

安価なイオン交換膜を利用した場合のレドックスフロー電池の性能

日大生産工(院)○田口達大, 日大生産工 江頭 雅之
日大生産工 矢澤 翔大, 日大生産工 工藤 祐輔

1. まえがき

近年、地球温暖化や資源枯渇の観点から太陽光発電や風力発電といった再生可能エネルギーに注目が集まっている。再生可能エネルギーは温室効果ガスを排出せず、エネルギー安全保障にも寄与でき、長期を展望した環境負荷の低減も可能である。しかし現段階では風力発電や太陽光発電においては発電が天候に左右されるため安定した発電量を得られない。そこで発電した電力を貯蔵する技術が重要となってくる。様々な蓄電池の中の一つとしてレドックスフロー電池が注目されている。

バナジウムレドックスフロー電池はバナジウムなどのイオンの酸化還元反応を利用して充放電を行う蓄電池である。特徴として電解液が不燃材料で構成されており安全であることや、サイクル寿命が1万回以上と長いことが挙げられる。しかし他の電池と異なり、電解液を循環させるためのポンプやそれを動かすための電力などの付帯設備が必要であり多くのコストがかかる。またレドックスフロー電池のイオン交換膜である Nafion 膜は非常に高価であり、更にコストの高騰を助長している。

本研究では Nafion と異なるいくつかのイオン交換膜の比較検討を行い、性能が良い安価なイオン交換膜を選定していく事を目的とした。今回比較対象として試料 1~4 の 4 種類のイオン交換膜を用意した。Nafion 膜が 1 cm²あたり 42.2 円なのに対し試料 1, 試料 2, 試料 3 は 26.5 円であり、試料 4 は 19.3 円と価格が安いのでこれらの資料の性能が良ければ大幅にコストカットができると考えられる。

2. 実験方法

本実験ではレドックスフロー電池に用いるイオン交換膜を交換してそれぞれ充放電試験を行い、その時の放電容量と OCV を測定した。充放電試験とは一定の電流で電池の充電と放電を繰り返す試験である。また、OCV とは電池に負荷を接続していない状態の開放電圧のことを表す。充放電試験の実験装置概略図を Fig.1 に示す。イオン交換膜は陽イオン交換膜である試料 1、試料 2 と陰イオン交換膜である試料 3、試料 4 を使用した。これらの膜は全て五酸化バナジウム水溶液に 24 時間浸す前処理を行っている。また実験中は窒素パージを行う。窒素パージとは電解液が入っているビンに常に窒素を送り続け、空気の混入を防ぐことである。電解液は 1.7mol 五酸化バナジウム水溶液を用いた。レドックスフロー電池の運転条件は、レドックスフロー電池に供給する電解液の流量を 40mL/min、充放電を行う電圧の範囲を 1.1V から 1.7V とした。充放電の際に流す電流値は 0.32A に設定している。これらの条件で 5 サイクルまで充放電試験を行った。

