

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年6月27日 (27.06.2002)

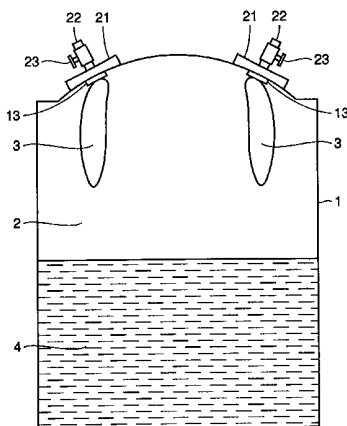
PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/50937 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 8/18, 8/20 Takefumi [JP/JP]; 〒554-8511 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 徳田信幸 (TOKUDA, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒530-8270 大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号 関西電力株式会社内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/09460
- (22) 国際出願日: 2001年10月26日 (26.10.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2000-371148 2000年12月6日 (06.12.2000) JP
- (74) 代理人: 深見久郎, 外 (FUKAMI, Hisao et al.); 〒530-0054 大阪府大阪市北区南森町2丁目1番29号 三井住友銀行南森町ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CA, CN, IN, PH, US, ZA.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP). 関西電力株式会社 (KANSAI ELECTRIC POWER CO., INC.) [JP/JP]; 〒530-8270 大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号 Osaka (JP).
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊藤岳文 (ITO,
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PRESSURE FLUCTUATION PREVENTION TANK STRUCTURE, ELECTROLYTE CIRCULATION TYPE SECONDARY BATTERY, AND REDOX FLOW TYPE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 圧力変動防止タンク構造、電解液循環型2次電池およびレドックスフロー型2次電池



(57) Abstract: A facilitated pressure fluctuation prevention tank structure capable of preventing a pressure fluctuation in a gas phase part resulting from a temperature variation without allowing stored liquid to come into contact with air, comprising respiration bags (3) installed in the gas phase part (2) of a tank (1) and expanding and contracting in communication with the atmosphere and manholes (21) having communication holes (22) for the respiration bags to communicate with the atmosphere and having the respiration bags attached thereto so as to be suspended in the gas phase part, the respiration bags (3) further comprising an air sealability, acid resistance, and expandability.

WO 02/50937 A1



(57) 要約:

貯蔵液体を空気に接触させることなく、温度変動に起因する気相部の圧力変動を防止することができる簡便な圧力変動防止タンク構造が得られる。

この圧力変動防止構造は、タンク 1 の気相部 (2) に配置され、外気と連通して膨張・収縮する呼吸袋 (3) と、呼吸袋が外気と連通するための連通孔 (22) を含み、呼吸袋を気相部に垂下するように取り付けるマンホール (21) とを備え、呼吸袋 (3) は、空気遮断性、耐酸性および伸縮自在性を備える。

明細書

圧力変動防止タンク構造、電解液循環型 2 次電池
およびレドックスフロー型 2 次電池

5 技術分野

本発明は、酸性液体を貯蔵するタンクの内圧を一定に維持することができる圧力変動防止タンク構造、その圧力変動防止タンク構造を備えた電解液循環型 2 次電池およびレドックスフロー型 2 次電池に関する。

10 背景技術

タンクで液体を貯蔵する際、タンクの気相部の圧力は、貯蔵液の液温や電池セル等の反応部での反応等に依存して変動する。ポリエチレンタンク等のように、タンク内外の圧力差に厳しい制限がある場合は、正圧に対しては、排気弁等を設けることにより、タンクを密閉構造としても問題を生じない。また、貯蔵液の液温が低下するなどしてタンク内圧力が負圧になる可能性がある場合には、外気と連通させたり、吸気弁を設けたりして、外気をタンク内に取り込み負圧を避けることが一般的に行われる。

しかしながら、タンクの貯蔵液が非常に酸化しやすい場合等、外気と接触させられない場合は、負圧を生じさせないために、窒素等の不活性ガスを吹き流しにする必要があった。このため、負圧発生防止用の不活性ガスを常に用意しておく必要があり、コスト上昇を生じる問題があった。

これを防止するために、不活性ガスを充填して密閉した構造にすると、負圧発生を防止した上で貯蔵液の空気酸化等の変質の問題は避けることができる。しかし、貯蔵液がレドックスフロー型 2 次電池の電解液等の場合には、充電時の吸熱、放電時の発熱、または外気温の変化等により、運転時には最高 42℃程度に上昇し、休止時には最低 10℃程度に低下する。このため、10℃～42℃の温度変動が生じ、密閉構造の場合、それにもなって圧力変動が発生する。圧力 P の変動を ΔP とし、温度 T (絶対温度) の変動を ΔT とすると、密閉構造では体積変化 ΔV がゼロなので、 $(\Delta P/P) = (\Delta T/T)$ が成り立つ。上記の数値を代入

