レドックスフロー形電池の充放電特性に関する理論的考察

正員 本間 琢也 (筑波大)

正員 趙 亘 (筑波大)

正員 大澤 靖治 (筑波大)

1. ま え が き^{(4)~(9)}

レドックスフロー形電池(以下、RF電池と略記)は、充電または放電の開始、あるいはそれらを切替えた直後からある一定時間の間、電圧・電流特性にRF電池特有の過渡現象を示す⁽¹⁰⁾。これは電極室(電解槽)内でレドックス液の流れ方向に、反応に関与するイオン濃度分布、従って電流密度および平衡電位分布が時間的に変化することに起因する。例えば、短絡のような過電圧(電極電位と平衡電位の差)が十分大きくて、電極反応が拡散律速となるような放電モードにおける過渡現象の理論的考察については、既に著者によって行われ、発表されている⁽¹⁾。本論文は現実の運転モード、つまり、拡散律速に達するよりも小さい電流密度(40 mA/cm²程度以下)においてみられるような、過電圧が十分小さく、電圧と電流の間に局所的な比例関係が成立するとみなし得るような場合におけるRF単電池の過渡現象について、理論的な考察を記述したものである。

過電圧がある値を超えると、電極反応は拡散律速となり、電流は電圧とは無関係に局所的なイオン濃度によって決められるので、物質収支から導かれたイオン濃度の偏微分方程式は線形化される。しかし、それ以外の過電圧においては、RF電池の分極曲線から過電圧と電流の関係は非線形となるので、イオン濃度の偏微分方程式を解析的に解くことは不可能で、数値解によらなければならない。しかし、後述の(2)式から

(3)式の導入過程からわかるように、過電圧が十分小さい範囲においては、電流もまた小さく、更に電流は過電圧に比例するとみなすことができる。このような条件においては、電極反応の速度が遅く、従って電流密度は低いので、電極室内における濃度の時間的変化は小さくなり、後に述べるように濃度分布の変化量についての偏微分方程式を線形化することができる。

本論文の第2章では、RF電池の分極曲線から出発して、過電圧が小さく、従って電極間電圧が可逆電圧の近傍にあるような条件下における定常状態での電流・電圧特性が示されている。第3章は、濃度の時間的変化量が初期値に比べて十分小さいという仮定を用いて、濃度変化に対する偏微分方程式を導出した。第4章では端子間電圧およびレドックス液の流速の関数として導かれた電流密度分布の定常解から、RF単電池を等価回路で表した場合の内部抵抗が数式によって示されている。単電池の等価回路による表現法は、集合電池の特性を把握するのに有効な手段と思われる。第5章では濃度分布に関する非定常解を求め、簡単な例として定電圧電源で充電する場合における濃度分布および集電極に流れる全電流の時間的変化を示した。この場合、充電開始の直後からレドックス液が電極室を通過する期間内において、電流・電圧特性の過渡現象が観測されることになる。第6章では、外部回路に定抵抗回路を接続したときの過渡特性が議論されている。この場合には、電極間電圧は電流値に依存して時間的に変化するので、問題は電圧に関する積分方程式を解くことに帰着される。過渡特性は充電におけるほど簡単ではなく、レドックス液が電極室を通過後に緩やかに定常値に達するような解の存在が確かめられた。第7章では、幾つかの具体的な条件に対して数値解が求められている。数値解法で用いられたパラメータの値は、過去における実験データから類推されたも

Theoretical Studies on Charge and Discharge Characteristics of Redox Flow Battery. By Takuya Homma, Member, Gen Zhao, Member & Yasuharu Ohsawa, Member (Institute of Engineering Mechanics, University of Tsukuba).

本間琢也: 正員, 筑波大学構造工學系

趙 亘: 正員, 筑波大学理工學研究科

大澤靖治: 正員, 筑波大学構造工學系

ので⁽¹⁾、今後実験による検証が必要となろう。

2. 分極特性⁽²⁾⁽³⁾

本論文で対象とするRF電池は、レドックス対(F_e^{2+}/F_e^{3+} , C_r^{2+}/C_r^{3+})を含む塩酸水溶液をイオン交換膜で隔離された正極室と負極室に流し、正極および負極において各々

の電極反応を同時に進行させる方式である。両極室は炭素繊維を充てんした直方体の電解槽により構成されている。炭素繊維電極表面における電流密度 i と過電圧 η の関係は、正極および負極の各々に対して、

$$\left. \begin{array}{l} \frac{i_+}{i_0^+} = \left(1 - \frac{i_+}{J_0^+}\right) \exp\left(-\frac{\alpha^+ F}{RT} \eta_+\right) \\ \quad - \left(1 + \frac{i_+}{J_R}\right) \exp\left\{\frac{(1-\alpha^+)F}{RT} \eta_+\right\} \\ \frac{i_-}{i_0^-} = \left(1 - \frac{i_-}{J_R}\right) \exp\left\{\frac{(1-\alpha^-)F}{RT} \eta_-\right\} \\ \quad - \left(1 + \frac{i_-}{J_0^-}\right) \exp\left(-\frac{\alpha^- F}{RT} \eta_-\right) \end{array} \right\} \dots\dots\dots (2)$$

