

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 12 月 31 日(31.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/208322 A1

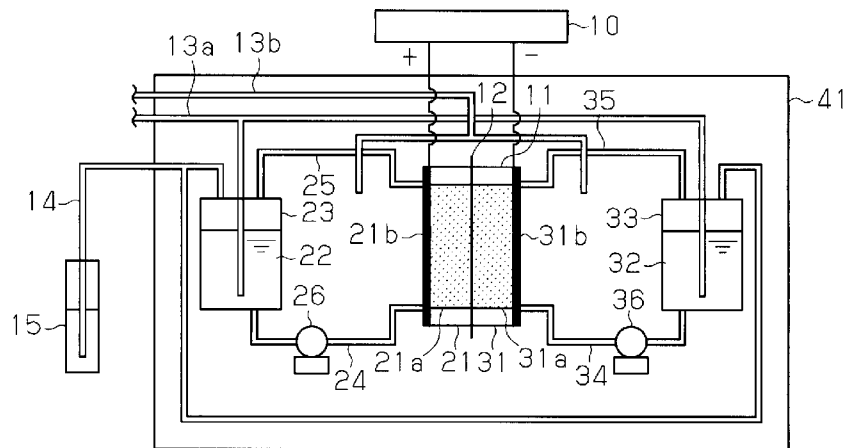
- (51) 国際特許分類:
H01M 8/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/065233
- (22) 国際出願日: 2014 年 6 月 9 日(09.06.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
PCT/JP2013/067890 2013 年 6 月 28 日(28.06.2013) JP
- (71) 出願人: 日新電機 株式会社(NISSIN ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6158686 京都府京都市右京区梅津高畝町 4 7 番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 黄 嵐(HUANG, Lan); 〒6158686 京都府京都市右京区梅津高畝町 4 7 番地 日新電機 株式会社 内 Kyoto (JP). 出口 洋成(DEGUCHI, Hiroshige); 〒6158686 京都府京都市右京区梅津高畝町 4 7 番地 日新電機 株式会社 内 Kyoto (JP). 山内 昌(YAMAUCHI, Masaru); 〒6158686 京都府京都市右京区梅津高畝町 4 7 番地 日新電機 株式会社 内 Kyoto (JP). 山之内 昭介(YAMANOUCI, Shosuke); 〒6148279 京都府八幡市美濃山幸水 1 1 - 1 3 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 恩田 誠, 外(ONDA, Makoto et al.); 〒5008731 岐阜県岐阜市大宮町二丁目 1 2 番地 1 Gifu (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: REDOX FLOW BATTERY

(54) 発明の名称: レドックスフロー電池



(57) Abstract: A redox flow battery is provided with a charge/discharge cell (11), a first tank (23) for storing a positive-electrode electrolyte (22), and a second tank (33) for storing a negative-electrode electrolyte (32). The positive-electrode electrolyte (22) contains, for example, a ferrous redox substance and citric acid. The negative-electrode electrolyte (32) contains, for example, a titanium redox substance and citric acid. The amount of dissolved oxygen in the negative-electrode electrolyte (32) in the second tank (33) is no greater than 1.5 mg/L.

(57) 要約: レドックスフロー電池は、充放電セル 11 と、正極電解液 22 を貯蔵する第 1 タンク 23 と、負極電解液 32 を貯蔵する第 2 タンク 33 とを備える。正極電解液 22 は、例えば、鉄のレドックス系物質とクエン酸とを含有する電解液である。負極電解液 32 は、例えば、チタンのレドックス系物質とクエン酸とを含有する電解液である。第 2 タンク 33 内の負極電解液 32 中の溶存酸素量は、1.5 mg/L 以下である。

WO 2014/208322 A1

明 細 書

発明の名称：レドックスフロー電池

技術分野

[0001] 本発明は、レドックスフロー電池に関する。

背景技術

[0002] 一般的にレドックスフロー電池では強酸性の電解液が用いられる。強酸性の電解液の例としては、バナジウムのレドックス系物質を含有する電解液が実用化されている。強酸性の電解液中における金属レドックスイオンは、比較的高濃度であっても安定して溶解されるため、電池のエネルギー密度を高くすることができる。また、強酸性の電解液では、イオン伝導のキャリアは H^+ イオン又は OH^- イオンとなる。 H^+ イオンの移動度及び OH^- イオンの移動度はいずれも比較的高いため、強酸性の電解液は高い導電率を有する。これにより、電池の抵抗が小さくなる結果、電池の効率は高まる。ところが、レドックスフロー電池を構成する材料には、強酸性の電解液に耐え得る耐薬品性が求められる。

[0003] これに対して、特許文献1及び2には、弱酸性の電解液が開示されている。特許文献1には、鉄のレドックス系物質とクエン酸とを含有する負極電解液が開示されている。特許文献2には、チタンのレドックス系物質とクエン酸とを含有する負極電解液が開示されている。特許文献1及び2には、負極電解液におけるpHと電位との関係を示す図が開示されている。弱酸性の電解液を用いる場合では、強酸性の電解液を用いる場合よりも、レドックスフロー電池を構成する材料に求められる耐薬品性は緩和される。

[0004] なお、レドックスフロー電池に用いられる電解液と、酸素との反応を抑制するために、空気を窒素に置換する構造を有する電解液タンクが知られている（特許文献3及び4参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭56－42970号公報

特許文献2：特開昭57－9072号公報

特許文献3：特開2002－175825号公報

特許文献4：特開昭62－15770号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上述したように、弱酸性の電解液を用いたレドックスフロー電池では、電池を構成する材料に求められる耐薬品性が緩和されるため、高価な材料の使用を回避することが可能となる。したがって、設備の低コスト化が実現可能となる点で有利である。

[0007] また、弱酸性の電解液は、豊富で安価な資源である鉄、チタン、及びクエン酸で構成されている。これにより、電解液の安定した供給が実現可能となるため、レドックスフロー電池の更なる普及を促進するという観点で有利である。

[0008] ところが、弱酸性の電解液を用いたレドックスフロー電池は、未だ実用化されていない。弱酸性の電解液の中でも、特定の電解液を用いた場合には、電池に必要なサイクル寿命及びクーロン効率が極端に得られないことがある。

[0009] 本発明は、こうした実情を鑑みてなされたものであり、その目的は、特定の電解液を用いた場合であっても、サイクル寿命及びクーロン効率を高めることの容易なレドックスフロー電池を提供することにある。

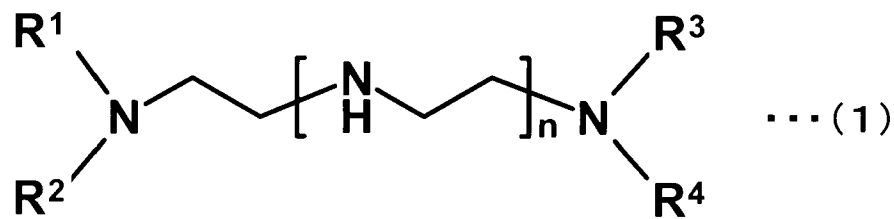
課題を解決するための手段

[0010] 上記の目的を達成するために、本発明の一態様では、充放電セルと、正極電解液を貯蔵する第1タンクと、負極電解液を貯蔵する第2タンクと、前記正極電解液を前記充放電セルに供給する第1供給管と前記負極電解液を前記充放電セルに供給する第2供給管とを備えるレドックスフロー電池であって、前記正極電解液は、鉄のレドックス系物質と酸とを含有し、前記正極電解液中の酸は、クエン酸又は乳酸であり、前記負極電解液は、チタンのレドッ

クス系物質と酸とを含有する電解液、又は銅のレドックス系物質とアミンとを含有する電解液であり、前記負極電解液中の酸は、クエン酸及び乳酸の少なくとも一種の酸であり、前記アミンは、

一般式（１）：

[0011] [化1]



（但し、 n は0～4のいずれかの整数を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は独立して水素原子、メチル基又はエチル基を表す。）で表され、前記第2タンク内の前記負極電解液中の溶存酸素量は、1.5mg/L以下であるレドックスフロー電池を提供する。

[0012] 本出願で記載する「レドックス系物質」とは、金属の酸化還元反応で生成する金属イオン、金属錯イオン又は金属のことを言う。

前記レドックスフロー電池は、前記充放電セルを取り囲むケースを備えてもよく、前記ケース内の酸素濃度は10体積%以下であることが好ましい。

[0013] 前記レドックスフロー電池において、前記第2タンク内の気相中の酸素濃度は1体積%以下であることが好ましい。

前記レドックスフロー電池において、前記正極電解液及び前記負極電解液のpHは1以上、7以下の範囲内であることが好ましい。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の実施形態のレドックスフロー電池を示す概略図である。

[図2]レドックスフロー電池の変更例を示す概略図である。

[図3]実施例1の充放電試験の結果であり、時間と電圧との関係を示すグラフである。

[図4]実施例2の充放電試験の結果であり、時間と電圧との関係を示すグラフである。

[図5]実施例3の充放電試験の結果であり、時間と電圧との関係を示すグラフである。

[図6]比較例1の充放電試験の結果であり、時間と電圧との関係を示すグラフである。

[図7]比較例2の充放電試験の結果であり、時間と電圧との関係を示すグラフである。

[図8]比較例3の充放電試験の結果であり、時間と電圧との関係を示すグラフである。

[図9]実施例6の充放電試験の結果であり、時間と電圧との関係を示すグラフである。

[図10]実施例7の充放電試験の結果であり、時間と電圧との関係を示すグラフである。

[図11]実施例8の充放電試験の結果であり、時間と電圧との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の実施形態に係るレドックスフロー電池について説明する。

<レドックスフロー電池の構造>

図1に示すように、レドックスフロー電池は、充放電セル11と、正極電解液22を貯蔵する第1タンク23と、負極電解液32を貯蔵する第2タンク33とを備える。さらに、レドックスフロー電池は、正極電解液22を充放電セル11に供給する第1供給管24と、負極電解液32を充放電セル11に供給する第2供給管34とを備える。

[0016] 充放電セル11の内部は、隔膜12によって正極側セル21と負極側セル31とに仕切られている。

正極側セル21には、正極21aと正極側集電板21bとが互いに接触した状態で配置されている。負極側セル31には、負極31aと負極側集電板

3 1 b とが互いに接触した状態で配置されている。正極 2 1 a 及び負極 3 1 a は、例えばカーボン製のフェルトから構成される。正極側集電板 2 1 b 及び負極側集電板 3 1 b は、例えばガラス状カーボン板から構成される。各集電板 2 1 b, 3 1 b は、充放電装置 1 0 に電氣的に接続されている。レドックスフロー電池には、充放電セル 1 1 周辺の温度を調節する温度調節装置が必要に応じて設けられる。

[0017] 正極側セル 2 1 には、第 1 供給管 2 4 及び第 1 回収管 2 5 を介して第 1 タンク 2 3 が接続されている。第 1 供給管 2 4 には、第 1 ポンプ 2 6 が装備されている。第 1 ポンプ 2 6 の作動により、第 1 タンク 2 3 内の正極電解液 2 2 は、第 1 供給管 2 4 を通じて正極側セル 2 1 に供給される。このとき、正極側セル 2 1 内の正極電解液 2 2 は、第 1 回収管 2 5 を通じて第 1 タンク 2 3 に回収される。このように正極電解液 2 2 は、第 1 タンク 2 3 と正極側セル 2 1 との間を循環する。

