



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201230482 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：100114630

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 27 日

(51)Int. Cl. : **H01M8/18 (2006.01)**

(30)優先權：2010/04/27	日本	2010-102747
2010/04/27	日本	2010-102748
2010/04/27	日本	2010-102749

(71)申請人：住友電氣工業股份有限公司 (日本) SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.
(JP)

日本

(72)發明人：重松敏夫 SHIGEMATSU, TOSHIO (JP)；董雍容 DONG, YONGRONG (CN)；隈元貴浩 KUMAMOTO, TAKAHIRO (JP)

(74)代理人：林志剛

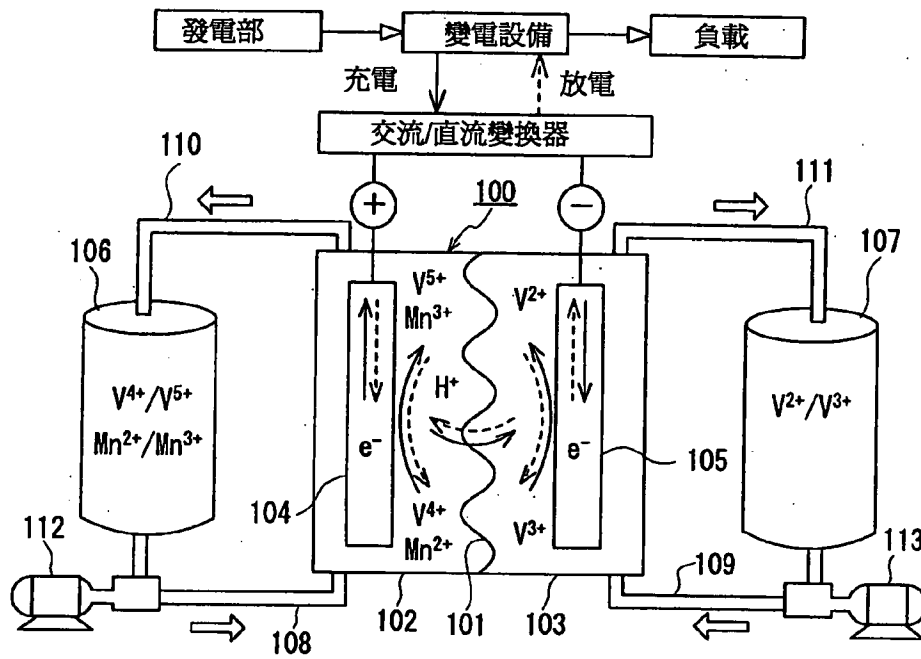
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：7 共 49 頁

(54)名稱

氧化還原液流電池

(57)摘要

提供一種能夠將能量密度提升之氧化還原液流(RF)電池。RF 電池(100)，係對於正極胞(102)、負極胞(103)分別供給正極電解液、負極電解液而進行充放電。正極電解液以及負極電解液，係均作為活性物質而包含有釩(V)離子。正極電解液以及負極電解液之至少其中一方，係更進而包含有像是錳離子一般之較 V 離子更貴的電位之金屬離子、鉻離子一般之較 V 離子更卑之電位的金屬離子之類的其他金屬離子。RF 電池(100)，就算是在將充電狀態充電至接近 100%的情況時，於充電末期中，藉由與 V 離子而一同被包含之上述其他金屬離子的被氧化或者是被還原，係能夠對於由於水的分解所導致之氧氣或者是氫氣的產生、電極之氧化劣化之類的副反應作抑制。由於係提升充電狀態並將電解液中之 V 離子的利用率提高，因此，係能夠相較於先前技術之 RF 電池而更加提升能量密度。



- 100：氧化還原液流電池
- 101：隔膜
- 102：正極胞
- 103：負極胞
- 104：正極電極
- 105：負極電極
- 106：正極電解液用之槽
- 107：負極電解液用之槽
- 108：配管
- 109：配管
- 110：配管
- 111：配管
- 112：幫浦
- 113：幫浦



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201230482 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：100114630

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 27 日

(51)Int. Cl. : **H01M8/18 (2006.01)**

(30)優先權：2010/04/27	日本	2010-102747
2010/04/27	日本	2010-102748
2010/04/27	日本	2010-102749

(71)申請人：住友電氣工業股份有限公司 (日本) SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.
(JP)

日本

(72)發明人：重松敏夫 SHIGEMATSU, TOSHIO (JP)；董雍容 DONG, YONGRONG (CN)；隈元
貴浩 KUMAMOTO, TAKAHIRO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：7 共 49 頁

(54)名稱

氧化還原液流電池

(57)摘要

提供一種能夠將能量密度提升之氧化還原液流(RF)電池。RF 電池(100)，係對於正極胞(102)、負極胞(103)分別供給正極電解液、負極電解液而進行充放電。正極電解液以及負極電解液，係均作為活性物質而包含有釩(V)離子。正極電解液以及負極電解液之至少其中一方，係更進而包含有像是錳離子一般之較 V 離子更貴的電位之金屬離子、鉻離子一般之較 V 離子更卑之電位的金屬離子之類的其他金屬離子。RF 電池(100)，就算是在將充電狀態充電至接近 100%的情況時，於充電末期中，藉由與 V 離子而一同被包含之上述其他金屬離子的被氧化或者是被還原，係能夠對於由於水的分解所導致之氧氣或者是氫氣的產生、電極之氧化劣化之類的副反應作抑制。由於係提升充電狀態並將電解液中之 V 離子的利用率提高，因此，係能夠相較於先前技術之 RF 電池而更加提升能量密度。

六、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明，係為有關於在活性物質中包含有釩離子之氧化還原液流電池者。特別是，係有關於相較於先前技術之釩氧化還原液流電池而能夠更加提升能量密度的氧化還原液流電池。

【先前技術】

近年來，作為對於地球暖化的對策，對於太陽光發電、風力發電一般之新能量的導入，係被作世界性的推廣。此些之發電輸出，由於係會被天候所影響，因此，可以預測到，若是持續大量地導入，則會產生像是成為難以對於頻率或電壓作維持之類的電力系統之運用上的問題。作為此問題之對策的其中之一，係對於設置大容量之蓄電池而謀求輸出變動之平緩化、剩餘電力之積蓄、負載平準化等一事有所期待。

作為大容量之蓄電池的其中一者，係存在有氧化還原液流電池。氧化還原液流電池，係對於在正極電極和負極電極之間而中介存在有隔膜之電池胞而分別供給正極電解液和負極電解液而進行充放電。作為上述電解液之代表性者，係利用包含有藉由氧化還原而使價數改變之水溶性的金屬離子之水溶液，並將該金屬離子作為活性物質來利用。近年來，最被廣泛檢討的形態，係為在正極以及負極之兩極的活性物質中而使用有釩（V）離子的釩氧化還原

液流電池（例如，專利文獻 1、2）。釩氧化還原液流電池，係已被實用化，且在今後之使用中亦被有所期待。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本專利第 3143568 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2003-157884 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

但是，在先前技術之釩氧化還原液流電池中，要將能量密度更進一步提升一事，係為困難。

一般而言，在電池中，係期望能夠更加提高能量密度。為了將能量密度提高，例如，係可考慮有：將電解液中之活性物質的溶解度提高，或者是將電解液之利用率（亦即是在電解液中作為活性物質而被包含之金屬離子之利用率）提高。上述之所謂利用率，係為相對於上述金屬離子之理論電池容量（Ah）的實際上所能夠使用之電池容量（放電容量），亦即是在下限之充電狀態（SOC：State Of Charge）中的電池容量和在上限之充電狀態中的電池容量，其兩者間之差。

但是，當極力提高上述利用率而進行了充電的情況時，換言之，當將充電狀態提高的情況時，於氧化還原液流電池之代表性的形態中，由於係如同上述一般而將水溶液作為電解液來利用，因此，在充電末期時，於正極處，

係會產生由於水之分解所導致的氧之產生或者是電極（特別是由碳材料所構成者）之劣化一般的副反應，於負極處，則會產生由於水之分解所導致的氫之產生一般的副反應。

上述副反應，係會造成多數的弊害，例如（1）作為電流損失（在充電時所被利用之電量（Ah）的一部份並未被利用在電池反應（價數變化）中，而是被水等之分解一般之其他反應所利用，而導致的損失）而使得電池效率降低；（2）成為使正負極之充電狀態互為相異的原因，並由於充電狀態之差異而導致可使用之電池容量縮小；（3）由於電極之劣化而導致電池壽命縮短等等。因此，在實際之電池運用中，係以在不產生上述副反應之範圍內來使用的方式，而制定有停止充電之電壓（上限充電電壓）。例如，為了抑制上述副反應，在專利文獻1中，係提案有：設為在充電結束時而使正極活性物質中之5價的V離子成為90%以下，在專利文獻2中，係提案有：以使負極活性物質中之2價的V離子成為94%以下的方式，而持續進行充電。

然而，在長期性的利用中，胞阻抗係會增加。因此，若是將停止充電之電壓從利用初始起而並不改變地來設為一定值，則會由於胞阻抗之增加而成為無法維持在利用初始時之充電狀態。故而，在歷時性而言，為了確保於特定之充電狀態，係成為要將停止充電之電壓增大。其結果，要涵蓋長期間而並不產生氧氣或氫氣地來確保高充電狀態

一事，係為困難。

從副反應之抑制的觀點來看，在現狀上，要涵蓋長期間地而將電解液中的釩離子之充電狀態設為 90%以上一事，係為困難，而並未對於釩離子作充分的使用。因此，在先前技術之釩氧化還原液流電池中，要將釩離子之利用率設為 90%以上乃至於更加提升至其以上一事，係為困難，在能量密度之提升上，係有所極限。

