

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7249847号
(P7249847)

(45)発行日 令和5年3月31日(2023.3.31)

(24)登録日 令和5年3月23日(2023.3.23)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 8/18 (2006.01)

H 0 1 M 8/18

H 0 1 M 8/04 (2016.01)

H 0 1 M 8/04

J

H 0 1 M 8/02 (2016.01)

H 0 1 M 8/04

N

H 0 1 M 8/02

請求項の数 11 (全13頁)

(21)出願番号 特願2019-64618(P2019-64618)
(22)出願日 平成31年3月28日(2019.3.28)
(65)公開番号 特開2020-166977(P2020-166977
A)
(43)公開日 令和2年10月8日(2020.10.8)
審査請求日 令和4年2月28日(2022.2.28)

(73)特許権者 000006208
三菱重工業株式会社
東京都千代田区丸の内三丁目2番3号
(74)代理人 110002147
弁理士法人酒井国際特許事務所
(72)発明者 木薮 敏康
東京都千代田区丸の内三丁目2番3号
三菱重工業株式会社内
(72)発明者 野口 良典
東京都千代田区丸の内三丁目2番3号
三菱重工業株式会社内
(72)発明者 渡辺 郁美
東京都千代田区丸の内三丁目2番3号
三菱重工業株式会社内
(72)発明者 平山 航一郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 レドックスフロー電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

隔膜で2つの部屋を分離するセルと、
前記セルの一方の部屋に配置された正極と、
前記セルの他方の部屋に配置された負極と、
前記セルの一方の部屋に正極液を循環させる正極循環手段と、
前記セルの他方の部屋に負極液を循環させる負極循環手段と、を含み、
前記正極液は、正極活物質と、第1メディエータと、反応が生じる電位が前記第1メディエータと少なくとも接する第2メディエータと、を含むレドックスフロー電池。

【請求項2】

前記正極活物質は、有効反応電位差が3.0V以上4.3V以下である請求項1に記載のレドックスフロー電池。

【請求項3】

前記正極活物質は、NCAであり、
前記第1メディエータは、テトラチアフルバレン誘導体であり、
前記第2メディエータは、キノン誘導体である請求項1または請求項2に記載のレドックスフロー電池。

【請求項4】

前記正極液は、溶媒が前記正極活物質に対して、電位窓を有する材料である請求項1から請求項3のいずれか一項に記載のレドックスフロー電池。

【請求項 5】

前記隔膜は、陽イオン交換膜であり、

前記負極循環手段は、前記セルの他方の部屋に接続された循環経路と、前記循環経路と接続し、前記負極液を貯留するタンクと、を含み、

前記負極液は、鉄がイオン化する負極活物質と、メディエータと、を含む請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のレドックスフロー電池。

【請求項 6】

前記タンクは、前記負極活物質の固体を前記タンク内に保持する保持機構を備える請求項 5 に記載のレドックスフロー電池。

【請求項 7】

前記負極循環手段は、前記負極活物質のイオン化可能な鉄の量が充放電容量よりも多い請求項 5 または 6 に記載のレドックスフロー電池。

【請求項 8】

前記負極循環手段は、前記負極活物質のイオン化可能な鉄の量が充放電容量と一致し、充電量を充放電容量未満で充放電を制御する請求項 5 または 6 に記載のレドックスフロー電池。

【請求項 9】

前記負極循環手段は、溶媒が、鉄イオンの溶解しない液体である請求項 5 に記載のレドックスフロー電池。

【請求項 10】

前記隔膜は、陽イオン交換膜であり、

前記正極循環手段及び前記負極循環手段の少なくとも一方は、鉄がイオン化する活物質を用い、前記セルの他方の部屋に接続された循環経路と、前記循環経路と接続し、前記負極液を貯留するタンクと、前記活物質の析出物を捕集し、イオン化させる処理装置と、を含む請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のレドックスフロー電池。

【請求項 11】

前記隔膜は、陽イオン交換膜であり、

前記正極循環手段は、硫黄を含有する正極活物質を含み、前記セルの他方の部屋に接続された循環経路と、前記循環経路と接続し、前記負極液を貯留するタンクと、前記活物質の析出物を捕集し、析出物と硫黄を反応させる処理装置と、を含む請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のレドックスフロー電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、レドックスフロー電池に関する。

