

(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
2020年1月30日(30.01.2020)



(10) 国際公開番号

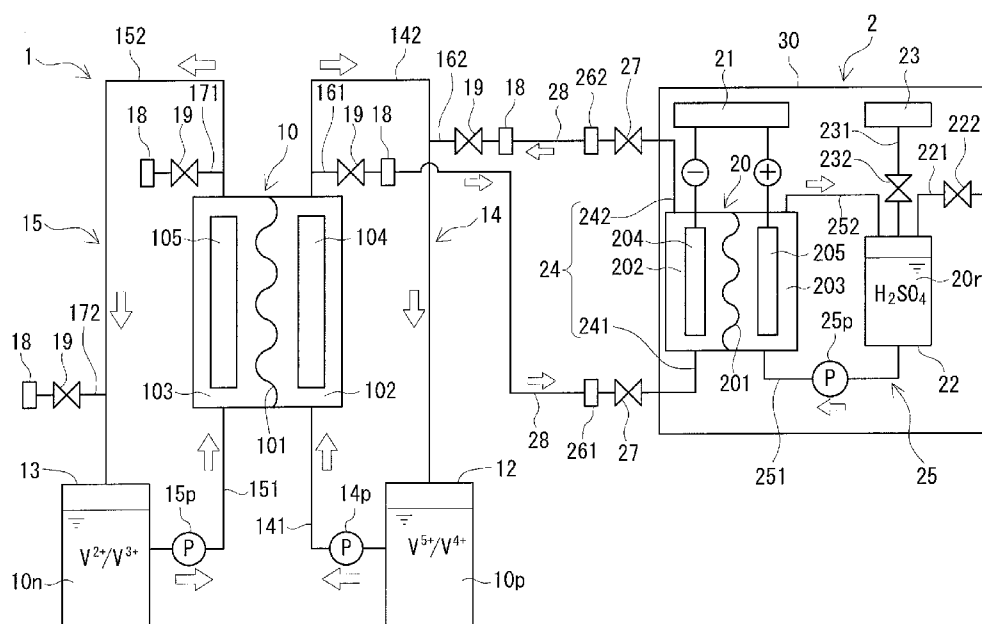
WO 2020/021610 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 8/18 (2006.01) *H01M 8/04* (2016.01)
H01M 8/008 (2016.01) *H01M 8/2475* (2016.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/027572
- (22) 国際出願日: 2018年7月23日(23.07.2018)
- (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: 住友電気工業株式会社
(SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.)
[JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜
四丁目5番33号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 筒井 康充 (TSUTSUI, Yasumitsu);
〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番
33号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 山野 宏 (YAMANO, Hiroshi); 〒5320011
大阪府大阪市淀川区西中島六丁目1番
3号 アストロ新大阪第2ビル10階 啓
明特許事務所 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) Title: REGENERATION DEVICE FOR ELECTROLYTE SOLUTION FOR REDOX FLOW BATTERIES, REDOX FLOW BATTERY, AND METHOD FOR PRODUCING REGENERATED ELECTROLYTE SOLUTION FOR REDOX FLOW BATTERIES

(54) 発明の名称: レドックスフロー電池用電解液の再生装置、レドックスフロー電池、及びレドックスフロー電池用再生電解液の製造方法

[図1]



(57) Abstract: A regeneration device for an electrolyte solution for redox flow batteries, which is provided with: a regeneration cell which comprises a first electrode, a second electrode and a diaphragm that is interposed between the first electrode and the second electrode; a power supply device which applies an electric current between the first electrode and

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

the second electrode; a regeneration liquid tank which retains a regeneration liquid that is used for the regeneration of an electrolyte solution of a redox flow battery; a second circulation pipeline which circulates and supplies the regeneration liquid from the regeneration liquid tank to the second electrode; a first supply pipe which supplies at least some of the electrolyte solution to the first electrode from a battery pipe that circulates the electrolyte solution between a battery cell and an electrolyte solution tank of the redox flow battery; a first discharge pipe which discharges the electrolyte solution supplied to the first electrode into the battery pipe; a supply-side connection part which connects an end of the first supply pipe and the battery pipe in a detachable manner; and a discharge-side connection part which connects an end of the first discharge pipe and the battery pipe in a detachable manner.

(57) 要約：第1電極と、第2電極と、前記第1電極と前記第2電極との間に介在される隔膜とを有する再生用セルと、前記第1電極と前記第2電極との間に電流を通電する電源装置と、レドックスフロー電池の電解液の再生に用いる再生用液を貯留する再生用液タンクと、前記再生用液を前記再生用液タンクから前記第2電極に循環供給する第2循環管路と、前記レドックスフロー電池に備える電解液タンクと電池用セルとの間で前記電解液を循環させる電池用配管から少なくとも一部の前記電解液を前記第1電極に供給する第1供給管と、前記第1電極に供給された前記電解液を前記電池用配管に排出する第1排出管と、前記第1供給管の端部と前記電池用配管との接続を着脱自在にする供給側接続部と、前記第1排出管の端部と前記電池用配管との接続を着脱自在にする排出側接続部と、を備えるレドックスフロー電池用電解液の再生装置。

明 細 書

発明の名称：

レドックスフロー電池用電解液の再生装置、レドックスフロー電池、及び
レドックスフロー電池用再生電解液の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、レドックスフロー電池用電解液の再生装置、レドックスフロー電池、及びレドックスフロー電池用再生電解液の製造方法に関する。

背景技術

[0002] レドックスフロー電池（以下、「R F 電池」と呼ぶ場合がある）は、正極電極及び負極電極を内蔵するセルと、活物質を含む電解液を貯留するタンクとを備え、電解液をタンクとセルとの間で循環させることで、電解液中の活物質の価数変化により充放電を行う蓄電池である。電解液には、代表的には、酸化還元により価数が変化する金属イオンを活物質として含む水溶液が使用されている。例えば、正極活物質に鉄イオン（ $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ）、負極活物質にクロムイオン（ $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ ）を用いる鉄－クロム系レドックスフロー電池、正極及び負極の活物質にバナジウムイオン（正極側： $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ 、負極側： $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ ）を用いるバナジウム系レドックスフロー電池が知られている。

[0003] 特許文献 1 には、電解液再調整装置と、レドックスフロー型電池部とを備える電解液再調整装置付レドックスフロー型電池が記載されている（特許文献 1 の図 1 参照）。電解液再調整装置は、第 1 の電解槽内に収容された第 1 の電極と、第 2 の電解槽内に収容された第 2 の電極と、正極電解液再調整液を貯蔵する正極電解液再調整液槽とを備える。レドックスフロー型電池部は、電池反応セルと、正極液タンク及び負極液タンクとを備える。特許文献 1 に記載された電解液再調整装置付レドックスフロー型電池では、正極液タンクと第 1 の電解槽との間で正極電解液を流通循環するための配管系と、正極電解液再調整液槽と第 2 の電解槽との間で正極電解液再調整液を流通循環す

るための配管系とを備える。そして、正極電解液を第1の電極に供給すると共に、正極電解液再調整液を第2の電極に供給し、外部電源（直流電源）により第1の電極と第2の電極との間に通電を行い、正極電解液を再調整する（活物質の価数を変える）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平7-211347号公報

発明の概要

- [0005] 本開示のレドックスフロー電池用電解液の再生装置は、
- 第1電極と、第2電極と、前記第1電極と前記第2電極との間に介在される隔膜とを有する再生用セルと、
- 前記第1電極と前記第2電極との間に電流を通電する電源装置と、
- レドックスフロー電池の電解液の再生に用いる再生用液を貯留する再生用液タンクと、
- 前記再生用液を前記再生用液タンクから前記第2電極に循環供給する第2循環管路と、
- 前記レドックスフロー電池に備える電解液タンクと電池用セルとの間で前記電解液を循環させる電池用配管から少なくとも一部の前記電解液を前記第1電極に供給する第1供給管と、
- 前記第1電極に供給された前記電解液を前記電池用配管に排出する第1排出管と、
- 前記第1供給管の端部と前記電池用配管との接続を着脱自在にする供給側接続部と、
- 前記第1排出管の端部と前記電池用配管との接続を着脱自在にする排出側接続部と、を備える。

- [0006] 本開示のレドックスフロー電池は、
- 上記本開示のレドックスフロー電池用電解液の再生装置を備える。

- [0007] 本開示のレドックスフロー電池用再生電解液の製造方法は、

上記本開示のレドックスフロー電池用電解液の再生装置の前記第 1 供給管及び前記第 1 排出管を前記レドックスフロー電池の電池用配管に接続した状態において、

前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に電流を通電しながら、前記電解液を前記電池用配管から前記第 1 電極に循環供給すると共に、前記再生用液を前記再生用液タンクから前記第 2 電極に循環供給することにより、前記電解液中の活物質の価数を調整する工程を備える。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]実施形態 1 に係るレドックスフロー電池用電解液の再生装置、及びレドックスフロー電池の概略構成図である。

[図2]セルスタックの一例を示す概略構成図である。

[図3]実施形態 2 に係るレドックスフロー電池用電解液の再生装置、及びレドックスフロー電池の概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0009] [本開示が解決しようとする課題]

