

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05140

研究課題名（和文）高酸化状態イオンの安定化によるレドックスフロー電池の高性能化に関する研究

研究課題名（英文）Stabilization of highly oxidized states of transition metal ions for redox flow batteries

研究代表者

稲葉 稔（INABA, MINORU）

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：80243046

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：大型蓄電池として期待されるレドックスフロー電池(RFB)に着目し、レドックスフロー電池の高エネルギー密度化を狙った電解液開発を行った。バナジウム系RFBでは新規1,3-プロパンジルスルホン酸バナジル(PDSV)を用いた電解液が、高温、低温で安定であること、従来の硫酸電解液を用いた場合と比べて、約1.5倍エネルギー密度の向上が見込めることが実証された。Ti-Mn系RFBに関しては、正極電解液中にメタンスルホン酸(MSA)を添加したところ、MnO₂沈殿物が微細化(20-30 nm)し、MnO₂微粒子の安定化にMSAが有効であり、またそれによりエネルギー密度の大きな向上が確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

2050カーボンニュートラル達成に向けて風力や太陽光などの再生可能エネルギーに立脚した低炭素社会の構築が求められている。一方、再生可能エネルギーで得られる電力を有効に利用するためには低コスト大規模蓄電システムが必要である。本研究で見いだされた新規電解液によってレドックスフロー電池の高エネルギー密度化の道筋が開け、再生可能エネルギーに立脚した社会の構築、2050カーボンニュートラル達成に向けて大きな貢献となる。

研究成果の概要（英文）：Redox flow batteries (RFBs) are promising for use as large-scale energy storage. In this study, novel electrolyte systems were developed to increase the energy density of RFBs. For vanadium RFBs, it was found that electrolyte systems using vanadyl 1,3-propane disulfate (PDSV) is stable at high (50°C) and low (-50°C) temperatures. The newly developed electrolytes gave 1.5 times higher energy density than the conventional electrolytes. For Ti-Mn RFBs, it was found that methane sulfonic acid (MSA) is effective for stabilizing the MnO₂ particles in the catholyte and for increasing the energy density.

研究分野：電気化学、無機工業化学

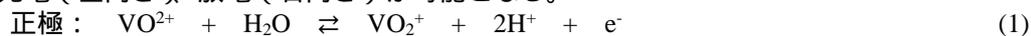
キーワード：レドックスフロー蓄電池 バナジウム チタン マンガン 電解液 エネルギー密度

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

近年、化石エネルギーの枯渇や地球温暖化の問題を解決するために太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギーの導入が求められている。しかし、これら発電システムは天候に左右されやすく、発電出力が不安定であり、発電エネルギーを安定に貯蔵・放出できる大型蓄電池の導入が必要と考えられている。レドックスフロー電池 (redox flow battery: RFB) は正極電極と負極電極との間に隔膜を介在させた電池セルに、外部タンクに蓄えられた活物質であるレドックス対を含む電解液が、送液装置により電池外部から供給されるシステムであり、これが正負極上で酸化還元することにより充放電を行う蓄電池である。電解液には、酸化還元により価数が変化する水溶性の金属イオン水溶液が使用される。

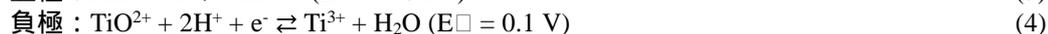
現在最も広く研究されているのが、両極の活物質にバナジウムを用いたバナジウムレドックスフロー電池 (VRFB) である。正極では 4 価 (VO_2^+) と 5 価 (VO_2^{2+})、負極では 2 価 (V^{2+}) と 3 価 (V^{3+}) の硫酸バナジウム系水溶液が電解液として使用され、電極上で次式の酸化還元反応が起こることによって充電 (左向き) 放電 (右向き) が可能となる。



(1)式と(2)式の標準電極電位はそれぞれ 1.00 V、-0.26 V (vs. NHE) であるため、標準起電力は 1.26 V である。揮発性や引火性を持つ物質を用いないことから高い安全性を有すること、また、電解液タンクが独立しているため大容量化が容易といった利点を持つ。このような利点を持つ一方で、エネルギー密度が 15-25 Wh/L 程度であり、現在普及しているリチウムイオン電池のエネルギー密度 250 Wh/L と比較してかなり低く、電力システムへの本格的な導入に向けては、高エネルギー密度化が不可欠である。