で表される。ここに、添字+、-は各々正極、負極に対応するパラメータを示す。各記号と単位については、表1にまとめて示した。

過電圧 η が十分小さく

$$\left. \begin{array}{l} |\eta_+| \ll RT/\alpha^+ F \sim RT/(1-\alpha^+) F \\ |\eta_-| \ll RT/\alpha^- F \sim RT/(1-\alpha^-) F \end{array} \right\}$$

であるような場合には、(2)式から

$$\left. \begin{array}{l} R_p^+ i_+ = -\eta_+ \\ R_p^- i_- = \eta_- \end{array} \right\} \dots\dots\dots (3)$$

が導かれ、 η と i の間に線形関係が成り立つと考えることができる。ただし、

$$\left. \begin{array}{l} R_p^+ = \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{i_0^+} + \frac{1}{J_R^+} + \frac{1}{J_0^+} \right) \\ R_p^- = \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{i_0^-} + \frac{1}{J_R^-} + \frac{1}{J_0^-} \right) \end{array} \right\} \dots\dots\dots (4)$$

である。放電モードにおいては、反応の方向から

$$\eta_+ < 0, \eta_- > 0, i_+ > 0, i_- > 0$$

であり、充電モードにおいては符号は逆になる。正極室と負極室の形状と構造が同一の場合には、電流はイオン交換膜に垂直に流れると考えられるので

$$i = i_+ = i_- \dots\dots\dots (5)$$

が成立する。RF電池の端子間電圧 E は

$$E = E_e + (\eta_+ - \eta_-) - R_m i \dots\dots\dots (6)$$

によって表される。ここに R_m はイオン交換膜の抵抗

表1 記号と単位
Table 1. Nomenclature.

a (cm ⁻¹)	炭素繊維電極の有効面積
K_f (cm ² ·s ⁻¹)	還元方向の反応速度定数
K_b (cm ² ·s ⁻¹)	酸化方向の反応速度定数
K_0 (cm ² ·s ⁻¹)	酸化形イオンの物質移動係数
K_n (cm ² ·s ⁻¹)	還元形イオンの物質移動係数
K (cm ² ·s ⁻¹)	物質移動係数
α	転移係数
C_{F3} (mol·l ⁻¹)	電解液本体中での F_e^{3+} イオン濃度分布
C_{F2} (mol·l ⁻¹)	電解液本体中での F_e^{2+} イオン濃度分布
C_{C3} (mol·l ⁻¹)	電解液本体中での C_r^{3+} イオン濃度分布
C_{C2} (mol·l ⁻¹)	電解液本体中での C_r^{2+} イオン濃度分布
T_c (mol·l ⁻¹)	電解液本体中でのイオンの総濃度
i_0 (A·cm ⁻²)	交換電流密度
i (A·cm ⁻²)	炭素繊維電極面での電流密度
J_0 (A·cm ⁻²)	酸化反応における限界電流密度
J_R (A·cm ⁻²)	還元反応における限界電流密度
I (A·cm ⁻¹)	集電極での単位長さあたり電流密度
I_c (A)	集電極での全電流
E (V)	電極の端子間電圧
E_e (V)	平衡電位差
E_0^0 (V)	濃度標準電位差
η (V)	過電圧
T (K)	温度
b (cm)	電極室の厚さ
W (cm)	電極室の幅
H (cm)	電極室の高さ
x (cm)	電極室の流れ方向座標(入口を原点とする)
u (cm·s ⁻¹)	電解液の流速
R_0 (Ω·cm ²)	分極抵抗
r (Ω)	単電池の内部抵抗
R_e (Ω)	外部負荷抵抗
R_m (Ω·cm ²)	イオン交換膜抵抗
F (96485C·mol ⁻¹)	ファラデー定数
R (8.31J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	気体定数

ただし、添字+および-は各々正極側および負極側を指す。

に等価なパラメータである。(6)式に(3)式を代入して、(5)式を考慮すると、

$$E = E_e - (R_p^+ + R_p^- + R_m) i \dots\dots\dots (7)$$

の関係式が得られる。

3. イオン濃度分布の方程式

電極室内の各イオン濃度分布に関する方程式は、さきに示したように⁽¹⁾、

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\partial C_{F3}}{\partial t} + u_+ \frac{\partial C_{F3}}{\partial x} = \frac{\partial C_{C2}}{\partial t} + u_- \frac{\partial C_{C2}}{\partial x} = -\frac{a}{F} i \\ \frac{\partial C_{F2}}{\partial t} + u_+ \frac{\partial C_{F2}}{\partial x} = \frac{\partial C_{C3}}{\partial t} + u_- \frac{\partial C_{C3}}{\partial x} = \frac{a}{F} i \end{array} \right\} \dots\dots\dots (8)$$