【背景技術】

【0002】

蓄電池としては、陰極、陽極のそれぞれに液体電極を貯留するタンクを設け、セルに供給する液体電極を循環させるレドックスフロー電池がある。特許文献 1 には、陽極部分、陰極部分、2つの部分を分けるセパレータ、及び電気活性物質、電気活性イオン、電解液、及びレドックスメディエータを包含しているエネルギー貯蔵器を含んでいる。貯蔵器は、エネルギー貯蔵器から陽極部分又は陰極部分へ電解液を循環させる 1 対の排出／流入口を介して陽極部分又は陰極部分の何れかと接続する構造が記載されている。

【0003】

特許文献 2 には、液体電極として鉄イオンを用いる構造が記載されている。特許文献 2 には、正極と、負極と、カソライトと正極を収容する正の区画室と、アノライトと負極を収容する負の区画室と、正の区画室と負の区画室を分離し、かつカソライトおよびアノライトの双方に接触し、これらの間にイオン伝導を与えるイオン伝導性の分離部材とを備え、カソライトは 2 価および／または 3 価の鉄イオンを含み、かつ正極に接触しており、アノライトは 2 価の鉄イオンを含み、かつ負極および該負極に電析している鉄に接触してお

10

20

30

40

50

り、アノライトおよびカソライトのpHは、2から12の範囲内にされていることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特表2014-524124号公報

特開2000-100460号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

近年では、より効率よく、長期間使用することができるレドックスフロー電池が求められている。

【0006】

本発明は上述した課題を解決するものであり、より効率よく、長期間使用することができるレドックスフロー電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上述の目的を達成するために、本発明の一態様に係るレドックスフロー電池は、隔膜で2つの部屋を分離するセルと、前記セルの一方の部屋に配置された正極と、前記セルの他方の部屋に配置された負極と、前記セルの一方の部屋に正極液を循環させる正極循環手段と、前記セルの他方の部屋に負極液を循環させる負極循環手段と、を含み、前記正極液は、正前記正極液は、正極活物質と、第1メディエータと、反応が生じる電位が前記第1メディエータと少なくとも接する第2メディエータと、を含む。

【0008】

前記正極活物質は、有効反応電位差が3.0V以上4.3V以下であることが好ましい。

【0009】

前記正極活物質は、NCAであり、前記第1メディエータは、テトラチアフルバレン誘導体であり、前記第2メディエータは、キノン誘導体であることが好ましい。

【0010】

前記正極液は、溶媒が前記正極活物質に対して、電位窓を有する材料であることが好ましい。

【0011】

上述の目的を達成するために、本発明の一態様に係るレドックスフロー電池は、陽イオン交換膜で2つの部屋を分離するセルと、前記セルの一方の部屋に配置された正極と、前記セルの他方の部屋に配置された負極と、前記セルの一方の部屋に正極液を循環させる正極循環手段と、前記セルの他方の部屋に負極液を循環させる負極循環手段と、を含み、前記負極循環手段は、前記セルの他方の部屋に接続された循環経路と、前記循環経路と接続し、前記負極液を貯留するタンクと、を含み、前記負極液は、鉄がイオン化する負極活物質と、メディエータと、を含む。

【0012】

前記タンクは、前記負極活物質の固体を前記タンク内に保持する保持機構を備えることが好ましい。

【0013】

前記負極循環手段は、前記負極活物質のイオン化可能な鉄の量が充放電容量よりも多いことが好ましい。

【0014】

前記負極循環手段は、前記負極活物質のイオン化可能な鉄の量が充放電容量と一致し、充電量を充放電容量未満で充放電を制御することが好ましい。

【0015】

前記負極循環手段は、溶媒が、鉄イオンの溶解しない液体であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0016】

上述の目的を達成するために、本発明の一態様に係るレドックスフロー電池は、陽イオン交換膜で2つの部屋を分離するセルと、前記セルの一方の部屋に配置された正極と、前記セルの他方の部屋に配置された負極と、前記セルの一方の部屋に正極液を循環させる正極循環手段と、前記セルの他方の部屋に負極液を循環させる負極循環手段と、を含み、前記正極循環手段及び前記負極循環手段の少なくとも一方は、鉄がイオン化する活物質を用い、前記セルの他方の部屋に接続された循環経路と、前記循環経路と接続し、前記負極液を貯留するタンクと、前記活物質の析出物を捕集し、イオン化させる処理装置と、を含む。