R F 電池では、充放電を繰り返し行くと、セル内で起こる副反応や、空気中の酸素による酸化によって、電池反応を担う電解液中の活物質の価数が変化することがある。よって、R F 電池では、電池反応による可逆的な変化の範囲から徐々にずれていく場合がある。具体的には、電池反応以外の副反応や酸化により、正極電解液と負極電解液における活物質の酸化還元ペア（例えばバナジウム系 R F 電池の場合、 V^{4+}/V^{3+} 又は V^{5+}/V^{2+} ）のうち、一方が過剰、他方が不足する状態になり、電解液全体の活物質の価数バランスが崩れる場合がある。バナジウム系 R F 電池であれば、副反応により負極電極で水素（ H_2 ）が発生したり、負極電解液中の活物質が酸化したりした場合は、正極電解液では、上記酸化還元ペアのうち、 V^{5+} が過剰となる。逆に言えば、正極電解液中の V^{4+} が不足する。一方で、副反応により正極電極で酸素（ O_2 ）が発生した場合は、正極電解液では、 V^{4+} が過剰となり、 V^{5+} が不足する。このように活物質の価数バランスが崩れると、酸化還元ペアの絶対

量が減少することになる。そのため、電池容量の低下を招いたりするなど、電池性能に悪影響を及ぼすことがある。

[0010] 特許文献 1 には、電解液再調整装置を用いて、電気化学的に電解液中の活物質の価数を変えることにより、活物質の価数バランスが正常となるように、R F 電池の電解液を再生することが提案されている。

[0011] 特許文献 1 に記載された電解液再調整装置付レドックスフロー型電池では、レドックスフロー型電池部に電解液再調整装置が常時取り付けられた構成である。そのため、複数のレドックスフロー型電池を設置する場合は、個々のレドックスフロー型電池部に電解液再調整装置を最初から取り付ける必要があり、コストの増加を招く。

[0012] また、特許文献 1 に記載された電解液再調整装置では、第 1 の電解槽と正極液タンクとが配管系により連結され、正極液タンクから正極電解液を第 1 の電極に循環供給する構成である。正極液タンクに配管を接続しただけでは、正極液タンクから配管に正極電解液が流れないため、特許文献 1 に記載の構成では、正極液タンクと第 1 の電解槽との間で正極電解液を循環させるための専用のポンプが必要である。特許文献 1 に記載されたレドックスフロー型電池の場合、4 つのポンプが使用されている。また、正極液タンクに、第 1 の電解槽と連結する配管系を接続するための接続部を別途設ける必要がある。電解液を貯留する電解液タンクに接続部を設ける場合、コスト高になる。

[0013] そこで、本開示は、レドックスフロー電池に対して取り付け取り外し可能であるレドックスフロー電池用電解液の再生装置を提供することを目的の一つとする。また、本開示は、上記レドックスフロー電池用電解液の再生装置を備えるレドックスフロー電池を提供することを目的の一つとする。更に、本開示は、上記レドックスフロー電池用電解液の再生装置を用いたレドックスフロー電池用再生電解液の製造方法を提供することを目的の一つとする。

[0014] [本開示の効果]

本開示によれば、レドックスフロー電池に対して取り付け取り外し可能で

あるレドックスフロー電池用電解液の再生装置を提供できる。また、本開示によれば、レドックスフロー電池用電解液の再生装置を取り外し可能に備えるレドックスフロー電池を提供できる。更に、本開示によれば、レドックスフロー電池にレドックスフロー電池用電解液の再生装置を取り付けて、レドックスフロー電池の電解液を再生するレドックスフロー電池用再生電解液の製造方法を提供できる。

[0015] [本開示の実施形態の説明]

最初に本開示の実施形態の内容を列記して説明する。

[0016] (1) 実施形態に係るレドックスフロー電池用電解液の再生装置は、

第1電極と、第2電極と、前記第1電極と前記第2電極との間に介在される隔膜とを有する再生用セルと、

前記第1電極と前記第2電極との間に電流を通電する電源装置と、

レドックスフロー電池の電解液の再生に用いる再生用液を貯留する再生用液タンクと、

前記再生用液を前記再生用液タンクから前記第2電極に循環供給する第2循環管路と、

前記レドックスフロー電池に備える電解液タンクと電池用セルとの間で前記電解液を循環させる電池用配管から少なくとも一部の前記電解液を前記第1電極に供給する第1供給管と、

前記第1電極に供給された前記電解液を前記電池用配管に排出する第1排出管と、

前記第1供給管の端部と前記電池用配管との接続を着脱自在にする供給側接続部と、

前記第1排出管の端部と前記電池用配管との接続を着脱自在にする排出側接続部と、を備える。

[0017] 上記R F電池用電解液の再生装置（以下、単に「再生装置」と呼ぶ場合がある）によれば、供給側接続部及び排出側接続部を備えることで、電池用配管に第1供給管及び第1排出管が着脱可能に接続される。したがって、上記

再生装置は、R F 電池に対して取り付け取り外し可能である。そのため、電解液の再生を行う際に R F 電池に上記再生装置を取り付けることができ、電解液の再生を行わない場合は R F 電池から上記再生装置を取り外すことができる。よって、上記再生装置は、例えば電解液の再生を行うメンテナンス時に R F 電池に一時的に取り付けられるため、R F 電池に常時取り付けておく必要がなく、R F 電池のコストの増加を招くことがない。複数の R F 電池に対して電解液の再生を順番に行う場合は、各 R F 電池に再生装置を順番に取り付けることで、1つの再生装置で複数の R F 電池に対応することが可能である。

[0018] また、上記再生装置によれば、R F 電池の電解液タンクではなく、電池用配管に第 1 供給管及び第 1 排出管が接続されることで、電池用配管から電解液を第 1 電極に循環供給する。電池用配管には通常、電解液タンクと電池用セルとの間で電解液を循環させるために、ポンプが設けられている。上記再生装置では、電池用配管に第 1 供給管が接続されるため、電池用配管に設けられたポンプを利用して、電池用配管から第 1 供給管に電解液を圧送することができる。これに対し、電解液タンクに第 1 供給管を接続した場合は、電解液を電解液タンクから第 1 供給管に圧送するためのポンプが別途必要になる。よって、上記再生装置は、電池用配管に第 1 供給管を接続することにより、電池用配管と第 1 電極との間で電解液を循環させるための専用のポンプを不要にでき、電解液タンクに第 1 供給管を接続する場合に比べてポンプの数を削減できる。上記再生装置では、R F 電池を運転しながら電解液を再生する際、駆動するポンプの数を減らせるので、ポンプによる消費エネルギーを低減できる場合がある。更に、電池用配管に第 1 供給管及び第 1 排出管を接続するため、電解液タンクに接続部を設ける必要がなく、電解液タンクのコストを抑えることができる。

[0019] 上記再生装置は、第 1 供給管及び第 1 排出管の各端部と電池用配管とが接続されることで、R F 電池に取り付けられる。上記再生装置は次のように動作する。電源装置により第 1 電極と第 2 電極との間に電流を通電しながら、

電解液を電池用配管から第1電極に第1供給管及び第1排出管を介して循環供給すると共に、再生用液を再生用液タンクから第2電極に第2循環管路を介して循環供給する。これにより、再生用セルで電解液中の活物質の価数を調整することで、活物質の価数バランスが正常の範囲内となるように、電解液を再生する。電解液の崩れた価数バランスを正常の範囲に戻すことで、R F電池の電池容量を回復できる。

[0020] (2) 上記レドックスフロー電池用電解液の再生装置の一形態として、前記電池用配管に対する前記第1供給管の接続箇所が前記電池用配管における前記電池用セルの下流側に位置することが挙げられる。

[0021] 上記形態によれば、電池用配管に対する第1供給管の接続箇所が電池用配管における電池用セルの下流側に位置することで、電池用セルに供給される電解液の流量が維持される。また、第1供給管の接続箇所が電池用セルの下流側に位置することで、再生用セルで再生された電解液が電池用セルに直接供給されないようにして、電池用セルの充放電に影響を及ぼすことを回避できる。そのため、電池用セルで充放電を行いながら、再生装置で電解液の再生を行っても、電池用セルの充放電特性に影響を及ぼすことが少ない。よって、R F電池の運転に支障をきたすことなく、R F電池を運転しながら、電解液の再生を同時に行うことが可能である。これに対し、第1供給管の接続箇所が電池用配管における電池用セルの上流側に位置する場合は、電解液が電池用配管から第1電極に分流されるため、電池用セルに供給される電解液の流量が減少する。そのため、電池用セルの充放電出力の低下を招いたり、場合によっては電池用セルで充放電が行えないなど、R F電池を運転しながら電解液の再生を行う場合、R F電池の運転に支障をきたす虞がある。

[0022] (3) 上記レドックスフロー電池用電解液の再生装置の一形態として、前記再生用セルと、前記電源装置と、前記再生用液タンクと、前記第2循環管路と、前記第1供給管及び前記第1排出管を収納するコンテナを備え、前記供給側接続部及び前記排出側接続部が前記コンテナの外側に配置されていることが挙げられる。

[0023] 上記形態によれば、コンテナといった筐体に、再生用セルと、電源装置と、再生用液タンクと、第2循環管路と、第1供給管及び第1排出管といった再生装置の構成部材が一括して収納されている。そのため、再生装置を組み立てた状態で搬送することが容易であり、R F 電池の設置場所に搬送すれば、設置現場での再生装置の設置作業も容易である。また、供給側接続部及び排出側接続部がコンテナの外側に配置されていることで、電池用配管と第1供給管及び第1排出管との接続が容易である。

[0024] (4) 実施形態に係るレドックスフロー電池は、
上記(1)から(3)のいずれか1つに記載のレドックスフロー電池用電解液の再生装置を備える。

[0025] 上記R F 電池によれば、上記した実施形態に係る再生装置を備えることで、電解液を再生することが可能である。上記R F 電池では、第1供給管及び第1排出管の各端部と電池用配管とが接続されることで、再生装置が取り付けられ、電池用配管から電解液を第1電極に循環供給する。したがって、上述したように、電池用配管と第1電極との間で電解液を循環させるための専用のポンプが不要になる。そのため、ポンプ数を削減できるだけでなく、電解液を再生する際のポンプによる消費エネルギーを低減できる場合がある。また、上記再生装置は、取り付け取り外し可能であるため、必要に応じて取り付けることができ、不要になれば取り外すことができる。よって、R F 電池に再生装置を最初から取り付けておく必要がなく、R F 電池のコストの増加を招くことがない。

