

(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
2019年9月26日(26.09.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/181982 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 8/18 (2006.01) *H01M 8/02* (2016.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/011591

(22) 国際出願日: 2019年3月19日(19.03.2019)

(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:
特願 2018-052146 2018年3月20日(20.03.2018) JP

(71) 出願人: 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 安田 浩 (YASUDA Hiroshi); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 雅博 (SUZUKI Masahiro); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 富田 みゆき (TOMITA Miyuki); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 岩池 満, 外 (IWAIKE Mitsuru et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サピアタワー Tokyo (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ELECTROLYTE FOR REDOX FLOW BATTERY AND REDOX FLOW BATTERY

(54) 発明の名称: レドックスフロー電池用電解液およびレドックスフロー電池

(57) Abstract: An electrolyte for a redox flow battery is provided in which preparation costs are reduced by setting the concentration of ions of metal elements other than vanadium within a range that does not result in any practical problems. In this electrolyte for a redox flow battery, which contains vanadium ions as the active substance, the total concentration of ions of metal elements in two metal element groups — the metal element group M1 consisting of chromium, manganese, cobalt, nickel, copper and zinc, and the metal element group M2 consisting of magnesium, aluminum and calcium — is higher than 220 ppm by mass and less than or equal to 1700 ppm by mass.

(57) 要約: バナジウム以外の金属元素のイオンの濃度を実用上の問題がない範囲として、調製コストを抑えたレドックスフロー電池用電解液を提供する。本発明の活物質としてバナジウムイオンを含むレドックスフロー電池用電解液は、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅および亜鉛からなる金属元素群M1と、マグネシウム、アルミニウムおよびカルシウムからなる金属元素群M2との2つの金属元素群の金属元素のイオンの合計濃度が220質量ppmより多く1700質量ppm以下である。



WO 2019/181982 A1

明 細 書

発明の名称：

レドックスフロー電池用電解液および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用電解液、およびこのレドックスフロー電池用電解液を用いたレドックスフロー電池に関する。

背景技術

[0002] 地球温暖化への対策として、太陽光発電、風力発電といった自然エネルギー（いわゆる、再生可能エネルギー）を利用した発電が世界的に活発に行なわれている。これらの発電出力は、天候などの自然条件に大きく左右されるため、全ての発電電力に占める自然エネルギー由来の電力の割合が増えると、電力系統の運用に際しての問題、例えば周波数や電圧の維持が困難になるといった問題がある。この問題の対策の一つとして、大容量の蓄電池を併置して、発電電力変動の平滑化、負荷の平準化などを図ることが挙げられる。

大容量の蓄電池の一つにレドックスフロー電池がある。レドックスフロー電池は、正極電極と負極電極との間に隔膜を介在させた電池セルに正極電解液及び負極電解液をそれぞれ供給して充放電を行う二次電池である。このようなレドックスフロー電池に用いられるレドックスフロー電池用電解液は通常、酸化還元により価数に変化する金属元素を活物質として利用している。例えば、両極の活物質としてバナジウムイオンを用いたバナジウム ($V^{2+}/V^{3+}-V^{4+}/V^{5+}$) 系レドックスフロー電池用電解液を挙げることができる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第5590513号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ここで、純度の高い金属バナジウムは価格が高いことから、バナジウム源としてバナジウムを含む廃棄物を再利用する検討がなされている。バナジウムを含む再利用可能な廃棄物としては、磁鉄鉱スラグ、重質油燃焼灰、石油精製残渣、廃触媒等が挙げられる。これらの中で、重質油燃料を燃焼した際に発生する燃焼灰は、埋め立てに際して含有重金属の除去が求められ、重質油燃焼灰に含有されるバナジウム化合物を精製処理して、バナジウムイオンを含むレドックスフロー電池用電解液を調製することができる。

[0005] 特許文献1においては、活物質としてバナジウムイオンを含み、不純物元素イオンの合計濃度が220質量ppm以下であるレドックスフロー電池用電解液が開示されており、レドックスフロー電池のセル抵抗の増加が抑えられることが記載されているが、不純物元素イオンの濃度を低減させたことと相関してどの程度までセル抵抗の増加を抑えられたのか具体的な記載はない。

[0006] 前述した燃焼灰を処理してバナジウム化合物を精製する工程は複雑であり、また高純度まで純度を上げていくことは至難であるため、含有する不純物元素の濃度を低減させた高純度バナジウム系レドックスフロー電池用電解液の調製コストは高いものとなる。従って、特許文献1に開示のレドックスフロー電池用電解液を調製することは、レドックスフロー電池のコスト高の要因となってしまう。このため、バナジウム源として、例えば燃焼灰等の廃棄物を利用する場合には、廃棄物中に含有する、バナジウム以外の不純物元素である金属元素のイオンを、過度に低減させる必要がなく、実用上問題がない範囲の濃度までの低減で済めば、電解液の調製コストを安くできる点で望ましい。

