研究成果報告書 科学研究費助成事業



研究成果の概要(和文):再生可能エネルギーを貯蔵するレドックスフロー電池について,放射線酸化による高 効率な酸化と物質輸送現象の理解を行った.電極材料を放射線酸化したところ,未処理の電極と比べて活性が向 上した.オゾン酸化と比べても高い活性であったため,放射線酸化の優位性が示された.物質輸送の観点ではシ ミュレーションにより活物質(電気化学する物質)の電極表面濃度を可視化した.また,負極側の物質輸送速度 が低いため,電池全体の物質輸送についても負極側が支配している点を明らかにした.以上の知見は高効率な電 池設計を科学的に行うために有意義である.

3,200,000円

交付決定額(研究期間全体):(直接経費)

研究成果の学術的意義や社会的意義 レドックスフロー電池を社会実装するためには大電流化が必要であり,高効率な電極活性化や物質輸送現象に関 する学術的な支援が求められていた.本研究により,効率的な放射線酸化に対する学術的知見が集積され,電極 内圧力損失(送液によるエネルギー損失)を半理論式で予測することが可能になり,電解液流量と物質輸送速度 の関係が明らかになった.以上よりレドックスフロー電池の設計指針を学術的に高度化することができた.社会 的にも,レドックスフロー電池が社会実装に近づくことにより,再生可能エネルギーの有効利用が拡大できるた めに意義深い。

研究成果の概要(英文):Activation by the electron beam and analysis of the active material for redox flow batteries were studied. The irradiated electrode showed higher activity compared to the pristine electrode and an electrode activated by ozone gas. The concentration of the active material at the electrode surface was visualized by the simulation. The author analyzed mass transport by using full cell and symmetric cell, and found the active material in negative half-cell controlled the rate of mass transport in the full cell. The obtained results are useful to design efficient redox flow batteries.

研究分野: 化学工学, 電気化学, 炭素材料学

キーワード: レドックスフロー電池 反応工学 放射線化学反応 カーボン多孔材料 連通孔 圧力損失 物質輸送

2版

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等に ついては、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

国際的な環境問題である気候変動問題に対応するために再生可能エネルギーを大規模に導入 し、電源の脱炭素化を進める必要がある.バナジウムレドックスフロー電池(VRFB)は、活物質 (電気化学反応して電池の充放電に寄与する物質)としてバナジウムイオン(Vイオン)を使う 蓄電池である.電解液をポンプにより電極へ送液する点が他の蓄電池と異なる特徴である. (1) 出力と容量を独立に設計できる・(2)充放電中に充電度(活物質が充電状態となる割合)を正確 に計測できるためエネルギーシステムに適合的・(3) 電池のスケールアップ・スケールダウンが 容易,などの利点があり,太陽光・風力など出力変動の大きな再生可能エネルギーの利用を促進 するキーテクノロジーとして戦略的に重要なデバイスである. 近年では櫛形流路および電極と してカーボンペーパー,カーボンクロスなどが用いられ,電解液を対流により電極内に流通させ る構成が主流である.研究開始時には VRFB は流動型電池という特殊な形式ゆえに、「材料・電 極構造」と「内部抵抗の低減」に関しては学理が構築されていない問題があった.内部抵抗には (a) 反応抵抗, (b) 物質輸送抵抗, (c) オーム抵抗がある. 従来, VRFB の反応活性点は電極表面 上の酸素官能基だとされており[1,2], 空気酸化や液相酸化による活性化処理が行われていた.本 研究では電子線を使った高効率な活性化による反応抵抗の低減に着目した.また,水素-酸素燃 料電池のように気体を反応させる電気化学デバイスと異なり, VRFB は電解液中に溶解した活物 質により電気化学反応するため、低拡散係数・高粘度といった特性が濃度境膜を発達させて物質 輸送抵抗の観点から不利になる.しかしながら、レドックスフロー電池のフルセルにおける物質 輸送に着目した研究は限定的で[3.4],高効率な電池の設計のために限界電流などに関する知見が 必要である.濃度境膜内の物質輸送抵抗を低減するために、シミュレーションよる電極表面濃度 の可視化や新規のカーボン多孔材料を用いて電解液流動・限界電流について研究を行った.

