



(21)申請案號：104142092

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 15 日

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

(30)優先權：2014/12/22 日本

2014-259317

(71)申請人：住友電氣工業股份有限公司 (日本) SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.
(JP)

日本

(72)發明人：董雍容 DONG, YONGRONG (CN) ; 宮脇秀旗 MIYAWAKI, HIDEKI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：7 共 94 頁

(54)名稱

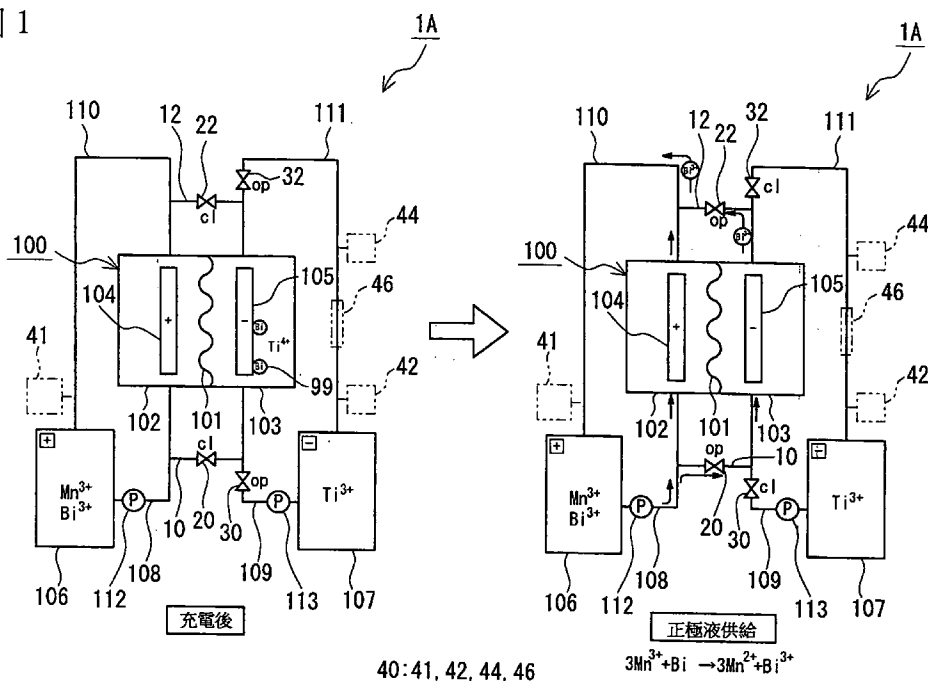
氧化還原液流電池之運作方法以及氧化還原液流電池系統

(57)摘要

一種 RF 電池之運作方法，其係將正極槽內之正極電解液循環供給於正極電極，將負極槽內之負極電解液循環供給於負極電極，來進行充放電之 RF 電池的運作方法，正極電解液含有錳離子與添加金屬離子，負極電解液含有選自鈦離子、釩離子、以及鉻離子中至少一種金屬離子，添加金屬離子係選自鋇離子、錫離子、銻離子、鉛離子、以及鉍離子中至少一種，且包含下述溶解步驟：自前述正極電解液移動至負極電解液之循環路徑的添加金屬離子經還原而成的金屬析出物包含於負極電解液之循環路徑時，將金屬析出物溶解於正極電解液並離子化。

指定代表圖：

圖 1



符號簡單說明：

1A . . . 氧化還原液流電池系統(RF 電池系統)

10 . . . 分支回路管

12 . . . 分支回路管

20、22 . . . 閥

30、32 . . . 閥

40 . . . 檢測部分

41、42 . . . SOC 測定部分

44 . . . 流量計

46 . . . 透明窗部分

99 . . . 金屬析出物

100 . . . 電池單胞

101 . . . 隔膜

- 102 . . . 正極單胞
- 103 . . . 負極單胞
- 104 . . . 正極電極
- 105 . . . 負極電極
- 106 . . . 正極槽
- 107 . . . 負極槽
- 108、109、110、
- 111 . . . 配管
- 112、113 . . . 泵

發明摘要

※申請案號：104142092

※申請日：104 年 12 月 15 日

※IPC 分類：**H01M 8/18** (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

氧化還原液流電池之運作方法以及氧化還原液流電池系統

【中文】

一種 RF 電池之運作方法，其係將正極槽內之正極電解液循環供給於正極電極，將負極槽內之負極電解液循環供給於負極電極，來進行充放電之 RF 電池的運作方法，正極電解液含有錳離子與添加金屬離子，負極電解液含有選自鈦離子、釩離子、以及鉻離子中至少一種金屬離子，添加金屬離子係選自鎘離子、錫離子、銻離子、鉛離子、以及鉍離子中至少一種，且包含下述溶解步驟：自前述正極電解液移動至負極電解液之循環路徑的添加金屬離子經還原而成的金屬析出物包含於負極電解液之循環路徑時，將金屬析出物溶解於正極電解液並離子化。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1A：氧化還原液流電池系統（RF電池系統）

10：分支回路管

12：分支回路管

20、22：閥

30、32：閥

40：檢測部分

41、42：SOC測定部分

44：流量計

46：透明窗部分

99：金屬析出物

100：電池單胞

101：隔膜

102：正極單胞

103：負極單胞

104：正極電極

105：負極電極

106：正極槽

107：負極槽

108、109、110、111：配管

112、113：泵

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

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)

氧化還原液流電池之運作方法以及氧化還原液流電池系統

【技術領域】

[0001] 本發明係關於於正極電解液中使用含錳離子之液體之氧化還原液流電池系統及氧化還原液流電池之運作方法。尤其本發明關於可長期抑制正極電解液中錳氧化物之析出之氧化還原液流電池之運作方法以及氧化還原液流電池系統。

【先前技術】

[0002] 近年來，隨著電力不足之深刻化，以世界規模之風力發電或太陽光發電等之自然能源之急速導入或電力系統之安定化（例如頻率或電壓之維持等）成為課題。作為其對策技術之一，備受矚目的是設置大容量之蓄電池，而實現輸出變動之平順化、剩餘電力之儲存、負荷平準化等。

[0003] 大容量之蓄電池之一有氧化還原液流電池（以下有時稱為 RF 電池）。RF 電池具有（i）百萬瓦特級（MW 級）之大容量化較容易，（ii）長壽命，（iii）可正確監視電池之充電狀態（SOC：State of Charge），

(iv) 可獨立設計電池輸出與電池容量之設計自由度高等特徵，被期待最適合作為電力系統之安定化用途之蓄電池。

[0004] RF 電池係以具備被供給正極電解液之正極電極、被供給負極電解液之負極電極、與介在兩極之電極間之隔膜的電池單胞為主體。代表性而言，係構築具備 RF 電池與用以對 RF 電池循環供給電解液之循環機構之 RF 電池系統。循環機構通常具備有儲存正極電解液之正極槽、儲存負極電解液之負極槽、與分別連接各極之槽與 RF 電池之配管。

[0005] 各極之電解液代表性係利用含有藉由氧化還原使價數產生變化之金屬離子作為活性物質之溶液。代表性的 RF 電池有正極活性物質使用鐵 (Fe) 離子、負極活性物質使用鉻 (Cr) 離子之 Fe-Cr 系 RF 電池，兩極之活性物質使用釩 (V) 離子之 V 系 RF 電池 (專利文獻 1 之說明書段落 0003)。

[0006] 專利文獻 1 揭示於正極活性物質使用錳 (Mn) 離子、於負極活性物質使用鈦 (Ti) 離子等之 Mn-Ti 系 RF 電池。Mn-Ti 系 RF 電池具有可獲得比以往之 V 系 RF 電池更高之電動勢，且正極活性物質之原料較便宜等之優點。又，專利文獻 1 中揭示藉由於正極電解液中除了錳離子以外亦含有鈦離子，可抑制錳氧化物 (MnO_2) 之發生，可安定地進行 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 之反應。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

[0007]

[專利文獻 1] 國際公開第 2011/111254 號

【發明內容】

〔發明欲解決之課題〕

[0008] 對於正極電解液中使用含錳離子之液體之氧化還原液流電池，期望可長期抑制錳氧化物（ MnO_2 ）之析出。

[0009] 如上述之 Mn-Ti 系 RF 電池，若於正極電解液中添加鈦離子，則可抑制錳氧化物（ MnO_2 ）之發生。然而，即使是除了錳離子以外液添加鈦離子之正極電解液，藉由長期重複使用，亦可能發生 MnO_2 。亦即，可能經時產生 MnO_2 。例如，若以正極電解液之充電狀態（SOC）較高之狀態待機等進行運作，則有經時產生 MnO_2 之情況。若析出 MnO_2 ，則正極活性物質變少，而導致能量密度降低等之電池特性之降低。

[0010] 本發明係鑑於上述情況而完成者，其目的之一在於提供可長期抑制正極電解液中錳氧化物析出之氧化還原液流電池系統及氧化還原液流電池之運作方法。

〔用以解決課題之手段〕

[0011] 本發明之一樣態之氧化還原液流電池之運作方法係對正極電極循環供給正極槽內之正極電解液，對負

極電極循環供給負極槽內之負極電解液來進行充放電之氧化還原液流電池之運作者。

前述正極電解液含有錳離子與添加金屬離子。

前述負極電解液含有選自鈦離子、釩離子、以及鉻離子中至少一種金屬離子。

前述添加金屬離子係選自鎘離子、錫離子、銻離子、鉛離子、以及鉍離子中至少一種。

該氧化還原液流電池之運作方法係包含下述溶解步驟：自前述正極電解液移動至前述負極電解液之循環路徑的前述添加金屬離子經還原而成的金屬析出物包含於前述負極電解液之循環路徑時，將前述金屬析出物溶解於前述正極電解液並離子化。

[0012] 本發明之一樣態之氧化還原液流電池系統，係具備電池單胞、與儲存循環供給於前述正極電極之正極電解液的正極槽、與儲存循環供給於前述負極電極之負極電解液的負極槽，且該電池單胞具備正極電極、與負極電極、與介在此等兩電極間之隔膜。

前述正極電解液含有錳離子與添加金屬離子。

前述負極電解液含有選自鈦離子、釩離子、以及鉻離子中至少一種金屬離子。

前述添加金屬離子係選自鎘離子、錫離子、銻離子、鉛離子、以及鉍離子中至少一種。

該氧化還原液流電池系統具備檢測自前述正極電解液移動至前述負極電解液之循環路徑的前述添加金屬離子經

還原而成之金屬析出物的存在狀態之檢測部分、與前述金屬析出物包含於前述負極電解液之循環路徑時，將前述正極電解液自前述正極槽供給於前述負極電極之分支導入管、以及將經過前述負極電極之液體返回前述正極槽之分支回路管。

[0013] 本發明之一樣態之氧化還原液流電池系統，係具備電池單胞、與儲存循環供給於前述正極電極之正極電解液的正極槽、與儲存循環供給於前述負極電極之負極電解液的負極槽，且該電池單胞具備正極電極、與負極電極、與介在此等兩電極間之隔膜。

前述正極電解液含有錳離子與添加金屬離子。

前述負極電解液含有選自鈦離子、釩離子、以及鉻離子中至少一種金屬離子。

前述添加金屬離子係選自鎘離子、錫離子、銻離子、鉛離子、以及鉍離子中至少一種。

該氧化還原液流電池系統具備檢測自前述正極電解液移動至前述負極電解液之循環路徑的前述添加金屬離子經還原而成之金屬析出物的存在狀態之檢測部分、與前述金屬析出物包含於前述負極電解液之循環路徑時，連通前述正極槽與前述負極槽，且能夠將前述正極電解液與前述負極電解液混合之連通管、與將儲存在前述正極槽內之混合液供給於前述負極電極之分支導入管、以及將經過前述負極電極之液體返回前述正極槽之分支回路管。

[0014] 本發明之一樣態之氧化還原液流電池系統，

係具備電池單胞、與儲存循環供給於前述正極電極之正極電解液的正極槽、與儲存循環供給於前述負極電極之負極電解液的負極槽，且該電池單胞具備正極電極、與負極電極、與介在此等兩電極間之隔膜。

前述正極電解液含有錳離子與添加金屬離子。

前述負極電解液含有選自鈦離子、釩離子、以及鉻離子中至少一種金屬離子。

前述添加金屬離子係選自鎘離子、錫離子、銻離子、鉛離子、以及鉍離子中至少一種。

該氧化還原液流電池系統具備檢測自前述正極電解液移動至前述負極電解液之循環路徑的前述添加金屬離子經還原而成之金屬析出物的存在狀態之檢測部分、與前述金屬析出物包含於前述負極電解液之循環路徑時，連通前述正極槽與前述負極槽，且能夠將前述正極電解液與前述負極電解液混合之連通管、與將儲存在前述正極槽內之混合液供給於前述負極電極之負極用分支導入管、以及將經過前述負極電極之液體返回前述正極槽之負極用分支回路管、與將儲存在前述負極槽內之混合液供給於前述正極電極之正極用分支導入管、以及將經過前述正極電極之液體返回前述負極槽之正極用分支回路管。

[0015] 本發明之一樣態之氧化還原液流電池系統，係具備電池單胞、與儲存循環供給於前述正極電極之正極電解液的正極槽、與儲存循環供給於前述負極電極之負極電解液的負極槽，且該電池單胞具備正極電極、與負極電

極、與介在此等兩電極間之隔膜。

前述正極電解液含有錳離子與添加金屬離子。

前述負極電解液含有選自鈦離子、釩離子、以及鉻離子中至少一種金屬離子。

前述添加金屬離子係選自鎘離子、錫離子、銻離子、鉛離子、以及鉍離子中至少一種。

該氧化還原液流電池系統具備檢測自前述正極電解液移動至前述負極電解液之循環路徑的前述添加金屬離子經還原而成之金屬析出物的存在狀態之檢測部分、與設置於前述負極電解液之循環路徑，且採集前述金屬析出物之濾器部分。

〔發明效果〕

[0016] 上述之氧化還原液流電池之運作方法可長期抑制正極電解液中之錳氧化物之析出。

[0017] 上述之氧化還原液流電池系統可較好地利用上述之氧化還原液流電池之運作方法實施。藉由上述之氧化還原液流電池系統，實施上述之氧化還原液流電池之運作方法，可長期抑制正極電解液中之錳氧化物之析出。

【圖式簡單說明】

[0018]

圖 1 係說明利用實施形態 1 之氧化還原液流電池系統，實施實施形態 1 之氧化還原液流電池之運作方法時之

順序之說明圖。

圖 2 係說明利用實施形態 2 之氧化還原液流電池系統，實施實施形態 2 之氧化還原液流電池之運作方法時之順序之說明圖。

圖 3 係說明利用實施形態 3 之氧化還原液流電池系統，實施實施形態 3 之氧化還原液流電池之運作方法時之順序之說明圖，顯示至混合步驟之前。

圖 4 係說明利用實施形態 3 之氧化還原液流電池系統，實施實施形態 3 之氧化還原液流電池之運作方法時之順序之說明圖，顯示充電步驟以後。

圖 5 係實施形態 4 之氧化還原液流電池系統之示意圖。

圖 6 係顯示藉由實施形態 2 之氧化還原液流電池系統進行充放電之運作天數與電池容量之關係之圖表，顯示於充放電運轉中途進行添加金屬離子之回收操作之情況。

圖 7 係顯示實施形態 1~4 之氧化還原液流電池系統之基本構成與基本動作原理之說明圖。

【實施方式】

[0019] 本發明人等針對於正極電解液中使用含有錳離子作為正極活性物質之液體之氧化還原液流電池，可抑制電解液之流路內可能生成之析出物中尤其是錳氧化物 (MnO_2) 析出之構成進行檢討。其結果獲得若於正極電解液中添加特定之金屬離子，則可有效抑制 MnO_2 析出之

見解。然而，獲得如下之見解：上述之添加金屬離子因經時可能產生之液體移動（一電極之電解液透過隔膜移動至另一電極之現象）等而自正極電解液混入負極電解液，進而會有所混入之添加金屬離子在負極被還原而析出之情況。若於負極析出添加金屬離子，則有以下問題。

[0020]（正極）正極電解液中之添加金屬離子之量減少，無法充分抑制錳氧化物（ MnO_2 ）之析出，而析出 MnO_2 。因 MnO_2 析出使正極活性物質的錳離子變少之結果，導致能量密度降低。

（負極）由於被充電之負極活性物質（以下有時稱為充電負極離子）之還原力高，故使添加金屬離子還原。經還原之添加金屬離子成為固體金屬而析出。因該還原使充電負極離子成為放電之負極活性物質（以下有時稱為放電負極離子），故充電負極離子變少，導致負極電解液之SOC降低。若於添加金屬離子之還原中利用較多充電負極離子，則負極電解液之SOC大幅降低。因負極電解液之SOC之降低，使兩極之電解液之SOC差變大，則導致電池容量與運作初期之狀態相比大為減少等之電池特性之降低。又，因上述固體金屬之析出，可能導致負極電極阻塞使電解液之流量降低或因流通壓力增大所致之壓損等。

[0021] 另一方面，正極電解液中所含之經充電之正極活性物質（例如 Mn^{3+} ，以下有時稱為充電Mn離子）之氧化力高。因此，於含有充電Mn離子之正極電解液中，若使上述添加金屬離子析出而成之固體金屬溶解並離子

化，亦即若自稱為固體金屬之析出物成為添加金屬離子，則正極電解液之液體組成返回到包含未使用之運行初期之狀態。換言之，正極電解液之液體組成可維持於實質上未使用之狀態或運作初期狀態。本發明係基於上述見解者。

[0022] 首先列記本發明之實施形態加以說明。

(1) 本發明之一樣態之氧化還原液流電池(RF電池)之運作方法係對正極電極循環供給正極槽內之正極電解液，對負極電極循環供給負極槽內之負極電解液來進行充放電之氧化還原液流電池之運作者。

