

研究報告書

「電極相界面極限利用を実現する高効率フロー電池」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成24年10月～平成28年3月

研究者: 津島 将司

1. 研究のねらい

近年、太陽光ならびに風力などの自然エネルギーの導入が進み、電力システムの安定性の確保が重要な課題となってきた。フロー電池は、リチウムイオン電池やナトリウム/硫黄(NaS)電池などの他の二次電池とは異なり、電解液中に溶解させたイオンを活物質として供給し、電解液/固体電極の相界面における電気化学反応により充電と放電を実現する二次電池である。白金などの高価な貴金属を電極材料として使用しないため低コストであり、高温作動も必要なく、電解液容量により大型から小型まで対応できる。さらに、活物質のリサイクルも容易であることから、資源の乏しい我が国が、資源獲得のリスク分散を図りながら、エネルギーの高効率利用により低炭素社会を実現するための新たな電力貯蔵システムとしての優位性を有している。しかしながら、従来型のフロー電池では、出力密度やエネルギー効率の向上、さらに低コスト化の実現は容易ではなく、他の二次電池にはない特徴を有しながらも、市場への普及は進んでいない。

そこで本研究では、これらの課題克服のために、電極相界面に活物質を電解液とともに供給する「櫛歯構造流路」と「薄型多孔質電極」の採用を提案する。これにより、電極相界面への活物質の供給を著しく促進することが可能であり、イオンおよび電子輸送抵抗も低減できることから、電極相界面について極限までの利用を実現し、充放電効率の向上(過電圧の低減)と高出力化を達成する。

そのために、次のような課題設定を行い、研究開発を実施する。

研究課題1: 「電極相界面極限利用のための「櫛歯構造流路」と「薄型多孔質電極」を採用し、フロー電池の性能向上を実証する」

研究課題2: 「新規な「多孔質炭素電極」の研究開発を行い、過電圧分離およびセル・電極構造の影響因子の解明に基づいた高性能化を実現する」

研究課題3: 「連続体から細孔・ファイバースケールに至る反応流動解析により支配因子を抽出し、定量的な評価を行い、フロー電池の設計指針を提示する」

これらについて、実験科学と計算科学の両面からの基礎研究を実施し、電極相界面の極限的利用を実現する高効率フロー電池を創成し、多孔質内電極反応流動制御のための学理の構築と基盤技術を創出する。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究で取り組む電極相界面の極限的利用を実現する高効率フロー電池を創成するために、次の課題を設定し、研究開発を実施した。図1のように研究開発を進め、それぞれの課題について得られた主な成果を以下に示す。

研究課題1: 「電極相界面極限利用のための「櫛歯構造流路」と「薄型多孔質電極」を採用し、

フロー電池の性能向上を実証する」

◆成果:「櫛歯構造流路(リブ, 流路幅各 1mm)」と「薄型多孔質電極(電極厚さ 400 μ m)」を採用し, セル全抵抗 0.65 Ω cm² を実現した.

研究課題2:「新規な「多孔質炭素電極」の研究開発を行い, 過電圧分離およびセル・電極構造の影響因子の解明に基づいた高性能化を実現する」

◆成果:セル構造(流量依存性, リブ・流路幅)と電極構造(空隙率, 厚さ, 熱処理)がセル性能と各過電圧に及ぼす影響ならびに律速電極に関する知見を獲得した. この知見にもとづき, 無結着材電極が優れたセル性能を示すことを明らかにし, 高比表面積電極についても開発を行った.

研究課題3:「連続体から細孔・ファイバースケールに至る反応流動解析により支配因子を抽出し, 定量的な評価を行い, フロー電池の設計指針を提示する」

◆成果:ファイバー電極周囲の濃度境界層の形成と多孔質電極内電解液流動の不均一化がセル性能低下に及ぼす影響を明らかにした. この知見にもとづき, 電極相界面輸送抵抗を考慮した解析モデルを構築することで, 過電圧要因, 支配因子の詳細な検討とフロー電池の設計指針の提示が可能となり, フロー電池の物質輸送・反応と充放電特性の解明と制御のための学術基盤の構築に貢献した.