本発明は、上記の状況に鑑みてなされたものであり、バナジウム以外の金属元素のイオンの濃度を実用上の問題がない範囲として、調製コストを抑えたレドックスフロー電池用電解液、その製造方法及びレドックスフロー電池用電解液を備えるレドックスフロー電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は以下に示す構成を備える。

[0008] [1] 活物質としてバナジウムイオンを含むレドックスフロー電池用電解液であって、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅および亜鉛からなる金属元素群M1と、マグネシウム、アルミニウムおよびカルシウムからなる金属元素群M2との2つの金属元素群の金属元素のイオンの合計濃度が、220質量ppmより多く1700質量ppm以下であるレドックスフロー電池用電解液。

[2] 前記金属元素群M1の金属元素のイオンの合計濃度が、90質量ppmより多く300質量ppm以下である前項[1]に記載のレドックスフロー電池用電解液。

[3] 前記金属元素群M2の金属元素のイオンの合計濃度が、130～1400質量ppmである前項[1]または[2]に記載のレドックスフロー電池用電解液。

[4] 前記金属元素群M1の各金属元素のイオンの濃度が、下記(1)から(6)の少なくとも一つを満たす前項[1]～[3]のいずれか一項に記載のレドックスフロー電池用電解液。

(1) クロムイオンの濃度が40～120質量ppm

(2) マンガンイオンの濃度が5～15質量ppm

(3) コバルトイオンの濃度が6～18質量ppm

(4) ニッケルイオンの濃度が12～100質量ppm

(5) 銅イオンの濃度が7～21質量ppm

(6) 亜鉛イオンの濃度が6～18質量ppm

[5] 前記金属元素群M2の各金属元素のイオンの濃度が、下記(7)から(9)の少なくとも一つを満たす前項[1]～[4]のいずれか一項に記載のレドックスフロー電池用電解液。

(7) マグネシウムイオンの濃度が43～300質量ppm

(8) アルミニウムイオンの濃度が35～100質量ppm

(9) カルシウムイオンの濃度が51～1000質量ppm

〔６〕ナトリウムおよびカリウムからなる金属元素群M 3の金属元素のイオンを合計濃度80～50000質量ppmの範囲で、さらに含む前項〔１〕～〔５〕のいずれか一項に記載のレドックスフロー電池用電解液。

〔７〕前記金属元素群M 3の各金属元素のイオンの濃度が、下記（１０）から（１１）の少なくとも一つを満たす前項〔６〕に記載のレドックスフロー電池用電解液。

（１０）ナトリウムイオンの濃度が50～30000質量ppm

（１１）カリウムイオンの濃度が42～20000質量ppm

〔８〕バナジウム源が重質油燃料の燃焼灰である前項〔１〕～〔７〕のいずれか一項に記載のレドックスフロー電池用電解液。

〔９〕前項〔１〕～〔８〕のいずれか一項に記載のレドックスフロー電池用電解液を備えるレドックスフロー電池。

〔１０〕バナジウム元素を含む燃焼灰を原料として用いる請求項〔１〕～〔８〕のいずれか一項に記載のレドックスフロー電池用電解液の製造方法であって、レドックスフロー電池用電解液が含む、前記金属元素群M 1と前記金属元素群M 2との2つの金属元素群の金属元素のイオンの合計濃度を220質量ppmより多く1700質量ppm以下となる範囲に調製する調製工程を含むレドックスフロー電池用電解液の製造方法。

発明の効果

〔0009〕 本発明によれば、調製におけるコストを抑え、実用に問題がない範囲の濃度でバナジウム以外の金属元素のイオンを含むバナジウム系レドックスフロー電池用電解液、およびこのレドックスフロー電池用電解液を用いたレドックスフロー電池を提供することができる。

発明を実施するための形態

〔0010〕 以下、本発明のレドックスフロー電池用電解液について詳細に説明する。

〔0011〕（レドックスフロー電池用電解液）

本発明のレドックスフロー電池用電解液（以下、RFB電解液とも記す）は、活物質としてバナジウムイオンを含み、クロム、マンガン、コバルト、

ニッケル、銅および亜鉛からなる金属元素群M1と、マグネシウム、アルミニウムおよびカルシウムからなる金属元素群M2との2つの金属元素群の金属元素のイオンの合計濃度が、220質量ppmより多く1700質量ppm以下である。レドックスフロー電池用電解液に含まれる金属元素群M1や金属元素群M2は少ないほうがレドックスフロー電池の性能が良いと考えられるが、金属元素群M1や金属元素群M2の高レベルな除去にはコストがかかる。しかし、金属元素群M1と金属元素群M2との2つの金属元素群の金属元素のイオンの合計濃度を上記範囲とすることで、レドックスフロー電池の性能が実用上の問題なく、且つ、除去にかかるコストが抑えられるレドックスフロー電池用電解液となる。

