

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26820417

研究課題名(和文) RIトレーサーを用いたバナジウム・レドックスフロー電池の膜透過評価法の提案

研究課題名(英文) Investigation of membrane transport for active materials by RI tracer in vanadium redox flow battery

研究代表者

白崎 謙次 (Shirasaki, Kenji)

東北大学・金属材料研究所・技術専門職員

研究者番号：70447176

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：放射性バナジウム単体として使用するにはバルクのV及び48Vから放射性Scの分離操作が不可欠であるため、この分離法を検討した。線照射により製造した試料から溶媒抽出法によるキャリアを含む48Vの分離実験により、放射性Scは塩酸濃度1 M、HDEHP濃度1wt%で有機相にほぼ抽出され、この条件で2回溶媒抽出を繰り返すことにより除去できることが判明した。

RIの取扱いが容易なVRFBセルの設計、開発を行った。硫酸溶液による腐食が激しく、白金またはグラッシーカーボンを使用することとし、耐酸性及び構造材としても有用であるPEEK樹脂を使った流通セルを作成した。

研究成果の概要(英文)：Vanadium redox flow battery (VRFB) developing for practical use as electrical power storage has two reversible redox couples and emf about 1.2 V. VRFB has multi-coupled unit cells composed of positive and negative electrodes and separator, electrolyte tanks, and pumps. In charge and discharge process, both side of active materials react with each other through the separator in the cell, so-called "cross over", then it decreases the efficiency of battery. Therefore, improvement of ion selectivity of ion exchange membrane (IEM) is necessary for development of VRFB. IEM has been evaluated by using fundamental characteristics such as ion conductivity, Donnan equilibrium potential, and permeability. On the other hand, these evaluation methods are unsuitable for applying to operating in VRFB. In this study, the method of the evaluation of IEM under VRFB operating has been investigated by using V-48 radioisotope tracer mixed in half side of active materials.

研究分野：電気化学及び放射化学

キーワード：バナジウム・レドックスフロー電池 イオン交換膜 膜透過 放射性バナジウム

1. 研究開始当初の背景

近年、スマートグリッドの核心である二次電池の開発が盛んに行われている。バナジウム・レドックスフロー電池(VRFB、図1)は、電力貯蔵用二次電池として実用化されており、精力的に開発が進められている。VRFB

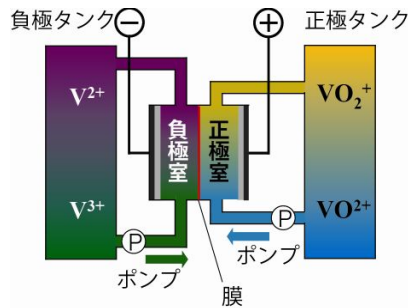


図1 VRFBの概略図

は、バナジウムの2組の可逆な酸化還元対 (V^{3+}/V^{2+} , VO_2^+/VO_2^{2+}) を利用し、イオンの価数変化によって充放電を行う電池であり、1986年に M. Skjllas-Kazacos らによって提案された。VRFBは、炭素電極と隔膜に隔てられた正極室及び負極室から成る単位セルが基本要素となり、単位セルが多段に組合わせたセルスタックと電解液タンク、送液ポンプから成る。両極に同一の金属イオンを使用するため、膜を介しての正極液、負極液の混合による電池機能低下に対して、価数調整による機能再生が可能であり、電池寿命は理論上無限大である。他の二次電池と比べてエネルギー密度が低いことから、国内外でエネルギー密度向上のための電解液の濃縮が試みられてきた。VRFBの充放電時には、膜を透過した電解質が対極側の電解質と反応し電池の効率が低下すると考えられおり、電解液濃縮によって、最も影響を受ける機能性部位は隔膜である。隔膜として用いられるイオン交換膜の性能向上はVRFBの開発において不可欠である。

