

(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2021-39827

(P2021-39827A)

(43) 公開日 令和3年3月11日(2021.3.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 8/18 (2006.01)	HO 1 M 8/18	5 H 1 2 6
HO 1 M 8/02 (2016.01)	HO 1 M 8/02	5 H 1 2 7
HO 1 M 8/2455 (2016.01)	HO 1 M 8/2455	
HO 1 M 8/04 (2016.01)	HO 1 M 8/04 J	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2019-158508 (P2019-158508)	(71) 出願人	000004260
(22) 出願日	令和1年8月30日 (2019.8.30)		株式会社デンソー
			愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
		(71) 出願人	899000068
			学校法人早稲田大学
			東京都新宿区戸塚町1丁目104番地
		(74) 代理人	110001472
			特許業務法人かいせい特許事務所
		(72) 発明者	北川 寛
			愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
			社デンソー内
		(72) 発明者	中村 健二
			愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
			社デンソー内

最終頁に続く

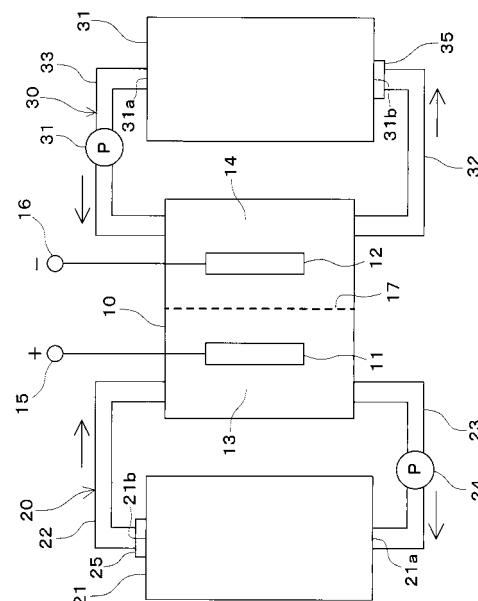
(54) 【発明の名称】 レドックスフロー電池システム

(57) 【要約】

【課題】正極側と負極側のメディエータの混合を防ぎつつ、高出力化を図ることが可能なレドックスフロー電池システムを提供する。

【解決手段】レドックスフロー電池システムは、レドックスフロー型の電池セル10と、第1循環機構20と、第2循環機構30とを備える。電池セルは、正極11を収容する正極室13と、負極12を収容する負極室14と、前記正極室と前記負極室を仕切るセパレータ17とを有している。第1循環機構は、正極室に電解液を循環させる。第2循環機構は、負極室に電解液を循環させる。電解液は、活物質とメディエータとを含んでいる。セパレータは、多孔質体である。メディエータの直径がセパレータの細孔分布d50よりも大きくなっている。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

正極（１１）を収容する正極室（１３）と、負極（１２）を収容する負極室（１４）と、前記正極室と前記負極室を仕切るセパレータ（１７）と、を有するレドックスフロー型の電池セル（１０）と、

前記正極室に電解液を循環させる第１循環機構（２０）と、

前記負極室に電解液を循環させる第２循環機構（３０）と、

を備え、

前記電解液は、活物質とメディエータとを含んでおり、

前記セパレータは、多孔質体であり、

前記メディエータの直径が前記セパレータの細孔分布 d_{50} よりも大きいレドックスフロー電池システム。

10

【請求項 2】

前記循環機構は、前記電解液を貯蔵するタンク（２１、３１）と、前記タンクの流出部（２１ｂ、３１ｂ）に設けられた活物質分離部（２４、３４）とを有し、

前記活物質は、前記電解液中で固体であるとともに前記タンクの内部に存在しており、

前記活物質分離部は、前記タンクからの前記活物質の流出を制限し、前記タンクからの前記メディエータの流出を制限しない請求項 1 に記載のレドックスフロー電池システム。

【請求項 3】

前記メディエータは、可逆に酸化還元反応を起こすことが可能な官能基であるレドックス置換基を有するポリマ化合物である請求項 1 または 2 つに記載のレドックスフロー電池システム。

