

(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
2020年1月30日(30.01.2020)



(10) 国際公開番号

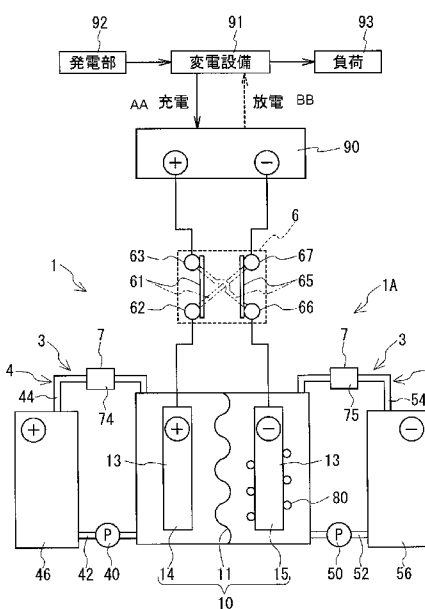
WO 2020/021611 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 8/18 (2006.01) *H01M 8/04* (2016.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/027573
- (22) 国際出願日: 2018年7月23日(23.07.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 住友電気工業株式会社
(SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.)
[JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜
四丁目5番33号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 筒井 康充 (TSUTSUI, Yasumitsu);
〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番
33号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 山野 宏 (YAMANO, Hiroshi); 〒5320011
大阪府大阪市淀川区西中島六丁目1番
3号 アストロ新大阪第2ビル10階 啓
明特許事務所 Osaka (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,

(54) Title: METHOD FOR OPERATING REDOX FLOW CELL AND REDOX FLOW CELL

(54) 発明の名称: レドックスフロー電池の運転方法、及びレドックスフロー電池



91 Substation
92 Power generation part
93 Load
AA Charging
BB Discharging

(57) Abstract: The present invention provides a method for operating a redox flow cell that has a battery cell including an electrode used as a positive electrode and an electrode used as a negative electrode and a liquid flow path that allows an electrolyte to flow around each electrode, the method comprising: a step for supplying the electrode used as a negative electrode with a positive-electrode electrolyte in a state where no negative-electrode electrolyte is supplied thereto so as to allow a substance adhering to the electrode used as the negative electrode to dissolve in the positive-electrode electrolyte; and a step for removing ions generated due to dissolution of the substance with a filtering section provided in the liquid flow path.

(57) 要約: 正極に用いられる電極と負極に用いられる電極とを備える電池セルと、各電極に対して電解液を流通する液流路とを備えるレドックスフロー電池を運転するレドックスフロー電池の運転方法であって、負極に用いられた前記電極に負極電解液が供給されていない状態で、正極電解液を供給して、前記負極に用いられた電極に付着する物質を前記正極電解液に溶解する工程と、前記物質が溶解して生じたイオンを前記液流路に設けられたフィルタ部で除去する工程とを備えるレドックスフロー電池の運転方法。

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)）

明 細 書

発明の名称：

レドックスフロー電池の運転方法、及びレドックスフロー電池

技術分野

[0001] 本開示は、レドックスフロー電池の運転方法、及びレドックスフロー電池に関する。

背景技術

[0002] 蓄電池の一つに、電極に電解液を供給して電池反応を行うレドックスフロー電池（以下、R F 電池と呼ぶことがある）がある。R F 電池は、代表的には、特許文献 1 に記載されるように電池セルと、電池セルに対して電解液を流通する液流路とを備える。電池セルは、正極電解液が供給される正極電極と、負極電解液が供給される負極電極と、両電極間に介在される隔膜とを備える。液流路は、電解液を貯留するタンクと、電池セルとタンクとの間を繋ぐ配管とを備える。通常、R F 電池は、正極電解液を流通する液流路と、負極電解液を流通する液流路とをそれぞれ備える。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開 2 0 1 3 - 0 3 7 8 5 6 号公報

発明の概要

[0004] 本開示のレドックスフロー電池の運転方法は、

正極に用いられる電極と負極に用いられる電極とを備える電池セルと、各電極に対して電解液を流通する液流路とを備えるレドックスフロー電池を運転するレドックスフロー電池の運転方法であって、

負極に用いられた前記電極に負極電解液が供給されていない状態で、正極電解液を供給して、前記負極に用いられた電極に付着する物質を前記正極電解液に溶解する工程と、

前記物質が溶解して生じたイオンを前記液流路に設けられたフィルタ部で

除去する工程とを備える。

- [0005] 本開示のレドックスフロー電池は、
正極に用いられる電極と負極に用いられる電極とを備える電池セルと、
正極活物質として機能する元素イオンと、負極活物質として機能する元素イオンとを含む電解液を各電極に流通する液流路と、
両電極の極性を相互に切り替える切替部と、
前記液流路に設けられたフィルタ部とを備え、
前記フィルタ部は、
前記切替部によって負極から正極に切り替えられた前記電極に正極電解液が供給されることで、前記電極に付着する物質が前記正極電解液に溶解して生じたイオンを除去する。

- [0006] 別の本開示のレドックスフロー電池は、
正極電極及び負極電極を備える電池セルと、
前記正極電極に対して正極電解液を流通する正極側の液流路と、
前記負極電極に対して負極電解液を流通する負極側の液流路とを備え、
前記正極側の液流路は、
前記正極電極に対して前記正極電解液を流通する主幹路と、
前記負極電極に対して前記正極電解液を分流する分岐路と、
前記主幹路と前記分岐路とを切り替える切替弁部と、
前記負極電極に付着する物質が前記正極電解液に溶解して生じたイオンを除去するフィルタ部とを備える。

図面の簡単な説明

- [0007] [図1]実施形態1のレドックスフロー電池において、切替部による切り替えがなされていない状態を示す概略構成図である。
[図2]実施形態1のレドックスフロー電池において、切替部による切り替えがなされた状態を示す概略構成図である。
[図3]実施形態2のレドックスフロー電池において、通常運転時の状態を示す概略構成図である。

[図4]実施形態2のレドックスフロー電池において、電極に付着する物質の溶解・除去時の状態を示す概略構成図である。

[図5]レドックスフロー電池に用いられるセルスタックを示す概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0008] [本開示が解決しようとする課題]

レドックスフロー電池（R F 電池）では、経時的に、電池反応を阻害する物質や副反応を引き起こす物質が電極に付着することがある。上記物質は、例えば、電解液中に含まれる元素イオンを含む析出物といった固体物が挙げられる。上記析出物等の物質が電極に付着することで、電池反応の阻害や副反応の発生により、電池性能が低下したり、水素ガス等が発生したりする。特に、負極電極では、正極電極に比較して、電極表面に上記物質が付着し易い。そのため、負極電極では、電池反応の阻害や水素ガスの発生等を招き易い。従って、電極から上記物質を除去することが望まれる。

[0009] 例えば、電池セルを解体して電極を洗浄すれば、電極に付着した上記析出物等の物質を除去できる。しかし、電池セルの解体及び再構築が必要であり、作業性に劣る。そのため、電極、特に負極電極に付着した上記析出物等の物質を容易に除去できる R F 電池が望まれる。

[0010] 特許文献1では、電解液中の不純物を除去するフィルタ用セルを備える R F 電池を開示する。上記フィルタ用セルは、電池セルと同様な構造を有する。但し、上記フィルタ用セルは、電池セルの正極電極及び負極電極に代えて、濾過機能が高いフェルトを備える。特許文献1の R F 電池では、上述の液流路とは別に電池セルとタンクとを繋ぐ配管を設ける。この配管に上記フィルタ用セルを設けて電解液を流す。このようにして、特許文献1の R F 電池は、電解液中に浮遊する不純物を上記フィルタ用セルによって除去する。しかし、上記フィルタ用セルでは、電極に付着した上記析出物等を除去できない。

[0011] 本開示は、電極に付着した物質を容易に除去できるレドックスフロー電池

の運転方法を提供することを目的の一つとする。また、本開示は、電極に付着した物質を容易に除去できるレドックスフロー電池を提供することを別の目的の一つとする。

[0012] [本開示の効果]

本開示のレドックスフロー電池の運転方法、及び本開示のレドックスフロー電池は、電極に付着した物質を容易に除去できる。

[0013] [本開示の実施形態の説明]

最初に本開示の実施態様を列記して説明する。

(1) 本開示の一態様に係るレドックスフロー電池の運転方法は、

正極に用いられる電極と負極に用いられる電極とを備える電池セルと、各電極に対して電解液を流通する液流路とを備えるレドックスフロー電池を運転するレドックスフロー電池の運転方法であって、

負極に用いられた前記電極に負極電解液が供給されていない状態で、正極電解液を供給して、前記負極に用いられた電極に付着する物質を前記正極電解液に溶解する工程と、

前記物質が溶解して生じたイオンを前記液流路に設けられたフィルタ部で除去する工程とを備える。

[0014] 本開示のR F電池の運転方法によれば、負極電極として用いられた電極（以下、再生前電極と呼ぶことがある）の表面に析出物等の物質が付着していても、上記物質を容易に除去できる。

[0015] 詳しくは、本開示のR F電池の運転方法は、再生前電極に正極電解液を供給して上記物質を溶解してイオン化し、この正極電解液を流通する液流路に設けられたフィルタ部によってイオンを除去する、というものである。このようなR F電池の運転方法は、電池セルを解体して電極を洗浄する場合に比較して、上記物質の除去を容易に行えて作業性に優れる。また、上記物質を溶解する液体として正極電解液を用いる。即ち正極活物質が電池反応を行う電解液を用いる。本開示のR F電池の運転方法では、上記物質の溶解のために特別な洗浄液等が不要であることから、作業性に優れて実施し易い。な

お、正極電解液は、負極電解液に比較して高い酸化力を有する。そのため、正極電解液は、上述の析出物等の物質の溶解に好適に利用できる。

[0016] また、本開示の R F 電池の運転方法では、上述の物質をイオンの状態で除去する。そのため、上記物質の再析出も防止できる。更に、フィルタ部を透過した正極電解液を R F 電池の電解液として再利用できる。そのため、本開示の R F 電池の運転方法によれば、上述の物質の溶解・除去に必要なコストも低減できる。

