

平成 29 年 5 月 19 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420131

研究課題名(和文)大規模高効率化のためのレドックスフロー電池活物質輸送現象の解明

研究課題名(英文)Elucidation of Active Species Transport for Large-Scale and High-Efficiency Redox Flow Battery

研究代表者

田部 豊 (TABE, Yutaka)

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：80374578

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：研究成果の概要(和文)：レドックスフロー電池内の活物質輸送現象を明らかにし、充放電効率に影響を及ぼす支配因子を特定するとともに、高効率を維持したまま大規模化を達成するための電池電極構造および電解液流動制御方法を提示することを目的とし、種々の電極構造を有するセルによる充放電試験および電流密度分布測定を行った。さらに、これらの結果を基に主流方向および電極表面の活物質輸送を考慮したモデルを構築し、高効率化のための知見を示した。

研究成果の概要(英文)：The objectives of this study are to elucidate the active species transport, to identify the factors dominating the charge-discharge efficiencies, and to present the appropriate cell structures and methods for electrolyte control in a redox flow battery. The measurements of charge-discharge characteristics using cells with various structures and current density distributions were conducted. This study also developed the evaluation model of cell performance considering the active species transport in the main-flow and at the electrode surface, and showed effective strategies for operation with high efficiencies.

研究分野：エネルギー変換工学

キーワード：二次電池 物質輸送 電気化学

1. 研究開始当初の背景

再生可能エネルギーの大規模な普及のために、出力変動平準化が可能な大容量二次電池としてレドックスフロー電池が期待されている。レドックスフロー電池は、ポンプを用いて電解液を強制的に循環させ、正極と負極における活物質の価数変化により充放電を行うものである。安全、長寿命などの利点の他、電池とタンクの容量を別々に設計できるため用途に応じた最適な出力/容量を選択できる特徴がある。一方で、過度なポンプ出力の消費はシステムとしての効率低下を引き起こすことになり、特に高出力・大容量化において、価数変化の反応が生じる電極構造の設計と電解液の流動制御を適切に行うことが、全体システムの充放電効率向上のために極めて重要となる。

レドックスフロー電池の高効率化、長寿命化を目的としては、電極や電解液に関する電気化学的研究や正極と負極を隔離するイオン交換膜に関する材料研究は盛んに行われているものの、電解液内での充放電反応に寄与する活物質の輸送現象と充放電効率との関係は十分な知見が得られていない。電池内では、①多孔体電極内の上流から下流への活物質輸送において、活物質の濃度低下が下流で生じる。さらに②反応サイトである電極表面への電解液流れ中の微視的な活物質輸送の損失により電極表面での濃度低下も生じるため、電解液流量が不十分な場合には下流ほど大幅な効率低下が引き起こされると考えられる。また、両極の電気的中性を保つために③プロトンのイオン交換膜を介しての輸送も必要であり、電極厚さが厚くなった場合にはプロトン輸送による効率低下が生じる可能性もある。これら①～③の輸送過程と電極繊維表面での電気化学反応が複雑に関係し合い充放電効率が決まるが、これらの活物質輸送において性能低下に影響を及ぼす支配要因については未だ明らかとなっていない。

2. 研究の目的

レドックスフロー電池の高出力化・大容量化において、電池内での①多孔体電極内の上流から下流への活物質輸送、②電解液内での電極表面への微視的な活物質輸送、③イオン交換膜を介してのプロトン輸送が複雑に関係し合いながら効率低下を引き起こすが、性能低下がどの輸送過程に強く影響を受けるかは未だ明らかとなっていない。本研究の目的は、電池内の活物質輸送現象を明らかにし、充放電効率に影響を及ぼす支配因子を特定するとともに、高効率を維持したまま大規模化を達成するための電池電極構造および電解液流動制御方法を提示することである。

