

(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
2018年11月15日(15.11.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/207367 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 8/18 (2006.01) *H01M 10/36* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/018110
- (22) 国際出願日: 2017年5月12日(12.05.2017)
- (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: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 伊藤 渉太(ITO, Shota); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 杉政 昌俊(SUGIMASA,

Masatoshi); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 酒井 政則(SAKAI, Masanori); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 北川 雅規(KITAGAWA, Masaki); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 足立 修一郎(ADACHI, Shuichiro); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 利光 祐一(TOSHIMITSU, Yuichi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 織田 明博(ORITA, Akihiro); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).

(54) Title: AQUEOUS SOLUTION SECONDARY BATTERY, CHARGE-DISCHARGE METHOD FOR AQUEOUS SOLUTION SECONDARY BATTERY, ELECTROLYTIC SOLUTION FOR USE IN AQUEOUS SOLUTION SECONDARY BATTERY, FLOW BATTERY SYSTEM AND POWER-GENERATION SYSTEM

(54) 発明の名称: 水溶液系二次電池、水溶液系二次電池の充放電方法、水溶液系二次電池用電解液、フロー電池システム及び発電システム

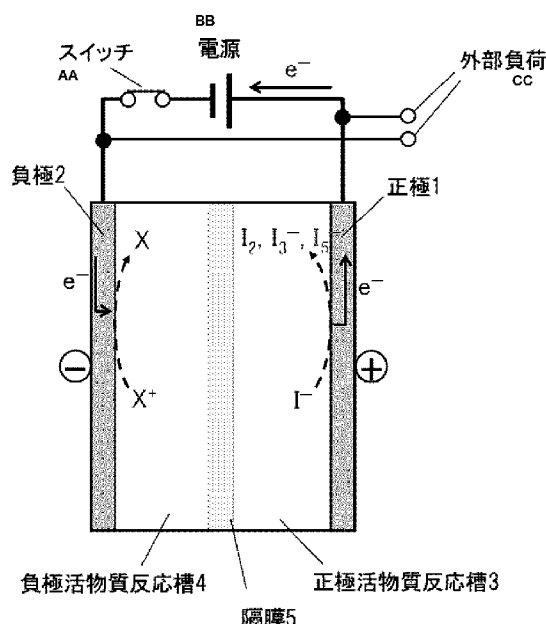


FIG. 1:
1 Positive electrode
2 Negative electrode
3 Positive electrode active substance reaction vessel
4 Negative electrode active substance reaction vessel
5 Separation membrane
AA Switch
BB Power source
CC External load

(57) Abstract: This aqueous solution secondary battery comprises a positive electrode, a negative electrode, a positive electrode electrolytic solution, a negative electrode electrolytic solution, and a separation membrane. The positive electrode electrolytic solution and/or the negative electrode electrolytic solution contain iodide ions and an organic compound



(74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所
(TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東
京都新宿区新宿4丁目3番17号 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, 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))

capable of separating oxidation reaction products of the iodide ions.

(57) 要約: 正極と、負極と、正極電解液と、負極電解液と、隔膜とを備え、前記正極電解液及び前記負極電解液の少なくともいずれか一方はヨウ化物イオンと、前記ヨウ化物イオンの酸化反応生成物を分離可能な有機化合物とを含む、水溶液系二次電池。

明 細 書

発明の名称：

水溶液系二次電池、水溶液系二次電池の充放電方法、水溶液系二次電池用電解液、フロー電池システム及び発電システム

技術分野

[0001] 本発明は、水溶液系二次電池、水溶液系二次電池の充放電方法、水溶液系二次電池用電解液、フロー電池システム及び発電システムに関する。

背景技術

[0002] 近年、地球環境問題は深刻さを増しており、化石燃料に依存しない持続可能な社会の実現が強く求められている。特に大気中の二酸化炭素増加による地球温暖化は、地球規模での大きな課題となっている。そのため、発電時に二酸化炭素を排出しない風力や太陽光などの再生可能エネルギーの普及が、今後も世界的に促進されることが予想される。しかし、再生可能エネルギーは天候によって大きく出力が変動するので、そのままでは安定的な利用が困難である。そこでこの変動を平準化するため、安全・安価で大型化に適する電力貯蔵用蓄電デバイスの需要が高まっている。

[0003] 電力貯蔵用の大容量蓄電デバイスとしては、ナトリウム硫黄（N A S）電池、鉛蓄電池、レドックスフロー電池等がある。N A S電池は大容量で長寿命であるため、ピークシフト用途、再生可能エネルギー電力の系統連携用途等への利用が提案されている。鉛蓄電池は、100年以上の歴史に裏打ちされた高い信頼性があり、単位蓄電容量当たりのコストが低く大型化に有利であるため、家庭用、事業所用等の夜間電力利用、再生可能エネルギー発電所の平準化などの幅広い用途に提案されている。レドックスフロー電池は、タンクの容量を増やすことで大容量化も容易に行えるため、電力貯蔵用途に適している。

[0004] 一方で、各種蓄電デバイスには短所も存在する。N A S電池は動作温度が300℃と高温であるため、発火の危険があるうえに、発火すると亜硫酸ガ

ス等の有毒ガスを発生する危険がある。鉛蓄電池は、体積エネルギー密度が低いため、広大な設置面積を必要とする上に、R o H S 指令に代表されるように鉛が世界的に規制の対象となっていることから、将来的に規制対象となることも考えられる。レドックスフロー電池は、水溶液系電解質であれば発火の危険は低く安全性が高いものの、従来のバナジウムなどの金属イオンを正負極活物質とした場合は体積エネルギー密度が低いことが課題である。

[0005] そこで、安全性が高いことと、重量及び体積エネルギー密度が高いことを両立した大容量蓄電デバイスの開発が待たれている。中でも、ヨウ化物イオン（I⁻）を電極活物質として用いた大容量蓄電デバイスは、安全性と高エネルギー密度化を達成しうる大容量蓄電デバイスとして種々の検討がなされている。

[0006] 例えば、特許文献1には、負極活物質にクロムイオン、正極活物質にハロゲンイオンを用いるレドックスフロー電池が開示されている。ハロゲンイオンとしてヨウ化物イオンを用いることも開示されている。

特許文献2には、ハロゲンオキソ酸化合物の水溶液を負極電解液として用いたレドックスフロー電池が開示されている。ハロゲンオキソ酸化合物にはヨウ素酸塩も含まれており、ヨウ素酸イオンとヨウ化物イオンとの酸化還元反応を用いることについても言及されている。

特許文献3及び非特許文献1には、金属イオンとヨウ化物イオンポリマーを電解液の成分とするレドックスフロー電池が開示されている。特に非特許文献1には、ヨウ化亜鉛を活物質とする水溶液系電解液にエタノール又はエチレングリコールを添加し、これによりヨウ素の析出を抑制することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開昭61-24172号公報

特許文献2：特表2016-520982号公報

特許文献3：米国特許出願公開第2015/0147673号

[0008] 非特許文献1: B. Li et al., Nature commun., 6, 6303 (2015)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] ヨウ化物イオンは水への溶解度が高く、酸化還元反応が生じやすいため、水を電解液として用いる水溶液系二次電池の高エネルギー密度化と優れた電池特性を達成しうる電極活物質として期待できる。しかしながら、電解液中のヨウ化物イオンは酸化反応によって電極表面へヨウ素 (I_2) として析出して皮膜を形成し、様々な問題を生じる場合がある。例えば、電極表面に形成されたヨウ素皮膜が高抵抗化することで、電池としての充電電流値に対応する酸化電流値が低下するおそれがある。また、ヨウ素皮膜から水溶液中に拡散したヨウ素の分子が系外に昇華することで電解液中の活物質量が減少し、電池容量が低下するおそれがある。さらに、電解液を流動させて充放電を行うレドックスフロー電池の場合は、ヨウ素皮膜により電解液の流路が塞がれてしまうおそれがある。

一方、水溶液系二次電池は一般に、低充電率の状態では充電反応生成物の電解液中の濃度が希薄なため、十分な放電出力が得られない場合がある。

[0010] 本発明は、電極表面へのヨウ素皮膜の形成が抑制され、かつ低充電率での放電特性に優れる水溶液系二次電池及び水溶液系二次電池の充電方法、これらに使用される水溶液系二次電池用電解液、及びこれらを用いたフロー電池システム及び発電システム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

[0011] <1>正極と、負極と、正極電解液と、負極電解液と、隔膜とを備え、前記正極電解液及び前記負極電解液の少なくともいずれか一方はヨウ化物イオンと、前記ヨウ化物イオンの酸化反応生成物を分離可能な有機化合物とを含む、水溶液系二次電池。

<2>前記有機化合物の含有率は、前記有機化合物を含む前記正極電解液及び前記負極電解液の少なくともいずれか一方の1体積%~50体積%である

、＜１＞に記載の水溶液系二次電池。

＜３＞前記有機化合物はケトン、カルボン酸エステル及び炭酸エステルから選択される少なくとも１種を含む、＜１＞又は＜２＞に記載の水溶液系二次電池。

＜４＞前記有機化合物はメチルエチルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル及び炭酸プロピレンからなる群より選択される少なくとも１種を含む、＜１＞～＜３＞のいずれか１項に記載の水溶液系二次電池。

＜５＞前記正極電解液を収容する正極活物質反応槽と、前記負極電解液を収容する負極活物質反応槽と、正極電解液貯蔵タンクと、負極電解液貯蔵タンクと、正極電解液送液ポンプと、負極電解液送液ポンプと、をさらに備え、前記正極電解液送液ポンプは前記正極電解液貯蔵タンクと前記正極活物質反応槽との間で前記正極電解液を循環することができるように構成されており、前記負極電解液送液ポンプは前記負極電解液貯蔵タンクと前記負極活物質反応槽との間で前記負極電解液を循環することができるように構成されている、＜１＞～＜６＞のいずれか１項に記載の水溶液系二次電池。

＜６＞前記正極電解液が前記ヨウ化物イオンと前記有機化合物とを含み、前記負極電解液が負極活物質を含む、＜１＞～＜５＞のいずれか１項に記載の水溶液系二次電池。

＜７＞前記負極活物質は亜鉛、クロム、チタン、鉄、スズ、バナジウム、鉛、マンガン、コバルト、ニッケル、銅及びリチウムからなる群より選択される少なくとも１種の金属イオンを含む、＜６＞に記載の水溶液系二次電池。

＜８＞前記負極活物質は亜鉛イオンを含む、＜６＞又は＜７＞に記載の水溶液系二次電池。

＜９＞正極と、負極と、電解液とを備え、前記電解液はヨウ化物イオンと、負極活物質と、前記ヨウ化物イオンの酸化反応生成物を分離可能な有機化合物と、を含む、水溶液系二次電池。

＜１０＞前記有機化合物の含有率は前記電解液の１体積％～５０体積％であ

る、＜9＞に記載の水溶液系二次電池。

＜11＞前記有機化合物はケトン、カルボン酸エステル及び炭酸エステルから選択される少なくとも1種を含む、＜9＞又は＜10＞に記載の水溶液系二次電池。

＜12＞前記有機化合物はメチルエチルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル及び炭酸プロピレンからなる群より選択される少なくとも1種を含む、＜9＞～＜11＞のいずれか1項に記載の水溶液系二次電池。

＜13＞前記負極活物質は亜鉛、クロム、チタン、鉄、スズ、バナジウム、鉛、マンガン、コバルト、ニッケル、銅及びリチウムからなる群より選択される少なくとも1種の金属イオンを含む、＜9＞～＜12＞のいずれか1項に記載の水溶液系二次電池。

＜14＞前記負極活物質は亜鉛イオンを含む、＜9＞～＜13＞のいずれか1項に記載の水溶液系二次電池。

＜15＞前記正極が鉛直方向において前記負極よりも下側に位置する、＜9＞～＜14＞のいずれか1項に記載の水溶液系二次電池。

＜16＞前記正極と前記負極との間に配置されて前記電解液を正極電解液と負極電解液とに分ける隔膜をさらに備える、＜9＞～＜15＞のいずれか1項に記載の水溶液系二次電池。

＜17＞前記電解液を収容する活物質反応槽と、電解液貯蔵タンクと、電解液送液ポンプと、をさらに備え、前記電解液送液ポンプは前記電解液貯蔵タンクと前記活物質反応槽との間で前記電解液を循環することができるように構成されている、＜9＞～＜16＞のいずれか1項に記載の水溶液系二次電池。

＜18＞正極活物質としてヨウ化物イオンを含む電解液を用いる水溶液系二次電池の充放電方法であって、前記電解液中に生成するヨウ化物イオンの酸化反応生成物を分離する工程を含む、水溶液系二次電池の充放電方法。

＜19＞水と、ヨウ化物イオンと、ヨウ化物イオンの酸化反応生成物を分離

可能な有機化合物と、を含み、＜１８＞に記載の水溶液系二次電池の充放電方法の電解液として使用される、水溶液系二次電池用電解液。

＜２０＞前記有機化合物の含有率は前記水溶液系二次電池用電解液の１体積％～５０体積％である、＜１９＞に記載の水溶液系二次電池用電解液。

＜２１＞水と、ヨウ素（ I_2 ）、三ヨウ化物イオン（ I_3^- ）及び五ヨウ化物イオン（ I_5^- ）からなる群より選択される少なくとも１種と、メチルエチルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル及び炭酸プロピレンからなる群より選択される少なくとも１種の有機化合物と、を含む、水溶液系二次電池用電解液。

＜２２＞前記有機化合物の含有率は前記水溶液系二次電池用電解液の１体積％～５０体積％である、＜２１＞に記載の水溶液系二次電池用電解液。

＜２３＞正極活物質としてヨウ化物イオンを含む電解液を用いる水溶液系二次電池の充放電方法であって、前記電解液中に生成するヨウ化物イオンの酸化反応生成物を分離する工程を含む、水溶液系二次電池の充放電方法の電解液として使用される、＜２１＞又は＜２１＞に記載の水溶液系二次電池用電解液。

＜２４＞＜１＞～＜１７＞のいずれか１項に記載の水溶液系二次電池と、充放電を制御し、正極の充電電位を、 $Ag/AgCl$ 参照電極（ Cl^- 濃度飽和）の電位を基準として１．５Ｖ以下に設定する制御部と、を備える、フロー電池システム。

＜２５＞発電装置と、＜２４＞に記載のフロー電池システムと、を備える発電システム。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、電極表面へのヨウ素皮膜の形成が抑制され、かつ低充電率での放電特性に優れる水溶液系二次電池及び水溶液系二次電池の充電方法、これらに使用される水溶液系二次電池用電解液、及びこれらを用いたフロー電池システム及び発電システムが提供される。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]第1実施形態の水溶液系二次電池の構成例を示す概略断面図である。

[図2]第1実施形態の水溶液系二次電池が電解液を流動させるための装置をさらに備える場合の構成例を示す概略断面図である。

[図3]第2実施形態の水溶液系二次電池の構成例を示す概略断面図である。

[図4]第2実施形態の水溶液系二次電池が正極1と負極2の間に隔膜5をさらに備える場合の構成例を示す概略断面図である。

[図5]第2実施形態の水溶液系二次電池が電解液を流動させるための装置をさらに備える場合の構成例を示す概略断面図である。

[図6]フロー電池システムの構成例を示す概略断面図である。

[図7]発電システムの構成例を示す概略図である。

[図8]風力発電の発電電力短時間波形の一例を示す図である。

[図9]メチルエチルケトンを添加した電解液と添加していない電解液について行った酸化電流値の測定結果を示すグラフである。

[図10]ヨウ化物イオンの酸化反応生成物を含む疎水性の物質の写真である。

[図11]疎水性の物質中で観測された酸化電位での酸化電流値と還元電位での還元電流値を示すグラフである。

[図12]ノーマルパルスボルタンメトリーの電位波形を示すグラフである。

[図13A]ノーマルパルスボルタモグラムを示すグラフである（パルス幅50ms）。

[図13B]ノーマルパルスボルタモグラムを示すグラフである（パルス幅50ms）。

[図14]リバースパルスボルタンメトリーの電位波形を示すグラフである。

[図15A]リバースパルスボルタモグラムを示すグラフである（初期電位0.50V、0.55V及びパルス幅50ms）。

[図15B]リバースパルスボルタモグラムを示すグラフである（初期電位0.50V、0.55V及びパルス幅50ms）。

[図16A]リバースパルスボルタモグラムであり、電解液中に含有するメチルエチルケトンの効果を示すグラフである（初期電位0.60V及びパルス幅5

0 m s)。

[図16B]リバースパルスボルタモグラムであり、電解液中に含有するプロピレンカーボネートの効果を示すグラフである（初期電位0.60 V及びパルス幅50 m s）。

[図17A]リバースパルスボルタモグラムを示すグラフである（初期電位0.90 V～1.10 V及びパルス幅50 m s）。

[図17B]リバースパルスボルタモグラムを示すグラフである（初期電位0.90 V～1.10 V及びパルス幅50 m s）。

[図18A]リバースパルスボルタモグラムを示すグラフである（初期電位1.40 V、1.50 V及びパルス幅50 m s）。

[図18B]リバースパルスボルタモグラムを示すグラフである（初期電位1.40 V、1.50 V及びパルス幅50 m s）。

[図19A]ノーマルパルスボルタモグラムを示すグラフである（パルス幅50、500及び5000 m s）。

[図19B]ノーマルパルスボルタモグラムを示すグラフである（パルス幅50、500及び5000 m s）。

[図20A]ノーマルパルスボルタモグラムを示すグラフであり、電解液中に含有するメチルエチルケトンの効果を示したグラフである（パルス幅5000 m s）。

[図20B]ノーマルパルスボルタモグラムを示すグラフであり、電解液中に含有するプロピレンカーボネートの効果を示したグラフである（パルス幅5000 m s）。

[図21]フロー電池システムの電極反応を示す模式図である。

[図22]フロー電池の正極及び負極の電流電位曲線である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。以下の実施形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合を除き、必須

ではない。数値及びその範囲についても同様であり、本発明を制限するものではない。

[0015] 本開示において「～」を用いて示された数値範囲には、「～」の前後に記載される数値がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において各成分は該当する物質を複数種含んでいてもよい。組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合、各成分の含有率又は含有量は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計の含有率又は含有量を意味する。

本開示において「膜」又は「皮膜」との語には、当該膜又は皮膜が存在する領域を観察したときに、当該領域の全体に形成されている場合に加え、当該領域の一部にのみ形成されている場合も含まれる。

[0016] 本開示において実施形態を図面を参照して説明する場合、当該実施形態の構成は図面に示された構成に限定されない。また、各図における部材の大きさは概念的なものであり、部材間の大きさの相対的な関係はこれに限定されない。

