

(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
2017 年 10 月 5 日(05.10.2017)



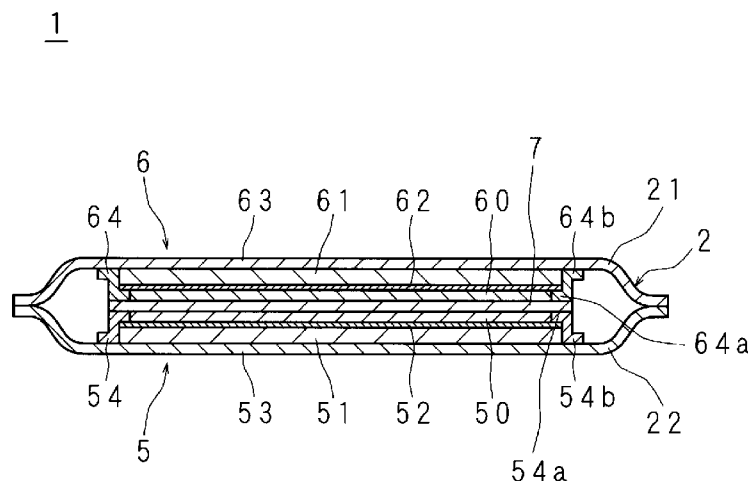
(10) 国際公開番号

WO 2017/169162 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/36 (2010.01) H01M 2/18 (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 4/58 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/004786
- (22) 国際出願日: 2017 年 2 月 9 日(09.02.2017)
- (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 2016-066795 2016 年 3 月 29 日(29.03.2016) JP
- (71) 出願人: ブラザー工業株式会社 (BROTHER KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4678561 愛知県名古屋瑞穂区苗代町 1 5 番 1 号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 吉田 茂樹(YOSHIDA, Shigeki); 〒4678561 愛知県名古屋瑞穂区苗代町 1 5 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, DJ, 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, 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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: VANADIUM REDOX SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: バナジウムレドックス二次電池



(57) Abstract: A vanadium redox secondary battery (1) comprises: a positive electrode (50) including an active substance which contains vanadium ions or ions containing vanadium; a negative electrode (60) including an active substance which contains vanadium ions or ions containing vanadium; and an ion-permeable diaphragm (7) that separates the positive electrode (50) and the negative electrode (60) and has through holes (70) formed at positions opposing the electrodes (50) and (60).

(57) 要約: バナジウムレドックス二次電池 (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正の電極 (50) 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負の電極 (60) と、前記正の電極 (50) 及び負の電極 (60) を区画し、前記電極 (50, 60) に対向する位置に貫通孔 (70) が設けられたイオン透過性の隔膜 (7) とを備える。

WO 2017/169162 A1

明 細 書

発明の名称： バナジウムレドックス二次電池

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レドックス二次電池に関する。

背景技術

[0002] 二次電池は、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、バナジウムレドックス二次電池（特許文献１）等が挙げられる。バナジウムレドックス二次電池は、２組の酸化還元対を利用して、イオンの価数変化によって充放電を行う。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] バナジウムレドックス二次電池は、活物質及び水系電解液を有する電極と、電極に対向する銅等の導電体（集電体）とを備える電極材を、極性が異なる電極材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。このバナジウムレドックス二次電池は、さらにケースに収容されることもある。

先行技術文献

特許文献

[0004] 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

[0005] しかしながら、バナジウムレドックス二次電池において、長時間充放電を繰り返した場合、また、一定電位で長時間放置した場合、イオン交換膜を介して正の電極から負の電極にバナジウムイオン、硫酸イオン及び水等が移動し、容量が低下するという問題がある。

[0006] 本発明は、斯かる事情に鑑みてなされたものであり、良好なサイクル特性を有し、容量を良好に維持することができるバナジウムレドックス二次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レドックス二次電池は、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正の電極と、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負の電極と、前記正の電極及び負の電極を区画し、前記電極に対向する位置に貫通孔が設けられたイオン透過性の隔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、良好なサイクル特性を有し、容量を良好に維持することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の実施の形態1に係るバナジウムレドックス二次電池を示す模式的平面図である。

[図2]図1のⅠ－Ⅰ線による断面図である。

[図3]第1隔膜の平面図である。

[図4]実施の形態2に係る第1隔膜の平面図である。

[図5] V^{5+} 透過量と、80h後電圧維持率との関係を示すグラフである。

[図6]開口率と、80h後残電流容量との関係を示すグラフである。

[図7]開口率と、80h後残電流容量との関係を示すグラフである。

[図8]開口率と、サイクル容量維持率との関係を示すグラフである。

[図9]開口率と、サイクル容量維持率との関係を示すグラフである。

[図10]貫通孔の直径と、クーロン効率との関係を示すグラフである。

[図11]サイクル数及び放電容量の関係を示すグラフである。

[図12]充放電後の正の電極及び負の電極中のV元素回収重量と、正の電極におけるV元素に対するS元素の割合とを示すグラフである。

[図13]開口率及びサイクル容量維持率の関係を示すグラフである。

[図14]サイクル数と平均充電電位との関係を示すグラフである。

[図15]サイクル数と平均放電電位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)

1. バナジウムレドックス二次電池

図1及び図2に示すように、バナジウムレドックス二次電池1（以下、電池1という）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、正極の電極材5と、負極の電極材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。この電池1単体、又は該電池1と他の電池1とを組み合わせるケース（不図示）に収容してもよい。

[0011] 電極材5は、正の電極50、導電体51、保護層52及びシーラント54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の上面は保護層52により覆われている。保護層52の上面の周縁部の内側には、活物質、導電助剤としての炭素材料、バインダ、及び水系電解液を有する角型平板状の正の電極50が設けられている。

[0012] 正の電極50上には、正の電極50より平面面積が大きい第1隔膜7が設けられている。

シーラント54は縁部を有する枠状をなし、前記周縁部及び半体22に接着されており、半体22及び保護層52とにより導電体51を封止する。

[0013] 以下、電極材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。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。

半体 22 の厚みは特に限定されないが、 $15 \sim 250 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。厚みが $15 \sim 250 \mu\text{m}$ である場合、十分な強度を有するとともに、電池の体積エネルギー密度が向上する。

[0014] 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、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。厚みが $100 \mu\text{m}$ 以下である場合、電池の体積エネルギー密度、重量エネルギー密度が向上する。

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、タブの先端部は正極端子 3 に接続されている。

[0015] 保護層 52 は、導電体 51 の一面に、グラファイトシートを例えば導電性の接着シートを介して設けられる。保護層 52 の厚みは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。この場合、正の電極 50 と導電体 51 との電気伝導性の低下を抑制でき、電池の内部抵抗を小さくすることができる。

なお、保護層 52 の材質はグラファイトシートには限定されない。保護層 52 は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を用いることにしてもよい。また、導電体 51 の一面に黒鉛でコーティングすることにより、保護層 52 を形成することにしてもよい。また、水系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。

[0016] なお、本実施の形態において、以後、符号を付さずに単に「集電体」と記載するときは、「導電体 51（又は 61）及び保護層 52（又は 62）」、又は「導電体 51（又は 61）単体」、を意味する。

[0017] 正の電極 50 は、上述したように保護層 52 の上面の周縁部の内側に、即ち保護層 52 の上面の周縁部以外の部分に設けられている。

正の電極 50 においては、導電助剤としての炭素材料に、酸化還元反応によって、5 価及び 4 価の間で酸化数に変化するバナジウムイオン、又は 5 価

及び4価の間で酸化数に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が担持されている。

[0018] 5価及び4価の間で酸化数に変化する前記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。

正極用の活物質であるバナジウム化合物としては、硫酸酸化バナジウム (IV) ($\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、硫酸酸化バナジウム (V) ($(\text{VO}_2)_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) を挙げることができる。なお、 n は0から5の整数を示す。

[0019] バインダとしては、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、及びフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体 (PVDF/HFP) 等が挙げられる。

[0020] 炭素材料としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック (登録商標) 等のカーボンブラック、及びグラファイト等が挙げられる。炭素材料は1種又は2種以上を用いることができる。

[0021] 正の電極50に含まれる水系電解液は、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。

[0022] シーラント54は上述したように枠状をなし、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 (正の電極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。

[0023] シーラント54の内側縁部54aは保護層52の上面の周縁部に接着されている。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及び保護層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、保護層52、及び

シーラント 5 4 により、導電体 5 1 は封止された状態で、導電体 5 1 は半体 2 2 に固定されている。なお、導電体 5 1 の側面はシーラント 5 4 に接着されていてもよく、接着されていなくてもよい。

[0024] シーラント 5 4 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。ポリ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 5 1 を封止することが可能となる。

[0025] 電極材 6 は電極材 5 と同様の構成を有し、負の電極 6 0、導電体 6 1、保護層 6 2、及びシーラント 6 4 を備える。導電体 6 1 は角型平板状をなし、外装袋 1 の半体 2 1 の図 2 における下面に配されており、導電体 6 1 の下面は保護層 6 2 により覆われている。保護層 6 2 の下面の周縁部の内側には、活物質、導電助剤としての炭素材料、バインダ、及び水系電解液を有する角型平板状の負の電極 6 0 が設けられている。シーラント 6 4 は枠状をなし、角筒状の枠本体の下端部に、内側に張り出した内側縁部 6 4 a を備え、枠本体の上端部に、外側に張り出した外側縁部 6 4 b を備える。内側縁部 6 4 a は前記周縁部に接着され、外側縁部 6 4 b は半体 2 1 に接着され、シーラント 6 4 は半体 2 1 及び保護層 6 2 とにより導電体 6 1 を封止する。

電極材 6 の導電体 6 1 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。

電極材 6 の導電体 6 1、保護層 6 2、及びシーラント 6 4 は電極材 5 と同様の材料を用いてなる。

[0026] 負の電極 6 0 においては、導電助剤としての炭素材料に、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が担持されている。

[0027] 2 価及び 3 価の間で酸化数が変化する前記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)

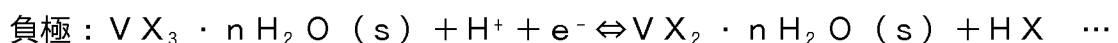
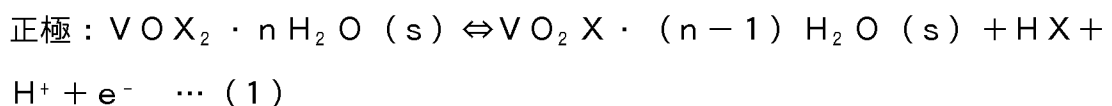
($VSO_4 \cdot nH_2O$)、硫酸バナジウム(III) ($V_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$) が挙げられる。なお、 n は0から10の整数を示す。

[0028] 第1隔膜7は正の電極50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。第1隔膜7は、イオン交換膜であり水素イオン(プロトン)又は硫酸イオンを通過させることができる。

[0029] 第1隔膜7の厚みは50 μm 以下であるのが好ましい。厚みが50 μm 以下である場合、電流密度を高くした場合の充電エネルギー密度及び放電エネルギー密度が良好である。第1隔膜7の厚みは、30 μm 以下であるのがより好ましく、10 μm 以下であるのがさらに好ましい。第1隔膜7は陰イオン交換膜であるのが好ましい。この場合、低い膜抵抗値を維持しつつ、イオン選択性が良好である。なお、第1隔膜7は、イオン選択性を有さず、イオン透過性を有する多孔質膜であってもよい。

