レドックスフロー電池大規模高効率化のための集約的性能 解析手法の開発

北海道大学 大学院工学研究院機械·宇宙航空工学部門

田部 豊

1. はじめに

持続可能なエネルギーシステムの構築のためには再生可能エネルギーの大量導入が必要不可欠である。風力発電や太陽光発電のような出力変動の大きな発電システムの割合が大幅に上 昇する将来、余剰電力を貯蔵し、出力調整を行える大容量二次電池の役割が重要となる。レド ックスフロー電池は、出力/容量設計の柔軟性、瞬時応答性、電解液の再生特性、安全性など に優れることから、次世代の大容量二次電池として期待されている。

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を図1に示す。装置の詳細は後述するが、図下部の化学反応式が示すバナジウムイオンを含む電解液が電池に供給され、電池内電極でのバナジウムイオ

ンの価数変化により充放電を行う。その ため、電解液の電極内流動や電極表面へ の活物質輸送が充放電性能に複雑に影響 する。特に大規模化・高効率化に向けて、 複雑なパラメータ影響を把握できる評価 手法が求められる。

本研究では、レドックスフロー電池の 構造、運転条件に関する複雑な因子が放 電性能に及ぼす影響を集約的に解析し、 性能向上に向けた設計指針を提示するた めの評価手法を開発することを目的とす る。特に、大規模高出力化のための評価 手法の発展を試みた。



2. 集約主要因子を用いた電池性能評価

レドックスフロー電池の起電力は、図1下部に示したような反応前後の活物質の自由エネル ギー差により生じる。例えば放電運転の場合、電池の出力を上げ電流が大きくなるほど、各種 損失により電池電圧が低下し効率が低下する。この低下電圧は過電圧と呼ばれ、反応を進める ために生じる活性化過電圧 η_{act}、イオン・電気抵抗により生じる抵抗過電圧 η_{res}、および反応部 での活物質濃度が低下することにより生じる濃度過電圧 η_{con} に大別される。これらは、電極厚 み方向に分布を持つ活性化過電圧、流路方向に分布を持つ濃度過電圧の影響を受ける。当研究 グループでは、電池構造や運転条件に依存して複雑に変化するこれらの影響を集約して評価す る手法を開発した¹⁾。 まず、低電流密度域を対象とし、線形近似やいくつかの仮定を用いて簡易性能評価式を導出 した。さらに簡易性能評価式を基に、非線形効果が強くなる高電流密度域までも適用可能な性 能に対する構造・運転条件影響の集約主要因子を抽出した。活性化過電圧 η_{act} については、イ オン・電気抵抗による電極内厚み方向分布を無視した場合に必要な活性過電圧 η_{act} とイオン・ 電気抵抗で生じる反応分布による増加分 η_{act}^{TP}に分けた。その影響比を以下の通り定義し、NDU

(Number of through-plane Distribution overpotential Unit) と名付けた ¹⁾。

NDU =
$$\frac{\eta_{\text{act}}^{\text{TP}} \sim \mathcal{O} \, \mathbb{F}$$
響 = $\frac{\frac{2}{3}t\left(\frac{1}{\sigma_{\text{e}}} + \frac{1}{\sigma_{\text{i}}}\right)}{\frac{RT}{F}\frac{A_{\text{c}}}{A_{\text{f}}}\left(\frac{1}{i_{0}} + \frac{1}{i_{0}^{+}}\right)}$

t [m]は電極厚さ、 σ_{c} , σ_{i} [S/m]は電極の電気伝導率、電解液のイオン伝導率であり、右辺の分 子中では η_{act}^{TP} への影響を近似的に電気抵抗とイオン抵抗の和として表せている。 A_{c} , A_{f} [m²] はセル反応面積、電極繊維表面積、 i_{0} [mA/cm²]は交換電流密度である。NDU = 0 は η_{act}° のみ が影響する条件を表し、NDU が高いほど η_{act}^{TP} の影響が大きいことを表す。

次に、濃度過電圧 η_{con} については、下流ほど主流の活物質濃度が低下することで生じる濃度 過電圧 η_{con} ^B(以後、主流濃度過電圧)と主流に比べて電極繊維表面の活物質濃度が低下するこ とで生じる濃度過電圧 η_{con} ^S(表面濃度過電圧)に分けた。その影響比を簡易性能評価式を基に 以下の通り定義し、NSU (Number of Surface concentration overpotential Unit) と名付けた¹⁾。

NSU =
$$\frac{\eta_{con}^{S} \sim \mathcal{O} \, \mathbb{F} \, \overset{\text{響}}{=} - \frac{Q}{KA_{f}}$$

Q[mL/min]は電解液流量、K[m/s]は物質移動係数である。NSU=0は η_{con}^{B} のみが影響する条件 を表し、NSUが高いほど η_{con}^{S} の影響が大きいことを表す。この無次元数を用い、当研究グルー プにより開発したモデル解析²⁾による結果を近似曲線として集約したものが図2である¹⁾。横 軸はストイキ比(供給活物質の放電の量論量に対する比)の逆数、縦軸は濃度過電圧 η_{con}^{B}



