

(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9月25日(25.09.2014)



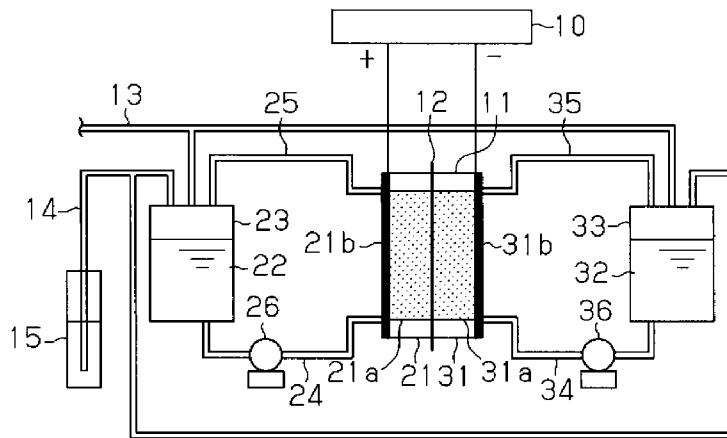
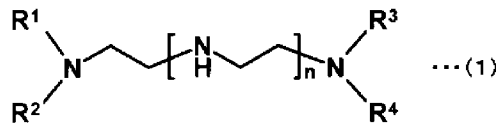
(10) 国際公開番号
WO 2014/147778 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 8/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/057965
- (22) 国際出願日: 2013年3月21日(21.03.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 日新電機 株式会社(NISSIN ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6158686 京都府京都市右京区梅津高畝町4-7番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 黄 嵐(HUANG, Lan); 〒6158686 京都府京都市右京区梅津高畝町4-7番地 日新電機 株式会社 内 Kyoto (JP). 出口 洋成(DEGUCHI, Hiroshige); 〒6158686 京都府京都市右京区梅津高畝町4-7番地 日新電機 株式会社 内 Kyoto (JP). 宮▲崎▼ 俊博(MIYAZAKI, Toshihiro); 〒6158686 京都府京都市右京区梅津高畝町4-7番地 日新電機 株式会社 内 Kyoto (JP). 山之内 昭介(YAMANOUCHI, Shosuke); 〒6148279 京都府八幡市美濃山幸水1-1-13 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 恩田 博宣, 外(ONDA, Hironori et al.); 〒5008731 岐阜県岐阜市大宮町二丁目1-2番地1 Gifu (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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: ELECTRICAL ENERGY STORAGE BATTERY

(54) 発明の名称: 電力貯蔵電池



(57) Abstract: This electrical energy storage battery is provided with a negative electrode electrolyte solution (32) that contains a zinc redox material and an amine represented by general formula (1). In general formula (1), n represents an integer of 0-4; and each of R¹, R², R³ and R⁴ independently represents a hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group.

(57) 要約: 電力貯蔵電池は、亜鉛のレドックス系物質と下記一般式(1)で表されるアミンとを含有する負極電解液32を備える。一般式(1)中、nは0~4のいずれかの整数であり、R¹、R²、R³及びR⁴は独立して水素原子、メチル基又はエチル基を表す。

WO 2014/147778 A1

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：電力貯蔵電池

技術分野

[0001] 本発明は、例えばレドックスフロー型電池等の電力貯蔵電池に関する。

背景技術

[0002] 従来、電力貯蔵電池に用いられる電解液としては、金属レドックス系物質と、キレート剤とを含有する構成が知られている（特許文献1、2、非特許文献1参照）。特許文献1には、負極電解液として、鉄レドックス系物質とエチレンジアミン四酢酸とを含有する具体例、及び、鉄レドックス系物質とクエン酸とを含有する具体例が開示されている。また、特許文献2には、負極電解液として、チタンレドックス系物質とクエン酸とを含有する具体例、チタンレドックス系物質とエチレンジアミン四酢酸とを含有する具体例、クロムレドックス系物質とエチレンジアミン四酢酸とを含有する具体例、及び、クロムレドックス系物質とリン酸とを含有する具体例が開示されている。非特許文献1には、負極電解液として、鉄レドックス系物質とエチレンジアミン四酢酸とを含有する具体例、鉄レドックス系物質とクエン酸とを含有する具体例、及び、鉄レドックス系物質とシュウ酸とを含有する具体例が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開昭56-42970号公報

特許文献2：特開昭57-9072号公報

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Y. H. Wen et al.,: Studies on Iron ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$)-Complex/Bromine(Br_2/Br^-) Redox Flow Cell in Sodium Acetate Solution, Journal of The Electrochemical Society, 153(5) A929-A934 (2006)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 一般的に電力貯蔵電池では強酸性の電解液が用いられる。強酸性の電解液中において、金属レドックスイオンは比較的高濃度であっても安定して溶解されるため、電池のエネルギー密度を高くすることができる。強酸性の電解液では、イオン伝導のキャリアは H^+ イオン又は OH^- イオンとなる。 H^+ イオンの移動度及び OH^- イオンの移動度はいずれも比較的高いため、強酸性の電解液は高い導電率を有する。これにより、電池の抵抗が小さくなる結果、電池の効率は高まる。このように強酸性の電解液を用いる場合、レドックスフロ型電池を構成する材料には、電解液に耐え得る耐薬品性が求められることになる。これに対して、例えば、 $pH 3$ 以上の電解液を用いる場合は、電池を構成する材料に求められる耐薬品性が低いため、電力貯蔵電池の製造コストを低減することが可能となる。ところが、 $pH 3$ 以上の電解液中では、金属レドックスイオンが安定して溶解し難い。 $pH 3$ 以上の電解液中で金属レドックスイオンの溶解性が低下する欠点は、電解液にキレート剤を含有させて金属レドックスイオンを錯体化することにより補うことが可能と考えられる。ところが、キレート剤を用いた電力貯蔵電池については、未だ実用化の報告がないのが実情である。
- [0006] ところで、亜鉛は、アルカリ電池の負極として広く用いられている。負極を亜鉛で構成した電池は、原理的に充電可能であるものの、アルカリ電池は、充電を想定して設計されていない。ここで、亜鉛のレドックス系物質は、比較的安価であり、かつ、酸化還元電位が低いという利点を有することから、電力貯蔵電池の負極電解液に用いることが有利であると考えられる。ところが、上記のように基本的に一次電池としての使用を前提とするアルカリ電池の基本構成を電力貯蔵電池に適用することは想定されない。そして、亜鉛のレドックス系物質を用いた電力貯蔵電池については、未だ実用化の報告がないのが実情である。
- [0007] 以上のことから、電力貯蔵電池において、亜鉛のレドックス系物質を用いる場合、強酸又は強アルカリの電解液の使用をできるだけ回避することは、