である。

ここで、式の繁雑さを避けるため、電極室を流れるレドックス液の流速は、正極と負極で等しく

$$u = u_+ = u_- \dots\dots\dots (9)$$

であり、また電極室入口 ($x=0$) において流入する電解液のイオン濃度は一定でかつ

$$\begin{aligned} C_{F_3}(0, t) &= C_{F_2}(0, t) = C_{C_2}(0, t) \\ &= C_{C_3}(0, t) = T_c/2 \dots\dots\dots (10) \end{aligned}$$

であると仮定する。(10)式はRF電池の充電率が常に50%であることを意味している。この仮定は計算を簡単化するためのもので本質的ではない。

濃度分布に関する偏微分方程式(8), および仮定された条件(9), (10)により

$$\left. \begin{aligned} C_{F_3}(x, t) + C_{F_2}(x, t) &= C_{F_3}(0, t) \\ &+ C_{F_2}(0, t) = T_c \\ C_{C_2}(x, t) + C_{C_3}(x, t) &= C_{C_2}(0, t) \\ &+ C_{C_3}(0, t) = T_c \\ C_{F_3}(x, t) + C_{C_3}(x, t) &= C_{F_3}(0, t) \\ &+ C_{C_3}(0, t) = T_c \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (11)$$

の関係が導き出されるので、任意の時間 t , 位置 x における F_e^{3+} の濃度変化分 $\Delta C_{F_3}(x, t)$ を

$$\begin{aligned} \Delta C_{F_3}(x, t) &= C_{F_3}(x, t) - C_{F_3}(0, t) \\ &= C_{F_3}(x, t) - T_c/2 \dots\dots\dots (12) \end{aligned}$$

のように定義すれば、(11), (12)式より

$$\left. \begin{aligned} C_{F_3}(x, t) &= C_{C_2}(x, t) \\ &= T_c/2 \{1 + 2\Delta C_{F_3}(x, t)/T_c\} \\ C_{F_2}(x, t) &= C_{C_3}(x, t) \\ &= T_c/2 \{1 - 2\Delta C_{F_3}(x, t)/T_c\} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (13)$$

が得られる。各種イオン濃度は、 T_c と $\Delta C_{F_3}(x, t)$ によって表された。

既に述べたように、電流密度 i は小さい、つまり反応速度は遅いので、濃度分布の変化量 ΔC_{F_3} は、電極室入口における濃度 $T_c/2$ に比べて十分小さいと仮定する。すなわち、(13)式において、

$$2\Delta C_{F_3}(x, t)/T_c \ll 1$$

偏微分方程式(8)を、 ΔC_{F_3} に対して書き換えるためには、右辺の $i(x, t)$ を ΔC_{F_3} によって表さなければならない。(7)式の右辺 E_e , R_p^+ , R_p^- の ΔC_{F_3} に対する関係を求めるための計算は、簡単ではないので、それらの手順は付録にまとめることとし、結果のみを記すと、

$$i(x, t) = F\{\lambda(E_e^0 - E) + \gamma\Delta C_{F_3}(x, t)\}/a \dots\dots\dots (14)$$

となる。ここに、 E_e^0 は濃度標準電圧(1.18 V)で、 λ および γ は

$$\begin{aligned} \frac{a}{\lambda} &= \frac{8aRT}{FT_c} \frac{1}{\gamma} = \frac{2RT}{FT_c} \left\{ \left(\frac{1}{K_s K_b} \right)^{1/2} + \frac{2}{K} \right\} \\ &+ FR_m \dots\dots\dots (15) \end{aligned}$$

で与えられる定数である。(14)式を(8)式の右辺に代入することにより、 ΔC_{F_3} についての偏微分方程式

$$\frac{\partial \Delta C_{F_3}}{\partial t} + u \frac{\partial \Delta C_{F_3}}{\partial x} + \gamma \Delta C_{F_3} = \lambda(E - E_e^0) \dots\dots\dots (16)$$

を得る。

4. 定 常 解

与えられた端子間電圧 E に対して以下の境界条件

$$x=0; \Delta C_{F_3}(0, t)=0 \dots\dots\dots (17)$$

を満足する偏微分方程式(16)の定常解は

$$\Delta C_{F_3}(x) = \frac{\lambda(E - E_e^0)}{\gamma} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\gamma}{u}x\right) \right\} \dots\dots\dots (18)$$

で与えられる。(18)式を(14)式に代入すると、炭素繊維電極面での電流密度が求められる。電極室の厚さ、幅、および長さ(レドックス液の流れる方向)を各々 b , W および H とすると、集電極での全電流 I_t は

$$\begin{aligned} I_t &= abW \int_0^H i(x) dx \\ &= \frac{\lambda ubWF}{\gamma} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\gamma H}{u}\right) \right\} (E_e^0 - E) \dots\dots\dots (19) \end{aligned}$$

となる。

外部回路に抵抗 R_e を接続したとき、 R_e を流れる放電電流 I_t は

$$E = R_e I_t \dots\dots\dots (20)$$

の関係を満足するから、ここで

$$\frac{1}{r} = \frac{\lambda ubWF}{\gamma} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\gamma H}{u}\right) \right\} \dots\dots\dots (21)$$