すると、 $(\Delta P/P) = \{32 / (273 + 42)\} \approx 0.1$ となり、上記の温度変動は、常圧運転の場合、0.1気圧程度の変動をもたらす。例えば、レドックスフロー型2次電池の電解液タンクを、この0.1気圧程度の圧力変動に耐えうるものとするには、相当頑丈な構造とすることが必要であり、電池システム全体の価格を押し上げてしまう。回転成形等で作製される安価なポリエチレンタンク等の耐圧性能は、正圧変動でせいぜい0.01気圧であり、負圧変動の場合では、0.005気圧程度の耐圧性能しかない。上記レドックスフロー型2次電池の電解液タンクの場合、立地条件や発電コストの制約から、上記の圧力変動に耐えることができる頑丈な構造のタンクとすることができない。

10

発明の開示

そこで、本発明は、貯蔵液体を空気に接触させることなく、気相部の温度変動に起因する圧力変動を防止することができる簡便な圧力変動防止タンク構造、電解液流通型2次電池およびレドックスフロー型2次電池を提供することを目的とする。

15

本発明の圧力変動防止タンク構造は、循環して使用される電解液が貯留されるタンクの圧力変動防止構造である。この圧力変動防止構造では、タンクの気相部に配置され、外気と連通して膨張・収縮する呼吸袋と、呼吸袋が外気と連通するための連通孔を含み、呼吸袋をタンクに取り付ける呼吸袋取付部とを備え、呼吸袋は、空気遮断性、耐酸性および伸縮自在性を備える。

20

上記タンクでは、電解液が循環して使用されるので、タンクにおける電解液の量はほぼ一定している。上記タンクにおける圧力変動は、主に温度変化によって引き起こされる。上記の構成により、温度が低下して気相部に負圧が発生しそうになると、連通孔から外気が呼吸袋に侵入し、呼吸袋が膨張して気相部の体積を実質的に減少させて負圧の発生を防止する。また、温度が上昇して正圧が増大しそうになると、上記連通孔から空気が外部に抜けて呼吸袋が収縮し、気相部の体積を実質的に増大させて正圧上昇を防止する。このとき、呼吸袋は空気遮断性を有するので、呼吸袋を出入りする外気が、実質的に酸化されやすい液体と接触することはない。レドックスフロー型2次電池の電解液の場合、空気透過率が、9

25

0 c c / (m² · 24 h · atm) を超えると、電解液である硫酸中の 2 価のバナジウムイオンは空気中の酸素によって酸化され、3 価のバナジウムイオンとなり、正常な運転に支障をきたすようになる。したがって、上記の空気遮断性は、空気透過率 9 0 c c / (m² · 24 h · atm) 以下であることが望ましい。また、耐酸性を備えるので、酸性液体と接触してもその酸性溶液によって侵食されることがない。上記呼吸袋は、さらに、伸縮自在性を備えるので、小さな温度変動に追従して膨張伸縮を行うことができ、当該小さな温度変動に起因する圧力変動を防止することができる。

上記本発明の圧力変動防止タンク構造では、タンクが実質的に有機樹脂で構成されていることが望ましい。

例えば、レドックスフロー型 2 次電池は、電力需要量の大きい工場等に設置され、夜間、安価な余剰電力を充電し昼間の電力需要ピーク時に放電して使用する。このため、電解液タンクとしては、安全性が十分保証されれば、耐酸ライニング等を施した鋼鉄製タンクではなくポリエチレンタンクや塩ビ等の有機樹脂製のタンクを使用するほうが、施工上からも地盤強度対策からも、またシステム自体を安価にする上からも好ましい。とくにポリエチレンタンクは安価であり、施工も容易なので、上記のような用途には好ましい。しかし、有機樹脂製のタンクの欠点の一つは、圧力変動、とくに負圧に弱いことである。本発明の圧力変動防止タンク構造では、大掛かりな改造をすることなく簡便に圧力変動を防止することができるので、有機樹脂製のタンクに適用することがとくに効果的となる。この結果、例えば、レドックスフロー型 2 次電池のシステム全体を安価にして、その普及を促進することが可能となる。

