(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
2016 年 10 月 6 日(06.10.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/158019 A1

(51) 国際特許分類:
*H01M 10/36* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/053823

(22) 国際出願日: 2016 年 2 月 9 日(09.02.2016)

(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:
特願 2015-066276 2015 年 3 月 27 日(27.03.2015) JP

(71) 出願人: ブラザー工業株式会社 (BROTHER KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4678561 愛知県名古屋市瑞穂区苗代町１５番１号 Aichi (JP).

(72) 発明者: 吉田 茂樹(YOSHIDA, Shigeki); 〒4678561 愛知県名古屋市瑞穂区苗代町１５番１号 ブラザー工業株式会社内 Aichi (JP). 丹野 則彦(TANNO, Norihiko); 〒4678561 愛知県名古屋市瑞穂区苗代町１５番１号 ブラザー工業株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 河野 英仁, 外(KOHNO, Hideto et al.); 〒5400035 大阪府大阪市中央区釣鐘町二丁目４番３号 河野特許事務所 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, 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).

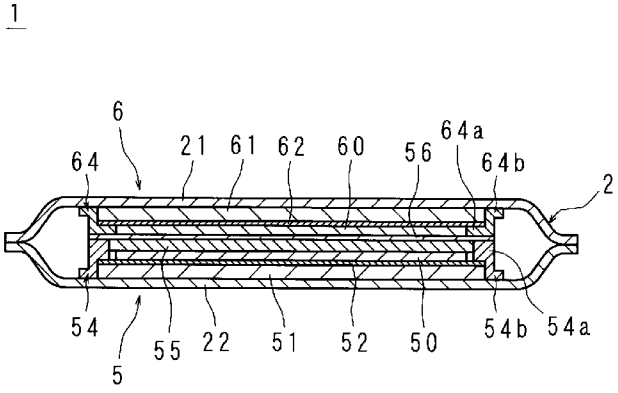
添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: VANADIUM SOLID-SALT BATTERY

(54) 発明の名称 : バナジウム固体塩電池

[図2]




(57) **Abstract**: Provided is a vanadium solid-salt battery which is not increased in the resistance with respect to ion transfer of an ion exchange membrane even if the ion exchange membrane is reduced in the thickness, and which exhibits good charge/discharge performance. This vanadium solid-salt battery 1 is provided with: an electrode unit 5 which is obtained by providing a conductor 51 with an electrode 50 that contains an active material containing vanadium ions or vanadium-containing ions, with a coating film 52 being interposed therebetween, and which constitutes a negative electrode; and an electrode unit 6 which is obtained by providing a conductor 61 with an electrode 60 that contains an active material containing vanadium ions or vanadium-containing ions, with a coating film 62 being interposed therebetween, and which constitutes a positive electrode. The surface of the electrode 50 of the electrode unit 5 is provided with a water holding film 55, and the surface of the water holding film 55 is provided with an ion exchange membrane 56. The electrode 50 and the electrode 60 face each other with the ion exchange membrane 56 being interposed therebetween.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/158019 A1

イオン交換膜を薄型化した場合に、イオン交換膜のイオン移動に関する抵抗値が増加することがなく、良好な充放電性能を有するバナジウム固体塩電池を提供する。　バナジウム固体塩電池１は、バナジウムイオン、又はバナジウムを含むイオンを含有する活物質を含む電極５０を、被覆膜５２を介し導電体５１に設けてなり、負極を構成する電極ユニット５と、バナジウムイオン、又はバナジウムを含むイオンを含有する活物質を含む電極６０を、被覆膜６２を介し導電体６１に設けてなり、正極を構成する電極ユニット６とを備える。電極ユニット５の電極５０の表面には保水膜５５が設けられ、保水膜５５の表面にはイオン交換膜５６が設けられており、イオン交換膜５６を挟んで、電極５０と電極６０とが対向する。

# 明　細　書

## 発明の名称 ： バナジウム固体塩電池

## 技術分野

[0001] 本発明は、活物質として、バナジウムイオン又はバナジウムを含むイオンを含有し、活物質による酸化還元反応を利用して充放電を行うバナジウム固体塩電池に関する。

## 背景技術

[0002] 電池は、デジタル家電製品、電気自動車、ハイブリッド自動車及び太陽光発電設備等に広く用いられている。この電池として、リチウムイオン二次電池、バナジウム固体塩電池（特許文献１）等が挙げられる。バナジウム固体塩電池は、活物質による酸化還元反応を利用して充放電を行う。活物質としては、バナジウムイオン又はバナジウムを含むイオンが用いられる。

[0003] バナジウム固体塩電池は、活物質及び酸性の電解液を有する電極と、電極に対向する銅等の導電体とを備える電極ユニットを、極性が異なる電極がイオン交換膜を介して対向する状態で複数並設し、外装袋に収容することにより構成される。このバナジウム固体塩電池は、さらに、ケースに収容されることもある。

[0004] このタイプのバナジウム固体塩電池においては、エネルギー密度向上の観点から、複数の電極ユニットを外装袋に収容するため、外装袋内の電池の構成部材の薄型化が求められている。特に、従来の前記イオン交換膜の厚みは例えば１５０μｍと厚く、イオン交換膜のさらなる薄型化が望まれている。

しかし、イオン交換膜を薄型化した場合、イオン交換膜に含まれる水分の絶対量が減少する。そのため、使用時に充放電反応に伴う電極中のイオン濃度の変化によりイオン交換膜と電極との間で浸透圧が発生する際にイオン交換膜中の水分が失われ、水素イオンを含むイオンの透過性が悪化し、イオン交換膜のイオン移動に関する抵抗値が増加する虞があった。抵抗値が増加した場合、バナジウム固体塩電池の充放電性能が低下する。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１４－２３５８３３号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、斯かる事情に鑑みてなされたものであり、イオン交換膜を薄型化した場合に、イオン交換膜のイオン移動に関する抵抗値が増加することがなく、良好な充放電性能を有するバナジウム固体塩電池を提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0007] 本発明に係るバナジウム固体塩電池は、集電体と、正極活物質を含む正極電極とを含む正極であり、前記正極活物質が、酸化還元反応によって、５価及び４価の間で酸化数が変化するバナジウムイオン、又は５価及び４価の間で酸化数が変化するバナジウムを含むイオンを含有するバナジウム固体塩を含む、前記正極と、集電体と、負極活物質を含む負電電極とを含む負極であり、前記負極活物質が、酸化還元反応によって、２価及び３価の間で酸化数が変化するバナジウムイオン、又は２価及び３価の間で酸化数が変化するバナジウムを含むイオンを含有するバナジウム固体塩を含む、前記負極と、水素イオンを通過させ、前記正極電極と前記負極電極との間に設けられたイオン交換膜と、前記イオン交換膜と、前記正極電極又は前記負極電極との間に設けられた保水膜とを備えることを特徴とする。

## 発明の効果

[0008] 本発明によれば、イオン交換膜と、正極電極又は負極電極との間に保水膜を有するので、イオン交換膜に水分が供給され、イオン交換膜の厚みを薄くした場合に、イオン交換膜のイオン移動に関する抵抗値が増加することが抑制される。

従って、本発明のバナジウム固体塩電池は良好な充放電性能を有し、高い

電池容量を有する。

## 図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の実施の形態１に係るバナジウム固体塩電池１を示す模式的平面図である。

[図2]図１のII－II線模式的断面図である。

[図3]本発明の実施の形態２に係るバナジウム固体塩電池１１を示す模式的断面図である。

[図4]保水膜中のバナジウム濃度を変えた場合の、バナジウム濃度と放電容量との関係を示すグラフである。

[図5]保水膜中の硫黄濃度を変えた場合の、硫黄濃度と放電容量との関係を示すグラフである。

[図6]保水膜の厚みを変えた場合の、厚みと容量との関係を示すグラフである。

## 発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明をその実施の形態を示す図面に基づいて詳述する。

実施の形態１.