なお、本発明のRFB電解液における前述した金属元素以外の不純物元素の存在を厳密に排除するものでなく、原料および／または製造過程などに起因する不可避不純物、その他、レドックスフロー電池の特性を劣化させない範囲内の他の不純物が本発明のRFB電解液に含まれることは差し支えない。

前述した2つの金属元素群の金属元素のイオンの合計濃度は、好ましくは220質量ppmより多く1690質量ppm以下であり、より好ましくは220質量ppmより多く1600質量ppm以下であり、さらに好ましくは240質量ppm以上1500質量ppm以下である。RFB電解液が含む金属元素のイオンの合計濃度が前述の範囲であると、コストを抑えてRFB電解液を調製できるとともに、本発明のRFB電解液をレドックスフロー電池に用いたとき、レドックスフロー電池の性能を実質的に損なうことなく、後述する放電容量低減率を抑制することができる。

[0012] 本発明のRFB電解液が含む金属元素群M1の金属元素のイオンの合計濃度は、例えば90質量ppmより多く500質量ppm以下であり、好ましくは90質量ppmより多く300質量ppm以下であり、より好ましくは90質量ppmより多く290質量ppm以下であり、さらに好ましくは90質量ppmより多く280質量ppm以下であり、特に好ましくは90質

量 ppm より多く 260 質量 ppm 以下である。なお、上述のとおり、金属元素群 M1 と金属元素群 M2 との 2 つの金属元素群の金属元素のイオンの合計濃度が 220 質量 ppm より多く 1700 質量 ppm 以下であることも満たす必要がある。

また、本発明の RFB 電解液が含む金属元素群 M2 の金属元素のイオンの合計濃度は、例えば 130～1500 質量 ppm であり、好ましくは 130～1400 質量 ppm であり、より好ましくは 130～1300 質量 ppm であり、さらに好ましくは 130～1200 質量 ppm である。なお、上述のとおり、金属元素群 M1 と金属元素群 M2 との 2 つの金属元素群の金属元素のイオンの合計濃度が 220 質量 ppm より多く 1700 質量 ppm 以下であることも満たす必要がある。

本発明の RFB 電解液が含む、金属元素群 M1 の金属元素のイオンの合計濃度または金属元素群 M2 の金属元素のイオンの合計濃度が、それぞれ前述した範囲内であると、後述する放電容量低減率は実用上問題なく優れているので好ましい。本発明の RFB 電解液が含む、金属元素群 M1 の金属元素のイオンの合計濃度および金属元素群 M2 の金属元素のイオンの合計濃度が、それぞれ前述した範囲内であると、後述するセル抵抗比も低く抑えられるので好ましい。RFB 電解液が含む、金属元素群 M1 の金属元素のイオンの合計濃度および金属元素群 M2 の金属元素のイオンの合計濃度を、それぞれ 90 質量 ppm 以下、130 質量 ppm 未満とすることは、レドックスフロー電池の特性は良好であるものの、RFB 電解液の調製がコスト高となる。

なお、本明細書において、各金属元素等のイオンの濃度は、20℃で測定したときの値である。

[0013] 本発明の RFB 電解液が含む金属元素群 M1 の各金属元素のイオンの濃度は、クロムイオンの濃度が 40～180 質量 ppm、マンガンイオンの濃度が 5～35 質量 ppm、コバルトイオンの濃度が 6～35 質量 ppm、ニッケルイオンの濃度が 12～180 質量 ppm、銅イオンの濃度が 7～40 質量 ppm および亜鉛イオンの濃度が 6～35 質量 ppm の少なくとも一つを

満たすことが好ましい。

[0014] 金属元素群M1の各金属元素のイオンの濃度は、下記（１）から（６）の少なくとも一つを満たすことがより好ましい。

- （１）クロムイオンの濃度が40～120質量ppm
- （２）マンガンイオンの濃度が5～15質量ppm
- （３）コバルトイオンの濃度が6～18質量ppm
- （４）ニッケルイオンの濃度が12～100質量ppm
- （５）銅イオンの濃度が7～21質量ppm
- （６）亜鉛イオンの濃度が6～18質量ppm

金属元素群M1の金属元素の各金属元素のイオンの濃度が、前述の要件（１）から（６）の少なくとも一つを満たせば、後述する放電容量低減率は実用上問題ない範囲であるのでより好ましい。

金属元素群M1の金属元素のイオンは、電極上に析出する金属酸化物等の析出物の発生に関与しやすいと考えられ、いずれもそれぞれ前述の濃度範囲であれば、析出物に起因する経時的なレドックスフロー電池の電池性能の低下を抑制でき、後述する放電容量低減率を抑える方向に寄与すると考えられるので好ましい。