因此，本發明之目的，係在於提供一種能夠將能量密度提升之氧化還原液流電池。

[用以解決課題之手段]

在先前技術之釩氧化還原液流電池中，係將成為活性物質之金屬離子設為僅有釩離子。相對於此，本發明者們，係得到了下述一般之令人驚嘆的知識，亦即是，藉由在將釩離子作為活性物質而包含之電解液中，與釩離子一同地而包含例如錳（Mn）離子一般之具備有較正極側的釩離子而更貴之氧化還原電位（以下，單純稱作電位）的金屬離子、或者是例如鉻（Cr）離子一般之具備有較負極側之釩離子而更卑之電位的金屬離子，相較於先前技術之釩氧化還原液流電池，係能夠將釩離子之利用率大幅度的提升。其理由，可以推測係如同下述一般。

在使用有將釩離子作為活性物質而包含之電解液的氧化還原液流電池中，若是進行充電，則在各極處係會產生以下之反應。亦對於在產生各極之反應時的標準電位作展

示。

充電（正極）： $V^{4+} \rightarrow V^{5+} + e^-$ 電位：約 1.0V (V^{4+}/V^{5+})

充電（負極）： $V^{3+} + e^- \rightarrow V^{2+}$ 電位：約 -0.26V (V^{3+}/V^{2+})

又，在充電末期時，係會有產生下述一般之副反應的情況。於此，係亦對於在利用有由碳材料所構成之電極的情況時之產生各反應時的標準電位作展示。

充電（正極） $H_2O \rightarrow (1/2)O_2 + 2H^+ + 2e^-$

電位：約 1.2V (實際之電位：約 2.0V)

C（碳） + $O_2 \rightarrow CO_2 + 4e^-$

電位：約 1.2V (實際之電位：約 2.0V)

充電（負極） $H^+ + e^- \rightarrow (1/2)H_2$

電位：約 0V (實際之電位：約 -0.5V)

在實際之運轉中，依存於所使用之電極材料的過電壓係為必要，在正極側處之實際的副反應時之電位，係有成為較標準值而更貴的傾向。例如，當電極材料為碳材料的情況時，在碳起反應時或者是水分解時的電位，係為約 2V 左右，而較在正極處所產生之電池反應時的電位：約 1V 更高。故而，在正極處，於充電時，雖然如同上述一般主要為產生釩離子之氧化反應 ($V^{4+} \rightarrow V^{5+}$)，但是，若是在充電末期充電電壓變高而正極之電位成為更貴，則可能會與上述釩離子之氧化一同地而產生有氧氣之發生或者是電極（碳）之氧化劣化。又，起因於此副反應，亦會導致電池特性之劣化。

又，在實際的運轉中，在負極側處之實際的副反應時

之電位，係會有依存於所使用之電極材料而成爲較標準值更卑的情況。例如，當電極材料爲碳材料的情況時，由於氫之過電壓係爲大，因此，在產生氫時的電位，係成爲約 -0.5V 左右，而成爲較在負極處所產生之電池反應時的電位：約 -0.26V 更卑之電位。故而，在負極處，於充電時，雖然如同上述一般主要爲產生釩離子之還原反應 ($\text{V}^{3+} \rightarrow \text{V}^{2+}$)，但是，若是在充電末期充電電壓變高而負極之電位成爲更卑，則可能會與上述釩離子之還原反應一同地而產生有氫氣。

相對於此，對於在正極電解液中，除了添加釩離子以外，亦包含有較釩離子而電位爲更貴之金屬離子的情況作考慮。例如， $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 之電位，係爲約 1.5V ，而較 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 之電位（約 1.0V ）更貴，但是，相較於上述之產生有由於水的分解所導致之氧氣的產生或者是電極的氧化一般之正極側的副反應時之實際的電位（約 2V ），係存在於更卑之側。因此，例如，當含有 2 價之錳離子 (Mn^{2+}) 的情況時，在產生上述氧氣之發生等的正極側之副反應之前，首先，會成爲產生 Mn^{2+} 之氧化反應。亦即是，在充電末期中，與身爲電池之主反應的 V^{4+} 之氧化反應一同地， Mn^{2+} 之氧化反應亦會作爲電池反應之一部分而發生。藉由發生此一與釩離子相異之金屬離子的氧化反應，係能夠對於上述正極側之副反應作抑制。

或者是，亦可對於在負極電解液中，除了添加釩離子以外，亦包含有較釩離子而電位爲更卑之金屬離子的情況

作考慮。例如， $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ 之電位，係為約 -0.42V ，而較 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ 之電位（約 -0.26V ）更卑，但是，相較於上述之產生有氫氣的發生一般之負極側的副反應時之實際的電位（約 -0.5V ），係存在於更貴之側。因此，例如，當含有 3 價之鉻離子（ Cr^{3+} ）的情況時，在產生上述的負極側之副反應之前，首先，會成為產生 Cr^{3+} 之還原反應。亦即是，在充電末期中，與身為電池之主反應的 V^{3+} 之還原反應一同地， Cr^{3+} 之還原反應亦會作為電池反應之一部分而發生。藉由發生此一與鈮離子相異之金屬離子的還原反應，係能夠對於上述負極側之副反應作抑制。

藉由如同上述一般地在正極電解液中與鈮離子一同地而包含有具備較鈮離子更貴之電位的金屬離子、或者是在負極電解液中與鈮離子一同地而包含有具備較鈮離子更卑之電位的金屬離子，例如，就算是在進行了正極以及負極之各極的電解液之充電狀態超過了 90%之充電的情況時，亦難以產生上述之副反應，或者是實質性地不會產生。故而，在包含有上述金屬離子的形態中，相較於先前技術之鈮氧化還原液流電池，可以想見，係能夠將電解液中之鈮離子反覆安定地且充分地作利用。藉由如此這般地提高鈮離子之利用率，係能夠將能量密度提升。本發明，係為根據上述知識所得者。

本發明，係有關於對於電池胞供給正極電解液以及負極電解液並進行充放電的氧化還原液流電池。上述正極電解液以及上述負極電解液，係均包含有鈮離子。進而，上

述正極電解液以及上述負極電解液之至少其中一方，係更進而包含有電位較釩離子貴之金屬離子以及電位較釩離子卑之金屬離子的至少其中一方。

具備有上述構成之本發明的氧化還原液流電池，就算是在將正極以及負極中之至少其中一方之極的電解液之充電狀態一直充電到了接近 100% 的情況時，亦能夠對於充電末期之副反應作抑制。具體而言，例如，在正極側處，藉由被與釩離子一同包含之其他的金屬離子（具體而言，較正極側之釩離子而電位更貴之金屬離子）之氧化，能夠對於上述之起因於水之分解所造成的氧氣之發生或者是電極之氧化劣化之類的副反應作抑制，例如，在負極側處，藉由被與釩離子一同包含之其他的金屬離子（具體而言，較負極側之釩離子而電位更卑之金屬離子）之還原，能夠對於上述的氫氣之發生之類的副反應作抑制。因此，相較於先前技術之會由於在充電末期中所產生的副反應而使充電狀態頂多只能提高到 90% 左右的氧化還原液流電池，在本發明之氧化還原液流電池中，係能夠將至少其中一方之極的電解液之充電狀態提高至接近 100%。藉由如此這般地將充電狀態提高，由於係能夠將電解液中之釩離子的利用率提高，因此，本發明之氧化還原液流電池，係能夠相較於先前技術而更加提升能量密度。

又，本發明之氧化還原液流電池，由於係能夠如同上述一般地而抑制副反應，因此，亦能夠有效地對於伴隨著副反應所導致之各種的問題（電池效率之降低、電池容量

之降低、短壽命化)作抑制。故而，本發明之氧化還原液流電池，不但電池特性係為優良，且耐久性亦為高，因此，係能夠涵蓋長期間地而確保高信賴性。

作為本發明之代表性形態，係可列舉出以下之形態。以下之各形態，係藉由至少在正極電解液中存在有較釩離子而電位更貴之金屬離子、或者是至少在負極電解液中存在有較釩離子而電位更卑之金屬離子，來如同上述一般地而有效地對於充電末期中之副反應作抑制，並將釩離子之利用率提高。

(1) 至少正極電解液為包含有釩離子和較釩離子而電位更貴之金屬離子，負極電解液係包含有釩離子之形態；

(2) 正極電解液以及負極電解液之雙方均為包含有釩離子和較釩離子而電位更貴之金屬離子之形態；

(3) 至少正極電解液為包含有釩離子和較釩離子而電位更貴之金屬離子以及較釩離子而電位更卑之金屬離子，負極電解液係包含有釩離子之形態；

(4) 至少正極電解液為包含有釩離子和較釩離子而電位更貴之金屬離子以及較釩離子而電位更卑之金屬離子，至少負極電解液為包含有釩離子和較釩離子而電位更貴之金屬離子之形態；

(5) 正極電解液係包含有釩離子，至少負極電解液係包含有釩離子和較釩離子而電位更卑之金屬離子之形態；

(6) 正極電解液以及負極電解液之雙方均為包含有釩離子和較釩離子而電位更卑之金屬離子之形態；

(7) 正極電解液係，至少負極電解液為包含有釩離子和較釩離子而電位更貴之金屬離子以及較釩離子而電位更卑之金屬離子之形態；

(8) 至少正極電解液為包含有釩離子和較釩離子而電位更卑之金屬離子，至少負極電解液為包含有釩離子和較釩離子而電位更貴之金屬離子以及較釩離子而電位更卑之金屬離子之形態。