20

【請求項 4】

前記ポリマ化合物は、前記レドックス置換基が懸架されたマクロモノマを主鎖に重合したボトルブラシ構造を有する請求項 3 に記載のレドックスフロー電池システム。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、レドックスフロー電池システムに関する。

【背景技術】

30

【0002】

従来、レドックスフロー電池セルと、活物質を含む電解液が貯蔵された電解液タンクとを備え、電解液を電池セルに循環供給するレドックスフロー電池システムが知られている。特許文献 1 には、レドックスフロー電池システムにおいて、正極側および負極側の電解液にメディエータを溶解させること、電池セルの正極側と負極側を分離するセパレータとして多孔膜や電解質を用いることが開示されている。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0003】**

【特許文献 1】特開 2019 - 3933 号公報

40

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

しかしながら、セパレータとして多孔質膜を用いる場合には、正極側のメディエータと負極側のメディエータが混合し、電池セルの故障や劣化を招くことになる。また、セパレータとして電解質膜を用いる場合には、メディエータの混合を防げるものの、固体電解質はイオン伝導速度が遅く、高出力化が難しい。さらに固体電解質は高コストである。

【0005】

本発明は上記点に鑑み、正極側と負極側のメディエータの混合を防ぎつつ、高出力化を図ることが可能なレドックスフロー電池システムを提供することを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的を達成するため、請求項１に記載のレドックスフロー電池システムは、レドックスフロー型の電池セル（１０）と、第１循環機構（２０）と、第２循環機構（３０）とを備える。電池セルは、正極（１１）を収容する正極室（１３）と、負極（１２）を収容する負極室（１４）と、正極室と負極室を仕切るセパレータ（１７）とを有する。第１循環機構は、正極室に電解液を循環させる。第２循環機構は、負極室に電解液を循環させる。記電解液は、活物質とメディエータとを含んでいる。セパレータは、多孔質体である。メディエータの直径がセパレータの細孔分布 d_{50} よりも大きくなっている。

【0007】

本発明によれば、メディエータの直径がセパレータの細孔分布 d_{50} よりも大きくなっていることで、セパレータとして多孔質膜を用いた場合であっても、正極メディエータと負極メディエータが混ざり合うことを抑制できる。

【0008】

また、セパレータとして多孔質膜を用いることで、電解質膜を用いる場合よりもイオン伝導度を高くすることができる。これにより、レドックスフロー電池システムの出力密度を高くすることができる。

【0009】

なお、上記各構成要素の括弧内の符号は、後述する実施形態に記載の具体的手段との対応関係を示すものである。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図１】本発明の実施形態に係るレドックスフロー電池システムの概念図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の一実施形態について図面を用いて説明する。本実施形態のレドックスフロー電池システムは、車両等の移動体に搭載して移動体用として用いてもよく、あるいは定置用として用いてもよい。図１に示すように、レドックスフロー電池システムは、電池セル１０、第１循環機構２０、第２循環機構３０を備えている。

【0012】

電池セル１０は、レドックスフロー型の充電池であり、電解液を循環させることで酸化還元反応を進行させ、充電と放電を行う。電池セル１０は、正極１１を収容する正極室１３と、負極１２を収容する負極室１４を備えている。正極室１３および負極室１４は、それぞれ電池セル１０の外部から供給される電解液が循環可能となっている。正極室１３に供給される電解液と正極電解液とし、負極室１４に供給される電解液と負極電解液とする。

【0013】

正極１１および負極１２としては、例えばカーボンフェルト、カーボンペーパー、カーボンナノチューブシート、多孔質金属など比表面積が大きい電子伝導体を用いることができる。正極１１には、正極端子１５が接続されている。負極１２には、負極端子１６が接続されている。正極端子１５および負極端子１６は、図示しない充放電装置に接続されている。充放電装置は、電池セル１０の充電時には正極１１と負極１２に電圧を印加し、電池セル１０の放電時には正極１１と負極１２から電力を取り出す。

【0014】

電池セル１０の内部には、正極室１３と負極室１４を仕切るセパレータ１７が設けられている。セパレータ１７は、正極室１３と負極室１４を分離している。セパレータ１７は、膜状の多孔質体である。セパレータ１７は、正極室１３と負極室１４とを繋ぐ多数の細孔を有している。