前述の要件（１）から（６）の全てを満たすことがより好ましい

[0015] また、本発明のRFB電解液が含む金属元素群M2の各金属元素のイオンの濃度は、マグネシウムイオンの濃度が43～440質量ppm、アルミニウムイオンの濃度が35～250質量ppmおよびカルシウムイオンの濃度が51～1040質量ppmの少なくとも一つを満たすことが好ましい。

[0016] 金属元素群M2の各金属元素のイオンの濃度が、下記（７）から（９）の少なくとも一つを満たすことがより好ましい。

- （７）マグネシウムイオンの濃度が43～300質量ppm
- （８）アルミニウムイオンの濃度が35～100質量ppm
- （９）カルシウムイオンの濃度が51～1000質量ppm

金属元素群M2の各金属元素のイオンの濃度が、前述の要件（７）から（

9) の少なくとも一つを満たせば、後述する放電容量低減率は実用上問題ない優れた範囲であるので好ましい。

前述の要件(7)から(9)の全てを満たすことがより好ましい

[0017] 金属元素群M1の各金属元素のイオンの濃度および金属元素群M2の各金属元素のイオンの濃度が、いずれもそれぞれ前述の要件(1)から(9)の濃度範囲であれば、後述する放電容量低減率は実用上問題なく優れることに加え、セル抵抗比も低く抑えられるので好ましい。

[0018] (金属元素群M3)

本発明のRFB電解液は、ナトリウムおよびカリウムからなる金属元素群M3の金属元素のイオンを80～50000質量ppmの範囲でさらに含んでもよい。金属元素群M3の金属元素のイオンの合計濃度は、より好ましくは90～45000質量ppmであり、さらに好ましくは100～33000質量ppmであり、さらに好ましくは100～10000質量ppmである。金属元素群M3の金属元素のイオンの合計濃度は、金属元素群M1と金属元素群M2との2つの金属元素群の金属元素のイオンの合計濃度に比して多くても、前述した範囲内であれば、後述する放電容量低減率は実用上問題ない範囲であるので好ましい。

[0019] また、金属元素群M3の各金属元素のイオンの濃度が、下記(10)から(11)の少なくとも一つを満たすことがより好ましい。

(10) ナトリウムイオンの濃度が50～30000質量ppm

(11) カリウムイオンの濃度が42～20000質量ppm

金属元素群M3の各金属元素のイオンの濃度が、前述の要件(10)から(11)の少なくとも一つを満たせば、後述する放電容量低減率は実用上問題ない範囲であるので好ましい。

[0020] (バナジウムイオン)

本発明のRFB電解液中に活物質として存在するバナジウムイオンは、2価のバナジウムイオン(V^{2+})、3価のバナジウムイオン(V^{3+})、4価のバナジウムイオン(VO^{2+})および5価のバナジウムイオン(VO_2^{+})の少

なくとも一種である。RFB電解液中のバナジウムイオンの合計濃度は、好ましくは $0.5 \sim 4.0 \text{ mol/L}$ であり、この範囲内であれば、エネルギー密度を確保しつつ、バナジウムを含む析出物の発生が抑制される。本発明のRFB電解液が含むバナジウムのイオンの濃度は、より好ましくは $0.5 \sim 3.0 \text{ mol/L}$ であり、さらに好ましくは $0.5 \sim 2.5 \text{ mol/L}$ である。RFB電解液中のバナジウムイオンの合計濃度とは、2価のバナジウムイオン (V^{2+})、3価のバナジウムイオン (V^{3+})、4価のバナジウムイオン (VO^{2+}) および5価のバナジウムイオン (VO_2^{+}) の合計濃度である。

本発明のRFB電解液中に活物質として存在するバナジウムイオンのバナジウム源は、重質油燃料の燃焼灰であることが好ましい。重質油燃料の燃焼灰とは、重質油燃料を燃焼した際に発生する燃焼灰である。

[0021] (硫酸イオン)

本発明のRFB電解液は、硫酸イオン (SO_4^{2-}) を含むことが好ましい。硫酸イオンが存在すると、前述した種々のバナジウムイオンはより安定に溶解する傾向がある。RFB電解液が含む硫酸イオンの濃度は、好ましくは $1.0 \sim 10.0 \text{ mol/L}$ であり、より好ましくは $1.0 \sim 8.0 \text{ mol/L}$ であり、さらに好ましくは $2.0 \sim 6.0 \text{ mol/L}$ である。

[0022] (硫酸イオン以外のアニオン)