特別是，若是成為至少前述正極電解液係更進而包含有電位較釩離子貴之金屬離子，並且至少前述負極電解液係更進而包含有電位較釩離子卑之金屬離子的形態，則係能夠更有效地對於上述之在充電末期中的副反應作抑制，並能夠更進而提高釩離子之利用率，而為理想。在此形態中，亦同樣的，係可設為在正極電解液中而更進而包含有電位較釩離子更卑之金屬離子的形態、或者是在負極電解液中而更進而包含有電位較釩離子更貴之金屬離子的形態。

除此之外，係可設為使正極以及負極之兩極的電解液之雙方均為包含有釩離子和電位較釩離子更貴之金屬離子以及電位較釩離子更卑之金屬離子的形態，作為代表性形態，係可將兩極之電解液中的金屬離子種類設為相同之形態。在兩極之電解液中的金屬離子種類為相同的形態或者是上述之金屬離子種類為重複的形態中，係可得到下述之

特殊的效果：（1）藉由使正極電解液中之電位為貴的金屬離子或者是負極電解液中之電位為卑的金屬離子移動至對極處並使在各極中之原本起反應的金屬離子相對性地減少，係能夠有效地避免（或者是降低）對於副反應作抑制之效果變差的情況；（2）就算是在伴隨著充放電而產生歷時性之液體移動（其中一方之極的電解液移動至另外一方之極處的現象）並使兩極之電解液的液量產生有參差不均的情況時，亦能夠藉由將兩極之電解液混合，來容易地校正上述之參差不均；（3）電解液之製造性係為優良。另外，在此一金屬離子種類為相同的形態或者是上述之金屬離子種類為重複的形態中，存在於負極電解液中之電位較釩離子更貴的金屬離子以及存在於正極電解液中之電位較釩離子更卑的金屬離子，主要係為了使兩極之電解液的金屬離子種類重複所存在者，而並不作為活性物質來積極地起作用。因此，負極電解液中之電位為貴的金屬離子之濃度和正極電解液中之電位為貴的金屬離子之濃度、或者是正極電解液中之電位為卑的金屬離子之濃度和負極電解液中之電位為卑的金屬離子之濃度，雖然亦可設為互為相異，但是，若是設為相等，則係容易得到上述之（1）～（3）的效果。

上述電位為貴之金屬離子或者是上述電位為卑之金屬離子，較理想，係均為與釩離子相同之水溶性者，或者是會溶解在酸水溶液中者。電位為貴之金屬離子，較理想，係為存在於較正極側之產生副反應時的實際之電位（約

2V) 更卑側者。電位為卑之金屬離子，較理想，係為存在於較負極側之產生副反應時的實際之電位（約 -0.5V）更貴側者。

上述電位為貴之金屬離子，例如，係可列舉出從錳（Mn）離子、鉛（Pb）離子、鈾（Ce）離子以及鈷（Co）離子中所選擇之至少一種的金屬離子。上述金屬離子之標準電位，係為 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$: 約 1.5V、 $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{4+}$: 約 1.62V、 $\text{Pb}^{2+}/\text{PbO}_2$: 約 1.69V、 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$: 約 1.7V、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$: 約 1.82V，而為較正極側之釩離子： $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 的電位（約 1.0V）更貴，並且為較上述之正極側的副反應之電位（約 2V）更卑。正極以及負極之各極的電解液，係可設為除了釩離子以外更包含有 1 種之上述電位為貴的金屬離子之形態、或者是設為除了釩離子以外而更將電位相異之複數種類的電位為貴之金屬離子作組合而包含的形態。

上述電位為卑之金屬離子，例如，係可列舉出鉻離子以及鋅離子之至少一種的金屬離子。鉻之標準電位，係為 $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$: 約 -0.42V，而較負極側之釩離子： $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ 之電位（約 -0.26V）更卑，但是，相較於上述之負極側的副反應之電位（約 -0.5V），係為更貴。另一方面，鋅之標準電位，係為 Zn^{2+}/Zn （金屬）：約 -0.76V，而較 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ 之電位（約 -0.26V）更卑，並且，係較上述之負極側的副反應之電位更卑。但是，鋅之氫過電壓係為充分大，而能夠使電池反應產生。正極以及負極之各極的電解液，係可設

爲除了鈳離子以外更包含有 1 種之上述電位爲卑的金屬離子之形態、或者是設爲除了鈳離子以外而更將電位相異之複數種類的電位爲卑之金屬離子作組合而包含的形態。

作爲上述金屬離子，若是利用能夠進行可逆之氧化還原反應，而至少作爲正極活性物質或者是負極活性物質來起作用者，則在實用上，係能夠將爲了儲存特定之電力量（kWh）所必要的鈳離子之量降低。故而，於此情況，可以期待有下述之效果：亦即是，係能夠使在活性物質中所使用之金屬離子安定，並更低價地來供給。本發明者們，係得到了下述之知識：亦即是，藉由 Mn^{2+} 之氧化反應所產生的 Mn^{3+} ，係會在硫酸溶液中而可逆地進行氧化還原反應，亦即是，在充電時而被氧化之 Mn^{3+} ，係在放電時被利用於電池之放電反應（ $\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ ）中，而能夠除了鈳離子之外，亦將錳離子作爲活性物質而反覆使用。又，錳離子，在上述之金屬離子中，其溶解性係爲優良者。上述之鉻離子或鋅離子，係在硫酸溶液中而可逆地進行氧化還原反應。亦即是，在充電時而被還原之 Cr^{2+} 或者是 Zn （金屬），係在放電時被利用在電池之放電反應（ $\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{e}^-$ 、 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ ）中，而能夠作爲活性物質來反覆使用。故而，上述電位爲貴之金屬離子，係以包含錳離子爲理想，上述電位爲卑之金屬離子，係以包含有鉻離子或鋅離子爲理想。

當作爲上述電位爲貴之金屬離子而含有錳離子的情況時，作爲更具體之形態，係可列舉出包含有 2 價之錳離子

以及 3 價之錳離子的至少一種之錳離子的形態。藉由含有上述之任一種的錳離子，在放電時係存在有 2 價之錳離子 (Mn^{2+})，在充電時係存在有 3 價之錳離子 (Mn^{3+})，藉由充電放電之反覆進行，係成為存在有 2 種錳離子的形態。

當身為如同上述一般之包含有錳離子之電解液的情況時，在實際之運轉中，可以想見會依存於充電狀態而存在有 4 價之錳離子。故而，作為本發明之其中一種形態，包含有上述電位為貴之金屬離子的電解液，係可列舉出包含有 2 價之錳離子以及 3 價之錳離子的至少一種之錳離子、和 4 價之錳的形態。於此， Mn^{3+} 係並不安定，在錳離子之水溶液中，係可能會發生有產生 Mn^{2+} (2 價) 以及 MnO_2 (4 價) 之不均化反應的情形。在本發明者們作了調查後，係認為，雖然能夠將藉由不均化反應所產生了的 4 價之錳，考慮為 MnO_2 ，但是，可以想見到，此 MnO_2 係並非全部為固體之析出物，而會有至少一部份如同溶解在電解液中一般地而以安定之狀態來存在的情況。在此電解液中浮游之 MnO_2 ，在放電時，作為 2 電子反應，係被還原 (放電) 為 Mn^{2+} ，亦即是， MnO_2 係作為活性物質而起作用，並能夠反覆使用，藉由此，係對於電池容量之增加有所助益。故而，在本發明中，係容許 4 價之錳的存在。另外，當希望對於由不均化反應所導致之 MnO_2 的析出作抑制的情況時，例如，係可列舉出：以使正極錳之充電狀態成為 90% 以下、較理想為 70% 的方式來運轉，或者是當電解液之溶媒為酸之水溶液的情況時，將電解液之酸濃度

（例如硫酸濃度）提高。

當作為上述電位為卑之金屬離子而含有鉻離子的情況時，作為更具體之形態，係可列舉出包含有 2 價之鉻離子以及 3 價之鉻離子的至少一種之鉻離子的形態。藉由含有上述之任一種的鉻離子，在放電時係存在有 3 價之鉻離子 (Cr^{3+})，在充電時係存在有 2 價之鉻離子 (Cr^{2+})，藉由充放電之反覆進行，係成為存在有 2 種鉻離子的形態。鉻由於係在溶液中恆常作為離子而安定存在，因此，係易於處理。

作為本發明之其中一種形態，係可列舉出：在上述包含有電位為貴之金屬離子的電解液中之該電位為貴之金屬離子的合計濃度、以及在上述包含有電位為卑之金屬離子的電解液中之該電位為卑之金屬離子的合計濃度，其兩者中之至少其中一方的合計濃度為 0.1M 以上 5M 以下的形態（M 係為莫耳濃度）。更具體而言，係可列舉出：當正極電解液包含有上述電位為貴之金屬離子的情況時，此電位為貴之金屬離子的合計濃度為 0.1M 以上 5M 以下之形態、當負極電解液包含有上述電位為卑之金屬離子的情況時，此電位為卑之金屬離子的合計濃度為 0.1M 以上 5M 以下之形態、當正極電解液包含有上述電位為貴之金屬離子，且負極電解液包含有上述電位為卑之金屬離子的情況時，此電位為貴之金屬離子的合計濃度以及此電位為卑之金屬離子的合計濃度分別為 0.1M 以上 5M 以下之形態。