【0017】

上述の目的を達成するために、本発明の一態様に係るレドックスフロー電池は、陽イオン交換膜で2つの部屋を分離するセルと、前記セルの一方の部屋に配置された正極と、前記セルの他方の部屋に配置された負極と、前記セルの一方の部屋に正極液を循環させる正極循環手段と、前記セルの他方の部屋に負極液を循環させる負極循環手段と、を含み、前記正極循環手段は、硫黄を含有する正極活物質を用い、前記セルの他方の部屋に接続された循環経路と、前記循環経路と接続し、前記負極液を貯留するタンクと、前記活物質の析出物を捕集し、析出物と硫黄を反応させる処理装置と、を含む。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】図1は、本発明の実施形態に係るレドックスフロー電池を含む電力システムの概略構成を示す模式図である。

【図2】図2は、正極活物質の容量と電位との関係を示すグラフである。

【図3】図3は、メディエータと活物質との関係を示すグラフである。

【図4】図4は、負極循環機構のタンクの一例を示す模式図である。

【図5】図5は、負極循環機構のタンクの一例を示す模式図である。

【図6】図6は、負極循環機構のタンクの一例を示す模式図である。

【図7】図7は、正極循環機構の一例を示す模式図である。

【図8】図8は、正極循環機構の一例を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下に、本発明に係る実施形態を図面に基づいて詳細に説明する。なお、この実施形態によりこの発明が限定されるものではない。また、下記実施形態における構成要素には、当業者が置換可能かつ容易なもの、あるいは実質的に同一のものが含まれる。

【0020】

【第1実施形態】

図1は、本発明の実施形態に係るレドックスフロー電池を含む電力システムの概略構成を示す模式図である。

【0021】

本実施形態の電力システム1は、レドックスフロー電池10と、系統配線12と、発電装置14と、負荷装置16と、を含む。レドックスフロー電池10については、後述する。系統配線12は、レドックスフロー電池10と、発電装置14と、負荷装置16とを接続し、電力の送配電をしている。発電装置14は、系統配線12に接続されている。発電装置14は、電力を発生する装置であり、系統配線12に電力を供給する。負荷装置16は、系統配線12に接続されている。負荷装置16は、系統配線12に供給される電力を消費する。

【0022】

レドックスフロー電池10は、系統配線12に接続された、二次電池であり、充電と放電を行う。レドックスフロー電池10は、セル20と、負極循環機構22と、正極循環機構24と、AC/DCコンバータ26と、を有する。

【0023】

セル20は、負極30と、隔膜32と、正極34と、を有する。セル20は、隔膜32

10

20

30

40

50

を介して、電子が移動可能な状態で２つの部屋に分かれている。セル２０は、一方の部屋に負極３０が配置され、他方の部屋に正極３４が配置されている。セル２０のそれぞれの部屋には、電解液（負極液、正極液）が循環される。

【００２４】

ここで、負極３０、正極３４としては、グラファイト、ガラス質カーボン、導電性ダイヤモンド、カーボンファイバからなる不織布等の種々の導体を用いることができる。また、隔膜３２としては、多孔質膜、陽イオン交換膜、固体電解質膜（ LiSiCON ）等を用いることができる。

【００２５】

負極循環機構２２は、セル２０に負極液を循環させる機構である。負極循環機構２２は、タンク４０と、循環経路４２と、ポンプ４４と、を有する。タンク４０は、負極液を貯留する。循環経路４２は、タンク４０と、セル２０の負極３０が配置されている領域との間で負極液を循環させる経路である。ポンプ４４は、循環経路４２に設置され、循環経路４２と、タンク４０と、セル２０の負極３０が配置されている領域とで形成される閉ループの経路で負極液を所定の方向に循環させる。

【００２６】

正極循環機構２４は、セル２０に正極液を循環させる機構である。正極循環機構２４は、タンク５０と、循環経路５２と、ポンプ５４と、を有する。タンク５０は、正極液を貯留する。循環経路５２は、タンク５０と、セル２０の正極３２が配置されている領域との間で正極液を循環させる経路である。ポンプ５４は、循環経路５２に設置され、循環経路５２と、タンク５０と、セル２０の正極３４が配置されている領域とで形成される閉ループの経路で正極液を所定の方向に循環させる。

