

(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
2012 年 9 月 7 日(07.09.2012)



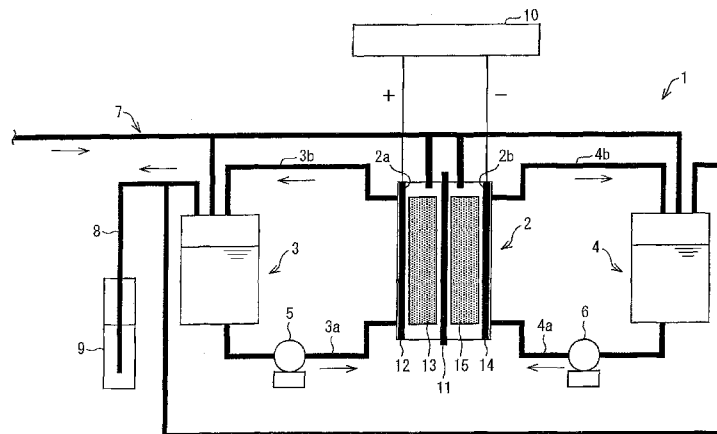
(10) 国際公開番号
WO 2012/117594 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 8/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/070367
- (22) 国際出願日: 2011 年 9 月 7 日(07.09.2011)
- (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:
PCT/JP2011/054798 2011 年 3 月 2 日(02.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 黄 嵐 (HUANG, Lan). 出口 洋成 (DEGUCHI, Hiroshige). 山之内 昭介 (YAMANOUCHI, Shosuke).
- (74) 代理人: 特許業務法人原謙三国際特許事務所 (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋 2 丁目北 2 番 6 号 大和南森町ビル Osaka (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, 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, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POWER STORAGE BATTERY

(54) 発明の名称: 電力貯蔵電池

【図1】



(57) Abstract: A redox flow battery (1) mainly comprises a charge-discharge cell (2), a positive electrode electrolytic solution tank (3), and a negative electrode electrolytic solution tank (4). The inside of the charge-discharge cell (2) is partitioned into a cell on the positive electrode side (i.e., a positive-electrode-side cell) (2a) and a cell on the negative electrode side (i.e., a negative-electrode-side cell) (2b) by a partitioning film (11) comprising an ion exchange film or the like. In the positive-electrode-side cell (2a), a current collector plate (12) such as a glassy carbon plate and a positive electrode (13) comprising a carbon felt or the like are housed. Into the positive electrode (13), an aqueous solution containing an Mn-EDTA complex and having a pH value of 3-8 is supplied from the positive electrode electrolytic solution tank (3) through a supply pipe (3a). In this manner, it becomes possible to provide the redox flow battery (1) having excellent handling properties and excellent various properties including charge-discharge cycle properties, energy efficiency and coulombic efficiency at relatively low cost.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/117594 A1



レドックスフロー型電池（１）は、充放電セル（２）、正極電解液タンク（３）および負極電解液タンク（４）を主として備えている。充放電セル（２）は、その内部が、例えばイオン交換膜からなる隔膜（１１）によって正極側セル（２ａ）と負極側セル（２ｂ）とに仕切られている。正極側セル（２ａ）には、例えばガラス状カーボン板等の集電板（１２）と、例えばカーボンフェルトからなる正極（１３）とが收容されている。正極（１３）には、正極電解液タンク（３）から供給管（３ａ）を介して、pHが３～８の範囲内であるMn-EDTA錯体を含む水溶液が供給される。これにより、取り扱い性に優れると共に、充放電サイクル特性やエネルギー効率、クーロン効率等の各種性能に優れたレドックスフロー型電池（１）を、比較的安価に提供することができる。

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ものである。

背景技術

[0002] 現在、電力貯蔵は、主として揚水発電によって行われている。ところが、揚水発電所の建設は立地条件に制約があることから、新しい電力貯蔵技術、特に、技術的および経済的に実現の可能性が高い二次電池が盛んに検討されている。そして、二次電池として、近年、レドックスフロー型電池に注目がなされている。

[0003] 従来、レドックスフロー型電池に用いる電解液は種々提案されている。電解液においては、イオン伝導率を高くすることを意図して、強酸性が好ましいとの前提に立ち、強酸性（ pH 3未満）で 사용할 ことができる無機化合物が探索されている。例えば、特許文献1や非特許文献1には、電解質に塩酸（溶媒は水）を用い、正極電解液を塩化鉄の塩酸水溶液とし、負極電解液を塩化クロムの塩酸水溶液とした構成（起電力は1.0V程度）が提案されている。また、特許文献2, 3や非特許文献2には、電解質に硫酸（溶媒は水）を用い、正極電解液および負極電解液を硫酸バナジウムの硫酸水溶液とした構成（起電力は1.4V程度）が提案されている。さらに、特許文献4には、電解質に塩酸（溶媒は水）を用い、正極電解液をMn-ピロリン酸の塩酸水溶液とし、負極電解液をCr-リン酸の塩酸水溶液とした構成（起電力は1.8V程度）が提案されている。しかしながら、これら各構成における電解質は強酸性であり、取り扱い性や電池容器の材質選択に難点がある。それゆえ、弱酸性や中性、弱アルカリ性（ pH 3～8）の電解質を用いたレドックスフロー型電池が求められている。

[0004] 例えば、非特許文献3～5には、負極電解液をCr-EDTA（エチレン

ジアミン四酢酸) 錯体の水溶液とした構成が提案されている。上記 Cr-EDTA 錯体は、pH 3~8 の条件下において、酸化還元反応を良好に行うことができる。但し、これら各構成における正極電解液は強酸性であり、それゆえ、取り扱い性や電池容器の材質選択に依然として難点がある。

[0005] これに対して、非特許文献 6 には、電解質に酢酸ナトリウム (溶媒は水) を用い、負極電解液を Cr-EDTA 錯体の酢酸ナトリウム水溶液とし、正極電解液を Cr-EDTA 錯体の酢酸ナトリウム水溶液とした構成 (起電力は 2.1 V 程度)、並びに、正極電解液を Fe-EDTA 錯体の酢酸ナトリウム水溶液とした構成 (起電力は 1.4 V 程度) が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献 1: 特開平 8-78042 号 (1996 年 3 月 22 日公開)
特許文献 2: US 6, 143, 443 (Date of Patent; Nov. 7, 2000)
特許文献 3: US 6, 562, 514 B1 (Date of Patent; May 13, 2003)
特許文献 4: 特開昭 57-9073 号 (1982 年 1 月 18 日公開)

非特許文献

- [0007] 非特許文献 1: L.H.Thaller, Proc.9th Intersec. Energy Conv. Eng. Conf., San Francisco, CA.26-30 August, 1974; NASA TM X-71540, 1974, p.924
非特許文献 2: M.Skylas-Kazacos, D.Kasherman, D.R.Hong, M.Kazacos, J. Power Sources 35(1991)399
非特許文献 3: Robert L.Pecsok, L.Donald Shields, William P.Schaefer, Inorg. Chem. 3(1964)114
非特許文献 4: Joseph H.Walsh, Joseph E.Earley, Inorg. Chem. 3(1964)343
非特許文献 5: D.Pletcher, J.C.P.White, Electrochim. Acta 37(1992)575
非特許文献 6: C.-H.Bae, E.P.L.Roberts, R.A.W.Dryfe, Electrochim. Acta 48(2002)279

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、上記非特許文献 6 に記載されている構成は、負極側では $\text{pH } 3 \sim 8$ の条件下において負極側の活物質である Cr-EDTA 錯体の酸化還元反応が良好に行われるものの、正極側では $\text{pH } 3 \sim 8$ の条件下において Cr 化合物のイオンは水に溶けて存在することができず、自己放電してしまうため、充放電サイクル特性（可逆性）に劣ると共に、クーロン効率（50%以下）およびエネルギー効率に劣っており、繰り返し使用する電力貯蔵電池として不適である。また、正極電解液を Fe-EDTA 錯体の酢酸ナトリウム水溶液としても、正極側では $\text{pH } 3 \sim 8$ の条件下において Fe 化合物のイオンは水に溶けて存在することができず、析出してしまうため、充放電サイクル特性（可逆性）に劣ると共に、クーロン効率（50%程度）に劣っており、さらに、繰り返し使用する電力貯蔵電池として不適である。尚、いわゆる一液式或いはプレミックス方式を採用した場合には、 Cr(II)-EDTA 錯体によって Fe-EDTA 錯体が還元されて負極側で Fe が水に不溶な金属として析出してしまう。このため、充放電サイクル特性（可逆性）はさらに劣ることになる。

[0009] それゆえ、 $\text{pH } 3 \sim 8$ の条件下において良好な酸化還元反応を行うことができる（イオンの状態で価数変化する）正極側の活物質を含む正極電解液が求められている。即ち、当該正極電解液を用いた、繰り返し使用（数千サイクルの使用）に耐え得る電力貯蔵電池が求められている。

[0010] ところで、例えば電気化学便覧（第四版）の 117 頁から 125 頁に記載されている多数の電位- pH 図（Pourbaix 図）を参酌すると、一般にレドックスフロー型電池に用いられている殆どの遷移金属は、 $\text{pH } 3 \sim 8$ の条件下において酸化物または水酸化物が水に不溶となり析出してしまう。つまり、遷移金属のイオンが水に溶けて存在することができる領域は極めて狭い（強酸性の条件下ではイオンは水に溶けて存在することができるものの、 $\text{pH } 3 \sim 8$ の条件下ではイオンは水に溶けて存在することができない）。このため、電位- pH 図を参酌しても、 $\text{pH } 3 \sim 8$ の条件下において水に不溶な酸化

物および水酸化物を生じない（イオンの状態で価数変化する）正極側の活物質を見出すことは困難であるという課題を有している。即ち、殆どの遷移金属は、正極側の活物質として不適であると判断されており、特段の研究が行われていないのが現状である。尚、CuはpH3～8の条件下においてイオンの状態で価数変化するものの、起電力が低く実用的でない。

[0011] 本発明者は、上記課題を解決するために、正極側の好適な活物質を見出すべく鋭意検討した。即ち、pH3～8の条件下において酸化物または水酸化物が水に不溶とならずに、イオンの状態で価数変化することができる金属を含む化合物を鋭意探索した。その結果、Mnは、電位－pH図からは充放電によって生成する酸化物（ MnO_2 や Mn_2O_3 ）が水に不溶となり析出してしまうと判断されるものの、アミノポリカルボン酸キレート物にすることにより、pH3～8の条件下において酸化物または水酸化物が水に不溶とならずに、イオンの状態で価数変化することができることを見出した。同様に、Feについても、アミノポリカルボン酸キレート物にすることにより、pH3～8の条件下において酸化物または水酸化物が水に不溶とならずに、イオンの状態で価数変化することができることを見出した。そして、当該キレート物（Cr－EDTA錯体の構造に類似した構造を有するMn錯体やFe錯体）を含む水溶液を正極電解液として用いることにより、取り扱い性に優れると共に、充放電サイクル特性（可逆性）やエネルギー効率、クーロン効率等の各種性能に優れた電力貯蔵電池が得られることを確認して、本発明を完成するに至った。

[0012] さらに、本発明者は、上記課題を解決するために、負極側に関してもさらに好適な活物質を見出すべく鋭意検討した。即ち、Cr－EDTA錯体が負極側では酸化還元反応を特に良好に行うことができることから、pHが3～8の範囲内において、EDTA以外のキレート物を配位子として有するCr錯体について鋭意探索し、これら錯体の単独使用や、Cr－EDTA錯体との併用について鋭意検討した。その結果、安価で好適な活物質として幾つかの（EDTA以外のキレート物を配位子として有する）Cr錯体を見出した

。そして、当該錯体を活物質として含む水溶液を負極電解液として用いることにより、取り扱い性に優れると共に、充放電サイクル特性（可逆性）やエネルギー効率、クーロン効率等の各種性能に優れた電力貯蔵電池が得られることを確認して、本発明を完成するに至った。尚、前記非特許文献5には、シクロヘキサン-1, 2-ジアミン四酢酸（CyDTA）やジエチレントリアミン五酢酸（DTPA）を配位子とするCr(III)錯体が記載されているものの、これら錯体は高価格であり、実用的ではない。

[0013] 即ち、本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、その主たる目的は、正極電解液および負極電解液のpHが3～8の範囲内であり、取り扱い性に優れると共に、充放電サイクル特性（可逆性）やエネルギー効率、クーロン効率等の各種性能に優れた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

[0014] 本発明に係る電力貯蔵電池は、上記の課題を解決するために、正極電解液および負極電解液のpHが3～8の範囲内であり、正極電解液がMnおよび／またはFeのアミノポリカルボン酸キレート物を含む水溶液であることを特徴としている。

