

(21)申請案號：109111832

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 04 月 08 日

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

(30)優先權：2020/04/08 世界智慧財產權組織 PCT/JP2020/15759
2019/04/08 日本 2019-073282(71)申請人：日商ARM技術股份有限公司(日本) ARM TECHNOLOGIES CO., LTD (JP)
日本

(72)發明人：荒木紀歲 ARAKI, NORITOSHI (JP)；荒木香織 ARAKI, KAORI (JP)

(74)代理人：潘海濤；袁鐵生；劉偉隆

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：3 共 30 頁

(54)名稱

氧化還原液流電池用負極電解液及氧化還原液流電池

(57)摘要

本發明提供一種氧化還原液流電池用負極電解液，在用於氧化還原液流電池時，於高電壓下能夠具有高能量密度。本發明之氧化還原液流電池用負極電解液，具有負極活性物質、負極輔助電解質及負極溶媒；該負極溶媒為以 LogP 表示的水-辛醇分配係數 LogP_{OW} 在 1.5 以上的溶媒。

指定代表圖：

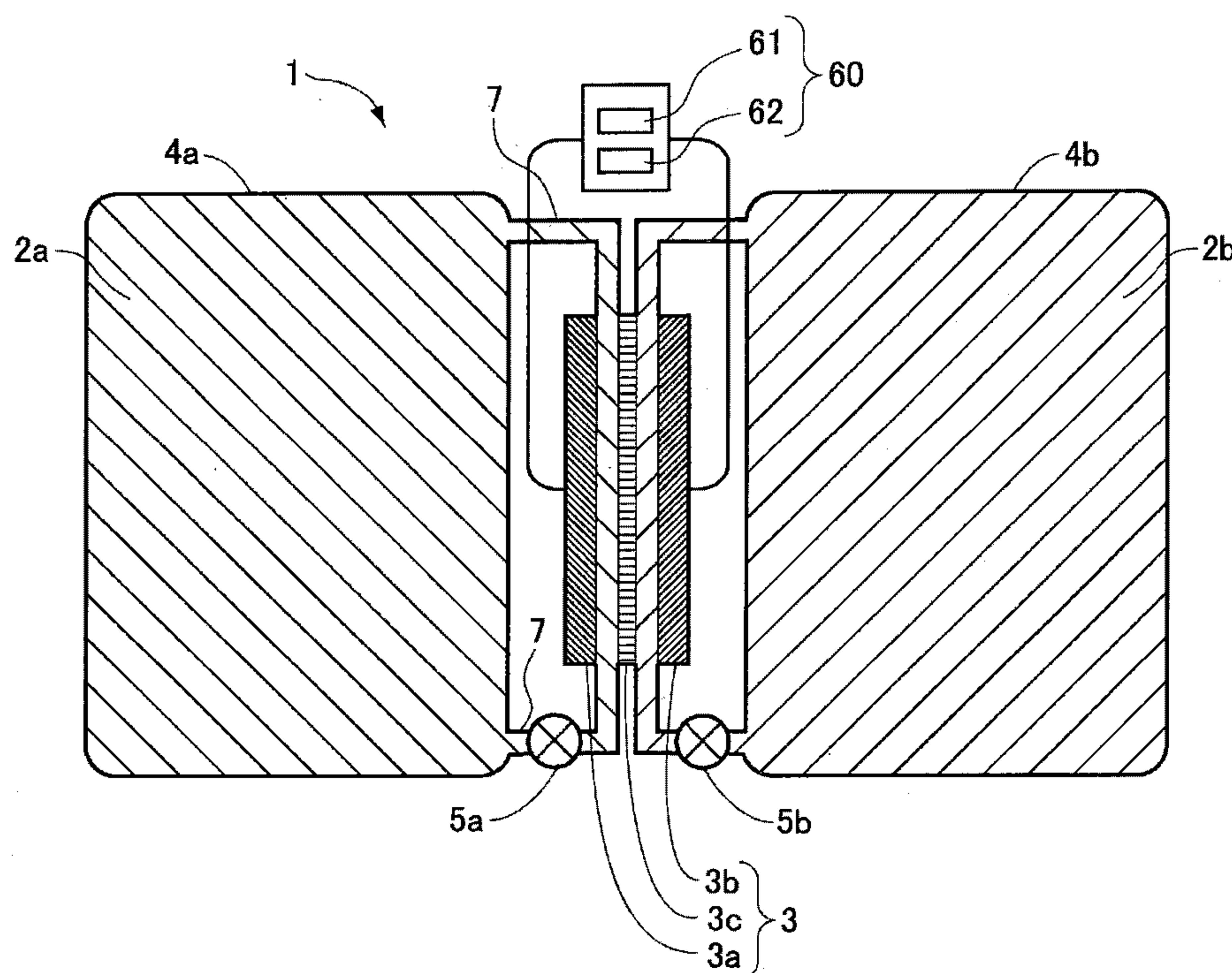


圖1

符號簡單說明：

- 1:氧化還原液流電池
- 2a:正極電解液
- 2b:負極電解液(氧化還原液流電池用負極電解液)
- 3:氧化還原液流電池本體(電池本體)
- 3a:正極集電體
- 3b:負極集電體
- 3c:離子導電性隔離膜
- 4a:正極電解液槽
- 4b:負極電解液槽
- 5a:正極泵
- 5b:負極泵
- 60:電源/負載部
- 61:負載
- 62:直流電源

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

氧化還原液流電池用負極電解液及氧化還原液流電池

【中文】

本發明提供一種氧化還原液流電池用負極電解液，在用於氧化還原液流電池時，於高電壓下能夠具有高能量密度。本發明之氧化還原液流電池用負極電解液，具有負極活性物質、負極輔助電解質及負極溶媒；該負極溶媒為以 LogP 表示的水-辛醇分配係數 LogP_{ow} 在 1.5 以上的溶媒。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖1。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 1 氧化還原液流電池
- 2a 正極電解液
- 2b 負極電解液(氧化還原液流電池用負極電解液)
- 3 氧化還原液流電池本體(電池本體)
- 3a 正極集電體
- 3b 負極集電體
- 3c 離子導電性隔離膜
- 4a 正極電解液槽
- 4b 負極電解液槽
- 5a 正極泵
- 5b 負極泵
- 60 電源/負載部
- 61 負載
- 62 直流電源

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

氧化還原液流電池用負極電解液及氧化還原液流電池

【技術領域】

【0001】本發明係關於氧化還原液流電池用負極電解液及氧化還原液流電池。

【先前技術】

【0002】近年來隨著環境問題越來越嚴重，風力發電及太陽能發電等以自然能量進行發電的設備以全球規模急速普及。由自然能量而來的發電具有發電量不穩定、難以因應電力需求進行供給、容易發生輸出變動而且對於系統線路的影響大等的課題。作為其對策技術之一，設置大容量的蓄電池，謀求輸出變動的平滑化、剩餘電力的儲存、負荷平準化等受到矚目。

【0003】作為這種大容量的能量儲存用之蓄電池，氧化還原液流電池已為人所知。氧化還原液流電池，因為不使用燃燒性或爆炸性的物質，因此穩定性優良，即使重複充放電亦可確保長壽命，而具有耐久性高、成本低、維修頻率亦低這樣的優點。又，因為活性物質可儲存於外部槽，而具有容易大型化及大容量化這樣的優點。

【0004】氧化還原液流電池，因為將能量儲存於液體中，例如，藉由補充、填充、更換預先完成充電的液體即可完成補充電動車之能量的過程，相較於目前的鋰離子電池之電動車的充電時間，可大幅縮短充電所需之時間。