前述正極電解液含有錳離子與添加金屬離子。

前述負極電解液含有選自鈦離子、釩離子、以及鉻離子中至少一種金屬離子。

前述添加金屬離子係選自鎘離子、錫離子、銻離子、鉛離子、以及鉍離子中至少一種。

該 RF 電池之運作方法係包含下述溶解步驟：自前述正極電解液移動至前述負極電解液之循環路徑的前述添加金屬離子經還原而成的金屬析出物包含於前述負極電解液之循環路徑時，將前述金屬析出物溶解於前述正極電解液並離子化。

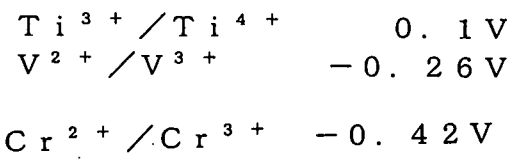
上述之負極電解液之循環路徑代表性包含含上述負極電極之電池單胞、上述負極槽、與使上述電池單胞與上述負極槽連接之配管。

[0023] 上述 RF 電池之運作方法藉由於正極電解液中含有特定之添加金屬離子，可抑制正極電解液中之錳氧化

物 (MnO_2) 之析出。尤其，上述 RF 電池之運作方法於上述特定之添加金屬離子經時混入至自正極電解液至負極電解液之循環路徑，進而成為金屬析出物時，亦即正極電解液中之添加金屬離子比運行初期之狀態更減少時，金屬析出物溶解於正極電解液中並離子化。上述 RF 電池之運作方法藉由以適當間隔進行使金屬析出物返回為添加金屬離子，亦即溶解於正極電解液中之簡單操作，且代表性地藉由設於充放電之間之待機中等進行，可使正極電解液之液體組成與未使用或運行初期之液體組成實質上相同。因此，上述 RF 電池之運作方法可長期發揮於正極電解液中含有特定添加金屬離子所致之 MnO_2 之析出抑制效果。

[0024] 以下，詳細說明添加金屬離子之析出機制與伴隨該析出於負極產生之問題。首先，針對作為負極電解液中所含之負極活性物質發揮機能之上述金屬離子（以下有時稱為負極金屬離子）與上述添加金屬離子，說明電位關係。

[0025] 成為上述負極活性物質之負極金屬離子之標準氧化還原電位分別如下。



[0026] 上述添加金屬離子之標準氧化還原電位分別如下。

C d / C d ^{2 +}	- 0 . 4 V
S n / S n ^{2 +}	- 0 . 1 4 V
S b / S b ^{3 +}	0 . 2 1 V
P b / P b ^{2 +}	- 0 . 1 3 V
B i / B i ^{3 +}	0 . 2 2 V

[0027] 藉由使上述之負極金屬離子與上述添加金屬離子之組合，亦可使添加金屬離子之標準氧化電位成為比負極金屬離子之氧化還原電位大致更高之電位。例如 Sb/Sb³⁺或 Bi/Bi³⁺成為比上述任一負極金屬離子更高之電位。亦即易使添加金屬離子還原。添加金屬離子若混入負極電解液中，則被充電負極離子例如 Ti³⁺而還原，易自離子成為固體金屬（金屬析出物）。

[0028] 藉由上述添加金屬離子之還原，充電負極離子被氧化成為放電負極離子例如 Ti⁴⁺。因添加金屬離子之還原所致之析出現象認為在可能存在最多充電負極離子之充電後等時易於產生。因此，例如若於充電後待機，則起因於因添加金屬離子之還原所致之析出現象，使充電負極離子減少並使放電負極離子變多，使負極電解液之 SOC 降低。其結果，正極電解液之 SOC 與負極電解液之 SOC 之差變大，導致電池容量降低。負極電解液之 SOC 某程度較高時，例如 50%以上時，亦同樣存在比較多之充電負極離子，但起因於因添加金屬離子之還原所致之析出現象，可能使兩極之電解液之 SOC 之差變大。

[0029] 如上述之添加金屬離子自正極電解液動至負極電解液時，因添加金屬離子於正極減少，故無法長期維持錳氧化物之析出抑制效果。於負極，添加金屬離子成為

固體金屬而存在於負極電解液中時，引起負極電解液之 SOC 降低，或兩極之電解液之 SOC 差增大、電池容量降低，此外引起負極電解液之流量降低或流通阻力增大等。存在此等金屬析出物時，藉由實施上述之 RF 電池之運行方法，可於正極電解液中回收自正極電解液移動至負極電解液之添加金屬離子。且，藉由於 RF 電池使用時之適宜時期實施上述之 RF 電池之運行方法，可（某程度）容許添加金屬離子朝自正極電解液至負極電解液之循環路徑之混入及析出，並且可充分維持未使用或運行初期之液體組成。

[0030] (2) 作為上述 RF 電池之運行方法之一例，舉例為上述溶解步驟包含下述步驟之形態：上述金屬析出物在上述負極電極析出時，將充電後的上述正極電解液供給於上述負極電極，並將在上述負極電極析出之上述金屬析出物溶解。

[0031] 充電後之正極電解液含有充分之充電 Mn 離子。充電 Mn 離子具有高的氧化力。另一方面，於充電後之負極電解液之 SOC 相當高時，由於金屬析出物之溶解度變低，故添加金屬離子易作為金屬析出物存在。尤其，於混入負極電解液中之添加金屬離子易被還原為金屬析出物之部位，舉例為易接收電子之負極電極附近。上述形態中，由於對可保有此等金屬析出物之負極電極供給含有上述充電 Mn 離子之正極電解液，故使金屬析出物溶解並離子化，可容易地將添加金屬離子回收至正極電解液中。或

者，正極電解液以泵等壓送而將附著於負極電極之金屬析出物壓送流動至正極槽。收集於正極槽之金屬析出物由於可藉由充分存在於正極槽內之充電 Mn 離子而溶解並離子化，故可容易於正極電解液中回收添加金屬離子。因此，藉由實施上述形態，可長期良好地抑制正極電解液中之錳氧化物之析出。該形態可較好地利用於在負極電極附近容易形成金屬析出物之時期，例如自運行開始後之經過時間較短之間。係因為成為金屬析出物之前之添加金屬離子容易存在於負極電極附近之時期認為係在剛移液後及其附近之故。

[0032] (3) 作為上述(2)之 RF 電池之運行方法之一例，舉例為上述溶解步驟之前，包含下述步驟之形態：放電後，將上述正極槽內之正極電解液與上述負極槽內之上述負極電解液混合作為混合液之混合步驟、與將上述混合液充電，並使上述負極槽內之混合液中包含的添加金屬離子在上述負極電極析出之充電步驟。

[0033] 於放電後，有負極電解液之 SOC 低，金屬析出物之溶解度提高之傾向，混入負極電解液中之添加金屬離子容易以離子狀態存在。隨放電條件而定，可實質上僅成為添加金屬離子。但，添加金屬離子朝負極之移動量變多而超過溶解度限度時，可某程度含有金屬析出物。然而，即使此等情況，若混合電解液，由於因自我放電而可能使 SOC 降低，故可提高上述溶解度而增多添加金屬離子之比例。亦即，藉由於放電後使兩極之電解液混合，可

於兩極之槽內更確實存在添加金屬離子。而且，若使該混合液充電，則添加金屬離子於負極電極析出。由於電池單胞之充電電位高於放電後之負極電解液之電位，故相較於負極電解液中之充電負極離子與添加金屬離子之氧化還原反應，標準氧化還原電位高的添加金屬離子之還原反應更容易發生之故。上述形態中，存在於負極槽內之添加金屬離子於負極電極析出。亦即，添加金屬離子自負極槽內等移動至負極電極附近。若對該負極電極之金屬析出物供給正極槽內之混合液，則因充電使正極槽內之混合物中之充電 Mn 離子增加，故可使金屬析出物溶解並離子化。亦即，上述形態中，如上述之（2）般添加金屬離子可容易地回收至成為正極電解液之混合液中。因此，藉由實施上述形態，可長期良好地抑制正極電解液中之錳氧化物之析出。若重複進行複數次上述混合步驟與上述充電步驟，則可更確實回收添加金屬離子。該形態中，由於可存在於混合後之兩極之電解液中之離子為共通，故易於利用於混合前之兩極之電解液中含有錳離子及負極金屬離子之情況。尤其於負極金屬離子為鈦離子時，藉由該鈦離子，亦可抑制錳氧化物之析出。此外，上述形態中，由於使放電後之正極電解液與放電後之負極電解液混合，故可減低成為兩極之活性物質之離子反應之自我放電所伴隨之損失。

[0034] 上述之（3）之形態，認為易於利用於在負極槽內可能存在添加金屬離子之時期，例如自運行開始後之經過時間相當長之情況。係因為為了將因移液而混入電池

單胞內之添加金屬離子透過配管等搬送至負極槽，而需要某程度之時間之故。關於該利用時期之方面，於後述之（4）之形態亦相同。

[0035] （4）作為上述 RF 電池之運作方法之一例，舉例為包含下述步驟之形態：充電狀態為 50%以上時，將上述正極槽內之正極電解液與上述負極槽內之負極電解液混合，作為混合液之混合步驟、與將上述混合液充電，使上述負極槽內之混合液中包含的添加金屬離子析出，使上述負極槽內中存在上述金屬析出物之充電步驟，前述溶解步驟包含：將上述負極槽作為前述正極槽，該負極槽儲存包含析出後之前述金屬析出物之前述混合液，並將替換後之前述正極槽內之前述混合液充電。

[0036] 充電狀態（SOC）為 50%以上時，由於負極電解液之金屬析出物之溶解度某程度降低，故混入負極電解液之添加金屬離子容易以被充電負極離子而還原之金屬析出物之狀態存在。該金屬析出物由於與負極金屬離子重，故容易沉澱堆積於負極槽內。若將含有如此金屬析出物之負極槽內之負極電解液與含有添加金屬離子之正極槽內之正極電解液混合，則可使正極電解液中所含之添加金屬離子大略均等地分配於正極槽與負極槽兩者。認為係因為相較於正極電解液中所含之充電 Mn 離子與負極槽內之金屬析出物之氧化還原反應而使金屬析出物離子化並穩定地存在，正極電解液中之添加金屬離子朝負極槽內擴散之速度較快。因此，負極槽內，金屬析出物實質上直接殘

存，且儲存含有自正極槽導入之添加金屬離子之半量左右之混合液。若對該混合液充電，則負極槽內之添加金屬離子主要藉由可能存在於其周圍之充電負極離子還原成為金屬析出物。上述混合步驟與上述充電步驟進行 1 次即可，但若進行複數次，則正極電解液中所含之添加金屬離子之全量實質上可移動至負極槽，作為金屬析出物被收集。

[0037] 如上述將金屬析出物收集於負極槽內後，若切換兩極之槽，將負極槽作為正極槽，使各極之槽內之混合液充電，則切換之正極槽內之金屬析出物藉由可能存在於其周圍之充電 Mn 離子等氧化而成為添加金屬離子。其結果，含有添加金屬離子之混合液可作為新的正極電解液加以利用。因此，藉由實施上述形態，可長期良好地抑制正極電解液中之錳氧化物之析出。該形態由於混合後之兩極之電解液中可存在之離子為共通，故容易利用於混合前之兩極電解液中含有錳離子及負極金屬離子之情況。尤其，負極金屬離子為鈦離子時，藉由鈦離子液可抑制錳氧化物之析出。

[0038] (5) 作為上述 (4) 之 RF 電池之運行方法之一例，舉例為重複進行數次前述混合步驟與前述充電步驟之形態。

[0039] 上述之 (4) 之形態之情況，藉由增多前述混合步驟與前述充電步驟之重複次數，可使添加金屬離子自正極槽充分移動至負極槽，較好是實質上全量移動，而可於負極槽內作為金屬析出物效率良好地被收集。其結果，

上述形態中，正極電解液之液體組成接近未使用或運行初期之狀態。較好上述形態可為實質上未使用之狀態。

[0040] (6) 作為上述之 RF 電池之運行方法之一例，舉例為包含藉由設置於前述負極電解液之循環路徑的濾器部分，來採集前述金屬析出物之採集步驟，前述溶解步驟包含將採集後之前述金屬析出物溶解於前述正極電解液中之形態。

[0041] 上述形態中，即使混入負極電解液中之添加金屬離子成為金屬析出物，而可能存在於負極電極或負極槽內、將電池單胞與負極連接之配管內等之任意部位時，亦可藉由使負極電解液循環而可容易地採取金屬析出物。所採取之金屬析出物饋入正極槽內並溶解於正極電解液，可將金屬析出物作為添加金屬離子於正極電解液中回收。金屬析出物之投入若在充電 Mn 離子充分存在之充電後，則金屬析出物容易溶解於正極電解液。即使於正極電解液中未充分存在充電 Mn 離子時，若於金屬析出物之投入後充電則可容易溶解。因此，藉由實施上述形態，可長期良好地抑制正極電解液中之錳氧化物之析出。

[0042] 作為上述之 RF 電池之運行方法之實施所使用之 RF 電池系統，舉例為例如以下之 RF 電池系統。

(7) 本發明之一樣態之氧化還原液流電池系統（RF 電池系統），其係具備電池單胞、與儲存循環供給於上述正極電極之正極電解液的正極槽、與儲存循環供給於上述負極電極之負極電解液的負極槽，且該電池單胞具備正極

電極、與負極電極、與介在此等兩電極間之隔膜。

上述正極電解液含有錳離子與添加金屬離子。

上述負極電解液含有選自鈦離子、鈮離子、以及鉻離子中至少一種金屬離子。

上述添加金屬離子係選自鎘離子、錫離子、銻離子、鉛離子、以及鉍離子中至少一種。

該氧化還原液流電池系統具備檢測自上述正極電解液移動至上述負極電解液之循環路徑的上述添加金屬離子經還原而成之金屬析出物的存在狀態之檢測部分、與上述金屬析出物包含於上述負極電解液之循環路徑時，將上述正極電解液自上述正極槽供給於上述負極電極之分支導入管、以及將經過上述負極電極之液體返回上述正極槽之分支回路管。

[0043] 上述之 RF 電池系統可較好地利用於例如上述之 (2) 之 RF 電池之運行方法之實施。上述之 RF 電池系統由於具備檢測部分，故利用由檢測部分所得之資訊，可容易地判斷負極電解液中之金屬析出物之有無或析出量。例如認為金屬析出物可能大量存在時，更具體而言於充電後且認為於負極電極析出金屬析出物時，上述之 RF 電池系統係透過分支導入管自正極槽對負極電極供給正極電解液，透過分支回路管使經過負極電極之液體返回正極槽。經過負極電極之液體包含自負極電極壓出流動之金屬析出物，並藉由金屬析出物與正極電解液中之充電 Mn 離子之反應而離子化而成為包含添加金屬離子。導入正極槽之金

屬析出物如上述藉由與正極槽內之充電 Mn 離子之反應而離子化。因此，上述之 RF 電池系統可將金屬析出物作為添加金屬離子於正極電解液中回收。且，上述之 RF 電池系統藉由在適宜時期實施上述之（2）之 RF 電池之運行方法，而可長期良好地抑制正極電解液中之錳氧化物之析出。

[0044] （8）本發明之一樣態之氧化還原液流電池系統（RF 電池系統），其係具備電池單胞、與儲存循環供給於上述正極電極之正極電解液的正極槽、與儲存循環供給於上述負極電極之負極電解液的負極槽，且該電池單胞具備正極電極、與負極電極、與介在此等兩電極間之隔膜。

上述正極電解液含有錳離子與添加金屬離子。

上述負極電解液含有選自鈦離子、釩離子、以及鉻離子中至少一種金屬離子。

上述添加金屬離子係選自鎘離子、錫離子、銻離子、鉛離子、以及鉍離子中至少一種。

該氧化還原液流電池系統具備檢測自前述正極電解液移動至前述負極電解液之循環路徑的上述添加金屬離子經還原而成之金屬析出物的存在狀態之檢測部分、與上述金屬析出物包含於上述負極電解液之循環路徑時，連通上述正極槽與上述負極槽，且能夠將上述正極電解液與上述負極電解液混合之連通管、與將儲存在上述正極槽內之混合液供給於上述負極電極之分支導入管、以及將經過上述負

極電極之液體返回上述正極槽之分支回路管。

[0045] 上述之 RF 電池系統可較好地利用於例如上述之 (3) 之 RF 電池之運行方法之實施。上述之 RF 電池系統由於具備檢測部分，故利用由檢測部分所得之資訊，可容易地判斷負極電解液中之金屬析出物之有無或析出量。例如認為金屬析出物可能以離子狀態大量存在於負極電解液中時，更具體而言於充電後，上述之 RF 電池系統可透過連通管容易地混合兩極之槽內之電解液，藉由混合後進而使混合液充電，可使負極側之混合液中所含之添加金屬離子於負極電極析出。而且，上述之 RF 電池系統與上述之 (7) 之 RF 電池系統同樣，透過分支導入管自正極槽對負極電極供給正極槽內之液體，透過分支回路管使經過負極電極之液體返回正極槽。返回正極槽之液體，與上述之 (7) 之 RF 電池系統同樣，含有金屬析出物或添加金屬離子，且使金屬析出物離子化。因此，上述之 RF 電池系統可將金屬析出物作為添加金屬離子，於成為正極電解液之混合液中回收。又，上述之 RF 電池系統藉由在適宜時期實施上述之 (3) 之 RF 電池之運行方法，而可長期良好地抑制正極電解液中之錳氧化物之析出。