[0018] 負極側セル 3 1 には、第 2 供給管 3 4 及び第 2 回収管 3 5 を介して第 2 タンク 3 3 が接続されている。第 2 供給管 3 4 には、第 2 ポンプ 3 6 が装備されている。第 2 ポンプ 3 6 の作動により、第 2 タンク 3 3 内の負極電解液 3 2 は、第 2 供給管 3 4 を通じて負極側セル 3 1 に供給される。このとき、負極側セル 3 1 内の負極電解液 3 2 は、第 2 回収管 3 5 を通じて第 2 タンク 3 3 に回収される。このように負極電解液 3 2 は、負極電解液タンク 3 3 と負極側セル 3 1 との間を循環する。

[0019] 第 1 タンク 2 3 及び第 2 タンク 3 3 には、第 1 ガス管 1 3 a が接続されている。第 1 ガス管 1 3 a は、不活性ガス発生装置から供給される不活性ガスを、第 1 タンク 2 3 内の正極電解液 2 2 中及び第 2 タンク 3 3 内の負極電解液 3 2 中に供給する。これにより、正極電解液 2 2 及び負極電解液 3 2 と大気中の酸素との接触が抑制される。第 1 タンク 2 3 内及び第 2 タンク 3 3 内の気相中の酸素濃度は、不活性ガスの供給量を調整することで、略一定に保たれる。

[0020] 不活性ガスとしては、例えば窒素ガスが用いられる。なお、使用できる不

活性ガスの例としては、窒素ガス以外に、例えば、二酸化炭素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガスが挙げられる。第1タンク23及び第2タンク33に供給された不活性ガスは、排気管14を通じて排気される。排気管14の排出側の先端には、排気管14の先端開口を水封する水封部15が設けられている。水封部15は、排気管14内に大気が逆流することを防止するとともに、第1タンク23内及び第2タンク33内の圧力を一定に保つ。

[0021] 本実施形態のレドックスフロー電池は、ケース41を備えている。ケース41は、充放電セル11、第1タンク23、及び第2タンク33を取り囲む。ケース41には、第2ガス管13bが接続されている。第2ガス管13bは、不活性ガス発生装置から供給される不活性ガスを充放電セル11の周囲に供給する。これにより、充放電セル11と大気中の酸素との接触が抑制される。ケース41内の酸素濃度は、不活性ガスの供給量を調整することで、略一定に保たれる。

[0022] 充電時には、正極21aに接触する正極電解液22中で酸化反応が行われるとともに、負極31aに接触する負極電解液32中で還元反応が行われる。すなわち、正極21aは電子を放出するとともに、負極31aは電子を受け取る。このとき、正極側集電板21bは、正極21aから放出された電子を充放電装置10に供給する。負極側集電板31bは、充放電装置10から受け取った電子を負極31aに供給する。

[0023] 放電時には、正極21aに接触する正極電解液22中で還元反応が行われるとともに、負極31aに接触する負極電解液32中で酸化反応が行われる。すなわち、正極21aは電子を受け取るとともに、負極31aは電子を放出する。このとき、正極側集電板21bは、充放電装置10から受け取った電子を正極21aに供給する。

[0024] 次に、隔膜12について説明する。

隔膜12としては、陽イオン交換膜又は陰イオン交換膜が用いられる。隔膜12は、多孔質であってもよいし、非多孔質であってもよい。隔膜12の基材としては、例えば、ポリエチレン製基材、ポリプロピレン製基材、及び

エチレンービニルアルコール共重合体が挙げられる。隔膜12（イオン交換膜）は、例えば、イオン交換性の置換基を有するモノマーを基材にグラフト重合したグラフト重合体である。イオン交換性の置換基としては、例えば、スルホ基、カルボキシル基等の陽イオン交換性の置換基、又は、1～3級アミノ基、4級アンモニウム基、ピリジル基、イミダゾール基、4級ピリジニウム基、4級イミダゾリウム基等の陰イオン交換性の置換基が挙げられる。陽イオン交換性の置換基の対イオンは、例えば、カリウムイオン、ナトリウムイオン等が挙げられる。陰イオン交換性の置換基の対イオンとしては、例えば、ハロゲン化物イオン、無機オキソ酸アニオン、有機酸アニオン、有機スルホン酸アニオン、水酸化物イオン、炭酸水素イオン、炭酸イオン等が挙げられる。

[0025] 隔膜12の基材における厚みは、15 μm 以上、50 μm 以下が好ましい。隔膜12の基材としては、延伸フィルムが好適に用いられ、例えば、一軸延伸又は二軸延伸エチレンービニルアルコール共重合体フィルムが用いられる。

[0026] 隔膜12の基材としては、例えば、エチレンービニルアルコール共重合体製の非多孔質基材が好適に用いられる。エチレンービニルアルコール共重合体製の非多孔質基材は、

比重が、1.13以上、1.23以下であるエチレンービニルアルコール共重合体フィルムであることが好ましい。この比重は、JIS Z8807：2012に準拠して測定される。具体的には、比重瓶を用いて比重を測定することができる。エチレンービニルアルコール共重合体のエチレン含量は、隔膜12としての強度が容易に確保されるという観点から、例えば20mol%以上であることが好ましい。エチレンービニルアルコール共重合体のエチレン含量は、親水性の観点から、50mol%以下であることが好ましい。

[0027] エチレンービニルアルコール共重合体製の非多孔質基材のグラフト率は、28%以上、74%以下であることが好ましい。

隔膜 1 2（イオン交換膜）は、重合工程を通じて製造される。重合工程では、基材に生成させたラジカル活性点に、例えばスチレンスルホン酸塩等のモノマーを用いてグラフト鎖を導入する。ラジカル活性点は、例えば、ラジカル重合開始剤、電離放射線の照射、紫外線の照射、超音波の照射、プラズマの照射等により生成することができる。ラジカル活性点を生成する方法の中でも、電離放射線の照射を用いた重合工程は、製造プロセスが簡単、安全、かつ環境へ負荷も小さいという利点を有する。

[0028] 電離放射線としては、例えば α 線、 β 線、 γ 線、電子線、X線等が挙げられる。電離放射線の中でも、工業的に利用し易いという観点から、例えばコバルト 60 から放射される γ 線、電子線加速器から放射される電子線、X線等が好適である。

[0029] 電離放射線の照射は、ラジカル活性点と酸素との反応を抑制するという観点から、窒素ガス、ネオンガス、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。電離放射線の吸収線量は、例えば 1 ～ 300 kGy の範囲とされる。電離放射線の吸収線量を調整することで、グラフト率を変更することができる。

[0030] 重合工程では、ラジカル活性点の生成した基材に、モノマーを含む溶液を接触させる。この接触では、モノマーを含む溶液中に浸漬した基材を振とうしたり、加熱したりすることで、ラジカル重合反応を促進することが可能である。

[0031] モノマーを含む溶液の溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール等のアルコール、アセトン等の親水性ケトン等の親水性溶媒、親水性溶媒の複数種を混合した混合溶媒が挙げられる。使用する溶媒は、製造プロセスのコスト低減、環境負荷の低減、及びプロセスの安全性の向上の観点から、水を主成分とすることが好ましく、より好ましくは水である。水としては、例えば、イオン交換水、純水、超純水等を用いることができる。

[0032] モノマーを含む溶液におけるモノマーの濃度調整により、グラフト率を変更することが可能である。モノマーを含む溶液中におけるモノマーの濃度は

、例えば3質量%以上、35質量%以下の範囲であり、より好ましくは5質量%以上、30質量%以下である。モノマーの濃度が5質量%以上の場合、グラフト率を高めることが容易となる。モノマーの濃度が35質量%以下の場合、モノマーの単独重合体の生成が抑制される。

[0033] ラジカル活性点の生成した基材に、モノマーを含む溶液を接触させる時間は、例えば30分以上、48時間以下の範囲とされる。

ラジカル活性点の生成した基材とモノマーを含む溶液との接触についても、電離放射線の照射と同様に、窒素ガス、ネオンガス、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

[0034] 重合工程後、イオン交換膜は、洗浄工程において水で洗浄される。洗浄工程では、必要に応じて酸を用いてもよい。

<電解液>

正極電解液22は、鉄のレドックス系物質と、酸とを含有する。酸は、クエン酸又は乳酸である。

[0035] 正極電解液22中では、鉄が活物質として機能し、例えば、充電時には、鉄(II)から鉄(III)への酸化が起こり、放電時には、鉄(III)から鉄(II)への還元が起こると推測される。正極電解液22は、上記の酸を含有することにより、実用的な起電力が得られ易くなっている。

[0036] 正極電解液22中における鉄のレドックス系物質(鉄イオン)の濃度は、エネルギー密度を高めるという観点から、好ましくは0.2モル/L以上であり、より好ましくは0.3モル/L以上であり、さらに好ましくは0.4モル/L以上である。正極電解液22中における鉄のレドックス系物質(鉄イオン)の濃度は、好ましくは1.0モル/L以下である。

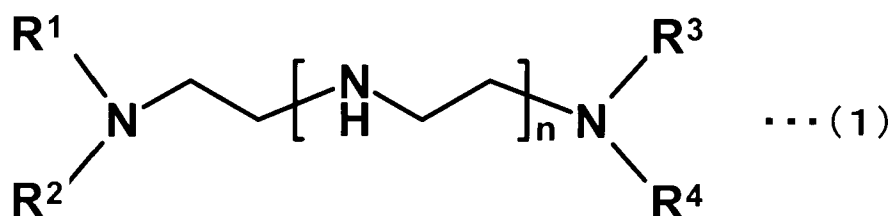
[0037] 正極電解液22中の鉄のレドックス系物質に対する上記酸のモル比は、1以上、4以下の範囲内であることが好ましい。前記モル比が1以上の場合、正極電解液22の電気抵抗がより低くなるため、クーロン効率及び正極電解液22の利用率を高めることが容易となる。前記モル比が4以下の場合、経済性と実用性の両立が容易となる。

[0038] 正極電解液 22 の pH は、例えば、鉄のレドックス系物質及び上記酸の溶解性を確保し易いことから、1 以上、7 以下の範囲内であることが好ましく、より好ましくは 2 以上、5 以下の範囲内である。なお、pH は、例えば 20℃ で測定される値である。

[0039] 正極電解液 22 には、必要に応じて、例えば、無機酸の塩又はキレート剤を含有させることもできる。

負極電解液 32 は、チタンのレドックス系物質と酸とを含有する電解液、又は銅のレドックス系物質とアミンとを含有する電解液である。酸は、クエン酸又は乳酸である。アミンは、下記一般式 (1) で表される。

[0040] [化2]



但し、一般式 (1) 中、 n は 0～4 のいずれかの整数を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は独立して水素原子、メチル基又はエチル基を表す。

[0041] 一般式 (1) で表されるアミンは、キレート剤の一種であり、銅のレドックス系物質と錯体を生成することができる。従って、負極電解液 32 に銅のレドックス系物質を用いたときに、例えばレドックス反応を安定化する働きをする。

