

安価なイオン交換膜を用いたレドックスフロー電池の内部インピーダンスの測定

日大生産工(院)○田口達大, 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。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事や、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 円と価格が安いことこれらの資料の性能が良ければ大幅にコストの作成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⁽¹⁾。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。また充放電試験後に交流インピーダンス法により Cole-Cole-Plot を測定した⁽²⁾。Cole-Cole-Plot とは周波数を変化させた時のインピーダンス実数部、虚数部の軌跡の事である。電池に 0.32A の電流を流し、周波数は 0.1Hz~10000Hz の範囲で変化させ Cole-Cole-Plot を記録した。また得られた Cole-Cole-Plot から等価回路を推定し抵抗損失 R_0 と活性化損失 R を算出した。抵抗損失 R_0 は Cole-Cole-Plot が描く半円の位置で変動し、活性化損失 R は半円の大きさで変動する

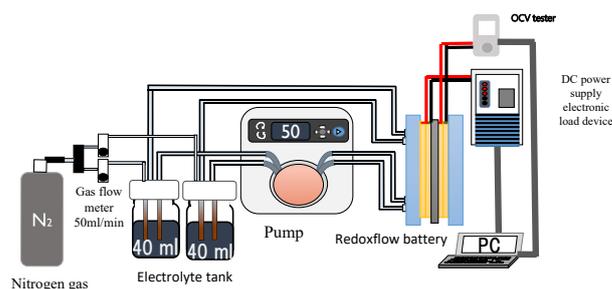


Fig.1 実験装置概略図

Measurement of Internal Impedance of Redox Flow Batteries using Inexpensive Ion Exchange Membranes

Tatsuhiko TAGUCHI, 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 より 5 サイクル充放電試験終了時、試料 2 が最も放電容量が高く、次に試料 3、試料 1、試料 4 の順に放電容量が高い事が見て取れるが容量の差はわずかである。Nafion は 5 つのイオン交換膜の中で最も放電容量が低く、Fig.3 より容量の減少率も高い事から性能が低い膜であるといえる。

また Fig.2 に交流インピーダンス法によって得られた Cole-Cole-Plot を示す。Fig.2 より試料 2 は Cole-Cole-Plot の位置や半円の大きさから抵抗損失と活性化損失が低い事が見て取れる。この Cole-Cole-Plot から算出した素子の値は抵抗損失 $R_0=71.9 \text{ m}\Omega$ 、活性化損失 $R=174.19\text{m}\Omega$ であった。試料 1 は放電容量が高いという結果が出たがこれはイオン交換膜の抵抗が低く、電解液の化学反応の際に起きる損失も低いからではないかと考えられる。一方で Nafion の Cole-Cole-Plot を見ると試料 4 より抵抗損失 R_0 は $174.917\text{m}\Omega$ と低い半円の大きさが試料 1~4 より大きく活性化損失 R が $478.53\text{m}\Omega$ と高い。そのため放電容量が低いという結果が出たのではないかと考えられる。また Fig.5 に各イオン交換膜の OCV の測定結果を示す。他のイオン交換膜に比べて試料 4 は充電時の OCV がわずかに低く、放電時の OCV が高い事が見て取れる。これは試料 4 の Cole-Cole-Plot の半円の位置が他のイオン交換膜に比べて右側にあり、抵抗損失が高い事から試料 4 の膜抵抗が高い事が影響していると考えられる。

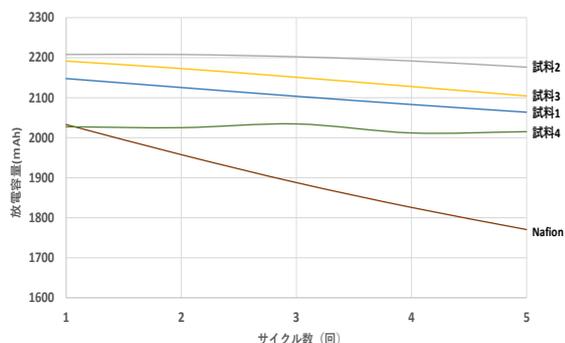


Fig.2 放電容量の変化

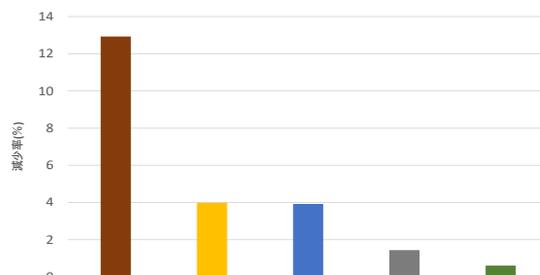


Fig.3 放電容量の減少率

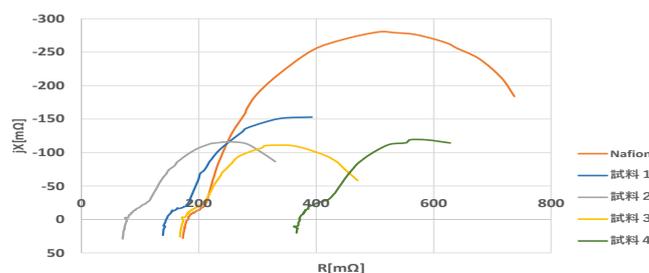


Fig.4 Cole-Cole-Plot の比較

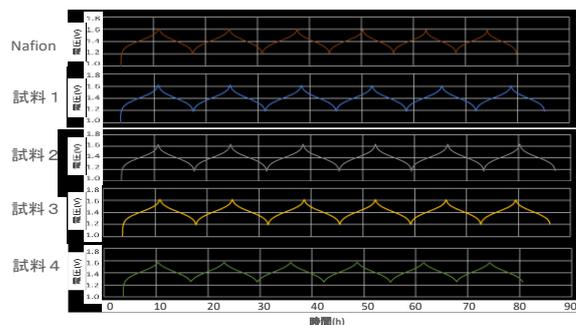


Fig.5 各イオン交換膜の OCV 比較

4. まとめ

本実験では複数のイオン交換膜を変更し各々の性能を比較した。その結果、試料 2 は最も放電容量が高く、Nafion より減少率も低いという結果が出た。これは試料 2 の抵抗損失と活性化損失が低い事から膜抵抗が低く電解液の酸化還元反応が起こりやすいためであると考えられる。価格も Nafion より低いため試料 2 は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。また、5 サイクル充放電試験終了時時点では試料 1~4 の放電容量の差はわずかであり、減少率も異なることから、長期サイクル試験を行う事で放電容量の減少の推移を考察し、より明確に各イオン交換膜の性能を評価していきたい。

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) 板垣 昌幸:電気化学インピーダンス法 第2版 原理・測定・解析 丸善出版 pp65-82