

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1~3は26.5 円であり、試料4は19.3 円と価格が安いことから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。

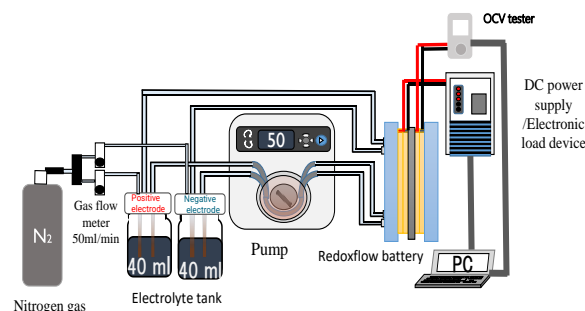


Fig. 1 実験装置概略図

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、放電容量は試料3が最も高く、試料1が最も低かった。Fig.3 から Nafion が最も放電容量の減少率が高く、次に試料3、試料2の順に減少率が高いことが見て取れる。このことから、放電容量が高かった試料3、試料2はサイクル数が多くなるにつれ、放電容量の減少率が高くなる傾向があると考えられる。それに対して放電容量の低かった試料1、試料4は放電容量の減少率が低く安定した膜であるということが分かる。

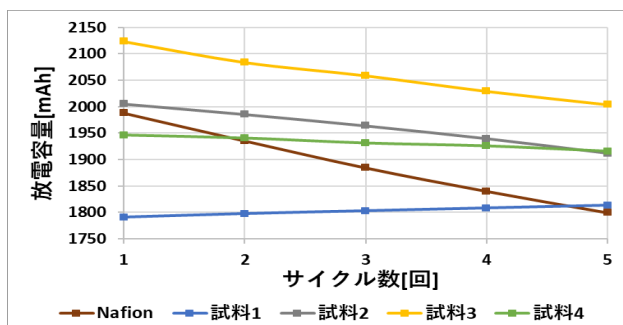


Fig.2 5 サイクル試験時の放電容量の変化

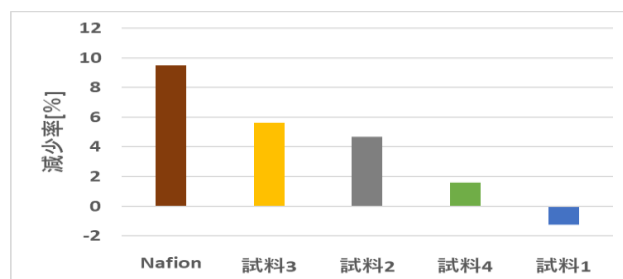


Fig.3 放電容量の減少率

3.インピーダンス解析

本実験では 3.2 で測定した各イオン交換膜の性能を裏付けるために内部インピーダンスの解析を行った。予備充電試験を終えたのち Cole-Cole-Plot を用いたインピーダンス解析を行った⁽²⁾。Cole-Cole-Plot とは電池の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、半円を描く。この Cole-Cole-Plot をもとに二次近似の式から抵抗損失 R_0 、活性化損失 R 算出した。抵抗損失 R_0 は膜、電解液、電極の電気抵抗の大きさを示し、活性化損失 R は電解液の化学反応の起こりにくさを示している。Fig.4 に示すように抵抗損失 R_0 は Cole-Cole-Plot が描く半円の位置によって変化し、活性化損失 R は半円の大きさで変化する。Cole-Cole-Plot を測定するため FC インピーダンスメーター（菊水電子工業、KFM2005）を予備充電試験後の電池に接続し測定を行った。一定に流す電流の値は 0.02A に設定し、周波数の値は 0.1Hz~10000Hz の範囲で変化させた。また Cole-Cole-Plot は電池の OCV が 1.4V の際の軌跡を各イオン交換膜それぞれ記録した。

Fig.5 に試料 1 の Cole-Cole-Plot の測定結果を示す。本来ならば Cole-Cole-Plot は縦軸横軸を同じ尺度に表示すべきだが、この実験では Cole-Cole-Plot の読み取れる尺度としている。Fig.5 と同じように各イオン交換膜の Cole-Cole-Plot の軌跡を比較し、そこで算出した各イオン交換膜の抵抗損失 R_0 と活性化損失 R の値を Table1 に示す。

Table1 から各イオン交換膜を比較すると、試料 4 は抵抗損失 R_0 が 360.8 mΩ、活性化損失 R が 14.7 mΩ となり、他の膜と比べ損失が大きかった。対して試料 2 は抵抗損失 R_0 が 67.3 mΩ、活性化損失 R が 6.6 mΩ となり、損失が小さかった。現在各イオン交換膜の 5 サイクル充放電試験終了時のインピーダンス解析を行っており、その結果も踏まえ各イオン交換膜の性能の比較と評価を行っていく。

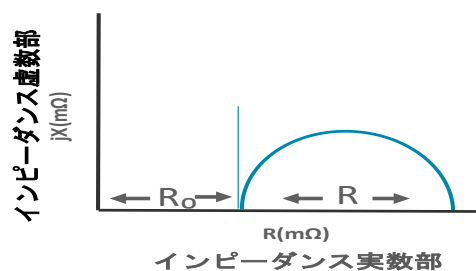


Fig.4 ナイキスト線図

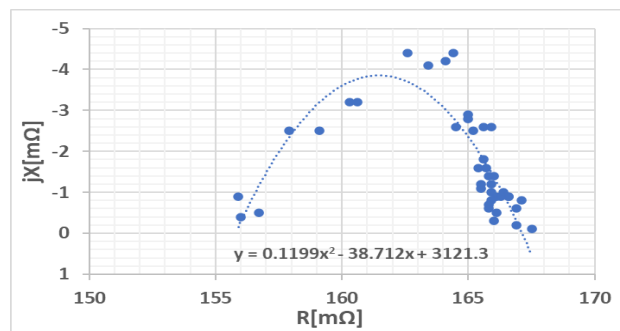


Fig.5 試料 1 の Cole-Cole-Plot

Table1 予備充電後の抵抗損失 R_0 と活性化損失 R の値

試料名	R_0 [mΩ]	R [mΩ]
Nafion	99.4	5.0
試料 1	156.1	10.7
試料 2	67.3	6.6
試料 3	69.8	15.5
試料 4	360.8	14.7

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、評価を行った。5 サイクル充放電試験において、放電容量とその減少率の結果から、試料 2 と試料 3 は先行研究で使用していた Nafion より放電容量が高く、減少率も低いという結果が出た。インピーダンス解析では試料 2 が抵抗損失 R_0 、活性化損失 R ともに損失が小さかったことから、試料 2 は価格も Nafion より低いため、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。しかし、試料 2 は放電容量の減少率の点で試料 1、試料 4 と比較すると減少率が高く、そのことからサイクルを重ねることで試料 1、試料 4 の方が放電容量が大きくなる可能性がある。今後は、各イオン交換膜の長期サイクル試験を行い、放電容量の変化とインピーダンス解析を用いて、性能が良い膜の選定と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) 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(2011) pp65-82