(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
2014 年 2 月 27 日(27.02.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/030231 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 8/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/071224

(22) 国際出願日: 2012 年 8 月 22 日(22.08.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日新電機　株式会社 **(NISSIN ELECTRIC CO., LTD.)** [JP/JP]; 〒6158686 京都府京都市右京区梅津高畝町４７番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 黄　嵐 **(HUANG, Lan)** [CN/JP]; 〒6158686 京都府京都市右京区梅津高畝町４７番地　日新電機　株式会社内 Kyoto (JP). 出口　洋成 **(DEGUCHI, Hiroshige)** [JP/JP]; 〒6158686 京都府京都市右京区梅津高畝町４７番地　日新電機　株式会社　内 Kyoto (JP). 植村　有希 **(UEMURA, Yuki)** [JP/JP]; 〒6158686 京都府京都市右京区梅津高畝町４７番地　日新電機　株式会社　内 Kyoto (JP). 山之内　昭介 **(YAMANOUCHI, Shosuke)** [JP/JP]; 〒6148279 京都府八幡市美濃山幸水１１－１３ Kyoto (JP).

(74) 代理人: 恩田　博宣, 外 **(ONDA, Hironori** et al.); 〒5008731 岐阜県岐阜市大宮町２丁目１２番地の１ Gifu (JP).

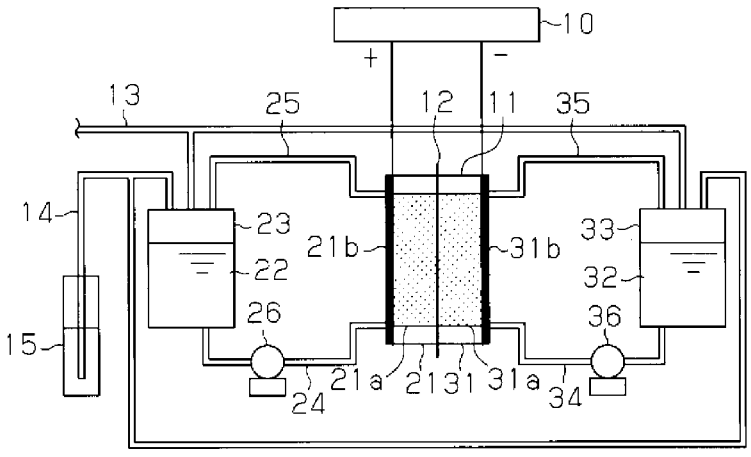
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,

[続葉有]

(54) Title: ENERGY STORAGE BATTERY

(54) 発明の名称 : 電力貯蔵電池

[図1]



(57) Abstract: This energy storage battery is provided with a negative electrode electrolyte solution (32) that contains a copper redox system material and a polyethylene imine. It is preferable that the molar ratio of the polyethylene imine to the copper redox system material in the negative electrode electrolyte solution is within the range from 1 to 5 (inclusive) if the molar concentration of CH_2CH_2NH structures, which is the basic unit of the polyethylene imine, is considered as the molar concentration of the polyethylene imine.

(57) 要約:　電力貯蔵電池は、銅のレドックス系物質とポリエチレンイミンとを含有する負極電解液３２を備える。負極電解液中の銅のレドックス系物質に対するポリエチレンイミンのモル比は、ポリエチレンイミンのモル濃度をポリエチレンイミンの基本単位であるＣＨ２ＣＨ２ＮＨ構造のモル濃度とした場合、１以上、５以下の範囲内とされることが好ましい。

WO 2014/030231 A1

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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明 細 書

発明の名称 : 電力貯蔵電池

技術分野

[0001] 本発明は、例えばレドックスフロー型電池等の電力貯蔵電池に関する。

背景技術

[0002] 従来、電力貯蔵電池に用いられる電解液としては、金属レドックス系物質と、キレート剤とを含有する構成が知られている（特許文献１、２、非特許文献１参照）。特許文献１には、負極電解液として、鉄レドックス系物質とエチレンジアミン四酢酸とを含有する具体例、及び、鉄レドックス系物質とクエン酸とを含有する具体例が開示されている。また、特許文献２には、負極電解液として、チタンレドックス系物質とクエン酸とを含有する具体例、チタンレドックス系物質とエチレンジアミン四酢酸とを含有する具体例、クロムレドックス系物質とエチレンジアミン四酢酸とを含有する具体例、及び、クロムレドックス系物質とリン酸とを含有する具体例が開示されている。非特許文献１には、負極電解液として、鉄レドックス系物質とエチレンジアミン四酢酸とを含有する具体例、鉄レドックス系物質とクエン酸とを含有する具体例、及び、鉄レドックス系物質とシュウ酸とを含有する具体例が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開昭５６－４２９７０号公報

特許文献2：特開昭５７－９０７２号公報

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Y.H.Wen et al,:Studies on Iron(Fe^{3+}/Fe^{2+})-Complex/Bromine(Br_2/Br^-)Redox Flow Cell in Sodium Acetate Solution,Journal of The Electrochemical Society,153(5)A929-A934(2006)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 一般的に電力貯蔵電池では強酸性の電解液が用いられる。強酸性の電解液中において、金属レドックスイオンは比較的高濃度であっても安定して溶解されるため、電池のエネルギー密度を高くすることができる。また、強酸性の電解液では、イオン伝導のキャリアはH^+イオン又はOH^-イオンとなる。H^+イオンの移動度及びOH^-イオンの移動度はいずれも比較的高いため、電解液の導電率は高くなる。これにより、電池の抵抗は小さくなる結果、電池の効率は高まる。このように強酸性の電解液を用いた場合、レドックスフロー電池を構成する材料には、電解液に耐え得る耐薬品性が求められることになる。これに対して、ｐＨ２以上８以下の電解液を用いる場合、電池を構成する材料の耐薬品性を低めることができる結果、電力貯蔵電池の製造コストを低減することが可能となる。ところが、その場合、イオン伝導のキャリアはH^+イオン及びOH^-イオンのいずれでもなく、例えばNa^+イオン、K^+イオン、Cl^-イオン、SO_4^{2-}イオン等となる。こうしたイオンの移動度は、H^+イオン及びOH^-イオンに比較して小さいため、電解液の導電率は低くなる。これにより、電池の抵抗は大きくなる結果、電池の効率は低くなる。また、上記ｐＨの電解液中では、金属レドックスイオンが安定して溶解し難くなる。このため、電解液中に金属レドックスイオンを高濃度に溶解させることが困難となる結果、電池のエネルギー密度が低くなる。

[0006] 上記ｐＨの電解液中において抵抗が大きくなる欠点や金属レドックスイオンの溶解性が低下する欠点は、電解液にキレート剤を含有させて金属レドックスイオンを錯体化することにより、補うことが可能と考えられる。しかしながら、キレート剤を用いた電力貯蔵電池については、未だ実用化の報告がないのが実情である。

[0007] この点、例えば、非特許文献１のＴａｂｌｅ２を参照して、鉄イオンの溶解度を対比すると、$Fe_2(SO_4)_3$の場合が１．６モル／Ｌであるのに対して、鉄－エチレンジアミン四酢酸錯体の場合は０．２モル／Ｌ、鉄－クエン酸錯体の場合は０．８モル／Ｌ、鉄－シュウ酸錯体の場合は０．１モル／Ｌ

に留まる。すなわち、鉄イオンの溶解度は錯体を形成することで半分以下となるため、鉄のレドックス系では実用的なエネルギー密度が得られないおそれがある。

[0008] また、銅のレドックス系は、特許文献１の図４に示されている。特許文献１の図４は、塩酸溶液中におけるレドックス系の比較図である。一方、特許文献１の図３は、硫酸溶液中におけるレドックス系の比較図である。この図３には、銅イオンのプロットが存在しない。こうした特許文献１には、銅のレドックス系は硫酸溶液中では良好に動作せず、塩酸溶液中で良好に動作することが示唆されている。ところが、塩酸溶液中のレドックス系では、正極において塩素ガスが発生するおそれがある。この点、負極電解液に銅のレドックス系物質を使用する場合、正極電解液に起電力の高いレドックス系物質を使用すると、塩素ガスが発生し易くなる。このため、銅のレドックス系を用いる場合、高い起電力の電力貯蔵電池を得ることが困難となる。このように、銅のレドックス系物質を電力貯蔵電池に用いるには技術的な課題があるのが実情である。

[0009] 本発明は、こうした実情を鑑みてなされたものであり、その目的は、ｐＨ２以上８以下の範囲内の電解液とした場合であっても、銅のレドックス系物質を用いることができるとともに、電池の効率及び電池のエネルギー密度を確保することの容易な電力貯蔵電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 上記の目的を達成するために、本発明の一態様では、銅のレドックス系物質とポリエチレンイミンとを含有する負極電解液を備える電力貯蔵電池を提供する。

[0011] 前記電力貯蔵電池において、前記負極電解液中の銅のレドックス系物質に対する前記ポリエチレンイミンのモル比は、ポリエチレンイミンのモル濃度を当該ポリエチレンイミンの基本単位であるCH_2CH_2NH構造のモル濃度とした場合、１以上、５以下の範囲内とされることが好ましい。

[0012] 前記電力貯蔵電池において、前記負極電解液は、前記ポリエチレンイミン

の存在下で前記銅のレドックス系物質の電解還元反応及び電解酸化反応を１サイクルとした反応を１０サイクル以上行われることで調製されることが好ましい。

[0013] 前記電力貯蔵電池において、硫酸銅を水に溶解させることで前記負極電解液に前記銅のレドックス系物質を含有させることが好ましい。

[0014] 前記電力貯蔵電池において、前記負極電解液中の前記銅のレドックス系物質の含有量が０．２モル／Ｌ以上、１．０モル／Ｌ以下の範囲内であることが好ましい。

[0015] 前記電力貯蔵電池において、前記負極電解液のｐＨが２以上、８以下の範囲内であることが好ましい。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の実施形態のレドックスフロー型電池を示す概略図である。

