

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-207177
(P2004-207177A)

(43) 公開日 平成16年7月22日(2004.7.22)

(51) Int. Cl.⁷
H01M 8/18

F I
H01M 8/18

テーマコード(参考)
5H026

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2002-378065 (P2002-378065)	(71) 出願人	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(22) 出願日	平成14年12月26日(2002.12.26)	(74) 代理人	100100147 弁理士 山野 宏
		(74) 代理人	100070851 弁理士 青木 秀實
		(72) 発明者	景山 芳輝 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
		Fターム(参考)	5H026 AA10 CX10 HH05 RR01

(54) 【発明の名称】 レドックスフロー電池及びその運転方法

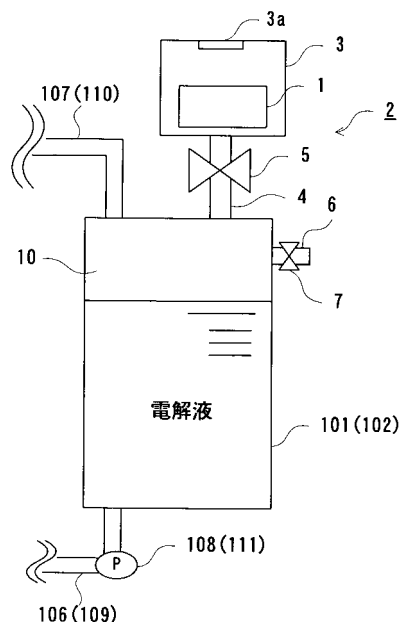
(57) 【要約】

【課題】 電池特性の低下を防止することができるレドックスフロー電池を提供する。

【解決手段】 レドックスフロー電池のセルに電解液を供給排出するタンク101の気相部10に設置部2を設け、設置部2の箱状体3内に酸素除去物質1を配置する。

酸素除去物質により、タンクの外部から侵入する酸素ガスや、副反応により生じる酸素ガスを除去して、電解液が酸素ガスと反応して、価数バランスを崩したり、電池容量を低下させたり、内部抵抗を増加させて充放電効率を低下させるなどの電池特性が低減することを防止する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

セルに電解液を供給排出する電池構成部材に酸素除去物質を具備することを特徴とするレドックスフロー電池。

【請求項2】

電池構成部材は、電解液が貯留されるタンクであり、前記酸素除去物質は、このタンクの気相部に設けられた設置部に配置されることを特徴とする請求項1記載のレドックスフロー電池。

【請求項3】

セルに電解液を供給排出する電池構成部材に酸素除去物質を具備し、前記電池構成部材の気相部の酸素濃度を200ppm以下に制御することを特徴とするレドックスフロー電池の運転方法。 10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、レドックスフロー電池及びその運転方法に関するものである。特に、電池特性の低下を抑制することができるレドックスフロー電池、及びその運転方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 20

レドックスフロー電池は、従来、負荷平準化や瞬停対策用として利用されている。図2はレドックスフロー電池の動作原理を示す説明図である。この電池は、イオン交換膜からなる隔膜103で正極セル100Aと負極セル100Bとに分離されたセル100を具備する。正極セル100Aと負極セル100Bの各々には正極電極104と負極電極105とを内蔵している。正極セル100Aには正極電解液を供給・排出するための正極用タンク101が導管106、107を介して接続されている。負極セル100Bにも負極電解液を導入・排出する負極用タンク102が同様に導管109、110を介して接続されている。各電解液にはバナジウムイオンなど原子価が変化するイオンの水溶液を用い、ポンプ108、111で循環させ、正負極電極104、105におけるイオンの価数変化反応に伴って充放電を行う。例えば、バナジウムイオンを含む電解液を用いた場合、セル内で充放電時に生じる反応は次のとおりである。 30

正極： $V^{4+} - V^{5+} + e^-$ （充電） $V^{4+} - V^{5+} + e^-$ （放電）

負極： $V^{3+} + e^- - V^{2+}$ （充電） $V^{3+} + e^- - V^{2+}$ （放電）

【0003】

図2に示すようにバナジウムイオンの酸化還元反応を利用するレドックスフロー電池では、外部から酸素ガスが侵入すると、電解液中の活性物質と反応して活性物量を低下させ、電池効率が低下することがある。また、外部から侵入した酸素ガスが負極の2価バナジウムイオン(V^{2+})を酸化させると、電解液の価数バランスが崩れ、酸化還元ペア(V^{2+}/V^{5+} 又は V^{3+}/V^{4+})の絶対量が減少する。このような状態で、充放電動作を繰り返すと、電池容量(電池貯蔵電力量)を低下させたり、内部抵抗が増加して充放電効率を低下させることがある。 40