図１及び図２に示すように、バナジウム固体塩電池１は、外装袋２と、外装袋２の周縁部の一部から突出した正極端子３及び負極端子４と、負極を構成する電極ユニット５と、正極を構成する電極ユニット６とを備える。正極端子３，負極端子４は、基端部側がシール材３０，４０に覆われた状態で、外装袋２の周縁部の一部から突出している。このバナジウム固体塩電池１単体、又は該バナジウム固体塩電池１と他のバナジウム固体塩電池とを組み合わせてケース（不図示）に収容してもよい。

[0011] 電極ユニット５は、負極電極である電極５０、導電体５１、被覆膜５２、シーラント５４、保水膜５５、及びイオン交換膜５６を備える。

導電体５１は角型平板状をなし、前記外装袋２の、図２における下側の半体２２の上面に配されており、導電体５１の上面は被覆膜５２により覆われている。被覆膜５２の上面の周縁部の内側には、活物質及び電解液を有する

角型平板状の電極５０が設けられている。電極５０上には、電極５０より平面面積が大きい保水膜５５が設けられており、保水膜５５上には、保水膜５５より平面面積が大きいイオン交換膜５６が設けられている。シーラント５４は縁部を有する枠状（以下、「額縁状」と称する場合もある。）をなし、前記周縁部及び半体２２に接着され、半体２２及び被覆部５２とにより導電体５１を封止する。

[0012] 以下、電極ユニット５の各部、及び外装袋２の半体２２について詳述する。

半体２２は電解液非透過性である。半体２２は、合成樹脂層及び金属層を含有するラミネートシートからなるのが好ましい。

合成樹脂層の材料としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ナイロン６，ナイロン６６等のポリアミド等が挙げられる。合成樹脂層の厚みは、５～２００μｍであるのが好ましい。この場合、電池は、良好な気密性を有する。

金属層の材料としては、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、銅合金、鉄、ステンレス、チタン、チタン合金等が挙げられる。金属層の厚みは、５～１００μｍであるのが好ましい。この場合、金属層にピンホール等を発生させることなく、良好な遮水性を保持することができる。

半体２２の厚みは特に限定されないが、１５～２５０μｍであるのが好ましい。厚みが１５～２５０μｍである場合、十分な強度を有するとともに、電池がコンパクトになる。

[0013] 導電体５１の平面面積は半体２２の平面面積より小さい。

導電体５１は、銅、アルミニウム、ニッケル等の金属箔からなるのが好ましい。厚みは、５～１００μｍであるのが好ましい。厚みが１００μｍ以下である場合、電池は、軽量かつ小型化される。

導電体５１は、周縁部の一部から突出したタブ（不図示）を有し、タブの先端部は負極端子４に接続されている。

[0014] 被覆膜５２は、導電体５１の上面に黒鉛でコーティングすることにより形

成されており、導電性かつ電解液非透過性を有する。

被覆膜５２の厚みは１～１００μｍであるのが好ましい。この場合、電極５０と導電体５１との電気伝導性が低下することがなく、電池の内部抵抗を小さくすることができる。

なお、導電体５１は黒鉛でコーティングしてなる被覆膜５２で覆う場合に限定されるものではない。導電体５１の被覆材が導電性かつ電解液非透過性であればよく、導電性フィルム、シート状の導電性ゴム、グラファイトシート等で覆うことができる。例えば導電性の接着シートを介して、グラファイトシートを導電体５１の一面に配する構成としてもよい。また、電解液が酸性又はアルカリ性ではなく、導電体５１が腐食等される虞がない場合は、保護層５２を備えていなくてもよい。

本実施の形態において、「導電体５１（又は６１）及び被覆膜５２（又は６２）」、又は「導電体５１（又は６１）単体」が集電体を意味する。

[0015] 電極５０は、上述したように被覆膜５２の上面の周縁部の内側に、即ち被覆膜５２の上面の周縁部以外の部分に設けられている。

電極５０は、被覆膜５２に、酸化還元反応によって、２価及び３価の間で酸化数が変化するバナジウムイオン、又は２価及び３価の間で酸化数が変化するバナジウムを含むイオンを含有するバナジウム固体塩を負極活物質として含有する固体状の化合物を含む析出物を担持させてなる。

[0016] 電極５０は、酸化還元反応によって、２価及び３価の間で酸化数が変化するバナジウムイオンを含むことが好ましい。２価及び３価の間で酸化数が変化するバナジウムイオンとしては、$V^{2+}$（II）、$V^{3+}$（III ）が例示される。

負極用の活物質であるバナジウム化合物としては、硫酸バナジウム（II）（$VSO_4 \cdot nH_2O$）、硫酸バナジウム（III ）（$V_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$）が挙げられる。これらの混合物が用いられ得る。ｎは、０又は１～１０の整数を示す。

[0017] バナジウム化合物を含む溶液、半固体状物、又は固体状物を、被覆膜５２に塗布又は含侵させた後、乾燥させることで、被覆膜５２に析出物が担持さ

れる。半固体状物としては、バナジウム化合物に硫酸水溶液を加えたスラリー状物や、バナジウム化合物にシリカ等を加えたゲル状物等が挙げられる。具体的には活物質、バインダー、及び炭素を含む半固体状物であるスラリーを、被覆膜５２に塗布、乾燥して、電極５０を形成する例が挙げられる。

なお、炭素フェルト等の炭素材に、バナジウム化合物を含む溶液、半固体状物、又は固体状物を塗布又は含侵させ、乾燥させることにより、活物質を含有する固体状の化合物を含む析出物を担持させた炭素材を得、該炭素材を被覆膜５２上に設けることにしてもよい。

[0018] 電極５０に含まれる電解液は、硫酸水溶液であるのが好ましい。硫酸水溶液として、例えば硫酸の濃度が９０質量％未満の硫酸を用いることができる。電解液は、電池のＳＯＣを０～１００％まで取り得るのに過不足のない量である。電解液の量は、例えばバナジウム化合物１００ｇに対して、２Ｍ（ｍｏｌ／Ｌ）の硫酸７０ｍＬである。

[0019] 電極５０上に設けられる保水膜５５は電解液透過性である。保水膜５５は多孔質材料からなるのが好ましい。この場合、保水性が良好である。

保水膜５５として、具体的には、多孔質ガラスセパレータ、多孔質ＰＴＦＥセパレータ、及びカーボンペーパー等が挙げられる。

[0020] 保水膜５５の厚みは５０μｍ以上１３５μｍ以下であることが好ましい。保水膜５５の厚みが５０μｍ以上１３５μｍ以下である場合、イオン交換膜５６を薄型化したときに、イオン交換膜５６の水分低下に伴う抵抗増加を抑制することができ、充放電性能が良好である。そして、イオン交換膜５６と保水膜５５との合計厚みの増加を抑制して、バナジウム固体塩電池１の薄型化を図ることができる。厚みの下限は、より好ましくは５５μｍ、さらに好ましくは６５μｍ、特に好ましくは７５μｍである。

[0021] 保水膜５５には水、又は水溶液を含浸させる。水溶液にはバナジウム、又は硫黄を含むことができる。特にバナジウムを含む水溶液を含浸させる場合、バナジウム固体塩電池１の理論的な容量を増加させることができる。

保水膜５５の保水量の一例として、保水膜５５の大きさが２７μｍ×２７

μｍ×５５μｍであるときに、１００μｌ以上である場合が挙げられる。

[0022] 保水膜５５中のバナジウム元素濃度は５mol ／Ｌ以下であることが好ましい。この場合、バナジウム固体塩電池１の充放電性能が良好である。保水膜５５中のバナジウム元素濃度は４．８mol ／Ｌ以下であることがより好ましく、４．５mol ／Ｌ以下であることがさらに好ましい。この場合、バナジウム固体塩電池１の充放電性能が良好である。

[0023] 保水膜５５中の硫黄元素濃度は８mol ／Ｌ以下であることが好ましい。この場合、バナジウム固体塩電池１の充放電性能が良好であり、出力容量及び入力容量が良好である。保水膜５５中の硫黄元素濃度は７．８mol ／Ｌ以下であることがより好ましく、７．５mol ／Ｌ以下であることがさらに好ましい。

[0024] シーラント５４は上述したように額縁状をなし、角筒状の枠本体の上端部に、内側に張り出した内側縁部５４ａを備え、枠本体の下端部に、外側に張り出した外側縁部５４ｂを備える。即ち、シーラント５４は平面視で、内側縁部５４ａ（電極５０の外側部分）の外側に、外側縁部５４ｂが位置するように構成されている。

[0025] シーラント５４の内側縁部５４ａは被覆膜５２の上面の周縁部に接着されており、内側縁部５４ａの内側面の上部は、保水膜５５の側面に接着されている。

外側縁部５４ｂは半体２２の導電体５１側の面の、導電体５１の外側に接着されている。これにより、導電体５１及び被覆膜５２は、半体２２とシーラント５４とに挟着されている。即ち、半体２２、被覆膜５２、及びシーラント５４により、導電体５１は封止された状態で、導電体５１は半体２２に固定されている。なお、導電体５１の側面はシーラント５４に接着されていてもよく、接着されていなくてもよい。

[0026] シーラント５４の材料としては、例えばポリプロピレン又はポリエチレン等が挙げられる。ポロプロピレン又はポリエチレン等を用いることにより、熱溶着で容易に導電体５１を封止することが可能となる。

[0027] イオン交換膜５６は保水膜５５を覆い、シーラント５４の内側縁部５４ａの上面に接着されている。

イオン交換膜５６は水素イオン（プロトン）又は硫酸イオンを通過させることができる。

本実施の形態に係るバナジウム固体塩電池１は保水膜５５を有し、イオン交換膜５６に水分を供給することができ、イオン交換膜５６の厚みを薄くしても、イオン交換膜５６のイオン移動に関する抵抗の増加を抑制することができるので、従来のイオン交換膜の厚みは略１５０μｍであったところ、例えば１０μｍ、２０μｍにすることができる。