【0005】作為氧化還原液流電池，例如，有人揭示了一種氧化還原液流電池，其具有正的半電池、負的半電池、將2個半電池分離的分離器、2

個電極以及位於電池外側的 2 個電解質容器，其中正的半電池及負的半電池具有至少包含 1 種離子性液體的電解質(例如，參照專利文獻 1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻 1]日本專利第 5468090 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】然而，專利文獻 1 中揭示的氧化還原液流電池的電解液中，若水侵入電解質內，則會發生水的電解而產生氫氣及氧氣等，可能導致氧化還原液流電池劣化。因為氧化還原液流電池劣化，而具有氧化還原液流電池的能量密度降低這樣的問題。

【0008】本發明之一態樣係鑒於上述情事而完成者，其目的係提供一種氧化還原液流電池用負極電解液，在用於氧化還原液流電池時，可在高電壓下具有高能量密度。

[解決課題之手段]

【0009】本發明之氧化還原液流電池用負極電解液的一態樣，具有負極活性物質、負極輔助電解質及負極溶媒；該負極溶媒為以 LogP 表示的水-辛醇分配係數 LogP_{ow} 在 1.5 以上的溶媒。

本發明之第 2 態樣，係前述一態樣之氧化還原液流電池用負極電解液，其中該負極溶媒含有醚基。

本發明之第 3 態樣，係該第 2 態樣之氧化還原液流電池用負極電解液，其中該負極輔助電解質的陰離子係選自由 $N(SO_2CF_3)_2$ 、 $N(SO_2CH_3)_2$ 、

$N(SO_2C_4H_9)_2$ 、 $N(SO_2C_2F_5)_2$ 、 $N(SO_2C_4F_9)_2$ 、 $N(SO_2F_3)(SO_2C_4F_9)$ 、 $N(SO_2C_2F_5)(SO_2C_4F_9)$ 、 $N(SO_2C_2F_4SO_2)$ 、 $N(SO_2F)_2$ 及 $N(SO_2F)(SO_2CF_3)$ 所構成之群組中的一種以上的成分。

本發明之第 4 態樣係前述第 2 或第 3 態樣之氧化還原液流電池用負極電解液，其中該負極溶媒係選自由甲氧基環戊烷、二乙二醇二丁醚及乙二醇二苄醚所構成之群組中的 1 種以上的成分。

本發明之第 5 態樣，係前述一態樣之氧化還原液流電池用負極電解液，其中該負極溶媒係選自由 1-甲基-1-丙基吡咯烷鎊·雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、1-甲基-1-丙基吡咯烷鎊·雙(氟甲烷磺醯基)醯亞胺、三乙基-(2-甲氧基乙基)鎂雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺及三乙基-(2-甲氧基乙基)鎂雙(氟甲烷磺醯基)醯亞胺所構成之群組中的一種以上的成分。

本發明之第 6 態樣，係第 1 至第 5 態樣中任一態樣之氧化還原液流電池用負極電解液，其中該負極溶媒對於室溫中 100g 之水的溶解度為 5g 以下。

本發明之氧化還原液流電池，具備：

正極電解液；

正極集電體，使該正極電解液所包含的正極活性物質氧化還原；

負極電解液；

負極集電體，使該負極電解液所包含的負極活性物質氧化還原；及

離子導電性的隔離部，將該正極電解液與該負極電解液隔離；

該負極電解液，係第 1 至第 6 態樣中任一態樣之氧化還原液流電池用負極電解液。

[發明之效果]

【0010】 本發明之氧化還原液流電池用負極電解液的一態樣，在用於氧化還原液流電池時，可在高電壓下具有高能量密度。

【圖式簡單說明】

【0011】

圖 1 係示意顯示使用本發明之實施型態之氧化還原液流電池用負極電解液的氧化還原液流電池的剖面圖。

圖 2 係顯示氧化還原液流電池系統中於放電時電子之流動的一例的說明圖。

圖 3 係顯示氧化還原液流電池系統中於充電時電子之流動的一例的說明圖。

【實施方式】

【0012】 以下詳細說明本發明之實施型態。另外，圖式中的各構件的比例可能與實際不同。本說明書中表示數值範圍的「~」，若未另外說明，則意指包含其前後所記載之數值而作為下限值及上限值。

【0013】 <氧化還原液流電池用負極電解液>

本發明之實施型態之氧化還原液流電池用負極電解液(以下僅稱為「負極電解液」)，係用於氧化還原液流電池的負極電解液，具有負極活性物質、負極溶媒(亦稱為負極溶劑)及負極輔助電解質。

【0014】 (負極活性物質)

負極活性物質，可使用負極固態活性物質、於室溫為液體的有機活性物質。

【0015】 作為負極固態活性物質，可使用鋰、鈉、鉀、鈣、鎂、鋁、石墨(graphite)、硬碳、軟碳、矽、氧化矽、錫、鈦酸鋰、氧化鈦、氧化鋁、

硫、鋅等。此等可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。此等之中，特佳可使用石墨。

【0016】使用負極固態活性物質作為負極活性物質的情況，負極電解液亦可包含將電子從負極集電體傳遞至負極活性物質的媒介物質、即媒介 (mediator) 以及銅、碳等導電劑。

【0017】藉由使用於室溫為液體的有機活性物質作為負極活性物質，可相對於負極溶媒高濃度地進行混合。作為這種於室溫為液體的有機活性物質，可使用 2-甲基喹啉、2-甲基-3-丙基喹啉、2-甲氧基-3-甲基吡啶、2,3,5-三甲基吡啶、2,3-二甲基吡啶、2,5-二甲基吡啶、2-乙基吡啶、2-丙基吡啶、2-乙氧基吡啶、2-甲氧基吡啶、氯吡啶、4-第三丁基吡啶、2,6-二-第三丁基吡啶、2,5-二氟吡啶、2,3,5,6-四甲基吡啶、3-乙基聯苯、2-甲基萘、1-甲基萘、2-甲基吡啶等。此等可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。此等之中，較佳可使用 2,3,5-三甲基吡啶及 2-甲基喹啉。

【0018】(負極溶媒)

負極溶媒為以 LogP 表示的水-辛醇分配係數 LogP_{ow} 在 1.5 以上的溶媒。 LogP_{ow} 較佳為 1.8 以上，再佳為 3.4 以上。另外，分配係數 LogP_{ow} 為辛醇/水分配係數，亦即顯示在辛醇相與水相之間分配有機溶媒之情況中的分配程度之係數。 LogP_{ow} ，例如由下式(1)所示。另外，下式(1)中的 C_o 為有機溶媒在辛醇相中的莫耳濃度， C_w 為有機溶媒在水相中的莫耳濃度。

$$\text{LogP}_{\text{ow}} = \text{Log}(C_o/C_w) \quad \dots(1)$$

【0019】負極溶媒較佳為疏水性溶媒。本實施型態中，疏水性，係將對於室溫(23°C±2°C)中 100g 之水的溶解量在 5g 以下的溶媒定義為疏水性溶媒。較佳係使用對於室溫中 100g 之水的溶解量在 5g 以下的溶媒，再佳係使用對於室溫中 100g 之水的溶解量在 1g 以下的溶媒。

【0020】負極溶媒較佳係含有醚基，較佳係包含具有醚基的結構。負極電解液為負極側的電解液，因此主要是在還原環境下使用。作為氧化還原液流電池，為了達成更高的電壓，較佳係負極活性物質的氧化還原電位較低。亦即，負極溶媒，較佳係至少在與所使用之負極活性物質的氧化還原電位同等或同等以下的電位中不發生還原分解。醚基不易發生還原分解而可提高負極溶媒的還原耐性，因此負極溶媒較佳為具有可提高還原耐性之醚基的結構。