設備の低コスト化を実現可能とし、電力貯蔵電池の普及を推進するという観点から重要である。

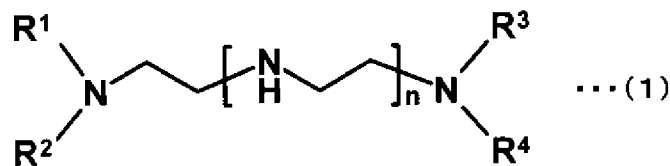
[0008] 本発明は、こうした実情を鑑みてなされたものであり、その目的は、電解液が中性付近の pH を有する場合であっても、その電解液中で亜鉛のレドックス系物質を用いることの容易な電力貯蔵電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 上記の目的を達成するために、本発明の一態様では、亜鉛のレドックス系物質と、

一般式 (1) :

[0010] [化1]



で表されるアミン（但し、一般式 (1) 中、 n は 0 ~ 4 のいずれかの整数を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は独立して水素原子、メチル基又はエチル基を表す。）と、を含有する負極電解液を備える電力貯蔵電池を提供する。

[0011] 本出願で記載する「レドックス系物質」とは、金属の酸化還元反応で生成する金属イオン、金属錯イオン又は金属のことを言う。

[0012] 前記電力貯蔵電池において、前記アミンは、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、及び N 、 N' - ジメチルエチレンジアミンから選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。

[0013] 前記電力貯蔵電池において、前記負極電解液中の亜鉛のレドックス系物質に対する前記アミンのモル比は、1 以上、5 以下の範囲内であることが好ましい。

[0014] 前記電力貯蔵電池において、前記負極電解液中の前記亜鉛のレドックス系物質の含有量は 0.2 モル/L 以上、2.0 モル/L 以下の範囲内であることが好ましい。

[0015] 前記電力貯蔵電池において、前記負極電解液のpHは3以上、11以下の範囲内であることが好ましい。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の実施形態のレドックスフロー型電池を示す概略図である。

[図2]Zn(II)−アミン錯体の溶解度試験の結果を示すグラフである。

[図3]実施例1の充放電試験の結果であり、時間と電圧との関係を示すグラフである。

[図4]実施例1の充放電試験後における負極を50倍に拡大した走査型電子顕微鏡写真である。

[図5]実施例1の充放電試験後における負極を500倍に拡大した走査型電子顕微鏡写真である。

[図6]実施例1の充放電試験後における負極を1万倍に拡大した走査型電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施形態に係る電力貯蔵電池としてのレドックスフロー型電池について説明する。

[0018] <レドックスフロー型電池の構造>

図1に示すように、レドックスフロー型電池は、充放電セル11を備える。充放電セル11の内部は、隔膜12によって正極側セル21と負極側セル31とに仕切られている。レドックスフロー型電池は、正極側セル21に用いられる正極電解液22を貯蔵する正極電解液タンク23と、負極側セル31に用いられる負極電解液32を貯蔵する負極電解液タンク33とを備える。レドックスフロー型電池には、充放電セル11周辺の温度を調節する温度調節装置が必要に応じて設けられる。

[0019] 正極側セル21には、正極21aと正極側集電板21bとが互いに接触した状態で配置されている。負極側セル31には、負極31aと負極側集電板31bとが互いに接触した状態で配置されている。正極21a及び負極31aは、例えばカーボン製のフェルトから構成される。正極側集電板21b及

び負極側集電板 31b は、例えばガラス状カーボン板から構成される。各集電板 21b, 31b は、充放電装置 10 に電氣的に接続されている。

[0020] 正極側セル 21 には、供給管 24 及び回収管 25 を介して正極電解液タンク 23 が接続されている。供給管 24 には、ポンプ 26 が装備されている。ポンプ 26 の作動により、正極電解液タンク 23 内の正極電解液 22 は、供給管 24 を通じて正極側セル 21 に供給される。このとき、正極側セル 21 内の正極電解液 22 は、回収管 25 を通じて正極電解液タンク 23 に回収される。このように正極電解液 22 は、正極電解液タンク 23 と正極側セル 21 との間を循環する。

[0021] 負極側セル 31 には、供給管 34 及び回収管 35 を介して負極電解液タンク 33 が接続されている。供給管 34 には、ポンプ 36 が装備されている。ポンプ 36 の作動により、負極電解液タンク 33 内の負極電解液 32 は、供給管 34 を通じて負極側セル 31 に供給される。このとき、負極側セル 31 内の負極電解液 32 は、回収管 35 を通じて負極電解液タンク 33 に回収される。このように負極電解液 32 は、負極電解液タンク 33 と負極側セル 31 との間を循環する。

[0022] 充放電セル 11、正極電解液タンク 23 及び負極電解液タンク 33 には、それらに不活性ガスを供給するための不活性ガス供給管 13 が接続されている。不活性ガス供給管 13 には、不活性ガス発生装置から不活性ガスが供給される。不活性ガス供給管 13 を通じて正極電解液タンク 23 及び負極電解液タンク 33 に不活性ガスが供給されることで、正極電解液 22 及び負極電解液 32 と大気中の酸素との接触が抑制される。不活性ガスとしては、例えば窒素ガスが用いられる。正極電解液タンク 23 及び負極電解液タンク 33 に供給された不活性ガスは、排気管 14 を通じて排気される。排気管 14 の排出側の先端には、排気管 14 の先端開口を水封する水封部 15 が設けられている。水封部 15 は、排気管 14 内に大気が逆流することを防止するとともに、正極電解液タンク 23 内及び負極電解液タンク 33 内の圧力を一定に保つ。