【0004】

そこで、酸素ガス濃度を一定に保つべく、従来、レドックスフロー電池では、各極のタンクにつくられる気相部の空気を窒素ガスなどの不活性ガスに置換して密閉したり、タンクの気相部に不活性ガスを常時フローすることが行われている。

【0005】

また、酸素ガスの侵入を防止するべく、特許文献1では、セルとタンクとを接続する管状部材を酸素透過係数が一定値以下のプラスチック材料で構成することが提案されている。特許文献2では、プラスチックに酸素ガス不透過性の金属をラミネートしたシートでタンクを作製することが提案されている。

【0006】 50

一方、特許文献3では、電解液にバナジウムイオンを加えて化学反応させることで、価数バランスの崩れた電解液を再生させる方法を開示している。また、特許文献4では、レドックスフロー電池に電解液の再生装置を接続して、電解液を酸化又は還元することで電解液を再生させる方法を開示している。

【0007】

【特許文献1】

特開昭60-225366号公報(特許請求の範囲参照)

【特許文献2】

特開2001-043885号公報(特許請求の範囲参照)

【特許文献3】

特開2000-030721号公報(特許請求の範囲参照)

【特許文献4】

特開昭62-90875号公報(特許請求の範囲、第1図参照)

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、市販されている窒素ガスには、通常、極微量ではあるが酸素ガスが含まれている。従来、このような極めて微量の酸素では、電池性能に影響がないと考えられていた。しかし、本発明者が検討した結果、極微量の酸素ガスであっても、特に、長期に亘る運転では、交換膜やセルなどの酸化劣化、電池容量の低下、内部抵抗の増加、電池効率の低下などといった電池性能に影響を与える恐れがあることを見出した。従って、極微量の酸素ガスも排除することが望まれている。また、不活性ガスを常時流入する方式では、コスト高になるという問題もある。

【0009】

一方、酸素ガスは、外部から侵入する以外に、極めて微量であるが副反応として水の分解により発生することがある。特許文献1及び2の技術では、外部からの酸素ガスの侵入を効果的に防止することができ、十分な成果が得られている。しかし、上記のように極微量の酸素ガスでも電池性能に影響を与えることがあり、外部からの酸素ガスの侵入を防止することに加えて、この副反応にて発生する酸素ガスの除去も望まれる。

【0010】

他方、酸素ガスとの反応により価数バランスが崩れた場合、特許文献3及び4の技術のように電解液を再生することで対応することが考えられる。これらの技術は、上記のように副反応で酸素ガスが発生しても、電池性能の不具合を改善するのに十分な効果が得られている。しかし、特許文献4の技術では、複雑な再生装置を用いる必要がある。特許文献3の技術では、電解液を大量に加え、複雑な再生装置も必要ないが、離島などの設置場所では、電解液の追加作業が行いにくい場合がある。また、少量ではあるが別途電解液が必要であるため、コスト高になる傾向にある。

【0011】

そこで、本発明の主目的は、簡便な構成で酸素ガスによる不具合を抑制して、電池性能の低下を防止することができるレドックスフロー電池、及びその運転方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明は、電解液が流通する電気構成部材に酸素除去物質を具備することで上記目的を達成する。

【0013】

即ち、本発明レドックスフロー電池は、セルに電解液を供給排出する電池構成部材に酸素除去物質を具備することを特徴とする。また、本発明レドックスフロー電池の運転方法は、セルに電解液を供給排出する電池構成部材に酸素除去物質を具備して、前記電池構成部材の気相部の酸素濃度を200ppm以下に制御することを特徴とする。