[0042] 一般式 (1) で表されるアミンの例としては、例えば、エチレンジアミン (EDA, $n=0$)、ジエチレントリアミン (DETA, $n=1$)、トリエチレンテトラミン (TETA, $n=2$)、テトラエチレンペンタミン (TEPA, $n=3$)、ペンタエチレンヘキサミン (PEHA, $n=4$)、テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA, $n=0$)、 N -メチルエチレンジアミン ($n=0$)、 N,N' -ジメチルエチレンジアミン (DMEDA, $n=$

O)、N、N-ジメチルエチレンジアミン ($n=0$)、N-エチルエチレンジアミン ($n=0$)、N、N'-ジエチルエチレンジアミン ($n=0$) 及び N、N'-ジエチルエチレンジアミン ($n=0$) が挙げられる。

[0043] 負極電解液 32 は、銅のレドックス系物質を含有する場合、一般式 (1) で表されるアミンを一種類のみ含有してもよいし、複数種含有してもよい。

負極電解液 32 は、銅のレドックス系物質を含有する場合、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、及び N、N'-ジメチルエチレンジアミンから選ばれる少なくとも一種のアミンを含有することが好ましい。

[0044] 負極電解液 32 中では、チタン又は銅が活物質として機能し、例えば、充電時には、チタン (IV) 又は銅 (II) からチタン (III) 又は銅 (I) への還元が起こり、放電時には、チタン (III) 又は銅 (I) からチタン (IV) 又は銅 (II) への酸化が起こると推測される。負極電解液 32 は、上記の酸又は上記のアミンを含有することにより、実用的な起電力が得られ易くなっている。

[0045] 負極電解液 32 中におけるチタン又は銅のレドックス系物質 (チタンイオン又は銅イオン) の濃度は、エネルギー密度を高めるという観点から、好ましくは 0.2 モル/L 以上であり、より好ましくは 0.3 モル/L 以上であり、さらに好ましくは 0.4 モル/L 以上である。負極電解液 32 中におけるチタン又は銅のレドックス系物質 (チタンイオン又は銅イオン) の濃度は、好ましくは 1.0 モル/L 以下である。

[0046] 負極電解液 32 中のチタンのレドックス系物質 (チタンイオン) に対する上記酸のモル比は、1 以上、4 以下の範囲内であることが好ましく、1 以上、2 以下の範囲内であることがより好ましい。前記モル比が 1 以上の場合、負極電解液 32 の電気抵抗がより低くなるため、クーロン効率及び負極電解液 32 の利用率を高めることが容易となる。前記モル比が 4 以下の場合、経済性と実用性の両立が容易となる。

[0047] 負極電解液 32 中の銅のレドックス系物質 (銅イオン) に対する一般式 (1) で表されるアミンのモル比は、1 以上、5 以下の範囲内であることが好

ましい。前記モル比が1以上の場合、銅のレドックス系物質の析出を抑制することがさらに容易となる。前記モル比が5以下の場合、経済性と実用性の両立が容易となる。

[0048] 負極電解液32のpHは、例えば、チタン又は銅のレドックス系物質及び上記酸又は上記アミンの溶解性を確保し易いことから、1以上、7以下の範囲内であることが好ましい。負極電解液32のpHは、チタンのレドックス系物質を含有する場合には、2以上、5以下の範囲内であることがより好ましい。負極電解液32のpHは、銅のレドックス系物質を含有する場合には、3以上、6以下の範囲内であることがより好ましい。

[0049] 負極電解液32には、必要に応じて、例えば、無機酸の塩、又は一般式(1)で表されるアミン以外のキレート剤を含有させることもできる。

負極電解液32がチタンのレドックス系物質を含有する場合、負極電解液32は、アンモニア及び一般式(1)で表されるアミンから選ばれる少なくとも一種のアミン系化合物と、水酸化ナトリウムとを用いてpH調整することが好ましい。この場合、チタンイオン(チタン)に対する上記アミン系化合物の有するアミン基(但し、アミン系化合物がアンモニアの場合は、アンモニア)のモル比は、1以上、4以下であることが好ましい。また、チタンイオン(チタン)に対する水酸化ナトリウムのモル比は、1以上、4以下であることが好ましい。

[0050] 正極電解液22及び負極電解液32は、公知の方法で調製することができる。正極電解液22及び負極電解液32に用いる水は、蒸留水と同等又はそれ以上の純度を有していることが好ましい。

[0051] <溶存酸素量及び酸素濃度>

以上のように構成されたレドックスフロー電池では、第2タンク33内の負極電解液32中の溶存酸素量が1.5mg/L以下に設定される。前記溶存酸素量は、1.0mg/L以下であることがより好ましい。さらに、ケース41内の酸素濃度は10体積%以下であることが好ましい。加えて、第2タンク33内の気相中の酸素濃度は1体積%以下であることが好ましい。

[0052] なお、第1タンク23内の正極電解液22中の溶存酸素量についても1.5 mg/L以下に設定されてもよいし、1.0 mg/L以下に設定されてもよい。また、第1タンク23内の気相中の酸素濃度についても1体積%以下に設定されてもよい。

[0053] <レドックスフロー電池の作用>

上記の正極電解液22及び負極電解液32を使用することにより、電解液中に含まれる水の電気分解を極力回避することができる。ところが、チタンレドックス系物質及び銅レドックス系物質は、酸素の影響を受け易い。このため、負極電解液32の酸化によってレドックス電池が自己放電し易い。この点、上記実施形態では、負極電解液32中の溶存酸素量が1.5 mg/L以下であるため、チタンレドックス系物質又は銅レドックス系物質と酸素との反応が抑制される。

[0054] レドックスフロー電池の性能は、例えば、充放電サイクル特性（可逆性）、クーロン効率、電圧効率、エネルギー効率、電解液の利用率、起電力、及び電解液の電位により評価することができる。以下では、レドックスフロー電池の充放電1回を1サイクルという。

[0055] 充放電サイクル特性（可逆性）は、1サイクル目の放電のクーロン量（A）と10サイクル目の放電のクーロン量（B）とを下記式（1）に代入することで算出される。

$$\text{充放電サイクル特性} [\%] = B / A \times 100 \quad \dots (1)$$

充放電サイクル特性は、80%以上であることが好ましい。

[0056] クーロン効率は、所定のサイクル目の充電のクーロン量（C）と放電のクーロン量（D）とを下記式（2）に代入することで算出される。

$$\text{クーロン効率} [\%] = D / C \times 100 \quad \dots (2)$$

クーロン効率は、例えば、10サイクル目のクーロン量から算出される値において、好ましくは90%以上である。

[0057] 電圧効率は、所定のサイクル目の充電の平均端子電圧（E）と放電の平均端子電圧（F）とを下記式（3）に代入することで算出される。

$$\text{電圧効率} [\%] = F / E \times 100 \quad \cdots (3)$$

電圧効率は、例えば、10サイクル目の端子電圧から算出される値において、好ましくは70%以上である。

[0058] エネルギー効率は、所定のサイクル目の充電の電力量（G）と放電の電力量（H）とを下記式（4）に代入することで算出される。

$$\text{エネルギー効率} [\%] = H / G \times 100 \quad \cdots (4)$$

エネルギー効率は、10サイクル目の電力量から算出される値において、好ましくは70%以上である。

[0059] 電解液の利用率は、正極21a側又は負極31a側に供給される電解液の活物質のモル数にファラデー定数（96500クーロン／モル）を乗じてクーロン量（I）を求めるとともに、10サイクル目の放電のクーロン量（J）を求め、クーロン量（I）とクーロン量（J）とを下記式（5）に代入することで算出される。なお、正極21a側に供給される電解液の活物質のモル数と負極31a側に供給される電解液の活物質のモル数とが異なる場合は、より小さいモル数を採用する。

$$\text{電解液の利用率} [\%] = J / I \times 100 \quad \cdots (5)$$

電解液の利用率は、10サイクル目の放電クーロン量から算出される値において、好ましくは35%以上である。

[0061] 起電力は、所定のサイクル目において充電から放電に切り替えるとき（電流が0mAのとき）の端子電圧とされる。

起電力は、10サイクル目の端子電圧において、0.8V以上であることが好ましい。

[0062] 以上説明した本実施形態によれば、以下の効果を奏する。

（1）本実施形態のレドックスフロー電池の正極電解液22は、鉄のレドックス系物質と酸とを含有する。負極電解液32は、チタンのレドックス系物質と酸とを含有する電解液、又は銅のレドックス系物質とアミンとを含有する電解液である。各電解液22、32に用いられる酸は、クエン酸又は乳酸である。負極電解液32に用いられるアミンは、一般式（1）で表される

。このレドックスフロー電池では、第2タンク33内の負極電解液32における溶存酸素量が1.5 mg/L以下であるため、上記の特定の電解液を用いた場合であっても、サイクル寿命及びクーロン効率を高めることが容易となる。

[0063] (2) レドックスフロー電池は、充放電セル11を取り囲むケース41を備え、このケース41内の酸素濃度は10体積%以下に設定されることが好ましい。この場合、充放電セル11の外部から内部へ浸入する酸素量を減らすことができるため、第2タンク33内の負極電解液32における溶存酸素量を1.5 mg/L以下に設定することが容易となる。

[0064] (3) 第2タンク33内の気相中の酸素濃度を1体積%以下に設定することで、第2タンク33内の負極電解液32に吸収される酸素が低減されるため、その負極電解液32における溶存酸素量を1.5 mg/L以下に設定することが容易となる。

[0065] (4) 正極電解液22及び負極電解液32のpHが1以上、7以下の範囲内であることで、耐食性が確保され易くなるとともに、上記金属のレドックス系物質の溶解性が確保され易くなる。

[0066] (変更例)

前記実施形態は以下のように変更されてもよい。

・前記ケース41は、省略されてもよい。この場合であっても、例えば、充放電セル11や負極電解液32の循環系の気密性を高めることで、負極電解液32中の溶存酸素量を1.5 mg/L以下に設定することが可能である。但し、充放電セル11は、例えば、隔膜12の支持部分から外気が浸入し易い。このため、図2に示すように、レドックスフロー電池は、充放電セル11を取り囲むケース41を備えることが好ましく、このケース41内の酸素濃度を10体積%以下に設定することが好適である。これにより、充放電セル11内に浸入する酸素を低減することができるため、第2タンク33内の負極電解液32における溶存酸素量を1.5 mg/L以下に設定することが容易となる。

[0067] ・レドックスフロー電池の有する充放電セル 1 1 の形状、配置、又は数や第 1 タンク 2 3 及び第 2 タンク 3 3 の容量はレドックスフロー電池に求められる性能等に応じて変更されてもよい。また、充放電セル 1 1 に対する正極電解液 2 2 及び負極電解液 3 2 の供給量についても、例えば充放電セル 1 1 の容量等に応じて設定することができる。

実施例

[0068] 次に、実施例及び比較例により本発明をさらに詳細に説明する。

(実施例 1)