[0023] 充電時には、正極 2 1 a に接触する正極電解液 2 2 中で酸化反応が行われるとともに、負極 3 1 a に接触する負極電解液 3 2 中で還元反応が行われる。すなわち、正極 2 1 a は電子を放出するとともに、負極 3 1 a は電子を受け取る。このとき、正極側集電板 2 1 b は、正極 2 1 a から放出された電子を充放電装置 1 0 に供給する。負極側集電板 3 1 b は、充放電装置 1 0 から受け取った電子を負極 3 1 a に供給する。負極側集電板 3 1 b は、負極 3 1 a から放出された電子を集めて充放電装置 1 0 に供給する。

[0024] 放電時には、正極 2 1 a に接触する正極電解液 2 2 中で還元反応が行われるとともに、負極 3 1 a に接触する負極電解液 3 2 中で酸化反応が行われる。すなわち、正極 2 1 a は電子を受け取るとともに、負極 3 1 a は電子を放出する。このとき、正極側集電板 2 1 b は、充放電装置 1 0 から受け取った電子を正極 2 1 a に供給する。

[0025] <電解液>

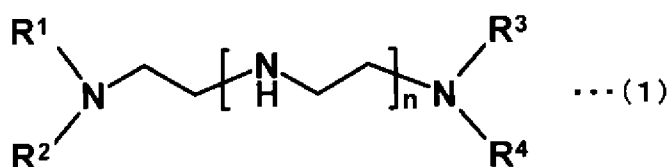
レドックスフロー型電池は、亜鉛のレドックス系物質とアミンとを含有する負極電解液 3 2 を備える。

[0026] 負極電解液 3 2 中において亜鉛が活物質として機能し、例えば、充電時には、Zn (II) から Zn (0) への還元が起こり、放電時には、Zn (0) から Zn (II) への酸化が起こると推測される。

[0027] 負極電解液 3 2 中における亜鉛のレドックス系物質（亜鉛イオン）の濃度は、エネルギー密度を高めるという観点から、好ましくは 0. 2 モル/L 以上であり、より好ましくは 0. 3 モル/L 以上であり、さらに好ましくは 0. 4 モル/L 以上である。負極電解液 3 2 中における亜鉛のレドックス系物質（亜鉛イオン）の濃度は、好ましくは 2. 0 モル/L 以下である。

[0028] 負極電解液 3 2 に含有されるアミンは、下記一般式 (1) で表される。

[0029] [化2]



但し、一般式(1)中、 n は0~4のいずれかの整数を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は独立して水素原子、メチル基又はエチル基を表す。

- [0030] 一般式(1)で表されるアミンは、キレート剤の一種であり、亜鉛のレドックス系物質と錯体を生成することができる。従って、負極電解液32に亜鉛のレドックス系物質を用いたときに、例えばレドックス反応を安定化する働きをする。
- [0031] 一般式(1)で表されるアミンの例としては、例えば、エチレンジアミン(EDA, $n=0$)、ジエレントリアミン(DETA, $n=1$)、トリエチレンテトラミン(TETA, $n=2$)、テトラエチレンペンタミン(TEPA, $n=3$)、ペンタエチレンヘキサミン(PEHA, $n=4$)、テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA, $n=0$)、 N -メチルエチレンジアミン($n=0$)、 N,N' -ジメチルエチレンジアミン(DMEDA, $n=0$)、 N,N -ジメチルエチレンジアミン($n=0$)、 N -エチルエチレンジアミン($n=0$)、 N,N' -ジエチルエチレンジアミン($n=0$)及び N,N -ジエチルエチレンジアミン($n=0$)が挙げられる。
- [0032] 負極電解液32は、一般式(1)で表されるアミンのうち一種類のみを含有してもよいし、複数種を含有してもよい。
- [0033] 負極電解液32は、ジエレントリアミン、トリエチレンテトラミン、及び N,N' -ジメチルエチレンジアミンから選ばれる少なくとも一種のアミンを含有することが好ましい。
- [0034] 負極電解液32中の亜鉛のレドックス系物質に対する一般式(1)で表されるアミンのモル比は、1以上、5以下の範囲内であることが好ましく、1.5以上、5以下の範囲内であることがより好ましい。前記モル比が1以上の場合、亜鉛のレドックス系物質の濃度を高めることが容易となる。前記モル比が5以下の場合、反応性や充放電サイクル特性(可逆性)が高まる傾向となる。
- [0035] 負極電解液32のpHは、好ましくは3以上、11以下の範囲内である。負極電解液32のpHが3以上の場合、亜鉛のレドックス系物質の濃度を高

めることが容易となる。負極電解液 3 2 の pH が 1 1 以下の場合、電池を構成する材料に必要な耐薬品性を低めることが可能となる。なお、pH は、例えば 2 0 °C で測定される値である。

[0036] 負極電解液 3 2 には、必要に応じて、例えば、無機酸の塩又は有機酸の塩、一般式 (1) で表されるアミン以外のキレート剤を含有させることもできる。

[0037] 正極電解液 2 2 に用いる活物質としては、特に限定されず、例えば、鉄のレドックス系物質、クロムのレドックス系物質、マンガンのレドックス系物質、銅のレドックス系物質、バナジウムのレドックス系物質、及び臭素のレドックス系物質が挙げられる。

[0038] 正極電解液 2 2 中における金属のレドックス系物質 (金属イオン) の濃度は、エネルギー密度を高めるという観点から、好ましくは 0. 1 モル/L 以上であり、より好ましくは 0. 2 モル/L 以上であり、さらに好ましくは 0. 4 モル/L 以上である。

[0039] 正極電解液 2 2 中における金属のレドックス系物質 (金属イオン) の濃度は、金属のレドックス系物質の析出を抑制するという観点から、好ましくは 2. 5 モル/L 以下であり、より好ましくは 1. 5 モル/L 以下である。

[0040] 正極電解液 2 2 に用いる活物質としては、例えばマンガンのレドックス系物質が好適である。マンガンを含む正極電解液 2 2 の調製は、塩素イオンの混入を避けるために、例えば硫酸マンガンに水を溶解させることによって行われることが好ましい。正極電解液 2 2 中に含まれるマンガンは、充電時には、Mn (III) から Mn (IV) に酸化され、放電時には、Mn (IV) から Mn (III) に還元されると推測される。

[0041] 正極電解液 2 2 は、さらにキレート剤を含有することが好ましい。キレート剤の例としては、例えば、一般式 (1) で表されるアミン、ポリエチレンジアミン、及びアミノカルボン酸系キレート剤が挙げられる。