[図2]実施例１の１サイクル目から３０サイクル目までの充放電試験の結果であり、時間と電圧との関係を示すグラフである。

[図3]実施例１の３１サイクル目から５０サイクル目までの充放電試験の結果であり、時間と電圧との関係を示すグラフである。

[図4]実施例２の２０℃におけるＣＶ測定の結果を示すグラフである。

[図5]実施例２の６０℃におけるＣＶ測定の結果を示すグラフである。

[図6]実施例３の２０℃におけるＣＶ測定の結果を示すグラフである。

[図7]実施例３の６０℃におけるＣＶ測定の結果を示すグラフである。

[図8]実施例４の２０℃におけるＣＶ測定の結果を示すグラフである。

[図9]実施例４の６０℃におけるＣＶ測定の結果を示すグラフである。

[図10]実施例５の２０℃におけるＣＶ測定の結果を示すグラフである。

[図11]実施例５の６０℃におけるＣＶ測定の結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施形態に係る電力貯蔵電池としてのレドックスフロー型電池について説明する。

[0018] ＜レドックスフロー型電池の構造＞

図１に示すように、レドックスフロー型電池は、充放電セル１１を備える。充放電セル１１の内部は、隔膜１２によって正極側セル２１と負極側セル３１とに仕切られている。レドックスフロー型電池は、正極側セル２１に用いられる正極電解液２２を貯蔵する正極電解液タンク２３と、負極側セル３１に用いられる負極電解液３２を貯蔵する負極電解液タンク３３とを備える。レドックスフロー型電池には、充放電セル１１周辺の温度を調節する温度調節装置が必要に応じて設けられる。

[0019] 正極側セル２１には、正極２１ａと正極側集電板２１ｂとが接触した状態で配置されている。負極側セル３１には、負極３１ａと負極側集電板３１ｂとが接触された状態で配置されている。正極２１ａ及び負極３１ａは、例えばカーボン製のフェルトから構成される。正極側集電板２１ｂ及び負極側集電板３１ｂは、例えばガラス状カーボン板から構成される。各集電板２１ｂ，３１ｂは、充放電装置１０に電気的に接続されている。

[0020] 正極側セル２１には、供給管２４及び回収管２５を介して正極電解液タンク２３が接続されている。供給管２４には、ポンプ２６が装備されている。ポンプ２６の作動により、正極電解液タンク２３内の正極電解液２２は、供給管２４を通じて正極側セル２１に供給される。このとき、正極側セル２１内の正極電解液２２は、回収管２５を通じて正極電解液タンク２３に回収される。このように正極電解液２２は、正極電解液タンク２３と正極側セル２１とを循環される。

[0021] 負極側セル３１には、供給管３４及び回収管３５を介して負極電解液タンク３３が接続されている。供給管３４には、ポンプ３６が装備されている。ポンプ３６の作動により、負極電解液タンク３３内の負極電解液３２は、供給管３４を通じて負極側セル３１に供給される。このとき、負極側セル３１内の負極電解液３２は、回収管３５を通じて負極電解液タンク３３に回収される。このように負極電解液３２は、負極電解液タンク３３と負極側セル３１とを循環される。

[0022] 充放電セル１１、正極電解液タンク２３及び負極電解液タンク３３には、

不活性ガスを供給する不活性ガス供給管１３が接続されている。不活性ガス供給管１３には、不活性ガス発生装置から不活性ガスが供給される。正極電解液タンク２３及び負極電解液タンク３３には、不活性ガス供給管１３を通じて、不活性ガスが供給されることで、正極電解液２２及び負極電解液３２と大気中の酸素との接触が抑制される。不活性ガスとしては、例えば窒素ガスが用いられる。正極電解液タンク２３及び負極電解液タンク３３に供給された不活性ガスは、排気管１４を通じて排気される。排気管１４の排出側の先端には、排気管１４の開口を水封する水封部１５が設けられている。水封部１５は、排気管１４内に大気が逆流することを防止するとともに、正極電解液タンク２３内及び負極電解液タンク３３内の圧力を一定に保つ。

[0023] 充電時には、正極２１ａに接触する正極電解液２２中で酸化反応が行われるとともに、負極３１ａに接触する負極電解液３２中で還元反応が行われる。すなわち、正極２１ａは電子を放出するとともに、負極３１ａは電子を受け取る。このとき、正極側集電板２１ｂは、正極２１ａから放出された電子を充放電装置１０に供給する。負極側集電板３１ｂは、充放電装置１０から受け取った電子を負極３１ａに供給する。負極側集電板３１ｂは、負極３１ａから放出された電子を集めて充放電装置１０に供給する。

[0024] 放電時には、正極２１ａに接触する正極電解液２２中で還元反応が行われるとともに、負極３１ａに接触する負極電解液３２中で酸化反応が行われる。すなわち、正極２１ａは電子を受け取るとともに、負極３１ａは電子を放出する。このとき、正極側集電板２１ｂは、充放電装置１０から受け取った電子を正極２１ａに供給する。

[0025] ＜電解液＞

レドックスフロー型電池は、銅のレドックス系物質とポリエチレンイミンとを含有する負極電解液３２を備える。銅は、負極電解液３２中に含まれる活物質として、充電時には、Ｃｕ（II）からＣｕ（I）に還元され、放電時には、Ｃｕ（I）からＣｕ（II）に酸化されると推測される。負極電解液３２に銅のレドックス物質を含有させる際には、例えば入手が容易であるという観

点から、硫酸銅（$CuSO_4$）を水に溶解させることが好ましい。

[0026] 負極電解液３２中における銅のレドックス系物質（銅イオン）の濃度は、エネルギー密度を高めるという観点から、好ましくは０．１モル／Ｌ以上であり、より好ましくは０．２モル／Ｌ以上であり、さらに好ましくは０．４モル／Ｌ以上である。負極電解液３２中における銅のレドックス系物質（銅イオン）の濃度は、銅のレドックス系物質の析出を更に抑制するという観点から、好ましくは２．５モル／Ｌ以下であり、より好ましくは１．５モル／Ｌ以下である。

[0027] ポリエチレンイミン（ＰＥＩ）は、キレート剤の一種であり、銅のレドックス系物質と錯体を生成し、負極電解液３２中において銅のレドックス系物質の析出を抑制する働きを有する。ポリエチレンイミンは、CH_2CH_2NH構造を基本単位として有し、直鎖状であってもよいし、分岐構造を有するものであってもよい。分岐構造を有するポリエチレンイミンは、一級アミン、二級アミン、及び三級アミンを含む。

[0028] ポリエチレンイミンとしては、水に対する溶解度（２０℃）が０．２モル／Ｌ以上ものを用いることが好ましい。ポリエチレンイミンの重量平均分子量は、例えば２００以上、１００００００以下であることが好ましく、３００以上、１００００以下であることがより好ましい。

[0029] 負極電解液３２中の銅のレドックス系物質に対するポリエチレンイミンのモル比は、例えば０．５以上、１０以下の範囲内とされることが好ましく、１以上、５以下の範囲とされることがより好ましい。但し、ポリエチレンイミンのモル濃度は、ポリエチレンイミンの基本単位であるCH_2CH_2NH構造のモル濃度とする。上記モル比が０．５以上の場合、銅のレドックス系物質の析出を抑制することが更に容易となる。上記モル比が１０以下の場合、反応性や充放電サイクル特性（可逆性）が高まる傾向となる。

[0030] 負極電解液３２のｐＨは、好ましくは２以上、８以下の範囲内であり、より好ましくは２以上、５以下の範囲内である。負極電解液３２のｐＨが２以上の場合、耐食性が確保され易くなる。負極電解液３２のｐＨが８以下の場

合、銅のレドックス物質の析出を更に抑制することが容易となる。

[0031] 負極電解液３２には、必要に応じて、例えば、無機酸の塩又は有機酸の塩、ポリエチレンイミン以外のキレート剤を含有させることもできる。

[0032] 負極電解液３２は、充放電容量及びクーロン効率を高めるという観点から、ポリエチレンイミンの存在下で銅のレドックス系物質の電解還元反応及び電解酸化反応を１サイクルとした反応を１０サイクル以上行われることで調製されることが好ましい。負極電解液３２の上記１サイクルとした反応は、製造効率を高めるという観点から、３０サイクル以下であることが好ましい。

[0033] 正極電解液２２の活物質としては、特に限定されず、例えば、鉄のレドックス系物質、クロムのレドックス系物質、マンガンのレドックス系物質、銅のレドックス系物質、及びバナジウムのレドックス系物質が挙げられる。

[0034] 正極電解液２２中における金属のレドックス系物質（金属イオン）の濃度は、エネルギー密度を高めるという観点から、好ましくは０．１モル／Ｌ以上であり、より好ましくは０．２モル／Ｌ以上であり、さらに好ましくは０．４モル／Ｌ以上である。

[0035] 正極電解液２２中における金属のレドックス系物質（金属イオン）の濃度は、金属のレドックス系物質の析出を抑制するという観点から、好ましくは２．５モル／Ｌ以下であり、より好ましくは１．５モル／Ｌ以下である。

