

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/157274 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/42 (2006.01) *H01M 10/44* (2006.01)
H01M 8/18 (2006.01) *H01M 10/48* (2006.01)
H01M 10/36 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/058416
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 26 日(26.03.2014)
- (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 2013-073614 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013) JP
- (71) 出願人: ブラザー工業株式会社 (BROTHER KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4678561 愛知県名古屋市中区瑞穂区苗代町 1 5 番 1 号 Aichi (JP). 株式会社東北テクノアーチ (TOHOKU TECHNO ARCH CO., LTD.) [JP/JP]; 〒9800845 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 4 6 8 番地 Miyagi (JP).
- (72) 発明者: 吉田 茂樹(YOSHIDA, Shigeki); 〒4678561 愛知県名古屋市中区瑞穂区苗代町 1 5 番 1 号 ブラザー工業株式会社内 Aichi (JP). 山村 朝雄(YAMAMURA, Tomoo); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目 1 番 1 号 国立大学法人東北大

学内 Miyagi (JP). 坂本 清志(SAKAMOTO, Kiyoshi); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目 1 番 1 号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 弦巻 武久(TSURUMAKI, Takehisa); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目 1 番 1 号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 津国, 外(TSUKUNI & ASSOCIATES et al.); 〒1020083 東京都千代田区麹町 5-3-1 麹町ビジネスセンター Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

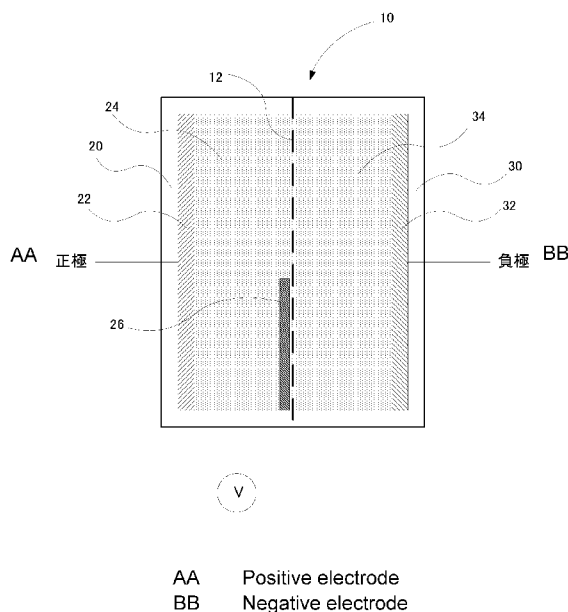
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: VANADIUM REDOX CELL AND METHOD FOR OPERATING SAME

(54) 発明の名称: バナジウムレドックス電池及びその運転方法

[図1]



(57) Abstract: Provided is a vanadium redox cell and a method for operating the same, the balance of a redox state between a positive electrode and a negative electrode in the vanadium redox cell being adjustable when the redox becomes imbalanced. This vanadium redox cell includes: a negative electrode that includes a vanadium-containing negative-electrode active substance in which the oxidation number changes between bivalency and trivalency; a positive electrode including a vanadium-containing positive-electrode active substance in which the oxidation number changes between tetravalency and pentavalency; a barrier film for partitioning the negative electrode and the positive electrode; a control means for controlling the discharge lower limit voltage between the negative electrode and the positive electrode; and a detection means for detecting an imbalance of the redox state between the positive electrode and the negative electrode. The control means switches the discharge lower limit voltage between the negative electrode and the positive electrode from a first voltage during normal operation to a second voltage lower than the first voltage when an imbalance in the redox state between the positive electrode and the negative electrode is detected by the detection means.

(57) 要約:

[続葉有]

ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

正極及び負極の間の酸化還元状態のバランスが崩れた場合に、酸化還元状態のバランスを調整することのできるバナジウムレドックス電池及びその運転方法を提供する。本開示のバナジウムレドックス電池は、2価及び3価の間で酸化数に変化するバナジウムを含有する負極活物質を含む負極と、5価及び4価の間で酸化数に変化するバナジウムを含有する正極活物質を含む正極と、負極と正極とを仕切る隔膜と、負極と正極との間の放電下限電圧を制御する制御手段と、正極と負極との間の酸化還元状態のバランスが崩れたことを検出する検出手段と、を含む。制御手段は、検出手段によって正極と負極との間の酸化還元状態のバランスが崩れたことが検出されたタイミングで、正極と負極との間の放電下限電圧を、通常運転時の第1の電圧から、第1の電圧よりも低い第2の電圧へ切り替える。

明 細 書

発明の名称： バナジウムレドックス電池及びその運転方法

技術分野

[0001] 本開示は、バナジウムレドックス電池及びその運転方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、二次電池の1つとして、バナジウムを活物質として用いたバナジウム・レドックスフロー電池が知られている（特許文献1）。バナジウム・レドックスフロー電池は、電解質溶液中における活物質の酸化還元反応を利用して充放電を行うことのできる電池である。

[0003] 特に、活物質として2価、3価、4価、及び5価のバナジウムイオンを用いるとともに、タンクに貯蔵したバナジウムの硫酸溶液をセルとの間で循環させるバナジウム・レドックスフロー電池は、大型電力貯蔵分野で使用されている。

[0004] バナジウム・レドックスフロー電池は、正極側の活物質である正極液を収容する正極液タンク、負極側の活物質である負極液を収容する負極液タンク、及び、充放電を行うスタックとからなる。正極液及び負極液は、ポンプによってセルとタンクの間を循環する。スタックは、正極、負極、及び、それらを仕切るイオン交換膜を備えている。正極液中及び負極液中の電池反応式は、それぞれ、以下の式（1）、（2）の通りである。

[0005] 正極： $\text{VO}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{VO}_2^+(\text{aq}) + \text{e}^- + 2\text{H}^+ \cdots (1)$

[0006] 負極： $\text{V}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}^{2+}(\text{aq}) \cdots (2)$

[0007] 上式（1）及び（2）において、「 $\rightleftharpoons$ 」は化学平衡を示す。またイオンの隣に記載された（aq）は、そのイオンが溶液中に存在することを意味する。

[0008] 従来のバナジウム・レドックスフロー電池として、液静止型バナジウムレドックス電池が知られている（特許文献2）。また、バナジウム固体塩電池

が知られている（特許文献3）。

[0009] 本明細書では、バナジウム、バナジウムイオン、あるいはバナジウムを含む化合物を活物質として用いるレドックス電池全般のことを、「バナジウムレドックス電池」と呼ぶ。バナジウム・レドックスフロー電池、液静止型バナジウムレドックス電池、及びバナジウム固体塩電池は、「バナジウムレドックス電池」に含まれる。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：米国特許第4, 786, 567号公報

特許文献2：特開2002-216833号公報

特許文献3：国際公開WO2011/049103号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] バナジウム・レドックスフロー電池の充電状態がゼロの場合には、正極液の大半が $V^{4+}(aq)$ を含み、負極液の大半が $V^{3+}(aq)$ を含む。このとき、電池の開放電圧は、およそ1.1ボルトである。外部電源を用いて正極及び負極間に十分に大きな電圧を印加することによって、バナジウム・レドックスフロー電池を充電することができる。電池の充電が進行すると、正極液中の $V^{4+}(aq)$ は $V^{5+}(aq)$ に酸化され、同時に、負極液中の $V^{3+}(aq)$ は $V^{2+}(aq)$ に還元される。電池の充電が完了して充電状態が100%に達すると、電池の開放電圧は、およそ1.58ボルトとなる。従来のバナジウムレドックス電池では、電池の充放電が繰り返されるうちに正極及び負極の酸化還元状態のバランス（均衡）が崩れてしまい、電池容量が低下してしまうという問題があった。

