(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3610473号
(P3610473)
(45)発行日　平成17年1月12日(2005.1.12)　(24)登録日　平成16年10月29日(2004.10.29)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
H01M 8/18	H01M 8/18	
B01F 1/00	B01F 1/00	F
C01G 31/00	C01G 31/00	

請求項の数 1　(全 6 頁)

(21)出願番号　特願平10-256004
(22)出願日　平成10年8月25日(1998.8.25)
(65)公開番号　特開2000-72441(P2000-72441A)
(43)公開日　平成12年3月7日(2000.3.7)
審査請求日　平成12年9月21日(2000.9.21)

(73)特許権者　391033517
太陽鉱工株式会社
兵庫県神戸市中央区磯辺通１丁目１番３９号
(74)代理人　100083611
弁理士　菅原　弘志
(72)発明者　小野　浩昭
兵庫県赤穂市中広字東沖１６０３－１　太陽鉱工株式会社　赤穂研究所内
(72)発明者　水谷　肇
兵庫県赤穂市中広字東沖１６０３－１　太陽鉱工株式会社　赤穂研究所内
(72)発明者　牧山　行夫
兵庫県赤穂市中広字東沖１６０３－１　太陽鉱工株式会社　赤穂研究所内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】レドックスフロー電池用電解液の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
管状の炉体の内部にラジアル方向に張出する複数の攪拌羽根を設け、該攪拌羽根と炉体とを相対回転させつつ加熱する炉を用い、当該炉の密閉された炉室内でバナジン酸アンモニウムを加熱分解するとともに、その分解によって発生するアンモニアガスの水素でバナジウムの酸化物を還元して平均価数が$V_2O_{3.5}$で表されるバナジウムの低級酸化物を得る自己還元工程と、該自己還元工程によって得られる前記低級酸化物を硫酸に溶解する溶解工程とを経て、平均価数が$V_2O_{3.5}$で表される硫酸バナジウム溶液を得ることを特徴とするレドックスフロー電池用電解液の製造方法。
【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（以下「レドックス電池と呼ぶ」）に用いられるバナジウム系電解液の原料となる硫酸バナジウム溶液の製造方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
最近、環境汚染の問題が深刻化するにつれ、各種エネルギーのなかで比較的クリーンな電気エネルギーの利用が増大している。この電気エネルギーは、汎用性が高く、消費時の環境汚染もないので、将来さらに需要が増加することが考えられる。
【０００３】

電気エネルギーの貯蔵法として、各種の二次電池が研究開発されているが、なかでも操作性が良く、大容量の電池であるレドックス電池が注目されている。このレドックス電池は、液状の正・負極の電極活物質を液透過型の電解槽に入れ、酸化・還元反応により充・放電を行うものであり、従来の二次電池に比べて装置が簡便で、信頼性および安全性が高い等の利点がある。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

上記レドックス電池のうち、硫酸溶液に溶解した４価と３価のバナジウムイオン対を正・負極液としたレドックス電池は、１．５Ｖ程度の出力電圧を得られるので、エネルギー密度が高く効率的である。レドックス電池用の電解液を得る方法として、例えばメタバナジン酸アンモニウムまたは五酸化バナジウムを無機酸存在下に亜硫酸などで還元し、得られた飽和液に濃硫酸等の無機酸を添加し、ついでバナジウム化合物を追加するバナジウム系電解液の製法（特開平５－３０３９７３号公報参照）が提案されているが、この方法は、工程が煩雑で、安定した電解液の製造が比較的困難であるという問題がある。

【０００５】

上記従来の方法を改良するものとして、本出願人は、原料であるバナジウム酸化物を還元雰囲気中で加熱してV_2O_3またはV_2O_4を主成分とするバナジウム酸化物に還元し、硫酸溶液に溶解させるバナジウム系電解液の製法を提案している（特願平７－９７９０２号）。この場合、V_2O_3は比較的簡単に製造することができるが、V_2O_4を製造するのはそれほど容易ではないので、このV_2O_4の硫酸溶液を製造する方法として、原料であるバナジウム酸化物を還元雰囲気中で加熱してV_2O_3を主成分とするバナジウム酸化物に還元し、得られたバナジウム酸化物V_2O_3と製造の容易なV_2O_5との等モルを水に分散させた後硫酸に溶解させて４価の硫酸バナジウム（$VOSO_4$）溶液とする方法を別途提案している（特願平８－２９９６４号）。