【0015】

セパレータ１７としては、ＰＰ微多孔膜、ＰＥ微多孔膜、不織布セパレータなどの多孔

10

20

30

40

50

質膜を用いることができる。PP微多孔膜としては、例えば旭化成株式会社の商品名「CELGARD」を用いることができる。PE微多孔膜としては、例えば旭化成株式会社の商品名「ハイポア」を用いることができる。

【0016】

第1循環機構20は、電池セル10の正極室13に電解液を循環させる。第1循環機構20は、正極側タンク21、正極側配管22、正極側ポンプ23、正極側フィルタ24を備えている。正極側タンク21は、正極電解液を貯蔵している。正極側タンク21は、本発明のタンクに相当している。

【0017】

正極側タンク21は、電解液を内部に流入させる流入部21aと、電解液を内部から流出させる流出部21bを備えている。正極側タンク21の正極電解液は、正極側配管22を介して電池セル10の正極室13に循環する。

10

【0018】

正極側ポンプ23は、正極側配管22に設けられており、正極電解液を送り出す。正極側フィルタ24は、正極側タンク21の流出部21bに設けられている。正極側タンク21の正極電解液には活物質が含まれており、正極側フィルタ24は正極側タンク21からの活物質の流出を制限する。正極側フィルタ24は、本発明の活物質分離部に相当している。

【0019】

第2循環機構30は、電池セル10の負極室14に電解液を循環させる。第2循環機構30は、負極側タンク31、負極側配管32、負極側ポンプ33、負極側透過抑制部34を備えている。負極側タンク31は、負極電解液を貯蔵している。負極側タンク31は、本発明のタンクに相当している。

20

【0020】

負極側タンク31は、電解液を内部に流入させる流入部31aと、電解液を内部から流出させる流出部31bを備えている。負極側タンク31の負極電解液は、負極側配管32を介して電池セル10の負極室14に循環する。

【0021】

負極側ポンプ33は、負極側配管32に設けられており、負極電解液を送り出す。負極側フィルタ34は、負極側タンク31の流出部31bに設けられている。負極側タンク31の負極電解液には活物質が含まれており、負極側フィルタ34は負極側タンク31からの活物質の流出を制限する。負極側フィルタ34は、本発明の活物質分離部に相当している。

30

【0022】

ここで、正極電解液および負極電解液について説明する。正極電解液と負極電解液は同じ種類の電解液を用いている。

【0023】

電解液の溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジグリム、トリグリム、テトラグリムを用いることができる。

40

【0024】

電解液の電解質としては、例えば六フッ化リン酸塩(PF₆塩)ホウ酸塩(BF₄塩)、ビストリフルオロメタンスルホニルイミド(TFSI塩)などキャリアイオンを含む塩を用いることができる。キャリアイオンは、例えばLi⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺など電荷を有するイオンを用いることができる。本実施形態では、キャリアイオンとしてLi⁺を用いている。

【0025】

正極電解液および負極電解液には、それぞれ活物質が含まれている。活物質は、キャリアイオンを吸蔵及び放出可能な物質である。活物質は、電解液中で固体となっている。活物質は、粉末状やペレット状とすることができる。本実施形態では、活物質として電位変

50

化によりLiを吸蔵放出可能な物質を用いている。

【0026】

正極電解液には、正極活物質が含まれている。正極活物質としては、例えば LiFePO_4 (LFP)、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ などを用いることができる。

【0027】

負極電解液には、負極活物質が含まれている。負極活物質としては、例えば $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)、Sb、Sn、Si、グラファイト、 TiO_2 などを用いることができる。

【0028】

正極活物質は正極側タンク21の内部に存在し、負極活物質は負極側タンク31の内部に存在している。上述したように、正極側フィルタ24によって、正極側タンク21からの正極活物質の流出が制限される。このため、正極活物質は電池セル10の正極室13に供給されない。同様に、負極側フィルタ34によって、負極側タンク31からの負極活物質の流出が制限される。このため、負極活物質は電池セル10の負極室14に供給されない。