<レドックスフロー電池>

図 1 に示されるレドックスフロー電池を用いた。正極及び負極としては、カーボンフェルト（商品名：G F A 5、S G L 社製）を用いて電極面積を 10 cm^2 に設定した。集電板としては、厚み 1.0 mm の純チタンを用いた。隔膜としては、陰イオン交換膜（A H A、アストム社製）を用いた。

[0069] 第 1 タンク及び第 2 タンクとしては、容量 30 mL のガラス容器を用いた。各供給管、各回収管、各ガス管及び排気管としては、シリコーン製のチューブを用いた。各ポンプとしては、マイクロチューブポンプ（M P - 1 0 0 0、東京理化器械株式会社製）を用いた。充放電装置としては、充放電バッテリーテストシステム（P F X 2 0 0、菊水電子工業株式会社製）を用いた。

[0070] <鉄（II）－クエン酸錯体水溶液の調製>

蒸留水 50 mL に 0.04 モル（ 8.4 g ）のクエン酸を溶解させた。この水溶液に、 0.01 モル（ 0.4 g ）の NaOH を添加することで、 pH を 2 に調整した。この水溶液に、 0.02 モル（ 5.56 g ）の $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を溶解させた。次に、この水溶液に、全量が 100 mL となるように蒸留水を加えた。これにより、鉄（II）－クエン酸錯体の濃度が 0.2 モル/L の水溶液を得た。

[0071] <チタン（IV）－クエン酸錯体水溶液の調製>

蒸留水 50 mL に 0.04 モル（ 8.4 g ）のクエン酸を溶解させた。この水溶液に、 0.12 モル（ 4.8 g ）の NaOH を添加することで、 pH

を6に調整した。この水溶液に、硫酸チタンの30質量%溶液を16g（0.02モルの硫酸チタンに相当）加えて水溶液が透明になるまで攪拌した。次に、この水溶液に、0.2モル（11.69g）のNaClを溶解させるとともに、全量が100mLとなるように蒸留水を加えた。これにより、チタン（IV）－クエン酸錯体の濃度が0.2モル/Lの水溶液を得た。

[0072] <溶存酸素量及び酸素濃度の調整>

正極電解液として鉄（II）－クエン酸錯体水溶液を用いるとともに、負極電解液としてチタン（IV）－クエン酸錯体水溶液を用いた。第1ガス管から窒素ガスを供給することで、各電解液のバブリングを行い、各電解液中の溶存酸素量及び各タンク内の気相中の酸素濃度を調整した。なお、第1ガス管からの窒素ガスの供給は、以降の充放電試験中においても継続した。

[0073] 次に、第2ガス管からケース内に窒素を供給することで、充放電セルの周囲雰囲気中の酸素濃度を調整した。なお、第2ガス管からの窒素ガスの供給は、以降の充放電試験中においても継続した。

[0074] 溶存酸素量は、溶存酸素計（飯島電子工業株式会社製、“B-506”）を用いて測定した。

酸素濃度は、酸素濃度計（新コスモス電機株式会社製、“XPO-318”）を用いて測定した。

[0075] <充放電試験>

充放電試験は、充電から開始し、まず、50mAの定電流で60分間充電した（合計180クーロン）。次に、50mAの定電流で、放電終止電圧を0Vとして放電した。

[0076] 以上の充放電を1サイクルとして、充放電を100サイクル繰り返した。

充放電を行う際のレドックス反応は、以下のように推定される。

正極：鉄（II）－クエン酸錯体 $\rightleftharpoons$ 鉄（III）－クエン酸錯体 + e^-

負極：チタン（IV）－クエン酸錯体 + $e^- \rightleftharpoons$ チタン（III）－クエン酸錯体

充放電試験において、充放電サイクル特性（可逆性）、クーロン効率、エ

エネルギー効率、電解液の利用効率、及び起電力を求めた。

[0077] 充放電サイクル特性（可逆性）は、1サイクル目の放電のクーロン量（A）と10サイクル目の放電のクーロン量（B）から求めた。

クーロン効率は、10サイクル目のクーロン量から求めた。

[0078] エネルギー効率は、10サイクル目の電力量から求めた。

電解液の利用率は、10サイクル目のクーロン量から求めた。

起電力は、10サイクル目の端子電圧とした。

[0079] （実施例2）

実施例2では、正極電解液として下記の鉄（II）－乳酸錯体水溶液を用いるとともに、負極電解液として下記のチタン（IV）－乳酸錯体水溶液を用いた以外は、実施例1と同様に充放電試験を行った。

[0080] ＜鉄（II）－乳酸錯体水溶液の調製＞

蒸留水50mLに90質量%の乳酸水溶液を乳酸が0.08モル（8g）となるように混合した。この水溶液に、0.01モル（0.4g）のNaOHを添加することで、pHを3に調整した。この水溶液に、0.02モル（5.56g）の $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を溶解させた。次に、この水溶液に、全量が100mLとなるように蒸留水を加えた。これにより、鉄（II）－乳酸錯体の濃度が0.2モル/Lの水溶液を得た。

[0081] ＜チタン（IV）－乳酸錯体水溶液の調製＞

蒸留水50mLに90質量%の乳酸水溶液を乳酸が0.08モル（8g）となるように混合した。この水溶液に、0.12モル（4.8g）のNaOHを添加することで、pHを6に調整した。この水溶液に、硫酸チタンの30質量%溶液を16g（0.02モルの硫酸チタンに相当）加えて水溶液が透明になるまで攪拌した。次に、この水溶液に、0.2モル（11.69g）のNaClを溶解させるとともに、全量が100mLとなるように蒸留水を加えた。これにより、チタン（IV）－乳酸錯体の濃度が0.2モル/Lの水溶液を得た。

[0082] （実施例3）

実施例 3 では、負極電解液として下記の銅 (II) - T E T A 錯体水溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様に充放電試験を行った。なお、充放電を行う際の負極のレドックス反応は以下のように推定される。

[0083] 負極：銅 (II) - T E T A 錯体 + e^- $\rightleftharpoons$ 銅 (I) - T E T A 錯体

また、実施例 3 の充放電試験においては、クーロン効率、エネルギー効率、電解液の利用率、及び起電力は、10 サイクル目の結果から求めた。

[0084] <銅 (II) - T E T A 錯体水溶液の調製>

蒸留水 50 mL に 0.02 モル (2.92 g) のトリエチレンテトラミン (T E T A) を溶解させた。この水溶液に、0.02 モル (3.19 g) の $CuSO_4$ を溶解させた後、さらに 0.2 モル (11.69 g) の $NaCl$ を溶解させた。次に、この水溶液に、2.5 モル/L の希硫酸を添加することで、pH を 6 に調整した後に、全量が 100 mL となるように蒸留水を加えた。これにより、銅 (II) - T E T A 錯体の濃度が 0.2 モル/L の水溶液を得た。

[0085] (実施例 4 及び 5)

実施例 4 及び 5 では、充放電セルの周囲雰囲気酸素濃度を変更した以外は、実施例 1 と同様に充放電試験を行った。なお、充放電セルの周囲雰囲気酸素濃度は、エアポンプを用いてケース内に空気を送るとともに、窒素ガスの流量を調整することで調整した。

[0086] (比較例 1)

比較例 1 では、充放電セルの周囲雰囲気を空気とした以外は、実施例 1 と同様に充放電試験を行った。

[0087] (比較例 2)

比較例 2 では、充放電セルの周囲雰囲気を空気とした以外は、実施例 2 と同様に充放電試験を行った。

[0088] (比較例 3)

比較例 3 では、充放電セルの周囲雰囲気を空気とした以外は、実施例 3 と同様に充放電試験を行った。

[0089] (比較例4)

比較例4では、従来のレドックスフロー電池の中で最も広く使用されているバナジウム系のレドックスフロー電池を用いて充放電試験を行った。

[0090] <レドックスフロー電池>

強酸性のバナジウム系電解液を用いるため、セルフフレームを耐酸性樹脂で形成し、集電板としてSGカーボン（昭和電工株式会社製、厚み0.6mm）を用いた。充放電セルの周囲雰囲気は空気とした。隔膜としては、陰イオン交換膜（AFN、アストム社製）を用いた。それ以外は、実施例1と同様に構成されている。

[0091] <バナジウム（IV）溶液の調製>

5.2mol/Lの硫酸溶液50mLに0.17mol（33.1g）のバナジウム（IV） $\text{OSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を溶解させた。次に、この水溶液に全量が100mLとなるように蒸留水を加えた。これにより、1.7mol/Lのバナジウム（IV）溶液を得た。

[0092] <バナジウム（III）溶液の調製>

上記1.7mol/Lのバナジウム（IV）溶液を第1タンク及び第2タンクのそれぞれに16mLずつ入れた。このレドックスフロー電池を用いて400mAで110分間充電した（合計2625クーロン）。このとき、負極電解液は、バナジウム（IV）溶液からバナジウム（III）溶液に還元される。これにより、バナジウム（III）溶液を調製した。次に、正極電解液を1.7mol/Lのバナジウム（IV）溶液に入れ替えて以下の溶存酸素量の調整及び充放電試験を行った。

[0093] <溶存酸素量の調整>

第1ガス管から窒素ガスを供給することで、各電解液のバブリングを行い、各電解液中の溶存酸素量及び各タンク内の気相中の酸素濃度を調整した。

[0094] <充放電試験>

正極電解液としてバナジウム（IV）溶液を用いるとともに、負極電解液としてバナジウム（III）を用いて充放電試験を行った。充放電試験では、40

0 m A の定電流で充電を開始し、1.6 V の充電中止電圧で充電を中止した。次に、400 m A の定電流で放電を開始し、0.3 V の放電中止電圧で放電を中止した。

[0095] (充放電試験の結果)

表1に、実施例1～5及び比較例1～4の充放電試験における溶存酸素量及び酸素濃度の条件と、充放電試験の結果を示す。

[0096] [表1]

		実施例					比較例			
		1	2	3	4	5	1	2	3	4
溶存酸素量[mg/L]		0.8	0.8	0.8	1.1	1.4	2.2	2.2	2.2	1.7
酸素濃度[体積%]	各タンク内の気相中	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	充放電セルの周囲	1	1	1	5.4	10	21	21	21	21
充放電サイクル特性[%]		116	106	117	—	—	—	—	—	102
クーロン効率[%]		99	99	92	88	81	61	52	49	96
エネルギー効率[%]		75	60	33	56	46	25	30	25	78
電解液の利用率[%]		47	46	42	—	—	29	25	23	25
起電力[V]		0.9	1.0	0.7	—	—	—	—	—	1.3

図3には、実施例1の充放電試験において、10サイクル目から13サイクル目までの充放電した際の電池電圧の推移を示している。

[0097] 図4には、実施例2の充放電試験の結果において、10サイクル目から13サイクル目までの充放電した際の電池電圧の推移を示している。

図5には、実施例3の充放電試験の結果において、10サイクル目から13サイクル目までの充放電した際の電池電圧の推移を示している。

[0098] 図3～図5に示される充放電試験の結果から、実施例1～3では良好なサイクル寿命が得られることが分かる。

表1に示されるように、実施例1のクーロン効率は、実施例4及び5よりも高い。但し、比較例4に示されるように強酸性のバナジウム系電解液を用いた場合では、より高い溶存酸素濃度であっても、良好なクーロン効率が得られている。この結果から、実施例1～5で用いた弱酸性の電解液は、酸素の影響を特に受け易いことが分かる。このように前記弱酸性の電解液は、従来の強酸性の電解液からは予測できない技術課題を有している。すなわち、