[0017] (2) 本開示の一態様に係るレドックスフロー電池は、

正極に用いられる電極と負極に用いられる電極とを備える電池セルと、
正極活物質として機能する元素イオンと、負極活物質として機能する元素イオンとを含む電解液を各電極に流通する液流路と、
両電極の極性を相互に切り替える切替部と、
前記液流路に設けられたフィルタ部とを備え、
前記フィルタ部は、

前記切替部によって負極から正極に切り替えられた前記電極に正極電解液が供給されることで、前記電極に付着する物質が前記正極電解液に溶解して生じたイオンを除去する。

[0018] 本開示の R F 電池は、負極電極として用いられた電極（再生前電極）の表面に析出物等の物質が付着していても、上記物質を容易に除去できる。

[0019] 詳しくは、本開示の R F 電池に用いる電解液は、正極活物質として機能する元素イオン及び負極活物質として機能する元素イオンの双方を含む。このような電解液は、充電運転時や放電運転時に、正極活物質が電池反応を行う正極電解液にも、負極活物質が電池反応を行う負極電解液にも利用できる。切替部によって極性を切り替えて充電運転等を行えば、切替前の通常運転時には負極電解液として用いた電解液を、切替後の充電運転時には正極電解液として使用できる。また、この正極電解液を、切替後に正極となった再生前電極に供給できる。正極電解液は負極電解液よりも高い酸化力を有する。そのため、再生前電極に正極電解液を供給することで、再生前電極に付着する

上記物質を溶解して、イオン化できる。また、上記正極電解液の液流路に備えられるフィルタ部によって、上記物質が溶解して生じたイオンを除去できる。このような本開示のR F電池は、上述の物質を除去するために電池セルの解体・再構築が必要である従来のR F電池に比較して、上記物質の除去を容易に行えて作業性に優れる。即ち、本開示のR F電池は、切替部及び上記イオンを除去するフィルタ部を有していないR F電池に比較して、上記物質の除去を容易に行える。更に、上記物質を溶解する液体として正極電解液を用いる。本開示のR F電池では、上記物質の溶解のために特別な洗浄液等が不要であることから、作業性に優れる。従って、本開示のR F電池は、上記物質の溶解・除去作業を実施し易い。

[0020] また、本開示のR F電池では、上述の物質をイオンの状態で除去する。そのため、上記物質の再析出も防止できる。更に、フィルタ部を透過した正極電解液をR F電池の電解液として再利用できる。そのため、本開示のR F電池は、上述の物質の溶解・除去に必要なコストも低減できる。

[0021] 加えて、本開示のR F電池は、上述の従来のR F電池に対して、主として、切替部と上述のイオンを除去するフィルタ部とを組み付けることで構築できる。また、本開示のR F電池は、上述の物質の溶解・除去を行うために電解液の入替が不要である。従って、大幅な設計変更等が不要であり、構築し易い。

[0022] (3) 本開示の別の態様に係るレドックスフロー電池は、
正極電極及び負極電極を備える電池セルと、
前記正極電極に対して正極電解液を流通する正極側の液流路と、
前記負極電極に対して負極電解液を流通する負極側の液流路とを備え、
前記正極側の液流路は、
前記正極電極に対して前記正極電解液を流通する主幹路と、
前記負極電極に対して前記正極電解液を分流する分岐路と、
前記主幹路と前記分岐路とを切り替える切替弁部と、
前記負極電極に付着する物質が前記正極電解液に溶解して生じたイオン

を除去するフィルタ部とを備える。

[0023] 本開示のR F電池は、負極電極の表面に析出物等の物質が付着していても、上記物質を容易に除去できる。

[0024] 詳しくは、本開示のR F電池では、切替弁部によって主幹路と分岐路とを切り替えることで、負極電極に正極電解液を供給できる。正極電解液は負極電解液よりも高い酸化力を有する。そのため、負極電極に正極電解液を供給することで、負極電極に付着する上記物質を溶解して、イオン化できる。また、正極側の液流路に備えられるフィルタ部によって、上記物質が溶解して生じたイオンを除去できる。このような本開示のR F電池は、上記物質を除去するために電池セルの解体・再構築が必要である従来のR F電池に比較して、上記物質の除去を容易に行えて作業性に優れる。即ち、本開示のR F電池は、切替弁部及び分岐路並びに上記イオンを除去するフィルタ部を有していないR F電池に比較して、上記物質の除去を容易に行える。更に、上記物質を溶解する液体として正極電解液を用いる。本開示のR F電池は、上記物質の溶解のために特別な洗浄液等が不要であることから、作業性に優れる。従って、本開示のR F電池は、上記物質の溶解・除去作業を実施し易い。

[0025] また、本開示のR F電池では、上述の物質をイオンの状態で除去する。そのため、上記物質の再析出も防止できる。更に、フィルタ部を透過した正極電解液を再利用できる。そのため、本開示のR F電池は、上述の物質の溶解・除去に必要なコストも低減できる。

[0026] 更に、本開示のR F電池は、上述の物質の溶解・除去のために充電運転等が不要である。その結果、電氣的な接続構造を簡素にできる。

[0027] (4) 本開示のレドックスフロー電池の一例として、

前記フィルタ部は、前記正極電解液を流通する液流路における前記電池セルの下流側に設けられる形態が挙げられる。

[0028] 上記形態は、以下の理由により、正極電解液に溶解した上述のイオンを効率よく除去できる。上記形態における正極電解液を流通する液流路のうち、電池セルの下流側には、再生前電極又は負極電極を経た正極電解液が流れる

。再生前電極又は負極電極を経た正極電解液中には上記物質が溶解して生じたイオンを多く含み易いからである。

[0029] [本開示の実施形態の詳細]

以下に図面を参照して、本開示の実施形態を具体的に説明する。図において同一符号は同一名称物を意味する。

[0030] [実施形態]

(R F 電池の基本構成)

まず、主に図 1，図 5 を参照して、実施形態のレドックスフロー電池（R F 電池）1 の基本構成及び基本的な使用状態を説明する。

[0031] R F 電池 1 は、図 1 に示すように、正極に用いられる電極 1 3（以下、正極電極 1 4 と呼ぶことがある）と負極に用いられる電極 1 3（以下、負極電極 1 5 と呼ぶことがある）とを備える電池セル 1 0 と、各電極 1 3 に対して電解液を流通する液流路 3 とを備える。代表的には、一方の液流路 3 は、正極電極 1 4 に対して正極電解液を流通する正極側の液流路 4 に利用される。他方の液流路 3 は、負極電極 1 5 に対して負極電解液を流通する負極側の液流路 5 に利用される。

[0032] 〈電池セル〉

電池セル 1 0 は、正極電解液が供給される正極電極 1 4 と、負極電解液が供給される負極電極 1 5 と、正極電極 1 4，負極電極 1 5 間に介在される隔膜 1 1 とを備える。代表的には、電池セル 1 0 は、図 5 に例示されるセルフフレーム 1 2 を用いて構築される。R F 電池 1 は、図 1 や後述する図 3 に示すような単一の電池セル 1 0 を備える単セル電池として利用される。又は、R F 電池 1 は、図 5 に示すような複数の電池セル 1 0 を積層したセルスタック 1 0 0 を備える多セル電池として利用される。

[0033] セルフフレーム 1 2 は、例えば、図 5 に示すように双極板 1 2 0 と枠体 1 2 1 とを含むものが挙げられる。双極板 1 2 0 の一面には正極電極 1 4 が配置される。双極板 1 2 0 の他面には負極電極 1 5 が配置される。枠体 1 2 1 は、双極板 1 2 0 の周縁部に設けられる。枠体 1 2 1 の一面には正極電解液の

供給路及び排出路を有する。正極供給路は、給液孔 4 i と、給液孔 4 i から枠体 1 2 1 の内周縁に至るスリットとを備える。正極排出路は、排液孔 4 o と、上記内周縁から排液孔 4 o に至るスリットとを備える。枠体 1 2 1 の他面には負極電解液の供給路及び排出路を有する。負極供給路は、給液孔 5 i と、給液孔 5 i から上記内周縁に至るスリットとを備える。負極排出路は、排液孔 5 o と、上記内周縁から排液孔 5 o に至るスリットとを備える。複数のセルフフレーム 1 2 が積層されると、貫通孔からなる給液孔 4 i, 排液孔 4 o はそれぞれ正極電解液の管路を形成する。給液孔 5 i, 排液孔 5 o はそれぞれ負極電解液の管路を形成する。

[0034] セルスタック 1 0 0 は、以下の積層体と、この積層体を挟む一対のエンドプレート 1 0 1 と、両エンドプレート 1 0 1 間を締め付ける複数の締付部材 1 0 2 とを備える。上記積層体は、セルフフレーム 1 2、正極電極 1 4、隔膜 1 1、負極電極 1 5 という順に繰り返し積層される。長ボルト及びナットといった締付部材 1 0 2 によってエンドプレート 1 0 1 間を締め付けることで、上記積層体の積層状態を保持する。また、この締付により、隣り合うセルフフレーム 1 2 間を液密に保持する。所定数の電池セル 1 0 をサブセルスタック 1 1 0 とし、セルスタック 1 0 0 は複数のサブセルスタック 1 1 0 を備えてもよい。

[0035] 〈液流路〉

液流路 3 は、図 1 に例示するように、タンクと配管とポンプとを備える。上記配管は、電池セル 1 0 とタンクとの間を接続する。液流路 3 は、ポンプによって、電池セル 1 0 に対して電解液を循環供給するように構築される。詳しくは、正極側の液流路 4 は、正極電解液を貯留するタンク 4 6 と、電池セル 1 0 又はセルスタック 1 0 0 とタンク 4 6 との間を接続する配管 4 2, 4 4 と、ポンプ 4 0 とを備える。ポンプ 4 0 は、電池セル 1 0 に向かって正極電解液を流す上流側の配管 4 2 に設けられる。負極側の液流路 5 は、負極電解液を貯留するタンク 5 6 と、電池セル 1 0 又はセルスタック 1 0 0 とタンク 5 6 との間を接続する配管 5 2, 5 4 と、上流側の配管 5 2 に設けられ