[0017] <水溶液系二次電池（第1実施形態）>

本実施形態の水溶液系二次電池は、

正極と、負極と、正極電解液と、負極電解液と、隔膜とを備え、前記正極電解液及び前記負極電解液の少なくともいずれか一方はヨウ化物イオンと、前記ヨウ化物イオンの酸化反応生成物を分離可能な有機化合物とを含む。

[0018] 本発明者らが検討を行った結果、上記構成を有する水溶液系二次電池は電極表面へのヨウ素皮膜の形成が抑制され、かつ低充電率での放電特性に優れることがわかった。より具体的には、電解液にヨウ化物イオンの酸化反応生

成物を分離可能な有機化合物を含有させることで、電極表面に形成されるヨウ素皮膜の溶解が促進されるとともに、電解液から分離した酸化反応生成物を正極の還元反応に利用することで低充電率の状態でも十分な放電出力が得られることがわかった。

[0019] 上述した特許文献のいずれにも、電解液にヨウ化物イオンの酸化反応生成物を分離可能な有機化合物を含有させることで、電極表面に形成されるヨウ素皮膜の溶解を促進し、かつ分離した酸化反応生成物を正極の還元反応に利用するという技術思想は記載されていない。

[0020] 本開示において「水溶液系二次電池」とは、水に必要な成分を溶解した水溶液を電解液として用いる二次電池を意味する。具体的には、レドックスフロー電池（フロー電池）等の蓄電デバイスなどが挙げられる。

[0021] 本開示において「正極電解液」とは、正極と接触している電解液を意味し、「負極電解液」とは、負極と接触している電解液を意味する。以下の説明において、正極電解液と負極電解液の両方またはいずれか一方を単に「電解液」とも称する。

[0022] 本開示において「ヨウ化物イオンの酸化反応生成物」とは、ヨウ化物イオンの酸化反応によって生成する物質を意味する。例えば、ヨウ素（ I_2 ）、三ヨウ化物イオン（ I_3^- ）、五ヨウ化物イオン（ I_5^- ）及びこれらの組み合わせが挙げられる。

[0023] 本実施形態の水溶液系二次電池は、電解液が正極電解液と負極電解液とに分かれている。このような構成を有する水溶液系二次電池は「二液型水溶液二次電池」とも称される。

[0024] 本実施形態の水溶液系二次電池では、正極電解液と負極電解液のうち、少なくとも正極電解液がヨウ化物イオンと、ヨウ化物イオンの酸化反応生成物を分離可能な有機化合物（以下、単に「有機化合物」とも称する）とを含むことが好ましく、正極電解液がヨウ化物イオンと、有機化合物とを含み、負極電解液が負極活物質を含むことがより好ましい。

[0025] 本実施形態の水溶液系二次電池は、電解液に含まれる活物質としてヨウ化

物イオンを用いるため、エネルギー密度に優れている。さらに、電解液に含まれる有機化合物がヨウ化物イオンの酸化反応生成物を分離することで、電極表面に形成されたヨウ素皮膜の溶解が促進され、ヨウ素皮膜の形成に起因する酸化電流値の低下が抑制されるとともに、ヨウ素皮膜から電解液中に拡散した I_2 分子が系外に昇華するのを抑制する効果も期待できる。さらに、有機化合物によって分離した酸化反応生成物を正極における還元反応に利用することができるため、充電反応生成物の濃度が希薄な低充電率の状態でも高出力な放電を得ることができる。

[0026] 本実施形態の水溶液系二次電池では、有機化合物を用いて電解液に含まれるヨウ化物イオンの酸化反応生成物を選択的に分離する。有機化合物を用いてヨウ化物イオンの酸化反応生成物を分離する態様は特に制限されないが、電解液をヨウ化物イオンの酸化反応生成物が含まれる疎水性の物質と、バルク水溶液とに分離することが好ましい。

疎水性の物質は、例えば、有機化合物がヨウ化物イオン及びその酸化反応生成物と、カチオンと、少量の水とともにネットワーク構造を形成して得られるものであってもよい、疎水性の物質は、例えば、疎水性の液体の状態であってもよい。

[0027] 疎水性の物質に対するヨウ素分子の溶解度は水に対する溶解度よりも高く、疎水性の物質中ではより安定に存在する。ヨウ素分子は昇華性を有することに加え、水に対する溶解度が1 mM程度と小さい。このため、水中に存在するヨウ素分子は気液界面から容易に昇華するが、疎水性の物質中に存在するヨウ素分子は昇華が抑制される。従って、ヨウ化物イオンの酸化反応生成物を疎水性の物質として分離することで、ヨウ素分子の昇華が抑制され、電解液中のヨウ化物イオンの減少を抑制することができる。

[0028] ヨウ化物イオンの酸化反応生成物を疎水性の物質として分離する場合、分離された疎水性の物質には、ヨウ化物イオンの酸化反応生成物がバルク水溶液中よりも高い濃度で存在する。そのため、疎水性の物質を正極に接触させてそこに含まれる酸化反応生成物を正極の還元反応に用いることで、低充電

率の状態でも高出力な放電を得ることができる。また、後述するように正極が鉛直方向にみて下部に位置するように構成する場合、バルク水溶液よりも比重が大きいために沈殿する疎水性の物質に含まれる酸化反応生成物を正極での還元反応に利用することができる。

[0029] 有機化合物は、ヨウ化物イオンの酸化反応生成物を分離可能なものであれば特に制限されないが、上述した理由からヨウ化物イオンの酸化反応生成物を疎水性の物質として分離可能なものであることが好ましく、 I_2 分子に対する親和力が水よりも高い有機化合物であることがより好ましい。 I_2 分子に対する親和力が水よりも高い有機化合物は、ヨウ素皮膜に有機化合物が配位してヨウ素皮膜の溶解を促進する。このため、ヨウ素皮膜の形成をより効率よく抑制することができる。有機化合物は、疎水性の物質を形成していないときは電解液に溶解した状態であることが好ましい。

[0030] 有機化合物としては、ケトン、カルボン酸エステル及び炭酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種が挙げられる。ケトンとして具体的には、メチルエチルケトン等が挙げられる。カルボン酸エステルとして具体的には、酢酸メチル、酢酸エチル等が挙げられる。炭酸エステルとして具体的には、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸プロピレン等が挙げられる。

[0031] 上記化合物の中でも、ケトンはこれが含まれる水溶液（電解液）の粘度を低下させ、電池抵抗を低減させる観点から好ましい。カルボン酸エステルはケトンよりもヨウ素に対して化学的に安定であり、クーロン効率を高める観点から好ましい。炭酸エステルは比重が大きく、疎水性の物質としてヨウ化物イオンの酸化反応生成物を分離する能力が高い点で好ましい。

[0032] 電解液に含まれる有機化合物は1種のみでもよく、2種以上であってもよい。また、有機化合物の電解液中の含有率は、常温（25℃）常圧で1体積%～50体積%であることが好ましく、5体積%～40体積%であることがより好ましい。有機化合物の電解液中の含有率が1体積%以上であると、高充電率の状態でもヨウ化物イオンの酸化反応生成物が良好に分離される傾向にあり、50体積%以下であると、電解液の導電率の低下が抑制される傾向

にある。

[0033] 有機化合物の電解液中の含有量は、例えば、ガスクロマトグラフィーにより、有機化合物の濃度に対応する保持時間と、モニターイオンの分子量を測定することで同定可能である。

[0034] 電解液は、支持電解質塩を含有していてもよい。支持電解質塩は、電解液のイオン伝導率を高めるための助剤として機能する。電解液が支持電解質塩を含有することで、電解液のイオン伝導率が高まり、水溶液系二次電池の内部抵抗が低減する傾向にある。

[0035] 支持電解質塩は、電解液中で解離してイオンを形成する化合物であれば特に制限されない。具体的には、 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 HClO_4 、 NaCl 、 Na_2SO_4 、 NaClO_4 、 KCl 、 K_2SO_4 、 KClO_4 、 NaOH 、 LiOH 、 KOH 、アルキルアンモニウム塩、アルキルイミダゾリウム塩、アルキルピペリジニウム塩、アルキルピロリジニウム塩等が挙げられる。支持電解質塩は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、ヨウ素を含む塩は、正極活物質と支持電解質塩とを兼ねることができる。

[0036] 電解液は、 pH 緩衝剤を含有していてもよい。 pH 緩衝剤としては、酢酸緩衝液、リン酸緩衝液、クエン酸緩衝液、ホウ酸緩衝液、酒石酸緩衝液、トリス緩衝液等が挙げられる。

[0037] 図1は、本実施形態の水溶液系二次電池の構成例の一例を示す概略断面図である。図1に示す実線の矢印は充電時における電子の流れを、点線の矢印は充電時におけるイオンの反応を示している。

[0038] 図1に示す水溶液系二次電池は、正極1と、負極2と、正極活物質反応槽3と、負極活物質反応槽4と、隔膜5と、を備えている。正極活物質反応槽3と負極活物質反応槽4は、それぞれ正極電解液と負極電解液を収容している。

[0039] 図1に示す水溶液系二次電池では、正極電解液が正極活物質としてのヨウ化物イオンと、ヨウ化物イオンの酸化反応生成物を分離可能な有機化合物を

含み、負極電解液が負極活物質を含んでいる。

[0040] 正極 1 の材質は、正極電解液に含まれるヨウ化物イオンに対する耐食性を有するものから選択されることが好ましい。具体的には、チタン等の耐食性の高い金属、炭素材料などが挙げられる。コストの観点からは、炭素材料が好ましい。正極 1 の形状は、特に制限されない。より大きな出力を得る観点からは、比表面積が大きい形状であることが好ましい。比表面積が大きい形状としては、多孔体、フェルト、ペーパー等が挙げられる。

[0041] 負極 2 の材質は特に制限されず、使用する負極活物質の種類等に応じて選択できる。例えば、亜鉛を負極活物質として用いる場合は、炭素材料、亜鉛、亜鉛メッキした金属材料等の亜鉛が表面に析出するものを負極として使用する。負極 2 の形状としてはメッシュ、多孔体、パンチングメタル、平板等が挙げられるが、特に制限されない。

[0042] 正極活物質反応槽 3 に含まれる正極電解液は、正極活物質としてのヨウ化物イオンを含んでいる。ヨウ化物イオンを含む正極電解液は、電解液にヨウ素化合物を溶解することで調製することができる。ヨウ素化合物としては、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化亜鉛、ヨウ化水素、ヨウ化リチウム、ヨウ化アンモニウム、ヨウ化バリウム、ヨウ化カルシウム、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化ストロンチウム等を使用できる。ヨウ化物イオンの正極電解液中の濃度は特に限定されないが、0.01 M ~ 20 M であることが好ましく、0.1 M ~ 10 M であることがより好ましい。ヨウ化物イオンの濃度が0.01 M 以上であると十分なエネルギー密度が得られる傾向にあり、20 M 以下であると正極電解液中に後述する有機化合物を十分に溶解できる傾向にある。

[0043] 正極電解液に含まれる有機化合物等の成分の詳細及び好ましい態様は、上述した電解液に含まれる有機化合物等の成分の詳細及び好ましい態様と同様である。

[0044] 負極活物質反応槽 4 に含まれる負極電解液は、負極活物質 (X^+) を含む。負極活物質の還元反応により、還元反応生成物 (X) が生成する。負極活物

質は、反応系の標準酸化還元電位が、正極の標準酸化還元電位（正極活物質がヨウ化物イオンである場合は 0.536 V ）よりも低い物質であれば特に制限されない。例えば、亜鉛、クロム、チタン、鉄、スズ、バナジウム、鉛、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、リチウム、キノン系材料、ピオロゲン等のイオンが挙げられる。これらの負極活物質の中でも金属イオンが好ましく、亜鉛イオンがより好ましい。亜鉛イオンは他の金属イオンに比べて水への溶解度が高く（例えば、塩化亜鉛の溶解度は 30 M 以上）、溶解析出反応の標準酸化還元電位が低く（ -0.76 V ）、かつ安価である。金属イオンを含む負極電解液は、電解液に当該金属の化合物を溶解することで調製することができる。例えば、亜鉛イオンを含む負極電解液は、塩化亜鉛、ヨウ化亜鉛、臭化亜鉛、フッ化亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛等の亜鉛化合物を溶解することで調製することができる。

[0045] 隔膜5は、正極電解液と負極電解液とを分ける役割を果たす。隔膜5の材質は特に制限されない。例えば、耐酸性に優れ、高いイオン伝導率を有するイオン交換膜が好ましい例として挙げられるが、多孔膜、ガラスフィルター等も好適に用いることができる。

[0046] 図2は、図1に示す水溶液系二次電池が電解液を流動させるための装置をさらに備える場合の構成を示す概略断面図である。図2に示す水溶液系二次電池が備える要素のうち図1に示す水溶液系二次電池が備える要素と共通するものについては、説明を省略する。

[0047] 図2に示す水溶液系二次電池は、正極1と、負極2と、正極活物質反応槽3と、負極活物質反応槽4と、隔膜5と、を備えている。さらに、正極電解液を正極活物質反応槽3に供給するための正極電解液貯蔵タンク6及び正極電解液送液ポンプ8と、負極電解液を負極活物質反応槽4に供給するための負極電解液貯蔵タンク7及び負極電解液送液ポンプ9と、正極電解液送液ポンプ8及び負極電解液送液ポンプ9を駆動する外部電源10とを備えている。

[0048] 図2において、矢印は電解液の流動する方向を示している。図2に示す場

合では、正極電解液は、正極電解液貯蔵タンク 6 から正極電解液送液ポンプ 8 により正極活物質反応槽 3 へ供給され、ヨウ素の酸化還元反応が進行する。負極電解液は、負極電解液貯蔵タンク 7 から負極電解液送液ポンプ 9 により負極活物質反応槽 4 へ供給され、負極活物質の酸化還元反応が進行する。正極電解液送液ポンプ 8 と負極電解液送液ポンプ 9 は、外部電源 10 により駆動される。

[0049] 図 2 に示すように、電解液を流動させることで充放電を行う電池をレドックスフロー電池という。レドックスフロー電池は電池容量が電解液の量に依存するため、電解液を貯蔵するタンクの容量を増やすことで大容量化が容易に行えるという利点がある。また、電解液を循環させることで、電解液に含まれる有機化合物によるヨウ素皮膜の溶解が促進されるため、ヨウ素皮膜の形成が有効に抑制され、ヨウ素皮膜による流路の目詰まりが有効に防止される。

[0050] 図 2 に示す構成では、水溶液系二次電池における電解液の流動は外部電源 10 によって正極電解液送液ポンプ 8 及び負極電解液送液ポンプ 9 を駆動することで行っているが、水溶液系二次電池自体の発電による電力を用いて正極電解液送液ポンプ 8 及び負極電解液送液ポンプ 9 を駆動してもよい。この場合は、外部からの電力供給がない自立系の構成となる。

[0051] <水溶液系二次電池（第 2 実施形態）>

本実施形態の水溶液系二次電池は、正極と、負極と、電解液とを備え、前記電解液はヨウ化物イオンと、負極活物質と、前記ヨウ化物イオンの酸化反応生成物を分離可能な有機化合物と、を含む。

[0052] 本実施形態の水溶液系二次電池は、電解液が正極活物質（ヨウ化物イオン）を含む正極電解液と負極活物質を含む負極電解液とに分かれておらず、同じ電解液が正極活物質（ヨウ化物イオン）と負極活物質を含んでいる。以下、このような構成を有する水溶液系二次電池を「一液型水溶液系二次電池」とも称する。

[0053] 本実施形態の水溶液系二次電池において、正極、負極、電解液、活物質（

正極活物質及び負極活物質)、有機化合物等の詳細及び好ましい態様は、第一実施形態の水溶液系二次電池における正極、負極、電解液、活物質、有機化合物等の詳細及び好ましい態様と同様である。

[0054] 図3は、本実施形態の水溶液系二次電池の構成例の一例を示す概略断面図である。実線の矢印は充電時における電子の流れを、点線の矢印は充電時におけるイオンの反応を示している。

[0055] 図3に示す水溶液系二次電池は、正極1と、負極2と、活物質反応槽11とを備えている。活物質反応槽11は、電解液を収容している。また、電解液は正極活物質としてのヨウ化物イオンと、負極活物質と、ヨウ化物イオンの酸化反応生成物を分離可能な有機化合物を含んでいる。

[0056] 本実施形態の水溶液系二次電池は、正極が鉛直方向において負極よりも下側に位置することが好ましい。正極が負極よりも下側に位置することで、有機化合物によって分離されたヨウ化物イオンの酸化反応生成物が電解液中に沈殿し、正極側に集まる。これにより、ヨウ化物イオンの酸化反応生成物を正極での還元反応に有効に利用することができる。

[0057] 本実施形態の水溶液系二次電池では、負極活物質としては、その還元反応生成物が負極近傍に留まる性質を有する物質を用いることが好ましい。これにより、正極と負極でそれぞれ生成した充電反応生成物をそれぞれ正極側と負極側に存在させることができ、両者を空間的により分離することが可能となる。その結果、正極と負極でそれぞれ生成した充電反応生成物同士が接触して自己放電が生じるのを抑制することができる。

[0058] 水溶液系二次電池を一液型にするこの利点としては(1)正極と負極の間に配置される隔膜を省略できる、(2)充放電に伴い正極側と負極側で水分子が移動して電解液量が不均一化するのを防ぐことができる、(3)有機化合物によって分離されたヨウ化物イオンの酸化反応生成物が沈殿して正極側に集まるため、電解液を流動させるための装置を省略できる、(4)電解液を流動させるための装置を設ける場合、正極側と負極側を区別する必要がなく構成を簡略化できる、等が挙げられる。

[0059] 必要に応じ、本実施形態の水溶液系二次電池は、正極１と負極２の間に隔膜５を備えていてもよい。図４は、図３に示す水溶液系二次電池が正極１と負極２の間に隔膜５をさらに備える場合の構成を示す概略断面図である。図中に示す水溶液系二次電池が備える要素のうち図１に示す水溶液系二次電池が備える要素と共通するものについては、説明を省略する。

[0060] 図４に示す水溶液系二次電池が備える隔膜５の詳細及び好ましい態様は、第一実施形態の水溶液系二次電池が備える隔膜５の詳細及び好ましい態様と同様である。一液型の水溶液系二次電池に隔膜を設けることにより、正極と負極でそれぞれ生成した充電反応生成物同士が接触することを更に抑制でき、一液型水溶液系二次電池のクーロン効率をさらに向上させることができる。

