

レドックスフロー電池のインピーダンス特性測定条件の検討と 低価格イオン交換膜の充放電特性の比較

日大生産工(院) ○大野 航世 日大生産工 工藤 祐輔
日大生産工 矢澤 翔大

1. まえがき

近年、脱炭素社会を目指し、再生可能エネルギーの導入が勧められている。しかし、これらの発電は安定した電力を供給することができない。この課題を解決するためにレドックスフロー電池が注目されている。レドックスフロー電池は溶液を循環させ、酸化還元反応を進行させ充放電を行う電池である。特徴として、長期的な稼働が可能なことや、危険性が低いこと、拡張性の自由度が高いことなどが挙げられる。しかし、高価なものが多く、コストがかかるという課題が残されている。

先行研究では充放電試験と Cole-Cole-Plot によるインピーダンス解析によって、イオン交換膜の選定を行っていた⁽¹⁾。しかし、試験条件に問題があることや損失を算出する機能の精度が高くないこともあり、正確に測定が行えていない可能性があるため本研究では適切な条件を定め同様の測定を行う。

2. 実験方法および測定方法

本実験では Nafion、CMV、HSF、APS4、AMV の 5 種類の膜で比較検討を行った。充放電試験では各膜で 5 サイクルと 30 サイクル行いそれぞれの放電容量の変化から減少率を求め、充放電試験前後でのインピーダンス測定より損失の値を求めた。

放電試験の実験装置の概略図を Fig.1 に示す。ポンプで電解液を循環させ、PC によって直流電源電子負荷装置を制御し、電池の OCV をテスターで測定している。また、電解液の酸化を防ぐために窒素を流しているが、先行研究⁽²⁾では 50ml/min に設定しており、これが過剰だと思われる。そこで本研究では 10ml/min に変更し、放電容量の数値に変化が見られなかったため、すべての膜を窒素 10ml/min で測定を行った。

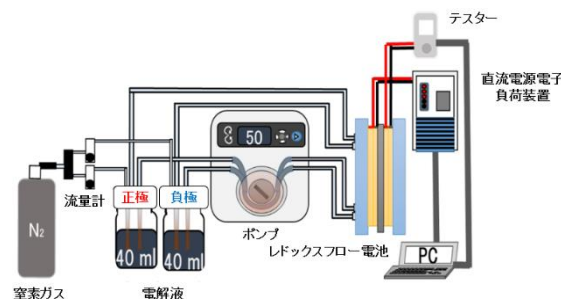


Fig.1 充放電試験概略図

インピーダンス解析では FC インピーダンスメーター (KFM2005、kikusui) を用いて Cole-Cole-Plot を行う。Cole-Cole-Plot とは電池の周波数を変化させたときのインピーダンス実数部、虚数部の軌跡のことであり、Fig.2 のような半円を描く。また、この半円の位置や大きさから抵抗損失 R_o や活性化損失 R を求めることができる。抵抗損失 R_o 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。

先行研究では測定の際の負荷電流を 0.32A に設定していたが、これを 0.02A に変更し測定を行った。これにより測定中の電池の OCV の減少を抑えられ、測定中に充電状態が大きく変えることなく安定したグラフを作成できるようになった。損失については作成したグラフから計算によって求める。

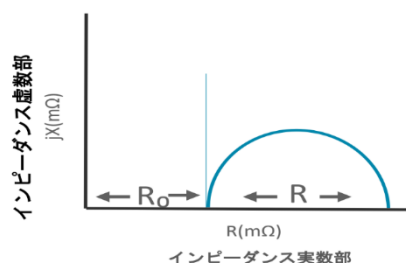


Fig.2 Cole-Cole-Plot

Examination of Characteristics Measurement Condition for Impedance and
Comparison Charge/Discharge Characteristics of Low-cost Ion Exchange
Membranes of Redox Flow Batteries

Kosei Ono, Yusuke Kudo and Shota Yazawa

3. 実験結果および検討

3.1 放電容量

Fig.3に膜による差が見られた30サイクルでの放電容量の変化のグラフを示す。試験開始時はどの膜も2000mAh前後で差がないが、終了時には大きく差が出ており、特にAMV、APS4の減少が目立った。また、CMVは終了時の放電容量が最も大きく開始時と終了時の差から求めた減少率も最も低く高い性能を示した。