るポンプ50とを備える。配管42には上述の給液孔4iによる管路が接続される。配管44には上述の排液孔4oによる管路が接続される。配管52には上述の給液孔5iによる管路が接続される。配管54には上述の排液孔5oによる管路が接続される。その結果、各極の電解液の循環経路が構築される。

[0036] RF電池1、液流路3の構成材料等は、公知の材料等を利用できる。一例として、電極13は、炭素材料の繊維集合体といった多孔体等が挙げられる。隔膜11は、イオン交換膜等が挙げられる。双極板120は、黒鉛等の導電性材料と樹脂等の有機材とを含む導電性プラスチック板等が挙げられる。枠体121の構成材料は、塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン等の樹脂が挙げられる。配管42、44、52、54の構成材料は、塩化ビニル等の樹脂が挙げられる。ポンプ40、50は電動ポンプ等が挙げられる。

[0037] 〈電解液〉

RF電池1に利用する電解液には、活物質として機能する元素イオンを含む種々の溶液を利用できる。代表的には、上記元素イオンと、硫酸等の酸とを含む水溶液が挙げられる。

[0038] 活物質として機能する元素イオンは、酸化還元によって価数が増加する金属イオン等が挙げられる。正極活物質として機能する金属元素イオンの一例として、バナジウムイオン、マンガンイオン、鉄イオン等が挙げられる。負極活物質として機能する金属元素イオンの一例として、バナジウムイオン、チタンイオン、クロムイオン等が挙げられる。正極電解液には、正極活物質として機能する元素イオンを含む溶液を利用できる。負極電解液には、負極活物質として機能する元素イオンを含む溶液を利用できる。

[0039] RF電池1に利用する電解液は、正極電解液と負極電解液とが共通の元素種のイオンを含まない電解液、いわゆる二液型電解液を利用できる。又は、正極電解液と負極電解液とが共通する元素種のイオン（価数は異なっていてよい）を含む電解液を利用できる。共通の元素種のイオンを含む正極電解液及び負極電解液の一例として、正極活物質として機能する元素イオンと、負

極活物質として機能する元素イオンとの双方を含む電解液が挙げられる。代表的にはいわゆる一液型電解液が挙げられる。一液型電解液を用いる R F 電池 1 は、二液型電解液を用いる場合に比較して以下の (1), (2) の効果を奏する。

(1) 電解液の製造性に優れる。

(2) 液移りや価数バランスのずれ等が生じた場合に是正し易い。

[0040] 一液型電解液は、例えば以下の (a) ~ (c) 等が挙げられる。

(a) 正極活物質及び負極活物質として機能するバナジウムイオンを含む電解液

(b) 正極活物質として機能するマンガンイオンと負極活物質として機能するチタンイオンとを含む電解液

(c) 正極活物質として機能する鉄イオンと負極活物質として機能するクロムイオンとを含む電解液

[0041] 〈使用状態〉

R F 電池 1 は、代表的には、交流／直流変換器 9 0 や変電設備 9 1 等を介して、発電部 9 2 と負荷 9 3 とに接続される。R F 電池 1 は、発電部 9 2 を電力供給源として充電を行う。また、R F 電池 1 は、負荷 9 3 を電力提供対象として放電を行う。詳しくは、R F 電池 1 に備えられる電池セル 1 0 又はセルスタック 1 0 0 において、一方の電極 1 3 には端子部 6 2 が接続される。更に、一方の端子部 6 2 には、交流／直流変換器 9 0 における正極側の端子部 6 3 が電氣的に接続されることで、一方の電極 1 3 は正極電極 1 4 として機能する。他方の電極 1 3 には端子部 6 6 が接続される。更に、他方の端子部 6 6 には、交流／直流変換器 9 0 における負極側の端子部 6 7 が電氣的に接続されることで、他方の電極 1 3 は負極電極 1 5 として機能する。R F 電池 1 を充放電運転する場合には各電極 1 3 に電解液を供給する。詳しくは、電池セル 1 0 又はセルスタック 1 0 0 と交流／直流変換器 9 0 とを上述のように電氣的に接続する。そして、タンク 4 6 に貯留される正極電解液を正極電極 1 4 に供給する。かつ、タンク 5 6 に貯留される負極電解液を負極電

極 1 5 に供給する。なお、発電部 9 2 は、例えば、太陽光発電機、風力発電機、その他一般の発電所等が挙げられる。負荷 9 3 は、例えば、電力系統や需要家等が挙げられる。

[0042] 〈用途〉

R F 電池 1 は、太陽光発電、風力発電等の自然エネルギーの発電に対して、発電出力の変動の安定化、発電電力の余剰時の蓄電、負荷平準化等を目的とした蓄電池に利用できる。また、R F 電池 1 は、一般的な発電所に併設されて、瞬低・停電対策や負荷平準化を目的とした蓄電池として利用できる。

[0043] [実施形態 1]

以下、主に図 1，図 2 を参照して、実施形態 1 の R F 電池 1 A を説明する。

〈概要〉

実施形態 1 の R F 電池 1 A は、上述の基本構成で説明した電池セル 1 0 と液流路 3 とに加えて、切替部 6 と、フィルタ部 7 とを備える。また、各電極 1 3 に供給する電解液は、正極活物質として機能する元素イオンと、負極活物質として機能する元素イオンとを含む。切替部 6 は、各電極 1 3 の極性を相互に切り替える。フィルタ部 7 は、液流路 3 に設けられる。このフィルタ部 7 は、切替部 6 によって負極から正極に切り替えられた電極 1 3 に正極電解液が供給されることで、この電極 1 3 に付着する物質 8 0 が溶解して生じたイオン 8 1（図 2）を除去する。なお、図 1，図 2 及び後述する図 3，図 4 では、物質 8 0 を実線の丸印で模式的に示す。また、図 2，図 4 では、イオン 8 1 を破線の丸印で模式的に示す。

[0044] 実施形態 1 の R F 電池 1 A では、切替部 6 によって極性を切り替えると、切替前に負極電極 1 5 として用いていた電極 1 3（再生前電極）を切替後に正極電極 1 4 として機能させられる（図 2）。また、極性を切り替えた状態で充電運転等を行えば、切替前に負極タンクとして用いていたタンク 5 6 内の電解液を、切替後に、正極活物質として機能する元素イオンが電池反応を行う正極電解液として機能させられる。そのため、切替後、上記再生前電極

に正極電解液を供給できる。また、この正極電解液によって上記再生前電極に付着する物質 80 を溶解してイオン化できる。更に、溶解によって生じたイオン 81 をフィルタ部 7 で除去できる。

以下、構成要素ごとに詳細に説明する。

[0045] 〈切替部〉

切替部 6 は、例えば、以下の導電接続部 61, 65 を備えるものが挙げられる。一方の導電接続部 61 は、一方の電極 13 に接続される端子部 62 と、交流／直流変換器 90 の正極側の端子部 63 又は負極側の端子部 67 との間を電氣的に接続する。他方の導電接続部 65 は、他方の電極 13 に接続される端子部 66 と上記正極側の端子部 63 又は上記負極側の端子部 67 との間を電氣的に接続する。導電接続部 61, 65 の接続状態の切替操作は手動で行ってもよいし、制御装置（図示せず）を備えて、制御装置が設定条件に応じて自動的に行う構成としてもよい。手動での切替では、例えば、切替部 6 にツマミやボタン等の操作部を備えることが挙げられる。具体例として、トグルスイッチを備える形態、スイッチとリレーとを備える形態等が挙げられる。又は、導電接続部 61, 65 を導体線等で形成してもよい。この場合、導電接続部 61 と、端子部 62 及び端子部 63, 67 との接続、導電接続部 65 と、端子部 66 及び端子部 63, 67 との接続をそれぞれ手動で結線するとよい。制御装置を備える場合には、通常運転の時期及び物質 80 の溶解・除去操作の時期等を予め設定して制御装置に記憶させておくともよい。

[0046] 図 1 では、紙面左側の端子部 62 と上述の正極側の端子部 63 とが導電接続部 61 によって接続されて、紙面左側の電極 13 が正極電極 14 として機能する場合を例示する。また、図 1 では、紙面右側の端子部 66 と上述の負極側の端子部 67 とが導電接続部 65 によって接続されて、紙面右側の電極 13 が負極電極 15 として機能する場合を例示する。図 2 では、紙面左側の端子部 62 と上記負極側の端子部 67 とが導電接続部 61 によって接続されて、紙面左側の電極 13 が負極電極 15 として機能する場合を例示する。また、図 2 では、紙面右側の端子部 66 と上記正極側の端子部 63 とが導電接

続部 65 によって接続されて、紙面右側の電極 13 が正極電極 14 として機能する場合を例示する。

[0047] 〈フィルタ部〉

フィルタ部 7 は、物質 80 が溶解して生じるイオン 81 を除去可能なものが利用できる。イオン 81 の種類に応じて適宜選択するとよい。例えば、フィルタ部 7 は、樹脂等からなる基材にイオン 81 を吸着する官能基を有するもの等が挙げられる。市販のイオン除去フィルタをフィルタ部 7 に利用できる。

[0048] フィルタ部 7 は、物質 80 を溶解してイオン化するための正極電解液を流通する液流路 3 に対して、任意の位置に設けられる。特に、本例のように、上記正極電解液を流通する液流路 3 における電池セル 10 の下流側にフィルタ部 7 を設けることが好ましい。上記液流路 3 において、電池セル 10 の下流側を流れる上記正極電解液は、電池セル 10 の上流側を流れる液に比較して、物質 80 を付着する電極 13 を経たことでイオン 81 を多く含み易い。そのため、上記液流路 3 における電池セル 10 の下流側にフィルタ部 7 を設けると、フィルタ部 7 はイオン 81 を効率よく除去できるからである。なお、上記液流路 3 における電池セル 10 の上流側にフィルタ部 7 を設けることもできる。

