

# レドックスフロー電池スラリーの調製条件最適化に関する研究

NISHIO, Mayo / 西尾, 真代

---

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学研究科編

(巻 / Volume)

65

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2024-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00030667>

# レドックスフロー電池スラリーの 調製条件最適化に関する研究

## STUDY ON OPTIMIZATION OF PREPARATION CONDITIONS FOR REDOX FLOW BATTERY SLURRY

西尾真代

Mayo NISHIO

指導教員 森隆昌

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

In recent years, renewable energy has been attracting attention. However, since the amount of electricity generated is affected by weather conditions, thus, it is important to use a secondary battery to store the generated electricity. One of the promising energy storage technologies is a redox flow battery in which active materials' powder are suspended. In this study, particles of hydrogen storage alloy were dispersed in KOH solution. The apparent viscosity, relative viscosity and battery performance of the prepared slurries were investigated.

It was found that the particles dispersion state in the slurry changed when the slurry was heat treated, thus it is important to evaluate the slurry properties after heat treatment. When changing the type of added polymers, it was shown that the slurry containing a sodium polycarboxylate with a molecular weight of 250000 showed the better battery performance even though its apparent and relative viscosities were not the smallest among the all slurries used in this study.

**Key Words** : Redox flow battery, redispersion

### 1. 緒言

近年、環境問題の観点から再生可能エネルギーによる発電が注目されている。しかし、天候によって発電量が左右され、電力供給が不安定となることから蓄電池との併用による電力の需要供給バランスの安定化が重要となる。既存のエネルギー貯蔵技術は様々あるが、特にレドックスフロー電池はグリッド規模の蓄電システムとして注目されている。電池のエネルギー密度を増大させる1つの方法として、電池電極を粉末状にして電解液と混合させたスラリーをフローさせる方法がある。

本研究で使用する水素吸蔵合金粒子は非常に粒子密度が大きい。したがってフロー中に流路内で粒子が沈降しスラリー組成が変化してしまう可能性がある。また、フロー電池再稼働までの一時停止期間において、スラリー貯蔵中のタンク内で粒子が沈降し、再稼働時に粒子の再分散が困難になることも懸念される。これまでの我々の研究によって粒子が沈降・堆積した場合に、堆積層が固化するまでの時間を予測することは可能となったが、固化を防止する根本的な解決法は堆積層が固化する前に攪拌することしかないため、固化しにくく再分散しやすい堆積層が形成されるスラリー条件を明らかにする必要がある

[1][2]. そこで、本研究ではレドックスフロー電池スラリーの再分散性向上並びに粒子の沈降抑制を実現するためのスラリー調製方法を確立することを目的とする。

### 2. 実験方法

#### (1) スラリー調製

試料粉体には水素吸蔵合金 ( $d_{50}=10.33\ \mu\text{m}$ , 密度:  $8\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 日本重化学工業), 分散媒に水酸化カリウム水溶液 ( $6\ \text{mol/L}$ , 富士フイルム和光純薬), 高分子添加剤にポリアクリル酸ナトリウム (PAN, 分子量 2000, 250000, 富士フイルム和光純薬), ヒドロキシエチルセルロース (HEC, 分子量約 500000, 富士フイルム和光純薬) を使用した。PAN250000 を分散媒質量に対して 5 wt%, HEC を 3.5 wt%, PAN2000 と HEC を 1:4 (wt%) の割合で添加した。粒子濃度は 15 vol% とし、自転公転攪拌機 (ARE-310, シンキー, 自転速度: 800 rpm, 公転速度: 2000 rpm) を用いて 6 分間攪拌した。また、充放電試験を行ったスラリーでは、電池燃料の初期活性化を行うため、6 分間の攪拌後、 $100^{\circ}\text{C}$  に温度設定した乾燥機で 2 時間加熱処理を行った。スラリー加熱中に粒子が沈降してしまうため、再度同条件で 1 分間の自転公転攪拌を行い充放電試験を実施した。

## (2) スラリー特性評価

調製したスラリー及びスラリーを遠心分離して得られた上澄み溶液の流動曲線を回転粘度計 (MCR302, Anton Paar) で測定し,  $200 \text{ s}^{-1}$ におけるスラリーの見かけ粘度及び相対粘度を求めた。