[0028] 電極ユニット６は電極ユニット５と同様の構成を有し、正極電極である電極６０、導電体６１、被覆膜６２、及びシーラント６４を備える。導電体６１は角型平板状をなし、外装袋１の半体２１の図２における下面に配されており、導電体６１の下面は被覆膜６２により覆われている。被覆膜６２の下面の周縁部の内側には、活物質及び電解液を有する角型平板状の電極６０が設けられている。シーラント６４は額縁状をなし、角筒状の枠本体の下端部に、内側に張り出した内側縁部６４ａを備え、枠本体の上端部に、外側に張り出した外側縁部６４ｂを備える。内側縁部６４ａは前記周縁部に接着され、外側縁部６４ｂは半体２１に接着され、シーラント６４は半体２１及び被覆部６２とにより導電体６１を封止する。

電極ユニット６の導電体６１は、周縁部の一部から突出したタブ（不図示）を有し、タブの先端部は正極端子３に接続されている。

電極ユニット６の導電体６１、被覆膜６２、及びシーラント６４は電極ユニット５と同様の材料を用いてなる。

[0029] 電極６０は、被覆膜６２に、酸化還元反応によって、５価及び４価の間で酸化数が変化するバナジウムイオン、又は５価及び４価の間で酸化数が変化するバナジウムを含むイオンを含有するバナジウム固体塩を正極活物質として含有する固体状の化合物を含む析出物を担持させてなる。

電極６０に含まれるバナジウムイオン又はバナジウムを含むイオンとして

は、酸化還元反応によって、５価及び４価の間で酸化数が変化するバナジウムを含むイオンであるのが好ましい。５価及び４価の間で酸化数が変化するバナジウムを含むイオンとしては、$VO^{2+}$（IV）、$VO_2^+$（V）が例示される。

[0030] 正極用の活物質として、炭素材に担持させるバナジウム化合物は、酸化硫酸バナジウム（IV）（$VOSO_4 \cdot nH_2O$）、酸化硫酸バナジウム（V）（$(VO_2)_2SO_4 \cdot nH_2O$）を挙げることができる。これらの混合物を用いてもよい。ｎは、０又は１～５の整数を示す。

[0031] 具体的には正極活物質、バインダー、及び炭素を含む半固体状物であるスラリーを、被覆膜６２に塗布、乾燥して、電極６０を形成する例が挙げられる。

なお、炭素フェルト等の炭素材に、バナジウム化合物を含む溶液、半固体状物、又は固体状物を塗布又は含侵させ、乾燥させることにより、活物質を含有する固体状の化合物を含む析出物を担持させた炭素材を得、該炭素材を被覆膜６２上に設けることにしてもよい。

[0032] 以上のように導電体６１，５１が固定された半体２１，２２を内側が対向するように合わせ、半体２１，２２の周縁部の一部から正極端子３及び負極端子４が突出する状態で、周縁部を圧接し、接着することにより外装袋２が形成され、バナジウム固体塩電池１が得られる。なお、半体２１，２２は最初から一体化されていてもよい。

[0033] 以上のように構成されたバナジウム固体塩電池１の電極ユニット５の電極５０と電極ユニット６の電極６０との間において、下記式(1)及び(2)の反応が生じる。

正極：$VOX_2 \cdot nH_2O$（ｓ）$\Leftrightarrow VO_2X \cdot (n-1)H_2O$（ｓ）$+HX+H^+ + e^-$ （１）

負極：$VX_3 \cdot nH_2O$（ｓ）$+H^+ + e^- \Leftrightarrow VX_2 \cdot nH_2O$（ｓ）$+HX$ （２）

式中、Ｘは１価の陰イオンを表す。Ｘがｍ価の陰イオンである場合、結合

係数（１／ｍ）が考慮される。ｎは種々の値をとり得る。

[0034] 前記式（１）及び（２）の反応を利用してバナジウム固体塩電池１を用いたバナジウム固体塩電池の充放電が行われる。このとき、正極端子３，負極端子４を介して、外部の負荷又は充電器等との間で充放電が行われる。式（１）及び（２）の反応においてイオン交換膜５６を介して、電極５０，６０間でプロトンが移動する。

[0035] 以上のように構成された本実施の形態に係るバナジウム固体塩電池１は、イオン交換膜５６と、負極の電極５０との間に保水膜５５を有するので、イオン交換膜５６の厚みを薄くした場合に、イオン交換膜５６の保水量が向上する。従って、イオン交換膜５６の薄型化により、イオン交換膜５６に含まれる水分の絶対量が減少し、使用時に充放電反応に伴う電極５０中のイオン濃度の変化によりイオン交換膜５６と電極５０との間で浸透圧が発生する際にイオン交換膜５６中の水分が失われ、水素イオンを含むイオンの透過性が悪化し、イオン交換膜５６のイオン移動に関する抵抗値が増加することが抑制されている。

よって、本実施の形態に係るバナジウム固体塩電池１は良好な充放電性能を有し、高い電池容量を有する。

[0036] そして、保水膜５５の平面面積が電極５０の平面面積以上であるので、バナジウム固体塩電池１の使用時にイオン交換膜５６と電極５０との間で浸透圧が発生する部分を保水膜５５によりカバーすることができ、即ち、浸透圧の発生時にイオン交換膜５６中の水分が失われることが防止される。電極５０の平面面積の方が保水膜５５の平面面積より大きい場合、保水膜５５の水分量が減少する。

[0037] 保水膜５５の平面面積は、イオン交換膜５６の平面面積以下であるので、バナジウム固体塩電池１の使用時にイオン交換膜５６と電極５０との間で浸透圧が発生する部分を保水膜５５によりカバーすることができるとともに、保水膜５５が不要に大きくならず、バナジウム固体塩電池１の平面面積が大きくなることが防止されている。

[0038] そして、本実施の形態においては、導電体５１は、シーラント５４、被覆膜５２、及び半体２２により封止され、電極５０は保水膜５５及びイオン交換膜５６と、シーラント５４ａとにより包囲されているので、電極５０に含まれる電解液に係る酸性物質が導電体５１と反応することがなく、導電体５１の腐食が防止されている。同様に、導電体６１は、シーラント６４、被覆膜６２、及び半体２１により封止され、電極６０はイオン交換膜５６と、シーラント６４ａとにより包囲されているので、電極６０に含まれる電解液に係る酸性物質が導電体６１と反応することがなく、導電体６１の腐食が防止されている。

[0039] なお、本実施の形態においては、保水膜５５を負極の電極５０に当接するように設けた場合につき説明しているが、これに限定されるものではなく、正極の電極６０側に設けることにしてもよい。

[0040] 実施の形態２.

実施の形態２に係るバナジウム固体塩電池１１は、外装袋２と、外装袋２の周縁部の一部から突出した正極端子及び負極端子（不図示）と、負極を構成する２つの電極ユニット７と、正極を構成する３つの電極ユニット８と、負極を構成する２つの電極ユニット９とを備える。図３の下側の電極ユニット７に、電極ユニット８、電極ユニット９、電極ユニット８、電極ユニット９、電極ユニット８、電極ユニット７が順に積層されている。

[0041] 電極ユニット８は、角型平板状の導電体８２と、導電体８２の両面を夫々覆う被覆膜８３，８３と、各被覆膜８３の表面の周縁部の内側に設けられ、活物質及び電解液を有する角型平板状の電極８０，８１と、各被覆膜８３及び導電体８２を挟み込むように額縁状をなし、各被覆部８３の周縁部に接着されるシーラント８４と、イオン交換膜８５，８６とを備える。

[0042] 電極ユニット８の電極８０，８１、導電体８２、及び被覆膜８３は実施の形態１に係る電極ユニット５の電極５０、導電体５１、及び被覆膜５２と同様の材料を用いてなり、同様の構成を有する。

[0043] シーラント８４は上述したように額縁状をなし、上側の半体８４ａと下側

の半体８４ｂとを接着してなる。半体８４ａは、角筒状の枠本体の上端部に、内側に張り出した内側縁部８４ｃを備え、枠本体の下端部に、外側に張り出した外側縁部８４ｄを備える。半体８４ｂは、角筒状の枠本体の下端部に、内側に張り出した内側縁部８４ｅを備え、枠本体の上端部に、外側に張り出した外側縁部８４ｆを備える。

[0044] シーラント８４の内側縁部８４ｃ，８４ｅは被覆膜８３，８３の表面の周縁部に接着されており、外側縁部８４ｄと８４ｆとを互いに合わせた状態で接着されている。導電体８２は、被覆膜８３，８３、及びシーラント８４により封止されている。なお、導電体８２の側面はシーラント８４に接着されていてもよく、接着されていなくてもよい。