[0061] 必要に応じ、本実施形態の水溶液系二次電池は、電解液を流動させるための装置をさらに備えていてもよい。図５は、図４に示す水溶液系二次電池が電解液を流動させるための装置として、電解液を活物質反応槽１１に供給するための電解液貯蔵タンク１２と、電解液送液ポンプ１３と、電解液送液ポンプ１３を駆動する外部電源１０とをさらに備える場合の構成を示す概略断面図である。

[0062] 図５に示す水溶液系二次電池は隔膜５と電解液を流動させるための装置とともに備えているが、隔膜５を備えない態様であってもよい。

[0063] 図５において、矢印は電解液の流動する方向を示している。電解液は、電解液貯蔵タンク１２から電解液送液ポンプ１３により活物質反応槽１１へ供給される。正極ではヨウ化物イオンの酸化還元反応が進行し、酸化反応時には酸化反応生成物が生成する。一方、負極では負極活物質の酸化還元反応が進行し、還元反応時には還元反応生成物が生成する。電解液送液ポンプ１３は、外部電源１０により駆動される。

[0064] 図５に示す構成では、水溶液系二次電池における電解液の流動は外部電源１０によって電解液送液ポンプ１３を駆動することで行っているが、水溶液系二次電池自体の発電による電力を用いて電解液送液ポンプ１３を駆動して

もよい。この場合は、外部からの電力供給がない自立系の構成となる。

[0065] <水溶液系二次電池の充放電方法>

本実施形態の水溶液系二次電池の充放電方法（以下、単に充放電方法とも称する）は、正極活物質としてヨウ化物イオンを含む電解液を用いる水溶液系二次電池の充放電方法であって、前記電解液中に生成するヨウ化物イオンの酸化反応生成物を分離する工程を含む。

[0066] 上記充放電方法を水溶液系二次電池の充放電方法として適用すると、充電により生成したヨウ化物イオンの酸化反応生成物が選択的に電解液から分離される。これにより、電極表面に形成された高抵抗のヨウ素皮膜の溶解が促進されて酸化電流値の低下が抑制される、ヨウ素皮膜から電解液中に拡散した I_2 分子が系外に昇華するのが抑制されてヨウ化物イオンの電解液中の濃度低下が抑制される、分離した酸化反応生成物が正極における還元反応に利用されるため、水溶液系二次電池の低充電率での出力特性を向上できる、等の効果が期待できる。

[0067] 電解液中に生成するヨウ化物イオンの酸化反応生成物を分離する方法は、特に制限されない。例えば、上述した水溶液系二次電池に使用される電解液を用いてヨウ化物イオンの酸化反応生成物を分離する方法が挙げられる。

[0068] <水溶液二次電池用電解液（第1実施形態）>

本実施形態の水溶液系二次電池用電解液（以下、単に電解液とも称する）は、水と、ヨウ化物イオンと、ヨウ化物イオンの酸化反応生成物を分離可能な有機化合物と、を含み、上述した水溶液系二次電池の充放電方法の電解液として使用される。

[0069] <水溶液二次電池用電解液（第2実施形態）>

本実施形態の水溶液系二次電池用電解液は、水と、ヨウ化物イオンと、メチルエチルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル及び炭酸プロピレンからなる群より選択される少なくとも1種の有機化合物と、を含む。

[0070] 上記各実施形態の電解液を水溶液系二次電池に使用した場合、充電により

生成したヨウ化物イオンの酸化反応生成物が選択的に電解液から分離される。これにより、電極表面に形成された高抵抗のヨウ素皮膜の溶解が促進されて酸化電流値の低下が抑制される、ヨウ素皮膜から電解液中に拡散した I_2 分子が系外に昇華するのが抑制されてヨウ化物イオンの電解液中の濃度低下が抑制される、分離した酸化反応生成物が正極における還元反応に利用されるため、水溶液系二次電池の低充電率での出力特性を向上できる等の効果が期待できる。

[0071] 電解液に含まれるヨウ化物イオン及び有機化合物の詳細及び好ましい態様は、上述した水溶液系二次電池に用いられる電解液に含まれるヨウ化物イオン及び有機化合物の詳細及び好ましい態様と同様である。

[0072] <フロー電池システム>

本実施形態のフロー電池システムは、上述した水溶液系二次電池と、充放電を制御し、正極の充電電位を、 $Ag/AgCl$ 参照電極 (Cl^- 濃度飽和) の電位を基準として1.5V以下に設定する制御部と、を備える。

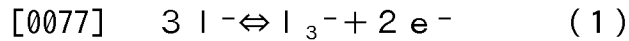
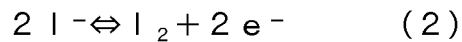
[0073] 上記フロー電池システムに用いられる水溶液系二次電池の詳細及び好ましい態様は、上述した水溶液系二次電池の詳細及び好ましい態様と同様である。フロー電池システムにおける制御部は、水溶液系二次電池と一体化した状態であっても一体化していない状態であってもよい。

[0074] 上記フロー電池システムにおいて、正極の充電電位は、 $Ag/AgCl$ 参照電極 (Cl^- 濃度飽和) の電位を基準として1.3V以下に設定されることが好ましく、1.05V以下に設定されることがより好ましい。

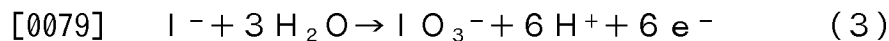
[0075] 以下、フロー電池システムにて、正極の充電電位が、 $Ag/AgCl$ 参照電極 (Cl^- 濃度飽和) の電位を基準として基準値を超えないように制御することの利点について記載する。

[0076] フロー電池システムにて、正極電解液は正極活物質としてヨウ化物イオンを含有する。このため、以下の式(1)及び(2)に示す充電反応により、正極にてヨウ化物イオン (I^-) が酸化されて I_3^- 及び I_2 が通常生成され、生成された I_3^- 及び I_2 は式(1)及び(2)に示す放電反応により、正極に

て還元されて I^- となる。

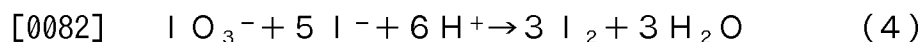


[0078] フロー電池システムでは、正極の充電電位が、 $Ag/AgCl$ 参照電極 (Cl^- 濃度飽和) の電位を基準として 1.05 V を超える場合、上記式 (1) 及び (2) で示す充電反応とともに以下式 (3) で示す IO_3^- の生成反応が生じる (文献 1: P. Beran and S. Bruchenstein, Voltammetry of Iodine (I) Chloride, Iodine and Iodate at Rotated Platinum Disk and Ring-Disk Electrodes, Analytical Chemistry, 40, 1044 (1968))。

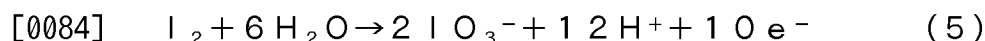


[0080] 上記式 (3) で示す反応は不可逆な反応であると報告されており、逆反応の反応速度は極めて小さい。

[0081] また、以下の式 (4) で表される Dushman 反応により、上記式 (3) で生成された IO_3^- から I_2 が生成される。



[0083] 更に、以下の式 (5) は、上記式 (3) 及び式 (4) の全反応 (式 (3) + 式 (4)) として求められる。



[0085] 上記文献 1 によれば、上記式 (4) の化学反応速度は上記式 (3) の電気化学反応に比べて速く、式 (3) 及び式 (4) を構成反応とする式 (5) の律速過程は、式 (3) の電気化学反応である。このため、正極の充電電位が、 $Ag/AgCl$ 参照電極 (Cl^- 濃度飽和) の電位を基準として 1.05 V を超える場合特に顕著になるが、安全マージンをとって 1.3 V、1.5 V を超えないように設定してもよく、上記式 (3) ~ 式 (5) の反応が生じていると推測される。

- [0086] このため、 Ag/AgCl 参照電極の電位を基準として 1.05 V を超える正極充電電位で充電が繰り返される場合、正極の充電反応により式 (3) に基づいて IO_3^- が生成される。 IO_3^- は式 (3) の逆反応である放電反応の反応速度が遅く、 I^- に非常に戻りにくい。
- [0087] 更に、式 (3) に基づき生成された IO_3^- は、式 (4) の反応により、電解液中の I^- と反応し、正極での電子の授受を伴わずに電解液中の I^- が消費される。
- [0088] また、式 (3) 及び式 (4) の全反応である式 (5) に示す反応により、 I_2 が反応して IO_3^- が生成されるが、式 (3) に示す反応と同様に、式 (5) に示す反応も不可逆反応である。このため、生成される IO_3^- は式 (5) の逆反応である放電反応の反応速度が遅く、 I_2 に非常に戻りにくい。
- [0089] したがって、1.05 V を超える正極充電電位で充電が繰り返される場合、放電反応に寄与しない IO_3^- の割合が増加し、かつ I^- 及び I_2 の濃度の合計が低下することによって、しだいにフロー電池システムは正極放電容量及び正極充電容量が低下するという問題がある。
- [0090] 一方、本実施形態のフロー電池システムは、充放電を制御し、正極の充電電位を、 Ag/AgCl 参照電極 (Cl^- 濃度飽和) の電位を基準として 1.05 V 以下に設定する制御部を備えている。これにより、 Ag/AgCl 参照電極 (Cl^- 濃度飽和) の電位を基準として 1.5 V 以下に設定でき、フロー電池システムの充電時に IO_3^- の生成反応を抑制できる。 IO_3^- の生成を抑制することで、可逆的に充放電する際のヨウ素イオン及びヨウ素分子の合計濃度を維持して正極放電容量及び正極充電容量を維持することができる。したがって、本実施形態では、実用可能な充電条件を満たすフロー電池システムを提供することができる。
- [0091] なお、フロー電池システムにおける正極の充電電位は、充電電圧ではない。充電電位とはある基準となる電位を持つ電極に対して示す電圧である。充電電圧は負極と正極の電位の差である。充電電位は基準になる一定の電位をベースにしているため、電位一定と言えば基準電極に対して一定の値とみな

せる。しかし、負極と正極間の充電電圧の場合は負極と正極が同じように電位変動した場合は、電圧は見かけ上一定となる。したがって、正極の電位は充電電圧によって決まるものではなく、基準となる正極用参照電極の電位に対して計測する必要がある。

[0092] (制御部)

フロー電池システムは、充放電を制御し、正極の充電電位を、 Ag/AgCl 参照電極 (Cl^- 濃度飽和) の電位を基準として 1.5 V 以下に設定する制御部を備える。これにより、 Ag/AgCl 参照電極 (Cl^- 濃度飽和) の電位を基準として 1.5 V 以下に設定でき、フロー電池システムの充電時に IO_3^- の生成反応を抑制できる。 IO_3^- の生成を抑制することで、可逆的に充放電する際のヨウ素イオン及びヨウ素分子 (I^- 、 I_3^- 及び I_2) の合計濃度を維持して正極放電容量及び正極充電容量の低下が抑えられ、サイクル耐久性が向上できる。

[0093] なお、「正極の充電電位を、 Ag/AgCl 参照電極 (Cl^- 濃度飽和) の電位を基準として 1.5 V 以下に設定する」とは、原則的に、正極の充電電位を 1.5 V 以下としてフロー電池を充電することを意味し、正極の充電電位が 1.5 V を超えることも許容される。例えば、後述するリップルノイズ等の影響により、正極の充電電位が 1.5 V を超えることが避けられない場合等には、正極の充電電位が 1.5 V を超えることもあり得る。

[0094] 例えば、制御部は、正極の充電電位が 1.5 V (vs. Ag/AgCl) を超えない条件で、設定電圧に達するまで定電流充電を行い、設定電圧に達した後は定電圧充電を行うようにフロー電池を制御する。

[0095] また、制御部は、正極の充電電位を、 Ag/AgCl 参照電極 (Cl^- 濃度飽和) の電位を基準として 1.5 V 以下に制御することが好ましい。正極の充電電位を 1.5 V (vs. Ag/AgCl) 以下に制御することにより、正極（特に、炭素電極）の劣化が抑えられる傾向にある。また、正極電解液がヨウ素分子に対する良溶媒としてエタノールを含有する場合には、正極の充電電位を 1.5 V (vs. Ag/AgCl) 以下に制御することにより、

エタノールの分解がより抑制される傾向にある。

[0096] なお、「正極の充電電位を、 Ag/AgCl 参照電極 (Cl^- 濃度飽和) の電位を基準として 1.5 V 以下に制御する」とは、正極の充電電位を 1.5 V 以下としてフロー電池の充電を行うことを意味し、正極の充電電位が 1.5 V を超えることは許容されない。

[0097] 例えば、制御部は、後述するリップルノイズ等の影響により、正極の充電電位が 1.5 V ($\text{vs. Ag}/\text{AgCl}$) を超える場合には、高周波フィルタ等により超過分をカットするようにフロー電池を制御する。後述するリップルノイズが重畳しても正極の充電電位が 1.05 V ~ 1.5 V ($\text{vs. Ag}/\text{AgCl}$) の範囲に収まる場合、制御部は、特段の制御を行わなくてもよい。これは、前述した式 (3) で表される IO_3^- の生成反応は、リップルノイズのような高周波信号に追従し難いと考えられるためである。

[0098] また、フロー電池システムでは、正極の充電電位を、 Ag/AgCl 参照電極 (Cl^- 濃度飽和) の電位を基準として 1.5 V 未満に設定することが好ましく、1.3 V 以下に設定することがより好ましく、1.05 V 以下に設定することが更に好ましい。

正極の充電電位が 1.5 V を超える条件でフロー電池システムを運用する場合、運用期間中、後述するサンプリング部を用いて正極電解液を定期的にサンプリングしてもよく、後述する濃度調整部を用いて正極への電解液又はそこに含まれる成分の追加を行い、正極電解液に含有される成分の濃度を調整してもよい。

[0099] (正極用参照電極)

フロー電池システムは、正極の電位を計測するための正極用参照電極を備えていてもよい。

正極用参照電極は、標準水素電極電位 (standard hydrogen electrode potential) に対する電位に換算可能で、安定した電気化学電位を示せるものであればよい。電気化学電位基準となる参照電極は、電気化学の基本事項として多くの教科書に示されている (

例えば、Allen J. Bard and Larry R. Faulkner、「ELECTROCHEMICAL METHODS」p. 3、(1980)、John Wiley & Sons, Inc.)。参照電極としては、Ag/AgCl参照電極、飽和カロメル電極(saturated calomel electrode)等が挙げられ、Ag/AgCl参照電極が好ましい。

[0100] 正極用参照電極としては、測定された正極の電位をAg/AgCl参照電極(Cl⁻濃度飽和)の電位に換算できるものであれば、Ag/AgCl参照電極に限定されず、他の参照電極を用いてもよい。

[0101] また、フロー電池システムは負極の電位を測定するための負極用参照電極を更に備えていてもよい。参照電極の設置箇所は、正極に1箇所あればよく、正極及び負極にそれぞれ1箇所あることが好ましく、正極及び負極にそれぞれ複数箇所あることがより好ましい。

[0102] (サンプリング部)

フロー電池システムは、正極電解液をサンプリングするサンプリング部を備えていてもよい。サンプリング部にて正極電解液をサンプリングすることで、正極電解液に含有される成分の濃度の分析が可能であり、例えば、正極電解液に含有される成分の濃度が規定量、必要量等に比べて不足していないか分析することができる。

[0103] サンプリング部は、例えば、正極電解液貯蔵タンクに配置されていてもよく、循環経路に配置されていてもよい。また、サンプリング部は、所定の時間毎に正極電解液をサンプリングする構成であってもよい。

[0104] (濃度調整部)

フロー電池システムは、サンプリング部によりサンプリングされた正極電解液を分析し、分析結果に基づいて、正極と正極電解液貯蔵タンクとの間を循環する正極電解液に含有される成分の濃度を調整する濃度調整部を備えていてもよい。フロー電池システムが濃度調整部を備えることで、サンプリング部にてサンプリングした正極電解液に含有される成分の濃度が規定量、必

要量等に比べて不足している場合、不足する成分が正極電解液に添加され、正極電解液に含有される成分の濃度を調整することができる。

[0105] 濃度調整部は、例えば、正極電解液貯蔵タンクに貯蔵されている正極電解液に各成分を添加する構成であってもよく、循環経路を流通する正極電解液に各成分を添加する構成であってもよい。また、正極電解液へのヨウ素化合物、添加物等の追加は、フロー電池の運転中であってもよく、停止中であってもよい。

[0106] (電位計測部)

フロー電池システムは、正極電解液中のヨウ素イオン及びヨウ素分子の濃度に基づく電位を計測する電位計測部を備えていてもよい。電位計測部は、例えば、ヨウ素イオン及びヨウ素分子の濃度に基づく電位を計測するための集電電極と、電気化学電位の基準となる参照電極とを有し、参照電極基準の電気化学電位を計測する。電気化学電位に関するネルンストの式を用いることにより、計測された参照電極基準の電気化学電位からヨウ素イオン及びヨウ素分子の濃度を求めることができる。集電電極としては、白金電極、グラファイト電極等が挙げられ、参照電極としては、 Ag/AgCl 電極等が挙げられる。

[0107] 制御部は、電位計測部により計測された電位に基づいて充電状態 (SOC : State Of Charge) を推定することができる。例えば、酸化還元物質として I^- 、 I_3^- 、及び I_2 のみを考慮した場合、SOC が 0 % とは、基本的に正極電解液中に I_3^- 及び I_2 が含まれず、 I^- のみとなっている状態を示す。また、SOC が 100 % とは、基本的に正極電解液中に I^- が含まれず、 I_3^- 及び I_2 のみとなっている状態を示す。

[0108] 電位計測部は、例えば、正極電解液貯蔵タンクに配置されていてもよく、正極電解液が循環する循環経路に配置されていてもよい。

[0109] (フロー電池システムの構成例)

本実施形態のフロー電池システムの一例を図 6 に示す。フロー電池システム 100 は、図 6 に示すように、正極 111 と、負極 112 と、隔膜 115

と、正極用参照電極 113 と、正極電解液 116 と、正極電解液貯蔵タンク 118 と、負極電解液 117 と、負極電解液貯蔵タンク 119 と、送液部として循環経路 120、121 及びポンプ 122、123 と、充放電を制御し、正極の充電電位を、 Ag/AgCl 参照電極 (Cl^- 濃度飽和) の電位を基準として 1.05 V 以下に設定する制御部 (不図示) を備える。なお、フロー電池システム 100 を構成する各構成要素は、上述の通りである。

[0110] 図 6 に示すフロー電池システム 100 は、正極 111 と、負極 112 と、隔膜 115 と、を一つずつ備える単セルを複数備えるセルスタック 130 を備える。図 6 では、単セル数が 5 つであるセルスタック 130 を示しているが、単セル数は特に限定されない。また、図 6 に示すフロー電池システム 100 では、セルスタックを構成する正極 111 と負極 112 とに正極用参照電極 113 及び負極用参照電極 114 が配置されており、参照電極を用いた電位計測が可能となっている。