上記本発明の圧力変動防止タンク構造では、呼吸袋が、金属膜とその金属膜の外方に位置するフィルム状樹脂とから構成されている。

金属膜は空気遮断性に優れているが、耐酸性等において劣っている。そこで、金属膜の外方にフィルム状樹脂を配置することにより、空気遮断性と耐酸性とを兼ね備えることができる。また、金属膜は伸縮性を阻害しないほど十分薄くても空気遮断性を失うことはなく、またフィルム状樹脂も伸縮性を確保しうる程度に薄くした上でも耐酸性を失うことはない。金属膜はフィルム状樹脂にサンドイッチ

チ状にはさまれている3層構造とすることが望ましい。この3層構造は、各層が互いに分離していてもよいが、例えばフィルム状樹脂の上に金属膜が蒸着され、結合された構造であってもよい。各層を結合して厚くするよりも、各層を複数枚に分散させたほうが剛性を小さくすることができ、伸縮性自在性を確保するのに有効である。ただし、伸縮自在性が確保されるかぎり、金属膜に樹脂をコーティングしたものでもよいし、金属膜にフィルム状樹脂を接着剤で接着したものでもよい。金属膜としては、通常、アルミ箔等が用いられる。この複合膜を用いて呼吸袋を形成することにより、空気遮断性、耐酸性および伸縮性に優れた呼吸袋を形成することが可能となる。

5 上記本発明の圧力変動防止タンク構造では、呼吸袋はフランジ部を備え、フランジ部は呼吸袋取付部に接合されている。

この構成により、呼吸袋のコンパクト化ができ、かつ施工が容易になり、施工期間短縮等によりシステムコストを低減することが可能になる。

15 上記本発明の圧力変動防止タンク構造では、呼吸袋取付部は、タンクの天井壁に配置されたマンホールに設けられ、連通孔が、マンホールに設けられた孔によって構成される。

マンホールはタンク壁を構成する他の部分と分離されているので、連通孔を含む呼吸袋取付部を手軽に設けることができる。呼吸袋は基本的に呼吸袋取付部で支持されるが、呼吸袋は軽いので、マンホールの部分で呼吸袋を吊り下げ支持することができる。

20 上記本発明の圧力変動防止タンク構造では、気相部の気体をタンク内部から外部に向かう方向にのみ通過させ、タンクの外部に存在する外部気体を気相部に向かう方向に通過させない隔壁が配置された、ガス排出弁をさらに備えている。

25 上記ガス排出弁により、正圧が許容限を超えて増大しようとするとき、気相部のガスを外部に排出して正圧の上昇を抑制することができる。このガス排出に際しては、外部の気体が気相部に侵入して電解液に接触することがないので、例えばレドックスフロー型2次電池の運転に支障をきたすことがない。したがって、呼吸袋が完全に収縮しても正圧の上昇を抑制できないときは、このガス排出弁を作動させることにより、気相部の圧力上昇を抑制することができる。この場合、

呼吸袋は負圧の発生防止に有効に対処することができる。

呼吸袋を収縮した状態で取り付け、それ以上の圧力に上昇する場合には、上記のガス排出弁を作動させ、負圧発生時には呼吸袋を作動させて役割分担をさせることが望ましい。この場合、呼吸袋の体積変化を負圧発生防止にのみ利用することにより、同じ呼吸袋の体積変化であっても、より大きな温度降下 ΔT に対処することができる。

本発明の電解液循環型2次電池では、上記本発明のいずれかの圧力変動防止タンク構造を有するタンク内に、充放電反応に用いられる電解液を貯蔵する。

上記電解液や大気温度変動に応じて生じる圧力変動を上記呼吸袋によって防止することにより、電解液循環型2次電池のタンクを簡易な構造とすることができる。すなわち、小型化、材料コストおよび施工コストの低減、軽量化等をはかることができる。

本発明のレドックスフロー型2次電池では、上記本発明のいずれかの圧力変動防止タンク構造を有するタンク内に、レドックスフロー型の充放電反応を行う電解液を貯蔵する。

上記構成により、上記タンクを含むレドックスフロー型2次電池を使用する工場等に設置して、安価なシステムとして普及をはかることができる。これら設置場所では、既設の建造物の中に上記タンク等を建造するので、スペース、地盤強度、施工コスト等の点で、圧力変動に耐えることができる耐酸ライニング等を実施した鋼鉄製のタンク等を建造することは困難な場合が多い。このような場合に、上記圧力変動防止タンク構造を有するタンクを備えたレドックスフロー型2次電池を用いることにより、既設の建造物に対応して柔軟に、上記レドックスフロー型2次電池システムを設置することが可能になる。

本願発明の、上記した、および上記した以外の目的、特徴、局面および効果は、添付した図面を参照して後述する本願発明の詳細な説明から明らかとなるであろう。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施の形態1における圧力変動防止タンク構造を適用したレ