【0021】作為這樣的負極溶媒，例如，可使用甲氧基環戊烷、二乙二醇二丁醚及乙二醇二苄醚等。此等可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0022】又，作為負極溶媒，亦可使用離子液體。作為在還原環境下不易發生還原分解的離子液體，可使用1-甲基-1-丙基吡咯烷鎊·雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、1-甲基-1-丙基吡咯烷鎊·雙(氟磺醯基)醯亞胺、三乙基-(2-甲氧基乙基)鎘雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺及三乙基-(2-甲氧基乙基)鎘雙(氟磺醯基)醯亞胺等。此等可單獨使用1種，亦可併用2種以上。此等之中，較佳係使用疏水性高的1-甲基-1-丙基吡咯烷鎊·雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺。

【0023】(負極輔助電解質)

負極輔助電解質，較佳係包含體積龐大的陰離子。藉此，負極輔助電解質可使電子狀態非局部化。

【0024】可作為負極溶媒使用的疏水性溶媒，係疏水性高且極性低的非極性溶媒。此處，極性係因為分子內存在之電性偏移而由電偶極矩所產生。疏水性物質，一般為電中性的非極性物質，輔助電解質係由正離子與負離子所構成之物質，其為極性分子。一般而言，非極性分子易溶解於非極性溶媒，極性分子易溶解於極性溶媒。

【0025】亦即，極性物質的負極輔助電解質，不易溶解於非極性溶媒的疏水性溶媒。於是，負極輔助電解質必須溶解於非極性溶媒中。為了提升對於非極性溶媒的溶解性，必須使負極輔助電解質的電子狀態非局部化。作為使電子狀態非局部化的手法，可使用體積龐大的陰離子。

【0026】作為負極輔助電解質的陰離子，可使用 $N(SO_2CF_3)_2$ 、 $N(SO_2CH_3)_2$ 、 $N(SO_2C_4H_9)_2$ 、 $N(SO_2C_2F_5)_2$ 、 $N(SO_2C_4F_9)_2$ 、 $N(SO_2F_3)(SO_2C_4F_9)$ 、 $N(SO_2C_2F_5)(SO_2C_4F_9)$ 、 $N(SO_2C_2F_4SO_2)$ 、 $N(SO_2F)_2$ 、 $N(SO_2F)(SO_2CF_3)$ 等。此等可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。此等之中，較佳為 $N(SO_2CF_3)_2$ 及 $N(SO_2F)_2$ 。

【0027】負極輔助電解質的陽離子，只要是在正極活性物質氧化時通過離子導電性隔離膜的陰離子或陽離子即可。作為負極輔助電解質的陽離子，具體而言，可使用鋰離子、鈉離子、鉀離子、鎂離子、鋁離子、鈣離子、銨離子等。

【0028】本實施型態之負極電解液，具備負極活性物質、負極輔助電解質及負極溶媒，而負極溶媒係使用以 LogP 表示的水-辛醇分配係數 LogP_{ow} 在 1.5 以上的溶媒，藉此，因為負極溶媒為具有疏水性的溶劑，而可抑制水的電解。因此，本實施型態之負極電解液，在用於氧化還原液流電池時，可在高電壓下具有高能量密度。

【0029】又，本實施型態之負極電解液包含疏水性的負極溶媒，因此可取得水之電解以上的電壓。再者，即使為開放系統，亦可抑制水分的侵入。

【0030】藉此，本實施型態之負極電解液，可有效地用作氧化還原液流電池用的負極電解液，而可理想地用於使用了負極電解液的氧化還原液流電池及使用了氧化還原液流電池的相關應用。

【0031】本實施型態之負極電解液中，負極溶媒可含有醚基。藉此，負極溶媒可提升對於負極溶媒自身之還原分解的耐性，因而可使用能夠發揮更高電壓的負極活性物質。因此，負極電解液不易發生還原分解，而可作為穩定的負極電解液。因此，負極電解液可取得水之電解以上的電壓。再者，負極電解液即使為開放系統亦可抑制水分的侵入。

【0032】本實施型態之負極電解液中，作為負極輔助電解質的陰離子，可使用 $N(SO_2CF_3)_2$ 、 $N(SO_2CH_3)_2$ 、 $N(SO_2C_4H_9)_2$ 、 $N(SO_2C_2F_5)_2$ 、 $N(SO_2C_4F_9)_2$ 、 $N(SO_2F_3)(SO_2C_4F_9)$ 、 $N(SO_2C_2F_5)(SO_2C_4F_9)$ 、 $N(SO_2C_2F_4SO_2)$ 、 $N(SO_2F)_2$ 及 $N(SO_2F)(SO_2CF_3)$ 所構成之群組之中選擇的一種以上的成分。藉此，可使負極輔助電解質的電子非局部化，因此可溶解於極性低的疏水性溶媒。因此，負極電解液，可得到即使在極性低的疏水性溶媒中亦可溶解的負極輔助電解質。

【0033】又，負極輔助電解質的陰離子對於侵入的水，可在與水的固液界面中，形成溶合結構(solvation structure)。因此，即使少量的水侵入，負極輔助電解質的陰離子對於侵入的水分子形成溶合結構，而可抑制水的電解。

【0034】因此，本實施型態之負極電解液，包含疏水性且耐還原性高的負極溶媒、含有電子經過非局部化之陰離子的輔助電解質，因此即使在大氣下，無需嚴謹的密閉結構即可抑制水侵入電解液內，且即使水侵入亦可抑制水發生電解。因此，負極電解液，可更有效地用作氧化還原液流電池用負極電解液。

【0035】本實施型態之負極電解液中，作為負極溶媒，可使用選自由甲氧基環戊烷、二乙二醇二丁醚及乙二醇二苄醚所構成之群組之中選擇的 1 種以上的成分。藉此，負極電解液可具有高疏水性。

【0036】本實施型態之負極電解液中，作為負極溶媒，可使用選自由1-甲基-1-丙基吡咯烷鎊·雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、1-甲基-1-丙基吡咯烷鎊·雙(氟甲烷磺醯基)醯亞胺、三乙基-(2-甲氧基乙基)鎘雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺及三乙基-(2-甲氧基乙基)鎘雙(氟甲烷磺醯基)醯亞胺所構成之群組中的一種以上的成分。藉此，負極電解液可得到能夠發揮疏水性之效果並且能夠發揮作為負極輔助電解質之效果的負極溶媒。

【0037】本實施型態之負極電解液中，作為負極溶媒，對於室溫中 100g 之水的溶解度可在 5g 以下。藉此，負極溶媒可具有充分的疏水性，因此負極電解液可具有高疏水性。

【0038】<氧化還原液流電池>

說明具備本發明之實施型態之負極電解液的氧化還原液流電池(氧化還原液流電池系統)。圖 1 係示意地顯示使用了本發明之實施型態之負極電解液的氧化還原液流電池的剖面圖。另外，圖 1 雖僅顯示了用以說明氧化還原液流電池所需之要件，但實際上具備用以驅動等圖中未顯示的其他構成。

【0039】如圖 1 所示，氧化還原液流電池 1，具備正極電解液 2a、氧化還原液流電池用負極電解液(負極電解液)2b、氧化還原液流電池本體(電池本體)3、正極電解液槽 4a、負極電解液槽 4b、正極泵 5a、負極泵 5b、電源/負載部 60 及連結管 7。電池本體 3 中，正極電解液槽 4a、負極電解液槽 4b、正極泵 5a 及負極泵 5b 藉由連結管 7 而連結。填充於正極電解液槽 4a 中的正極電解液 2a 與填充於負極電解液槽 4b 的負極電解液 2b，分別藉由正極泵 5a 及負極泵 5b，在電池本體 3 內循環供給。