若是在正極以及負極之各極的電解液中所存在之電位

為貴之金屬離子的合計濃度或者是電位為卑之金屬離子的合計濃度為未滿 0.1M，則係難以充分地產生該金屬離子之氧化反應或還原反應，而難以經由此氧化反應或還原反應來得到上述之對副反應作抑制的效果。其結果，係成為難以將能量密度充分地提升。上述之金屬離子的合計濃度，均係為若是越高則越能夠得到上述副反應之抑制效果或者是能量密度之增大，但是，隨著金屬離子之增加，會有釩離子之溶解度降低的傾向。若是上述之金屬離子的合計濃度均為 1M 以下，更進而均為 0.5M 以下，則係能夠得到上述副反應之抑制效果，並且亦能夠充分地確保釩離子之溶解度。又，當如同上述一般電解液之溶媒係為酸的水溶液，並包含有錳離子的情況時，藉由將電解液之酸濃度作某種程度的提高，係能夠抑制 MnO_2 之析出，但是，隨著酸濃度之上升，會導致金屬離子之溶解度的降低。因此，上述各極之金屬離子的合計濃度之上限，均係可考慮為 5M。

作為本發明之其中一種形態，係可列舉出上述正極電解液以及上述負極電解液之雙方均為包含有硫酸負離子 (SO_4^{2-}) 的形態。

在正極以及負極之兩極的電解液之溶媒中，係可合適地使用包含有硫酸負離子 (SO_4^{2-})、磷酸負離子 (PO_4^{3-}) 以及硝酸負離子 (NO_3^-) 之至少一種的水溶液。此些之酸水溶液，係可期待有下述之複數的效果：(1) 亦有能夠得到使電解液中之釩離子或者是上述金屬離子的安定性

之提升或者是反應性之提升、溶解度之提升的情形；
（2）離子傳導度係為高，電池之內部電阻係變小；（3）與利用有鹽酸（HCl）的情況相異，係不會產生氯氣。特別是，在包含有硫酸負離子（ SO_4^{2-} ）的形態中，相較於包含有磷酸負離子或者是硝酸負離子的情況，由於係能夠將釩離子或者是上述金屬離子之安定性提升，故為理想。為了使上述兩極之電解液包含有硫酸負離子，例如，係可列舉出對於包含有釩離子或者是上述金屬離子之硫酸鹽作利用的情況。

作為本發明之其中一種形態，係可列舉出上述正極電解液以及上述負極電解液之溶媒為 H_2SO_4 之水溶液的形態。此時，正極以及負極之兩極的電解液之硫酸濃度，係均以 5M 以下為理想。

若是除了如同上述一般地使用硫酸鹽之外，亦將電解液之溶媒設為 H_2SO_4 之水溶液（硫酸水溶液），則係能夠謀求如同上述一般之釩離子或者是金屬離子之安定性的提升或反應性的提升、內部電阻之降低等。但是，若是硫酸濃度過高，則由於會有起因於硫酸負離子之存在而導致釩離子或者是錳離子、鉻離子等之金屬離子的溶解度降低或者是導致電解液的黏度增加之虞，因此，硫酸濃度，係以 5M 以下為理想，又以 1M~4M 為易於利用，又以 1M~3M 為更理想。

作為本發明之其中一種形態，係可列舉出以使上述正極電解液之充電狀態以及上述負極電解液之中電狀態的至

少其中一方成為超過 90%的方式來運轉的形態。更具體而言，本發明之氧化還原液流電池，較理想，係以使正極電解液以及負極電解液中之包含有上述電位為貴的金屬離子以及上述電位為卑之金屬離子的至少其中一方之金屬離子的極之電解液的充電狀態成為超過 90%的方式來運轉。

在本發明中，藉由在正極電解液中除了釩離子以外，亦包含有電位較釩離子更貴之金屬離子，或者是在負極電解液中除了釩離子以外，亦包含有電位較釩離子更卑之金屬離子，就算是充電至使充電狀態超過 90%，亦能夠如同上述一般對於副反應作抑制。藉由如此這般地提高充電狀態，係能夠有效地將釩離子之利用率提升。特別是，當在正極電解液中包含有上述電位為貴之金屬離子，並且在負極電解液中包含有上述電位為卑之金屬離子的形態中，藉由將正極以及負極之兩極的電解液之雙方的充電狀態均提高至超過 90%，能夠期待有將釩離子之利用率更有效的提高之效果。

[發明之效果]

本發明之氧化還原液流電池，係能夠將能量密度提升。

【實施方式】

以下，參考圖 1～圖 3，對於具備有實施形態 1～3 之氧化還原液流電池的電池系統之概要作說明。於圖 1～圖

3 中，同一符號係代表相同名稱之物。於圖 1～3 中所示之釩離子以外的金屬離子，係為例示。又，於圖 1～圖 3 中，實線箭頭係代表充電，虛線箭頭係代表放電。

實施形態 1～實施形態 3 之氧化還原液流電池 100 的基本性構成，由於係為相同，因此，係參考圖 1 而對於基本之構成作說明。氧化還原液流電池 100，作為代表性者，係透過交流／直流變換器，而被與發電部（例如，太陽光發電機、風力發電機、或其他之一般的發電廠等）和電力系統或者是需要者等之負載作連接，並將發電部作為電力供給源來進行充電，且將負載作為電力提供對象來進行放電。在進行上述充放電時，係建構具備有氧化還原液流電池 100 和使電解液在此電池 100 中循環之循環機構（槽、配管、幫浦）的下述之電池系統。

氧化還原液流電池 100，係具備有：內藏正極電極 104 之正極胞 102、和內藏負極電極 105 之負極胞 103、和將兩胞 102、103 分離並且適宜地使離子透過之隔膜 101。在正極胞 102 處，係透過配管 108、110 而被連接有正極電解液用之槽 106。在負極胞 103 處，係透過配管 109、111 而被連接有負極電解液用之槽 107。在配管 108、109 處，係具備有用以使各極之電解液循環的幫浦 112、113。氧化還原液流電池 100，係利用配管 108～111、幫浦 112、113，來對於正極胞 102（正極電極 104）、負極胞 103（負極電極 105）分別循環供給槽 106 之正極電解液、槽 107 之負極電解液，並伴隨著各極之電

解液中的成爲活性物質之金屬離子的價數變化反應來進行充放電。

氧化還原液流電池 100，作爲代表性者，係利用有將上述胞 102、103 作了複數層積的被稱爲胞堆疊之形態。上述胞 102、103，作爲代表性之構成，係具備有：於其中一面處配置正極電極 104 並於另外一面處配置負極電極 105 之雙極板（未圖示）；和供給電解液之供液孔以及排出電解液之排液孔，並且使用有具備被形成在上述雙極板之外周處的框體（未圖示）之胞框。藉由將複數之胞框作層積，上述供液孔以及排液孔係構成電解液之流路，此流路係被與配管 108～111 適宜作連接。胞堆疊，係將胞框、正極電極 104、隔膜 101、負極電極 105、胞框、…依序反覆層積，而構成之。另外，氧化還原液流電池系統之基本構成，係可適宜利用週知之構成。

在實施形態 1 之氧化還原液流電池中，上述正極電解液以及上述負極電解液之雙方均係含有釩離子，並且，上述正極電解液，係除了釩離子之外，更進而包含有電位較釩離子更貴之金屬離子（在圖 1 中，作爲一例，係展示錳離子）。

在實施形態 2 之氧化還原液流電池中，上述正極電解液以及上述負極電解液之雙方均係含有釩離子，並且，上述正極電解液，係除了釩離子之外，更進而包含有電位較釩離子更貴之金屬離子（在圖 2 中，作爲一例，係展示錳離子），上述負極電解液，係除了釩離子之外，更進而包

含有電位較釩離子更卑之金屬離子（在圖 2 中，作為一例，係展示鉻離子）。

在實施形態 3 之氧化還原液流電池中，上述正極電解液以及上述負極電解液之雙方均係含有釩離子，並且，上述負極電解液，係除了釩離子之外，更進而包含有電位較釩離子更卑之金屬離子（在圖 3 中，作為一例，係展示鉻離子）。

以下，列舉出試驗例而作具體說明。在以下之各試驗例中，作為基本性構成，係建構出圖 1～圖 3 中所示之氧化還原液流電池系統，並在正極以及負極之兩極中準備包含有釩離子之各種的電解液，而在各種條件下進行了充放電。

〔試驗例 1〕

作為實施形態 1 之實施例系統，係準備下述構成。

（電解液）

作為正極電解液，在硫酸濃度為 2.6M 之硫酸水溶液（ $\text{H}_2\text{SO}_4\text{aq}$ ）中，使硫酸鹽：硫酸釩（4 價）以及硫酸錳（2 價）溶解，並製作出 6ml（6cc）的釩離子（4 價）之濃度為 1.65M，錳離子（2 價）之濃度為 0.5M 的電解液。

作為正極電解液，在硫酸濃度為 1.75M 之硫酸水溶液（ $\text{H}_2\text{SO}_4\text{aq}$ ）中，使硫酸鹽：硫酸釩（3 價）溶解，並製

作出 9ml (9cc) 的鈳離子 (3 價) 之濃度為 1.7M 的電解液。藉由使負極電解液之量成為較正極電解液之量更多，而設為在充電時會使正極側之電池反應 (不僅是鈳離子之氧化反應，而亦包含有錳離子之氧化反應) 充分地進行 (關於此點，在後述之試驗例 2 中，亦為相同) 。

(其他之構成零件)

在正極以及負極之各極的電極處，係使用有碳帶，在隔膜處，係使用有離子交換膜。電極或隔膜之構成材料，係能夠適宜作選擇。由碳帶所構成之電極，係有著下述之效果：(1) 在正極側係難以產生氧氣，在負極側係難以產生氫氣；(2) 表面積為大；(3) 電解液之流通性為優良。離子交換膜，係具備有下述之效果：(1) 對身為各極之活性物質的金屬離子之隔離性為優良；(2) H^+ 離子 (電池內部之電荷擔體) 之透過性為優良。