ドックスフロー型 2 次電池の概要を示す図である。

図 2 は、図 1 の呼吸袋を示す図である。

図 3 は、図 2 の呼吸袋の A 部拡大図である。

5 図 4 は、実施の形態 1 において、タンク内圧が高い場合の呼吸袋の状態を示す図である。

図 5 は、実施の形態 1 において、タンク内圧が低い場合の呼吸袋の状態を示す図である。

図 6 は、実施の形態 1 において、タンクにさらに取り付けるガス排出弁の構造を示す図である。

10 図 7 は、本発明の実施の形態 2 の圧力変動防止タンク構造を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

次に図面を用いて本発明の実施の形態について説明する。

(実施の形態 1)

15 まず、本発明の圧力変動防止タンク構造をレドックスフロー型 2 次電池に適用した実施の形態 1 について説明する。図 1 において、レドックスフロー型 2 次電池の電池セル 7 の正極セル 7 a には正極液 4 a が循環流通し、負極セル 7 b には負極液 4 b が循環流通する。正極液 4 a および負極液 4 b の循環流通には、それぞれ正極液ポンプ 6 a および負極液ポンプ 6 b が使用される。本発明の圧力変動防止タンク構造は、正極液および負極液の区別なく、どちらの電解液タンクにも使用されるので、以後の説明では、正極液および負極液の区別をせずに、両者を含む電解液として説明する。電解液タンクは正極液タンクおよび負極液タンクともポリエチレンタンクである。なお、正極液は 4 価と 5 価のバナジウムイオンを含む硫酸であり、負極液は 2 価と 3 価のバナジウムイオンを含む硫酸である。

25 電解液タンクには、その気相部 2 に呼吸袋 3 が天井壁 8 から吊り下げられている。呼吸袋 3 は、図 2 および図 2 の A 部拡大図である図 3 に示すように、アルミ箔 1 1 とフィルム状樹脂 1 2 とからなる複合材で構成されている。アルミ箔とフィルム状樹脂とは、蒸着等により結合していてもよいが、厚さが厚くなると剛性が増して、伸縮自在性が低下するので、接着が呼吸袋の口の部分だけにして、分

離させておいてもよい。伸縮自在性、すなわち圧力に対する応答性としては、つぎのような性能が要求される。例えば、レドックスフロー型2次電池が放電状態から充電を完了するまで、電解液の液温は吸熱反応により3℃程度低下する。例えば、15 m³の気相部に1.5 m³の呼吸袋を取り付けた場合、1時間で満充電させた場合、1分間に0.00252.5リットル)の割合で呼吸袋が膨張する必要があるので、0.0015 m³/(m³・min)以上は体積変化できる伸縮自在性を有することが望ましい。

アルミ箔は空気遮断性に優れ、フィルム状樹脂は耐酸性に優れている。空気透過率が90 cc/(m²・24h・atm)を超えると、電解液中の2価のバナジウムイオンは酸素によって酸化され、3価のバナジウムイオンとなり、正常な運転に支障をきたすようになる。したがって、上記の空気遮断性は、空気透過率90 cc/(m²・24h・atm)以下であることが望ましいが、アルミ箔を用いることによりクリアすることができる。呼吸袋の口の部分には、アルミ箔とフィルム状樹脂を束ね、天井壁の連通孔に連通するように溶接できるフランジ部13が設けられている。

次に、呼吸袋の機能について説明する。タンク内圧、すなわち気相部の圧力が増大するとき、図4に示すように、呼吸袋は収縮する。このため、タンク内圧が増大するとき、気相部の体積は呼吸袋の容積によって減じられる部分は少なくなる。このため、タンク内圧の増大は、上記気相部の体積の実質的増大によりキャンセルされ、内圧増大は防止される。一方、タンク内圧が減少するとき、図5に示すように、呼吸袋は膨張し、気相部の体積は呼吸袋の容積によって大きく減じられる。このため、内圧減少は気相部の体積の減少によりキャンセルされ、内圧減少は防止される。

圧力P、圧力変動 ΔP 、気相部体積V、気相部の体積変動 ΔV 、温度T、温度変化 ΔT 、気相部のガスのモル数n、ガス定数Rとするとき、 $PV = nRT$ が成り立つ。ガスの出入りが無いとして、この式の対数微分をとると、 $(\Delta P/P) + (\Delta V/V) = (\Delta T/T)$ が成立する。いま、温度変動が生じるとき、圧力変動 ΔP を生じさせないようにする体積変動を求める。上記の式で $\Delta P = 0$ とおくと、 $(\Delta V/V) = (\Delta T/T)$ が成立する。上記のレドックスフロー型2次電池