[0049] 一つの液流路 3 におけるフィルタ部 7 の個数は、本例のように一つでもよいし、複数でもよい。例えば、物質 80 が溶解して複数種のイオン 81 が生じる場合には、各イオン 81 に応じたフィルタ部 7 を用意して、一つの液流路 3 に複数のフィルタ部 7 を備えることが挙げられる。各フィルタ部 7 の配置位置は適宜選択できる。例えば、複数のフィルタ部 7 を全て、液流路 3 における電池セル 10 の下流側に設けてもよい。又は、複数のフィルタ部 7 の一部を液流路 3 における電池セル 10 の下流側に設け、他部を液流路 3 における電池セル 10 の上流側に設けてもよい。

[0050] 本例の R F 電池 1 A は、各液流路 3 における電池セル 10 の下流側の配管 44, 54 にそれぞれ、フィルタ部 74, 75 を備える。そのため、二つの

液流路 3 のいずれを、物質 80 を溶解するための正極電解液を流す流路に用いた場合でも、フィルタ部 74 又はフィルタ部 75 によって、イオン 81 を確実に除去できる。二つの液流路 3 のうち、いずれか一方の液流路 3 にのみフィルタ部 7 を備えてもよい。この場合、物質 80 を溶解するための正極電解液を流す流路には、フィルタ部 7 を備える液流路 3 のみを用いる。

[0051] 〈電解液〉

実施形態 1 の R F 電池 1 A において、通常運転時に負極電極 15 として機能させ、切替部 6 による極性の切替後に正極電極 14 として機能させる電極 13 に供給する電解液（以下、再生用電解液と呼ぶことがある）には、以下のものが利用できる。上記再生用電解液は、通常運転時には負極電解液として機能し、極性の切替後に物質 80 の溶解・除去を行う際には物質 80 を溶解可能なものが挙げられる。物質 80 を溶解可能な電解液として、高い酸化力を有する元素イオンを含むものが挙げられる。高い酸化力を有する元素イオンとして、正極活物質として機能する元素イオンが挙げられる。これらのことから、上記再生用電解液は、正極活物質として機能する元素イオンと、負極活物質として機能する元素イオンとを含むものが好適に利用できる。

[0052] 一方、通常運転時に正極電極 14 として機能させる電極 13 に供給する電解液は、通常運転時には正極電解液として機能し、上述の極性の切替後には負極電解液として機能するものが利用できる。このような電解液として、正極活物質として機能する元素イオンと、負極活物質として機能する元素イオンとを含むものが挙げられる。

[0053] 従って、実施形態 1 の R F 電池 1 A に使用する電解液は、上述の一液型電解液を好適に利用できる。

[0054] 〈運転方法〉

実施形態 1 の R F 電池 1 A は、例えば以下のようにして通常運転、即ち充電運転又は放電運転を行う。図 1 に示すように、一方（図 1 では紙面左側）の電極 13 に接続される端子部 62 と交流／直流変換器 90 の正極側の端子部 63 とを導電接続部 61 で電氣的に接続し、この電極 13 を正極電極 14

とする。また、一方（図１では紙面左側）の液流路３を正極側の液流路４とする。他方（図１では紙面右側）の電極１３に接続される端子部６６と交流／直流変換器９０の負極側の端子部６７とを導電接続部６５で電氣的に接続し、この電極１３を負極電極１５とする。また、他方（図１では紙面右側）の液流路３を負極側の液流路５とする。各液流路４，５に備えられる各タンク４６，５６には、例えば、正極活物質として機能する元素イオンと、負極活物質として機能する元素イオンを含む電解液を貯留する。ＲＦ電池１Ａは、タンク４６から上記電解液を正極電極１４に供給すると共に、タンク５６から上記電解液を負極電極１５に供給して、通常運転を行う。通常運転時、正極電極１４では、上記電解液中の正極活物質である元素イオンが電池反応を行う。負極電極１５では、上記電解液中の負極活物質である元素イオンが電池反応を行う。

[0055] ＲＦ電池１Ａを用いて通常運転を行うと、経時的に、負極電極１５に用いている電極１３（図１では紙面右側の電極１３）の表面に析出物等の物質８０が付着し得る。そこで、以下の溶解工程及び除去工程を備える実施形態のＲＦ電池の運転方法を実施して、物質８０を除去する。

（溶解工程）

負極に用いられた電極１３（再生前電極）に負極電解液が供給されていない状態で、正極電解液を供給して、上記再生前電極に付着する物質８０を正極電解液に溶解する工程。

（除去工程）

物質８０が溶解して生じたイオン８１を液流路３に設けたフィルタ部７で除去する工程。

[0056] より具体的には、通常運転を行っていないときに、以下の操作を行う。通常運転を行っていないときとは、待機時や補修時等が挙げられる。

（１）両液流路４，５のポンプ４０，５０の駆動を停止して、両電極１３に電解液が供給されていない状態とする。この状態で、切替部６により極性を切り替える。

本例では、図 1 に示すように紙面右側の電極 1 3（再生前電極）が、交流／直流変換器 9 0 の負極側の端子部 6 7 に接続された状態から、図 2 に示すように正極側の端子部 6 3 に接続された状態とする。詳しくは、図 2 に示す紙面右側の電極 1 3 に接続される端子部 6 6 と交流／直流変換器 9 0 の正極側の端子部 6 3 とを導電接続部 6 5 で電氣的に接続し、この電極 1 3 を正極電極 1 4 に切り替える。また、正極に用いられていた紙面左側の電極 1 3 に接続される端子部 6 2 と交流／直流変換器 9 0 の負極側の端子部 6 7 とを導電接続部 6 1 で電氣的に接続し、この電極 1 3 を負極電極 1 5 に切り替える。

[0057] （２）各液流路 3 に備えられるタンク 4 6， 5 6 から各電極 1 3 に電解液を供給して、少なくとも充電運転を行う。

極性の切替前の通常運転時には、上述の再生前電極に対応する液流路 3（図 2 では紙面右側の液流路 3）を流れる電解液は、負極活物質が電池反応を行う負極電解液として機能する。また、極性の切替直後には、上記紙面右側の液流路 3 を流れる電解液は、負極電解液である。しかし、極性の切替後の充電運転によって、上記紙面右側の液流路 3 を流れる電解液は、正極活物質が電池反応を行う正極電解液として機能する。更に、充電運転によって正極活物質である元素イオンが充電されて、高い酸化力を有する正極電解液として機能する。そのため、上記充電運転中、上記再生前電極に上記高い酸化力を有する正極電解液を供給して、上記再生前電極に付着する物質 8 0 を正極電解液に溶解してイオン化できる。上記再生前電極を経た正極電解液は、物質 8 0 が溶解して生じたイオン 8 1 を含み得る。このイオン 8 1 を含み得る正極電解液がフィルタ部 7 5 を備える液流路 3 を流れることで、イオン 8 1 をフィルタ部 7 5 で除去できる。イオン 8 1 をフィルタ部 7 5 で除去することで、物質 8 0 の再析出も防止できる。なお、紙面左側の液流路 3 を流れ、極性の切替前に正極電解液として機能する電解液は、極性の切替後の充電運転によって負極電解液として機能する。

[0058] 例えば、R F 電池 1 A が正極活物質及び負極活物質として、同一種の元素

イオンであって価数が異なる元素イオンを含む電解液を用いる場合、切替後の充電運転によって、切替前の負極電解液を次第に正極電解液にすることができる。また、上記充電運転によって次第に酸化力を高められる。このような電解液として、代表的には全バナジウム系電解液が挙げられる。

[0059] 物質 80 の溶解・除去のための充電条件等は、物質 80 を溶解可能な範囲で適宜設定できる。上述の再生前電極に供給する正極電解液（再生用電解液）は、その充電状態（SOC）が高いほど、酸化力が高く、物質 80 をより確実に溶解できる。例えば、充電運転は、上記正極電解液の SOC が 50% 以上となるまで行うことが挙げられる。上記正極電解液の SOC が 60% 以上、更に 70% 以上となるまで充電運転を行ってもよい。SOC は、公知の手法や装置を用いて、適宜測定するとよい。

[0060] （３）物質 80 の溶解・除去のための充電運転等が終了したら、RF 電池 1A を通常運転に用いる。

通常運転は、例えば、物質 80 の溶解・除去作業時の状態のまま、端子部 62, 66 の接続状態を変えずに行うことが挙げられる。具体的には、図 2 に示すように、紙面左側の電極 13 を負極電極 15 とし、紙面左側の液流路 3 を流れる電解液を負極電解液として機能させる。また、紙面右側の電極 13 を正極電極 14 とし、紙面右側の液流路 3 を流れる電解液を正極電解液として機能させる。この状態で通常運転を行うと、経時的に、負極電極 15 とする紙面左側の電極 13（再生前電極）に物質 80 が付着し得る。この紙面左側の電極 13 に対して物質 80 の溶解・除去を行う場合には、切替部 6 によって極性を入れ替えて、端子部 62, 66 の接続状態を上述の図 1 に示す状態に変更して充電運転等を行うとよい。上記紙面左側の再生前電極を経た正極電解液は、物質 80 が溶解して生じたイオン 81 を含み得る。このイオン 81 を含み得る正極電解液がフィルタ部 74 を備える紙面左側の液流路 3 を流れることで、イオン 81 をフィルタ部 74 で除去できる。イオン 81 をフィルタ部 74 で除去することで、物質 80 の再析出も防止できる。

[0061] 本例の RF 電池 1 は、二つの液流路 3 にそれぞれフィルタ部 74, 75 を

備える。そのため、両電極 13 のいずれを負極電極 15 に用いて通常運転を行っても、負極に用いた電極 13 に付着した物質 80 をイオン 81 としてフィルタ部 7 で除去できる。上述のように極性を入れ替えて充電運転等を行えば、負極に用いた電極 13 に付着した物質 80 を正極電解液に溶解してイオン化できるからである。