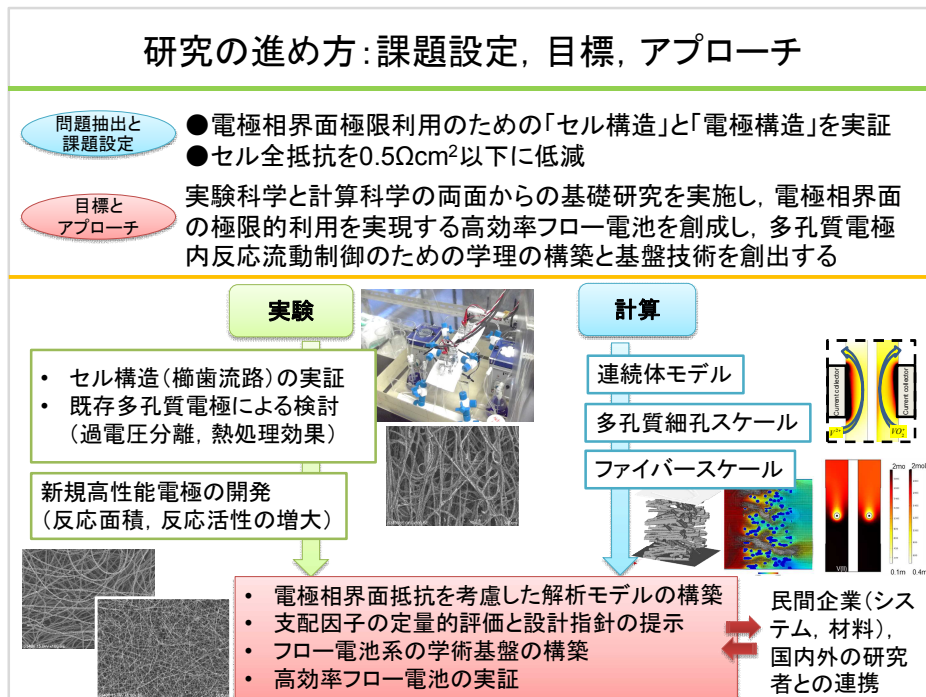


図1 本さがけ研究の課題設定と進め方

(2) 詳細

研究課題1:「電極相界面極限利用のための「櫛歯構造流路」と「薄型多孔質電極」を採用し, フロー電池の性能向上を実証する」

本さがけ研究で設計・試作した「櫛歯構造流路」を有する全バナジウム型フロー電池の放電特性曲線を図2に示す. 「蛇行流路」では 0.3A/cm² 以上から濃度過電圧によりセ

ル電圧が急激に低下するのに対して、「櫛歯構造流路」ではセル電圧は電流密度に対して直線的に低下し、濃度過電圧が低減されることが示された。

さらに、熱処理電極や無結着材電極を用いて、セル構造についても改良を行うことで性能が大幅に向上することを示した。現状では「櫛歯構造流路(リブ, 流路幅各 1mm)」と「薄型多孔質電極(電極厚さ 400 μm)」を採用し、セル全抵抗 0.65 Ωcm^2 を実現した(図3)。

