

(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2日(02.01.2020)



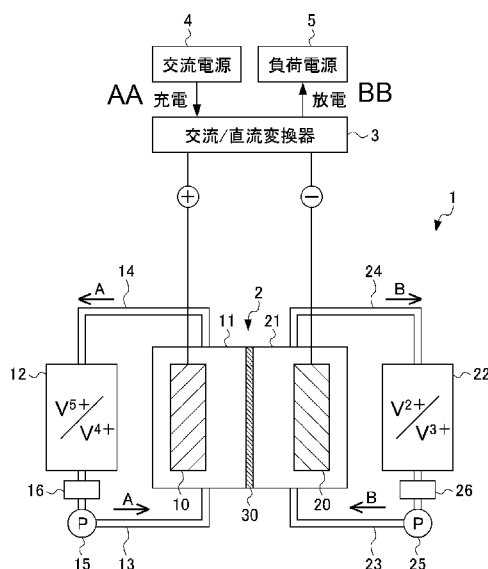
(10) 国際公開番号

**WO 2020/004403 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 8/18* (2006.01) *H01M 8/04186* (2016.01)  
*H01M 8/02* (2016.01) *H01M 8/10* (2016.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/025203
- (22) 国際出願日: 2019年6月25日(25.06.2019)
- (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 2018-121373 2018年6月26日(26.06.2018) JP
- (71) 出願人: 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: シュウ ティンティン (ZHOU Tingting); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).  
富田 みゆき (TOMITA Miyuki); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 岩池 満, 外 (IWAIKE Mitsuru et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サピアタワー Tokyo (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,

(54) Title: REDOX FLOW BATTERY SYSTEM, OPERATING METHOD THEREFOR, AND ELECTROLYTIC SOLUTION PIPING FOR REDOX FLOW BATTERY

(54) 発明の名称: レドックスフロー電池システム及びその運転方法並びにレドックスフロー電池用電解液配管



- 3 AC/DC converter  
4 AC power supply  
5 Load power supply  
AA Charging  
BB Discharging

(57) Abstract: Provided are a redox flow battery system and the like, with which it is possible to stably attain a desired energy density and battery capacity even when charge and discharge are repeatedly performed. This redox flow battery system 1 is configured to perform charging and discharging by circulating an electrolytic solution, and has, in a circulation channel through which the electrolytic solution is circulated, a particle-size adjustment means 16, 26 for performing

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,  
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))

adjustment so as to reduce the diameter of particles that are at least generated in the electrolytic solution. This method for operating the redox flow battery system 1 is configured to perform charging and discharging by circulating an electrolytic solution, and comprises a particle-size adjustment step for reducing the diameter of particles that are at least generated in the electrolytic solution. This electrolytic solution piping for a redox flow battery is one used for a redox flow battery 1 that performs charging and discharging by circulating an electrolytic solution, and the piping has a particle-size adjustment means 16, 26 for performing adjustment so as to reduce the diameter of particles that are at least generated in the electrolytic solution.

(57) 要約：充放電を繰り返し行ったとしても、所望のエネルギー密度や電池容量を安定して得ることができる、レドックスフロー電池システム等を提供する。レドックスフロー電池システム 1 は、電解液を循環させて充放電を行なうものであって、電解液が循環する循環経路に、電解液中に少なくとも生成してなる粒子の粒径を小さく調整する粒径調整手段 16、26 を有する。また、レドックスフロー電池システム 1 の運転方法は、電解液を循環させて充放電を行なうものであって、電解液中に少なくとも生成してなる粒子の粒径を小さくする粒径調整工程を有する。また、レドックスフロー電池用電解液配管は、電解液を循環させて充放電を行なうレドックスフロー電池 1 用の電解液配管であって、電解液中に少なくとも生成してなる粒子の粒径を小さく調整する粒径調整手段 16、26 を有する。

## 明 細 書

発明の名称：

レドックスフロー電池システム及びその運転方法並びにレドックスフロー電池用電解液配管

### 技術分野

[0001] 本発明は、電解液を循環させて充放電を行なうレドックスフロー電池システム及びその運転方法並びにレドックスフロー電池用電解液配管に関する。

### 背景技術

[0002] 電力貯蔵用の電池として、種々の電池の開発が進められているが、電解液流通型の電池、いわゆるレドックスフロー電池がある。レドックスフロー電池は、正極と負極と両電極の間に介在される隔膜とを有する電池セルに、正極電解液及び負極電解液をそれぞれ供給循環し、電力変換器（例えば、交流／直流変換器等）を介して充放電を行なう。電解液には、通常酸化還元により価数が増減する金属イオン（活物質）を含有する水溶液が使用されている。例えば、正極及び負極の活物質にバナジウム（V）を用いたバナジウム系レドックスフロー電池がよく知られている。

[0003] 一般に、レドックスフロー電池では、電解液中の活物質の量が多いほど、エネルギー密度が増し、電池容量が高まる。例えば、特許文献1には、電解液中に、活物質であるバナジウム化合物を、溶質（溶解性イオン）、及び直径が $100\mu\text{m}$ 以下であり、電解液中で溶解しない分散質（懸濁性物質）として含み、活物質のバナジウム濃度の合計が $2.5\text{M}$ （ $\text{mol/L}$ ）以上である、高濃度のバナジウム電解液が開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特許第5860527号公報

### 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

- [0005] しかしながら、電解液を繰り返し循環させて充放電を行った場合、電解液中の活物質が析出物として徐々に電池セル内や電解液中に析出し、結晶成長によって粒子状又は塊状の析出物を形成することがある。また、充放電を行なう際に、電解液中にS i等の不純物成分が存在すると、電解液中の活物質の濃度が低くても、電池セル内や電解液中に析出物が生成しやすくなる傾向がある。そのため、析出物が電池セル内で詰まる等によって、電解液の流動性が維持できなくなり、レドックスフロー電池のエネルギー密度や電池容量が低下する問題があった。また、析出物の結晶成長が進むと、電極反応の困難な活物質の割合が比較的短期間で増加することで、レドックスフロー電池のエネルギー密度や電池容量がさらに大きく低下する問題があった。
- [0006] 特許文献1においては、活物質であるバナジウム化合物として、直径が100  $\mu$ m以下の分散質（懸濁性物質）を含むことにより、高濃度のバナジウム電解液が実現されているものの、析出物の結晶成長によるエネルギー密度の低下や電池容量の低下を抑制する点では、さらなる改良が求められている。
- [0007] 本発明は、充放電を繰り返し行ったとしても、所望のエネルギー密度や電池容量を安定して得ることができる、レドックスフロー電池システム及びその運転方法並びにレドックスフロー電池用電解液配管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