而後，在此試驗例 1 中，係製作電極之面積為 9cm^2 的小型之單胞電池，並使用準備了的上述各極之電解液，來以電流：630mA (電流密度： $70\text{mA}/\text{cm}^2$) 的定電流來進行了充電。更具體而言，係一直充電至正極電解液之鈳離子的充電狀態 (SOC) 相當於 124% 的時間點為止。上述充電狀態，係為將僅把鈳離子作為活性物質的情況設為 100 時之數值，該充電狀態超過 100% 一事，係代表除了鈳離子之充電狀態係為略 100% 以外， Mn^{2+} 亦係變化為 Mn^{3+} (或者是 4 價之錳) 而被作充電。之後，切換為放電

並進行放電，且進而藉由與上述相同之充電條件來反覆進行充放電。於圖 4 中，係對於充放電之循環時間和電池之電壓之間的關係作展示。

作為比較系統，係建構了全鈳氧化還原液流電池系統。比較系統之基本性構成，係與上述之實施例系統相同，除了在電解液以及運轉條件上有所相異之外，係與上述之實施例系統相同。在此試驗例 1 中，作為正極電解液以及負極電解液，係製作成：正極為在硫酸濃度 2.6M 之硫酸水溶液（ $\text{H}_2\text{SO}_4\text{aq}$ ）中，使硫酸鈳（4 價）溶解，負極為在硫酸濃度 1.75M 之硫酸水溶液（ $\text{H}_2\text{SO}_4\text{aq}$ ）中，使硫酸鈳（3 價）溶解，且正極：鈳離子（4 價）之濃度、負極：鈳離子（3 價）之濃度均為 1.7M 的全鈳電解液。

而，在比較系統（I）中，係製作電極之面積為 9cm^2 的小型之單胞電池，並對於正極以及負極而分別使用 10ml（10cc）之所準備了的上述全鈳電解液，來以電流：540mA（電流密度：60mA/cm²）的定電流來進行了充電。又，在比較系統（I）中，就算是正極電解液中之鈳離子的充電狀態超過了 100% 相當，亦仍持續進行一段時間之充電。於圖 6 中，係對於比較系統（I）之充電時間和電池之電壓之間的關係作展示。

另一方面，在比較系統（II）中，除了使電解液量以及運轉條件成為與上述比較系統（I）相異以外，於其他之點係為相同。具體而言，係對於正極以及負極而分別使用 7ml（7cc）之所準備了的上述全鈳電解液，並以電

流：630mA（電流密度：70mA/cm²）的定電流來進行了充電。而，在比較系統（Ⅱ）中，係在電壓成爲了 1.6V 的時間點（鈎離子之充電狀態：78%）處，而停止充電，並切換爲放電，以下，係同樣的反覆進行充放電。於圖 7 中，係對於比較系統（Ⅱ）的充放電之循環時間和電池之電壓之間的關係作展示。

其結果，在比較系統（Ⅰ）中，如同圖 6 中所示一般，電壓係從 1.6V 附近起而急遽上升至 2.6V 以上。在更進而持續進行充電後，在正極處係觀察到氧氣之產生，在負極處係觀察到氫氣之產生。在從此種狀態起而進行放電並進而以相同之條件（充電：一直進行至充電狀態超過 100% 爲止）來反覆進行了數次的充放電後，電池之內部電阻係逐漸地增加，且亦觀察到電池容量之減少的傾向。在試驗結束後，將胞解體，而觀察到了構成正極電極之碳材料的氧化劣化。

另一方面，在比較系統（Ⅱ）中，藉由將充電之上限電壓設爲了 1.6V，係並未觀察到氧氣或者是氫氣的產生。又，雖然反覆進行了數次之充放電，但是，係並未觀察到電池之內部電阻的增加或者是電池容量之降低，而能夠反覆地進行安定的動作。但是，在比較系統（Ⅱ）中，實際所能夠作利用之電池容量，相對於理論容量（從鈎離子濃度：1.7M、7ml、630mA 而換算成放電時間後之值）：30.4 分鐘，係僅爲 20.4 分鐘，鈎離子之利用率，係爲 67%（≤90%）。

另一方面，在實施例系統中，如同圖 4 中所示一般，從 1.6V 附近起，雖然係觀察到電壓之上升，但是，此一上升係並非為急遽，而為較比較系統（I）更加平緩。又，根據從電壓成為 1.6V 以上起的電壓特性，可以觀察到：在充電時，於正極處，係產生有釩離子之更進一步的氧化反應，並且，亦產生有錳離子（2 價）之氧化反應。進而，與比較系統（I）相異，在實施例系統中，就算是充電至使正極之充電狀態超過 100% 相當，電池電壓之上升亦被作抑制，而頂多成為 2V 左右。進而，在實施例系統中，係並未觀察到氧氣之產生，並且，就算是在反覆進行了充放電之後而將胞解體，亦確認到並未產生有電極之劣化。而，實施例系統之放電時間（放電容量），係為 23.7 分鐘，相對於理論容量（從釩離子濃度：1.65M、6ml、630mA 而換算成放電時間後之值：25.3 分鐘），係為 93.7%，而為超過 90% 之利用率。又，亦確認到：就算是反覆地進行充放電，亦沒有發生電池容量之減少，而安定的動作。

根據上述試驗例 1，可以得知，藉由至少在正極電解液中，除了釩離子以外更進而包含有較正極側之釩離子而電位為更貴之金屬離子，係能夠有效地提高釩離子之利用率，而能夠將能量密度提升。

〔試驗例 2〕

在試驗例 2 中，作為正極電解液，在硫酸濃度為

2.6M 之硫酸水溶液 ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{aq}$) 中，使硫酸鹽：硫酸釩 (4 價) 以及硫酸錳 (2 價) 溶解，並製作出 6ml (6cc) 的釩離子 (4 價) 之濃度為 1.65M，錳離子 (2 價) 之濃度為 0.5M 的電解液。作為負極電解液，在硫酸濃度為 1.65M 之硫酸水溶液 ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{aq}$) 中，使硫酸鹽：硫酸釩 (3 價) 以及硫酸錳 (2 價) 溶解，並製作出 9ml (9cc) 的釩離子 (3 價) 之濃度為 1.7M，錳離子 (2 價) 之濃度為 0.5M 的電解液。其他之構成，係設為與試驗例 1 之實施例系統相同。

而後，製作出與試驗例 1 相同的小型之單胞電池 (電極面積： 9cm^2)，並使用所準備了的正極以及負極之各極的電解液，來藉由與試驗例 1 之實施例系統相同的條件而反覆進行了充放電，其結果，係確認到：試驗例 2 之系統的電壓特性之舉動，係與試驗例 1 之實施例系統略相同，且亦能夠使利用率超過 90%。進而，在試驗例 2 之系統中，亦並未觀察到氧氣之產生，並且，就算是在反覆進行了充放電之後而將胞解體，亦確認到並未產生有電極之劣化。

故而，根據試驗例 2，可以得知，藉由在正極以及負極之兩極的電解液中，除了釩離子以外更進而包含有較正極側之釩離子而電位為更貴之金屬離子，亦能夠有效地提高釩離子之利用率，而能夠將能量密度提升。

[試驗例 3]

作為實施形態 2 之實施例系統，係準備下述構成。

作為正極電解液，在硫酸濃度為 2.6M 之硫酸水溶液（ $\text{H}_2\text{SO}_4\text{aq}$ ）中，使硫酸鹽：硫酸鈇（4 價）、硫酸錳（2 價）以及硫酸鉻（3 價）溶解，並製作出 6ml（6cc）的鈇離子（4 價）之濃度為 1.65M，錳離子（2 價）之濃度為 0.5M，鉻離子（3 價）之濃度為 0.1M 的電解液。

作為負極電解液，在硫酸濃度為 1.75M 之硫酸水溶液（ $\text{H}_2\text{SO}_4\text{aq}$ ）中，使硫酸鹽：硫酸鈇（3 價）、硫酸錳（2 價）以及硫酸鉻（3 價）溶解，並製作出 6ml（6cc）的鈇離子（3 價）之濃度為 1.65M，錳離子（2 價）之濃度為 0.5M，鉻離子（3 價）之濃度為 0.1M 的電解液。

在正極以及負極之各極的電極處，係使用有碳帶，在隔膜處，係使用有離子交換膜。

而後，在此試驗例 3 中，係製作電極之面積為 9cm^2 的小型之單胞電池，並使用準備了的上述各極之電解液，來以電流：630mA（電流密度： $70\text{mA}/\text{cm}^2$ ）的定電流來進行了充電。更具體而言，係一直充電至各極之電解液之鈇離子的充電狀態（SOC）相當於 105% 的時間點為止。上述充電狀態，係為將僅把鈇離子作為活性物質的情況設為 100 時之數值，該充電狀態超過 100% 一事，係代表除了鈇離子之充電狀態係為略 100% 以外，在正極處， Mn^{2+} 亦係變化為 Mn^{3+} （或者是 4 價之錳）而被作充電，在負極處， Cr^{3+} 亦係變化為 Cr^{2+} 而被充電。之後，切換為放電並進行放電，且進而藉由與上述相同之充電條件來反覆進