[0015] Mnは起電力が比較的高いため、上記の構成によれば、1.85V程度の高出力の電力貯蔵電池を提供することができる。また、Feは起電力が比較的高いため、上記の構成によれば、1.3～1.4V程度の高出力の電力貯蔵電池を提供することができる。そして、正極側の活物質として用いるMnおよび／またはFeのアミノポリカルボン酸キレート物は、pHが3～8の範囲内で酸化物や水酸化物を生じないので、充放電サイクル特性（可逆性）が良好であり、エネルギー効率やクーロン効率にも優れ、数千サイクルの使用に耐えることができるため、繰り返し使用する電力貯蔵電池としての性能に優れている。さらに、正極電解液および負極電解液は強酸性ではないので、取り扱い性に優れると共に、電池容器の材質選択の自由度が大きくなる。つまり、正極電解液および負極電解液が強酸性であれば電池容器として使用することができる材質の選択に制約がある（例えば、加水分解されるプラス

チックは使用することができない) のに対して、正極電解液および負極電解液が強酸性ではないので、汎用のプラスチックや、S n、A l、T i、C u、F e、N i等の比較的安価な金属を用いることができる。従って、上記の構成によれば、取り扱い性に優れると共に、充放電サイクル特性(可逆性)やエネルギー効率、クーロン効率等の各種性能に優れた電力貯蔵電池を、比較的安価に提供することができる。

[0016] また、本発明に係る電力貯蔵電池は、正極電解液がM n－E D T A錯体、M n－E G T A錯体、M n－H I D A錯体、M n－D T P A錯体、M n－E D T A－O H錯体、F e－E G T A錯体、F e－H I D A錯体、F e－D T P A錯体、およびF e－E D T A－O H錯体からなる群より選択される少なくとも一つの錯体を含む水溶液であることがより好ましく、さらに、正極電解液がM n－E D T A錯体、M n－D T P A錯体、およびM n－E D T A－O H錯体からなる群より選択される複数の錯体を含む水溶液であることがより好ましく、或いは、正極電解液がF e－E G T A錯体、F e－H I D A錯体、およびF e－D T P A錯体からなる群より選択される複数の錯体を含む水溶液であることがより好ましい。また、本発明に係る電力貯蔵電池は、上記水溶液におけるM n錯体およびF e錯体の合計の濃度が、0.1モル/L以上、1.0モル/L以下であることがより好ましい。また、本発明に係る電力貯蔵電池は、負極電解液がC r－E D T A錯体、C r－E G T A錯体、C r－E D T A－O H錯体、C r－N T A錯体、およびC r－D T P A錯体からなる群より選択される少なくとも一つの錯体を含む水溶液であることがより好ましい。また、本発明に係る電力貯蔵電池は、正極電解液および負極電解液が、M n－E D T A錯体およびC r－E D T A錯体を含む水溶液であることがより好ましい。また、本発明に係る電力貯蔵電池は、レドックスフロー型電池であることがより好ましい。

[0017] 上記の構成によれば、例えば、正極電解液がM n－E D T A錯体を含む水溶液である場合には、上記水溶液におけるM n－E D T A錯体の濃度を比較的高濃度(1.0モル/L以下)にすることができるので、電力貯蔵電池の

エネルギー密度を高めることができる。また、上記の構成によれば、正極電解液および負極電解液が、 $Mn-EDTA$ 錯体および $Cr-EDTA$ 錯体を含む水溶液である（いわゆるプレミックス方式である）場合には、電力貯蔵電池の能力（各種性能）をより長期間一定に保つことができるので、当該電力貯蔵電池のメンテナンスがより容易となる。

[0018] また、本発明に係る電力貯蔵電池は、上記の課題を解決するために、正極電解液および負極電解液のpHが3～8の範囲内であり、負極電解液が $Cr-EGTA$ 錯体、 $Cr-EDTA-OH$ 錯体、 $Cr-NTA$ 錯体、および $Cr-DTPA$ 錯体からなる群より選択される少なくとも一つの錯体を含む水溶液であることがより好ましい。

[0019] 負極側の活物質として用いる $Cr-EGTA$ 錯体、 $Cr-EDTA-OH$ 錯体、 $Cr-NTA$ 錯体、 $Cr-DTPA$ 錯体、並びに、 $Cr-EDTA$ 錯体は、負極側ではpHが3～8の範囲内で酸化物や水酸化物を生じないので、充放電サイクル特性（可逆性）が良好であり、エネルギー効率やクーロン効率にも優れ、数千サイクルの使用に耐えることができるため、繰り返し使用する電力貯蔵電池としての性能に優れている。さらに、正極電解液および負極電解液は強酸性ではないので、取り扱い性に優れると共に、電池容器の材質選択の自由度が大きくなる。つまり、正極電解液および負極電解液が強酸性であれば電池容器として使用することができる材質の選択に制約がある（例えば、加水分解されるプラスチックは使用することができない）のに対して、正極電解液および負極電解液が強酸性ではないので、汎用のプラスチックや、 Sn 、 Al 、 Ti 、 Cu 、 Fe 、 Ni 等の比較的安価な金属を用いることができる。従って、上記の構成によれば、取り扱い性に優れると共に、充放電サイクル特性（可逆性）やエネルギー効率、クーロン効率等の各種性能に優れた電力貯蔵電池を、比較的安価に提供することができる。

[0020] また、本発明に係る電力貯蔵電池は、上記水溶液における Cr 錯体の濃度が、0.1モル/L以上、1.0モル/L以下であることがより好ましい。また、本発明に係る電力貯蔵電池は、レドックスフロー型電池であることが

より好ましい。

発明の効果

[0021] 本発明に係る電力貯蔵電池によれば、取り扱い性に優れると共に、充放電サイクル特性（可逆性）やエネルギー効率、クーロン効率等の各種性能に優れた電力貯蔵電池を、比較的安価に提供することができるという効果を奏する。

[0022] 尚、MnやFe、CrはVと比較して年間生産量が圧倒的に多く、豊富な資源であり、比較的安価に入手することができる（MnとFeの価格はほぼ同じ）。それゆえ、本発明に係る電力貯蔵電池は、従来の電力貯蔵電池と比較して、比較的安価に大量生産（工業化）することが容易である。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本実施の形態に係るレドックスフロー型電池の一例を示すものであり、概略の構成を示す正面図である。

[図2]本実施の形態に係るレドックスフロー型電池を用いた充放電試験の結果を示すグラフである。

[図3]本実施の形態に係るレドックスフロー型電池を用いた充放電試験の結果をまとめて示す棒グラフである。

[図4]本実施の形態に係るレドックスフロー型電池を用いた充放電試験の結果をまとめて示す棒グラフである。

発明を実施するための形態

[0024] 本発明に係る電力貯蔵電池は、正極電解液および負極電解液のpHが3～8の範囲内であり、正極電解液がMnおよび／またはFeのアミノポリカルボン酸キレート物を含む水溶液である構成である。また、本発明に係る電力貯蔵電池は、正極電解液および負極電解液のpHが3～8の範囲内であり、負極電解液がCr-EGTA錯体、Cr-EDTA-OH錯体、Cr-NTA錯体、およびCr-DTPA錯体からなる群より選択される少なくとも一つの錯体を含む水溶液である構成である。

[0025] 本発明において「Mnのアミノポリカルボン酸キレート物」とは、アミノ

ポリカルボン酸をキレート剤としたMnの錯体（有機金属錯体）を指す。本発明において「Feのアミノポリカルボン酸キレート物」とは、アミノポリカルボン酸をキレート剤としたFeの錯体（有機金属錯体）を指す。本発明において例えば「pH3～8」とは、pHが3以上、8以下であることを指す。本発明において「EDTA」（「EDTA（4H）」と記載する場合もある）とは、エチレンジアミン四酢酸を指す。本発明において「EGTA」とは、O，O′-ビス（2-アミノエチル）エチレングリコール-N，N，N′，N′-四酢酸を指す。本発明において「EDTA-OH」とは、N-（2-ヒドロキシエチル）エチレンジアミン-N，N′，N′-三酢酸を指す。本発明において「HIDA」とは、N-（2-ヒドロキシエチル）イミノ二酢酸を指す。本発明において「DTPA」とは、ジエレントリアミン五酢酸を指す。本発明において「NTA」とは、ニトリロ三酢酸を指す。そして、本発明において例えば「Mn-EDTA錯体」とは、キレート剤であるEDTAを配位子として有するMn錯体を指す。他の配位子やFe，Crについても同様である。

[0026] また、本発明において数値範囲を示す「A～B」との記載は、特に断りが無い限り、「A以上、B以下」であることを表している。

[0027] 本発明に係る実施の一形態について、図1に基づいて説明すれば、以下の通りである。以下の説明においては、電力貯蔵電池として、レドックスフロー型電池を一例として挙げることにする。但し、本発明はこれに限定されるものではなく、記述した範囲内で種々の変形を加えた態様で実施できるものである。

[0028] 図1に示すように、本実施の形態に係るレドックスフロー型電池1は、充放電セル（電池容器）2、正極電解液タンク3および負極電解液タンク4を主として備えている。充放電セル2は、その内部が、例えばイオン交換膜からなる隔膜11によって正極側セル2aと負極側セル2bとに仕切られている。尚、充放電セル2には、レドックスフロー型電池1の能力（各種性能）を安定させるために、温度を一定に保つ温度調節装置が設けられていてもよ

い。

[0029] 正極側セル 2 a には、例えばガラス状カーボン板等の集電板 1 2 と、例えばカーボンフェルトからなる正極 1 3 とが収容されている。負極側セル 2 b には、例えばガラス状カーボン板等の集電板 1 4 と、例えばカーボンフェルトからなる負極 1 5 とが収容されている。そして、正極 1 3 には正極電解液が含浸されており、負極 1 5 には負極電解液が含浸されている。上記正極電解液および負極電解液は強酸性ではなく、腐食性に乏しいので、取り扱い性に優れている。

[0030] 上記集電板 1 2・1 4 は、充放電装置 1 0 に電氣的に接続されている。そして、放電時には、正極 1 3 では還元反応が行われ、電子を受け取ると共に、負極 1 5 では酸化反応が行われ、電子を放出する。このとき、集電板 1 2 は、充放電装置 1 0 から電子を受け取って正極 1 3 に供給するようになっており、集電板 1 4 は、負極 1 5 で放出された電子を集めて充放電装置 1 0 に供給するようになっている。一方、充電時には、正極 1 3 では酸化反応が行われ、電子を放出すると共に、負極 1 5 では還元反応が行われ、電子を受け取る。このとき、集電板 1 2 は、正極 1 3 で放出された電子を集めて充放電装置 1 0 に供給するようになっており、集電板 1 4 は、充放電装置 1 0 から電子を受け取って負極 1 5 に供給するようになっている。

[0031] 正極電解液タンク 3 は、正極電解液を貯蔵するタンクであり、正極側セル 2 a に接続されている。即ち、上記正極電解液タンク 3 は、供給管 3 a を介して正極側セル 2 a 内の正極 1 3 に正極電解液を供給すると共に、正極 1 3 内を通過した正極電解液を、回収管 3 b を介して回収するようになっている。そして、供給管 3 a に設けられたポンプ 5 によって、正極電解液の循環が行われるようになっている。尚、充放電時における正極側セル 2 a に対する単位時間当たりの正極電解液の供給量や、正極電解液タンク 3 の容量は、充放電セル 2 の大きさやレドックスフロー型電池 1 に求める能力等に応じて設定すればよく、特に限定されるものではない。

[0032] 負極電解液タンク 4 は、負極電解液を貯蔵するタンクであり、負極側セル

2 b に接続されている。即ち、上記負極電解液タンク 4 は、供給管 4 a を介して負極側セル 2 b 内の負極 1 5 に負極電解液を供給すると共に、負極 1 5 内を通過した負極電解液を、回収管 4 b を介して回収するようになっている。そして、供給管 4 a に設けられたポンプ 6 によって、負極電解液の循環が行われるようになっている。尚、充放電時における負極側セル 2 b に対する単位時間当たりの負極電解液の供給量や、負極電解液タンク 4 の容量は、充放電セル 2 の大きさやレドックスフロー型電池 1 に求める能力等に応じて設定すればよく、特に限定されるものではない。

[0033] 正極電解液および負極電解液を循環させることにより、充放電セル 2 内の電解液を入れ換えることができるので、本実施の形態に係るレドックスフロー型電池 1 においては、長時間の（いわゆる大容量の）充電および放電が可能となっている。

[0034] 上記充放電セル 2 並びに正極電解液タンク 3 および負極電解液タンク 4 には、不活性ガス供給管 7 によって窒素ガス等の不活性ガスが、ガス供給装置（図示しない）から供給されている。これにより、上記正極電解液および負極電解液は、大気中の酸素と遮断されるようになっている。不活性ガス供給管 7 から供給された不活性ガスは、排気管 8 を通じて外部に排気される。排気管 8 の先端部は水封管 9 によって水封されており、大気の逆流を防止すると共に、充放電セル 2 並びに正極電解液タンク 3 内および負極電解液タンク 4 内の気圧を一定に保っている。尚、不活性ガス供給管 7 は、不活性ガスを、充放電セル 2 並びに正極電解液タンク 3 および負極電解液タンク 4 の気相部分に供給するようになっていてもよく、正極電解液中および負極電解液中にバブリングすることによって供給するようになっていてもよい。