[0036] 正極電解液２２の活物質としては、例えばマンガンのレドックス系物質が好適に用いられる。正極電解液２２にマンガンを含有させる際には、塩素イオンが含まれないように、例えば硫酸マンガンを水に溶解させることが好ましい。マンガンは、正極電解液２２中に含まれる活物質として、充電時には、Ｍｎ（III）からＭｎ（IV）に酸化され、放電時には、Ｍｎ（IV）からＭｎ（III）に還元されると推測される。

[0037] 正極電解液２２には、更にキレート剤を含有させることが好ましい。キレート剤としては、例えば、アミノカルボン系キレート剤、及びポリエチレンイミンから選択される。正極電解液２２には、マンガンのレドックス系物質

とポリエチレンイミンとが含有されることが好ましい。ポリエチレンイミンの説明については、上述したので省略する。正極電解液２２中のマンガンのレドックス系物質に対するポリエチレンイミンのモル比は、例えば０．５以上、１０以下の範囲内とされることが好ましく、１以上、５以下の範囲とされることがより好ましい。

[0038] 正極電解液２２には、必要に応じて、例えば、無機酸の塩又は有機酸の塩を含有させることもできる。

[0039] 負極電解液３２及び正極電解液２２は、公知の方法で調製することができる。負極電解液３２及び正極電解液２２に用いる水は、蒸留水と同等又はそれ以上の純度を有していることが好ましい。レドックスフロー型電池は、負極電解液３２及び正極電解液２２を不活性ガスの雰囲気下として充放電されることが好ましい。

[0040] ＜レドックスフロー型電池の作用＞

銅のレドックス系物質とポリエチレンイミンとを含有する負極電解液３２中では、銅のレドックス系物質とポリエチレンイミンとが錯体を形成することで、銅の析出が抑制される。また、この負極電解液３２を用いることで、良好な電池性能が発揮されるとともに、自己放電が抑制される。

[0041] レドックスフロー型電池の性能は、例えば、充放電サイクル特性（可逆性）、クーロン効率、電圧効率、エネルギー効率、電解液の利用率、起電力、及び電解液の電位により評価することができる。以下では、レドックスフロー型電池の充放電１回を１サイクルという。

[0042] 充放電サイクル特性（可逆性）は、３１サイクル目の放電のクーロン量（Ａ）と５０サイクル目の放電のクーロン量（Ｂ）とを下記式（１）に代入することで算出される。

[0043] 充放電サイクル特性［％］＝Ｂ／Ａ×１００ ・・・（１）

充放電サイクル特性は、８０％以上であることが好ましい。

[0044] クーロン効率は、５０サイクル目の充電のクーロン量（Ｃ）と放電のクーロン量（Ｄ）とを下記式（２）に代入することで算出される。

[0045] クーロン効率［％］＝Ｄ／Ｃ×１００　・・・（２）

クーロン効率は、好ましくは８０％以上である。

[0046] 電圧効率は、２サイクル目の充電の平均端子電圧（Ｅ）と放電の平均端子電圧（Ｆ）とを下記式（３）に代入することで算出される。

[0047] 電圧効率［％］＝Ｆ／Ｅ×１００　・・・（３）

電圧効率は、好ましくは６０％以上である。

[0048] エネルギー効率は、２サイクル目の充電の電力量（Ｇ）と放電の電力量（Ｈ）とを下記式（４）に代入することで算出される。

[0049] エネルギー効率［％］＝Ｈ／Ｇ×１００　・・・（４）

エネルギー効率は、好ましくは６０％以上である。

[0050] 電解液の利用率は、正極２１ａ側又は負極３１ａ側に供給される電解液の活物質のモル数にファラデー定数（９６５００クーロン／モル）を乗じてクーロン量（Ｉ）を求めるとともに、１サイクル目の放電のクーロン量（Ｊ）を求め、クーロン量（Ｉ）とクーロン量（Ｊ）とを下記式（５）に代入することで算出される。なお、正極２１ａ側に供給される電解液の活物質のモル数と負極３１ａ側に供給される電解液の活物質のモル数とが異なる場合は、より小さいモル数を採用する。１サイクル目以降の電解液の利用率についても、同様に算出することができる。

[0051] 電解液の利用率［％］＝Ｊ／Ｉ×１００　・・・（５）

電解液の利用率は、好ましくは５５％以上である。

[0052] 起電力は、１サイクル目において充電から放電に切り替えるとき（電流が０ｍＡのとき）の端子電圧とされる。起電力は、１．０Ｖ以上であることが好ましい。

[0053] 電解液の電位は、正極電解液タンク２３及び負極電解液タンク３３のそれぞれに予め黒鉛電極と銀－塩化銀（飽和ＫＣｌ）電極とを挿入したときに、充放電中の銀－塩化銀電極に対する黒鉛電極の電位として示される。

[0054] 以上説明した本実施形態によれば、以下の効果を奏する。

[0055] （１）本実施形態のレドックスフロー型電池では、銅のレドックス系物質

とポリエチレンイミンとを含有する負極電解液３２を備える。この負極電解液３２では、ｐＨ２以上８以下の範囲内とした場合であっても、銅のレドックス系物質の析出が抑制される。従って、ｐＨ２以上８以下の範囲内の電解液とした場合であっても、銅のレドックス系を用いることができるとともに、電池の効率及び電池のエネルギー密度を確保することの容易な電力貯蔵電池が提供される。

[0056] （２）負極電解液３２中の銅のレドックス系物質に対するポリエチレンイミンのモル比は、ポリエチレンイミンのモル濃度をポリエチレンイミンの基本単位であるCH_2CH_2NH構造のモル濃度とした場合、１以上、５以下の範囲内とされることが好ましい。この場合、銅のレドックス系物質の析出を抑制することが更に容易となるとともに、反応性や充放電サイクル特性（可逆性）が高まる傾向となる。

[0057] （３）負極電解液３２は、ポリエチレンイミンの存在下で銅のレドックス系物質の電解還元反応及び電解酸化反応を１サイクルとした反応を１０サイクル以上行われることで調製されることが好ましい。この場合、充放電容量及びクーロン効率を高めることが容易となる。なお、銅のレドックス系物質とポリエチレンイミンとの錯体の形成は、上記反応により促進されるに伴って、充放電容量及びクーロン効率が高まると推測される。

[0058] （４）硫酸銅を水に溶解させることで負極電解液３２に銅のレドックス系物質を含有させることが好ましい。この場合、硫酸銅が入手容易であることから、負極電解液３２を容易に得ることができる。例えば、塩化銅を用いる場合と比べて、正極での塩素ガスの発生の要因となる塩素イオンの混入を容易に抑制することができる。

[0059] （５）負極電解液３２中の銅のレドックス系物質の含有量が０．２モル／Ｌ以上、１．０モル／Ｌ以下の範囲内であることで、エネルギー密度を高めるとともに、銅のレドックス系物質の析出を更に抑制することが容易となる。

[0060] （６）負極電解液３２のｐＨが２以上、８以下の範囲内であることで、耐

食性が確保され易くなるとともに、銅のレドックス物質の析出を更に抑制することが容易となる。

[0061] （変更例）

前記実施形態は以下のように変更されてもよい。

[0062] ・レドックスフロー型電池の有する充放電セル１１の形状、配置、又は数や正極電解液タンク２３及び負極電解液タンク３３の容量はレドックスフロー型電池に求められる性能等に応じて変更されてもよい。また、充放電セル１１に対する正極電解液２２及び負極電解液３２の供給量についても、例えば充放電セル１１の容量等に応じて設定することができる。

[0063] ・レドックスフロー型電池以外の電力貯蔵電池であってもよい。すなわち、前記イオン交換膜は、上記ｐＨの範囲の電解液を用いる電力貯蔵電池に有効である。

実施例

[0064] 次に、実施例及び比較例により本発明をさらに詳細に説明する。

[0065] （実施例１）

＜レドックスフロー型電池＞

正極及び負極としては、カーボンフェルト（商品名：ＧＦＡ５、ＳＧＬ社製）を用いて電極面積を１０ｃｍ^{2}に設定した。正極側集電板としては、厚み６ｍｍの純チタンを用いた。負極側集電板としては、ガラス状カーボン板（商品名：ＳＧカーボン、厚み０．６ｍｍ、昭和電工株式会社製）を用いた。隔膜としては、陽イオン交換膜（ＣＭＳ、アストム社製）を用いた。

[0066] 正極電解液タンク及び負極電解液タンクとしては、容量３０ｍＬのガラス容器を用いた。供給管、回収管、不活性ガス供給管及び排気管としては、シリコーン製のチューブを用いた。ポンプとしては、マイクロチューブポンプ（ＭＰ－１０００、東京理化器械株式会社製）を用いた。充放電装置としては、充放電バッテリテストシステム（ＰＦＸ２００、菊水電子工業株式会社製）を用いた。

[0067] ＜Ｍｎ（II）－ＰＥＩ錯体水溶液の調製＞

蒸留水５０ｍＬに０．０２モル（０．８６ｇ）のポリエチレンイミン（ＰＥＩ、重量平均分子量：６００、和光純薬工業株式会社製）を溶解させた。この水溶液に、２．５モル／Ｌの希硫酸を約３ｍＬ添加することで、ｐＨを６に調整した。この水溶液に、０．０２モル（３．３８ｇ）の$MnSO_4 \cdot H_2O$を溶解させた後、更に０．０５モル（７．１ｇ）のNa_2SO_4を溶解させた。次に、この水溶液に、２．５モル／Ｌの希硫酸を添加することで、ｐＨを５に調整した後に、全量が１００ｍＬとなるように蒸留水を加えた。これにより、マンガン（II）－ＰＥＩ錯体の濃度が０．２モル／Ｌの水溶液を得た。