のように r を定義し、(20), (21)式を(19)式に代入すると

$$I_t = E_e^0 / (R_e + r) \dots\dots\dots (22)$$

が得られる。(22)式は、RF単電池が起電力 E_e^0 , 内部抵抗 r をもつ電源とみなし得ることを示唆している。

5. 非 定 常 解

偏微分方程式(16)において、 E を t の関数として初期条件

$$t=0; \Delta C_{F_3}(x, 0)=f(x) \quad (0 \leq x \leq H) \dots\dots\dots (23)$$

および(17)式を満足する非定常解を求めると、以下の

ような解が得られる。

$$\begin{aligned} \Delta C_{F_3}(x, t) = & f(x-ut)\exp(-\gamma t) \\ & + \exp(-\gamma t) \int_{t-x/u}^t \lambda \Delta E(\tau) \\ & \times \exp(\gamma \tau) d\tau \dots\dots\dots (24) \end{aligned}$$

ただし,

$$\Delta E(t) = E(t) - E_e^0 \dots\dots\dots (25)$$

で, $t < 0$ において $\Delta E = 0$ とする。また, 関数 $f(x)$ は $x < 0$ において 0 とする。

解の振舞いを把握するため, (i) $t = 0$ において定電圧電源で充電を開始する, (ii) $t = 0$ において定抵抗を接続した外部回路に放電を開始する, の二つの場合について, 電流および電圧の時間的変化を観察する。

〈5・1〉 定電圧電源による充電モード 電源電圧を E (一定) とすれば, (25) 式の ΔE は

$$\Delta E = E - E_e^0 = \text{一定} \dots\dots\dots (26)$$

で, $t \geq 0$ において一定値となる。

(i) $0 \leq t \leq x/u \leq H/u$ (24) 式により,

$$\begin{aligned} \Delta C_{F_3}(x, t) = & f(x-ut)\exp(-\gamma t) \\ & + \frac{\lambda}{\gamma} \Delta E \{1 - \exp(-\gamma t)\} \dots (27) \end{aligned}$$

が得られる。(14) 式を用いて $i(x, t)$ を計算すると,

$$\begin{aligned} i(x, t) = & F \{ \gamma f(x-ut)\exp(-\gamma t) \\ & - \lambda \exp(-\gamma t) \Delta E \} / a \dots\dots\dots (28) \end{aligned}$$

となる。

(ii) $t \geq x/u \geq 0$ (24) 式の右辺第 1 項は $x-ut \leq 0$ であるので, $f(x)$ の性質から 0 となり, 積分は容易に得られて,

$$\begin{aligned} \Delta C_{F_3}(x, t) = & \lambda \Delta E \{1 - \exp(-\gamma x/u)\} / \gamma \\ & \dots\dots\dots (29) \end{aligned}$$

で, $i(x, t)$ は

$$i(x, t) = -\lambda F \exp(-\gamma x/u) \Delta E / a \dots\dots\dots (30)$$

で与えられる。すなわち, $t = 0$ において電極室に流入したレドックス液が通過した後では, 電流密度 i は時間に対して変化しない。

(28), (30) 式から, 全電流 $I_t(t)$ は,

$$\begin{aligned} I_t(t) = & abW \int_0^H i(x, t) dx \\ = & -\lambda bWF \left\{ \int_0^{ut} \Delta E \exp\left(-\frac{\gamma}{u}x\right) dx \right. \\ & + \left. \int_{ut}^H \Delta E \exp(-\gamma t) dx \right\} \\ & + \gamma bWF \int_{ut}^H f(x-ut) \exp(-\gamma t) dx \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} = & -\lambda bWF \Delta E \left\{ \frac{u}{\gamma} \{1 - \exp(-\gamma t)\} \right. \\ & + \left. (H-ut) \exp(-\gamma t) \right\} \\ & + \gamma bWF \int_{ut}^H f(x-ut) \exp(-\gamma t) dx \\ & \dots\dots\dots (31) \end{aligned}$$

のようになる。 $t = H/u$ とおけば

$$I_t\left(\frac{H}{u}\right) = \frac{\lambda ubWF}{\gamma} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\gamma H}{u}\right) \right\} (E_e^0 - E)$$

となり, この結果は定常解 (19) と一致する。

〈5・2〉 定抵抗回路への放電モード 放電モードでは電圧は電流に依存して変化するので, 計算は複雑となる。簡単のため, 初期条件を

$$t = 0; \Delta C_{F_3}(x, 0) = f(x) = 0 \dots\dots\dots (32)$$

とする。この仮定は $t = 0$ において電極室のいたるところでイオン濃度は一定であることを意味する。 $t = 0$ において回路を閉じたとすれば,

$$\left. \begin{aligned} t < 0 \quad \Delta E(t) &= 0 \\ t \geq 0 \quad \Delta E(t) &= E(t) - E_e^0 \\ &= R_e I_t(t) - E_e^0 < 0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (33)$$