【0040】作為正極電解液 2a，可使用習知的正極電解液。

【0041】正極電解液 2a，亦可另外包含將電子從正極集電體傳遞至正極活性物質的媒介物質、即媒質以及鋁、碳等的導電劑。

【0042】負極電解液 2b 因為係使用上述的本實施型態之負極電解液而省略說明。

【0043】電池本體 3，具有正極集電體 3a、負極集電體 3b、離子導電性隔離膜(隔離部)3c。供給至電池本體 3 的正極電解液 2a，通過離子導電性隔離膜 3c 與正極集電體 3a 之間，回到正極電解液槽 4a 內。供給至電池本體 3 的負極電解液 2b，通過離子導電性隔離膜 3c 與負極集電體 3b 之間，回到負極電解液槽 4b 內。

【0044】正極集電體 3a 包含正極活性物質、正極溶媒及正極輔助電解質，負極集電體 3b 包含負極活性物質、負極溶媒及負極輔助電解質。

【0045】正極活性物質，可使用至少包含鋰、鈉、鉀、鎂、鋁之任一者的過渡金屬氧化物、以二茂鐵為代表的有機金屬錯合物、以 2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧或醌為代表的可生成自由基的有機化合物等。

【0046】正極溶媒為可使正極活性物質溶解或分散的液體，並未特別限定，但可使用水、碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸甲基乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、二甲基甲醯胺、離子液體、甲氧基環戊烷、1-乙基-3-甲基咪唑鎘雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎘雙(三氟甲烷磺醯基醯亞胺)、1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎘雙(氟磺醯基醯亞胺)、1-丁基-3-甲基咪唑鎘六氟化磷酸、1-甲基-1-丙基咪唑鎘雙(三氟甲烷磺醯基醯亞胺)、1-甲基-1-丙基咪唑鎘雙(氟磺醯基醯亞胺)、三乙基-(2-甲氧基乙基)鎘雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、三乙基-(2-甲氧基乙基)鎘雙(氟磺醯基)醯亞胺、三乙基甲氧基甲基鎘雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、三乙基甲氧基甲基鎘雙(氟磺醯基)醯亞胺等。

【0047】正極輔助電解質，只要是溶解於正極溶媒的電解質即可，較佳為六氟磷酸鋰、六氟磷酸鈉、鋰雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、鋰雙(氟磺

醯基)醯亞胺、鈉雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、鈉雙(氟磺醯基)醯亞胺、二草酸硼酸鋰、二草酸硼酸鈉等。

【0048】另外，正極溶媒為離子液體的情況，因為離子液體成為正極輔助電解質，因此不需要添加正極輔助電解質。

【0049】正極集電體 3a，從其表面進行電子相對於正極活性物質或媒介的接收與傳遞。亦即，表面積越大的材料，電化學反應量越多，因而較佳。又，因為暴露於正極充放電電位，因此必須使用至少在正極活性物質及媒介的氧化還原電位中亦不會氧化溶解、氧化分解的材料。作為這樣的材料，可使用碳紙、碳氈等。

【0050】又，正極集電體 3a，其表面亦可進行表面處理，亦可以黏結劑將成為正極活性物質的材料固定於正極集電體 3a 的表面。藉此，正極集電體 3a，其表面上可儲存電荷，因此即使在需要瞬間產生大電流放電的情況中亦可對應。

【0051】負極集電體 3b 所包含的負極活性物質、負極溶媒及負極輔助電解質，可使用習知的負極活性物質、負極溶媒及負極輔助電解質，亦可使用上述本實施型態之負極電解液所包含的負極活性物質、負極溶媒及負極輔助電解質。

【0052】離子導電性隔離膜 3c 可為下述任一型態：充電時陽離子從正極往負極移動、放電時陽離子從負極往正極移動之型態的陽離子移動型以及充電時陰離子從負極往正極移動、放電時陰離子從正極往負極移動之型態的陰離子移動型。離子導電性隔離膜 3c 為陽離子移動型的情況，可使用氧化物的固體電解質或高分子固體電解質等的陽離子交換膜等。另一方面，陰離子移動型的情況，可使用鹼型的陰離子交換膜等。

【0053】又，離子導電性隔離膜 3c，亦可使用具有尺寸小於活性物質之連續氣孔的多孔質膜。

【0054】正極電解液槽 4a 為儲存正極電解液 2a 的槽。

【0055】負極電解液槽 4b 為儲存負極電解液 2b 的槽。

【0056】正極泵 5a 設於連結管 7，將正極電解液槽 4a 內的正極電解液 2a 供給至電池本體 3。

【0057】負極泵 5b 設於連結管 7，將負極電解液槽 4b 內的負極電解液 2b 供給至電池本體 3。

【0058】電源/負載部 60 具備電池等直流電源與馬達等負載，充電時作為負載的功能，放電時作為電源的功能。

【0059】連結管 7，將電池本體 3 與正極電解液槽 4a 連結，同時將電池本體 3 與負極電解液槽 4b 連結，使正極電解液槽 4a 內的正極電解液 2a 在電池本體 3 與正極電解液槽 4a 之間循環，同時使負極電解液槽 4b 內的負極電解液 2b 在電池本體 3 與負極電解液槽 4b 之間循環。

【0060】氧化還原液流電池 1 中，在使充電完成之電解液放電時，將電源/負載部 60 內的負載 61 連接於正極集電體 3a 與負極集電體 3b。圖 2 係顯示氧化還原液流電池 1 中於放電時電子之流動的一例的說明圖。另外，圖 2 中的箭號表示電子的流動。如圖 2 所示，電子從負極電解液 2b 所包含的負極活性物質往負極集電體 3b 移動，透過配線移動至負載 61。之後，電子通過負載 61 從正極集電體 3a 往正極電解液 2a 所包含的正極活性物質移動。同時，為了補償電荷，陽離子(cation)通過離子導電性隔離膜 3c 而從負極電解液 2b 移動至正極電解液 2a。又，陰離子(anion)通過離子導電性隔離膜 3c 從正極移動至負極。

【0061】在對於放電完成的電解液進行充電時，將電源/負載部 60 內的直流電源 62 連接至正極集電體 3a 與負極集電體 3b。圖 3 係顯示氧化還原液流電池 1 中於充電時電子之流動的一例的說明圖。另外，圖 3 中的箭號表示電子的流動。如圖 3 所示，電子從正極電解液 2a 所包含的正極活性物質往正極集電體 3a 移動，電子通過直流電源 62 從負極集電體 3b 往負極電解液 2b 所包含的負極活性物質移動。同時，為了補償電荷，陰離子通過離子導電性隔離膜 3c 從負極電解液 2b 移動至正極電解液 2a。又，陽離子通過離子導電性隔離膜 3c 從正極移動至負極。

【0062】如此，氧化還原液流電池 1 中，如上所述，因為使用了本實施型態之負極電解液作為負極電解液 2b，而可抑制水的電解。因此，氧化還原液流電池 1 可在高電壓下具有高能量密度。

【0063】又，氧化還原液流電池 1，因為具備本實施型態之負極電解液，而不需要使用近年價格明顯高漲的鈳即可構成氧化還原液流電池。再者，如上所述，因為亦可使用多孔質膜作為離子導電性隔離膜，藉由使離子導電性隔離膜為多孔質膜，可大幅降低設置費用。

【實施例】

【0064】以下，顯示實施例及比較例，更具體說明實施型態，但實施型態並不限於此等的實施例。

【0065】<實施例 1>

[氧化還原液流電池的製作]

(負極電解液的製作)

【0066】將負極活性物質(2,3,5-三甲基吡啶，東京化成工業公司製)1.988g(16.3mmol)與負極輔助電解質(鋰·雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺(LiTFSI)，東京化成工業公司製)1.168g(4.07mmol)混合而生成混合物後，於

