

イオン交換膜比較によるレドックスフロー電池の性能改善に関する研究

日大生産工(院)○金澤 瑞紀

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資料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1~3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の削減ができると考えられる。

2. イオン交換膜の比較実験

2.1 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(Open Circuit Voltage)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 Nafion, 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。

Nafion, 試料1, 試料3, 試料4は五酸化バナジウム水溶液に24時間、試料2は純水に72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(LEシステム株式会社)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。これらの条件で予備充放電1サイクルを行ったのち、5サイクルまで充放電試験を行った。

またその後、長期的に電池を運転した際の電池の性能を測定するため、30サイクル試験を行った。5サイクル充放電試験の際と条件は同様に設定し、サイクル数のみ30サイクルに変更した。

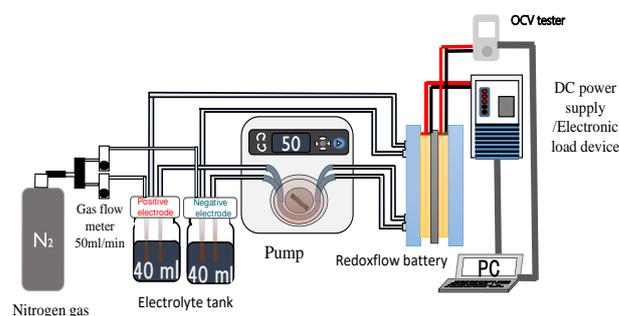


Fig.1 実験装置概略図

2.2 5サイクル充放電試験

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変化を 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

Study on performance improvement of redox flow battery by ion exchange membrane comparison

Mizuki KANAZAWA, Shota YAZAWA, Yusuke KUDO

高い事から性能が低い膜であるといえる。

また Fig.4 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。

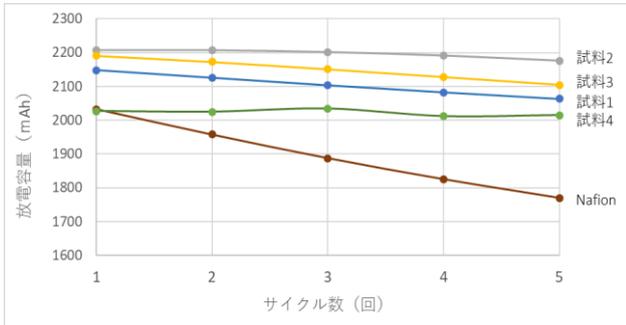


Fig.2 5 サイクル試験時の放電容量の変化

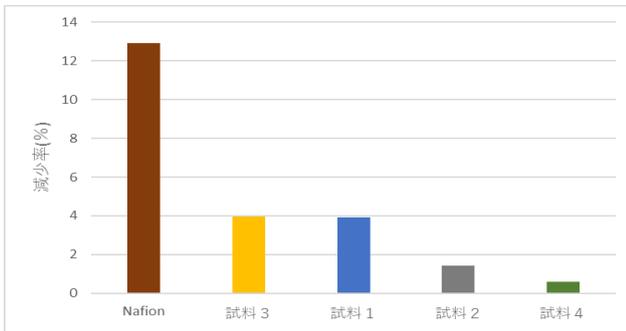


Fig.3 放電容量の減少率

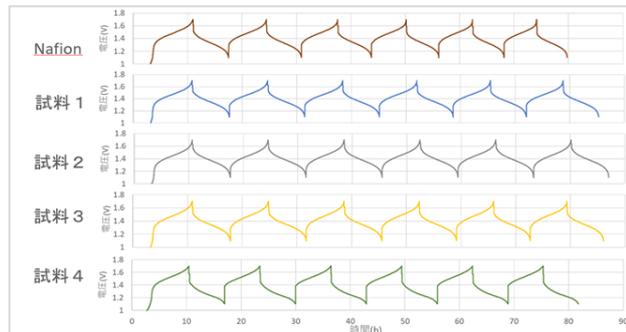


Fig.4 各イオン交換膜の OCV 比較

2.3 長期サイクル試験

30 サイクル充放電試験の結果を Fig.5 に示す。30 サイクル試験終了時、最も容量が大きいのは試料 1 であり、次いで試料 4、試料 3、Nafion、試料 2 の順に容量が高いという結果になった。試料 1 は 17 サイクル目以降ほとんど放電容量が減少しておらず、安定して放電容量を維持できている。2.2 で述べた 5 サイクル充放電試験終了時、最も容量の高かった試料 2 は最も減少するという結果になったが、これは電解液がサイクルを重ねるごとに正極から負極へ移動し、最終的に正極の電解液がほとんどなくなってしまったからではないかと考えられる。

電解液が移動する理由として 2 つ挙げられる。1 つは本実験の充放電の際、充電時間は放電時間に比べて長いという点である。充電時、水素イオンは正極から負極へ移動し、

放電時に負極から正極へ移動する。しかし充電時間の方が長い事により長期的にサイクルを重ねると水素イオンがだんだん負極へ移動してしまうのではないかと考えられる。また負極へ水素イオンが移動した事でバナジウムイオン・硫酸イオンにおいて濃度差が生じ、正極の濃度が負極より大きくなってしまいう事も液移動が起こる要因の一つとして考えられる⁽²⁾。試料 2 においては水素イオンを選択透過させる特性があるため特に電解液の移動量が多かったのではないかと推測できる。

液移動の対応策として負極の流量を上げ、負極のセル内における電解液の圧力を正極より大きくし圧力を利用して移動を防ぐ方法や、サイクルが終了するごとに電解液の量を調整するなどが挙げられる。液移動に対応した上で再度実験を行うと異なる結果がでる可能性があるため、今後検証していく必要がある。

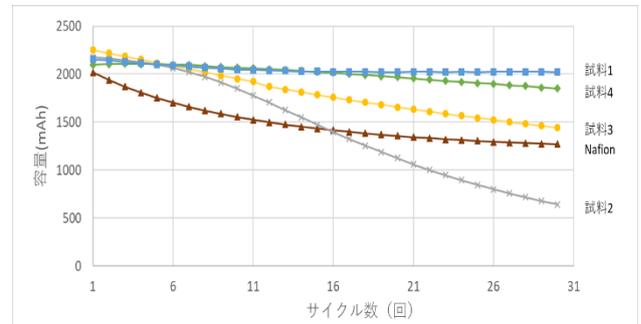


Fig.5 30 サイクル試験時の放電容量の変化

5.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、評価を行った。5 サイクル充放電試験において、試料 2 は試験終了時最も放電容量が高く、先行研究で使用していた Nafion より減少率も低いという結果が出た。これは、Cole-Cole-Plot の測定結果より、試料 2 の抵抗損失と活性化損失が低い事から膜の電気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。

また長期サイクル試験を行った際、最も放電容量を維持しているのは試料 1 であり、試料 2 は最も容量が減少していた。しかし、これはサイクルを重ねるごとに電解液が正極から負極へ移動している事が原因ではないかと考えられる。今後は電解液の液移動に対応した上で適切な試験環境で長期サイクル試験を行い、各イオン交換膜がどれだけ容量を維持できるのか検討していきたい。

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) 李明華： レドックスフロー電池の化学反応に基づく動的モデルに関する基礎研究, (2009) P27,28