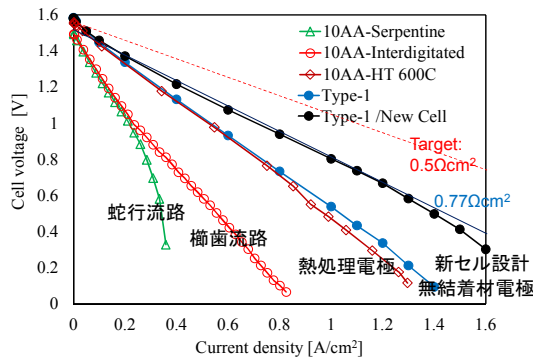


図2 セル構造・電極材料とフロー電池特性

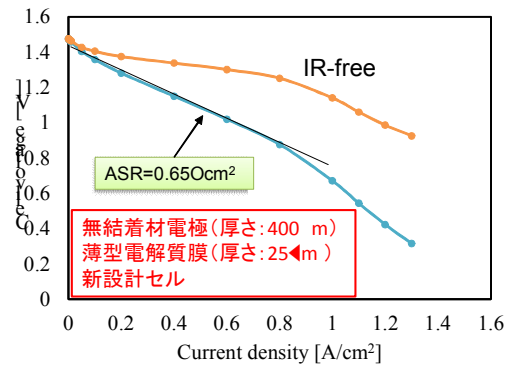


図3 フロー電池特性(全抵抗 0.65 Ωcm^2)

研究課題2:「新規な「多孔質炭素電極」の研究開発を行い、過電圧分離およびセル・電極構造の影響因子の解明に基づいた高性能化を実現する」

電極相界面を極限まで利用するフロー電池を実現するためには、フロー電池に特化した多孔質炭素電極の開発が不可欠であるとの認識から、本さがけ研究期間内において、市販の多孔質炭素材料の前処理工程(酸処理, 熱処理)の検討から開始して、「無結着材電極」や「高比表面積電極(アークプラズマ蒸着や緻密層付与)」などの新規材料(図4)の探索を行った。

これらの電極材料について、セル特性評価に加えて、電気化学測定と材料解析(EDS, XPS)を行うことで、電極物性(空隙率, 厚さ, 熱処理, 表面官能基など)がセル性

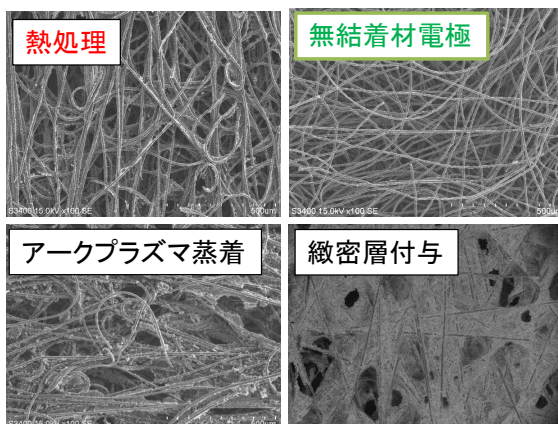


図4 本さがけ研究で対象とした多孔質炭素電極(一部を抜粋)

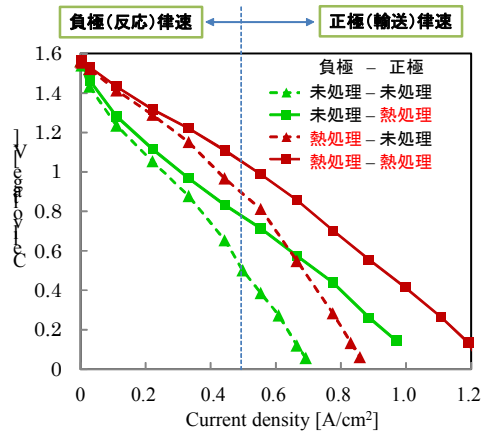


図5 非対称電極配置における電池特性

能と各過電圧に及ぼす影響ならびに律速電極に関する知見を獲得した。図5は負極と正極に未処理電極と熱処理電極を非対称に配置してフロー電池の放電特性を調べたものである。これより、低電流密度域では負極の電極性能が全体のセル性能に及ぼす影響が大きく、負極材料の反応活性が重要であることが示された。一方、大電流密度域では正極材料の差異が濃度過電圧の違いとなって表れていることから、正極での輸送現象がセル性能を律速することが明らかとなった。