[0042] 正極電解液 2 2 中の金属のレドックス系物質に対するキレート剤のモル比は、例えば 0. 5 以上、1 0 以下の範囲内とされることが好ましく、1 以上

、5以下の範囲内とされることがより好ましい。

[0043] 正極電解液22には、必要に応じて、例えば、無機酸の塩又は有機酸の塩を含有させることもできる。

[0044] 正極電解液22のpHは、好ましくは3以上、11以下の範囲内である。

[0045] 負極電解液32及び正極電解液22は、公知の方法で調製することができる。負極電解液32に亜鉛のレドックス系物質を含有させる際には、例えば入手が容易であることから、硫酸亜鉛($ZnSO_4$)を水に溶解させることが好ましい。

[0046] 負極電解液32及び正極電解液22に用いる水は、蒸留水と同等又はそれ以上の純度を有していることが好ましい。レドックスフロー型電池の充放電は、必要に応じて負極電解液32及び正極電解液22を不活性ガスの雰囲気下に行うことができる。

[0047] <レドックスフロー型電池の作用>

亜鉛のレドックス系物質と一般式(1)で表されるアミンとを含有する負極電解液32中では、亜鉛のレドックス系物質と前記アミンとが錯体を形成することで、亜鉛のレドックス系物質のレドックス反応が安定化されると推測される。これにより、レドックスフロー型電池としての実用的な性能が得られ易くなる。

[0048] レドックスフロー型電池の性能は、例えば、充放電サイクル特性(可逆性)、クーロン効率、電圧効率、エネルギー効率、電解液の利用率、起電力、及び電解液の電位により評価することができる。以下では、レドックスフロー型電池の充放電1回を1サイクルという。

[0049] 充放電サイクル特性(可逆性)は、5サイクル目の放電のクーロン量(A)と100サイクル目の放電のクーロン量(B)とを下記式(1)に代入することで算出される。

[0050] 充放電サイクル特性 [%] = $B / A \times 100$. . . (1)

充放電サイクル特性は、80%以上であることが好ましい。

[0051] クーロン効率は、所定のサイクル目の充電のクーロン量(C)と放電のク

ーロン量 (D) とを下記式 (2) に代入することで算出される。

[0052] $\text{クーロン効率} [\%] = D / C \times 100 \dots (2)$

クーロン効率は、例えば、79サイクル目のクーロン量から算出される値において、好ましくは80%以上である。

[0053] 電圧効率は、所定のサイクル目の充電の平均端子電圧 (E) と放電の平均端子電圧 (F) とを下記式 (3) に代入することで算出される。

[0054] $\text{電圧効率} [\%] = F / E \times 100 \dots (3)$

電圧効率は、例えば、79サイクル目の端子電圧から算出される値において、好ましくは60%以上である。

[0055] エネルギー効率は、所定のサイクル目の充電の電力量 (G) と放電の電力量 (H) とを下記式 (4) に代入することで算出される。

[0056] $\text{エネルギー効率} [\%] = H / G \times 100 \dots (4)$

エネルギー効率は、79サイクル目の電力量から算出される値において、好ましくは60%以上である。

[0057] 電解液の利用率は、正極21a側又は負極31a側に供給される電解液の活物質のモル数にファラデー定数 (96500クーロン/モル) を乗じてクーロン量 (I) を求めるとともに、1サイクル目の放電のクーロン量 (J) を求め、クーロン量 (I) とクーロン量 (J) とを下記式 (5) に代入することで算出される。なお、正極21a側に供給される電解液の活物質のモル数と負極31a側に供給される電解液の活物質のモル数とが異なる場合は、より小さいモル数を採用する。

[0058] $\text{電解液の利用率} [\%] = J / I \times 100 \dots (5)$

電解液の利用率は、1サイクル目のクーロン量から算出される値において、好ましくは35%以上である。

[0059] 起電力は、所定のサイクル目において充電から放電に切り替えるとき (電流が0mAのとき) の端子電圧とされる。

[0060] 起電力は、1サイクル目の端子電圧において、1.0V以上であることが好ましい。

- [0061] 以上説明した本実施形態によれば、以下の効果を奏する。
- [0062] (1) 本実施形態のレドックスフロー型電池では、亜鉛のレドックス系物質と一般式(1)で表されるアミンとを含有する負極電解液32を備える。この場合、亜鉛のレドックス系物質のレドックス反応が安定化されると推測される。これにより、電解液が中性付近のpHを有する場合であっても、その電解液中で亜鉛のレドックス系物質を用いることが容易となる。
- [0063] (2) 負極電解液32は、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、及びN,N'-ジメチルエチレンジアミンから選ばれる少なくとも一種のアミンを含有することが好ましい。この場合、例えば、自己放電が抑制され易くなったり、充放電サイクル特性が高まったりするため、より実用性の高いレドックスフロー型電池となる。このメカニズムは明らかではないが、上記アミンは、比較的low分子であり、その分子内にC-NH-Cで表される二級アミン型の構造を1つ又は2つ有するため、亜鉛のレドックス物質との間で、より安定な錯体を形成すると推測される。
- [0064] (3) 負極電解液32中の亜鉛のレドックス系物質に対する一般式(1)で表されるアミンのモル比は、1以上、5以下の範囲内とされることが好ましい。この場合、亜鉛のレドックス系物質のレドックス反応がさらに安定化され易くなると推測される。従って、電解液が中性付近のpHを有する場合であっても、その電解液中で亜鉛のレドックス系物質を用いることがさらに容易となる。
- [0065] (4) 負極電解液32中の亜鉛のレドックス系物質の含有量が0.2モル/L以上、2.0モル/L以下の範囲内であることで、エネルギー密度を高めることができるとともに、亜鉛のレドックス系物質の溶解性が確保され易くなる。
- [0066] (5) 負極電解液32のpHが3以上、11以下の範囲内であることで、耐食性が確保され易くなるとともに、亜鉛のレドックス系物質の溶解性が確保され易くなる。
- [0067] (6) 亜鉛のレドックス系物質は、充放電を繰り返すと、デンドライト(