[0111] 図 6 に示すフロー電池システム 100 では、正極電解液 116 をサンプリングするサンプリング部 124 と、正極電解液 116 中のヨウ素イオン及びヨウ素分子の濃度に基づく電位を計測する電位計測部 125 とが正極電解液貯蔵タンク 118 に配置されている。

[0112] 図 6 に示すフロー電池システム 100 では、正極 111 が配置された正極室と正極電解液貯蔵タンク 118 との間で正極電解液 116 を循環させ、かつ負極 112 が配置された負極室と負極電解液貯蔵タンク 119 との間で負極電解液 117 を循環させる循環経路 120、121 と送液ポンプ 122、123 が送液部として配置されている。

[0113] フロー電池システム 100 の充放電は、図示を省略する制御部によって制御される。前述したとおり、制御部は、正極の充電電位を 1.5 V (vs. Ag/AgCl) 以下に設定することができる。

[0114] <発電システム>

本実施形態の発電システムは、発電装置と、上述のフロー電池システムと、を備える。本実施形態の発電システムは、フロー電池システムと発電装置

とを組み合わせることで、電力変動を平準化及び安定化したり、電力の需給を安定化したりすることができる。

[0115] 発電システムは、発電装置を備える。発電装置の種類は特に限定されず、再生可能エネルギーを用いて発電する発電装置、水力発電装置、火力発電装置、原子力発電装置等が挙げられる。中でも再生可能エネルギーを用いて発電する発電装置が好ましい。

[0116] 再生可能エネルギーを用いた発電装置は、気象条件等によって発電量が大きく変動するが、フロー電池システムと組み合わせることで変動する発電電力を平準化して電力系統に平準化した電力を供給することができる。

[0117] 再生可能エネルギーとしては、風力、太陽光、波力、潮力、流水、潮汐、地熱等が挙げられるが、風力又は太陽光が好ましい。

[0118] 風力、太陽光等の再生可能エネルギーを用いて発電した発電電力は、高電圧の電力系統に供給する場合がある。通常、風力発電及び太陽光発電は、風向、風力、天気等の気象によって影響を受けるため、発電電力は一定とならず、大きく変動する傾向にある。一定ではない発電電力を高電圧の電力系統にそのまま供給すると、電力系統の不安定化を助長するため好ましくない。本実施形態の発電システムは、例えば、フロー電池システムの充放電波形を発電電力波形に重畳させることで、目標とする電力変動レベルまで発電電力波形を平準化させることができる。

[0119] 上述したフロー電池システムをこのような再生可能エネルギー分野に適用する場合、高圧系に電力を供給するため、フロー電池システムの単セルあたり、 $1.5\text{ V (vs. Ag/AgCl)}$ を超える充電電位が要求される場合が生じ得る。単セルの正極の充電電位が $1.5\text{ V (vs. Ag/AgCl)}$ である場合、単セルの全体の充電電圧、すなわち正極と負極との間の電位差は 3 V を超える値になる。フロー電池システムの各セルスタックが 20 セル直列された構成である場合、各セルスタックの充電電圧は 60 V になる。更に、 10 個のセルスタックが直列されていると、充電電圧は 600 V になる。フロー電池システムの充電は、風力発電等による交流発電電力をインバー

タで直流電力に変換して実施される。このため、フロー電池システムのセルスタックとインバータの出力との関係において、充電制御電圧の電圧範囲が決まる。

[0120] インバータの充電電圧が一定の場合、セルスタックの単セル直列数が少ないと、個々の単セルに印加される充電電圧は大きくなる。逆に、セルスタックの単セル直列数が多いと、個々の単セルに印加される充電電圧は小さくなる。したがって、再生可能エネルギーを用いた発電システムにフロー電池システムを設置する場合、フロー電池システムの単セルあたりに印加される充電電圧は、インバータ出力及びセルスタックの単セル直列数を基本的パラメータとして決まる。

[0121] 本実施形態の発電システムの一例を図2に示す。図7は、風力発電分野に発電システムを適用した場合の構成図である。図7中、FB (Flow Battery) はフロー電池を示し、PCS (Power Conditioning System) は交流直流変換のインバータ制御系を示す。図7のFB及びPCSが前述した本実施形態のフロー電池システムに対応する。

[0122] 図7に示す発電電力波形は、風力発電装置によって発電された電力波形の一例である。風力発電の場合は、風の強弱、風向等によって発電電力は大きく変動する。このように変動する電力が送電線等の電力系統に重畳されると、電力系統の安定化に影響する。したがって、風力発電による電力を電力系統に供給する場合、電力系統の電力が変動することを抑制する必要がある。

[0123] この変動を抑制するため、発電電力波形の変動を緩和する充放電波形をフロー電池システムから出力し、発電電力波形に重畳させることになる。フロー電池システムは、風力発電により得られた発電電力を平準化し、安定化された電力として供給する役割を担う。

[0124] ここで、風力発電の電力波形をより短い時間スケールで見た場合の電力波形を図8に示す。図8の(a)領域及び(b)領域で示される、比較的長い時間領域における電力波形が見られる一方、(a)領域よりも短時間側、(

a) 領域と (b) 領域との間、(b) 領域よりも長時間側の 3 つの時間領域に、マイクロ秒オーダーからミリ秒オーダーであるパルス状の発電波形が見られる。このとき、フロー電池システムは、風力発電電力のある時間幅の目標出力を中心値として、それより下の発電電力の場合は放電により電力を補い、目標出力を上回る場合は発電電力を用いて充電し、目標出力に近づけるように充放電を制御してもよい。

[0125] インバータは、直流情報であるフロー電池の充放電信号と発電電力との間で電力のやり取りを実施するための変換器である。フロー電池への充電は、風力発電装置からの交流電力を直流電力に変換して行われる。インバータは、リップルノイズといわれるパルス状の高周波信号が発生しやすい。一般的にそれぞれの周波数帯域に対応できるコンデンサを P C S に設置することで、これらの高周波信号を除去することができる。しかし、これらの対策がなされていない P C S では、高周波リップル信号がフロー電池に印加されることになる。

[0126] フロー電池の応答速度が、風力発電の P C S の出力変動に全て追従できれば理想であるが、実際は困難である。フロー電池の電極界面の電気二重層容量とフロー電池の抵抗とによって定義される時定数 (C R) の存在により、マイクロ秒オーダーから数十ミリ秒オーダー領域の電力変動の信号には、電池反応が追従できない。図 8 に示す場合では、マイクロ秒オーダーからミリ秒オーダー領域の信号が集まり、リップルノイズも重畳した高周波信号が集まる時間領域の電力変動を、フロー電池の充放電で完全に平準化することは難しい。特に、大型のフロー電池の場合、電極の表面積が大きくなることで電気二重層容量が大きくなり、時定数が大きくなることで、この挙動が顕在化してくる。

[0127] フロー電池システムを風力発電、太陽光発電等に適用した場合、発電中、発電電力を平準化するためにインバータを経由して頻繁な充放電が繰り返される。インバータから発生するリップルノイズを含め、フロー電池に供給される電力信号の中には、フロー電池の追従能力を超えた高周波電力信号が含

まれることになる。フロー電池が追従し得ない高周波電力信号がフロー電池に印加されると、その電力は基本的に熱に変換される。この熱はフロー電池の電極端子に集中しやすく、フロー電池の構成材料に悪影響を及ぼしやすい。

[0128] 前述したとおり、フロー電池システムの単セルあたりに印加される充電電圧は、インバータ出力及びセルスタックの単セル直列数を基本的パラメータとして決まるが、要求される蓄電容量とセルスタックの直列数との関係もある。そこで、単セル直列数、セルスタック数、及び充電電圧を考慮し、正極の充電電位が $1.5\text{ V (vs. Ag/AgCl)}$ 以下となるようにフロー電池システムを設計することが好ましい。設計上、 1.5 V を超えることを受け入れざるを得ない場合においても、フロー電池システムの寿命を確保するため、正極の充電電位を $1.5\text{ V (vs. Ag/AgCl)}$ 以下に制御することが好ましい。

[0129] フロー電池システムの設計上、正極の充電電位が $1.5\text{ V (vs. Ag/AgCl)}$ を超える条件でフロー電池システムを運用する場合、運用期間中、正極電解液及び負極電解液又はこれに含まれる成分の追加を実施することが好ましい。但し、揮発性の成分を含む場合は、正極の充電電位が 1.5 V を超えない運用環境においても、定期的に分析し、必要な場合は当該成分を追加することが好ましい。

[0130] 正極の充電電位が $1.5\text{ V (vs. Ag/AgCl)}$ を超えない条件でフロー電池システムを運用する場合においても、インバータのリプルノイズに関しては、正極の充電電位が 1.5 V を超えるようなシグナルが含まれていると考えるのが妥当と思われる。インバータのリプルノイズは、フロー電池システムの劣化を促進するため、PCSにリプルノイズを吸収できる帯域幅のコンデンサを設置することが好ましい。

[0131] また、発電システムは、発電装置で発電された発電電力の需給に応じて、フロー電池システムの充放電を制御するシステムであってもよい。例えば、発電装置にて発電された発電電力の供給量が電力系統における需要量を上回

る場合、フロー電池システムが充電を行い、かつ発電装置にて発電された発電電力の供給量が電力系統における需要量を下回る場合、フロー電池システムが放電を行うように発電システムが制御されていてもよい。

- [0132] 発電システムは、再生可能エネルギーを用いた発電装置とフロー電池システムとを組み合わせることで、フロー電池システムが低コストで高エネルギー密度の蓄電システムとして機能し、さらに、炭酸ガスの排出量の低減を図り、地球温暖化を抑制するという地球規模の課題の解決に役立つものである。

実施例

- [0133] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0134] [実施例 1]

電解液に含まれる有機化合物を用いてヨウ化物イオンの酸化反応生成物を分離した場合の効果について検証するため、下記の実験を行った。

- [0135] (1) 電解液が有機化合物を含有することによる酸化電流値の向上効果を実験により調べた。具体的には、3 Mのヨウ化ナトリウム (NaI) の水溶液に、有機化合物として5体積%のメチルエチルケトンを追加した電解液と、メチルエチルケトンを追加しなかった電解液をそれぞれ調製し、電極としてグラッシーカーボン電極を使用し、特定電位における酸化電流値の大きさを測定した。図9に測定結果を示す。図中の縦軸は電流値 (mA)、横軸は時間 (s) をそれぞれ表している。

- [0136] ヨウ素皮膜はバルク水溶液中のヨウ化物イオンと化学反応し、三ヨウ化物イオン (I_3^-) となって溶解する ($\text{I}^- + \text{I}_2 \rightarrow \text{I}_3^-$)。しかし、ヨウ素皮膜の形成速度が溶解速度を上回ると、電極表面でヨウ素皮膜が成長して電気抵抗が増大する。そのため、ヨウ素皮膜により酸化電流値が制限され、ヨウ素皮膜の形成と溶解が拮抗する電流値において定常状態となる。実験の結果、メチルエチルケトンを追加した電解液を用いた場合は、電流値が一定となる定常状態における電流値 (mA) がメチルエチルケトンを追加していない

電解液を用いた場合と比べて約30%高かった。以上の結果から、有機化合物を電解液に添加することでヨウ素皮膜の溶解が促進され、酸化電流値が向上することがわかった。

[0137] (2) 図10は、図9の測定を行った際に生成した疎水性の物質の写真である。この疎水性の物質は液体の状態であり、バルク水溶液よりもメチルエチルケトン濃度が高く、ヨウ化物イオンとその酸化反応生成物、カチオン及び水を含んでいた。また、生成した疎水性の物質は、容器の底部に沈澱した。

[0138] (3) 図11は、メチルエチルケトンとヨウ化物イオンの酸化反応生成物とを含む疎水性の物質中で観測された、酸化電位での酸化電流値と還元電位での還元電流値を示すグラフである。グラフ中の縦軸は電流値 (mA)、横軸は時間 (s) をそれぞれ表し、正の電流値が酸化電流値を、負の電流値が還元電流値をそれぞれ表す。図11に示すように、酸化電流と還元電流がともに観測された。以上の結果から、疎水性の物質中において酸化反応と還元反応がともに進行することが確認できた。

[0139] [実施例2]

有機化合物としてメチルエチルケトン又はプロピレンカーボネートを含む電解液を用いて、ノーマルパルスボルタンメトリーによって酸化反応を調査し、正極の電極反応を検証した。

図12は、実施例2において実施した、ノーマルパルスボルタンメトリーの電位波形を示すグラフである。図12中、 E_i は初期電位、 ΔE_s はパルス増分、 t_p はパルス幅、及び τ はパルス周期を表す。図12に示される電位波形を電気化学計測装置であるポテンシostatを使い電気化学セルに入力し、各パルス電位及びパルス時間に対応する電流値を計測した。

[0140] ポテンシostatは電気化学計測においては一般的な装置であり、電位の基準となる参照電極電位に対して、図12に示されるパルス電位を制御し、作用電極で進行する電気化学反応に基づき観測される電流を検出する装置である。また、対極を設け、対極に電流が流れるように設計されている。参

照電極の入力抵抗は非常に大きく直流抵抗で通常 10^{14} オームレベルであり、作用電極で進行する電気化学反応の電流は全て対極に流れる回路構成になっている。

[0141] ポテンシostatは、これら電位基準となる参照電極、電位制御の対象となる作用電極、及び対極の3電極を備える。最近はマイクロコンピュータの発達に伴い、図12に示されるノーマルパルスボルタンメトリーの波形はポテンシostat機能と一体化してプログラミングできるようになっているものが一般的である。

[0142] 図13A及び図13Bは、実施例2において得られたノーマルパルスボルタモグラムを示すグラフである（パルス幅50ms）。ボルタモグラムとは、電気化学反応に基づき観測される電流を電位に対してプロットした電流電位曲線のことである。

図13Aは、支持電解質として1Mの過塩素酸ナトリウム (NaClO_4) を含有する20mMのヨウ化ナトリウム水溶液95vol%とメチルエチルケトン10vol%を含有する溶液を電解液として使用し、電極にはグラッシーカーボン（直径1.6mm）を使用し、 $\Delta E_s = 0.05\text{V}$ 及び $\tau = 20\text{s}$ としたときの結果を示す。

図13Bは、支持電解質として1Mの過塩素酸ナトリウム (NaClO_4) を含有する20mMのヨウ化ナトリウム水溶液95vol%とプロピレンカーボネート10vol%を含有する溶液を電解液として使用し、電極にはグラッシーカーボン（直径1.6mm）を使用し、 $\Delta E_s = 0.05\text{V}$ 及び $\tau = 20\text{s}$ としたときの結果を示す。

図13A及び図13B中、横軸は電位 (V vs. Ag/AgCl)、及び縦軸は電流密度 (mA/cm^2) を表す。電流密度は、酸化電位にステップ後50ms後の電流値を電極面積で除した値である（以下、同様である）。測定は液温25℃の環境で行った。

[0143] 次に、リバースパルスボルタンメトリーによって、ノーマルパルスボルタンメトリーとは逆反応の還元反応を調査し、正極の電極反応を検証した。

- [0144] 図14は、実施例2において実施した、リバースパルスボルタンメトリーの電位波形を示すグラフである。リバースパルスボルタンメトリーはノーマルパルスボルタンメトリーと同様にプログラミング化されたポテンショスタットを用いて実施することができる。E_iは初期電位、E_cは着目する反応が進行しない電位（コンディショニング電位）、 ΔE_s はリバースパルス電位増分、t_cはE_cに保持する時間、t_dはE_iに保持する時間及びt_pはリバースパルス幅を表す。E_cは浸漬電位、 $\Delta E_s = 0.05\text{ V}$ 、t_c = 10 s、t_d = 2 sとした。
- [0145] リバースパルスボルタンメトリーはノーマルパルスボルタンメトリーで得られたI-の酸化反応の挙動をより精査できる機能を有する。すなわち初期電位において生成した生成物がどのような電気化学挙動を示すのかを検証できる。初期電位で生成するものが酸化反応生成物である場合、リバースパルス電位がある電位領域に到達すると、酸化反応生成物の還元反応の挙動を捕捉することができる。
- [0146] リバースパルスのパルス電位はリバースパルス電位増分が繰り返されて、初期電位E_iを出発電位として、卑な方向にステップされる。一回の電位ステップが終了すると、酸化反応還元反応が最も進行しにくいコンディショニング電位E_cに保持される。コンディショニング電位E_cに作用電極の境界条件が反応前と同等レベルに回復する時間（t_c）保持される。t_c時間後、初期電位E_iに電位がステップされ、t_dの間、作用電極上で酸化反応（一般的には酸化又は還元反応）を進行させる。初期電位にt_d時間制御後、リバースパルスを印加する。この繰り返しでリバースパルスボルタンメトリーは実施され、得られたリバースパルスの電流と電位との関係を基に反応そのもの、反応機構等が精査可能となる。
- [0147] ノーマルパルスボルタンメトリー及びリバースパルスボルタンメトリーともに、それぞれのパルス間において作用電極の境界条件が共通になるため、反応生成物と電位との関係において、初期電位で反応する反応物質の濃度を一定とみなすことができ、電流と電位との関係を検討する上において、単純

化できる点が大きいメリットである。一回のパルス終了後コンディショニング電位に戻るため、任意のパルス電位の情報は、当該パルスの前のパルス電位で生成した反応物等の履歴を伴わない。ノーマルパルスボルタンメトリー、及びリバースパルスボルタンメトリーの強みは上記のように、観測したい電気化学情報をシンプルに抽出できる点にあるといえる。

[0148] 図15A及び図15Bは、実施例2において実施した、リバースパルスボルタモグラムである（初期電位0.50V、0.55V及びパルス幅50ms）。図15A及び図15Bでは、初期電位（0.50V、0.55Vで2秒間保持した後の、ステップ電位と電流値との関係をグラフで示している。

図15Aは、支持電解質として1Mの過塩素酸ナトリウムを含有する20mMのヨウ化ナトリウム水溶液95vol%とメチルエチルケトン5vol%含有する溶液を電解液として使用し、電極にはグラッシーカーボン（直径1.6mm）を使用し、リバースパルスのパルス幅は50msとしたときの結果を示す。

図15Bは、支持電解質として1Mの過塩素酸ナトリウムを含有する20mMのヨウ化ナトリウム水溶液95vol%とプロピレンカーボネートを5vol%含有する溶液を電解液として使用し、電極にはグラッシーカーボン（直径1.6mm）を使用し、リバースパルスのパルス幅は50msとしたときの結果を示す。