研究課題3:「連続体から細孔・ファイバースケールに至る反応流動解析により支配因子を抽出し、定量的な評価を行い、フロー電池の設計指針を提示する」

本さがけ研究では、実験から得られた知見にもとづき、フロー電池における電極相界面現象を考慮したモデリングとシミュレーション技術の構築を行った。特に、通常の二次電池系とは異なり移流によって活物質を反応場へ輸送する系であることに着目して、研究期間内に、連続体～細孔～ファイバーの各スケールでの反応流動解析を実施した(図6)。その上で、ファイバー周り濃度境界層形成(電極相界面抵抗)と電解液の不均一流動などに起因する有効反応面積減少の影響を考慮した多孔質電極モデルを導入することで、櫛歯流路型フロー電池における放電特性の流量依存性や電極熱処理の効果などがよく再現されることを示した。本解析モデルを用いることで、フロー電池における過電圧要因を定量的に示し(図7)、セル・電極構造因子(例えば、電極のファイバー径、厚さ、空隙率、流路間隔、などであり、いずれもが反応面積と電解液流速に関してトレードオフの関係があり、最適解が存在する)が及ぼす影響を解析することで、設計指針の提示が可能となった。

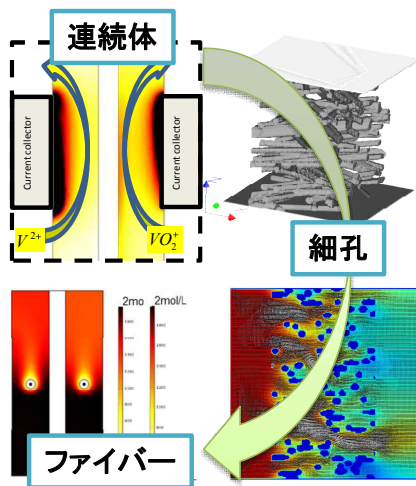


図6 本さがけ研究で実施した反応流動解析とスケール

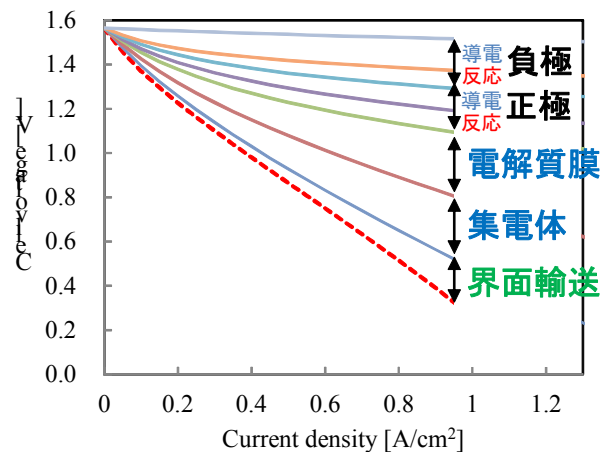


図7 解析モデルによるフロー電池の過電圧要因分離

※増額措置に対する達成状況

研究開始から2年が経過した時点(平成 26 年 11 月)において、研究者の異動(東京工業大学から大阪大学、准教授から教授に昇任)に伴い引越し費用分の増額措置を受けた。これにより、新任地(大阪大学)における切れ目のない研究の推進が可能となった。

3. 今後の展開

大規模電力貯蔵については、米国カリフォルニア州では 2024 年までに 1.3GW の蓄電容量の整備が義務付けられるなど、世界中で急激な進展を見せている。フロー電池は、大出力かつ大容量に対応する蓄電池システムとして有望であり、普及拡大へ向けては低コスト化の実現が最大の障壁となっている。本さがけ研究において提案する「櫛歯構造流路」と「薄型多孔質電極」の組み合わせにより、セル抵抗の大幅な低減が可能であることが実証され、低コスト化への道筋が示されたものと考えている。すなわち、フロー電池の高効率化のためには、「流路構造」と「多孔質電極」を一体としてとらえ、セル構造を設計し、新規材料を開発して必要がある。

