論文特集「エネルギー変換の化学と技術」——ノート——

(日本化学会誌, 1988, (8), p. 1510~1511)

© 1988 The Chemical Society of Japan

隔膜式レドックスフロー電池の作動時の電解液量変化

(1988年2月20日受理)

澤井圭二郎・中山彰規・田里伊佐雄・小槻勉^{*,**}・平井竹次^{**}

1 緒言

鉄-クロム系レドックスフロー電池を作動させると、充電時、放電時に正極液、負極液の体積変化がみられる。この現象は、起電力法、クーロメトリー法による充電状態モニターの作動状態、さらには残存容量の推定に影響をおよぼすので電池の作動状態の把握をするにあたって注意が必要である¹⁾。本報で取り扱う隔膜式(擬一液式)²⁾ Fe/Cr レドックスフロー電池作動時のクロム極室側電解液量が変化していたので、その結果を報告する。

2 実験方法

実験用セルは、既報³⁾と同じもの(電極対向面積 20 cm²)を用

いた。隔膜には、市販のポリ(スチレンスルホン酸)系陽イオン交換膜(旭硝子(株)セレミオン CMV 膜)⁴⁾を用いた。

図1に測定に用いた負極側のタンクの構造を示す。タンク本体は、外径 3.0 cm, 内厚 0.15 cm のガラス管で、その上部に外径 0.5 cm, 内厚 0.12 cm, 長さ 35 cm のガラス管を融着して、電解液量変化を水位の変動として測定できる構造とした。メニスカスの読み取り精度は、チュービングポンプを使用することによって生じる水位の上下を含めて ± 0.1 cm (体積換算精度 ± 0.005 cm³) であった。電解液は、1 M FeCl₂—1 M CrCl₃—2 M HCl 溶液 ($M = \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) を用いた。電解液量は、図1の水位読み取り部まで電解液が満たされるまで供給する必要性上、本実験では、正負極液ともに 42 cm³ の電解液を用いた。電解液の導入に先立って、約 30 分間窒素を通気し、系内の酸素ガスを除去した。電池内での正極側、負極側の静水圧の差に起因する隔膜を通しての電解液の一方的な流れを抑制するために、正極側、負極側のチュービングポンプの回転数を調節しながら、2時間電解液を循環させ、水位の変化が 0.2 cm 以下であることを確認したのち、0.5 A

Fig. 1 Schematic illustration of the tank for measuring an electrolyte volume change at the Cr-compartment of the Fe/Cr redox flow cell during constant-current cycles

(a) Electrolyte inlet, (b) Electrolyte outlet, (c) Glass tank, (d) A measure, (e) Teflon joint, (f) Trap, (g) 100 ml-beaker filled with water

Fig. 2 Electrolyte volume change of the Cr-compartment of a diaphragm-type Fe/Cr redox flow cell during constant current cycles at 0.5 A

Electrolyte, 1 M FeCl₂—1 M CrCl₃—2 M HCl, 42 cm³ for each compartment

岡山大学工学部合成化学科, 700 岡山市津島中

^{**} 大阪市立大学工学部応用化学科, 558 大阪市住吉区杉本

1) 野崎 健, 浜本 修, 三根孝一, 小沢丈夫, 電化, 55, 229 (1987).

2) 放電後の正極液および負極液がほぼ同一組成であるための命名である。

3) T. Ohzuku, T. Hirai, K. Sawai, I. Tari, *J. Appl. Electrochem.*, submitted.

4) 膜は、分極測定、充放電試験などで少なくとも 600 時間同種電解液中で用いた後のものを使用した。

Table 1 Summary of the electrolyte volume change at the Cr-compartment of a diaphragm-type Fe/Cr redox flow cell during constant-current cycles at 0.5 A, Electrolyte 1 M FeCl_2 —1 M CrCl_3 —2 M HCl , 42 cm^3 for each compartment