[0030] 図3は、第1隔膜7の平面図である。第1隔膜7は、図3に示す点線よりも内側の部分において、正の電極50及び負の電極60に接している。第1隔膜7の中央部には、複数の円形の貫通孔70(図では4個)が設けられている。ここで、貫通孔70は、第1隔膜7がその性質上有している孔とは別に、後述する方法により設けた孔である。なお、貫通孔70は円形でなくてもよい。貫通孔70の個数は、図示の4個に限られず、以下の実施例にて示すように、1個であってもよく、また、4個より少なくてもよく、更に、4個より多くてもよい。また、貫通孔70は、正の電極50、負の電極60に対向していれば、第1隔膜7の中央部に位置していなくともよい。貫通孔70は、その一部が正の電極50、負の電極60に対向する位置にあるように設けてもよい。

[0031] 以上のように構成された電池1の電極材5の正の電極50と電極材6の負の電極60との間において、下記式(1)及び(2)の反応が生じる。

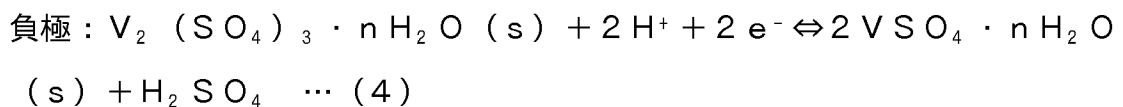
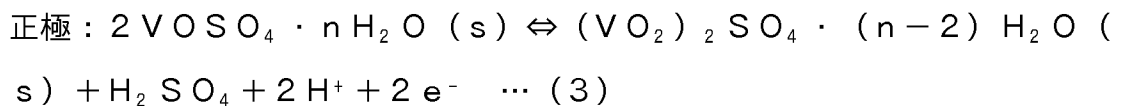


(2)

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。

[0032] 前記式(1)及び(2)の反応を利用してバナジウムレドックス二次電池1を用いたバナジウムレドックス二次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)の反応において第1隔膜7を介して、正の電極50及び負の電極60間でプロトンが移動する。

[0033] なお、電極材5のバナジウム化合物として $\text{VO SO}_4 \cdot n \text{H}_2 \text{O}$ を用い、電極材6のバナジウム化合物として $\text{V}_2 (\text{SO}_4)_3 \cdot n \text{H}_2 \text{O}$ を用いた場合の各物質の反応を以下に示す。



[0034] 2. バナジウムレドックス二次電池の製造方法

以下、本実施の形態の電池1の製造方法について説明する。

ここで、正極の電極材5と負極の電極材6とを各別に作製するのではなく、単一の電極材を作製した後、正極側及び負極側のいずれに用いるかを使い分けし、電池1の組立後の通電によって、正極の電極材5及び負極の電極材6を形成する。正の電極50及び負の電極60の厚みを替える場合等においては、電極材5, 6を各別に作製する。

[0035] まず、炭素材料に、3価のバナジウム化合物としての $\text{V}_2 (\text{SO}_4)_3 \cdot n \text{H}_2 \text{O}$ 、4価のバナジウム化合物としての $\text{VO SO}_4 \cdot n \text{H}_2 \text{O}$ 、及びバインダを配合し、攪拌機により混合することにより混合粉を得る。炭素材料、活物質、及びバインダの組成は、要求される容量、乾燥条件、及び外部環境(気温、湿度)等に応じて決定する。

[0036] 次に、前記混合粉に水系電解液を配合し、プラネタリーミキサ等を用いて

混練することにより、混練物を得る。

[0037] 前記混練物はロールプレス等により圧延成形され、電極形状に打ち抜かれて集電体に配置される。ここで、集電体としては、上述の「導電体 5 1（又は 6 1）単体」、及び「導電体 5 1（又は 6 1）及び保護層 5 2（又は 6 2）」等が挙げられる。

[0038] 上述したように、電極材を電極材 5 用、電極材 6 用に使い分ける。外装袋 2 の半体 2 2 に電極材 5 の集電体を、半体 2 1 に電極材 6 の集電体を熱プレス等により固着する。

[0039] その後、第 1 隔膜 7 を電極材 5 及び電極材 6 間に挟み、集電体が固定された半体 2 1、2 2 を内側が対向するように合わせ、半体 2 1、2 2 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、電池 1 が得られる。ここで、第 1 隔膜 7 においては、電極材 5 及び電極材 6 に挟む前にレーザー又は針等を使用して加工することにより、貫通孔 7 0 が設けられている。なお、半体 2 1、2 2 は最初から一体化されていてもよい。

[0040] 電池の組み立て後の通電により、正極の電極材 5 のバナジウム化合物の価数が 4 価、負極の電極材 6 のバナジウム化合物の価数が 3 価になる。

[0041] 以上のように構成された本実施の形態に係る電池 1 は、第 1 隔膜 7 に設けられた貫通孔 7 0 により、正の電極 5 0 から負の電極 6 0 に移動したバナジウムイオン、硫酸イオン及び水を正の電極 5 0 に戻すことができる。したがって、電池 1 は、良好なサイクル特性を有し、容量を良好に維持することができる。

更に、貫通孔 7 0 を透過するバナジウムイオンの透過量を制御することで、電池 1 は、良好な電圧維持率及び残電流容量を有する。

また、40℃以上の高温下において 5 価のバナジウムは、酸化物（五酸化バナジウム）として安定に存在し、該酸化物は化学反応に寄与しないため、容量は劣化する。ここで、本実施の形態に係る電池 1 では、電極 6 0 から 2 価及び 3 価のバナジウムイオンが電極 5 0 に移動することが可能であるため

、前記酸化物は、2価及び3価のバナジウムイオンにより還元され、再び硫酸錯体やイオンの形態となり、化学反応に寄与することが可能となる。したがって、本実施の形態に係る電池1は、高温環境下での容量低下が抑えられる。

[0042] また、本実施の形態においては、導電体51は、シーラント54、保護層52、及び半体22により封止され、正の電極50は第1隔膜7と、シーラント54aとにより包囲されている。したがって、正の電極50に含まれる酸性電解液が導電体51に接触せず、導電体51の腐食が防止される。

同様に、導電体61は、シーラント64、保護層62、及び半体21により封止され、負の電極60は第1隔膜7と、シーラント64aとにより包囲されているので、負の電極60に含まれる酸性電解液が導電体61に接触せず、導電体61の腐食が防止される。

[0043] (実施の形態2)

実施の形態2においては、電池1は更に第2隔膜を備える。図4は実施の形態2に係る第1隔膜7の平面図である。実施の形態2に係る電池1の構成について、実施の形態1と同様な構成については、同一の符号を付してその詳細な説明を省略する。

[0044] 図4に示すように、実施の形態2に係る電池1において、貫通孔70を覆う液浸透性の絶縁体である第2隔膜71が更に設けられている。第2隔膜71は、第1隔膜7の正の電極50側の一面に設けられている。第2隔膜71は、多孔質膜である。第2隔膜71の孔の直径は、貫通孔70の直径よりも小さい。ここで、第2隔膜71の孔とは、多孔質膜がその性質上有している孔である。

[0045] 第2隔膜71が第1隔膜7よりも厚い場合、正の電極50及び負の電極60の短絡をより良好に防止できる。

第2隔膜71が多孔質膜である場合、第2隔膜71の厚みは、短絡を防止し、かつ電池1の体積を低減する観点から、35 μm 以下が好ましい。第2隔膜71の厚みは、30 μm 以下がより好ましく、11 μm 以下が更に好ま

しく、 $6\text{ }\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

[0046] 第2隔膜71の孔の直径は、 1 nm 以上が好ましい。この場合、正の電極50から負の電極60に移動したバナジウムイオン、硫酸イオン及び水を正の電極50に良好に戻すことができる。

第2隔膜71の孔の直径は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満が好ましい。この場合、正の電極50及び負の電極60の短絡を良好に防止することができる。第2隔膜71の孔の直径は、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 500 nm 以下が特に好ましい。

[0047] なお、第2隔膜71は、第1隔膜7の負の電極60側の一面に設けられていてもよく、第1隔膜7の両面に設けられていてもよい。

また、第2隔膜71の孔の直径は貫通孔70の直径よりも大きくてもよく、この場合、第2隔膜71の厚みを十分に厚くすることにより、正の電極50及び負の電極60の短絡を良好に防止することができる。

[0048] 更に、第2隔膜71は、以下の実施例にて示すように、陽イオン交換膜であってもよい。第2隔膜71が陽イオン交換膜である場合、第2隔膜71の厚みは、短絡を防止し、かつ電池1の体積を低減する観点から、 $55\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。第2隔膜71の厚みは、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

また、第2隔膜71は、不織布であってもよい。この場合、第2隔膜71の厚みを十分な厚みとすることにより、正の電極50及び負の電極60の短絡を良好に防止することができる。

[0049] また、実施の形態2に係る電池1は、電極材5及び電極材6に挟む前にあって、レーザー又は針等を使用して貫通孔70を設けた後、第1隔膜7に第2隔膜71を配すること以外は、実施の形態1と同様に製造される。

[0050] 上記の構成によれば、第2隔膜71により、正の電極50及び負の電極60の短絡を良好に防止することができる。また、第2隔膜71の孔の径が貫通孔70の径よりも小さいので、正の電極50及び負の電極60の短絡を防止し、かつ、正の電極50から負の電極60に移動したバナジウムイオン、

硫酸イオン及び水を正の電極 50 に戻すことができる。また、負の電極 60 から、2 価又は 3 価のバナジウムイオンを正の電極 50 に移動させることができる。したがって、バナジウムレドックス二次電池の容量維持率を向上することができる。また、温度が高くなるにつれて正の電極 50 において増大する前記酸化物を溶解できるので、より高温での使用が可能となる。また、第 2 隔膜 71 は膜状であるので、全体の厚みをより薄くできる。

実施例

[0051] 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。

[0052] 1. 電池の製造

後述する実施例 1 ～ 12 が表 1 の数値例 1 ～ 12 に相当し、実施例 13 ～ 17 が表 2 の数値例 13 ～ 17 に相当する。また、比較例 1 及び比較例 2 が表 1 の数値例 A 及び数値例 B に相当する。実施例 18 ～ 20 が、表 3 の No. 18 ～ 20 に相当する。なお、表 3 における No. B は、比較例 2 に相当する。

[0053]

[表1]