[0026] (5) 実施形態に係るレドックスフロー電池用再生電解液の製造方法は、
上記(1)から(3)のいずれか1つに記載のレドックスフロー電池用電解液の再生装置の前記第1供給管及び前記第1排出管を前記レドックスフロー電池の電池用配管に接続した状態において、

前記第1電極と前記第2電極との間に電流を通電しながら、前記電解液を前記電池用配管から前記第1電極に循環供給すると共に、前記再生用液を前記再生用液タンクから前記第2電極に循環供給することにより、前記電解液

中の活物質の価数を調整する工程を備える。

[0027] 上記製造方法は、上記した実施形態に係る再生装置を用いて、R F 電池用の再生された電解液を製造する。上記製造方法によれば、電解液の再生を行うメンテナンスが必要なR F 電池の電池用配管に再生装置の第1供給管及び第1排出管を接続する。そして、R F 電池に再生装置を一時的に取り付けた状態でR F 電池の電解液の再生を行い、再生された電解液を製造することができる。

[0028] 上記製造方法では、第1電極と第2電極との間に電流を通電しながら、電解液を電池用配管から第1電極に循環供給すると共に、再生用液を再生用液タンクから第2電極に循環供給する。これにより、電解液中の活物質の価数を調整することで、活物質の価数バランスが正常の範囲内となるように、電解液を再生することができる。電池用配管から電解液を第1電極に循環供給するため、上述したように、電池用配管と第1電極との間で電解液を循環させるための専用のポンプを省略できる他、電解液を再生する際のポンプによる消費エネルギーを低減できる場合がある。

[0029] [本開示の実施形態の詳細]

本開示の実施形態に係るレドックスフロー電池用電解液の再生装置、レドックスフロー電池、及びレドックスフロー電池用再生電解液の製造方法の具体例を、以下に図面を参照しつつ説明する。図中の同一符号は同一又は相当部分を示す。なお、本願発明はこれらの例示に限定されるものではなく、請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

[0030] [実施形態1]

図1を参照して、実施形態1に係るレドックスフロー電池用電解液の再生装置2及びR F 電池1を説明する。R F 電池1は再生装置2を備える。再生装置2は、図1に示すように、再生用セル20と、電源装置21と、再生用液タンク22と、第1循環管路24と、第2循環管路25とを備える。再生装置2の特徴の1つは、第1循環管路24を構成する第1供給管241及び

第1排出管242の各端部とRF電池1の電池用配管14との接続を着脱自在にする供給側接続部261及び排出側接続部262を備える点にある。以下、初めにRF電池1の基本構成を説明し、次いで再生装置2の構成、並びに再生装置2を用いたRF電池用再生電解液の製造方法について説明する。

[0031] 《RF電池》

RF電池1は、代表的には、交流／直流変換器を介して電力系統に接続され、電力系統との間で充電と放電を行う。RF電池1は、図1に示すように、電池用セル10と、電解液タンク12、13と、電池用配管14、15とを備える。図1では、RF電池1に再生装置2が取り付けられた状態を示しているが、通常時は、RF電池1に再生装置2が取り付けられていない。

[0032] (電池用セル)

電池用セル10は、充放電を行う。電池用セル10は、図1に示すように、正極電極104と、負極電極105と、両電極104、105の間に介在される隔膜101とを有する。電池用セル10には、隔膜101を挟んで正極セル102と負極セル103とが形成されている。隔膜101は、例えば水素イオンを透過するイオン交換膜である。正極セル102及び負極セル103には、正極電極104及び負極電極105が内蔵されている。電池用セル10（正極セル102及び負極セル103）には、電池用配管14、15が接続される。電池用配管14、15を通して電解液（正極電解液10p及び負極電解液10n）が循環する。

[0033] 電池用セル10は、単数の電池用セル10を備える単セルで構成されていてもよいし、複数の電池用セル10を備える多セルで構成されていてもよい。多セルの場合、図2に示すような、電池用セル10を複数積層してなるセルスタック100と呼ばれる形態が利用される。セルスタック100は、サブスタック200をその両側から2枚のエンドプレート220で挟み込み、両側のエンドプレート220を締付機構230で締め付けることで構成されている（図2の下図参照）。図2では、複数のサブスタック200を備える形態を例示している。サブスタック200は、セルフフレーム130、正極電

極１０４、隔膜１０１、及び負極電極１０５を順に複数積層してなり（図２の上図参照）、その積層体の両端に給排板２１０が配置された構成である。給排板２１０には、電池用配管１４、１５（図１参照）の供給配管１４１、１５１及び排出配管１４２、１５２が接続される。セルスタック１００における電池用セル１０の積層数は適宜選択できる。

[0034] セルフレーム１３０は、図２の上図に示すように、正極電極１０４と負極電極１０５との間に配置される双極板１３１と、双極板１３１の周囲に設けられる枠体１３２とを有する。双極板１３１の一面側には、正極電極１０４が配置され、双極板１３１の他面側には、負極電極１０５が配置される。枠体１３２の内側には、正極電極１０４及び負極電極１０５が双極板１３１を挟んで収納され、隣接する枠体１３２の一面側と他面側とが互いに対向して突き合わされる。サブスタック２００（セルスタック１００）では、隣接する各セルフレーム１３０の双極板１３１の間に、隔膜１０１を挟んで正極電極１０４及び負極電極１０５が配置されることにより、１つの電池用セル１０（正極セル１０２及び負極セル１０３）が形成されることになる。

[0035] セルフレーム１３０の枠体１３２には、図２の上図に示すように、給液マニホールド１３３、１３４及び排液マニホールド１３５、１３６と、給液スリット１３３ｓ、１３４ｓ及び排液スリット１３５ｓ、１３６ｓが形成されている。図２に示すセルフレーム１３０では、正極電解液が、枠体１３２の下部に設けられた給液マニホールド１３３から枠体１３２の一面側に形成された給液スリット１３３ｓを介して正極電極１０４に供給され、枠体１３２の上部に形成された排液スリット１３５ｓを介して排液マニホールド１３５に排出される。同様に、負極電解液は、枠体１３２の下部に設けられた給液マニホールド１３４から枠体１３２の他面側に形成された給液スリット１３４ｓを介して負極電極１０５に供給され、枠体１３２の上部に形成された排液スリット１３６ｓを介して排液マニホールド１３６に排出される。給液マニホールド１３３、１３４及び排液マニホールド１３５、１３６は、枠体１３２に貫通して設けられており、セルフレーム１３０が積層されることによ

って電解液の流路を構成する。これら流路は、給排板 210（図 2 の下図参照）を介して電池用配管 14、15（図 1 参照）の供給配管 141、151 及び排出配管 142、152 にそれぞれ連通しており、電池用セル 10 に電解液を流通させることが可能である。

[0036] （電解液タンク）

図 1 に示す電解液タンク 12、13 は、電解液を貯留する。図 1 では、電解液タンク 12 が正極電解液 10p を貯留する正極電解液タンクである。また、電解液タンク 13 が負極電解液 10n を貯留する負極電解液タンクである。

[0037] RF 電池 1 の電解液は、活物質となる金属イオンを含む。正極電解液 10p の正極活物質としては、例えばバナジウムイオン (V^{5+}/V^{4+})、マンガンイオン (Mn^{3+}/Mn^{2+})、鉄イオン (Fe^{2+}/Fe^{3+}) などが挙げられる。負極電解液 10n の負極活物質としては、例えばバナジウムイオン (V^{2+}/V^{3+})、チタンイオン (Ti^{3+}/Ti^{4+})、クロムイオン (Cr^{3+}/Cr^{2+}) などが挙げられる。図 1 では、正極電解液 10p が V^{5+}/V^{4+} を含む硫酸水溶液であり、負極電解液 10n が V^{2+}/V^{3+} を含む硫酸水溶液である場合を例示している。本例では、初期状態で、正極電解液と負極電解液とを合わせた電解液全体の活物質（バナジウム（V）イオン）の価数バランスが 3.5 価に近くなるように調整されている。電解液中の活物質の価数は、例えば、クーロメトリー法、ICP 発光分光分析法などにより測定することが可能である。

[0038] （電池用配管）

電池用配管 14、15 は、電解液タンク 12、13 と電池用セル 10 との間で電解液を循環させる配管である。図 1 では、電池用配管 14 が電解液タンク（正極電解液タンク）12 と電池用セル 10（正極セル 102）との間で正極電解液 10p を循環させる正極電解液配管である。また、電池用配管 15 が電解液タンク（負極電解液タンク）13 と電池用セル 10（負極セル 103）との間で負極電解液 10n を循環させる負極電解液配管である。正

極電解液配管 14 は、図 1 に示すように、正極電解液 10 p を正極電解液タンク 12 から正極セル 102（正極電極 104）に送る供給配管 141 と、正極セル 102（正極電極 104）に供給された正極電解液 10 p を正極電解液タンク 12 に戻す排出配管 142 とを有する。同様に、負極電解液配管 15 は、負極電解液 10 n を負極電解液タンク 13 から負極セル 103（負極電極 105）に送る供給配管 151 と、負極セル 103（負極電極 105）に供給された負極電解液 10 n を負極電解液タンク 13 に戻す排出配管 152 とを有する。電池用配管 14、15 の各供給配管 141、151 には、電解液を圧送するポンプ 14p、15p が設けられている。