2. 研究の目的

反応抵抗の低減については、従来から用いられている空気酸化よりも高効率な酸化が期待で きる、電子線を用いた放射線酸化を行うこととした.通常空気雰囲気・乾燥空気雰囲気・乾燥窒 素雰囲気でカーボン電極に対して電子線照射を行うことにより、照射雰囲気が電極材料の電気 化学的活性に与える影響を明らかにすることを目的とした.また、放射線酸化プロセスでのキー パラメータである照射電流値を変更し、最適な電流値を見出すことを目指した.

物質輸送の観点では実験による電極表面における活物質濃度の実測が困難なため、シミュレ ーションにより活物質の電極表面濃度を明らかにすることを目的とした.本研究では液透過・物 質輸送に適した新規電極材料として多孔性カーボンモノリスであるシームレスカーボン(SC) 材料を新たに提案した.SC 材料はキャパシタ用の電極材料として実績があり[5,6],バインダー レスであり面内方向・深さ方向ともに連通マクロ孔構造が均一である利点がある.SC 電極の連 通マクロ孔径を精密に制御し、連通マクロ孔径と圧力損失の関係を Kozeny-Carman の関係で解 析した.また、フルセルのみの測定ではレドックスフロー電池の正極側・負極側のどちらで限界 電流が発生しているかを評価できないため、対称セルを用いて電解液流量をパラメータとして 限界電流を評価し、レドックスフロー電池の物質輸送特性を明らかにすることを目的とした.

3. 研究の方法

高崎量子応用研究所の電子線加速器により,加速電圧2MVでカーボン電極への電子線照射を 行った.照射条件は通常空気雰囲気・乾燥空気雰囲気・乾燥窒素雰囲気とし,比較のためにオゾ ン酸化した電極材料も用意した.電極材料の表面元素割合は XPS 分析 (PHI5000 VersaProbe II, ULVAC-PHI, Inc.)で評価した.

濃度境膜が電極表面濃度に与える影響については COMSOL Multiphysics による有限要素法に より評価した. 詳細な計算条件については文献[7]を参照されたい. シームレスカーボン (SC) 材料については既報[5]の方法により,以下の概略のように作製した. N₂ガス雰囲気で 800 °C の 炭素化, Ar ガス雰囲気での 1500 °C の結晶化熱処理,空気雰囲気(420 °C ~ 520 °C) での酸化(活 性化)を行った. SC 材料の連通マクロ孔径は 4.7 μ m~80 μ m とした.

各電極材料の電気化学的性能を評価するために、レドックスフロー電池のフルセルでの電気 化学測定を行った. 櫛形流路を有するカーボンブロックに電極と隔膜(Nafion 117)を挟み込み単 セルとした[8]. 電極として上記の方法で作製したカーボン電極を組み込んだ. 電解液は 1 M V イオン(正極: V(V), 負極: V(II)) in 3 M H2SO4 を 100 mL ずつ用意し、ダイヤフラム式圧力 トランスミッタで圧力損失を実測しながら電流-電圧曲線を取得した. 対称セルについてもフル セルと同様の電極を組み込み, 充電度 50%の正極液もしくは負極液を二つの電極に流量 5 mL min⁻¹~20 mL min⁻¹で送液し, 限界電流を実測した.