行充放電。比較系統，係設為試驗例 1 之比較系統（I）以及比較系統（II）。

其結果，在實施形態 2 之實施例系統中，從 1.6V 附近起，雖然係觀察到電壓之上升，但是，此一上升係並非為急遽，而為較比較系統（I）更加平緩。又，根據從電壓成為 1.6V 以上起的電壓特性，可以觀察到：在充電時，於正極處，係產生有鈎離子之更進一步的氧化反應，並且，亦產生有錳離子（2 價）之氧化反應，而於負極處，係產生有鈎離子之更進一步的還原反應，並且，亦產生有鉻離子（3 價）之還原反應。進而，與比較系統（I）相異，在實施形態 2 之實施例系統中，就算是充電至使兩極之充電狀態超過 100% 相當，電池電壓之上升亦被作抑制，而頂多成為 2V 左右。進而，在實施形態 2 之實施例系統中，係並未觀察到氧氣或氫氣之產生，並且，就算是在反覆進行了充放電之後而將胞解體，亦確認到並未產生有電極之劣化。而，實施形態 2 之實施例系統之放電時間（放電容量），可以確認到，相對於理論容量（從鈎離子濃度：1.65M、6ml、630mA 而換算成放電時間後之值：25.3 分鐘），係為超過 90% 之利用率。又，亦確認到：就算是反覆地進行充放電，亦沒有發生電池容量之減少，而係安定的動作。

根據上述試驗例 3，可以得知，藉由至少在正極電解液中，除了鈎離子以外更進而包含有較正極側之鈎離子而電位為更貴之金屬離子，或者是至少在負極電解液中，除

了釩離子以外更進而包含有較負極側之釩離子而電位為更卑之金屬離子，係能夠有效地提高釩離子之利用率，而能夠將能量密度提升。又，在上述試驗例 3 中，藉由使正極以及負極之兩極的電解液中之金屬離子種類重複，可以說，係能夠得到下述之效果：（1）成為活性物質之金屬離子係相對性的難以減少，而能夠更加抑制副反應之發生；（2）係易於校正由於液體移動所導致的液量之不均；（3）在電解液之製造性上係為優良。

〔試驗例 4〕

作為實施形態 3 之實施例系統，係準備下述構成。

作為正極電解液，在硫酸濃度為 2.6M 之硫酸水溶液（ $\text{H}_2\text{SO}_4\text{aq}$ ）中，使硫酸鹽：硫酸釩（4 價）溶解，並製作出 9ml（9cc）的釩離子（4 價）之濃度為 1.7M 的電解液。

作為負極電解液，在硫酸濃度為 1.75M 之硫酸水溶液（ $\text{H}_2\text{SO}_4\text{aq}$ ）中，使硫酸鹽：硫酸釩（3 價）以及硫酸鉻（3 價）溶解，並製作出 6ml（6cc）的釩離子（3 價）之濃度為 1.7M，鉻離子（3 價）之濃度為 0.1M 的電解液。藉由使正極電解液之量成為較負極電解液之量更多，而設為在充電時會使負極側之電池反應（不僅是釩離子之還原反應，而亦包含有鉻離子之還原反應）充分地進行（關於此點，在後述之試驗例 5 中，亦為相同）。

在正極以及負極之各極的電極處，係使用有碳帶，在

隔膜處，係使用有離子交換膜。

而後，在此試驗例 4 中，係製作電極之面積為 9cm^2 的小型之單胞電池，並使用準備了的上述各極之電解液，來以電流： 630mA （電流密度： $70\text{mA}/\text{cm}^2$ ）的定電流來進行了充電。更具體而言，係一直充電至負極電解液之鈳離子的充電狀態（SOC）相當於 109% 的時間點為止。上述充電狀態，係為將僅把鈳離子作為活性物質的情況設為 100 時之數值，該充電狀態超過 100% 一事，係代表除了鈳離子之充電狀態係為略 100% 以外， Cr^{3+} 亦係變化為 Cr^{2+} 而被作充電。之後，切換為放電並進行放電，且進而藉由與上述相同之充電條件來反覆進行充放電。於圖 5 中，係對於充放電之循環時間和電池之電壓之間的關係作展示。比較系統，係設為試驗例 1 之比較系統（I）以及比較系統（II）。

其結果，在實施形態 3 之實施例系統中，如同圖 5 中所示一般，從 1.6V 附近起，雖然係觀察到電壓之上升，但是，此一上升係並非為急遽，而為較比較系統（I）更加平緩。又，根據從電壓成為 1.6V 以上起的電壓特性，可以觀察到：在充電時，於負極處，係產生有鈳離子之更進一步的還原反應，並且，亦產生有鉻離子（3 價）之還原反應。進而，與比較系統（I）相異，在實施形態 3 之實施例系統中，就算是充電至使負極之充電狀態超過 100% 相當，電池電壓之上升亦被作抑制，而頂多成為 2V 左右。進而，在實施形態 3 之實施例系統中，係並未觀察

到氫氣的產生。而，實施形態 3 之實施例系統之放電時間（放電容量），係為 25.9 分鐘，相對於理論容量（從釩離子濃度：1.75M、6ml、630mA 而換算成放電時間後之值：26 分鐘），係為 99.6%，而得到近乎 100%之容量，並為超過 90%之利用率。又，亦確認到：就算是反覆地進行充放電，亦沒有發生電池容量之減少，而係安定的動作。

根據上述試驗例 4，可以得知，藉由至少在負極電解液中，除了釩離子以外更進而包含有較負極側之釩離子而電位為更卑之金屬離子，係能夠有效地提高釩離子之利用率，而能夠將能量密度提升。

〔試驗例 5〕

在試驗例 5 中，作為正極以及負極之兩極的電解液，係使用了含有釩離子和鉻離子之電解液。具體而言，作為正極電解液，係在與試驗例 4 之實施例系統相同的原料中，更進而準備硫酸鹽：硫酸鉻（3 價），並製作出 9ml（9cc）的釩離子（4 價）之濃度為 1.7M、鉻離子（3 價）之濃度為 0.1M 的電解液。負極電解液，係準備了與試驗例 4 之實施例系統相同者（6ml（6cc）的釩離子（3 價）之濃度為 1.7M、鉻離子（3 價）之濃度為 0.1M）。其他之構成，係設為與試驗例 4 之實施例系統相同。

而後，製作出與試驗例 4 相同的小型之單胞電池（電極面積：9cm²），並使用準備了的正極以及負極之各極的

電解液，來以電流：630mA（電流密度：70mA/cm²）的定電流而一直充電至使釩離子之充電狀態相當於110%的時間點為止。如此一來，試驗例5之系統的電壓特性之舉動，係展現有與試驗例4之實施例系統略相同的舉動。又，係確認到：試驗例5之系統的放電時間，係為25分鐘，相對於理論容量（26分鐘）係為98%，而能夠得到近乎100%的電池容量，且利用率也能夠超過90%。進而，在試驗例5之系統中，亦同樣的，就算是反覆進行充放電，亦能夠安定地運轉，且並未觀察到氫氣的產生。

故而，根據試驗例5，可以得知，藉由在正極以及負極之兩極的電解液中，除了釩離子以外更進而包含有較負極側之釩離子而電位為更卑之金屬離子，亦能夠有效地提高釩離子之利用率，而能夠將能量密度提升。

本發明，係並非被限定於上述之實施形態，在不脫離本發明之要旨的前提下，係能夠作適當的變更。例如，係可對於金屬離子之種類或濃度、電解液之溶媒的濃度等作適當變更。

[產業上之利用可能性]

本發明之氧化還原液流電池，係能夠對於太陽光發電、風力發電等之新能量的發電，來合適地利用在以發電輸出之變動的安定化、發電電力之剩餘時的蓄電、負載平準化等作為目的之大容量的蓄電池中。除此之外，本發明之氧化還原液流電池，係亦能夠作為在一般性之發電廠中

所一併作設置之以瞬間電壓降低、停電對策或者是負載平準化作爲目的的大容量之蓄電池，而合適的作利用。

【圖式簡單說明】

[圖 1]圖 1 係爲對於具備有實施形態 1 之氧化還原液流電池的電池系統之動作原理作展示的說明圖。

[圖 2]圖 2 係爲對於具備有實施形態 2 之氧化還原液流電池的電池系統之動作原理作展示的說明圖。

[圖 3]圖 3 係爲對於具備有實施形態 3 之氧化還原液流電池的電池系統之動作原理作展示的說明圖。

[圖 4]圖 4，係爲對於藉由試驗例 1 所製作了的實施例系統之充放電的循環時間（sec）和電池之電壓（V）之間的關係作展示之圖表。

[圖 5]圖 5，係爲對於藉由試驗例 4 所製作了的實施例系統之充放電的循環時間（sec）和電池之電壓（V）之間的關係作展示之圖表。

[圖 6]圖 6，係爲對於比較系統（I）之充電時間（sec）和電池之電壓（V）之間的關係作展示之圖表。

[圖 7]圖 7，係爲對於比較系統（II）之充電時間（sec）和電池之電壓（V）之間的關係作展示之圖表。

【主要元件符號說明】

100：氧化還原液流電池

101：隔膜

102：正極胞

103：負極胞

104：正極電極

105：負極電極

106：正極電解液用之槽

107：負極電解液用之槽

108、109、110、111：配管

112、113：幫浦

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100114630

※申請日：100 年 04 月 27 日

※IPC 分類：H01M 8/18 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

氧化還原液流電池

二、中文發明摘要：

提供一種能夠將能量密度提升之氧化還原液流(RF)電池。

RF 電池(100)，係對於正極胞(102)、負極胞(103)分別供給正極電解液、負極電解液而進行充放電。正極電解液以及負極電解液，係均作為活性物質而包含有釩(V)離子。正極電解液以及負極電解液之至少其中一方，係更進而包含有像是錳離子一般之較 V 離子更貴的電位之金屬離子、鉻離子一般之較 V 離子更卑之電位的金屬離子之類的其他金屬離子。RF 電池(100)，就算是在將充電狀態充電至接近 100%的情況時，於充電末期中，藉由與 V 離子而一同被包含之上述其他金屬離子的被氧化或者是被還原，係能夠對於由於水的分解所導致之氧氣或者是氫氣的產生、電極之氧化劣化之類的副反應作抑制。由於係提升充電狀態並將電解液中之 V 離子的利用率提高，因此，係能夠相較於先前技術之 RF 電池而更加提升能量密度。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍

1. 一種氧化還原液流電池，係為對於電池胞供給正極電解液以及負極電解液而進行充放電之氧化還原液流電池，其特徵為：

前述正極電解液以及前述負極電解液，均係包含有釩離子，

前述正極電解液以及前述負極電解液的至少其中一方，係更進而包含有電位較釩離子更貴之金屬離子以及電位較釩離子更卑之金屬離子的至少其中一方。

2. 如申請專利範圍第 1 項所記載之氧化還原液流電池，其中，至少前述正極電解液，係更進而包含有電位較釩離子更貴之金屬離子。

3. 如申請專利範圍第 1 項所記載之氧化還原液流電池，其中，前述正極電解液以及前述負極電解液，均係更進而包含有電位較釩離子更貴之金屬離子。

4. 如申請專利範圍第 1～3 項中之任一項所記載之氧化還原液流電池，其中，

前述電位為貴之金屬離子，係為從錳離子、鉛離子、鈾離子以及鈷離子中所選擇的至少 1 種之金屬離子，

在包含有前述電位為貴之金屬離子的電解液中之該電位為貴的金屬離子之合計濃度，係為 0.1M 以上 5M 以下。

5. 如申請專利範圍第 1～3 項中之任一項所記載之氧化還原液流電池，其中，前述電位為貴之金屬離子，係為

2 價之錳離子以及 3 價之錳離子中的至少一種之錳離子。

6. 如申請專利範圍第 1~3 項中之任一項所記載之氧化還原液流電池，其中，前述包含電位為貴之金屬離子的電解液，係為包含有 2 價之錳離子以及 3 價之錳離子中的至少一種之錳離子、和 4 價之錳離子。

7. 如申請專利範圍第 1 項所記載之氧化還原液流電池，其中，

至少前述正極電解液，係更進而包含有電位較釩離子貴之金屬離子，

並且，至少前述負極電解液，係更進而包含有電位較釩離子卑之金屬離子。

8. 如申請專利範圍第 7 項所記載之氧化還原液流電池，其中，前述正極電解液以及前述負極電解液之至少其中一方，係更進而包含有電位較釩離子貴之金屬離子以及電位較釩離子卑之金屬離子的雙方。

9. 如申請專利範圍第 7 項或第 8 項所記載之氧化還原液流電池，其中，

前述電位為貴之金屬離子，係為從錳離子、鉛離子、鈾離子以及鈷離子中所選擇的至少 1 種之金屬離子，

前述電位為卑之金屬離子，係為鉻離子以及鋅離子的至少 1 種之金屬離子，

在包含有前述電位為貴之金屬離子的電解液中之該電位為貴的金屬離子之合計濃度，以及在包含有前述電位為卑之金屬離子的電解液中之該電位為卑的金屬離子之合計

濃度，係均為 0.1M 以上 5M 以下。

10. 如申請專利範圍第 7 項或第 8 項所記載之氧化還原液流電池，其中，

前述電位為貴之金屬離子，係為 2 價之錳離子以及 3 價之錳離子中的至少一種之錳離子，

前述電位為卑之金屬離子，係為 2 價之鉻離子以及 3 價之鉻離子中的至少一種之鉻離子。

11. 如申請專利範圍第 7 項或第 8 項所記載之氧化還原液流電池，其中，

前述包含電位為貴之金屬離子的電解液，係為包含有 2 價之錳離子以及 3 價之錳離子中的至少一種之錳離子、和 4 價之錳離子，

前述電位為卑之金屬離子，係為 2 價之鉻離子以及 3 價之鉻離子中的至少一種之鉻離子。

12. 如申請專利範圍第 1 項所記載之氧化還原液流電池，其中，至少前述負極電解液，係更進而包含有電位較釩離子卑之金屬離子。

13. 如申請專利範圍第 1 項所記載之氧化還原液流電池，其中，前述正極電解液以及前述負極電解液，均係更進而包含有電位較釩離子卑之金屬離子。

14. 如申請專利範圍第 12 項或第 13 項所記載之氧化還原液流電池，其中，

前述電位為卑之金屬離子，係為鉻離子以及鋅離子中的至少 1 種之金屬離子，

在包含有前述電位為卑之金屬離子的電極液中之該電位為卑的金屬離子之合計濃度，係為 0.1M 以上 5M 以下。

15. 如申請專利範圍第 12 項或第 13 項所記載之氧化還原液流電池，其中，前述電位為卑之金屬離子，係為 2 價之鉻離子以及 3 價之鉻離子中的至少一種之鉻離子。

16. 如申請專利範圍第 1 項、第 7 項以及第 12 項中之任一項所記載之氧化還原液流電池，其中，前述正極電解液以及前述負極電解液，係均包含有硫酸陰離子。

17. 如申請專利範圍第 1 項、第 7 項以及第 12 項中之任一項所記載之氧化還原液流電池，其中，

前述正極電解液以及前述負極電解液之溶媒，係為 H_2SO_4 之水溶液，

前述正極電解液以及前述負極電解液之硫酸濃度，係均為 5M 以下。

18. 如申請專利範圍第 1 項、第 7 項以及第 12 項中之任一項所記載之氧化還原液流電池，其中，係以使包含有前述電位為貴之金屬離子以及前述電位為卑之金屬離子的至少其中一方之極的電解液之充電狀態成為超過 90% 的方式，來進行運轉。