【００２７】

AC/DC コンバータ２６は、直流と交流とを変換する。 AC/DC コンバータ２６は、系統配線１２から供給される交流電力を直流電力に変換して、セル２０に供給する。 AC/DC コンバータ２６は、セル２０から供給される直流電力を交流電力に変換して、系統配線１２に供給する。

【００２８】

レドックスフロー電池１０は、以上のような構成であり、充電時は、発電装置１４から供給される電力が AC/DC コンバータ２６で直流電力に変換され、セル２０に配置された正極３４、負極３０に電流が流れ、正極液から正極３４に電子が供給され、負極３０から負極液に電子が供給される。これにより、レドックスフロー電池１０の正極液に電荷が蓄積され、充電される。

【００２９】

放電時は、負極液から負極３０に電子が供給され、正極３４から正極液に電子が供給され、正極３４と負極３０に接続している AC/DC コンバータ２６に直流電流が供給される。 AC/DC コンバータ２６は、供給された直流を交流に変換して、系統配線１２を介して、負荷装置１６に電流を供給する。これにより、レドックスフロー電池１０に蓄積された電荷が放出され、放電される。

【００３０】

レドックスフロー電池１０は、正極液、負極液に含まれる活物質を酸化還元させることで、電力を貯蔵することができる。また、レドックスフロー電池１０は、タンクを備えることで、タンクに貯留されている正極液、負極液にも電力を貯蔵することができる。

【００３１】

ここで、本実施形態のレドックスフロー電池１０は、正極液が、正極活物質として、 $\text{NCA}(\text{NiCoO}_2)$ を含み、メディエータ（Redox mediator 酸化還元媒体）として、テトラチアフルバレン誘導体と、キノン誘導体とを含む。また、正極液は、溶媒として、アセトニトリル（ MeCN ）、テトラヒドロフラン（ THF ）、プロピレンカーボネート（ PC ）などを用いることができる。溶媒は、活物質に対して十分な電位窓を持つ有機溶媒である。つまり、活物質が反応する電位で反応性が低く、充放電で生じる電位差の範

10

20

30

40

50

図内では反応が生じない特性の材料である。つまり、正極液は、溶媒が正極活物質に対して、電位窓を有する材料であることが好ましい。これにより、溶媒で反応が生じ、エネルギー損失が生じることを抑制できる。

【0032】

図2は、正極活物質の容量と電位との関係を示すグラフである。図3は、メディエータと活物質との関係を示すグラフである。図2は、横軸が容量 (Capacity) [mAh/g] であり、縦軸が電圧 [V] である。図3は、横軸がメディエータ反応電位 [V] であり、縦軸が活物質反応電位 [V] である。図2及び図3に示すように、本実施形態の2つのメディエータのうち一方のテトラチアフルバレン誘導体は、範囲70に反応電位があり、他方のキノン誘導体は、範囲72に反応電位がある。また、正極活物質であるNCA (NiCoO₂) は、範囲70及び範囲72の双方と重なる範囲に反応電位がある。また、範囲70と範囲72は一部が重なる。つまり、範囲70は、反応電位の上限が、範囲72の反応電位の上限よりも高く、下限が範囲72の反応電位の上限よりも低い。

10

【0033】

レドックスフロー電池10は、本実施形態のように、メディエータを用いることで、電極とメディエータ間での反応、メディエータと活物質間の反応を発生させることができる。また、レドックスフロー電池10は、反応電位が異なり、かつ、一部が重複する複数のメディエータを用いることで、レドックスフロー電池10に貯蔵される電力の容量が変化しても、活物質の容量に対応する反応電位で充電、放電を行うことができる。これにより、正極の活物質として、より容量の大きい物質を用いることができ、レドックスフロー電池10のエネルギー密度をより高くすることができる。

20

【0034】

具体的には、図3に示すようにLFP (LiFePO₄) を活物質として用いる場合は、1つのメディエータの反応電位で、活物質の反応電位を含めることができるが容量に限界がある。これに対して、NCAを用いる場合、1つのメディエータでは、活物質の反応電位が、メディエータの反応電位と異なる範囲となり、メディエータを介する充放電ができなくなる。これに対して、本実施形態は、複数のメディエータを用い、活物質の反応電位を、複数のメディエータの反応電位の範囲に含めることで、活物質に充電している容量が変化しても充放電を行うことが可能となる。これにより、活物質として、容量が大きい、反応電位が変化する活物質を用いることが可能となり、エネルギー密度をより高くすることができる。また、反応電位が広いメディエータを用いた場合、各電位での反応の電位差が大きくなりエネルギーの損失が多くなるが、複数のメディエータを用いることで、反応が生じる際の電位差を小さくすることができ、それぞれの酸化還元反応を効率よく進めることができる。