VRFB の高エネルギー密度化には正負極電解液中の V イオン濃度を増加させる必要がある。硫酸濃度を上げることにより脱水縮合反応を抑制でき、5 価 V イオンが安定化すると考えられている。一方、酸強度を上げると 2~4 価の V イオンの溶解度が低下するというジレンマがあり、酸強度に頼らない高酸化状態金属イオン VO_2^+ の安定化法の開発が必要である。

バナジウムは希少金属には属さないが、主要鉱物がないため、コストが高いという課題がある。そこで、近年低コスト金属イオンを使った Ti-Mn 系 RFB が報告され、早期実用化が期待されている。Ti-Mn 系 RFB の正極、負極反応はそれぞれ次式のように示される (放電: 右向き、充電: 左向き)。



支持電解質にはここでも硫酸が用いられ、標準起電力は 1.41 V となる。充電時正極では Mn^{3+} が生成するが、高酸化状態の Mn^{3+} の水溶液中での安定性が低く、不均化反応により MnO_2 が生成沈殿する。この対策として正極 MnSO_4 水溶液に TiOSO_4 を添加する (1 M MnSO_4 + 1 M TiOSO_4) ことにより、生成する MnO_2 粒子をナノ粒子化し、沈殿生成を防ぐ方法が報告されている (H. Kaku, *et al.*, *ECS Transactions*, **72**, 1-9 (2016)). しかし、ナノ粒子といえども時間とともに凝集が進行し、20 年以上の長期安定性が得られないことは明白である。そのため、本質的には高酸化状態の Mn^{3+} を安定化し、 MnO_2 生成を抑制して長期安定性を付与するとともに、現状 1 M 程度である活物質濃度を上げることによってエネルギー密度の向上を狙う必要がある。

2. 研究の目的

我々は VRFB で従来用いられてきた硫酸電解質を根本から見直し、ジアニオンで強いキレート効果を有し、5 価 VO_2^+ イオンの脱水縮合反応が抑制可能な 1,3-プロパンジルスルホン酸 (PDSH) 電解質を見いだした。その結果、硫酸の代わりに PDSH を用いることにより、5 価 VO_2^+ イオンの安定性を飛躍的に向上させることができ、V イオン濃度を 2 M 程度まで高めることが可能であることを実証した (佐藤、稲葉ら、第 57 回電池討論会 (幕張, 2016) で発表)。しかし、エネルギー密度としては不十分であり、また高濃度の PDSH は粘度も高く、酸化耐性も不十分であることから、さらに有効で安定性の高い電解質の探索を進める必要がある。また、詳細な安定化機構は未だ明らかになっておらず、さらに Ti-Mn 系 RFB で用いられる Mn^{3+} を安定化可能な電解質を探索する上でも、高酸化状態イオンの安定化メカニズムの解明は重要であると考えられる。

3. 研究の方法

(1) VRFB のエネルギー密度向上に向けた電解液設計

これまでに開発した PDSH 濃厚溶液の粘度が極めて高いこと、また V^{5+} の高酸化性に対する PDSH の酸化耐性も不十分であることが判明し、PDSH の一部を硫酸で置き換えることで低粘度化および高耐酸化性の電解液の開発を狙った。このときバナジウム源として VO_2^+ を用いると、広い範囲で $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PDSH}$ 比を調査することができないため、新たに 1,3-プロパンジルスルホン酸バナジウム (PDSV) を合成する方法を開発した。合成した PDSV を用いて $\text{PDSV}/\text{VO}_2^+/\text{H}_2\text{SO}_4$ 比を変えた電解液を調製し、電解液の高温、低温安定性を調査した。また、優れた安定性を有する組成の電解液を用いて短期充放電試験を行い、充放電特性を評価した。PDSH の代わりにメタンジス