前記弱酸性の電解液を用いた場合、クーロン効率を高める点で、従来の強酸性の電解液を用いた場合よりも溶存酸素量が少ないことが好ましい。

[0099] 図6には、比較例1の充放電試験の結果において、10サイクル目から13サイクル目までの充放電した際の電池電圧の推移を示している。この結果から、比較例1では、負極の自己放電が発生することで、正極が過充電となったため、サイクル寿命に劣ることが分かる。

[0100] 図7には、比較例2の充放電試験の結果において、1サイクル目から13サイクル目までの充放電した際の電池電圧の推移を示している。この結果から、比較例2では12サイクル以上の充放電が不可能であることが分かる。

[0101] 図8には、比較例3の充放電試験の結果において、1サイクル目から10サイクル目までの充放電した際の電池電圧の推移を示している。この結果から、比較例3では負極の自己放電が発生することで、正極が過充電となったため、サイクル寿命に劣ることが分かる。

[0102] (実施例6)

表2に示すように、実施例6では、チタン(IV)ークエン酸錯体水溶液のpH調整においてアミン系化合物(アンモニア)を用いた。ここでは、実施例1と異なる点を中心に説明する。

[0103] <鉄(II)ークエン酸錯体水溶液の調製>

蒸留水50mLに0.14モル(29.4g)のクエン酸を溶解させた。この水溶液に、0.07モル(2.8g)のNaOHを添加することで、pHを2に調整した。この水溶液に、0.07モル(13.9g)の $\text{FeCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を溶解させた。次に、この水溶液に、全量が100mLとなるように蒸留水を加えた。これにより、鉄(II)ークエン酸錯体の濃度が0.7モル/Lの水溶液を得た。

[0104] <チタン(IV)ークエン酸錯体水溶液の調製>

蒸留水30mLに0.14モル(29.4g)のクエン酸を溶解させた。この水溶液に、28質量%アンモニア水を12.8g(0.21モルのアンモニアに相当)添加した後、0.21モル(8.4g)のNaOHを添加す

ることで、pHを5に調整した。この水溶液に、チタンの濃度が16質量%の TiCl_4 水溶液を21g(0.07モルのチタンに相当)添加した。次に、この水溶液に、全量が100mLとなるように蒸留水を加えて60℃に加熱しながら透明になるまで攪拌した。これにより、チタン(IV)ークエン酸錯体の濃度が0.7モル/Lの水溶液を得た。

[0105] <溶存酸素量及び酸素濃度の調整>

実施例6では、実施例1と同様にして、溶存酸素量及び酸素濃度の調整を行った。

<充放電試験>

充放電試験は、充電から開始し、まず、50mAの定電流で5時間36分間充電した(合計1008クーロン)。次に、50mAの定電流で、放電終了電圧を0Vとして放電した。

[0106] この実施例6では、簡易的に1サイクルの充放電についてのクーロン効率、エネルギー効率、電解液の利用率、及び起電力を求めた。表2には、実施例6におけるチタン(IV)ークエン酸錯体水溶液の配合成分と、充放電試験の結果を示している。また、図9には、実施例6の充放電試験の結果において、1サイクル目の充放電における電池電圧の推移を示している。

[0107] (実施例7)

表2に示すように、実施例7では、チタン(IV)ークエン酸錯体水溶液のpH調整においてアミン系化合物(アンモニア)を用いた。ここでは、実施例1と異なる点を中心に説明する。

[0108] <鉄(II)ークエン酸錯体水溶液の調製>

蒸留水50mLに0.04モル(8.4g)のクエン酸を溶解させた。この水溶液に、0.01モル(0.4g)のNaOHを添加することで、pHを2に調整した。この水溶液に、0.02モル(4.0g)の $\text{FeCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を溶解させた。次に、この水溶液に、全量が100mLとなるように蒸留水を加えた。これにより、鉄(II)ークエン酸錯体の濃度が0.2モル/Lの水溶液を得た。

[0109] <チタン（IV）－クエン酸錯体水溶液の調製>

蒸留水 30 mL に 0.04 モル（8.4 g）のクエン酸を溶解させた。この水溶液に、28 質量％アンモニア水を 3.6 g（0.06 モルのアンモニアに相当）添加した後、0.06 モル（2.4 g）の NaOH を添加することで、pH を 5 に調整した。この水溶液に、チタンの濃度が 16 質量％の TiCl_4 水溶液を 6 g（0.02 モルのチタンに相当）添加した。次に、この水溶液に、全量が 100 mL となるように蒸留水を加えて 60℃ に加温しながら透明になるまで攪拌した。これにより、チタン（IV）－クエン酸錯体の濃度が 0.2 モル/L の水溶液を得た。

[0110] <溶存酸素量及び酸素濃度の調整>

実施例 7 では、実施例 1 と同様にして、溶存酸素量及び酸素濃度の調整を行った。

<充放電試験>

充放電試験は、充電から開始し、まず、50 mA の定電流で 1 時間 48 分間充電した（合計 324 クーロン）。次に、50 mA の定電流で、放電終止電圧を 0 V として放電した。

[0111] 充放電は、5 サイクル行い、その 5 サイクル目についての充放電サイクル特性（可逆性）、クーロン効率、エネルギー効率、電解液の利用効率、及び起電力を求めた。表 2 には、実施例 7 におけるチタン（IV）－クエン酸錯体水溶液の配合成分と、充放電試験の結果を示している。また、図 10 には、実施例 7 の充放電試験の結果において、1 サイクル目から 5 サイクル目までの充放電した際の電池電圧の推移を示している。

[0112] （実施例 8）

表 2 に示すように、実施例 8 では、チタン（IV）－クエン酸錯体水溶液の pH 調整においてアミン系化合物（ジエチレントリアミン）を用いた。実施例 8 では、実施例 7 のチタン（IV）－クエン酸錯体水溶液に含有される 0.6 mol/L のアンモニアを 0.2 mol/L のジエチレントリアミンに変更した以外は、実施例 7 と同様に充放電試験を行った。

[0113] 表2には、実施例8におけるチタン（IV）－クエン酸錯体水溶液の配合成分と、充放電試験の結果を示している。また、図11には、実施例8の充放電試験の結果において、1サイクル目から5サイクル目までの充放電した際の電池電圧の推移を示している。

[0114] [表2]

<チタン(IV)－クエン酸錯体水溶液>		実施例		
		6	7	8
TiCl ₄ [mol/L]		0.7	0.2	0.2
クエン酸[mol/L]		1.4	0.4	0.4
NH ₃ [mol/L]		2.1	0.6	0
ジエチレントリアミン[mol/L]		0	0	0.2
NaOH[mol/L]		2.1	0.6	0.6
溶存酸素量[mg/L]		0.8	0.8	0.8
酸素濃度[体積%]	各タンク内の気相中	1	1	1
	充放電セルの周囲	1	1	1
充放電サイクル特性[%]		—	99.6	95.0
クーロン効率[%]		97	100	100
エネルギー効率[%]		71	75	70
電解液の利用率[%]		78	80	80
起電力[V]		1.2	1.2	1.2

(実施例9～19)

表3に示すように、実施例9～19では、チタン（IV）－クエン酸錯体水溶液の配合を変更した以外は、実施例7と同様に充放電試験を行った。その結果を表3に示す。なお、“充放電サイクル特性”欄に記載の“*1”は、10サイクル目の充放電において、充放電サイクル特性が95%以上であることを示し、“*2”は、10サイクル目の充放電において、充放電サイクル特性が80%以上、95%未満であることを示す。

[0115]

[表3]

<チタン(IV)－クエン酸錯体水溶液>	実施例										
	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
TiCl ₄ [mol/L]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
クエン酸[mol/L]	0.4	0.4	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3
NH ₃ [mol/L]	0.2	0.4	0.6	0.2	0.3	0.4	0.5	0.2	0.4	0.6	0.8
NaOH[mol/L]	1.0	0.8	0.6	0.6	0.5	0.4	0.4	0.7	0.5	0.3	0.1
NaCl[mol/L]	0	0.2	0.4	0.6	0.7	0.8	0.9	0.5	0.6	0.7	0.8
Tiに対するクエン酸のモル比	2	2	2	1	1	1	1	1.5	1.5	1.5	1.5
Tiに対するNH ₃ のモル比	1	2	3	1	1.5	2	2.5	1	2	3	4
Tiに対するNaOHのモル比	5	4	3	3	2.5	2	2	3.5	2.5	1.5	0.5
溶存酸素量[mg/L]	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
酸素濃度[体積%]	各タンク内の気相中										
	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
充放電サイクル特性[%]	充放電セルの周囲										
	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
充放電サイクル特性[%]	*1	*2	*1	*1	*1	*1	*1	*2	*2	*2	*2
クーロン効率[%]	99	99	100	76	75	77	99	82	73	91	83
エネルギー効率[%]	67	67	75	50	43	46	60	50	50	60	50

(実施例20)

実施例20では、レドックスフロー電池の隔膜と充放電試験の条件を変えた以外は、実施例7と同様に充放電試験を行った。実施例20で用いた隔膜は、次のように作成した。隔膜の基材として無延伸エチレンービニルアルコール共重合体フィルム（商品名：エバールフィルムEF-F50、厚み50μm、寸法80×80mm、比重1.19、株式会社クラレ製）を袋に密封した後、その袋中を窒素置換した。これに電子線を加速電圧750kV、吸収線量50kGyの条件で照射した後、袋中にp-スチレンスルホン酸ナトリウム（商品名：スピノマーSS、東ソー有機化学株式会社製）の6質量%水溶液を20mL注入した。次に、袋を50℃の恒温槽中で2時間振とうした。これにより、無延伸エチレンービニルアルコール共重合体フィルムにp-スチレンスルホン酸ナトリウムをグラフト重合したイオン交換膜（隔膜）を得た。

[0116] 続いて、イオン交換膜を袋から取り出し、水等で洗浄した後に乾燥させた。予め測定した基材の質量(W0)と、イオン交換膜の質量(W1)とを下記式(A)に代入してグラフト率を算出した。

[0117]
$$\text{グラフト率}(\%) = 100 \times (W1 - W0) / W0 \quad \cdots (A)$$

複数のイオン交換膜を作成した結果、イオン交換膜のグラフト率は、21～31%の範囲内であった。

[0118] 実施例20の充放電試験では、まず、充電を定電流で60分間行った。次に、定電流で、放電終止電圧を0Vとして放電した。充放電の1サイクル目から3サイクル目までは、定電流を50mAとし、充放電の4サイクル目から6サイクル目までは、定電流を100mAとした。

[0119] 実施例20では、隔膜の性能に依存し易い評価項目である電流効率を算出した。その結果を表4に示す。なお、電流効率は、所定のサイクル目の充電の電気量(K)と所定のサイクル目の放電の電気量(L)とを下記式(6)に代入することで算出される。