Cycle No.	Q_{in}/Ah	Q_{out}/Ah	$\eta^a/\%$	$\Delta V_{\text{charge}}/\text{cm}^3 \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	$\Delta V_{\text{discharge}}/\text{cm}^3 \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
1	0.998	0.863	86.5	+0.62(+0.92 ^b)	-0.42(-0.62 ^b)
2	0.835	0.825	98.8	+0.59(+0.87)	-0.48(-0.71)
3	0.820	0.815	99.4	+0.57(+0.84)	-0.51(-0.76)
4	0.823	0.813	98.8	+0.59(+0.88)	-0.54(-0.80)
5	0.797	0.767	96.2	+0.52(+0.77)	-0.54(-0.80)
6	0.763	0.728	95.4	+0.49(+0.74)	-0.42(-0.63)
7	0.748	0.743	99.3	+0.52(+0.77)	-0.50(-0.74)
8	0.737	0.732	99.3	+0.48(+0.71)	-0.51(-0.76)
9	0.752	0.742	98.7	+0.49(+0.74)	-0.52(-0.78)
10	0.721	0.712	98.8	+0.49(+0.74)	-0.49(-0.74)

a) Calculated values of the charge/discharge coulombic efficiency.

b) Moles of water transferred in $\text{mol} \cdot \text{F}^{-1}$ by assuming that the volume change is due to water.

(25 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 定電流で充放電を行なった。充電末期の水素ガス発生にともなう水位の変動を抑制するために、充電終止電圧を 1.32 V と低くし、放電終止電圧を 0.5 V とした。実験はすべて室温で行なった。

3 実験結果および考察

図 2 に負極側での電解液量変化の計測値を示す。負極側の電解液量は、充電時に増加し、放電時に減少していることがわかる。表 1 に実験結果をまとめて示す。累積充電電気量 7.994 Ah に対し、累積放電電気量は、7.740 Ah で、平均充放電電気量効率^aは、1 サイクル目を除外し 98.3% と見積られる。系が比較的安定している 7 サイクル目から 10 サイクル目までの表 1 のデータを見た場合、通電電気量 1 Ah あたりの電解液移動量は、充電時に正極側より負極側へ $0.50 \pm 0.02 \text{ cm}^3$ 移動し、放電時には、反対に負極側から正極側へ $0.50 \pm 0.01 \text{ cm}^3$ 移動しており、単位通電電

気量あたりの電解液移動量は、本実験系では、ほぼ均衡がとれていることがわかる。水の移動量は、1 F の通電電気量に対して約 0.75 モルであった。

以上の実験結果から、隔膜式レドックスフロー型試作電池の充放電時の電解液量変化は、充電時に正極側から負極側へ、放電時に負極側から正極側へ、通電電気量 1 Ah あたり約 0.5 cm^3 と可逆的な液移動であることを明らかにした。したがって、本実験系の場合、この体積変化に起因する電解液中の鉄イオン濃度、クロムイオン濃度の変動は、最大 1.3% 程度と見積ることができ、充放電状態モニター適用時に懸念される電解液移動は、充放電状態モニターの正常な作動には、ほぼ支障がない。

本研究は、文部省科学研究費補助金（エネルギー特別研究）により行なった。装置の作製にさいして、小郷義久氏に尽力頂いた。ここに付記して謝意を表する。

Special Articles on

Chemistry and Technology of Energy Conversion—Note—

On the Electrolyte Volume Change during Constant-Current Cycles of the Diaphragm-type Fe/Cr Redox Flow Cell

Keihiro SAWAI, Akinori NAKAYAMA, Isao TARI, Tsutomu OHZUKU** and Taketsugu HIRAI**

Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, Okayama University; Okayama-shi 700 Japan

** Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka City University; Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka-shi 558 Japan

The electrolyte volume change at the Cr-compartment of a diaphragm-type Fe/Cr redox flow cell during constant-current cycles was measured at room temperature. The electrolyte volume at the Cr-compartment increased for the charging process and decreased for the discharging process. The observed volume change was *ca.* $0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ based on the electricity passed both against and toward the Cr-compartment, which indicated that *ca.* 0.75 mol of water was reversibly transferred for each 1 F of the electricity passed. From the observed values, the maximum fluctuations of Cr- and Fe-concentrations in the electrolytes during cycles were estimated to be *ca.* 1.3%.