30

【0035】

ここで、上記実施形態では、正極液の活物質として、NCAを用いたがNCM、LCO、213系等を用いることもできる。極活物質は、有効反応電位差が3.0V以上5.0V以下であることが好ましい。有効反応電位差は、目的とする容量まで充電する場合に生じる電位差であり、材料に異なる値となる。例えば、NCAの場合、180mAh/gまでの反応電位差となる。これにより、容量を大きくすることができる。また、複数のメディエータは、反応電位の範囲の一部がメディエータの反応電位と重なるまたは接する組み合わせとすることで、各容量での反応を好適に行うことができる。メディエータは、2種類に限定されず、3種類以上としてもよい。

40

【0036】

ここで、複数のメディエータは、反応電位の範囲がメディエータの反応電位と接する組み合わせとすることが好ましい。これにより各電位で反応するメディエータを1つのメディエータとすることができ、反応を安定させることができる。

【0037】

[第2実施形態]

第2実施形態は、装置構成は、第1実施形態と同様であるが、負極液の活物質として鉄

50

がイオン化する物質、無機塩、有機配位子を持つ鉄の金属錯体を用いる。この場合、負極液は、メディエータを含み、かつ、溶媒として Fe^{2+} が溶解しない溶媒を用いる。また、活物質は、タンク 40 内に保持する。

【0038】

このように、負極液にメディエータを用いることで、負極とメディエータとで反応させ、メディエータと活物質との間で反応を生じさせることができる。これにより、負極の近傍で活物質が反応することを抑制することができ、電極上に活物質が析出することを抑制することができる。また、溶媒として鉄イオンが析出しない溶媒とすることで、活物質が負極液の循環によって、負極近傍に移動することを抑制できる。

【0039】

これにより、活物質の鉄の反応をタンク 40 内で完結させることができ、負極上にデンドライト状金属が生成されることを抑制できる。また、電極上のデンドライト形成に伴う内部短絡と容量低下を防止することができる。また、活物質として鉄を用いつつ、デンドライトの形成を防止することができる。

【0040】

ここで、第 2 実施形態のようにタンク 40 内に活物質を保持する場合、タンク 40 に活物質保持機構を備えることが好ましい。図 4 から図 6 は、それぞれ負極循環機構のタンクの一例を示す模式図である。

【0041】

図 4 に示すタンク 40 a は、活物質保持機構 102 を有する。活物質保持機構 102 は、タンクに循環液を供給する循環経路の一部の配管 104 である。配管 104 は、タンク 40 a の側面に配置されている。活物質保持機構 102 は、配管 104 を側面に配置することで、タンク 40 a 内を旋回する流れを形成し、固体の活物質が旋回する流れによりタンク 40 a の外周側に保持する。これにより、タンク 40 a から循環経路 42 に活物質が流入することを抑制する。また、タンク 40 a は、セル 20 に向かう負極液が排出される配管をタンク 40 a の上端の中心に配置する。これにより、タンク 40 a の外周側に保持される活物質をより排出されにくくすることができる。

【0042】

図 5 に示すタンク 40 b は、活物質保持機構 102 a を有する。活物質保持機構 102 a は、フィルタ 110 を有する。フィルタ 110 は、タンク 40 b の負極液流れ方向下流側の配管を塞ぐように配置される。フィルタ 110 は、網や膜であり、活物質よりも隙間が小さい構造物であり、溶媒、メディエータを通過させ、活物質を捕集する。これにより、タンク 40 b からセル 20 に向かって移動する活物質をフィルタ 110 で捕集することができる。また、負極循環機構 22 は、矢印 114 に示すように、負極液を逆方向に流し、フィルタを逆洗し、目詰まりを抑制することが好ましい。

【0043】

図 6 に示すタンク 40 c は、活物質保持機構 102 b を有する。活物質保持機構 102 b は、磁石 120 を有する。磁石 120 は、タンク 40 c 内の活物質を捕集する。これにより、タンク 40 c 内の活物質を磁石 120 で捕集することができる。また、磁石 120 を電磁石としてもよい。負極循環機構 22 は、矢印 114 に示すように、磁石 120 の磁化を解除し、負極液を逆方向に流し、磁石 120 に吸着した活物質を一度除去し、再吸着させてもよい。