【0014】

10

20

30

40

50

レドックスフロー電池を構成する電池構成部材において、例えば、タンクや導管などは、絶縁性と耐酸性とが要求されるため、通常、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ゴムなどの樹脂で形成される。これらの樹脂は、酸素ガスに対して完全な不透過性でなく、極微量であるが酸素ガスを透過する。例えば、厚さ14mmのポリエチレン製のタンクでは、約14ml/m²・日である。そのため、上記樹脂から形成されたタンクなどの気相部には、外部から侵入した酸素ガスが存在する。また、外部からの侵入だけでなく、副反応により発生する極微量の酸素ガスもある。これら極微量の酸素ガスは、従来、実用に問題のない量と考えられてきたが、本発明者が検討した結果、長期的には電解液の価数バランスを崩す原因となり得るとの知見を得た。そこで、本発明は、価数バランスが崩れるまでの寿命を更に延ばすべく、酸素除去物質を用いることを規定する。更に、従来は、電池性能の低下が生じる酸素ガス量を定量的に規定していなかった。そこで、本発明は、酸素ガスの制御量を規定する。以下、本発明をより詳しく説明する。

10

【0015】

本発明において酸素除去物質は、酸素ガスを除去できるものであればよく、例えば、主成分が鉄である鉄粉系酸素除去物質が挙げられる。その他、Co、Niなどの金属粉、酸素吸着能を有するゼオライトなどが挙げられる。市販のものを用いてもよい。また、一定量の酸素を除去すると色が変わるなどの酸素の除去状態が目視できる表示機能を具える酸素除去物質を用いると、交換時期などが把握し易く好ましい。

【0016】

上記酸素除去物質の量は、侵入や発生する酸素ガスを十分に除去できる量であればよく、酸素の除去状態に応じて適宜変更するとよい。また、タンクの構成材料、タンク内の電解液の貯蔵量、運転サイクルなどによって適宜変更してもよい。そして、気相部の酸素濃度が200ppm以下になるように酸素除去物質の量を調節することが好ましい。後述する試験から明らかのように、気相部の酸素濃度が200ppm以下であれば、長期に亘って価数バランスの変化が生じにくい。なお、上記酸素濃度が保持できるように、定期検査などで電池の運転を停止する際、酸素除去物質を交換してもよい。また、交換頻度は、配置する酸素除去物質の状態によって適宜変更してもよい。

20

【0017】

上記酸素除去物質を配置する電池構成部材としては、例えば、電解液を貯留するタンクや、タンクとセル間に配置されて電解液を流通する導管などが挙げられる。タンクに配置する場合、タンクの気相部に設置部を設けてもよい。設置部は、タンク内部に設けてもよいし、タンクと別個に取り外し可能に設けてもよい。

30

前者の場合、例えば、タンク内部に酸素除去物質を配置可能な棚と、この棚に酸素除去物質を設置できるようにタンクの外壁に開閉口とを設ける構成が挙げられる。開閉口には、透明な窓を設けておくと、上記のように表示機能を具える酸素除去物質の場合、酸素の除去状態を確認することができて好ましい。後者の場合、例えば、内部に酸素除去物質を配置可能で、かつ密閉できる箱状体と、タンク内部の気相部と連結するための配管とを具えるものが挙げられる。箱状体には、透明な窓を設けておくと、上記のように表示機能を具える酸素除去物質の場合、酸素の除去状態を確認することができて好ましい。配管には、バルブを設けておくことが好ましい。酸素除去物質を交換するなど箱状体を取り外す際、バルブを閉めることで、タンク内部の気相部の気密状態を保持することができるからである。一方、導管に配置する場合は、上記と同様の箱状体と配管とを具える設置部を具える構成が挙げられる。なお、上記酸素除去物質は、電解液と接触しにくいように配置する。

40

【0018】

本発明において、気相部の酸素濃度の測定は、例えば、気相部の気体の一部を採取し、ガスクロマトグラフを用いて行うことが挙げられる。その他、ガスクロマトグラフとマススペクトルとを組み合わせて分析することも可能である。

【0019】

本発明において電解液は、起電力が高く、エネルギー密度が大きく、正極電解液と負極電

50

解液とが混合しても充電によって再生することができる単一元素系であるバナジウムイオンを含むものが好適である。例えば、硫酸バナジウム溶液などが挙げられる。また、本発明において、この電解液を貯蔵するタンクや電解液を流通させる導管は、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ゴムなどの樹脂から形成されるものを用いてもよい。これらの樹脂は、長期的には外部の酸素を透過することがあるが、本発明は、透過された酸素を酸素除去物質により除去するため、電解液の価数バランスが崩れるなどの不具合を抑制することができる。また、酸素ガス不透過性の金属をラミネートした樹脂で形成されたタンクや導管を用いてもよい。このとき、外部からの酸素の侵入を効果的に防ぐことができる。