本発明のRFB電解液は、フッ化物イオン (F^-)、塩化物イオン (Cl^-)、臭化物イオン (Br^-)、およびリン酸イオン (PO_4^{3-}) からなる群から選ばれる少なくとも一種のアニオンをさらに含有してもよい。これらの中でも、塩素イオン (Cl^-) を含むことがより好ましい。これらのアニオンをさらに含むことにより、電解液の抵抗が小さくなると考えられる。さらに、RFB電解液中のバナジウムイオンの溶解度が向上することが期待される。RFB電解液が含む前述したアニオンの合計濃度は、好ましくは $0.01 \sim 2.00 \text{ mol/L}$ 、より好ましくは $0.10 \sim 1.50 \text{ mol/L}$ であり、さらに好ましくは $0.10 \sim 1.00 \text{ mol/L}$ である。アニオンの合計

濃度とは、フッ化物イオン (F^-)、塩化物イオン (Cl^-)、臭化物イオン (Br^-)、およびリン酸イオン (PO_4^{3-}) の合計濃度である。

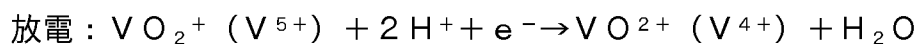
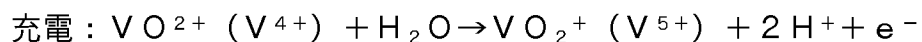
[0023] (レドックスフロー電池)

本発明のレドックスフロー電池は前述した RFB 電解液を含む。レドックスフロー電池のその他の構成としては、公知の構成を採用することができる。

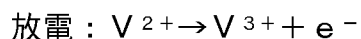
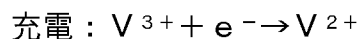
本発明のレドックスフロー電池は、電池セルを最小単位として、これを単独、又は複数枚積層した電池セルスタックと称される形態で使用され、電池セルに活物質を含む電解液（正極電解液、負極電解液）を循環させて充放電を行う。このようなレドックスフロー電池は、正極電極を内蔵する正極セルと、負極電極を内蔵する負極セルと、正極電極および負極電極の間に介在されて両セルを分離すると共に、所定のイオンを透過する隔膜（例えばイオン交換膜）とを有する電池セルを主構成とする。

電池セル（正極セル、負極セル）内で充放電反応が行われ、電力の取出し又は貯蔵が可能となる。電池セルにおける充放電反応は、例えば次の通りである。

正極セル



負極セル



[0024] (レドックスフロー電池用電解液の調製方法)

本発明の RFB 電解液を得る方法としては、金属元素群 M1 と金属元素群 M2 との 2 つの金属元素群の金属元素のイオンの合計濃度が前述の範囲の濃度として得られる限り特に制限されないが、バナジウム元素を含む廃棄物を原料として用いることができ、例えば、バナジウム元素を含む燃焼灰を原料として用い、レドックスフロー電池用電解液が含む、金属元素群 M1 と金属

元素群M 2 との 2 つの金属元素群の金属元素のイオンの合計濃度を 2 2 0 質量 p p m より多く 1 7 0 0 質量 p p m 以下となる範囲に調製する調製工程を含むレドックスフロー電池用電解液の製造方法により、本発明の R F B 電解液を得ることができる。

バナジウム元素を含む燃焼灰を原料として用いる、すなわち、バナジウムを含む廃棄物を再利用することにより、コストを抑えることができる。

バナジウム元素を含む燃焼灰は、例えばバナジウム元素を含む重質油燃料等の燃焼灰である。バナジウム元素を含む重質油燃料等の燃焼灰を原料として、R F B 電解液を得る方法としては、例えば特許第 3 8 3 1 8 0 5 号公報の記載に従って行うことができる。この場合、特許第 3 8 3 1 8 0 5 号公報に記載の工程をすべて実施して高純度に調製する必要はない。例えば、電解液としたときに金属元素群M 1 と金属元素群M 2 との 2 つの金属元素群の金属元素のイオンの合計濃度が前述の範囲の濃度となるバナジウム含有化合物が得られた時点で処理を終了してもよく、また、各工程の時間を短くする等、簡略化してもよい。したがって、前者の場合は以降の処理を行わなくてよく、後者の場合は処理時間の短縮等ができるため、該処理にかかるコストを抑えることができる。得られたバナジウム含有化合物と硫酸とを混合し、適切なバナジウムイオン濃度に調製してレドックスフロー電池用電解液を得ることができる。

このような製造方法により、バナジウム元素を含む重質油燃料の燃焼灰を原料として、金属元素群M 1 と金属元素群M 2 との 2 つの金属元素群の金属元素のイオンの合計濃度が、2 2 0 質量 p p m より多く 1 7 0 0 質量 p p m 以下であるレドックスフロー電池用電解液、好ましくは、前述の要件（1）から（6）の少なくとも一つを満たすレドックスフロー電池用電解液や、前述の要件（7）から（9）の少なくとも一つを満たすレドックスフロー電池用電解液等が得られる。