【0029】

電解液には、レドックス活性を有するメディエータが含まれている。メディエータは、電子の仲介を行なう酸化還元媒体であり、自身の酸化還元反応によって他の反応を仲介するレドックスメディエータである。本実施形態のメディエータは、電解液に溶解している溶解粒子あるいは電解液に分散している分散粒子として構成されている。正極電解液に含まれるメディエータは、正極側フィルタ24を通過可能となっている。負極電解液に含まれるメディエータは、負極側フィルタ34を通過可能となっている。

【0030】

本実施形態のメディエータは、可逆に酸化還元反応を起こすことが可能な官能基であるレドックス置換基を有するポリマ化合物である。レドックス置換基として、例えばニトロキシラジカル、キノン誘導体、メタロセン誘導体、カルバゾール誘導体、アントラセン誘導体、ジアゾール系化合物、フェナジン誘導体、ジスルフィド、アリール誘導体などを例示できる。

【0031】

正極電解液には正極メディエータが含まれており、負極電解液には負極メディエータが含まれている。正極メディエータと負極メディエータにはそれぞれ、電池セル10の充電時に用いられる充電用メディエータと電池セル10の放電時に用いられる放電用メディエータとがある。

【0032】

正極メディエータ（充電用および放電用）、負極メディエータ（充電用および放電用）は、それぞれ本質的な違いはなく、活物質との電位の大小関係で決まる。正極活物質、負極活物質、正極メディエータ、負極メディエータの平衡電位は、負極メディエータ（充電用）＜負極活物質＜負極メディエータ（放電用）＜正極メディエータ（放電用）＜正極活物質＜正極メディエータ（充電用）の関係を有している。

【0033】

充電用メディエータと放電用メディエータは、異なる種類のメディエータを用いてもよい。あるいは、2つの平衡電位を有する1種類のメディエータを充電用メディエータおよび放電用メディエータとして兼用させてもよい。

【0034】

本実施形態では、メディエータとして、レドックス置換基が懸架されたマクロモノマを主鎖に重合したボトルブラシ構造のポリマ化合物を用いている。ボトルブラシ構造のポリマ化合物は、高密度に分岐鎖が導入された櫛形ポリマであり、活性部位であるレドックス置換基が連続して並んでいる。ボトルブラシ構造のポリマ化合物は電解液に分散しやすく、直鎖状のポリマ化合物に比べて電解液の粘度を低下させることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 5 】

以下に 2 種類の正極メディエータと、3 種類の負極メディエータの例を示す。

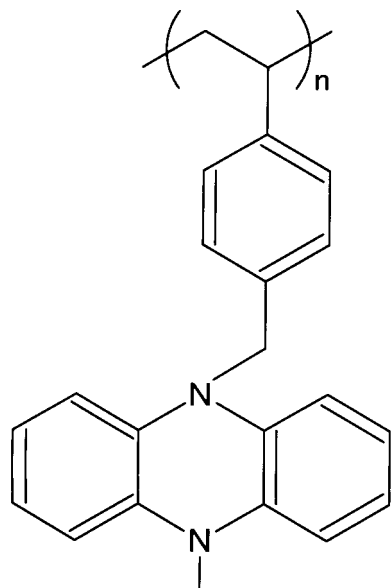
【 0 0 3 6 】

第 1 正極メディエータは、以下の化学式 (1) に示す $\text{Poly} [4 - \{ 5 - (5 , 1 0 - \text{dihydro} - 1 0 - \text{methylphenazine}) \text{methyl} \} \text{styrene}]$ である。第 1 正極メディエータは、3.75V と 3.1V の平衡電位を有しており、充電用メディエータと放電用メディエータを兼用できる。なお、平衡電位は、Li 金属の溶解 / 析出電位 (vs . Li^+ / Li) を基準としている。