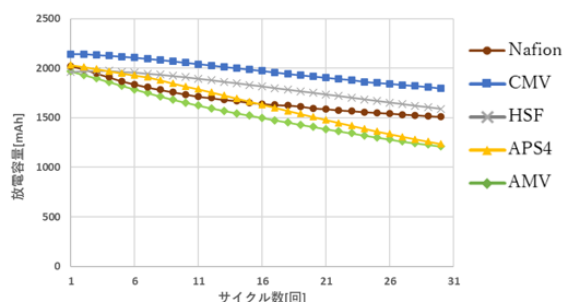


Fig.3 放電容量の変化(30サイクル)

3.2 Cole-Cole-Plot

Fig.4, Fig.5に5サイクル、30サイクルでの各膜でのCole-Cole-Plotを示す。これらのグラフの比較からHSFは5サイクルではどちらの損失も小さいが30サイクルと比べると損失の増加が大きいことが読み取れる。また、その他にもNafion、APS4は変化が少ないことやCMV、AMVはサイクル数が増えると抵抗損失 R_o は小さくなっているが、活性化損失 R は大きくなるなど膜によって様々な変化が見られた。

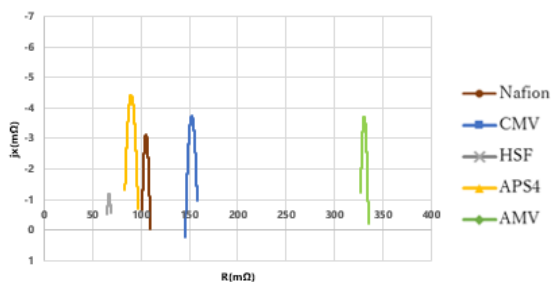


Fig.4 Cole-Cole-Plot(5サイクル)

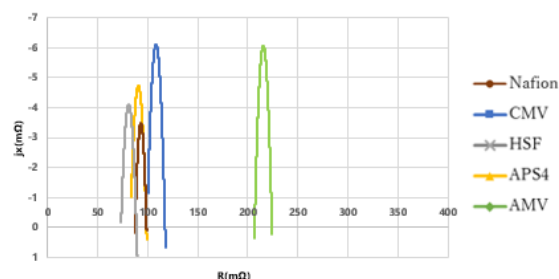


Fig.5 Cole-Cole-Plot(30サイクル)

3.3 損失

Cole-Cole-Plotから求めた各膜でのサイクルごとの抵抗損失 R_o と活性化損失 R の数値をTable1に示す。数値で見るとほかの膜と比較し、AMVの損失が大きいことやHSFの損失の小さいことなどが読み取れる。しかし、3.2でも述べたようにHSFに関しては R_o の数値はほとんどの膜では30サイクルで減少していたのに対し増加していたり、 R の数値は増加の割合が大きいなど、30サイクルでの損失の絶対値は少ないものの5サイクルと比較したとき損失の増加が大きい傾向がある。

Table1 損失の値

試料名	5サイクル後		30サイクル後	
	R_o [mΩ]	R [mΩ]	R_o [mΩ]	R [mΩ]
Nafion	100.6	9.4	87.3	11.4
CMV	146.8	11.3	99.2	18.0
HSF	64.4	5.2	73.0	15.7
APS4	82.2	15.5	82.4	16.3
AMV	327.1	7.5	206.5	17.9

4. まとめ

本研究では先行研究での問題点を改善し、より適切な状態での測定を行うことができた。測定の結果からは放電容量ではCMVに優れた点が見られ、インピーダンス解析ではHSFに優れた点が見られた。これらの膜はNafionよりも安価であるため代用として使用可能であると考えられる。しかし、結果はサイクル数によって変わることが考えられ、今回は30サイクルの結果で判断したが、より長期でのサイクルでは放電容量の大きさが入れ替わったり、サイクル数の増加に伴う損失の増加が大きいHSFよりもほかの膜の損失のほう小さくなることも考えられ、30よりも長いサイクルでの検討が必要だと考えられる。

参考文献

- 1) 田口達大他「レドックスフロー電池に用いるイオン交換膜に関する研究」電気・情報関連学会中国支部連合大会講演論文集(CD-ROM) Vol.71st Page.ROMBUNNO.R20-07-01-03 (2020)
- 2) 田中智之他「流路観察が可能なレドックスフロー電池の改良」電気・情報関連学会中国支部連合大会講演論文集(CD-ROM) Vol.69th Page.ROMBUNNO.R18-07-17 (2018)