表 1

数値例	第1隔膜	貫通孔の 直径 (μm)	貫通孔の 個数	貫通孔の 面積 (cm^2)	開口率 (%)	V^{5+} 透過量 ($\text{mmol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$)	80h後 電圧 維持率(%)	80h後 残電流 容量 (mAh)	サイクル 容量 維持率(%)
1	VPMX-310	100	1	7.9E-05	1.3E-03	0.24	96.7	2.61	92.4
2	VPMX-310	100	2	1.6E-04	2.5E-03	0.29	96.5	2.46	91.5
3	VPMX-310	100	4	3.1E-04	5.0E-03	0.32	96.2	2.32	93.9
4	VPMX-310	100	9	7.1E-04	1.1E-02	0.47	95.9	2.22	94.0
5	VPMX-310	100	16	1.3E-03	2.0E-02	0.87	94.3	1.96	95
6	VPMX-310	100	25	2.0E-03	3.1E-02	0.92	94.6	1.93	94
7	VX-05(DC15)	100	1	7.9E-05	1.3E-03	0.68	95.0	3.65	95.7
8	VX-05(DC15)	100	2	1.6E-04	2.5E-03	0.70	95.2	3.71	95.8
9	VX-05(DC15)	100	4	3.1E-04	5.0E-03	0.48	95.1	3.80	96.7
10	VX-05(DC15)	100	9	7.1E-04	1.1E-02	0.78	95.0	3.67	99.0
11	VX-05(DC15)	100	16	1.3E-03	2.0E-02	1.03	95.3	3.45	99.8
12	VX-05(DC15)	100	25	2.0E-03	3.1E-02	1.17	94.2	3.46	96.0
A	VPMX-310	—	0	0.0E+00	0.0E+00	0.23	96.6	2.63	91.8
B	VX-05(DC15)	—	0	0.0E+00	0.0E+00	0.01	95.6	3.79	95.0

[0054]

[表2]

表 2

数値例	第1隔膜	貫通孔の 直径 (μm)	貫通孔の 個数	貫通孔面積 (cm^2)	開口率 (%)	V^{5+} 透過量 ($\text{mmol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$)	20サイクル目 クーロン効率 (%)
13	VX-05(DC15)	10	1	$7.9\text{E-}07$	$1.3\text{E-}05$	0.01	97.2
14	VX-05(DC15)	20	1	$3.1\text{E-}06$	$5.0\text{E-}05$	0.01	98.8
15	VX-05(DC15)	30	1	$7.1\text{E-}06$	$1.1\text{E-}04$	0.18	98.5
16	VX-05(DC15)	50	1	$2.0\text{E-}05$	$3.1\text{E-}04$	0.23	51.1
17	VX-05(DC15)	100	1	$7.9\text{E-}05$	$1.3\text{E-}03$	0.68	0

[表3]

表 3

数値例	第1隔膜	第2隔膜	貫通孔の 直径(μm)	貫通孔の 個数	貫通孔面積 (cm^2)	開口率 (%)	V^{5+} 透過量 ($\text{mmol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$)	サイクル 容量 維持率(%)
B	VX-05(DC15)	-	-	0	0.0E+00	0.0E+00	0.01	46.5
18	VX-05(DC15)	多孔質膜	100	1	7.9E-05	1.3E-03	0.68	82.8
19	VX-05(DC15)	多孔質膜	100	4	3.1E-04	5.0E-03	0.48	94.2
20	VX-05(DC15)	陽イオン交換膜	100	4	3.1E-04	5.0E-03	0.48	69.8

[0056] [実施例1]

炭素材料としてのカーボンブラック（「ケッチェンブラック（登録商標）」

」、株式会社ライオン製)を2800℃で焼成したもの2.93gに、3価のバナジウム化合物としての $V_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ (自社製)を2.89g、4価のバナジウム化合物としての $VO(SO_4) \cdot nH_2O$ (新興化学株式会社製)を2.5g、バインダとしてのPTFE(「6-J」、三井デュポンフロロケミカル株式会社製)を0.08g配合して、上述の混合粉を得た。

次に、この混合粉2.0gに1M硫酸1.28mLを配合して混練し、上述の混練物を得た。該混練物をロールプレス等により圧延成形し、打ち抜いて電極を得た。

銅箔からなる導電体にグラファイトシートを接着して集電体を得た。

該集電体に前記電極を配置して電極材を作製した。

第1隔膜7として、陰イオン交換膜(「VPMX-310」、FuMA-Tech社製)を用いた。また、第1隔膜7にレーザー加工により直径100 μm の貫通孔70を1個設けた。更に、貫通孔70を覆うように、大きさが5mm四方の多孔質膜である第2隔膜71を、第1隔膜7における正の電極50側の一面の中心部に配した。また、多孔質膜は、厚みが30 μm であり、多孔質のポリオレフィン不織布及び無機ナノ粒子を複合化させたものである。

上述のようにして、実施例1の電池1を作製した。

実施例1の第1隔膜7の「貫通孔面積」及び「開口率」を表1の数値例1に示す。表1における「貫通孔面積」とは、貫通孔70の面積であり、「開口率」とは、第1隔膜7に対向する電極25mm四方面積に対する前記貫通孔面積の割合である。

[0057] [実施例2～6]

第1隔膜7に貫通孔70を上記表1に示す個数設けたこと以外は実施例1と同様にして、実施例2～6の電池1を作製した。貫通孔70は、全てが第2隔膜71の5mm四方の範囲内に収まるように設けた。実施例2～6の第1隔膜7の貫通孔面積及び開口率等を表1の数値例2～6に示す。

[0058] [実施例7～12]

第1隔膜7として陰イオン交換膜（「VX-05（DC15）」、FuMA-Tech社製）を用いて、貫通孔70の個数を上記表1に示す個数設けたこと以外は実施例1と同様にして、実施例7～12の電池1を作製した。貫通孔70は、全てが第2隔膜71の5mm四方の範囲内に収まるように設けた。実施例7～12の第1隔膜7の貫通孔面積及び開口率等を表1の数値例7～12に示す。

[0059] [実施例13～17]

第2隔膜71を配さず、第1隔膜7に陰イオン交換膜（「VX-05（DC15）」、FuMA-Tech社製）を用いて、貫通孔70の直径を上記表1に示す値としたこと以外は実施例1と同様にして、実施例13～17の電池1を作製した。実施例13～17の第1隔膜7の貫通孔面積及び開口率等を表2の数値例13～17に示す。

[0060] [実施例18～19]

第1隔膜7に陰イオン交換膜（「VX-05（DC15）」、FuMA-Tech社製）を用いて、貫通孔70を上記表3に示す個数設けたこと以外は実施例1と同様にして、実施例18～19の電池1を作製した。実施例18～19の第1隔膜7の貫通孔面積及び開口率等を表3の数値例18～19に示す。

[0061] [実施例20]

第1隔膜7に陰イオン交換膜（「VX-05（DC15）」、FuMA-Tech社製）を用いて、貫通孔70を上記表3に示す個数設けて、5mm四方で、厚みが50 μ mの陽イオン交換膜（「F-1850」、FuMA-Tech社製）である第2隔膜71を第1隔膜7における正の電極50側の一面の中心部に配したこと以外は実施例1と同様にして、実施例20の電池1を作製した。実施例20の第1隔膜7の貫通孔面積及び開口率等を表3の数値例20に示す。

[0062] [比較例1]

第1隔膜7に孔を設けなかったこと以外は実施例1と同様にして、比較例

1の電池を作製した。比較例1の第1隔膜7の貫通孔面積及び開口率を表1の数値例Aに示す。

[0063] [比較例2]

第1隔膜7に陰イオン交換膜（「VX-05（DC15）」、FuMA-Tech社製）を用いて、孔を設けなかったこと以外は実施例1と同様にし、比較例2の電池を作製した。比較例2の第1隔膜7の貫通孔面積及び開口率を表1及び表3の数値例Bに示す。

[0064] 2. 電池の性能評価

上述の各実施例の電池1、及び各比較例の電池について、性能を評価した。実施例1～16及び比較例1及び比較例2の電池1について、表4に示す充放電条件により充放電を行った。充放電条件を下記の表4に示す。

[0065] [表4]

表 4

			制御値	終止条件		
モード	充電/放電	方法	電流 [mA]	電圧 [V]	休止 [H:M:S]	サイクル
1	充電	CC	4	1.47	0:00:05	
	放電	CC	4	1.16	0:00:05	20
2	充電	CC	4	1.47	80:00:00	
	放電	CC	4	1.16	0:00:05	1
3	充電	CC	4	1.47	0:00:05	
	放電	CC	4	1.16	0:00:05	20

[0066] 表4の充放電条件は、モード1において、4mAで1.47VまでCC充電し、5秒間休止した後、4mAで1.16VまでCC放電し、5秒間休止することを1サイクルとし、20サイクルの充放電を行った。モード2において、4mAで1.47VまでCC充電し、80時間休止した後、4mAで1.16VまでCC放電し、5秒間休止する充放電を1サイクル行った。モ

ード3において、4 mAで1.47 VまでCC充電し、5秒間休止した後、4 mAで1.16 VまでCC放電し、5秒間休止することを1サイクルとし、20サイクルの充放電を行った。

[0067] 表4の充放電条件における各実施例及び比較例の電池性能の評価結果を上記表1及び表2に示す。表1において、80 h後電圧維持率とは、モード2の充電後80時間放置した後の電圧維持率であり、80 h後残電流容量とは、モード2の充電後80時間放置した後に再度放電した際の放電電流容量である。また、サイクル容量維持率とは、20サイクル目に対する40サイクル目の放電電流容量の割合である。ここで、20サイクル目とはモード1の最終サイクルを指しており、40サイクル目とは、モード3の最終サイクルを指し、モード2のサイクル数はこの場合のサイクル数のカウントには含めていない。表2において、20サイクル目クーロン効率とは、モード1の最終サイクルにおけるクーロン効率である。

[0068] 図5は、 V^{5+} 透過量と、80 h後電圧維持率との関係を示すグラフである。横軸は、 V^{5+} 透過量 [$\text{mmol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$] であり、縦軸は、80 h後電圧維持率 [%] である。図5は、実施例1～12及び比較例1及び2の評価結果を示す。「 V^{5+} 透過量」とは、貫通孔70を含む直径12 mmの範囲内における1時間当たりの V^{5+} の透過量を示している。

ここで、「 V^{5+} 透過量」は、以下の手順により測定した。

H型セルのフランジガラスセル同士の間、隔膜として測定対象であるイオン交換膜7を挟み込み、フランジ用固定クランプでフランジガラスセルを固定した。H型セルとしてイーシーフロンティア社製のH型セル（型式名：VB-9）を用いた。フランジガラスセルにおけるフランジ部の内径は、12 mmである。

フランジガラスセルの一方の極に、5価のバナジウム化合物としての硫酸酸化バナジウム(V) ($(VO_2)_2SO_4 \cdot nH_2O$) の1 Mの水溶液に、硫酸を遊離硫酸濃度が2 Mとなるように配合した溶液を15 mL入れ、他方の極に2 Mの硫酸を含む溶液を15 mL入れた。硫酸溶液を入れた後、フラン

ジガラスセルを25℃の環境下で放置した。

両方の極に硫酸溶液を入れてから1週間後に、前記一方の極から他方の極に移動してきた V^{5+} イオンの濃度を測定した。 V^{5+} イオンの濃度の測定は、ICP（高周波誘導結合プラズマ）発光分析装置（島津製作所社製「ICPE-9000」）により行った。