の電解液の場合、運転時の最高温度42℃、不使用時の最低温度10℃であり、温度変化32℃なので、 $T = 273 + 42 = 315$ (K)、 $\Delta T = 32$ (K)であり、 $(\Delta V/V) = (\Delta T/T) \approx 0.1$ と見積もることができる。すなわち、気相部の体積Vが1.5m³の電解液タンクの場合、1.5m³程度の体積変化 ΔV が可能な呼吸袋を取り付けることになる。

上記のように、本発明の圧力変動防止タンク構造では、呼吸袋は、気相部の温度変化にともなうタンク内の気相部の圧力変動を防止して一定圧になるように、実質的に、気相部の温度降下時に膨らみ、昇温時に収縮する。すなわち、空気との接触を嫌い密閉構造としたタンクにおいても、温度変動に応じて、呼吸袋が気相部の体積調整を行うので、圧力変動が生じることがない。このため、上記密閉タンクは圧力変動対策、とくに負圧対策を設ける必要がなくなる。この結果、簡易なポリエチレンタンク等を用いることにより、電解液流通型2次電池、とくにレドックスフロー型2次電池を形成することができるので、装置全体が安価になり、例えばレドックスフロー型2次電池の普及に寄与することができる。

なお、上記圧力変動防止タンク構造は、図6に示す外部にのみガスを排出するガス排出弁を備えていてもよい。このガス排出弁30は、タンク1に連通する配管部31に連続して配管部の全断面に撥水性多孔質膜33が配置されている。この撥水性多孔質膜33は上方に貯められた水34を通さず、タンクの気相部の気体のみを上方の水34に向かって通過させる。また、上記水34の表面には、不揮発性パラフィン層35が水面全体を覆うように配置される。この不揮発性パラフィン層は、それ自身、蒸発しないので、水も蒸発させずメンテナンスが不用となる。

上記のガス排出弁30を備えることにより、タンクにおいて正圧が上昇して呼吸袋の収縮では対処することができない場合でも、タンク内のガスのみを外部に放出することにより、圧力変動を防止することができる。ただし、上記のガス排出弁30は正圧の上昇を抑える場合には有効であるが、負圧の発生防止には効果がない。負圧の発生防止には、呼吸袋が有効に作動することができる。したがって、呼吸袋を収縮した状態で取り付け、それ以上の圧力に上昇する場合には、上記のガス排出弁を作動させ、負圧発生時には呼吸袋を作動させて役割分担をさせ

ることが望ましい。この場合、呼吸袋の体積変化を負圧発生防止にのみ利用することにより、同じ呼吸袋の体積変化であっても、より大きな温度降下 ΔT に対処することができる。

(実施の形態2)

- 5 図7は、本発明の実施の形態2における圧力変動防止タンク構造を示す図である。1つのポリエチレンタンク1に2つの呼吸袋3が取り付けられている。上記マンホール21にはバルブ23が付いた通気孔22が設けられ、呼吸袋のフランジ部13は溶接によってマンホール21に取り付けられ、通気孔22を介して外気と連通している。
- 10 実施の形態1に示したように、気相部体積 1.5 m^3 の場合、温度変化 $\Delta T = 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程度の場合、体積変化 ΔV は10%程度、すなわち 1.5 m^3 程度必要である。体積 1 m^3 程度の呼吸袋を図3に示す3層の複合材で構成する場合、重量は 5 kg 以下となる。この重量はマンホール21に余裕をもって取り付けることができる重量である。図7に示すように、呼吸袋を2つ設けることにより、気相部の体積の10%程度の体積変化を確保することができる。温度変化の大きさに応じて、この呼吸袋の数を増減させることは自由である。また、図6に示したガス排出弁を備えて、呼吸袋をもっぱら負圧発生防止のために作動させることも自由である。この場合には、同じ呼吸袋の体積増大で、より大きな温度変化に対応して負圧発生を防止することが可能となる。
- 20 上記において、本発明の実施の形態について説明を行ったが、上記に開示された本発明の実施の形態は、あくまで例示であって、本発明の範囲はこれら発明の実施の形態に限定されない。本発明の範囲は、特許請求の範囲の記載によって示され、さらに特許請求の範囲の記載と均等の意味および範囲内でのすべての変更を含むものである。