[0045] シーラント８４は電解液非透過性であり、材料としては、例えばポリプロピレン又はポリエチレン等が挙げられる。ポロプロピレン又はポリエチレン等を用いることにより、熱溶着で容易に導電体８２を封止することが可能となる。

[0046] イオン交換膜８５，８６は、電極ユニット７及び電極ユニット９が、保水膜７５及び保水膜９５，９５を有し、イオン交換膜８５，８６に水分を供給することができ、イオン交換膜８５，８６を薄くしても、イオン移動に関する抵抗値の増加を抑制することができるので、イオン交換膜８５，８６の厚みは、例えば１０μｍ、２０μｍ等、薄くすることができる。

[0047] 電極ユニット９は、電極９０，９１、導電体９２、被覆膜９３，９３、シーラント９４、及び保水膜９５，９５を備える。導電体９２は角型平板状をなし、導電体９２の両平面は被覆膜９３，９３により覆われている。被覆膜９３，９３の各表面の周縁部の内側には、活物質及び電解液を有する角型平板状の電極９０，９１が設けられている。

[0048] 電極９０，９１上には、電極９０，９１より平面面積が大きい保水膜９５，９５が設けられている。電極９０に当接している保水膜９５は、電極ユニット８のイオン交換膜８６に当接し、電極９１に当接している保水膜９５は、電極ユニット８のイオン交換膜８５に当接している。

[0049] シーラント９４は上側の半体９４ａと下側の半体９４ｂとを備え、シーラント８４と同様に、各被覆膜９３及び導電体９２を挟み込むように額縁状をなし、各被覆部９３の周縁部に接着されている。シーラント９４の半体９４ａの内側縁部の内側面の上部、及び半体９４ｂの内側縁部の内側面の下部は、保水膜９５，９５の側面に接着されている。

[0050] 電極ユニット９の電極９０，９１、導電体９２、被覆膜９３、シーラント９４、及び保水膜９５は、実施の形態１に係る電極ユニット５と同様の材料を用いてなる。

[0051] 電極ユニット７は電極ユニット９と同様の構成を有し、角型平板状の導電体７２と、導電体７２の両面を夫々覆う被覆膜７３，７３と、各被覆膜７３及び導電体７２を挟み込むように額縁状をなし、各被覆部７３の周縁部に接着されるシーラント７４とを備える。シーラント７４は、上側の半体７４ａと下側の半体７４ｂとを備え、シーラント８４と同様の構成を有する。

[0052] 図３における上側の電極ユニット７は、下側の被覆膜７３の下面の周縁部の内側に設けられ、活物質及び電解液を有する角型平板状の電極７０を有する。上側の被覆膜７３の上面には電極は設けられていない。電極７０の下面には、該電極７０より平面面積が大きい保水膜７５が設けられている。上側の電極ユニット７のシーラント７４の半体７４ａの上面は、外装袋２の半体２１に接着されている。シーラント７４の半体７４ｂの内側縁部の内側面の下部は、保水膜７５の側面に接着されている。

[0053] 図３における下側の電極ユニット７は、上側の被覆膜７３の上面の周縁部の内側に設けられ、活物質及び電解液を有する角型平板状の電極７１を有する。下側の被覆膜７３の下面には電極は設けられていない。電極７１の上面には、該電極７１より平面面積が大きい保水膜７５が設けられている。下側の電極ユニット７のシーラント７４の半体７４ｂの下面は、外装袋２の半体２２に接着されている。シーラント７４の半体７４ａの内側縁部の内側面の上部は、保水膜７５の側面に接着されている。

[0054] 電極ユニット７の電極７０，７１、導電体７２、被覆膜７３、シーラント

７４、及び保水膜７５は電極ユニット９と同様の材料を用いてなる。

[0055] 各電極ユニット７，９の導電体７２、９２はタブ（不図示）を有し、各タブの先端部は、互いに重ね合わされた状態で負極端子に接続されている。

各電極ユニット８の導電体８２のタブ（不図示）の先端部は互いに重ね合わされた状態で正極端子に接続されている。

[0056] そして、導電体７２，７２が固定された半体２１，２２を内側が対向するように合わせ、半体２１，２２の周縁部の一部から正極端子及び負極端子が突出する状態で、周縁部を圧接し、接着することにより外装袋２が形成され、バナジウム固体塩電池１１が得られる。なお、半体２１，２２は最初から一体化されていてもよい。

[0057] バナジウム固体塩電池１１の電極間において、上記式（１）及び（２）の反応が生じる。

上述の式（１）及び（２）の反応を利用してバナジウム固体塩電池１１を用いたバナジウム固体塩電池の充放電が行われる。このとき、正極端子３，負極端子４を介して、外部の負荷又は充電器等との間で充放電が行われる。式（１）及び（２）の反応においてイオン交換膜８５，８６を介して電極間でプロトンが移動する。

[0058] 以上のように構成された本実施の形態に係るバナジウム固体塩電池１１の電極ユニット７，７が電極ユニット８，８のイオン交換膜８５，８６に当接する保水膜７５，７５を有し、各電極ユニット９が電極ユニット８のイオン交換膜８５，８６に当接する保水膜９５，９５を有するので、イオン交換膜８５，８６の厚みを薄くした場合に、イオン交換膜８５，８６に水分を供給することができる。従って、イオン交換膜８５，８６の薄型化により、イオン交換膜８５，８６に含まれる水分の絶対量が減少し、使用時に充放電反応に伴い、対応する電極中のイオン濃度の変化によりイオン交換膜８５，８６と該電極との間で浸透圧が発生する際にイオン交換膜８５，８６中の水分が失われ、水素イオンを含むイオンの透過性が悪化し、イオン交換膜８５，８６のイオン移動に関する抵抗値が増加することが抑制されている。

従って、本実施の形態に係るバナジウム固体塩電池１１は良好な充放電性能を有し、高い電池容量を有する。

[0059] そして、保水膜７５，７５の平面面積が電極７０，７１の平面面積以上であるので、バナジウム固体塩電池１１の使用時にイオン交換膜８６，８５と電極７０，７１との間で浸透圧が発生する部分を保水膜７５，７５によりカバーすることができ、浸透圧によりイオン交換膜８６，８５の水分量が減少することが抑制されている。

保水膜７５，７５の平面面積は、イオン交換膜８６，８５の平面面積以下であるので、バナジウム固体塩電池１１の使用時にイオン交換膜８６，８５と電極７０，７１との間で浸透圧が発生する部分を保水膜７５，７５によりカバーすることができるとともに、保水膜７５が不要に大きくならない。

[0060] 保水膜９５，９５の平面面積が電極９０，９１の平面面積以上であるので、バナジウム固体塩電池１１の使用時にイオン交換膜８６，８５と電極９０，９１との間で浸透圧が発生する部分を保水膜９５、９５によりカバーすることができ、浸透圧によりイオン交換膜８６，８５の水分量が減少することが抑制されている。

保水膜９５，９５の平面面積は、イオン交換膜８６，８５の平面面積以下であるので、バナジウム固体塩電池１１の使用時にイオン交換膜８６，８５と電極９０，９１との間で浸透圧が発生する部分を保水膜９５，９５によりカバーすることができるとともに、保水膜９５，９５が不要に大きくならない。

以上のように、バナジウム固体塩電池１１の平面面積が大きくなることが防止されている。

[0061] そして、本実施の形態においては、電極ユニット７の導電体７２は、シーラント７４、被覆膜７３，７３、及び半体２１（又は２２）により封止され、電極７０（又は７１）は保水膜７５及びイオン交換膜８６（又は８５）と、シーラント７４とにより包囲されているので、電極７０（又は７１）に含まれる電解液に係る酸性物質が導電体７２と反応することがなく、導電体７

２の腐食が防止されている。

[0062] 同様に、電極ユニット９の導電体９２は、シーラント９４、及び被覆膜９３，９３により封止され、電極９０（又は９１）は保水膜９５及びイオン交換膜８６（又は８５）と、シーラント９４とにより包囲されているので、電極９０（又は９１）に含まれる電解液に係る酸性物質が導電体９２と反応することがなく、導電体９２の腐食が防止されている。

[0063] 同様に、電極ユニット８の導電体８２は、シーラント８４、及び被覆膜８３，８３により封止され、電極８０（又は８１）はイオン交換膜８５（又は８６）と、シーラント８４とにより包囲されているので、電極８０（又は８１）に含まれる電解液に係る酸性物質が導電体８２と反応することがなく、導電体８２の腐食が防止されている。

[0064] なお、電極ユニット７の電極７０，７１、電極ユニット８の電極８０，８１、電極ユニット９の電極９０，９１の極性は上述の場合に限定されるものではない。電極ユニット８のイオン交換膜８５，８６を挟んで対向する電極の極性が異なるように、電極ユニット７，８，９の電極の極性を考慮すればよい。