[0062] 又は、通常運転は、例えば、物質 80 の溶解・除去作業時の状態から、切替部 6 で極性を切り替えて、端子部 62, 66 の接続状態を元の状態に戻してから行うことが挙げられる。具体的には、上述の図 2 に示す接続状態から、図 1 に示す接続状態に戻す。つまり、紙面左側の電極 13 を正極電極 14 とし、紙面右側の電極 13 を負極電極 15 とする。この場合、経時的に、負極に用いられる紙面右側の電極 13 に物質 80 が付着し得る。そのため、二つの液流路 3 のうち、紙面右側の電極 13 に対応した紙面右側の液流路 3 のみフィルタ部 75 を備えるとよい。紙面左側の液流路 3 にはフィルタ部 7 を省略してもよい。

[0063] (主な効果)

実施形態 1 の RF 電池 1A は、切替部 6 及びフィルタ部 7 を備える。そのため、負極電極 15 として用いられた電極 13 (再生前電極) の表面に析出物等の物質 80 が付着しても、切替部 6 によって極性を切り替えて充電運転等を行えば、物質 80 を溶解してイオン 81 としてフィルタ部 7 で除去できる。特に、実施形態 1 の RF 電池 1A は、以下の点から物質 80 を容易に除去できる。

- (1) 物質 80 を除去するために電池セル 10 の解体・再構築が不要である。
- (2) 物質 80 の溶解のために特別な液体が不要である。
- (3) 電解液の入れ替えが不要である。

[0064] また、RF 電池 1A では、物質 80 といった固体の状態ではなく、イオン 81 の状態で除去するため、物質 80 の再析出も防止できる。物質 80 の溶解に用いた電解液は再利用できる。そのため、RF 電池 1A は物質 80 の溶

解・除去に必要なコストも低減できる。

[0065] 更に、実施形態１のＲＦ電池１Ａは、上述の基本構成に、主として、切替部６及びフィルタ部７を組み付けることで構築できる。そのため、大幅な設計変更が不要であり、構築し易い。

[0066] 実施形態のＲＦ電池の運転方法は、実施形態１のＲＦ電池１Ａに対して実施することで、上述のように物質８０をイオン化して、容易に除去できる。

[0067] [実施形態２]

以下、主に図３，図４を参照して、実施形態２のＲＦ電池１Ｂを説明する。

〈概要〉

実施形態２のＲＦ電池１Ｂは、上述の基本構成で説明した電池セル１０と、正極側の液流路４及び負極側の液流路５とを備える。また、ＲＦ電池１Ｂは、正極側の液流路４が分岐されていると共に、フィルタ部７を備える。詳しくは、正極側の液流路４は、主幹路４Ｔと、分岐路４Ｂと、切替弁部４７，４８とを備える。主幹路４Ｔは正極電極１４に対して正極電解液を流通する。分岐路４Ｂは負極電極１５に対して正極電解液を分流する。切替弁部４７，４８は、主幹路４Ｔと分岐路４Ｂとを切り替える。更に、正極側の液流路４は、フィルタ部７を備える。フィルタ部７は、負極電極１５に付着する物質８０が正極電解液に溶解して生じたイオン８１（図４）を除去する。

[0068] 実施形態２のＲＦ電池１Ｂでは、通常運転時、主幹路４Ｔを使用可能なように切替弁部４７，４８を切り替えて、正極電極１４に正極電解液を供給する。一方、分岐路４Ｂを使用可能なように切替弁部４７，４８を切り替えると、負極電極１５に正極電解液を供給できる。この正極電解液によって負極電極１５に付着する物質８０を溶解してイオン化できる。溶解によって生じたイオン８１をフィルタ部７で除去できる。

以下、構成要素ごとに詳細に説明する。

[0069] 〈正極側の液流路〉

本例の主幹路４Ｔは、上述の基本構成の液流路３と概ね同様である。主幹

路４Ｔは、上流側の配管４２と、下流側の配管４４とを備える。上流側の配管４２は、タンク４６から電池セル１０に向かって正極電解液を流す。下流側の配管４４は、電池セル１０からタンク４６に正極電解液を戻す。本例の分岐路４Ｂは、上流側の配管４３と、下流側の配管４５とを備える。上流側の配管４３は、上流側の配管４２と電池セル１０とに接続される。下流側の配管４５は、電池セル１０と下流側の配管４４とに接続される。切替弁部４７は、上流側の配管４２，４３を切替可能に設けられる。本例では、上流側の配管４２に設けられるポンプ４０の下流側に切替弁部４７が配置されている。即ち、本例は、主幹路４Ｔと分岐路４Ｂとで一つのポンプ４０を共用する形態である。その他、主幹路４Ｔと分岐路４Ｂとのそれぞれにポンプを設けてもよい。この点は後述する主幹路５Ｔ，分岐路５Ｂについても同様である。切替弁部４８は、下流側の配管４４，４５を切替可能に設けられる。

[0070] 分岐路４Ｂを形成する配管４３，４５の構成材料は、例えば、配管４２，４４と同様に塩化ビニル等の樹脂が挙げられる。切替弁部４７，４８は、例えば、三方弁等が挙げられる。

[0071] フィルタ部７は、実施形態１と同様に物質８０が溶解して生じるイオン８１を除去可能なものが適宜利用できる。フィルタ部７の詳細は、実施形態１を参照するとよい。

[0072] フィルタ部７は、正極側の液流路４に対して、任意の位置に設けられる。本例のように、正極側の液流路４における電池セル１０の下流側にフィルタ部７を設けることが好ましい。実施形態１で説明したように、上記液流路４において電池セル１０の下流側を流れる正極電解液は、物質８０が溶解して生じたイオン８１を多く含む。そのため、電池セル１０の下流側に設けられたフィルタ部７はイオン８１を効率よく除去できるからである。本例のフィルタ部７は、主幹路４Ｔをなす下流側の配管４４において、切替弁部４８の下流側に設けている。

[0073] なお、分岐路４Ｂをなす下流側の配管４５にフィルタ部７を設けてもよい。又は、正極側の液流路４における電池セル１０の上流側にフィルタ部７を

設けてもよい。具体的には、主幹路 4 T をなす上流側の配管 4 2 において切替弁部 4 7 の上流側や、分岐路 4 B をなす上流側の配管 4 3 にフィルタ部 7 を設けてもよい。

[0074] 〈負極側の液流路〉

本例の R F 電池 1 B では、正極側の液流路 4 と同様に、負極側の液流路 5 も主幹路 5 T と分岐路 5 B と切替弁部 5 7, 5 8 とを備える。そのため、正極電極 1 4 に負極電解液を供給可能である。但し、負極側の液流路 5 は、フィルタ部 7 を備えていない。

[0075] 詳しくは、本例の主幹路 5 T は、上述の基本構成の液流路 3 と概ね同様である。主幹路 5 T は、上流側の配管 5 2 と、下流側の配管 5 4 とを備える。上流側の配管 5 2 は、タンク 5 6 から電池セル 1 0 に向かって負極電解液を流す。下流側の配管 5 4 は、電池セル 1 0 からタンク 5 6 に負極電解液を戻す。本例の分岐路 5 B は、上流側の配管 5 3 と、下流側の配管 5 5 とを備える。上流側の配管 5 3 は、上流側の配管 5 2 と電池セル 1 0 とに接続される。下流側の配管 5 5 は、電池セル 1 0 と下流側の配管 5 4 とに接続される。切替弁部 5 7 は、上流側の配管 5 2, 5 3 を切替可能に設けられる。また、切替弁部 5 7 は、上流側の配管 5 2 に設けられるポンプ 5 0 の下流側に配置される。切替弁部 5 8 は、下流側の配管 5 4, 5 5 を切替可能に設けられる。

[0076] 〈電解液〉

実施形態 2 の R F 電池 1 B に使用する電解液のうち、正極電解液は正極活物質として機能する元素イオンを含むものが挙げられる。負極電解液は負極活物質として機能する元素を含むものが挙げられる。例えば、上述の二液型電解液を利用できる。ここで、分岐路 4 B, 5 B の使用時、正極電極 1 4 に負極電解液が供給され、負極電極 1 5 に正極電解液が供給される。そのため、二液型電解液を使用する場合には、電池セル 1 0 内に残存する各極の電解液と、新たに供給する各極の電解液とが混合されて、各極の活物質として機能する元素イオンを含むことを許容する。その他、実施形態 2 の R F 電池 1

Bに使用する電解液として、正極活物質として機能する元素イオンと、負極活物質として機能する元素イオンとを含むものが挙げられる。例えば、上述の一液型電解液を利用できる。一液型電解液を使用する場合には、上述の混合に起因する問題、例えば各極の活物質の低下等が実質的に生じない。

[0077] 〈運転方法〉

実施形態2のRF電池1Bは、例えば以下のようにして通常運転、即ち充電運転又は放電運転を行う。図3に示すように主幹路4T, 5Tを使用可能なように切替弁部47, 48, 57, 58を切り替える。そして、正極側の液流路4の主幹路4Tを用いて正極電極14（図3では紙面左側の電極）に正極電解液を供給する（黒矢印参照）。負極側の液流路5の主幹路5Tを用いて負極電極15（図3では紙面右側の電極）に負極電解液を供給する（黒矢印参照）。一液型電解液を利用する場合、通常運転時、正極電極14では、電解液中の正極活物質である元素イオンが電池反応を行う。負極電極15では、電解液中の負極活物質である元素イオンが電池反応を行う。

[0078] RF電池1Bを用いて通常運転を行うと、経時的に、負極電極15の表面に析出物等の物質80が付着し得る。そこで、上述の実施形態のRF電池の運転方法を実施して、物質80を除去する。より具体的には、待機時や補修時といった通常運転を行っていないときに、以下の操作を行う。

[0079] (1) 両液流路4, 5のポンプ40, 50の駆動を停止して、正極電極14, 負極電極15に電解液が供給されていない状態とする。この状態で、分岐路4B, 5Bを使用可能なように切替弁部47, 48, 57, 58を切り替える。