樹枝状結晶)を生成するおそれがある。このデンドライトが成長すると、隔膜12を貫通し、内部短絡が生じるおそれがある。ここで、一般式(1)で表されるアミンのうち、例えば、ジエチレントリアミン及びトリエチレンテトラミンは、前記デンドライトの生成又は成長を抑制する効果が得られる。これにより、良好な充放電サイクル特性が得られると考えられる。

[0068] (7) 硫酸亜鉛を水に溶解させることで負極電解液32に亜鉛のレドックス系物質を含有させることが好ましい。この場合、硫酸亜鉛が入手容易であることから、負極電解液32を容易に得ることができる。また、例えば、塩化亜鉛を用いる場合と比べて、正極での塩素ガスの発生の要因となる塩素イオンの混入を容易に抑制することができる。但し、正極での塩素ガスや臭素ガスの発生が問題にならない場合には、塩化亜鉛や臭化亜鉛を用いることもできる。

[0069] (変更例)

前記実施形態は以下のように変更されてもよい。

[0070] ・レドックスフロー型電池の有する充放電セル11の形状、配置、又は数や正極電解液タンク23及び負極電解液タンク33の容量はレドックスフロー型電池に求められる性能等に応じて変更されてもよい。また、充放電セル11に対する正極電解液22及び負極電解液32の供給量についても、例えば充放電セル11の容量等に応じて設定することができる。

[0071] ・レドックスフロー型電池以外の電力貯蔵電池であってもよい。

実施例

[0072] 次に、実施例及び比較例により本発明をさらに詳細に説明する。

[0073] (Zn(II)−アミン錯体の溶解度試験)

蒸留水50mLに0.2モル(29.2g)のトリエチレンテトラミン(TETA、分子量146.2)を溶解させた。この水溶液に、0.1モル(28.75g)の $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ を溶解させた後、全量が90mLとなるように蒸留水を加えた。次に、 $ZnSO_4$ が完全に溶解するまで水溶液を攪拌した後、2.5モル/Lの希硫酸を添加することで、pHを6.5に調整

した。この水溶液に、全量が100 mLとなるように蒸留水を加えることで、Zn(II) - TETA錯体の濃度が1.0 mol/Lの水溶液を得た。

[0074] 得られた水溶液を室温(約25°C)、空気下の条件で10日間静置する溶解度試験の結果、水溶液中には析出物が確認されなかった。すなわち、Zn(II) - TETA錯体の溶解度は1 mol/L以上であることが分かる。

[0075] 上記と同様にしてZn(II) - TETA錯体の濃度、又はpHの異なる水溶液を調製し、溶解度試験を行った。その結果を図2に示す。

[0076] 図2のプロットA1は、ZnとTETAとのモル比を1:2とした水溶液の溶解度試験において析出物が確認されなかったものを示し、プロットA2は、ZnとTETAとのモル比を1:2とした水溶液の溶解度試験において析出物が確認されたものを示す。

[0077] 図2のプロットB1は、ZnとTETAとのモル比を1:1とした水溶液の溶解度試験において析出物が確認されなかったものを示す。

[0078] 図2に示されるように、Zn(II) - TETA錯体は、水溶液のpH3が以上であっても溶解性が確保されるため、レドックスフロー型電池の電解液として利用価値が高いことが分かる。

[0079] (実施例1)

<レドックスフロー型電池>

正極及び負極としては、カーボンフェルト(商品名:GFA5、SGL社製)を用いて電極面積を10 cm²に設定した。正極側集電板としては、厚み0.6 mmの純チタンを用いた。負極側集電板としては、ガラス状カーボン板(商品名:SGカーボン、厚み0.6 mm、昭和電気株式会社製)を用いた。隔膜としては、陽イオン交換膜(CMS、アストム社製)を用いた。

[0080] 正極電解液タンク及び負極電解液タンクとしては、容量30 mLのガラス容器を用いた。供給管、回収管、不活性ガス供給管及び排気管としては、シリコン製のチューブを用いた。ポンプとしては、マイクロチューブポンプ(MP-1000、東京理化学器械株式会社製)を用いた。充放電装置としては、充放電バッテリーテストシステム(PFX200、菊水電子工業株式会社

製)を用いた。

[0081] <Mn (II) - T E T A 錯体水溶液の調製>

蒸留水50 mLに0.02モル(2.92 g)のトリエチレンテトラミン(T E T A)を溶解させた。この水溶液に、2.5モル/Lの希硫酸を添加することで、pHを6に調整した。この水溶液に、0.02モル(3.38 g)のMnSO₄・H₂Oを溶解させた後、さらに0.05モル(7.1 g)のNa₂SO₄を溶解させた。次に、この水溶液に、2.5モル/Lの希硫酸を添加することで、pHを5に調整した後に、全量が100 mLとなるように蒸留水を加えた。これにより、Mn (II) - T E T A 錯体の濃度が0.2モル/Lの水溶液を得た。

[0082] <Zn (II) - T E T A 錯体水溶液の調製>

蒸留水50 mLに0.04モル(5.84 g)のトリエチレンテトラミン(T E T A)を溶解させた。この水溶液に、0.02モル(5.75 g)のZnSO₄・7H₂Oを溶解させた後、さらに0.05モル(7.1 g)のNa₂SO₄を溶解させた。次に、この水溶液に、2.5モル/Lの希硫酸を添加することで、pHを6に調整した後に、全量が100 mLとなるように蒸留水を加えた。これにより、Zn (II) - T E T A 錯体の濃度が0.2モル/Lの水溶液を得た。

[0083] <Mn (II) - T E T A 錯体水溶液の電解酸化>

上記レドックスフロー型電池を用いて、Mn (II) - T E T A 錯体水溶液を電解酸化することで、正極電解液を調製した。まず、正極電解液タンクにMn (II) - T E T A 錯体水溶液20 mLを入れるとともに、負極電解液タンクにZn (II) - T E T A 錯体水溶液20 mLを入れた。次に、レドックスフロー型電池を100 mAの定電流で60分間(合計360クーロン)充電した。

[0084] これにより、正極電解液タンクに入れた水溶液に含まれるMn (II) - T E T A 錯体を電解酸化して、Mn (III) - T E T A 錯体の濃度が0.2モル/Lの水溶液を調製し、これを正極電解液とした。なお、ここでは、二価の