実施例

[0025] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。なお、本発明はこれ

らの実施例にのみ限定されるものではない。また、実施例および比較例における電気化学評価は、以下の方法により行った。

[0026] (イオンの濃度)

表1の金属元素のイオンの濃度の測定は、各例において調製したRFB電解液100mlを必要に応じて適宜希釈して、誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-OES)(装置名:VISTA-PRO、エスアイアイ・ナノテクノロジー社製)を用いて定量を行った。

[0027] 実施例1:

(1) RFB電解液の調製

バナジウム元素を含む重質油燃料の燃焼灰を原料とするバナジウム系レドックスフロー電池用電解液を模擬したRFB電解液を、以下の手順で調整した。なお、実施例1および後述する実施例2~13及び比較例2~4で得られるRFB電解液は、特許第3831805号公報に記載の手順を想定して得たRFB電解液であり、後述する比較例1で得られるRFB電解液は、特許第3831805号公報に記載の手順を想定して得たRFB電解液であって実施例1~13及び比較例2~4よりも処理時間を長くし且つ晶析を繰り返して不純物を除去することを想定したものである。

硫酸(H_2SO_4)濃度が4.0mol/Lの硫酸水溶液1000mlに、0.9molの硫酸バナジウム($\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$)と1.8molの酸化硫酸バナジウム(VO_2SO_4)とを添加して攪拌し、溶液の体積が2000mLになるように、純水と混合し、攪拌してバナジウム含有硫酸水溶液2000mLを調製した。得たバナジウム含有硫酸水溶液に下記の各金属元素の硫酸化合物(アルミニウムのみは水酸化物)を添加することにより、バナジウム以外の金属元素のイオンを表1に記すと通りの濃度で含むRFB電解液(1)を得た。添加した各金属元素の化合物は、いずれもナカライテスク社製のものを用いた。

・クロム;硫酸クロム(III)水和物($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)。複数種の水和物を含むので、80℃で24時間加熱して、脱水して用いた。

- ・マンガン；硫酸マンガン（ⅠⅠ）五水和物（ $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）（純度 99.0%以上）。
- ・コバルト；硫酸コバルト（ⅠⅠ）七水和物（ $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）（純度 99.0%以上）。
- ・ニッケル；硫酸ニッケル（ⅠⅠ）六水和物（ $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）（純度 99.0%以上）。
- ・銅；硫酸銅（ⅠⅠ）五水和物（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）（純度 99.5%以上）。
- ・亜鉛；硫酸亜鉛七水和物（ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）（純度 99.5%以上）。
- ・マグネシウム；硫酸マグネシウム七水和物（ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）（純度 99.5%以上）。
- ・アルミニウム；水酸化アルミニウム（ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ）（純度 97.0%以上）。
- ・カルシウム；硫酸カルシウム二水和物（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）（純度 98.0%以上）。
- ・ナトリウム；硫酸ナトリウム（ Na_2SO_4 ）（純度 98.5%以上）。
- ・カリウム；硫酸カリウム（ K_2SO_4 ）（純度 99.0%以上）。

[0028] （２）電気化学評価

（レドックスフロー電池の作製）

レドックスフロー電池は、１対の正極電極および負極電極として面積 50 cm^2 （ $5\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ ）のカーボンフェルト（型番：AA F 304 Z S、東洋紡株式会社製）と、イオン交換膜として N a f i o n（登録商標）（製品名：N R E - 2 1 2、S i g m a - A l d r i c h 社製）を用いて作製し、単セルのレドックスフロー電池を得た。

（充放電特性の測定）

正極電解液および負極電解液として、R F B 電解液（１）をそれぞれ 50 mL ずつ用意し、正極電極および負極電極にそれぞれ R F B 電解液を 50 mL

L / 分の流量で循環しながら、電流 10 A（電流密度 0.2 A / cm²）で充放電を行った。最初に充電を行い、電圧が 1.75 V になったところで充電を停止し、次に放電を行い、電圧が 1.00 V になったところで放電終了とした。この充放電を合計 20 サイクル繰り返し、各サイクルの充電時間（h）、放電時間（h）、および充放電中のセル電圧（V）を測定した。充電時に充電にかかる時間の半分の時点でのセル電圧を V_1 、放電時に放電にかかる時間の半分の時点でのセル電圧を V_2 とした。

[0029] （セル抵抗比）

RFB 電解液（1）を用いたレドックスフロー電池のセル抵抗は、下記式から求めた。

$$\text{セル抵抗 (}\Omega \cdot \text{cm}^2\text{)} = \{V_1 \text{ (V)} - V_2 \text{ (V)}\} / \{2 \times \text{電流密度 (A / cm}^2\text{)}\}$$