本例では、図3に示すように正極電極14に正極電解液を供給すると共に負極電極15に負極電解液を供給する状態から、図4に示すように正極電極14に負極電解液を供給すると共に負極電極15に正極電解液を供給する状態とする。図4では、正極電解液の流れを黒破線矢印で示し、負極電解液の流れを白抜き破線矢印で示す。

[0080] (2) 正極側の液流路4に備えられるタンク46から負極電極15に正極電

解液を供給する。負極側の液流路 5 に備えられるタンク 5 6 から正極電極 1 4 に負極電解液を供給する。

正極電解液は、タンク 4 6 から主幹路 4 T の配管 4 2、分岐路 4 B の配管 4 3 を経て負極電極 1 5 に供給される（黒破線矢印参照）。負極電極 1 5 を経た正極電解液は、分岐路 4 B の配管 4 5、主幹路 4 T の配管 4 4 を経てタンク 4 6 に戻る。なお、負極電解液は、配管 5 2、5 3 を経て正極電極 1 4 に供給され、配管 5 5、5 4 を経てタンク 5 6 に戻る（白破線矢印参照）。

[0081] 上述のように正極電解液は、高い酸化力を有する。そのため、負極電極 1 5 に正極電解液を供給すると、負極電極 1 5 に付着する物質 8 0 を正極電解液に溶解できる。負極電極 1 5 を経た正極電解液は、物質 8 0 が溶解して生じたイオン 8 1 を含み得る。このイオン 8 1 を含み得る正極電解液がフィルタ部 7 を備える正極側の液流路 4 を流れることで、イオン 8 1 をフィルタ部 7 で除去できる。イオン 8 1 をフィルタ部 7 で除去することで、物質 8 0 の再析出も防止できる。

[0082] 物質 8 0 の溶解・除去のために負極電極 1 5 に正極電解液を供給する時間等の条件は、物質 8 0 を溶解可能な範囲で適宜設定できる。上述のように正極電解液は、その SOC が高いほど、高い酸化力を有して、物質 8 0 をより確実に溶解できる。例えば、正極電解液の SOC が 50% 以上であるものを利用する場合には、上述の物質 8 0 の溶解・除去のための給液時間を短縮し易い。上記正極電解液の SOC が 60% 以上、更に 70% 以上であるものを利用すれば、上記給液時間を更に短縮し易い。充電運転後の正極電解液は、通常、SOC が高い（例、50% 以上）。そのため、充電運転後の正極電解液は、上記物質 8 0 の溶解・除去のための液として好適に利用できる。

[0083] (3) 物質 8 0 の溶解・除去のために負極電極 1 5 に正極電解液を供給する作業が終了したら、RF 電池 1 B を通常運転に用いる。

具体的には、ポンプ 4 0、5 0 の駆動を停止する。そして、正極電極 1 4、負極電極 1 5 に電解液が供給されていない状態で、主幹路 4 T、5 T を使用可能なように切替弁部 4 7、4 8、5 7、5 8 を切り替える。即ち、上述

の図４に示す状態から、図３に示すように正極電極１４に正極電解液を供給すると共に負極電極１５に負極電解液を供給する状態に戻す。

[0084] なお、実施形態２のＲＦ電池１Ｂにおいて、二液型電解液を使用する場合には、物質８０の溶解・除去後に価数バランスの調整等を適宜行うとよい。

[0085] (主な効果)

実施形態２のＲＦ電池１Ｂは、正極側の液流路４に分岐路４Ｂ及び切替弁部４７、４８並びにフィルタ部７を備える。そのため、負極電極１５の表面に析出物等の物質８０が付着しても、切替弁部４７、４８によって主幹路４Ｔから分岐路４Ｂに切り替えることで、負極電極１５に正極電解液を供給できる。この正極電解液で物質８０を溶解してイオン８１としてフィルタ部７で除去できる。特に、実施形態２のＲＦ電池１Ｂは、以下の点から物質８０を容易に除去できる。

(１) 物質８０を除去するために電池セル１０の解体・再構築が不要である。

(２) 物質８０の溶解のために特別な液体が不要である。

[0086] また、物質８０をイオン８１の状態で除去するため、物質８０の再析出も防止できる。物質８０の溶解に用いた電解液を再利用できる。そのため、ＲＦ電池１Ｂは、物質８０の溶解・除去に必要なコストも低減できる。

[0087] 更に、実施形態２のＲＦ電池１Ｂは、物質８０の溶解・除去のために充電運転等が不要である。そのため、電氣的な接続構造を簡素にできる。

[0088] 実施形態のＲＦ電池の運転方法は、実施形態２のＲＦ電池１Ｂに対して実施することで、上述のように物質８０をイオン化して、容易に除去できる。

[0089] 本発明は、これらの例示に限定されるものではなく、請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味及び範囲内での全ての変更が含まれることが意図される。

例えば、以下の少なくとも一つの変更が可能である。

[0090] (１) 実施形態１、２の構成を組み合わせる。

このＲＦ電池において物質８０の溶解・除去を行う場合、実施形態２で説

明したように、正極側の液流路 4 では分岐路 4 B を使用可能にし、負極側の液流路 5 では分岐路 5 B を使用可能にする。そして、実施形態 1 で説明したように、切替部 6 によって極性を切り替えて、充電運転等を行う。このような R F 電池は、負極電極 1 5 として用いた電極 1 3 に速やかに正極電解液を供給できる。更に、上記電極 1 3 が正極電極 1 4 として機能するため、物質 8 0 の溶解に伴う正極電解液の S O C の低下を招き難い。従って、この R F 電池は、物質 8 0 の溶解・除去作業時の初期から終了まで、高い酸化力を有する正極電解液を物質 8 0 が付着し得る電極 1 3 に供給できる。このような R F 電池は、物質 8 0 をより確実に溶解できる。また、物質 8 0 の溶解・除去に必要な作業時間の短縮を期待できる。

[0091] (2) 実施形態 2 の R F 電池 1 B において、負極側の液流路 5 は主幹路 5 T のみとし、分岐路 5 B 及び切替弁部 5 7, 5 8 を省略する。

この R F 電池において負極電極 1 5 に付着する物質 8 0 の溶解・除去を行う場合、電池セル 1 0 に対して正極電解液のみを流通する。この場合、タンク 4 6, 5 6 内の電解液の貯留量にずれが生じ得る。そのため、物質 8 0 の溶解・除去作業の終了後、貯留量のずれを是正するとよい。例えば、両タンク 4 6, 5 6 を連通する配管（図示せず）を備えておく。この配管を開くことで、貯留量のずれを容易に是正できる。

符号の説明

[0092] 1, 1 A, 1 B レドックスフロー電池 (R F 電池)

1 0 電池セル、1 1 隔膜、1 3 電極、1 4 正極電極、1 5 負極電極

1 2 セルフレーム

1 2 0 双極板、1 2 1 枠体、

4 i, 5 i 給液孔、4 o, 5 o 排液孔

3, 4, 5 液流路

4 T, 5 T 主幹路、4 B, 5 B 分岐路

4 0, 5 0 ポンプ、

4 2, 4 3, 4 4, 4 5, 5 2, 5 3, 5 4, 5 5 配管
4 6, 5 6 タンク、4 7, 4 8, 5 7, 5 8 切替弁部
6 切替部、6 1, 6 5 導電接続部、6 2, 6 3, 6 6, 6 7 端子部
7, 7 4, 7 5 フィルタ部
1 0 0 セルスタック、1 1 0 サブセルスタック
1 0 1 エンドプレート、1 0 2 締付部材
8 0 物質、8 1 イオン
9 0 交流／直流変換器、9 1 変電設備、9 2 発電部、9 3 負荷