3. 研究の方法

(1) 電流密度分布・性能評価実験 本研究で用いたバナジウム型レドックスフロー電池

の実験装置の概略図が図1である。電池は、バナジウムイオンを含む電解液が正負極のタンクからそれぞれ連続的にセル部へ供給され、図下部に示す化学反応により充放電が行われる。電池は、イオン交換膜を厚さ6.2mm (3.1mm×2) の親水処理されたカーボンフェルト電極 (3.1mmに圧縮)、集電板、端板で挟む構造である。流路は、フロースルー型で反応面積は6×10cm²とした。負極の集電板は流路方向に5分割(5×2.0cm)、互いに絶縁しており(上流から順にⅠ～Ⅴと番号づけ)、各々には電圧差より電流を計測するための0.1のシャント抵抗、後述する調整のために可変抵抗を直列に接続した。また、電極内の流動の均一性を担保するため、各極につきタンクを2つ配置してヘッド差により脈動の無い電解液を供給する構造とした。計測は放電反応とし、電解液は重力と反対向きに並行流でセル内部電極へ供給した。また、電解液の充電深度(SOC)を随時確認するため、開回路電圧を測定するモニタリングセルを電流密度分布計測セルと直列に配置した。本実験装置は、常時モニターしている各分割集電板と正極集電板の電位差が等しくなるように可変抵抗を調整することで、セル電圧を一様に保ちながら充放電定常時における電流密度分布の計測が可能である。

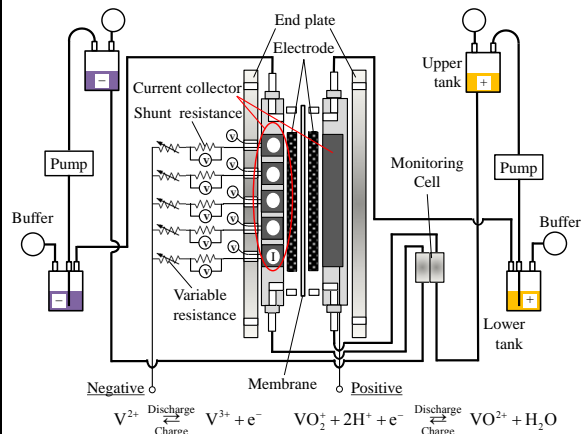


図1 電流密度分布測定用の実験装置

(2) モデル解析 電流密度分布と性能の損失である過電圧の関係を考察するため、簡易モデルを構築した。本研究では、活物質輸送を電解液の主流による輸送と主流から電極繊維表面への輸送の2つに分けて考え、2つの輸送現象に起因する濃度過電圧を表す式を導出した。本研究では、濃度過電圧および活性化過電圧に関する計算を支配するパラメータを実験結果から明らかにし、その結果を用いて解析を行った。

(3) 厚み方向の電子・イオン電位分布評価解析モデル 高電流密度運転時に問題となる電極厚み方向の反応分布を評価するために、電極および電解液内厚み方向電子・イオン電位分布計算モデルを構築した。電極はカーボンの多孔体とその中を満たす電解液に

より構成されており、カーボン繊維表面にて放電反応が生じる。電極内を厚み方向に分割し、厚み方向で変化する電子電流とイオン電流、およびそれらとカーボン多孔体の電気抵抗と電解液のイオン抵抗の積によってそれぞれ変化する電子電位とイオン電位を収束計算により求めた。

4. 研究成果

(1) 主流および電極表面での活物質移動が性能に及ぼす影響 図2は電流密度分布の計測結果であり、横軸は上流から下流に渡る分割電極の番号、縦軸は各分割電極における電流密度のセル全体の平均値に対する割合である。図2(a)はセル全体の平均電流密度(条件1~3)、(b)は電解液の流量(条件3~6)、(c)はSOC(条件3,9,10)、(d)は電解液の流し方(条件3,6~8)の影響を比較している。図2(a),(b)では全ての条件で下流ほど電流密度が低くなり、平均電流密度が高いほど、また電解液流量が小さいほど、電流密度分布が大きくなっていることがわかる。これは下流ほど活物質濃度が低くなる影響が大きくなるためであり、測定結果の妥当性を示している。また、SOCが低いほど分布が大きくなる結果(図2(c))は、放電反応における活物質濃度が低くなることにより主流濃度変化の影響が大きくなるためと説明できる。電解液の流し方を比較した結果(図2(d))では、対向流により電解液を供給すると電流密度分布が小さくなることを確認でき、これは活物質濃度が下流ほど低くなる影響が正極と負極で反対となるためである。ここで、対向流において負極の上流である電極Iのほうが正極の上流である電極Vよりも高い電流密度となっており、負極反応の過電圧影響のほうが大きいことを示す結果となっている。