表1に XPS で評価した電極表面の元素割合 を示す.カーボンクロス電極に対して放射線酸 化を行ったところ,従来手法である空気酸化と 比べて高密度に表面酸素を導入することに成 功した.図1に放射線酸化した電極の電流-電圧 曲線を示す. 放射線酸化した電極を用いたレド ックスフロー電池は,未処理電極を用いた電池 と比べて高い電流密度を示すことを明らかに した. 放射線化学反応を行う際の雰囲気が電流 密度に与える影響について検討し、乾燥空気雰 囲気で電子線を照射すると電極に窒素が導入 されるものの, 電流-電圧曲線は未処理の電極と 同様であり, 乾燥窒素雰囲気での電子線照射は 電極活性に影響しない点を明らかにした.著者 らは放射線化学反応による効率的な活性化は, 電子線による化学結合の切断と空気中に生成 した活性種(オゾン等)による複合的な反応過 程によるものだと考えている.一方で,未処理 電極に対して通常空気雰囲気もしくは乾燥空 気雰囲気で電子線を照射すると 1.4 V 時の電流 密度が増加することを見出し, XPS 分析の結果 より放射線酸化によって導入された表面酸素 官能基が活性点として作用したと考えている. 図2のように放射線化学反応との対照実験とし てオゾン酸化によるカーボンクロス電極の酸 化実験を行ったところ、比較的に高濃度なオゾ



の電流-電圧曲線および面積オーム抵抗.

ンで酸化したサンプルは表面酸素量が増加したものの,放射線酸化したサンプルの 2/3 程度の出 カにとどまったため,放射線酸化の有用性が示された.図3にフルエンス(面積あたりに照射し た電子の量)を一定にして照射電流値を変更したカーボンクロス電極の電流-電圧曲線を示す. 同じフルエンスでも照射電流値が大きいほど電池が高出力化することを見出した.電流値を高 くすると,(a)照射中のサンプル温度が高くなり酸化に有利になる,(b)放射線化学反応が起き る頻度が高くなる,(c)照射時間が短くなるために逐次反応による活性点の変性を防げる,など の要因が考えられる.加えて,照射時間を最適値よりも長くすると電池出力が低下することを見 出した.これは上述したように,照射時間が長いと逐次反応により活性点が変性するためだと考 えられる.



図 2 フルエンスを一定として照射電流 値を 5 mA から 10 mA まで変更した放射 線酸化した電極の電流-電圧曲線の比較.



図 3 放射線酸化した電極とオゾン酸化 した電極の電流-電圧曲線および面積オ ーム抵抗の比較.

表1 XPS で評価した電極表面の元素割合.

	表面割合 [at%]		O/C	
条件	炭素	酸素	窒素	[–]
未処理	91	8.3	0.8	0.09
通常空気雰囲気での照射	79	20	1.7	0.25
乾燥窒素雰囲気での照射	87	11	2.5	0.13

電極内部の物質輸送現象の 理解を深めるためにシミュレ ーションを行った. 図4にカ ーボンペーパー電極内の「電 極表面での活物質濃度」を示 す. バルク(沖合) での活物質 の濃度変化は小さい点を確認 している.低拡散係数・高粘度 の電解液を用いているため, バルクにおける活物質濃度の 低下は比較的小さい一方で, 境膜内で大きく濃度が減少し て電極表面では活物質濃度が 大きく低下した点を明らかに した. 加えて, 液透過・物質輸 送に適した新規電極材料とし て多孔性カーボンモノリスで あるシームレスカーボン(SC) 材料を提案した.SC 材料はカ ーボン積層材料と異なりバイ ンダーが無く,全ての方向に 対して均一なマクロ孔構造に なっているなどレドックスフ ロー電池に適した構造になっ ている (図 5). SC 材料の熱処

理温度を 1200 ℃~2000 ℃とした上で空気酸化を 行うと顕著に電流密度が向上する点を明らかに した. 電流密度向上の要因としては、高温での熱 処理によりカーボンが結晶化したためにオーム 抵抗が低減された点,結晶性カーボンと活性点で ある表面酸素官能基との相互作用が示唆される. また,シームレス多孔性カーボンの連通マクロ孔 径と圧力損失の関係についても実験的に検討を 行い, 図 6 のように概ね Kozeny-Carman 式の関係 で整理できることを見出した. SC 材料について は電極内屈曲が圧力損失に与える影響がほぼ無 い点を明らかにした. さらに,物質輸送の観点か ら電解液流量と濃度境膜に関する検討を行った. 単通転化率が 0.3 程度の条件で限界電流が現れた ため, 電池全体の速度過程に対して境膜内物質輸 送の影響が大きい点を明らかにした.正極と負極

のどちらの物質輸送速度が低いかを明らかにす るために、二つの電極に負極液のみ・正極液のみ



図 4 様々な電流密度におけるカーボンペーパー電極内 における電極表面での活物質濃度.