である。(24) 式により, $\Delta C_{F_3}(x, t)$ は, $t \geq x/u$ において

$$\begin{aligned} \Delta C_{F_3}(x, t) = & \exp(-\gamma t) \int_{t-x/u}^t \lambda \Delta E(\tau) \\ & \times \exp(\gamma \tau) d\tau \dots\dots\dots (34) \end{aligned}$$

となり, $0 \leq t \leq x/u$ では

$$\begin{aligned} \Delta C_{F_3}(x, t) = & \exp(-\gamma t) \int_0^t \lambda \Delta E(\tau) \exp(\gamma \tau) d\tau \dots (35) \end{aligned}$$

のように書き表せる。(14) 式に (34) 式および (35) 式を代入することにより

$$\begin{aligned} i(x, t) = & \frac{F\lambda}{a} \left\{ \gamma \exp(-\gamma t) \right. \\ & \times \left. \int_{t-x/u}^t \Delta E(\tau) \exp(\gamma \tau) d\tau - \Delta E(t) \right\} \\ & (0 \leq x \leq u) \dots\dots\dots (36) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} i(x, t) = & \frac{F\lambda}{a} \left\{ \gamma \exp(-\gamma t) \right. \\ & \times \left. \int_0^t \Delta E(\tau) \exp(\gamma \tau) d\tau - \Delta E(t) \right\} \\ & (ut \leq x \leq H) \dots\dots\dots (37) \end{aligned}$$

が得られ, 従って全電流 $I_t(t)$ は

$$\begin{aligned} I_t(t) = & abW \int_0^H i(x, t) dx \\ = & \lambda bWF \left\{ \gamma \exp(-\gamma t) \int_0^{ut} dx \int_{t-x/u}^t \Delta E(\tau) \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \times \exp(\gamma\tau) d\tau + \gamma \exp(-\gamma t) \int_{ut}^H dx \\ & \times \int_0^t \Delta E(\tau) \exp(\gamma\tau) d\tau - H \Delta E(t) \} \\ & \dots\dots\dots (38) \end{aligned}$$

によって求められる。上式の積分において、 $\tau < 0$ において、 $\Delta E(\tau) = 0$ であることを考慮すれば、 x についての積分を ut において分ける必要はなく、簡単に

$$\begin{aligned} I_t(t) = & \lambda b W F \left\{ \gamma \exp(-\gamma t) \int_0^H dx \int_{t-x/u}^t \Delta E(\tau) \right. \\ & \left. \times \exp(\gamma\tau) d\tau - H \Delta E(t) \right\} \dots\dots\dots (39) \end{aligned}$$

のように書くことができる。ここで、 $\Delta E(\tau)$ は未知の関数であることに留意しておくべきであろう。

(39) 式の右边第 1 項の積分は部分積分および積分変数を変換することによって、

$$\begin{aligned} & \int_0^H dx \int_{t-x/u}^t \Delta E(\tau) \exp(\gamma\tau) d\tau \\ & = H \int_{t-H/u}^t \Delta E(\tau) \exp(\gamma\tau) d\tau \\ & \quad - \frac{1}{u} \int_0^H x \Delta E\left(t - \frac{x}{u}\right) \exp\left\{\gamma\left(t - \frac{x}{u}\right)\right\} dx \\ & = H \exp\left\{\gamma\left(t - \frac{H}{u}\right)\right\} \int_0^{H/u} \Delta E\left(\tau + t - \frac{H}{u}\right) \\ & \quad \times \exp(\gamma\tau) d\tau - u \exp(\gamma t) \\ & \quad \times \int_0^{H/u} \tau \Delta E(t - \tau) \exp(-\gamma\tau) d\tau \end{aligned}$$

のように書き換えられる。以上の計算結果を (39) 式に代入し、更に (33) 式の関係式を用いると以下のような $\Delta E(t)$ に関する積分方程式を得る。

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\gamma} \left(\frac{1}{\lambda b W F R_e} + H \right) \Delta E(t) + \frac{E_e^0}{\gamma \lambda b W F R_e} \\ & = H \exp\left(-\frac{\gamma H}{u}\right) \int_0^{H/u} \Delta E\left(t + \tau - \frac{H}{u}\right) \\ & \quad \times \exp(\gamma\tau) d\tau - u \int_0^{H/u} \tau \Delta E(t - \tau) \\ & \quad \times \exp(-\gamma\tau) d\tau \dots\dots\dots (40) \end{aligned}$$

ここで簡単のため、

$$\begin{aligned} a_1 = & \frac{1}{\gamma} \left(\frac{1}{\lambda b W F R_e} + H \right), \quad a_2 = \frac{E_e^0}{\gamma \lambda b W F R_e} \\ & \dots\dots\dots (41) \end{aligned}$$

とおき、(40) 式の右边第 1 項の積分変数を変換することにより、(40) 式は

$$\begin{aligned} a_1 \Delta E(t) + a_2 = & H \int_{-t}^0 \Delta E(t + \tau) \exp(\gamma\tau) d\tau \\ & - u \int_0^t \tau \Delta E(t - \tau) \exp(-\gamma\tau) d\tau \\ & \dots\dots\dots (42) \end{aligned}$$