【 0 0 3 7 】

【 化 1 】

10



20

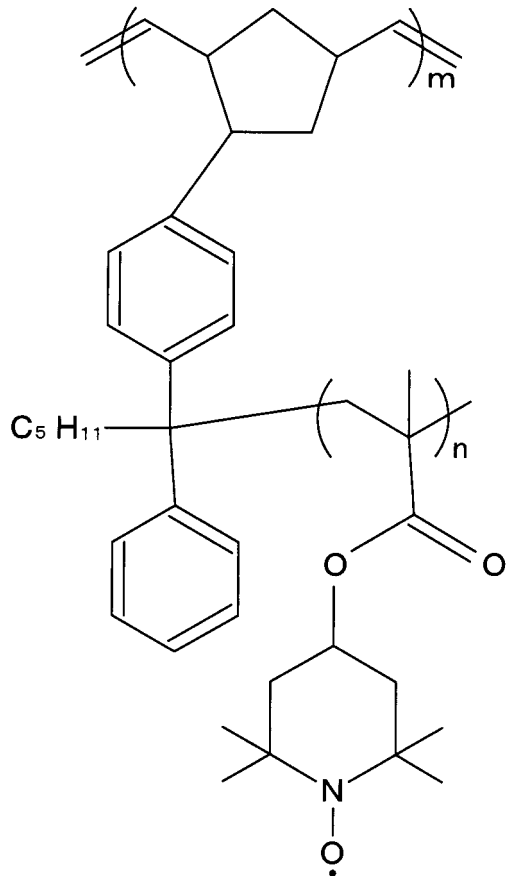
(1)

第 2 正極メディエータは、以下の化学式 (2) に示す $\text{Poly} (\text{norbornene}) - g - \text{poly} (4 - \text{methacryloyloxy} - 2 , 2 , 6 , 6 - \text{tetramethylpiperidin} - 1 - \text{oxy})$ (PNB - g - PTMA) である。

30

【 0 0 3 8 】

【化 2】



10

20

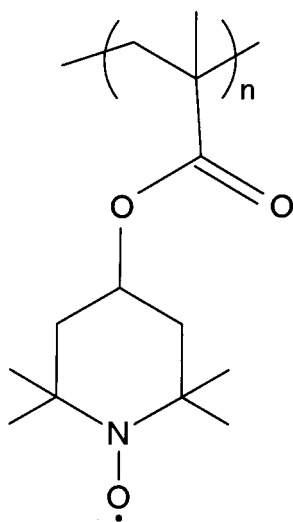
(2)

化学式(2)で示したPNB-g-PTMAのうち、以下に示すpoly(4-methacryloyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl)の部分が放電用に用いられる。

30

【0039】

【化 3】



40

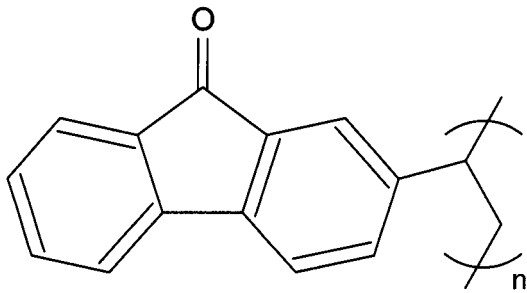
第1負極メディエータは、以下の化学式(3)に示すPoly(2-vinyl-9H-fluoren-9-one)である。第1負極メディエータの平衡電位は1.9Vで

50

ある。

【 0 0 4 0 】

【 化 4 】



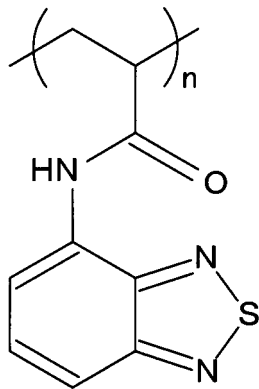
(3)

10

第 2 負極メディエータは、以下の化学式 (4) に示す Poly (2 , 1 , 3 - benzothiadiazole - substituted acrylamide) である。

【 0 0 4 1 】

【 化 5 】



(4)

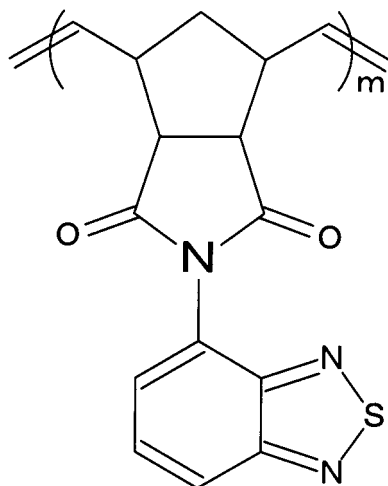
20

30

第 3 負極メディエータは、以下の化学式 (5) に示す poly (2 - (benzo [c] [1 , 2 , 5] thiadiazol - 4 - yl) - 3 a , 4 , 7 , 7 a - tetrahydro - 1 H - 4 , 7 - methanoisoindole - 1 , 3 (2 H) - dione) である。