を流通する対称セルを用いることにより、負極の過電圧と電流密度の関係、正極の過電圧と電流 密度の関係を調べた.図7のように、負極側の物質輸送速度が低いために負極側で限界電流が観 測され、流量5mLmin⁻¹の際は0.27Acm⁻²、流量10mLmin⁻¹の際は0.70Acm⁻²であった.フル セルの限界電流密度は流量5mLmin⁻¹の際は0.33Acm⁻²、流量10mLmin⁻¹の際は0.63Acm⁻²で あったため、フルセルの物質輸送抵抗は主に負極側の物質輸送抵抗に支配されている点を明ら かにした.これは、正極活物質の拡散係数に比べて負極活物質の拡散係数が低い点や、負極活物 質が表面酸素官能基のプロトンとイオン交換する際に、電解液は硫酸酸性のため平衡論的には バナジウムの付加が不利なため,限界電流の時点 でも負極活物質の電極表面濃度がゼロになって いない可能性が示唆された.

以上のように、電子線照射によるカーボン電極 は放射線反応により高効率に表面酸化できるた め、レドックスフロー電池の処理方法として適切 であることを示した.加えて、シミュレーション により境膜内の濃度変化が大きい点を明らかに し、連通マクロ孔径と圧力損失の関係を Kozeny-Carman 式の関係で整理した.シームレスカーボ ン電極については、負極側の限界電流がフルセル の限界電流に一致する点を示した.本研究の成果 は高効率なレドックスフロー電池の設計に必要 な学術的基盤となるものである.

<謝辞>

本研究を開始する際に、大阪大学の津島将司教授 よりご支援をいただいた.また、放射線酸化反応 を行うにあたり、量子科学技術研究機構の山本春 也博士、越川博博士、岡崎広之博士よりご支援を



いただいた.アイオン株式会社からはサンプルのご提供をいただいた.記して感謝申し上げます.

<引用文献>

- J. Maruyama, T. Hasegawa, S. Iwasaki, T. Fukuhara, and M. Nogami, J. Electrochem. Soc., 160 (2013) A1293–A1298
- [2] K.J. Kim, M.S. Park, Y.J. Kim, J.H. Kim, S.X. Dou, and M. Skyllas-Kazacos, J. Mater. Chem. A. 3 (2015) 16913–16933
- [3] K. M. Tenny et al., J. Electrochem. Energy Convers. Storage, 17 (2020) 041010-1
- [4] 田部ら,機論,83 (2017) 16-00458
- [5] アイオン株式会社,群馬大学,特許第6047799号
- [6] T. Tagaya et al., J. Electrochem. Soc., 167 (2020) 060523
- [7] H. Ishitobi et al., Electrochim. Acta, 313 (2019) 513–522
- [8] H. Ishitobi et al., J. Electrochem. Energy Convers. Storage, 17 (2020) 031001-1



図7 シームレスカーボン電極の対称セルにおける過電圧と電流密度の関係.(左)正極 液を用いた対称セル,(右)負極液を用いた対称セル.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件(うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件)

1.著者名 Hirokazu Ishitobi, Satoshi Sugawara, Kosuke Oba, and Nobuyoshi Nakagawa	4 . 巻 38
2.論文標題	5 . 発行年
Increased Current Density of a Redox Flow Battery with a Carbon Paper Partially Modified by	2020年
Porous Carbon Nanofibers	
3. 雑誌名	6.最初と最後の頁
Advanced Engineering Forum	31-37
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子)	査読の有無
10.4028/www.scientific.net/AEF.38.31	有
「オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-