[0149] 図15A及び図15Bに示すように、初期電位を0.5V、0.55Vとした場合は、還元反応に関する明確な限界電流が観測された。したがって、初期電位0.5V、0.55Vにおける生成物はイオンであり、本条件においては I_3^- である。すなわち、 I^- の酸化反応生成物である I_3^- が還元される挙動が確認できた。

[0150] 図16A及び図16Bは、実施例2において実施したリバースパルスボルタモグラムであり、電解液中に含有するメチルエチルケトン又はプロピレンカーボネートの効果を示したものである（初期電位0.60V及びパルス幅50ms）。

図16Aは、支持電解質として1Mの過塩素酸ナトリウムを含有する20mMのヨウ化ナトリウム水溶液95vol%とメチルエチルケトン5vol%含有する水溶液と、支持電解質として1Mの過塩素酸ナトリウムを含有する20mMのヨウ化ナトリウム水溶液をそれぞれ電解液として使用したときの結果を示す。

図16Bは、支持電解質として1Mの過塩素酸ナトリウムを含有する20mMのヨウ化ナトリウム水溶液95vol%とプロピレンカーボネート5vol%含有する水溶液と、支持電解質として1Mの過塩素酸ナトリウムを含有する20mMのヨウ化ナトリウム水溶液をそれぞれ電解液として使用したときの結果を示す。

[0151] 図16A及び図16Bに示すように、メチルエチルケトン又はプロピレンカーボネートが電解液に含有されていない場合、還元電流値は電位を卑にステップするにしたがって増加することが観測された。この挙動は、固相電気化学反応（例えば金属めっき面からの溶解反応）において観測される挙動である。溶液中からの拡散にともなう拡散過電圧が不要であるため、リバースパルスのパルス電位が増大するにしたがって、限界電流を示すことなく還元反応の電流が増大することを確認した。電解液がメチルエチルケトン又はプロピレンカーボネートを含む場合、0.3V～0.6Vの領域で還元電流は無添加の場合と同様だが、0.25V以下の領域で還元電流が減少した。この挙動は、溶液中にメチルエチルケトン又はプロピレンカーボネートが含まれることによってヨウ素皮膜の還元とヨウ素皮膜の溶解が促進されているためと考えられる。

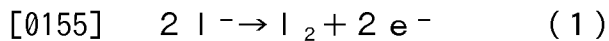
[0152] 図17A及び図17Bは、実施例2において実施した、リバースパルスボルタモグラムであり（初期電位0.9V～1.1V及びパルス幅50ms）、図16A及び図16Bにおける初期電位よりもさらに高電位で初期電位を設定（同様に2秒間保持）している。

図17Aは、初期電位以外は図16Aと同様の条件としたときの結果を示し、図17Bは、初期電位以外は図16Bと同様の条件としたときの結果を

示す。

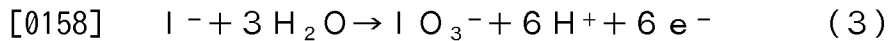
[0153] 図 1 7 A 及び図 1 7 B にて観測された還元電流値は大きく二つのグループに分けられる。一つのグループは、初期電位を 0.9 V、1.0 V とした場合であり、リバースパルス電位を卑にステップするにしたがって、還元電流値が大きく増加することが観測された。一方、もう一つのグループは、初期電位を 1.05 V、1.1 V とした場合であり、0.9 V、1.0 V とした場合と比較して、リバースパルスの還元電流値は低い値であった。リバースパルスボルタンメトリーは初期電位において生成した化学種の還元反応速度の違いを見ているため、これらのグループ間のリバースパルスボルタモグラムの違いは、初期電位の違いによる、生成物の違いであると考えるのがもっともシンプルである。

[0154] I^- は以下の式 (1) 及び式 (2) に示す反応により、 I_3^- 及び I_2 を生成することが知られている。



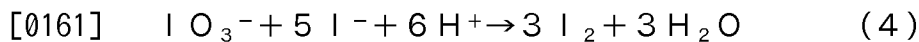
[0156] 式 (1) 及び式 (2) の標準酸化還元電位は、それぞれ 0.536 V (標準水素電極電位) でほぼ等しい。したがって、リバースパルスボルタンメトリーの初期電位において生成する I^- の酸化反応生成物は I_2 及び I_3^- である。式 (7) の標準電極電位の温度に対する変化は 1°C あたり -0.148 mV (玉虫玲太、「電気化学 (第 2 版)」p. 300、(1991)、東京化学同人) である。すなわち 25°C から 50°C が低下した -25°C の環境において式 (2) の標準電極電位 (standard electrode potential) は 0.536 (標準水素電極電位) からわずか 7.4 mV 変化するにとどまる。電気化学電位は基本的に温度に依存しているが、上記に示すように実用生活環境温度において、電池反応と電位との関係は 100 mV レベルの大きい変動は無いと考えられる。

[0157] ここで、初期電位が 1.05 V を超える場合には以下式 (3) で示す反応により IO_3^- が生成される。

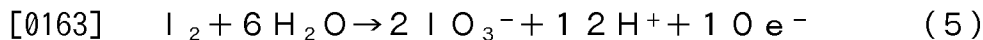


[0159] 前述のように、式(3)は不可逆な反応であると報告されている。式(3)は不可逆反応であるため、リバースパルス電位が還元反応領域に達しても、生成した IO_3^- の反応速度が非常に小さく、生成した IO_3^- が還元反応により I^- になかなか戻らないことが推測される。

[0160] また、以下の式(4)で表されるDushman反応により、上記式(4)で生成された IO_3^- から I_2 が生成される。



[0162] 更に、以下の式(5)は、上記式(3)及び式(4)の全反応(式(3)+式(4))として求められる。



[0164] 上記文献1によれば、上記式(4)の化学反応速度は上記式(3)の電気化学反応に比べ早く、式(3)及び式(4)を構成反応とする式(5)の律速過程は、式(3)の電気化学反応である。このため、正極の充電電位が、 $Ag/AgCl$ 参照電極(Cl^- 濃度飽和)の電位を基準として1.05Vを超える場合、上記式(3)～式(5)の反応が生じていると推測される。

[0165] 式(3)及び式(4)の全反応である式(5)に示す反応により、 I_2 が反応して IO_3^- が生成されるが、式(3)に示す反応と同様に、式(5)に示す反応も不可逆反応である。このため、生成される IO_3^- は放電反応速度が遅く、 I_2 に戻りにくいことが推測される。

[0166] このため、初期電位が1.05Vを超える場合に IO_3^- が生成され、還元反応速度が小さいリバースパルスボルタモグラムになったと考えられる。

[0167] したがって、正極電解液中にメチルエチルケトン又はプロピレンカーボネートを含む場合、正極の充電電位を1.05Vを超える充電電位条件では、不可逆反応により IO_3^- が生成されることが考えられる。このため、正極の充電電位が1.05Vを超えない状態で運転することが好ましいことがわかる。

[0168] 図18A及び図18Bは、実施例2において実施した、リバースパルスボ

ルタモグラムであり（初期電位 1.4 V、1.5 V 及びパルス幅 50 ms）、図 16 A 及び図 16 B における初期電位よりもさらに高電位で初期電位を設定（同様に 2 秒間保持）している。

図 18 A は、初期電位以外は図 16 A と同様の条件としたときの結果を示し、図 18 B は、初期電位以外は図 16 B と同様の条件としたときの結果を示す。

[0169] 図 18 A 及び図 18 B に示すように、リバースパルスで観測される還元電流値は、初期電位を 1.5 V 以上とした場合、初期電位を 1.4 V とした場合と比較して低下することが分かった。更に、初期電位を高くするにしたがって還元電流値が低下する傾向にあることが分かった。このことから、初期電位を 1.5 V 以上の貴な電位に保持することによって電極が不活性化していると推定した。

[0170] [実施例 3]

図 19 A 及び図 19 B は、実施例 3 において実施した、ノーマルパルスボルタモグラムである（パルス幅 50、500 及び 5000 ms）。実施例 3 では、パルス幅を 50 ms、500 ms 及び 5000 ms としたときの電流密度を測定している。その他の条件は実施例 2 と同様である。

図 19 A は、3 M のヨウ化ナトリウム水溶液 95 vol % にメチルエチルケトン を 5 vol % 含有する溶液を電解液として使用したときの結果を示す。

図 19 B は、3 M のヨウ化ナトリウム水溶液 95 vol % にプロピレンカーボネートを 5 vol % 含有する溶液を電解液として使用したときの結果を示す。

3 M オーダーの水溶液濃度は、実フロー電池における反応活物質濃度レベルに対応する。図 19 A 及び図 19 B 中、横軸は電位（V vs. Ag/AgCl）、及び縦軸は電流密度を表す。

[0171] $t_p = 50 \text{ ms}$ では電位の増加に対して単調に電流密度が増加した。パルス幅が 50 ms のタイムスケールでは I_2 皮膜生成量は小さく、 I^- の電極反

応は皮膜によって大きく阻害されていないことが分かった。

[0172] $t_p = 500 \text{ ms}$ では、 1.5 V 付近から電流密度が低下した。パルス幅が 500 ms のタイムスケールでは、 1.5 V 付近から I_2 皮膜が厚膜化し、 I^- の電極反応を阻害することが分かった。

[0173] $t_p = 5000 \text{ ms}$ では、 1.0 V 付近～ 1.8 V 付近にかけて電流値がほぼ同等であった。パルス幅が 5000 ms のタイムスケールでは、 1.0 V 付近～ 1.8 V 付近の電位領域内でヨウ素皮膜の厚みは均衡に達していることが確認できた。

[0174] 図 20A 及び図 20B は、 $t_p = 5000 \text{ ms}$ としたときの電解液中に含有されるメチルエチルケトン又はプロピレンカーボネートの効果を示したものである。

図 20A は、 3 M のヨウ化ナトリウム水溶液 $95 \text{ vol} \%$ とメチルエチルケトンを $5 \text{ vol} \%$ 含有する溶液と、 3 M のヨウ化ナトリウム水溶液をそれぞれ電解液として使用したときの結果を示す。

図 20B は、 3 M のヨウ化ナトリウム水溶液 $95 \text{ vol} \%$ とメチルエチルケトンを $5 \text{ vol} \%$ 含有する溶液と、 3 M のヨウ化ナトリウム水溶液をそれぞれ電解液として使用したときの結果を示す。

[0175] 図 20A 及び図 20B に示すように、電解液がメチルエチルケトン又はプロピレンカーボネートを含有する場合、 1.0 V 付近～ 1.8 V 付近の電流は、電解液がメチルエチルケトン又はプロピレンカーボネートを含有しない場合と比較して大きく観測された。これは、電解液中のメチルエチルケトン又はプロピレンカーボネートによってヨウ素皮膜が薄膜化し、電極上で反応するヨウ化物イオンの量が増加したためと考えられる。

[0176] 着目する反応種（実施例 2 では I^- ）の濃度に対して支持電解質濃度（実施例 2 では過塩素酸ナトリウム）を 50 倍等量レベルで設ける電気化学計測は、物質移動に関する電気泳動の影響を除き、電気化学反応場である電気二重層構造を一定に保ちつつ電気化学反応を観察できる。このため、絶対反応速度論にベースをおく電気化学反応機構検討において、既存の電気化学理論を

シンプルに使えるメリットがある。そこで、実施例 2 では、電気化学反応に関する検討を、mM オーダーの反応種、及び支持電解質を含有する系で実施した。本実施例では、支持電解質を含まない、実フロー電池濃度域のヨウ化ナトリウム電解液条件で電気化学反応に関する検討を行ったが、基本的に実施例 2 における検討結果に対応していることが分かる。すなわち、1.05 V を超える電位領域における充電電位制御は、上記式 (3) ($I^- + 3 H_2 O \rightarrow IO_3^- + 6 H^+ + 6 e^-$) 及び式 (5) ($I_2 + 6 H_2 O \rightarrow 2 IO_3^- + 12 H^+ + 10 e^-$) に示すように、 IO_3^- が生成されるため望ましくない。

[0177] 以上の結果から、正極電解液にメチルエチルケトン又はプロピレンカーボネートを含むフロー電池の充電電位は IO_3^- が充電により生成しない正極電位 1.05 V (V vs. Ag/AgCl) を超えないことが好ましいことがわかる。

[0178] フロー電池において、正極が厚いヨウ素皮膜で覆われることでフロー電池の流路が狭められ、電解液のフローそのものが阻害される状況は望ましくない。この点において、充電電位は 1.4 V を超えないことが望ましい。フロー電池は二次電池の一種であり、充放電反応に関与する反応活物質を安定に管理する上においては、実施例 2、3 で示された充電電位 1.05 V (V vs. Ag/AgCl) 以下の電位での充電制御が好ましい。

[0179] 図 18 A 及び図 18 B から、1.5 V よりも貴な電位とすることでグラッシカーボンが酸化することが確認されているため、メチルエチルケトン又はプロピレンカーボネートの分解を抑制する点に加えて正極の劣化を抑制する点から、実フロー電池において 1.5 V 以下の電位で充電制御することが好ましいことがわかる。

[0180] [実施例 4]

次に、図 6 に示すフロー電池システムについて、充放電反応を実施した場合の正極及び負極の電流電位について検討した。本実施例では、正極電解液として 1 M ヨウ化ナトリウム (NaI) 水溶液に 5 vol % のメチルエチルケトン又はプロピレンカーボネートを添加した溶液を用い、負極電解液とし

て0.5 M塩化亜鉛 (ZnCl_2) を含有する1 M塩化アンモニウム (NH_4Cl) 水溶液を用い、正極として炭素電極を用い、かつ負極として亜鉛電極 (亜鉛コートメッシュ電極) を用いた。

[0181] 本実施例では、正極負極の電気化学反応及びそれぞれの標準電極電位は以下の通りであり、フロー電池の開回路電圧は標準状態で約1.3 Vである。また、図21に実施例4におけるフロー電池システムの電極反応の模式図を示している。

[0182] 負極 $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ -0.76 V

[0183] 正極 $3\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^- + 2\text{e}^-$ 0.53 V

$2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{e}^-$ 0.53 V

[0184] 図21は、実施例4において実施した、フロー電池の正極及び負極の電流電位曲線である。電流電位曲線は、図6に示すフロー電池システムの構成で、フロー流量を $100\text{ cm}^3/\text{分}$ とし、一定電流で充電放電させた条件で得られたものである。

[0185] 種々の定電流制御した条件における対応する電位は、正極及び負極それぞれの定常電位を測定して得られた値である。正極及び負極それぞれの電位は Ag/AgCl 参照電極に対する電位である。本実施例のフロー電池環境下において、正極の電位が1.05 V ($\text{V vs. Ag}/\text{AgCl}$) になる電流密度は約 $400\text{ mA}/\text{cm}^2$ である。

[0186] したがって、本実施例のフロー電池システムにおいて、フロー電池の充電制御条件は充電電流密度が $400\text{ mA}/\text{cm}^2$ を超えないようにすることが好ましい。これにより正極の電位が1.05 Vより貴な電位領域に到達することが抑制され、 IO_3^- の生成を抑制してフロー電池を運用することができる。

[0187] なお、負極は基本的に Zn と Zn^{2+} 間の反応であるため、電解液が分解しない条件で電位を制御すればよい。

請求の範囲

- [請求項1] 正極と、負極と、正極電解液と、負極電解液と、隔膜とを備え、前記正極電解液及び前記負極電解液の少なくともいずれか一方はヨウ化物イオンと、前記ヨウ化物イオンの酸化反応生成物を分離可能な有機化合物とを含む、水溶液系二次電池。
- [請求項2] 前記有機化合物の含有率は、前記有機化合物を含む前記正極電解液及び前記負極電解液の少なくともいずれか一方の1体積%～50体積%である、請求項1に記載の水溶液系二次電池。
- [請求項3] 前記有機化合物はケトン、カルボン酸エステル及び炭酸エステルから選択される少なくとも1種を含む、請求項1又は請求項2に記載の水溶液系二次電池。
- [請求項4] 前記有機化合物はメチルエチルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル及び炭酸プロピレンからなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の水溶液系二次電池。
- [請求項5] 前記正極電解液を収容する正極活物質反応槽と、前記負極電解液を収容する負極活物質反応槽と、正極電解液貯蔵タンクと、負極電解液貯蔵タンクと、正極電解液送液ポンプと、負極電解液送液ポンプと、をさらに備え、前記正極電解液送液ポンプは前記正極電解液貯蔵タンクと前記正極活物質反応槽との間で前記正極電解液を循環することができるよう構成されており、前記負極電解液送液ポンプは前記負極電解液貯蔵タンクと前記負極活物質反応槽との間で前記負極電解液を循環することができるよう構成されている、請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の水溶液系二次電池。
- [請求項6] 前記正極電解液が前記ヨウ化物イオンと前記有機化合物とを含み、前記負極電解液が負極活物質を含む、請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の水溶液系二次電池。
- [請求項7] 前記負極活物質は亜鉛、クロム、チタン、鉄、スズ、バナジウム、

鉛、マンガン、コバルト、ニッケル、銅及びリチウムからなる群より選択される少なくとも１種の金属イオンを含む、請求項６に記載の水溶液系二次電池。

[請求項８] 前記負極活物質は亜鉛イオンを含む、請求項６又は請求項７に記載の水溶液系二次電池。

[請求項９] 正極と、負極と、電解液とを備え、前記電解液はヨウ化物イオンと、負極活物質と、前記ヨウ化物イオンの酸化反応生成物を分離可能な有機化合物と、を含む、水溶液系二次電池。

[請求項１０] 前記有機化合物の含有率は前記電解液の１体積％～５０体積％である、請求項９に記載の水溶液系二次電池。

[請求項１１] 前記有機化合物はケトン、カルボン酸エステル及び炭酸エステルから選択される少なくとも１種を含む、請求項９又は請求項１０に記載の水溶液系二次電池。

[請求項１２] 前記有機化合物はメチルエチルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル及び炭酸プロピレンからなる群より選択される少なくとも１種を含む、請求項９～請求項１１のいずれか１項に記載の水溶液系二次電池。

[請求項１３] 前記負極活物質は亜鉛、クロム、チタン、鉄、スズ、バナジウム、鉛、マンガン、コバルト、ニッケル、銅及びリチウムからなる群より選択される少なくとも１種の金属イオンを含む、請求項９～請求項１２のいずれか１項に記載の水溶液系二次電池。

[請求項１４] 前記負極活物質は亜鉛イオンを含む、請求項９～請求項１３のいずれか１項に記載の水溶液系二次電池。

[請求項１５] 前記正極が鉛直方向において前記負極よりも下側に位置する、請求項９～請求項１４のいずれか１項に記載の水溶液系二次電池。

[請求項１６] 前記正極と前記負極との間に配置されて前記電解液を正極電解液と負極電解液とに分ける隔膜をさらに備える、請求項９～請求項１５のいずれか１項に記載の水溶液系二次電池。