電極ユニット８，９の個数（１以上の所定の数）、電極７０，７１、電極８０，８１、電極９０，９１の極性等の組み合わせを考慮して、電池容量の向上、及び電池の設計の多様化を図ることができる。

そして、保水膜を負極の電極に当接するように設けた場合につき説明しているが、これに限定されるものではなく、正極の電極側に設けることにしてもよい。

## 実施例

[0065] 以下、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

[0066] １．保水膜中のバナジウム元素濃度と電池性能

実施の形態１の構成を有する実施例１～５の各バナジウム固体塩電池１につき、夫々の保水膜５５に、下記表１に示す元素濃度（mol ／Ｌ）のバナジ

ウム（Ｖ）及び硫黄（Ｓ）を含有する保水膜含浸液を組み立て時に含浸させたときの電池性能を評価した。

保水膜５５として、日本板硝子株式会社製のガラス多孔体「ＴＧＰ－０１５Ａ」を用い、イオン交換膜５６として、Fumatech社製の陰イオン交換膜を用いた。保水膜５５、及びイオン交換膜５６の厚みは夫々、８２μｍ、１０μｍである。

[0067] 電池性能を評価した結果を下記の表１及び図４に示す。表１の「動作時保水膜中の溶液の濃度」の「Ｖ［mol ／Ｌ］」（図４のＶ濃度［mol ／Ｌ］と同一）、及び「Ｓ［mol ／Ｌ］」は、ＩＣＰ－ＭＳ［誘導結合プラズマ（Inductively Coupled Plasma）質量分析計］を用いて測定した、バナジウム元素及び硫黄元素の濃度である。

図４の「５０ｍＡ／ｃｍ$^2$時出力容量」は、電極１ｃｍ$^2$当たり１．５ｍＡの電流値で充電した後、電極１ｃｍ$^2$当たり５０ｍＡの電流値で出力したときの放電容量であり、「５０ｍＡ／ｃｍ$^2$時入力容量」は、電極１ｃｍ$^2$当たり５０ｍＡの電流値で入力した後、電極１ｃｍ$^2$当たり１．５ｍＡの電流値で放電したときの放電容量である。「定格容量」は、電極１ｃｍ$^2$当たり１．５ｍＡの電流値で充電した後、電極１ｃｍ$^2$当たり１．５ｍＡの電流値で出力したときの放電容量である。

[0068]

[表1]

表 1

| 実施例 | 組み立て時保水膜含浸液の濃度 | | 動作時保水膜中の溶液の濃度 | | 定格容量[mAh] | 50mA/cm$^2$時出力容量[mAh] | 50mA/cm$^2$時入力容量[mAh] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | V [mol/L] | S [mol/L] | V [mol/L] | S [mol/L] | | | |
| 1 | 0.0 | 0.0 | 3.9 | 9.1 | 2.87 | 1.68 | 1.12 |
| 2 | 0.6 | 0.9 | 4.3 | 6.9 | 3.28 | 1.21 | 0.51 |
| 3 | 1.3 | 1.9 | 4.8 | 7.6 | 3.22 | 1.27 | 0.62 |
| 4 | 1.9 | 2.8 | 5.2 | 8.3 | 3.32 | 0.47 | 0.20 |
| 5 | 2.5 | 3.7 | 5.7 | 8.9 | 3.17 | 0.28 | 0.19 |

[0069] 図４より、保水膜５５のバナジウム濃度が５mol ／Ｌ以下である場合、５０ｍＡ／ｃｍ2 時の入力容量及び出力容量ともに良好であることが分かる。保水膜５５のバナジウム濃度は４．８mol ／Ｌ以下であることがより好ましく、４．５mol ／Ｌ以下であることがさらに好ましい。

[0070] ２．保水膜中の硫黄元素濃度と電池性能

実施の形態１の構成を有する実施例６～１０の各バナジウム固体塩電池１につき、夫々の保水膜５５に、下記表２に示す元素濃度（mol ／Ｌ）の硫黄を含有する保水膜含浸液を組み立て時に含浸させたときの電池性能を評価した。

保水膜５５として、日本板硝子株式会社製のガラス多孔体「ＴＧＰ－０１５Ａ」を用い、イオン交換膜５６として、Fumatech社製の陰イオン交換膜を用いた。保水膜５５、及びイオン交換膜５６の厚みは夫々、８２μｍ、１０μｍである。

電池性能の評価の結果を下記の表２及び図５に示す。表２の「動作時保水膜中の溶液の濃度」の「Ｖ［mol ／Ｌ］」、及び「Ｓ［mol ／Ｌ］」（図５のＳ濃度［mol ／Ｌ］と同一）はＩＣＰ－ＭＳを用いて測定した、バナジウム元素及び硫黄元素の濃度である。

[0071]

[表2]

表 2

| 実施例 | 組み立て時保水膜含浸液の濃度 | | 動作時保水膜中の溶液の濃度 | | 定格容量[mAh] | 50mA/cm$^2$時出力容量[mAh] | 50mA/cm$^2$時入力容量[mAh] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | V [mol/L] | S [mol/L] | V [mol/L] | S [mol/L] | | | |
| 6 | 0.0 | 4.0 | 3.9 | 9.1 | 2.87 | 1.68 | 1.12 |
| 7 | 0.0 | 2.0 | 3.9 | 7.7 | 3.28 | 1.21 | 0.51 |
| 8 | 0.0 | 1.0 | 3.9 | 7.0 | 3.22 | 1.27 | 0.62 |
| 9 | 0.0 | 0.5 | 3.9 | 6.6 | 3.32 | 0.47 | 0.20 |
| 10 | 0.0 | 0.0 | 3.9 | 6.3 | 3.17 | 0.28 | 0.19 |

[0072] 図５より、硫黄濃度が８mol ／Ｌ以下である場合、５０ｍＡ／ｃｍ$^2$時の入力容量及び出力容量ともに良好であることが分かる。硫黄濃度は７．８mol ／Ｌ以下であることがより好ましく、７．５mol ／Ｌ以下であることがさらに好ましい。

[0073] ３．保水膜の厚みと電池性能

実施の形態１の構成を有する実施例１１～１４の各バナジウム固体塩電池１につき、夫々の保水膜５５の厚みを下記表３に示すように変えたときの電池性能を評価した。表３に示すように、型番により厚みが異なる。

その結果を下記の表３及び図６に示す。

図６の「５０ｍＡ／ｃｍ$^2$時充電容量」は開回路電圧（ＯＣＶ）が１．２０Ｖである状態から電極の面積当たり５０ｍＡ／ｃｍ$^2$となる電流密度で電流を流して充電した際に、電池の電圧が１．４５Ｖに到達するまで充電が出来たときの電流容量である。「５０ｍＡ／ｃｍ$^2$時放電容量」は開回路電圧（ＯＣＶ）が１．４５Ｖである状態から電極の面積当たり５０ｍＡ／ｃｍ$^2$となる電流密度で電流を流して放電した際に、電池の電圧が１．２０Ｖに到達するまで放電が出来たときの電流容量である。

[0074] [表3]

表 3

| 実施例 | 保水膜型番 | 厚み[um] | 50mA/cm$^2$時放電容量[mAh] | 50mA/cm$^2$時充電容量[mAh] |
|---|---|---|---|---|
| 11 | TGP-008F | 44 | 0.33 | 0.19 |
| 12 | TGP-010A | 55 | 1.64 | 0.90 |
| 13 | TGP-015A | 82 | 1.58 | 1.17 |
| 14 | TGP-020E | 135 | 1.53 | 1.09 |

[0075] 図６より、保水膜５５の厚みが５０μｍ以上１３５μｍ以下である場合、５０ｍＡ／ｃｍ$^2$時放電容量及び５０ｍＡ／ｃｍ$^2$時充電容量ともに良好であることが分かる。厚みの下限は、より好ましくは５５μｍ、さらに好ましくは６５μｍ、特に好ましくは７５μｍである。

[0076] 以上より、保水膜５５を有するバナジウム固体塩電池１の充放電性能が良

好であることが確認された。

[0077] 本発明に係るバナジウム固体塩電池は、集電体と、正極活物質を含む正極電極とを含む正極であり、前記正極活物質が、酸化還元反応によって、５価及び４価の間で酸化数が変化するバナジウムイオン、又は５価及び４価の間で酸化数が変化するバナジウムを含むイオンを含有するバナジウム固体塩を含む、前記正極と、集電体と、負極活物質を含む負電電極とを含む負極であり、前記負極活物質が、酸化還元反応によって、２価及び３価の間で酸化数が変化するバナジウムイオン、又は２価及び３価の間で酸化数が変化するバナジウムを含むイオンを含有するバナジウム固体塩を含む、前記負極と、水素イオンを通過させ、前記正極電極と前記負極電極との間に設けられたイオン交換膜と、前記イオン交換膜と、前記正極電極又は前記負極電極との間に設けられた保水膜とを備えることを特徴とする。