[0012] しかし、電池の充放電が繰り返されるうちに正極及び負極の酸化還元状態のバランスが崩れてしまうと、電池が未充電の状態（充電状態＝ゼロ%）において、負極の活物質に4価のバナジウムが含まれてしまう。この場合、電

池の充電が完了しても、負極の活物質の一部が3価のままであり、活物質の一部からは十分な電氣的エネルギーを取り出すことができなくなってしまう場合がある。

[0013] 本開示は、正極及び負極の間の酸化還元状態のバランスが崩れた場合に、酸化還元状態のバランスを調整することのできるバナジウムレドックス電池及びその運転方法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

[0014] 本開示は、以下の通りである。酸化還元反応によって、2価及び3価の間で酸化数が増加するバナジウム又はバナジウムイオンを含有する負極活物質を含む負極と、酸化還元反応によって、5価及び4価の間で酸化数が増加するバナジウム又はバナジウムイオンを含有する正極活物質を含む正極と、負極と正極との間の放電下限電圧を印加する制御手段と、正極と負極との間の酸化還元状態のバランスが崩れたことを検出する検出手段と、を含み、制御手段は、検出手段によって正極と負極との間の酸化還元状態のバランスが崩れたことが検出されたことに応じて、正極と負極との間の放電下限電圧を、通常運転時の第1の電圧から、第1の電圧よりも低い第2の電圧へ切り替えることを特徴とする、バナジウムレドックス電池である。

[0015] 検出手段は、正極及び負極のうち少なくとも一方の電位を測定する測定用電極からなることが好ましい。

[0016] 検出手段は、電池容量を計測するための容量計測手段からなることが好ましい。

[0017] 第1の電圧が0.6～0.9Vであり、第2の電圧が0.3～0.5Vであることが好ましい。

[0018] また、本開示は、酸化還元反応によって、2価及び3価の間で酸化数が増加するバナジウム又はバナジウムイオンを含有する負極活物質を含む負極と、

酸化還元反応によって、5価及び4価の間で酸化数が増加するバナジウム又はバナジウムイオンを含有する正極活物質を含む正極と、

を含むバナジウムレドックス電池の運転方法であって、

正極と負極との間の酸化還元状態のバランスが崩れたことを検出する検出工程と、

正極と負極との間の酸化還元状態のバランスが崩れたことが検出されたことに応じて、正極と負極との間の放電下限電圧を、通常運転時の第1の電圧から、第1の電圧よりも低い第2の電圧へ切り替える切替工程と、を含むことを特徴とするバナジウムレドックス電池の運転方法。

[0019] バナジウムレドックス電池は、正極及び負極のうち少なくとも一方の電位を測定するための測定用電極を備えることが好ましい。

検出工程は、測定用電極を用いて、正極と負極との間の酸化還元状態のバランスが崩れたことを検出する工程であることが好ましい。

[0020] バナジウムレドックス電池は、電池容量を計測するための容量計測手段を備えることが好ましい。

検出工程は、容量計測手段を用いて、正極と負極との間の酸化還元状態のバランスが崩れたことを検出する工程であることが好ましい。

[0021] 第1の電圧が0.6～0.9Vであり、第2の電圧が0.3～0.5Vであることが好ましい。

発明の効果

[0022] 本開示によれば、正極及び負極の間の酸化還元状態のバランスが崩れた場合に、酸化還元状態のバランスを調整することのできるバナジウムレドックス電池及びその運転方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]バナジウム固体塩電池の構成例を示している。

[図2]バナジウムレドックス電池の正極及び負極の酸化還元状態のバランスを説明するための図である。

[図3]バナジウムレドックス電池の正極及び負極の酸化還元状態のバランスが崩れた状態を説明するための図である。

[図4]バナジウム固体塩電池の充放電曲線を示している。

[図5]正極及び負極に補助電極が配置されたバナジウム固体塩電池の構成例を示している。

[図6]図1及び図5に示す第1の補助電極の正面図である。

[図7]図6に示す第1の補助電極のA-A線断面図である。

[図8]図1及び図5に示す第1の補助電極の正面図である。

[図9]図8に示す第1の補助電極のB-B線断面図である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本開示の実施形態について図面を参照しながら詳細に説明する。

本実施形態のバナジウムレドックス電池は、正極及び負極における活物質として、バナジウム、バナジウムイオン、あるいはバナジウムを含む化合物を用いている。バナジウム(V)は、2価、3価、4価、及び5価を含む数種の酸化状態を取り得る元素である。バナジウムは、電池に有用な程度の大きさの電位差を生じさせる元素である。

バナジウムレドックス電池には、バナジウム・レドックスフロー電池、液静止型バナジウムレドックス電池、及びバナジウム固体塩電池等が含まれる。

以下では、本開示をバナジウム固体塩電池に適用した例について説明する。

[0025] バナジウム固体塩電池の負極活物質は、酸化還元反応によって2価及び3価の間で酸化数が増加するバナジウムを含む。または、バナジウム固体塩電池の負極活物質は、酸化還元反応によって2価及び3価の間で酸化数が増加するバナジウムイオンを含む。または、バナジウム固体塩電池の負極活物質は、酸化還元反応によって2価及び3価の間で酸化数が増加するバナジウムを含有する陽イオンを含む。または、バナジウム固体塩電池の負極活物質は、酸化還元反応によって2価及び3価の間で酸化数が増加するバナジウムを含む固体バナジウム塩を含む。または、バナジウム固体塩電池の負極活物質は、酸化還元反応によって2価及び3価の間で酸化数が増加するバナジウムを含む錯塩を含む。

バナジウム固体塩電池の正極活物質は、還元酸化反応によって5価及び4価の間で酸化数に変化するバナジウムを含む。または、バナジウム固体塩電池の正極活物質は、還元酸化反応によって5価及び4価の間で酸化数に変化するバナジウムイオンを含む。または、バナジウム固体塩電池の正極活物質は、酸化還元反応によって5価及び4価の間で酸化数に変化するバナジウムを含有する陽イオンを含む。または、バナジウム固体塩電池の正極活物質は、還元酸化反応によって5価及び4価の間で酸化数に変化するバナジウムを含む固体バナジウム塩を含む。または、バナジウム固体塩電池の正極活物質は、還元酸化反応によって5価及び4価の間で酸化数に変化するバナジウムを含む錯塩を含む。

バナジウム固体塩電池は、正極及び負極の活物質として固体物質を用いるため、液漏れなどの心配が少ない。また、バナジウム固体塩電池は、正極及び負極の活物質として固体物質を用いるため、安全性に優れ、かつ、高いエネルギー密度を有する。

[0026] バナジウム固体塩電池に用いることのできる負極活物質の例として、硫酸バナジウム(II)・n水和物、及び、硫酸バナジウム(III)・n水和物等が挙げられる。負極活物質は、硫酸水溶液に加えられてもよい。

[0027] バナジウム固体塩電池に用いることのできる正極活物質の例として、オキシ硫酸バナジウム(IV)・n水和物、及び、ジオキシ硫酸バナジウム(V)・n水和物等が挙げられる。正極活物質は、硫酸水溶液に加えられてもよい。

[0028] バナジウム固体塩電池の充放電時における正極活物質の反応式は、例えば、以下の式(3)に示す通りである。

[0029] 正極： $\text{VOX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{VO}_2\text{X} \cdot m\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{HX} + \text{H}^+ + \text{e}^- \dots (3)$

[0030] バナジウム固体塩電池の充放電時における負極活物質の反応式は、例えば、以下の式(4)に示す通りである。

[0031] 負極： $\text{VX}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{VX}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{X}^- \dots (4)$

[0032] 上記式（３）及び（４）において、 X は１価の陰イオンを表す。

上記式（３）及び（４）において、 n は様々な値をとりうる。たとえば、オキシ硫酸バナジウム（IV）・ n 水和物とジオキシ硫酸バナジウム（V）・ n 水和物は、必ずしも同じ個数の水和水を持っているとは限らない。以下に登場する化学反応式や物質名においても同様である。