測定した濃度から、1時間あたりに膜の単位体積当たりで移動した5価のバナジウムイオンの物質量を算出した。

表1及び図5より、貫通孔70を有する第1隔膜7を備え、貫通孔70を含む直径12mmの範囲内における1時間当たりの V^{5+} の透過量が $0.01\text{ mmol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 超過 $1.2\text{ mmol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 以下である本実施の形態に係る電池1は、80h後電圧維持率が良好であることが分かる

[0069] V^{5+} 透過量は、 $0.01\text{ mmol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 超過 $1.2\text{ mmol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 以下であるのが好ましい。 V^{5+} 透過量の下限值は、 $0.10\text{ mmol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ がより好ましく、 $0.20\text{ mmol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ が更に好ましく、 $0.23\text{ mmol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ が特に好ましい。また、 V^{5+} 透過量の上限值は、 $1.17\text{ mmol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ がより好ましく、 $0.78\text{ mmol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ が更に好ましく、 $0.47\text{ mmol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ が特に好ましい。

[0070] 図6及び図7は、開口率と、80h後残電流容量との関係を示すグラフである。図6は、実施例1～6及び比較例1の評価結果を示し、図7は、実施例7～12及び比較例2の評価結果を示している。

[0071] 表1及び図6より、実施例1～6における電池1の80h後残電流容量は、良好であり、容量が良好に維持されていることが分かる。表1及び図7より、実施の形態7～12における電池1の80h後残電流容量は、良好であり、容量が良好に維持されていることが分かる。

容量の維持の観点から、開口率は、 $3.3 \times 10^{-2}\%$ 以下が好ましい。開口率は、 $3.0 \times 10^{-2}\%$ 以下がより好ましく、 $2.0 \times 10^{-2}\%$ 以下が更に好ましく、 $1.0 \times 10^{-2}\%$ 以下が特に好ましい。また、開口率は、 $1.3 \times 10^{-3}\%$ 以上が好ましい。

[0072] 図8及び図9は、開口率と、サイクル容量維持率との関係を示すグラフである。図8は、実施例1～6及び比較例1の評価結果を示し、図9は、実施例7～12及び比較例2の評価結果を示している。

[0073] 表1及び図8より、実施の形態1～6における電池1のサイクル容量維持率が良好であることが分かる。表1及び図9より、実施の形態7～12における電池1のサイクル容量維持率が、良好であることが分かる。

[0074] 容量の維持の観点から、開口率は、 $3.3 \times 10^{-2}\%$ 以下が好ましい。開口率は、 $1.0 \times 10^{-3}\%$ 以上が好ましく、 $5.0 \times 10^{-3}\%$ 以上が更に好ましく、 $1.1 \times 10^{-2}\%$ 以上が特に好ましい。開口率の上限値は、 $3.1 \times 10^{-2}\%$ がより好ましく、 $2.0 \times 10^{-2}\%$ が更に好ましい。

[0075] 図10は、貫通孔70の直径と、クーロン効率との関係を示すグラフである。横軸は、貫通孔70の径 [μm] であり、縦軸は、クーロン効率 [%] である。図10は、実施例13～17の評価結果を示している。クーロン効率は、実施例13～16において良好である。また、貫通孔70の径が $50\mu\text{m}$ より大きい場合クーロン効率が悪化している。これは、正の電極50及び負の電極60の短絡が原因であると考えられる。

クーロン効率、正の電極50及び負の電極60の短絡防止の観点から、開口率は、 $3.0 \times 10^{-4}\%$ 以下が好ましく、 $1.0 \times 10^{-4}\%$ 以下がより好ましく、 $5.0 \times 10^{-5}\%$ 以下が更に好ましい。

また、クーロン効率、正の電極50及び負の電極60の短絡防止の観点から、貫通孔70の径は、 $50\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

[0076] 比較例2及び実施例18～20の電池1について下記表5に示す充放電条件により充放電を行った。充放電条件を下記の表5に示す。

[0077]

[表5]

表 5

モード	充電/放電	方法	制御値	終止条件	休止 [H:M:S]	サイクル
			電流 [mA]	電圧 [V]		
1	充電	CC	4	1.47	0:00:05	
	放電	CC	4	1.16	0:00:05	300

[0078] 上記表5の充放電条件においては、4 mAで1.47 VまでCC充電し、5秒間休止した後、4 mAで1.16 VまでCC放電し、5秒間休止することを1サイクルとし、300サイクルの充放電を実施した。このとき、温度を45℃とした環境下で充放電を行った。なお、表5の充放電条件による充放電に係る性能の評価は、3回行った。

[0079] 表5の充放電条件における各実施例及び比較例の電池性能の評価結果を上記表3に示す。

表3の「サイクル容量維持率」は、150サイクル目の放電容量を30サイクル目の放電容量により除することにより求めた。

[0080] 図11は、サイクル数及び放電容量の関係を示すグラフである。横軸はサイクル数であり、縦軸は放電容量[mAh]である。放電容量は3回の評価の平均値である。図11より、150サイクル目において、比較例2の放電容量は大きく低下している一方、孔70が設けられた隔膜を備える実施例18～20の電池1の放電容量は、比較例2に対して低下が抑制されていることが分かる。また、実施例18～20の電池1は、45℃という高温環境下において、放電容量の低下が抑制されていることが分かる。

[0081] 図12は、充放電後の正の電極50及び負の電極60中のV元素回収重量と、正の電極50におけるV元素に対するS元素の割合とを示すグラフである。棒グラフ部分が、正の電極50及び負の電極60中のV元素回収重量を示し、折れ線グラフ部分が正の電極50におけるV元素に対するS元素の割合を示す。図5の左側の縦軸は、V元素回収重量[mg]であり、右側の縦軸は、正の電極50におけるS/V(mol比)である。横軸は、実施例18、実施例19、比較例2及び参照例である。ここで、参照例は、充放電前の正の電極50及び負の電極60のV元素量である。

[0082] 図12から、実施例18及び実施例19のV元素回収重量の方が比較例2よりも、充放電前のV元素量に近く、正の電極50から負の電極60への物質移動が抑制されていることが分かる。また、貫通孔70が4個設けられている場合、貫通孔70が1個の場合よりもより充放電前のV元素回収重量に近く、負の電極60への物質移動がより抑制されていることが分かる。

更に、実施例18及び実施例19の正の電極50におけるV元素に対するS元素の割合の方が比較例2よりも充放電前の割合に近く、負の電極60への物質移動が抑制されていることが分かる。また、貫通孔70が4個設けられている場合、貫通孔70が1個の場合よりも正の電極50におけるV元素に対するS元素の割合が、充放電前の割合に近く、負の電極60への物質移動がより抑制されていることが分かる。

また、実施例18、19の電池1は、45℃という高温環境下において、負の電極60への物質移動がより抑制されていることが分かる。

[0083] 図13は、開口率及びサイクル容量維持率の関係を示すグラフである。横軸は、開口率[%]であり、縦軸は、サイクル容量維持率[%]である。ここで、上記同様、サイクル容量維持率は、150サイクル目の放電容量を30サイクル目の放電容量により除することにより求めた。

[0084] 図13及び表3から、実施例18～20の方が比較例2よりもサイクル容量維持率が高いことが分かる。また、第2隔膜71において、陽イオン交換膜である場合よりも多孔質膜である場合の方が、サイクル容量維持率が高い

。また、実施例 18～20 の電池 1 は、45℃という高温環境下において、サイクル容量維持率が良好であることが分かる。

[0085] 図 14 は、サイクル数と平均充電電位との関係を示すグラフである。横軸はサイクル数であり、縦軸は平均充電電位 [V] である。平均充電電位は 3 回の評価の平均値である。

図 14 より、実施例 18～20の方が比較例 2 よりも、平均充電電位が維持されていることが分かる。また、実施例 18～20 の電池 1 は、45℃という高温環境下において、平均充電電位が維持されていることが分かる。

[0086] また、図 15 は、サイクル数と平均放電電位との関係を示すグラフである。横軸はサイクル数であり、縦軸は平均放電電位 [V] である。平均放電電位は 3 回の評価の平均値である。

図 15 より、実施例 18～20の方が比較例 2 よりも、平均放電電位が維持されていることが分かる。また、実施例 18～20 の電池 1 は、45℃という高温環境下において、平均放電電位が維持されていることが分かる。

[0087] ここで、セルの容量劣化が大きい場合、サイクル数と共に平均充電電位及び平均放電電位が低下する傾向にある。この傾向の原因は、V 元素及び硫酸が正の電極 50 から負の電極 60 に移動していることにありと考えられる。

上記のように貫通孔 70 を設けた実施例 18～20 において、平均充電電位及び平均放電電位にはほとんど変化はなく、V 元素及び硫酸が正の電極 50 から負の電極 60 に移動することを抑制し、サイクル数に伴う内部状態の変化が非常に少ないと考えられる。また、実施例 18～20 の電池 1 は、45℃という高温環境下において、変化が非常に少ないと考えられる。

[0088] 以上より、本実施の形態に係る電池 1 は、第 1 隔膜に貫通孔 70 を設けることにより容量を良好に維持できることが確認された。

[0089] 以上のように、本発明に係るバナジウムレドックス二次電池は、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正の電極と、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負の電極と、前記正の電極及び負の電極を区画し、前記電極に対向する位置に貫

通孔が設けられたイオン透過性の隔膜とを備えることを特徴とする。

[0090] 本発明によれば、隔膜に設けられた貫通孔により、正の電極から負の電極に移動したバナジウムイオン、硫酸イオン及び水を正の電極に戻すことができる。

したがって、バナジウムレドックス二次電池は、良好なサイクル特性を有し、電池の容量を良好に維持することができる。また、負の電極から、2価及び3価のバナジウムイオンが正の電極に移動することで、正の電極で析出する V_2O_5 等の酸化物を還元して再度溶解させることができるため、高温下での容量低下を抑制することが可能である。

[0091] 本発明に係るバナジウムレドックス二次電池は、前記隔膜はイオン交換膜であることを特徴とする。

[0092] 本発明によれば、バナジウムレドックス二次電池の容量をより良好に維持することができる。

[0093] 本発明に係るバナジウムレドックス二次電池は、前記隔膜は陰イオン交換膜であることを特徴とする。

[0094] 本発明によれば、バナジウムレドックス二次電池の容量をより良好に維持することができる。

[0095] 本発明に係るバナジウムレドックス二次電池は、前記貫通孔は、液浸透性である絶縁体により覆われていることを特徴とする。

[0096] 本発明によれば、貫通孔が、液浸透性の絶縁体に覆われているので、正の電極及び負の電極の短絡を防止し、かつ、正の電極から負の電極に移動したバナジウムイオン、硫酸イオン及び水を正の電極に戻すことができる。また、負の電極から、2価又は3価のバナジウムイオンを正の電極に移動させることができる。

[0097] 本発明に係るバナジウムレドックス二次電池は、前記絶縁体は膜状であることを特徴とする。

[0098] 本発明によれば、全体の厚みをより薄くできる。

[0099] 本発明に係るバナジウムレドックス二次電池は、前記絶縁体は、孔を有し

、該孔の径は、前記貫通孔の径よりも小さいことを特徴とする。

[0100] 本発明によれば、絶縁体は孔を有し、該孔の径が貫通孔の径よりも小さいので、正の電極及び負の電極の短絡を防止し、かつ、良好に正の電極から負の電極に移動したバナジウムイオン、硫酸イオン及び水を正の電極に戻すことができる。また、負の電極から、2価又は3価のバナジウムイオンを正の電極に移動させることができる。