[0120] 電流効率(%) = $L / K \times 100$. . . (6)

電流効率は、1～3サイクル目の平均値と、4～6サイクル目の平均値とを算出した。

(実施例21)

実施例21では、レドックスフロー電池の隔膜を変更した以外は、実施例20と同様にして充放電試験を行った。実施例21の隔膜は、無延伸エチレンービニルアルコール共重合体フィルムを、二軸延伸エチレンービニルアルコール共重合体フィルム(商品名:エバールフィルムEF-XL15、厚み15 μ m、寸法80×80mm、比重1.23、株式会社クラレ製)に変更した以外は、実施例20と同様にしてイオン交換膜(隔膜)を得た。

[0121] この手順で複数のイオン交換膜を作成した結果、イオン交換膜のグラフト率は、28～30%の範囲内であった。実施例20と同様に、電流効率を算出した結果を表4に示す。

[0122]

[表4]

		実施例	
		20	21
電流効率[%]	1～3サイクル目(50mA)	94	100
	4～6サイクル目(100mA)	90	100

請求の範囲

[請求項1] 充放電セルと、正極電解液を貯蔵する第1タンクと、負極電解液を貯蔵する第2タンクと、前記正極電解液を前記充放電セルに供給する第1供給管と前記負極電解液を前記充放電セルに供給する第2供給管とを備えるレドックスフロー電池であって、

前記正極電解液は、

鉄のレドックス系物質と酸とを含有し、前記正極電解液中の酸は、クエン酸又は乳酸であり、

前記負極電解液は、

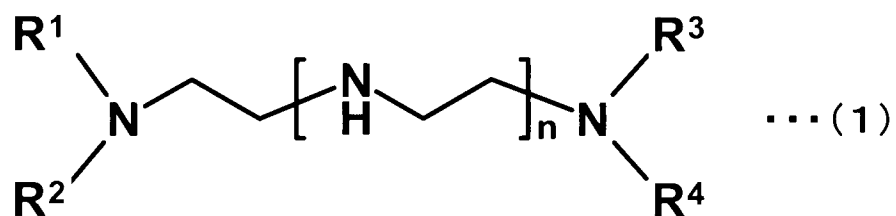
チタンのレドックス系物質と酸とを含有する電解液、又は銅のレドックス系物質とアミンとを含有する電解液であり、

前記負極電解液中の酸は、クエン酸及び乳酸の少なくとも一種の酸であり、

前記アミンは、

一般式(1)：

[化1]

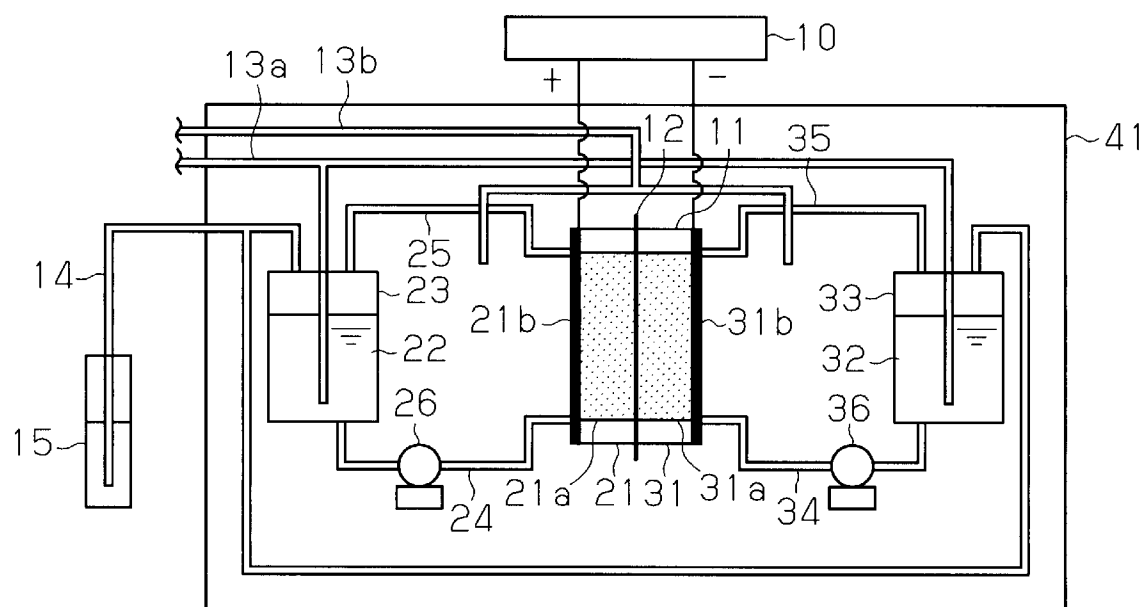


(但し、 n は0～4のいずれかの整数を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は独立して水素原子、メチル基又はエチル基を表す。)で表され、

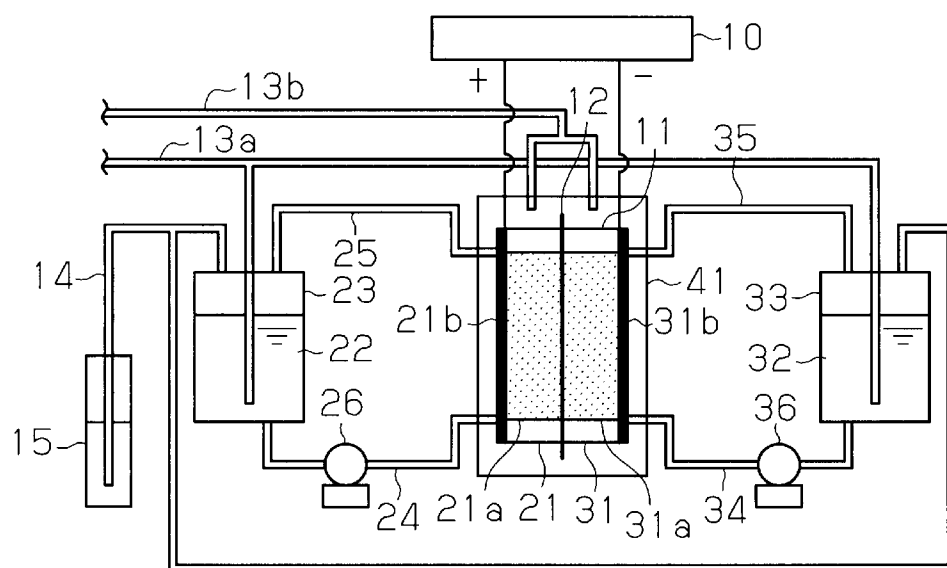
前記第2タンク内の前記負極電解液中の溶存酸素量は、1.5mg/L以下であることを特徴とするレドックスフロー電池。

- [請求項2] 前記充放電セルを取り囲むケースを備え、前記ケース内の酸素濃度は10体積%以下である、請求項1に記載のレドックスフロー電池。
- [請求項3] 前記第2タンク内の気相中の酸素濃度は1体積%以下である、請求項1又は請求項2に記載のレドックスフロー電池。
- [請求項4] 前記正極電解液及び前記負極電解液のpHが1以上、7以下の範囲内である、請求項1から請求項3のいずれか一項に記載のレドックスフロー電池。

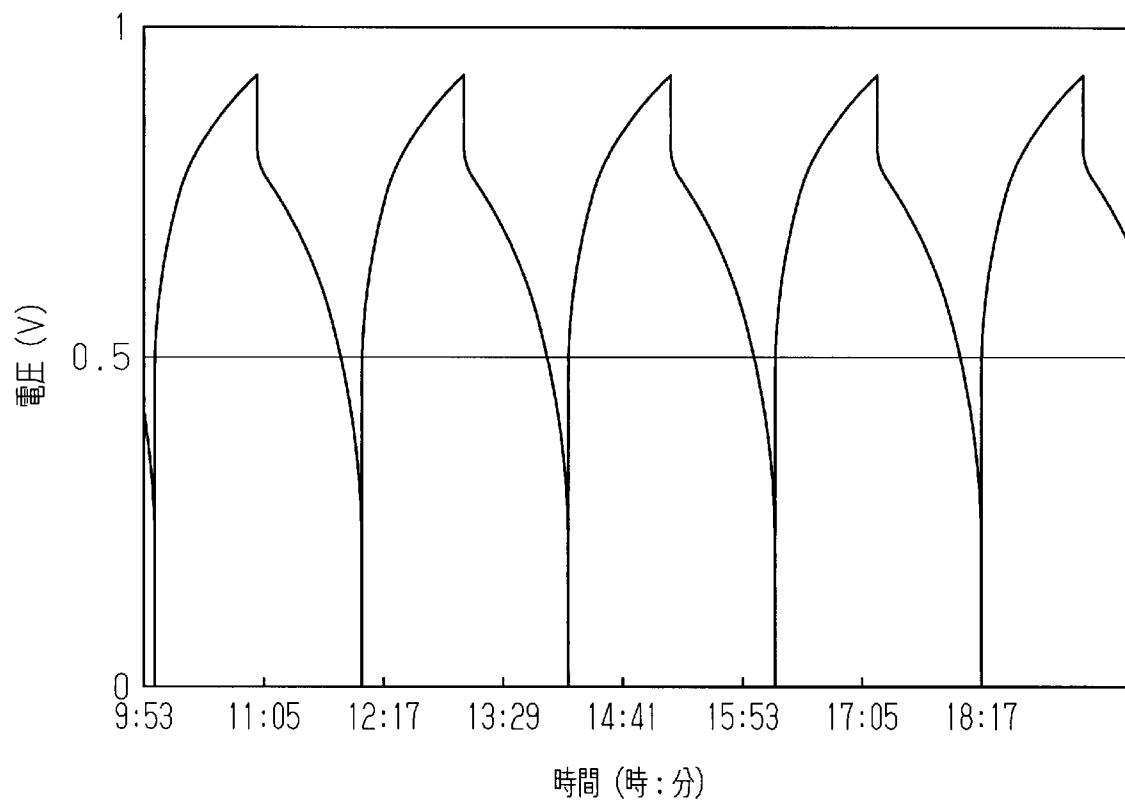
[図1]