特に、本さがけ研究で着手した新規高性能電極の開発については高比表面積化や低圧力損失化など、解決すべき研究課題に満ちている。学術的には、高シュミット数多孔質流れにおける反応流動現象という特徴を有している。加えて、多孔質電極内のマイクロ・ナノ構造や電極表面の物理化学特性が反応特性に及ぼす影響など、未だ明らかになっていない未踏の領域が広がっている。今後は、これらの点に着目し、本さがけ研究で得られた知見と連携を基盤として研究を展開していく。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

・研究目的の達成状況、研究の進め方(研究実施体制及び研究費執行状況)

本さがけ研究で提案した「櫛歯流路構造」と「薄型多孔質炭素電極」によりフロー電池の高効率化を実証した。その上で、電極相界面の極限利用を実現するためのセル・電極構造について、電気化学的測定と材料解析に加えて、計算科学的手法を導入することで、設計指針を提示することが可能となり、研究目的を達成した。さらに、産業界および国内外の研究者との連携による新規電極の創出など、今後のレドックスフロー電池の高性能化に向けた新たな研究開発へと展開するに至った。

・研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)

フロー電池において、ファイバー電極周囲の濃度境界層の形成と多孔質内電解液流動の不均一化がセル性能低下に及ぼす影響を基礎的に明らかにし、電極相界面輸送抵抗を考慮した解析モデルを構築することで、フロー電池内の物質輸送・反応と充放電特性の解明と制御のための学術基盤の構築に貢献した。

本さがけ研究で取り組んだフロー電池の電極相界面を極限まで利用するアプローチは、ナノマイクロ多孔質場における反応輸送現象の解明と新規な材料・デバイスの研究開発課題を明確化し、当該科学技術分野を先導する成果が得られた。セル抵抗 $0.5 \Omega \text{ cm}^2$ 以下を実現してフロー電池の低コスト化と高効率エネルギー利用を実現する見通しが得られ、社会・経済への貢献が十分に期待できる成果が得られた。

・その他領域独自の評価項目

エネルギーの高効率利用について、本さがけ研究で提案した「櫛歯構造流路」と「薄型多孔質炭素電極」を有するフロー電池によりセル抵抗 $0.65 \Omega \text{ cm}^2$ を達成した。個別項目については、以下に示すような成果を得た。

(1) 相界面におけるエネルギー変換・輸送機構の解明

成果: フロー電池における過電圧発生機構の解明(ファイバー電極周囲の濃度境界層の形成と多孔質電極内電解液流動の不均一化)と抑制手法の開発

(2) マルチスケールの相界面現象を総合的に解析・設計するための計測、モデリング、シミュレーション技術の開発

成果: 電極相界面輸送抵抗を考慮した解析モデルを構築し、櫛歯構造流路と薄型多孔質電極を有するフロー電池系に適用

(3) 相界面構造を制御・最適化するための数理科学的な手法の基盤技術

成果: フロー電池における影響因子の定量的評価と最適設計解を提示する手法を構築

(4) 機器やデバイスの理論的最高性能を実現するための高機能相界面の創成

成果: 新規な多孔質炭素電極(高反応活性, 高比表面積)の開発と実証

以上のように、従来型レドックスフロー電池の過電圧要因を解明し、新規レドックスフロー電池の開発とエネルギーの高効率利用に貢献する成果を得た。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本さがけ研究は、フロー電池に対する新規電極構造として「櫛歯流路構造」と「薄型多孔質炭素電極」を用いることを提案し、それを通じて、フロー電池の高性能化を目指す課題で、主要な性能パラメータであるセル抵抗に関し、当初目標に近い達成度を実現したことを評価します。研究の推進においては、計算科学的手法による流れの解析等のシミュレーションと実験を組み合わせられて進められたことも評価し、今後の企業との連携を深めて社会実装を進めることで、エネルギー高効率利用に資するという当領域の目標にも大いに貢献することを期待します。