[0033] 図１は、バナジウム固体塩電池の構成例を示している。

図１に示すように、バナジウム固体塩電池１０は、隔膜１２によって仕切られた正極２０及び負極３０を備えている。正極２０には第１の電極２２（正極）が配置されており、負極３０には第２の電極３２（負極）が配置されている。第１の電極２２と隔膜１２の間には、第１の集電体２４が設けられている。第２の電極３２と隔膜１２の間には、第２の集電体３４が設けられている。正極２０には、正極活物質であるオキシ硫酸バナジウム（IV）・ n 水和物と硫酸水溶液との混合物が充填されている。負極３０には、負極活物質である硫酸バナジウム（III）・ n 水和物と硫酸水溶液との混合物が充填されている。第１の電極２２と第２の電極３２との間に適当な大きさの電気抵抗を接続することによって、電池の放電が行われる。第１の電極２２と第２の電極３２との間に十分な大きさの電圧を印加することによって、電池の充電が行われる。

[0034] 第１の電極２２の電極面は、第１の集電体２４に接している。第１の集電体２４は、導電体で形成されている。第１の集電体２４は、正極活物質を担持している。第１の電極２２は、第１の集電体２４を介して、正極活物質との間で電子のやり取りを行うことができる。

[0035] 第２の電極３２の電極面は、第２の集電体３４に接している。第２の集電体３４は、導電体で形成されている。第２の集電体３４は、負極活物質を担持している。第２の電極３２は、第２の集電体３４を介して、負極活物質との間で電子のやり取りを行うことができる。

[0036] 第１の集電体２４は、炭素繊維からなるフェルト、炭素繊維からなるシート、または、活性炭等であることが好ましい。これらの中では、炭素繊維か

らなるフェルトが特に好ましい。第1の集電体24として炭素繊維からなるフェルトを用いることによって、第1の集電体24と正極活物質との接触面積を増やすことができるため、電池の出力をより高めることができる。

[0037] 第2の集電体34は、炭素繊維からなるフェルト、炭素繊維からなるシート、または、活性炭等であることが好ましい。これらの中では、炭素繊維からなるフェルトが特に好ましい。第2の集電体34として炭素繊維からなるフェルトを用いることによって、第2の集電体34と負極活物質との接触面積を増やすことができるため、電池の出力をより高めることができる。

[0038] 隔膜12は、例えば、水素イオン（プロトン）を選択的に通過させることのできるイオン交換膜である。隔膜12は、例えば、多孔質膜等であってもよい。

[0039] 隔膜12は、例えば、S e l e m i o n A P S（登録商標）（旭硝子社製）、または、N a f i o n（登録商標）（デュポン社製）等のイオン交換膜である。また、隔膜12は、例えば、ネオセプタ（登録商標）（アストム社製）等のイオン交換膜である。

[0040] 図1に示すように、正極20には、第1の補助電極26が配置されている。第1の補助電極26は、導電性の良好な物質、例えば、カーボン、白金、金、または銀からなることが好ましい。第1の補助電極26は、正極20内であればどこに配置されることも可能である。第1の補助電極26は、隔膜12に隣接した場所に配置されることが好ましい。

[0041] 図2は、バナジウムレドックス電池の正極及び負極の酸化還元状態のバランスを説明するための図である。図2に示すように、バナジウム固体塩電池が未充電の状態（充電状態＝ゼロ％）において、正極活物質であるバナジウムは4価であり、負極活物質であるバナジウムは3価となっている。電池の充電が進行するに従い、正極のバナジウムは4価から5価に変化し、負極のバナジウムは3価から2価に変化する。電池の充電が完了した状態（充電状態＝100％）において、正極のバナジウムはすべて5価となり、負極のバナジウムはすべて2価となる。

[0042] 図3は、バナジウムレドックス電池の正極及び負極の酸化還元状態のバランスが崩れた状態を説明するための図である。

図3に示すように、電池の充放電が繰り返されるうちに正極及び負極の酸化還元状態のバランスが崩れてしまうと、未充電の状態の電池の負極活物質に4価のバナジウムが含まれてしまう。この場合、電池の充電が完了しても、負極活物質の一部が2価ではなく3価のままである。この結果、活物質の一部から電気的エネルギーを取り出すことが困難となるため、電池容量が低下する。

[0043] 従来のバナジウムレドックス電池では、正極及び負極の酸化還元状態のバランスが崩れた場合に、バランスを調整して元の状態に回復させる必要がある。従来、正極及び負極の酸化還元状態のバランスが崩れた場合には、電池の蓄電容量が低下した状態のまま、電池の充放電を繰り返すしかないというのが実情であった。

[0044] このような問題を解決するために、本実施形態のバナジウム固体塩電池10（バナジウムレドックス電池）では、正極及び負極の酸化還元状態のバランスが崩れた際に、正極及び負極間の電圧が通常運転時の放電下限電圧である第1の電圧よりも低い第2の電圧となるまで、電池の放電が行われる。これにより、正極及び負極の間の酸化還元状態のバランスが調整される。

[0045] 図4は、バナジウム固体塩電池10の充放電曲線を示している。図4において、横軸は時間を示しており、縦軸は正極負極間の電圧を示している。バナジウム固体塩電池10は、40mAの定電流で充電された後、1.5Vの定電圧で充電される。その後、バナジウム固体塩電池10は、20mAの定電流で放電される。

図4に示すように、バナジウム固体塩電池10の通常運転時には、正極負極間の電圧が放電下限電圧（例えば0.8V）に低下するまで、バナジウム固体塩電池10の放電が行われる。本明細書では、通常運転時のバナジウム固体塩電池10の放電下限電圧を、第1の電圧と呼ぶ。放電下限電圧は、例えば終止電圧と呼ばれる場合もある。

[0046] 図4に示すように、バナジウム固体塩電池10の調整運転時には、正極負極間の電圧が第1の電圧（例えば0.8V）よりも低い第2の電圧（例えば0.4V）に低下するまで、バナジウム固体塩電池10の放電が行われる。

[0047] 電池の充放電においては、正極及び負極のそれぞれにおいて、活物質と電極との間で同数の電子の受け渡しが行われる。すなわち、正極及び負極のそれぞれにおいて、1対1で活物質の酸化還元反応が進行する。

しかし、電池の充放電が繰り返される間に、何らかの原因で正極及び負極のいずれか一方のみにおいて活物質の酸化還元反応が進行する場合がある。

この場合、正極及び負極の酸化還元状態のバランスが崩れた状態となる（図3参照）。その結果、電池容量が、初期の容量よりも低下してしまう。

[0048] 本実施形態のバナジウム固体塩電池10では、調整運転を行うことによって、正極及び負極のうちいずれか一方のみにおいて酸化還元反応を進行させることができる。これにより、正極及び負極の酸化還元状態のバランスが調整される。その結果、正極及び負極の酸化還元状態が、初期の状態に回復する。

[0049] 第1の電圧は0.6～0.9Vであることが好ましく、0.7～0.8Vであることがより好ましい。

第2の電圧は0.3～0.5Vであることが好ましく、0.4Vであることが特に好ましい。

[0050] 本実施形態のバナジウム固体塩電池10では、正極20に第1の補助電極26が配置されている。第1の補助電極26は、正極の酸化還元状態を検出するために用いられる。

[0051] 具体的には、第1の電極22と第1の補助電極26との間の電圧（電位差）を測定することによって、正極の酸化還元状態が検出される。活物質の濃度（活量）と電極電位との関係は、ネルンストの式によって表される。このため、第1の電極22と第1の補助電極26との間の電圧（電位差）を測定することによって、正極活物質の濃度、あるいは、正極の充電状態（State of Charge）が検出される。