[0068] ＜Ｃｕ（II）－ＰＥＩ錯体水溶液の調製＞

蒸留水５０ｍＬに０．０２モル（０．８６ｇ）のポリエチレンイミン（重量平均分子量：６００、和光純薬工業株式会社製）を溶解させた。この水溶液に、２．５モル／Ｌの希硫酸を約３ｍＬ添加することで、ｐＨを６に調整した。この水溶液に、０．０２モル（３．１９ｇ）の$CuSO_4$を溶解させた後、更に０．０５モル（７．１ｇ）のNa_2SO_4を溶解させた。次に、全量が１００ｍＬとなるように蒸留水を加えた。これにより、銅（II）－ＰＥＩ錯体の濃度が０．２モル／Ｌの水溶液を得た。この水溶液のｐＨは３であった。

[0069] ＜Ｍｎ（II）－ＰＥＩ錯体水溶液の電解酸化＞

上記レドックスフロー型電池を用いて、Ｍｎ（II）－ＰＥＩ錯体水溶液を電解酸化することで、正極電解液を調製した。まず、正極電解液タンクにＭｎ（II）－ＰＥＩ錯体水溶液１５ｍＬを入れるとともに、負極電解液タンクに上記Ｃｕ（II）－ＰＥＩ錯体水溶液１５ｍＬを入れた。次に、レドックスフロー型電池を１００ｍＡの定電流で８０分間（合計５８０クーロン）充電した。なお、充電の開始前及び期間中、不活性ガス供給管から窒素ガスを供給した。

[0070] これにより、正極電解液タンクに入れた水溶液に含まれるＭｎ（II）－ＰＥＩ錯体を電解酸化して、Ｍｎ（III）－ＰＥＩ錯体の濃度が０．２モル／Ｌ

の水溶液を調製し、正極電解液とした。なお、ここでは、２価のマンガンイオンは電解酸化により３価のマンガンイオンを生成すると考えられるため、Ｍｎ（III）と記載しているが、価数の詳細は不明である。

[0071] ＜充放電試験＞

正極電解液として電解酸化したＭｎ（II）－ＰＥＩ錯体水溶液を用いるとともに、負極電解液としてＣｕ（II）－ＰＥＩ錯体水溶液を用いて充放電試験を行った。充放電試験は、充電から開始し、まず、１００ｍＡの定電流で４０分間充電した（合計２４０クーロン）。次に、１００ｍＡの定電流で、放電終止電圧を０．０Ｖとして放電した。なお、充放電試験の開始前及び期間中、不活性ガス供給管から窒素ガスを供給した。

[0072] 以上の充放電を１サイクルとして、充放電を３０サイクル繰り返した。

[0073] 続いて、充放電を更に２０サイクル繰り返すことで、充放電を合計５０サイクル繰り返した。

[0074] 充放電を行うレドックス反応は、以下のように推定される。

[0075] 正極：Ｍｎ（III）－ＰＥＩ錯体 ⇔ Ｍｎ（IV）－ＰＥＩ錯体＋ｅ$^-$

負極：Ｃｕ（II）－ＰＥＩ錯体＋ｅ$^-$ ⇔ Ｃｕ（I）－ＰＥＩ錯体

３０サイクルまでの充放電した際の電池電圧の推移を図２に示す。図２に示す矢印は、充放電曲線が初期の充放電から後期の充放電への推移する方向を表している。

[0076] 図２に示す結果から、充放電を繰り返すのに伴って、充放電容量及び充放電サイクル特性の向上が確認される。ここで、充放電試験を１サイクル行うことは、レドックス系物質の電解酸化反応及び電解還元反応を１サイクルとした反応を行うことに相当する。銅のレドックス系物質とポリエチレンイミンとを含有する負極電解液では、１サイクルとした反応が１０サイクル以上行われることで、充放電容量及び充放電サイクル特性を高めた状態から、レドックスフロー型電池の使用を開始することができる。

[0077] ３１サイクルから５０サイクルまで充放電した際の電池電圧の推移を図３に示す。

[0078] 図３に示す結果から、充放電を５０サイクル繰り返しても、サイクル特性が維持されていることが分かる。

[0079] 充放電試験において、充放電サイクル特性（可逆性）、クーロン効率、電圧効率、エネルギー効率、電解液の利用率、起電力、及び電解液の電位を求めた結果を表１の“充放電試験結果”欄に示す。

[0080] ＜自己放電試験＞

レドックスフロー型電池の正極電解液タンクに、Ｍｎ（II）－ＰＥＩ錯体水溶液２０ｍＬを入れ、負極電解液タンクにＣｕ（II）－ＰＥＩ錯体水溶液２０ｍＬを入れた。また、正極電解液タンク及び負極電解液タンクのそれぞれに予め黒鉛電極と銀－塩化銀（飽和ＫＣｌ）電極とを挿入した。次に、１００ｍＡの定電流で３０分間充電（合計１８０クーロン）し、充電後の銀－塩化銀電極に対する黒鉛電極の電圧を測定した。続いて、レドックスフロー型電池を室温（約２５℃）で一晩（約１８時間）静置した後、銀－塩化銀電極に対する黒鉛電極の電圧を測定し、両電圧を比較した。

[0081] 上記条件で充電したときの充電後の正極電解液には、Ｍｎ（III）－ＰＥＩ錯体が約０．１モル／Ｌの濃度、及びＭｎ（IV）－ＰＥＩ錯体が約０．１モル／Ｌの濃度で含有されると推測される。充電後の負極電解液には、Ｃｕ（II）－ＰＥＩ錯体が約０．１モル／Ｌの濃度、及びＣｕ（I）－ＰＥＩ錯体が約０．１モル／Ｌの濃度で含有されると推測される。

[0082] なお、自己放電試験の開始前及び期間中、不活性ガス供給管から窒素ガスを供給した。

[0083] 自己放電試験の結果を表１の“自己放電試験の結果”欄に示す。

[0084]

[表1]

＜充放電試験の結果＞		実施例1
充放電サイクル特性[%]		101
クーロン効率[%]		94
電圧効率[%]		64
エネルギー効率[%]		61
電解液の利用率[%]		78
起電力[V]		1.08
正極電解液の電位[V]	充電末	1.06
	放電末	0.94
負極電解液の電位[V]	充電末	0.06
	放電末	0.14
＜自己放電試験の結果＞		実施例1
正極電解液の電位[V]	充電後	1.02
	一晩経過後	1.02
負極電解液の電位[V]	充電後	0.04
	一晩経過後	0.04

[0085] 表１に示す充放電試験の結果から、実施例１では良好な電池特性が得られることが分かる。表１に示す自己放電試験の結果から、実施例１では自己放電が十分に抑制されることが分かる。

[0086] （実施例２～４）

実施例２～４では、表２に示すようにｐＨの異なるＣｕ（II）－ＰＥＩ錯体水溶液を負極電解液として調製し、この負極電解液の性能をサイクリックボルタンメトリー（ＣＶ）により評価した。実施例２～４のＣｕ（II）－ＰＥＩ錯体水溶液は、２．５モル／Ｌの希硫酸又は１．０モル／Ｌの水酸化ナトリウム水溶液を用いてｐＨを調整した以外は実施例１と同様に調製した。

[0087] サイクリックボルタンメトリーの条件は、以下のとおりである。

[0088] 掃引範囲：－１．０Ｖ～１．５Ｖ

掃引速度：１００ｍＶ／ｓｅｃ

参照電極：銀－塩化銀（飽和ＫＣＩ）電極

作用電極：グラッシーカーボン

サイクル数：５０回

表２に示すように、実施例２～４では測定温度を２０℃及び６０℃として

測定を行い、その結果（サイクリックボルタモグラム）を図４～９として示す。図４～９には１回目と５０回目のサイクリックボルタモグラムを示し、図中に示す矢印は、１回目から５０回目へ推移する方向を示している。

[0089] [表2]

	pH	CV測定の温度[℃]	結果
実施例2	1.62	20	図4
		60	図5
実施例3	2.87	20	図6
		60	図7
実施例4	4.64	20	図8
		60	図9

[0090] 実施例２～４の結果から、良好な反応性や可逆性が得られることが分かる。なお、ＣＶ測定の温度が２０℃の場合、ｐＨが低いほど、反応性や可逆性に優れる傾向となることが分かる。これに対して、ＣＶ測定の温度が６０℃の場合、ｐＨが高いほど、反応性や可逆性に優れる傾向となることが分かる。

[0091] （実施例５）

実施例５では、銅のレドックス系物質に対するＰＥＩのモル比を１から５に変更し、銅のレドックス系物質の濃度が０．２モル／ＬのＣｕ（II）－ＰＥＩ錯体水溶液を調製した。すなわち、蒸留水５０ｍＬに溶解させるＰＥＩを０．０２モル（０．８６ｇ）から０．１モル（４．３ｇ）に変更した。また、実施例５のＣｕ（II）－ＰＥＩ錯体水溶液は、２．５モル／Ｌの希硫酸又は１．０モル／Ｌの水酸化ナトリウム水溶液を用いてｐＨを３．３９に調整し、負極電解液とし、この負極電解液の性能を実施例２～４と同様にサイクリックボルタンメトリー（ＣＶ）により評価した。実施例５では測定温度を２０℃及び６０℃として測定を行い、その結果（サイクリックボルタモグラム）を図１０及び図１１として示す。