混合物中添加疏水性溶媒(甲氧基環戊烷(MCP), LogP_{ow} : 1.575, 東京化成工業公司製)1.291g 作為負極溶媒, 得到負極電解液。所得之負極電解液的總體積為 4.07ml, 負極活性物質的濃度為 4.00mol/L。

【0067】(正極電解液的製作)

將正極活性物質(4-甲氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧自由基, 東京化成工業公司製)3.031g(16.3mmol)與正極輔助電解質(鋰·雙(氟磺醯基)醯亞胺, 東京化成工業公司製)3.043g(16.3mmol)混合而生成混合物後, 於混合物中添加離子交換水 0.774g, 得到正極電解液。所得之正極電解液的總體積為 5.00ml, 正極活性物質的濃度為 3.25mol/L。

【0068】(離子導電性隔離膜)

離子導電性隔離膜係使用 Nafion(註冊商標)117(Sigma-Aldrich Japan 有限公司製)。Nafion(註冊商標)117 為質子型, 因此於室溫浸漬於 1mol/L 的氫氧化鋰水溶液約 12 小時, 藉此進行離子交換, 而從質子交換為鋰離子。

【0069】(集電體)

正極集電體及負極集電體係使用液流全電解電池的作用電極用碳氈(直徑 12mm, 厚度 5mm, 表面積約 850cm², EC FRONTIER 股份有限公司製)。

【0070】(氧化還原液流電池)

使正極集電體與離子導電性隔離膜的單面接觸, 並使負極集電體與另一面接觸, 以製作發電部。正極電解液槽與發電部以及負極電解液槽與發電部, 係以內徑 2mm 的矽膠管連接, 並將矽膠管與軟管泵連接, 製作氧化還原液流電池。

【0071】<氧化還原液流電池的特性評價>

作為氧化還原液流電池的特性評價，係進行充放電試驗、測量充電容量、放電容量、充放電效率(庫倫效率)及理論放電容量。

【0072】 [充放電試驗]

在大氣中，使用氧化還原液流電池，分別對於正極電解液用槽及負極電解液用槽注入正極電解液、負極電解液，藉由軟管泵以 10mL/min 的速度流動。在使正極電解液及負極電解液流動的狀態下，以 43.6mA 的電流進行定電流充電至 2.3V，測量充電容量。暫停 10 分鐘後，以 43.6mA 的電流進行定電流放電至 1.0 V，測量放電容量。從所得之充電容量及放電容量，求出以放電容量/充電容量表示的庫倫效率。另外，亦算出理論放電容量。

【0073】 <實施例 2>

在實施例 1 中，變更負極電解液的構成，除此之外，與實施例 1 相同地進行。

(負極電解液的製作)

將負極活性物質(2-甲基喹啉，東京化成工業公司製)2.346g(16.3mmol)與負極溶媒(1-甲基-1-丙基吡咯烷鎊·雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺；PP13 TFSI，LogP_{ow}：4.8165，東京化成工業公司製)2.827g 混合，得到負極電解液。另外，1-甲基-1-丙基吡咯烷鎊·雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺為疏水性的離子液體，亦具有作為輔助電解質的功能，因此並未另外添加負極輔助電解質。此負極電解液的總體積為 4.07ml，活性物質的濃度為 4.00mol/L。

【0074】 <比較例 1>

在實施例 1 中，變更負極電解液的構成，除此之外，與實施例 1 相同地進行。

(負極電解液的製作)

將負極活性物質(鋰·雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺，東京化成工業公司製)1.988g(16.3mmol)與負極輔助電解質(N-N'二甲基甲醯胺，東京化成工業公司製)1.168g(4.07mmol)混合而生成混合物後，對於混合物添加負極溶媒(2,3,5-三甲基吡啶，LogP_{ow}：1.40180，東京化成工業公司製)1.411g，得到負極電解液。所得之負極電解液的總體積為 4.07ml，活性物質的濃度為 4.00mol/L。

【0075】 <實施例 3>

[氧化還原液流電池的製作]

(負極電解液的製作)

將負極活性物質(石墨)1.55g 與負極溶媒(甲氧基環戊烷(MCP)，LogP_{ow}:1.575，Sigma-Aldrich Japan 有限公司製)1.40g 與負極輔助電解質(鋰雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺(LiTFSI)，KISHIDA 化學公司製)0.59g 放入容器以將其混合，製備混合液。使用混合機以旋轉數 2000rpm 攪拌所製備之混合液 60 秒。重複此攪拌 5 次。攪拌後，混合溶液中的負極活性物質仍未溶解而呈現分散狀態。此負極電解液的總體積為 2.76mL，負極活性物質的濃度為 25vol%，負極電解液的電解質濃度為 1mol/L。

【0076】 (正極電解液的製作)

將正極活性物質(磷酸鐵鋰)3.08g、正極導電材(碳黑)0.03g、正極溶媒(甲氧基環戊烷 MCP，Sigma-Aldrich Japan 有限公司製)2.30g 與正極輔助電解質(鋰雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺 LiTFSI，KISHIDA 化學公司製)0.98g 放入容器以使其混合，製備混合液。使用混合機以旋轉數 2000rpm 將所製備之混合液攪拌 60 秒。重複該攪拌 5 次。攪拌後正極活性物質亦未溶解而呈現分散狀態。所得之正極電解液的總體積為 4.28mL，正極活性物質的濃度為 25vol%，正極電解液的電解質濃度為 1mol/L。

【0077】(離子導電性隔離膜)

離子導電性隔離膜係使用聚乙烯微多孔膜(W-SCOPE 股份有限公司製)。

【0078】(集電體)

正極集電體係使用鋁箔，負極集電體係使用銅箔。

【0079】(氧化還原液流電池)

以在離子導電性隔離膜與正極集電體之間形成 100 μ m 之空間的方式配置聚乙烯製的肋部(rib)，以在離子導電性隔離膜與負極集電體之間形成 100 μ m 之空間的方式配置聚乙烯製的肋部，以製作發電部。正極電解液槽與發電部以及負極電解液槽與發電部，係以內徑 2mm 的乙烯丙烯二烯橡膠管連接，並將乙烯丙烯二烯橡膠管與軟管泵連接，製作氧化還原液流電池。

【0080】<氧化還原液流電池的特性評價>

作為氧化還原液流電池的特性評價，進行充放電試驗、測量充電容量、放電容量、庫倫效率及理論放電容量。

【0081】<充放電試驗>

於大氣中，使用氧化還原液流電池，分別對於正極電解液用槽及負極電解液用槽注入正極電解液、負極電解液，藉由軟管泵，以 10mL/min 的速度流動。正極電解液，在由設於離子導電性隔離膜與正極集電體之間的肋部所形成之空間中流動。負極電解液，在由設於離子導電性隔離膜與負極集電體之間的肋部所形成之空間中流動。

【0082】在使正極電解液及負極電解液流動的狀態下，以 43.6mA 的電流進行定電流充電至 4V，測量充電容量。暫停 10 分鐘後，以 43.6mA 的電流進行定電流放電至 1.0V，測量放電容量。從所得之充電容量及放電容量求得庫倫效率。另外，亦算出理論放電容量。

【0083】 <實施例 4>

在實施例 3 中，變更構成負極電解液的負極溶媒之種類與構成正極電解液之正極溶媒的種類及其添加量，除此之外，與實施例 3 相同地進行。

(負極電解液的製作)

在實施例 3 中，將負極溶媒變更為二乙二醇二丁醚(DEGDBE, LogP_{ow}: 1.92, 東京化成工業公司製)，除此之外，與實施例 3 相同地進行。攪拌後，混合溶液中的負極活性物質亦未溶解而呈現分散狀態。此負極電解液的總體積為 2.76mL，負極活性物質的濃度為 25vol%，負極電解液的電解質濃度為 1mol/L。