[0039] 本例では、電池用配管（正極電解液配管）14 に、電池用配管 14 から分岐する第 1 分岐ポート 161 及び第 2 分岐ポート 162 を有する。具体的には、図 1 に示すように、電池用配管 14 における電池用セル 10 の下流側、即ち排出配管 142 に第 1 分岐ポート 161 及び第 2 分岐ポート 162 が設けられている。第 2 分岐ポート 162 は第 1 分岐ポート 161 よりも下流側に設けられている。第 1 分岐ポート 161 及び第 2 分岐ポート 162 は接続口 18 とバルブ 19 を有する。第 1 分岐ポート 161 及び第 2 分岐ポート 162 の各接続口 18 には、後述する再生装置 2 の第 1 供給管 241 及び第 1 排出管 242 の供給側接続部 261 及び排出側接続部 262 が接続される。RF 電池 1 に再生装置 2 が取り付けられていない状態、即ち第 1 分岐ポート 161 及び第 2 分岐ポート 162 の各接続口 18 に供給側接続部 261 及び排出側接続部 262 が接続されていない状態では、バルブ 19 が閉じられている。

[0040] 本例では、図 1 に示すように、負極電解液配管 15 にも、正極電解液配管 14 と同様に、電池用セル 10 の下流側、即ち排出配管 152 に第 1 分岐ポート 171 及び第 2 分岐ポート 172 が設けられている。第 2 分岐ポート 172 は第 1 分岐ポート 171 よりも下流側に設けられている。第 1 分岐ポート 171 及び第 2 分岐ポート 172 は、第 1 分岐ポート 161 及び第 2 分岐ポート 162 と同様に、接続口 18 とバルブ 19 を有する。

[0041] 《再生装置》

再生装置 2 は、R F 電池 1 に取り付けられ、R F 電池 1 の電解液を再生する。以下、再生装置 2 の構成を詳しく説明する。

[0042] (再生用セル)

再生用セル 20 は、電解液（この例では、正極電解液 10 p）中の活物質（ V^{5+}/V^{4+} ）の価数を調整して、電解液の再生を行う。再生用セル 20 は、電池用セル 10 と基本的な構造は同じである。再生用セル 20 は、図 1 に示すように、第 1 電極 204 と、第 2 電極 205 と、両電極 204、205 の間に介在される隔膜 201 とを有する。再生用セル 20 には、隔膜 201 を挟んで第 1 セル 202 と第 2 セル 203 とが形成されている。隔膜 201 は、例えばイオン交換膜である。第 1 セル 202 及び第 2 セル 203 には、第 1 電極 204 及び第 2 電極 205 が内蔵されている。再生用セル 20（第 1 セル 202 及び第 2 セル 203）には、第 1 循環管路 24 及び第 2 循環管路 25 が接続される。第 1 循環管路 24 を通して電解液（正極電解液 10 p）が第 1 セル 202 に循環し、第 2 循環管路 25 を通して再生用液 20 r が第 2 セル 203 に循環する。

[0043] (電源装置)

電源装置 21 は、第 1 電極 204 及び第 2 電極 205 に接続され、第 1 電極 204 と第 2 電極 205 との間に電流を通電（電圧を印加）する直流電源である。電源装置 21 は＋端子と－端子とを有する。図 1 では、第 1 電極 204 が電源装置 21 の－端子に接続されて負極となり、第 2 電極 205 が電源装置 21 の＋端子に接続されて正極となる場合を例示している。電源装置 21 は、＋端子と－端子の切り替えが可能であり、切り替え操作により第 1 電極 204 と第 2 電極 205 の極性を反転させることができる。

[0044] (再生用液タンク)

再生用液タンク 22 は、再生用液 20 r を貯留する。再生用液 20 r は、R F 電池 1 の電解液の再生に用いる液であり、再生用セル 20 で電解反応を起こす電解液、例えば硫酸水溶液、塩酸水溶液、ギ酸水溶液などが利用でき

る。再生用液 20r としては、水を電気分解するものが好ましい。本例では、再生用液 20r が希硫酸 (H_2SO_4) 水溶液である。再生用液 20r として、硫酸水溶液を用いた場合、RF 電池 1 の電解液の再生時に電解反応により第 2 電極 205 で発生するガスは、主に水素 (H_2) 又は酸素 (O_2) である。そのため、電解反応により発生したガスを処理し易く、そのまま大気中に放出することも可能である。また、再生用液 20r は、RF 電池 1 の電解液において、活物質の溶媒に用いられるベース電解液と同種の電解液であることが好ましい。例えば、本例のように、RF 電池 1 の電解液の溶媒が硫酸水溶液であれば、再生用液 20r も硫酸水溶液とすることが好適である。再生用液 20r が RF 電池 1 の電解液の溶媒と同種の硫酸水溶液であれば、隔膜 201 を通って RF 電池 1 の電解液に混入しても影響が小さい。

[0045] 本例では、図 1 に示すように、電解反応により発生したガスを排気するため、再生用液タンク 22 内のガスを外に排出するガス抜き管 221 が設けられている。ガス抜き管 221 には、ガス抜き弁 222 が設けられている。再生用液タンク 22 内のガス圧力が一定以上になると、ガス抜き弁 222 が開いて、開口部からガスが放出される。

[0046] 再生用セル 20 で電解液の再生を行うと、電解反応により再生用液 20r が減少する。本例では、減少した分を補給する補給タンク 23 を備える。具体的には、図 1 に示すように、補給タンク 23 が補給管 231 を介して再生用液タンク 22 に接続されており、補給タンク 23 から再生用液 20r の減少した分を再生用液タンク 22 に補給する。補給管 231 には、バルブ 232 が設けられており、バルブ 232 で補給量を調整できる。本例の場合、再生用液 20r が硫酸水溶液であり、電解反応によりガスが発生した場合、水が減少することになる。本例では、補給タンク 23 に水が貯留され、補給タンク 23 から再生用液タンク 22 に水を補給する。

[0047] (第 1 循環管路)

第 1 循環管路 24 は、電解液 (正極電解液 10p) を電池用配管 (正極電解液配管) 14 から第 1 セル 202 (第 1 電極 204) に循環供給する管路

である。第1循環管路24は、図1に示すように、電池用配管14から少なくとも一部の電解液を第1電極204に供給する第1供給管241と、第1電極204に供給された電解液を電池用配管14に排出する第1排出管242とを有する。第1循環管路24には、電解液を圧送するポンプが設けられていない。

[0048] 電池用配管14に接続される第1供給管241及び第1排出管242の各端部には、電池用配管14との接続を着脱自在にする供給側接続部261及び排出側接続部262が設けられている。本例では、図1に示すように、供給側接続部261及び排出側接続部262が、電池用配管14の排出配管142に設けられた第1分岐ポート161及び第2分岐ポート162の各接続口18に接続される。そのため、電池用配管14に対する第1供給管241及び第1排出管242の各接続箇所は、電池用配管14における電池用セル10の下流側、即ち排出配管142に位置し、第1排出管242の接続箇所は第1供給管241の接続箇所よりも下流側に位置する。これにより、電池用配管14（排出配管142）に流通する電解液が第1分岐ポート161から第1供給管241に送られ、第1排出管242から排出された電解液が第2分岐ポート162から電池用配管14（排出配管142）に戻される。

[0049] 第1供給管241及び第1排出管242の各端部は、電池用配管14（第1分岐ポート161及び第2分岐ポート162）と供給側接続部261及び排出側接続部262により着脱自在に接続される。したがって、RF電池1に対して再生装置2が取り付け取り外し可能である。供給側接続部261及び排出側接続部262には、公知のフランジアダプタなどを使用できる。本例では、図1に示すように、供給側接続部261及び排出側接続部262と、第1分岐ポート161及び第2分岐ポート162の各接続口18との間にホースなどの接続管28が連結されている。供給側接続部261及び排出側接続部262が、接続管28を介して各接続口18に接続されている。

[0050] 供給側接続部261及び排出側接続部262には、バルブ27が設けられている。RF電池1に再生装置2が取り付けられていない状態、即ち第1分

岐ポート 1 6 1 及び第 2 分岐ポート 1 6 2 に供給側接続部 2 6 1 及び排出側接続部 2 6 2 が接続されていない状態では、バルブ 2 7 が閉じられている。第 1 分岐ポート 1 6 1 及び第 2 分岐ポート 1 6 2 の各接続口 1 8 に供給側接続部 2 6 1 及び排出側接続部 2 6 2 が接続された状態でバルブ 1 9 及びバルブ 2 7 を開くと、第 1 分岐ポート 1 6 1 と第 1 供給管 2 4 1 とが連通し、第 2 分岐ポート 1 6 2 と第 1 排出管 2 4 2 とが連通した状態になる。

[0051] (第 2 循環管路)

第 2 循環管路 2 5 は、再生用液 2 0 r を再生用液タンク 2 2 から第 2 セル 2 0 3 (第 2 電極 2 0 5) に循環供給する管路である。第 2 循環管路 2 5 は、図 1 に示すように、再生用液 2 0 r を再生用液タンク 2 2 から第 2 電極 2 0 5 に送る第 2 供給管 2 5 1 と、第 2 電極 2 0 5 に供給された再生用液 2 0 r を再生用液タンク 2 2 に戻す第 2 排出管 2 5 2 とを有する。第 2 供給管 2 5 1 には、再生用液 2 0 r を圧送するポンプ 2 5 p が設けられている。