[0035] そして、本実施の形態に係るレドックスフロー型電池 1 においては、上記正極電解液および負極電解液は強酸性ではなく、腐食性に乏しいので、当該レドックスフロー型電池 1 を構成する各構成部材の材質選択の自由度が大きい。即ち、正極電解液および負極電解液が強酸性であれば電池容器として使用することができる材質の選択に制約がある（例えば、加水分解されるプラ

スチックは使用することができない) のに対して、正極電解液および負極電解液が強酸性ではないので、上記充放電セル2の材質として、具体的には、例えば、汎用のプラスチックや、Sn、Al、Ti、Cu、Fe、Ni等の比較的安価な金属を用いることができる。また、正極電解液タンク3やポンプ5、供給管3a、回収管3b、負極電解液タンク4、ポンプ6、供給管4a、回収管4bの材質としても上記例示の材質を用いることができる。それゆえ、レドックスフロー型電池1を比較的安価に製造することができる。また、腐食性に乏しいので、レドックスフロー型電池1の使用寿命は、従来の(強酸性の電解液を用いた)レドックスフロー型電池と比較して長くなる。従って、レドックスフロー型電池1は、従来の(強酸性の電解液を用いた)レドックスフロー型電池と比較して、比較的安価に大量生産(工業化)することが容易である。但し、レドックスフロー型電池1を構成する各構成部材は、装置を維持するのに足りる適度な機械的強度があり、正極電解液および負極電解液によって腐蝕しない材質で構成されていればよく、従って、上記例示の材質に限定されるものではない。

[0036] 上記負極電解液は、pHが3～8の範囲内、より好ましくは4～7の範囲内であり、pH3～8の条件下において良好な酸化還元反応を行うことができる(イオンの状態で価数変化する)負極側の活物質を含む水溶液であればよい。負極電解液としては、具体的には、例えば、Cr-EDTA錯体を含む水溶液、Cr-EGTA錯体を含む水溶液、Cr-EDTA-OH錯体を含む水溶液、Cr-NTA錯体を含む水溶液、Cr-DTPA錯体を含む水溶液、Ti-EDTA錯体を含む水溶液、V-EDTA錯体を含む水溶液、Fe-EDTA錯体を含む水溶液、等が挙げられ、このうち、Cr-EDTA錯体、Cr-EGTA錯体、およびCr-EDTA-OH錯体からなる群より選択される少なくとも一つの錯体を含む水溶液がより好ましく、或いは、Cr-EGTA錯体、Cr-EDTA-OH錯体、Cr-NTA錯体、およびCr-DTPA錯体からなる群より選択される少なくとも一つの錯体を含む水溶液を含む水溶液がさらに好ましく、Cr-EDTA錯体、Cr-E

G T A 錯体、および C r - E D T A - O H 錯体からなる群より選択される複数の錯体を含む水溶液が特に好ましい。また、正極電解液が M n - E D T A 錯体を含む水溶液である場合には、C r - E D T A 錯体を含む水溶液が最も好ましい。

[0037] また、負極電解液が C r 錯体を含む水溶液である場合には、上記水溶液における C r 錯体の濃度は、0.1 モル/L 以上、1.0 モル/L 以下、好ましくは 0.2 モル/L 以上、1.0 モル/L 以下、より好ましくは 0.4 モル/L 以上、0.8 モル/L 以下、さらに好ましくは 0.6 モル/L 程度とすればよい。負極電解液が例えば C r - E D T A 錯体を含む水溶液である場合には、当該錯体は充電状態では C r (II) - E D T A 錯体となり、放電状態では電子を放出した C r (III) - E D T A 錯体となる。さらに、負極電解液は、上記錯体の他に、酢酸ナトリウムや、E D T A のナトリウム塩、N a C l 等の、公知の電解質をさらに含んでもよい。尚、負極電解液の調製方法は、p H の調節方法も含めて公知の手法を採用することができ、特に限定されるものではない。また、負極電解液に用いる水は、蒸留水と同等以上の純度があれば充分である。

[0038] 但し、C r, F e のアミノポリカルボン酸キレート物を含む水溶液、特に、C r のアミノポリカルボン酸キレート物を含む水溶液は、当該キレート物、即ち錯体の形成をより完全に行わせるために、当該水溶液を加熱して 4 時間～18 時間程度、還流させることがより好ましい。還流操作を行わない場合には、C r 等が析出したり、当該水溶液を用いた電力貯蔵電池の充電が不可能になったりするおそれがある。尚、還流時間は、配位子の種類に応じて適宜設定すればよい。また、還流操作は、数回に分けて実施してもよい。

[0039] 上記正極電解液は、p H が 3～8 の範囲内、より好ましくは 4～7 の範囲内であり、p H 3～8 の条件下において良好な酸化還元反応を行うことができる（イオンの状態で価数変化する）正極側の活物質、つまり、正極電解液が M n および／または F e のアミノポリカルボン酸キレート物を含む水溶液であればよい。M n, F e を錯体（有機金属錯体）にすることにより、p H

が3～8の範囲内であっても、Mn, Feのイオンを水溶液の状態（水に溶けて存在することができる状態）にすることができる。さらに、正極電解液は、上記錯体の他に、酢酸ナトリウムや、EDTAのナトリウム塩、NaCl等の、公知の電解質をさらに含んでいてもよい。尚、正極電解液の調製方法は、pHの調節方法も含めて公知の手法を採用することができ、特に限定されるものではない。また、正極電解液に用いる水は、蒸留水と同等以上の純度があれば充分である。

[0040] Mnおよび／またはFeのアミノポリカルボン酸キレート物を構成するアミノポリカルボン酸としては、具体的には、例えば、ニトリロ三酢酸 {NTA (Nitrilotriacetic acid) ; $N(CH_2COOH)_3$ } およびその塩、エチレンジアミン四酢酸 {EDTA (Ethylene Diamine Tetraacetic acid) ; $(CH_2COOH)_2NCH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$ } およびその塩、ジエチレントリアミン五酢酸 {DTPA (Diethylene Triamine Pentaacetic acid) ; $(CH_2COOH)_2NCH_2CH_2N(CH_2COOH)CH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$ } およびその塩、トリエチレンテトラアミン六酢酸 {TTHA (Triethylene Tetraamine Hexaacetic acid) ; $(CH_2COOH)_2NCH_2CH_2N(CH_2COOH)CH_2CH_2N(CH_2COOH)CH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$ } およびその塩、シクロヘキサン-1,2-ジアミン四酢酸 {CyDTA (Cyclohexane -1,2- Diamine Tetraacetic acid) ; $C_6H_{10}(N(CH_2COOH)_2)_2$ } およびその塩、O,O'-ビス(2-アミノエチル)エチレングリコール-N,N,N',N'-四酢酸 {EGTA (0,0'-bis(2-aminoethyl)ethyleneglycol -N,N,N',N'- tetraacetic acid) ; $(CH_2COOH)_2NCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$ } およびその塩、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン-N,N',N'-三酢酸 {EDTA-OH (N-(2-hydroxyethyl)ethylene diamine -N,N',N'- triacetic acid) ; $(CH_2COOH)_2NCH_2CH_2NCH_2CH_2OH(CH_2COOH)$ } およびその塩、N-(2-ヒドロキシエチル)イミノ二酢酸 {HIDA (N-(2-hydroxyeth

yl)imino diacetic acid) ; $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ } およびその塩、等が挙げられる。上記アミノポリカルボン酸の塩としては、アルカリ金属塩が挙げられる。

[0041] そして、配位子となる上記アミノポリカルボン酸のうち、EDTAおよびその塩、EGTAおよびその塩、HIDAおよびその塩、DTPAおよびその塩、EDTA-OHおよびその塩がより好ましく、また、Mn錯体である場合にはEDTAおよびその塩、DTPAおよびその塩、EDTA-OHおよびその塩がさらに好ましく、Fe錯体である場合にはEGTAおよびその塩、HIDAおよびその塩、DTPAおよびその塩がさらに好ましい。さらに、負極電解液がCr錯体を含む水溶液である場合には、上記アミノポリカルボン酸のうち、EDTAおよびその塩が特に好ましく、エチレンジアミン四酢酸・四ナトリウム塩（EDTA（4Na））が最も好ましい。つまり、負極電解液がCr錯体を含む水溶液である場合には、Mnのアミノポリカルボン酸キレート物としてはMnのエチレンジアミン四酢酸キレート物、即ち、Mn-EDTA錯体が特に好ましい。Mn錯体および／またはFe錯体を含む水溶液を正極電解液として用いたレドックスフロー型電池1は、充放電反応速度に優れている。

[0042] Mnの無機化合物とアミノポリカルボン酸とを出発物質としてMnのアミノポリカルボン酸キレート物を調製する方法は、特に限定されるものではなく、公知のキレート化の手法を採用することができる。具体的には、Mn錯体は、 MnSO_4 を出発物質（原料）として用い、アミノポリカルボン酸を配位子として配位させることにより、製造することができる。即ち、Mnのアミノポリカルボン酸キレート物の調製方法は、特に限定されるものではない。Mnのアミノポリカルボン酸キレート物を含む水溶液は、必要に応じて、加熱して数時間程度、還流させてもよい。

[0043] 尚、上記Mnの無機化合物は、キレート化を行うのに好適な水溶性（溶解度が0.2モル/L以上）の化合物であればよい。Feの無機化合物とアミノポリカルボン酸とを出発物質としてFeのアミノポリカルボン酸キレート

物を調製する方法も同様に、公知のキレート化の手法を採用することができる。

[0044] また、正極電解液がMn錯体および／またはFe錯体を含む水溶液である場合には、Mn錯体およびFe錯体の合計の濃度は、0.1モル／L以上、1.0モル／L以下、好ましくは0.2モル／L以上、1.0モル／L以下、より好ましくは0.4モル／L以上、0.8モル／L以下、さらに好ましくは0.6モル／L程度とすればよい。正極電解液が例えばMn-EDTA錯体を含む水溶液である場合には、当該錯体は充電状態では電子を放出したMn(III)-EDTA錯体となり、放電状態ではMn(II)-EDTA錯体となる。

[0045] レドックスフロー型電池の起電力は、高い方がより好ましい。正極電解液がMn錯体を含む水溶液である場合には、Mnは起電力が比較的高いため、1.85V以上の高出力のレドックスフロー型電池を提供することができる。また、正極電解液がFe錯体を含む水溶液である場合には、1.3～1.4V程度の高出力のレドックスフロー型電池を提供することができる。

[0046] また同様に、Cr錯体を構成するキレート物（配位子）としては、具体的には、例えば、EDTAおよびその塩、EGTAおよびその塩、EDTA-OHおよびその塩、NTAおよびその塩、DTPAおよびその塩、等が挙げられる。上記塩としては、アルカリ金属塩が挙げられる。そして、EGTAおよびその塩、EDTA-OHおよびその塩、NTAおよびその塩、および、DTPAおよびその塩からなる群より選択される少なくとも一つのキレート物を含むことがより好ましく、或いは、EDTAおよびその塩、EGTAおよびその塩、および、EDTA-OHおよびその塩からなる群より選択される複数のキレート物を含むことがさらに好ましい。さらに、正極電解液がMn-EDTA錯体を含む水溶液である場合には、EDTAおよびその塩が特に好ましく、エチレンジアミン四酢酸・四ナトリウム塩（EDTA（4Na））が最も好ましい。Cr錯体を含む水溶液を負極電解液として用いたレドックスフロー型電池1は、充放電反応速度に優れている。

[0047] Crの無機化合物とキレート物とを出発物質としてCr錯体を調製する方法は、特に限定されるものではなく、公知のキレート化の手法を採用することができる。即ち、Cr錯体の調製方法は、特に限定されるものではない。尚、上記Crの無機化合物は、キレート化を行うのに好適な水溶性（溶解度が0.2モル/L以上）の化合物であればよい。

[0048] また、一般に、レドックスフロー型電池は、クーロン効率が高い方が、エネルギー効率が高くなり、充放電サイクル特性（可逆性）も良好となる。そして、クーロン効率は、実用的には65%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましい。エネルギー効率は、実用的には40%以上であることが好ましく、60%以上であることがより好ましい。充放電サイクル特性（可逆性）は、実用的には90%以上であることが好ましい。また、電圧効率は、実用的には60%以上であることが好ましく、75%以上であることがより好ましい。電解液の利用率は、実用的には28%以上であることが好ましく、55%以上であることがより好ましい。

[0049] また、セル抵抗は、実用的には2Ω～4Ωの範囲内であることが好ましい。充電収率は、実用的には90%～100%の範囲内であることが好ましい。放電収率は、実用的には80%以上であることが好ましい。

[0050] 本実施の形態に係るレドックスフロー型電池1は、正極電解液としてpHが3～8の範囲内であり、Mnおよび／またはFeのアミノポリカルボン酸キレート物を含む水溶液を用いるので、および／または、負極電解液としてpHが3～8の範囲内であり、上記例示のCr錯体を含む水溶液を用いるので、クーロン効率を65%以上、より好ましくは80%以上にすることができる。また、エネルギー効率を40%以上、より好ましくは60%以上にすることができる。さらに、充放電サイクル特性（可逆性）を90%以上にすることができる。また、電圧効率を60%以上、より好ましくは75%以上にすることができる。さらに、電解液の利用率を28%以上、より好ましくは75%以上にすることができる。また、セル抵抗を2Ω～4Ωの範囲内にすることができる。さらに、充電収率を90%～100%の範囲内にすること