【0020】

【発明の実施の形態】

10

以下、本発明の実施の形態を説明する。

AC2kW×2時間のレドックスフロー電池を作製して運転を行い、価数バランスの変化を調べてみた。本試験では、電解液にバナジウムイオンを含む硫酸バナジウム溶液を用い、図2に示すレドックスフロー電池を組み立てた。各試料は、容量230l(リットル)のタンクを二つ用意し、それぞれのタンクに正極電解液(V^{4+} : 1.8mol/l)、負極電解液(V^{3+} : 1.8mol/l)を各200l(リットル)入れて、タンクの気相部の体積を30l(リットル)とした。また、本試験では、セル(電極の大きさ20cm×25cm)を22枚積層させたサブセルスタック2組を直列に連結したセルスタックからなる電池を用いた。

【0021】

試料No.1は、ポリエチレン製のタンク(厚さ8mm)を用い、各タンクの気相部に図1に示すように設置部2を設けて、この設置部2の中に鉄系酸素除去物質1(三菱ガス化学株式会社製、商品名エージェレスZPT(登録商標)、酸素除去容量11.6l(リットル))をそれぞれ310gずつ配置した。

20

【0022】

試料No.2は、アルミニウム蒸着(厚さ7 μ m)を施したポリエチレンテレフタレート(PET、厚さ12 μ m)にポリエチレンフィルム(PEフィルム、厚さ40 μ m)でコーティングしたポリエチレン製タンク(ポリエチレンの厚さ8mm)を用いた。そして、各タンクの気相部に図1に示すような設置部2を設けて、この設置部2の中に鉄系酸素除去物質1(三菱ガス化学株式会社製、商品名エージェレスZPT(登録商標)、酸素除去容量3l(リットル))をそれぞれ80gずつ配置した。

30

【0023】

試料No.1及び2において、酸素除去物質1の配置は以下のように行った。本例では、図1に示すようにタンク101(102)に取り外し可能な設置部2を設けた。設置部2は、内部に酸素除去物質1が配置可能なポリエチレン製(上記試料No.2のタンクと同様にコーティングを施したものの)箱状体3と、タンク101(102)内部の気相部10と箱状体3とを連結する配管4(ポリエチレン製)とを具えるもので、箱状体3には透明な窓3a(ポリプロピレン製)を、配管4にはバルブ5を設けている。

【0024】

このような箱状体3をタンク101(102)に取り付けておく。そして、箱状体3内に所要量の酸素除去物質1を配置した後、窒素ガスを十分に充填して密閉する。このとき、バルブ5は、閉じておく。一方、タンク101(102)に所定量の電解液を流入後、気相部10に窒素ガスを十分に充填しておく。そして、バルブ5を開けて、タンク101(102)内部の気相部10の気体が箱状体3の内部に流通できるようにする。以上のようにして、タンク101(102)の気相部10に酸素除去物質1が配置される。なお、タンク101(102)及び設置部2は、気密に保持されている。本試験で用いた酸素除去物質1は、所定の酸素を除去すると包装容器が変色するものであり、箱状体3に設けた窓3aにより、酸素除去物質1の酸素の除去状況を確認することができる。

40

【0025】

試料No.3は、ポリエチレン製のタンク(厚さ8mm)を用い、タンクの気相部に鉄系酸素除去物質を配置せず、気相部に窒素ガスの封入のみ行った。

50

【0026】

これら試料No.1~3について、2時間充電/2時間放電の連続的な定電力充放電を4000サイクル(約15年運転相当のサイクル数)行った。充放電条件を以下に示す。

(充放電条件)

充放電方法：定電流

電流密度：70(mA/cm²)

充電終了電圧：1.55(V)

放電終了電圧：1.00(V)