[0052] 本例では、正極電解液 1 0 p が正極電解液配管 1 4 の排出配管 1 4 2 から再生用セル 2 0 の第 1 セル 2 0 2 (第 1 電極 2 0 4) に第 1 循環管路 2 4 を介して循環供給される。また、再生用液 2 0 r が再生用液タンク 2 2 から再生用セル 2 0 の第 2 セル 2 0 3 (第 2 電極 2 0 5) に第 2 循環管路 2 5 を介して循環供給される。本例の場合、第 1 循環管路 2 4 の第 1 供給管 2 4 1 が第 1 セル 2 0 2 の下部に接続され、正極電解液 1 0 p が第 1 電極 2 0 4 の下方から供給される。他方、第 1 循環管路 2 4 の第 1 排出管 2 4 2 が第 1 セル 2 0 2 の上部に接続され、第 1 電極 2 0 4 に供給された正極電解液 1 0 p が第 1 電極 2 0 4 の上方から排出される。また、第 2 循環管路 2 5 の第 2 供給管 2 5 1 が第 2 セル 2 0 3 の下部に接続され、再生用液 2 0 r が第 2 電極 2 0 5 の下方から供給される。他方、第 2 循環管路 2 5 の第 2 排出管 2 5 2 が第 2 セル 2 0 3 の上部に接続され、第 2 電極 2 0 5 に供給された再生用液 2 0 r が第 2 電極 2 0 5 の上方から排出される。したがって、本例では、再生用セル 2 0 において、第 1 セル 2 0 2 内に流れる正極電解液 1 0 p の流通方向と、第 2 セル 2 0 3 内に流れる再生用液 2 0 r の流通方向とが一致する。

第1電極204及び第2電極205に供給される正極電解液10p及び再生用液20rの流通方向が同じである場合、それぞれの液を安定して循環させることができる。第1セル202と第2セル203との間での局所的な圧力差が小さくなるからである。各電極204、205に供給されるそれぞれの液の流通方向は異なってもよい。例えば、第1供給管241を第1セル202の上部に接続して正極電解液10pを第1電極204の上方から供給し、第1排出管242を第1セル202の下部に接続して正極電解液10pを第1電極204の下方から排出するようにしてもよい。

[0053] (コンテナ)

図1に例示する再生装置2は、再生用セル20と、電源装置21と、再生用液タンク22と、第1循環管路24（第1供給管241及び第1排出管242）と、第2循環管路25などの構成部材を収納するコンテナ30を備える。本例では、図1に示すように、補給タンク23もコンテナ30に収納されている。供給側接続部261及び排出側接続部262はコンテナ30の外側に配置されている。そのため、供給側接続部261及び排出側接続部262の電池用配管14（第1分岐ポート161及び第2分岐ポート162）への接続が容易になる。また、ガス抜き管221の開口部はコンテナ30の外側に設けられており、再生用液タンク22内のガスがコンテナ30の外に放出される。

[0054] コンテナ30には、再生装置2の構成部材が一括して収納され、再生装置2が組み立てられた状態で収納されている。再生装置2がコンテナ30に収納されていることで、再生装置2の搬送が容易であり、再生装置2の設置作業も容易である。

[0055] コンテナ30は、代表的には、一般貨物の輸送等に利用されるドライコンテナが挙げられる。コンテナ30のサイズは、再生装置2の大きさなどに応じて適宜選択すればよい。コンテナ30には、例えば、ISO規格（例、ISO 1496-1:2013等）に準拠する国際海上貨物用コンテナ、具体的には、20フィートコンテナ、40フィートコンテナ、45フィートコ

ンテナ、20フィートハイキューブコンテナ、40フィートハイキューブコンテナ、45フィートハイキューブコンテナなどが利用できる。

[0056] 次に、実施形態1の再生装置2を用いたRF電池用再生電解液の製造方法について説明する。この製造方法は、再生装置2を用いてRF電池1の電解液を再生して、RF電池用の再生された電解液（以下、「再生電解液」と呼ぶ場合がある）を製造する。

[0057] 電解液の再生は、例えば、RF電池1のメンテナンス時に電解液（正極電解液10p及び負極電解液10n）中の活物質の価数を測定し、電解液全体の活物質の価数バランスが正常の範囲から外れている場合に実施する。本例の場合、電池用配管14、15に分岐ポート161、162、171、172が設けられている。バルブ19を開いて、各電池用配管14、15内の電解液を容易に抜き取ることができる。

[0058] 本例では、正極活物質に V^{5+}/V^{4+} 、負極活物質に V^{2+}/V^{3+} を用いており、活物質の価数バランスが3.4価以上3.6価以下の範囲を正常の範囲とする。RF電池1（電池用セル10）で充放電を繰り返し行い、副反応により負極電極105で水素（ H_2 ）が発生する場合は、正極電解液10pでは、酸化還元ペア（ V^{4+}/V^{3+} 又は V^{5+}/V^{2+} ）のうち、 V^{5+} が過剰となる。逆に言えば、正極電解液10p中の V^{4+} が不足する。この場合、活物質の価数バランスは、正極側にずれることになり、初期の3.5価から大きくなるように徐々にずれていく。一方、副反応により正極電極104で酸素（ O_2 ）が発生する場合は、正極電解液10pでは、 V^{4+} が過剰となり、 V^{5+} が不足する。この場合、活物質の価数バランスは、負極側にずれることになり、初期の3.5価から小さくなるように徐々にずれていく。

[0059] 電解液の再生を行う前の事前準備として、電解液の再生を実施する対象のRF電池1の設置場所に再生装置2をRF電池1の設置場所に搬送し、RF電池1に再生装置2を取り付ける。本例では、再生装置2がコンテナ30に収納されているため、再生装置2の搬送が容易であり、現地での再生装置2の設置作業も容易である。

[0060] R F 電池 1 に対する再生装置 2 の取り付けは、R F 電池 1 の電池用配管（正極電解液配管）1 4 に第 1 供給管 2 4 1 及び第 1 排出管 2 4 2 を接続することで行う。本例では、第 1 供給管 2 4 1 及び第 1 排出管 2 4 2 の供給側接続部 2 6 1 及び排出側接続部 2 6 2 を、接続管 2 8 を介して、電池用配管 1 4 の第 1 分岐ポート 1 6 1 及び第 2 分岐ポート 1 6 2 の各接続口 1 8 にそれぞれ接続する。これにより、R F 電池 1 に再生装置 2 が取り付けられる。供給側接続部 2 6 1 及び排出側接続部 2 6 2 と、第 1 分岐ポート 1 6 1 及び第 2 分岐ポート 1 6 2 の各接続口 1 8 とを接続管 2 8 を介して接続した後、バルブ 1 9 及びバルブ 2 7 を開く。

[0061] 事前準備が完了した後、電解液の再生を行う。再生電解液の製造方法は、次の電解液の再生工程を備える。

[0062] （再生工程）

再生工程は、再生装置 2 の第 1 供給管 2 4 1 及び第 1 排出管 2 4 2 を R F 電池 1 の電池用配管 1 4 に接続した状態において、再生装置 2（再生用セル 2 0）で電解液中の活物質の価数を調整する工程である。具体的には、第 1 電極 2 0 4 と第 2 電極 2 0 5 との間に電流を通電しながら、電解液（正極電解液 1 0 p）を電池用配管 1 4 から第 1 電極 2 0 4 に循環供給すると共に、再生用液 2 0 r を再生用液タンク 2 2 から第 2 電極 2 0 5 に循環供給する。第 1 電極 2 0 4 と第 2 電極 2 0 5 との間に通電する電流は、電解反応が起こる範囲で設定すればよい。

[0063] 〈活物質の価数バランスが正極側にずれている場合〉

活物質（V イオン）の価数バランスが正極側にずれている場合（例えば、価数バランスが 3. 6 超の場合）の再生工程を説明する。この場合、上述したように、正極電解液 1 0 p では、 V^{5+} が過剰となり、 V^{4+} が不足する状態であり、電池容量が低下する。

[0064] このような状態において、正極電解液 1 0 p を電池用配管 1 4 から第 1 電極 2 0 4 に循環供給すると共に、再生用液 2 0 r を再生用液タンク 2 2 から第 2 電極 2 0 5 に循環供給する。そして、電源装置 2 1 により第 1 電極 2 0

4と第2電極205との間に電流を通電（電圧を印加）し、第1電極204を負極とし、第2電極205を正極とする（図1参照）。

[0065] 再生用セル20での電解反応は次のようになる。電池用配管14から第1供給管241を介して第1電極204に供給された正極電解液10pは、負極の第1電極204で $[V^{5+} + e^{-} \rightarrow V^{4+}]$ の反応が生じ、正極電解液10p中の V^{5+} が V^{4+} に変えられる。その後、正極電解液10pは第1排出管242を介して電池用配管14に戻される。これにより、活物質の価数バランスを正常の範囲となるように、正極電解液10p中の活物質（ V^{5+}/V^{4+} ）の価数を調整することで、電解液を再生し、再生電解液を製造する。

[0066] 一方、再生用液タンク22から第2供給管251を介して第2電極205に供給された再生用液20rは、正極の第2電極205で $[2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^{+} + 4e^{-}]$ の反応が生じ、酸素（ O_2 ）が発生する。その後、酸素ガスを含む再生用液20rは第2排出管252を介して再生用液タンク22に戻される。酸素ガスは、ガス抜き管221を通して再生用液タンク22外に排出される。

[0067] 〈活物質の価数バランスが負極側にずれている場合〉

活物質（Vイオン）の価数バランスが負極側にずれている場合（例えば、価数バランスが3.4未満の場合）の再生工程を説明する。この場合、上述したように、正極電解液10pでは、 V^{4+} が過剰となり、 V^{5+} が不足する状態であり、電池容量が低下する。