また、研究会・領域会議への積極的な参加姿勢や新たな研究会立ち上げなど、研究者としての積極的な姿勢も今後の活躍につながるものと期待します。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. S. Tsushima, F. Kondo, S. Sasaki, S. Hirai, Efficient Utilization of the Electrodes in a Redox Flow Battery by Modifying Flow Field and Electrode Morphology, Proceedings of the 15th International Heat Transfer Conference, 2014, IHTC15-9326. DOI: 10.1615/IHTC15.ecs.009326

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

・電気化学会第 81 回大会において特別講演「電極相界面極限利用によるレドックスフロー電



池の高性能化」(2014年3月29日)

- ・日本伝熱学会講習会において講演「大規模電力貯蔵システムとしてのフロー電池の最新の研究開発動向と将来期待される技術」(平成26年5月20日と平成27年6月2日)
- ・朝日新聞土曜版 be(2015年4月4日付け)にフロー電池に関するコメントが掲載
- ・米国電気化学会「大規模電力貯蔵」のシンポジウムにおいて日本人では唯一の Session Organizer を務めている(2013年より2年間、2015年は同シンポジウムの春季大会への移行に伴い欠席のため辞退)。
- ・International Journal of Hydrogen Energy の Assistant Editor に就任(2015年8月より)
- ・(一社)日本機械学会熱工学部門貢献表彰受賞(2015年10月24日)

6.. その他関連の情報

(1)新たに構築した研究ネットワーク:相手先名称、概要が非公開の場合には「非公開」と記載

相手先分類	相手先名称	形態	概要
領域内(さきがけ)	井上元助教(京都大学)	機器融通	公開
他大学	松本英俊准教授(東京工業大学)	共同研究	非公開
他大学	T. V. Nguyen 教授(The Univ. of Kansas)	共同研究	非公開
企業	非公開	共同研究	非公開

(2)研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について

採択直後に研究課題に関連した情報交換の場を設けていただきました。これにより、本さきがけ研究で目指す方向が明確化し、エネルギー高効率利用に貢献する目標が明らかとなりました。計算科学的手法の必要性についても早くから指摘を受け、経験の乏しかった電気化学測定や材料解析に加えて、新規な高性能電極の開発への展開など、いずれもが研究会・領域会議での助言・指導によるものでした。学術研究としての価値創出についても常に指摘を受け、反芻しながら研究を進めることで、他の二次電池系では顕在化しない特徴的な影響因子を抽出し、従来の多孔質内流動、物質輸送、電極反応などの知見を集約化して、フロー電池系に適用するための手法を構築することができました。これらの全てが、本さきがけ研究で得られた成果につながりました。

(3)さきがけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取組み方で学んだこと

本さきがけ研究期間を通じて、毎月の研究会における総括、副総括、アドバイザーの方からのコメント、領域合宿での講話、さきがけ研究者同士の率直な意見交換により、非常に多くのことを学びました。特に、エネルギー問題における量的寄与の観点、社会実装を意識した上で基礎研究に取り組むことの重要性、なぜを繰り返しながらより上位な概念で物事を捉える視座、研究者

としての責任と負託のもとで研究開発を進めることができるという意識、さらに、これまでは関わりが少なかった分野に触れ、同世代の研究者から受ける刺激が、本さきがけ研究を進める上で大きな原動力となりました。

産業界、国内外の研究者との協働についても、本さきがけ研究をきっかけとして共同研究に発展するなど、大きく研究を展開していくための考え方と取り組み方を学び、実践する機会となりました。

本さきがけ研究期間は、実験室で手を動かしてデータを取得し、計算機の前でデバッグをしながら解析モデルを構築して結果を得る。そして、次のアプローチを考え、行動する、という一研究者として当たり前の研究活動の原点に戻る期間でもあり、多くの気づきを得ることができました。ここで学んだ経験と繋がりを科学技術と人類社会の発展に生かすことを決意して、今後の研究、教育に取り組んでいきます。