マンガンイオンは電解酸化により三価のマンガンイオンを生成すると考えられるため、Mn (III) と記載しているが、価数の詳細は不明である。

[0085] <充放電試験>

正極電解液として電解酸化反応により得られたMn (III) - TETA錯体水溶液を用いるとともに、負極電解液としてZn (II) - TETA錯体水溶液を用いて充放電試験を行った。充放電試験は、充電から開始し、まず、100 mAの定電流で30分間充電した（合計180クーロン）。次に、100 mAの定電流で、放電終止電圧を0.6 Vとして放電し、放電後10分間休止した後に、同じ条件で再度充電した。

[0086] 以上の充放電を1サイクルとして、充放電を100サイクル繰り返した。

[0087] 充放電を行うレドックス反応は、以下のように推定される。

[0088] 正極：Mn (III) - TETA錯体 \leftrightarrow Mn (IV) - TETA錯体 + e⁻

負極：Zn (II) - TETA錯体 + 2 e⁻ \leftrightarrow Zn (0) + TETA

77サイクル目から79サイクル目までの充放電した際の電池電圧の推移を図3に示す。

[0089] 充放電試験において、充放電サイクル特性（可逆性）、クーロン効率、電圧効率、エネルギー効率、電解液の利用率、及び起電力を求めた。

[0090] 充放電サイクル特性（可逆性）は、5サイクル目の放電のクーロン量（A）と100サイクル目の放電のクーロン量（B）から求めた。

[0091] クーロン効率は、79サイクル目のクーロン量から求めた。

[0092] 電圧効率は、79サイクル目の平均端子電圧から求めた。

[0093] エネルギー効率は、79サイクル目の電力量から求めた。

[0094] 電解液の利用率は、1サイクル目のクーロン量から求めた。

[0095] 起電力は、1サイクル目の端子電圧とした。

[0096] 以上の結果を表1に示す。

[0097]

[表1]

<充放電試験の結果>	実施例1
充放電サイクル特性[%]	126
クーロン効率[%]	96
電圧効率[%]	80
エネルギー効率[%]	77
電解液の利用率[%]	37
起電力[V]	2.06

表1に示す充放電試験の結果から、実施例1では良好な電池特性が得られることが分かる。

[0098] <走査型電子顕微鏡を用いた負極の観察>

上記の充放電試験後、走査型電子顕微鏡を用いて負極の状態を観察した。その走査型電子顕微鏡写真を図4～図6に示す。

[0099] 図4及び図5に示されるように、電極を構成するカーボン繊維の間に、亜鉛を含む析出物が確認された。図6に示されるように、析出物の形状はプレート状であり、デンドライトは確認されなかった。

[0100] (実施例2)

実施例2の正極電解液は、実施例1と同様にして得られたものを用いた。実施例2では、実施例1のZn(II)-TETA錯体水溶液の調製において、TETAをジエチレントリアミン(DETA)に変更し、同様にしてZn(II)-DETA錯体の濃度が0.2モル/Lの水溶液を調製した負極電解液を用いた。実施例2においても実施例1と同様に充放電試験を行った結果、実施例1と同様の電池特性が得られた。

[0101] (実施例3)

実施例3の正極電解液は、実施例1と同様にして得られたものを用いた。実施例3では、実施例1のZn(II)-TETA錯体水溶液の調製において、TETAをテトラエチレンペンタミン(TEPA)に変更し、同様にしてZn(II)-TEPA錯体の濃度が0.2モル/Lの水溶液を調製した負極電解液を用いた。実施例3においても実施例1と同様に充放電試験を行った。その結果、実施例3では、約30サイクルの充放電でクーロン効率が約0

%となったことから、実施例3の負極電解液よりも実施例1及び実施例2の負極電解液が有利であることが分かった。

[0102] (比較例1)

<Mn(II)水溶液の調製>

蒸留水50 mLに0.02モル(3.38 g)の $MnSO_4 \cdot H_2O$ を溶解させた後、さらに0.05モル(7.1 g)の Na_2SO_4 を溶解させた。次に、2.5モル/Lの希硫酸を32 mL添加し、さらに全量が100 mLになるように蒸留水を加えた。これによりMn(II)の濃度が0.2モル/Lであり、pHが1.2の水溶液を得た。

[0103] <Zn(II)水溶液の調製>

蒸留水50 mLに0.02モル(5.75 g)の $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ を溶解させた後、さらに0.05モル(7.1 g)の Na_2SO_4 を溶解させた。次に、2.5モル/Lの希硫酸を32 mL添加し、さらに全量が100 mLになるように蒸留水を加えた。これによりZn(II)の濃度が0.2モル/Lであり、pHが1.1の水溶液を得た。

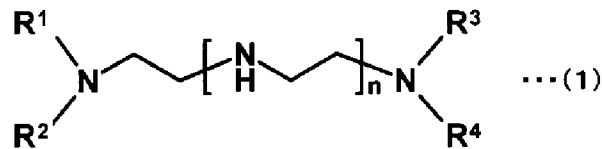
[0104] <充放電試験>

正極電解液として上記のMn(II)水溶液を用いるとともに、負極電解液として上記のZn(II)水溶液を20 mL用いて実施例1と同様に充放電試験を行った。すなわち、実施例1と同様に、100 mAの定電流で30分間充電した後、100 mAの定電流で、放電終止電圧を0.6 Vとして放電した。このような充放電を16サイクル行ったが、すべての充放電サイクルにおいて、クーロン効率は3%以下、かつ放電時間は1分未満であった。このように比較例1では、実用的な電池特性が得られなかった。

請求の範囲

[請求項1] 亜鉛のレドックス系物質と、
一般式（1）：

[化1]



で表されるアミン（但し、一般式（1）中、 n は0～4のいずれかの整数を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は独立して水素原子、メチル基又はエチル基を表す。）と、を含有する負極電解液を備えることを特徴とする電力貯蔵電池。