【 0 0 4 2 】

【化 6】



(5)

10

本実施形態では、正極活物質として LiFePO_4 (平衡電位 3.45 V) を用い、負極活物質として TiO_2 (平衡電位 1.8 V) を用いている。この場合、正極メディエータとして第 1 正極メディエータ、負極メディエータとして第 1 負極メディエータおよび第 3 負極メディエータを好適に用いることができる。

20

【0043】

ここで、メディエータの直径とセパレータ 17 の細孔径との関係について説明する。メディエータの直径は、セパレータ 17 の細孔径よりも大きくなっている。このため、正極メディエータおよび負極メディエータは、セパレータ 17 の通過を制限される。本実施形態では、メディエータの直径を 90 nm 程度、セパレータ 17 の細孔径を 20 nm 程度としている。

【0044】

本実施形態では、セパレータ 17 の細孔径として細孔分布 d50 を用いている。つまり、メディエータの直径がセパレータの細孔分布 d50 よりも大きくなっている。

30

【0045】

細孔分布は、細孔の径と体積の関係を示している。セパレータ 17 の細孔分布は、例えば BET 法などの等温吸着線測定から求める方法や SEM 画像などの顕微鏡画像を直接観察して求める方法がある。細孔分布 d50 は、細孔分布において細孔径が小さい方の細孔から体積を積分していき、全細孔体積の 50% になったときの細孔径を意味している。つまり、細孔分布 d50 は、細孔分布の中央値に対応する細孔径を意味している。

【0046】

メディエータが分散粒子である場合には、メディエータの直径は粒子直径である。一方、メディエータが電解液に溶解している溶存ポリマである場合には、メディエータの直径は流体力学半径から求めることができる。流体力学半径は、極限粘度数と分子量を用いて表現される。極限粘度数は、無限大の溶媒中に 1 個の高分子を溶解した際の粘度増加量である。極限粘度数は、粘度の増加率と高分子の質量濃度をプロットし、質量濃度を 0 に補外した値を用いる。

40

【0047】

極限粘度数を []、ポリマの分子量を M 、アボガドロ数を N_A とすると、流体力学半径 R_H は以下の数式で表現される。

【0048】

【数 1】

$$R_H = \left(\frac{[\eta] M}{2.5 N_A} \right)^{1/3}$$

セパレータ 17 は、正極メディエータおよび負極メディエータの通過を制限する。また、セパレータ 17 は、正極室 13 および負極室 14 の間でのキャリアイオンの移動を許容する。

【0049】

以上説明した本実施形態によれば、メディエータを用いるレドックスフロー電池システムにおいて、メディエータとしてポリマ化合物を用い、メディエータの直径をセパレータ 17 の細孔径より大きくしている。これにより、セパレータ 17 として多孔質膜を用いた場合であっても、正極メディエータと負極メディエータが混ざり合うことを抑制できる。

【0050】

また、セパレータ 17 として多孔質膜を用いることで、電解質膜を用いる場合よりもイオン伝導度を高くすることができる。これにより、レドックスフロー電池システムの出力密度を高くすることができる。このことは、搭載スペースが限定される移動体にレドックスフロー電池システムを用いる場合に特に有効である。

【0051】

また、メディエータを用いないレドックスフロー電池システムでは、電解液の濃度がエネルギー密度に比例する。このため、出力を高めるためには電解液の濃度を高くする必要があり、結果として電解液の粘度が高くなる。一方、本実施形態のようなメディエータを用いるレドックスフロー電池システムでは、エネルギー密度を決める要素の大部分は活物質の量であり、電解液の濃度が低くてもエネルギー密度を高くすることができる。このため、本実施形態のレドックスフロー電池システムでは、電解液の粘度を低下させることができる。さらに、本実施形態でメディエータとして用いているボトルブラシ構造のポリマ化合物は電解液に分散しやすいため、電解液の粘度を低下させることができる。