[0046] (9) 本發明之一樣態之氧化還原液流電池系統 (RF 電池系統)，其係具備電池單胞、與儲存循環供給於上述正極電極之正極電解液的正極槽、與儲存循環供給於上述負極電極之負極電解液的負極槽，且該電池單胞具備正極電極、與負極電極、與介在此等兩電極間之隔

膜。

上述正極電解液含有錳離子與添加金屬離子。

上述負極電解液含有選自鈦離子、鈮離子、以及鉻離子中至少一種金屬離子。

上述添加金屬離子係選自鎘離子、錫離子、銻離子、鉛離子、以及鉍離子中至少一種。

該氧化還原液流電池系統具備檢測自上述正極電解液移動至上述負極電解液之循環路徑的上述添加金屬離子經還原而成之金屬析出物的存在狀態之檢測部分、與上述金屬析出物包含於上述負極電解液之循環路徑時，連通上述正極槽與上述負極槽，且能夠將上述正極電解液與上述負極電解液混合之連通管、與將儲存在上述正極槽內之混合液供給於上述負極電極之負極用分支導入管、以及將經過上述負極電極之液體返回上述正極槽之負極用分支回路管、與將儲存在上述負極槽內之混合液供給於上述正極電極之正極用分支導入管、以及將經過上述正極電極之液體返回上述負極槽之正極用分支回路管。

[0047] 上述之 RF 電池系統可較好地利用於例如上述之 (4) 之 RF 電池之運行方法之實施。上述之 RF 電池系統由於具備檢測部分，故利用由檢測部分所得之資訊，可容易地判斷負極電解液中之金屬析出物之有無或析出量。例如認為金屬析出物可能大量存在於負極槽內時，更具體而言於 SOC 為 50% 以上時等，上述之 RF 電池系統可透過連通管容易地混合兩極之槽內之電解液，如上述可於各極

之槽內各儲存正極電解液中所含之添加金屬離子之大概半量之混合液。於負極槽內金屬析出物實質上直接存在。上述之 RF 電池系統可使此等混合液充電，如上述藉由該充電使負極槽內之混合液中之添加金屬離子作為金屬析出物被收集。較好上述之 RF 電池系統藉由重複進行連通管之打開使兩極之電解液混合與混合後之充電，而使上述之 RF 電池系統可將如上述之正極電解液中所含之添加金屬離子之實質全量作為金屬析出物於負極槽內被收集。

[0048] 進而，上述之 RF 電池系統具備特定之分支導入管及分支回路管，於充電後將儲存包含金屬析出物之混合液之負極槽切換為正極槽。詳言之，上述之 RF 電池系統將儲存於負極槽之含有金屬析出物之電解液（混合液）視為正極電解液，能夠經過正極用分支導入管導入正極電極，並介由正極用分支回路管，經過正極電極之液體返回被視為正極槽之負極槽內。被視為正極槽之負極槽內之金屬析出物藉由與充電 Mn 鈦反應或適當充電可成為添加金屬離子。上述之 RF 電池系統可將儲存於正極槽之添加金屬離子減少，較好實質上去除之電解液（混合液）視為負極電解液，並經過負極用分支導入管導入負極電極，透過負極用分支回路管，使經過負極電極之液體返回被視為負極槽之正極槽。因此，上述之 RF 電池系統可將金屬析出物作為添加金屬離子於成為正極電解液之混合液中回收。且上述之 RF 電池系統藉由在適宜時期實施上述之（4）之 RF 電池之運行方法，而可長期良好地抑制正極電解液中

之錳氧化物之析出。

[0049] (10) 本發明之一樣態之氧化還原液流電池系統 (RF 電池系統)，其係具備電池單胞、與儲存循環供給於上述正極電極之正極電解液的正極槽、與儲存循環供給於上述負極電極之負極電解液的負極槽，且該電池單胞具備正極電極、與負極電極、與介在此等兩電極間之隔膜。

上述正極電解液含有錳離子與添加金屬離子。

上述負極電解液含有選自鈦離子、釩離子、以及鉻離子中至少一種金屬離子。

上述添加金屬離子係選自鎘離子、錫離子、銻離子、鉛離子、以及鉍離子中至少一種。

該氧化還原液流電池系統具備檢測自上述正極電解液移動至上述負極電解液之循環路徑的前述添加金屬離子經還原而成之金屬析出物的存在狀態之檢測部分、與設置於上述負極電解液之循環路徑，且採集上述金屬析出物之濾器部分。

[0050] 上述之 RF 電池系統可較好地利用於例如上述之 (6) 之 RF 電池之運行方法之實施。上述之 RF 電池系統由於具備檢測部分，故利用由檢測部分所得之資訊，可容易地判斷負極電解液中之金屬析出物之有無或析出量。例如上述之 RF 電池系統於認為金屬析出物可能大量存在時，可將由濾器部分採集之金屬析出物饋入正極槽等而溶解。上述之 RF 電池系統由於可於金屬析出物投入後適當

充電，故可更確實溶解金屬析出物。因此，上述之 RF 電池系統可將金屬析出物作為添加金屬離子於正極電解液中回收。且上述之 RF 電池系統藉由在適宜時期實施上述之（6）之 RF 電池之運行方法，而可長期良好地抑制正極電解液中之錳氧化物之析出。此外，上述之 RF 電池系統由於濾器部分可兼用於檢測部分，故可成為獨立具備濾器部分而不具備檢測部分之形態。

[0051]（11）作為上述 RF 電池系統之一例，舉例為上述檢測部分包含選自能夠分別測定上述正極電解液之充電狀態以及上述負極電解液之充電狀態的 SOC 測定部分、設置於上述負極電解液之循環路徑的透明窗部分、以及設置於上述負極電解液之循環路徑的流量計中至少一者之形態。

[0052] 上述形態之 RF 電池系統可容易地辨識負極電解液中可能含有之金屬析出物之有無或析出量。RF 電池系統具備 SOC 測定部分時，兩極之電解液之 SOC 不同且其差較大時，更具體而言，上述之 SOC 之差在設定之閾值以上時可判斷為金屬析出物較多。認為係因為如上述於負極電解液中存在金屬析出物時，充電負極離子被還原，放電負極離子變多，負極電解液之 SOC 降低，SOC 之差變大之故。且，上述 SOC 之差較大時，RF 電池系統亦可判斷為負極電解液中添加金屬離子較多。因此 RF 電池系統於兩極之電解液之 SOC 不同時，可邊適當確認上述 SOC 之差，以使上述 SOC 之差減小之方式，較好以使兩

極之電解液之 SOC 實質上相等之方式，進行朝正極電解液之添加金屬離子之回收操作。RF 電池系統具備 SOC 測定部分時，如此邊確認兩極之電解液之 SOC，邊進行上述之回收操作。如此之 SOC 測定部分舉例為設於各極之槽或配管等。

[0053] RF 電池系統具備透明窗部分時，例如藉由目視確認，可容易判斷金屬析出物之有無或多寡。又，RF 電池系統可測定透明窗部分之透明度。於透明窗部分附著金屬析出物時由於透明度降低，故利用透明度可容易判斷金屬析出物之有無或多寡。而且，於未見到金屬析出物之前，或透明度高之前，進行朝正極電解液之添加金屬離子之回收操作。RF 電池系統具備透明窗部分時，如此邊確認金屬析出物，便進行上述之回收操作。透明窗舉例為設於配管等。

[0054] RF 電池系統具備流量計時，例如負極電解液之流量小時，更具體而言為設定之閾值以下時可判斷為金屬析出物較多。係因為若於負極電解液中存在金屬析出物，則因含有較重之金屬析出物而於負極電極造成阻塞等，認為難以使負極電解液流動。因此 RF 電池系統係於流量變大之前，亦即超過閾值之前進行朝正極電解液之添加金屬離子之回收操作。RF 電池系統具備流量計時，可邊確認如此流量狀況邊進行上述回收操作。流量計舉例為設於配管等。

[0055] (12) 作為上述氧化還原液流電池系統之一

例，舉例為上述正極電解液以及上述負極電解液雙方含有錳離子與鈦離子之形態。

[0056] 上述形態之 RF 電池系統係正極活性物質為錳離子，負極活性物質為鈦離子之 Mn-Ti 系 RF 電池系統。上述形態之 RF 電池系統由於正極電解液含有鈦離子，故更可抑制錳氧化物之析出。且，上述形態中，正極電解液及負極電解液中存在之複數離子種重複。因此，上述形態之 RF 電池系統可發揮如下效果：（i）錳離子移動至負極，鈦離子移動至正極，藉由於各極使本來反應之活性物質離子相對減少而容易避免電池容量減少，（ii）伴隨充放電經時產生移液而於兩極之電解液之液量產生偏差時亦易於更正，（iii）電解液之製造性優異。基於該等方面，上述形態之 RF 電池系統為實用且被期待易於利用。尤其上述之（8）、（9）之 RF 電池系統由於積極混合兩極之電解液，故混合以後可成為上述形態。上述之（8）、（9）之 RF 電池系統中，作為混合前之兩極之電解液，容易利用包含錳離子及負極金屬離子兩方者。又，可於正極電解液中回收添加金屬離子之上述 RF 電池系統，可容許兩極之電解液含有添加金屬離子。亦即上述形態之 RF 電池系統可使兩極之電解液成為相同者，但較好僅正極電解液含有添加金屬離子。

[0057] （13）作為上述之 RF 電池系統之一例，舉例為上述正極電解液中之上述添加金屬離子之濃度（複數種時為合計濃度）為 0.001M 以上 1M 以下之形態。作為濃

度單位表示之 M 意指體積莫耳濃度，亦即 mol/L （莫耳/升）。以下關於濃度亦相同。

[0058] 上述形態之 RF 電池系統由於正極電解液以上述特定範圍含有添加金屬離子，故可有效抑制錳氧化物（ MnO_2 ）之發生。藉由經時移液等雖可使正極電解液中之添加金屬離子濃度降低，但上述之 RF 電池系統可於正極電解液中回收添加金屬離子。添加金屬離子濃度之設定值設為上述範圍，藉由滿足該範圍之方式進行朝正極電解液之添加金屬離子之回收操作，上述之 RF 電池系統可自運行初期起長時間滿足上述範圍。

[0059]（14）作為上述 RF 電池系統之一例，舉例為上述正極電解液中的上述錳離子濃度、以及上述負極電解液中的上述金屬離子（負極金屬離子）之濃度至少一方者為 $0.3M$ 以上 $5M$ 以下之形態。負極電解液中所含之上述金屬離子（負極金屬離子）為複數種時，為合計濃度。

[0060] 上述形態之 RF 電池系統藉由以上述特定範圍含有作為各極活性物質發揮機能之錳離子、負極金屬離子，而可發揮如下效果：（i）充分含有進行價數變化反應之金屬元素，可具有高能量密度，（ii）電解液成為酸之水溶液時亦可良好地溶解，電解液之製造性優異。

[0061]

[本發明之實施形態之細節]

以下參考圖式，詳細說明本發明實施形態之氧化還原液流電池系統（RF 電池系統）及 RF 電池之運行方法。圖

中，相同符號表是相同名稱物。

[0062] 首先參考圖 7，說明具備 RF 電池之 RF 電池系統 1 之基本構成，接著說明實施形態中之 RF 電池系統所用之電解液。隨後，對實施形態 1~4 之 RF 電池系統 1A~1D 及分別使用 RF 電池系統 1A~1D 之實施形態 1~4 之 RF 電池之運行方法以每實施形態加以說明。以下，圖中之正極槽 106 內及負極槽 107 內所示之離子表示各極之電解液中所含之離子種之一例。圖 7 中，實線箭頭意指充電，虛線箭頭意指放電。

[0063]

〔基本構成〕

（全體構成）

RF 電池系統 1 具備 RF 電池與將電解液循環供給至 RF 電池之循環機構。RF 電池代表性係透過交流/直流轉換器 200 或變電設備 210 等，與發電部 300 與電力系統或用戶等之負荷 400 連接，將發電部 300 作為電力供給源進行充電，負荷 400 作為電力提供對象進行放電。作為發電部 300 舉例為例如太陽光發電機、風力發電機、其他一般發電廠等。

[0064] RF 電池係以電池單胞 100 為主要構成構件，該電池單胞 100 具備內藏正極電極 104 之正極單胞 102、內藏負極電極 105 之負極單胞 103、介在於正極電極 104、負極電極 105 之間之將正極單胞 102、負極單胞 103 分離並且使特定離子透過之隔膜 101。循環機構具備儲存

循環供給至正極電極 104 之正極電解液之正極槽 106、儲存循環供給至負極電極 105 之負極電解液之負極槽 107、連接正極槽 106 與電池單胞 100 之間之配管 108、110、連接負極槽 107 與電池單胞 100 之間之配管 109、111、與設於上游側（供給側）之配管 108、109 上之泵 112、113。

[0065] RF 電池系統 1 中，構築正極電解液之循環路徑，該路徑係使正極電解液自正極槽 106 透過上游側之配管 108 供給於正極單胞 102，並使正極電解液自正極單胞 102 透過下游側（排出側）之配管 110 返回至正極槽 106。

[0066] 又，RF 電池系統 1 中，構築負極電解液之循環路徑，該路徑係使負極電解液自負極槽 107 透過上游側之配管 109 供給於負極單胞 103，並使負極電解液自負極單胞 103 透過下游側（排出側）之配管 111 返回至負極槽 107。

[0067] RF 電池系統 1 利用上述之正極電解液之循環路徑及負極電解液之循環路徑，對正極單胞 102 循環供給正極電解液，並且對負極單胞 103 循環供給負極電解液，同時伴隨著各極之電解液中成為活性物質之金屬離子之價數變化反應進行充放電。

[0068] RF 電池代表性係利用具備複數之電池單胞 100 之稱為單胞組（cell stack）之形態。電池單胞 100 代表性是使用具備於一面上配置正極電極 104、於另一面上

配置負極電極 105 之雙極板（未圖示），與形成於上述雙極板之外周之框體（未圖示）之單胞框架而構成。框體具有供給電解液之給液孔及排出電解液之排液孔，藉由積層複數之單胞框架而使上述給液孔及上述排液孔構成電解液之流路，於該流路連接配管 108~111。單胞組係以單胞框架、正極電極 104、隔膜 101、負極電極 105、單胞框架…之順序積層而構成。RF 電池系統 1 之基本構成可適當利用習知構成。

[0069] 以下說明之實施形態 1~4 之 RF 電池系統 1A~1D 係正極電解液含有錳離子，負極電解液含有特定之負極金屬離子。尤其實施形態 1~4 之 RF 電池系統 1A~1D 係以正極電解液含有特定之添加金屬離子為特徵之一。

[0070]

（電解液）

- ・ 正極電解液
- ・ ・ 錳離子

實施形態 1~4 之 RF 電池系統 1A~1D 所具備之正極電解液含有錳離子作為正極活性物質。錳離子可有各種價數。代表性舉例為包含 2 價之錳離子（ Mn^{2+} ）及 3 價之錳離子（ Mn^{3+} ，充電 Mn 離子）之至少一者之形態。再者，正極電解液有時含有 4 價錳離子。4 價錳離子可認為係 MnO_2 。但，該 MnO_2 並非固體之析出物，而是以溶解於電解液中之安定狀態存在，放電時，藉由 2 電子反應（ $\text{Mn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ ）而得之 Mn^{2+} 可作為正極活性物質重複

使用，有助於電池容量之增加。亦即，4 價之錳離子可視為正極活性物質，固體析出物的錳氧化物則作為其他物質處理。正極電解液之 4 價錳離子之含量若為少許量例如對於錳離子之總量（mol）為 10% 以下左右則可容許。

[0071] 正極電解液中之錳離子濃度（以下有時稱為 Mn 濃度）舉例為例如 0.3M 以上 5M 以下。Mn 濃度若為 0.3M 以上，則可具有作為大容量之蓄電池之充分能量密度（例如 10kWh/m^3 左右）。Mn 濃度越高能量密度越高，故 Mn 濃度可設為 0.5M 以上，進而 1.0M 以上、1.2M 以上、1.5M 以上。實施形態 1~4 之 RF 電池系統 1A~1D 由於正極電解液含有特定之添加金屬離子，故即使 Mn 濃度高，亦可良好地抑制錳氧化物之析出物析出，使錳離子安定地存在。正極電解液進而亦含有鈦離子時，即使提高 Mn 濃度，亦可充分抑制錳氧化物之析出而較佳。若考慮對於溶劑之溶解度，則 Mn 濃度容易利用 5M 以下，進而 2M 以下，電解液之製造性優異。各極之電解液中所含之各種金屬離子濃度可利用 ICP 發光分光法或 ICP 質量分析法等而測定。

[0072]

· · 添加金屬離子

實施形態 1~4 之 RF 電池系統 1A~1D 所具備之正極電解液含有對於主要之正極活性物質析出而成之錳氧化物之析出抑制有效果之離子。該析出抑制離子係選自鎘離子、錫離子、銻離子、鉛離子、以及鉍離子中至少一種金屬離

子。作為添加金屬離子列舉之各金屬離子如下述例示般可具有各種價數。然而作為添加金屬離子列舉之各金屬離子亦可具有其他價數。正極電解液中存在有上述之添加金屬離子且為至少一種價數之離子。正極電解液亦有含有同一元素之離子但價數不同之離子之情況。正極電解液中，該等元素除了離子以外，亦容許作為固體金屬存在之情況。例如，於朝正極電解液之添加金屬離子之回收操作之期間，正極電解液可含有使添加金屬離子還原而成之金屬析出物，亦即選自鎘、錫、銻、鉛、以及鉍中至少一種之固體金屬。

- (a) 鎘離子：2 價鎘離子
- (b) 錫離子：2 價錫離子、4 價錫離子
- (c) 銻離子：3 價銻離子、5 價銻離子
- (d) 鉛離子：2 價鉛離子、4 價鉛離子
- (e) 鉍離子：3 價鉍離子、5 價鉍離子