- [0008] 本発明者らは、電解液が循環する循環経路中に、電解液中に少なくとも生成してなる粒子の粒径を小さく調整する粒径調整手段を配置することにより、レドックスフロー電池のエネルギー密度や電池容量が、充放電を繰り返す行うことによって低下するのを抑制することができることを見出し、本発明を完成するに至った。より具体的には、本発明は、以下のものを提供する。
- [0009] (1) 本発明は、電解液を循環させて充放電を行なうレドックスフロー電池システムであって、前記電解液が循環する循環経路に、前記電解液中に少

なくとも生成してなる粒子の粒径を小さくする粒径調整手段を有することを特徴とする、レドックスフロー電池システムである。

[0010] (2) また、本発明は、前記粒径調整手段は、前記粒子の体積基準の粒度分布の累積90%粒径(D90)を5  $\mu$ m以下に調整する、(1)に記載のレドックスフロー電池システムである。

[0011] (3) また、本発明は、前記循環経路は、前記電解液を貯蔵する電解液タンクと、前記電解液をタンクから電池セルに送る往路配管と、前記電解液を前記電池セルから前記電解液タンクに戻す復路配管とを有し、前記粒径調整手段は、前記往路配管及び前記復路配管の一方又は両方に配置される、(1)又は(2)に記載のレドックスフロー電池システムである。

[0012] (4) また、本発明は、前記粒径調整手段は、ホモジナイザー又は分散・粉砕器である、(1)から(3)までのいずれか1項に記載のレドックスフロー電池システムである。

[0013] (5) 本発明は、電解液を循環させて充放電を行なうレドックスフロー電池システムの運転方法であって、前記電解液中に少なくとも生成してなる粒子の粒径を小さくする粒径調整工程を有することを特徴とする、レドックスフロー電池システムの運転方法である。

[0014] (6) また、本発明は、前記粒径調整工程では、前記粒子の体積基準の粒度分布の累積90%粒径(D90)を5  $\mu$ m以下に調整する、(5)に記載のレドックスフロー電池システムの運転方法である。

[0015] (7) 本発明は、電解液を循環させて充放電を行なうレドックスフロー電池用の電解液配管であって、前記電解液中に少なくとも生成してなる粒子の粒径を小さく調整する粒径調整手段を有することを特徴とする、レドックスフロー電池用電解液配管である。

[0016] (8) また、本発明は、前記粒径調整手段は、ホモジナイザー又は分散・粉砕器である、(7)に記載のレドックスフロー電池用電解液配管である。

[0017] (9) また、本発明は、前記粒径調整手段は、前記粒子の体積基準の粒度分布の累積90%粒径(D90)を5  $\mu$ m以下に調整する、(7)又は(8)

）に記載のレドックスフロー電池用電解液配管である。

[0018] （１０）また、本発明は、前記電解液配管は、前記電解液を貯蔵する電解液タンクから電池セルに電解液を供給する往路配管および前記電解液を前記電池セルから前記電解液タンクに戻す復路配管の少なくとも一つである（７）から（９）までのいずれか１項に記載のレドックスフロー電池用電解液配管である。

### 発明の効果

[0019] 本発明によれば、充放電を繰り返し行ったとしても、所望のエネルギー密度や電池容量を安定して得ることができる、レドックスフロー電池システム及びその運転方法並びにレドックスフロー電池用電解液配管を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0020] [図1]本実施形態に係るレドックスフロー電池システムの構成の一例を示す構成図である。

### 発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明の具体的な実施形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲で種々の変更が可能である。

[0022] <レドックスフロー電池システム>

図１は、本実施形態に係るレドックスフロー電池システムの構成の一例を示す構成図であり、バナジウム化合物を活性物質として用いた場合を例として示すものである。本実施形態に係るレドックスフロー電池システム１は、電池セル２を最小単位として、これを単独で、又は複数枚積層した電池セルスタックと称される形態で使用され、電池セル２に電解液を循環させて充放電を行なう。例えば、このレドックスフロー電池システム１は、交流／直流変換器３を介して発電所等の交流電源４からの電力を充電し、充電した電力を、交流／直流変換器３を介して負荷電源５に放電する。

[0023] レドックスフロー電池システム１は、正極電極１０を内蔵する正極セル１

1と、負極電極20を内蔵する負極セル21と、両電極10、20の間に介在されて両セルを分離するとともに、所定のイオンを透過する隔膜30とを有する電池セル2を主構成とする。

[0024] そして、レドックスフロー電池システム1は、正極セル11に循環供給する正極電解液の循環経路として、正極電解液を貯蔵する正極電解液タンク12と、正極電解液を正極電解液タンク12から正極セル11に送る正極往路配管13と、正極電解液を正極セル11から正極電解液タンク12に戻す正極復路配管14とを備える。正極往路配管13には、正極電解液を循環させるためのポンプ15と、後述する粒径調整手段16が配置される。

[0025] 同様に、このレドックスフロー電池システム1は、負極セル21に循環供給する負極電解液の循環経路として、負極電解液を貯蔵する負極電解液タンク22と、負極電解液を負極電解液タンク22から負極セル21に送る負極往路配管23と、負極電解液を負極セル21から負極電解液タンク22に戻す負極復路配管24とを備える。負極往路配管23には、負極電解液を循環させるためのポンプ25と、後述する粒径調整手段26が配置される。

[0026] 上記構成のレドックスフロー電池システム1において、正極電解液タンク12内の電解液は、ポンプ15を作動させることにより、正極往路配管13を通り、正極往路配管13に配設した粒径調整手段16を経由して電池セル2に送られる。電池セル2に送られた正極電解液は、電池セル2の下方から内部を通過して上方に排出され、正極復路配管14を通して正極電解液タンク12に戻されて、図中矢印A方向に循環する。同様に、負極電解液タンク22内の電解液は、ポンプ25を作動させることにより、負極往路配管23を通り、負極往路配管23に配設した粒径調整手段26を経由して電池セル2に送られる。電池セル2に送られた電解液は、電池セル2の下方から内部を通過して上方に排出され、負極復路配管24を通して負極電解液タンク22に戻されて、図中矢印B方向に循環する。

