## レドックスフロー電池の縮小モデルを用いた充放電性能に関する研究

群馬工業高等専門学校 学生会員 ○金井 大介 群馬工業高等専門学校 学生会員 角田 美佳 群馬工業高等専門学校 正会員 田中 英紀

## 1.はじめに

近年、再生可能エネルギーや、電力の備蓄に対する需要が高まっている。しかし、再生可能エネルギーは発電量が常に不安定であり、既存の火力発電等の代替とするには不十分である。そこで、一時的な蓄電システムを置くことで、不安定な発電から平準化して電気を送る事が望まれている。また、災害などの際、避難所や重要拠点で必要な電気を得る手段としても、蓄電という考えが望まれている「)。本実験では、レドックスフロー電池(以下 RFB 電池とする)と呼ばれる液体電池の充放電性能に関する研究を RFB 電池の縮小モデルで行う。



図-1 RFB 電池縮小モデル

## 2.実験概要

#### 2.1 RFB 電池概要

レドックス電池は、不活性電極の表面で活物質である2 種類のレドックス系の酸化と還元が生じる電気化学システムを指す。この活物質の溶液を外部のタンクなどに蓄え、ポンプ等により流通型電解セルに供給して充放電させる電池をレドックスフロー電池(redox flow battery)という<sup>1)</sup>。

### 2.2 実験機器原理

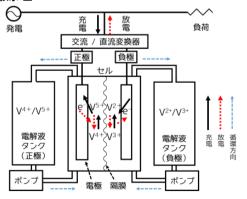


図-2 RFB 電池原理・構成

RFB 電池は、図-2 に示すように電池反応を行う流通型電解セル、活物質の溶液(電解液)を貯蔵する正負極のタンク、電解液をタンクからセルへと循環するためのポンプ、配管などから構成される。レドックス系は、価数の変化する金属イオンが対象となり、鉄( $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ )-クロム( $Cr^{3+}/Cr^{2+}$ )、バナジウム( $V^{2+}/V^{3+}$ 、 $VO^{2+}/VO_2$ \*)をはじめとする様々な系が提案、開発されている。本実験では最も一般的とされているバナジウム系を用いる。バナジウムイオンを用いる構成において、正負極の電極反応は次のように表される。

正極

$$VO^{2+}(4 \text{ m}) + H_2O \leftrightarrows VO_2^+(5 \text{ m}) + 2H^+ + e^- : E^0$$
  
= 1.00V

負極

$$V^{3+}(3 \text{ m}) + e^- \leq V^{2+}(2 \text{ m})$$
  
:  $E^0 = -0.26V$ 

上式のように、充電時には、バナジウムが正極液側で4 価から5価に酸化され価数を変え、負極側では3価から2 価に還元され価数を変える。放電時には逆の現象が起こり、 充放電の原理となっている<sup>2)</sup>。

#### 2.3 RFB 電池の縮小モデル繰返し充放電試験概要

本実験で用いる RFB 電池の縮小モデルにおいて、セル部の電圧により、電池の残量を判断する。所定の電圧に到達し、満充電状態となったことが確認できた後に充電を終了し、放電へ移行する。次に、所定の電圧を下回り、過放電状態となったことが確認できた段階で放電を終了する。これを1サイクルとし、一実験で3サイクル行う。

### 2.4 充放電性能の評価

性能評価のために以下の実験を行った。

- ①電解液量 500ml での繰り返し充放電
- ②電解液量 250ml での繰り返し充放電

上記実験で得られたデータの処理を行い、以下の観点から評価を行う。

- ①毎回の実験から得られる電力量(Wh)の変化
- ②電力量と電解液量との関係
- ③定電力量を充放電するのに要する時間の変化

### 3.実験結果および考察

# 3.1 電解液量 500ml での繰り返し充放電による電力量の 変化

充放電を繰り返し行い、得られた結果の 2,3 サイクル目 を平均した値を表-1 に示す。

表-1 繰り返し充放電結果

実験回数	充電時 平均電力量(Wh)	放電時 平均電力量(Wh)	電力効率	
1	25.3	14.7	58.0%	
2	23.7	14.0	59.2%	
3	22.7	13.6	59.8%	
4	21.3	13.9	65.5%	
5	19.6	13.2	67.5%	
6	19.6	13.1	66.8%	
7	18.8	12.6	67.1%	
8	18.1	12.1	67.0%	
9	15.6	10.5	67.1%	
10	15.5	10.4	67.2%	
11	15.0	10.4	69.5%	
12	14.6	10.1	69.3%	
13	14.2	9.6	67.6%	