【0044】

図 4 から図 6 に示すように、活物質保持機構 102、102 a、102 b を設けることで、活物質がセル 20 に流入することを抑制でき、デンドライト形成や、活物質と隔膜との接触による摩耗、活物質と電極の接触による摩耗等を抑制することができる。

【0045】

また、第 2 実施形態のレドックスフロー電池は、負極液に含まれる活物質の量を、電池の充放電の容量よりも多くすることが好ましい。つまり、完全放電時でも Fe^{2+} となっていない Fe が存在するように、負極液に活物質を含むことが好ましい。これにより、例

10

20

30

40

50

例えば、磁石で活物質を保持する場合に、完全放電時でも磁石上に活物質を保持することができる。

【0046】

また、レドックスフロー電池は、負極液中の活物質がFeの状態を維持できる範囲で放電を行うこと、つまり電池のSOCを制御してもよい。これにより、磁石で活物質を保持する場合に、磁石上に活物質を保持することができる。

【0047】

〔第3実施形態〕

また、第2実施形態では、溶媒として、鉄イオンが溶解しない溶媒を用いたが、鉄イオンが溶解する溶媒を用いてもよい。第3実施形態のレドックスフロー電池は、負極液の活物質として鉄がイオン化する物質、無機塩、有機配位子を持つ鉄の金属錯体を用いる。また、負極液は、メディエータを含み、かつ、溶媒として Fe^{2+} が溶解する溶媒を用いる。

【0048】

このように、溶媒として Fe^{2+} が溶解する溶媒を用いる場合でも、負極液にメディエータを含むことで、タンク内に流入し、負極と導通しない活物質、例えば、電極から剥離したデンドライトも、メディエータと反応し、イオン化させることができる。これにより、電池としての容量の低下を抑制することができる。

【0049】

〔第4実施形態〕

第4実施形態のレドックスフロー電池は、正極液、負極液の活物質として鉄がイオン化する物質、無機塩、有機配位子を持つ鉄の金属錯体を用いる。以下、正極液に活物質として鉄がイオン化する物質、無機塩、有機配位子を持つ鉄の金属錯体を用いる場合を説明するが、負極側も同様である。また、正極液は、メディエータを含んでいても含んでいなくてもよい。

【0050】

図7は、正極循環機構の一例を示す模式図である。図7に示すレドックスフロー電池は、正極循環機構24aを備える。正極循環機構24aは、タンク150と、循環経路52と、析出物処理部151と、を有する。なお、正極循環機構24aは、ポンプも備えている。タンク150は、循環経路52と接続している。タンク150は、下部が底部に向かうにしたがって断面積が小さくなる漏斗形状である。タンク150は、内部の析出物が沈殿した場合、漏斗の下部に堆積する。タンク150は、下部に透明部分を設け、析出物の沈殿状態を検出可能にすることが好ましい。

【0051】

析出物処理部151は、反応タンク154と、循環経路156と、充電率検出部158、162と、反応剤投入部160と、を有する。反応タンク154は、タンク150から供給される析出物を含む正極液を貯留する。循環経路156は、タンク150と反応タンク154との間で正極液が循環する経路となる。析出物処理部151は、タンク150の下端から正極液が供給され、反応タンク154で処理した正極液をタンク150に戻す。充電率検出部158は、タンク150に設置されており、タンク150内の正極液の成分を分析して充電率を検出する。充電率検出部158は、EDTA滴定分析計、吸光光度分析計等を用いることができる。反応剤投入部160は、正極液の析出物を再生させる物質を投入する。反応剤としては、pH調整剤や、キレート剤が例示される。充電率検出部162は、反応タンク154に設置されており、タンク150内の正極液の成分を分析して充電率を検出する。充電率検出部162は、EDTA滴定分析計、吸光光度分析計等を用いることができる。

【0052】

析出物処理部151は、タンク150に生じた析出物を、析出物処理部151で反応タンク154に回収し、再生処理を行う。また、反応剤の投入量、反応タンク154への供給量は、充電率検出部158、162の検出結果や、析出物の量の確認結果に基づいて、決定すればよい。