[0027] これにより、電池セル2内で電解液に含まれる活物質の酸化還元反応が行われ、電力の取出し又は貯蔵が可能となる。

[0028] ここで、レドックスフロー電池システム 1 の正極側及び負極側の電解液に含まれる活物質としては、例えば、バナジウム化合物、モリブデン化合物、スズ化合物、鉄化合物、クロム化合物、マンガン化合物、チタン化合物、亜鉛化合物のうち 1 種又は 2 種以上が挙げられる。特に、バナジウム化合物を活物質として正極側及び負極側の電解液に含むこと、または、マンガン化合物を活物質として正極側の電解液に含み、且つチタン化合物を活物質として負極側の電解液に含むことが好ましい。

[0029] 以下、正極電極 10、負極電極 20、隔膜 30、正極電解液、負極電解液、粒径調整手段 16、26 についてそれぞれ詳細に説明する。

[0030] (正極電極・負極電極)

正極電極 10 及び負極電極 20 としては、公知の電極を用いることができ、特に限定されないが、電解液中の活物質が電池セル 2 内を通過する際に酸化還元反応を生じる場を提供するのみで自ら反応せず、電解液の通過性に優れた構造、形態を有しており、かつ、極力表面積が広く、電気抵抗が低いことが好ましい。さらに、酸化還元反応の活性化の観点からは、電解液（水溶液）との親和性に優れていることが好ましく、さらに副反応となる水の分解を生じさせない観点から、水素過電圧及び酸素過電圧の一方又は両方が大きいことが好ましい。例えば、カーボンフェルトのようなカーボン材又はそれを黒鉛化したものや、メッシュ状のチタニウム又はジルコニウムの基板に貴金属めっき又はカーボンコートを施したものが挙げられる。

[0031] (隔膜)

隔膜 30 としては、公知の隔膜を用いることができ、特に限定されないが、例えば有機高分子からなるイオン交換膜が好ましく、また、カチオン交換膜及びアニオン交換膜のいずれも用いることができる。

[0032] カチオン交換膜としては、スチレンーギビニルベンゼン共重合体をスルホン化して得られるカチオン交換膜、テトラフルオロエチレンとパーフルオロ・スルホニル・エトキシビニルエーテルとの共重合体にスルホン酸基を導入したカチオン交換膜、テトラフルオロエチレンとカルボキシル基を側鎖に持

つパーフルオロビニルエーテルとの共重合体からなるカチオン交換膜、芳香族ポリスルホン共重合体にスルホン酸基を導入したカチオン交換膜等が挙げられる。

[0033] アニオン交換膜としては、スチレンージビニルベンゼン共重合体にクロロメチル基を導入してアミノ化したアニオン交換膜、ビニルピリジンージビニルベンゼン共重合体を4級ピリジジウム化したアニオン交換膜、芳香族ポリスルホン共重合体にクロロメチル基を導入してアミノ化したアニオン交換膜等が挙げられる。

[0034] (正極電解液)

正極電解液は、溶解した活物質を少なくとも含む。特に、活物質の濃度が高い場合等には、粒子状に分散した活物質を含んでいてもよい。正極電解液中の活物質の濃度は、所望のエネルギー密度や電池容量に基づいて設定される。より具体的には、正極電解液における、正極電解液中に溶解した活物質と、正極電解液中に粒子状に分散した活物質の好適な濃度の合計（以下、単に「活物質濃度」という場合がある）は、活物質の種類によっても異なるため、特に限定はしない。例えば、正極側の活物質としてバナジウム化合物を用いる場合には、 $0.8 \text{ mol/L}$ 以上、好ましくは $1.7 \text{ mol/L}$ 以上、より好ましくは $2.5 \text{ mol/L}$ 以上とすることができ、他方でその上限は $4.0 \text{ mol/L}$ 以下としてもよい。また、正極側の活物質としてマンガン化合物を用いる場合には、 $0.5 \text{ mol/L}$ 以上 $5.0 \text{ mol/L}$ 以下とすることができる。正極電解液中の活物質濃度を高めることにより、高い電池容量やエネルギー密度を実現することができる。他方で、正極電解液中の活物質濃度が高すぎると、充放電を行ったときに、正極電解液中での析出物の生成が過多となり、または、正極電解液中に含まれる粒子や、正極電解液中で生成される析出物の粒子の粒径が過大となるため、後述する粒径調整手段における負荷が高まる傾向がある。

[0035] なお、活物質濃度は、ICP発光分光法で得た結果から求める。具体的には、電解液の濃度が均一になり、且つ粒子も均一に含まれるように電解液を

よく攪拌してサンプリングし、そのサンプリングした電解液に硫酸又は水を加えて、電解液中に含まれる粒子を完全に溶解させるとともに適宜希釈し、希釈後の溶液における活物質の濃度をICP発光分光法により測定する。希釈倍率から、電解液の活物質濃度を計算する。この活物質濃度の測定方法は、後述する負極電解液にも適用される。

[0036] 正極電解液の硫酸濃度もまた、活物質の種類によって異なるため、特に限定はしないが、硫酸濃度が低すぎると、正極セル11側において、正極側の活物質に由来する析出物が、正極電解液中に生成しやすくなる。このため、使用する活物質の種類に応じて、硫酸濃度を適正範囲に調整することが望ましい。例えば、活物質としてバナジウム化合物を用いる場合、硫酸濃度は、好ましくは0.5mol/L以上6.0mol/L以下、より好ましくは1.0mol/L以上3.0mol/L以下である。正極電解液の硫酸濃度が0.5mol/L未満であると、正極セル11側において、5価のバナジウム化合物である五酸化バナジウム( $V_2O_5$ )が、正極電解液中に生成しやすくなる。他方で、硫酸濃度が6.0mol/Lを超えると、電解液の粘度の上昇により、電解液の流動性が悪くなりやすくなる。また、正極側の活物質としてマンガン化合物を用いる場合、硫酸濃度は、好ましくは0.5mol/L以上6.0mol/L以下である。