ルホン酸(MDSA)からメタンジスルホン酸バナジル(MDSV)を合成し、同様に MDSV/VOSO₄/H₂SO₄ 比を変えた電解液の高温、低温安定性も調査した。

(2) Ti-Mn 系 RFB の長期安定性およびエネルギー密度に向けた電解液設計

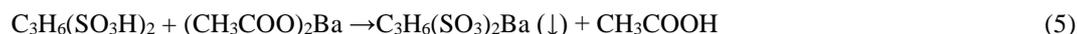
VO₂⁺の安定化メカニズムをもとに、メタンジスルホン酸(CH₃SO₃H, MSA)を添加することにより、Mn³⁺および MnO₂ 微粒子の安定化を図った。開発された電解液を用いて、短期充放電試験を行い、実セルにおける Mn³⁺および MnO₂ 粒子の安定性を評価した。

4. 研究成果

(1) VRFB のエネルギー密度向上に向けた電解液設計

PDSV および MDSV の合成

酢酸バリウム((CH₃COO)₂Ba)と PDSH を反応させ、1, 3-プロパンジスルホン酸バリウム(C₃H₆(SO₃)₂Ba、以下 PDSBa)を沈殿させた。



次いで蒸留水中に得られた沈殿および VOSO₄ · 3H₂O を加え、1 日攪拌することで VO²⁺と Ba²⁺の置換を行うことで PDSV の溶液を得た。



得られた析出物の XRD 回折パターン、合成により比較的純度の高い PDSV が得られたことが示された。また、同様の手法を用い、酢酸バリウムと MDSA から MDSBa 沈殿を得て、さらに VOSO₄ · 3H₂O と反応させることで MDSV を得た。

PDSV および MDSV を用いた電解液の調製と高温、低温安定性評価

調製した種々の電解液組成および V⁴⁺の低温安定性試験(-5℃)および V⁵⁺の高温安定性試験結果を図 1 に示す。新規電解液組成では全バナジウム濃度は 2.5 M とした。また、V⁵⁺電解液は V⁴⁺電解液の溶液を電気分解で酸化することによって得た。すべての新規 V⁴⁺電解液組成で 168 h の目標をクリアできたが、従来の H₂SO₄ 電解液では 2.0 M では沈殿が生じ、濃厚化できないことがわかる。一方、V⁵⁺電解液では 8 つの組成のうち 3 M H₂SO₄ を添加した 4 つの組成(2, 4, 6, 8)で 168 h の目標値をクリアできた。V⁵⁺の場合も従来の H₂SO₄ のみの電解液では 2.0 M で沈殿が生じ、高濃度が難しいことが示された。

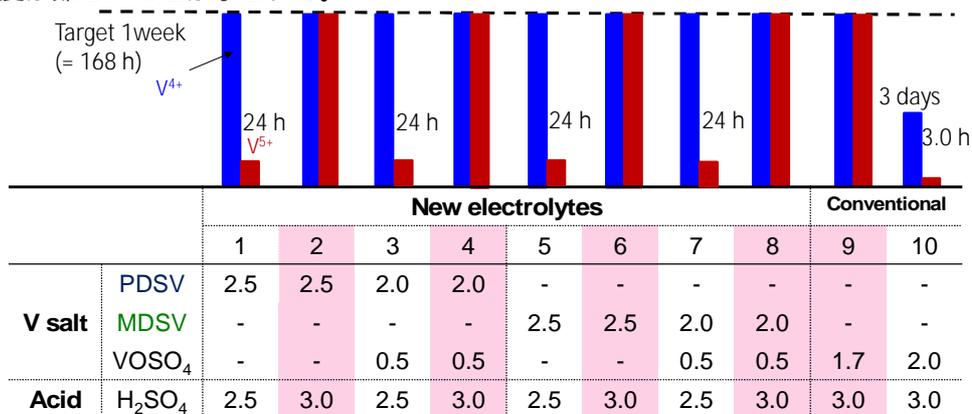


図 1 新規電解液中の V⁴⁺および V⁵⁺の安定性試験結果。V⁴⁺および V⁵⁺ 電解液はそれぞれ-5℃ および 50℃ で一週間(184 h)の安定性試験を行った。