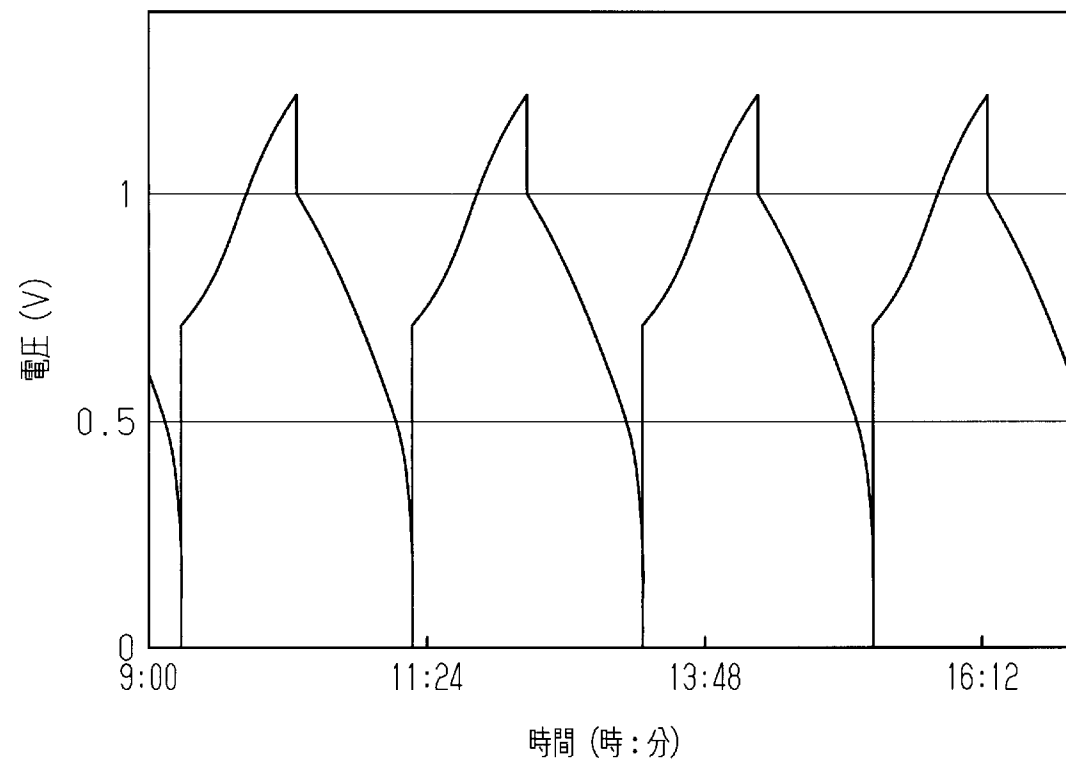
[図2]



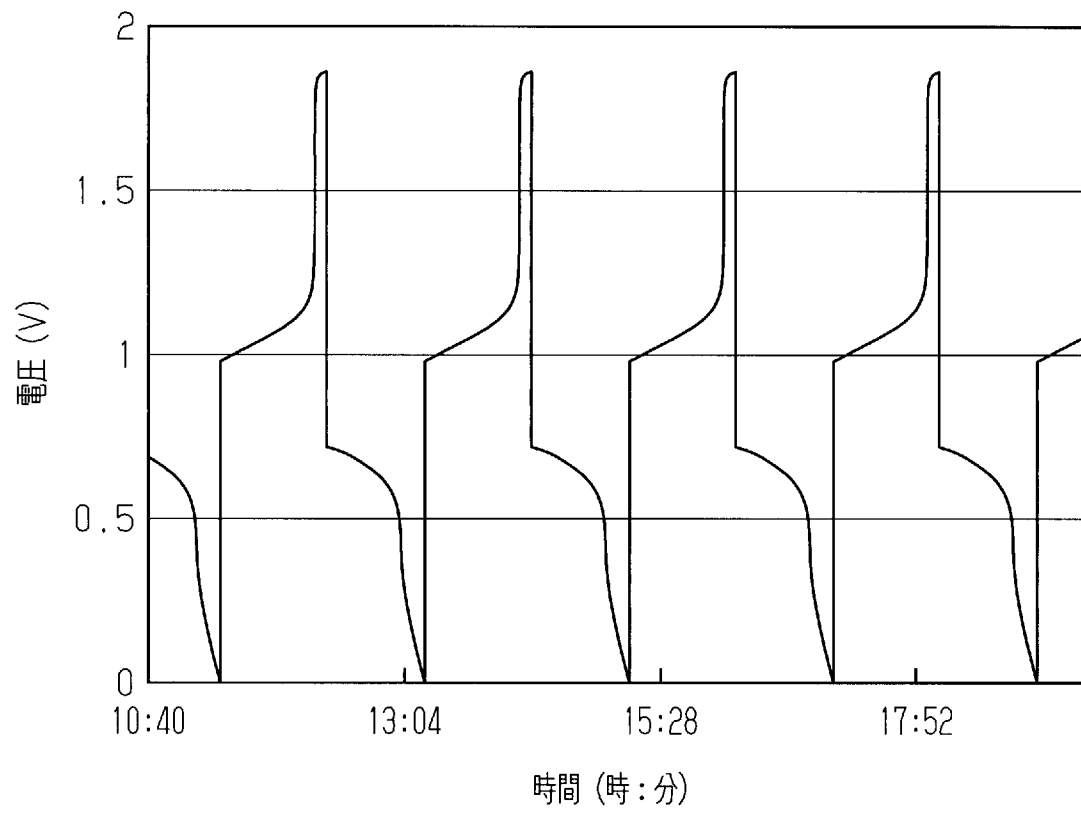
[図3]



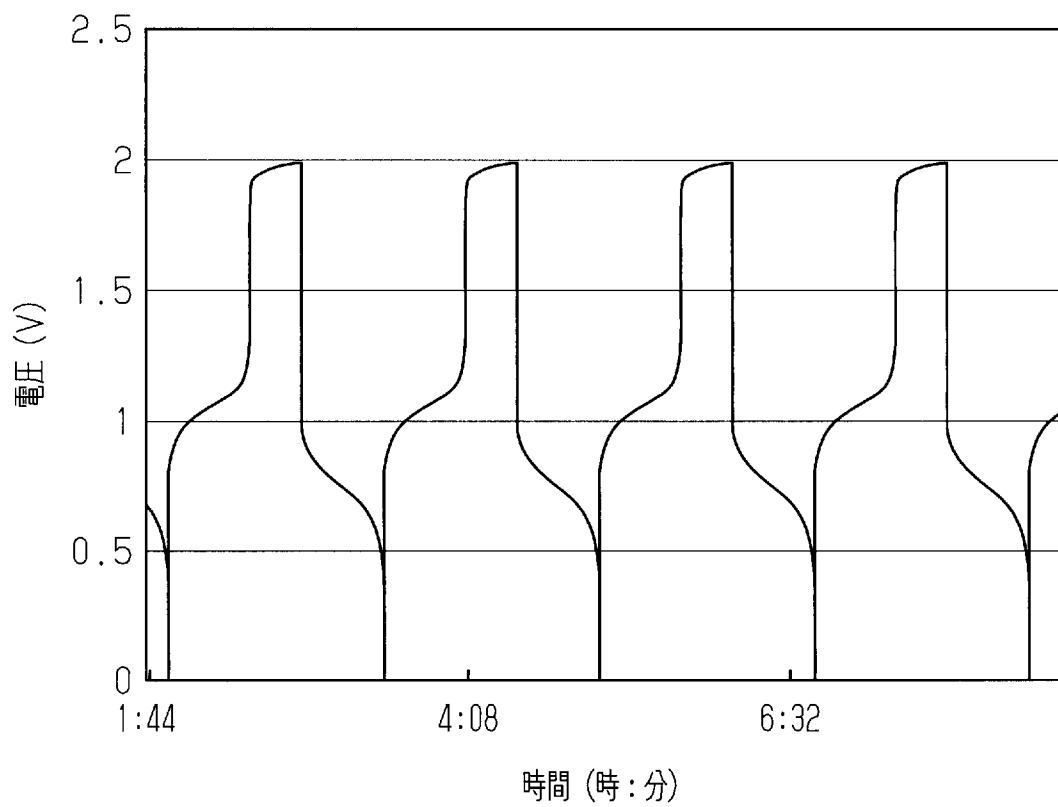
[図4]



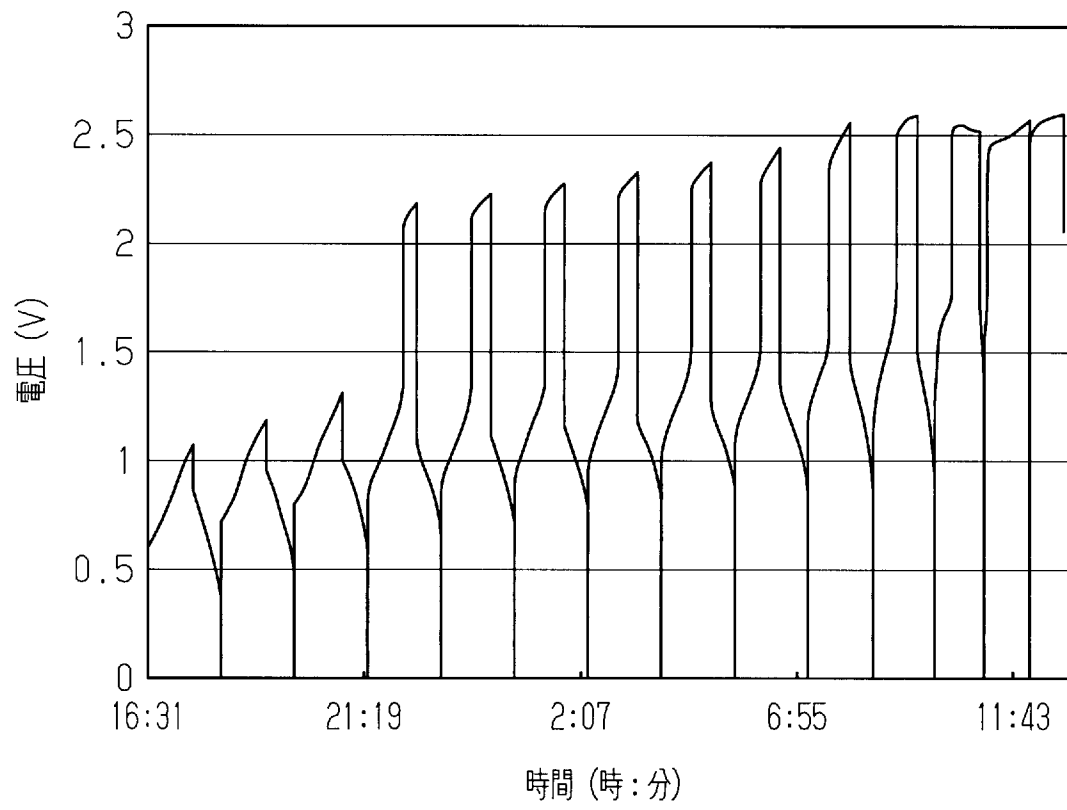
[図5]