VRFB用イオン交換膜の研究開発は、図2にも明らかかなように、ここ数年で急速に進められている。イオン交換膜の性能評価には、基本特性であるイオン交換容量、含水率、プロトン伝導度、ドナン膜電位測定から得られる静的輸率、及び用途に関連した特性である実環境下での水の移動度、動的輸率、拡散係数、耐酸化性が用いられる。基本特性の測定方法は定法があり、定量的な比較が可能である。一方、用途に関連した特性の測定方法は未だ定法がなく、大多数が電池のクーロン効率を以て評価している。しかし、クーロン効率などの電池効率は膜のみの情報ではないため、定量性に欠ける。動的輸率の評価に必要な膜透過測定は、膜を挟んで同元素、同濃度の電解質が存在する条件下で膜を透過した元素を特定する必要があり、これまで有効な方法が提案されていない。

検索式：(vanadium redox flow battery)
And (ion exchange membrane)

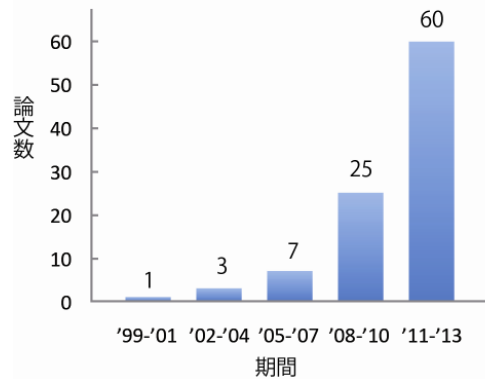


図2 データベース (Web of Science) 上での論文数

現状の膜透過の評価環境は膜を2つの電解槽で挟んだセルが用いられる。典型的には片側の電解槽には1M VO_2SO_4 と3M H_2SO_4 を、反対側には1M $MgSO_4$ と3M H_2SO_4 を満たした条件下でバナジウムイオンの輸率を測定する。一方、実環境では様々な価数のバナジウムイオンの濃度勾配と電場勾配が影響し合うため、現状の評価環境から得られた値を以てVRFBの膜透過モデル及び動的輸率を論ずることは困難である。

放射化学の分野では、放射性同位元素(RI)が元素トレーサーとして用いられており、ライフサイエンスにおける代謝経路やその他生体内における化学反応の追跡など、重要な役割を果たしている。RIの選択において重要な点は、核種の選定である。 γ 線放出核種であれば、ガイガーミュラーカウンタやNaIシンチレーションカウンタを用いて容易に測定でき、Ge半導体検出器による核種同定が可能である。

2. 研究の目的

カチオン交換膜を用いたVRFB充放電における膜透過では、プロトン移動に伴い正極側から負極側への VO_2^+ 、 VO_2^{2+} の透過と、負極側から正極側への V^{3+} 、 V^{2+} の透過が起こりうる。両極の膜透過量は、片方にRIトレーサーを含む電解液を用いることにより測定可能である。RIトレーサーとしては、測定の容易さを考え、983 keV、1,312 keV、2,240 keVの強い γ 線を放出する ^{48}V (半減期16日、電子捕獲や β^+ 崩壊により ^{48}Ti に壊変)が有望である。膜透過を放射能測定により決定し、実用性能を評価する上で必要な定量性のある評価指標の測定法を示す。

3. 研究の方法

(1) RIトレーサーの調製及びRI実験条件(RI濃度、液量)の決定を行う。本研究で用いるRIは前項で述べた通り ^{48}V であり、半減期が約16日である。従って、RI製造施設は、調製後直ちに充放電実験が行えるよう、実施施設と近接していなければならない。本研究

は申請者が所属する東北大学金属材料研究所であり、近隣の RI 製造施設として東北大学サイクロトロン・ラジオアイソトープセンター及び東北大学電子光物理学研究センターがある。前者では陽子線照射が可能であり、Ti 酸化物を照射することにより (p, n) 反応による放射性 V を得ることが可能である。図 3 に示すように Ti の安定同位体 (図 3 中、黒で示した核種) で最大なのは ^{48}Ti であり、73.72% を占めている。従って、核反応により最も多く生成する ^{48}V を利用することが可能である。後者では、 γ 線照射が可能であり、V 酸化物を照射することにより ($\gamma, 2n$) 反応による放射性 V を得ることが可能である。