[0078] 本発明においては、イオン交換膜と、正極電極又は負極電極との間に保水膜を有するので、イオン交換膜に水分が供給され、イオン交換膜の厚みを薄くした場合に、イオン交換膜のイオン移動に関する抵抗値が増加することが抑制される。

従って、本発明のバナジウム固体塩電池は良好な充放電性能を有し、高い電池容量（出力容量及び入力容量）を有する。

[0079] 本発明に係るバナジウム固体塩電池は、上述の発明において、前記保水膜の平面面積は、該保水膜が設けられた前記正極電極又は前記負極電極の平面面積以上であることを特徴とする。

[0080] 本発明においては、電池の使用時にイオン交換膜と電極との間で浸透圧が発生する部分を保水膜によりカバーすることができ、浸透圧の発生時にイオン交換膜中の水分が失われることが抑制される。電極の平面面積の方が保水膜の平面面積より大きい場合、保水膜の水分量が減少する。

[0081] 本発明に係るバナジウム固体塩電池は、上述のいずれかの発明において、前記保水膜の平面面積は、前記イオン交換膜の平面面積以下であることを特徴とする。

[0082] 通常、電極の平面面積はイオン交換膜の平面面積より小さく、電池の使用時にイオン交換膜と電極との間で浸透圧が発生する部分を保水膜によりカバーすればよいので、保水膜の平面面積は、イオン交換膜の平面面積以下にする。これにより、保水膜が不要に大きくならず、電池の平面面積が大きくなることが防止される。

[0083] 本発明に係るバナジウム固体塩電池は、上述のいずれかの発明において、前記保水膜は、多孔質材料からなることを特徴とする。

[0084] 本発明においては、保水膜の保水性が良好である。

[0085] 本発明に係るバナジウム固体塩電池は、上述のいずれかの発明において、前記保水膜の厚みは、５０μｍ以上１３５μｍ以下であることを特徴とする。

[0086] 本発明においては、イオン交換膜の薄型化による抵抗値の増加を抑制して、バナジウム固体塩電池の充放電性能を向上させることができるとともに、イオン交換膜と保水膜との合計厚みの増加を抑制して、電池全体の薄型化を図ることができる。

[0087] 本発明に係るバナジウム固体塩電池は、上述のいずれかの発明において、前記保水膜中のバナジウム元素濃度は、５mol ／Ｌ以下であり、硫黄元素濃度は、８mol ／Ｌ以下であることを特徴とする。

[0088] 本発明においては、バナジウム固体塩電池が良好な充放電性能を有する。

[0089] 本発明は上述した実施の形態の内容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る。即ち、請求項に示した範囲で適宜変更した技術的手段を組み合わせて得られる実施形態も本発明の技術的範囲に含まれる。

## 符号の説明

[0090] １、１１　バナジウム固体塩電池

２　外装袋

３　正極端子

４　負極端子

５、６、７、８、９　電極ユニット

５０、６０、７０、７１、８０、８１、９０、９１　電極

５１、６１、７２、８２、９２　導電体

５２、６２、７３、８３、９３　被覆膜

５４、６４、７４、８４、９４　シーラント

５５、７５、９５　保水膜

５６、８５、８６　イオン交換膜

# 請求の範囲

[請求項1] 集電体と、正極活物質を含む正極電極とを含む正極であり、前記正極活物質が、酸化還元反応によって、５価及び４価の間で酸化数が変化するバナジウムイオン、又は５価及び４価の間で酸化数が変化するバナジウムを含むイオンを含有するバナジウム固体塩を含む、前記正極と、

集電体と、負極活物質を含む負電電極とを含む負極であり、前記負極活物質が、酸化還元反応によって、２価及び３価の間で酸化数が変化するバナジウムイオン、又は２価及び３価の間で酸化数が変化するバナジウムを含むイオンを含有するバナジウム固体塩を含む、前記負極と、

水素イオンを通過させ、前記正極電極と前記負極電極との間に設けられたイオン交換膜と、

前記イオン交換膜と、前記正極電極又は前記負極電極との間に設けられた保水膜と

を備えることを特徴とするバナジウム固体塩電池。

[請求項2] 前記保水膜の平面面積は、該保水膜が設けられた前記正極電極又は前記負極電極の平面面積以上であることを特徴とする請求項１に記載のバナジウム固体塩電池。

[請求項3] 前記保水膜の平面面積は、前記イオン交換膜の平面面積以下であることを特徴とする請求項１又は２に記載のバナジウム固体塩電池。

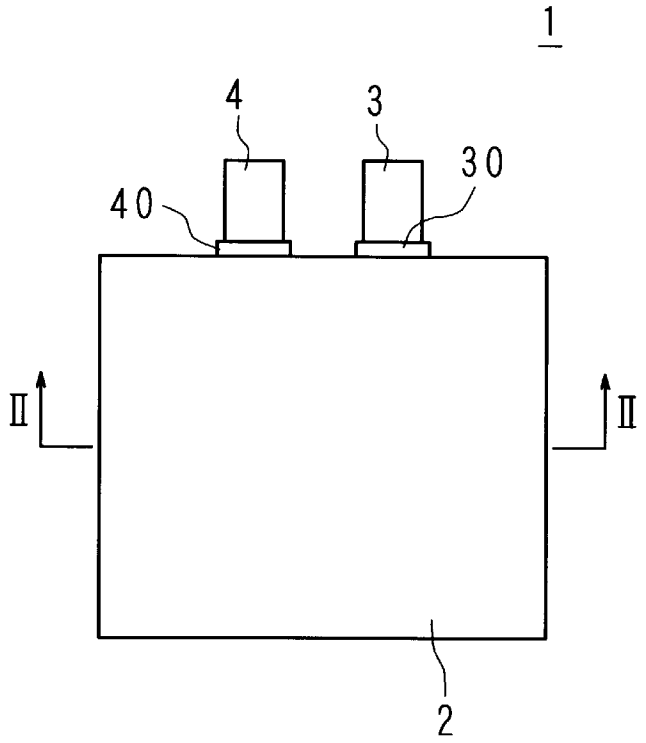
[請求項4] 前記保水膜は、多孔質材料からなることを特徴とする請求項１から３までのいずれか１項に記載のバナジウム固体塩電池。

[請求項5] 前記保水膜の厚みは、５０μｍ以上１３５μｍ以下であることを特徴とする請求項１から４までのいずれか１項に記載のバナジウム固体塩電池。

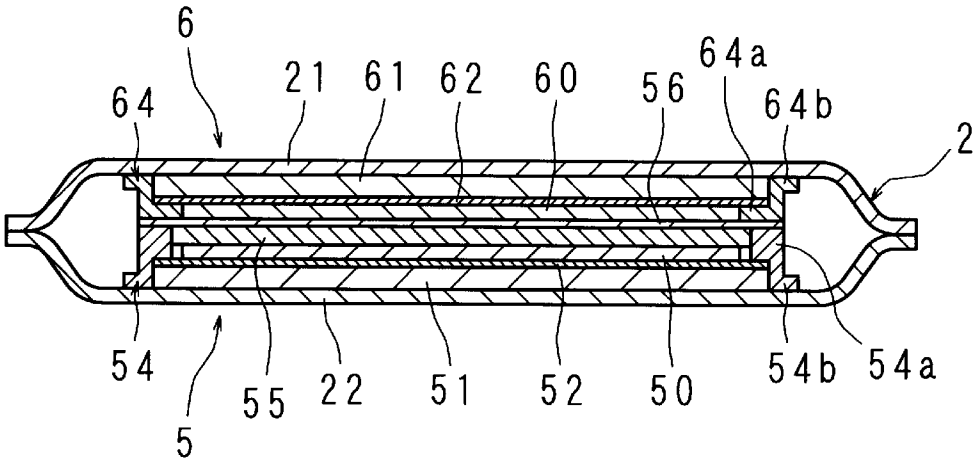
[請求項6] 前記保水膜中のバナジウム元素濃度は、５mol ／Ｌ以下であり、硫黄元素濃度は、８mol ／Ｌ以下であることを特徴とする請求項１から

５までのいずれか１項に記載のバナジウム固体塩電池。

[図1]