[0073] 作為添加金屬離子所列舉之各金屬離子即使為微量，對於錳氧化物（ MnO_2 ）之析出物之析出抑制亦有效果。添加金屬離子之添加量為微量，可容易地控制正極電解液中添加金屬離子之含有所伴隨之正極活性物質比例之降低。亦即作為添加金屬離子而列舉之各金屬離子可期待易於提高正極電解液中之正極活性物質之比例，易於提高作為大容量之蓄電池之能量密度。上述列舉之各金屬離子主要作為錳氧化物之析出抑制劑發揮機能，認為實質上不作為正極活性物質之機能，但根據離子種而定，亦有

作為活性物質發揮機能之情況（例如鉛離子等）。添加金屬離子亦作為正極活性物質發揮機能時，可更提高作為大容量之蓄電池之能量密度。作為添加金屬離子列舉之金屬離子中，含有單一種添加金屬離子之形態、含有複數種添加金屬離子之形態均可利用。

[0074] 正極電解液中之添加金屬離子濃度（含複數種添加金屬離子時為合計濃度）舉例為例如 0.001M 以上 1M 以下。上述正極電解液中之添加金屬離子濃度若為 0.001M 以上，則可有效抑制錳氧化物（ MnO_2 ）之析出物發生。上述正極電解液中之添加金屬離子濃度越高，可期待錳氧化物之抑制效果越高，故可設為 0.005M 以上，進而 0.01M 以上。添加金屬離子濃度過高時，導致正極電解液中之正極活性物質比例降低，以及導致作為大容量之蓄電池之能量密度降低。因此，添加金屬離子濃度較好為 0.8M 以下，進而 0.5M 以下。

[0075] 正極電解液中之添加金屬離子濃度不僅為未使用之運行前，較好於使用中途之任意時滿足上述範圍。正極電解液中之添加金屬離子可能因經時移液等而混入負極電解液中。進而正極電解液中之添加金屬離子可能於負極電解液之循環路徑之任意位置，例如負極電極 105、負極槽 107 內、配管 109、111 內等成為金屬析出物而存在。亦即，正極電解液中之添加金屬離子濃度有經時變化，代表性係經時減少之傾向。實施形態 1~4 之 RF 電池系統 1A~1D 係於適當時期實施實施形態 1~4 之 RF 電池之

運行方法，進行朝正極電解液之添加金屬離子之回收操作，而使自正極電解液移動至負極電解液之添加金屬離子返回正極電解液。其結果，可實質維持運行前或運行初期之液體組成。尤其是若將運行前之正極電解液之添加金屬離子濃度調整為滿足上述特定範圍，則雖經時變動，但藉由適當進行上述回收操作，可於自運行前至運行後之長期間，使上述濃度滿足上述特定範圍。亦即，實施形態 1~4 之 RF 電池之運行方法之實施時，正極電解液中之添加金屬離子濃度可利用於是某需要上述回收操作之指標之一、或操作結束之指標之一。

[0076]

・ ・ 鈦離子

實施形態 1~4 之 RF 電池系統 1A~1D 所具備之正極電解液進而可含有鈦離子。正極電解液中之鈦離子係作為錳氧化物之析出抑制劑發揮機能，實質上不作為正極活性物質之機能。正極電解液中之鈦離子係以 4 價鈦離子（主要為 Ti^{4+} ）及 3 價鈦離子之至少一者存在。4 價鈦離子包含 TiO^{2+} 等。正極電解液中之鈦離子濃度（以下有時稱為 Ti 濃度）舉例為例如 5M 以下（0 除外）。正極電解液中之 Ti 濃度若為 5M 以下，較好 2M 以下，則例如即使電解液成為酸之水溶液之情況，亦可良好地溶解，電解液之製造性優異。認為正極電解液中之 Ti 濃度為 0.3M 以上 2M 以下之程度，進而 0.5M 以上 1.5M 以下之程度容易利用。可利用 Mn 濃度與 Ti 濃度相等之形態、不同之形態之任

一者。如後述負極電解液含有鈦離子時，正極電解液中之 Ti 濃度對應於負極電解液中之鈦離子濃度，而可為 0.3M 以上，0.5M 以上，進而 1M 以上。

[0077]

・負極電解液

實施形態 1~4 之 RF 電池系統 1A~1D 所具備之負極電解液含有選自鈦離子、鈮離子、以及鉻離子中至少一種金屬離子（負極金屬離子）作為負極活性物質。該等負極金屬離子任一者均可與正極活性物質之錳離子組合，構成具有高的電動勢之氧化還原對。負極金屬離子任一者可具有如以下例示之各種價數。負極電解液中存在有為上述之負極金屬離子且至少一種價數之離子。負極電解液有包含相同元素之離子但價數不同之離子之情況。負極電解液中，該等元素除了離子以外，亦容許作為固體金屬存在之情況。負極電解液可利用作為負極金屬離子列舉之金屬離子中含有單一種負極金屬離子之形態、含有複數種負極金屬離子之形態之任一者。

（x）鈦離子：3 價鈦離子、4 價鈦離子

（y）鈮離子：2 價鈮離子、3 價鈮離子

（z）鉻離子：2 價鉻離子、3 價鉻離子

[0078] 尤其，設為包含鈦離子作為負極活性物質之 Mn-Ti 系 RF 電池時，可發揮如下效果：（i）獲得 1.4V 左右之電動勢，（ii）鈦離子自負極電解液經時移動至正極電解液時，該鈦離子在正極電解液中可作為錳氧化物之

析出抑制劑之功能。

[0079] 負極電解液含有複數種負極金屬離子時，考慮並組合各負極金屬離子之標準氧化還原電位時，亦即組合高電位者與低電位者時，負極電解液之負極金屬離子之利用率提高，有助於作為大容量之蓄電池之能量密度之提高。例如負極電解液可設為包含鈦離子及釩離子之形態。

[0080] 負極電解液中之負極金屬離子濃度（含複數種負極金屬離子時為合計濃度）舉例為例如 0.3M 以上 5M 以下。上述負極電解液中之負極金屬離子濃度若為 0.3M 以上，則可具有作為大容量之蓄電池充分之能量密度（例如 10kWh/m^3 左右）。上述負極電解液中之負極金屬離子濃度越高，能量密度越高，故可設為 0.5M 以上，進而 1.0M 以上、1.2M 以上、1.5M 以上。考慮對溶劑之溶解度時，上述負極電解液中之負極金屬離子濃度為 5M 以下，進而 2M 以下利用容易，電解液之製造性優異。

[0081] 負極電解液容許含有自正極電解液移動來之添加金屬離子，及使添加金屬離子還原而成之金屬析出物。負極電解液中之添加金屬離子或金屬析出物之含有較好為暫時。實施形態 1~4 之 RF 電池系統 1A~1D 藉由於適當時期實施實施形態 1~4 之 RF 電池之運行方法，進行朝正極電解液之添加金屬離子之回收操作，可充分獲得正極電解液中之添加金屬離子之添加效果，亦即錳氧化物之析出抑制效果。藉由進行該回收操作，亦可使負極電解液中之添加金屬離子或金屬析出物之含有實質上為暫時。

[0082] 為了充分獲得錳氧化物之析出抑制效果，較好正極電解液含有錳離子、鈦離子與添加金屬離子，負極電解液含有鈦離子。進而，若正極電解液及負極電解液雙方含有錳離子與鈦離子，則可發揮下述效果：（i）易於避免因活性物質經時減少所致之電池容量減少，（ii）易於更正因移液所致之兩極電解液之液量偏差，（iii）易於防止因錳離子及鈦離子朝對極移動引起之濃度變化，（iv）易於製造電解液。

[0083] 可利用兩極電解液中之錳離子濃度及鈦離子濃度於兩極不同之形態、於兩極相等之形態之任一者。可利用兩極電解液中之錳離子價數及鈦離子價數於兩極不同之形態、於兩極相等之形態之任一者。可利用負極電解液中之錳離子濃度與鈦離子濃度相等之形態、不同之形態之任一者。兩極之電解液中之錳離子濃度相等，進而價數相等，兩極之電解液中之鈦離子濃度相等，進而價數相等時，電解液之製造性優異。

[0084]

・電解液之溶劑等

上述各極之電解液中含有之金屬離子均為水溶性離子。因此，正極電解液及負極電解液中可較好地利用溶劑為水之水溶液。尤其，原料使用硫酸或硫酸鹽製作電解液，作成包含硫酸之水溶液時，可期待如下複數效果：

（i）有獲得各種金屬離子之安定性提高、成為活性物質之金屬離子之反應性提高、溶解度提高之情況，（ii）即

使使用如錳離子之電位高的金屬離子時亦難以產生副反應（難以產生水之電解），（iii）離子傳導度高，電池之內部電阻變小，（iv）與利用鹽酸之情況不同，不發生氯氣，（v）容易使用硫酸鹽等與水獲得電解液，製造性優異。使用上述硫酸或硫酸鹽製作之酸之水溶液（電解液）代表性含有硫酸（ H_2SO_4 ）或磺酸（ $\text{R-SO}_3\text{H}$ ，R 為取代基）等。電解液設為酸溶液時，若提高酸濃度，則可某程度抑制錳氧化物之析出物之發生。電解液中，除硫酸或硫酸鹽以外，可利用使用習知之酸（例如磷酸）或習知之鹽（例如磷酸鹽）製作之水溶液。

[0085]

（其他構成構件之材質等）

・電極

正極電極 104 及負極電極 105 之材質係以碳纖維為主體者，舉例為例如不織布（碳氈墊）或紙。利用碳氈墊製之電極時，可發揮如下效果：（i）電解液中使用水溶液時即使充電時成為氧產生電位，亦難以發生氧氣，（ii）表面積大，（iii）電解液之流通性優異。電極可利用習知電極。

[0086]

・隔膜

作為隔膜 101，舉例為例如陽離子交換膜或陰離子交換膜之離子交換膜。離子交換膜發揮如下效果：（i）正極活性物質之離子與負極活性物質之離子之隔離性優異，

(ii) 電池單胞 100 內之電荷擔體的 H^+ 離子之透過性優異，而可較好地適用於隔膜 101。隔膜可利用習知之隔膜。

[0087]

[實施形態 1]

參考圖 1，說明實施形態 1 之 RF 電池系統 1A 及使用 RF 電池系統 1A 之 RF 電池之運行方法。

[0088] RF 電池系統 1A 之基本構成及所利用之電解液組成與上述 RF 電池系統 1 相同（亦參考圖 7）。RF 電池系統 1A 除了基本構成之 RF 電池系統 1 以外，具備檢測自正極電解液移動至負極電解液之循環路徑的添加金屬離子經還原而成之金屬析出物 99 的存在狀態之檢測部分 40、與將正極槽 106 內之正極電解液自正極槽 106 供給於負極電極 105 之分支導入管 10、以及將經過負極電極 105 之液體返回正極槽 106 之分支回路管 12 之方面為其特徵之一。以下，詳細說明特徵點，關於其他構成構件、電解液之組成等則省略詳細說明。

[0089]

- ・ RF 電池系統
- ・ ・ 檢測部分

檢測部分 40 可利用可辨識因移液等而混入負極電解液之循環路徑之添加金屬離子成為金屬析出物 99 而存在之狀態之適宜者。RF 電池系統 1A（~1D）於如後述者中，只要具備至少一個檢測部分即可。

[0090] 例如，作為檢測部分 40，舉例為分別可測定正極電解液之 SOC 與負極電解液之 SOC 的 SOC 測定部分。SOC 之測定可利用例如測定電解液之電位、電解液中各離子之吸收波長或吸光度等，並將該等測定數據改讀成 SOC 之方法。因此，SOC 測定部分可利用具備可測定上述電位或吸收波長等之測定器者。例如作為 RF 電池系統舉例為具備安裝於使正極電解液流通之配管 108 或配管 110 上之測定正極電解液之電位之 SOC 測定部分 41、與安裝於使負極電解液流通之配管 109 或配管 111 上之測定負極電解液之電位之 SOC 測定部分 42 之形態。圖 1 及後述之圖 2~圖 5 中，假設顯示分別於下游側之配管 110、111 設置 SOC 測定部 41、42 之狀態。電解液中氧化還原電位與 SOC 之對應關係係例如遵循能斯特（Nernst）方程式。

作業者確認各極之電解液之電位，利用相對於參考電極之各極的電解液之氧化還原電位，並利用正極與負極間之開放電壓，將測定之電位改讀為 SOC，可容易地掌握各極之電解液之 SOC。作為 SOC 測定部分 41、42，若利用具備可將電解液之電位自動改讀為 SOC 之機構之機器，則作業者可更正確地掌握 SOC。作為 SOC 測定部分 41、42，設為利用分光法測定各離子之吸收波長或吸光度等者時，利用各離子之吸收波長或吸光度之差異製作校正線，參考校正線，將測定之吸光波長等改讀為 SOC，作業者可容易地掌握各極之電解液之 SOC。負極電解液之 SOC 比

正極電解液低時，換言之，正極電解液之 SOC 與負極電解液之 SOC 之差較大時，作業者可判斷為可能存在大量金屬析出物。作為 SOC 測定部分，若利用具備自動測量上述之 SOC 之差，可判斷為該差為所設定之閾值以上之機構者，則作業者可更簡單地掌握大量存在金屬析出物。

[0091] 或者，作為檢測部分 40 舉例為設於負極電解液之循環路徑上之流量計 44。流量計 44 係安裝於使負極電解液流通之配管 109 或配管 111 上並測量負極電解液之流量。圖 1 及後述之圖 2~圖 5 中，假設地顯示於下游側之配管 111 配置流量計 44 之狀態。負極電解液之流量低於設定值時，可判斷為金屬析出物混入而難以流動，金屬析出物 99 阻塞於負極電極 105，於配管 111 中無法流動充分量。亦即。可判斷為可能大量存在金屬析出物。除了流量計 44 以外，若併設可判定流量為設定之閾值以下之機構，則作業者可更簡單地掌握金屬析出物大量存在。

[0092] 或者，檢測部分 40 舉例為設於負極電解液之循環路徑上之透明窗部分 46。具體而言透明窗部分 46 舉例為安裝於使負極電解液流通之配管 109 或配管 111，而可目視確認配管 109 或配管 111 內之負極電解液者。圖 1 及後述之圖 2~圖 5 中，假設地顯示於下游側之配管 111 設置透明窗部分 46 之狀態。作業者藉由自透明窗部分 46 直接目視確認負極電解液中之金屬析出物之有無，可容易地判斷金屬析出物之有無及多寡。透明窗部分 46，基於如此之使用法，宜藉由具有可目視確認配管 109、111 內

部之程度之透明性，且對於負極電解液具有耐性之材料例如透明硬質氯乙烯等所構成。

[0093] 作為檢測部分 40 若除了透明窗部分 46 以外亦併設可測定透明度之機構，則作業者可更正確地掌握金屬析出物之多寡。此處，金屬析出物若析出並附著於透明窗部分 46 時，會使透明窗部分 46 之透明度降低。因此，藉由測定透明度，可掌握金屬析出物之附著程度亦即金屬析出物之多寡。透明度可利用對透明窗部分 46 照射透過光，測定其透過度之透過度測定器而測定。該情況，係以可照射透過光之方式，且於配管 111 等之徑向之對向位置存在透明區域之方式設置透明窗部分 46。舉例為例如將配管 111 等之一部分設為透明配管。除了透過度測定器以外，若併設可判定透過度為設定之閾值以下之機構，則作業者可更簡單地掌握大量存在金屬析出物。

[0094] 作為其他檢測部分 40，舉例為測定正極電解液之添加金屬離子之濃度的濃度測定部分。濃度測定部分舉例為作為電解液之抽出部，將抽出之電解液利用 ICP 發光分光法或 ICP 質量分光法等進行分析。若進而具備可判定測定之濃度在設定之閾值以下之機構，則作業者可更簡單地掌握大量存在金屬析出物。作為其他檢測部分 40，舉例為測定負極電解液之負極金屬離子之價數的價數測定部分。價數測定部分舉例為設為電極液之抽出部，藉由電量分析法（coulometry）等分析抽出之電解液。例如若於充電後，認為充電負極離子變多，但測定之價數之多數為

放電負極離子，則作業者可判斷負極電解液中存在大量金屬析出物。若進而具備可判定測定之放電負極離子之量為設定之閾值以下之機構，則作業者可更簡單地掌握金屬析出物大量存在。

[0095] 可判定與上述閾值之大小關係之機構可利用例如電腦等。電腦等若為 RF 電池系統 1A 之控制部即可。作為該控制部，舉例有具有判定金屬析出物之存在狀態是否為設定之閾值以上之存在判定部，與基於該判定結果指令進行/停止對正極電解液之添加金屬離子之回收操作之回收指令部者。檢測部分 40 設為 SOC 測定部分 41、42 等時，存在判定部若為基於比較所測定之 SOC 與閾值進行判斷之 SOC 判定部分即可。檢測部分 40 設為流量計 44、上述之透明度測定器、濃度測定部或價數測定部等時，將測定數據設為流量、透明度、濃度、價數等，並基於比較測定數據與閾值進行判定之存在判定部分別設為流量判定部、透明度判定部、濃度判定部或價數判定部等即可。回收指令部若能指令後述之閥 20、22、30、32 之開閉即可。

[0096]

・ 分支導入管/分支回路管

於圖 1 所示之例中，具備一端連接於正極之上游側之配管 108 且於泵 112 之下游側，另一端連接於負極之上游側之配管 109 之分支導入管 10，且具備一端連接於正極之下游側之配管 110，另一端連接於負極之下游側之配管