[0052] 図1では、正極20に第1の補助電極26が配置されている例を示したが、負極30に第1の補助電極26が配置されてもよい。この場合、第2の電極32と第1の補助電極26の間の電圧（電位差）を測定することによって、負極の酸化還元状態が検出される。

[0053] 図5は、正極及び負極の両方に補助電極が設けられたバナジウム固体塩電池40の構成例を示している。

図5に示すように、正極20に第1の補助電極26が配置され、かつ、負極30に第2の補助電極36が配置されてもよい。この場合、第1の電極22と第1の補助電極26との間の電圧（電位差）を測定することによって、正極の酸化還元状態が検出される。また、第2の電極32と第2の補助電極36との間の電圧（電位差）を測定することによって、負極の酸化還元状態が検出される。

[0054] 第1の補助電極26及び／又は第2の補助電極36を用いることによって、正極及び負極の酸化還元状態のバランスが崩れたことが検出される。例えば、正極及び負極の酸化還元状態のバランスがとれている状態における正極の電位と、実際に測定された正極の電位との比較によって、正極及び負極の酸化還元状態のバランスが崩れたことが検出される。あるいは、正極及び負極の酸化還元状態のバランスがとれている状態における負極の電位と、実際に測定された負極の電位との比較によって、正極及び負極の酸化還元状態のバランスが崩れたことが検出される。

[0055] 正極及び負極の酸化還元状態のバランスが崩れたことを検出するための基準として、SOC（State of Charge：充電率）を用いることができる。例えば、SOCが20%となる場合を、正極及び負極の酸化還元状態のバランスが崩れたことを検出するための基準とすることができる。

[0056] 例えば、正極及び負極の酸化還元状態のバランスが正常である場合において、SOCが20%のときには、正極及び負極の電位が次の通りとなる。正極負極間の電圧が1.1Vのときは、（正極、負極）＝（0.900V、－0.204V）、正極負極間の電圧が1.2Vのときは、（正極、負極）＝

(0.947 V、-0.255 V)、正極負極間の電圧が1.3 Vのときは、(正極、負極) = (0.999 V、-0.301 V)、正極負極間の電圧が1.4 Vのときは、(正極、負極) = (1.056 V、-0.344 V)、正極負極間の電圧が1.5 Vのときは、(正極、負極) = (1.112 V、-0.389 V)。これらをまとめると、以下の表1の通りとなる。

[0057] [表1]

1.1V		1.2V		1.3V		1.4V		1.5V	
正極	負極	正極	負極	正極	負極	正極	負極	正極	負極
0.900	-0.204	0.947	-0.255	0.999	-0.301	1.056	-0.344	1.112	-0.389

[0058] 第1の補助電極26及び／又は第2の補助電極36によって計測された正極及び負極の電位と、表1に記載された正極及び負極の電位とを比較することによって、正極及び負極の酸化還元状態のバランスが崩れたことを検出することができる。例えば、正極及び負極の少なくとも一方の電位が、表1に記載された基準となる電位から大きく外れた場合に、正極及び負極の酸化還元状態のバランスが崩れたことを検出することができる。

[0059] なお、SOCが20%以外の場合について、表1に示すようなテーブルを準備してもよい。例えば、SOCが30%、40%、及び50%のそれぞれについて、正極及び負極の酸化還元状態のバランスが正常である場合の正極及び負極の電位を計測し、表1に示すようなテーブルを準備してもよい。そのように準備したテーブルに記載された正極及び負極の電位と、第1の補助電極26及び／又は第2の補助電極36によって計測された正極及び負極の電位とを比較することによって、正極及び負極の酸化還元状態のバランスが崩れたことを検出することができる。

[0060] このような検出は、CPU、RAM、及びROM、または、専用の基板によって構成される制御手段によって自動的に行われてもよい。すなわち、第1の補助電極26及び／又は第2の補助電極36によって計測された正極及び負極の電位と、表1に記載された正極及び負極の電位との比較は、CPU、RAM、及びROM、または、専用の基板によって構成される制御手段に

よって自動的に行われてもよい。この場合、RAMやROM等の記憶手段に、バランスが崩れたことを検出するための基準となるテーブルや閾値等を記憶させてもよい。

[0061] 第1の補助電極26及び第2の補助電極36が、「測定用電極」に対応する。

[0062] 本実施形態のバナジウム固体塩電池10は、電池の運転方式を通常運転から調整運転に切り替えるための切替手段を備えていてもよい。切替手段は、例えば、正極及び負極の酸化還元状態のバランスが崩れたことが検出されたタイミングで、電池の運転方式を、通常運転から調整運転に切り替えてもよい。切替手段は、例えば、正極及び負極の酸化還元状態のバランスが崩れたことが検出されたタイミングで、電池の放電時間を通常運転時よりも延長してもよい。切替手段は、例えば、マイコンやパーソナルコンピュータ等の公知の制御手段によって構成されてもよい。

[0063] 通常運転と調整運転とを切り替えるためのスイッチを、本実施形態のバナジウム固体塩電池10に設置してもよい。切替手段は、ユーザーによってこのスイッチが押されたことが検出されたタイミングで、電池の運転方式を、通常運転から調整運転（または調整運転から通常運転）に切り替えるようにしてもよい。

[0064] 正極と負極の間に、電流積算計が設置されてもよい。この電流積算計によって、本実施形態のバナジウム固体塩電池10の1回の充放電サイクル当たりの電池容量が計測されてもよい。切替手段は、電池容量が所定の値まで低下したことが検出されたタイミングで、電池の運転方式を、通常運転から調整運転に切り替えるようにしてもよい。切替手段は、例えば、電池容量が初期容量の4/5以下に低下したことが検出されたタイミングで、電池の運転方式を、通常運転から調整運転に切り替えるようにしてもよい。正極と負極の間に設置された電流積算計が、「容量計測手段」に対応する。

[0065] 図6は、図1及び図5に示す第1の補助電極26の正面図である。図7は、図6に示す第1の補助電極26のA-A線断面図である。図6及び図7は

、隔膜 12 に接するように設けられた第 1 の補助電極 26 を示している。

図 6 及び図 7 に示すように、隔膜 12 の正極側の表面の略中央部には、絶縁体膜 50 が塗布されている。絶縁体膜 50 の表面には、カーボン膜 52 が塗布されている。カーボン膜 52 の表面には、絶縁体膜 54 が塗布されている。カーボン膜 52 の上端部 52a には、絶縁体膜 54 が被覆されておらず、多孔性膜 56 が被覆されている。つまり、第 1 の補助電極 26 は、隔膜 12 の表面に、絶縁体膜 50、カーボン膜 52、及び多孔性膜 56 が積層されて構成されている。

[0066] 絶縁体膜 54 と多孔性膜 56 によって、カーボン膜 52 が第 1 の集電体 24 から電氣的に絶縁されている。絶縁体膜 50、54 としては、例えば絶縁性ワニスを用いられる。カーボン膜 52 としては、例えばカーボン塗料膜が用いられる。多孔性膜 56 としては、例えばポリプロピレン製の多孔性膜が用いられる。

[0067] カーボン膜 52 の下端部 52b には、絶縁体膜 54 が塗布されておらず、下端部 52b が露出している。この露出した下端部 52b に対して、第 1 の電極 22 と第 1 の補助電極 26 の間の電圧を測定するための端子、あるいは、第 1 の電極 22 と第 1 の補助電極 26 の間に電圧を印加するための端子が接続される。

[0068] 図 8 は、図 1 及び図 5 に示す第 1 の補助電極 26 の別の実施形態を示す正面図である。図 9 は、図 8 に示す第 1 の補助電極 26 の B-B 線断面図である。