[0101] 本発明に係るバナジウムレドックス二次電池は、前記絶縁体は多孔質膜であることを特徴とする。

[0102] 本発明によれば、正の電極及び負の電極の短絡を防止し、かつ、正の電極から負の電極に移動したバナジウムイオン、硫酸イオン及び水を正の電極に戻すことができる。また、負の電極から、2価又は3価のバナジウムイオンを正の電極に移動させることができる。

[0103] 本発明に係るバナジウムレドックス二次電池は、前記絶縁体は陽イオン交換膜であることを特徴とする。

[0104] 本発明によれば、正の電極及び負の電極の短絡を防止し、かつ、正の電極から負の電極に移動したバナジウムイオン等を正の電極に戻すことができる。また、負の電極から、2価又は3価のバナジウムイオンを正の電極に移動させることができる。

[0105] 本発明に係るバナジウムレドックス二次電池は、前記貫通孔は複数設けられていることを特徴とする。

[0106] 本発明によれば、バナジウムレドックス二次電池の容量をより良好に維持することができる。

[0107] 本発明に係るバナジウムレドックス二次電池は、前記隔膜は、前記貫通孔を含む直径12mmの範囲内における1時間当たりの5価のバナジウムイオンの透過性が $0.01\text{ mmol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 超過 $1.2\text{ mmol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 以下であることを特徴とする。

[0108] 本発明によれば、バナジウムレドックス二次電池の容量をより良好に維持することができる。

- [0109] 本発明に係るバナジウムレドックス二次電池は、前記隔膜において、前記電極に対向する面積に対する前記貫通孔の面積の割合は、 $3.3 \times 10^{-2}\%$ 以下であることを特徴とする。
- [0110] 本発明によれば、バナジウムレドックス二次電池の容量をより良好に維持することができる。
- [0111] 今回開示された実施の形態はすべての点で例示であって、制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記した意味ではなく、請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味及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。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

- [0112] 1 バナジウムレドックス二次電池
- 50 正の電極
- 60 負の電極
- 7 第1隔膜（隔膜）
- 70 貫通孔
- 71 第2隔膜（絶縁体）

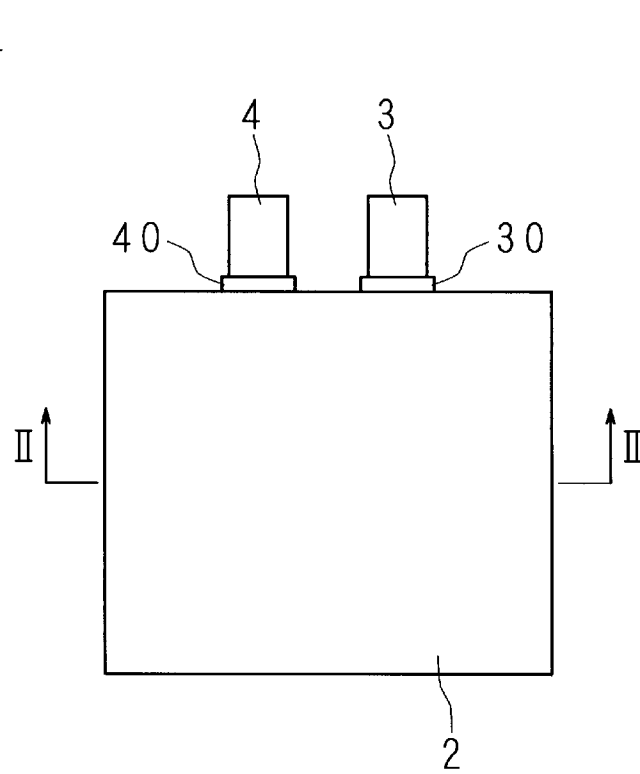
請求の範囲

- [請求項1] 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正の電極と、
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負の電極と、
前記正の電極及び負の電極を区画し、前記電極に対向する位置に貫通孔が設けられたイオン透過性の隔膜と
を備えることを特徴とするバナジウムレドックス二次電池。
- [請求項2] 前記隔膜はイオン交換膜であることを特徴とする請求項1に記載のバナジウムレドックス二次電池。
- [請求項3] 前記隔膜は陰イオン交換膜であることを特徴とする請求項1に記載のバナジウムレドックス二次電池。
- [請求項4] 前記貫通孔は、液浸透性である絶縁体により覆われていることを特徴とする請求項1から請求項3までのいずれか一つに記載のバナジウムレドックス二次電池。
- [請求項5] 前記絶縁体は膜状であることを特徴とする請求項4に記載のバナジウムレドックス二次電池。
- [請求項6] 前記絶縁体は、孔を有し、該孔の径は、前記貫通孔の径よりも小さいことを特徴とする請求項4又は請求項5に記載のバナジウムレドックス二次電池。
- [請求項7] 前記絶縁体は多孔質膜であることを特徴とする請求項4から請求項6までのいずれか一つに記載のバナジウムレドックス二次電池。
- [請求項8] 前記絶縁体は陽イオン交換膜であることを特徴とする請求項4又は請求項5に記載のバナジウムレドックス二次電池。
- [請求項9] 前記貫通孔は複数設けられていることを特徴とする請求項1から請求項8までのいずれか一つに記載のバナジウムレドックス二次電池。
- [請求項10] 前記隔膜は、前記貫通孔を含む直径12mmの範囲内における1時間当たりの5価のバナジウムイオンの透過性が $0.01 \text{ mmol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$

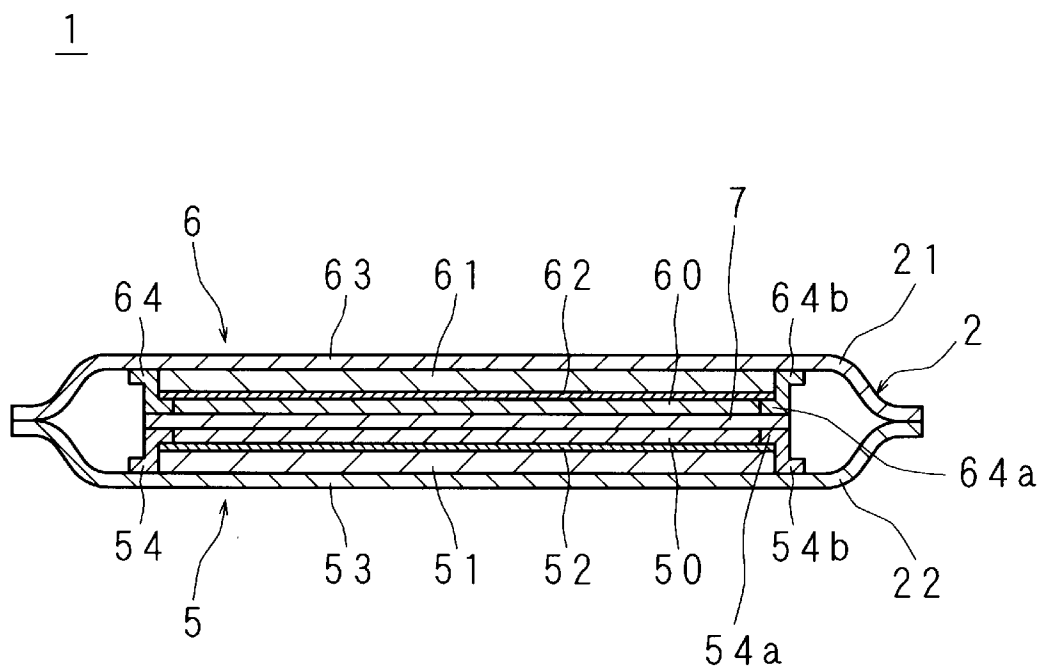
)超過 $1.2 \text{ mmol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 9 までのいずれか一つに記載のバナジウムレドックス二次電池。

[請求項11] 前記隔膜において、前記電極に対向する面積に対する前記貫通孔の面積の割合は、 $3.3 \times 10^{-2}\%$ 以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 10 までのいずれか一つに記載のバナジウムレドックス二次電池。

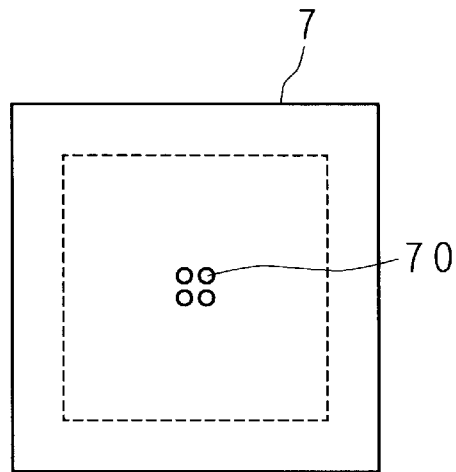
[図1]



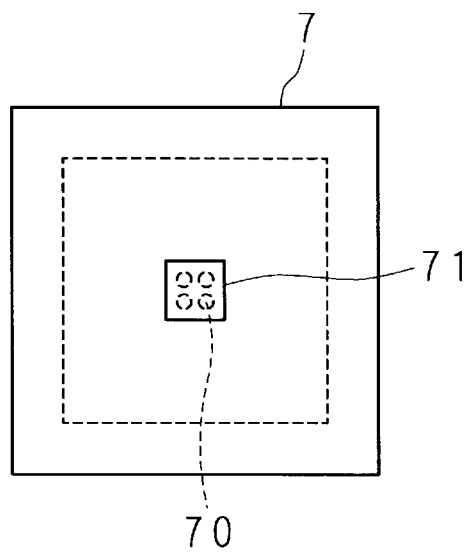
[図2]



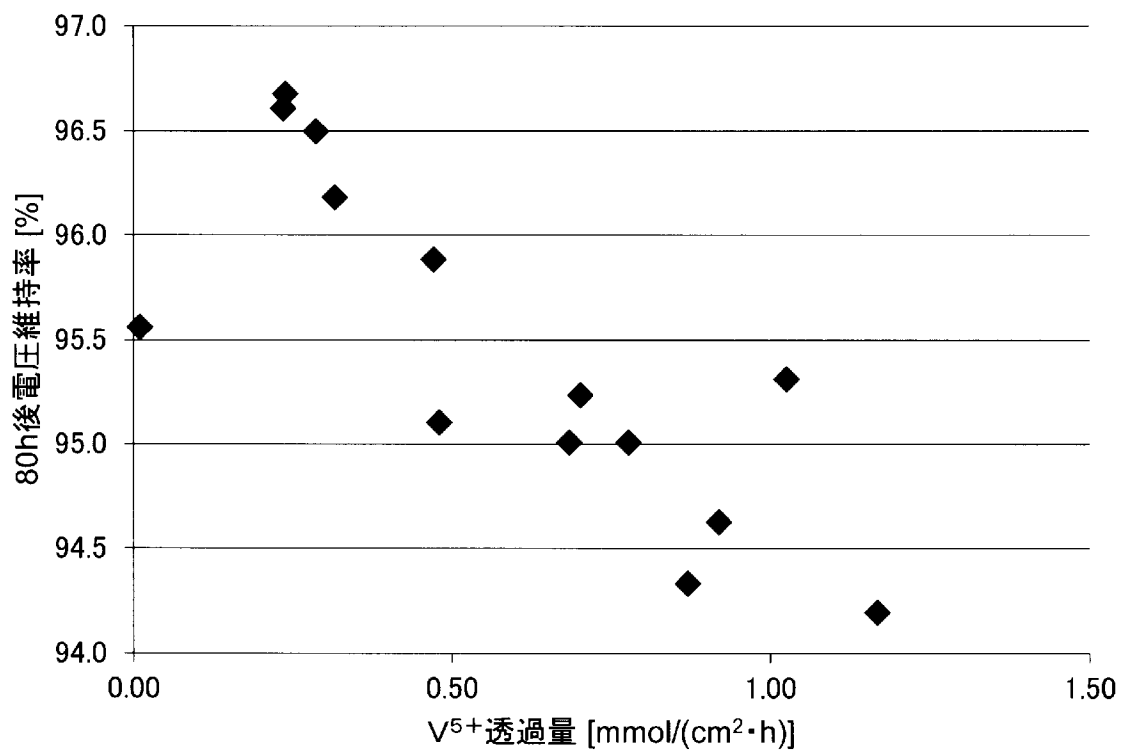
[図3]