111 之分支回路管 12。分支導入管 10、分支回路管 12 可利用與配管 108~111 同樣之構成材料、大小（內徑等）、厚度者等。分支導入管 10、分支回路管 12、配管 108~111 之構成材料代表性為氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯等之樹脂。分支導入管 10、分支回路管 12 之開口位置亦即與配管 108~111 之連接位置可適當選擇，圖 1 為例示。

[0097] 於分支導入管 10、分支回路管 12 分別設有閥 20、22，於正極電解液流通至負極電極 105 時打開（op，圖 1 之右圖），其以外時關閉（cl，圖 1 之左圖）。負極之上游側之配管 109、負極之下游側之配管 111 亦分別設有閥 30、32，於分支導入管 10、分支回路管 12 流通正極電解液時關閉（cl，圖 1 之右圖），為了進行通常之充放電而使負極電解液流通時打開（op，圖 1 之左圖）。於負極之上游側之配管 109 中之分支導入管 10 之連接部位與負極槽 107 之間具備閥 30。於比負極之下游側之配管 111 中之分支回路管 12 之連接部位更下游側（靠近負極槽 107）具備閥 32。閥 20、22、30、32、後述之閥 24、26~29、34~37 亦均宜利用於電解液之配管開閉所使用之適宜者。

[0098]

· RF 電池之運行方法

對使用實施形態 1 之 RF 電池系統 1A，進行對正極電解液之添加金屬離子之回收操作的實施形態 1 之 RF 電池

之運行方法之順序加以說明。

[0099] RF 電池系統 1A 與以往 RF 電池系統同樣，係一邊循環供給正極電解液、負極電解液一邊進行充放電而使用。於充電運行與放電運行之間，通常設有待機時間。又，一般，運行前準備之電解液可直接繼續利用，進行重複之充放電。RF 電池系統 1A 中，正極活性物質設為錳離子，並使用含有對於經時之錳氧化物之析出抑制具有效果之添加金屬離子之正極電解液。如上述藉由繼續使用相同電解液，添加金屬離子自正極電解液移動至負極電解液，進而添加金屬離子於負極電解液內藉由負極活性物質等而還原而可作為金屬析出物 99 存在。實施形態 1 之 RF 電池之運行方法係將該金屬析出物 99 作為離子回收於正極電解液中。該前提於後述之實施形態 2~4 亦同樣。圖 1 及後述之圖 2~圖 5 例示鈦離子 (Ti^{3+} 、 Ti^{4+}) 作為負極金屬離子，鉍離子 (Bi^{3+}) 作為添加金屬離子，鉍 (Bi) 作為金屬析出物 99。

[0100]

・ 檢測步驟

具體而言，藉由檢測部分 40 檢測負極電解液之循環路徑中之上述添加金屬離子經還原而成之金屬析出物之存在狀態。基於來自檢測部分 40 之資訊，若判斷為負極電解液之循環路徑中含有金屬析出物時，宜進行朝正極電解液之回收操作時，則於上述待機期間等進行以下之溶解步驟。

[0101]

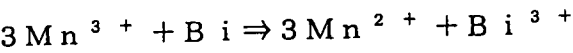
· · 溶解步驟

如圖 1 之左圖所示，認為於充電後，混入負極電解液之循環路徑之添加金屬離子可於負極電解液之循環路徑中，於負極電極 105 上析出作為金屬析出物 99 存在。其原因係藉由充電使充電狀態（SOC）變高，添加金屬離子容易作為在負極電解液中之金屬析出物 99 之溶解度降低之金屬析出物 99 而存在，此外於負極電極 105 附近，易於接收電子。因此，實施形態 1 之 RF 電池之運行方法中，將充電後之正極電解液供給至析出金屬析出物 99 之負極電極 105，使經過負極電極 105 之液體返回至正極槽 106，而將添加金屬離子回收至正極電解液。

[0102] 具體而言，如圖 1 之右圖所示，於充電後，負極側之配管 109、111 之閥 30、32 均關閉（cl），分支導入管 10 之閥 20、分支回路管 12 之閥 22 均打開（op）。於此狀態，驅動正極側之泵 112，依序透過正極之上游側之配管 108、分支導入管 10、負極之上游側之配管 109，將正極電解液供給於電池單胞 100 之負極電壓 105。經過負極電壓 105 之正極電解液依序透過負極之下游側之配管 111、分支回路管 12、正極之下游側之配管 110，返回正極槽 106。此時，利用正極側之配管 108、110，亦可將正極電解液供給於正極電極 104。

[0103] 經過負極電極 105 之正極電解液以含金屬析出物 99 之狀態壓流入正極槽 106。由於正極槽 106 內充

分具備能使金屬析出物 99 還原之充電 Mn 離子 (Mn³⁺)，故導入正極槽 106 之金屬析出物 99 藉由充電 Mn 離子還原，成為添加金屬離子。例如，添加金屬離子為鉍離子時，引起以下之氧化還原反應。



[0104] 或者，充電後之正極電解液由於充分含有如上述之充電 Mn 離子，故於電池單胞 100 以後之路徑，金屬析出物 99 被充電 Mn 離子還原並導入正極槽 106。

[0105] 實施形態 1 之 RF 電池之運行方法可如上述將負極電極 105 上析出之金屬析出物 99 溶解於正極電解液中並離子化，而可將添加金屬離子回收至正極電解液中。

[0106] 又實施形態 1 之 RF 電池系統 1A，藉由充分供給正極電解液，例如藉由重複複數次循環供給，可更確實地回收於負極電極 105 上析出之金屬析出物 99。例如，於正極電解液供給時利用檢測部分 40 確認金屬析出物 99 之存在狀態，於負極電解液中之金屬析出物 99 實質上消失之前，可供給正極電解液。具體而言，在正極電解液之 SOC 與負極電解液之 SOC 實質上相等之前，或無法自透明窗部分 46 確認金屬析出物之前，可供給正極電解液。

[0107] 又，由於負極電解液含有金屬析出物 99，故充電後之負極電解液無法充分獲得電子，亦即無法充分充電，而可能含有放電負極離子。因此，充電後之負極電解液之 SOC 有比充電後之正極電解液之 SOC 更低之傾向。

另一方面，若進行上述之金屬析出物之回收操作，則由於正極電解液中含有放電之錳離子（以下有時稱為放電 Mn 離子），故 SOC 降低。其結果，藉由進行上述金屬析出物之回收操作，可使正極電解液之 SOC 與負極電解液之 SOC 實質上相等。

[0108] 完成添加金屬離子之回收操作後，實施形態 1 之 RF 電池系統 1A 中，分支導入管 10 之閥 20、分支回路管 12 之閥 22 均關閉（cl）。實施形態 1 之 RF 電池系統 1A 中，負極側之配管 109、111 之閥 30、32 均關閉，於進行充放電時打開即可（op）。

[0109] 藉由於充電後等之待機期間以適當間隔重複進行上述之金屬析出物之回收操作，實施形態 1 之 RF 電池系統 1A 可實質上維持運行前之液體組成。該方面，於後述之實施形態 2~4 亦同樣。

[0110]

· 效果

實施形態 1 之 RF 電池系統 1A 中，藉由將正極電解液設為含有錳離子與添加金屬離子之特定液體組成，則可藉由添加金屬離子抑制錳氧化物之析出。尤其，藉由實施形態 1 之 RF 電池系統 1A，實施實施形態 1 之 RF 電池之運行方法，即使於添加金屬離子經時自正極電解液移動至負極電解液，使正極電解液中之添加金屬離子減少，於負極電解液中可能作為金屬析出物存在時，實施形態 1 之 RF 電池系統 1A 液可容易地將添加金屬離子回收至正極電

解液中。因此，以實施形態 1 之 RF 電池系統 1A 實施實施形態 1 之 RF 電池之運行方法，可藉由正極電解液中含有添加金屬離子，長期獲得錳氧化物之析出抑制之效果。

[0111]

〔實施形態 2〕

參考圖 2，說明實施形態 2 之 RF 電池系統 1B 及 RF 電池系統 1B 之 RF 電池之運行方法。

[0112] RF 電池系統 1B 之基本構成及所利用之電解液之組成與上述之 RF 電池系統 1 同樣（亦參考圖 7）。RF 電池系統 1B 具備檢測部分 40、分支導入管 10 與分支回路管 12 之方面（圖 2 之右圖）與實施形態 1 之 RF 電池系統 1A 類似。RF 電池系統 1B 具備使正極槽 106 與負極槽 107 連通之連通管 14 之方面為特徵之一。以下詳細說明特徵點，關於其他之構成構件、電解液之組成等則省略詳細說明。如由圖 2 之左圖，為了易於了解，而省略分支導入管 10、分支回路管 12。

[0113]

- ・ RF 電池系統
- ・ ・ 連通管

圖 2 所示之例中，RF 電池系統 1B 具備一個一端連接於正極槽 106、另一端連接於負極槽 107 並使正極槽 106、負極槽 107 連通之連通管 14。藉由連通管 14 連通正極槽 106、負極槽 107，可使正極槽 106 之正極電解液與負極槽 107 之負極電解液混合，於正極槽 106、負極槽

107 內儲存混合液供於利用。連通管 14 之構成材料可利用與配管 108~111 同樣之構成材料。連通管 14 之大小（內徑等）只要適當選擇即可，但若大於配管 108 等（較粗），則兩極之電解液之混合快速進行。連通管 14 之開口位置亦即與正極槽 106、負極槽 107 之連接位置可適當選擇。如圖 2 所示，RF 電池系統 1B 若於正極槽 106、負極槽 107 之底部設置連通管 14 之開口位置，則容易混合正極槽 106、負極槽 107 內之液體全體。

[0114] 於連通管 14 設置閥 24，於兩極之電解液混合時打開，其以外時關閉（c1）。藉由於連通管 14 設置閥 24，可僅於必要時混合兩電解液，RF 電池系統 1B 可減低因混合引起之損失例如自我放電之損失。

[0115] 此外，RF 電池系統 1B 可具備複數之連通管。例如可設為以下之具備兩個連通管（未圖示）之 RF 電池系統 1B。一個連通管之一端連接於正極槽 106（例如底部），另一端連接於負極槽 107（例如上部）。另一連通管之一端連接於負極槽 107（例如底部），另一端連接於正極槽 106（例如上部）。具備如此之複數個連通管時，一極之電解液可效率良好地導入另一極之槽，容易更迅速地混合兩電解液。此點，RF 電池系統 1B 及於後述之連結管 14 具備閥之方面，於後述之實施形態 3 亦同樣。

[0116] 此外，連通管 14 等上可具備泵（未圖示）。利用泵，可更迅速進行兩極電解液之混合。具備泵時，連通管 14 等之開口位置之自由度提高。即使不具備泵，藉

由設想如上述之連通管 14 之開口位置，利用電解液之自重等亦可充分混合。

[0117]

・ ・ 分支導入管/分支回路管

實施形態 2 之 RF 電池系統 1B 亦如圖 2 之右圖中以兩點鏈線所示般具備一端連接於正極之上游側之配管 108，另一端連接於負極之上游側之配管 109 之分支導入管 10，且具備一端連接於正極之下游側之配管 110，另一端連接於負極之下游側之配管 111 之分支回路管 12。且，分支導入管 10、分支回路管 12 分別具備閥 20、22。實施形態 2 之 RF 電池系統 1B，於利用上述之連通管 14 使兩極之電解液混合而成之混合液儲存於正極槽 106、負極槽 107 之狀態，於將儲存於正極槽 106 內之混合液供給至負極電極 105 時使分支導入管 10、分支回路管 12 之閥 20、22 打開，其此外時關閉。亦即，實施形態 2 之 RF 電池系統 1B 中，流通於分支導入管 10、分支回路管 12 之液體為混合液之方面與實施形態 1 不同。基於此點，RF 電池系統 1B 可較好地利用於正極電解液與負極電解液兩者含有錳離子及負極金屬離子者。圖 2 之右圖及後述之圖 3 之右圖中，例示兩極之電解液含有錳離子及鈦離子之情況。

[0118] 實施形態 2 之 RF 電池系統 1B 亦與實施形態 1 同樣，於負極之上游側之配管 109、負極之下游側之配管 111 分別設有閥 30、32。閥 30、32 於正極槽 106 內之

混合液流通於分支導入管 10、分支回路管 12 時關閉，於為了進行通常之充放電而流通負極電解液時打開。

[0119]

・ RF 電池之運行方法

對使用實施形態 2 之 RF 電池系統 1B，進行朝正極電解液之添加金屬離子之回收操作的實施形態 2 之 RF 電池之運行方法之順序加以說明。

[0120] RF 電池系統 1B 亦與 RF 電池系統 1A 同樣，使用含錳離子與添加金屬離子之正極電解液，將運行前準備之電解液直接繼續使用，使添加金屬離子自正極電解液移動至負極電解液，可能於負極電解液中含有金屬析出物。實施形態 2 之 RF 電池之運行方法係將該金屬析出物作為離子回收於正極電解液者，尤其，於溶解步驟前，進行以下之混合步驟與充電步驟為特徵之一。以下，詳細說明該特徵點，關於與實施形態 1 重複之方面則省略詳細說明。

[0121]

・ ・ 檢測步驟

與實施形態 1 同樣，實施形態 2 之 RF 電池系統 1B 亦藉由檢測部分 40 檢測負極電解液之循環路徑中之上述金屬析出物之存在狀態。基於來自檢測部分 40 之資訊，若判斷於負極電解液之循環路徑中含有金屬析出物，宜進行朝正極電解液之回收操作時，於不進行上述之通常充放電運行之待機期間等，經過以下之混合步驟及充電步驟，

進行溶解步驟。

[0122] 如圖 2 之左圖所示，實施形態 2 之 RF 電池系統 1B 於放電後，混入負極電解液之循環路徑中之添加金屬離子認為易以成為金屬析出物者被氧化之離子狀態存在。且，實施形態 2 之 RF 電池系統 1B 由於放電後之負極電解液對金屬析出物之溶解度高，故認為金屬析出物若藉由充電負極離子而氧化並離子化，則容易直接以離子存在，亦即易存在添加金屬離子。其結果，認為實施形態 2 之 RF 電池系統 1B 於負極單胞 103 內、負極槽 107 內、負極側之配管 109、111 內等，充分存在添加金屬離子。因此，藉由實施形態 2 之 RF 電池之運行方法，首先，存在於負極電解液之循環路徑中之添加金屬離子於負極電極 105 析出，積極形成於負極電極 105 確實存在金屬析出物 99 之狀態（圖 2 之右圖）。隨後，如實施形態 1 說明般對負極電極 105 供給正極電解液，經過負極電極 105 之液體返回至正極槽 106，而將添加金屬離子回收至正極電解液中。

[0123]

．．混合步驟

具體而言，實施形態 2 之 RF 電池之運行方法，於放電後，連通管 14 之閥 24 打開，使正極槽 106 內之正極電解液與負極槽 107 內之負極電解液混合，於正極槽 106、負極槽 107 內儲存混合液。此時，正極電解液中所含之添加金屬離子可移動至負極槽 107，但由於可藉由隨後進行

之充電操作回收故可容許。實施形態 2 之 RF 電池之運行方法藉由於放電後使兩極之電解液混合，而於正極槽 106、負極槽 107 內更確實存在添加金屬離子。充分混合後，關閉連通管 14 之閥 24 (c1)。藉由該混合步驟，於正極槽 106、負極槽 107 內儲存含有添加金屬離子之混合液。又，使放電後之正極電解液與放電後之負極電解液混合，容易減低自我放電伴隨之損失。上述之金屬析出物之存在狀態之檢測只要於放電後進行即可，但亦可於檢測後進行通常之放電作為放電後。

[0124]

・ ・ 充電步驟

實施形態 2 之 RF 電池之運行方法中，於連通管 14 之閥 24 關閉之狀態，使上述混合液充電。此時之充電電壓可與通常之充電運行時之充電結束電壓相同，但可調整至使添加金屬離子析出之程度。混合液之充電開始時，電池單胞 100 之充電電位高於使放電後之電解液混合而成之上述混合液之電位。因此，如圖 2 之右圖所示，負極槽 107 內之混合液中所含之添加金屬離子於負極電極 105 接受電子成為金屬析出物 99。亦即於負極電極 105 析出金屬析出物 99。負極電解液之循環路徑中存在之添加金屬離子實質上全量作為金屬析出物 99 析出於負極電極 105 之前，較好進行充電。

[0125] 伴隨充電，負極槽 107 內之混合液中充電負極離子（例如 Ti^{4+} ）增加，但如上述因混合液之電位低於

電池單胞 100 之充電電位，故難以產生金屬析出物 99 與充電負極離子之氧化還原反應，金屬析出物 99 實質上可維持附著於負極電極 105 之狀態。另一方面，伴隨充電，正極槽 106 內之混合液中充電 Mn 離子增加。

[0126]

· · 溶解步驟

實施形態 2 之 RF 電池之運行方法中，充電後，為了使附著於負極電極 105 之金屬析出物 99 被離子化而回收至正極電解液中，故與實施形態 1 同樣進行溶解步驟。具體而言，負極側之配管 109、111 之閥 30、32 均關閉，分支導入管 10 之閥 20、分支回流管 12 之閥 22 均打開。以該狀態，驅動正極側之泵 112，依序透過正極之上游側之配管 108、分支導入管 10、負極之上游側之配管 109，將正極槽 106 內之混合液供給於電池單胞 100 之負極電極 105。經過負極電極 105 之混合液，依序透過負極之下游側之配管 111、分支回路管 12、正極之下游側之配管 110，返回正極槽 106。

[0127] 經過負極電極 105 之混合液，與實施形態 1 同樣，以含金屬析出物 99 之狀態壓流至正極槽 106，於正極槽 106 內溶解並離子化，於電池單胞 100 以後之路徑被離子化，作為添加金屬離子回收至正極槽 106。