【０００６】

しかしながら、上記の方法は、V_2O_3を溶解させた３価のバナジウム溶液と、V_2O_3とV_2O_5を混合・溶解させた４価のバナジウム溶液とを別々に製造する必要があり、工程が複雑となるという問題点があった。そこで本発明は、入手容易なバナジン酸アンモニウムを原料として、より簡単な工程で所望のレドックス電池用電解液であるバナジウム溶液を製造する方法を提供することを課題としている。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明はつぎのような製造方法を提供する。すなわち、本発明にかかるレドックス電池用電解液の製造方法は、管状の炉体の内部にラジアル方向に張出する複数の攪拌羽根を設け、該攪拌羽根と炉体とを相対回転させつつ加熱する炉を用い、当該炉の密閉された炉室内でバナジン酸アンモニウムを加熱分解するとともに、その分解によって発生するアンモニアガスの水素でバナジウムの酸化物を還元して平均価数が$V_2O_{3.5}$で表されるバナジウムの低級酸化物を得る自己還元工程と、該自己還元工程によって得られる前記低級酸化物を硫酸に溶解する溶解工程とを経て、平均価数が$V_2O_{3.5}$で表される硫酸バナジウム溶液を得ることを特徴としている。

【０００８】

本発明に係るレドックス電池用電解液の製造方法は、原料であるバナジン酸アンモニウムを密閉された炉室内で分解するとともに、自己還元して、平均価数が$V_2O_{3.5}$で表される低級酸化物とし、これを硫酸に溶解することにより、レドックス電池用の電解液とするもので、V_2O_3及びV_2O_4を製造して別々に溶解する従来法に比べて、より簡単に所望の電解液を製造することができる。上記$V_2O_{3.5}$の組成を持つ化合物は実際には存在しないが、ここでは、複数の酸化物の混合物における平均的な価数を、通常よく用いられる表現方法に従い、小数点をつけて表している。

【０００９】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の製造方法について具体例をあげつつ詳細に説明する。この製造方法で使用する原料であるバナジン酸アンモニウムは比較的入手しやすい化合物であり、例えば廃触媒から回収することによって得られる。この廃触媒からの回収によって得られるバナジウム化合物としては、メタバナジン酸アンモニウム（NH_4VO_3）が一般的である。

【００１０】

上記バナジン酸アンモニウムをアンモニアとバナジウム酸化物に分解し、この分解によって生じたアンモニアでバナジウム酸化物を低級酸化物に還元するのであるが、この処理は、原料であるバナジン酸アンモニウムを密閉した炉室内にいれて攪拌混合しつつ加熱することにより行われる。この時の加熱温度は４５０～８００℃程度とするのが好ましく、この温度で数時間保持することにより、バナジン酸アンモニウム自身のアンモニアが簡単に分解し、このアンモニアの水素による還元が行われるのである。

【００１１】

上記自己還元用の炉としては、密閉式（完全密閉式でなくても、外気の侵入を遮断できればよい）の筒状の炉室内に内容物の攪拌手段と加熱手段とを設けた炉が使用される。例えば、管状の炉体の内部にラジアル方向に張出する複数の羽根を設けて炉体内部（炉室）を長手方向に沿って複数に区分し、この羽根と炉体とを相対回転させつつ加熱できるものを採用することができる。このような炉としては、例えば株式会社赤見製作所製の特殊電気炉「ラジアル炉」がある。この炉の円筒状の炉室内に原料粉体（バナジン酸アンモニウム）を投入し、羽根を一定方向に回転させつつ加熱すると、内部の原料粉体は羽根によって仕切られた区分内に分布した状態で炉室内を掻き揚げられ、次いで落下する運動が繰り返される。内部の粉体はこの運動を繰り返しつつ一方の端部に設けられた入口から他方の端部に設けられた出口に向かって順次送られ、その間に十分な攪拌と加熱が行われるのである。

【００１２】

この処理により種々の価数の低級酸化物が生成するが、加熱温度、時間、投入量等の条件を調節することにより、低級酸化物の平均価数（換言すれば、複数の酸化物の混合物における総合的なＶとＯの比率）をV_2O_x（$x \leqq 3.5$）とV_2O_y（$y > 3.5$）とすることができる。このようにして得られたV_2O_x（$x \leqq 3.5$）で表される低級酸化物と、V_2O_y（$y > 3.5$）で表される低級酸化物とを混合して平均価数$V_2O_{3.5}$とする。これは、V_2O_3とV_2O_4とを等量ずつ混ぜ合わせたものに等しい。この混合物を硫酸溶液に加えて８０～１２０℃で加温し、溶解した後ろ過する。これによって硫酸バナジウム溶液のレドックス電池用電解液が得られる。なお、この硫酸バナジウム溶液の価数は３．５であり、バナジウムの濃度は１～２．５ｍｏｌ／Ｌ、イオウの濃度は３～５ｍｏｌ／Ｌとするのが好ましい。