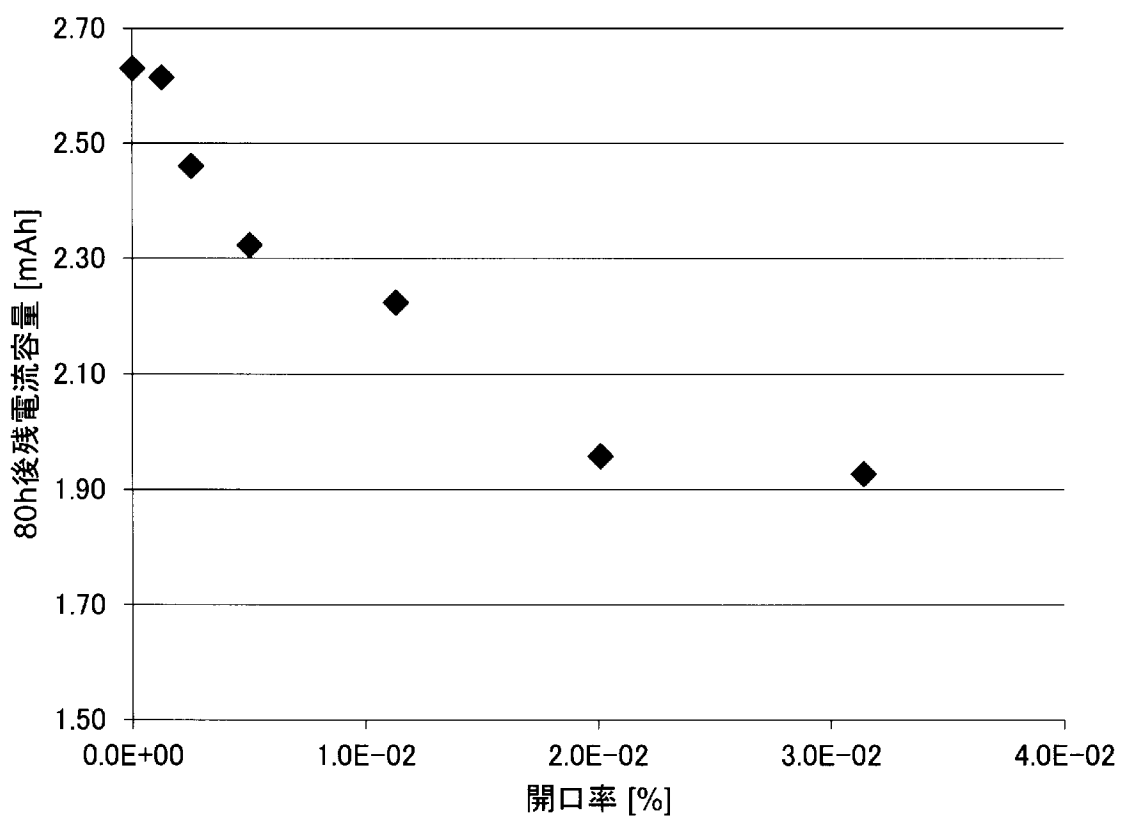
[図4]



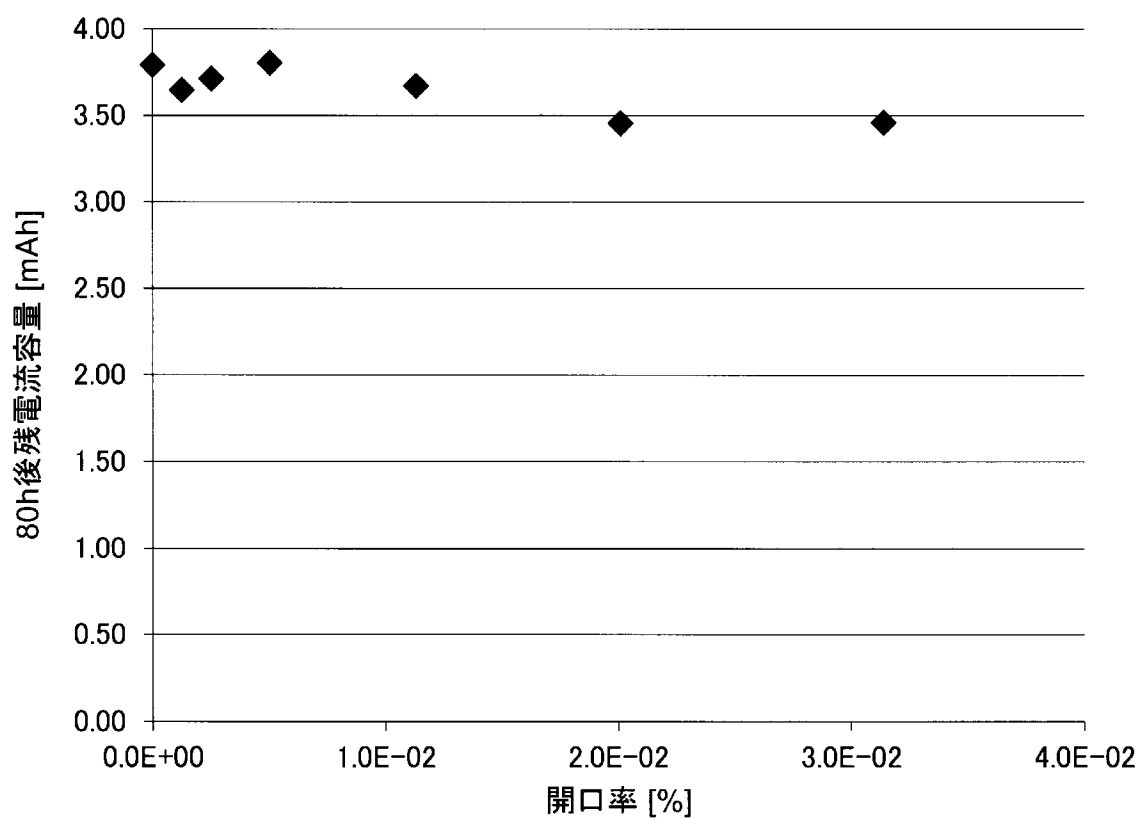
[図5]



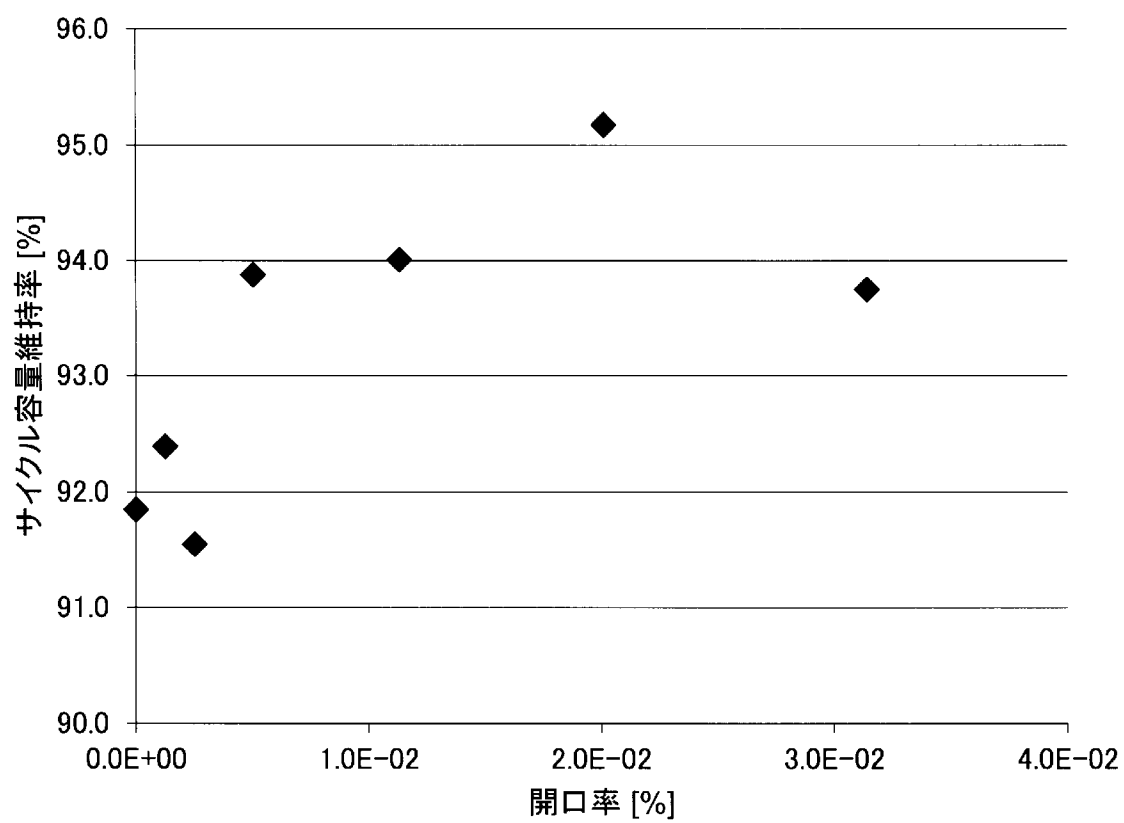
[図6]