1.著者名	4.巻
Ishitobi Hirokazu, Sugawara Satoshi, Oba Kosuke, Hirano Takumi, Doki Honoka, Handa Yusuke, Sato	17
Yuma、Yamamoto Shunya、Nakagawa Nobuyoshi	
2.論文標題	5 . 発行年
Highly Active Electrode With Efficiently Added Surface Oxygen Groups for a Vanadium Redox Flow	2019年
Battery	
3. 雑誌名	6.最初と最後の頁
Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage	031001-1-9
掲載論文のD01(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1115/1.4044959	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-

1.著者名	4.巻
Ishitobi Hirokazu、 Saito Jin、 Sugawara Satoshi、 Oba Kosuke、 Nakagawa Nobuyoshi	印刷中
2.論文標題	5 . 発行年
Visualized cell characteristics by a two-dimensional model of vanadium redox flow battery with	2019年
interdigitated channel and thin active electrode	
3. 雑誌名	6.最初と最後の頁
Electrochimica Acta	印刷中
掲載論文のD01(デジタルオプジェクト識別子)	査読の有無
10.1016/i.electacta.2019.04.055	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-

〔学会発表〕 計19件(うち招待講演 6件/うち国際学会 6件) 1.発表者名

Hirokazu Ishitobi

2.発表標題

Activity and flow in carbon electrodes for vanadium redox flow batteries

3 . 学会等名

International Chemical Engineering Symposia 2021(招待講演)(国際学会)

4.発表年

2021年

1.発表者名

廣崎由理香,石飛宏和,寺本一憲,塚田豪彦,冨田夏美,中川紳好

2.発表標題

カーボン固定電極/カーボンスラリー電極による容量可変キャパシタ

3.学会等名第23回化学工学会学生発表会

유23미代于工于云于王元仪

4.発表年 2020年

1. 発表者名 石飛宏和,白石壮志,塚田豪彦,冨田夏美,土岐帆乃佳,中川紳好

2.発表標題

均一な連通マクロ孔構造を有するカーボン電極を用いるレドックスフロー電池

3.学会等名

化学工学会第51回秋季大会

4.発表年 2020年

1.発表者名

石飛宏和,白石壮志,塚田豪彦,冨田夏美,土岐帆乃佳,中川紳好

2.発表標題

深さ方向・面内方向の両方に均一な連通マクロ孔構造を持つカーボン電極のレドックスフロー電池への適用

3 . 学会等名

第57回日本伝熱シンポジウム

4.発表年 2020年

1.発表者名

Hirokazu Ishitobi, Shunya Yamamoto, Takafumi Ishii, Kosuke Oba, Honoka Doki, and Nobuyoshi Nakagawa

2.発表標題

Enhancement of Electrochemical Activity of Vanadium Redox Flow Battery by Electron-beam Irradiation

3 . 学会等名

The Fifth International Symposium on Innovative Materials and Processes in Energy Systems (IMPRES2019)(国際学会)

4.発表年 2019年

1.発表者名

Honoka Doki, Hirokazu Ishitobi, Shunya Yamamoto, Kosuke Oba, Nobuyoshi Nakagawa

2.発表標題

Activation of carbon electrode for vanadium redox flow battery by electron beam-irradiation

3 . 学会等名

18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE 2019)(国際学会)

4.発表年

2019年

1.発表者名 Hirokazu Ishitobi

2.発表標題

Porous carbon materials as electrodes for redox flow batteries

3 . 学会等名

International Chemical Engineering Symposia 2020(招待講演)(国際学会)

4.発表年 2020年

1.発表者名 石飛宏和

2.発表標題

レドックスフロー電池をはじめとする電気化学デバイスの炭素電極

3 . 学会等名

CPC研究会講演会(招待講演)

4.発表年 2019年

1.発表者名 石飛宏和,白石壮志,塚田豪彦,冨田夏美,土岐帆乃佳,中川紳好

2.発表標題

高活性なシームレスカーボン材料を電極とするレドックスフロー電池

3 . 学会等名

電気化学会第87回大会

4 . 発表年

2020年

1.発表者名

石飛宏和,白石壮志,塚田豪彦,冨田夏美,土岐帆乃佳,中川紳好

2.発表標題

活性化したシームレスカーボン電極によるレドックスフロー電池の内部抵抗の低減

3.学会等名

第46回炭素材料学会年会

4.発表年 2019年

1.発表者名

小幡隆亮,土岐帆乃佳,石飛宏和,山本春也,岡崎宏之,中川紳好

2.発表標題

バナジウムレドックスフロー電池に用いるカーボン電極の活性に電子線照射条件が与える影響

3 . 学会等名

第22回化学工学会学生発表会(東京大会)