図 8 に示すように、隔膜 12 の正極側の表面には、第 1 の補助電極 26 が全面にわたって格子状に設けられている。第 1 の補助電極 26 がこのように格子状に設けられることによって、正極の酸化還元状態がより正確に測定される。また、第 1 の補助電極 26 がこのように格子状に設けられることによって、正極の酸化還元状態がより正確に調整される。

[0069] 図 8 及び図 9 に示すように、隔膜 12 の正極側の表面には、絶縁体膜 50 が格子状に塗布されている。絶縁体膜 50 の表面には、カーボン膜 52 が塗

布されている。カーボン膜 5 2 の表面には、多孔性膜 5 6 が被覆されている。つまり、第 1 の補助電極 2 6 は、隔膜 1 2 の表面に、絶縁体膜 5 0、カーボン膜 5 2、及び多孔性膜 5 6 が積層されて構成されている。多孔性膜 5 6 によって、カーボン膜 5 2 が第 1 の集電体 2 4 から電氣的に絶縁されている。絶縁体膜 5 0 としては、例えば絶縁性ワニスが用いられる。カーボン膜 5 2 としては、例えばカーボン塗料膜が用いられる。多孔性膜 5 6 としては、例えばポリプロピレン製の多孔性膜が用いられる。

[0070] なお、図 6～図 9 を用いて第 1 の補助電極 2 6 の具体的な構成例について説明したが、第 2 の補助電極 3 6 についても同様に構成することができる。

[0071] 以下、本開示の実施例について具体的に説明する。

(実施例 1)

上記で説明したバナジウム固体塩電池を準備した。このバナジウム固体塩電池の通常運転を行った。通常運転時の充電上限電圧は 1.6 V であり、放電下限電圧は 0.8 V であった。このバナジウム固体塩電池の初期容量は、1.3 mAh であった。

[0072] 電池の充放電を 50 回繰り返した後、バナジウム固体塩電池の電池容量を測定した。電池容量は 9.3 mAh であり、初期容量から 3.7 mAh 低下していた。

[0073] その後、正極及び負極の酸化還元状態のバランスを調整するための調整運転を行った。具体的には、電池の充放電を 5 回繰り返した。このとき、充電上限電圧は 1.6 V であり、放電下限電圧は 0.5 V であった。調整運転後、バナジウム固体塩電池の電池容量を測定した。電池容量は、11.2 mAh であった。

[0074] (実施例 2)

上記で説明したバナジウム固体塩電池を準備した。このバナジウム固体塩電池の通常運転を行った。通常運転時の充電上限電圧は 1.6 V であり、放電下限電圧は 0.8 V であった。このバナジウム固体塩電池の初期容量は、1.3 mAh であった。

[0075] 電池の充放電を50回繰り返した後、バナジウム固体塩電池の電池容量を測定した。電池容量は9.3 mA hであり、初期容量から3.7 mA h低下していた。

[0076] その後、正極及び負極の酸化還元状態のバランスを調整するための調整運転を行った。具体的には、電池の充放電を5回繰り返した。このとき、充電上限電圧は1.6 Vであり、放電下限電圧は0.4 Vであった。調整運転後、バナジウム固体塩電池の電池容量を測定した。電池容量は、11.9 mA hであった。

[0077] (実施例3)

上記で説明したバナジウム固体塩電池を準備した。このバナジウム固体塩電池の通常運転を行った。通常運転時の充電上限電圧は1.6 Vであり、放電下限電圧は0.8 Vであった。このバナジウム固体塩電池の初期容量は、13 mA hであった。

[0078] 電池の充放電を50回繰り返した後、バナジウム固体塩電池の電池容量を測定した。電池容量は9.3 mA hであり、初期容量から3.7 mA h低下していた。

[0079] その後、正極及び負極の酸化還元状態のバランスを調整するための調整運転を行った。具体的には、電池の充放電を5回繰り返した。このとき、充電上限電圧は1.6 Vであり、放電下限電圧は0.3 Vであった。調整運転後、バナジウム固体塩電池の電池容量を測定した。電池容量は、11.4 mA hであった。

[0080] 実施例1～3の結果をまとめると、以下の表2の通りとなる。

[0081] [表2]

	調整運転時の 放電下限電圧 [V]	調整運転前の 電池容量 [mA h]	調整運転後の 電池容量 [mA h]
実施例1	0.5	9.3	11.2
実施例2	0.4	9.3	11.9
実施例3	0.3	9.3	11.4

[0082] 表 2 に示す結果を見れば分かる通り、調整運転を行うことによって、初期容量から低下した電池容量を回復させることができた。

実施例 1 ～ 3 を比較すれば分かる通り、調整運転時の放電下限電圧が 0.4 V の場合には、調整運転後の電池容量が最大であった。この結果より、調整運転時の放電下限電圧が 0.4 V の場合には、電池容量の回復効果が最も高いことがわかった。

符号の説明

[0083] 1 0、4 0 バナジウム固体塩電池（バナジウムレドックス電池）

1 2 隔膜

2 0 正極

2 2 第 1 の電極

2 4 第 1 の集電体

2 6 第 1 の補助電極

3 0 負極

3 2 第 2 の電極

3 4 第 2 の集電体

3 6 第 2 の補助電極

請求の範囲

- [請求項1] 酸化還元反応によって、2価及び3価の間で酸化数に変化するバナジウム又はバナジウムイオンを含有する負極活物質を含む負極と、
酸化還元反応によって、5価及び4価の間で酸化数に変化するバナジウム又はバナジウムイオンを含有する正極活物質を含む正極と、
前記負極と前記正極とを仕切るとともに、水素イオンを通過させることができる隔膜と、
前記負極と前記正極との間の放電下限電圧を印加する制御手段と、
前記正極と前記負極との間の酸化還元状態のバランスが崩れたことを検出する検出手段と、を含み、
前記制御手段は、前記検出手段によって前記正極と前記負極との間の酸化還元状態のバランスが崩れたことが検出されたことに応じて、前記正極と前記負極との間の放電下限電圧を、通常運転時の第1の電圧から、前記第1の電圧よりも低い第2の電圧へ切り替えることを特徴とする、バナジウムレドックス電池。
- [請求項2] 前記検出手段は、前記正極及び前記負極のうち少なくとも一方の電位を測定する測定用電極からなることを特徴とする請求項1記載のバナジウムレドックス電池。
- [請求項3] 前記検出手段は、電池容量を計測するための容量計測手段からなることを特徴とする請求項1に記載のバナジウムレドックス電池。
- [請求項4] 前記第1の電圧が0.6～0.9Vであり、前記第2の電圧が0.3～0.5Vであることを特徴とする請求項1から請求項3のうちのいずれか1項に記載のバナジウムレドックス電池。
- [請求項5] 酸化還元反応によって、2価及び3価の間で酸化数に変化するバナジウム又はバナジウムイオンを含有する負極活物質を含む負極と、
酸化還元反応によって、5価及び4価の間で酸化数に変化するバナジウム又はバナジウムイオンを含有する正極活物質を含む正極と、
前記負極と前記正極とを仕切るとともに、水素イオンを通過させる

ことができる隔膜と、

を含むバナジウムレドックス電池の運転方法であって、

前記正極と前記負極との間の酸化還元状態のバランスが崩れたことを検出する検出工程と、

前記正極と前記負極との間の酸化還元状態のバランスが崩れたことが検出されたことに応じて、前記正極と前記負極との間の放電下限電圧を、通常運転時の第1の電圧から、前記第1の電圧よりも低い第2の電圧へ切り替える切替工程と、を含むことを特徴とするバナジウムレドックス電池の運転方法。