[0092] 実施例５の結果から、銅のレドックス系物質に対するＰＥＩのモル比を１から５に変更しても、良好な反応性や可逆性が得られることが分かる。

[0093] （溶解性の評価）

下記の手順で銅のレドックス系物質に対するＰＥＩのモル比が１のＣｕ（II）－ＰＥＩ錯体水溶液について、その錯体の溶解性を評価した。

[0094] まず、蒸留水５０ｍＬに０．０２モル（０．８６ｇ）のＰＥＩ（重量平均分子量：６００、和光純薬工業株式会社製）を溶解させた。この水溶液に、２．５モル／Ｌの希硫酸を約３ｍＬ添加することで、ｐＨを６に調整した。この水溶液に、０．０２モル（３．１９ｇ）の$CuSO_4$を溶解させた後、全量が１００ｍＬとなるように蒸留水を加えた。得られた水溶液をマグネティックスターラーで撹拌しながら、水溶液が２０ｍＬとなるまで水分を蒸発させた。このとき、Ｃｕ（II）－ＰＥＩ錯体の析出は確認されなかった。この結果から、Ｃｕ（II）－ＰＥＩ錯体は、１モル／Ｌ以上の濃度で溶解可能であることが分かる。

[0095] 次に、上記２０ｍＬの水溶液に０．０２モル（２．８４ｇ）のNa_2SO_4を加えた後に、全量が３０ｍＬとなるように蒸留水を加えた。続いて、水溶液をマグネティックスターラーで撹拌した結果、Na_2SO_4を溶解させることができた。この結果から、Ｃｕイオンに対するＰＥＩのモル比が１のＣｕ（II）－ＰＥＩ錯体は、導電塩（Na_2SO_4）の存在下で０．６７モル／Ｌ以上の濃度で溶解可能であることが分かる。

[0096] 以上の結果から、Ｃｕ（II）－ＰＥＩ錯体は、電力貯蔵電池用途の負極電解液を構成するための溶解性を有していると判断される。

[0097] （比較例１）

比較例１では、ＥＤＴＡ錯体溶液を正極電解液及び負極電解液として用いた。

[0098] ＜Ｍｎ（II）－ＥＤＴＡ錯体水溶液の調製＞

蒸留水５０ｍＬに０．０２モル（３．３８ｇ）の$MnSO_4 \cdot H_2O$を溶解させた。この水溶液に、０．０２モル（８．３２）のＥＤＴＡ（４Ｎａ）・$2H_2O$を溶解させた後、更に０．０５モル（７．１ｇ）のNa_2SO_4を溶解させた。全量が１００ｍＬとなるように蒸留水を加えた。これにより、マンガン（II）－ＥＤＴＡ錯体の濃度が０．２モル／Ｌの水溶液を得た。

[0099] ＜Ｃｕ（II）－ＥＤＴＡ錯体水溶液の調製＞

蒸留水５０ｍＬに０．０２モル（３．１９ｇ）の$CuSO_4$を溶解させた。この水溶液に、０．０２モル（８．３２）のＥＤＴＡ（４Ｎａ）・$2H_2O$を溶解させた後、更に０．０５モル（７．１ｇ）のNa_2SO_4を溶解させた。全量が１００ｍＬとなるように蒸留水を加えた。これにより、Ｃｕ（II）－ＥＤＴＡ錯体の濃度が０．２モル／Ｌの水溶液を得た。

[0100] （比較例２）

比較例２では、０．２モル／ＬのＣｕ（II）－クエン酸錯体水溶液を調製し、負極電解液として用いるとともに、比較例１と同様の正極電解液を用いた。

[0101] ＜充放電試験＞

Ｍｎ（II）－ＥＤＴＡ錯体水溶液を正極電解液、各比較例の錯体水溶液を負極電解液とした以外は、実施例１と同様に充放電試験を行った。表３には、１サイクル目及び２１サイクル目における電解液の利用率について各比較例と実施例１とを対比した結果を示す。

[0102] [表3]

	電解液の利用率[%]		充放電容量の減少率[%]
	1サイクル目(初期容量)	21サイクル目	
実施例1	78	78	0
比較例1	66	12	82
比較例2	65	20	69

[0103] また、１サイクル目における電解液の利用率を１００％としたときに、２１サイクル目における電解液の利用率の減少率を算出することで、充放電容量の減少率を求めた。その結果を表３に示す。表３に示す結果から、充放電試験において、実施例１の充放電容量は減少しないが、比較例１及び比較例２の充放電容量は減少することが分かる。

請求の範囲

［請求項1］ 銅のレドックス系物質とポリエチレンイミンとを含有する負極電解液を備えることを特徴とする電力貯蔵電池。

［請求項2］ 前記負極電解液中の銅のレドックス系物質に対する前記ポリエチレンイミンのモル比は、ポリエチレンイミンのモル濃度を当該ポリエチレンイミンの基本単位であるCH_2CH_2NH構造のモル濃度とした場合、１以上、５以下の範囲内とされる、請求項１に記載の電力貯蔵電池。

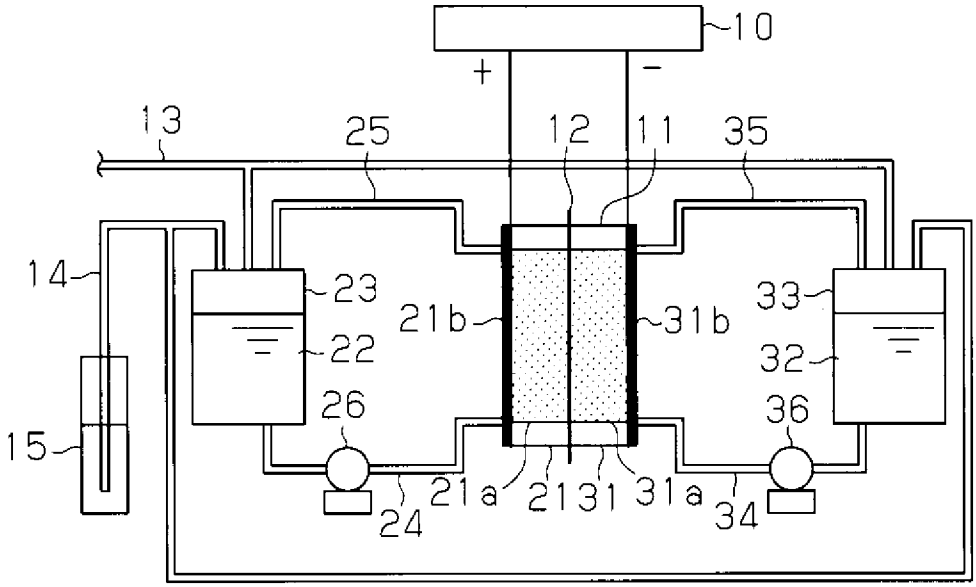
［請求項3］ 前記負極電解液は、前記ポリエチレンイミンの存在下で前記銅のレドックス系物質の電解還元反応及び電解酸化反応を１サイクルとした反応を１０サイクル以上行われることで調製される、請求項１又は請求項２に記載の電力貯蔵電池。

［請求項4］ 硫酸銅を水に溶解させることで前記負極電解液に前記銅のレドックス系物質を含有させる、請求項１から請求項３のいずれか一項に記載の電力貯蔵電池。

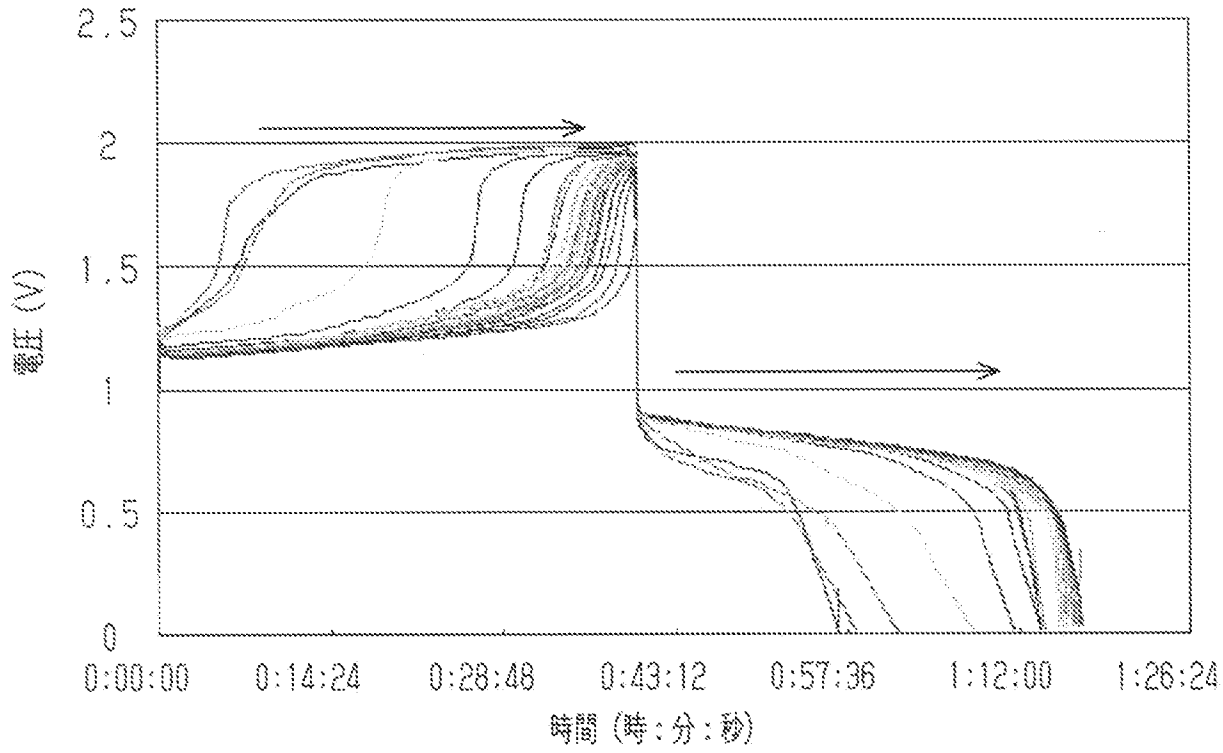
［請求項5］ 前記負極電解液中の前記銅のレドックス系物質の含有量が０．２モル／Ｌ以上、１．０モル／Ｌ以下の範囲内である、請求項１から請求項４のいずれか一項に記載の電力貯蔵電池。