電力効率は以下の式で求めた。

電力効率: (Whd/Whc)×100 [%]

Whd:放電電力量(Wh), Whc:充電電力量(Wh)

充電・放電共に、繰返し実験回数に応じて RFB 電池のもつ電力量に低下の傾向が見られた。しかし、充電効率は60~70%となり大きな変化はない。

#### 3.2 電解液量の変化による電力量の変化の評価

電解液量を 500ml から 250ml に変更し、得られた結果を表-2 に示す。

表-2 繰り返し充放電結果(250ml)

実験回数	充電時 平均電力量 (Wh)	放電時 平均電力量 (Wh)	電力効率	充電 能力割合 ※	放電 能力割合 ※
1	17.7	12.0	68.1%	100%	100%
2	15.6	10.6	67.6%	88%	88%
3	14.3	9.8	68.5%	81%	81%
4	8.8	5.6	63.4%	50%	46%
5	6.8	4.4	64.4%	39%	37%

※能力割合は一回目の実験の電力量に対しての充電時、放電時の電力量

表-1,2 に示す電解液量の違いにおける実験回数と、充放 電電力量の関係をグラフ化したものを図-3 に示す。

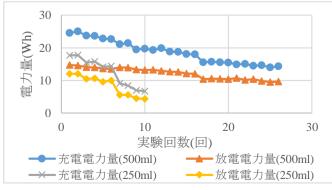


図-3 電解液量の違いによる電力量の変化

電解液量を 1/2 にした場合、充電能力は 500ml の結果に対して実験 3 回目まで約 67%、放電能力は 500ml の結果に対して実験 3 回目まで約 76%の能力を得ることができている。しかし、実験 4,5 回目では急激な能力の低下が見られた。よって、電解液量と電力量の関係は、液体の状態や装置の故障状態に影響を受け、今回の実験では比例関係になかったと推測できる。

## 3.3 定電力量を充放電するのに要する時間の変化

放電時平均電力量の最小値を定電力量とし、各実験の定電力量到達時間との関係を、図-4に示す。また同様に充電時の電力量とその到達時間との関係を示す。

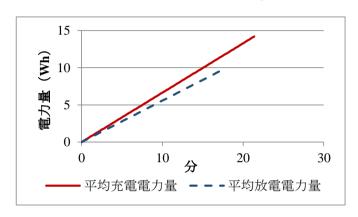


図-4 定電力を充放電するのに要した時間

充電1回目の傾きを基準とした相関係数の平均は0.999で、強い相関があると言える。放電に関しても、強い相関があると言える。故に、回数による劣化はほとんどないものと判断できる。また、平均充電速度vc=0.6640(Wh/min)、平均放電速度vd=0.5570(Wh/min)であった。このことから、放電時に速度上昇を妨げる現象があるため、充放電速度は同一なものではないと推測できる。

#### 4.電力量の低下

実験より得られた充放電速度の観点からは、回数による性能の劣化はないと判断できるが、回数を重ねるごとに、RFB電池がもつ電力量が低下していた。その原因は、RFB電池の構成部品の一つであるセルで電解液の液移動が生じていることであった。液移動が生じたために、電解液である正極液と、負極液が混合し、その結果、蓄えられる電力量に影響が出たものである。

# 5.参考文献

1)電気化学会エネルギー会議電力貯蔵技術研究会、大規模電力貯蔵用蓄電池、2011年3月28日

# 2) LE システム株式会社 HP

http://www.lesys.jp/c275086.html

(最終閲覧日:2016年1月)