請求の範囲

1. 循環して使用される電解液（4 a, 4 b）が貯留されるタンク（1）の圧力変動防止構造であって、
 - 5 前記タンクの気相部に配置され、外気と連通して膨張・収縮する呼吸袋（3）と、前記呼吸袋が外気と連通するための連通孔（1 8）を含み、前記呼吸袋をタンクに取り付ける呼吸袋取付部（2 1）とを備え、
前記呼吸袋は、空気遮断性、耐酸性および伸縮自在性を備える、圧力変動防止タンク構造。
 - 10 2. 前記タンク（1）が実質的に有機樹脂で構成されている、請求項 1 に記載の圧力変動防止タンク構造。
 3. 前記呼吸袋が、金属膜（1 1）とその金属膜の外方に位置するフィルム状樹脂（1 2）とから構成される、請求項 1 に記載の圧力変動防止タンク構造。
 4. 前記呼吸袋はフランジ部（1 3）を備え、前記フランジ部は前記呼吸袋取付部
15 （2 1）に接合されている、請求項 1 に記載の圧力変動防止タンク構造。
 5. 前記呼吸袋取付部は、前記タンクの天井壁に配置されたマンホール（2 1）に設けられ、前記連通孔（1 8）が、前記マンホールに設けられた孔によって構成される、請求項 1 に記載の圧力変動防止タンク構造。
 6. 前記呼吸袋取付部は、前記タンクの天井壁に配置されたマンホール（2 1）に
20 設けられ、前記連通孔（1 8）が、前記マンホールに設けられた孔によって構成される、請求項 2 に記載の圧力変動防止タンク構造。
 7. 前記呼吸袋取付部は、前記タンクの天井壁に配置されたマンホール（2 1）に設けられ、前記連通孔（1 8）が、前記マンホールに設けられた孔によって構成される、請求項 4 に記載の圧力変動防止タンク構造。
 - 25 8. 前記気相部の気体を前記タンク内部から外部に向かう方向にのみ通過させ、前記タンクの外部に存在する外部気体を前記気相部に向かう方向に通過させない隔壁（3 3）が配置された、ガス排出弁（3 0）をさらに備える、請求項 1 に記載の圧力変動防止タンク構造。
 9. 請求項 1 に記載の圧力変動防止タンク構造を有するタンク内に充放電反応に