次に、著者らが開発した過電圧分離実験を用いて、濃度過電圧および活性化過電圧に関する計算を支配するパラメータを実験結果から決定した。決定したパラメータを用いて

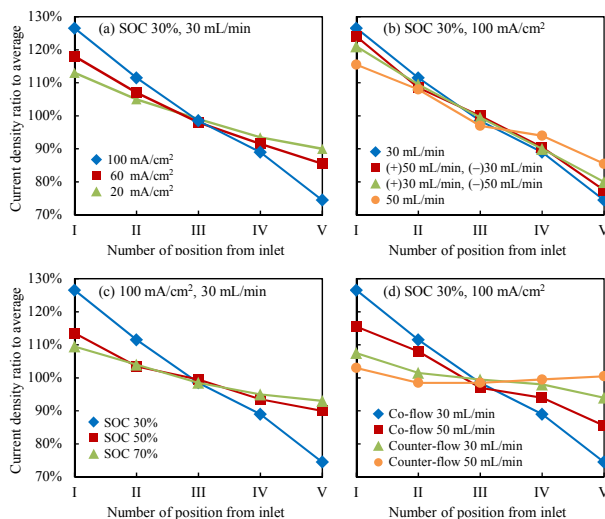


図2 電流密度分布の測定結果

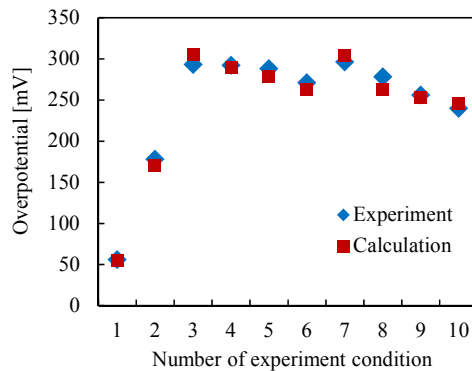


図3 セル過電圧の測定結果と計算結果

計算したセル過電圧を実験の測定値と比べたものが図3である。計算結果は実験結果によく一致しており、条件3~1より平均電流密度が高いほど、条件3~6より電解液流量が小さいほど、条件3,9,10よりSOCが低いほど、過電圧が大きくなる傾向を再現できている。

電流密度分布の計算結果を図4に示す。計算結果は、電流密度、電解液流量、SOCが電流密度分布に及ぼす影響を非常によく表現できている。また、正負極の流量を変えた条件4,5、対向流を適用した条件7,8の電流密度分布も表現できている。これより、負極のほうが濃度過電圧、活性化過電圧ともに影響の大きいことが明らかとなり、その正負極の寄与度を定量的に評価することが可能となった。

構築したモデルを用い、種々の過電圧が電流密度分布に及ぼす影響を調べた。電解液流量の影響を調べた条件3,6における各分割領域の過電圧配分を図5(a),(b)にそれぞれ示す。各分割集電板は等電位としているため、それぞれの領域において過電圧の和は等しくなっている。濃度過電圧 η_{con} に着目すると、下流側ほど活物質濃度が低下し、それにより電極入口に比べて主流の活物質濃度が低下することにより生じる濃度過電圧 $\eta_{con,B}$ が増大するため、下流における電流密度が低下する分布になると考察できる。同時に、下流ほ