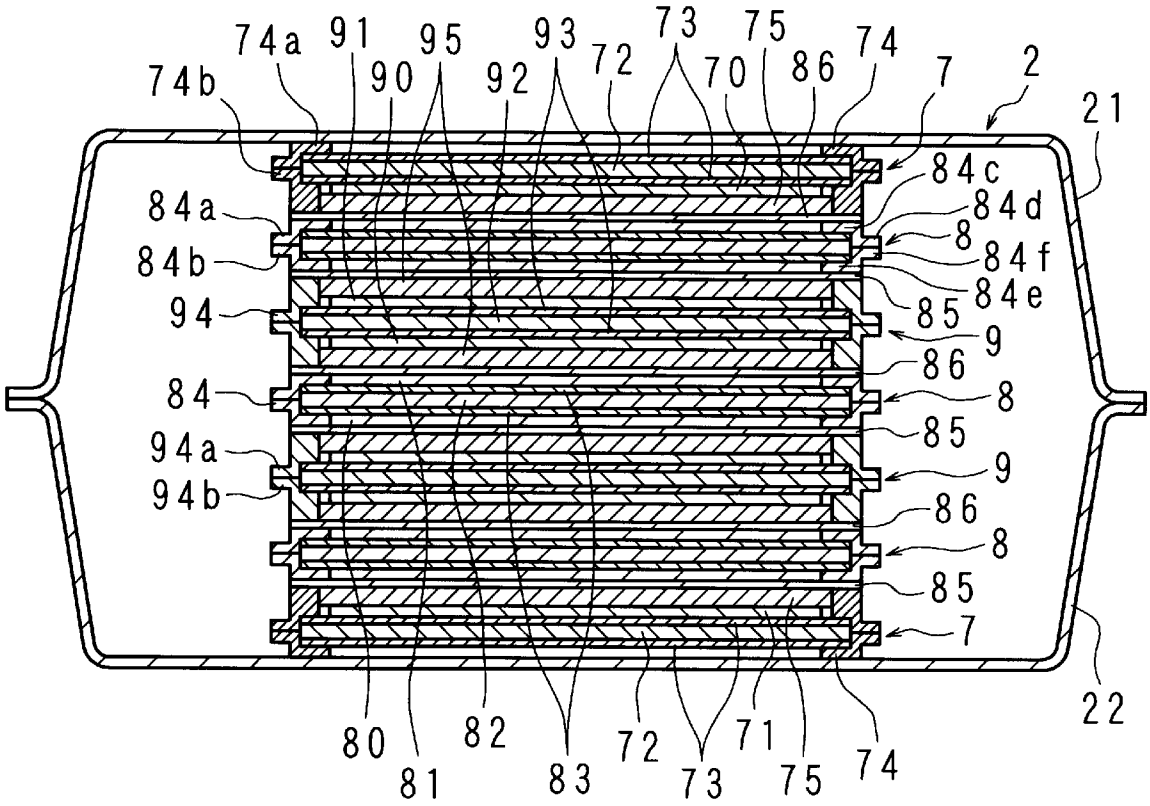

1
4
3
30
40
II
II
2

[図2]

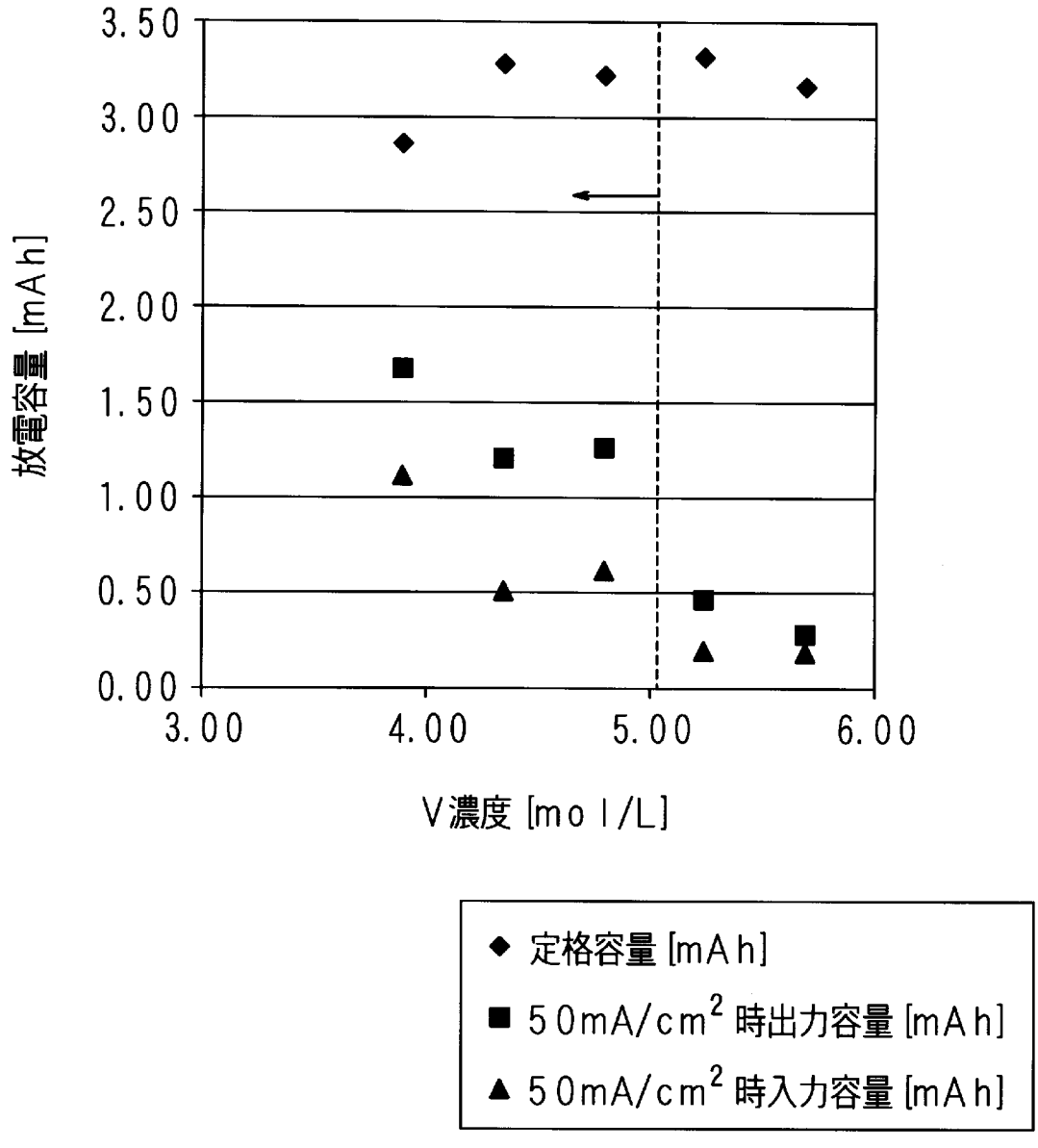

1
6
21
61
62
60
56
64a
64b
64
2
54
55
22
51
52
50
54b
54a
5

[図3]