温度：25

【0027】

その結果、試料No.1は、電池容量が3.9kW、正負電解液混合後の3価バナジウムイオン(V³⁺)と4価バナジウムイオン(V⁴⁺)の比(V³⁺/V⁴⁺)は、運転前を1とすると、0.95であった。試料No.2は、電池容量が3.9kW、V³⁺/V⁴⁺は、運転前を1とすると、0.96であった。このことから、酸素除去物質を具えることで、外部から酸素が侵入したり、副反応により酸素が発生しても、価数バランスがほとんど変化していないことがわかる。また、上記の結果から、酸素ガス不透過性の金属をラミネートした樹脂で形成した電池構成部材(本例では、タンク)を用いると、より効果的であることがわかる。長期に亘る運転では、副反応により発生する酸素が電池性能を低下させる要因になり得ると推測される。具体的には、酸素ガスが5価バナジウムイオン(V⁵⁺)と反応して、例えば、ペルオキシバナジルイオンなどの化合物をつくり、この化合物が、イオン交換膜や電極などの電池構成部材の酸化劣化を促進すると推測される。従って、タンクの気相部に酸素除去物質を具える方が電池性能をより向上できると推測される。

10

20

【0028】

一方、酸素除去物質を具えていない試料No.3は、電池容量が3.5kW、V³⁺/V⁴⁺は、運転前を1とすると、0.85であった。試料No.1及び2と比較して、試料No.3のV³⁺/V⁴⁺が1からずれるのは、混合前に正極電解液に存在したV⁵⁺と、負極電解液に存在したV³⁺とが反応してV⁴⁺がつくられ、V⁴⁺が増加したためである。即ち、試料No.3は、長期に亘る運転を行うと、価数バランスが変化することがあると考えられる。

【0029】

また、電解液混合前に各極のタンクの酸素濃度を測定してみた。測定は、図1に示すようにタンク101(102)に設けた測定用配管6のバルブ7を開けて、タンク101(102)内部の気体を採取し、この気体をガスクロマトグラフにかけることでおこなった。その結果、試料No.1は、200ppm、試料No.2は、150ppmと、200ppm以下であった。更に、試料No.1及び2の電池構成部材を調べてみたが、特に変化は見られなかった。

30

【0030】

一方、試料No.3は、酸素濃度が360ppmであり、価数バランスが変化したのは、外部から侵入する酸素及び副反応により発生する酸素のためであると考えられる。また、電池構成部材を調べてみたところ、隔膜や電極などで一部酸化されている箇所が見られた。

【0031】

上記試験の結果から、タンクなどの電池構成部材の気相部に酸素除去物質を具えることで、電池性能の低下を抑制することが可能であることがわかる。また、電池性能だけでなく、隔膜や電極などの酸化劣化を抑制することもでき、電池構成部材の寿命をより長くすることができると推測される。

40

【0032】

【発明の効果】

以上説明したように本発明レドックスフロー電池によれば、電池構成部材に酸素除去物質を具えて、外部から侵入する酸素だけでなく、副反応により発生する酸素をも除去することで、電解液中の活性物質の低下や電解液の価数バランスが崩れるのを抑制することができるという優れた効果を奏し得る。そのため、本発明レドックスフロー電池は、従来と比較して、電池性能の低下を防止することができる。また、酸素除去物質により、酸素ガス

50

を効果的に採取することで、電池構成部材の酸化による劣化を抑制することができ、電池構成部材の寿命を延命することができる。更に、本発明レドックスフロー電池は、酸素除去物質を配置するという簡便な構成であるため、作業性もよく、経済性にも優れる。

【図面の簡単な説明】

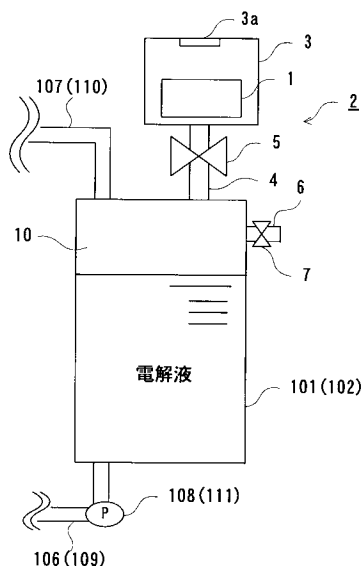
【図1】本発明レドックスフロー電池において、タンク付近の構成を表す模式図である。

【図2】レドックスフロー電池の動作原理の説明図である。

【符号の説明】

- 1 酸素除去物質 2 配置部 3 箱状体 3a 窓 4 配管 5、7 バルブ
- 6 測定用配管 10 気相部
- 100 セル 100A 正極セル 100B 負極セル 101 正極用タンク
- 102 負極用タンク 103 隔膜 104 正極電極 104 正負極電極
- 105 負極電極 106 導管 108 ポンプ 109 導管

【図1】



【図2】