[0068] この場合では、電源装置21の+端子と-端子を切り替えて、第1電極204を正極とし、第2電極205を負極とする。

[0069] 再生用セル20での電解反応は次のようになる。電池用配管14から第1供給管241を介して第1電極204に供給された正極電解液10pは、正極の第1電極204で $[V^{4+} \rightarrow V^{5+} + e^{-}]$ の反応が生じ、正極電解液10p中の V^{4+} が V^{5+} に変えられる。その後、正極電解液10pは第1排出管242を介して電池用配管14に戻される。これにより、活物質の価数バランスを正常の範囲となるように、正極電解液10p中の活物質（ V^{5+}/V^{4+} ）の

価数を調整することで、電解液を再生し、再生電解液を製造する。

[0070] 一方、再生用液タンク 22 から第 2 供給管 251 を介して第 2 電極 205 に供給された再生用液 20r は、負極の第 2 電極 205 で $[2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2]$ の反応が生じ、水素 (H_2) が発生する。その後、水素ガスを含む再生用液 20r は第 2 排出管 252 を介して再生用液タンク 22 に戻される。水素ガスは、ガス抜き管 221 を通して再生用液タンク 22 外に排出される。

[0071] [実施形態 2]

図 3 を参照して、実施形態 2 に係る再生装置 2 及び R F 電池 1 を説明する。実施形態 2 では、R F 電池 1 の電池用配管（負極電解液配管）15 に再生装置 2 の第 1 循環管路 24（第 1 供給管 241 及び第 1 排出管 242）が接続される点が、図 1 を参照して説明した実施形態 1 と主に相違する。以下では、実施形態 1 との相違点を中心に説明し、同様の事項については説明を省略する。

[0072] 本例では、図 3 に示すように、第 1 供給管 241 及び第 1 排出管 242 の供給側接続部 261 及び排出側接続部 262 が、負極電解液配管 15 の排出配管 152 に設けられた第 1 分岐ポート 171 及び第 2 分岐ポート 172 の各接続口 18 に接続される。これにより、負極電解液配管 15（排出配管 152）に流通する負極電解液 10n が第 1 分岐ポート 171 から第 1 供給管 241 に送られ、第 1 排出管 242 から排出された負極電解液 10n が第 2 分岐ポート 172 から負極電解液配管 15（排出配管 152）に戻される。そのため、負極電解液 10n が負極電解液配管 15 の排出配管 152 から再生用セル 20 の第 1 セル 202（第 1 電極 204）に第 1 循環管路 24 を介して循環供給される。

[0073] 次に、実施形態 2 の再生装置 2 を用いた R F 電池用再生電解液の製造方法について説明する。実施形態 2 では、再生工程において、負極電解液 10n を負極電解液配管 15 から第 1 電極 204 に循環供給し、負極電解液 10n 中の活物質 ($\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$) の価数を調整する点の実施形態 1 と異なる。

[0074] R F 電池 1（電池用セル 10）で充放電を繰り返し行い、副反応により負

極電極 105 で水素 (H_2) が発生する場合は、負極電解液 10n では、酸化還元ペア (V^{4+}/V^{3+} 又は V^{5+}/V^{2+}) のうち、 V^{3+} が過剰となる。逆に言えば、負極電解液 10n 中の V^{2+} が不足する。負極電解液 10n 中の負極活物質が、侵入した酸素によって酸化 [$V^{2+} + e^- \rightarrow V^{3+}$] された場合も同じである。この場合、活物質の価数バランスは、正極側にずれることになり、初期の 3.5 価から大きくなるように徐々にずれていく。一方、副反応により正極電極 104 で酸素 (O_2) が発生する場合は、負極電解液 10n では、 V^{2+} が過剰となり、 V^{3+} が不足する。この場合、活物質の価数バランスは、負極側にずれることになり、初期の 3.5 価から小さくなるように徐々にずれていく。以下、実施形態 2 での再生工程について説明する。

[0075] 〈活物質の価数バランスが正極側にずれている場合〉

活物質 (V イオン) の価数バランスが正極側にずれている場合 (例えば、価数バランスが 3.6 超の場合) の再生工程を説明する。この場合、上述したように、負極電解液 10n では、 V^{3+} が過剰となり、 V^{2+} が不足する状態であり、電池容量が低下する。

[0076] このような状態において、負極電解液 10n を負極電解液配管 15 から第 1 電極 204 に循環供給すると共に、再生用液 20r を再生用液タンク 22 から第 2 電極 205 に循環供給する。そして、電源装置 21 により第 1 電極 204 と第 2 電極 205 との間に電流を通電 (電圧を印加) し、第 1 電極 204 を負極とし、第 2 電極 205 を正極とする (図 3 参照)。

[0077] 再生用セル 20 での電解反応は次のようになる。負極電解液配管 15 から第 1 供給管 241 を介して第 1 電極 204 に供給された負極電解液 10n は、負極の第 1 電極 204 で [$V^{3+} + e^- \rightarrow V^{2+}$] の反応が生じ、負極電解液 10n 中の V^{3+} が V^{2+} に変えられる。その後、負極電解液 10n は第 1 排出管 242 を介して負極電解液配管 15 に戻される。これにより、活物質の価数バランスを正常の範囲となるように、負極電解液 10n 中の活物質 (V^{2+}/V^{3+}) の価数を調整することで、電解液を再生し、再生電解液を製造する。

[0078] 一方、再生用液タンク 22 から第 2 供給管 251 を介して第 2 電極 205

に供給された再生用液 20 r は、正極の第 2 電極 205 で $[2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-]$ の反応が生じ、酸素 (O_2) が発生する。その後、酸素ガスを含む再生用液 20 r は第 2 排出管 252 を介して再生用液タンク 22 に戻される。酸素ガスは、ガス抜き管 221 を通して再生用液タンク 22 外に排出される。

[0079] <活物質の価数バランスが負極側にずれている場合>

活物質 (V イオン) の価数バランスが負極側にずれている場合 (例えば、価数バランスが 3.4 未満の場合) の再生工程を説明する。この場合、上述したように、負極電解液 10 n では、 V^{2+} が過剰となり、 V^{3+} が不足する状態であり、電池容量が低下する。

[0080] この場合では、電源装置 21 の + 端子と - 端子を切り替えて、第 1 電極 204 を正極とし、第 2 電極 205 を負極とする。

[0081] 再生用セル 20 での電解反応は次のようになる。負極電解液配管 15 から第 1 供給管 241 を介して第 1 電極 204 に供給された負極電解液 10 n は、正極の第 1 電極 204 で $[\text{V}^{2+} \rightarrow \text{V}^{3+} + \text{e}^-]$ の反応が生じ、負極電解液 10 n 中の V^{2+} が V^{3+} に変えられる。その後、負極電解液 10 n は第 1 排出管 242 を介して負極電解液配管 15 に戻される。これにより、活物質の価数バランスを正常の範囲となるように、負極電解液 10 n 中の活物質 ($\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$) の価数を調整することで、電解液を再生し、再生電解液を製造する。

[0082] 一方、再生用液タンク 22 から第 2 供給管 251 を介して第 2 電極 205 に供給された再生用液 20 r は、負極の第 2 電極 205 で $[2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2]$ の反応が生じ、水素 (H_2) が発生する。その後、水素ガスを含む再生用液 20 r は第 2 排出管 252 を介して再生用液タンク 22 に戻される。水素ガスは、ガス抜き管 221 を通して再生用液タンク 22 外に排出される。

[0083] {実施形態の効果}

上述した実施形態 1、2 の再生装置 2 及び RF 電池 1 は、次の効果を奏する。

[0084] RF 電池 1 に対して再生装置 2 が取り付け取り外し可能であるため、電解

液の再生を行う際にＲＦ電池１に取り付けることができ、電解液の再生を行わない場合はＲＦ電池１から取り外すことができる。再生装置２は、例えばＲＦ電池１のメンテナンス時など一時的に取り付けられるため、ＲＦ電池１に常時取り付けておく必要がなく、ＲＦ電池１のコストの増加を招くことがない。

[0085] ＲＦ電池１の電池用配管１４（又は１５）に再生装置２の第１供給管２４１及び第１排出管２４２が接続されるため、ポンプ１４ｐ（又は１５ｐ）を利用して、電池用配管１４（又は１５）から電解液を第１電極２０４に循環供給することができる。そのため、電解液タンク１２（又は１３）に第１供給管２４１及び第１排出管２４２を接続する場合に比べ、ポンプ数を削減できるだけでなく、ＲＦ電池１を運転しながら、再生装置２で電解液を再生する際のポンプによる消費エネルギーを低減できる場合がある。

[0086] 電池用配管１４（又は１５）に対する第１供給管２４１の接続箇所が電池用セル１０の下流側に位置する場合、電池用セル１０で充放電を行いながら、再生用セル２０で電解液の再生を行っても、電池用セル１０に供給される電解液の流量を維持できる。また、第１供給管２４１及び第１排出管２４２の各接続箇所が電池用セル１０の下流側に位置することによって、再生用セル２０で再生された電解液が電池用セル１０の充放電に影響を及ぼすことを回避できる。そのため、ＲＦ電池１の運転に支障をきたすことなく、ＲＦ電池１を運転しながら、電解液の再生を同時に行うことが可能である。

[0087] 更に、再生装置２の構成部材を収納するコンテナ３０を備えることで、再生装置２の搬送が容易であり、再生装置２の設置作業も容易である。また、供給側接続部２６１及び排出側接続部２６２がコンテナ３０の外側に配置されているため、電池用配管１４（又は１５）と第１供給管２４１及び第１排出管２４２との接続が容易である。