V 46 442.6 ms	V 47 32.6 m	V 48 15.97 d	V 49 330 d	V 50 0.250	V 51 99.750
Ti 48 8.25	Ti 47 7.44	Ti 48 73.72	Ti 49 5.41	Ti 50 5.18	

図 3 V、Ti の核図表 (Nuklidkarte から抜粋)

(2) RI の取扱いが容易な VRFB セルは、構造の単純さだけでなく、 γ 線測定を行うために必要な遮蔽体の配置、放射線検出器の配置を配慮する必要がある。既存のセルを元に、遮蔽体を含めた専用セルの設計、開発を行う。

(3) 膜透過の実験は、上述のセルを用いて RI を放射線測定器により計数し、透過量を評価する。

4. 研究成果

(1) RI トレーサの調製及び RI 実験条件 (RI 濃度、液量) の決定のため、東北大学サイクロトロン・ラジオアイソトープセンターでの陽子線照射 (p, n) 反応による放射性 V 製造、及び東北大学電子光物理学研究センターでの γ 線照射 ($\gamma, 2n$) 反応による放射性 V 製造、を共に実施し、照射試料からの放射性 V の単離を試みた。図 4 に示す様に、いずれの

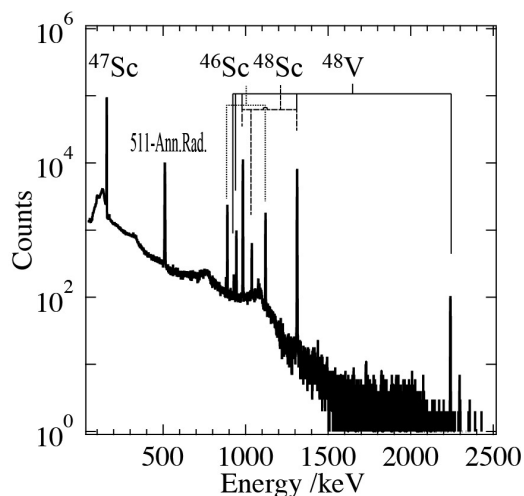


図 4 照射済み V 酸化物の線スペクトル

照射試料からも放射性不純物である放射性 Sc が観察された。単体として使用するにはバルクの V 及び ^{48}V から放射性 Sc の分離操作が不可欠であるため、この分離法の検討を進めた。東北大学のサイクロトロン・ラジオアイソトープセンターで製造した試料からイオン交換法による ^{48}V のみ単離では、Ti 箔を濃硫酸と反応させると硫酸チタンが沈殿する。硫酸チタン(IV)は水に易溶であるため希硫酸ついで過酸化水素を含む希硝酸を加えて溶解しイオン交換樹脂 (弱力チオン交換) に通してチタンイオンやスカンジウムイオンとの分離を試みたが、放射性廃棄物が多量に発生するため有効な手段となり得なかった。一方、東北大学電子光物理学研究センターで製造した試料から溶媒抽出法によるキャリアを含む ^{48}V の分離では、酸化物試料

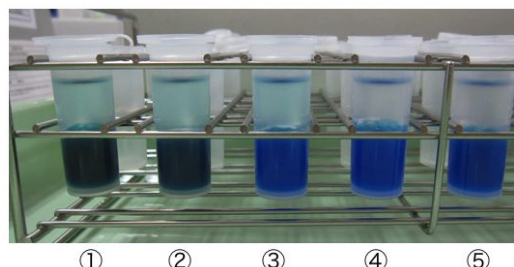
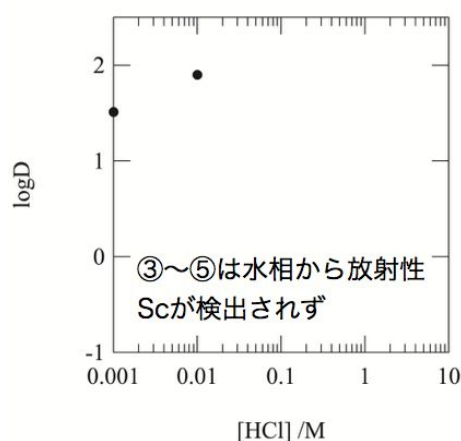
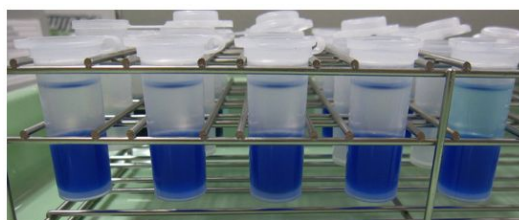
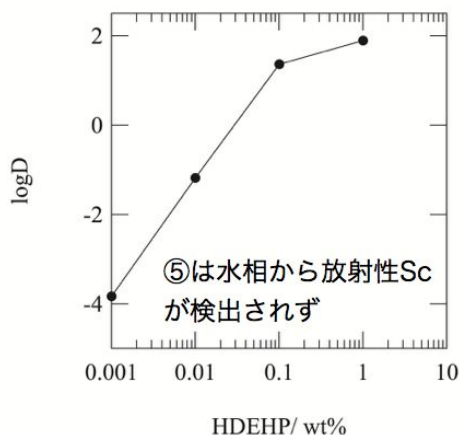


