

■ 技術報告 ■

レドックス・フロー型二次電池の開発

Development of a Redox Flow Battery

徳田 信幸*・重松 敏夫**・隈元 貴浩***

Nobuyuki Tokuda Toshio Shigematsu Takahiro Kumamoto

出口 洋成***・伊藤 岳文***

Hiroshige Deguchi Takefumi Ito

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。筆者らは、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㈱異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60kW級システムでは、充放電1,819サイクルまで運転試験を行い、目標である1,500サイクル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系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を開発した。本報告では、本電池システムの原理・構成、20kW級電池システムの試験結果、および昨年、関西電力㈱異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等について述べる。

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

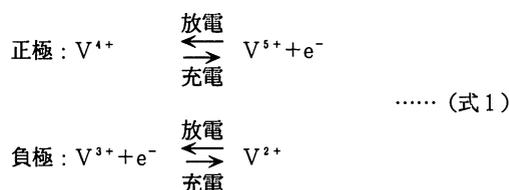
ける夏期の深夜率（日間最小負荷／日間最大負荷）は、約40%にまで落ち込んでいる。一方、電力需要は、すべてに省エネルギーが進んでいる中で、国民のライフスタイルが変化し、利便性や快適性の高い電力をより多く消費する傾向にあり、2000年に向けて年率2.5%程度の着実な増加が予想されている。

しかし、このように需要が着実に延びていく中で、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系統の信頼性を向上させる役割も期待される。さらに需要家となる工場・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、瞬停防止機能（UPS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、電池セルへと送液循環される。電池セル内で充放電時に生じる反応は、式1で表される。



* 関西電力㈱総合技術研究所主任研究員

〒661 尼崎市若王寺3-11-20

** 住友電気工業㈱電力システム技術研究所

レドックスフロー二次電池グループプロジェクトリーダー

*** 住友電気工業㈱電力システム技術研究所

レドックスフロー二次電池グループ

〒554 大阪市此花区島屋1-1-3

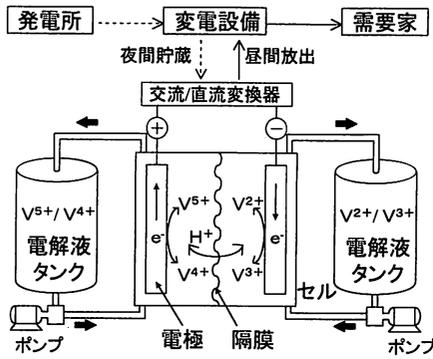


図-1 レドックス・フロー型二次電池の構成

3.2 特長

この電池には、下記のような特長があり、電力貯蔵というこれまでの電池の概念を越える大容量システムには好適と考えている。

(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を用いているため、電池反応が電解液中のイオンの価数変化のみであり、固体活物質を使う他電池でみられるような活物質の脱落や電析などの寿命阻害要因がない。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などが少ない。

タンク、ポンプ、配管等については、化学プラント等で一般的に使われるような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なく、また停止中の補機動力も不要である。さらに、長期停止からの起動時には、ポンプ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。

電池出力(セル部)と電池容量(タンク部)が分離できる構造であるため、セル部とタンク部を別々にレイアウトすることが可能で、例えばタンク部を地下に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、

常温動作で電解液が比較的安全なため保守管理も容易である。

(5)防災性に優れる。

電解液が比較的安全であるため(素手で触れることが可能)、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。(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、通常のリサイクルより3~5倍多くバナジウムが含まれる。)また、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定めた。

主な開発目標を次に示す。

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)

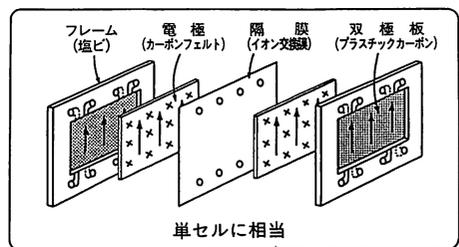
②耐用：充放電1,500サイクル(10年相当)以上

③大容量化：MW級

④経済性：20万円/kW(揚水発電同等)

5. レドックス・フロー型電池の要素技術

単電池セルは、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。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って直列接続し、電池セルスタックと称する。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・



単セルに相当

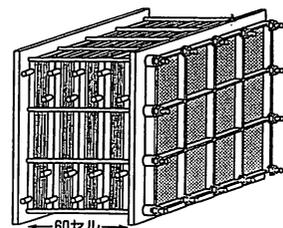


図-2 電池セルスタックの構成

並列に組み合わせ、所要の出力を得る。なお、酸性水溶液の電解液に接する部材は耐腐食性を考慮して全て非金属で構成される。

5.1 電極

電極は、①電極反応の活性化、②電解液送液時の低圧力損失、③耐酸性などの観点から、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、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）の透過機能という相反する2つの機能が要求される。①の隔離機能が十分でなければ隔膜を通して自己放電がおり、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、隔膜抵抗の低減が重要であるが、この際、膜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）にカーボン（電気導電性）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、これまで、①鉄クロム系電解液（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）を検討したが、現在、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。