用いられる電解液を貯蔵する、電解液循環型 2 次電池。

10. 請求項 1 に記載の圧力変動防止タンク構造を有するタンク内に充放電反応を行う電解液を貯蔵する、レドックスフロー型 2 次電池。

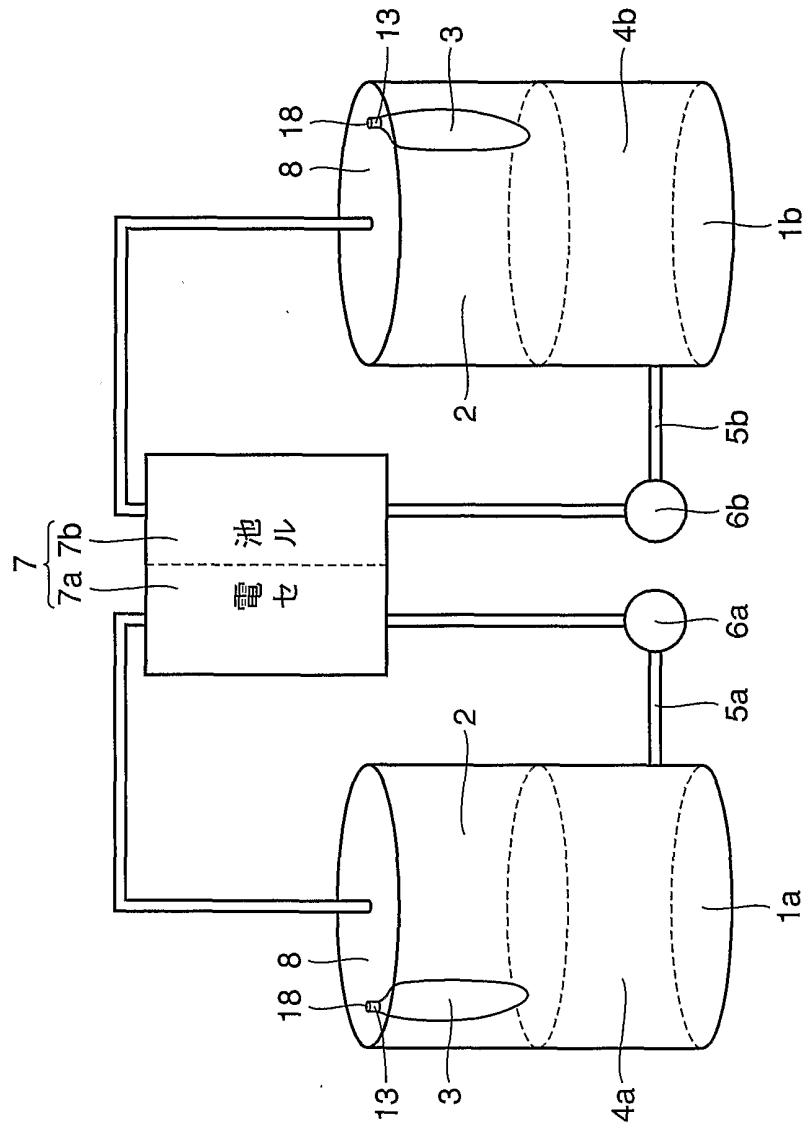


FIG.1

FIG.2

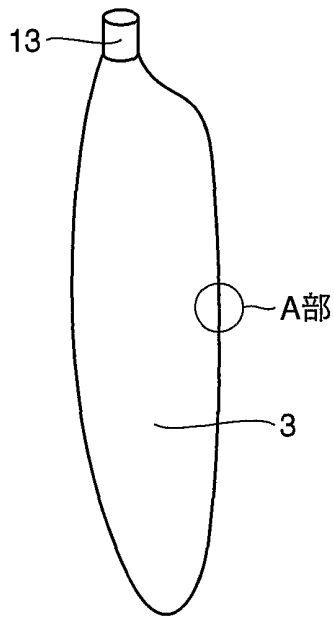


FIG.3

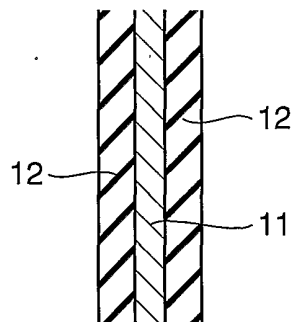
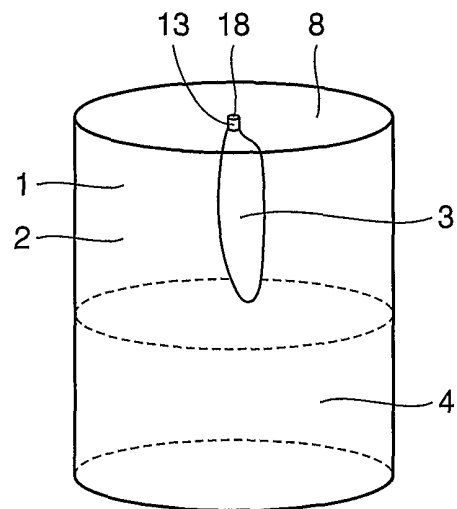
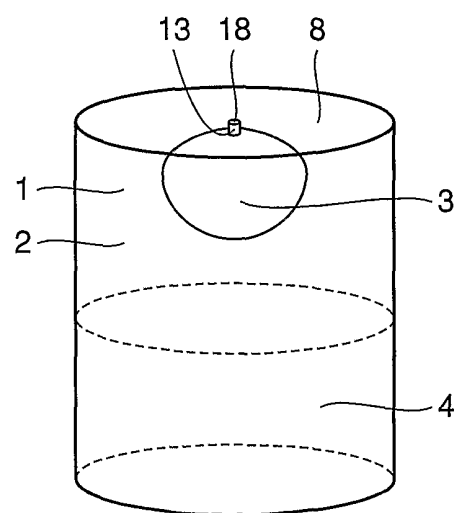