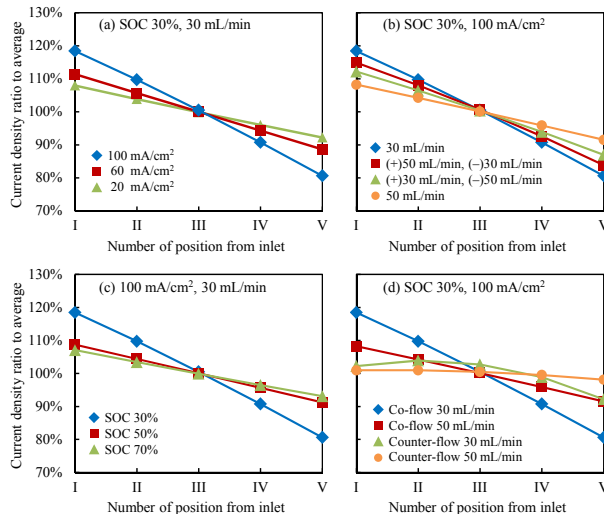


図4 電流密度分布の計算結果

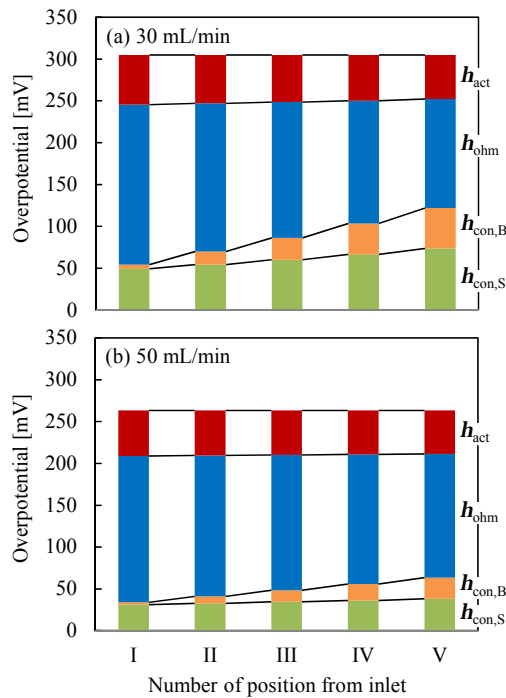


図5 種々の過電圧の計算結果

ど低下する電流密度に対応して抵抗過電圧が減少している。流量の大きい条件6では(図5(b))下流における $\eta_{con,B}$ の増加が抑制され、電流密度分布の発生と性能低下への寄与が小さくなっている。電極表面の活物質濃度低下の影響を表す $\eta_{con,S}$ に注目すると、下流側の活物質濃度の低下とともに同様に増大すると予想していたが、本条件ではそれほど大きな変化は見られない。これは、下流ほど低下する活物質濃度と電流密度の影響が打ち消し合っているためと考えられる。したがって、これらの条件における電流密度分布発生の要因は、入口に比べて主流の活物質濃度が低下することで増大する主流濃度過電圧 $\eta_{con,B}$ が支配的であると考えられる。ただし、過電圧の大きさ自体は $\eta_{con,S}$ のほうが大きく、性能低下に対しては主流から電極繊維表面への供給抵抗に起因する表面濃度過電圧 $\eta_{con,S}$ のほうが支配的である。これより、流量が大きいほどセル過電圧が小さくなる結果については、図5に示されているように $\eta_{con,S}$ が小さくなる影響も大きいと考えられる。

以上のように、実験結果を基に構築した解析モデルを用いて、セル過電圧および電流密度分布に及ぼす実験条件の影響が詳細に解析可能となった。また、電池構造の影響についてもある程度は考察可能である。さらに、電極表面への活物質供給が追い付かなくなり放電ができなくなる限界の電流密度付近の条件についての解析より、活物質濃度が高く放電能力の高い領域で積極的に放電反応を行い、活物質濃度の低い領域では放電反応を抑えるような制御がセル全体としての高電流密度運転のために有効であることを示した。

(2) 電極厚み方向の電子およびイオン移動が性能に及ぼす影響 電極厚み方向の活物質輸送を評価するために、分割されていない集電板を用いた小型セルによる実験を行った。電極形状は主流方向の濃度変化の影響を無視するために縦5mm、横46mmとし、3mmから2mmに圧縮したカーボンフェルト1枚を用いた。このセルを用いた過電圧分離実験等により、活性化過電圧および抵抗過電圧に関するパラメータを決定した。濃度過電圧が生じていない場合について、解析モデルを用いて計算した電流密度120mA/cm²および800mA/cm²での電子・イオン電位分布、および過電圧分布を図6(a),(b)にそれぞれ示す。横軸はセル内の厚み方向位置を表しており、左から負極の電極、イオン交換膜、正極の電極を表している。低電流密度120mA/cm²の電位分布よりも、高電流密度800mA/cm²の条件では特にイオン電位に大きな勾配が見られ(図6(a))より非線形的な電位分布が確認できる。また、図6(b)では高電流密度800mA/cm²においてイオン交換膜付近での過電圧の絶対値が大きくなっており、活発な放電反応が生じていることがわかる。次に、電子およびイオン抵抗の影響を明らかにするために、電極および電解液の抵抗を0mΩとしてモデル計算を行い、図6の結果と比較することで電子・イオン抵抗による非線形的な影響を考慮した電極における抵抗過電圧 η_{ohm} を評価した。得られた結果を、負荷電流Iと電極部抵抗(電極抵抗と電解液抵抗の並列回路として計算)の積によって推定したIR値と比較したものが図7である。モデルによる抵抗過電圧は、等価回路により簡易的に評価し