とができる。また、放電収率を80%以上にすることができる。

[0051] そして、本実施の形態に係るレドックスフロー型電池1は、数千サイクルの使用に耐えることができるため、電力貯蔵電池として好適に用いることができる。尚、各種性能（充放電サイクル特性（可逆性）、クーロン効率、電圧効率、エネルギー効率および電解液の利用効率）の具体的な算出方法、並びに、セル抵抗、充電収率および放電収率の具体的な算出方法については、後段の実施例にて説明する。

[0052] ところで、前記充放電セル2の内部を正極側セル2aと負極側セル2bとに仕切る隔膜11は、正極電解液と負極電解液とが混合しないように或る程度分離することができるものの、隔離性能が100%ではないので、活物質の通過を完全に遮断することはできない（活物質が混合し合う）。それゆえ、レドックスフロー型電池1を長期間使用すると、いわゆるクロスコンタミネーションが生じ、正極側の活物質は徐々に負極側に移動し、負極側の活物質は徐々に正極側に移動して、平衡状態に近い状態に達することになる。つまり、正極電解液の組成と負極電解液の組成とが、互いに近い組成となってしまう。その結果、正極側に存在する正極側の活物質の量（濃度）、並びに、負極側に存在する負極側の活物質の量（濃度）が減少し、レドックスフロー型電池1の能力（各種性能）が時間の経過に伴って低下するおそれがある。

[0053] そこで、本発明においては、レドックスフロー型電池1の能力（各種性能）をより長期間一定に保つために、正極側に存在する正極側の活物質の量（濃度）、並びに、負極側に存在する負極側の活物質の量（濃度）を維持する方法を採用することもできる。即ち、本実施の形態に係るレドックスフロー型電池1においては、上述した通り、正極電解液および負極電解液が、互いに異なる組成の水溶液（いわゆる二液式）からなっているとしてもよく、上記量（濃度）を維持するために、両電解液を混合してなる互いに同一組成の水溶液（いわゆるプレミックス方式）からなっているとしてもよい。実用的にはプレミックス方式の電解液であることがより好ましい。プレミックス方式の電解液を

用いることにより、レドックスフロー型電池 1 の能力（各種性能）をより長期間一定に保つことができるので、当該レドックスフロー型電池 1 のメンテナンスはより容易となる。

[0054] 正極電解液および負極電解液を互いに同一組成の水溶液にする場合には、正極側の活物質を含む水溶液と、負極側の活物質を含む水溶液とを、両活物質が上記平衡状態での比率となるように混合すればよい。具体的なより好ましい構成として、正極電解液および負極電解液を、例えば、Mn-EDTA 錯体およびCr-EDTA 錯体を、両活物質（Mn, Cr）が上記平衡状態での比率となるように含む水溶液とすることができる。本実施の形態に係るレドックスフロー型電池 1 は、正極電解液として pH が 3～8 の範囲内であり、Mn および／または Fe のアミノポリカルボン酸キレート物を含む水溶液を用い、負極電解液として pH が 3～8 の範囲内である水溶液を用いている。このため、負極電解液として例えばCr-EDTA 錯体を含む水溶液を用いた場合において、或いは、正極電解液および負極電解液を互いに同一組成の（例えばMn-EDTA 錯体およびCr-EDTA 錯体を含む）水溶液とした場合において、負極側でMn(III)-EDTA 錯体がCr(II)-EDTA 錯体によって還元されることはない。つまり、負極側でMnが水に不溶な金属（或いは化合物）として析出することはない。従って、上記水溶液をプレミックス方式の電解液として用いることができる。

[0055] 本発明に係る電力貯蔵電池においては、上述した種々のMn 錯体、Fe 錯体、Cr 錯体を、所望する各種性能に応じて適宜組み合わせて用いることができる。また、これらMn 錯体、Fe 錯体、Cr 錯体を含む（複数の錯体を含む）水溶液をプレミックス方式の電解液として用いることにより、一種類の錯体を含む水溶液をプレミックス方式の電解液として用いる場合と比較して、水溶液における錯体の濃度を高濃度にするので、電力貯蔵電池のエネルギー密度を高めると共に、クーロン効率や電圧効率、エネルギー効率を向上させることができる。

実施例

[0056] 以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳しく説明する。尚、各実施例にて示された技術内容は、別の実施例にて示された技術内容と適宜組み合わせて用いることができる。

[0057] [実施例 1]

正極電解液および負極電解液として、いわゆるプレミックス方式となるように、下記方法によって水溶液を調製した。即ち、先ず、蒸留水 40 ml に、0.08 モル (40.0 g) の $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を加えて溶解させた。続いて、この水溶液に、0.09 モル (26.3 g) の EDTA (4H) と、0.18 モル (7.2 g) の NaOH とを少量ずつ添加して溶解させた。得られた水溶液を加熱して 4 時間、還流させた。還流操作中に、濃度が 5.0 モル/L の NaOH 水溶液 32 ml を、少量ずつ添加した。そして、水溶液を冷却した後、0.2 モル (16.4 g) の無水酢酸ナトリウムを加えて溶解させた。

[0058] 次いで、全量が 140 ml になるように蒸留水を加えた後、濃度が 2.5 モル/L の希硫酸を滴下して pH を 5.7 に調節した。これにより、Cr-EDTA 錯体の濃度が 0.57 モル/L である水溶液を調製した。

[0059] 次に、調製した上記水溶液に蒸留水 100 ml を加えた後、0.20 モル (33.8 g) の $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を加えて溶解させた。続いて、この水溶液に、0.20 モル (83.2 g) の EDTA・四ナトリウム塩・二水和物 ($\text{EDTA}(4\text{Na}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を添加して溶解させた。次いで、全量が 400 ml になるように蒸留水を加えた。これにより、Mn-EDTA 錯体の濃度が 0.5 モル/L であり、Cr-EDTA 錯体の濃度が 0.2 モル/L である水溶液を調製した。

[0060] 上記水溶液をプレミックス方式の電解液として用いて、図 1 に示す構成を有するレドックスフロー型電池の充放電試験を行った。但し、充放電試験に用いたレドックスフロー型電池は、試験用の小規模の電池である。正極および負極として、カーボンフェルトの一種である SGL 社製の GFA5 を用い、電極面積を 10 cm^2 とした。隔膜として、イオン交換膜の一種である Da

w社製のNafion 112を用いた。集電板として、ガラス状カーボン板の一種である昭和電工株式会社製のSGカーボン（厚さ0.6 mm）を用いた。充放電セルとして、ガラス製シリンジ（注射器からピストンを省いたもの）を用い、上記正極、負極、隔膜、集電板を装填した状態で正極側および負極側の容量（電解液の容量）が各5 mlとなるように調節した。

[0061] 正極電解液タンクおよび負極電解液タンクとして、容量10 mlのガラス製シリンジ（容量10 mlの注射器からピストンを省いたもの）を用いた。供給管、回収管、不活性ガス供給管、排気管等の各種配管として、シリコン製のチューブを用いた。ポンプとして、東京理科器械株式会社製のマイクロチューブポンプMP-1000を用いた。そして、充放電装置として、菊水電子工業株式会社製の充放電バッテリーテストシステムPF-X200を用いた。

[0062] 充放電試験の条件は、充電および放電を共に100 mAの定電流で行い、充電終止電圧を2.2 V、放電終止電圧を0.8 Vに設定した。そして、充放電を三回（3サイクル）繰り返した。尚、充放電試験の開始前および期間中、不活性ガス供給管から窒素ガスを供給して、充放電セル並びに正極電解液タンクおよび負極電解液タンクの気相部分から酸素を追い出すと共に、電解液中の溶存酸素を追い出した。

[0063] 充放電試験の結果を図2にグラフとして示す。当該グラフから、上記レドックスフロー型電池の各種性能、即ち、「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」および「電解液の利用率」を算出した。また、1サイクル目の充放電において、充電から放電に切り替わるとき（電流が0 mAのとき）の端子電圧を読み取って「起電力」とした。

[0064] 上記「充放電サイクル特性（可逆性）」は、2サイクル目の充放電における放電時のクーロン量bと、3サイクル目の充放電における放電時のクーロン量eとを求め、式「 $(e/b) \times 100$ 」（％）を用いて算出した。そして、算出した数値が80％以上である場合を「○」（繰り返しの充放電可能

）、８０％未満である場合を「×」（繰り返しの充放電不可能）と評価した。

[0065] 上記「クーロン効率」は、２サイクル目の充放電における充電時のクーロン量 a 、および、２サイクル目の充放電における放電時のクーロン量 b を求め、式「 $(b/a) \times 100$ 」 (%) を用いて算出した。

[0066] 上記「電圧効率」は、２サイクル目の充放電における充電時の平均の端子電圧 a 、および、２サイクル目の充放電における放電時の平均の端子電圧 b を求め、式「 $(b/a) \times 100$ 」 (%) を用いて算出した。

[0067] 上記「エネルギー効率」は、式 {「クーロン効率」×「電圧効率」} (%) を用いて算出した。

[0068] 上記「電解液の利用効率」は、正極側または負極側に供給される電解液の活物質の量（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 c を求めると共に、１サイクル目の充放電における放電時のクーロン量 d を求め、式「 $(d/c) \times 100$ 」 (%) を用いて算出した。尚、いわゆる二液式で、正極側に供給される電解液の活物質の量と、負極側に供給される電解液の活物質の量とに差がある場合には、少ない量の方を採用して算出することとした。

[0069] その結果、「起電力」は 1.9 V、「充放電サイクル特性（可逆性）」は「○」、「クーロン効率」は 80 %、「電圧効率」は 80 %、「エネルギー効率」は 64 %、「電解液の利用効率」は 75 %であった。従って、電力貯蔵電池として好適に使用することができることが判った。

[0070] 〔実施例２〕

負極電解液を、下記方法によって調製した。即ち、先ず、蒸留水 30 ml に、 0.08 モル (40.0 g) の $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を加えて溶解させた。続いて、この水溶液に、 0.09 モル (26.3 g) の EDTA (4H) と、 0.18 モル (7.2 g) の NaOH とを少量ずつ添加して溶解させた。得られた水溶液を加熱して 4 時間、還流させた。還流操作中に、濃度が 5.0 モル／L の NaOH 水溶液 32 ml を、少量ずつ添加した。

そして、水溶液を冷却した後、0.2モル（27.2g）の酢酸ナトリウム・三水和物を加えて溶解させた。

[0071] 次いで、全量が200mlになるように蒸留水を加えた後、濃度が2.5モル/Lの希硫酸を滴下してpHを5.7に調節した。これにより、Cr-EDTA錯体の濃度が0.4モル/Lである水溶液を調製し、負極電解液とした。

[0072] 一方、正極電解液を、下記方法によって調製した。即ち、先ず、蒸留水140mlに、0.08モル（13.5g）の $MnSO_4 \cdot H_2O$ を加えて溶解させた。続いて、この水溶液に、0.08モル（33.3g）のEDTA・四ナトリウム塩・二水和物（EDTA（4Na） $\cdot 2H_2O$ ）を添加して溶解させた後、0.2モル（16.4g）の無水酢酸ナトリウムを加えて溶解させた。

[0073] 次いで、全量が200mlになるように蒸留水を加えた後、濃度が1.0モル/Lの酢酸ナトリウム水溶液を滴下してpHを6.6に調節した。これにより、Mn-EDTA錯体の濃度が0.4モル/Lである水溶液を調製し、正極電解液とした。

[0074] 上記正極電解液および負極電解液を用いて、実施例1で使用したレドックスフロー型電池の充放電試験を行った。充放電試験の条件は、充電および放電を共に50mAの定電流で行い、充電終止電圧を2.0V、放電終止電圧を0.8Vに設定した。尚、充放電試験における他の条件は、実施例1における充放電試験の条件と同一に設定した。

[0075] その結果、「起電力」は1.85V、「充放電サイクル特性（可逆性）」は「○」、「クーロン効率」は75%、「電圧効率」は85%、「エネルギー効率」は64%、「電解液の利用率」は55%であった。従って、電力貯蔵電池として好適に使用することができることが判った。

[0076] [比較例1]

正極電解液および負極電解液として、いわゆる一液式となるように、下記方法によって水溶液を調製した。即ち、実施例2と同様にして、Cr-ED

T A錯体の濃度が0.4モル/Lであり、pHが5.7である水溶液を調製した。次に、C r - E D T A錯体の濃度が0.1モル/Lとなり、酢酸ナトリウムの濃度が1.0モル/Lとなるように、上記水溶液に無水酢酸ナトリウムおよび蒸留水を加えた後、濃度が2.5モル/Lの希硫酸を滴下してpHを5.5に調節した。これにより、C r - E D T A錯体の濃度が0.1モル/Lである一液式の電解液を調製した。

[0077] 上記電解液を用いて、実施例1で使用したレドックスフロー型電池の充放電試験を行った。充放電試験の条件は、充電および放電を共に50mAの定電流で行い、充電終止電圧を2.4V、放電終止電圧を0.8Vに設定した。尚、充放電試験における他の条件は、実施例1における充放電試験の条件と同一に設定した。