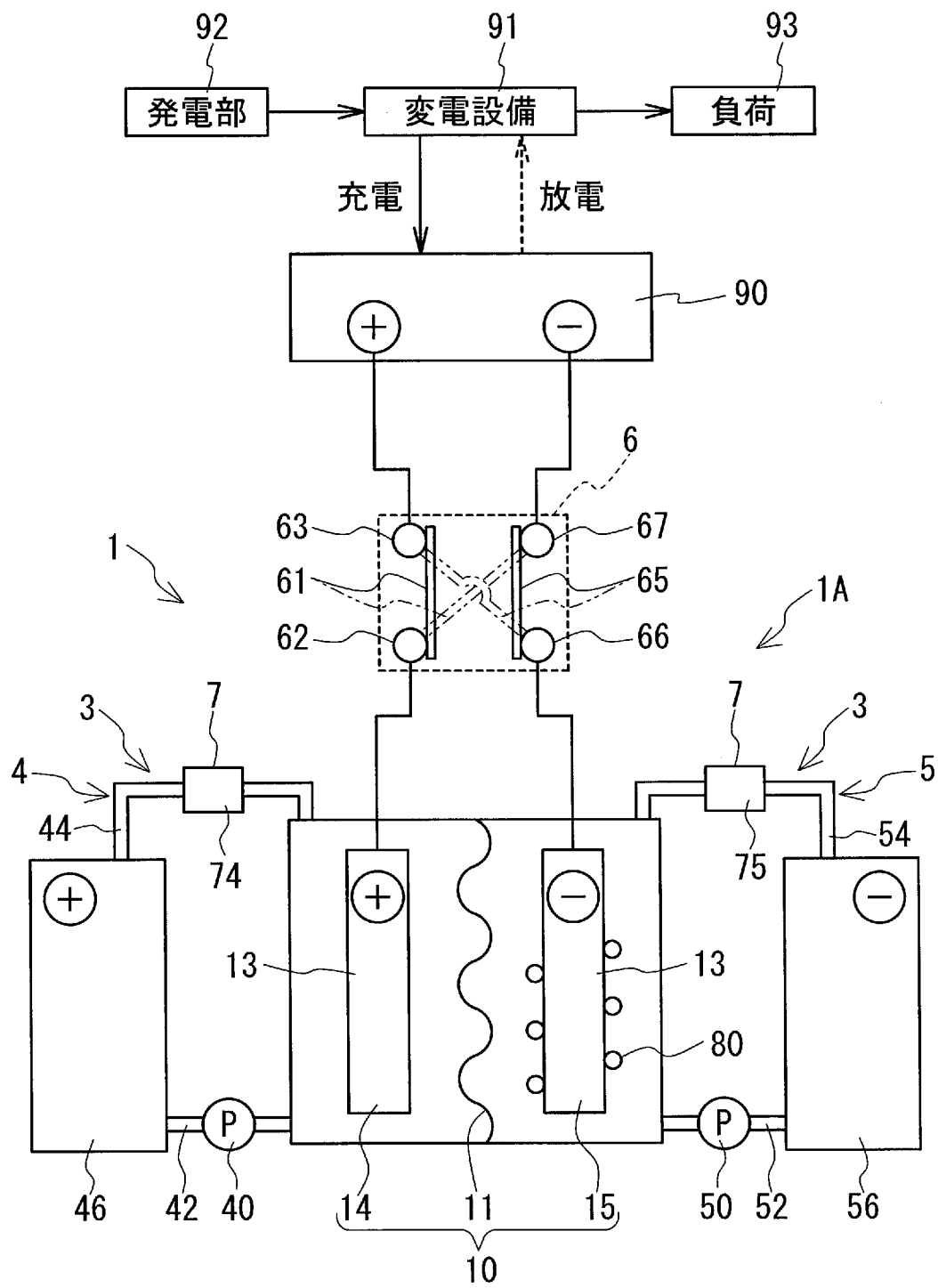
請求の範囲

- [請求項1] 正極に用いられる電極と負極に用いられる電極とを備える電池セルと、各電極に対して電解液を流通する液流路とを備えるレドックスフロー電池を運転するレドックスフロー電池の運転方法であって、
- 負極に用いられた前記電極に負極電解液が供給されていない状態で、正極電解液を供給して、前記負極に用いられた電極に付着する物質を前記正極電解液に溶解する工程と、
- 前記物質が溶解して生じたイオンを前記液流路に設けられたフィルタ部で除去する工程とを備えるレドックスフロー電池の運転方法。
- [請求項2] 正極に用いられる電極と負極に用いられる電極とを備える電池セルと、
- 正極活物質として機能する元素イオンと、負極活物質として機能する元素イオンとを含む電解液を各電極に流通する液流路と、
- 両電極の極性を相互に切り替える切替部と、
- 前記液流路に設けられたフィルタ部とを備え、
- 前記フィルタ部は、
- 前記切替部によって負極から正極に切り替えられた前記電極に正極電解液が供給されることで、前記電極に付着する物質が前記正極電解液に溶解して生じたイオンを除去するレドックスフロー電池。
- [請求項3] 正極電極及び負極電極を備える電池セルと、
- 前記正極電極に対して正極電解液を流通する正極側の液流路と、
- 前記負極電極に対して負極電解液を流通する負極側の液流路とを備え、
- 前記正極側の液流路は、
- 前記正極電極に対して前記正極電解液を流通する主幹路と、
- 前記負極電極に対して前記正極電解液を分流する分岐路と、
- 前記主幹路と前記分岐路とを切り替える切替弁部と、
- 前記負極電極に付着する物質が前記正極電解液に溶解して生じた

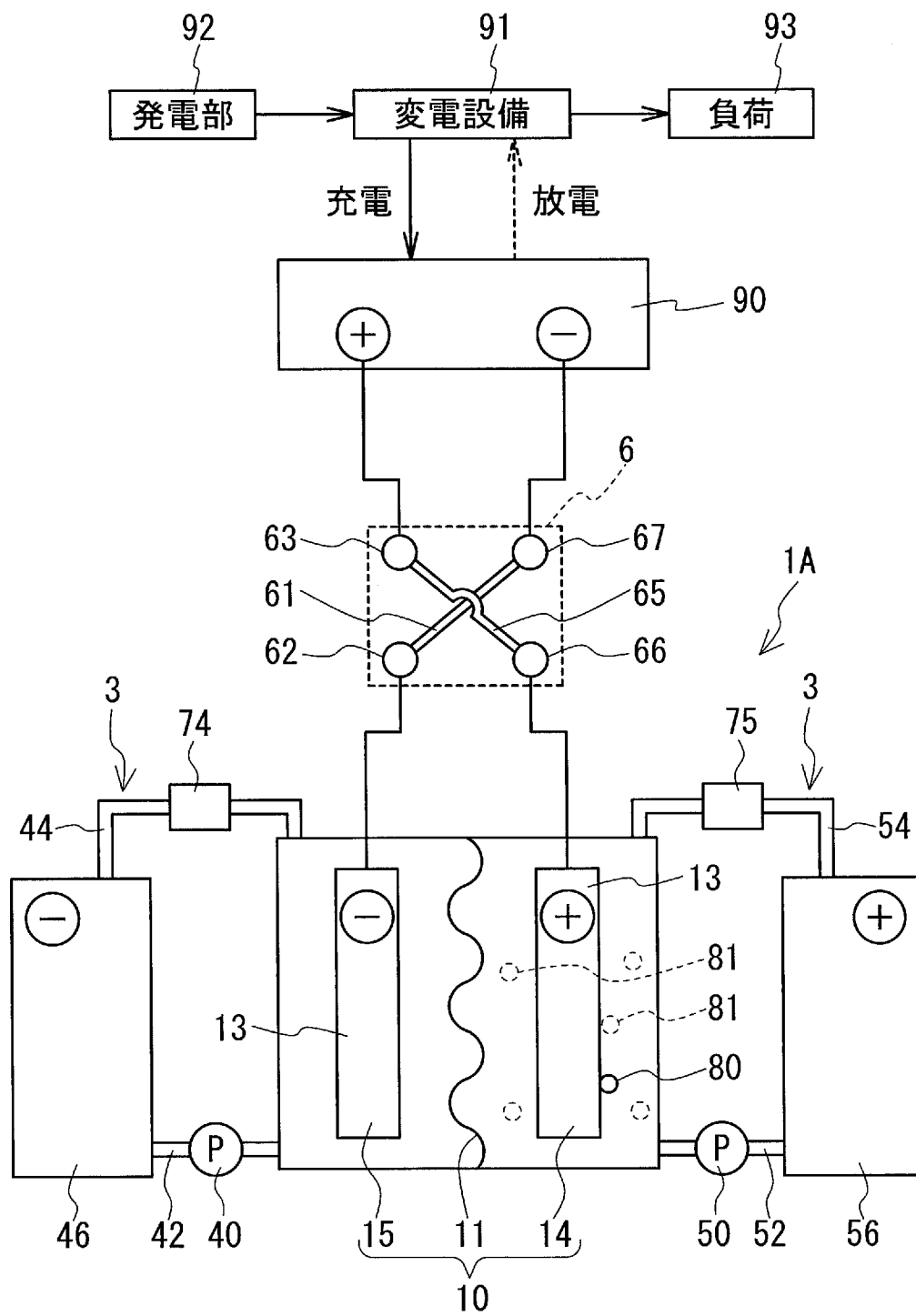
イオンを除去するフィルタ部とを備えるレドックスフロー電池。

[請求項4] 前記フィルタ部は、前記正極電解液を流通する液流路における前記電池セルの下流側に設けられる請求項2又は請求項3に記載のレドックスフロー電池。

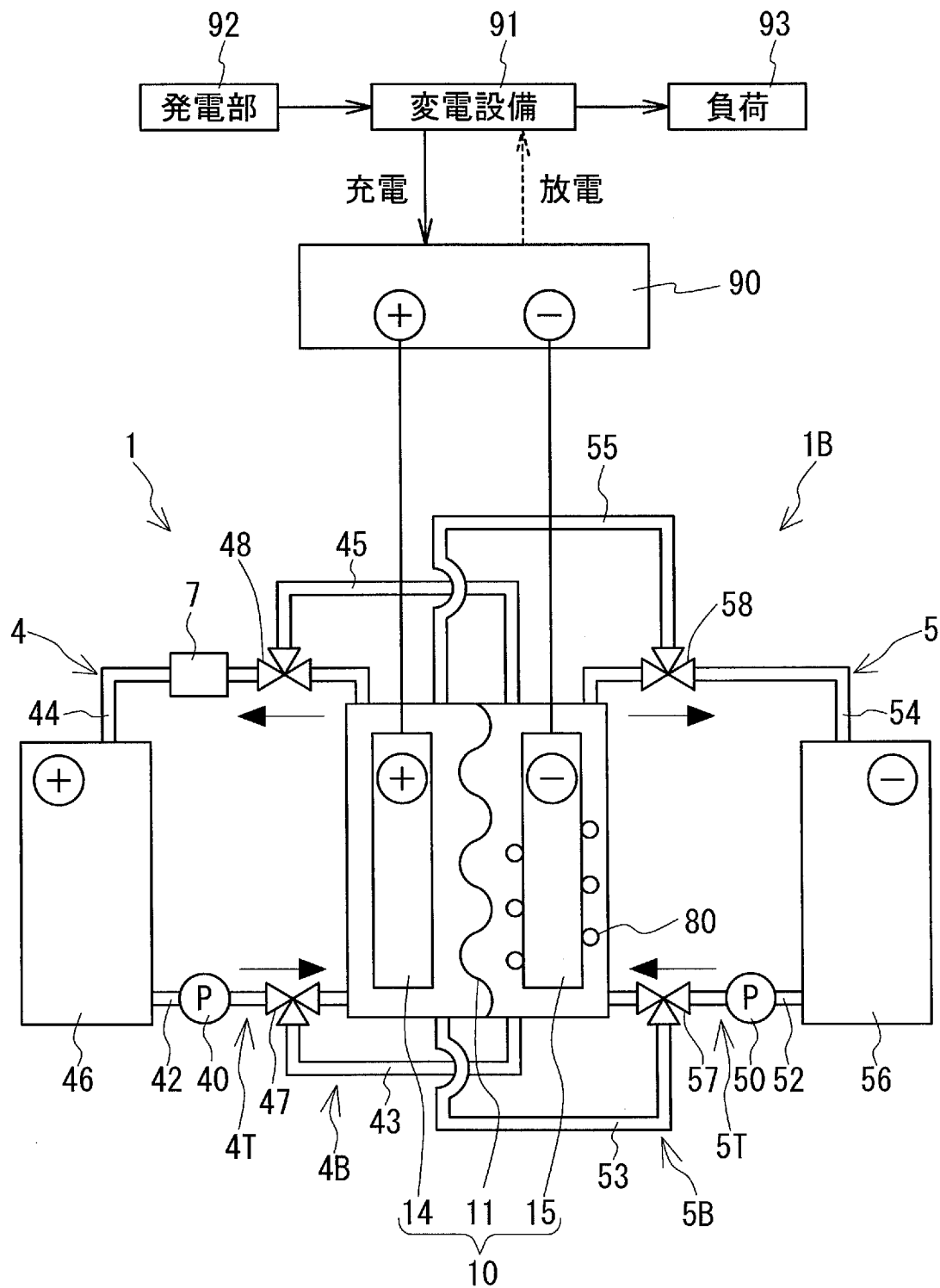
[図1]