図 5 放射性 Sc の塩酸濃度依存性と抽出実験後の写真 (上: 有機相、下: 水相)、塩酸濃度
①: 0.001 M、②: 0.01 M、③: 0.1 M、④: 1 M、
⑤: 6 M

を濃度の異なる塩酸に溶解し、HDEHP による溶媒抽出を行った。水相における塩酸濃度は 0.1 M 以上で、放射性 Sc がほぼ抽出されることを示している。また、塩酸濃度 1 M 未満では有機相が青色に着色しておりバナジウムが同時に抽出されていることが分かる (図 5)。次に、水相における塩酸濃度を 1 M とし、有機相の HDEHP 濃度を変えた場合の放射性 Sc の分離について検討したところ、Sc は HDEHP 濃度 1wt% 以上で有機相にほぼ抽出されることが判明した。また、HDEHP 濃度

10wt%では有機相が青色に着色し、バナジウムの抽出が示唆された(図6)。以上の結果から、放射性 Sc は塩酸濃度 1 M、HDEHP 濃度 1wt%で有機相にほぼ抽出され、この条件で2回溶媒抽出を繰り返すことにより除去できると考えられる。



① ② ③ ④ ⑤

図6 放射性 Sc の HDEHP 濃度依存性と抽出実験後の写真(上:有機相、下:水相) HDEHP 濃度 :0.001 wt%、 :0.01 wt%、 :0.1 wt%、 :1 wt%、 :10 wt%

溶媒抽出後に塩酸塩を硫酸塩に変換し、硫酸溶液に溶解することにより活物質溶液が調製できた。RI 実験のための溶液条件の決定が今後の研究を進める上で重要となる。

(2) RI の取扱いが容易な VRFB セルは、構造の単純さだけでなく、 γ 線測定を行うために必要な遮蔽体の配置、放射線検出器の配置を配慮する必要があり、既存のセルを元に専用セルの設計、開発を行った。当初、セルの両サイドは構造保持能を有する SUS 製とし、電解液と接触する部分には耐酸性を有する PP 製とした。液の流通のないより構造が簡単なセルを作成し、次に、改善点を反映した流通セルの設計を行った。当初、集電体として SUS を使用したが、硫酸溶液による腐食が激しく、白金またはグラッシーカーボンを使用することとした。最終的に、耐酸性及び構造材としても有用である PEEK 樹脂を使った流通セルを作成し、これを用いた。

(3) 膜透過の実験は、上述のセルを用いて RI を放射線測定器により計数し、透過量を評価することとし、初期データを取得した。

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 1 件)

白崎謙次、「V-48 を利用した VRFB 用隔膜評価と、Sr-85、K-43 を利用した溶媒抽出の研究」、東北大学 光・量子ビーム科学連携推進室第 6 回ワークショップ、2017.1.5。

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

白崎 謙次 (SHIRASAKI, Kenji)
東北大学・金属材料研究所・技術専門職員
研究者番号：70447176

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし

(4)研究協力者 なし