## (3) 電気抵抗試験

調製したスラリーを, 図 1 の装置に投入し, 充放電試験及び電気抵抗測定試験を行った。

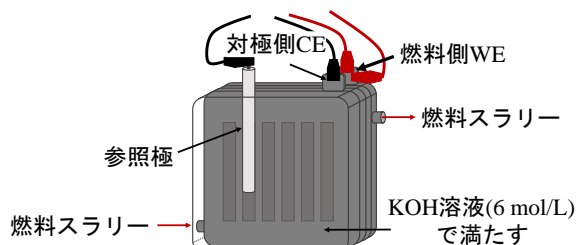


図 1 単極評価用セル

## 3. 結果と考察

図 2 に加熱処理前後のスラリーの流動曲線を示す. 図 2 では, 塗りつぶしプロットを加熱前, 白抜きプロットを加熱後スラリーとして表す. 図 2 より, 加熱によりスラリーの見かけ粘度が増加することが分かる. また, PAN25000 を 5wt% 添加したスラリーでは加熱後の見かけ粘度が最も小さくなっており, 降伏値も小さいことから流動性が良いと考えられる。

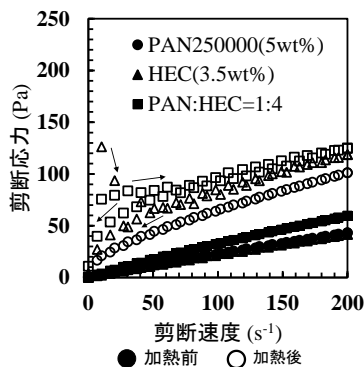


図 2 加熱処理前後のスラリー流動曲線

次に, 電気抵抗試験を行ったスラリーの見かけ粘度 ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )  $\mu_E$  を Krieger-Dougherty の粘度式 (式 1) によって求めたスラリー粘度 ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )  $\mu$  で割った値  $\mu_E/\mu$  を表 1 に示す。

$$\mu = \mu_1 \left(1 - \frac{\phi}{\phi_M}\right)^{\frac{2.5}{\phi_M}} \quad (1)$$

ここで,  $\mu_1$  は分散媒粘度 ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ),  $\phi$  は粒子体積分率 (-),  $\phi_M$  は単分散球形粒子をランダム充填した時の最密充填体積分率 (-) を表す。

表 1 加熱前後のスラリー粘度比

調製条件	粘度比 [-]		
	PAN250000 (5 wt%)	HEC (3.5 wt%)	PAN:HEC 1:4
加熱前	0.69	0.91	0.78
加熱後	1.49	1.42	45.29

表 1 より, 加熱前では PAN250000 を 5 wt% 添加したスラリーが最も分散していると分かる. しかし, 加熱後では HEC を 3.5 wt% 添加したスラリーが最も分散している結果となった. 加熱に伴い粒子表面が変化することで添加剤の吸着状態も変化し, 粒子の分散状態に影響を及ぼしたと考えられるが, 詳細は今後検討していく。

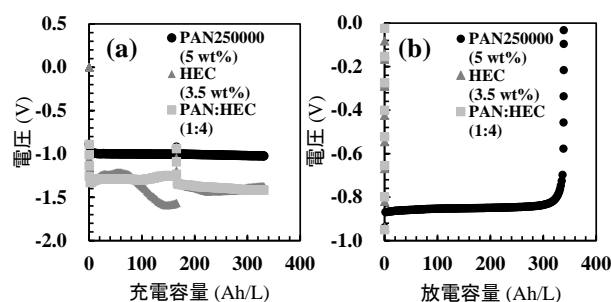


図 3 充放電容量試験: (a) 充電時, (b) 放電時

充放電試験の結果から, PAN250000 を 5 wt% 添加したスラリー以外では放電容量が 0 となっている. PAN250000 を 5 wt% 添加したスラリーは, 粒子の分散性もまづまづで充放電特性も他のスラリーに比べ優れていることから, 今回検討したスラリー条件の中では最も良いと言える。

## 3. 結言

スラリーの流動曲線, スラリー粘度比, 充放電試験の結果から, 本研究において最適なレドックスフロー電池スラリーは, PAN250000 を 5 wt% 添加したスラリーであると分かった. 静置後のスラリー再分散について検討した結果は当日報告する。

謝辞: 本研究は ARM Technologies 株式会社の支援のもとで実施しました. ここに記して謝意を表します。

## 参考文献

- 1) H. Satone, T. Mamiya, A. Harunari, T. Mori, J. Tsubaki: "Solidification Mechanism of the Sediment Formed by Particle Settling-Analysis of the Final State of the Sediment", *Advanced Powder Technology*, 19, (2008), 293–306.
- 2) H. Satone, T. Mamiya, T. Mori, J. Tsubaki: "Solidification mechanism of the sediment formed by particle settling-Analysis of the formation of the solidified layer", *Advanced Powder Technology*, 20, (2009), 41–47.