[0078] その結果、「起電力」は2.05V、「充放電サイクル特性（可逆性）」は「×」、「クーロン効率」は50%、「電圧効率」は60%、「エネルギー効率」は30%、「電解液の利用率」は10%であり、電力貯蔵電池として不適であることが判った。

[0079] [比較例2]

実施例2と同様にして、C r - E D T A錯体の濃度が0.4モル/Lである水溶液（pHが5.7）を調製し、負極電解液とした。

[0080] 一方、正極電解液を、下記方法によって調製した。即ち、先ず、蒸留水120mlに、0.08モル（22.2g）のF e S O₄ · 7 H₂ Oを加えて溶解させた。続いて、この水溶液に、0.08モル（29.8g）のE D T A · 二ナトリウム塩 · 二水和物（E D T A（2 N a） · 2 H₂ O）を添加して溶解させた後、0.2モル（16.4g）の無水酢酸ナトリウムを加えて溶解させた。

[0081] 次いで、全量が200mlになるように蒸留水を加えた後、濃度が1.0モル/Lの酢酸ナトリウム水溶液を滴下してpHを4.5に調節した。これにより、F e - E D T A錯体の濃度が0.4モル/Lである水溶液を調製し、正極電解液とした。

[0082] 上記両電解液を用いて、実施例1で使用したレドックスフロー型電池の充放電試験を行った。充放電試験の条件は、充電および放電を共に50mAの定電流で行い、充電終止電圧を1.6V、放電終止電圧を0.8Vに設定した。尚、充放電試験における他の条件は、実施例1における充放電試験の条件と同一に設定した。

[0083] その結果、「起電力」は1.25V、「充放電サイクル特性（可逆性）」は「×」、「クーロン効率」は65%、「電圧効率」は90%、「エネルギー効率」は59%、「電解液の利用率」は25%であり、電力貯蔵電池として不適であることが判った。

[0084] [比較例3]

実施例2と同様にして、Cr-EDTA錯体の濃度が0.4mol/Lである水溶液（pHが5.7）を調製した。一方、比較例2と同様にして、Fe-EDTA錯体の濃度が0.4mol/Lである水溶液（pHが4.5）を調製した。そして、両水溶液を1:1で混合することにより、Cr-EDTA錯体の濃度が0.2mol/Lであり、Fe-EDTA錯体の濃度が0.2mol/Lであるプレミックス方式の電解液を調製した。

[0085] 上記電解液を用いて、実施例1で使用したレドックスフロー型電池の充放電試験を行った。その結果、50mAの定電流で充電を行い、充電終止電圧を1.3Vにすることができたものの、放電を行うことはできなかった。従って、電力貯蔵電池として不適であることが判った。

[0086] [比較例4]

実施例2と同様にして、Cr-EDTA錯体の濃度が0.4mol/Lである水溶液（pHが5.7）を調製し、負極電解液とした。一方、正極電解液を、下記方法によって調製した。即ち、蒸留水90mlに、0.08mol（22.2g）の $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を加えて溶解させた後、濃度が2.5mol/Lの希硫酸80mlを加えた。次に、上記水溶液を蒸留水で希釈して、 FeSO_4 の濃度が0.4mol/Lである水溶液を調製し、正極電解液とした。

[0087] 上記両電解液を用いて、実施例1で使用したレドックスフロー型電池の充放電試験を行った。その結果、50 mAの定電流で充電を行い、充電終止電圧を1.3 Vにすることができたものの、放電を行うことはできなかった。従って、電力貯蔵電池として不適であることが判った。

[0088] [比較例5]

実施例2と同様にして、Cr-EDTA錯体の濃度が0.4 mol/Lである水溶液（pHが5.7）を調製し、負極電解液とした。一方、正極電解液を、下記方法によって調製した。即ち、蒸留水140 mlに、0.2 mol（20.6 g）のNaBrを加えて溶解させた後、0.2 mol（16.4 g）の無水酢酸ナトリウムを加えて溶解させた。次いで、全量が200 mlになるように蒸留水を加えた。これにより、NaBrの濃度が1.0 mol/Lである水溶液を調製し、正極電解液とした。

[0089] 上記両電解液を用いて、実施例1で使用したレドックスフロー型電池の充放電試験を行った。充放電試験の条件は、充電および放電を共に50 mAの定電流で行い、充電終止電圧を2.3 V、放電終止電圧を0.8 Vに設定した。尚、充放電試験における他の条件は、実施例1における充放電試験の条件と同一に設定した。

[0090] その結果、「起電力」は2.20 V、「充放電サイクル特性（可逆性）」は「×」、「クーロン効率」は55%、「電圧効率」は70%、「エネルギー効率」は39%、「電解液の利用率」は15%であり、電力貯蔵電池として不適であることが判った。

[0091] [比較例6]

実施例2と同様にして、Cr-EDTA錯体の濃度が0.4 mol/Lである水溶液（pHが5.7）を調製し、負極電解液とした。一方、正極電解液を、下記方法によって調製した。即ち、蒸留水130 mlに、0.2 mol（42.0 g）の臭化テトラエチルアンモニウム（ $(N(C_2H_5)_4)^+ \cdot Br^-$ ）を加えて溶解させた後、0.2 mol（16.4 g）の無水酢酸ナトリウムを加えて溶解させた。次いで、全量が200 mlになるように蒸留水を加え

た。これにより、臭化テトラエチルアンモニウムの濃度が1.0モル/Lである水溶液を調製し、正極電解液とした。

[0092] 上記両電解液を用いて、実施例1で使用したレドックスフロー型電池の充放電試験を行った。充放電試験の条件は、充電および放電を共に50mAの定電流で行い、充電終止電圧を2.4V、放電終止電圧を0.8Vに設定した。尚、充放電試験における他の条件は、実施例1における充放電試験の条件と同一に設定した。

[0093] その結果、「起電力」は2.15V、「充放電サイクル特性（可逆性）」は「×」、「クーロン効率」は40%、「電圧効率」は80%、「エネルギー効率」は32%、「電解液の利用率」は10%であり、電力貯蔵電池として不適であることが判った。

[0094] [比較例7]

実施例1と同様にして、Cr-EDTA錯体の濃度が0.57モル/Lである水溶液140ml（pHが5.7）を調製した。次に、Cr-EDTA錯体の濃度が0.4モル/Lとなるように上記水溶液を蒸留水で希釈すると共に、0.2モル（20.6g）のNaBrを加えて溶解させた。これにより、Cr-EDTA錯体の濃度が0.4モル/Lであり、NaBrの濃度が1.0モル/Lである一液式の電解液を調製した。

[0095] 上記電解液を用いて、実施例1で使用したレドックスフロー型電池の充放電試験を行った。充放電試験の条件は、充電および放電を共に50mAの定電流で行い、充電終止電圧を2.3V、放電終止電圧を0.8Vに設定した。尚、充放電試験における他の条件は、実施例1における充放電試験の条件と同一に設定した。

[0096] その結果、「起電力」は2.20V、「充放電サイクル特性（可逆性）」は「×」、「クーロン効率」は45%、「電圧効率」は90%、「エネルギー効率」は41%、「電解液の利用率」は15%であり、電力貯蔵電池として不適であることが判った。

[0097] [実施例3]

正極電解液および負極電解液として、いわゆるプレミックス方式となるように、下記方法によって水溶液を調製した。即ち、先ず、実施例1と同様に、Cr-EDTA錯体の濃度が0.57モル/Lである水溶液140ml (pHが5.7)を調製した。次に、調製した上記水溶液に、0.1モル (16.9g)の $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を加えて溶解させた。続いて、この水溶液に、0.1モル (41.6g)のEDTA・四ナトリウム塩・二水和物 (EDTA (4Na) $\cdot$ 2 H_2O)を添加して溶解させた。次いで、全量が250mlになるように蒸留水を加えた。これにより、Mn-EDTA錯体の濃度が0.4モル/Lであり、Cr-EDTA錯体の濃度が0.32モル/Lである水溶液を調製した。

[0098] 上記水溶液をプレミックス方式の電解液として用いて、実施例1で利用したレドックスフロー型電池の充放電試験を行った。充放電試験の条件は、充電および放電を共に100mAの定電流で行い、充電終止電圧を2.2V、放電終止電圧を0.8Vに設定した。尚、充放電試験における他の条件は、実施例1における充放電試験の条件と同一に設定した。

[0099] その結果、「起電力」は2.0V、「充放電サイクル特性 (可逆性)」は「○」、「クーロン効率」は68%、「電圧効率」は72%、「エネルギー効率」は49%、「電解液の利用率」は59%であった。従って、電力貯蔵電池として好適に使用することができると判った。

[0100] [実施例4]

正極電解液および負極電解液として、いわゆるプレミックス方式となるように、下記方法によって水溶液を調製した。即ち、先ず、実施例1と同様に、Cr-EDTA錯体の濃度が0.57モル/Lである水溶液105ml (pHが5.7)を調製した。次に、調製した上記水溶液に、0.2モル (33.8g)の $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を加えて溶解させた。続いて、この水溶液に、0.2モル (83.2g)のEDTA・四ナトリウム塩・二水和物 (EDTA (4Na) $\cdot$ 2 H_2O)を添加して溶解させた。次いで、全量が250mlになるように蒸留水を加えた。これにより、Mn-EDTA錯体の濃

度が0.8モル/Lであり、Cr-EDTA錯体の濃度が0.24モル/Lである水溶液を調製した。

[0101] 上記水溶液をプレミックス方式の電解液として用いて、実施例1で使用したレドックスフロー型電池の充放電試験を行った。充放電試験の条件は、充電および放電を共に100mAの定電流で行い、充電終止電圧を2.2V、放電終止電圧を0.8Vに設定した。尚、充放電試験における他の条件は、実施例1における充放電試験の条件と同一に設定した。

[0102] その結果、「起電力」は2.0V、「充放電サイクル特性（可逆性）」は「○」、「クーロン効率」は76%、「電圧効率」は70%、「エネルギー効率」は53%、「電解液の利用率」は82%であった。従って、電力貯蔵電池として好適に使用することができることが判った。

[0103] [実施例5]

正極電解液および負極電解液として、いわゆるプレミックス方式となるように、下記方法によって水溶液を調製した。即ち、実施例3と同様にして、Mn-EDTA錯体の濃度が0.4モル/Lであり、Cr-EDTA錯体の濃度が0.32モル/Lである水溶液を調製した。その後、この水溶液に、濃度が2.5モル/Lの希硫酸を滴下してpHを3.0に調節することにより、プレミックス方式の電解液を調製した。

[0104] 上記電解液を用いて、実施例1で使用したレドックスフロー型電池の充放電試験を行った。充放電試験の条件は、充電および放電を共に100mAの定電流で行い、充電終止電圧を2.4V、放電終止電圧を0.8Vに設定した。尚、充放電試験における他の条件は、実施例1における充放電試験の条件と同一に設定した。

[0105] その結果、「起電力」は2.0V、「充放電サイクル特性（可逆性）」は「○」、「クーロン効率」は66%、「電圧効率」は64%、「エネルギー効率」は42%、「電解液の利用率」は29%であった。従って、電力貯蔵電池として好適に使用することができることが判った。

[0106] [実施例6]

pHを4.5に調節した以外は実施例5と同様の操作を行うことにより、プレミックス方式の電解液を調製した。

[0107] 上記電解液を用いて、実施例1で使用したレドックスフロー型電池の充放電試験を行った。充放電試験の条件は、充電および放電を共に100mAの定電流で行い、充電終止電圧を2.2V、放電終止電圧を0.8Vに設定した。尚、充放電試験における他の条件は、実施例1における充放電試験の条件と同一に設定した。

[0108] その結果、「起電力」は2.0V、「充放電サイクル特性（可逆性）」は「○」、「クーロン効率」は74%、「電圧効率」は70%、「エネルギー効率」は52%、「電解液の利用率」は39%であった。従って、電力貯蔵電池として好適に使用することができることが判った。

[0109] [実施例7]

正極電解液および負極電解液として、いわゆるプレミックス方式となるように、下記方法によって水溶液を調製した。即ち、実施例3と同様にして、Mn-EDTA錯体の濃度が0.4モル/Lであり、Cr-EDTA錯体の濃度が0.32モル/Lである水溶液を調製した。その後、この水溶液に、濃度が5.0モル/LのNaOH水溶液を滴下してpHを6.0に調節することにより、プレミックス方式の電解液を調製した。

[0110] 上記電解液を用いて、実施例1で使用したレドックスフロー型電池の充放電試験を行った。充放電試験の条件は、充電および放電を共に100mAの定電流で行い、充電終止電圧を2.2V、放電終止電圧を0.8Vに設定した。尚、充放電試験における他の条件は、実施例1における充放電試験の条件と同一に設定した。

[0111] その結果、「起電力」は2.0V、「充放電サイクル特性（可逆性）」は「○」、「クーロン効率」は74%、「電圧効率」は74%、「エネルギー効率」は55%、「電解液の利用率」は60%であった。従って、電力貯蔵電池として好適に使用することができることが判った。

