

3D プリントフレームを用いた レドックスフロー電池セルの開発と性能評価

日大生産工(院) ○大野 航世 日大生産工 工藤 祐輔

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った課題が残されている。

過去の研究では、塩化ビニル製プレートをも2枚削り出し、電解液の流路を担う極液フレームやイオン交換膜、電極を挟んで、ねじで固定したものを使用していた。しかし、この方法では電解液の漏れや電極の腐食といった問題が頻発し、さらに組み立てや部品交換にも多くの時間を要していた。その結果、測定の再現性や安定性などに課題が残されていた。

本研究では、従来の塩化ビニル製では分割されていた集電板と極液フレームを一体化したものを3Dプリンタによって作製した。さらに、クランプによって固定する手法を採用することで、組立性の向上および測定の安定化を図り、従来構造と同等以上の性能を実現することを目指した。しかし、Fig.1に示すように、今回作製したフレームは電極であるカーボンフェルトを挿入する部分の厚みが極液フレームよりも厚くなっており、それに伴いカーボンフェルト自体の厚さも従来の2倍となっている。また、使用したイオン交換膜に関して塩化ビニル製ではNafion膜を利用したが近年入手が難しくなっており、代替品であるD-170Uという膜を3Dプリンタ製では用いた。

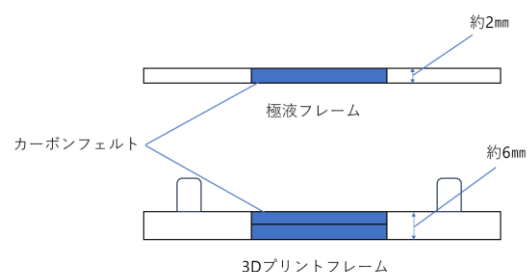


Fig.1 厚みの差

2. 実験方法および測定方法

2.1 充放電試験

充放電試験の実験装置の概略図をFig.2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、電解液の酸化を防ぐために電解液のビンには窒素を流している。充放電試験は0.32Aの電流で1.1Vから1.7Vの間で充放電を行い、供給する電解液の流量は40ml/minとし、窒素の流量は10ml/minに設定して試験を行った。1回の充電と放電を1サイクルとし、5サイクルでの放電容量の変化の測定を行い各フレームでの比較を行う。

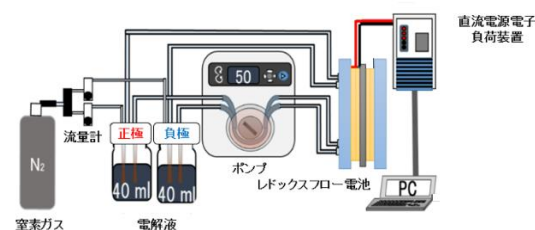


Fig.2 充放電試験概略図

2.2 インピーダンス解析

Cole-Cole-plotという手法でインピーダンス解析を行った。これは電池に印加する交流信号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.3のような半円を描き、この半円の位置や大きさから膜や電解液などの抵抗である抵抗損失 R_o 、電荷移動抵抗 R を求めることができる。本実験

Development and Performance Evaluation of Redox Flow Battery Cells
Using 3D-Printed Frames

Kosei Ono and Yusuke Kudo

ではFCインピーダンスメータ（KFM2005、kikusui）を充放電試験後の充電状態の電池に接続し測定を行った。測定での負荷電流は0.02Aに設定し、周波数の値は0.1Hz~10000Hzの範囲で変化させた。本実験の結果では測定点から近似曲線を描きその式から損失の算出を行っている。

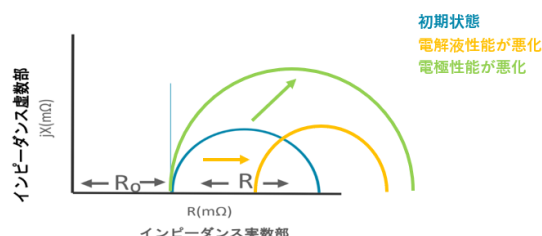


Fig.3 Cole-Cole-plot

3. 実験結果および検討

3.1 放電容量

5サイクル充放電試験を行った際の各フレームでの放電容量の推移をFig.4に示す。塩化ビニル製では約2000mAhから徐々に低下し、3Dプリンタ製では約1700mAhから徐々に低下している。容量の大きさでは300mAhほどの差があるが減少率に関してはほとんど等しく、同じような間隔で減少していることが見て取れる。

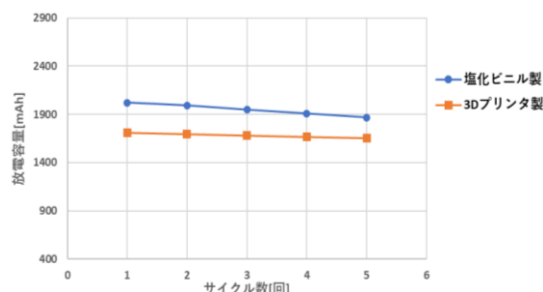


Fig.4 放電容量の推移比較

3.2 Cole-Cole-plot

Fig.5に5サイクル後の各フレームにおけるCole-Cole-plotを示す。また、これらのプロットから算出した損失抵抗 R_0 および電荷移動抵抗 R の値をTable 1に示す。Fig.5より、塩化ビニル製セルのプロットは全体的に左側へ寄っており、 R_0 の値が低いことが確認できる。一方で、半円の大きさそのものには大きな差が見られず、電荷移動抵抗 R についてはおおむね同等であることが読み取れる。実際にTable 1の数値を比較すると、 R_0 には約45 mΩの差があるのに対し、 R の差は約6 mΩ程度にとどまっており、両者の差異は主として膜や電解液の抵抗に起因することが示唆される。

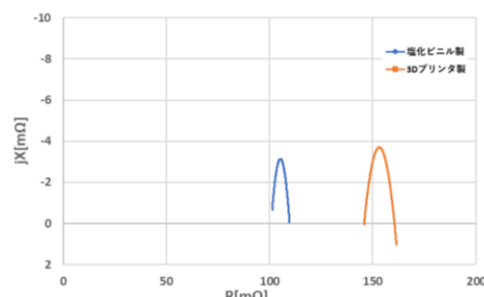


Fig.5 Cole-Cole-plot比較

Table1 各フレームでの損失比較

	R_0 [mΩ]	R [mΩ]
塩化ビニル製	100.6	9.4
3Dプリンタ製	145.3	15.9

4. まとめ

本研究では、先行研究で指摘されていたセル構造上の問題を改善し、漏れを抑制することに成功した。また、3Dプリントによる一体型フレームの採用により、組み立てや交換作業に要する時間を大幅に短縮でき、研究全体の効率化を実現した。測定結果としては、放電容量およびCole-Coleプロットの両面で塩化ビニル製の方がやや優れた性能を示したものの、その差異は主に使用した交換膜の違いによる抵抗増加や、電極厚の違いに起因する電解液の浸透性低下や反応不均一性などが原因であると考えられる。また、クランプによる締付圧力が一定でないことも抵抗値のばらつきに影響している可能性がある。したがって、今後はフレーム形状や締付構造の改良が求められるものの、現段階でも3Dプリント製フレームは従来の塩化ビニル製構造の有効な代替となり得ることが示された。

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) O'Connor, Hugh, et al. "An open-source platform for 3D-printed redox flow battery test cells." *Sustainable Energy & Fuels* 6.6 (2022): 1529-1540.