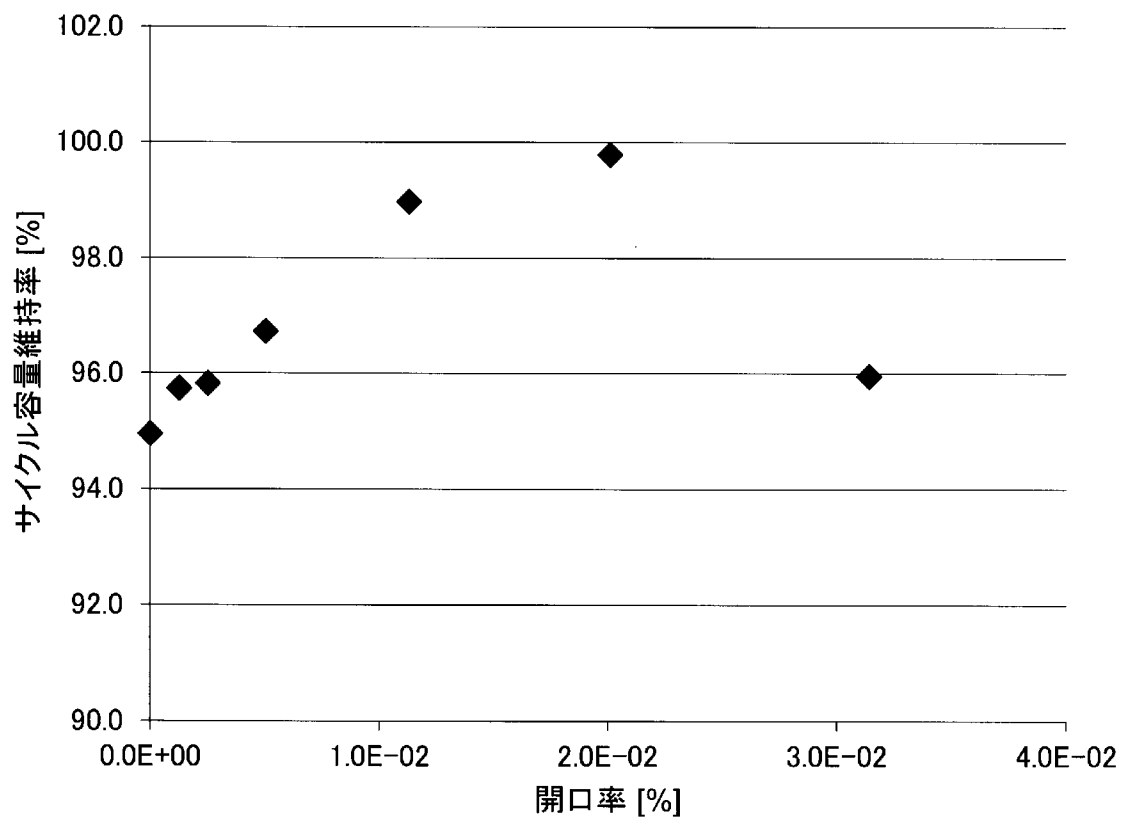
[図7]



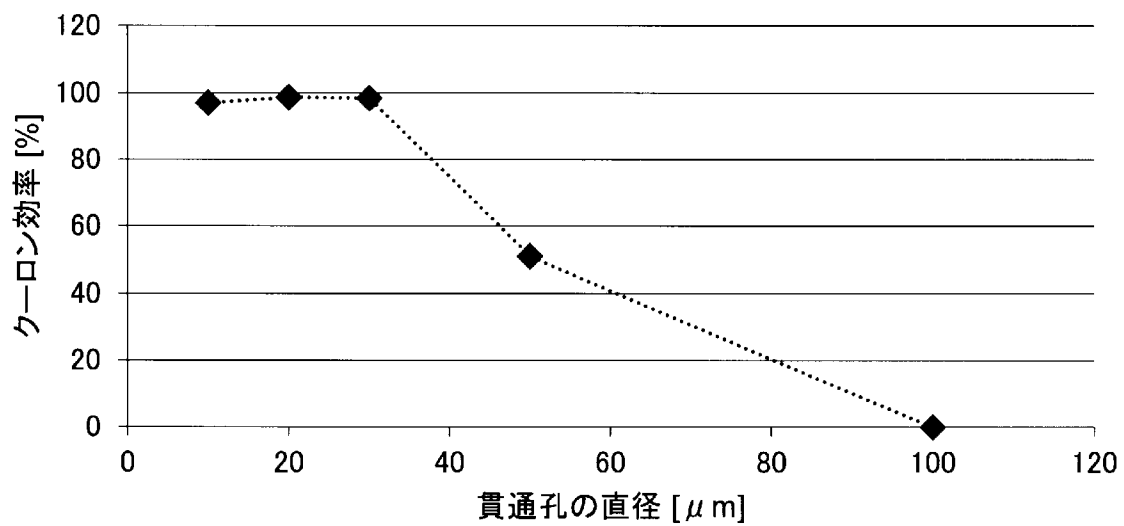
[図8]



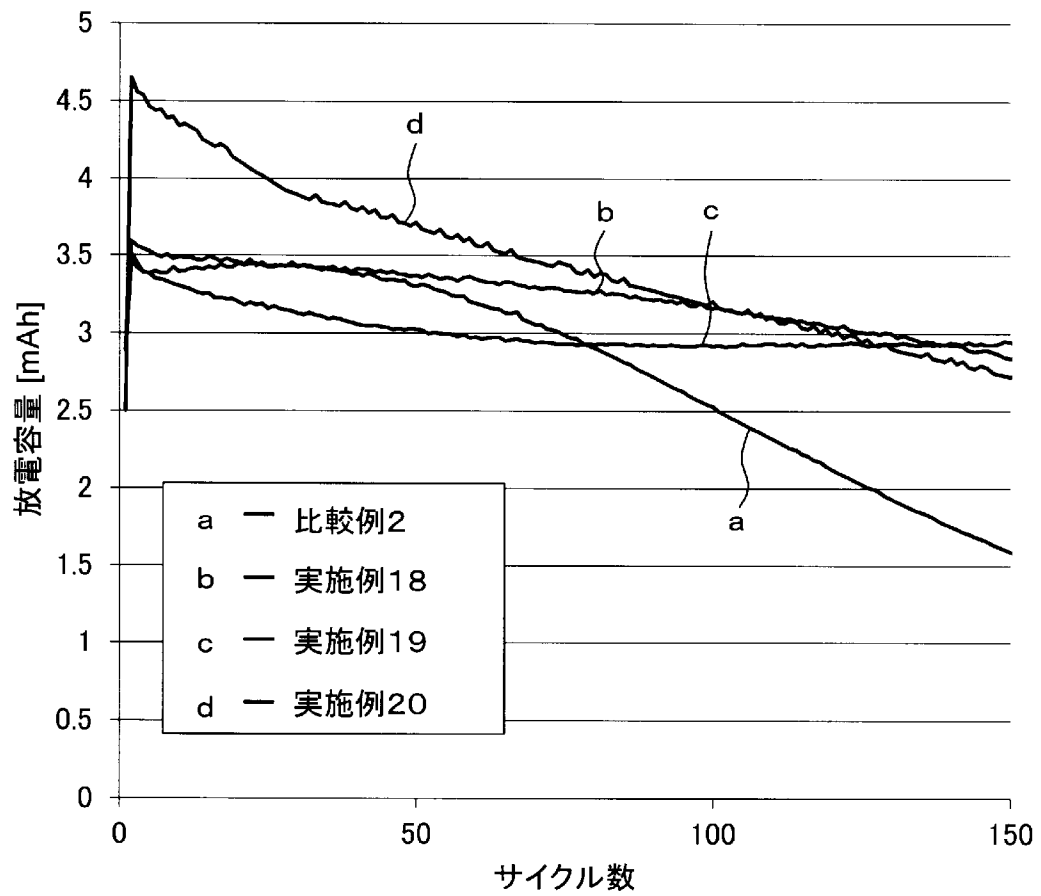
[図9]



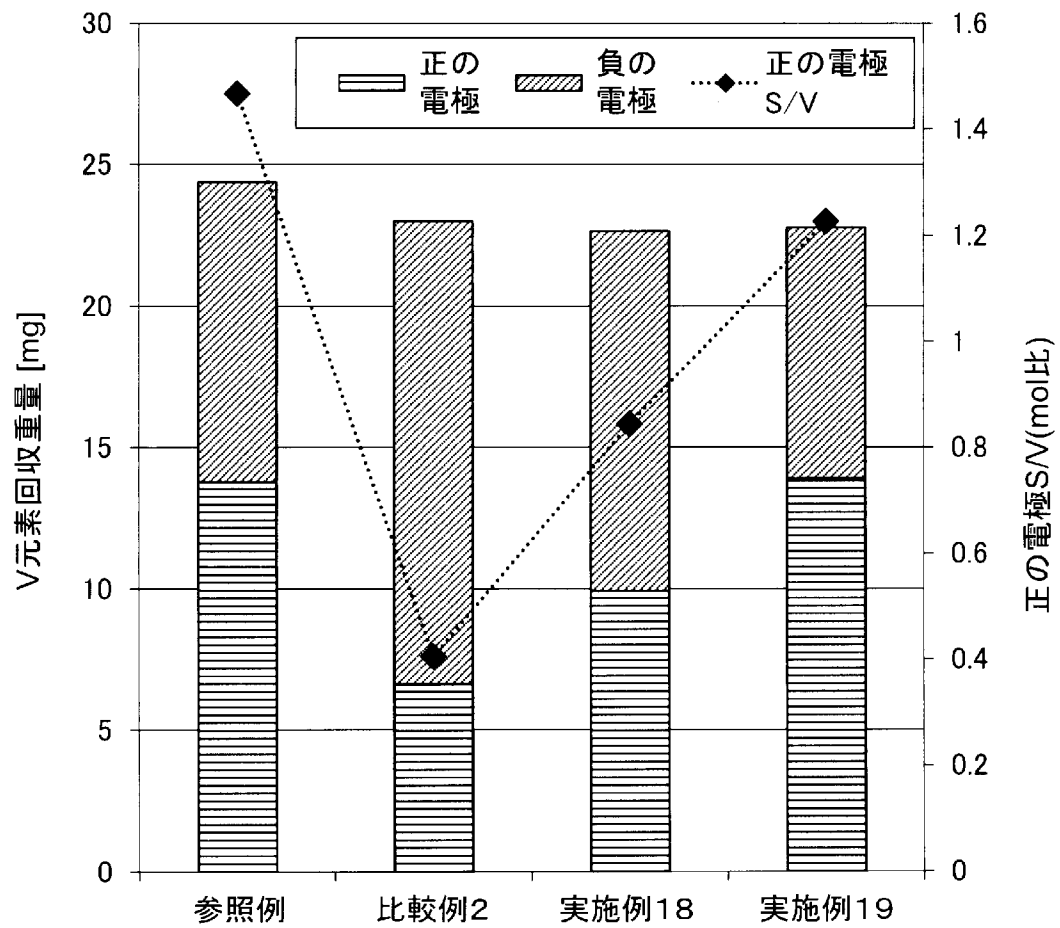
[図10]