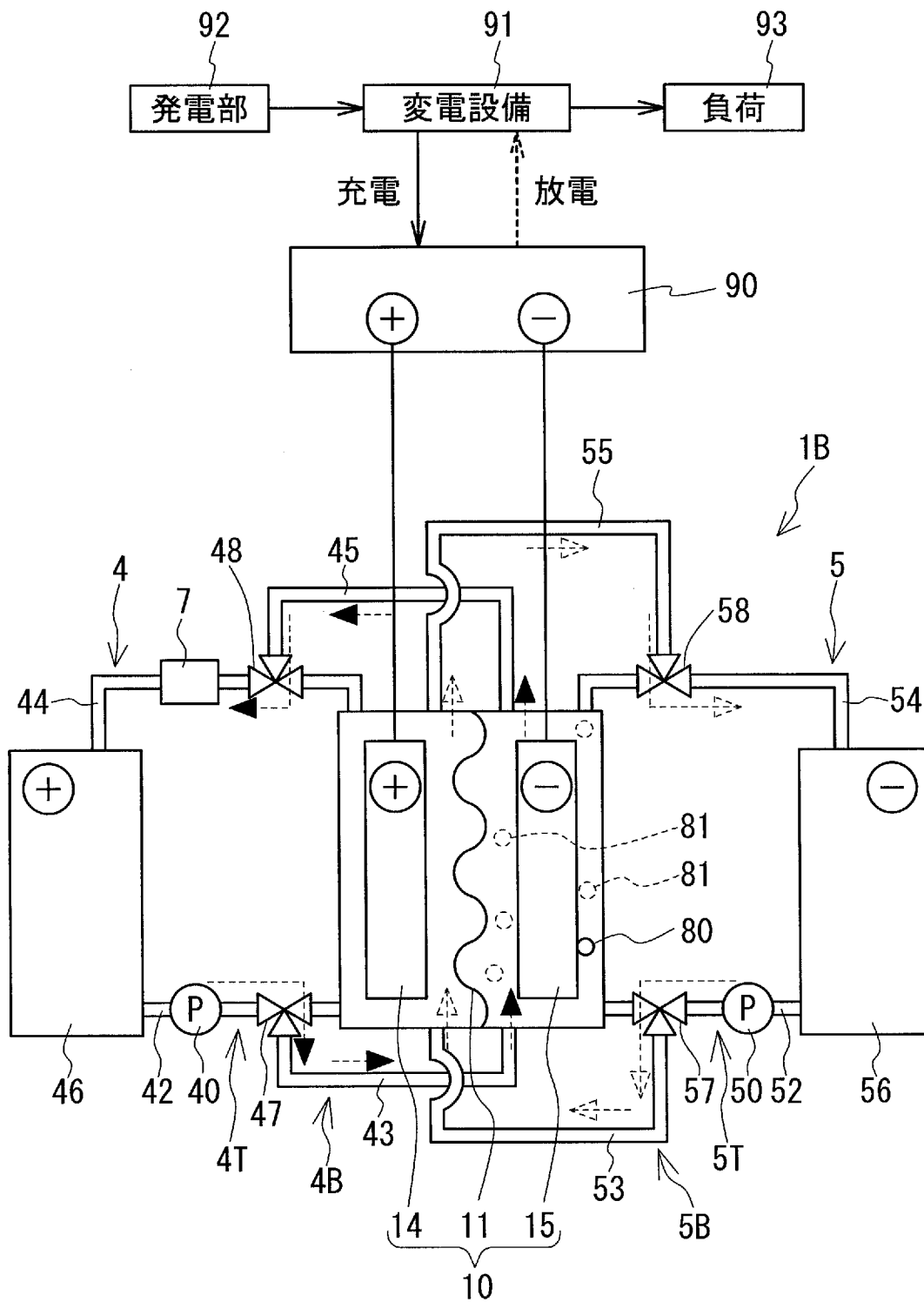
[図2]



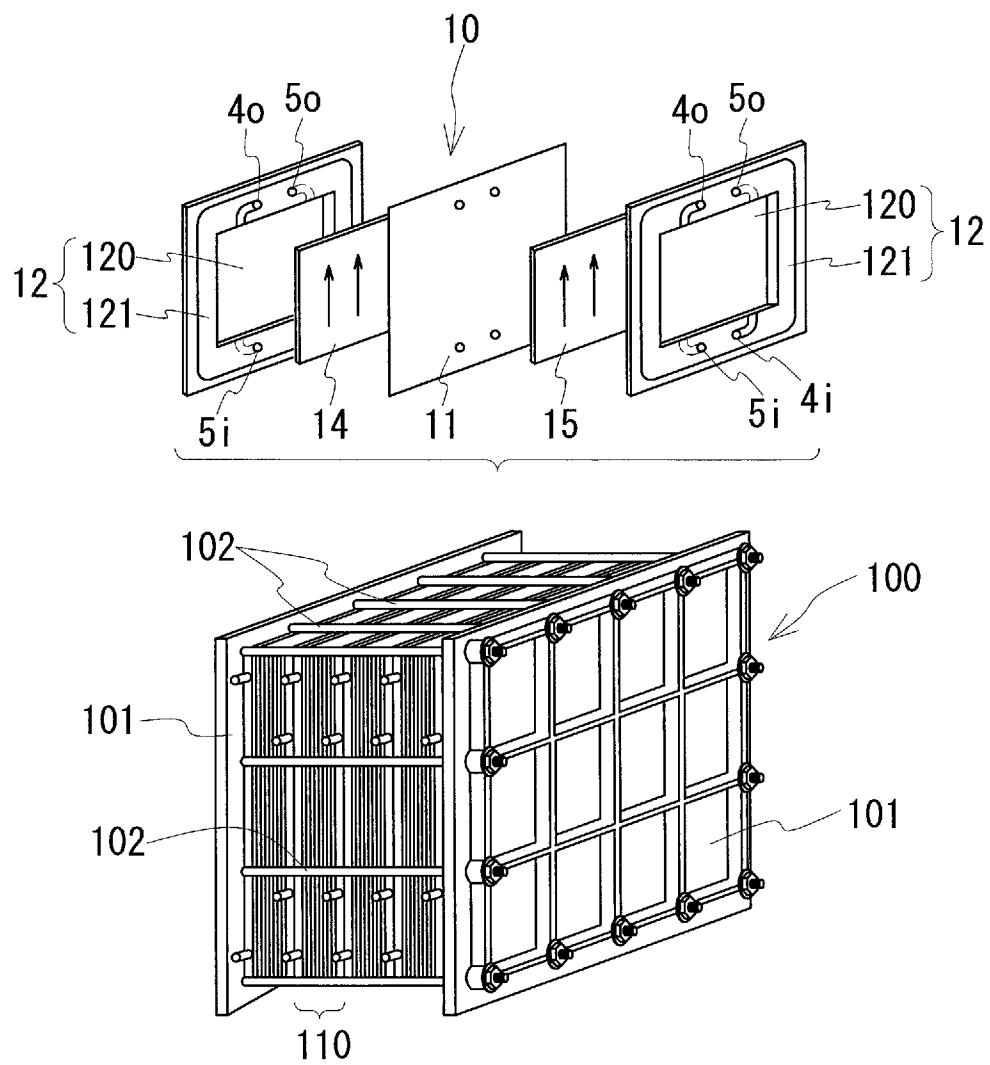
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/027573

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M8/18 (2006.01) i, H01M8/04 (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, H01M8/04

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
X A	JP 2016-119258 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 30 June 2016, paragraphs [0098]-[0109], [0155]-[0158], fig. 1, 5 & US 2018/0269512 A1, fig. 1, 5, paragraphs [0197]-[0211], [0276]-[0281] & WO 2016/104124 A1 & EP 3240083 A1 & CN 107112570 A	1, 3-4 2
A	US 2014/0099520 A1 (DONGFANG ELECTRIC CORP.) 10 April 2014 & WO 2012/167542 A1 & CN 102244286 A	1-4

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

* Special categories of cited documents:	"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
"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 12.10.2018	Date of mailing of the international search report 23.10.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/027573

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 2018/123962 A1 (SHOWA DENKO KK) 05 July 2018 (Family: none)	1-4

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, H01M8/04(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, H01M8/04

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
X A	JP 2016-119258 A（住友電気工業株式会社）2016.06.30, 段落 0098-0109, 0155-0158, 図 1, 5 & US 2018/0269512 A1, 図 1, 5, 段落 0197-0211, 0276-0281 & WO 2016/104124 A1 & EP 3240083 A1 & CN 107112570 A	1, 3-4 2
A	US 2014/0099520 A1（DONGFANG ELECTRIC CORP.）2014.04.10, & WO 2012/167542 A1 & CN 102244286 A	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

12.10.2018

国際調査報告の発送日

23.10.2018

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）

藤原 敬士

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

5 0 7 9

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 2018/123962 A1 (昭和電工株式会社) 2018.07.05, (ファミリーなし)	1-4