表1 20kW級電池の仕様

出力	18.8kW
最大容量	18.8kW×30分
直流電圧	75.2V
直流電流	250A
電極面積	5,000cm ²
セル数	60セル（直列）
電解液	バナジウム1モル/L 硫酸水溶液

6. 20kW級電池システムの試作・試験

セルスタックは、実用システムの最小電池ユニットである。このセルスタックを用いて、バナジウム系レドックス・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。特に、充放電1サイクル当たりの時間を約30分として、サイクル数を稼ぎ、電解液の容量安定性を主に調査した。

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、その低下は問題ないレベル（エネルギー効率80%以上であるため）であることを確認した。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、鉄クロム系電解液に比較して、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、先述した最小電池ユニット（出力約20kW）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・製作し、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

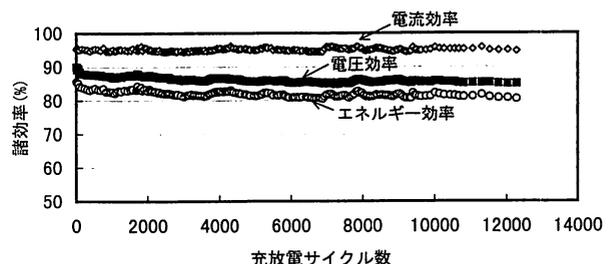


図-3 20kW級電池の長期試験結果

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立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。

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、モジュール構成を、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

今回製作した。今回の電池システムでは6.6kV実システム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、夜間等無人運転時のトラブルの際には、安全に電池システムを停止し、系統への被害の波及等を防止するように設計を行った。

今回製作した450kWシステムの仕様を表2に、外観を写1に示す。

7.2 450kWシステムの性能試験

まず、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、温度上昇試験等を行い、良好な結果を得た。

450kWレドックス・フロー型電池の性能は、初期性能の一例として、表3に、定電流モードでの充放電試験結果を示す。

表3 450kWシステムの初期性能例

試験条件	運転モード	定電流
	充放電電流	1,000A
電池本体効率	電流効率	96.7%
	電圧効率	85.1%
	エネルギー効率	82.3%

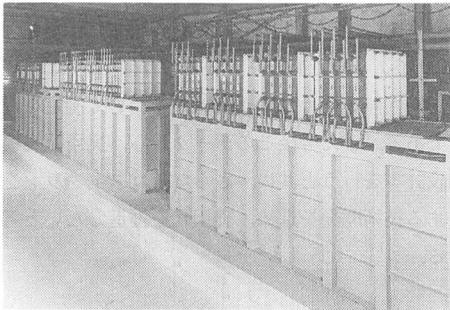
電池本体の効率（電池の直流端）は、各電池セルスタックの効率を反映し、またシステムとして設計上見込んでいたシャントカレントロスおよびポンプ動力ロスにはほぼ収まっていることが確認できた。

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。

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1/10である230サイクル（H8/7月初現在）に達し、諸効率、容量とも安定した結果が得られている。今後約1年間の運転試験を実施し、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。



写1 450kWシステムの外観

表2 450kWシステムの仕様

出力	450kW
容量	900kWh (450kW×2H)
直流電圧	平均450V
直流電流	平均1000A
電池モジュール構成	1モジュール：セルスタック4並列×2直列 3モジュール直列接続
電解液	バナジウム1モル/L 硫酸水溶液
電解液ポンプ	マグネット式ポンプ
交直変換装置	自励式電流型、PWM制御方式

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システムで約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、原理的にも制約はないと考えている。

耐用年数については、60kW級システムにおいて約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。しかしながら、使用素材の加速試験による寿命と実際に使用される場合の寿命にどの程度の相違があるかはまだ明確ではなく、今後検証する必要があると考えている。さらに、隔膜等の素材の長寿命化を行っていく必要があると考えている。

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、ポンプなどのプラント部については、既存技術として数多くの実績があり、20年以上の耐用年数があると考えている。

課題として、今回の450kWシステムでは、揚水発電所と同等な効率であることを検証したが、初期に効率の低下傾向も見られており、今後、長期的な効率の安定化の検討が必要と考えている。

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。電解液を鉄クロム系からバナジウム系への変更、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が重要である。

(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

実機の最小ユニットである20kW級電池システムの実証試験では、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、昨年、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230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。

協賛行事ごあんない

「新エネルギー、未利用エネルギー活用の現状と将来」について

〔開催日〕 1997年10月16日(木)、17日(金)

〔会場〕 大阪科学技術センター 4階

〔内容〕 各日講演5件

〔申込締切〕 10月13日(月)

〔定員〕 96名

〔聴講料〕 会員30,000円、会員外50,000円

〔申込・問合せ先〕

〒550 大阪市西区靱本町1-8-4

大阪科学技術センタービル内

社団法人 日本機械学会関西支部

Tel : 06-443-2073, Fax : 06-443-6049