のように表すことができる。

6. 積分方程式の解

一定負荷に放電する場合、放電の開始後、定常状態に達するまでに観察される過渡現象を求めるためには積分方程式 (42) を解かなければならない。積分方程式の厳密解を求めることは難しく、数値計算によらなければならないが、特殊な場合については比較的容易に近似解を求めることが可能であり、以下にそれを示す。近似解によって放電モードにおける過渡特性の傾向を把握することができる。

(42) 式右辺の被積分関数 ΔE を t の近傍で

$$\Delta E(t + \tau) = \Delta E(t) + \tau \Delta E'(t)$$

$$\Delta E(t - \tau) = \Delta E(t) - \tau \Delta E'(t)$$

のように展開して、 τ について積分すると

$$\begin{aligned} a_1 \Delta E(t) + a_2 = & \left[\frac{(\gamma H - u) \{1 - \exp(-\gamma t)\}}{\gamma^2} \right. \\ & + \frac{ut}{\gamma} \exp(-\gamma t) \left. \right] \Delta E(t) \\ & + \left[\frac{(2u - \gamma H) \{1 - \exp(-\gamma t)\}}{\gamma^3} \right. \\ & + \frac{\gamma H t - 2ut - \gamma u t^2}{\gamma^2} \exp(-\gamma t) \left. \right] \\ & \times \Delta E'(t) \dots\dots\dots (43) \end{aligned}$$

(43) 式は $\Delta E(t)$ の一階線形常微分方程式である。 $t \geq H/u$ においては、(43) 式は

$$\begin{aligned} & \left[\frac{2u}{\gamma^3} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\gamma H}{u}\right) \right\} \right. \\ & \quad - \frac{H}{\gamma^2} \left\{ 1 + \exp\left(-\frac{\gamma H}{u}\right) \right\} \left. \right] \Delta E'(t) \\ & + \left[\frac{H}{\gamma} - a_1 - \frac{u}{\gamma^2} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\gamma H}{u}\right) \right\} \right] \\ & \times \Delta E(t) - a_2 = 0 \dots\dots\dots (44) \end{aligned}$$

のように、定数を係数にもつような微分方程式が得られる。

方程式 (44) の定常解は、(41) 式を使って

$$\begin{aligned} \Delta E = & a_2 \left[\frac{H}{\gamma} - a_1 - \frac{u}{\gamma^2} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\gamma H}{u}\right) \right\} \right]^{-1} \\ = & -E_e^0 / \left[1 + \frac{\lambda b W u F R_e}{\gamma} \right. \\ & \left. \times \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\gamma H}{u}\right) \right\} \right] \end{aligned}$$

であり、これから

$$\Delta E = E - E_e^0 = R_e I_t - E_e^0$$

の関係式、および (21) 式の関係を使うと、さきに求めた解 (22) が得られる。

非定常解はスペースの関係で省略するが、

$$\gamma H/u \gg 2 \quad \dots\dots\dots (45)$$

の範囲においては、

$$\Delta E(t) = (\text{定常解}) + \text{定数} \times \exp(-\nu t) \left\{ \nu \cong \left(\frac{u}{\gamma} + \frac{1}{\lambda b W F R_e} \right) / \frac{u}{\gamma^2} \left(\frac{\gamma H}{u} - 2 \right) \right\} \quad \dots\dots\dots (46)$$

となり、 $t \rightarrow +\infty$ において定常解に収束することがわかる。(46)式は $t = H/u$ においても定常状態に達しないことを意味している。これは第5章で述べた定電圧で充電する場合と異なる現象であり、次章の具体的な数値例によっても示されている。

7. 数値計算結果

以上に述べた理論的考察の有効性を検証するために、RF単電池の定常特性および過渡特性について数値計算を行った。計算に用いた各種パラメータを表2に示す。

表2 計算に用いたパラメータ
Table 2. Parameters used for simulation.

電極 厚さ	$b = 0.1 \text{ cm}$
幅	$W = 1.0 \text{ cm}$
高さ	$H = 100 \text{ cm}$
有効表面積	$a = 219 \text{ l/cm}$
転移係数	$\alpha_s = \alpha_{-} = 0.5$
膜抵抗	$R_m = 0.5 \text{ l} \cdot \text{cm}^2$
濃度標準電圧	$E_e^0 = 1.01 \text{ V}$ (実験から求めた値)
流速	$u = u_s = u_{-} = 0.5 \text{ cm/s}$
反応速度係数	$(K^+ K_+^+)^{\frac{1}{2}} = 4.4 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$ $(K^- K_-^+)^{\frac{1}{2}} = 4.0 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$
物質移動係数	$K^+ = 1.8 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ $K^- = 1.6 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$
総濃度 正極	$T_c^+ = C_{r2} + C_{r3} = 2 \text{ mol/l}$
負極	$T_c^- = C_{c2} + C_{c3} = 1 \text{ mol/l}$
温度	$T = 293 \text{ K}$
外部負荷抵抗	$R_e = 0.5 \Omega$

図1 電流電圧特性
Fig. 1. Current-voltage characteristics.