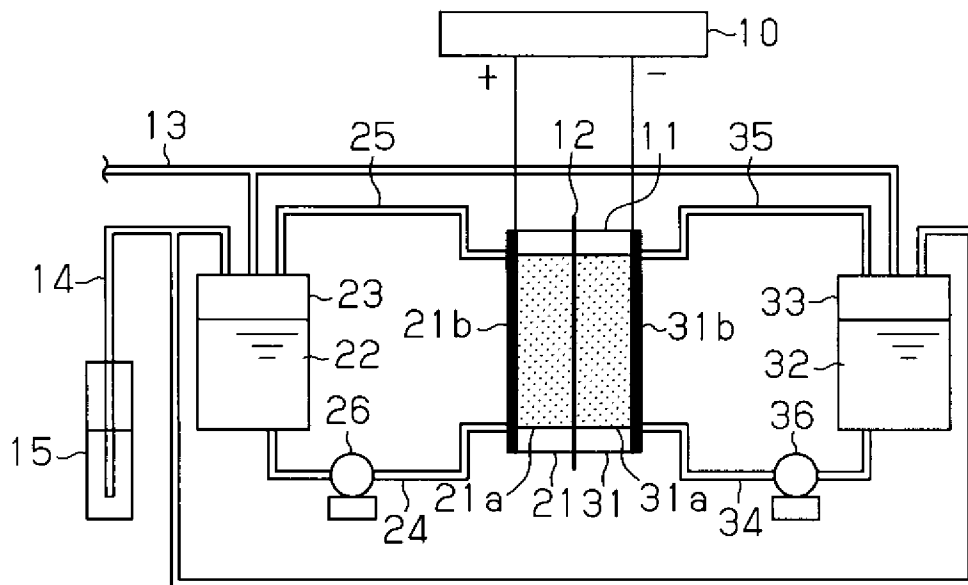
[請求項2] 前記アミンは、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、及びN，N'-ジメチルエチレンジアミンから選ばれる少なくとも一種を含む、請求項1に記載の電力貯蔵電池。

[請求項3] 前記負極電解液中の亜鉛のレドックス系物質に対する前記アミンのモル比は、1以上、5以下の範囲内である、請求項1又は請求項2に記載の電力貯蔵電池。

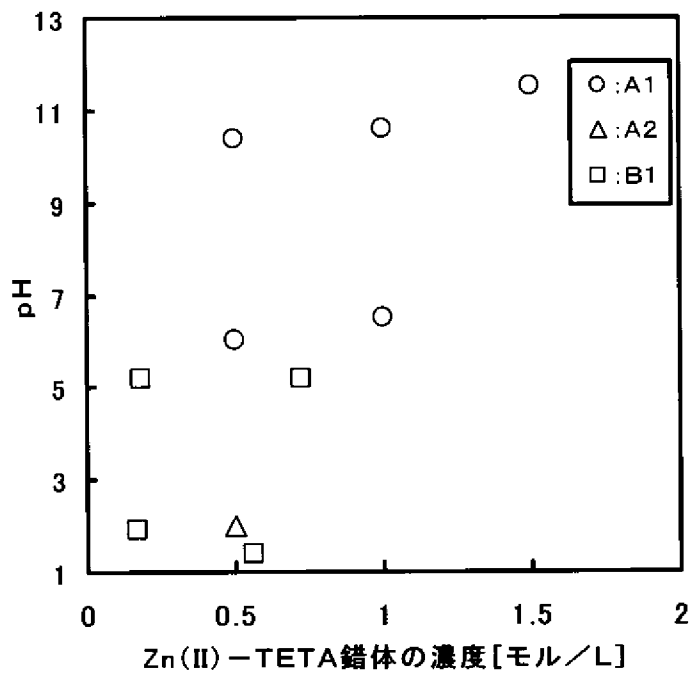
[請求項4] 前記負極電解液中の前記亜鉛のレドックス系物質の含有量が0.2モル/L以上、2.0モル/L以下の範囲内である、請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の電力貯蔵電池。

[請求項5] 前記負極電解液のpHが3以上、11以下の範囲内である、請求項1から請求項4のいずれか一項に記載の電力貯蔵電池。

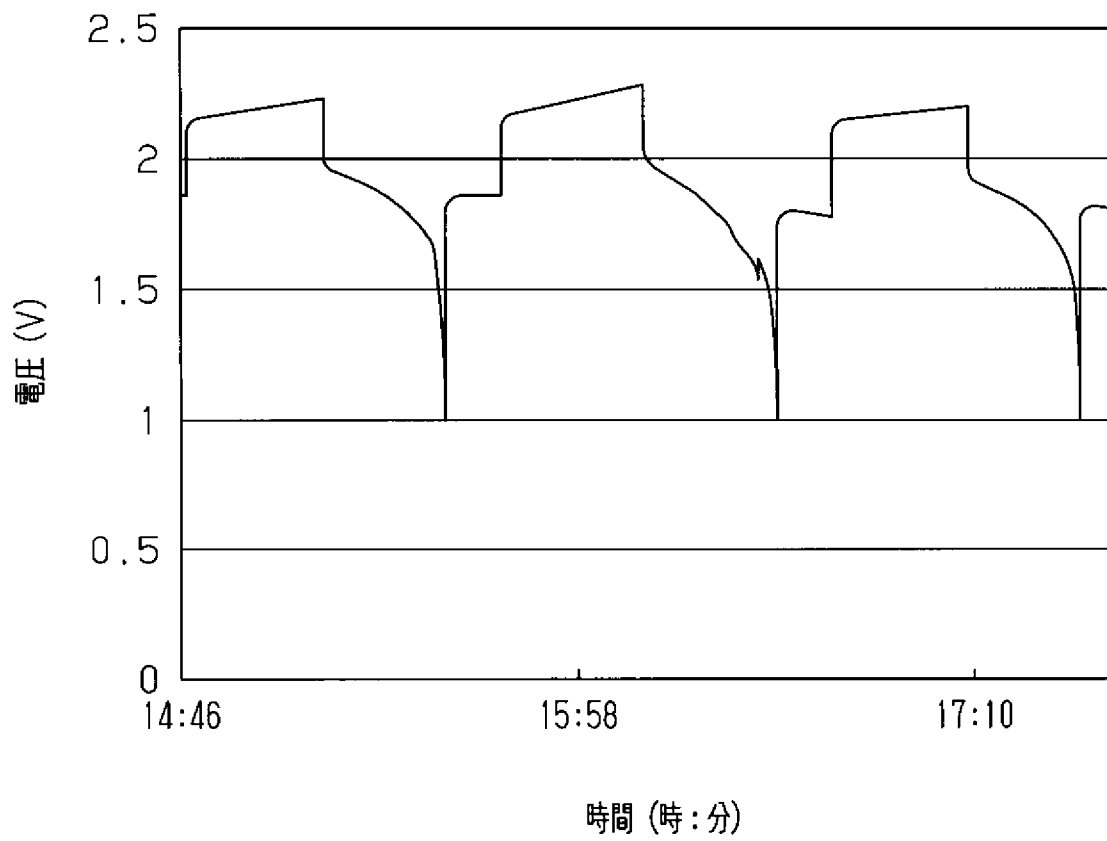
[図1]