[0037] なお、正極電解液には、析出物の生成を防止するために、従来公知の硝酸等のオキソ酸や保護コロイド剤、錯化剤等の添加物を含んでもよい。

[0038] (負極電解液)

負極電解液も、溶解した活物質を少なくとも含む。特に、活物質の濃度が高い場合等には、粒子状に分散した活物質を含んでいてもよい。負極電解液における活物質濃度は所望のエネルギー密度や電池容量に基づいて設定される。より具体的には、負極電解液における、負極電解液中に溶解した活物質と、負極電解液中に粒子状に分散した活物質の好適な濃度の合計（以下、単に「活物質濃度」という場合がある）は、活物質の種類によっても異なるため、特に限定はしない。例えば、負極側の活物質としてバナジウム化合物を

用いる場合には、 $0.8 \text{ mol/L}$ 以上、好ましくは $1.7 \text{ mol/L}$ 以上、より好ましくは $2.5 \text{ mol/L}$ 以上とすることができ、他方でその上限は $4.0 \text{ mol/L}$ 以下とすることができる。また、負極側の活物質としてチタン化合物を用いる場合には、 $0.5 \text{ mol/L}$ 以上、 $5.0 \text{ mol/L}$ 以下とすることができる。負極電解液中の活物質濃度を高めることにより、高い電池容量やエネルギー密度を実現することができる。他方で、負極電解液中の活物質濃度が高すぎると、充放電を行ったときに、負極電解液中での析出物の生成が過多となり、または、負極電解液中に含まれる粒子や、負極電解液中で生成される析出物の粒子の粒径が過大となるため、後述する粒径調整手段における負荷が高まる傾向がある。なお、上述した正極電解液及び負極電解液の活物質濃度 ( $\text{mol/L}$ ) は、電解液に含まれる活物質を構成する金属原子の濃度 ( $\text{mol/L}$ ) である。

[0039] 負極電解液の硫酸濃度もまた、活物質の種類によっても異なるため、特に限定はしないが、硫酸濃度が高すぎると、負極セル21側において、負極側の活物質に由来する析出物が、負極電解液中に生成しやすくなる。このため、使用する活物質の種類に応じて、硫酸濃度を適正範囲に調整することが望ましい。例えば、活物質としてバナジウム化合物を用いる場合、硫酸濃度は、好ましくは $0.5 \text{ mol/L}$ 以上 $6.0 \text{ mol/L}$ 以下、より好ましくは $1.0 \text{ mol/L}$ 以上 $3.0 \text{ mol/L}$ 以下である。負極電解液の硫酸濃度が $6.0 \text{ mol/L}$ を超えると、電解液の粘度の上昇により、電解液の流動性が悪くなりやすくなる。また、負極側の活物質としてチタン化合物を用いる場合、硫酸濃度は、好ましくは $0.5 \text{ mol/L}$ 以上 $6.0 \text{ mol/L}$ 以下である。

[0040] なお、負極電解液には、析出物の析出を防止するために、従来公知の硝酸等のオキソ酸や保護コロイド剤、錯化剤等の添加物を含んでもよい。

[0041] (粒径調整手段)

上述したように、本実施形態で使用される電解液では、溶解せずに粒子状に分散した活物質が含まれることがあり、また、電解液中には、活物質だけ

ではなく、S i等の不純物成分が含まれている場合が多く、このような不純物成分が電解液中に存在することによって、電解液中に含まれる粒子や、電解液中で生成される析出物を含んだ粒子の粒径が過大となることがある。そこで、本実施形態に係るレドックスフロー電池システム1は、電解液が循環する循環経路に、電解液中に少なくとも生成してなる粒子の粒径を小さく調整する粒径調整手段16、26を配置する。ここで、粒径調整手段16、26は、循環経路を構成する往路配管及び復路配管の一方又はその両方に配置されることが好ましく、さらに、正極往路配管13及び負極往路配管23（以下、単に「往路配管13、23」という場合がある。）の一方または両方に配置することが好ましい。なお、「電解液中に少なくとも生成してなる粒子」には、電解液中で生成される粒子のほか、電解液中に最初から含まれている粒子も含まれる。

[0042] 具体的には、この粒径調整手段16、26では、電解液中に少なくとも生成してなる粒子の体積基準の粒度分布の累積90%粒径(D90)を、 $5\mu\text{m}$ 以下に調整することが好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下に調整することがより好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下に調整することがさらに好ましい。粒子のD90が $5\mu\text{m}$ より大きいと、活物質として反応しにくくなり、且つ粒子が電池セル内に析出しやすくなる。また、粒子のD90を $0.1\mu\text{m}$ より小さく調整する場合、高性能な粒径調整手段が必要になることがあり、過度に粒子を粉砕することになる恐れがある。ここで、累積分布径(D90)とは、電解液中に含まれる粒子についての、レーザー回折／散乱法による粒度分布測定における、積算分布が90%に収束する粒子径のことをいう。

[0043] このように、往路配管13、23に粒径調整手段16、26を配置することにより、電解液中に少なくとも生成してなる粒子のうち、特に結晶成長等によって粒径が大きくなった粒子について、電池セル2に供給される前に粒径が小さく調整され、好ましくは体積基準の粒度分布の累積90%粒径(D90)が $5\mu\text{m}$ 以下に調整される。その結果、正極電極10や負極電極20が、

上述するような電極反応（充放電反応）に寄与し続けることが可能となり、その濃度に基づく高いエネルギー密度や電池容量を安定して得ることができる。

[0044] 粒径調整手段 16、26 としては、電解液中に含まれる粒子の粒径を小さく調整することができれば、特に限定されないが、例えば攪拌式ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー等のホモジナイザーや、ビーズミル等の分散・粉碎器が挙げられる。

[0045] なお、図 1 に示す例では、粒径調整手段 16、26 を正極往路配管 13 および負極往路配管 23 の両方に配置する例について示したが、粒径調整手段 16、26 は、正極往路配管 13 および負極往路配管 23 のいずれか一方のみに配置してもよく、電解液の循環経路を構成する正極復路配管 14 および負極復路配管 24（以下、単に「復路配管 14、24」という場合がある。）の一方または両方に配置してもよく、循環経路を構成する全ての配管 13、23、14、24 に配置してもよい。粒径調整手段 16、26 は、粒径の大きくなった粒子が電池セル 2 内に供給されるのを抑制する点からは、往路配管 13、23 に配置されるのが好ましい。また、粒径調整手段 16、26 は、粒子の粒径をより好ましく調整する点からは、往路配管 13、23 と復路配管 14、24 の両方に配置することが好ましい。また、粒径調整手段 16、26 は、正極電解液タンク 12 内および負極電解液タンク 22 内の一方または両方に配置されてもよい。