後述する比較例 1 の RFB 電解液（c1）を用いた場合のレドックスフロー電池のセル抵抗を 1.00 として、10 サイクル放電終了後のセル抵抗の比（セル抵抗比）を求めた。RFB 電解液（1）のセル抵抗比を表 1 に併せて示す。

[0030] （放電容量低減率）

下記式から RFB 電解液（1）を用いたレドックスフロー電池の 10 サイクル目の放電容量に対する 20 サイクル目の放電容量の低減率（放電容量低減率）（%）を求めた。

$$\text{充電容量 (Ah)} = \text{充電電流 (A)} \times \text{充電時間 (h)}$$

$$\text{放電容量 (Ah)} = \text{放電電流 (A)} \times \text{放電時間 (h)}$$

$$\text{放電容量低減率 (\%)} = \{1 - (20 \text{ サイクル目の放電容量 (Ah)} / 10 \text{ サイクル目の放電容量 (Ah)})\} \times 100$$

[0031] 実施例 2 ～ 13、比較例 1 ～ 4：

（1）RFB 電解液の調製

RFB 電解液が含有するバナジウム以外の各金属元素のイオンの濃度を表 1 に記載の濃度にそれぞれ変更した以外は、実施例 1 と同様にして各例の R

F B 電解液 (2) ~ (13) および (c 1) ~ (c 4) を調製した。

(2) 電気化学評価

電気化学評価は、実施例 1 と同様にして評価を行った。セル抵抗比および放電容量低減率を併せて表 1 に示す。

[0032]

[表1]

	RFB 電解液	金属元素のイオンの濃度(質量ppm)															セル 抵抗比	放電 容量 低減率 (%)
		Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	M1 合計	Mg	Al	Ca	M2 合計	Na	K	M3 合計	M1+M2 合計		
実施例1	(1)	48	5	7	21	8	7	96	53	38	57	148	85	71	156	244	1.00	19.6
実施例2	(2)	45	6	7	19	9	10	96	62	43	66	171	120	89	209	267	1.00	19.6
実施例3	(3)	53	9	10	25	11	12	120	85	63	78	226	371	286	657	346	1.00	19.7
実施例4	(4)	58	11	15	33	14	13	144	132	87	93	312	540	376	916	456	1.00	19.7
実施例5	(5)	62	14	16	43	18	17	170	253	95	131	479	1475	578	2053	649	1.01	19.9
実施例6	(6)	85	12	13	70	20	11	211	298	98	482	878	12486	5478	17964	1089	1.10	20.2
実施例7	(7)	113	14	13	85	13	15	253	216	92	808	1116	15843	11064	26907	1369	1.16	20.0
実施例8	(8)	123	15	21	92	20	16	287	232	245	688	1165	20980	12303	33283	1452	1.21	20.3
実施例9	(9)	56	8	12	37	14	11	138	275	115	971	1361	22148	16463	38611	1499	1.26	20.6
実施例10	(10)	52	7	9	32	11	9	120	303	132	1033	1468	28818	18992	47810	1588	1.34	20.9
実施例11	(11)	147	23	33	112	31	20	366	265	43	657	965	885	604	1489	1331	1.01	20.0
実施例12	(12)	177	34	27	178	40	32	488	436	115	594	1145	26340	15800	42140	1633	1.29	20.1
実施例13	(13)	152	28	22	147	36	29	414	375	105	582	1062	24532	12874	37406	1476	1.24	20.0
比較例1	(c1)	31	4	5	11	6	5	62	42	34	50	126	48	40	88	188	1.00	19.5
比較例2	(c2)	161	31	26	153	41	33	445	506	233	637	1376	27030	15540	42570	1821	1.30	21.3
比較例3	(c3)	326	55	84	201	77	63	806	412	74	627	1113	26417	13762	40179	1919	1.27	21.4
比較例4	(c4)	54	10	11	23	13	15	126	788	405	1372	2565	31823	18387	50210	2691	1.35	29.2

[0033] 表1の結果より、金属元素群M1と、金属元素群M2との2つの金属元素群の金属元素のイオンの合計濃度が220質量ppmより多く1700質量

p p m以下であるR F B電解液は、放電容量低減率が小さく、コスト高の比較例1のR F B電解液を用いた場合と比較してもレドックスフロー電池の性能は実質的に損なわれないことが分かる。なお、UV－v i s分光光度計（S H I M A D Z U社製 UV－1 7 0 0）を用いて測定したバナジウムイオンの合計濃度は、R F B電解液（1）～（1 3）および（c 1）～（c 4）それぞれにおいて、1．8 m o l / Lであった。

産業上の利用可能性

[0034] 本発明のレドックスフロー電池用電解液は、コストを抑えて調製することができ、レドックスフロー電池に好適に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] 活物質としてバナジウムイオンを含むレドックスフロー電池用電解液であって、

クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅および亜鉛からなる金属元素群M1と、マグネシウム、アルミニウムおよびカルシウムからなる金属元素群M2との2つの金属元素群の金属元素のイオンの合計濃度が、220質量ppmより多く1700質量ppm以下であるレドックスフロー電池用電解液。

[請求項2] 前記金属元素群M1の金属元素のイオンの合計濃度が、90質量ppmより多く300質量ppm以下である請求項1に記載のレドックスフロー電池用電解液。

[請求項3] 前記金属元素群M2の金属元素のイオンの合計濃度が、130～1400質量ppmである請求項1または2に記載のレドックスフロー電池用電解液。

[請求項4] 前記金属元素群M1の各金属元素のイオンの濃度が、下記(1)から(6)の少なくとも一つを満たす請求項1～3のいずれか一項に記載のレドックスフロー電池用電解液。

(1) クロムイオンの濃度が40～120質量ppm

(2) マンガンイオンの濃度が5～15質量ppm

(3) コバルトイオンの濃度が6～18質量ppm

(4) ニッケルイオンの濃度が12～100質量ppm

(5) 銅イオンの濃度が7～21質量ppm

(6) 亜鉛イオンの濃度が6～18質量ppm

[請求項5] 前記金属元素群M2の各金属元素のイオンの濃度が、下記(7)から(9)の少なくとも一つを満たす請求項1～4のいずれか一項に記載のレドックスフロー電池用電解液。

(7) マグネシウムイオンの濃度が43～300質量ppm

(8) アルミニウムイオンの濃度が35～100質量ppm

(9) カルシウムイオンの濃度が51～1000質量ppm

[請求項6] ナトリウムおよびカリウムからなる金属元素群M3の金属元素のイオンを、合計濃度80～50000質量ppmの範囲で、さらに含む請求項1～5のいずれか一項に記載のレドックスフロー電池用電解液。

[請求項7] 前記金属元素群M3の各金属元素のイオンの濃度が、下記(10)から(11)の少なくとも一つを満たす請求項6に記載のレドックスフロー電池用電解液。

(10) ナトリウムイオンの濃度が50～30000質量ppm

(11) カリウムイオンの濃度が42～20000質量ppm

[請求項8] バナジウム源が重質油燃料の燃焼灰である請求項1～7のいずれか一項に記載のレドックスフロー電池用電解液。

[請求項9] 請求項1～8のいずれか一項に記載のレドックスフロー電池用電解液を備えるレドックスフロー電池。

[請求項10] バナジウム元素を含む燃焼灰を原料として用いる請求項1～8のいずれか一項に記載のレドックスフロー電池用電解液の製造方法であって、

レドックスフロー電池用電解液が含む、前記金属元素群M1と前記金属元素群M2との2つの金属元素群の金属元素のイオンの合計濃度を220質量ppmより多く1700質量ppm以下となる範囲に調製する調製工程を含むレドックスフロー電池用電解液の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/011591

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M8/18 (2006.01) i, H01M8/02 (2016.01) 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)

Int.Cl. H01M8/18, H01M8/02

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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	WO 2014/203409 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 24 December 2014 & US 2015/0221969 A1 & EP 2876718 A1	1-10
A	JP 08-148177 A (KASHIMA-KITA ELECTRIC POWER CORPORATION) 07 June 1996 & US 5587132 A & EP 713257 A1	1-10
A	WO 2015/019974 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 12 February 2015 & US 2016/0181640 A1 & EP 3032629 A1	1-10
A	WO 2013/054921 A1 (GALAXY CORPORATION) 18 April 2013 (Family: none)	1-10

☐	Further documents are listed in the continuation of Box C.	☐	See patent family annex.
--------------------------	--	--------------------------	--------------------------

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
06 June 2019 (06.06.2019)

Date of mailing of the international search report
18 June 2019 (18.06.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M8/18(2006.01)i, H01M8/02(2016.01)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（IPC））

Int.Cl. H01M8/18, H01M8/02

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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	WO 2014/203409 A1（住友電気工業株式会社）2014.12.24, & US 2015/0221969 A1 & EP 2876718 A1	1-10
A	JP 08-148177 A（鹿島北共同発電株式会社）1996.06.07, & US 5587132 A & EP 713257 A1	1-10
A	WO 2015/019974 A1（住友電気工業株式会社）2015.02.12, & US 2016/0181640 A1 & EP 3032629 A1	1-10

☒ 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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

06.06.2019

国際調査報告の発送日

18.06.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

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）

松本 陶子

4 X

4 4 2 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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	WO 2013/054921 A1 (株式会社ギャラキシー) 2013. 04. 18, (ファミリーなし)	1-10