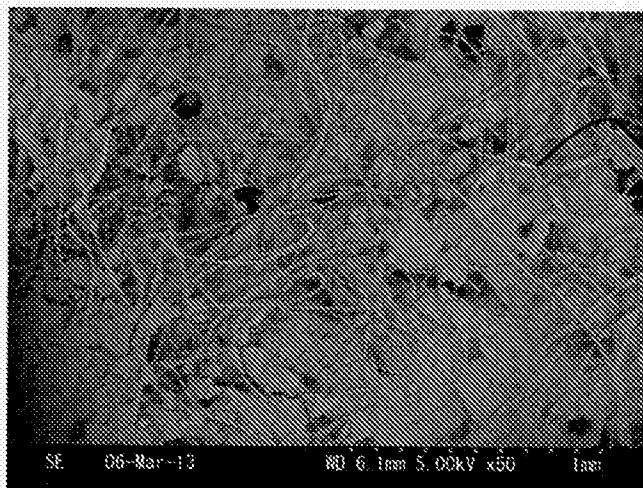
[図2]



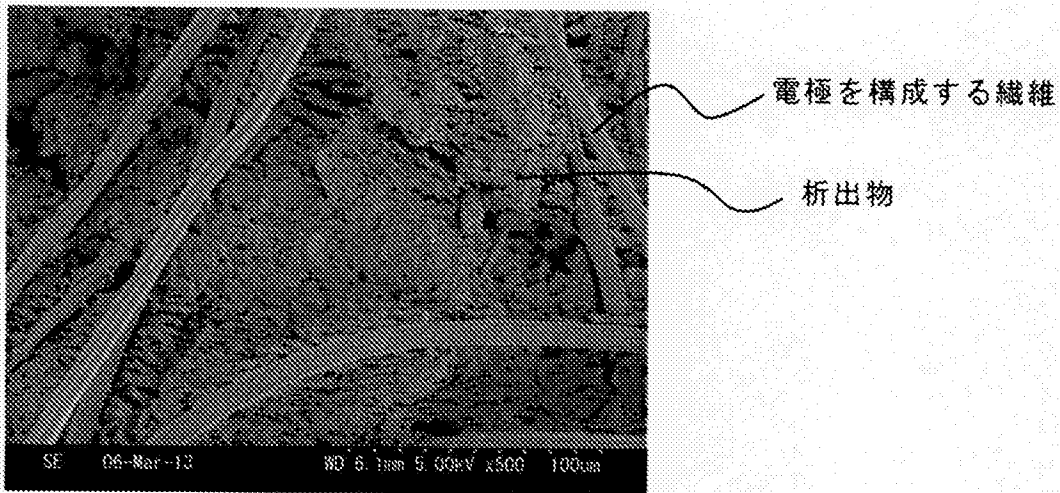
[図3]



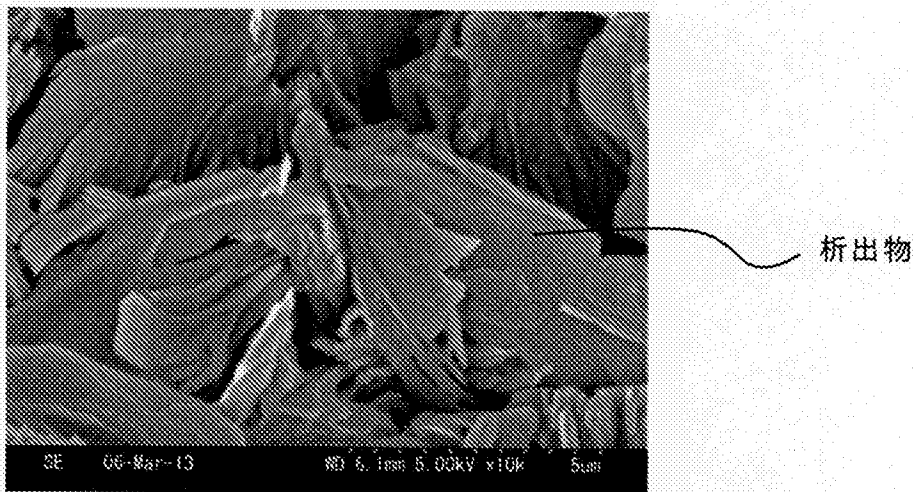
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057965

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/18 (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)

H01M8/18

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-210696 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 20 October 2011 (20.10.2011), entire text & US 2012/45680 A1 & EP 2387092 A1 & WO 2011/11254 A & TW 1203682 A & KR 10-2011-119775 A	1-5
A	JP 2010-244972 A (Sharp Corp.), 28 October 2010 (28.10.2010), entire text (Family: none)	1-5

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
27 May, 2013 (27.05.13)

Date of mailing of the international search report
11 June, 2013 (11.06.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057965

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 62-15770 A (President of Yamaguchi University), 24 January 1987 (24.01.1987), entire text (Family: none)	1-5
A	WO 2012/117543 A1 (Nissin Electric Co., Ltd.), 07 September 2012 (07.09.2012), entire text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M8/18(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 (IPC)) Int.Cl. H01M8/18		
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013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
A	JP 2011-210696 A (住友電気工業株式会社) 2011.10.20, 全文 & US 2012/45680 A1 & EP 2387092 A1 & WO 2011/11254 A & TW 1203682 A & KR 10-2011-119775 A	1-5
A	JP 2010-244972 A (シャープ株式会社) 2010.10.28, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 62-15770 A (山口大学長) 1987.01.24, 全文 (ファミリーなし)	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 27.05.2013	国際調査報告の発送日 11.06.2013	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/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) 渡部 朋也 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 3641

C (続き) . 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
A	WO 2012/117543 A1 (日新電機株式会社) 2012.09.07, 全文 (ファミリーなし)	1-5