10

20

30

40

50

【0053】

このように、正極循環機構24aは、析出物処理部151を設けることで、タンクに生じる不溶解生成物を再生することができ、正極液の性能を維持することができ、充電のエネルギー密度の低下を抑制することができる。また、充電率検出部158、162の検出結果や、析出物の量の確認結果に基づいて、反応タンク154での反応を制御することで、正極液の状態をより適切に維持することができ、また、レドックスフロー電池の充放電への影響を少なくしつつ、正極材の再生を行うことができる。

【0054】

図8は、正極循環機構の一例を示す模式図である。図8に示すレドックスフロー電池は、正極循環機構24bを備える。正極循環機構24bは、タンク50と、循環経路52と、析出物処理部170と、を有する。なお、正極循環機構24bは、ポンプも備えている。

【0055】

析出物処理部170は、析出物捕集部172と、流路174と、反応タンク176と、充電率検出部178と、を有する。析出物捕集部172は、タンク50の内部に配置されており、タンク50内の析出物を捕集する。析出物捕集部172は、磁石やフィルタ等を有し、タンク50内に浮遊する析出物を捕集する。流路174は、析出物捕集部172と反応タンク176とを接続し、析出物捕集部172で捕集された析出物とともに正極液を反応タンク176に供給し、反応タンク176で処理した正極液をタンク50に供給する。流路174は、液体の供給方向、供給量を調整可能な機構である。反応タンク176は、タンク50から供給される析出物を含む正極液を貯留する。反応タンク176は、供給された正極液に含まれる析出物を再生する再生処理を行う。充電率検出部178は、タンク50に設置されており、タンク50内の正極液の成分を分析して充電率を検出する。充電率検出部178は、EDTA滴定分析計、吸光度分析計等を用いることができる。

【0056】

析出物処理部170は、タンク50内の析出物捕集部172で捕集された析出物とともに正極液を反応タンク176に供給し、反応タンク176で再生処理を行う。析出物処理部170は、反応タンク176で再生した正極液を、流路174でタンク50に戻す。反応剤の投入量、反応タンク176への供給量は、充電率検出部178の検出結果や、析出物の量の確認結果に基づいて、決定すればよい。

【0057】

このように、正極循環機構24bは、析出物処理部170を設けることで、タンク50に浮遊する不溶解生成物を再生することができ、正極液の性能を維持することができ、充電のエネルギー密度の低下を抑制することができる。また、充電率検出部178の検出結果や、析出物の量の確認結果に基づいて、反応タンク176での反応を制御することで、正極液の状態をより適切に維持することができ、また、レドックスフロー電池の充放電への影響を少なくしつつ、正極材の再生を行うことができる。また、正極循環機構は、析出物処理部151、170の両方を備えていてもよい。

【0058】

[第5実施形態]

第4実施形態のレドックスフロー電池は、正極液、負極液の活物質として鉄がイオン化する物質、無機塩、有機配位子を持つ鉄の金属錯体を用いた場合とした。これに対して、第5実施形態のレドックスフロー電池は、正極に硫黄(S)系の材料を用い、正極材として、リチウムがイオン化する物質、無機塩、有機配位子を持つ金属錯体を用いた場合である。負極液の材料は特に限定されない。また、正極液は、メディエータを含んでいても含まなくてもよい。

【0059】

第5実施形態のように、正極に硫黄を含む材料を用いる場合も、上述した図7及び図8のように、析出物処理部151、170を備えることが好ましい。この場合、反応タンク154、176では、析出物である Li_2S と反応剤である S_8 とを反応させ、溶解度の高い Li_2S_x ($2 < x \leq 8$)とする。 Li_2S_x は、元のタンクへ戻す。

【0060】

このように、正極循環機構24aは、正極に硫黄を含む材料を用いる構成の場合も、析出物処理部151を設けることで、タンクに生じる不溶解生成物を再生することができ、正極液の性能を維持することができ、充電のエネルギー密度の低下を抑制することができる。また、充電率検出物158、162の検出結果や、析出物の量の確認結果に基づいて、反応タンク154での反応を制御することで、正極液の状態をより適切に維持することができ、また、レドックスフロー電池の充放電への影響を少なくしつつ、正極材の再生を行うことができる。また、正極循環機構は、析出物処理部151、170の両方を備えていてもよい。