[0112] [実施例8]

pHを8.0に調節した以外は実施例7と同様の操作を行うことにより、プレミックス方式の電解液を調製した。

[0113] 上記電解液を用いて、実施例1で使用したレドックスフロー型電池の充放電試験を行った。充放電試験の条件は、充電および放電を共に100mAの定電流で行い、充電終止電圧を2.3V、放電終止電圧を0.8Vに設定した。尚、充放電試験における他の条件は、実施例1における充放電試験の条件と同一に設定した。

[0114] その結果、「起電力」は2.0V、「充放電サイクル特性（可逆性）」は「○」、「クーロン効率」は70%、「電圧効率」は68%、「エネルギー効率」は48%、「電解液の利用率」は43%であった。従って、電力貯蔵電池として好適に使用することができることが判った。

[0115] [実施例9～26]

各種正極電解液を、下記方法によって調製した。

[0116] <正極電解液a, a'>

蒸留水90mlに、0.012モル（4.56g）のEGTAと、0.048モル（1.92g）のNaOHとを少量ずつ添加して溶解させた。続いて、この水溶液に、0.012モル（3.34g）の $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を添加して溶解させた後、0.24モル（14.04g）のNaClを加えて溶解させた。

[0117] 次いで、全量が120mlになるように蒸留水を加えた後、濃度が2.5モル/Lの希硫酸を滴下してpHを5.7に調節した。これにより、 Fe-EGTA 錯体の濃度が0.1モル/Lである水溶液を調製し、正極電解液aとした。

[0118] また、同様にして、蒸留水にEGTA、NaOH、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ およびNaClを溶解させて水溶液を得た後、当該水溶液を加熱して4時間、還流させて冷却した。次いで、全量が120mlになるように蒸留水を加えた後、濃度が2.5モル/Lの希硫酸を滴下してpHを5.7に調節した。これにより、 Fe-EGTA 錯体の濃度が0.1モル/Lである水溶液を調

製し、正極電解液 a' とした。

[0119] <正極電解液 b>

蒸留水 15 ml に、0.004 モル (0.71 g) の HIDA と、0.008 モル (0.32 g) の NaOH とを少量ずつ添加して溶解させた。続いて、この水溶液に、0.002 モル (0.556 g) の $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を添加して溶解させた後、0.04 モル (2.34 g) の NaCl を加えて溶解させた。

[0120] 次いで、全量が 20 ml になるように蒸留水を加えた後、濃度が 2.5 モル/L の希硫酸を滴下して pH を 5.7 に調節した。これにより、Fe-HIDA 錯体の濃度が 0.1 モル/L である水溶液を調製し、正極電解液 b とした。

[0121] <正極電解液 c>

蒸留水 90 ml に、0.012 モル (4.72 g) の DTPA と、0.06 モル (2.4 g) の NaOH とを少量ずつ添加して溶解させた。続いて、この水溶液に、0.012 モル (3.34 g) の $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を添加して溶解させた後、0.24 モル (14.04 g) の NaCl を加えて溶解させた。

[0122] 次いで、全量が 120 ml になるように蒸留水を加えた後、濃度が 2.5 モル/L の希硫酸を滴下して pH を 5.7 に調節した。これにより、Fe-DTPA 錯体の濃度が 0.1 モル/L である水溶液を調製し、正極電解液 c とした。

[0123] <正極電解液 d>

蒸留水 90 ml に、0.012 モル (4.72 g) の DTPA と、0.06 モル (2.4 g) の NaOH とを少量ずつ添加して溶解させた。続いて、この水溶液に、0.012 モル (2.03 g) の $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を添加して溶解させた後、0.24 モル (14.04 g) の NaCl を加えて溶解させた。

[0124] 次いで、全量が 120 ml になるように蒸留水を加えた後、濃度が 2.5

モル/Lの希硫酸を滴下してpHを5.7に調節した。これにより、Mn-EDTA錯体の濃度が0.1モル/Lである水溶液を調製し、正極電解液dとした。

[0125] <正極電解液e>

蒸留水90mlに、0.012モル(3.34g)のEDTA-OHと、0.036モル(1.44g)のNaOHとを少量ずつ添加して溶解させた。即ち、EDTA-OH:NaOHを1:3(モル比)とした。続いて、この水溶液に、0.012モル(2.03g)のMnSO₄・H₂Oを添加して溶解させた後、0.24モル(14.04g)のNaClを加えて溶解させた。

[0126] 次いで、全量が120mlになるように蒸留水を加えた後、濃度が2.5モル/Lの希硫酸を滴下してpHを5.7に調節した。これにより、Mn-EDTA-OH錯体の濃度が0.1モル/Lである水溶液を調製し、正極電解液eとした。

[0127] <正極電解液f>

蒸留水90mlに、0.012モル(3.34g)のEDTA-OHと、0.048モル(1.92g)のNaOHとを少量ずつ添加して溶解させた。即ち、EDTA-OH:NaOHを1:4(モル比)とした。続いて、この水溶液に、0.012モル(2.03g)のMnSO₄・H₂Oを添加して溶解させた後、0.24モル(14.04g)のNaClを加えて溶解させた。

[0128] 次いで、全量が120mlになるように蒸留水を加えた後、濃度が2.5モル/Lの希硫酸を滴下してpHを5.7に調節した。これにより、Mn-EDTA-OH錯体の濃度が0.1モル/Lである水溶液を調製し、正極電解液fとした。

[0129] <正極電解液g, g'>

蒸留水100mlに、0.02モル(3.38g)のMnSO₄・H₂Oを添加して溶解させた後、0.02モル(5.84g)のEDTA(4H)を

添加すると共に、0.08モル(3.2g)のNaOHを少量ずつ添加して溶解させた。続いて、得られた水溶液に、0.4モル(23.36g)のNaClを加えて溶解させた。

[0130] 次いで、全量が200mlになるように蒸留水を加えた後、当該水溶液を加熱して4時間、還流させて冷却した。その後、濃度が2.5モル/Lの希硫酸を滴下してpHを5.7に調節した。これにより、Mn-EDTA錯体の濃度が0.1モル/Lである水溶液を調製し、正極電解液gとした。

[0131] また、同様にして、蒸留水100mlに、0.08モル(13.52g)のMnSO₄・H₂Oを添加して溶解させた後、0.08モル(23.38g)のEDTA(4H)を添加すると共に、0.32モル(12.8g)のNaOHを少量ずつ添加して溶解させた。続いて、得られた水溶液に、0.8モル(46.72g)のNaClを加えて溶解させた。

[0132] 次いで、全量が200mlになるように蒸留水を加えた後、当該水溶液を加熱して4時間、還流させて冷却した。その後、濃度が2.5モル/Lの希硫酸を滴下してpHを5.7に調節した。これにより、Mn-EDTA錯体の濃度が0.4モル/Lである水溶液を調製し、正極電解液g'とした。

[0133] 一方、各種負極電解液を、下記方法によって調製した。

[0134] <負極電解液A, A'>

蒸留水100mlを60℃に加熱した後、当該蒸留水に、0.014モル(6.99g)のCrK(SO₄)₂・12H₂Oを加えて溶解させた。続いて、この水溶液に、0.014モル(5.32g)のEGTAと、0.056モル(2.24g)のNaOHとを少量ずつ添加して溶解させた。次いで、0.28モル(16.38g)のNaClを加えて溶解させた後、全量が140mlになるように蒸留水を加えた。そして、得られた水溶液を加熱して7時間、還流させて冷却した。

[0135] その後、上記水溶液20mlを取り分け、濃度が2.5モル/Lの希硫酸を滴下してpHを5.7に調節した。これにより、Cr-EGTA錯体の濃度が0.1モル/Lである水溶液を調製し、負極電解液Aとした。

[0136] 次に、残った水溶液 120 ml を加熱して 6 時間、還流させて冷却した後、濃度が 2.5 モル/L の希硫酸を滴下して pH を 5.7 に調節した。これにより、Cr-EGTA 錯体の濃度が 0.1 モル/L である水溶液を調製し、負極電解液 A' とした。

[0137] <負極電解液 B, B'>

蒸留水 100 ml を 60℃ に加熱した後、当該蒸留水に、0.014 モル (6.99 g) の $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を加えて溶解させた。続いて、この水溶液に、0.014 モル (3.90 g) の EDTA-OH と、0.042 モル (1.68 g) の NaOH とを少量ずつ添加して溶解させた。即ち、EDTA-OH : NaOH を 1 : 3 (モル比) とした。次いで、0.28 モル (16.38 g) の NaCl を加えて溶解させた後、全量が 140 ml になるように蒸留水を加えた。そして、得られた水溶液を加熱して 4 時間、還流させて冷却した。

[0138] その後、上記水溶液 20 ml を取り分け、濃度が 2.5 モル/L の希硫酸を滴下して pH を 5.7 に調節した。これにより、Cr-EDTA-OH 錯体の濃度が 0.1 モル/L である水溶液を調製し、負極電解液 B とした。

[0139] 次に、残った水溶液 120 ml を加熱して 3 時間、還流させて冷却した後、濃度が 2.5 モル/L の希硫酸を滴下して pH を 5.7 に調節した。これにより、Cr-EDTA-OH 錯体の濃度が 0.1 モル/L である水溶液を調製し、負極電解液 B' とした。

[0140] <負極電解液 C>

蒸留水 100 ml を 60℃ に加熱した後、当該蒸留水に、0.014 モル (6.99 g) の $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を加えて溶解させた。続いて、この水溶液に、0.014 モル (4.09 g) の EDTA (4H) と、0.054 モル (2.16 g) の NaOH とを少量ずつ添加して溶解させた。次いで、全量が 140 ml になるように蒸留水を加えた後、得られた水溶液を加熱して 4 時間、還流させて冷却した。

[0141] 次に、上記水溶液に、全量が 560 ml になるように蒸留水を加えると共

に、1.12モル(65.45g)のNaClを加えて溶解させた後、濃度が2.5モル/Lの希硫酸を滴下してpHを5.7に調節した。これにより、Cr-EDTA錯体の濃度が0.1モル/Lである水溶液を調製し、負極電解液Cとした。

[0142] <負極電解液D, D', D">

蒸留水100mlを60℃に加熱した後、当該蒸留水に、0.014モル(6.99g)のCrK(SO₄)₂・12H₂Oを加えて溶解させた。続いて、この水溶液に、0.014モル(5.51g)のDTPAと、0.07モル(2.8g)のNaOHとを少量ずつ添加して溶解させた。次いで、0.28モル(16.38g)のNaClを加えて溶解させた後、全量が140mlになるように蒸留水を加えて水溶液を調製した。

[0143] その後、上記水溶液をほぼ三等分し、そのうちの一つの水溶液に濃度が2.5モル/Lの希硫酸を滴下してpHを5.7に調節した。これにより、Cr-DTPA錯体の濃度が0.1モル/Lである水溶液を調製し、負極電解液Dとした。

[0144] また、三等分した残り二つの水溶液を合わせて加熱して4時間、還流させた。冷却後、上記水溶液を等分し、一方の水溶液に濃度が2.5モル/Lの希硫酸を滴下してpHを5.7に調節した。これにより、Cr-DTPA錯体の濃度が0.1モル/Lである水溶液を調製し、負極電解液D'とした。

[0145] さらに、等分した他方の水溶液を加熱して11時間、還流させた。冷却後、濃度が2.5モル/Lの希硫酸を滴下してpHを5.7に調節した。これにより、Cr-DTPA錯体の濃度が0.1モル/Lである水溶液を調製し、負極電解液D''とした。

[0146] そして、上記正極電解液と負極電解液とを組み合わせ用いて、実施例1で使用したレドックスフロー型電池の充放電試験を行った。但し、隔膜として、Daw社製のNafion112の代わりに、イオン交換膜の一種である株式会社アストム製のCMS膜を用いた。

[0147] 充放電試験の条件は、充電および放電を共に100mAの定電流(充電電

流、放電電流)で行い、放電終止電圧を0.8 Vに設定した。また、充電終止電圧を、正極電解液にFe錯体が含まれている場合は1.6 Vに、正極電解液にMn錯体が含まれている場合は2.2 Vに、それぞれ設定した。尚、充放電試験における他の条件は、実施例1における充放電試験の条件と同一に設定した。

[0148] そして、「セル抵抗」は、式「セル抵抗＝(充電終止電圧－起電力)／放電電流」(Ω)を用いて算出した。また、「充電収率」は、式「充電収率＝充電電流×充電時間／(F×電解液濃度×電解液体積)」を用いて算出した。また、「放電収率」は、式「放電収率＝放電電流×放電時間／(F×電解液濃度×電解液体積)」を用いて算出した。尚、上記充電時間は、充電開始時点から充電終止電圧に達するまでの時間を指し、上記放電時間は、放電開始時点から放電終止電圧に達するまでの時間を指す。上記Fはファラデー定数(96500クーロン／モル)である。

[0149] 結果をまとめて表1および図3, 4に示す。実施例9～17は、負極電解液として負極電解液Cを用いた実施例であり、実施例17～24は、正極電解液として正極電解液g'を用いた実施例である。結果から明らかなように、これらレドックスフロー型電池は、電力貯蔵電池として好適に使用することができることが判った。