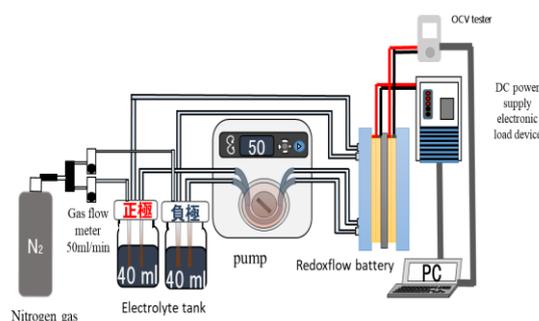


Fig.1 実験装置概略図

Performance of Redox Flow Batteries Using Inexpensive Ion Exchange Membranes

Tatsuhiko TAGUCHI, Masayuki EGASHIRA, Shota, YAZAWA, Yusuke KUDO

3. 実験結果

5 サイクル充放電試験を行った際の各イオン交換膜と先行研究で Nafion 膜 (デュポン社、Nafion117) を使用した時のレドックスフロー電池の放電容量の推移を Fig.2 に示す。またそれぞれ 5 サイクルまで試験を行った時の 1 サイクル目からの放電容量の減少率を Fig.3 に示す。Fig.2、Fig.3 より試料 1 が最も容量が高く、サイクルを重ねるごとに起こる容量の低下も低い事が見て取れる。Nafion は 1 サイクル目の時点では 2 番目に高い容量を示しているが、Fig.3 を見ると容量の減少率が高く 2 サイクル目には試料 3 の容量を下回っている。試料 2 においては容量が試料 3 や Nafion より 200mAh ほど少なく 2 番目に低い容量であると見て取れる。しかし減少率は Nafion より低くサイクルを重ねるごとに Nafion 膜の放電容量に近づいている。最も容量が低いのは試料 4 であり試料 2 と比べて 500mAh 以上低い。また減少率は最も高く、性能が一番低いイオン交換膜であるといえる。試料 2 は陽イオン交換膜であり水素イオンの透過に適していると考えられていたが、陰イオン交換膜である試料 3 より放電容量が低いという結果が出た。これは試料 3 には耐酸性の性質があるのに対して試料 2 の耐酸性は弱く電解液に五酸化バナジウム水溶液を用いた事で酸化し、析出物がわずかに出た事が原因と考えられる。

Fig.4 に OCV の変化を測定した結果を示す。なお試料 1 に関してはまだ測定が完了していないため今回の結果には載せていない。最も高い電圧まで充電し、低い電圧まで放電しているのは Nafion 膜である。ついで試料 3、試料 2、試料 4 の順で充放電電圧の上り幅・下がり幅が高い結果となった。

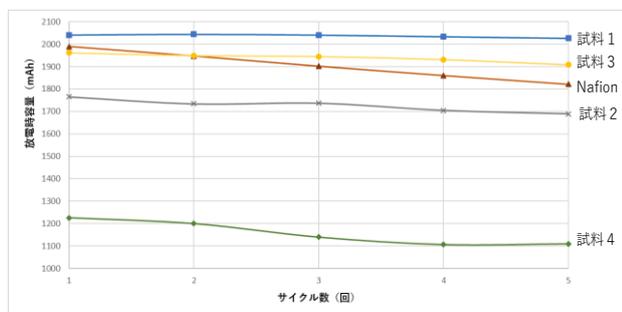


Fig.2 放電容量の変化

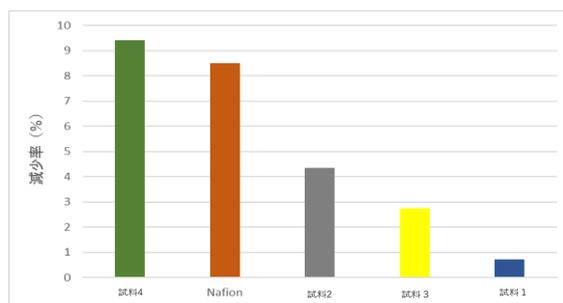


Fig.3 各イオン交換膜の放電容量の減少率

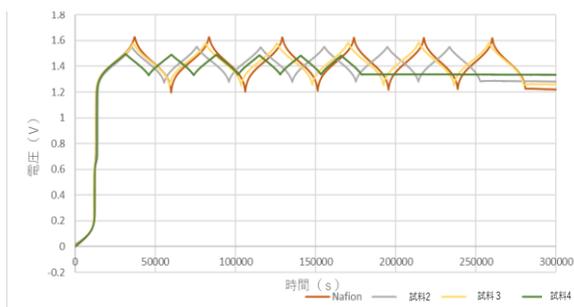


Fig.4 各イオン交換膜の OCV

4. まとめ

本実験では複数のイオン交換膜を交換し各々の性能を比較した。その結果、試料 1 は Nafion より安価で最も放電容量が高く、減少率も低い事から研究室のレドックスフロー電池に適したイオン交換膜であると言える。放電容量の観点から考えると次に試料 3、Nafion、試料 2、試料 4 の順に性能が良いと判断できるが、試料 2 は減少率を見ると Nafion より低いいためサイクルを重ねると Nafion より高い放電容量になる可能性がある。OCV は現時点では Nafion が最も充放電電圧の上り幅・下がり幅が高い結果となった。今後は引き続き試料 1 の試験を行い性能を総合的に評価する。また現在、膜の性能を裏付けるために cole-cole-plot により内部インピーダンスを測定している。これにより得られるナイキスト線図や等価回路の推定から、なぜそれぞれの膜がこのような性能を示すのか根拠を裏付けていく。

参考文献

- 1) 田中智之 バナジウムレドックスフロー電池の容量低下の原因調査と改善に関する研究 日本大学卒業論文 (2018) P16,17,35
- 2) 西村正人 イオン交換膜の知識と応用 実務表面技術 21 巻 8 号 (1974) P8-9