<7・1> 定常特性

(1) 電流電圧特性 単電池の電流電圧特性を C_r^{2+} の入口濃度をパラメータとして図1に示す。同図よりわかるように、 $0.91 \text{ V} < E < 1.11 \text{ V}$ 程度の過電圧が小さい範囲においては電流-電圧特性はほぼ線形であり、過電圧が大きい範囲においては電流が電圧に依存しない一定の限界電流となる。このために、第4章において内部抵抗 r を導入したのが適当であることがわかる。

(2) イオン濃度と電流密度分布 一定の端子間電圧に対する C_r^{2+} の濃度分布 $C_{c2}(x)$ および集電極での単位長さあたり電流密度分布 $I(x)$ を電極間電圧をパラメータとして各々図2、図3に示す。端子間電圧が平衡電圧に等しいとき、流れ方向に沿って、 $C_{c2}(x)$ は一定であり、 $I(x)$ は0となる。また、端子間電圧が平衡電圧でないときは、充電状態でも放電状態でも、流れ方向に沿って $C_{c2}(x)$ の変化は穏やかになり、 $I(x)$ の絶対値は小さくなるがわかる。

定常状態におけるイオン濃度および単位長さあたり電流密度分布は、入口濃度における電流電圧特性と外部回路の特性によって決められる。

図2 C_r^{2+} の濃度分布
Fig. 2. C_r^{2+} ion concentration distribution.

図3 電流密度分布
Fig. 3. Current density distribution.

図 4 電流密度分布の時間変化
($E=0.91\text{V} \rightarrow 1.11\text{V}$)

Fig. 4. Time variation of current density distribution.

図 5 全電流の時間変化
($E=0.91\text{V} \rightarrow 1.11\text{V}$)

Fig. 5. Time variation of total current.

図 6 電流密度分布の時間変化 ($R_e=0.5\Omega$)

Fig. 6. Time variation of current density distribution.

図 7 全電流の時間変化 ($R_e=0.5\Omega$)

Fig. 7. Time variation of total current.

〈7・2〉 過渡特性

(1) 定電圧電源による充電モード $t=0$ において、定電圧電源により充電を開始した場合、集電極での単位長さあたり電流密度分布の時間変化 $I(x, t)$ と全電流の時間変化 $I_t(t)$ を各々図 4, 図 5 に示す。電極室入口から x の位置まで溶液が到達する時間 $t=x/u$ を超えると、 $I(x, t)$ は新たな定常状態に達し、時刻 t が H/u となつてから、セル全体は完全に新たな定常状態となる。また、 $t=0$ において、 $I(x, t)$ および $I_t(t)$ の変化は不連続であることがわかる。過渡時間が H/u であることは〈5・1〉節の結果と一致する。

(2) 定抵抗回路への放電モード 開路状態から $t=0$ において抵抗一定の負荷に放電を開始した場合の集電極での単位長さあたり電流密度分布の時間変化 $I(x, t)$ と全電流の時間変化 $I_t(t)$ を各々図 6, 図 7 に示す。両図より、 x が ut から H までの範囲では、 $I(x, t)$ は位置によらずに一定であり、時刻 t が H/u となつても過渡状態がまだ続くことがわかる。この結果は〈5・2〉節の結果と一致する。

定電圧電源により端子間電圧を変化させた場合には、外部回路から端子間電圧に対する全電流の制限条件がないので、 $x < ut$ の範囲での $I(x, t)$ は定電圧電源の電圧および入口でのイオン濃度によって決められる。このために、時刻 t が H/u となつてから、セル全体が新たな定常状態となる。抵抗が一定の負荷により放電させた場合には、端子間電圧と全電流が $E = I_t R_e$ という負荷条件に制限され、大きく変化できないので、過渡時間が長くなる。 R_e の値が小さければ小さいほど新たな定常状態への収束は速く、過渡時間が H/u に近づくことがわかる。

8. む す び

端子間電圧が平衡電圧(起電圧)に近く、従つて電流密度が比較的小さくて、分極曲線が直線で近似できるような範囲にある RF 電池の電流電圧特性について理論的に考察した。定常状態については、RF 電池の内部抵抗を、電極室の形状・流速の関数として表すことができた。この結果は、単電池を多数接続して集合電池として用いる場合、RF 電池の性能および特性を求

図 8 電流電圧特性の実験と計算の比較
Fig. 8. Comparison of experimental results of current-voltage characteristics with theoretical results.