図2.活物質の濃度低下による性能損失を解析できる集約的評価線図

+ η_{con}^sの無次元数である。なお、NSU = 0 の曲線はストイキ比が 1 の軸に漸近して急上昇する 形状となっている。NSU が高くなるほど、さらに表面濃度過電圧の影響で過電圧が大きくなる。

活性化過電圧に関する評価線図¹⁾は割愛しているが以上より、電池の構造・運転条件を決め ると横軸とNDU、NSUの値が決まるため、縦軸から活性化過電圧 η_{act} や濃度過電圧 η_{con} を算出 することができ、さらに図2では、それらの内訳に関しても視覚的に評価可能となる。ここで、 物質伝達係数、反応速度定数、有効反応表面積のキーパラメータは適切に決定する必要があり、 本研究では、特に濃度過電圧 η_{con} を評価するために極めて重要となる物質伝達係数の推定法の 確立を試みた。

3. 高出力域の性能解析手法の開発

図1の実験装置において、中央の断面図で示した単セルはイオン交換膜を電極、集電板(流路なし)、端板で挟む構造となっている。電極は反応面積 60×125 mm²、厚さ 2.0 mm (4.1 mm を圧縮)のカーボンフェルトであり、活物質を含む電解液をタンクからカーボンフェルト内へ 流動させながらフェルト繊維表面で反応が進行する。ここでは過電圧評価、モデル構築のため に、電解液が多孔質電極の空孔内だけを流れ、流動がほぼ一様と見なせるフロースルー電極を 採用している。近年、電解液供給の低圧力損失化のために櫛歯構造などの流路付き電極が採用 されており、櫛歯型構造については次節で評価を行う。なお、本実験装置は、電解液の充電深 度 (SOC)をモニタリングセルにより随時確認する、などの工夫を施している²⁾。電解液は正 負極それぞれ 200 ml 用い、電解液組成はバナジウムイオンが 1.96 mol/L、硫酸イオンが 4.31 mol/L である。放電性能の測定には、電気化学測定装置 (BioLogic、VMP-300-SYS)を用いた。

高電流密度域での性能を評価するために、過電圧分離実験¹⁾を用いて行った測定結果の例と して、セル電圧と各過電圧の電流密度に対する関係を図3に示す。正負極ともに SOC 60%、 電解液流量 30 ml/min である。各電流密度で測定を行っており、η1 が活性化過電圧 ηact と抵抗 過電圧 ηres の和、η2 が濃度過電圧 ηcon に対応している。図3のように高電流密度域までの過電 圧評価に成功している。電流密度 450 mA/cm² に近づくにつれてセル電圧が急降下しており、 これは濃度過電圧 ηcon (η2)の増大によるものと考えられる。この挙動に着目し、当グループ



図3. 各損失を評価する過電圧分離実験による放電特性の測定結果(SOC 60%, 30 ml/min)



図4. 電解液の平均流速 v と物質伝達係数 K の関係 (SOC 60%)

で開発した解析モデル²⁾で計算した過電圧が測定結果と一致するように物質移動係数を推定 した。図4は推定結果であり、横軸を流速 v の対数、縦軸を物質移動係数 K の対数としてい る。これより、物質移動係数 K が流速 v のべき乗で表されることが確認できる。

これらの物質伝達係数を用い、図2の評価線図により濃度過電圧を推定した。この結果を実 験の測定結果(η₂)と比較した例を図5に示す。電解液流量は(a)60 ml/min、(b)90 ml/min で ある。また、評価線図の実線の結果は推定した濃度過電圧(図では Diagram)に加え、主流濃 度過電圧 η_{con}^B(Bulk)も示しており、両者の差が表面濃度過電圧 η_{con}^Sとなる。まず、評価線図 による推定結果は両流量とも実験結果のプロットとよく一致していることがわかり、本手法の 有効性が確認できる。さらに評価結果から、本実験条件では濃度過電圧に及ぼす表面濃度過電 圧の影響が大きく、電流密度の上昇とともに非線形的に増大していく挙動が確認できる。また、 図5(a)と(b)を比較すると、高流量ほど主流濃度過電圧(Bulk)、表面濃度過電圧(Diagram と Bulk の差)の両方が低減されるが、その影響は表面濃度過電圧のほうが大きいことも確認で きる。以上より、過電圧分離実験から得られた過電圧の推定結果を用い(図3)、モデル解析 により推定した物質電圧係数(図4)と評価線図(図2)により種々の条件での濃度過電圧が 評価可能な本手法は、高出力域の性能解析手法として非常に有効であると結論づけられる。