(正極電解液的製作)

在實施例 3 中，將正極溶媒變更為二乙二醇二丁醚 DEGDBE(東京化成工業公司製)，將正極溶媒的添加量變更為 2.36g，除此之外，與實施例 3 相同地進行。攪拌後正極活性物質亦未溶解而呈現分散狀態。所得之正極電解液的總體積為 4.28mL，正極活性物質的濃度為 20vol%，正極電解液的電解質濃度為 1mol/L。

【0084】 <實施例 5>

在實施例 3 中，變更構成負極電解液之負極溶媒的種類及其添加量、構成正極電解液之正極溶媒的種類及其添加量，除此之外，與實施例 3 相同地進行。

(負極電解液的製作)

在實施例 3 中，將負極溶媒變更為乙二醇二苄醚(EGDBE, LogP_{ow}: 3.42, 東京化成工業公司製)，將負極溶媒的添加量變更為 1.72g，除此之外，與實施例 3 相同地進行。攪拌後混合溶液中的負極活性物質亦未溶解而呈

現分散狀態。此負極電解液的總體積為 2.76mL，負極活性物質的濃度為 25Vol%，負極電解液的電解質濃度為 1mol/L。

(正極電解液的製作)

實施例 3 中，將正極溶媒變更為乙二醇二苄醚 EGDBE(東京化成工業公司製)，將正極溶媒的添加量變更為 2.83g，除此之外，與實施例 3 相同地進行。攪拌後正極活性物質亦未溶解而呈現分散狀態。所得之正極電解液的總體積為 4.28mL，正極活性物質的濃度為 20vol%，正極電解液的電解質濃度為 1mol/L。

【0085】<實施例 6>

在實施例 3 中，變更構成負極電解液的負極溶媒及負極輔助電解質的種類及此等的添加量、構成正極電解液的正極溶媒之種類及其添加量，除此之外，與實施例 3 相同地進行。

(負極電解液的製作)

在實施例 3 中，將負極溶媒變更為二乙二醇二丁醚(DEGDBE, LogP_{ow}: 1.92, 東京化成工業公司製)，使負極溶媒的添加量為 1.46g，將負極輔助電解質變更為鋰雙(五氟乙烷磺醯基)醯亞胺 LiBETI，將負極輔助電解質的添加量變更為 0.80g，除此之外，與實施例 3 相同地進行。攪拌後，混合溶液中的負極活性物質亦未溶解而呈現分散狀態。此負極電解液的總體積為 2.76mL，負極活性物質的濃度為 25vol%，負極電解液的電解質濃度為 1mol/L。

(正極電解液的製作)

在實施例 3 中，將正極溶媒變更為二乙二醇二丁醚 DEGDBE(東京化成工業公司製)，將正極溶媒的添加量變更為 2.40g，將正極輔助電解質變更為鋰雙(五氟乙烷磺醯基)醯亞胺 LiBETI，將負極輔助電解質的添加量變更為

1.32g，除此之外，與實施例 3 相同地進行。攪拌後，正極活性物質亦未溶解而呈現分散狀態。所得之正極電解液的總體積為 4.28mL，正極活性物質的濃度為 20vol%，正極電解液的電解質濃度為 1mol/L。

【0086】 <比較例 2>

在實施例 3 中，變更構成負極電解液的負極溶媒及負極輔助電解質的種類與此等的添加量、構成正極電解液的正極溶媒的種類及其添加量，除此之外，與實施例 3 相同地進行。

(負極電解液的製作)

在實施例 3 中，將負極溶媒變更為以等容積比包含碳酸伸乙酯 EC、碳酸乙基甲酯 EMC 與碳酸二乙酯 DMC 的混合物(LogP_{ow}: 0.707，東京化成工業公司製)，使負極溶媒的添加量為 2.10g，將負極輔助電解質變更為六氟磷酸鋰 LiPF₆(KISHIDA 化學公司製)，將負極輔助電解質的添加量變更為 0.31g，除此之外，與實施例 3 相同地進行。攪拌後，混合溶液中的負極活性物質亦未溶解而呈現分散狀態。此負極電解液的總體積為 2.76mL，負極活性物質的濃度為 25vol%，負極電解液的電解質濃度為 1mol/L。

(正極電解液的製作)

實施例 3 中，將正極溶媒變更為以等容積比包含碳酸伸乙酯 EC、碳酸乙基甲酯 EMC 與碳酸二乙酯 DMC 的混合物(KISHIDA 化學公司製)，將正極溶媒的添加量變更為 3.46g，將正極輔助電解質變更為六氟化磷酸鋰 LiPF₆(KISHIDA 化學公司製)，將正極輔助電解質的添加量變更為 0.31g，除此之外，與實施例 3 相同地進行。攪拌後，正極活性物質亦未溶解而呈現分散狀態。所得之正極電解液的總體積為 4.28mL，正極活性物質的濃度為 20vol%，正極電解液的電解質濃度為 1mol/L。

【0087】測量各實施例及比較例的充電容量、放電容量、庫倫效率、理論放電容量，結果顯示於表 1。

【0088】表 1

	負極電解液			氧化還原液流電池				
	負極活性物質	負極溶媒		負極輔助 電解質	充電容量 [mAh]	放電容量 [mAh]	庫倫效 率 [%]	理論放 電容量 [mAh]
		種類	LogP					
實施例 1	2,3,5-三甲基吡啶	MCP	1.58	LiTFSI	431	408	94	436
實施例 2	2-甲基喹啉	1-甲基-1-丙基吡咯烷鎊·雙(三氟甲烷磺醯基)鹽亞胺	4.82	-	428	403	94	436
實施例 3	石墨	MCP	1.58	LiTFSI	475	400	84	436
實施例 4	石墨	DEGDBE	1.92	LiTFSI	472	406	86	436
實施例 5	石墨	EGDBE	3.42	LiTFSI	468	389	83	436
實施例 6	石墨	DEGDBE	1.92	LiBETI	470	409	87	436
比較例 1	鋰雙(五氟乙烷磺醯基)鹽亞胺	2,3,5-三甲基吡啶	1.40	LiTFSI	442	125	28	436
比較例 2	石墨	EC/EMC/DMC	0.71	LiPF ₆	465	198	43	436

【0089】由表 1 可知，實施例 1~6 中，庫倫效率在 83% 以上。特別是，實施例 1 及 2 中，庫倫效率為 94%。另一方面，比較例 1 及 2 中，庫倫效率為 43%。又，實施例 1~6 中，放電容量在 389mAh 以上。另一方面，比較例 1 及 2 中，放電容量在 198mAh 以下。LogP 值得大小表示疏水性的高低。實施例 1~6 的負極電解液，與比較例 1 及 2 的負極電解液不同，因為使用水-辛醇分配係數 LogP_{ow} 在 1.58 以上的高疏水性負極溶媒，在大氣中，即使在高電壓下仍不易發生水的電解，使用負極電解液所構成之氧化還原液流電池，可提高庫倫效率，並且可成為高容量。

【0090】另外，實施例 2 中，將綠色 LED 連接於正極集電體與負極集電體時，確認綠色 LED 發光。為了使綠色 LED 發光，需要 2.0V 以上，實

施例 2 中所抽出的電壓高於在包含水分之大氣中水電解的理論電壓(1.3V)，確認具有高質量能量密度。因此，一方面抑制水的電解，一方面達成水之電解以上的 2.0V 的電壓，因而確認使用本實施型態之負極電解液係為有效。

【0091】又，比較例 1 中，關於充電容量與從所使用之負極活性物質的質量所算出之理論放電容量的差值，充電容量超過理論放電容量。這表示電流在負極活性物質的充電以外被消耗，推測是因為比較例 1 中使用非疏水性的溶媒，在充電中發生水的電解。