[0150] また、図3, 4の棒グラフにおける二本の横線のうち、上側の横線は、実施例1におけるレドックスフロー型電池の「クーロン効率」の値を示し、下側の横線は、実施例1におけるレドックスフロー型電池の「セル抵抗」の値を示している。レドックスフロー型電池の性能の優劣は、主に「クーロン効率」および「セル抵抗」で判断されるので、「クーロン効率」の値が横線よりも上に位置しているレドックスフロー型電池、並びに、「セル抵抗」の値が横線よりも下に位置しているレドックスフロー型電池は、実施例1におけるレドックスフロー型電池よりも優れたレドックスフロー型電池であると判断することができる。

[0151]

[表1]

実施例	正極電解液	負極電解液	クーロン効率 (%)	セル抵抗 (Ω)	起電力 (V)	充放電サイクル特性
実施例 9	正極電解液 g	負極電解液 C	79	3.89	1.8	○
実施例 10	正極電解液 a	負極電解液 C	81	3.54	1.2	○
実施例 11	正極電解液 a'	負極電解液 C	78	3.01	1.4	○
実施例 12	正極電解液 b	負極電解液 C	81	3.34	1.4	○
実施例 13	正極電解液 d	負極電解液 C	78	9.99	1.4	○
実施例 14	正極電解液 c	負極電解液 C	83	5.81	1.3	○
実施例 15	正極電解液 e	負極電解液 C	73	3.65	1.8	○
実施例 16	正極電解液 f	負極電解液 C	79	5.31	2.0	○
実施例 17	正極電解液 g'	負極電解液 C	74	2.64	1.9	○
実施例 18	正極電解液 g'	負極電解液 A	48	8.91	1.3	○
実施例 19	正極電解液 g'	負極電解液 A'	87	9.29	1.8	○
実施例 20	正極電解液 g'	負極電解液 D	78	7.14	1.5	○
実施例 21	正極電解液 g'	負極電解液 D'	78	5.12	1.7	○
実施例 22	正極電解液 g'	負極電解液 D''	76	4.36	1.8	○
実施例 23	正極電解液 g'	負極電解液 B	74	3.55	1.8	○
実施例 24	正極電解液 g'	負極電解液 B'	76	3.47	2.0	○

[0152] 本発明は、上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても、本発明の技術的範囲に含まれる。

産業上の利用可能性

[0153] 本発明に係る電力貯蔵電池によれば、取り扱い性に優れると共に、充放電

サイクル特性（可逆性）やエネルギー効率、クーロン効率等の各種性能に優れた電力貯蔵電池を、比較的安価に提供することができるという効果を奏する。

[0154] それゆえ、本発明に係る電力貯蔵電池は、電力会社のみならず、電力貯蔵が必要な各種産業において広範に利用され得る。

符号の説明

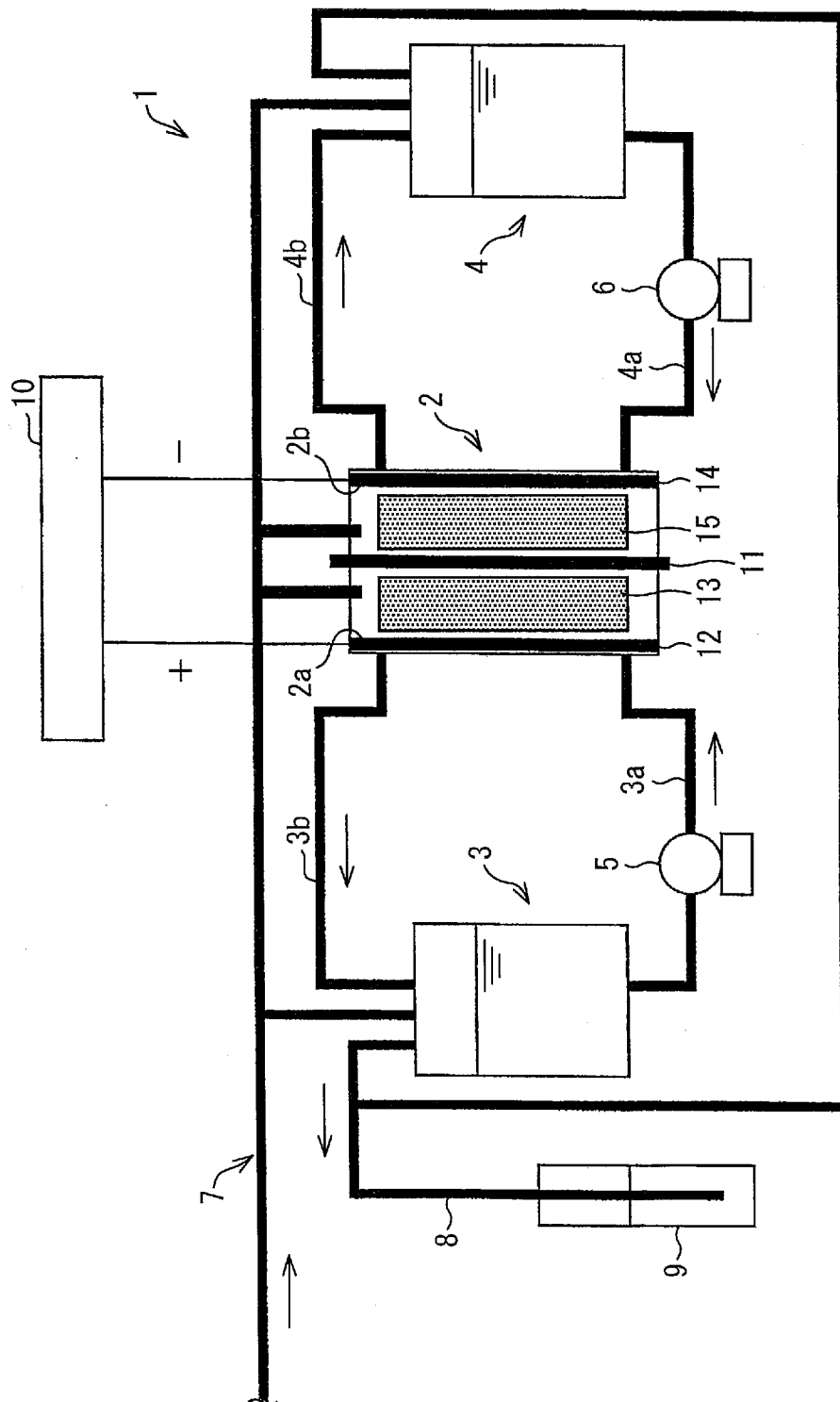
- [0155]
- 1 レドックスフロー型電池（電力貯蔵電池）
 - 2 充放電セル（電池容器）
 - 2 a 正極側セル
 - 2 b 負極側セル
 - 3 正極電解液タンク
 - 4 負極電解液タンク
 - 1 0 充放電装置
 - 1 1 隔膜
 - 1 2 集電板
 - 1 3 正極
 - 1 4 集電板
 - 1 5 負極

請求の範囲

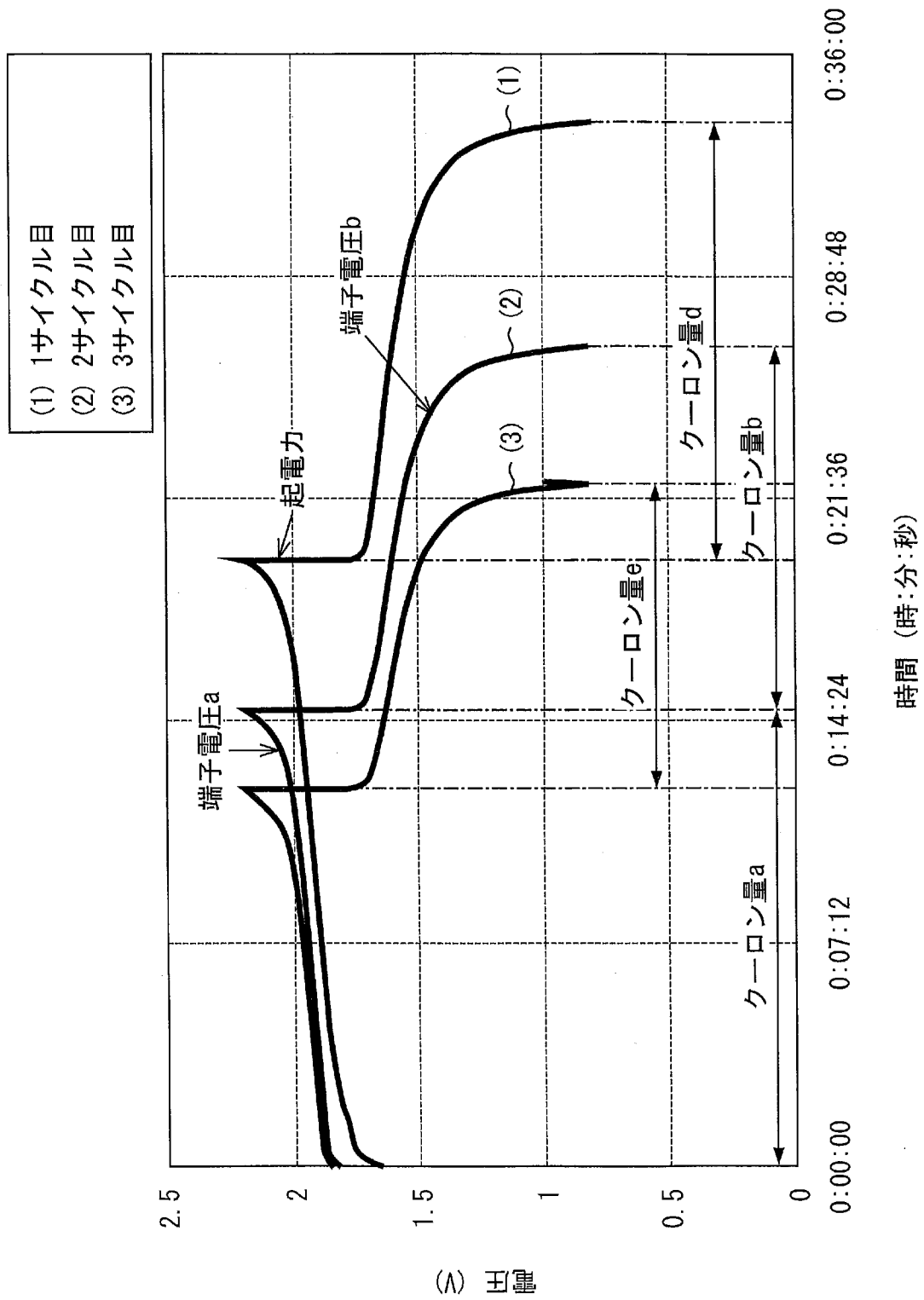
- [請求項1] 正極電解液および負極電解液のpHが3～8の範囲内であり、正極電解液がMnおよび／またはFeのアミノポリカルボン酸キレート物を含む水溶液であることを特徴とする電力貯蔵電池。
- [請求項2] 正極電解液がMn-EDTA錯体、Mn-EGTA錯体、Mn-HIDA錯体、Mn-DTPA錯体、Mn-EDTA-OH錯体、Fe-EGTA錯体、Fe-HIDA錯体、Fe-DTPA錯体、およびFe-EDTA-OH錯体からなる群より選択される少なくとも一つの錯体を含む水溶液であることを特徴とする請求項1に記載の電力貯蔵電池。
- [請求項3] 正極電解液がMn-EDTA錯体、Mn-DTPA錯体、およびMn-EDTA-OH錯体からなる群より選択される複数の錯体を含む水溶液であることを特徴とする請求項2に記載の電力貯蔵電池。
- [請求項4] 正極電解液がFe-EGTA錯体、Fe-HIDA錯体、およびFe-DTPA錯体からなる群より選択される複数の錯体を含む水溶液であることを特徴とする請求項2に記載の電力貯蔵電池。
- [請求項5] 上記水溶液におけるMn錯体およびFe錯体の合計の濃度が、0.1モル／L以上、1.0モル／L以下であることを特徴とする請求項1に記載の電力貯蔵電池。
- [請求項6] 負極電解液がCr-EDTA錯体、Cr-EGTA錯体、Cr-EDTA-OH錯体、Cr-NTA錯体、およびCr-DTPA錯体からなる群より選択される少なくとも一つの錯体を含む水溶液であることを特徴とする請求項1に記載の電力貯蔵電池。
- [請求項7] 正極電解液および負極電解液が、Mn-EDTA錯体およびCr-EDTA錯体を含む水溶液であることを特徴とする請求項1に記載の電力貯蔵電池。
- [請求項8] レドックスフロー型電池であることを特徴とする請求項1に記載の電力貯蔵電池。

- [請求項9] 正極電解液および負極電解液のpHが3～8の範囲内であり、負極電解液がCr-EGTA錯体、Cr-EDTA-OH錯体、Cr-NTA錯体、およびCr-DTPA錯体からなる群より選択される少なくとも一つの錯体を含む水溶液であることを特徴とする電力貯蔵電池。
- [請求項10] 負極電解液がCr-EDTA錯体、Cr-EGTA錯体、およびCr-EDTA-OH錯体からなる群より選択される複数の錯体を含む水溶液であることを特徴とする請求項9に記載の電力貯蔵電池。
- [請求項11] 上記水溶液におけるCr錯体の濃度が、0.1モル/L以上、1.0モル/L以下であることを特徴とする請求項9に記載の電力貯蔵電池。
- [請求項12] レドックスフロー型電池であることを特徴とする請求項9に記載の電力貯蔵電池。