[0088] 上述した実施形態１、２のＲＦ電池用再生電解液の製造方法は、ＲＦ電池１の電池用配管１４（又は１５）に再生装置２の第１供給管２４１及び第１排出管２４２を接続して、ＲＦ電池１に再生装置２を一時的に取り付けた状

態で R F 電池 1 の電解液の再生を行う。再生装置 2 を用いて R F 電池 1 の電解液を再生することにより、R F 電池用の再生された電解液を製造できる。

符号の説明

- [0089] 1 レドックスフロー電池 (R F 電池)
- 1 0 電池用セル
- 1 0 1 隔膜 1 0 2 正極セル 1 0 3 負極セル
- 1 0 4 正極電極 1 0 5 負極電極
- 1 2 電解液タンク (正極電解液タンク)
- 1 3 電解液タンク (負極電解液タンク)
- 1 4 電池用配管 (正極電解液配管)
- 1 5 電池用配管 (負極電解液配管)
- 1 4 1、1 5 1 供給配管 1 4 2、1 5 2 排出配管
- 1 4 p、1 5 p ポンプ
- 1 6 1、1 7 1 第 1 分岐ポート 1 6 2、1 7 2 第 2 分岐ポート
- 1 8 接続口 1 9 バルブ
- 1 0 0 セルスタック
- 1 3 0 セルフレーム
- 1 3 1 双極板 1 3 2 枠体
- 1 3 3、1 3 4 給液マニホール ド 1 3 5、1 3 6 排液マニホール
- 1 3 3 s、1 3 4 s 給液スリット 1 3 5 s、1 3 6 s 排液スリット
- 2 0 0 サブスタック
- 2 1 0 給排板
- 2 2 0 エンドプレート 2 3 0 締付機構
- 2 レドックスフロー電池用電解液の再生装置
- 2 0 再生用セル
- 2 0 1 隔膜 2 0 2 第 1 セル 2 0 3 第 2 セル

204 第1電極 205 第2電極

21 電源装置

22 再生用液タンク

221 ガス抜き管 222 ガス抜き弁

23 補給タンク

231 補給管 232 バルブ

24 第1循環管路

241 第1供給管 242 第1排出管

25 第2循環管路

251 第2供給管 252 第2排出管

25p ポンプ

261 供給側接続部

262 排出側接続部

27 バルブ

28 接続管

30 コンテナ

10p 正極電解液

10n 負極電解液

20r 再生用液

請求の範囲

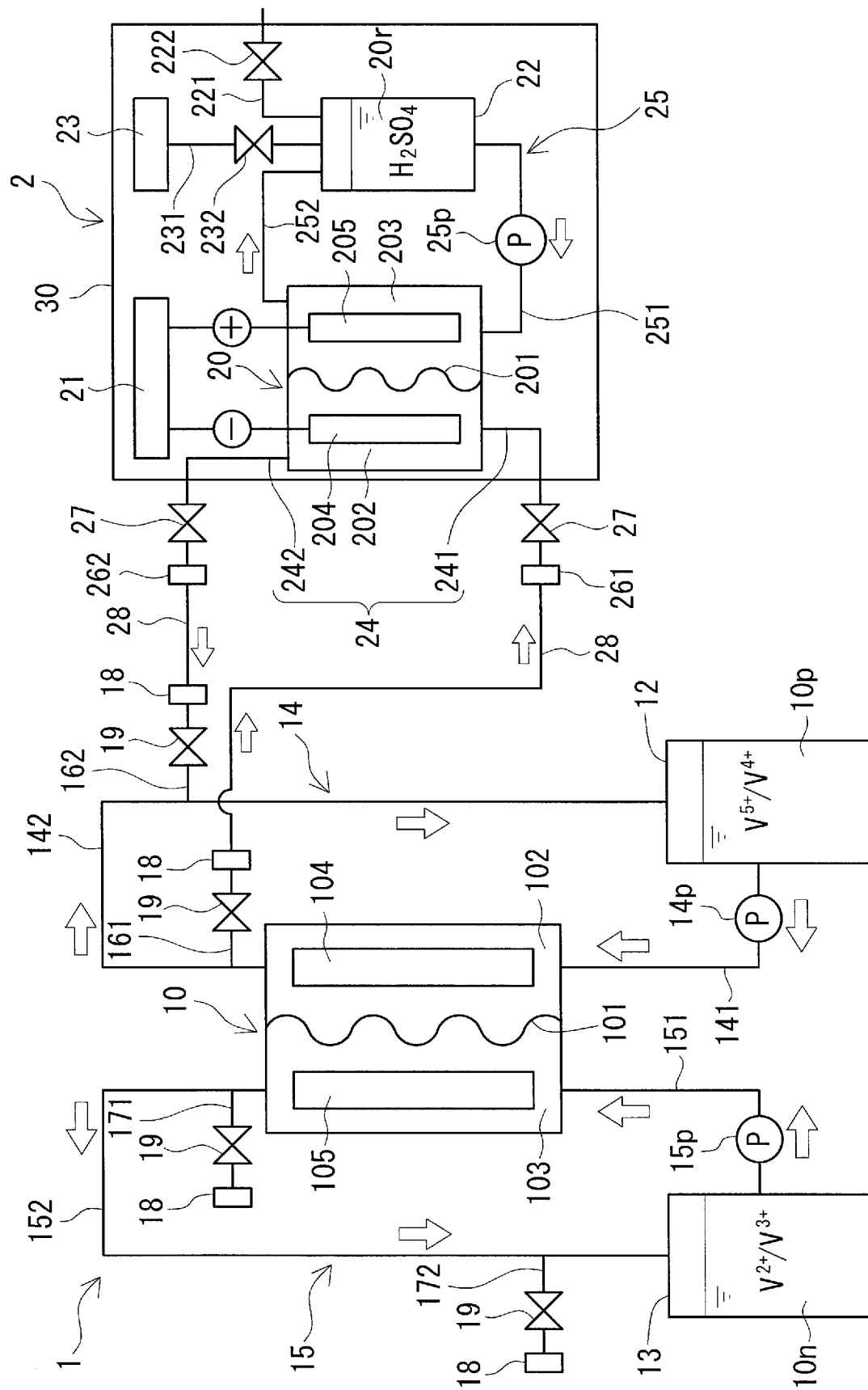
- [請求項1] 第1電極と、第2電極と、前記第1電極と前記第2電極との間に介在される隔膜とを有する再生用セルと、
- 前記第1電極と前記第2電極との間に電流を通電する電源装置と、
- レドックスフロー電池の電解液の再生に用いる再生用液を貯留する再生用液タンクと、
- 前記再生用液を前記再生用液タンクから前記第2電極に循環供給する第2循環管路と、
- 前記レドックスフロー電池に備える電解液タンクと電池用セルとの間で前記電解液を循環させる電池用配管から少なくとも一部の前記電解液を前記第1電極に供給する第1供給管と、
- 前記第1電極に供給された前記電解液を前記電池用配管に排出する第1排出管と、
- 前記第1供給管の端部と前記電池用配管との接続を着脱自在にする供給側接続部と、
- 前記第1排出管の端部と前記電池用配管との接続を着脱自在にする排出側接続部と、を備えるレドックスフロー電池用電解液の再生装置。
- [請求項2] 前記電池用配管に対する前記第1供給管の接続箇所が前記電池用配管における前記電池用セルの下流側に位置する請求項1に記載のレドックスフロー電池用電解液の再生装置。
- [請求項3] 前記再生用セルと、前記電源装置と、前記再生用液タンクと、前記第2循環管路と、前記第1供給管及び前記第1排出管を収納するコンテナを備え、
- 前記供給側接続部及び前記排出側接続部が前記コンテナの外側に配置されている請求項1又は請求項2に記載のレドックスフロー電池用電解液の再生装置。
- [請求項4] 請求項1から請求項3のいずれか1項に記載のレドックスフロー電