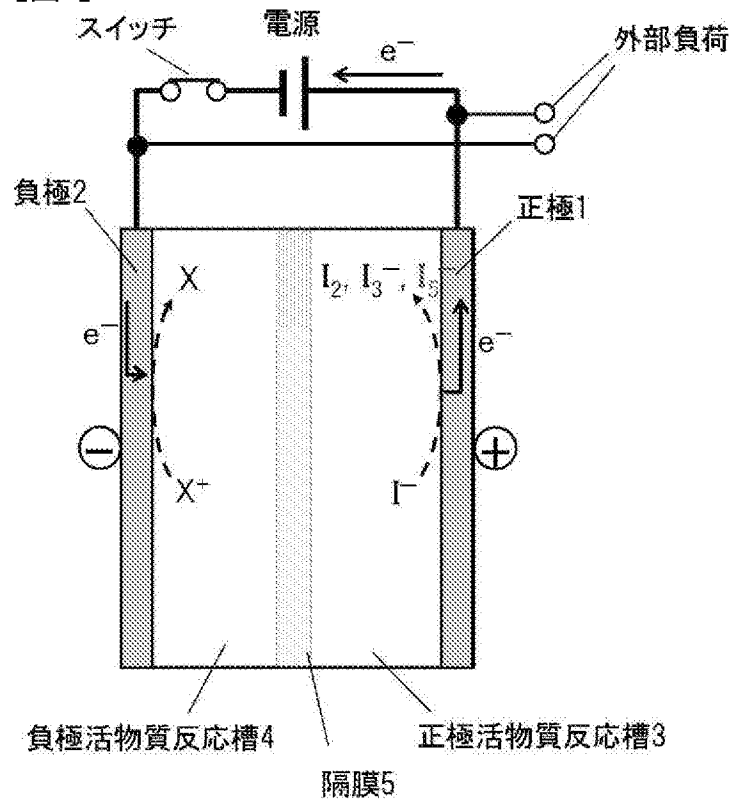
- [請求項17] 前記電解液を収容する活物質反応槽と、電解液貯蔵タンクと、電解液送液ポンプと、をさらに備え、前記電解液送液ポンプは前記電解液貯蔵タンクと前記活物質反応槽との間で前記電解液を循環することができるように構成されている、請求項9～請求項16のいずれか1項に記載の水溶液系二次電池。
- [請求項18] 正極活物質としてヨウ化物イオンを含む電解液を用いる水溶液系二次電池の充放電方法であって、前記電解液中に生成するヨウ化物イオンの酸化反応生成物を分離する工程を含む、水溶液系二次電池の充放電方法。
- [請求項19] 水と、ヨウ化物イオンと、ヨウ化物イオンの酸化反応生成物を分離可能な有機化合物と、を含み、請求項18に記載の水溶液系二次電池の充放電方法の電解液として使用される、水溶液系二次電池用電解液。
- [請求項20] 前記有機化合物の含有率は前記水溶液系二次電池用電解液の1体積%～50体積%である、請求項19に記載の水溶液系二次電池用電解液。
- [請求項21] 水と、ヨウ素 (I_2)、三ヨウ化物イオン (I_3^-) 及び五ヨウ化物イオン (I_5^-) からなる群より選択される少なくとも1種と、メチルエチルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル及び炭酸プロピレンからなる群より選択される少なくとも1種の有機化合物と、を含む、水溶液系二次電池用電解液。
- [請求項22] 前記有機化合物の含有率は前記水溶液系二次電池用電解液の1体積%～50体積%である、請求項21に記載の水溶液系二次電池用電解液。
- [請求項23] 正極活物質としてヨウ化物イオンを含む電解液を用いる水溶液系二次電池の充放電方法であって、前記電解液中に生成するヨウ化物イオンの酸化反応生成物を分離する工程を含む、水溶液系二次電池の充放電方法の電解液として使用される、請求項21又は請求項21に記載

の水溶液系二次電池用電解液。

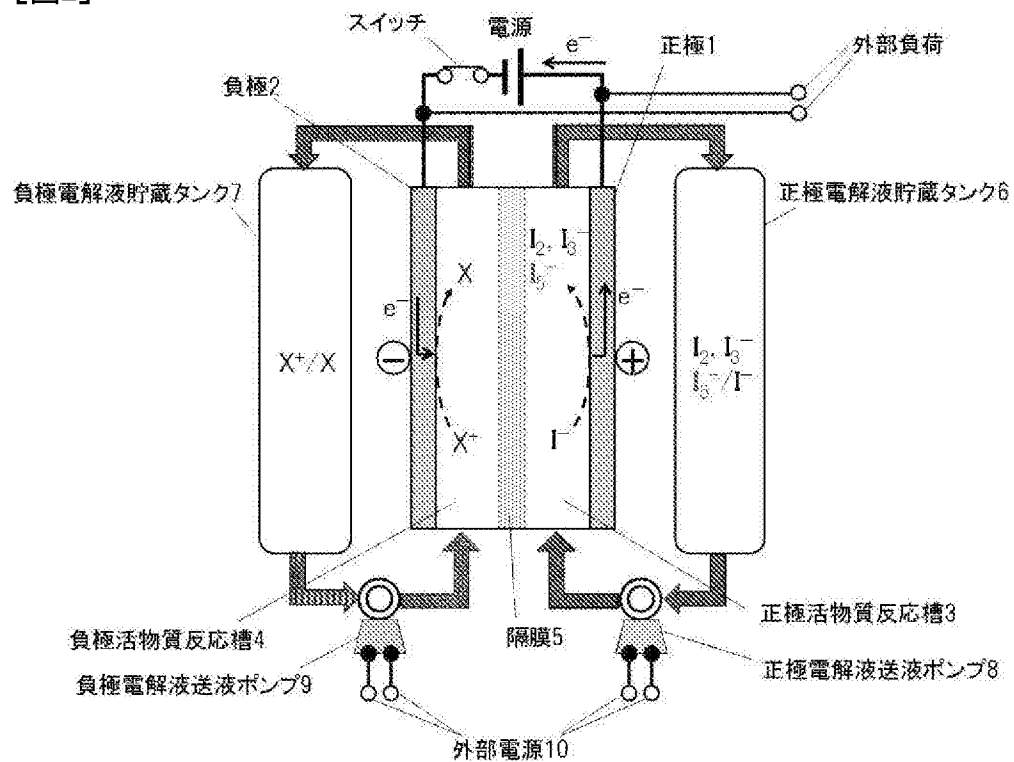
[請求項24] 請求項1～請求項17のいずれか1項に記載の水溶液系二次電池と、充放電を制御し、正極の充電電位を、 Ag/AgCl 参照電極 (Cl^- 濃度飽和) の電位を基準として1.5V以下に設定する制御部と、を備える、フロー電池システム。

[請求項25] 発電装置と、請求項24に記載のフロー電池システムと、を備える発電システム。

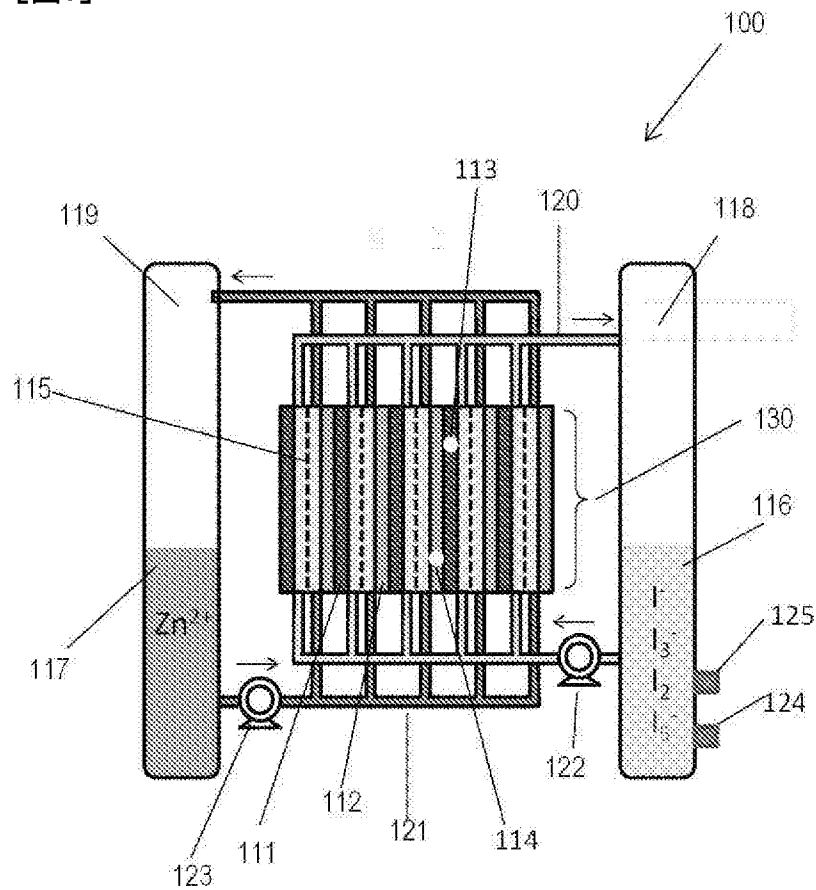
[図1]



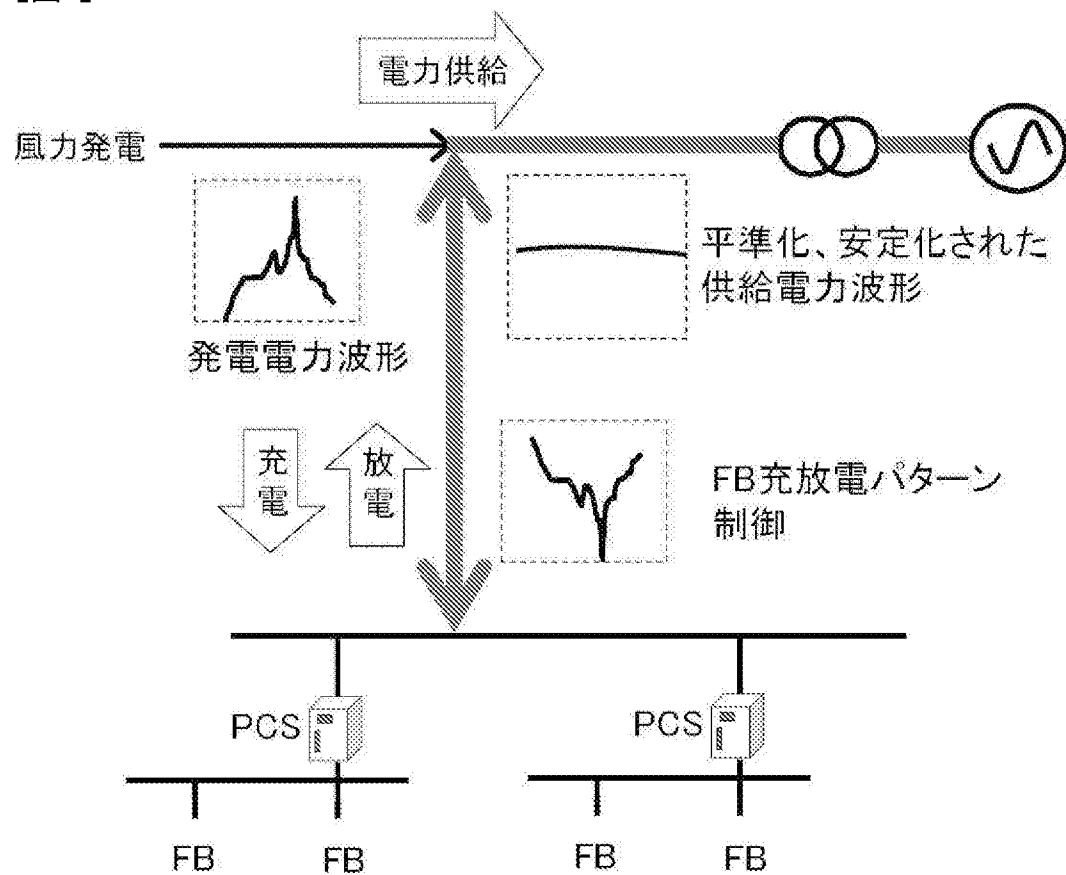
[図2]



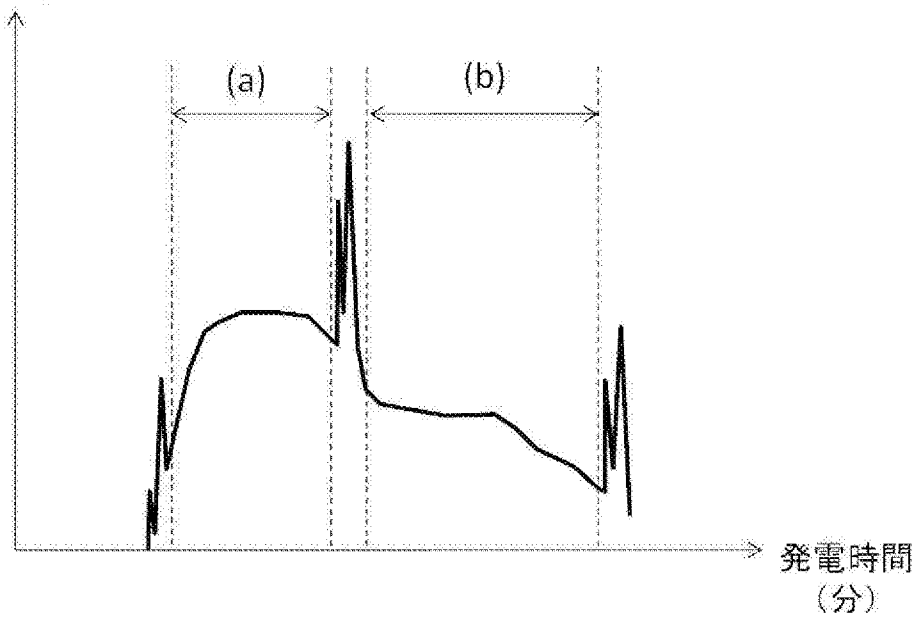
[図6]



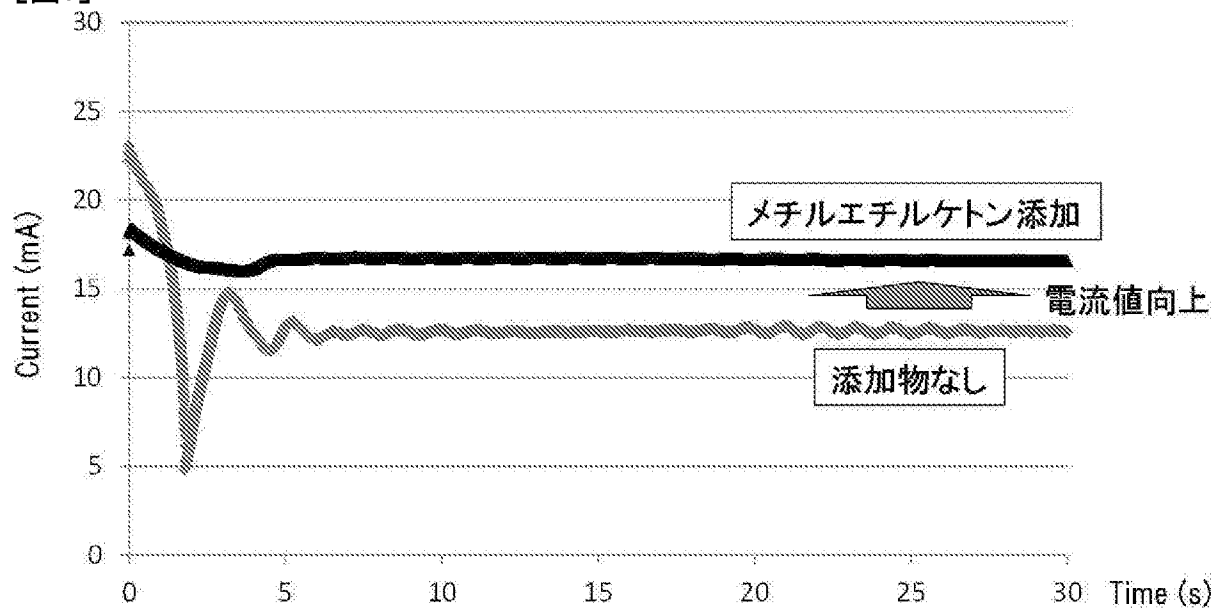
[図7]



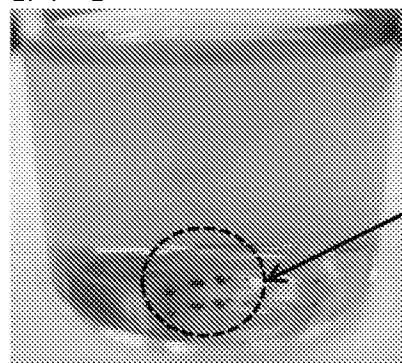
[図8]

発電電力
(kW)

[図9]



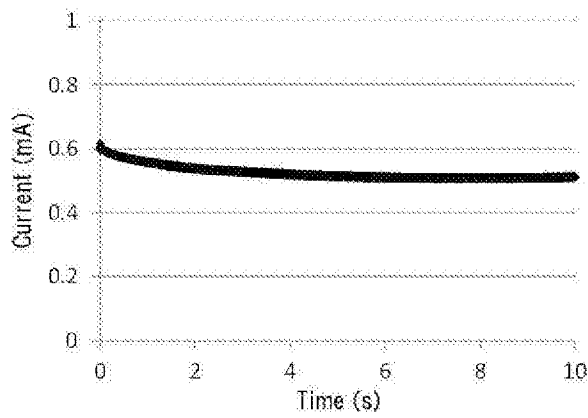
[図10]



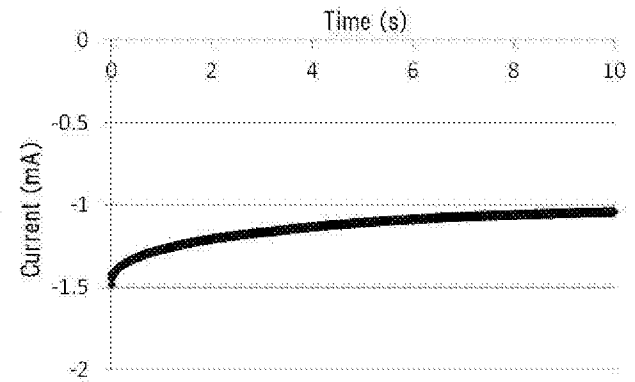
疎水性液体

[図11]