【符号の説明】

10

【0061】

- 1 電力システム
- 10 レドックスフロー電池
- 12 系統配線
- 14 発電装置
- 16 負荷装置
- 20 セル
- 22 負極循環機構
- 24 正極循環機構
- 26 AC／DCコンバータ
- 30 負極
- 32 隔膜
- 34 正極
- 40、50 タンク
- 42、52 循環経路
- 44、54 ポンプ

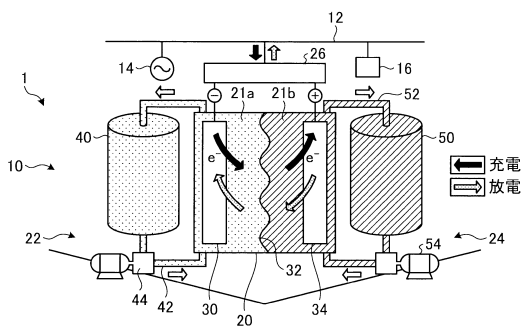
20

30

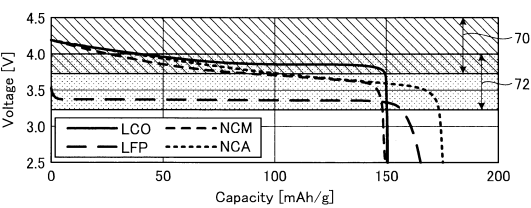
40

50

【図面】
【図 1】

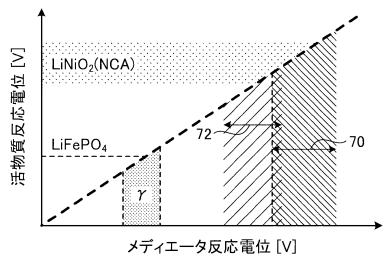


【図 2】

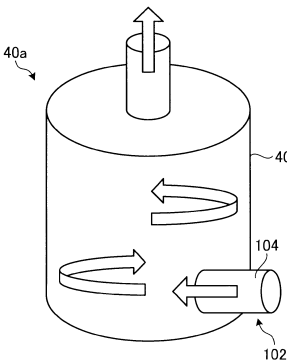


10

【図 3】

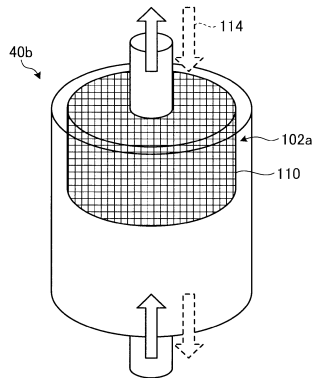


【図 4】

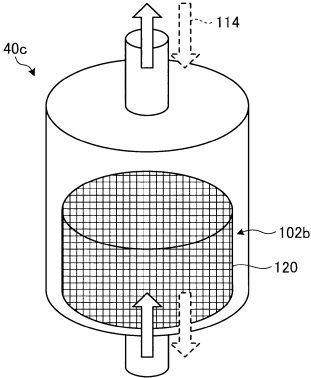


20

【図 5】



【図 6】

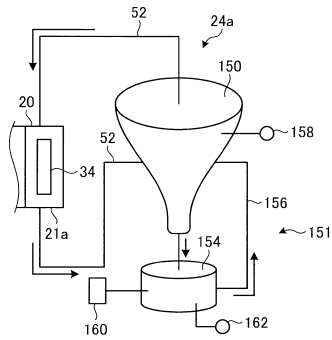


30

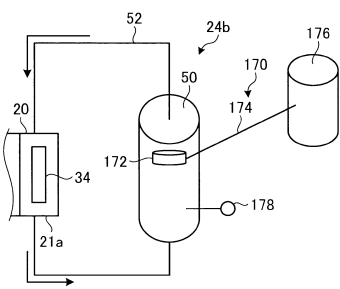
40

50

【図 7】



【図 8】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

東京都千代田区丸の内三丁目２番３号 三菱重工業株式会社内

審査官 守安 太郎

(56)参考文献 国際公開第２０１８／０１６２４９（WO，A１）

特開２０１９－００３８７５（JP，A）

特表２０１４－５２４１２４（JP，A）

特開２０１７－０２７８６８（JP，A）

特開２０１７－０７９１７２（JP，A）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，DB名)

H 0 1 M 8 / 1 8

H 0 1 M 8 / 0 4

H 0 1 M 8 / 0 2