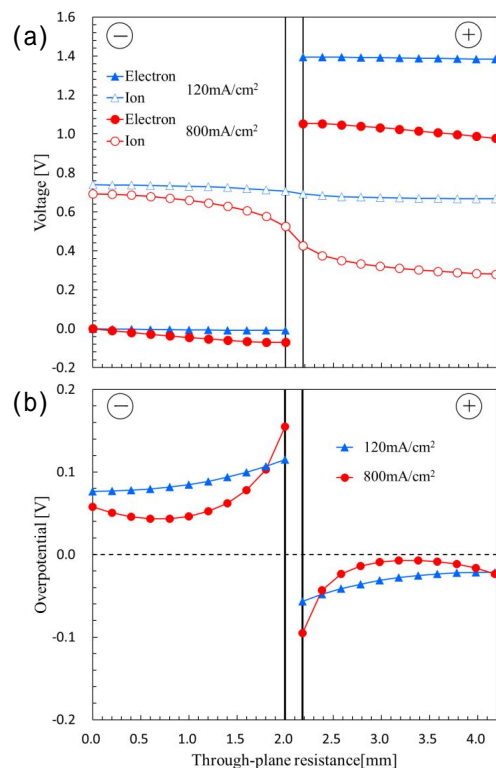


図6 電子・イオン電位、過電圧分布

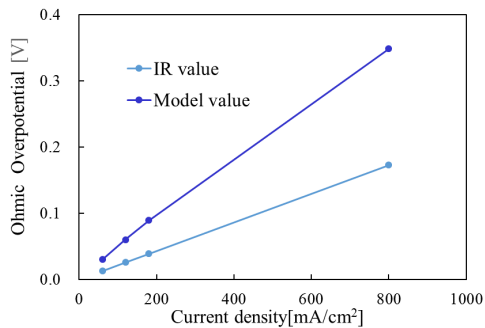


図7 電極抵抗過電圧の評価結果

た抵抗過電圧の約2倍となっていることがわかる。これは、モデルでは大きな電解液抵抗の影響を受けるイオン電位分布の効果を適切に評価可能であることに対し、計測されたセル抵抗を用いた簡易的な評価では電解液抵抗の効果が並列回路の一方を構成する小さな電極抵抗によって適切に表れないためであると考えられる。本モデルにより、電極厚みや電解液抵抗が変化した際の電子およびイオン抵抗の影響を適切に評価可能となった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

田部豊、内山真理、嶋田遼、鈴木研悟、近久武美、レドックスフロー電池内の活物質輸送が電流密度分布と性能に及ぼす影響解析、日本機械学会論文集、査読有、83巻(849号)、2017、1-11
DOI:10.1299/transjsme.16-00458

〔学会発表〕(計5件)

善当哲也、嶋田遼、鈴木研悟、田部豊、近久武美、バナジウム型レドックスフロー電池の電解液濃度が性能に及ぼす影響、第21回動力・エネルギー技術シンポジウム、2016年6月17日、横浜市開港記念会館(神奈川県・横浜市)
内山真理、嶋田遼、鈴木研悟、田部豊、近久武美、レドックスフロー電池における活物質輸送と電流密度分布が性能に及ぼす影響解析、第53回日本伝熱シンポジウム、2016年5月26日、グランキューブ大阪(大阪府・大阪市)
嶋田遼、内山真理、鈴木研悟、田部豊、近久武美、レドックスフローバッテリーの充放電効率に及ぼす電解液流動条件の影響解析、第20回動力・エネルギー技術シンポジウム、2015年6月18日、東北大学工学研究科(宮城県・仙台市)
内山真理、嶋田遼、鈴木研悟、田部豊、近久武美、レドックスフロー電池の活物質輸送が電流密度分布に及ぼす影響解析、第52回日本伝熱シンポジウム、2015年6月4日、福岡国際会議場(福岡県・福岡市)
田部豊、門脇翼、杉本亮、鈴木研悟、近

久武美、レドックスフロー電池における電流密度分布と活物質輸送に関する研究、第51回日本伝熱シンポジウム、2014年5月21日、アクティシティ浜松(静岡県・浜松市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田部 豊 (TABE YUTAKA)

北海道大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：80374578

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし