

金被覆電極を用いたフローレスレドックス電池の耐久性

Durability of Flow-less Redox Battery with the Electrode Coated with Gold Film

土肥 稔*

Minoru DOHI

Abstract: The battery which has taken tanks of the electrolyte and pumps from redox flow battery is called flow-less redox battery. Gold films were formed on sheet carbon as a double polar plate and sheet copper as an electricity collection board by sputtering technique. The durability of flow-less redox batteries was estimated by charging and discharging batteries repeatedly. I found out that the durability of the battery was improved by using the sheet carbon and the sheet copper on which gold films were formed. The sputtering to sheet copper was more effective than that to the sheet carbon.

1. はじめに

近年、各地で台風や地震による大規模な停電が起きており、その復旧には時間がかかっている。今後の自然災害の脅威に対し、再生可能エネルギーの発電の普及だけでなく、その蓄電システムの普及が重要な課題である。また、晴天の土日の一部の太陽光事業者の発電を一時ストップさせる出力制御の問題もある。これらを解決するためには、蓄電システムの研究は急務である。

レドックスフローバッテリー（以下では RF 電池）は、1974 年に NASA によりその基本原理が発表されて以来、1980 年代に盛んに研究された電池である^{1,2)}。RF 電池は、酸化還元反応を行う流通型電解セル、電解液を貯蔵するタンク、電解液を循環させるポンプから構成される。

RF 電池は、日本ガイシによって先に実用化されたナトリウム・硫黄電池 (NAS 電池) と比較されることが多い。RF 電池の特徴としては、①室温で動作が可能、②高い安全性、③長寿命、④大型化が可能、⑤希少資源の不要、などが挙げられる。NAS 電池はナトリウムイオンの伝導性を高めるために 300~350°C で運転する必要があるのに対して、RF 電池は室温で動作でき、熱源を必要としない。また、NAS 電池に使われるナトリウムは空気に触れると、激しく化学反応を起こし、爆発の危険性がある。これに対して、RF 電池はそのような材料は使わず、また、仮に何らかの原因で正負の電解液が混合したとしても、発火はしない。寿命に関しては、構造上消耗するものはほとんど無く、繰り返しの充放電によっても電解質は劣化しない。そして、RF 電池の電池容量は電解質の量で決まるため、溶液のタンクを増設するだけで大容量化が可能である。このことから、出力と容量の独立設計が可能となる。大容量化が可能な RF 電池は、電力貯蔵用大型電池として NAS 電

池を超える可能性が期待される。

バナジウム RF 電池の 1 セルあたりの起電力は約 1.4V である。このセルを直列に繋ぐことで高電圧化が可能となる。隣り合う正極と負極を電氣的に接続する役割を果たしているのが双極板である。双極板には、電気抵抗が低く、硫酸を含む電解液に対する耐食性があり、かつ、隣り合う正極、負極それぞれの電解液を混合させないという性質が求められる。耐硫酸性ということで、一般的には炭素系の双極板が使用されている。CFRP は炭素繊維強化プラスチックで、炭素繊維をエポキシなどの樹脂で固めたものである。表面処理していないものは導電性がある。本研究でも使用したが、入手したものは充放電を繰り返すと徐々に抵抗が高くなり、最後は充放電できなくなることが分かった。CIP 材は等方性黒鉛とも呼ばれ、グラファイトを等圧でプレスしたものである。電気抵抗は低く機械強度も高いが、浸透性があり、そのままでは電解液を通すことが分かった。カーボンシートは、膨張黒鉛を膨張、粉碎、プレスし、シート状にしたものである。CIP 材よりは浸透性が少ないものの、電解液は徐々に浸透する。また、グラファイトから直接削り出して板状にしたものもあるが、割れやすく、かつ入手が難しい。

RF 電池から電解液のタンクと電解液を循環させるためのポンプを外したものを、フローレスレドックス電池（以下では FLRB）と呼ぶ³⁾。本研究では、RF 電池の性能を向上させるために、単セルの FLRB を作製し、充放電実験を繰り返すことで、電池の評価を行ってきた。本研究では、双極板（1 セルでも双極板と呼ぶこととする）として入手しやすいカーボンシートを用い、双極板または集電板（銅板）に金をスパッタリングすることで、FLRB の耐久性向上を試みた。

2021 年 5 月 10 日受理

* 理工学部 電気電子工学科

2. 実験方法

2.1 フローレスレドックス電池の作製

本研究室で作製した FLRB の概要図を Fig.1 に示す. イオン交換膜 (アストム, A-5060) を中心に, 正極, 負極ともに, カーボンフェルト電極付き塩化ビニルフレーム, 双極板, 集電板 (銅板) を塩化ビニル板で挟み, ボルトで固定した構造となっている. フレームのサイズは 110 mm×110 mm×5 mm とし, 90 mm×90 mm の電極が入る穴を開けてある. 電極のカーボンフェルトは日本カーボン製を使用し, 厚さ 10 mm とした. カーボンシート双極板の厚さは, 正極は 0.13 mm, 負極は 1.5 mm とした. 作製したセルを Fig.2 に示す. フレーム上部には直径 4 mm の穴が開けてあり, そこから電解液が注入できるようになっている. 正極の電解液には 1M の硫酸バナジウム (IV) 水溶液を使用し, 負極の電解液には 90~100°C の硫酸水溶液に酸化バナジウム (III) を入れ, 3 時間攪拌, 濾過して, 1M としたものを使用した.

FLRB の耐久性向上のため, スパッタリング装置 (ULVAC, VPS-050) を用いて, 正極側の双極板または銅板に金のスパッタリングを行った. 作製した FLRB の仕様を Table 1 に示す. ここで, 内側はカーボンフェルト電極側を意味する.

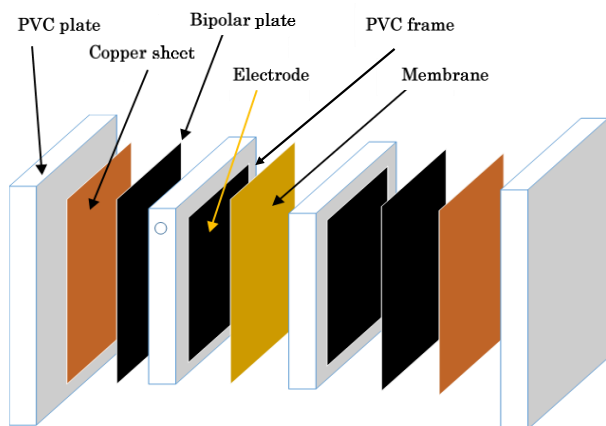


Fig.1 Schematic view of Flow-less Redox Battery

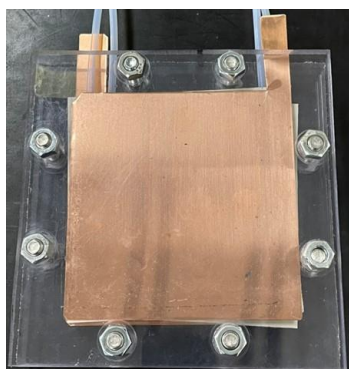


Fig.2 Photograph of Flow-less Redox Battery

2.2 充放電実験

充放電を繰り返すために Fig.3 の回路を作製した. リレーは Arduino で制御し, 充電電圧の上限を 1.8 V, 放電時間を 10 分間とし, 充電と放電との間に 5 分間の待機時間を設けた. 定電流電源の電流値を 1.0 A に設定し, 電圧波形に異常が出るまで充放電を繰り返した.

Table 1 Specification of Flow-less Redox Batteries

	金をスパッタした場所と時間
FLRB 1	なし
FLRB 2	双極板外側, 15 分
FLRB 3	双極板内側, 15 分
FLRB 4	双極板内外, 各 15 分
FLRB 5	銅板内側, 15 分
FLRB 6	銅板内側, 7 分

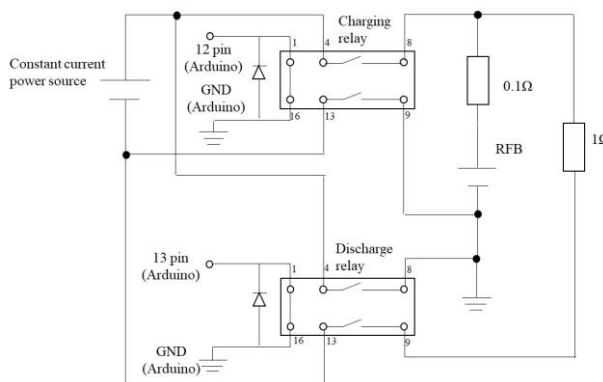
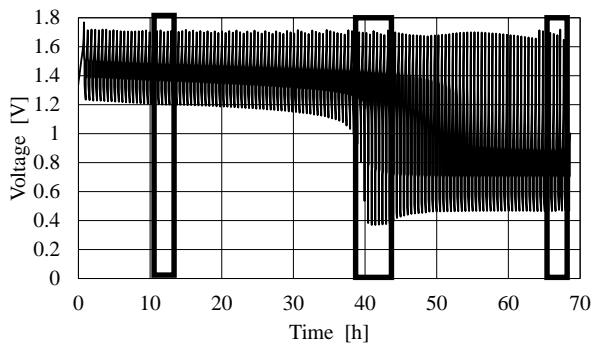


Fig.3 Circuit diagram

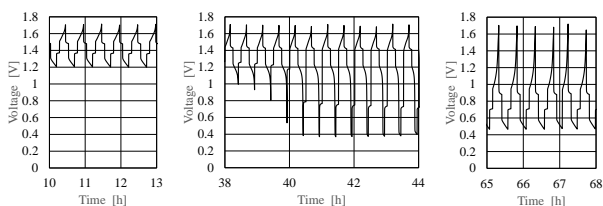
3. 実験結果

結果の一例として, FLRB 1 の電圧の時間依存性を Fig.4 に示す. Fig.4(a)は全体図, (b), (c), (d)は, それぞれ 10-13 時間, 38-44 時間, 65-68 時間の時間軸を拡大したものである. 図の(b), (c), (d)を比較すると, 電圧は時間の経過とともに以下になっている. ①放電時の電圧が低下している. 開始時には 1.2 V であった放電完了時の電圧は, 38 時間後には急激に低下し, 40 時間を過ぎたあたりで 0.4 V まで低下している. ②充電後の待機時間での電圧が低下している. 開始時は 1.5 V であった電圧が, 53 時間あたりから急激に低下し, 終了時には 0.9 V になっている. ③放電後の待機時間での電圧が低下している. 開始時は 1.4 V 程度であった電圧が, 40 時間あたりから急激に低下し, 0.8 V 以下になっている. ④充電時間が伸びている. FLRB 2 および FLRB 4~6 の結果も, 変化が現れるまでの時間は長くなったが, その傾向は FLRB 1 と同様であった. FLRB 3 の電圧の時間依存性を Fig.5 に示す. Fig.5(a)は全体図, (b), (c), (d)は, それぞれ 10-13 時間, 83-86 時間, 110-116 時間の時間軸を拡大したものである. Fig.5 では, 特に, ④の充電時間が伸びる現象が特徴的に現れている. 実験開始時には 30 分であった 1 サイクルの時間が, 実験終了間際には約 120 分になっており, 充電時間が 10 分か

ら 100 分に延びていることが分かる。



(a)

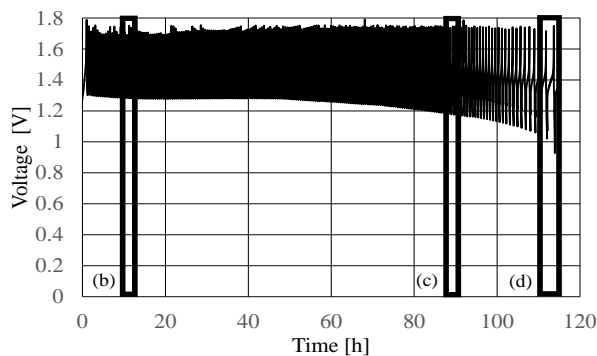


(b)

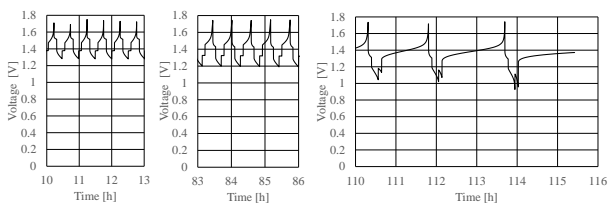
(c)

(d)

Fig.4 Time dependency on FLRB 1 voltage (a)0-70 h, (b)10-13 h, (c)38-44 h, (d)65-68 h



(a)



(b)

(c)

(d)

Fig.5 Time dependency on FLRB 3 voltage (a)0-120 h, (b)10-13 h, (c)83-86 h, (d)110-116h

放電時の電圧が 1 V を切った時間を、その FLRB の耐久時間と定義する。各 FLRB の耐久時間を Table 2 に示す。スパッタ処理していない FLRB 1 に対し、双極板または銅板に金をスパッタ処理した FLRB の耐久時間は、すべて長くなっている。双極板にスパッタ処理した FLRB 2, 3, 4

を比較すると、外側にスパッタした FLRB 2 の耐久時間はそれほど延びてはいない。これに対して、双極板内側にスパッタした FLRB 3 の耐久時間は、FLRB 1 の 3.0 倍に、双極板の両面にスパッタした FLRB 4 は 6.6 倍になっている。また、銅板にスパッタした FLRB 5 の耐久時間は FLRB 1 の 11.1 倍で最も長くなった。銅板へのスパッタ時間を半分にした FLRB 6 の耐久時間は、FLRB 5 の約 4 分の 1 となった。

Table 2 Durability time

	金をスパッタした場所と時間	耐久時間 (h)
FLRB 1	なし	38
FLRB 2	双極板外側, 15 分	40
FLRB 3	双極板内側, 15 分	115
FLRB 4	双極板内外, 各 15 分	250
FLRB 5	銅板内側, 15 分	420
FLRB 6	銅板内側, 7 分	110

充放電を繰り返した後の電池の外観とイオン交換膜を、それぞれ Fig.6 および Fig.7 に示す。Fig.6 は、正極側から見た外観であるが、写真から銅板の一部が溶けて、穴が開いていることが観察できる。負極側の銅板は溶けてはいなかった。また、Fig.7 では、イオン交換膜表面に正極で溶けた銅が析出し、膜全体が褐色を帯びていることが観察できる。

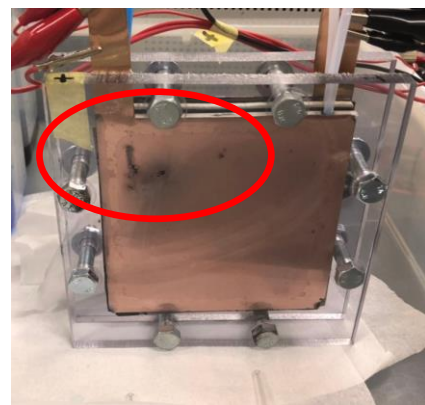


Fig.6 Photograph of Flow-less Redox Battery after experiments



Fig.7 Photograph of membrane after experiments

4. 考察

双極板または銅板に金をスパッタした FLRB の耐久時間が、スパッタしていない FLRB1 と比べてすべて長くなっていることから、金のスパッタに FLRB の耐久性を向上させる効果があるということが分かった。双極板にスパッタ処理した FLRB の内、外側にスパッタした FLRB 2 の耐久時間はそれほど延びてはいない。これは、電解液を注入した直後から、電解液が双極板に染み込み、FLRB の劣化が始まったと思われる。電解液が染み込んだ双極板は膨張する。その結果、外側にスパッタした金の膜に亀裂が生じ、電解液の銅板への接触を防ぐことができなかつたものと思われる。これに対して、双極板内側にスパッタした FLRB 3 の金の膜は耐久時間を 75 時間延ばしている。内側への金のスパッタは電解液の侵入を防ぐのに効果的であると考えられる。また、電解液の侵入は全体的ではなく、どこか弱い箇所から部分的に起こつたと考えられる。そして、外側にスパッタしていない FLRB 3 では、侵入した電解液は銅板に達するとともに銅板を溶かし始めたと推測される。このように考えると、FLRB 4 では、内側のスパッタ膜を突破した電解液は部分的であり、双極板をそれほど膨張させることなく外側のスパッタ膜に到達し、外側のスパッタ膜は亀裂を生じることなく、耐久性向上に効果を示すことができたものと考えられる。

今回の実験で、FLRB の耐久性向上に最も効果的であったのは、銅板へのスパッタであった。これは、双極板に比べて硬い銅板にスパッタしたことで、膜の弱い部分が発生せず、電解液による銅の溶解を防ぐことができたものと考えられる。

銅板へのスパッタ時間を半分にした FLRB 6 の耐久時間は、FLRB 5 の約 4 分の 1 となった。それでも、双極板内側に 15 分スパッタした FLRB 3 と同程度の効果を示している。このことから、銅板へのスパッタは、半分の金の量で双極板内側へのスパッタと同程度の効果が得られることが分かる。

劣化した FLRB の充放電では、①放電時の電圧が低下、②充電後の待機時間での電圧が低下、③放電後の待機時間での電圧が低下、④充電時間の増加、がみられた。この原因について考える。劣化した FLRB では、集電板の銅が溶け、Fig.7 で見られたように、銅がイオン交換膜表面に析出していた。これにより、イオン交換膜の機能が一部失われたものと考えられる。イオン交換膜は正極、負極の電解液の混合を防ぐとともに、電気的中性を保つため、水素イオンを通過させる役割がある。銅が付着したイオン交換膜が水素イオン通過の機能を失うと、充電時には正極側に水素イオンが溜まる。その結果、正極の電位が上がり、電解液の充電深度が不十分のまま FLRB の端子電圧が 1.8 V に達し、充電が終了してしまったものと考えられる。②充電後の待機時間での電圧低下や③放電後の待機時間での電

圧低下も、充電深度の不足から説明が付けられる。また、④充電時間の増加は、電解液が銅を溶かした際に、銅のイオン化に余分な電荷が使われたためであると考えられる。

5. まとめ

双極板、集電板として、それぞれ、カーボンシート、銅板を用い、それらに金をスパッタすることで、FLRB の耐久性向上を試みた。双極板では、集電板側よりもカーボンフェルト側にスパッタする方が効果的であり、両面にスパッタすることで、更に耐久性を向上できることが分かった。また、双極板よりも集電板にスパッタする方が、耐久性向上には効果的であることが分かった。それでも、最終的には集電板が溶解していたことから、集電板に電解液が接触しない構造を持つ FLRB の開発が、今後の課題であると考えられる。

参考文献

- 1) 野崎健, “レドックスフロー電池”, 電気学会誌, **103**(8), 783(1983).
- 2) 重松敏夫, “電力貯蔵用レドックスフロー電池”, SEI テクニカルレビュー, 179, 7(2011).
- 3) 増田洋輔, 阿部英俊, “フローレスレドックス電池用電極の開発”, FB テクニカルニュース, 9, No.72(2016).