［請求項6］ 前記負極電解液のｐＨが２以上、８以下の範囲内である、請求項１から請求項５のいずれか一項に記載の電力貯蔵電池。

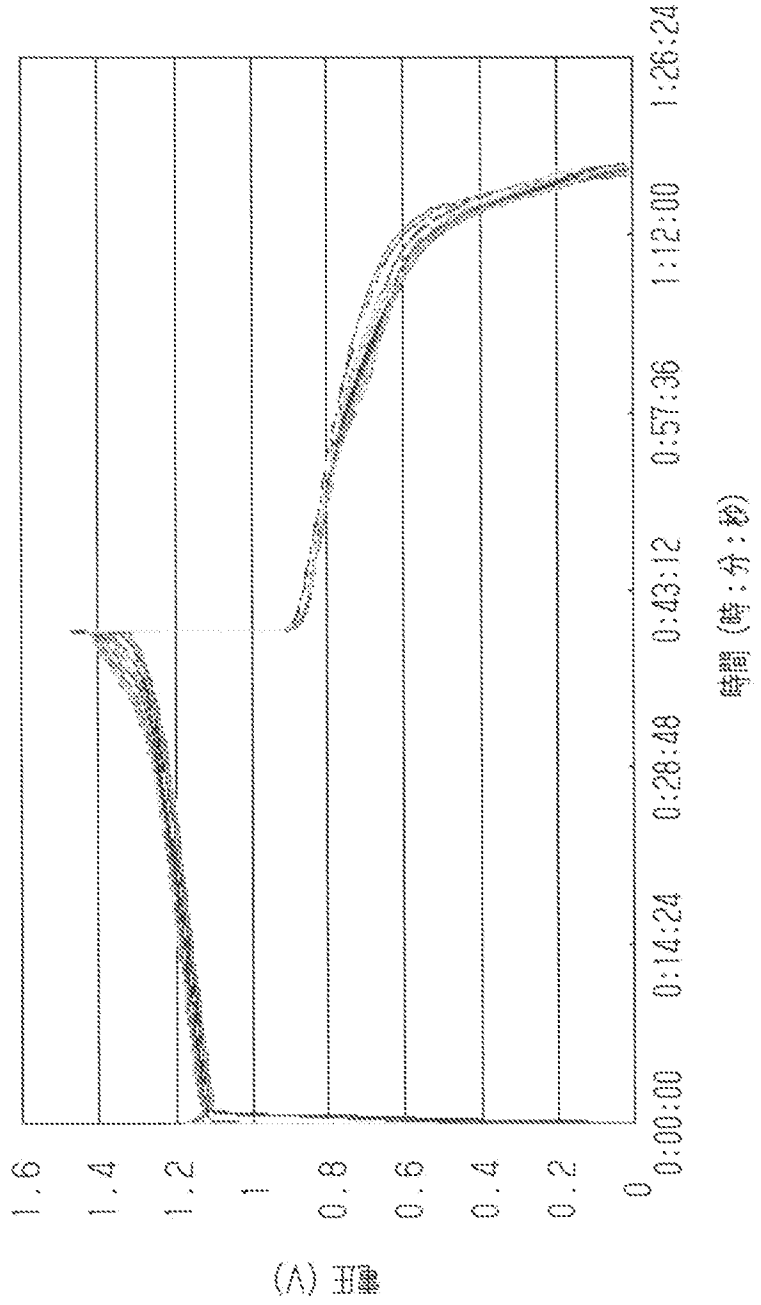
[図1]


10
+
−
13
25
12
11
35
14
23
22
21b
31b
33
32
26
36
15
24
21a
21
31
31a
34

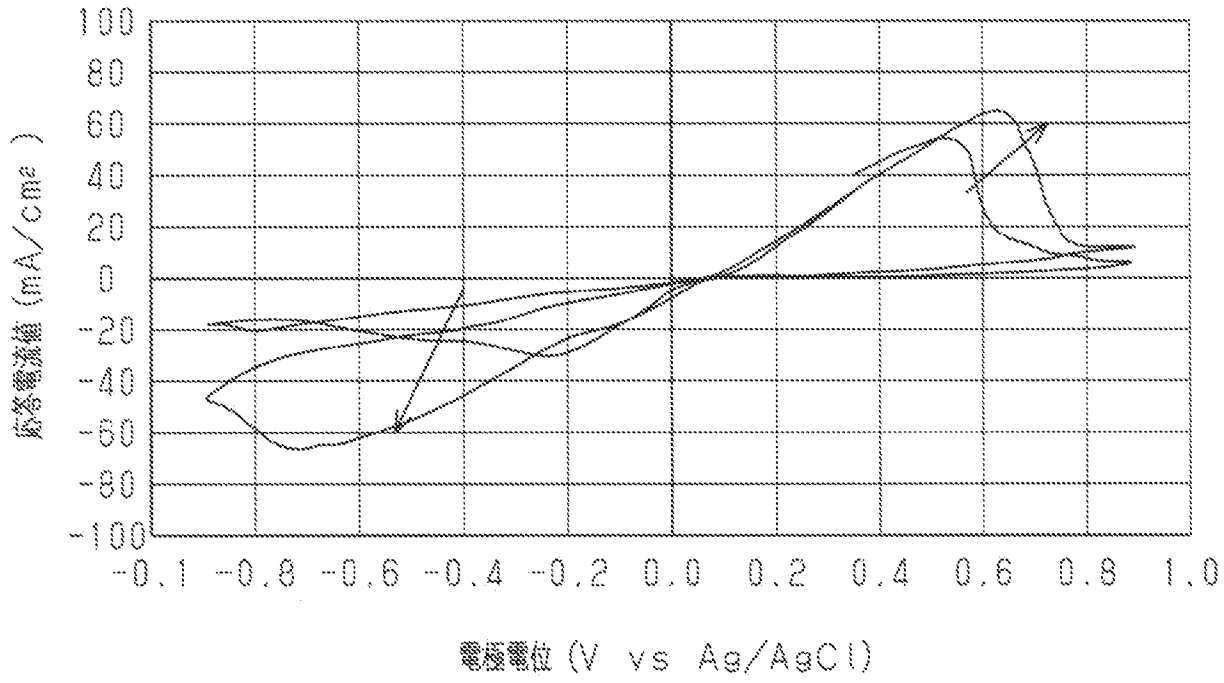
[図2]


2.5
2
1.5
1
0.5
0
電圧 (V)
0:00:00
0:14:24
0:28:48
0:43:12
0:57:36
1:12:00
1:26:24
時間 (時:分:秒)

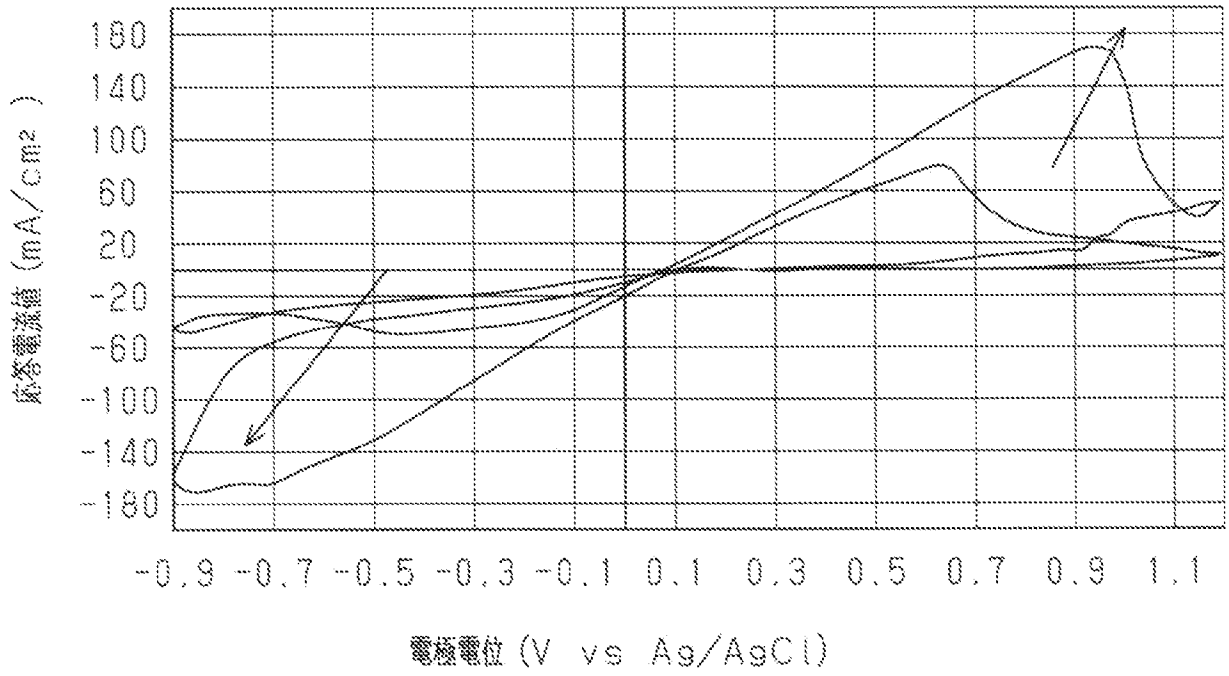
[図3]