4. 櫛歯型流路の性能解析手法の開発

本実験では、電解液供給の低圧力損失化が可能な櫛歯型流路(IDD)を用いた。反応面積は 47×46 mm である。図6に比較として用いた前節と同様の流路のないフロースルー型流路(FTD) および IDD の構造を示す。IDD では集電板に流路が設けられており、図6(b)に示すように電 池に供給された電解液が行き止まりの入口流路を流れた後、電極に潜り隣接した出口流路に流 れていく構造となっている。このために圧力損失を小さくすることが可能である一方、流路が 複数あるため流速が遅くなり、反応表面への活物質供給能力が低下する特徴がある。リブ幅 4.5 mm、流路幅と深さはそれぞれ 1.0 mm, 3.0 mm であり、流路は9本とした。また、図6(a)の FTD 用では、集電板を樹脂により流路方向に 2 つに絶縁して上流と下流の電流を分けて測定 できるようにしている。IDD では(図6(b))、中央の2本の流路部分を3か所絶縁してこの部 分の上流と下流の電流を分けて測定できる。なお、正負極の電解液の電解液流れは並行とした。

図7はIDDにおいて放電運転で定常に達した後の電流密度分布の測定結果であり、(a)は平均電流密度、(b)は充電深度(SOC)の影響を調べた結果である。横軸は測定した電極位置(上流と下流)、縦軸は各分割集電板における電流密度の電極全体の平均値に対する割合であり、 定常時の過電圧の値も記載している。全ての条件で下流ほど電流密度が低下しており、これは 上流での放電反応により下流で活物質の濃度が低下するためである。また、平均電流密度が高 いほど分布は大きくなり(図7(a))、下流における濃度低下が大きいためと考えられる。図7 (b)で SOC が低いほど分布が大きくなる理由は、供給された電解液の活物質濃度が低いために 濃度低下の影響を受けやすいためである。なお、電流密度分布が大きくなる条件は、濃度過電





(a) FTD
(b) IDD
図 6. フロースルー型流路(FTD)と櫛歯型流路(IDD)および集電板の絶縁構造



圧が大きくなり全体の過電圧も増加する傾向と一致している。以上より、本実験により櫛歯型 流路(IDD)の入口・出口流路間の電流密度分布を定量的に評価可能としたことが確認できた。

図8は、櫛歯型流路(IDD)とフロースルー型流路(FTD)の電流密度分布に及ぼす電解液 流量の影響を比較した結果である。両流路構造において、電解液流量が小さくなるほど電流密 度分布と過電圧がともに大きくなっている。また、流路構造による比較を行うと、IDDの電流 密度分布、過電圧は全ての条件でFTDよりも大きくなっている。これらの原因について、性 能解析モデル³⁾を用いて検討を行った。まず、計算モデルにおけるパラメータを電解液の流れ が一様と考えられるFTDの実験結果を基に推定した。推定したパラメータを用いて計算した FTDにおける電流密度分布の結果を図9に示す。計算結果では電流密度分布がやや小さく表 れているものの、電解液流量が電流密度分布および過電圧に及ぼす影響を非常によく評価でき ていると言える。次に、IDDにおける電流密度分布および過電圧の簡易的な評価を行った。 IDDにおいては図6(b)のように電解液が電極内を複雑に流れると考えられ、正確に流動の影 響を考慮することは困難である。そこで第一段階として、電解液が入口流路中心から出口流路 中心を電極全体にわたって一様に流れると近似して評価した結果が図10である。IDDの特 徴である電解液速度の低下によりFTDに比べて電流密度分布、過電圧が大きくなっているも のの、実験結果よりはいずれも小さくなっている。これは、電極全体を使って放電していると







図9. 電流密度分布のモデル解析と実験結果の比較(FTD)(SOC 40%, 200 mA/cm²)



図10. 電流密度分布のモデル解析と実験結果の比較(IDD)(SOC 40%, 200 mA/cm²)

した近似が不適切であり、実際は電解液は流路・リブ側の表面にしか潜り込まず、電極の深さ 方向全体を有効に利用できていないことが一つの原因と推察している。したがって本解析よ り、櫛歯型流路(IDD)では電極全体を有効利用できるような流路構造、運転条件が必要であ ると言え、今後にさらに検討していく予定である。

5. まとめ

レドックスフロー電池の大規模化・高効率化のためには、実験と解析の両方からの性能検討 が必要不可欠である。ここで、充放電における構造・運転条件影響は多岐にわたり、それらを 集約的に評価できる手法は極めて有効である。本研究では、まずはフロースルー型流路(FTD) を対象として、種々の電池構造、放電条件における性能を集約的に評価できる手法を開発し、 その有効性を高出力条件も含めて確認できた。次に大規模化に伴い圧力損失の増大を抑制でき る構造として櫛歯型流路(IDD)を対象とし、電流密度分布測定、モデル解析を行うとともに、 それらの比較から電極全体を有効利用させることの重要性を指摘できた。今後は低圧力損失の 電解液供給で電極全体を有効に利用できる流路構造への拡張、充放電性能とポンプ動力を考慮 した最適システム設計などにも挑戦していく予定である。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益社団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 西田尚功,田部豊,善当哲也,日原颯也,近久武美,"レドックスフロー電池における構造・運転 条件影響の集約主要因子を用いた性能評価,"日本機械学会論文集,vol. 86, no. 888, 20-00108, 2020.
- 2) 田部豊,内山真理,嶋田遼,鈴木研悟,近久武美,"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,vol. 83, no. 849, 16-00458, 2017.