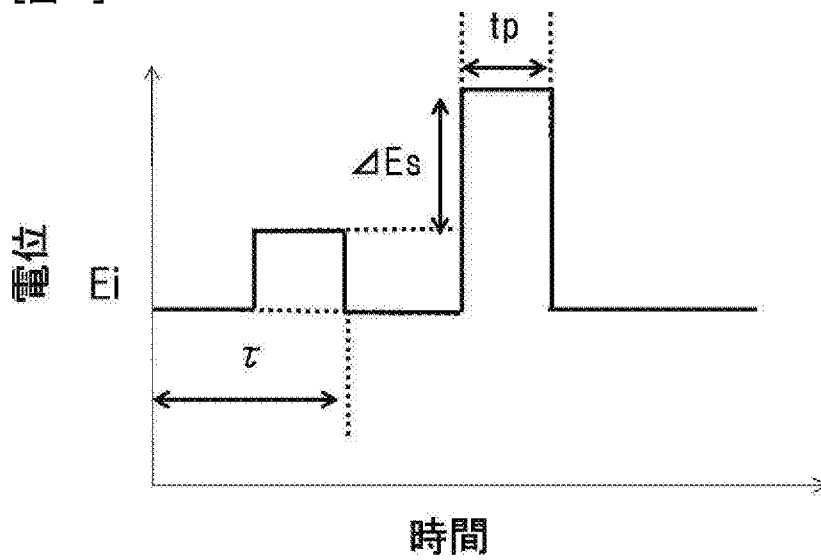
酸化電流



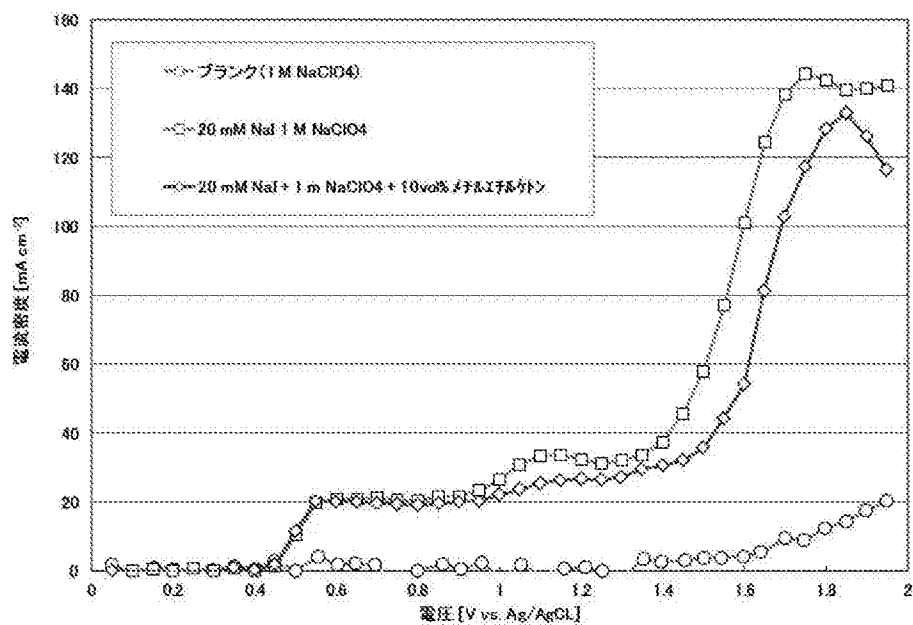
還元電流



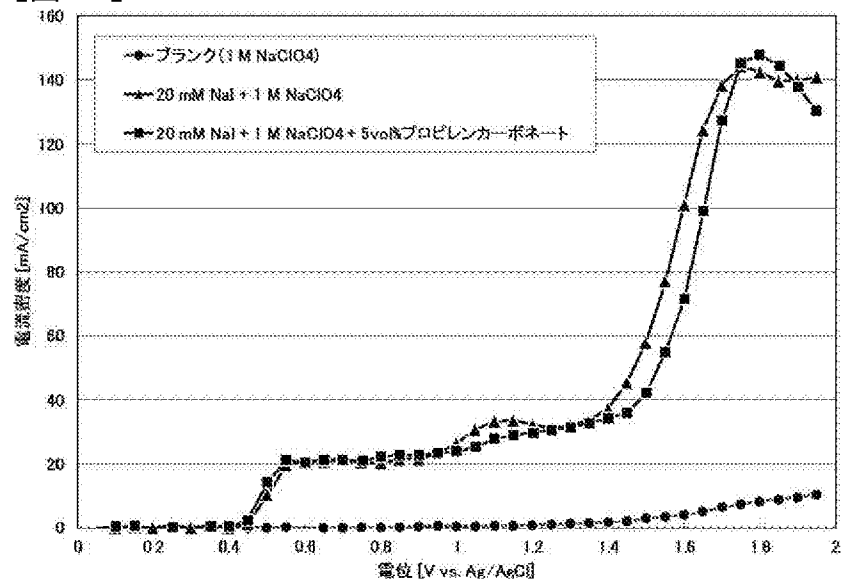
[図12]



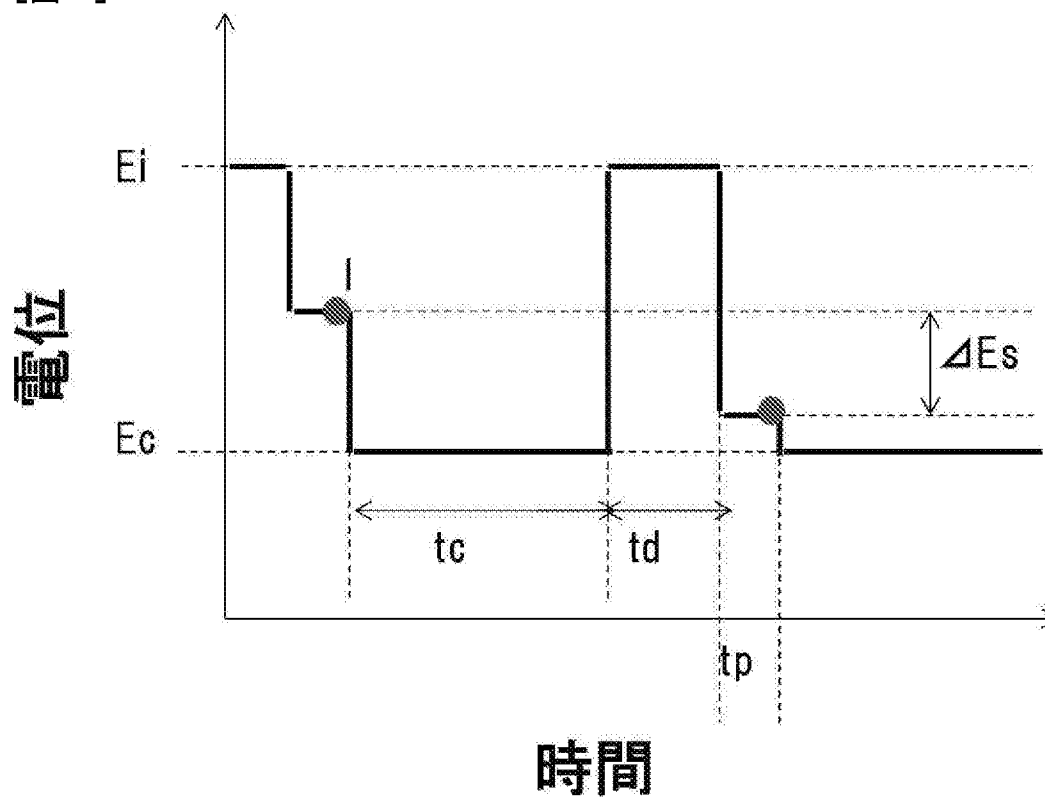
[図13A]



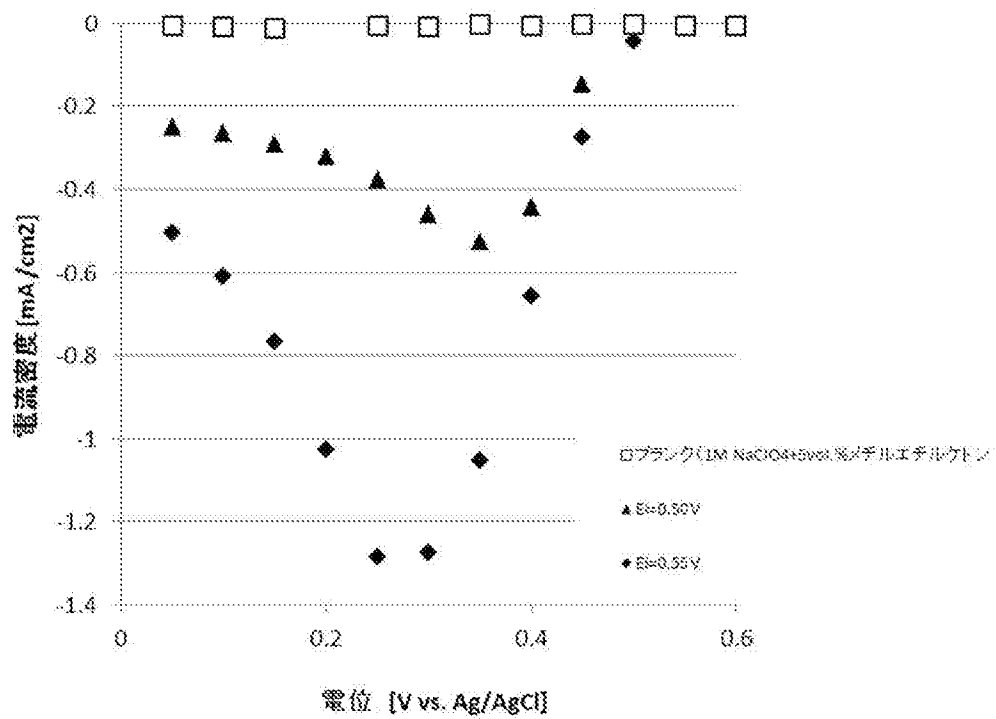
[図13B]



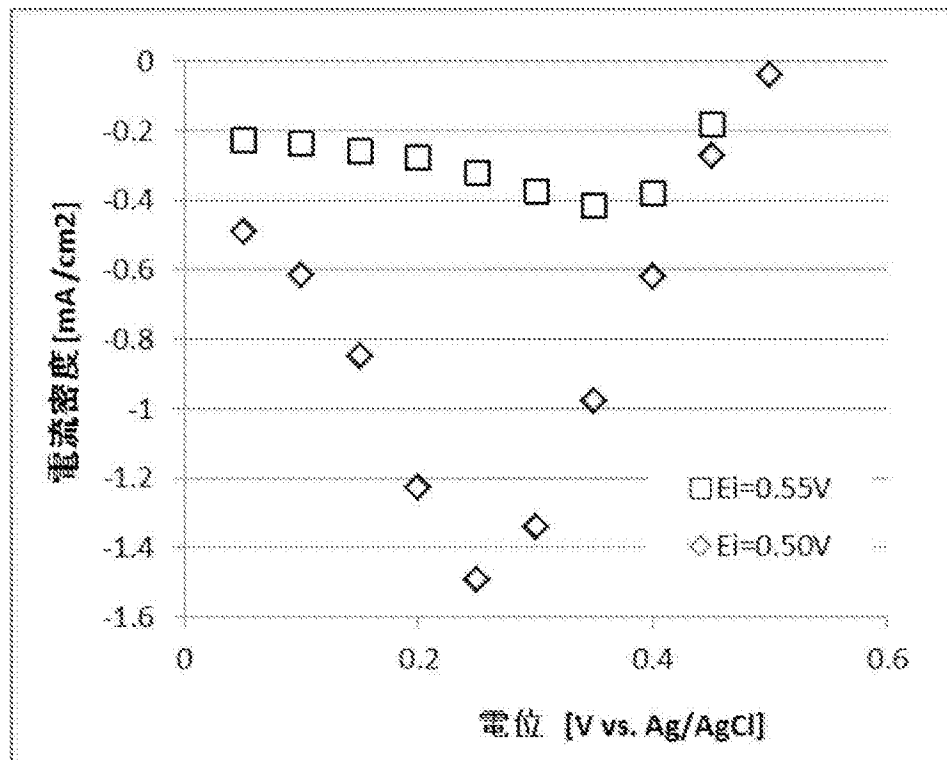
[図14]



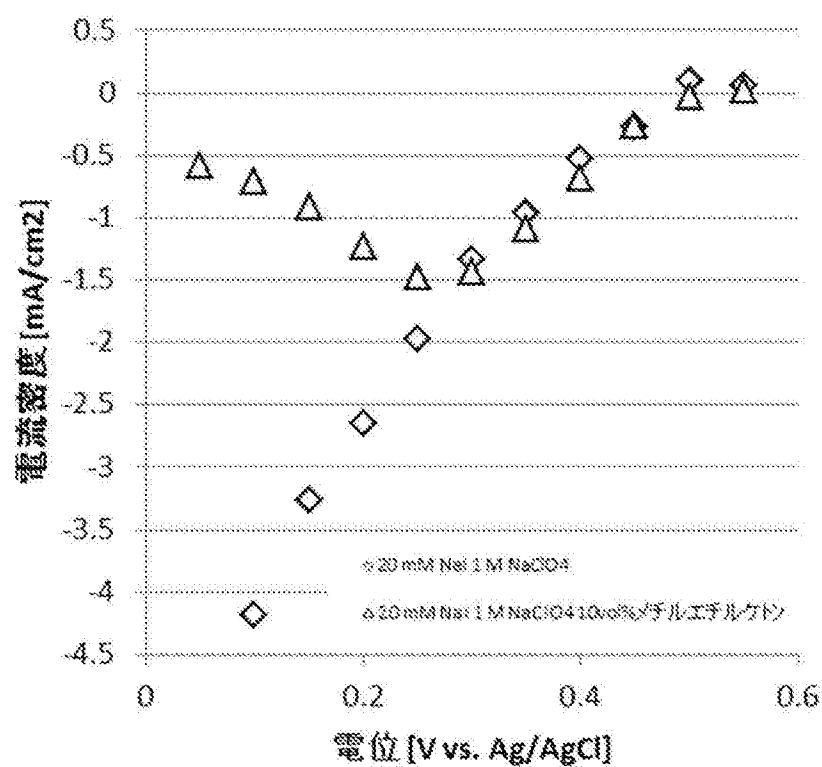
[図15A]



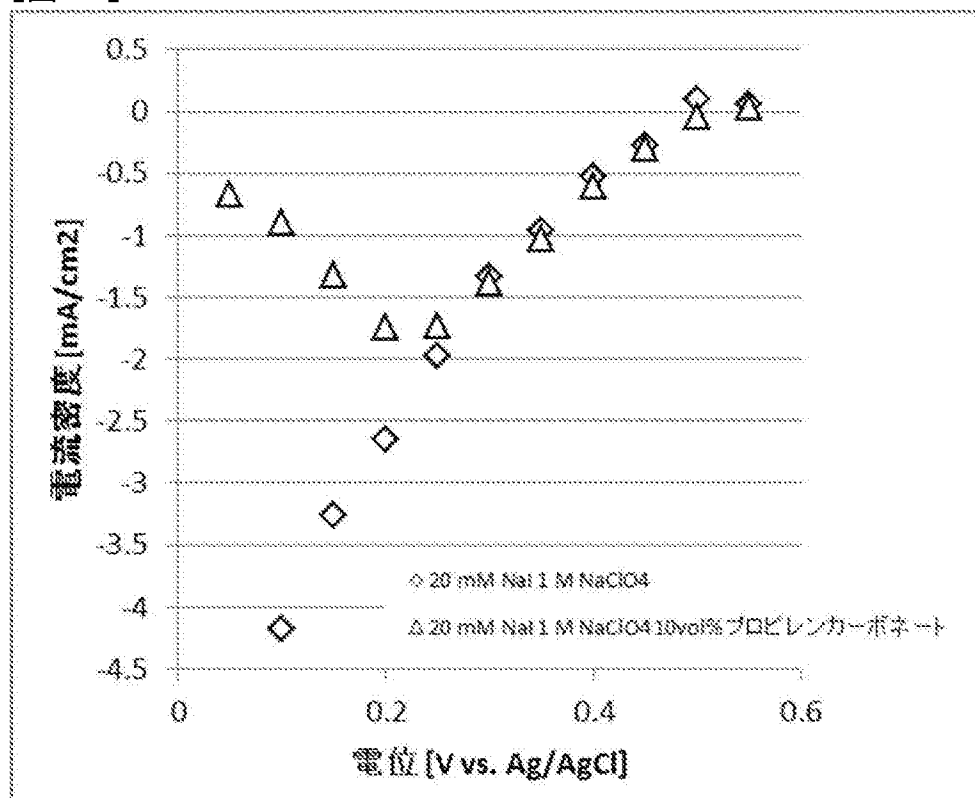
[図15B]



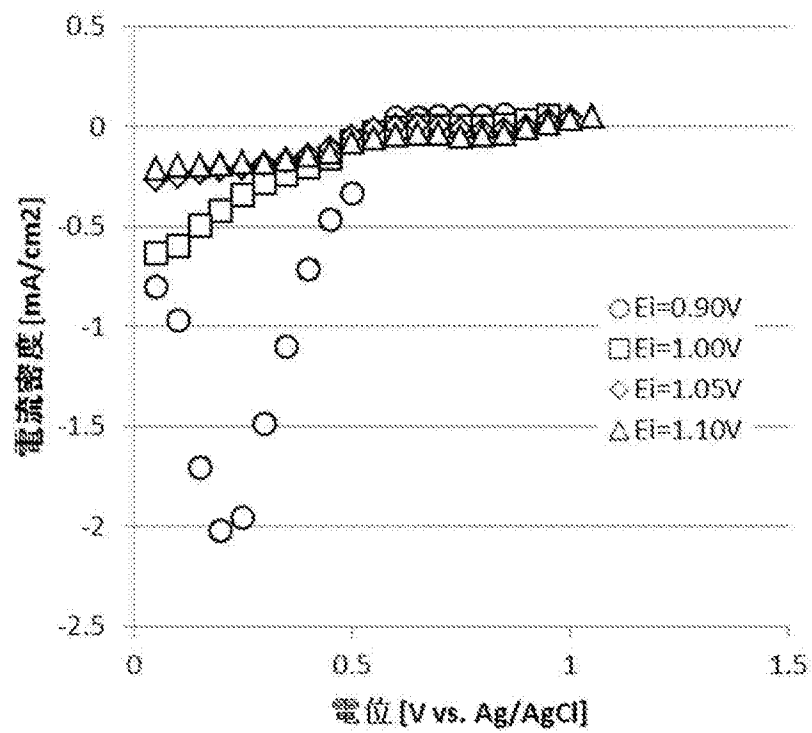
[図16A]