1.6
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
電圧 (V)
0:00:00
0:14:24
0:28:48
0:43:12
0:57:36
1:12:00
1:26:24
時間 (時:分:秒)

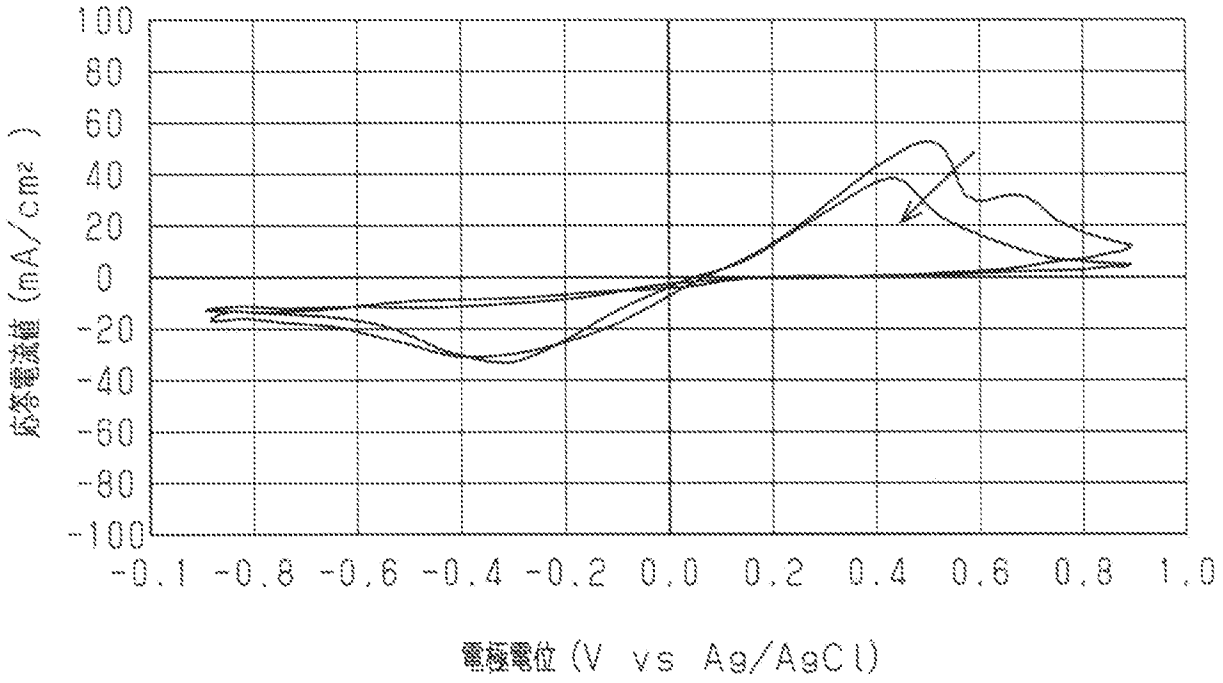
[図4]


100
80
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80
-100
応答電流値 (mA/cm²)
-0.1 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
電極電位 (V vs Ag/AgCl)

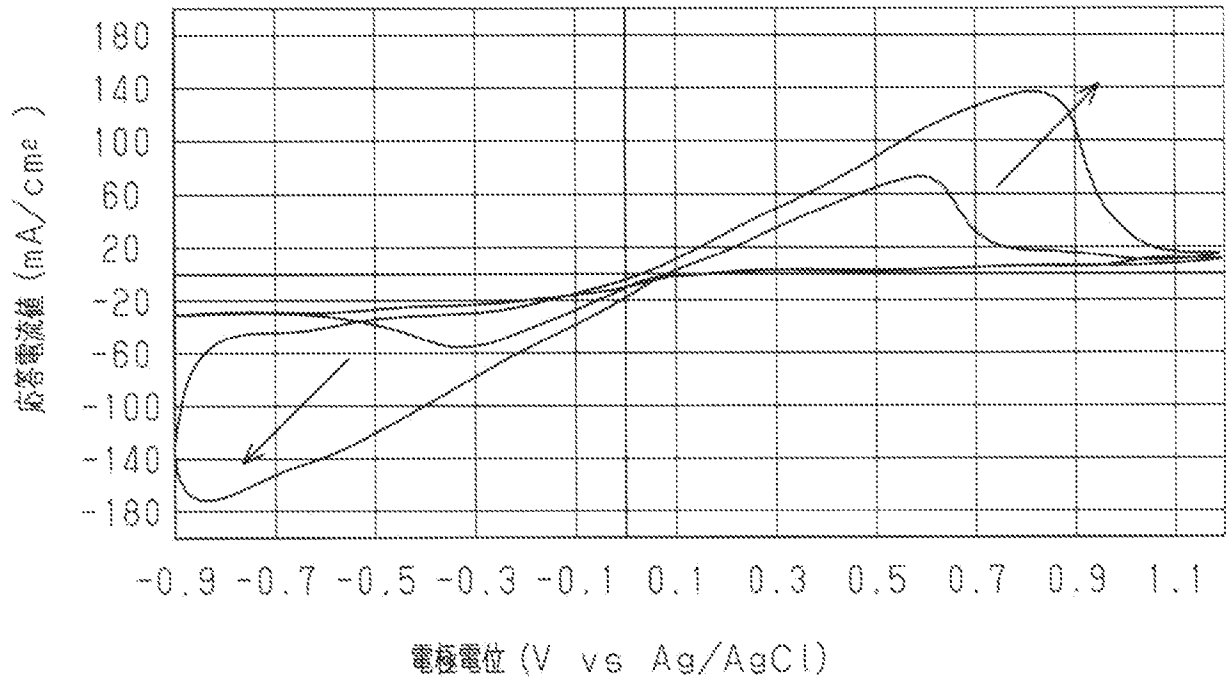
[図5]


160
140
100
60
20
-20
-60
-100
-140
-180
応答電流値 (mA/cm²)
-0.9 -0.7 -0.5 -0.3 -0.1 0.1 0.3 0.5 0.7 0.9 1.1
電極電位 (V vs Ag/AgCl)

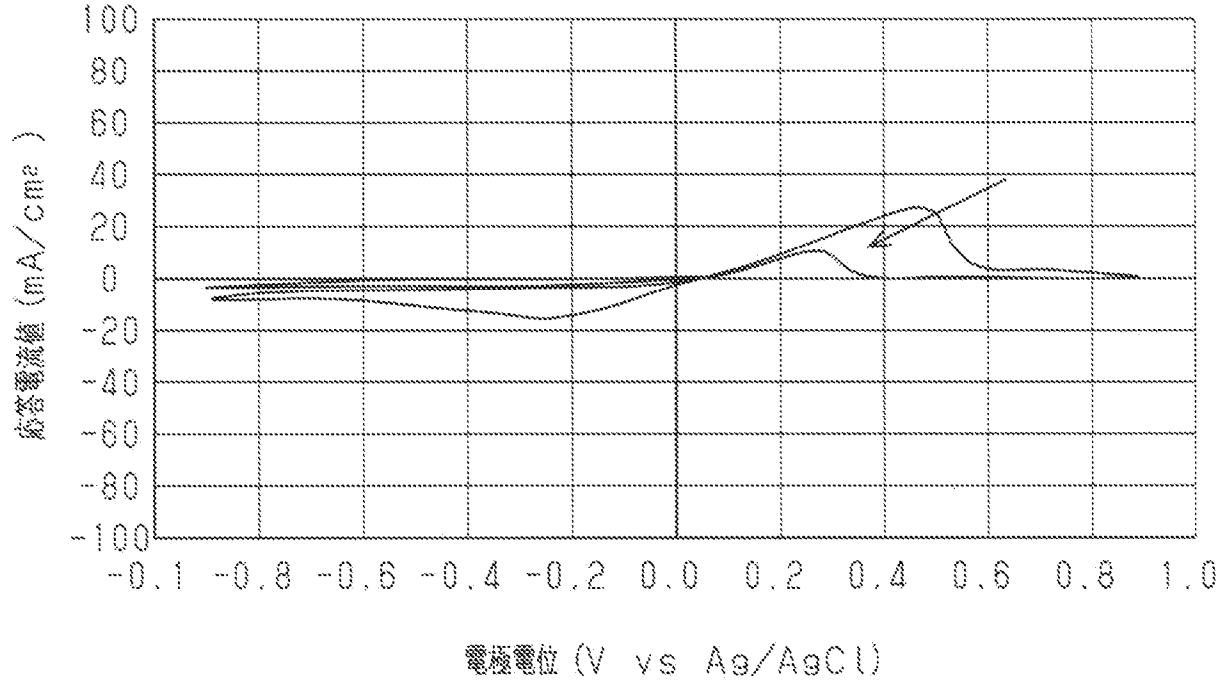
[図6]


100
80
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80
-100
応答電流値 (mA/cm²)
-0.1 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
電極電位 (V vs Ag/AgCl)

