辺りで若干抵抗値が下がっているが、これは夏場電解液温度が通常より10℃近く上昇したためである。

6. 結 言

大容量電力貯蔵システムを目指して、レドックスフロー型電池の開発を進めている。この電池は、①出力と容量が独立に設計できる、②電池反応がイオンの価数変化だけである等、他電池に見られないいくつかの

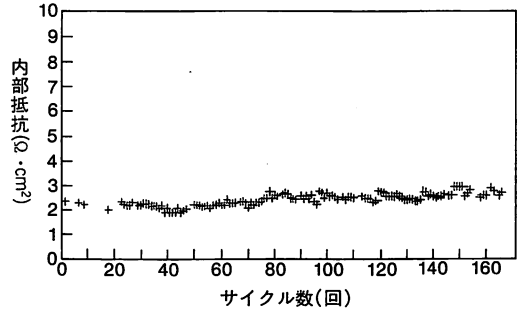


図-10 60kW級電池システムの長期運転試験状況 (内部抵抗の変化)

特長を有するため、大容量化が容易であり、原理的に長期信頼性が期待できる等電力貯蔵システムとして好適な電池システムである。

今回試作した60kW級電池システムは現在実系統と接続した実証試験を継続中であるが、これまでの試験結果からは実用化されている揚水発電システムと比べ、より高いエネルギー効率を得られることがわかった。

これらの結果より、近い将来この電池システムは有用な電力貯蔵システムとなり得ることが期待でき、今後コスト検討も含め実用化に向けてさらに研究開発を続けて行く予定である。

参考文献

- 1) M. Shimizu, et al. ; Development of a Redox Flow Battery. Proc. of Meeting of Electrochem. Soc. in Hawaii. 88-11, 249 (1988).
- 2) M. Tada, et al. ; Development of Redox Flow Battery for Utility Load Leveling. Energy Systems, Management and Economics, Symposium, Tokyo, Japan (1989).
- 3) 田中, 他 ; レドックスフロー型電池システムの開発. 住友電気 第137号 (1990).
- 4) Hagedorn, N. H. ; NASA Redox Storage System Development Project Final Report. DOW/NASA/12726-24. (1984).