【0052】

また、電解液の粘度低下によって、拡散抵抗が低減するためセル抵抗を低下させることができ、さらに活物質とメディエータの反応性を向上させることができる。

【0053】

また、電解液の粘度低下によって、圧力損失を低減させることができる。これにより、ポンプ 23、33 の消費動力を低減することができる。

【0054】

また、メディエータを用いるレドックスフロー電池システムでは、メディエータと活物質がタンク 21、31 内で接触することによりエネルギーの受け渡しが行われる。メディエータとして低分子を用いた場合は、活物質と触れている分子のみが反応し、反応速度が低い。これに対し、本実施形態でメディエータとして用いているポリマ化合物は、レドックス反応が可能な活性部位が高密度に濃縮されている。このため、ポリマ化合物全体で同時に反応することで、反応速度を向上させることができる。

【0055】

また、本実施形態では、メディエータとしてボトルブラシ構造のポリマ化合物を用いている。ボトルブラシ構造のポリマ化合物は、活性部位が連続して並んでおり、連鎖反応が起こりやすい。このため、反応速度を高速化することができる。

【0056】

(他の実施形態)

本発明は上述の実施形態に限定されることなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内で、以下のように種々変形可能である。また、上記各実施形態に開示された手段は、実施可能な範囲で適宜組み合わせてもよい。

【0057】

10

20

30

40

50

例えば、上記実施形態では、メディエータとして有機ポリマ化合物を用いたが、これに限らず、メディエータとして金属有機構造体（MOF）やレドックス体を吸蔵したカーボンナノチューブ等を用いてもよい。

【0058】

また、上記実施形態では、電池セル10の正極11および負極12の両方を電解液を循環供給するフロー電池として構成したが、これに限らず、電池セル10の正極11および負極12のいずれか一方のみをフロー電池としてもよい。この場合、他方の電極はリチウムイオン電池のような構成とすればよい。

【符号の説明】

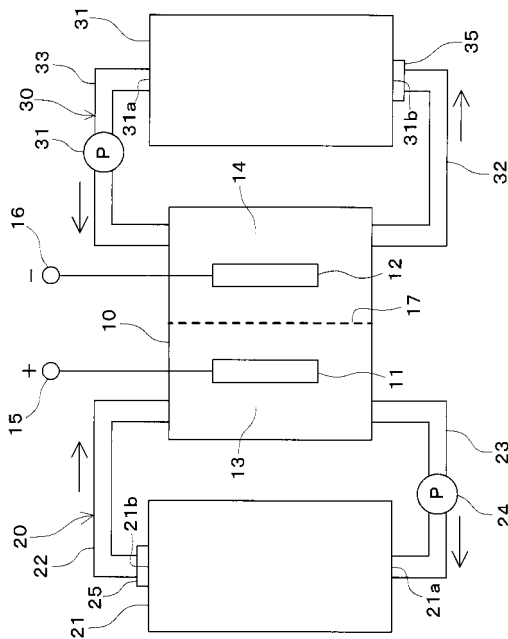
【0059】

- 10 電池セル
- 11 正極
- 12 負極
- 13 正極室
- 14 負極室
- 17 セパレータ
- 20 第1循環機構
- 21 正極側タンク（タンク）
- 24 正極側フィルタ（活物質分離部）
- 30 第2循環機構
- 31 負極側タンク（タンク）
- 34 負極側フィルタ（活物質分離部）

10

20

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 世登 裕明
愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内
- (72)発明者 中島 敦士
愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内
- (72)発明者 小柳津 研一
東京都新宿区戸塚町 1 丁目 1 0 4 番地 学校法人早稲田大学内
- (72)発明者 畠山 勲
東京都新宿区戸塚町 1 丁目 1 0 4 番地 学校法人早稲田大学内
- (72)発明者 菅井 陽太
東京都新宿区戸塚町 1 丁目 1 0 4 番地 学校法人早稲田大学内

F ターム(参考) 5H126 AA03 AA24 BB10 GG18 JJ01 RR01
5H127 AA10 AB04 AC05 AC07 BA01 BA17 BA28 BA57 BB03 BB07
BB13 BB37