[0046] <レドックスフロー電池システムの運転方法>

本実施形態に係るレドックスフロー電池システムの運転方法は、上述した、電解液を循環させて充放電を行なうレドックスフロー電池システムの運転方法である。そして、電解液中に少なくとも生成してなる粒子の粒径を小さくする粒径調整工程を含む。

[0047] 具体的には、粒径調整工程では、電解液中に少なくとも生成してなる粒子の体積基準の粒度分布の累積分布径（D90）を 5  $\mu$ m 以下に調整することが好ましい。

[0048] このような粒径調整工程を含むことにより、電解液中に少なくとも生成してなる粒子のうち、特に結晶成長等によって粒径が大きくなった粒子について、電池セル２に供給される前に粒径が小さく調整され、好ましくは体積基準の粒度分布の累積９０％粒径（ $D_{90}$ ）が $5\mu\text{m}$ 以下に調整される。その結果、正極電極１０や負極電極２０が、上述するような電極反応（充放電反応）に寄与し続けることが可能となり、その濃度に基づく高いエネルギー密度や電池容量を安定して得ることができる。

[0049] <レドックスフロー電池用電解液配管>

本実施形態に係るレドックスフロー電池用電解液配管は、上述した、電解液を循環させて充放電を行なうレドックスフロー電池１に用いられる電解液配管である。そして、電解液中に少なくとも生成してなる粒子の粒径を小さく調整する粒径調整手段１６、２６を有する。

[0050] 具体的には、粒径調整手段１６、２６は、ホモジナイザー又は分散・粉砕器であることが好ましい。

[0051] また、粒径調整手段１６、２６は、電解液中に少なくとも生成してなる粒子の体積基準の粒度分布の累積分布径（ $D_{90}$ ）を $5\mu\text{m}$ 以下に調整することが好ましい。粒子の粒径を調整する際の具体的な調整方法としては、例えばホモジナイザーの場合、適切な攪拌棒の種類や回転数を選択することにより、攪拌の強度を調整することができる。

[0052] また、この電解液配管は、正極側において電解液を貯蔵する正極電解液タンク１２から正極セル１１に電解液を供給する正極往路配管１３と、負極側において電解液を貯蔵する負極電解液タンク２２から負極セル２１に電解液を供給する負極往路配管２３と、正極側において電解液を正極セル１１から正極電解液タンク１２に戻す正極復路配管１４と、負極側において電解液を負極セル２１から負極電解液タンク２２に戻す負極復路配管２４のうち、少なくとも一つであることが好ましい。

[0053] このような粒径調整手段を含むことにより、電解液中に少なくとも生成してなる粒子のうち、特に結晶成長等によって粒径が大きくなった粒子につい

て、電池セル2に供給される前に粒径が小さく調整され、好ましくは体積基準の粒度分布の累積90%粒径(D90)が $5\mu\text{m}$ 以下に調整される。その結果、正極電極10や負極電極20が、上述するような電極反応(充放電反応)に寄与し続けることが可能となり、その濃度に基づく高いエネルギー密度や電池容量を安定して得ることができる。

## 実施例

[0054] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

[0055] [実施例1]

電池セル2として、正極電極10及び負極電極20にカーボンフェルト(面積 $25\text{cm}^2$ )、隔膜30にイオン交換膜、正極電解液に4価のバナジウム濃度が $1.7\text{mol/L}$ である $3.0\text{mol/L}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液 $250\text{mL}$ 、負極電解液に3価のバナジウム濃度が $1.7\text{mol/L}$ である $3.0\text{mol/L}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液 $250\text{mL}$ を用いた実験用単セルを用意した。そして、この電池セル2を用いたレドックスフロー電池システム1において、往路配管13、23に、粒径調整手段16、26であるホモジナイザーを配置し、正極セル11及び負極セル21に、それぞれ正極電解液及び負極電解液を $200\text{mL/分}$ の量で循環供給しながら、電流密度 $1000\text{A/m}^2$ で充電を行った。電圧が $1.6\text{V}$ になったところで充電をやめ、続いて $1000\text{A/m}^2$ で放電を行い、電圧が $1.0\text{V}$ になったところで放電終了とした。この充電と放電を1000サイクル繰り返した。なお、粒径調整手段16、26であるホモジナイザーにより、電解液中に含まれるバナジウム化合物の粒子は、体積基準の粒度分布の累積90%粒径(D90)が $5\mu\text{m}$ 以下に調整されている。ここで、電解液中に含まれる粒子のD90は、レーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置((株)堀場製作所製 LA-920)を使用して測定した。そして、測定されるD90の値に基づき、粒径調整手段16、26(ホモジナイザー)の攪拌棒の回転数を調整して、粒子のD90が $5\mu\text{m}$ になるように調整した。具体的には、粒子のD90の測定値が $5\mu\text{m}$ より

大きいときは攪拌棒の回転数を上げ、 $5\mu\text{m}$ より小さいときは攪拌棒の回転数を下げることで、粒子のD90が $5\mu\text{m}$ になるように調整した。

[0056] [実施例2]

正極電解液と負極電解液のバナジウム濃度を $2.8\text{mol/L}$ とした以外は、実施例1と同様に、充放電を繰り返した。

[0057] [実施例3]

正極電解液と負極電解液のバナジウム濃度を $4.0\text{mol/L}$ とした以外は、実施例1と同様に、充放電を繰り返した。

[0058] [実施例4]

正極電解液と負極電解液のバナジウム濃度を $0.8\text{mol/L}$ とした以外は、実施例1と同様に、充放電を繰り返した。

[0059] [実施例5]

正極電解液として3価のマンガン濃度が $1.5\text{mol/L}$ である $3.0\text{mol/L}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液 $250\text{mL}$ を用い、負極電解液として3価のチタン濃度が $1.5\text{mol/L}$ である $3.0\text{mol/L}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液 $250\text{mL}$ を用いた以外は、実施例1と同様に、充放電を繰り返した。