【００１３】

【実施例】

図１の工程図にしたがい、バナジン酸アンモニウムを出発原料としてレドックス電池用電解液を製造した。使用した炉は株式会社赤見製作所製ラジアル炉であり、その仕様は、使用電力が３相２００Ｖ、５０Ｈｚ、３４ｋｗ、炉芯管は厚さ８ｍｍのＳＵＳ３１０Ｓ製で、寸法はΦ２００ｘ４０００Ｌである。この炉芯管の中央部３０００Ｌの間を電熱ヒータで加熱した。この炉を用いて処理した場合の加熱条件及びバナジウムＶの品位を例示すれば表１の通りであった。

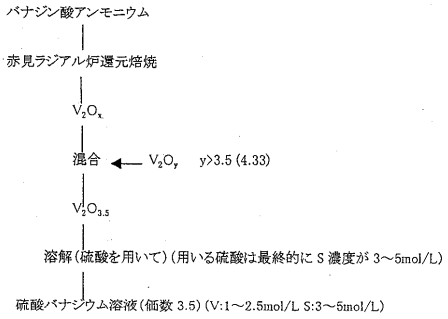
【００１４】

【表１】

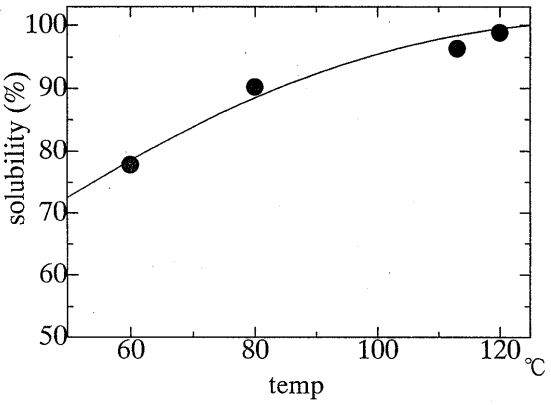
入口温度(℃)	出口温度(℃)	炉回転数(rpm)	炉体角度(°)	通過時間(min)	時間当　処理量(kg/h)	排気	V	NH_3
620	640	25	4.0	10	20	出口	65.33	0.032
640	660	25	4.0	10	20	出口	65.33	0.032
650	670	25	4.0	10	20	出口	65.91	0.061
660	680	25	4.0	10	20	出口	65.91	0.061
670	690	25	4.0	10	20	出口	66.34	0.027
700	720	25	4.0	10	20	出口	66.34	0.027
730	750	25	4.0	10	20	出口	66.82	0.024

【００１５】
つぎに、得られたV_2O_x（ｘ≦３．５）とV_2O_y（ｙ＞３．５）とを混合し、平均価数を$V_2O_{3.5}$とした後、これを硫酸を用いて溶解した。図２は温度と$V_2O_{3.5}$の溶解度との関係を表す。具体的には、Ｖが２．５ｍｏｌ／Ｌ，Ｓが５．０ｍｏｌ／Ｌの場合、V_2O_x（ｘ＝３．２３）を３４．７３ｇと、V_2O_y（ｙ＝４．３３）１３．２１ｇとを１００ｍｌの水に懸濁し、そこに９８％濃硫酸１２０ｇを加えて、１２０℃で１ｈｒ加熱攪拌溶解した。しかる後水を加えて全量を２４０ｍｌとし、ろ過を行って未反応物を濾別した。これにより、目的とする硫酸バナジウム電解液が得られた。
【００１６】
【発明の効果】
以上に説明した如く、本発明にかかるレドックスフロー電池用電解液の製造方法によれば、入手しやすいバナジン酸アンモニウムから、バジウム系レドックス電池用電解液を経済的かつ容易に製造することが可能となった。
【図面の簡単な説明】
【図１】本発明の実施例を表す製造工程図である。
【図２】温度と$V_2O_{3.5}$溶解率との関係を表すグラフである。

【図１】



【図２】



反応温度変化による$V_2O_{3.5}$の溶解率

V 2.5mol/L S 5.0mol/Lの場合

フロントページの続き

(72)発明者　野村　和宏
兵庫県赤穂市中広字東沖１６０３－１　太陽鉱工株式会社　赤穂研究所内

審査官　高木　康晴

(56)参考文献　特開平０８－２７３６９２（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１４８１７７（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１２５３４５（ＪＰ，Ａ）
特公昭５２－０４０９１９（ＪＰ，Ｂ１）
特開平１１－０６７２５７（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－０７９７４８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C01G 31/00
B01F 1/00
H01M 8/18