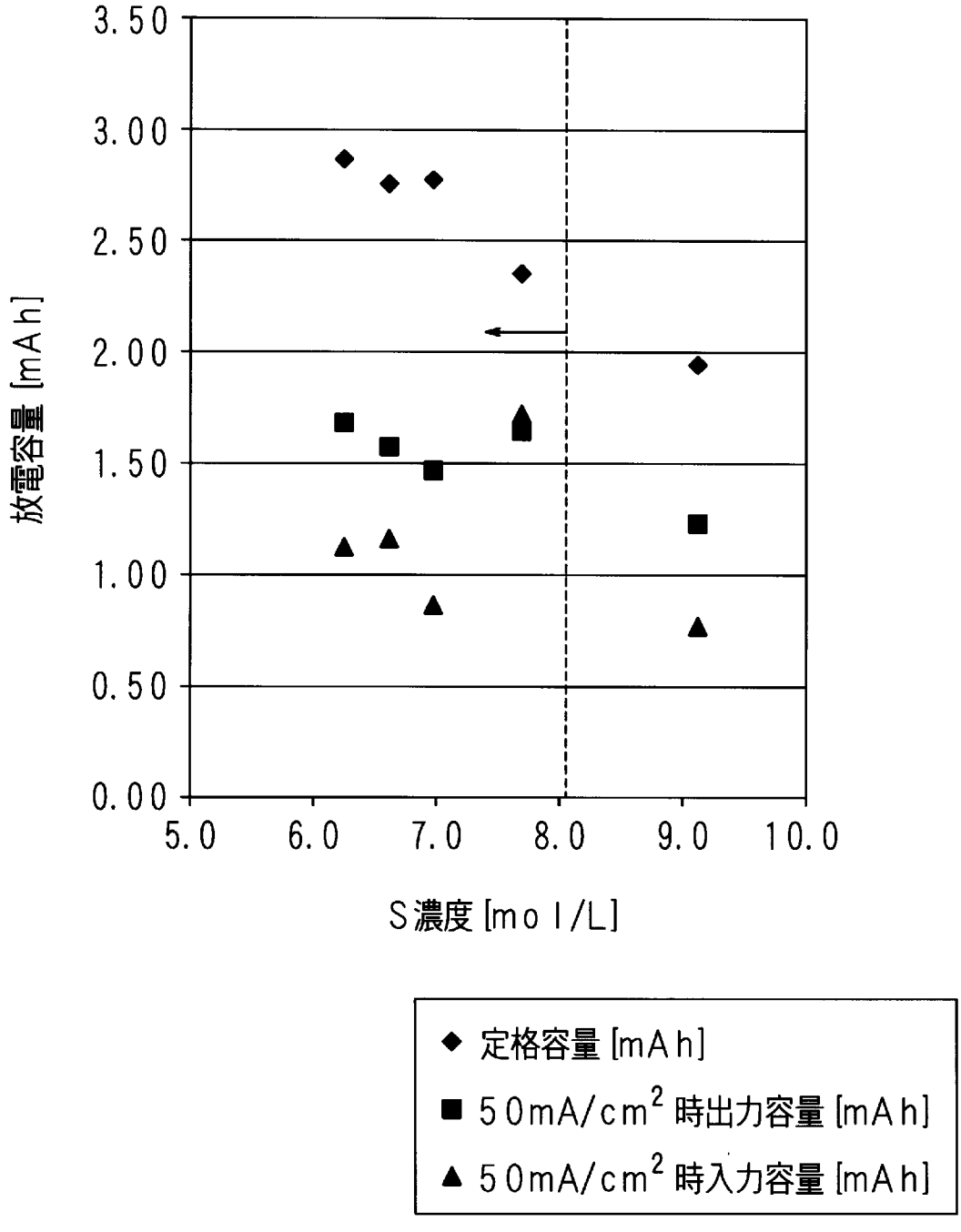
11


74a
91
95
93
73
75
74
74b
90
92
72
70
86
7
2
21
84c
84a
84d
8
84b
84f
84e
94
85
9
86
84
8
85
94a
9
94b
86
8
85
7
22
80
82
72
71
81
83
73
75
74

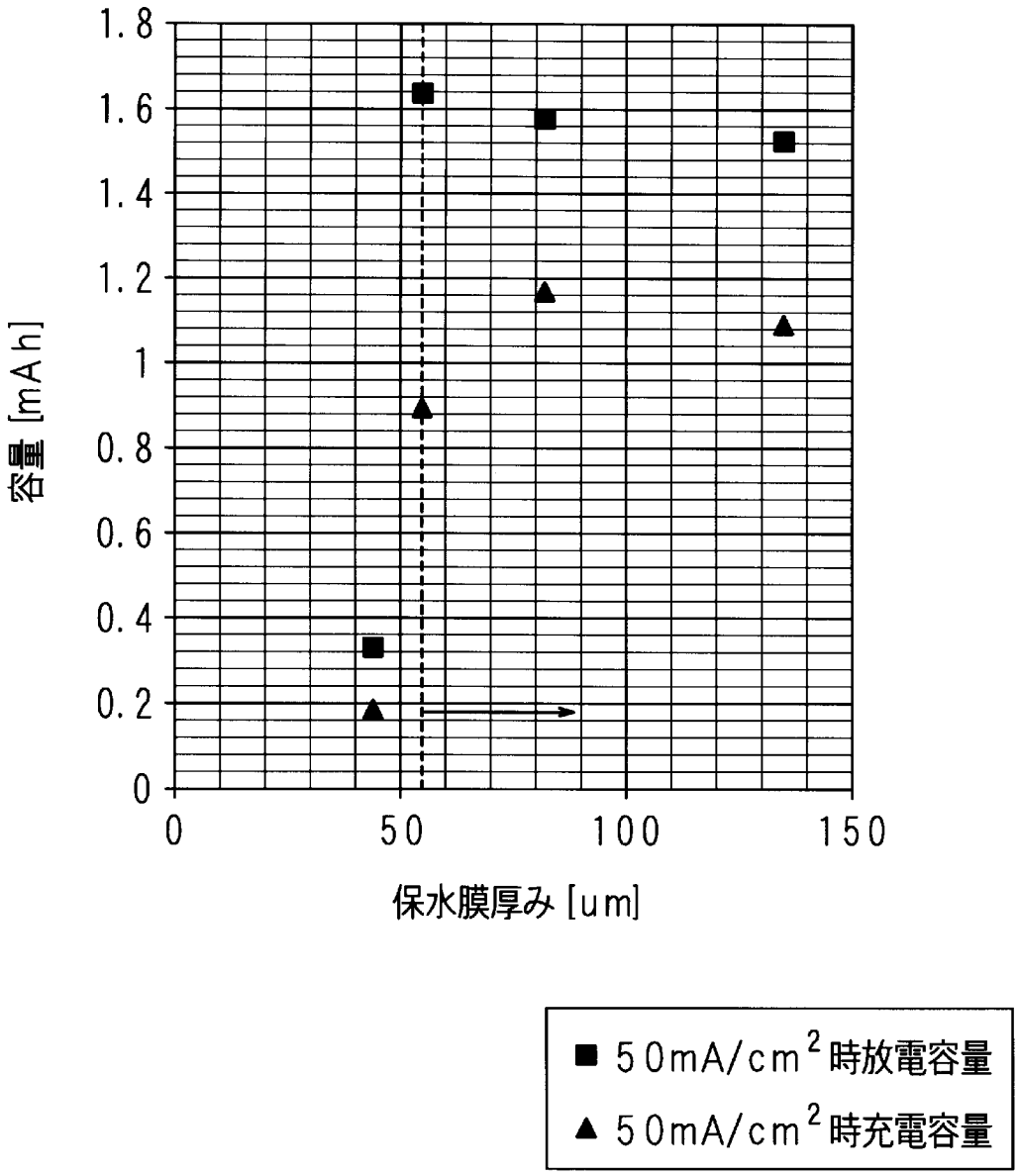
[図4]


3.50
3.00
2.50
2.00
1.50
1.00
0.50
0.00
放電容量 [mAh]
3.00
4.00
5.00
6.00
V濃度 [mol/L]
◆ 定格容量 [mAh]
■ 50mA/cm2 時出力容量 [mAh]
▲ 50mA/cm2 時入力容量 [mAh]

[図5]


3.50
3.00
2.50
2.00
1.50
1.00
0.50
0.00
放電容量 [mAh]
5.0
6.0
7.0
8.0
9.0
10.0
S濃度 [mol/L]
定格容量 [mAh]
50mA/cm2 時出力容量 [mAh]
50mA/cm2 時入力容量 [mAh]

[図6]


1.8
1.6
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
容量 [mAh]
0
50
100
150
保水膜厚み [um]
■ 50mA/cm2時放電容量
▲ 50mA/cm2時充電容量

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/053823

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*H01M10/36*(2010.01)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)
H01M10/36

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 | 1996-2016 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2016 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2016 |

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. |
|---|---|---|
| A | JP 2014-235833 A (Tohoku Techno Arch Co., Ltd.), 15 December 2014 (15.12.2014), & US 2016/0093919 A1 & WO 2014/192358 A1 | 1-6 |
| A | JP 2014-127428 A (Tohoku Techno Arch Co., Ltd.), 07 July 2014 (07.07.2014), & US 2015/0295281 A1 & WO 2014/104146 A1 | 1-6 |
| A | JP 2012-54035 A (Tomomi ABE), 15 March 2012 (15.03.2012), (Family: none) | 1-6 |

☒ 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 02 May 2016 (02.05.16) | 17 May 2016 (17.05.16) |

| Name and mailing address of the ISA/ | Authorized officer |
|---|---|
| Japan Patent Office<br>3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915,Japan | Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2016/053823

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | WO 2011/049103 A1 (Tohoku University), 28 April 2011 (28.04.2011), & US 2012/0301787 A1 & EP 2493002 A1 & CN 102668224 A & KR 10-2012-0091177 A | 1-6 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０５３８２３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/36(2010.01)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.　H01M10/36

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 | １９７１－２０１６年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１６年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１６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 |
|---|---|---|
| A | JP 2014-235833 A (株式会社　東北テクノアーチ) 2014.12.15,<br>& US 2016/0093919 A1 & WO 2014/192358 A1 | 1-6 |
| A | JP 2014-127428 A (株式会社　東北テクノアーチ) 2014.07.07,<br>& US 2015/0295281 A1 & WO 2014/104146 A1 | 1-6 |
| A | JP 2012-54035 A (阿部　倶巳) 2012.03.15,<br>(ファミリーなし) | 1-6 |

☑　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 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| ０２．０５．２０１６ | １７．０５．２０１６ |


国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｘ　５０７９
藤原　敬士
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 |
|---|---|---|
| A | WO 2011/049103 A1 (国立大学法人東北大学) 2011.04.28,<br>& US 2012/0301787 A1 & EP 2493002 A1 & CN 102668224 A<br>& KR 10-2012-0091177 A | 1-6 |