池用電解液の再生装置を備えるレドックスフロー電池。

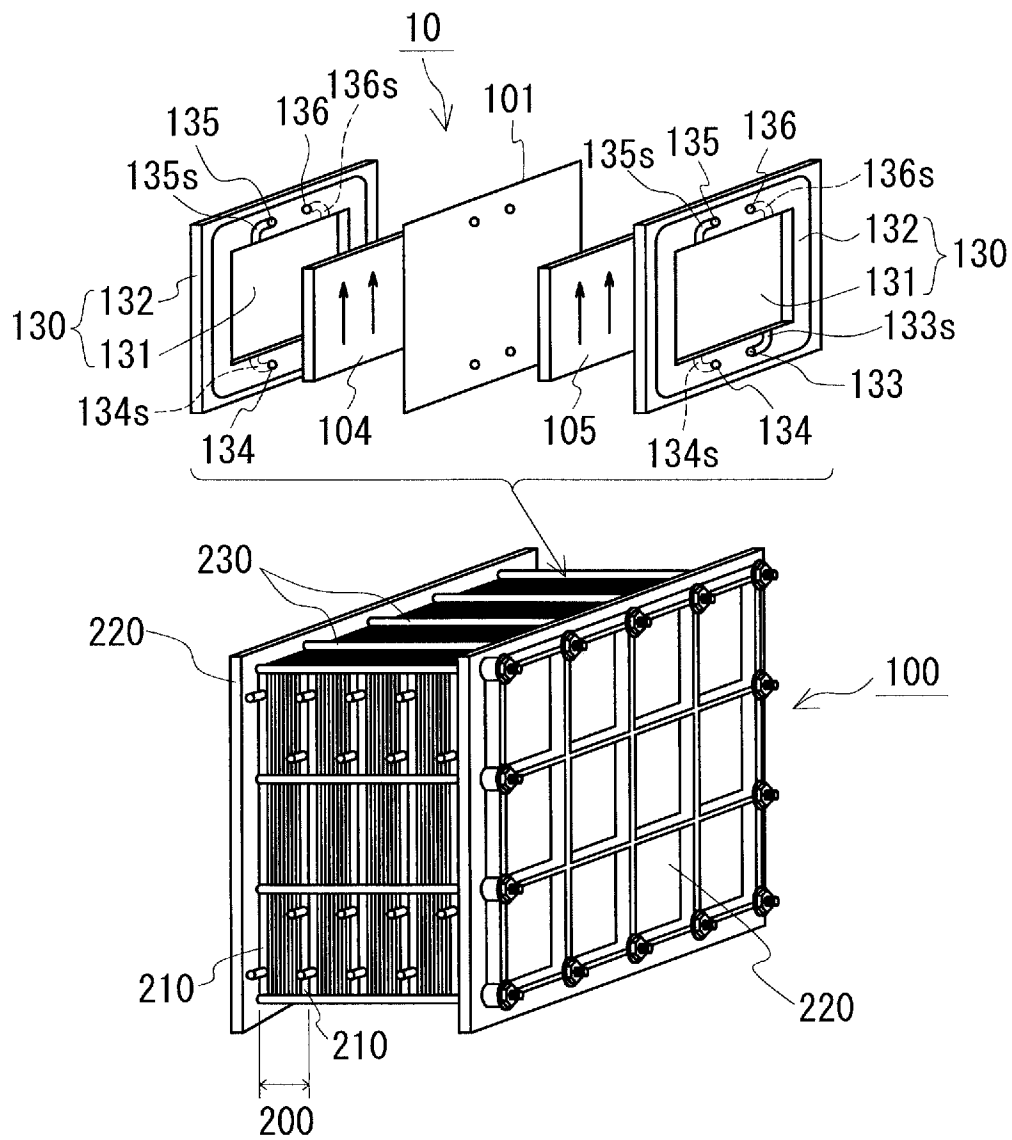
[請求項5] 請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載のレドックスフロー電池用電解液の再生装置の前記第 1 供給管及び前記第 1 排出管を前記レドックスフロー電池の電池用配管に接続した状態において、

前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に電流を通電しながら、前記電解液を前記電池用配管から前記第 1 電極に循環供給すると共に、前記再生用液を前記再生用液タンクから前記第 2 電極に循環供給することにより、前記電解液中の活物質の価数を調整する工程を備えるレドックスフロー電池用再生電解液の製造方法。

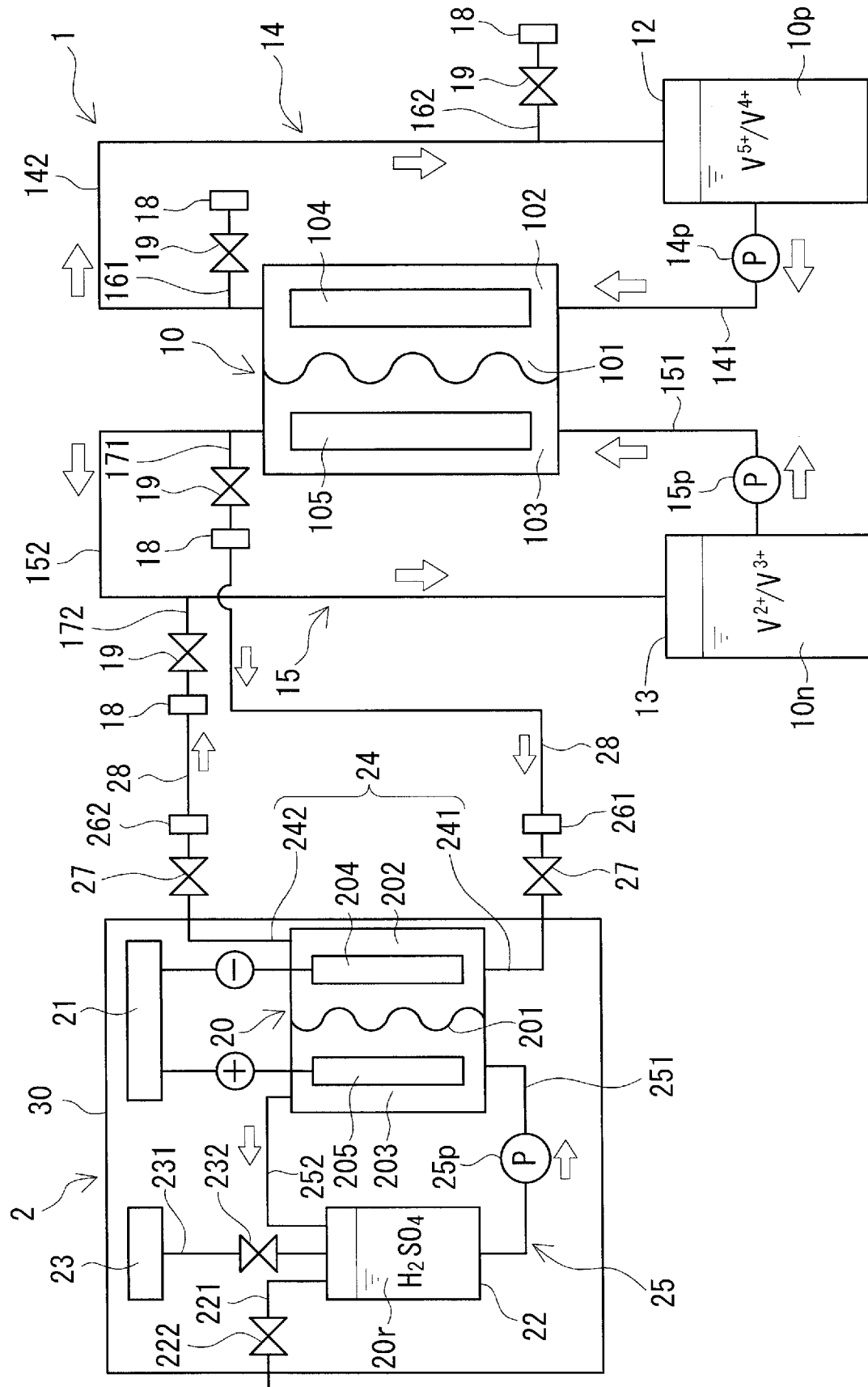
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/027572

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01M8/18 (2006.01) i, H01M8/008 (2016.01) i, H01M8/04 (2016.01) i, H01M8/2475 (2016.01) 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)

Int. Cl. H01M8/18, H01M8/008, H01M8/04, H01M8/2475

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

Japio-GPG/FX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 101619465 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 06 January 2010, page 12, line 11 to page 26, last line, fig. 3, 9 (Family: none)	1-5
Y	CN 105702997 A (SUZHOU JIURUN ENERGY TECH CO., LTD.) 22 June 2016, paragraphs [0040]-[0086], fig. 1, 2 (Family: none)	1-5
Y	JP 2002-289233 A (HITACHI ZOKEN CORP.) 04 October 2002, paragraphs [0021], [0025], [0026], [0033], fig. 1, 5 (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
24.08.2018

Date of mailing of the international search report
04.09.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/027572

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 2015-032356 A (FUJI HEAVY INDUSTRIES LTD.) 16 February 2015, paragraphs [0051], [0052], fig. 1, 2 (Family: none)	1-5
Y	WO 2016/168362 A1 (LOCKHEED MARTIN ADVANCED ENERGY STORAGE, LLC) 20 October 2016, paragraph [0051], fig. 3A-3D & US 2016/0308235 A1 & CN 107431223 A & KR 10-2017-0137139 A	2-5
Y	住友電工のエネルギーソリューション, 住友電気工業株式会社 [online], March 2018 [retrieved: 24 August 2018], pp. 1-18, Internet:<URL:http://www.sei.co.jp/products/redox/pdf/redox-flow-battery.pdf>, p. 1-18 (The Energy Solution by Sumitomo Electric Group. Sumitomo Electric Industries, Ltd.)	3-5

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, H01M8/008(2016.01)i, H01M8/04(2016.01)i, H01M8/2475(2016.01)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, H01M8/008, H01M8/04, H01M8/2475

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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）

Japio-GPG/FX

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
Y	CN 101619465 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2010.01.06, p. 12 第11行-p. 26最終行、図3、図9（ファミリーなし）	1-5
Y	CN 105702997 A (苏州久润能源科技有限公司) 2016.06.22, 段落 [0040] - [0086]、図1、図2（ファミリーなし）	1-5
Y	JP 2002-289233 A (日立造船株式会社) 2002.10.04, 段落 [0021]、 [0025]、[0026]、[0033]、[図1]、[図5]（ファミリーなし）	1-5

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

24.08.2018

国際調査報告の発送日

04.09.2018

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）

山内 達人

4 X

3348

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 2015-032356 A (富士重工業株式会社) 2015.02.16, 段落 [0051]、 [0052]、[図 1]、[図 2] (ファミリーなし)	1-5
Y	WO 2016/168362 A1 (LOCKHEED MARTIN ADVANCED ENERGY STORAGE, LLC) 2016.10.20, 段落 [0051]、図 3A-3D & US 2016/0308235 A1 & CN 107431223 A & KR 10-2017-0137139 A	2-5
Y	住友電工のエネルギーソリューション, 住友電気工業株式会社 [オ ンライン], 2018.03 [検索日 2018.08.24], インターネッ ト:<URL:http://www.sei.co.jp/products/redox/pdf/redox-flow-b attery.pdf>, p. 1-18	3-5