表 1 新規電解液の組成および粘度

No.	Salt concentration (M)				Ion concentration (M)					Viscosity (mP s)
	PDSV	MDSV	VOSO ₄	H ₂ SO ₄	VO ²⁺	SO ₄ ²⁻	PDS ²⁻	MDS ²⁻	H ⁺	
1	2.5	-	-	2.5	2.5	2.5	2.5	-	5	35.2
2	2.5	-	-	3	2.5	3	2.5	-	6	45.2
3	2	-	0.5	2.5	2.5	3	2	-	5	25.2
4	2	-	0.5	3	2.5	3	2	-	6	30.2
5	-	2.5	-	2.5	2.5	2.5	-	2.5	5	26.3
6	-	2.5	-	3	2.5	3	-	2.5	6	30.8
7	-	2.0	0.5	2.5	2.5	3	-	2	5	25.4
8	-	2.0	0.5	3	2.5	3.5	-	2	6	23.4
9	-	-	1.7	3	1.7	4.7	-	-	6	7.59
10	-	-	2	3	2	5	-	-	6	12.7

表 1 に図 1 に示した 10 種の電解液の組成および粘度を示す。新規電解液は従来系と比較して粘度が約 3~4 倍増加した。目標とした 10 mPa s 以下には下げることができなかったが、硫酸を添加することで PDSH のみで構成された電解液(75.7 mPa s)と比較して粘度を実用的なレベルまで低下させることができた。一方、PDSV を用いた系より、MDSV を用いた系の方が低粘度であることがわかる。これはジスルホン酸アニオンのイオンサイズが小さいことによるものと推定される。以上の結果より、熱安定性評価が高く、また低粘度の電解液 4, 8, 9 を用いて充放電測定を行った。

PDSV および MDSV を用いた新規電解液を用いた VRFB の充放電特性評価

負極液 (V^{3+} 電解液) はあらかじめ PDSV⁴⁺あるいは MDSV⁴⁺-VOSO₄-H₂SO₄ 電解液を電気分解して調製した。溶液は正極液、負極液ともに 20 mL を流速 6.4 ml/min でセルに流し、電圧範囲 0.80-1.9 V、充放電電流 0.2A で試験を行った。図 2 に電解液 4, 8, 9 を用いた VRFB の充放電特性を示す。いずれの電解液でも良好なサイクル特性が得られ、充放電試験中で沈殿が生じるなどの現象は見られなかった。新規電解液 4, 8, 9 では従来電解液 9 と比べてサイクル平均電圧効率の若干の低下が見られた。一方、放電容量に関しては新規電解液 4, 8 は大幅に増加し、エネルギー密度を従来電解液と比較して 1.5 倍程度まで向上させることができた。

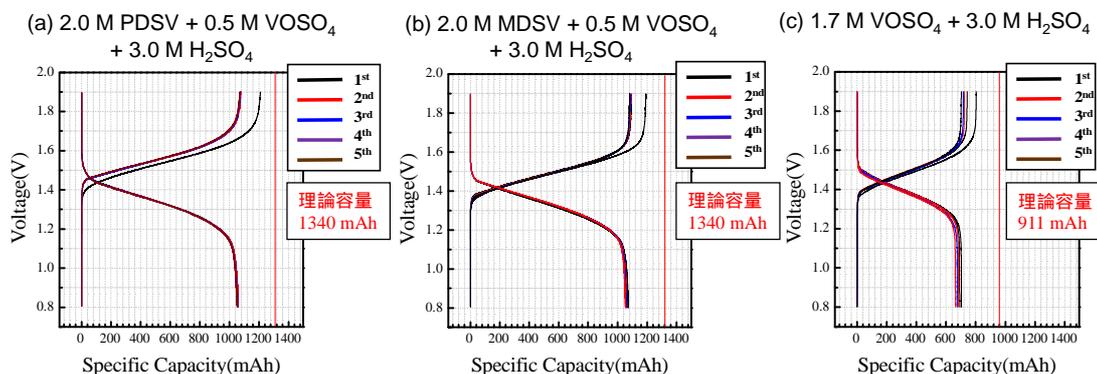


図 2 新規電解液 , および従来電解液 を用いた VRFB の充放電特性 .