【0092】因此，在將本實施型態之負極電解液使用於氧化還原液流電池時，可在高電壓下具有高能量密度，因此可具有優良的充放電特性。因此，使用了本實施型態之負極電解液的氧化還原液流電池容易操作且具有高能量密度，因此若應用於例如能量儲存設施，在相同規模下能儲存大量的電能。又，電動車中，更換一次電解液即可行進更長的距離。

【0093】另外，本發明之氧化還原液流電池，並不限於前述圖式所示的實施型態，在不脫離其主旨的範圍內可實施各種變化。亦即，亦可不應用於使電解液相對於氧化還原液流電池本體循環而充放電，而是應用於僅通入氧化還原液流電池本體一次即完成充放電的系統。又，本發明之氧化還原液流電池，不僅可應用於發電設施附屬的能量儲存設施或電動車等，亦可應用於使用來自所搭載之氧化還原液流電池之電力的至少一部分來進行驅動的船舶或飛機等，又，亦可配合電力消耗設施所在的住宅或工場而各自應用。

【0094】雖如上述說明實施型態，但上述實施型態僅提出作為範例，本發明並不限於上述實施型態。上述實施型態，亦可以其他各種型態實施，在不脫離發明主旨的範圍內，可進行各種組合、省略、取代、變更等。此

等實施型態及其變化，亦包含於發明的範圍及主旨並且包含於申請專利範圍所記載之發明與其均等的範圍。

本申請案主張 2019 年 4 月 8 日提出申請的日本專利申請案 2019-073282 號的利益，參照其整體內容而引用至本說明書。

【符號說明】

【0095】

- 1 氧化還原液流電池
- 2a 正極電解液
- 2b 負極電解液(氧化還原液流電池用負極電解液)
- 3 氧化還原液流電池本體(電池本體)
- 3a 正極集電體
- 3b 負極集電體
- 3c 離子導電性隔離膜
- 4a 正極電解液槽
- 4b 負極電解液槽
- 5a 正極泵
- 5b 負極泵
- 60 電源/負載部
- 61 負載
- 62 直流電源

申請專利範圍

1. 一種氧化還原液流電池用負極電解液，具有負極活性物質、負極輔助電解質及負極溶媒；

該負極溶媒為以 LogP 表示的水-辛醇分配係數 LogP_{ow} 在 1.5 以上的溶媒。

2. 如請求項1之氧化還原液流電池用負極電解液，其中該負極溶媒含有醚基。

3. 如請求項2之氧化還原液流電池用負極電解液，其中該負極輔助電解質的陰離子係選自由 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{SO}_2)$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 及 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ 所構成之群組中的一種以上的成分。

4. 如請求項2或3之氧化還原液流電池用負極電解液，其中該負極溶媒係選自由甲氧基環戊烷、二乙二醇二丁醚及乙二醇二苄醚所構成之群組中的一者以上的成分。

5. 如請求項1之氧化還原液流電池用負極電解液，其中該負極溶媒係選自由 1-甲基-1-丙基吡咯烷鎊·雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、1-甲基-1-丙基吡咯烷鎊·雙(氟甲烷磺醯基)醯亞胺、三乙基-(2-甲氧基乙基)鎂雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺及三乙基-(2-甲氧基乙基)鎂雙(氟甲烷磺醯基)醯亞胺所構成之群組中的一者以上的成分。