めるために極めて有効な手段を提供する。過渡特性については、定電圧で充電する場合、および定抵抗負荷に放電する場合の両者について考察されている。前者の場合は、充電を開始した時点で電極室に流入したレドックス液が出口に到達するまでの期間過渡状態を示すが、それ以降は新たな定常状態を持続する。後者の場合には、過渡状態は上記の期間を超えてもおお継続し、理論的には定常状態に到達するまで無限の時間を要するが、負荷抵抗が小さいほど定常状態への収束は速くなることが判明した。

上記の解析結果を検証するための実験が、著者らの研究室において行われているが、定常状態については、計測値と実験値は比較的によい一致を示している(例えば図 8, 実験条件は図 1 の解析結果と異なる)。過渡特性については、装置のスケールおよび計測精度になお問題があり、今後の課題として残されている。

最後に、有益な助言をいただいた電子技術総合研究所エネルギー貯蔵研究室の各位ならびに数値計算に協力を得た本学理工学研究科 靄見隆史氏(現在、本田技研)、浜田智也氏に心から謝意を表したい。

(昭和 63 年 3 月 28 日受付, 平成元年 2 月 22 日再受付)

文 献

- (1) 本間: 「レドックス・フロー型電池の電圧・電流特性に関する理論的考察」, 電学論 B, 107, 449(昭 62-9)
- (2) 玉虫: 電気化学, p.249(昭 47) 東京化学同人
- (3) R. Ito, Y. Hirata & Y. Inoue: Analysis of Redox-Flow Cell System, p.197(1985) Ministry of Education Science and Culture
- (4) N. Hagedorn, et al.: "Redox Storage Systems for Solar

Application", DOE/NASA/1002-80/5, NASA TM-81464(1980)

- (5) K. Nozaki & T. Ozawa: "Research and Development of Redox-Flow Battery in ETL", Proc.17 th IECEC, 2, 610(1982)
- (6) 本間・小澤: 「レドックス・フロー型電池と太陽光発電への応用」, 太陽エネルギー, No.10(昭 59-8)
- (7) N. Hagedorn: "NASA Prototype Redox Storage System for a Photovoltaic Application", Proc. 16 th IECEC, 1, 805(1981)
- (8) K. Nozaki, et al.: "Performance of ETL New 1kW Redox-Flow Cell System", Proc.19 th IECEC, 2, 844(1984)
- (9) 本間・金成・靄見: 「レドックス・フロー型電池を用いた太陽光発電の問題点」, 電気学会研究, SPC-86-69, ESC-86-8, 57(昭 61)
- (10) 浜田: 「レドックス・フロー型電池の充放電特性に関する理論と実験」, 筑波大理工学研究科修士論文(昭 63)

付 録

(14) 式の導出 簡単のため、転移係数 α について $\alpha^+ = \alpha^- = 0.5$ を仮定する。交換電流密度 i_0^+ および i_0^- は(13)式および第 3 章で導入した仮定

$$2\Delta C_{F_3}(x, t)/T_c \ll 1 \quad \text{.....(付 1)}$$

を考慮して,

$$\begin{aligned} i_0^+ &= F(K_f^+ K_b^+)^{1/2} C_{F_3}^{1/2} C_{F_2}^{1/2} \\ &= F(K_f^+ K_b^+)^{1/2} \frac{T_c}{2} \left\{ \left(1 + \frac{2\Delta C_{F_3}}{T_c} \right) \right. \\ &\quad \times \left. \left(1 - \frac{2\Delta C_{F_3}}{T_c} \right) \right\}^{1/2} \\ &\cong F T_c (K_f^+ K_b^+)^{1/2} / 2 \quad \text{.....(付 2)} \end{aligned}$$

同様に,

$$i_0^- = F T_c (K_f^- K_b^-)^{1/2} / 2 \quad \text{.....(付 3)}$$

となる。 J_R^+ , J_0^+ , J_R^- , J_0^- については

$$K^+ = K_R^+ = K_0^+, \quad K^- = K_R^- = K_0^-$$

を仮定することにより,

$$\begin{aligned} J_R^+ &= F K_R^+ C_{F_2} = \frac{K^+ F T_c}{2} \left(1 - \frac{2\Delta C_{F_3}}{T_c} \right) \\ J_0^+ &= F K_0^+ C_{F_3} = \frac{K^+ F T_c}{2} \left(1 + \frac{2\Delta C_{F_3}}{T_c} \right) \\ J_R^- &= F K_R^- C_{C_2} = \frac{K^- F T_c}{2} \left(1 + \frac{2\Delta C_{F_3}}{T_c} \right) \\ J_0^- &= F K_0^- C_{C_3} = \frac{K^- F T_c}{2} \left(1 - \frac{2\Delta C_{F_3}}{T_c} \right) \end{aligned} \quad \text{.....(付 4)}$$

となるので, (4) 式の R_p^+ , R_p^- の式に(付 2)~(付 4) 式を代入し, (7) 式より, $2\Delta C_{F_3}/T_c$ の 1 次の項まで展開すると,

$$R_p^+ + R_p^- + R_m = \frac{2RT}{F^2 T_c} \left\{ (K_f K_b)^{-1/2} + \frac{2}{K} \right\} + R_m$$

を得, (14) 式が導き出される。ただし,

$$\begin{aligned} (K_f K_b)^{-1/2} &= (K_f^+ K_b^+)^{-1/2} + (K_f^- K_b^-)^{-1/2} \\ (1/K) &= (1/K^+) + (1/K^-) \end{aligned}$$