FIG.4



タンク内圧：高

FIG.5



タンク内圧：低

FIG.6

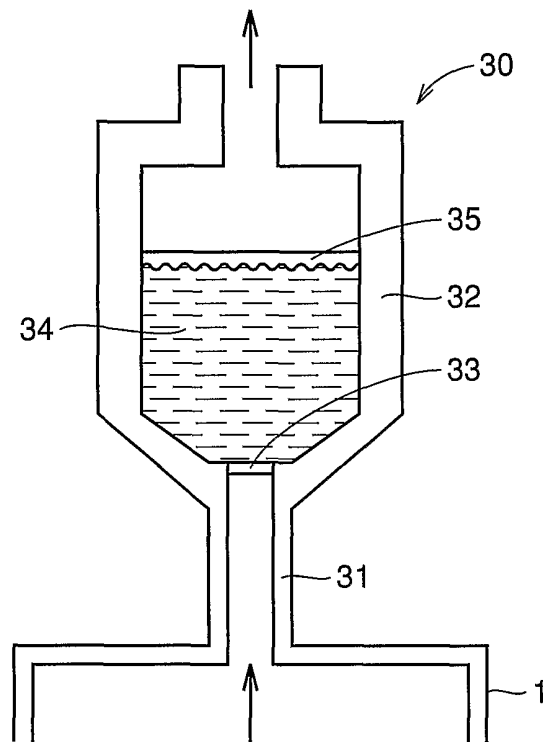
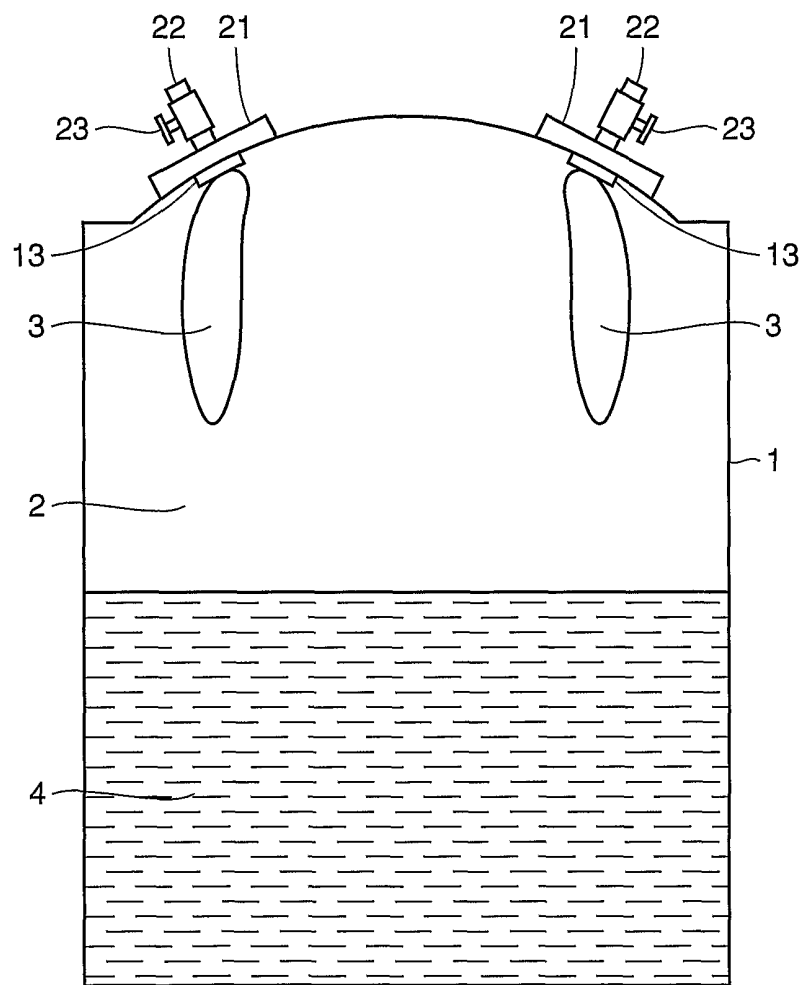


FIG.7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09460

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ H01M 8/18, H01M8/20		
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 ⁷ H01M 8/18, H01M8/20		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 62-229665 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 08 October, 1987 (08.10.1987) (Family: none)	1~10
A	JP 62-31371 U (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 25 February, 1987 (25.02.1987) (Family: none)	1~10
A	JP 2000-21433 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 21 January, 2000 (21.01.2000) (Family: none)	1~10
A	JP 2000-12065 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 14 January, 2000 (14.01.2000) (Family: none)	1~10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 document 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 23 January, 2002 (23.01.02)		Date of mailing of the international search report 05 February, 2002 (05.02.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 8/18, H01M8/20

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. Cl⁷ H01M 8/18, H01M8/20

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 1926-1996年
- 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
- 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
- 日本国実用新案登録公報 1996-2002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 請求の範囲の番号
A	JP 62-229665 A (住友電気工業株式会社) 1987. 10. 08, (ファミリーなし)	1~10
A	JP 62-31371 U (住友電気工業株式会社) 1987. 02. 25, (ファミリーなし)	1~10
A	JP 2000-21433 A (住友電気工業株式会社) 2000. 01. 21, (ファミリーなし)	1~10
A	JP 2000-12065 A (住友電気工業株式会社) 2000. 01. 14, (ファミリーなし)	1~10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「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

23. 01. 02

国際調査報告の発送日

05.02.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
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)
高木 康晴



4 X 9 2 7 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3477