(2) Ti-Mn 系 RFB の長期安定性およびエネルギー密度に向けた電解液設計

メタンスルホン酸添加による Mn 正極液の安定化

前述のように Ti-Mn 系 RFB の課題は正極液中の Mn イオンの安定性、すなわち充電時に生じる Mn³⁺イオンの不均化による MnO₂ 微粒子の形成および沈殿をいかに防ぐかという点にある。



前述したように、正極 MnSO₄ 水溶液に TiOSO₄ を添加する (1 M MnSO₄ + 1 M TiOSO₄) ことにより、生成する MnO₂ 粒子をナノ粒子化し、沈殿生成を防ぐ方法が報告されている (H. Kaku, *et al.*, *ECS Transactions*, **72**, 1-9 (2016)). 本研究では界面活性剤の効果をもつメタンスルホン酸 (CH₃SO₃H, MSA) を用いて MnO₂ のさらなる析出・成長抑制を目指した。これは、MSA が硫酸イオン (SO₄²⁻) に類似したスルホン酸イオン (-SO₃⁻) を持つため、MSA が Mn³⁺ に配位して安定化が起こる可能性、および生成した MnO₂ 微粒子表面に吸着することで微粒子が安定化される可能性があるからである。

表 2 使用電解液の組成

	番号	MnSO ₄ [mol dm ⁻³]	TiOSO ₄ [mol dm ⁻³]	MSA [mol dm ⁻³]	H ₂ SO ₄ [mol dm ⁻³]
正極	1	1.0	0	0.5	3.0
	2	1.0	1.0	0.5	3.0
	3	1.0	1.0	1.0	3.0
	4	1.0	1.5	0.5	3.0
	5	1.0	1.5	1.0	3.0
	6	1.0	0	0	3.0
	7	1.0	1.0	0	3.0
	8	1.0	1.5	0	3.0
負極		0	1.0	0	3.0

表 2 に調製した正極液、負極液の組成を示す。各組成の正極液を用いて RFB を作製し、理論容量に対して 90% 充電を行うことによって正極液中に生成した MnO₂ 微粒子を捕集し、SEM 観察を行った。結果を図 3 に示す。MSA を添加した系においては、MnO₂ の粒子径は 1.0 μm の Ti⁴⁺

を加えた場合には 40 nm、1.5 M の Ti^{4+} を加えた場合には 20 nm と MSA を添加していない場合よりも小粒径化が進むことがわかった。すなわち、正極液に Ti^{4+} と MSA を加えることによって安定して微粒子化を進行させることが可能であることがわかった。以上の結果より、MSA の添加によって(7)式の不均化反応を抑制することはできなかったが、不均化反応で生成する MnO_2 の微粒子化には効果があることが示された。