6. 如請求項1至5中任一項之氧化還原液流電池用負極電解液，其中該負極溶媒對於室溫中100g之水的溶解度為5g以下。

7. 一種氧化還原液流電池，具備：

正極電解液；

正極集電體，使該正極電解液所包含的正極活性物質氧化還原；

負極電解液；

負極集電體，使該負極電解液所包含的負極活性物質氧化還原；及

離子導電性的隔離部，將該正極電解液與該負極電解液隔離，

其中該負極電解液係如請求項 1 至 6 中任一項之氧化還原液流電池用負極電解液。

圖式

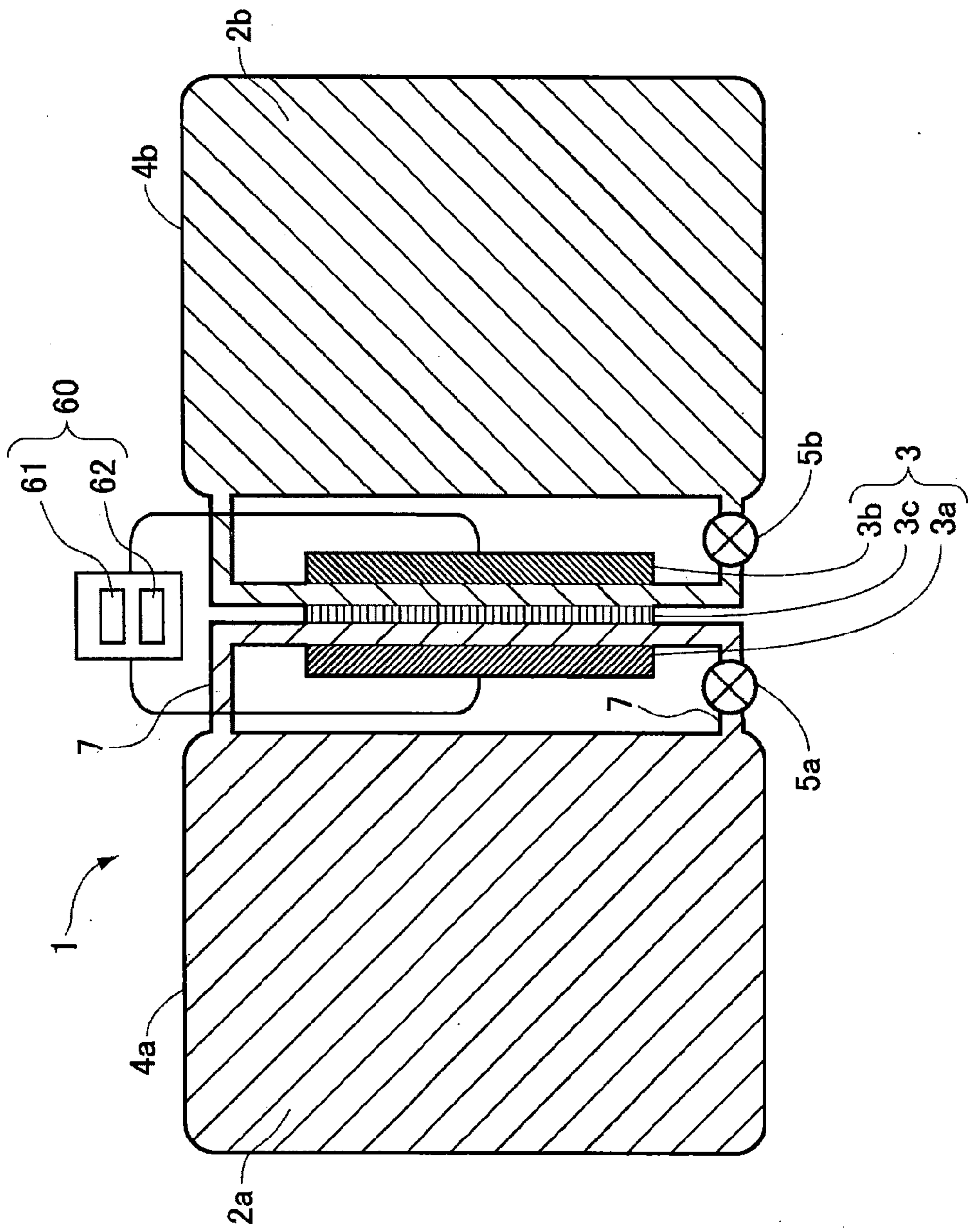


圖1

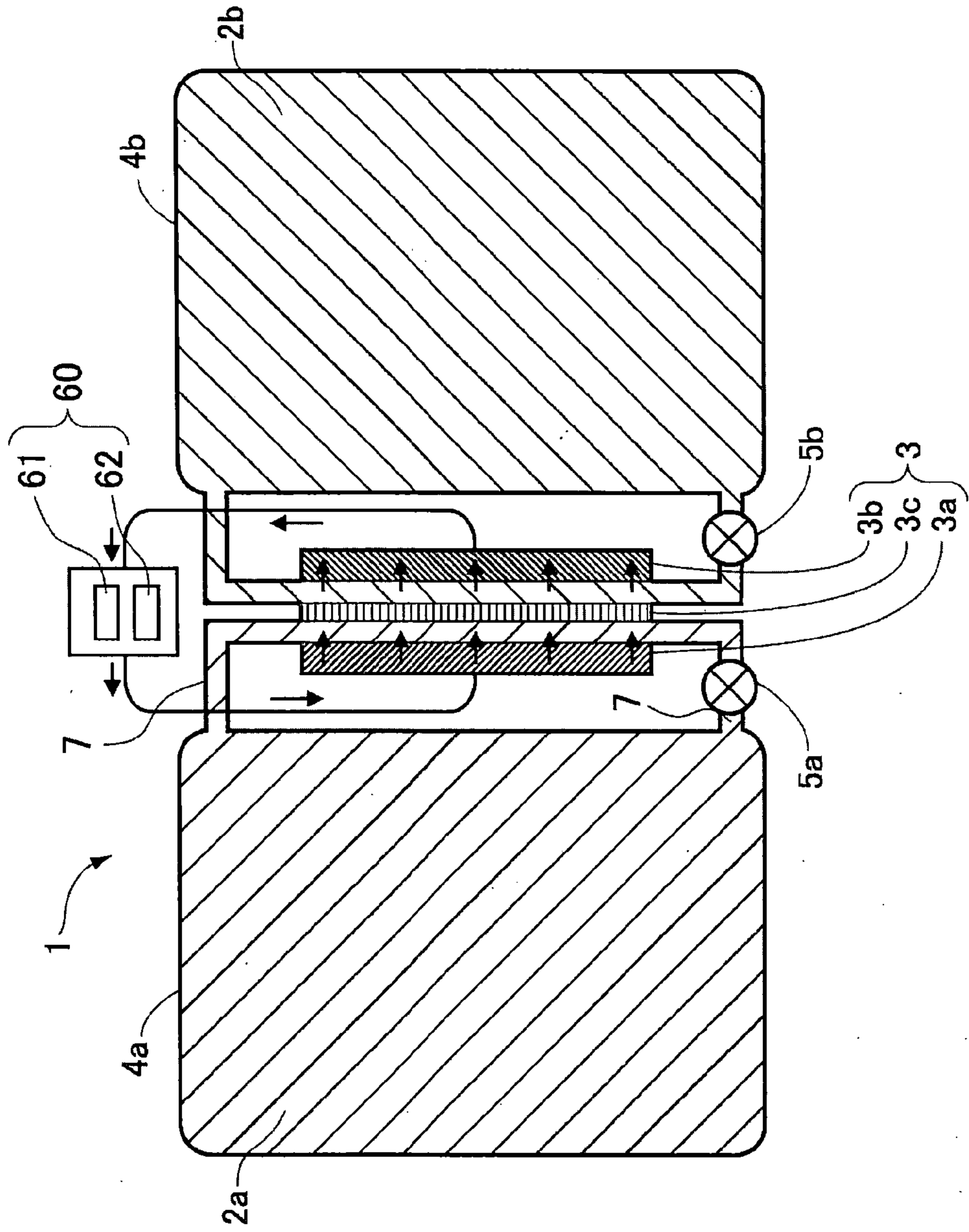


圖2

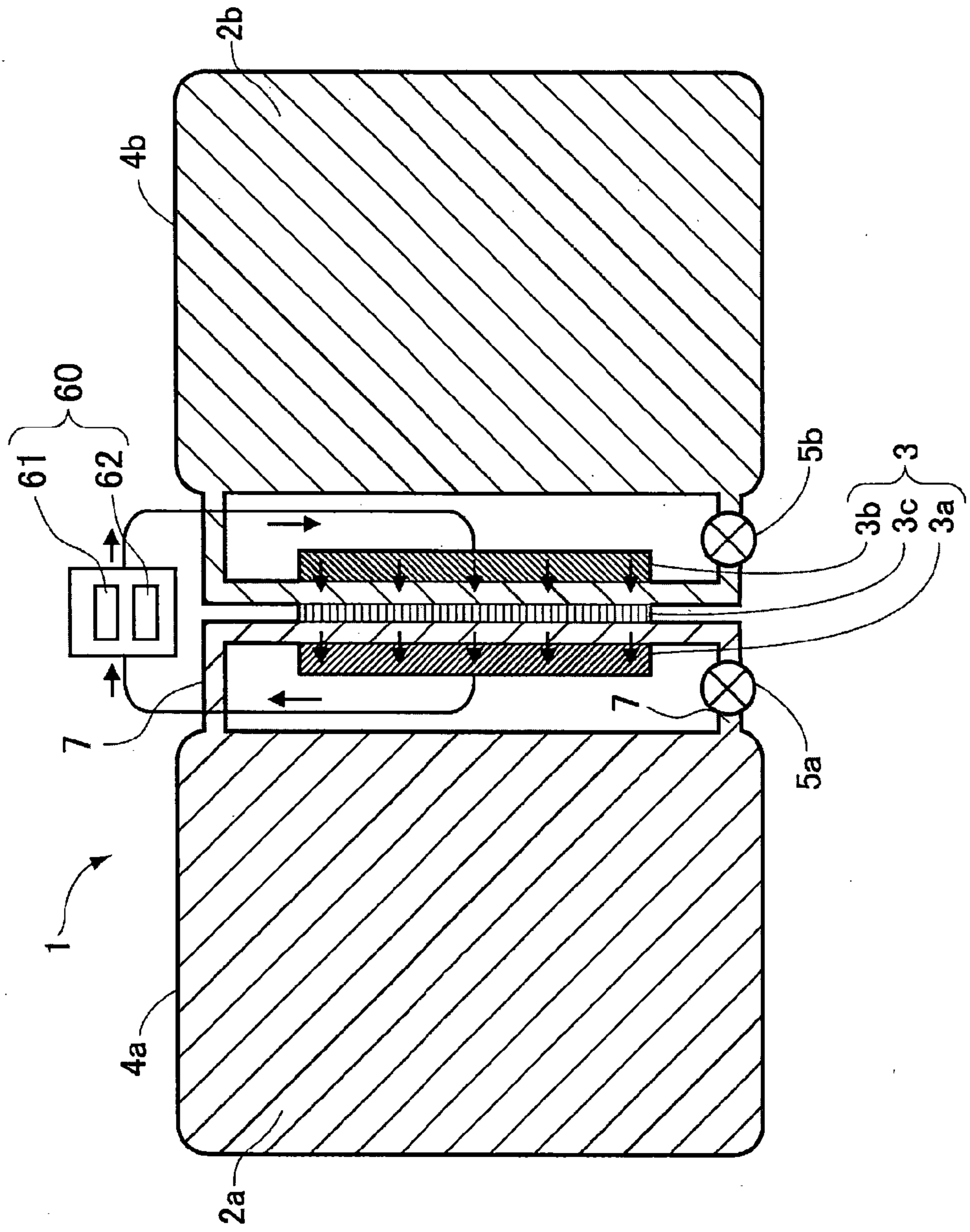


圖3