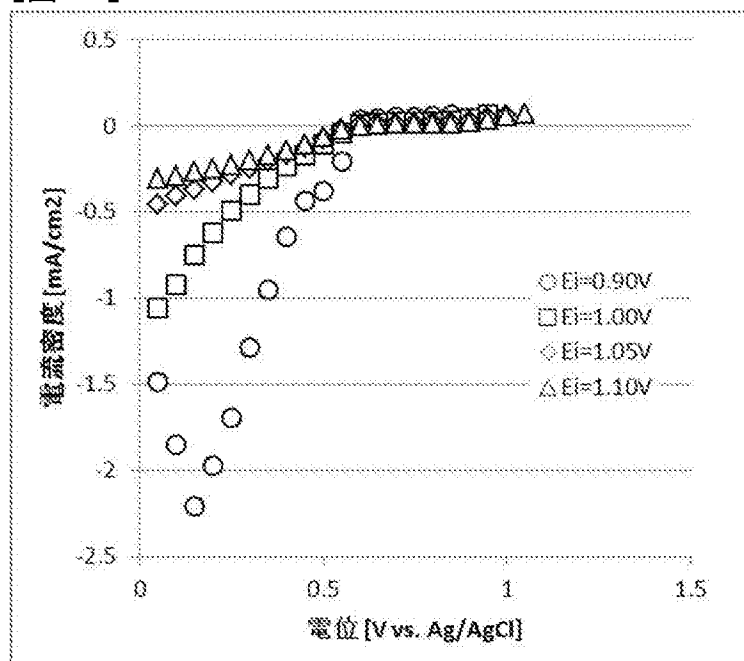
[図16B]



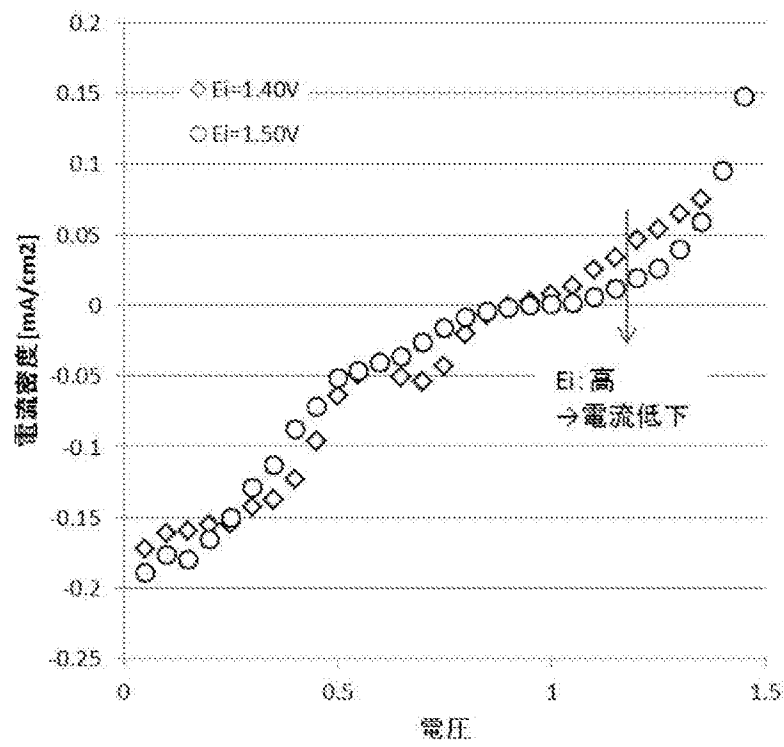
[図17A]



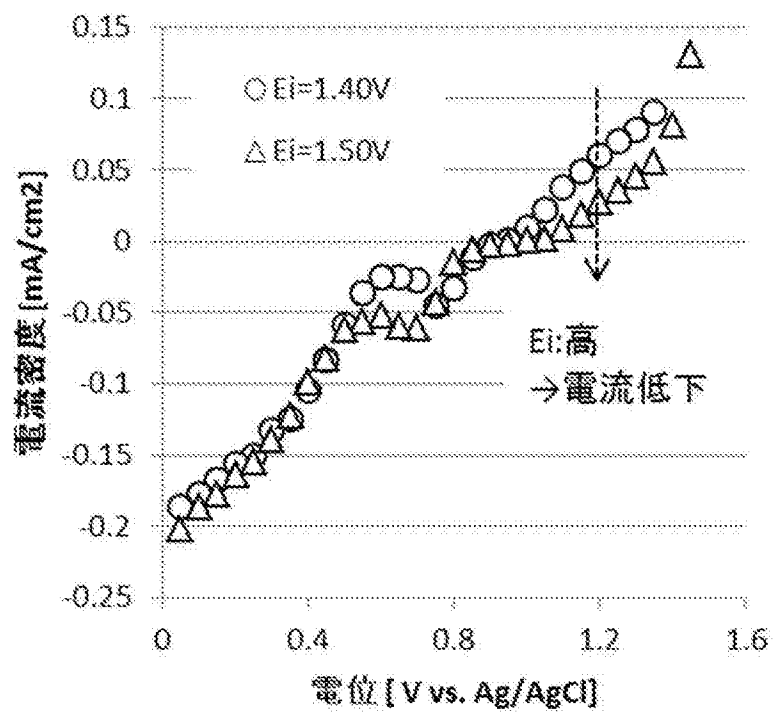
[図17B]



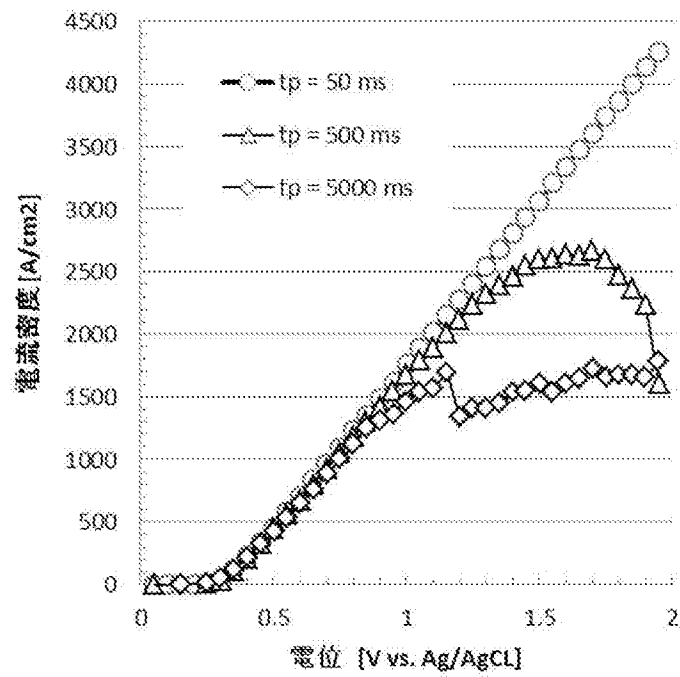
[図18A]



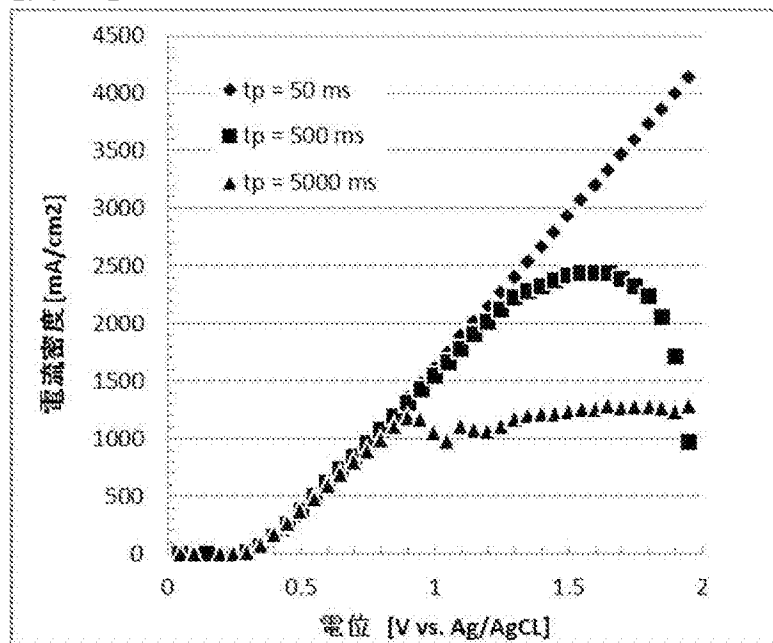
[図18B]



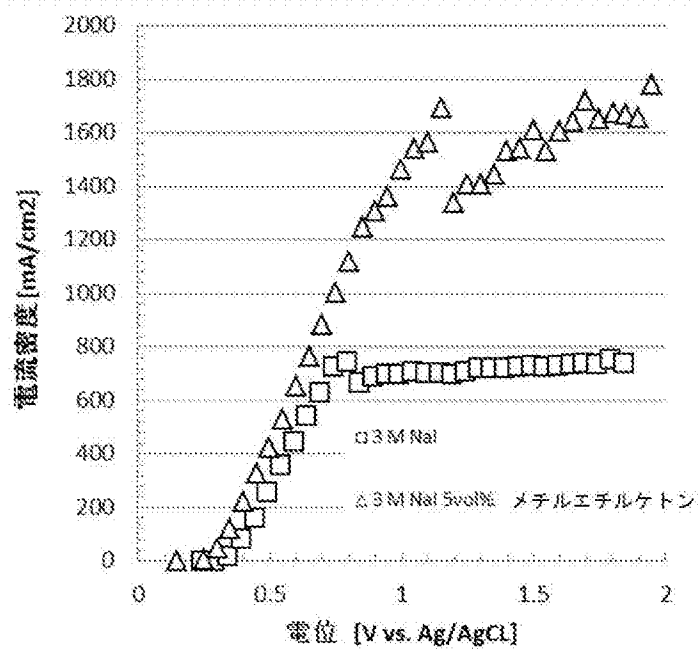
[図19A]



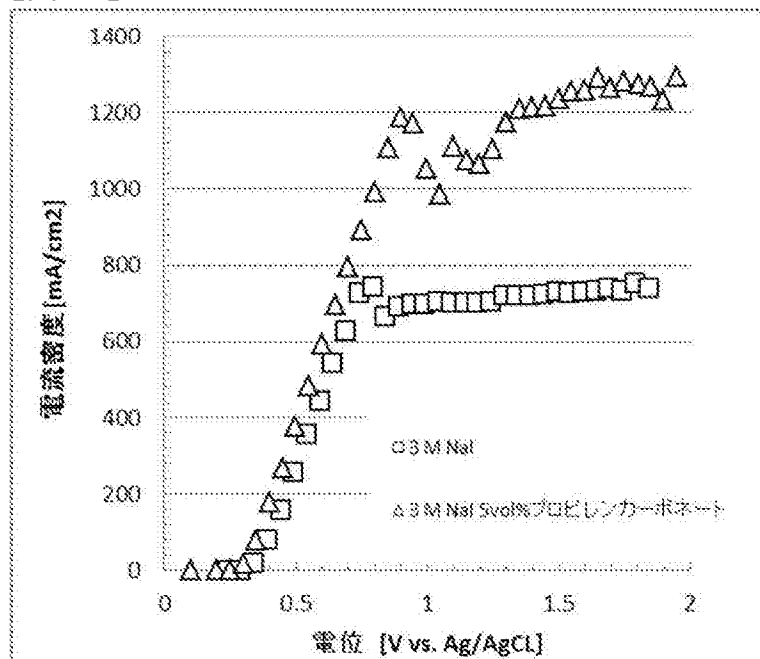
[図19B]



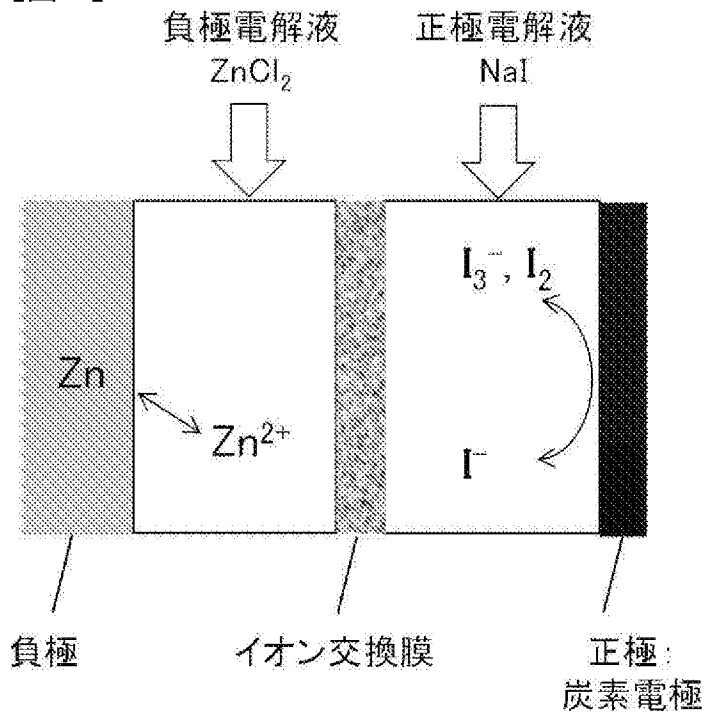
[図20A]



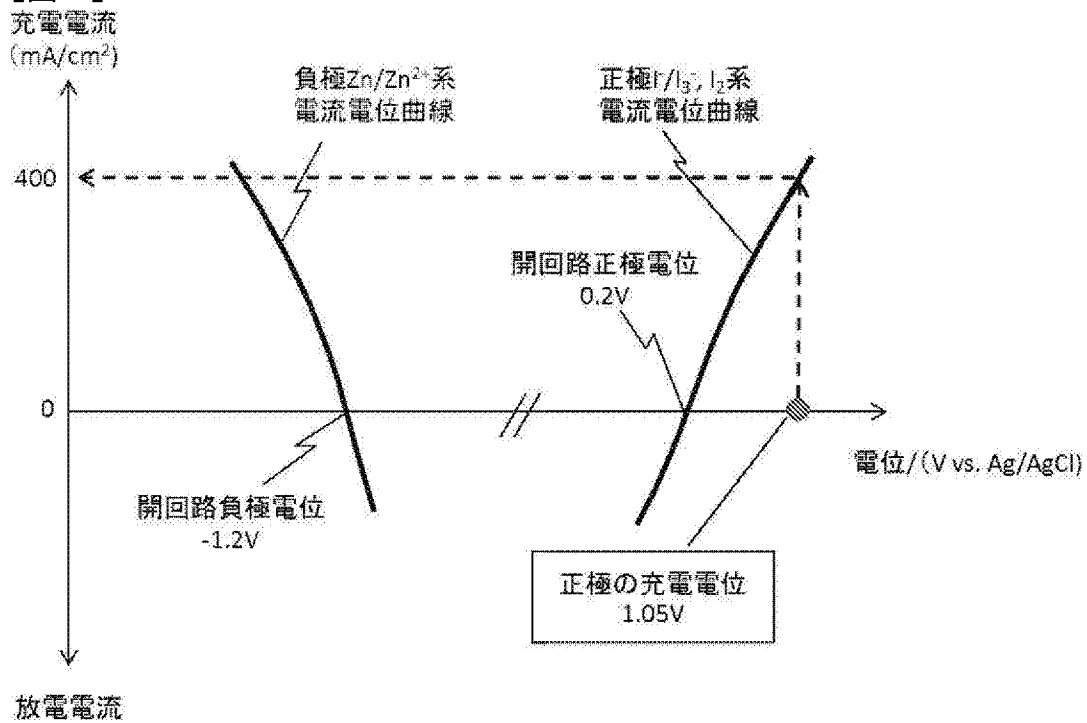
[図20B]



[図21]



[図22]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/018110

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/18(2006.01)i, H01M10/36(2010.01)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, H01M10/36

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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	LI Bin et al., Ambipolar zinc-polyiodide electrolyte for a high-energy density aqueous redox flow battery, nature communications, 2015. 02.24, Vol. 6, No. 6303, p. 1-8, particularly, p. 7, line 30 to p. 8, line 1	1-2, 5-10, 13-20
A		3-4, 11-12, 21-25
A	JP 8-502385 A (National Power PLC), 12 March 1996 (12.03.1996), page 25, line 12 to page 26, line 6 & WO 1994/009522 A1 page 27, line 6 to page 28, line 12	1-25
A	JP 8-185868 A (Nippon Telegraph and Telephone Corp.), 16 July 1996 (16.07.1996), paragraphs [0003], [0004], [0009] to [0011] (Family: none)	1-25

☒ 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
05 July 2017 (05.07.17)

Date of mailing of the international search report
25 July 2017 (25.07.17)

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/JP2017/018110

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-148580 A (Meidensha Corp.), 07 June 1990 (07.06.1990), page 2, upper left column, line 13 to upper right column, line 9; fig. 2 (Family: none)	1-25
A	JP 2016-213034 A (Hitachi, Ltd.), 15 December 2016 (15.12.2016), claims 1, 3; paragraphs [0029], [0042], [0043] (Family: none)	1-25
A	JP 2015-198059 A (Hitachi, Ltd.), 09 November 2015 (09.11.2015), paragraph [0015]; fig. 1 (Family: none)	1-25

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, H01M10/36(2010.01)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, H01M10/36

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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	LI Bin et al., Ambipolar zinc-polyiodide electrolyte for a high-energy density aqueous redox flow battery,	1-2, 5-10, 13-20
A	nature communications, 2015.02.24, Vol. 6, No. 6303, p. 1-8, 特に p. 7, 第30行 - p. 8, 第1行	3-4, 11-12, 21-25
A	JP 8-502385 A (ナショナル パワー ピーエルシー) 1996.03.12, 第25頁第12行~第26頁第6行 & WO 1994/009522 A1, page 27, line 6 to page 28, line 12	1-25

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

05.07.2017

国際調査報告の発送日

25.07.2017

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)

守安 太郎

4 X

9347

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	JP 8-185868 A (日本電信電話株式会社) 1996. 07. 16, [0003], [0004], [0009]～[0011] (ファミリーなし)	1-25
A	JP 2-148580 A (株式会社明電舎) 1990. 06. 07, 第2頁左上欄第13行～同頁右上欄第9行, 第2図 (ファミリーなし)	1-25
A	JP 2016-213034 A (株式会社日立製作所) 2016. 12. 15, 請求項 1, 3, [0029], [0042], [0043] (ファミリーなし)	1-25
A	JP 2015-198059 A (株式会社日立製作所) 2015. 11. 09, [0015], 図 1 (ファミリーなし)	1-25