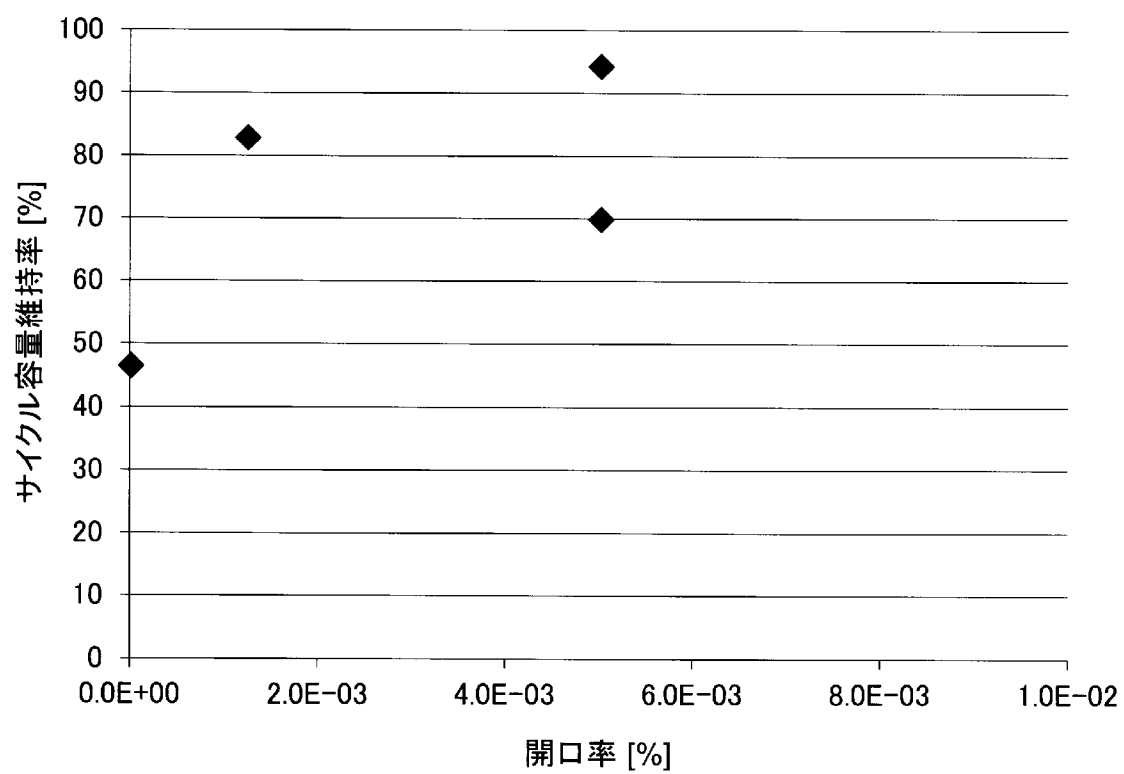
[図11]



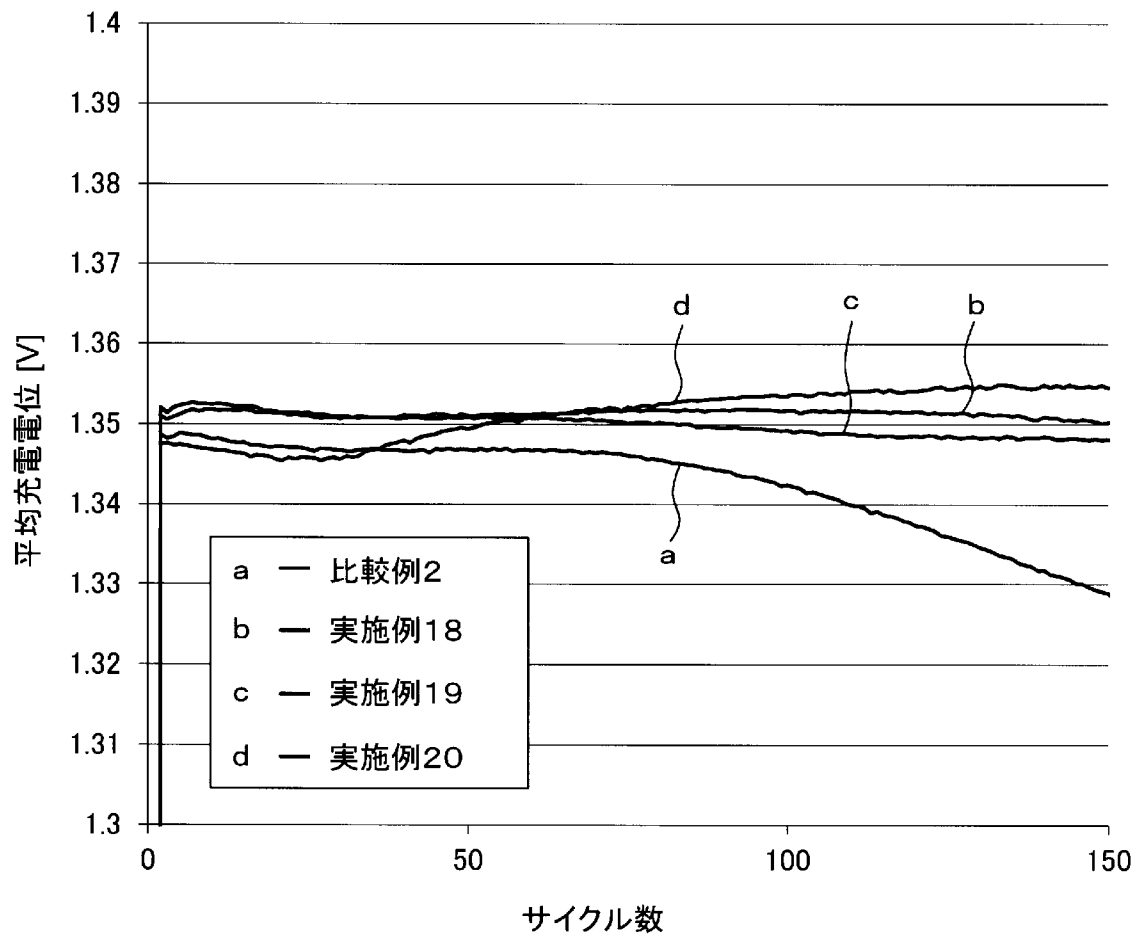
[図12]



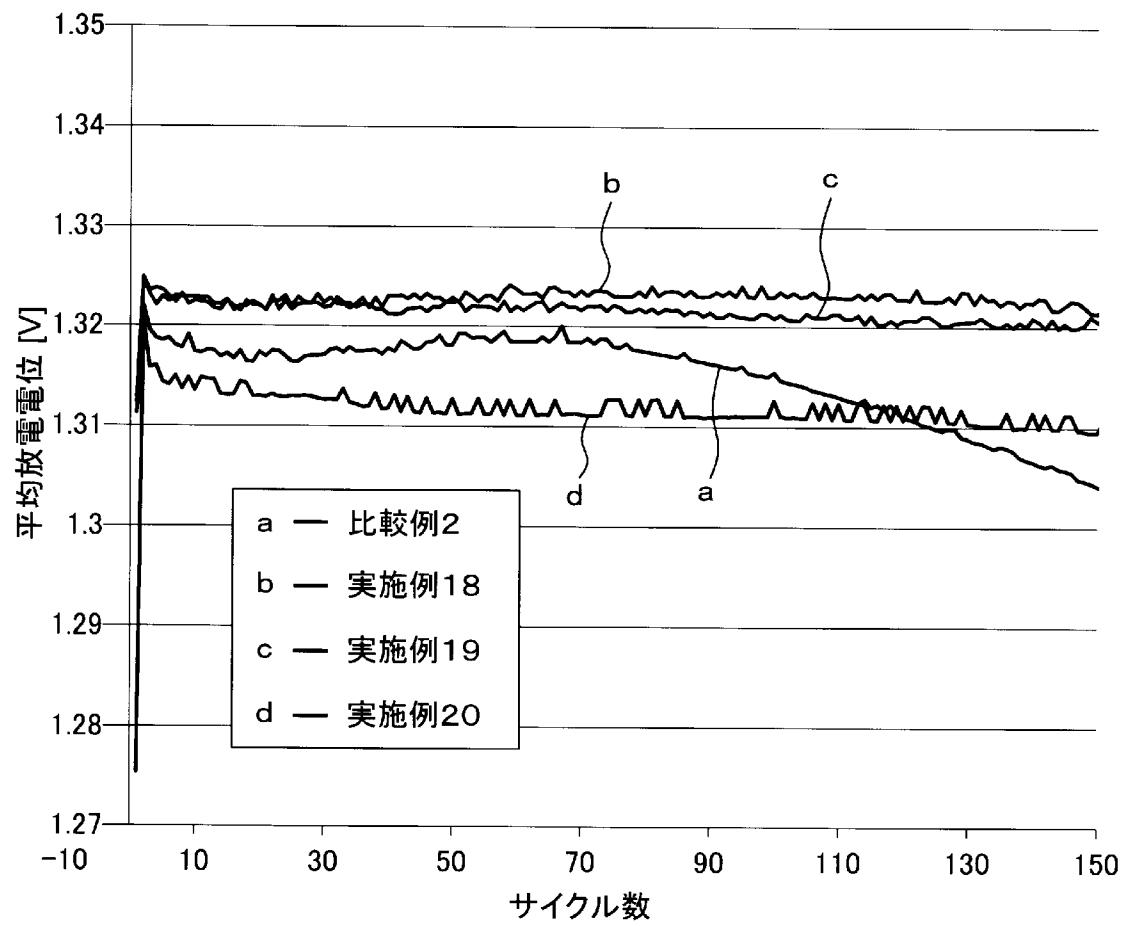
[図13]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/004786

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/36(2010.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M2/18(2006.01)i, H01M4/58(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, H01M2/16, H01M2/18, H01M4/58

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 2015-69936 A (Tohoku Techno Arch Co., Ltd.), 13 April 2015 (13.04.2015), & US 2016/0204419 A1 & WO 2015/046124 A1	1-11
A	JP 2012-54035 A (Tomomi ABE), 15 March 2012 (15.03.2012), (Family: none)	1-11
A	WO 2011/049103 A1 (Tohoku University), 28 April 2011 (28.04.2011), & US 2012/0301787 A1 & EP 2493002 A1 & CN 102668224 A & KR 10-2012-91177 A	1-11
A	JP 2000-200618 A (Kashima Kita Electric Power Corp.), 18 July 2000 (18.07.2000), (Family: none)	1-11

☒ 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
31 March 2017 (31.03.17)

Date of mailing of the international search report
11 April 2017 (11.04.17)

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/JP2017/004786

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 2013/058375 A1 (Galaxy Co., Ltd.), 25 April 2013 (25.04.2013), (Family: none)	1-11

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, H01M2/16(2006.01)i, H01M2/18(2006.01)i, H01M4/58(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, H01M2/16, H01M2/18, H01M4/58

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 2015-69936 A（株式会社 東北テクノアーチ）2015.04.13, & US 2016/0204419 A1 & WO 2015/046124 A1	1-11
A	JP 2012-54035 A（阿部 俱巳）2012.03.15,（ファミリーなし）	1-11
A	WO 2011/049103 A1（国立大学法人東北大学）2011.04.28, & US 2012/0301787 A1 & EP 2493002 A1 & CN 102668224 A & KR 10-2012-91177 A	1-11

☒ 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

31.03.2017

国際調査報告の発送日

11.04.2017

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）

渡部 朋也

4 X

3641

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	JP 2000-200618 A (鹿島北共同発電株式会社) 2000.07.18, (ファミリーなし)	1-11
A	WO 2013/058375 A1 (株式会社ギャラキシー) 2013.04.25, (ファミリーなし)	1-11