4.発表年 2020年

1.発表者名 石飛宏和

2 . 発表標題

反応・輸送の高速化を目的としたレドックスフロー電池材料の機能化

3 . 学会等名

第110回複合材料懇話会講演会(招待講演)

4 . 発表年

2018年

1.発表者名

Hirokazu Ishitobi, Jin Saito, Satoshi Sugawara, Kosuke Oba, and Nobuyoshi Nakagawa

2.発表標題

Kinetic Phenomena in Vanadium Redox Flow Battery

3 . 学会等名

69th annual meeting of the international society of electrochemistry(招待講演)(国際学会)

4.発表年 2018年

. 発表者名

石飛宏和

1

2.発表標題

材料・電極構造に着目したバナジウムレドックスフロー電池の大電流化

3. 学会等名 スマートエンジニアリングTOKY02018(招待講演)

4.発表年 2018年

1.発表者名

Kosuke Oba, Syunya Yamamoto, Hirokazu Ishitobi, Hiroshi Koshikawa, Tetsuya Yamaki, Honoka Doki, and Nobuyoshi Nakagawa

2.発表標題

Performance of vanadium redox flow battery with electron-beam-irradiated electrode

3 . 学会等名

5th International Symposium of Gunma University Medical Innovation and 9th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering(国際学会) 4.発表年

2018年

1.発表者名

土岐帆乃佳,大場晃介,石飛宏和,山本春也,中川紳好

2.発表標題

電子線照射電極によるバナジウムレドックスフロー電池の大電流化

3.学会等名

第21回化学工学会学生発表会(東京大会)

4.発表年 2019年

1.発表者名

石飛宏和,菅原諭,大場晃介,平野拓海,土岐帆乃佳,飯田裕介,中川紳好

2.発表標題

空気酸化したレドックスフロー電池材料の分析および電池特性

3 . 学会等名

化学工学会第50回秋季大会

4.発表年 2018年

1.発表者名 石飛宏和,大場晃介,菅原諭,中川紳好

2.発表標題

空気酸化温度とレドックスフロー電池の電流-電圧特性の関係

3 . 学会等名 化学工学会室蘭大会2018

4 . 発表年 <u>2018年</u>

1.発表者名

大場晃介,山本春也,石飛宏和,越川博,八巻徹也,土岐帆乃佳,中川紳好

2.発表標題

電子線照射カーボンクロスを用いたレドックスフロー電池の性能評価

3 . 学会等名

化学工学会室蘭大会2018

4 . 発表年 2018年

〔図書〕 計3件

4 . 発行年
2020年
5.総ページ数
9

1.著者名	4 . 発行年
(分担執筆)石飛宏和	2019年
2 . 出版社	5 . 総ページ数
三恵社	310
3 . 書名 進化する燃料電池・二次電池 反応・構造・製造技術の基礎と未来社会を支える電池技術	

1.著者名 (解説,分担)石飛宏和	4 . 発行年 2021年
2. 出版社 シーエムシー出版	5.総ページ数 7
2 建夕	
- 5 · 音石 レドックスフロー電池用途のシームレスカーボン材料の活性・液体透過性の向上,月刊ファインケミカル	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称	発明者	権利者
レドックスフロー電池用電極及びその製造方法	塚田豪彦,冨田夏	同左
	美,石飛宏和,白石	
	壮志,土岐帆乃佳,	
産業財産権の種類、番号	出願年	国内・外国の別
特許、PCT/JP2020/043589	2020年	外国

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

<u>6 . 研究組織</u>

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7.科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8.本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国相手方研究機関	
----------------	--