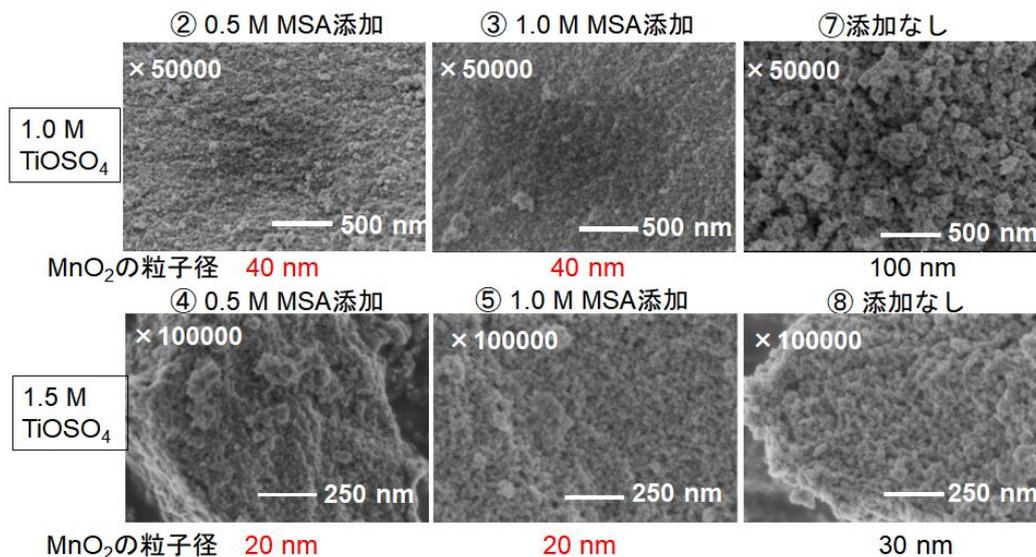


図 3 正極液中に生成した MnO_2 粒子の SEM 写真と粒子径 .

メタンスルホン酸添加正極液を用いた Ti-Mn 系 RFB の充放電評価

図 3 で生成した MnO_2 の粒子が最も小さかった(20 nm)新規電解液 4 および従来電解液 6 を正極液として用いて Ti-Mn 系 RFB の充放電評価を行った。正極液、負極液とも 12 mL/min の流速でセルを通過させ、0-1.6 V の電圧領域で 0.5 A の電流で充放電を行った。

図 4 に新規正極液 4 を用いたときの充放電特性を示す。10 サイクルまで安定した充放電を行うことができた。初回、2 サイクル目の充放電容量が低いだが、10 サイクル目まで徐々に放電容量が増加していく傾向が見られた。4 サイクル以降では正極で Mn^{3+} のみが生成する時の理論容量 536.1 mAh を越えており、また 10 サイクル後の正極液には沈殿は見られなかったことから考え、(7)式で示した不均化反応によって生成する MnO_2 微粒子も反応に関与していることは明らかである。また、サイクルを重ねるに従って生成する MnO_2 の量が増えていることもわかる。10 サイクルまでの平均放電容量は 580.6 mAh であり、MSA を添加していない従来正極液 6 を使用したときの 441 mAh と比較して大幅に増加しており、安定な MnO_2 微粒子の生成により容量の増大およびサイクル特性の向上が確認された。また、MSA を添加しない場合に比べて、充放電曲線の分極が低減されており、反応速度の向上にも効果があることが示唆され、Ti-Mn 系 RFB の実用化に向けて MSA の添加はきわめて有効であることが示された。

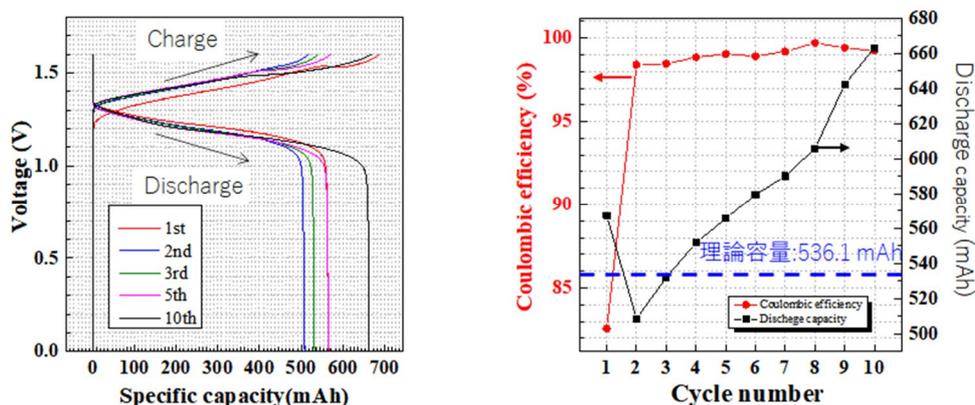


図 4 MSA を含む新規正極液 4 を用いた Ti-Mn 系 RFB の充放電特性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Minoru Inaba, Kentaro Yoshida, Tatsuya Fujimori, Masato Sato, Yusuke Kume, Takayuki Doi
2. 発表標題 Thermal Stability of Electrolytes Using Vanadyl Alkyl Disulfonates for Vanadium Redox Flow Batteries
3. 学会等名 73rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

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
---------	---------