[0060] [実施例6]

往路配管13、23、及び復路配管14、24に、それぞれ粒径調整手段16、26（ホモジナイザー）を配置した以外は、実施例2と同様に、充放電を1000サイクル繰り返した。

[0061] [実施例7]

粒径調整手段16、26であるホモジナイザーにより、電解液中に含まれるバナジウム化合物粒子のD90が $8\mu\text{m}$ になるように、ホモジナイザーの攪拌棒の種類や回転数を調整した以外は、実施例1と同様に、充放電を1000サイクル繰り返した。

[0062] [実施例8]

粒径調整手段16、26であるホモジナイザーにより、電解液中に含まれるバナジウム化合物粒子のD90が $3\mu\text{m}$ になるように、ホモジナイザーの

攪拌棒の種類や回転数を調整した以外は、実施例 1 と同様に、充放電を 1 0 0 0 サイクル繰り返した。

[0063]      [比較例 1]

粒径調整手段を配置しない以外は、実施例 1 と同様な構成を有するレドックスフロー電池システムを用い、実施例 1 と同様に充放電を繰り返した。

[0064]      [比較例 2]

粒径調整手段を配置しない以外は、実施例 2 と同様な構成を有するレドックスフロー電池システムを用い、実施例 2 と同様に充放電を繰り返した。

[0065]      [比較例 3]

粒径調整手段を配置しない以外は、実施例 3 と同様な構成を有するレドックスフロー電池システムを用い、実施例 3 と同様に充放電を繰り返した。

[0066]      [比較例 4]

粒径調整手段を配置しない以外は、実施例 4 と同様な構成を有するレドックスフロー電池システムを用い、実施例 4 と同様に充放電を繰り返した。

[0067]      [比較例 5]

粒径調整手段を配置しない以外は、実施例 5 と同様な構成を有するレドックスフロー電池システムを用い、実施例 5 と同様に充放電を繰り返した。

[0068]      [結果・考察]

実施例 1 ～ 8 及び比較例 1 ～ 5 の電池セル 2 において、1 回目の充放電を行った際（1 サイクル目）のエネルギー密度及び電池容量と、1 0 0 0 回目の充放電を行った際（1 0 0 0 サイクル目）のエネルギー密度及び電池容量とを比較した。

なお、エネルギー密度 ( $Wh/m^3$ ) は、放電平均電圧 (V)  $\times$  放電時間 (h)  $\times$  電流値 (A)  $\div$  電解液体積 ( $m^3$ ) から算出した。電池容量 (A  $\cdot$  h) は、放電電流 (A)  $\times$  放電時間 (h) から算出した。

[0069]      電解液のバナジウム濃度が 1. 7 mol/L であり、粒径調整手段 1 6、2 6 が往路配管 1 3、2 3 に配置された実施例 1 では、1 サイクル目の充放電におけるエネルギー密度および電池容量をともに 1 0 0 % (基準) とする

とき、１０００サイクル目の充放電では、エネルギー密度および電池容量の低下率がともに５％程度であった。これに対し、粒径調整手段が配置されていない比較例１では、１サイクル目の充放電におけるエネルギー密度および電池容量をともに１００％（基準）とするとき、１０００サイクル目の充放電では、エネルギー密度および電池容量の低下率がともに１２％程度であり、実施例１に比べて大きかった。

[0070] 電解液のバナジウム濃度が２．８ｍｏｌ／Ｌであり、粒径調整手段１６、２６が往路配管１３、２３に配置された実施例２では、１サイクル目の充放電におけるエネルギー密度および電池容量をともに１００％（基準）とするとき、１０００サイクル目の充放電では、エネルギー密度および電池容量の低下率がともに１５％程度であった。これに対し、粒径調整手段が配置されていない比較例２では、１サイクル目の充放電におけるエネルギー密度および電池容量をともに１００％（基準）とするとき、１０００サイクル目の充放電では、エネルギー密度および電池容量の低下率がともに３１％程度であり、実施例２に比べて大きかった。

[0071] 電解液のバナジウム濃度が４．０ｍｏｌ／Ｌであり、粒径調整手段１６、２６が往路配管１３、２３に配置された実施例３では、１サイクル目の充放電におけるエネルギー密度および電池容量をともに１００％（基準）とするとき、１０００サイクル目の充放電では、エネルギー密度および電池容量の低下率がともに２９％程度であった。これに対し、粒径調整手段が配置されていない比較例３では、１サイクル目の充放電におけるエネルギー密度および電池容量をともに１００％（基準）とするとき、１０００サイクル目の充放電では、エネルギー密度および電池容量の低下率がともに５４％程度であり、実施例３に比べて大きかった。

[0072] 電解液のバナジウム濃度が０．８ｍｏｌ／Ｌであり、粒径調整手段１６、２６が往路配管１３、２３に配置された実施例４では、１サイクル目の充放電におけるエネルギー密度および電池容量をともに１００％（基準）とするとき、１０００サイクル目の充放電では、エネルギー密度および電池容量の

低下率がともに2%程度であった。これに対し、粒径調整手段が配置されていない比較例4では、1サイクル目の充放電におけるエネルギー密度および電池容量をともに100%（基準）とするとき、1000サイクル目の充放電では、エネルギー密度および電池容量の低下率がともに8%程度であり、実施例4に比べて大きかった。

[0073] また、正極電解液のマンガン濃度が1.5mol/L、負極電解液のチタン濃度が1.5mol/Lであり、粒径調整手段16、26が往路配管13、23に配置された実施例5では、1サイクル目の充放電におけるエネルギー密度および電池容量をともに100%（基準）とするとき、1000サイクル目の充放電では、エネルギー密度および電池容量の低下率がともに10%程度であった。これに対し、粒径調整手段が配置されていない比較例5では、1サイクル目の充放電におけるエネルギー密度および電池容量をともに100%（基準）とするとき、1000サイクル目の充放電では、エネルギー密度および電池容量の低下率がともに19%程度であり、実施例5に比べて大きかった。