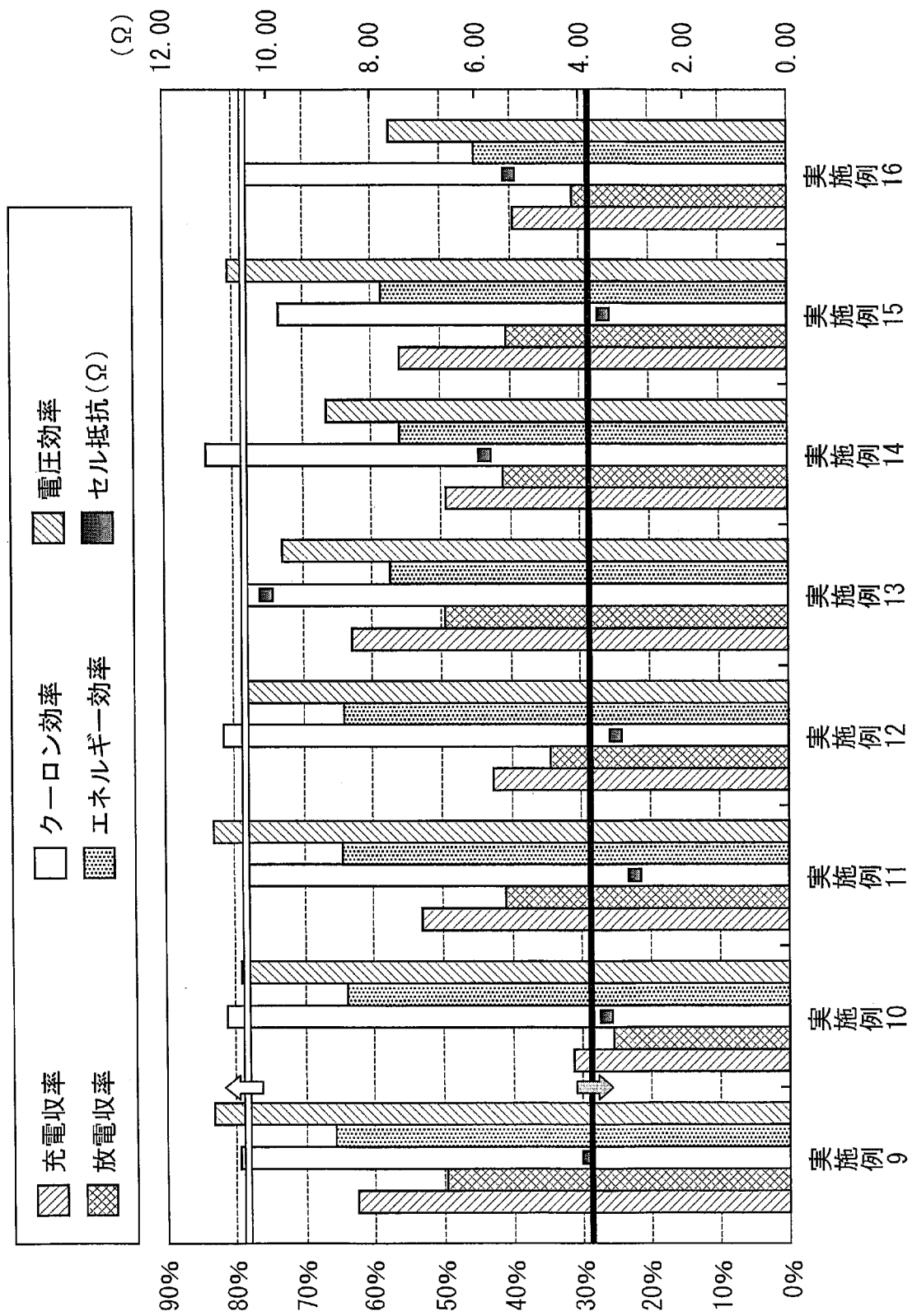
[図1]



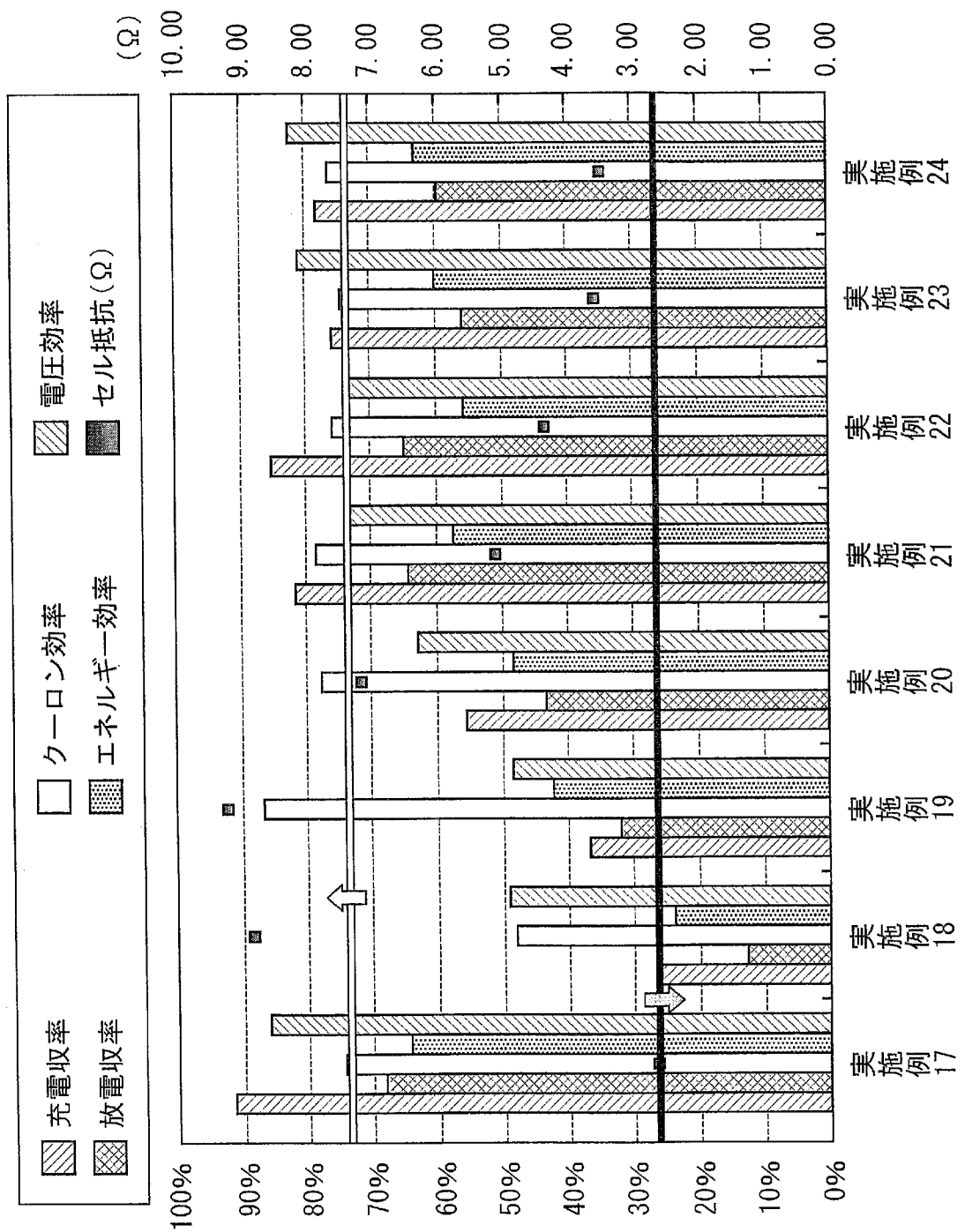
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/070367

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)

H01M8/00-8/24

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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	JP 2009-231230 A (Kurita Water Industries Ltd.), 08 October 2009 (08.10.2009), claims 1 to 8; paragraphs [0029], [0037], [0054], [0060] to [0066], [0082], [0086]; fig. 1 to 3 (Family: none)	1-2
X Y A	JP 57-009073 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 18 January 1982 (18.01.1982), claims; page 1, lower left column, lines 11 to 15; page 2, lower right column, line 3 to page 3, upper left column, line 4; page 3, upper right column, line 12 to page 4, upper left column, line 12; fig. 1 to 3 & US 4362791 A	1-3, 5, 8 6-7, 9-12 4

☒ 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
22 September, 2011 (22.09.11)

Date of mailing of the international search report
11 October, 2011 (11.10.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/070367

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 57-009072 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 18 January 1982 (18.01.1982), claims; page 3, lower left column, line 16 to lower right column, line 14; page 4, upper left column, lines 2 to 7; fig. 1 to 3, 6 & US 4362791 A	6-7, 9-12
Y	JP 61-022574 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 31 January 1986 (31.01.1986), claims; page 2, upper right column, line 8 to lower right column, line 11; page 3, upper right column, line 20 to page 4, lower right column, line 3; tables; fig. 1 (Family: none)	7
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 087140/1984 (Laid-open No. 001270/1986) (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 07 January 1986 (07.01.1986), claims; page 8, line 1 to page 13, line 2; tables; fig. 1 (Family: none)	7
A	C.-H. Bae et al., Chromium redox couples for application to redox flow batteries, Electrochimica Acta, 2002, 48, 279-287	1-12
A	JP 62-015770 A (President of Yamaguchi University), 24 January 1987 (24.01.1987), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 56-042970 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 21 April 1981 (21.04.1981), entire text (Family: none)	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/070367

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/070367

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Document 1: JP 2009-231230 A (Kurita Water Industries Ltd.) 08 October 2009 (08.10.2009)

Document 2: JP 57-009073 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology) 18 January 1982 (18.01.1982)

Documents 1-2 disclose "an electric power storage battery comprising a positive electrode electrolytic solution and a negative electrode electrolytic solution both having pH values ranging from 3 to 8, wherein the positive electrode electrolytic solution is an aqueous solution containing an aminopolycarboxylic acid chelate of Mn and/or Fe", and the invention described in claim 1 is not novel over the inventions disclosed in documents 1-2 and has no special technical feature.

Therefore, it is obvious that a group of inventions described in claims 1-12 do not comply with the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

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 (I P C))

Int.Cl. H01M8/00-8/24

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	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011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	JP 2009-231230 A (栗田工業株式会社) 2009.10.08, 請求項 1-8, 【0029】, 【0037】, 【0054】, 【0060】 - 【0066】, 【0082】, 【0086】, 図 1-3 (ファミリーなし)	1-2
X	JP 57-009073 A (工業技術院長) 1982.01.18, 特許請求の範囲, 第 1 頁左下欄第 11 行目 - 第 15 行目, 第 2 頁右下欄第 3 行目 - 第 3 頁 左上欄第 4 行目, 第 3 頁右上欄第 12 行目 - 第 4 頁左上欄第 12 行目, 第 1-3 図 & US 4362791 A	1-3, 5, 8
Y		6-7, 9-12
A		4

☒ 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

22.09.2011

国際調査報告の発送日

11.10.2011

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)

長谷川 真一

4 X

4038

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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
Y	JP 57-009072 A (工業技術院長) 1982.01.18, 特許請求の範囲, 第3頁左下欄第16行目 - 右下欄第14行目, 第4頁左上欄第2行目 - 第7行目, 第1-3, 6図 & US 4362791 A	6-7, 9-12
Y	JP 61-022574 A (住友電気工業株式会社) 1986.01.31, 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第8行目 - 右下欄第11行目, 第3頁右上欄第20行目 - 第4頁右下欄第3行目, 表, 第1図 (ファミリーなし)	7
Y	日本国実用新案登録出願59-087140号(日本国実用新案登録出願公開61-001270号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム (住友電気工業株式会社) 1986.01.07, 実用新案登録の範囲, 第8頁第1行目 - 第13頁第2行目, 表, 第1図 (ファミリーなし)	7
A	C.-H. Bae et al., Chromium redox couples for application to redox flow batteries, Electrochimica Acta, 2002, 48, 279-287	1-12
A	JP 62-015770 A (山口大学長) 1987.01.24, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 56-042970 A (工業技術院長) 1981.04.21, 全文 (ファミリーなし)	1-12

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
（特別ページ参照）

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

文献 1 : JP 2009-231230 A (栗田工業株式会社) 2009.10.08

文献 2 : JP 57-009073 A (工業技術院長) 1982.01.18

文献 1 - 2 には、「正極電解液と負極電解液の pH が 3 ～ 8 の範囲内であり、正極電解液が Mn および／または Fe のアミノポリカルボン酸キレート物を含む水溶液である電力貯蔵電池」が記載されており、請求項 1 に係る発明は、文献 1 - 2 に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。

そのため、請求項 1 - 12 に記載されている一群の発明が、発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。