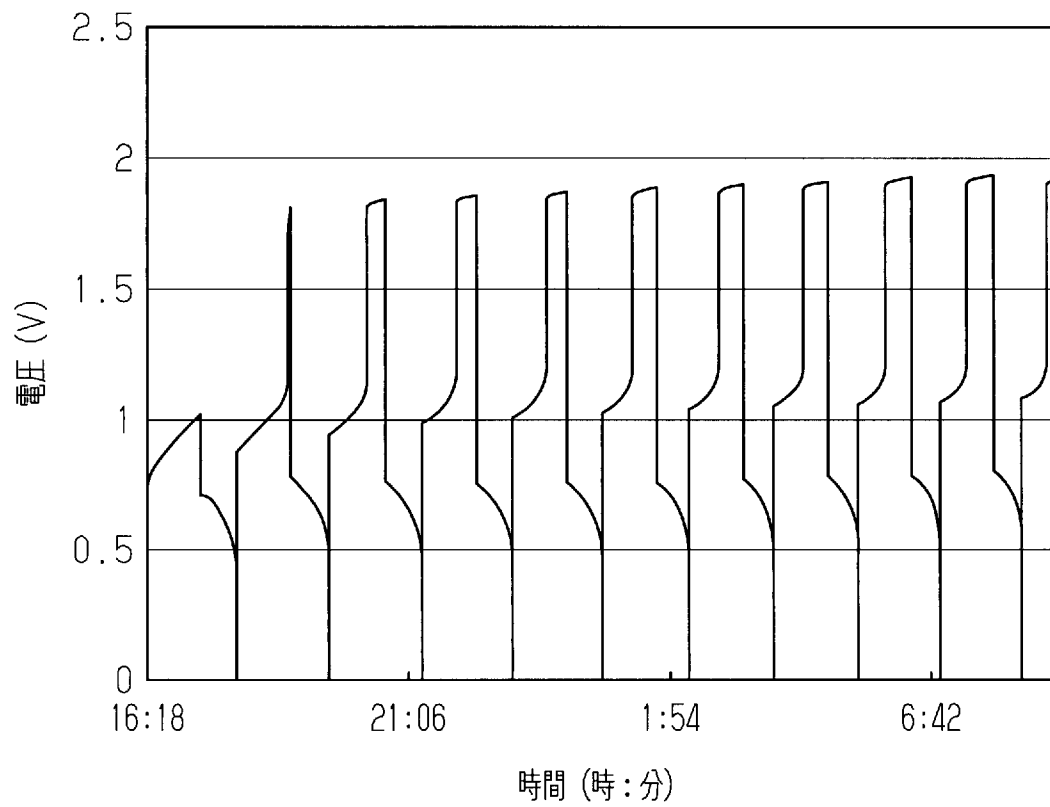
[図6]



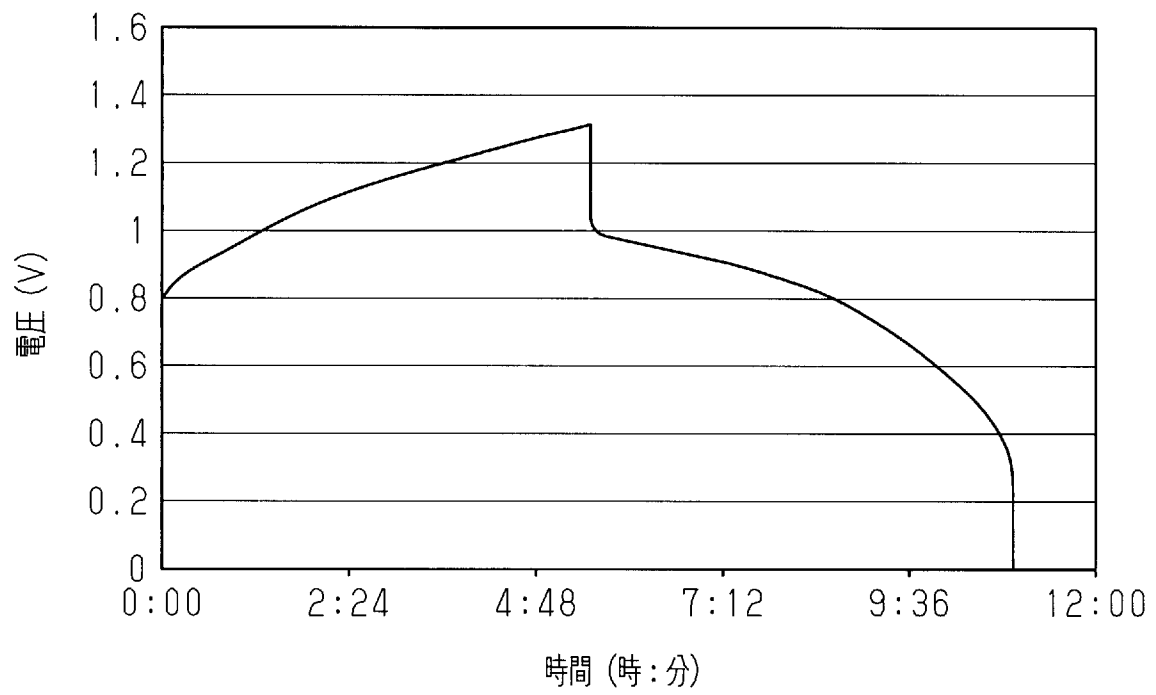
[図7]



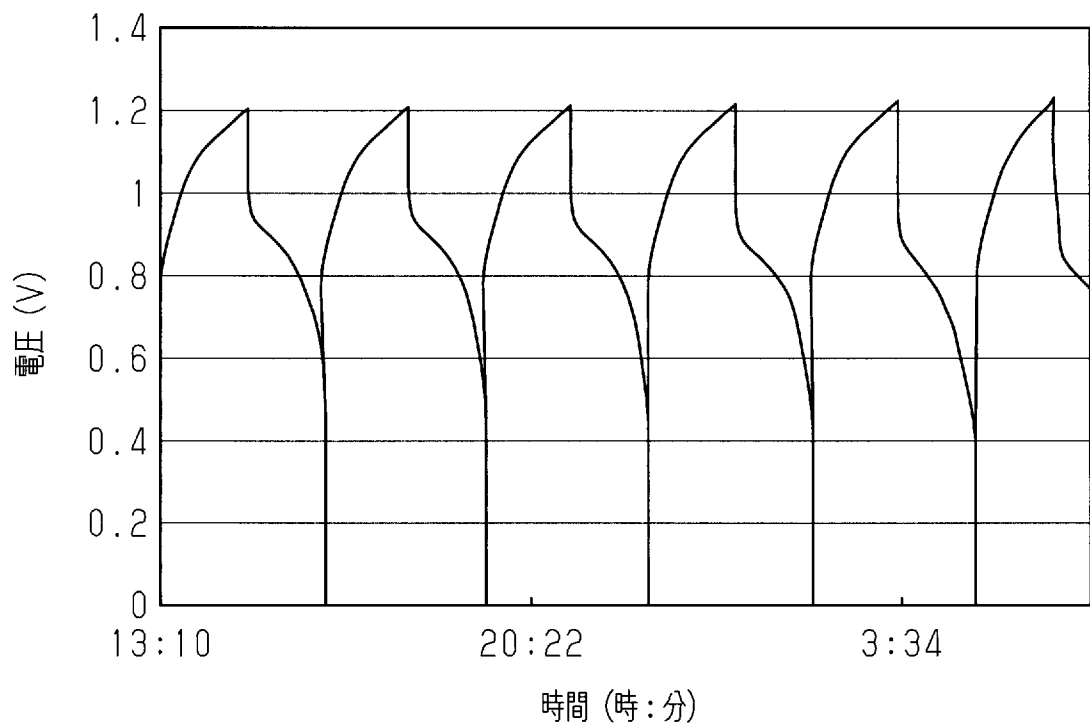
[図8]



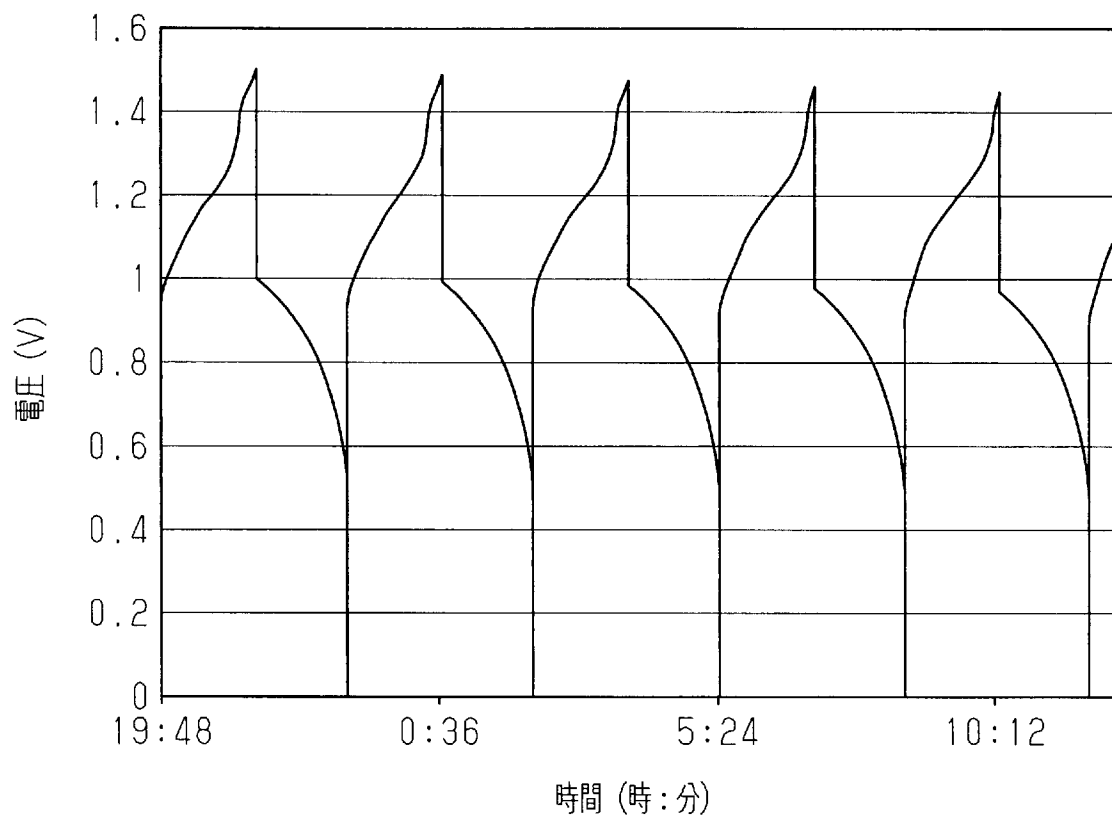
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/065233

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/18 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M8/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 57-9072 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 18 January 1982 (18.01.1982), entire text & US 4362791 A1	1-4
A	JP 56-42970 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 21 April 1981 (21.04.1981), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 62-73577 A (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 04 April 1987 (04.04.1987), entire text & US 4711828 A1	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 July, 2014 (31.07.14)

Date of mailing of the international search report
12 August, 2014 (12.08.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/065233

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/077347 A1 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 30 May 2013 (30.05.2013), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2001-93560 A (Kashima Kita Electric Power Corp.), 06 April 2001 (06.04.2001), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 62-256382 A (Hideo TSUNODA), 09 November 1987 (09.11.1987), entire text (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M8/18(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M8/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 57-9072 A（工業技術院長）1982.01.18, 全文 & US 4362791 A1	1-4
A	JP 56-42970 A（工業技術院長）1981.04.21, 全文（ファミリーなし）	1-4
A	JP 62-73577 A（バブコック日立株式会社）1987.04.04, 全文 & US 4711828 A1	1-4
A	WO 2013/077347 A1（住友電気工業株式会社）2013.05.30, 全文（ファミリーなし）	1-4

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

3 1 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

渡部 朋也

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

3 6 4 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-93560 A (鹿島北共同発電株式会社) 2001.04.06, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 62-256382 A (角田 英男) 1987.11.09, 全文 (ファミリーなし)	1-4