[0074] また、電解液のバナジウム濃度が2.8mol/Lであり、粒径調整手段16、26が往路配管13、23及び復路配管14、24に配置された実施例6では、1サイクル目の充放電におけるエネルギー密度および電池容量をともに100%（基準）とするとき、1000サイクル目の充放電では、エネルギー密度および電池容量の低下率がともに11%程度であった。粒径調整手段16、26が往路配管13、23のみに配置された実施例2に比べ、充放電を繰り返し行うことによるエネルギー密度及び電池容量をさらに小さくできることが確認された。

[0075] また、粒径調整手段16、26が配置された実施例1～8の電池セル2の電極10、20や隔膜30の表面は、充放電を1000サイクル繰り返してもほとんど変化が見られなかったのに対し、粒径調整手段が配置されていない比較例1～5の電池セル2の電極10、20や隔膜30の表面には、バナジウム化合物やマンガン化合物、チタン化合物の析出物が固着していること

が確認された。特に、比較例 1～4 の電池セル 2 の電極 10、20 や隔膜 30 の表面には、電解液中のバナジウムイオン濃度が高くなるほど、バナジウム化合物の析出物が多く固着していることが確認された。比較例 1～5 の電池セル 2 では、この固着した析出物によって、充放電反応が進まなくなり、エネルギー密度及び電池容量が低下したものと考えられる。

[0076] また、電解液中に含まれるバナジウム化合物粒子の D90 が  $8\ \mu\text{m}$  になるように調整された実施例 7 では、1 サイクル目に対する 1000 サイクル後のエネルギー密度の低下が 7 % 程度、電池容量の低下が 7 % 程度であった。また、電解液中に含まれるバナジウム化合物粒子の D90 が  $3\ \mu\text{m}$  になるように調整された実施例 8 では、1 サイクル目に対する 1000 サイクル後のエネルギー密度の低下が 4 % 程度、電池容量の低下が 4 % 程度であった。実施例 1、7、8 の結果から、粒径調整手段 16、26（ホモジナイザー）を用いて調整されるバナジウム化合物粒子の D90 を小さくすることで、充放電を繰り返し行うことによる、エネルギー密度の低下や電池容量の低下がより起こり難くなることが確認された。

## 符号の説明

- [0077]
- 1 レドックスフロー電池
  - 2 電池セル
  - 3 交流／直流変換器
  - 4 交流電源
  - 5 負荷電源
  - 10 正極電極
  - 11 正極セル
  - 12 正極電解液タンク
  - 13 正極往路配管
  - 14 正極復路配管
  - 15 ポンプ
  - 16 粒径調整手段

- 2 0 負極電極
- 2 1 負極セル
- 2 2 負極電解液タンク
- 2 3 負極往路配管
- 2 4 負極復路配管
- 2 5 ポンプ
- 2 6 粒径調整手段
- 3 0 隔膜

## 請求の範囲

- [請求項1]        電解液を循環させて充放電を行なうレドックスフロー電池システムであって、
- 前記電解液が循環する循環経路に、前記電解液中に少なくとも生成してなる粒子の粒径を小さく調整する粒径調整手段を有することを特徴とする、レドックスフロー電池システム。
- [請求項2]        前記粒径調整手段は、前記粒子の体積基準の粒度分布の累積90%粒径(D90)を5  $\mu$ m以下に調整する、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]        前記循環経路は、前記電解液を貯蔵する電解液タンクと、前記電解液を前記電解液タンクから電池セルに送る往路配管と、前記電解液を前記電池セルから前記電解液タンクに戻す復路配管とを有し、
- 前記粒径調整手段は、前記往路配管及び前記復路配管の一方又は両方に配置される、請求項1又は2に記載のレドックスフロー電池システム。
- [請求項4]        前記粒径調整手段は、ホモジナイザー又は分散・粉碎器である、請求項1から3までのいずれか1項に記載のレドックスフロー電池システム。
- [請求項5]        電解液を循環させて充放電を行なうレドックスフロー電池システムの運転方法であって、
- 前記電解液中に少なくとも生成してなる粒子の粒径を小さく調整する粒径調整工程を有することを特徴とする、レドックスフロー電池システムの運転方法。
- [請求項6]        前記粒径調整工程では、前記粒子の体積基準の粒度分布の累積90%粒径(D90)を5  $\mu$ m以下に調整する、請求項5に記載のレドックスフロー電池システムの運転方法。
- [請求項7]        電解液を循環させて充放電を行なうレドックスフロー電池用の電解液配管であって、

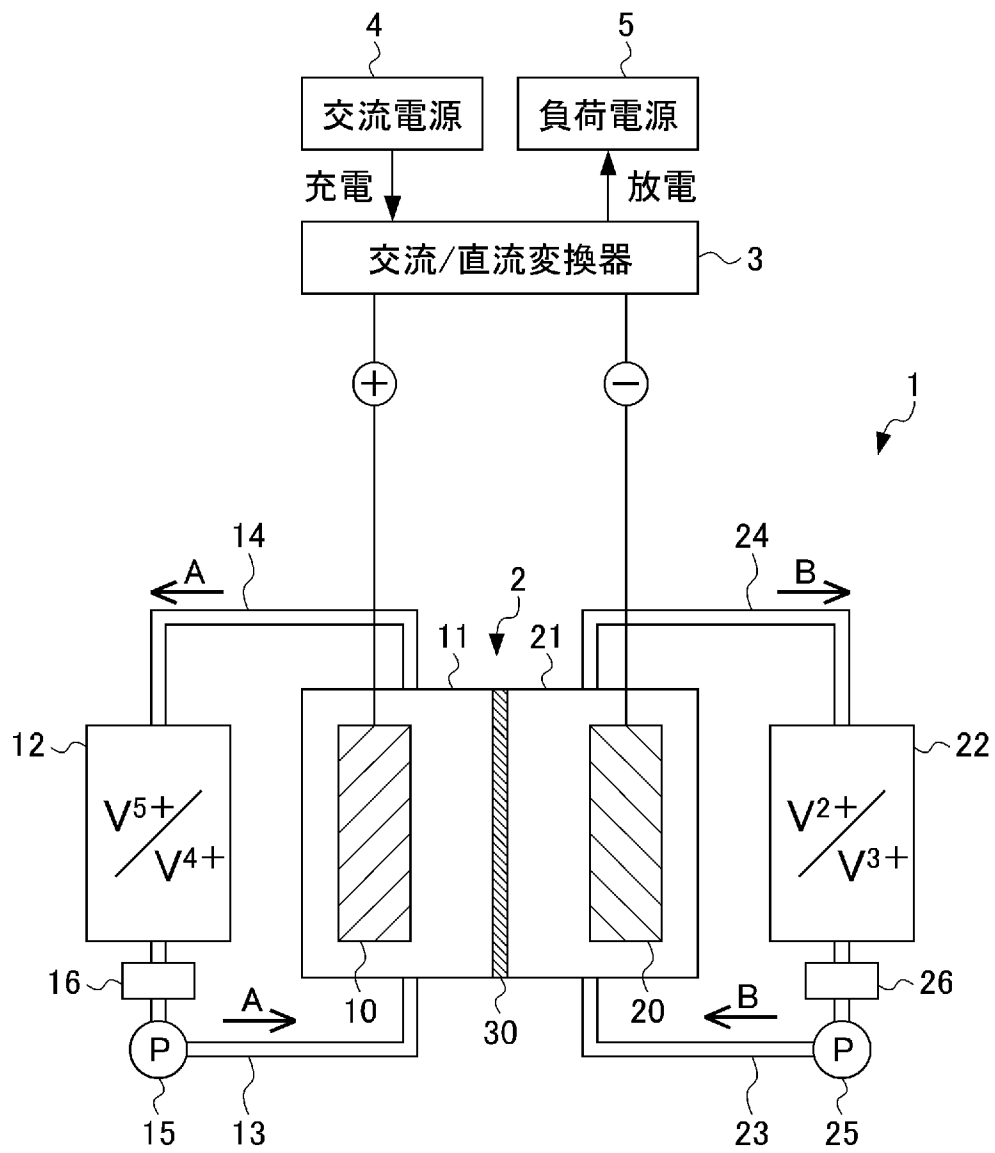
前記電解液中に少なくとも生成してなる粒子の粒径を小さく調整する粒径調整手段を有することを特徴とする、レドックスフロー電池用電解液配管。