[請求項6] 前記バナジウムレドックス電池は、前記正極及び前記負極のうち少なくとも一方の電位を測定するための測定用電極を備え、

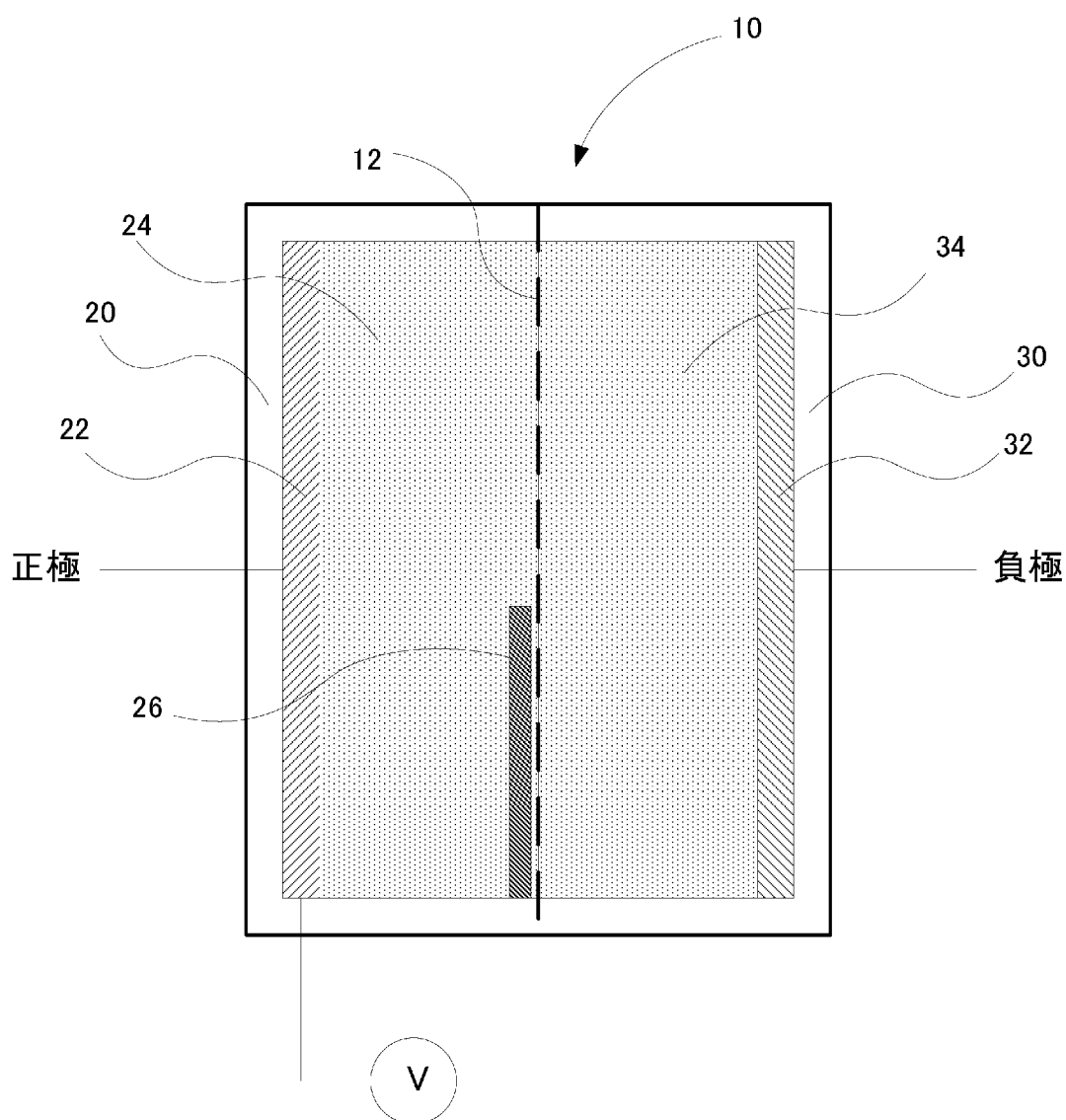
前記検出工程は、前記測定用電極を用いて、前記正極と前記負極との間の酸化還元状態のバランスが崩れたことを検出する工程であることを特徴とする、請求項5記載のバナジウムレドックス電池の運転方法。

[請求項7] 前記バナジウムレドックス電池は、電池容量を計測するための容量計測手段を備え、

前記検出工程は、前記容量計測手段を用いて、前記正極と前記負極との間の酸化還元状態のバランスが崩れたことを検出する工程であることを特徴とする、請求項5記載のバナジウムレドックス電池の運転方法。

[請求項8] 前記第1の電圧が0.6～0.9Vであり、前記第2の電圧が0.3～0.5Vであることを特徴とする請求項5から請求項7のうちいずれか1項に記載のバナジウムレドックス電池の運転方法。

[図1]



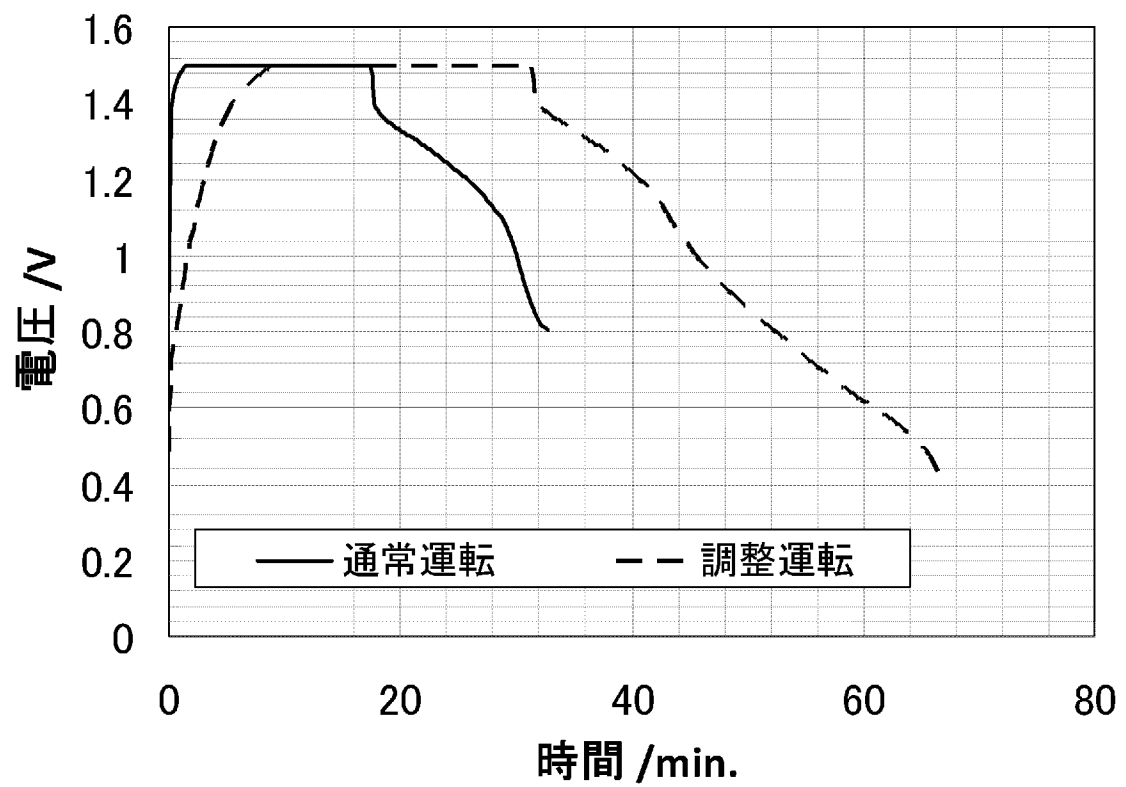
[図2]