圖 1

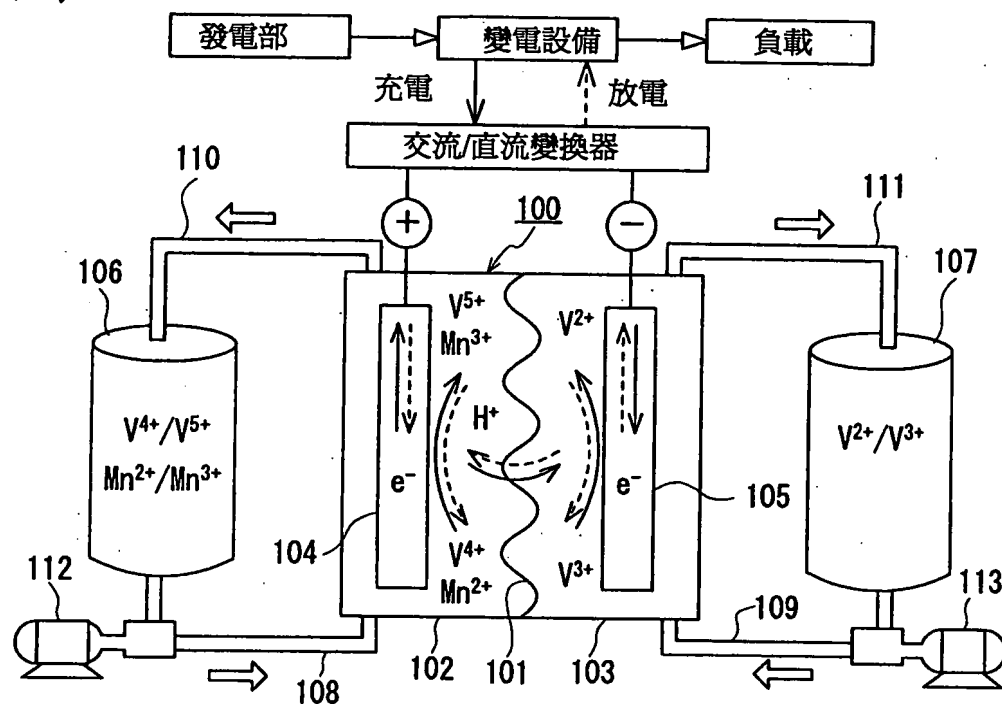


圖 2

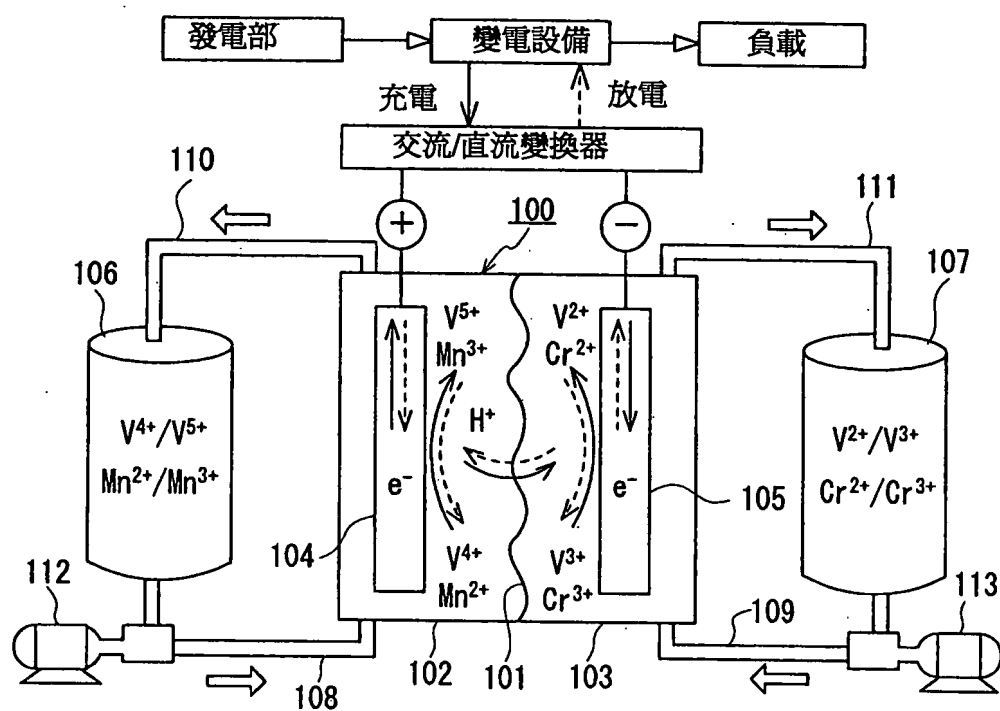


圖 3

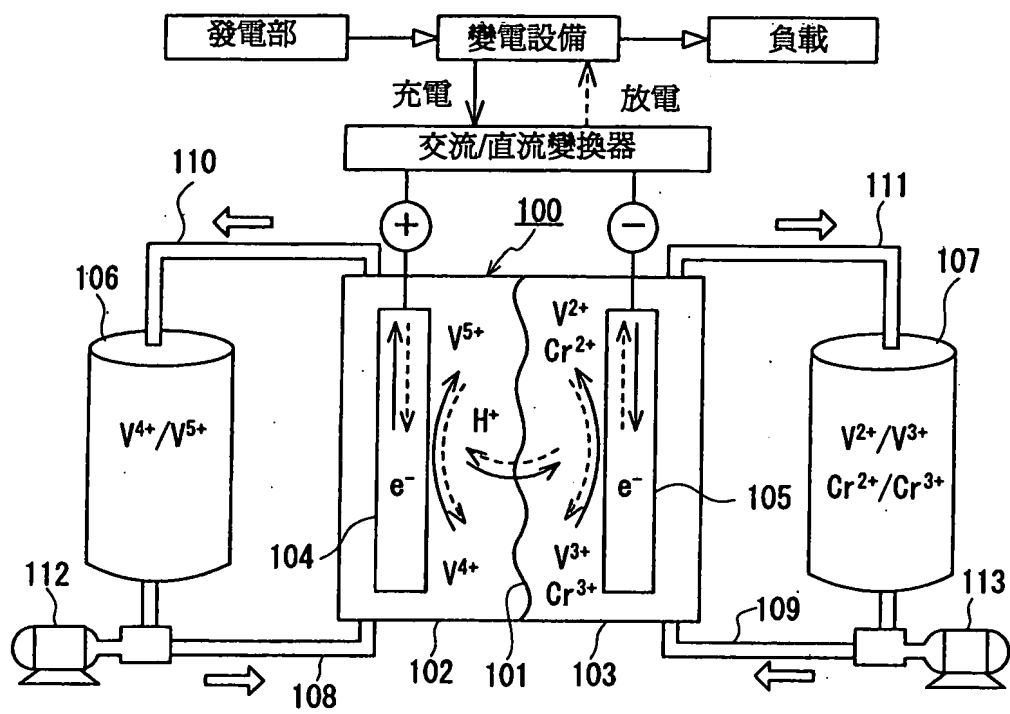


圖 4

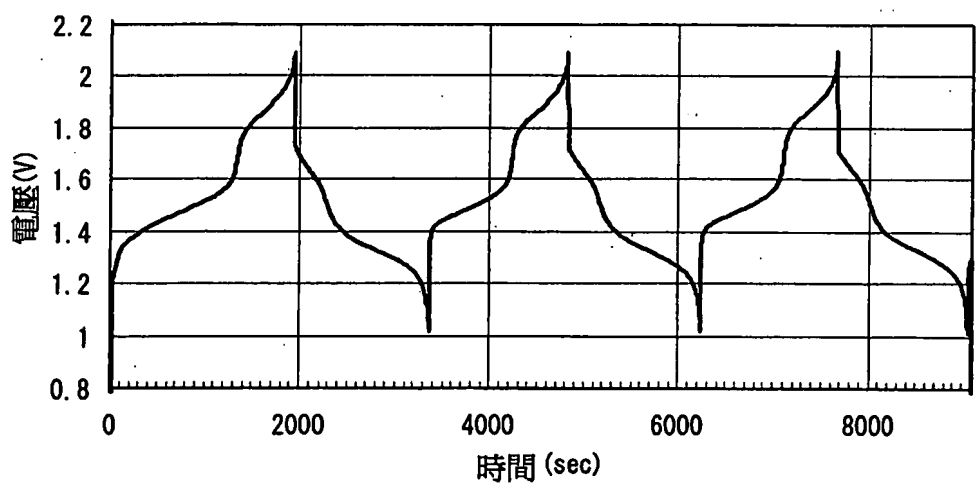


圖5

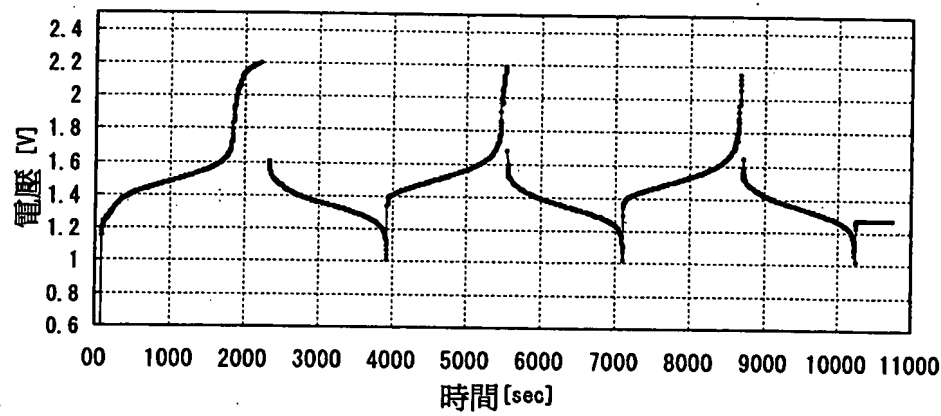


圖6

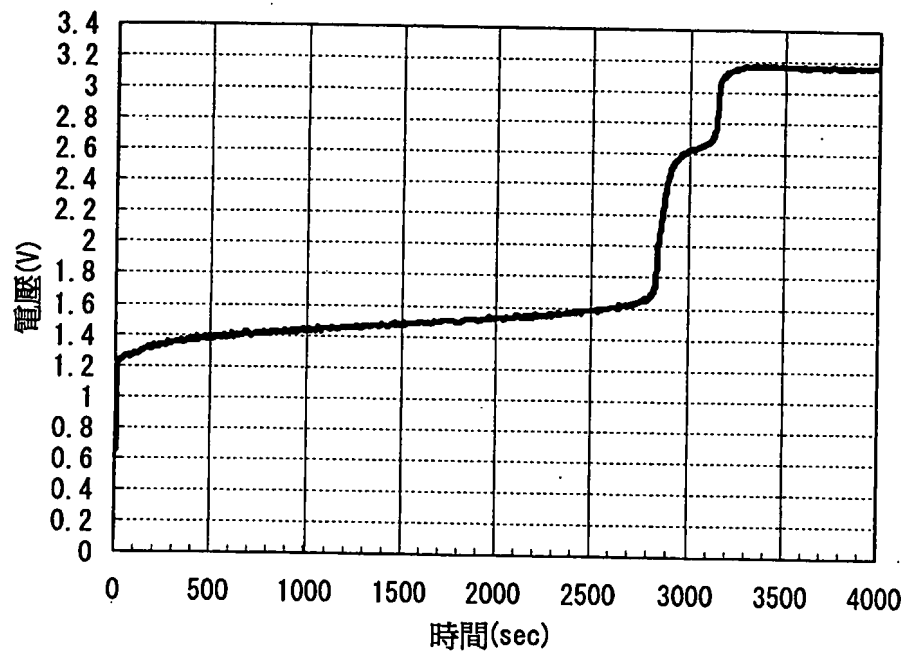
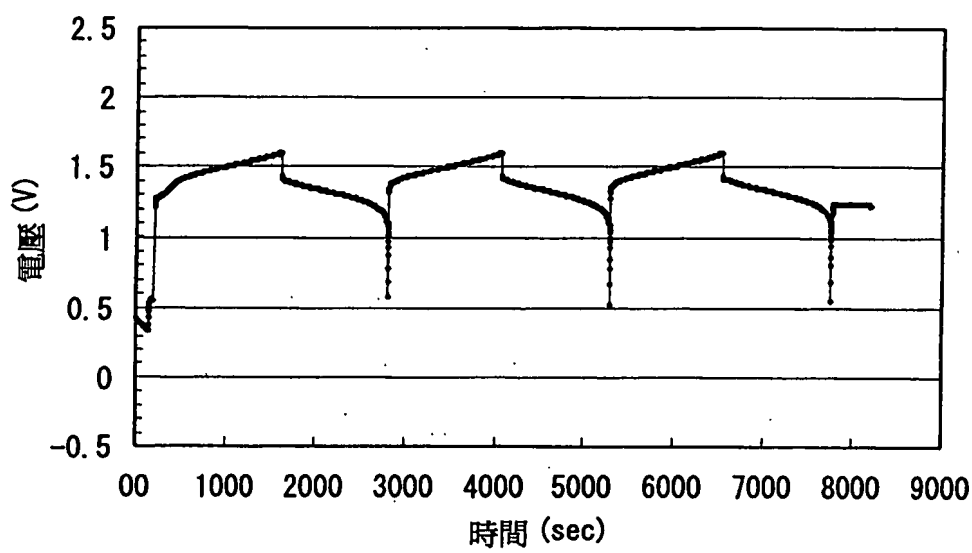


圖 7



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

100：氧化還原液流電池

101：隔膜

102：正極胞

103：負極胞

104：正極電極

105：負極電極

106：正極電解液用之槽

107：負極電解液用之槽

108、109、110、111：配管

112、113：幫浦

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無