[請求項8] 前記粒径調整手段は、ホモジナイザー又は分散・粉碎器である、請求項7に記載のレドックスフロー電池用電解液配管。

[請求項9] 前記粒径調整手段は、前記粒子の体積基準の粒度分布の累積90%粒径(D90)を5  $\mu$ m以下に調整する、請求項7又は8に記載のレドックスフロー電池用電解液配管。

[請求項10] 前記電解液配管は、前記電解液を貯蔵する電解液タンクから電池セルに電解液を供給する往路配管および前記電解液を前記電池セルから前記電解液タンクに戻す復路配管の少なくとも一つである、請求項7から9までのいずれか1項に記載のレドックスフロー電池用電解液配管。

[図1]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/025203

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M8/18 (2006.01) i, H01M8/02 (2016.01) i, H01M8/04186 (2016.01) i,  
H01M8/10 (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, H01M8/02, H01M8/04186, H01M8/10

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 | 1971-2019 |
| Registered utility model specifications of Japan         | 1996-2019 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2019 |

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. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2013-008640 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 10 January 2013, claims, paragraphs [0056]-[0065], fig. 4 & US 2014/0134465 A1, claims, paragraphs [0197]-[0209], fig. 11 & EP 2725648 A1 & CN 103620845 A | 1-3, 5-7, 9-10        |
| P, X      | JP 2018-181797 A (GALAXY CORPORATION) 15 November 2018, claims, paragraphs [0032]-[0034], [0045], fig. 2 (Family: none)                                                                                          | 1-10                  |
| P, X      | JP 2018-170283 A (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 11 January 2018, claims, paragraphs [0039]-[0046] (Family: none)                                                                                                 | 1-10                  |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | <input type="checkbox"/> See patent family annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> |

|                                                                                                                          |                                                                                      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Date of the actual completion of the international search<br>30 August 2019 (30.08.2019)                                 | Date of mailing of the international search report<br>10 September 2019 (10.09.2019) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japan Patent Office<br>3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915, Japan | Authorized officer<br><br>Telephone No.                                              |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2019/025203

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                            | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2016-213034 A (HITACHI, LTD.) 15 December 2016, entire text (Family: none)                                                 | 1-10                  |
| A         | JP 2006-093016 A (THE KANSAI ELECTRIC POWER COMPANY, INCORPORATED) 06 April 2006, entire text (Family: none)                  | 1-10                  |
| A         | US 2016/0276649 A1 (RESEARCH FOUNDATION OF THE CITY UNIVERSITY OF NEW YORK) 22 September 2016, whole document & EP 2920835 A1 | 1-10                  |

## 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, H01M8/02(2016.01)i, H01M8/04186(2016.01)i, H01M8/10(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, H01M8/02, H01M8/04186, H01M8/10

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 | 1971-2019年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2019年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2019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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X               | JP 2013-008640 A (住友電気工業株式会社) 2013.01.10,<br>特許請求の範囲、[0056] ~ [0065]、図4<br>& US 2014/0134465 A1, Claims, [0197]-[0209], Fig.11<br>& EP 2725648 A1 & CN 103620845 A | 1-3, 5-7, 9-10 |
| P, X            | JP 2018-181797 A (株式会社ギャラキシー) 2018.11.15,<br>特許請求の範囲、[0032] ~ [0034]、[0045]、図2<br>(ファミリーなし)                                                                        | 1-10           |

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

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.08.2019

国際調査報告の発送日

10.09.2019

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)

阿川 寛樹

4 X

4 4 3 7

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<br>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<br>請求項の番号 |
| P, X                  | JP 2018-170283 A (昭和電工株式会社) 2018. 11. 01,<br>特許請求の範囲、[0039] ~ [0046]<br>(ファミリーなし)                                                 | 1-10           |
| A                     | JP 2016-213034 A (株式会社日立製作所) 2016. 12. 15,<br>全文<br>(ファミリーなし)                                                                     | 1-10           |
| A                     | JP 2006-093016 A (関西電力株式会社) 2006. 04. 06,<br>全文<br>(ファミリーなし)                                                                      | 1-10           |
| A                     | US 2016/0276649 A1 (RESEARCH FOUNDATION OF THE CITY UNIVERSITY<br>OF NEW YORK) 2016. 09. 22,<br>Whole Document<br>& EP 2920835 A1 | 1-10           |