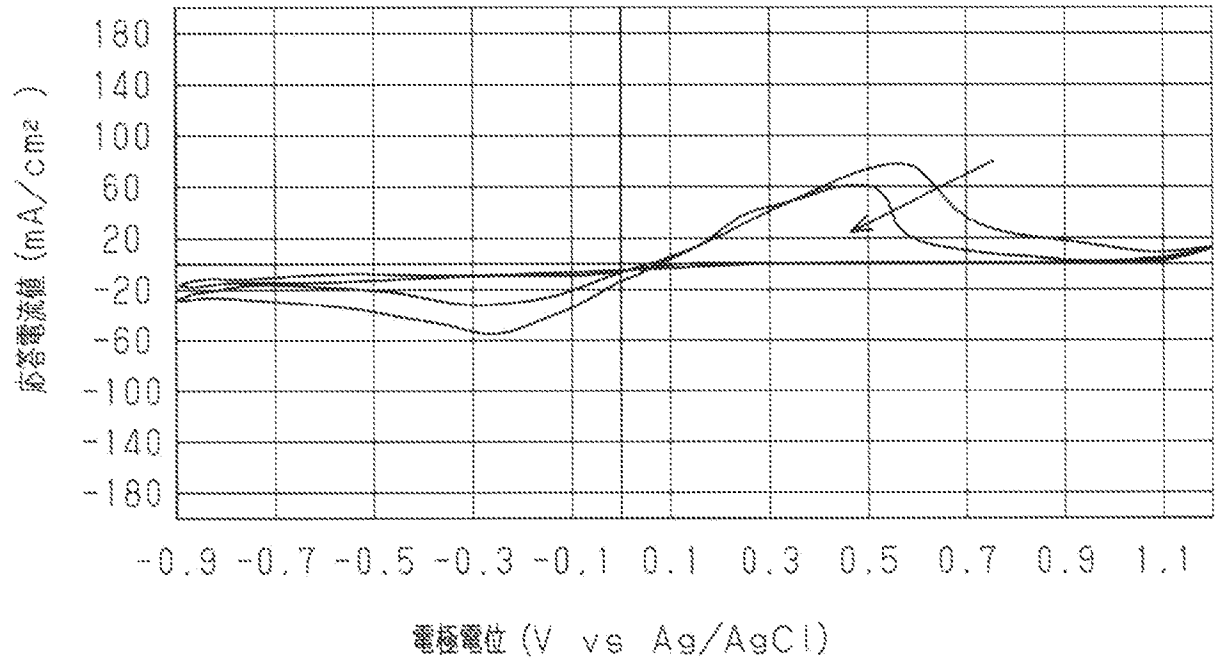
[図7]


180
140
100
60
20
-20
-60
-100
-140
-180
応答電流値 (mA/cm²)
-0.9 -0.7 -0.5 -0.3 -0.1 0.1 0.3 0.5 0.7 0.9 1.1
電極電位 (V vs Ag/AgCl)

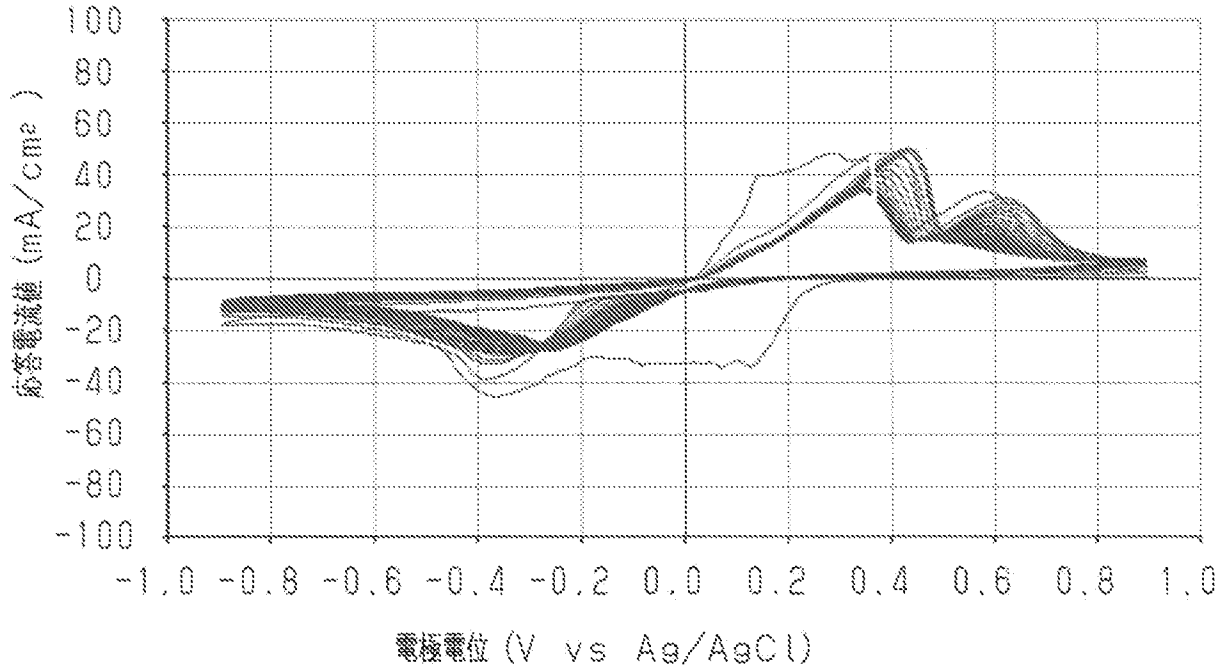
[図8]


100
80
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80
-100
応答電流値 (mA/cm²)
-0.1 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
電極電位 (V vs Ag/AgCl)

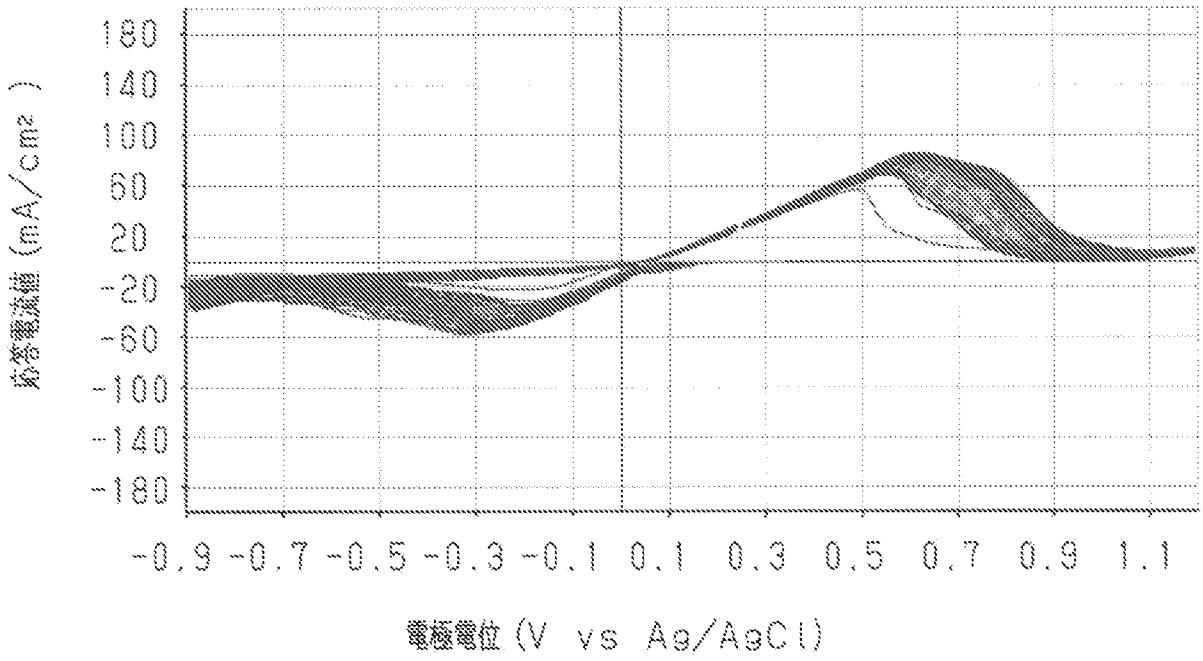
[図9]


180
140
100
60
20
-20
-60
-100
-140
-180
応答電流値 (mA/cm²)
-0.9 -0.7 -0.5 -0.3 -0.1 0.1 0.3 0.5 0.7 0.9 1.1
電極電位 (V vs Ag/AgCl)

[図10]


100
80
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80
-100
応答電流値 (mA/cm²)
-1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
電極電位 (V vs Ag/AgCl)

[図11]


180
140
100
60
20
-20
-60
-100
-140
-180
応答電流値 (mA/cm²)
-0.9 -0.7 -0.5 -0.3 -0.1 0.1 0.3 0.5 0.7 0.9 1.1
電極電位 (V vs Ag/AgCl)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/071224

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M8/18(2006.01)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)
H01M8/18

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 58-133788 A (Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.), 09 August 1983 (09.08.1983), entire text; all drawings & US 4591453 A	1-6
A	JP 62-73577 A (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 04 April 1987 (04.04.1987), entire text; all drawings & US 4711828 A	1-6
A	JP 57-9072 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 18 January 1982 (18.01.1982), entire text; all drawings & US 4362791 A	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
22 October, 2012 (22.10.12)	30 October, 2012 (30.10.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/071224

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 56-42970 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 21 April 1981 (21.04.1981), entire text; all drawings (Family: none)	1-6
A	JP 3-287779 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 18 December 1991 (18.12.1991), entire text; all drawings (Family: none)	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０７１２２４

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

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

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	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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 58-133788 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 1983.08.09, 全文、全図 & US 4591453 A	1-6
A	JP 62-73577 A (バブコツク日立株式会社) 1987.04.04, 全文、全図 & US 4711828 A	1-6
A	JP 57-9072 A (工業技術院長) 1982.01.18, 全文、全図 & US 4362791 A	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 ２２．１０．２０１２	国際調査報告の発送日 ３０．１０．２０１２
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　３２３９ ▲辻▼　弘輔 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 56-42970 A（工業技術院長）1981.04.21，全文、全図（ファミリーなし）	1-6
A	JP 3-287779 A（株式会社豊田中央研究所）1991.12.18，全文、全図（ファミリーなし）	1-6