[0128] 實施形態 2 之 RF 電池之運行方法係如上述使於負極電極 105 析出之金屬析出物 99 溶解於正極電解液中並離子化，可將添加金屬離子回收至正極電解液中。實

施形態 2 之 RF 電池之運行方法亦邊藉由檢測部分 40 適當確認金屬析出物 99 之存在狀態，邊複數次循環供給正極槽 106 內之混合液，而可更確實回收金屬析出物 99。

[0129] 若添加金屬離子之回收操作結束，則實施形態 2 之 RF 電池之運行方法中分支導入管 10 之閥 20、分支回流管 12 之閥 22 均關閉。負極側之配管 109、111 之閥 30、32 及連通管 14 之閥 24 處於關閉。進行通常之充電時，宜打開配管 109、111 之閥 30、32。

[0130]

· 效果

實施形態 2 之 RF 電池系統 1B 與實施形態 1 同樣，將正極電解液設為含錳離子與添加金屬離子之特定液體組成，可利用添加金屬離子抑制錳氧化物之析出以外，藉由實施實施形態 2 之 RF 電池之運行方法，可容易地將自正極電解液移動至負極電解液之添加金屬離子回收至正極電解液中。尤其，以實施形態 2 之 RF 電池之運行方法，成為於正極槽 106、負極槽 107 中更確實存在添加金屬離子之狀態後（進行混合步驟後），金屬析出物 99 集中於負極電極 105 及其附近（進行充電步驟）。且，藉由實施形態 2 之 RF 電池系統 1B，實施實施形態 2 之 RF 電池之運行方法，而使負極電解液之循環路徑所含之添加金屬離子於負極電極 105 析出，使金屬析出物 99 效率良好地集中於負極電極 105 及其附近。其結果，實施形態 2 之 RF 電池系統 1B 可將添加金屬離子效率良好地回收至正極電解

液中。因此，藉由以實施形態 2 之 RF 電池系統 1B 實施實施形態 2 之 RF 電池之運行方法，藉由正極電解液中含有添加金屬離子而可長期獲得錳氧化物之析出抑制效果。

[0131] 實施形態 2 之 RF 電池系統 1B 於進行朝正極電解液之添加金屬離子之回收操作以後，充放電所用之各極電解液均成為混合液。亦即，正極電解液含有錳離子、負極金屬離子（例如鈦離子）與添加金屬離子，負極電解液含有錳離子與負極金屬離子（例如鈦離子）。如上述於未使用狀態，可成為兩極之電解液中之離子重複之形態。此方面於進行混合之實施形態 3 之 RF 電池系統 1C 亦同樣。

[0132]

〔實施形態 3〕

參考圖 3、圖 4，說明實施形態 3 之 RF 電池系統 1C 及 RF 電池系統 1C 之 RF 電池之運行方法。

[0133] RF 電池系統 1C 之基本構成、及利用之電解液組成與上述之 RF 電池系統 1 同樣（亦參考圖 7）。RF 電池系統 1C 於具備檢測部分 40 與連通管 14 之方面與實施形態 2 之 RF 電池系統 1B 類似。RF 電池系統 1C 具備將正極槽 106 內之液體供給至負極電極 105 之負極用之分支導入管 16、將經過負極電極 105 之液體返回正極槽 106 之負極用分支回路管 18、將負極槽 107 內之液體供給至正極電極 104 之正極用之分支導入管 17、及將經過正極電極 104 之液體返回至負極槽 107 之正極用分支回路管

19 之方面（圖 4 之右圖）為特徵之一。以下，詳細說明 RF 電池系統 1C 之特徵點，關於其他構成構件、電解液之組成等省略詳細說明。圖 3、圖 4 之左圖，為了易於了解，而省略分支導入管 16、17、分支回路管 18、19。

[0134]

・ RF 電池系統

・ ・ 分支導入管/分支回路管

於圖 4 之右圖所示之例中，RF 電池系統 1C 具備一端連接於正極之上游側之配管 108 且於泵 112 之下游側，另一端連接於負極之上游側之配管 109 且為泵 113 之下游側之負極側之分支導入管 16 及正極側之分支導入管 17，且具備一端連接於正極之下游側之配管 110，另一端連接於負極之下游側之配管 111 之負極側之分支回路管 18 及正極側之分支回路管 19。分支導入管 16、17、分支回路管 18、19 分別具備閥 26、27、28、29。關於分支導入管 16、17、分支回路管 18、19 之構成材料、大小（內徑等）、厚度、開口位置（連接位置）等，可參考實施形態 1 之分支導入管 10、分支回路管 12。

[0135] 再者，RF 電池系統 1C 於配管 108~111 亦分別設有閥 34、35、36、37。於正極之上游側之配管 108 中之兩極之分支導入管 16、17 之連接部位之間具備閥 34。於負極之上游側之配管 109 中之兩極之分支導入管 16、17 之連接部位之間具備閥 35。於正極之下游側之配管 110 中之兩極之分支回路管 18、19 之連接部位之間具

備閥 36。於負極之下游側之配管 111 中兩極之分支回路管 18、19 之連接部位之間具備閥 37。

[0136] 分支導入管 16、17、分支回路管 18、19 所具備之閥 26~29、及配管 108~111 所具備之閥 34~37 分別如以下般開閉。如圖 4 之右圖所示般，於正極槽 106、負極槽 107 之兩者儲存兩極之電解液混合而成之混合液，正極槽 106 之混合液視為負極電解液，負極槽 107 內之混合液視為正極電解液進行充放電時，分支導入管 16、17、分支回路管 18、19 所具備之閥 26~29 打開（op），配管 108~111 所具備之閥 34~37 關閉（cl）。切換上述之正極槽 106 與負極槽 107 進行充放電時以外時，分支導入管 16、17、分支回路管 18、19 所具備之閥 26~29 關閉，配管 108~111 所具備之閥 34~37 打開，正極槽 106 內之液體作為正極電解液，負極槽 107 內之液體作為負極電解液進行通常之充放電。進行通常之充放電之情況，與如圖 3 之右圖所示之分支導入管 16、17、分支回路管 18、19 或閥 26~29、34~37 省略之狀態同樣。

[0137]

・ ・ 連通管

圖 3、圖 4 所示之例中，與實施形態 2 同樣，RF 電池系統 1C 具備一個一端連接於正極槽 106、另一端連接於負極槽 107 並使正極槽 106、負極槽 107 連通之連通管 14，於連通管 14 設有閥 24。閥 24 於兩極之電解液混合時打開（op，圖 3 之右圖），其以外時關閉（cl，圖 3 之

左圖，圖 4)。

[0138]

· RF 電池之運轉方法

對使用實施形態 3 之 RF 電池系統 1C，進行朝正極電解液之添加金屬離子之回收操作之實施形態 3 之 RF 電池之運行方法之順序進行說明。

[0139] RF 電池系統 1C 亦與實施形態 1 之 RF 電池系統 1A 同樣，使用含錳離子與添加金屬離子之正極電解液，藉由直接繼續使用運行前準備之電解液，而使添加金屬離子自正極電解液移動至負極電解液，於負極電解液中可含有金屬析出物。實施形態 3 之 RF 電池之運行方法係可將該金屬析出物作為離子回收於正極電解液者，於溶解步驟前，進行以下之混合步驟與充電步驟之方面與實施形態 2 類似。由於，於實施形態 3 之 RF 電池之運行方法中，充電步驟後，將正極槽 106 作為負極槽，將負極槽 107 切換為正極槽，進行之後之充放電運行之方面為特徵之一。以下，詳細說明該特徵點，關於與實施形態 1、2 重複之方面則省略詳細說明。

[0140]

· 檢測步驟

與實施形態 1、2 同樣地，RF 電池系統 1C 藉由檢測部分 40 檢測負極電解液之循環路徑中之上述金屬析出物之存在狀態。基於來自檢測部分 40 之資訊，若判斷為負極電解液之循環路徑中含有金屬析出物，宜進行朝正極電

解液之回收操作時，於未進行上述之通常之充放電運行之待機期間等，經過以下之混合步驟及充電步驟，進行溶解步驟。

[0141] 如圖 3 之左圖所示，RF 電池系統 1C 於進行某程度充電之狀態例如充電狀態（SOC）為 50%以上時，負極電解液中存在較多充電負極離子（例如 Ti^{4+} ），並儲存於負極槽 107 內。因此，RF 電池系統 1C 將混入負極電解液之循環路徑之添加金屬離子導入負極槽 107，經過某程度時間時，藉由充電負極離子而還原成為金屬析出物 99，並累積於負極槽 107。與放電後之負極電解液比較，充電中之負極電解液之金屬析出物 99 之溶解度較低，故不可逆引起上述金屬析出物 99 之析出反應，認為易存在金屬析出物 99。金屬析出物 99 有比重大於負極活性物質之傾向，可能堆積於負極槽 107 之底部等。圖 3 中，例示於負極槽 107 之底部 Bi 作為金屬析出物 99 堆積之狀態。如實施形態 2 般僅混合正極槽 106、負極槽 107 內之電解液時，RF 電池系統 1C 有無法充分回收如上述之累積於負極槽 107 底部之金屬析出物 99 之可能性。

[0142] 因此，以實施形態 3 之 RF 電池之運行方法，並非將含添加金屬離子之電解液回收於正極槽 106，而是將金屬析出物 99 累積於負極槽 107，藉由切換正極槽 106、負極槽 107，而成為與將添加金屬離子回收於正極電解液中同等。

[0143]

．．混合步驟

具體而言，若判斷為金屬析出物 99 累積於負極槽 107，則連通管 14 之閥 24 打開（op），使正極槽 106 內之正極電解液與負極槽 107 內之負極電解液混合，於正極槽 106、負極槽 107 內儲存混合液。混合時期，於充電狀態（SOC）為 50%以上即可，進而可為 60%以上、70%以上、80%以上，可為 SOC 相當高之充電後。於充電後混合時，若考慮如後述般切換後進行充電，則較好以充電後之 SOC 不成為 100%之方式調整充電條件。若考慮切換後之充電，則混合時期認為於 SOC 為 50%以上 70%以下左右時易於利用。

[0144] 實施形態 3 之 RF 電池之運行方法中，藉由打開連通管 14 之閥 24，如圖 3 之右圖所示，正極電解液所含之添加金屬離子可半量左右移動至負極槽 107。於圖 3 之右圖，例示正極槽 106 內之添加離子： $1 \times \text{Bi}^{3+}$ ，於正極槽 106 與負極槽 107 均分為 $(1/2) \times \text{Bi}^{3+}$ 之狀態。此時，充電 Mn 離子（主要為 Mn^{3+} ）半量左右自正極槽 106 移動至負極槽 107。

相較於藉由該等充電 Mn 離子或充電負極離子使金屬析出物 99 氧化，添加金屬離子之擴散產生更快速，負極槽 107 內之金屬析出物 99 實質上直接累積。又，由於如上述之金屬析出物 99 之溶解度不是那麼高，故認為不太發生金屬析出物 99 之氧化反應。若充分混合，則連通管 14 之閥 24 關閉（cl）。藉由該混合步驟，於正極槽

106、負極槽 107 內儲存包含添加金屬離子之混合液。

[0145]

・ ・ 充電步驟

如圖 4 之左圖所示，實施形態 3 之 RF 電池之運行方法中，於閥 24 關閉之狀態（c1），使上述混合液充電。此時之充電電壓與實施形態 2 同樣，可設為與通常之充電運行時之充電結束電壓相同，亦可調整為使添加金屬離子析出之程度。藉由充電，負極槽 107 內之混合物中充電負極離子增加。亦即，負極槽 107 內之混合液中，充分存在充電負極離子或因混合步驟而導入之充電 Mn 離子。藉由該等充電離子，使負極槽 107 內之添加金屬離子還原而析出金屬析出物 99，負極槽 107 內之金屬析出物 99 增加。圖 4 之左圖例示作為在負極槽 107 內，金屬析出物 99 之 Bi 增加之狀態。混合步驟中導入負極槽 107 之添加金屬離子實質上全量作為金屬析出物 99 析出之前，較好進行充電。

[0146] 實施形態 3 之 RF 電池之運行方法中，上述之混合步驟與充電步驟可進行 1 次，但若重複進行複數次，則正極槽 106 內之添加金屬離子更多作為金屬析出物 99 存在於負極槽 107 內。重複次數越多，正極槽 106 內之添加金屬離子實質上全量作為金屬析出物 99 存在於負極槽 107 內，但若過多，則花費時間。作為實用之重複次數，舉例為 5 次以下，例如 2 次~4 次左右。可邊利用檢測部分 40 適當確認金屬析出物 99 之存在狀態，邊決定重複之

次數。

[0147]

· · 溶解步驟

實施形態 3 之 RF 電池之運行方法中，充電後，切換儲存實質上不含添加金屬離子或添加金屬離子充分減低之混合液之正極槽 106、與儲存實質上使運行前之正極電解液中含有之添加金屬離子作為金屬析出物 99 含有之混合液的負極槽 107。亦即，將存在上述金屬析出物 99 之負極槽 107 設為正極槽。例如將上述之正極槽 106 及上述之負極槽 107 與配管 108~111 物理性卸下，交換兩極之槽。但由於儲存電解液（此處為混合液）之槽為大重量物，故此方法之作業性差。因此，實施形態 3 之 RF 電池系統 1C 係利用上述之分支導入管 16、17、分支回路管 18、19、閥 26~29、34~37 進行兩極之槽之切換。

[0148] 實施形態 3 之 RF 電池之運行方法，具體而言，係如圖 4 右圖所示般使分支導入管 16、17 及分支回路管 18、19 所具備之閥 26~29 打開（op），使配管 108~111 所具備之閥 34~37 關閉（cl）。藉由如此，來自正極槽 106 之混合液可經過上游側之配管 108→負極用之分支導入管 16→上游側之配管 109，供給於負極電極 105。經過負極電極 105 之液體可經過下游側之配管 111→負極用之分支回路管 18→下游側之配管 110，返回正極槽 106。亦即，將正極槽 106 切換為負極槽。來自負極槽 107 之混合液可經過上游側之配管 109→正極用之分支導

入管 17→上游側之配管 108，供給至正極電極 104。經過正極電極 104 之液體可經過下游側之配管 110→正極用之分支回路管 19→下游側之配管 111，返回負極槽 107。亦即，將負極槽 107 切換為正極槽。

[0149] 如此，實施形態 3 之 RF 電池之運行方法中，以可自正極槽 106（切換後為負極槽）對負極電極 105 供給電解液、自負極槽 107（切換後為正極槽）對正極電極 104 供給電解液之狀態進行充電。藉由該充電，儲存於負極槽 107（切換後為正極槽）之金屬析出物 99 藉由充電 Mn 離子等而氧化成為添加金屬離子，並回收至被切換之正極槽中。

[0150] 此外，實施形態 3 之 RF 電池之運行方法中，將連接於交流/直流轉換器 200（圖 7）之輸出端子（未圖示）之正負進行切換，可將正極單胞 102 設為負極單胞，將負極單胞 103 設為正極單胞。藉由該端子之切換，亦可成為與將正極槽 106 切換為負極槽、將負極槽 107 切換為正極槽之狀態相同之狀態。

[0151] 實施形態 3 之 RF 電池之運行方法係如上述經過積極地使添加金屬離子自正極槽 106 移動至負極槽 107 之過程，將負極槽 107 切換為正極槽後進行充電。藉由如此，經切換之槽內之金屬析出物 99 溶解於正極電解液（此處為混合液）並離子化，可將添加金屬離子回收至正極電解液中。其次進行回收操作時，再次將作為負極槽之正極槽 106 切換為正極槽。實施形態 3 之 RF 電池之運行

方法重複進行如此之各極之槽切換操作。

[0152]

· 效果

實施形態 3 之 RF 電池系統 1C 與實施形態 1 同樣，藉由將正極電解液設為含有錳離子與添加金屬離子之特定液體組成，除了可藉由添加金屬離子抑制錳氧化物之析出以外，藉由實施實施形態 3 之 RF 電池之運行方法，可容易地將自正極電解液移動至負極電解液之添加金屬離子回收至正極電解液中。尤其，實施形態 3 之 RF 電池之運行方法中，實施形態 3 之 RF 電池系統 1C 於積極地使添加金屬離子自正極槽 106 移動至負極槽 107 後（進行混合步驟後），負極電解液之循環路徑中所含之添加金屬離子於負極槽 107 內析出並收集金屬析出物 99（進行充電步驟）。因此，該負極槽 107 作為正極槽加以利用（進行溶解步驟）。如此藉由實施形態 3 之 RF 電池系統 1C，實施實施形態 3 之 RF 電池之運行方法，可效率良好地將添加金屬離子回收至正極電解液中。因此，實施形態 3 之 RF 電池系統 1C 藉由實施實施形態 3 之 RF 電池之運行方法，藉由於正極電解液中含有添加金屬離子而可長期獲得錳氧化物之析出抑制效果。

[0153]

〔實施形態 4〕

參考圖 5，說明實施形態 4 之 RF 電池系統 1D 及 RF 電池系統 1D 之 RF 電池之運行方法。

[0154] RF 電池系統 1D 之基本構成及所利用之電解液之組成與上述之 RF 電池系統 1 相同（亦參考圖 7）。RF 電池系統 1D 於負極電解液之循環路徑中具有採集金屬析出物 99 之濾器部分 50 之方面為特徵之一。以下，詳細說明特徵點，關於其他構成構件、電解液之組成等省略詳細說明。

[0155]

- ・ RF 電池系統
- ・ ・ 濾器部分

圖 5 所示之例中，實施形態 4 之 RF 電池系統 1D 於負極之下游側之配管 111 設有一個濾器部分 50。濾器部分 50 可適當利用可採集金屬析出物 99 代表性為微細金屬粒者。濾器部分 50 可利用由具有對電解液之耐性尤其是耐酸性等之材料所成之多孔質濾器。上述材料舉例為碳、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚偏氯乙烯等。