	正極	負極
Step 1	4 価	3 価
	↓	↓
Step 2	5 価	2 価

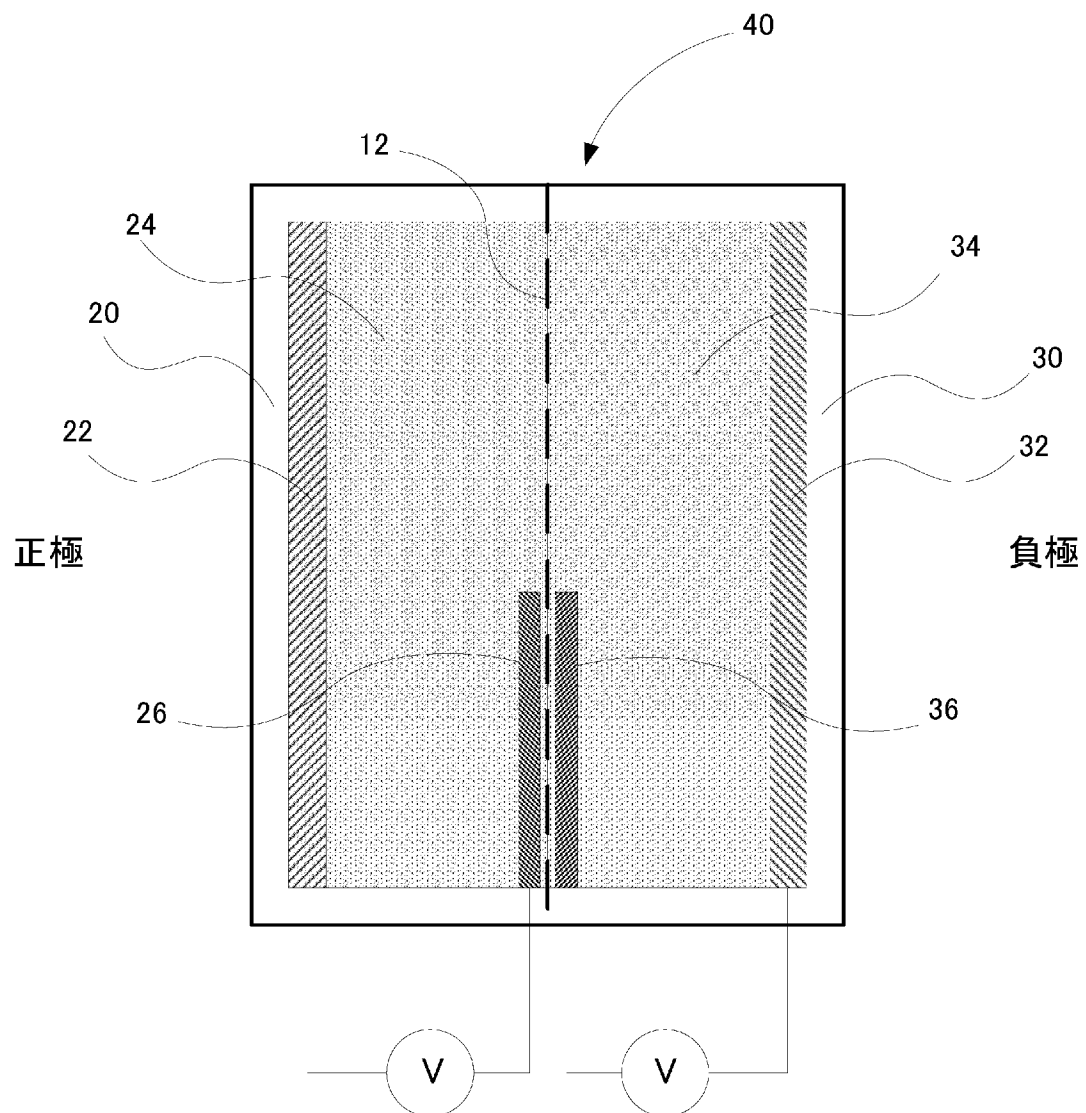
[図3]

	正極		負極	
Step 1	4 価		4 価	3 価
	↓		↓	
Step 2	5 価	4 価	3 価	
	↓		↓	
Step 3	5 価		3 価	2 価

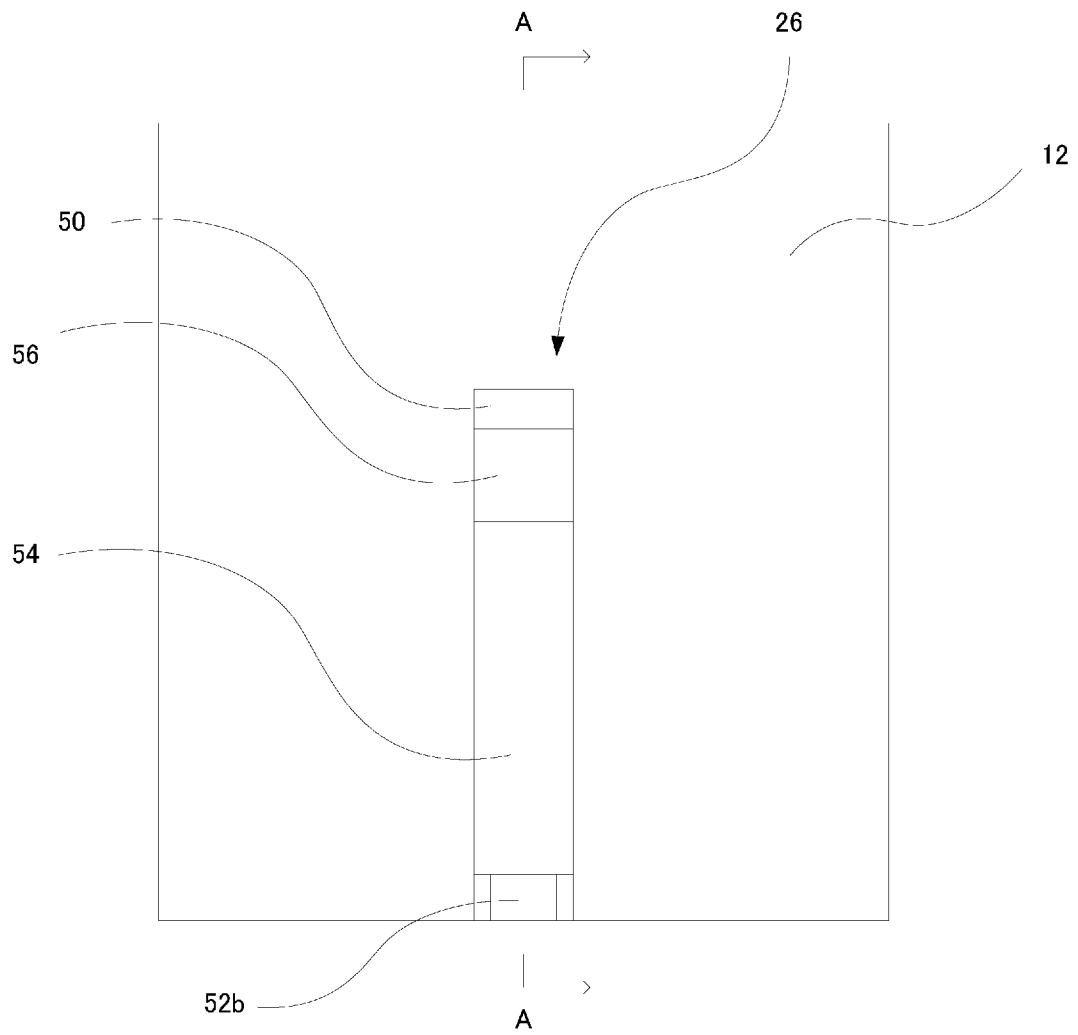
[図4]