濾器部分 50 可為如該例所示般設為一個，若設置複數個，則可更確實採集金屬析出物 99。但濾器部分 50 過多時，成為負極電解液之流通阻力，可能導致流量降低等，故雖亦根據濾器部分 50 之大小而定，但認為較好為 3 個以下，又更好為 2 個以下。

[0156] 濾器部分 50 之安裝位置可適當選擇。例如濾器部分 50 可安裝於上游側之配管 109。如該例所示濾器部分 50 之安裝位置若設為下游側之配管 111，則認為容易減低泵 113 之損失。

[0157] 濾器部分 50 由於直接採集金屬析出物 99，故亦可利用於檢測金屬析出物 99 之存在狀態。亦即可兼具有實施形態 1~3 所說明之檢測部分 40 之機能。因此，實施形態 4 之 RF 電池系統 1D 中，可設為未另外具備檢測部分 40 之形態。若設為具備濾器部分 50 與檢測部分 40 兩者之 RF 電池系統 1D，則由於可先藉由檢測部分 40 確認金屬析出物 99 之存在狀態，故無必要過度進行濾器部分 50 之卸除，作業性優異。

[0158] 又，實施形態 1~3 中，亦可代替檢測部分 40，或除了檢測部分 40 以外又具備濾器部分 50。

[0159]

· RF 電池之運行方法

對使用實施形態 4 之 RF 電池系統 1D，進行朝正極電解液之添加金屬離子之回收操作之實施形態 4 之 RF 電池之運行方法之順序進行說明。

[0160] RF 電池系統 1D 亦與 RF 電池系統 1A 同樣，使用含錳離子及添加金屬離子之正極電解液，藉由直接連續使用運行前準備之電解液，使添加金屬離子自正極電解液移動至負極電解液，可於負極電解液內含有金屬析出物。實施形態 4 之 RF 電池之運行方法係將該金屬析出物作為離子回收於正極電解液中者，尤其以濾器部分 50 直接採集並溶解於正極電解液中為特徵之一。以下，詳細說明該特徵點，關於與實施形態 1 重複之方面則省略詳細說明。

[0161]

· · 檢測步驟

與實施形態 1 同樣，RF 電池系統 1D 亦係利用檢測部分 40 或藉由濾器部分 50 檢測負極電解液之循環路徑中之上述金屬析出物之存在狀態，若判斷為負極電解液之循環路徑中含有金屬析出物，而宜進行朝正極電解液之回收操作時，於未進行上述之通常之充放電運行之待機期間等進行以下之溶解步驟。

[0162]

· · 溶解步驟

RF 電池系統 1D 亦將附著於濾器部分 50 之金屬析出物 99 饋入例如正極槽 106 並溶解離子化。尤其若為充電後，則於正極槽 106 內，充分含有可使金屬析出物 99 氧化之充電 Mn 離子。因此，認為實用上係於充電後自濾器部分 50 採集金屬析出物 99 並添加於正極槽 106。自濾器部分 50 採集之金屬析出物 99 於充電狀態（SOC）低之狀態或放電後等，添加於正極槽 106 時，添加後，若與實施形態 3 同樣進行充電，則金屬析出物 99 可容易地利用充電 Mn 離子而離子化。

[0163] 實施形態 4 之 RF 電池之運行方法係如上述藉由濾器部分 50 採集負極電極液之循環路徑中析出之金屬析出物 99 後，添加於正極電解液並溶解・離子化，可將添加金屬離子回收於正極電解液中。

[0164]

· 效果

實施形態 4 之 RF 電池系統 1D 與實施形態 1 同樣，藉由將正極電解液設為含錳離子與添加金屬離子之特定液體組成，而可藉由添加金屬離子抑制錳氧化物之析出以外，藉由實施實施形態 4 之 RF 電池之運行方法，可容易地將自正極電解液移動至負極電解液之添加金屬離子回收至正極電解液中。尤其，以實施形態 4 之 RF 電池之運行方法，邊藉由濾器部分 50 直接採集金屬析出物 99，並將採集之金屬析出物 99 添加於正極電解液中之簡單操作，可將添加金屬離子效率良好地回收至正極電解液中。因此，藉由以實施形態 4 之 RF 電池系統 1D 實施實施形態 4 之 RF 電池之運行方法，可藉由於正極電解液中含有添加金屬離子而可長期獲得錳氧化物之析出抑制效果。

[0165]

〔變化例 1〕

如上述，對於實施形態 1~3 之 RF 電池系統 1A~1C，組合具備濾器部分 50 之實施形態 4 以外，亦可為組合實施形態 2 之 RF 電池系統 1B 與實施形態 3 之 RF 電池系統 1C 之形態。該情況，實施形態 2 所具備之分支導入管 10 亦可改讀為實施形態 3 所具備之負極側之分支導入管 16，實施形態 2 所具備之分支回路管 12 亦可改讀為實施形態 3 所具備之負極側之分支回路管 18。藉由適當組合實施形態 1~4 構築 RF 電池系統，可組合實施實施形態 1~4 之 RF 電池之運行方法，被期待為可更有效地回收自

正極電解液移動至負極電解液之添加金屬離子。

[0166] 以下，舉例試驗例具體說明實施形態之 RF 電池系統中之錳氧化物之析出抑制效果、RF 電池之運行方法之添加金屬離子之回收效果。

[0167]

〔試驗例 1〕

構築圖 7 中說明之基本構成之 RF 電池系統 1，於正極電解液添加錳離子，調查添加金屬離子之添加效果。

[0168] 該試驗中，任何試料均為正極電解液及負極電解液兩者使用含錳離子及鈦離子之酸之水溶液。又，任何試料之原料均使用硫酸錳、硫酸鈦、硫酸，針對含添加金屬離子之試料，進而使用硫酸銻。

[0169] 試料 No.1-1、1-2 之正極電解液係準備含銻離子 (Bi^{3+}) 作為添加金屬離子者。

試料 No.1-1 之正極電解液係以錳離子濃度為 1.0M，鈦離子濃度為 1.0M，硫酸離子濃度為 5.15M，銻濃度為 0.1M 之方式調整原料。

試料 No.1-2 之正極電解液係以錳離子濃度為 1.0M，鈦離子濃度為 1.0M，硫酸離子濃度為 5.03M，銻濃度為 0.02M 之方式調整原料。

試料 No.1-100 係準備含錳離子及鈦離子，且不含銻離子者作為正極電解液。該正極電解液之錳離子濃度為 1.0M，鈦離子濃度為 1.0M，硫酸離子濃度為 5.0M。

[0170] 任何試料之負極電解液均使用與正極電解液

相同者。亦即，試料 No.1-1、1-2 之負極電解液均為除了錳離子及鈦離子以外又含鉍離子者。

[0171] 對於圖 7 所示之 RF 電池系統 1，使用所準備之兩極電解液，藉以下條件進行充電，以目視確認正極電解液中是否析出析出物（此處為錳氧化物）。其結果示於表 1。

[0172] 電池單胞使用碳氈墊製之電極（ 9cm^2 ）與陽離子交換膜。

充電條件係充電電流設定為 315mA ，充電結束電壓設定為 2V 。但，該試驗中，控制充電時間，在成為表 1 所示之規定 SOC 之前，使 RF 電池靜置於室溫（此處為 25°C ）設為待機狀態，針對該待機狀態之 RF 電池系統，經時目視觀察析出物發生之有無。析出物代表性係於正極電解液中以沉澱物觀察到。SOC 係由以下之式求得。法拉第常數為 $96,485\text{ (A} \cdot \text{秒/mol)}$ 。

[0173]

- ・ 充電狀態(%)=(充電電量/1 電子反應之理論電量) $\times 100$
- ・ 充電電量 ($\text{A} \cdot \text{h}$) = 充電電流 (A) $\times$ 充電時間 (h)
- ・ 1 電子反應之理論電量 ($\text{A} \cdot \text{h}$) = 電解液之體積(L) $\times$ 錳離子濃度(mol/L) $\times$ 法拉第常數 $\times 1(\text{電子})/3600$

[0174]

【表 1】

試料 No.	銻離子濃度 (M)	正極 SOC (%)	析出物發生前之時間
1-100	0	70	約1天
		90	約0.1天(約2.5小時)
1-1	0.1	90	於經過30天之時點未發生
1-2	0.02	90	約7天

[0175] 如表 1 所示，可知 RF 電池系統 1 藉由於正極電解液中除錳離子以外亦含有添加金屬離子，可抑制正極電解液中之錳氧化物之析出物析出。由使用不含添加金屬離子之正極電解液之試料 No.1-100，可知 SOC 若高，則可能於早期析出析出物（錳氧化物）。相對於此，若觀察試料 No.1-1、1-2，可知添加金屬離子濃度越高（含量越多），析出抑制效果越高，SOC 亦高，可充分抑制析出。於該試驗中，含有 0.1M 之添加金屬離子時，即使經過 30 天之時點亦未目視確認到析出物（錳氧化物）（試料 No.1-1）。由該試驗可知正極電解液中之添加金屬離子濃度為 0.01M 以上，更好 0.02M 以上，又更好 0.05M 以上，較好為 0.1M 以上。

[0176]

〔試驗例 2〕

構築圖 2 說明之實施形態 2 之 RF 電池系統 1B，正極電解液使用含錳離子與添加金屬離子者進行充放電，調查電池容量之經時變化。

[0177] 該試驗中，正極電解液及負極電解液兩者係使用含錳離子及鈦離子之酸之水溶液。正極電解液係準備

進而含有鈹離子作為添加金屬離子者。負極電解液係準備含錳離子及鈦離子，而不含鈹離子者。原料於兩極均使用硫酸錳、硫酸鈦、硫酸，於正極進而使用硫酸鈹。

[0178] 正極電解液係以錳離子濃度為 1M，鈦離子濃度為 1M，硫酸離子濃度為 5.15M，鈹濃度為 0.1M 之方式調整原料。

負極電解液係以錳離子濃度為 1M，鈦離子濃度為 1M，硫酸離子濃度為 5M 之方式調整原料。

[0179] 電池單胞中使用碳氈墊製之電極（500cm²）與陽離子交換膜。

該試驗係以 SOC 不超過 90% 之方式設定充放電條件。具體而言，充放電條件為充放電電流設為 25A，充電結束電壓設為 1.5V，放電結束電壓設為 1.0V，重複進行定電流之充放電（充放電電流值固定於上述值進行充放電）。充放電試驗於室溫（此處為 25℃）實施。

[0180] 重複進行充放電，測量經時之電池容量。其結果示於圖 6 之圖表。圖 6 之圖表之橫軸表示進行充放電之運行天數（天），縱軸表示電池容量（Ah）。電池容量係由以下之式求出。

$$\text{電池容量 (A} \cdot \text{h)} = \text{放電電流 (A)} \times \text{放電時間 (h)}$$

[0181] 實施形態 2 之 RF 電池系統 1B 藉由於正極電解液中含有添加金屬離子（此處與試驗例 1 之試料 No.1-1 同樣含有 0.1M 鈹），雖可抑制錳氧化物之析出，但如圖 6 所示，可知使經時之電池容量降低。該試驗中，運行初

期之電池容量為 30Ah 左右，但重複進行充放電之結果，13 天後之電池容量為 26Ah 左右。此處，13 天後之正極電解液中之鉍離子濃度藉由 ICP 發光分光分析法測定後，於運行前為 0.1M，但 13 天後成為 0.08M。另一方面，目視確認負極電解液後，見到析出物，進行成分分析後，為固體鉍（Bi）。由此認為正極電解液中之添加金屬離子（鉍離子）經時移動至負極電解液，於負極電解液中被還原成為金屬析出物（固體鉍）。且，認為負極電解液中之添加金屬離子之還原係藉由充電負極離子進行，使負極電解液之 SOC 低於正極電解液之 SOC，電池容量亦低於運行初期。

[0182] 相對於認為如此添加金屬離子自正極電解液移動至負極電解液，可能成為金屬析出物存在於負極電解液之循環路徑中之狀態，實施形態 2 之 RF 電池系統 1B 實施具備混合步驟與充電步驟與溶解步驟之實施形態 2 之 RF 電池之運行方法，進行朝正極電解液之添加金屬離子之回收操作（Bi 回收操作）。圖 6 中，於圖表斷開之 14 天~21 天之間進行上述回收操作。

[0183] 進行朝正極電解液之添加金屬離子之回收操作（Bi 回收操作）後正極電解液中之鉍離子以 ICP 發光分光分析法測定後，為 0.094M。亦即，藉由上述回收操作，正極電解液中之添加金屬離子濃度可與運行前之濃度（0.1M）實質相等。上述回收操作後，以與回收操作前同樣條件進行充放電後，見到與上述回收操作前同樣之傾

向。亦即，可知上述回收操作隨後之電池容量為 30Ah 左右，但如圖 6 所示般經時降低。

[0184] 由該試驗可確認正極電解液使用除了錳離子以外亦含有添加金屬離子者時，藉由將經時自正極電解液移動至負極電解液之添加金屬離子或金屬析出物回收至正極電解液中，可長期維持錳氧化物之析出抑制效果，且可維持與運行前之未使用液體或運行初期之液體同樣程度。

[0185] 又，自試驗例 1、2 可知，針對運行前之未使用之液體，正極電解液中之添加金屬離子濃度設為 0.001M 以上，較好設為 0.01M 以上，即使經時濃度降低，但藉由維持 0.001M 以上，可充分獲得錳氧化物之析出抑制效果。相反地，正極電解液中之添加金屬離子濃度成為 0.001M 之前，即使添加金屬離子自正極電解液移動至負極電解液，於正極亦可抑制錳氧化物之析出。若考慮確保高的電池容量，即使經時濃度降低，認為亦較好維持 0.01M 以上。

[0186] 又，本發明不限定於該等例示，意圖包含申請專利範圍所示、與申請專利範圍均等之意義及範圍內之全部變更。

[0187] 例如，試驗例 1、2 中顯示正極電解液及負極電解液之兩者含有錳離子及鈦離子之情況，但可如下變更。

1. 正極電解液中不含鈦離子，且負極電解液中不含錳離子。

2. 添加金屬離子設為銻離子代替鉍離子，或設為鉍離子與銻離子。

3. 負極活性物質設為其他離子代替鈦離子。此時，以使添加金屬離子之標準氧化還原電位高於負極活性物質之離子之標準氧化還原電位之電位之方式選擇添加金屬離子。

例如，負極活性物質設為釩離子時，添加金屬離子可為自上述列舉之 5 種離子中之除鎘離子以外之 4 種離子選擇之 1 種以上。例如負極活性物質設為鎘離子時，自 5 種離子選擇 1 種以上即可。

4. 變更各金屬離子濃度、溶劑中所用之酸種類、酸濃度、電極材質、電極大小及隔膜材質之至少一種。

[0188] 例如，試驗例 2 中顯示，使用實施形態 2 之 RF 電池系統及實施形態 2 之 RF 電池之運行方法，進行朝正極電解液之添加金屬離子之回收操作之情況，但使用實施形態 1、3、4 之 RF 電池系統及 RF 電池之運行方法，亦獲得同樣效果。

〔產業上之可利用性〕

[0189] 本發明之氧化還原液流電池系統可利用於對於太陽光發電、風力發電等之自然能源之發電，以發電輸出之變動安定化、發電電力之剩餘時之蓄電、負荷平準化等為目的之大容量之蓄電池。且，本發明之氧化還原液流電池系統亦可較好地利用作為於一般發電廠中併設之以瞬

間降低・停電對策或負荷平準化為目的之大容量之蓄電池。本發明之氧化還原液流電池之運行方法可在本發明之氧化還原液流電池系統中通常不進行充放電之待機中等實施。

【符號說明】

[0190]

1、1A、1B、1C、1D：氧化還原液流電池系統（RF 電池系統）

10、16、17：分支導入管

12、18、19：分支回路管

14：連通管

20、22、24、26、27、28、29：閥

30、32、34、35、36、37：閥

40：檢測部分

41、42：SOC 測定部分

44：流量計

46：透明窗部分

50：濾器部分

99：金屬析出物

100：電池單胞

101：隔膜

102：正極單胞

103：負極單胞

- 104：正極電極
- 105：負極電極
- 106：正極槽
- 107：負極槽
- 108、109、110、111：配管
- 112、113：泵
- 200：交流/直流轉換器
- 210：變電設備
- 300：發電部
- 400：負荷

申請專利範圍

1. 一種氧化還原液流電池之運作方法，其係將正極槽內之正極電解液循環供給於正極電極，將負極槽內之負極電解液循環供給於負極電極，來進行充放電之氧化還原液流電池的運作方法，

前述正極電解液含有錳離子與添加金屬離子，

前述負極電解液含有選自鈦離子、釩離子、以及鉻離子中至少一種金屬離子，

前述添加金屬離子係選自鎘離子、錫離子、銻離子、鉛離子、以及鉍離子中至少一種，

且包含下述溶解步驟：自前述正極電解液移動至前述負極電解液之循環路徑的前述添加金屬離子經還原而成的金屬析出物包含於前述負極電解液之循環路徑時，將前述金屬析出物溶解於前述正極電解液並離子化。

2. 如請求項 1 之氧化還原液流電池之運作方法，其中，前述溶解步驟中進一步包含：前述金屬析出物在前述負極電極析出時，將充電後的前述正極電解液供給於前述負極電極，並將在前述負極電極析出之前述金屬析出物溶解。