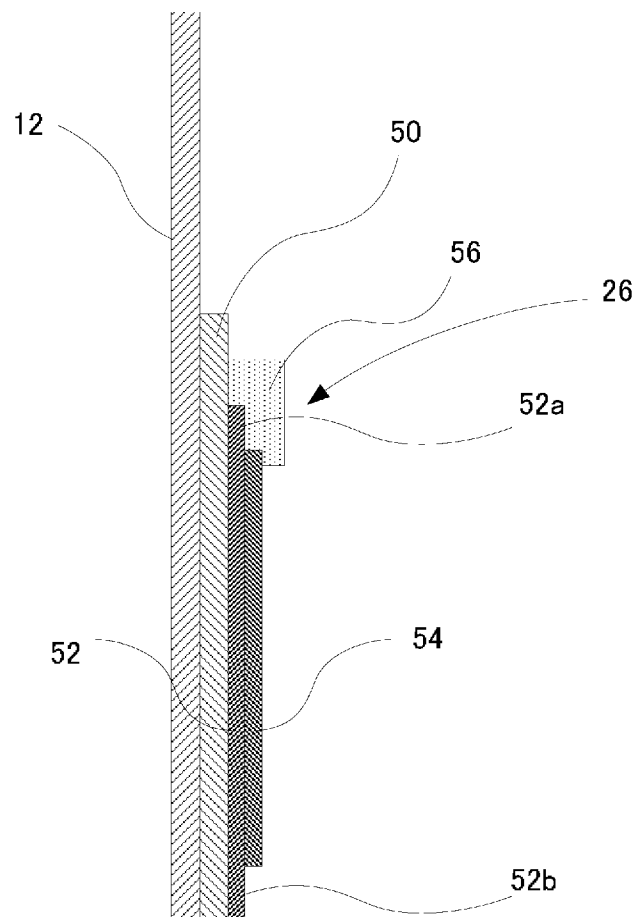
[図5]



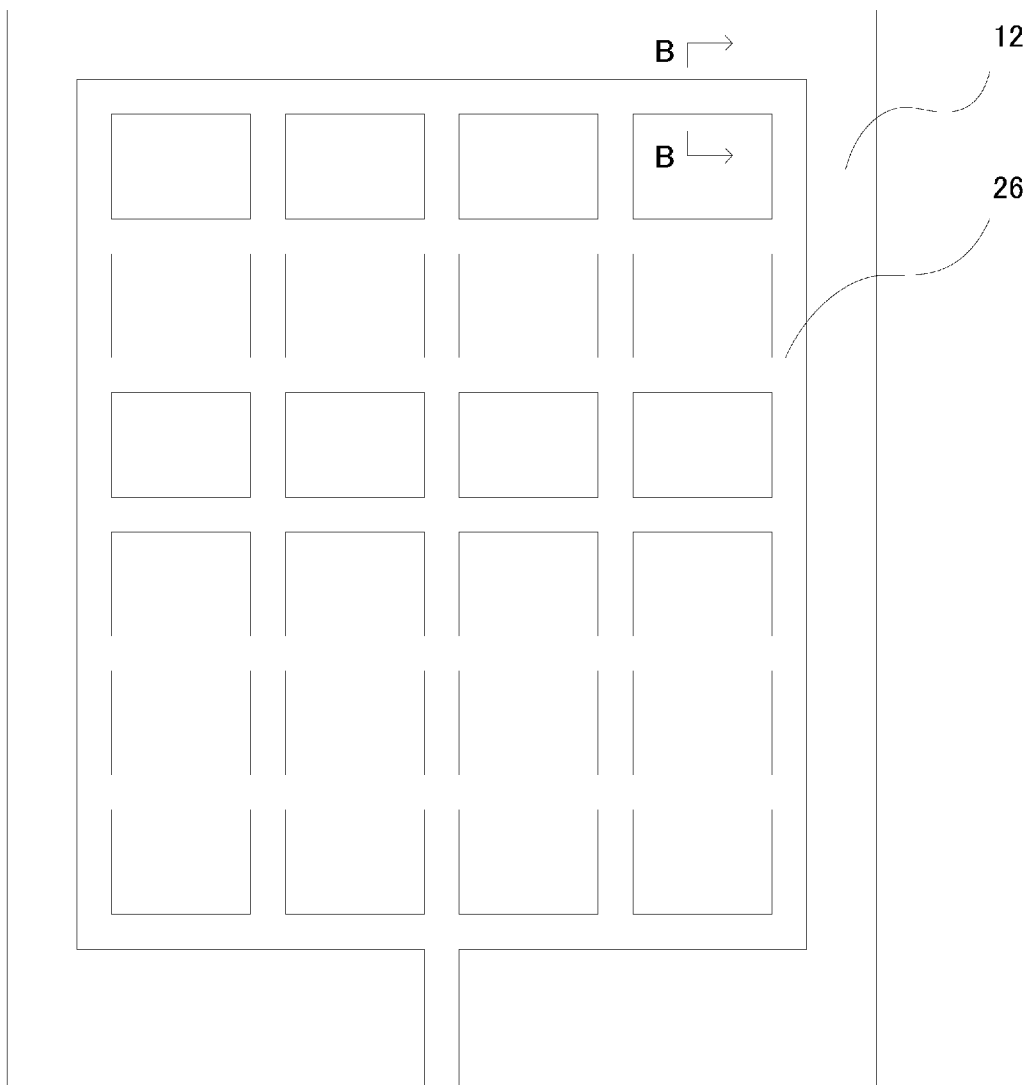
[図6]



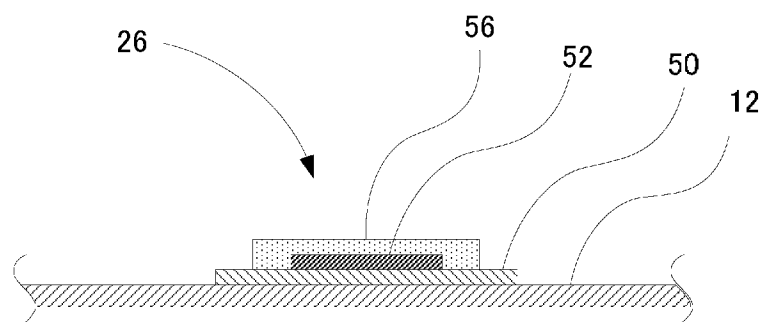
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058416

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/42(2006.01)i, H01M8/18(2006.01)i, H01M10/36(2010.01)i, H01M10/44(2006.01)i, H01M10/48(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/42, H01M8/18, H01M10/36, H01M10/44, H01M10/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-188729 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 26 July 2007 (26.07.2007), paragraphs [0003] to [0045]; fig. 1 to 3, 5 (Family: none)	1, 4, 5, 8 2, 3, 6, 7
Y	JP 2009-016217 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 22 January 2009 (22.01.2009), paragraphs [0008] to [0026]; fig. 1 (Family: none)	2, 6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 April, 2014 (28.04.14)

Date of mailing of the international search report
13 May, 2014 (13.05.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058416

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-173812 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 20 June 2003 (20.06.2003), paragraphs [0002] to [0010], [0039] to [0042]; fig. 9 (Family: none)	3, 7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/42(2006.01)i, H01M8/18(2006.01)i, H01M10/36(2010.01)i, H01M10/44(2006.01)i,
H01M10/48(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/42, H01M8/18, H01M10/36, H01M10/44, H01M10/48

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2007-188729 A（住友電気工業株式会社）2007.07.26, 段落【0003】－【0045】、図1－3、5（ファミリーなし）	1, 4, 5, 8 2, 3, 6, 7
Y	JP 2009-016217 A（住友電気工業株式会社）2009.01.22, 段落【0008】－【0026】、図1（ファミリーなし）	2, 6
Y	JP 2003-173812 A（住友電気工業株式会社）2003.06.20, 段落【0002】－【0010】、【0039】－【0042】、図9 （ファミリーなし）	3, 7

☐ 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

2 8 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

相澤 祐介

電話番号 03-3581-1101 内線 3568

5 T

3 4 6 0