3. 如請求項 2 之氧化還原液流電池之運作方法，其中，前述溶解步驟之前，進一步包含下述步驟：

放電後，將前述正極槽內之正極電解液與前述負極槽內之前述負極電解液混合作為混合液之混合步驟、與

將前述混合液充電，並使前述負極槽內之混合液中包

含的添加金屬離子在上述負極電極析出之充電步驟。

4. 如請求項 1~請求項 3 中任 1 項之氧化還原液流電池之運作方法，其中包含下述步驟：

充電狀態為 50%以上時，將前述正極槽內之正極電解液、與前述負極槽內之負極電解液混合，作為混合液之混合步驟、與

將前述混合液充電，使前述負極槽內之混合液中包含的添加金屬離子析出，使前述負極槽內中存在前述金屬析出物之充電步驟，

前述溶解步驟包含：將前述負極槽作為前述正極槽，該負極槽儲存包含析出後之前述金屬析出物的前述混合液，並將替換後之前述正極槽內之前述混合液充電。

5. 如請求項 4 之氧化還原液流電池之運作方法，其中，重複進行數次前述混合步驟與前述充電步驟。

6. 如請求項 1~請求項 3 中任 1 項之氧化還原液流電池之運作方法，其中，包含藉由設置於前述負極電解液之循環路徑的濾器部分，來採集前述金屬析出物之採集步驟，

前述溶解步驟包含將採集後之前述金屬析出物溶解於前述正極電解液中。

7. 一種氧化還原液流電池系統，其係具備電池單胞、與儲存循環供給於前述正極電極之正極電解液的正極槽、與儲存循環供給於前述負極電極之負極電解液的負極槽，且該電池單胞具備正極電極、與負極電極、與介在此

等兩電極間之隔膜之氧化還原液流電池系統，

前述正極電解液含有錳離子與添加金屬離子，

前述負極電解液含有選自鈦離子、釩離子、以及鉻離子中至少一種金屬離子，

前述添加金屬離子係選自鎘離子、錫離子、銻離子、鉛離子、以及鉍離子中至少一種，

且具備檢測自前述正極電解液移動至前述負極電解液之循環路徑的前述添加金屬離子經還原而成之金屬析出物的存在狀態之檢測部分、與

前述金屬析出物包含於前述負極電解液之循環路徑時，將前述正極電解液自前述正極槽供給於前述負極電極之分支導入管、以及將經過前述負極電極之液體返回前述正極槽之分支回路管。

8. 一種氧化還原液流電池系統，其係具備電池單胞、與儲存循環供給於前述正極電極之正極電解液的正極槽、與儲存循環供給於前述負極電極之負極電解液的負極槽，且該電池單胞具備正極電極、與負極電極、與介在此等兩電極間之隔膜之氧化還原液流電池系統，

前述正極電解液含有錳離子與添加金屬離子，

前述負極電解液含有選自鈦離子、釩離子、以及鉻離子中至少一種金屬離子，

前述添加金屬離子係選自鎘離子、錫離子、銻離子、鉛離子、以及鉍離子中至少一種，

且具備檢測自前述正極電解液移動至前述負極電解液

之循環路徑的前述添加金屬離子經還原而成之金屬析出物的存在狀態之檢測部分、與

前述金屬析出物包含於前述負極電解液之循環路徑時，連通前述正極槽與前述負極槽，且能夠將前述正極電解液與前述負極電解液混合之連通管、與

將儲存在前述正極槽內之混合液供給於前述負極電極之分支導入管、以及將經過前述負極電極之液體返回前述正極槽之分支回路管。

9. 一種氧化還原液流電池系統，其係具備電池單胞、與儲存循環供給於前述正極電極之正極電解液的正極槽、與儲存循環供給於前述負極電極之負極電解液的負極槽，且該電池單胞具備正極電極、與負極電極、與介在此等兩電極間之隔膜之氧化還原液流電池系統，

前述正極電解液含有錳離子與添加金屬離子，

前述負極電解液含有選自鈦離子、釩離子、以及鉻離子中至少一種金屬離子，

前述添加金屬離子係選自銅離子、錫離子、銻離子、鉛離子、以及鉍離子中至少一種，

且具備檢測自前述正極電解液移動至前述負極電解液之循環路徑的前述添加金屬離子經還原而成之金屬析出物的存在狀態之檢測部分、與

前述金屬析出物包含於前述負極電解液之循環路徑時，連通前述正極槽與前述負極槽，且能夠將前述正極電解液與前述負極電解液混合之連通管、與

將儲存在前述正極槽內之混合液供給於前述負極電極之負極用分支導入管、以及將經過前述負極電極之液體返回前述正極槽之負極用分支回路管、與

將儲存在前述負極槽內之混合液供給於前述正極電極之正極用分支導入管、以及將經過前述正極電極之液體返回前述負極槽之正極用分支回路管。

10. 一種氧化還原液流電池系統，其係具備電池單胞、與儲存循環供給於前述正極電極之正極電解液的正極槽、與儲存循環供給於前述負極電極之負極電解液的負極槽，且該電池單胞具備正極電極、與負極電極、與介在此等兩電極間之隔膜之氧化還原液流電池系統，

前述正極電解液含有錳離子與添加金屬離子，

前述負極電解液含有選自鈦離子、釩離子、以及鉻離子中至少一種金屬離子，

前述添加金屬離子係選自鎘離子、錫離子、銻離子、鉛離子、以及鉍離子中至少一種，

且具備檢測自前述正極電解液移動至前述負極電解液之循環路徑的前述添加金屬離子經還原而成之金屬析出物的存在狀態之檢測部分、與

設置於前述負極電解液之循環路徑，且採集前述金屬析出物之濾器部分。

11. 如請求項 7~請求項 10 中任 1 項之氧化還原液流電池系統，其中，前述檢測部分包含選自能夠分別測定前述正極電解液之充電狀態以及前述負極電解液之充電狀態

的 SOC 測定部分、設置於前述負極電解液之循環路徑的透明窗部分、以及設置於前述負極電解液之循環路徑的流量計中至少一者。

12. 如請求項 7~請求項 10 中任 1 項之氧化還原液流電池系統，其中，前述正極電解液以及前述負極電解液雙方含有錳離子與鈦離子。

13. 如請求項 7~請求項 10 中任 1 項之氧化還原液流電池系統，其中，前述正極電解液中的前述添加金屬離子濃度為 0.001M 以上 1M 以下。

14. 如請求項 7~請求項 10 中任 1 項之氧化還原液流電池系統，其中，前述正極電解液中的前述錳離子濃度、以及前述負極電解液中的前述金屬離子濃度至少一方者為 0.3M 以上 5M 以下。

圖式

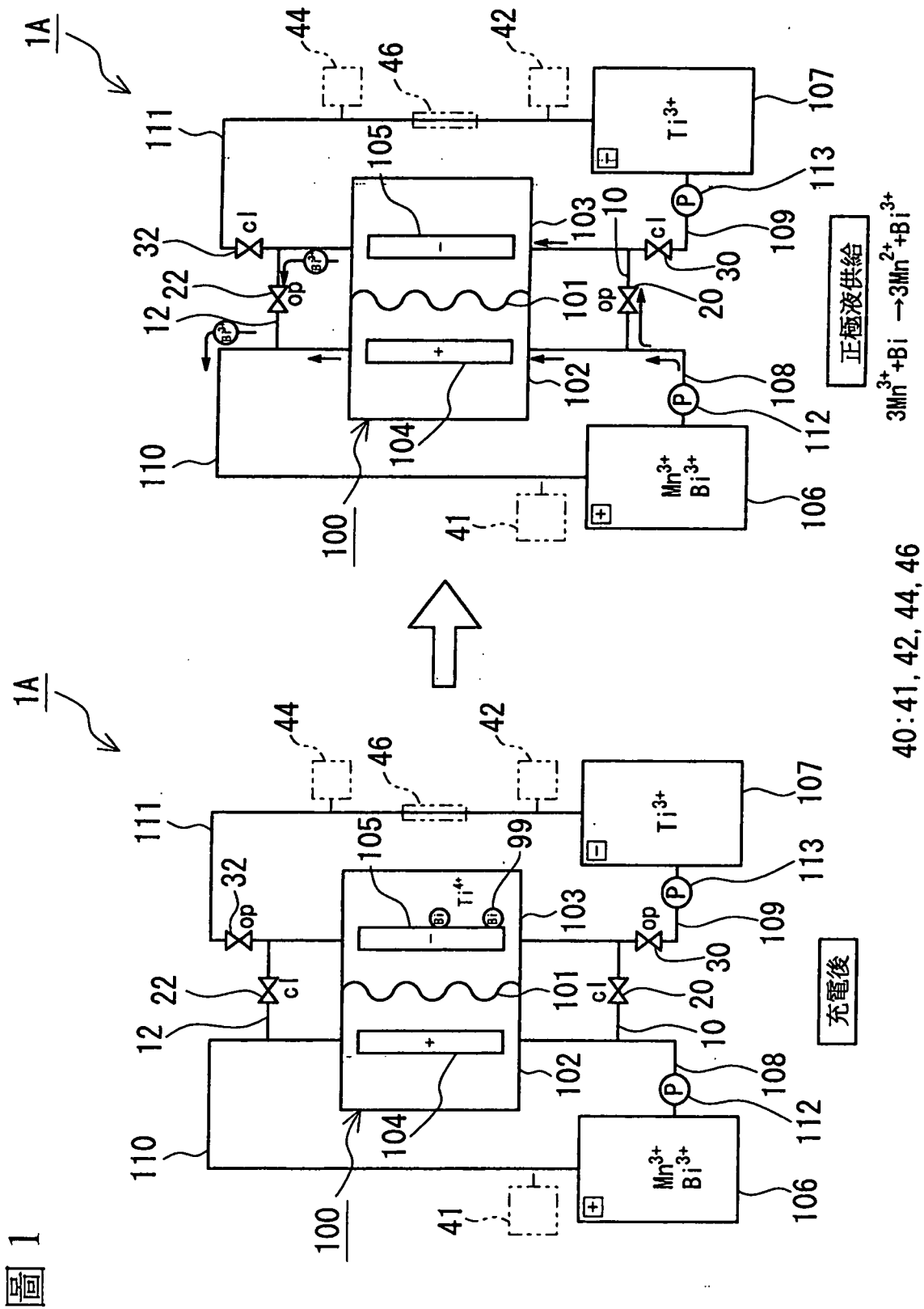
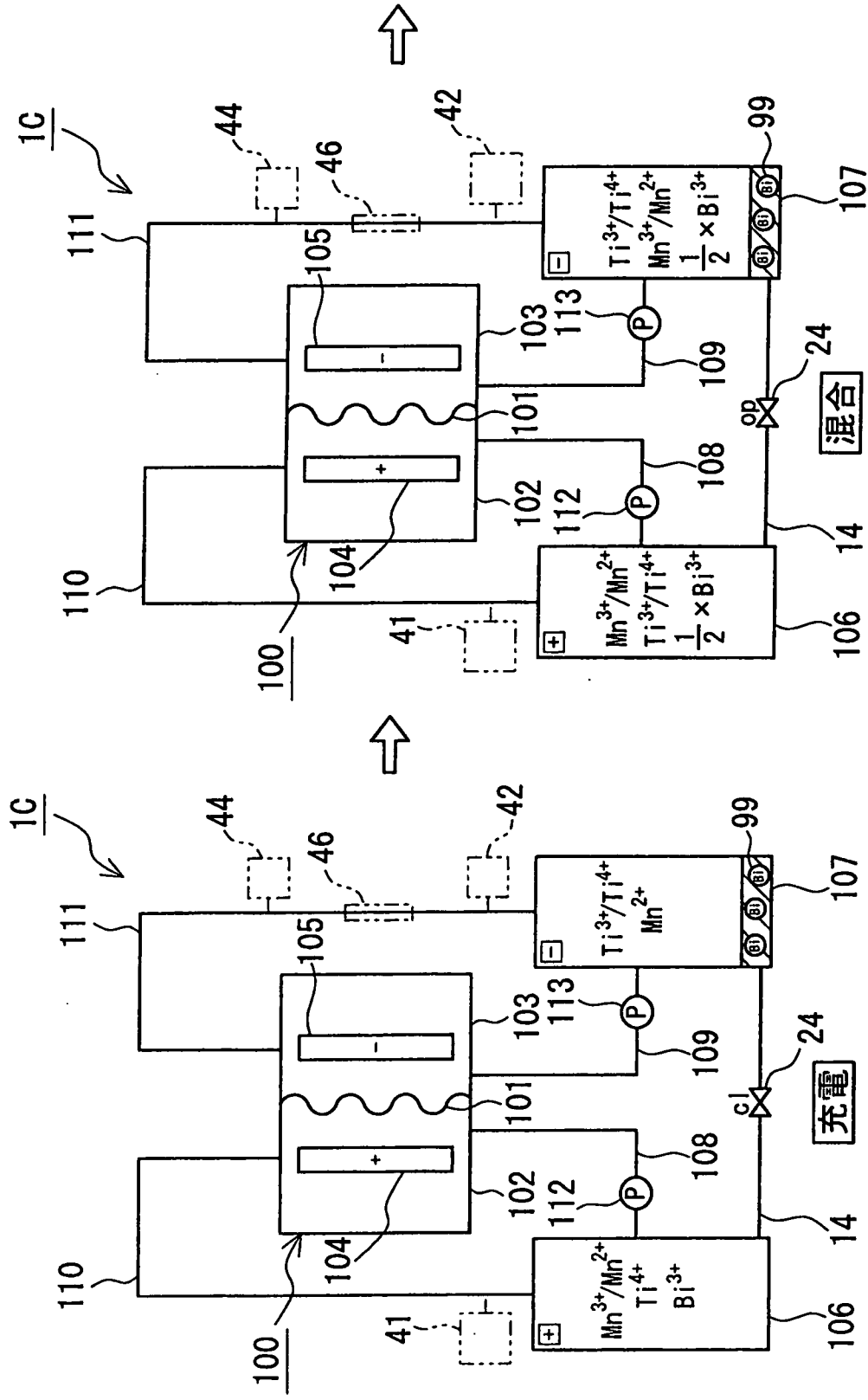
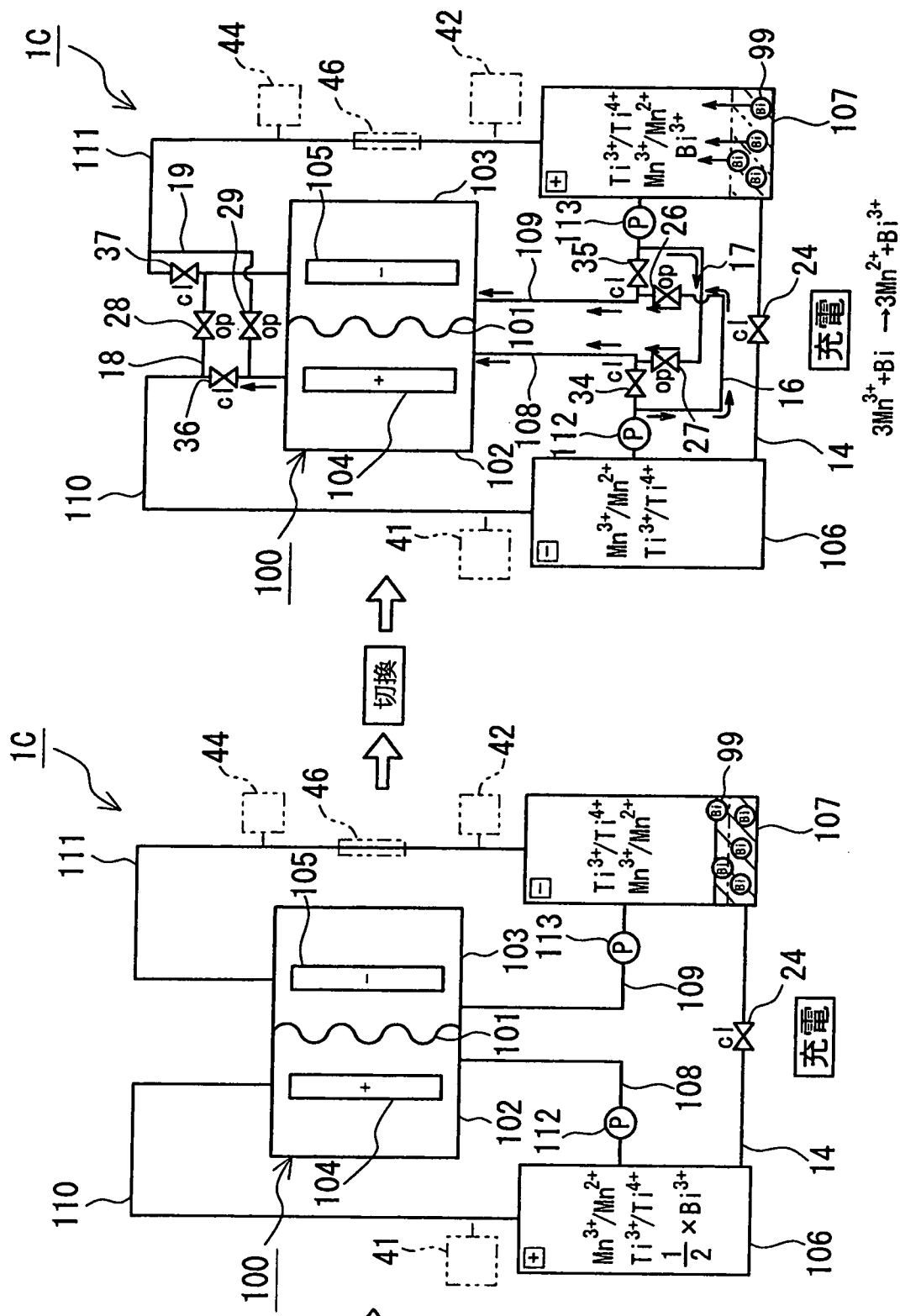


圖 3



40:41, 42, 44, 46

圖 4



40:41, 42, 44, 46

圖 7

