(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 10 月 2 日(02.10.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/156595 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/36 (2010.01)　*H01M 4/58* (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01)　*H01M 4/66* (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)　*H01M 4/80* (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/056224

(22) 国際出願日: 2014 年 3 月 11 日(11.03.2014)

(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 2013-073613 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013) JP

(71) 出願人: ブラザー工業株式会社 (BROTHER KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4678561 愛知県名古屋市瑞穂区苗代町１５番１号 Aichi (JP). 株式会社東北テクノアーチ (TOHOKU TECHNO ARCH CO., LTD.) [JP/JP]; 〒9800845 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉４６８番地 Miyagi (JP).

(72) 発明者: 吉田　茂樹 (YOSHIDA, Shigeki); 〒4678561 愛知県名古屋市瑞穂区苗代町１５番１号　ブラザー工業株式会社内 Aichi (JP). 山村　朝雄 (YAMAMURA, Tomoo); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目１番１号　国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 坂本　清志 (SAKAMOTO, Kiyoshi); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目１番１号　国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人　津国，外 (TSUKUNI & ASSOCIATES et al.); 〒1020083 東京都千代田区麹町５－３－１　麹町ビジネスセンター Tokyo (JP).

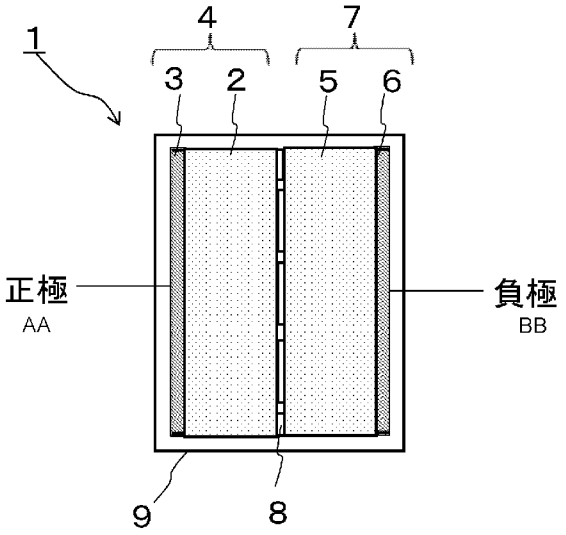
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG,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

[続葉有]

(54) **Title**: VANADIUM SOLID-SALT CELL AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称 : バナジウム固体塩電池及びその製造方法

[図1]



AA... POSITIVE ELECTRODE
BB... NEGATIVE ELECTRODE

(57) **Abstract**: Provided is a vanadium solid-salt cell in which the internal resistance is reduced. The vanadium solid-salt cell is characterized in including: a negative electrode including a first collector containing vanadium ions in which the oxidation number is varied between a divalent state and a trivalent state, or positive ions including vanadium in which the oxidation number is varied between a divalent state and a trivalent state by an oxidation-reduction reaction; a positive electrode including a second collector containing vanadium ions in which the oxidation number is varied between a tetravalent state and a pentavalent state, or positive ions including vanadium in which the oxidation number is varied between a tetravalent state and a pentavalent state by an oxidation-reduction reaction; and a diaphragm that partitions the first collector and the second collector and allows hydrogen ions to pass through, the first collector and/or second collector including carbon felt made of carbon fiber, a carbon material powder, and a binder, the carbon felt being filled with a mixture of the carbon material powder and the binder.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/156595 A1

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, 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)）

内部抵抗を低減したバナジウム固体塩電池を提供する。 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陽イオンを含有する第１集電体を含む負極と、酸化還元反応によって、５価及び４価の間で酸化数が変化するバナジウムイオン又は５価及び４価の間で酸化数が変化するバナジウムを含む陽イオンを含有する第２集電体と含む正極と、前記第１集電体と前記第２集電体とを区画し、水素イオンを通過させることができる隔膜とを含み、前記第１集電体又は前記第２集電体の少なくとも一方の集電体が、炭素繊維から構成された炭素フェルトと、炭素材料粉末と、バインダーとを含み、炭素フェルトに、炭素材料粉末及びバインダーの混合物を充填させたことを特徴とするバナジウム固体塩電池である。

明　細　書

発明の名称 ： バナジウム固体塩電池及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、バナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンを活物質として含む電解質を用いたバナジウム電池に関する。特に、電解質である固体状のバナジウム化合物を集電体に担持させたバナジウム固体塩電池（以下、「ＶＳＳＢ（Vanadium Solid-Salt Battery）」ともいう。）に関する。

背景技術

[0002] 二次電池は、デジタル家電製品のみならず、モーター動力を用いた電気自動車、ハイブリッド自動車にも広く使用される。このような二次電池の中で、レドックスフロー電池が知られている（特許文献１）。レドックスフロー電池は、バナジウムを活物質とする。レドックスフロー電池は、電解質溶液中において酸化還元（Reduction/Oxidation、レドックス）反応を生じる２組の酸化還元対（レドックス対）を利用して、イオンの価数変化によって充放電を行う。

[0003] レドックスフロー電池の酸化還元対は、＋２価及び＋３価の酸化状態のバナジウムイオン（V^{2+}及びV^{3+}）と、＋４価及び＋５価の酸化状態のバナジウムイオン（V^{4+}及びV^{5+}）が例示できる。レドックスフロー電池の一つの形態として、液流通型のレドックスフロー電池が例示できる。液流通型のレドックスフロー電池は、タンクに貯留していたバナジウムの硫酸溶液を液流通型セルに供給して充放電させる。液流通型のレドックスフロー電池は、大型電力貯蔵分野で使用されている。

[0004] 液流通型のレドックスフロー電池は、正極活物質を含む電解液タンクと、負極活物質を含む電解液タンクと、充放電を行う２つのスタックと、各スタックに正極用電解液又は負極用電解液を供給するポンプとを有する。電解液は、タンクからスタックに送られ、タンクとスタックの間を循環する。スタックは、イオン交換膜を正極及び負極で挟んだ構造を有する。レドックスフ

ロー電池は、正極及び負極において以下の反応を示す

[0005] 正極：VO^{2+}（ａｑ）＋H_2O⇔VO_2^{+}（ａｑ）＋e^{-}＋２H^{+}　(1)

[0006] 負極：V^{3+}（ａｑ）＋e^{-}⇔V^{2+}（ａｑ）　(2)

[0007] 式中、「⇔」は化学平衡を示す。また、イオンに付与された添示の（ａｑ）は、そのイオンが溶液中に存在することを示す。本明細書中の他の式においても「⇔」及び「（ａｑ）」は同様の意味である。

[0008] 軽量小型で高出力性能を有するレドックス電池を得るために、電解液を循環させない液静止型レドックス電池が提案されている（特許文献２）。この液静止型レドックス電池は、電解液タンクを有していない。液静止型のレドックス電池は、正極電解槽と負極電解槽とを有する。この液静止型レドックス電池は、電解槽中に活物質であるバナジウムイオンを含む電解液と、例えば炭素粉末等の導電性物質とを充填した構造を有する。

[0009] その他に、バナジウム固体塩電池が提案されている（特許文献３）。バナジウム固体塩電池は、バナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンを含む析出物を担持させた集電体を含む。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：米国特許４７８６５６７号公報

特許文献2：特開２００２－２１６８３３号公報

特許文献3：国際公開２０１１／０４９１０３号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 特許文献３に開示されているバナジウム固体塩電池は、軽量小型で高エネルギー密度の要求を満たす点で非常に有用である。このようなバナジウム固体塩電池は、電池性能を向上するために、さらなる内部抵抗の低下が望まれている。

[0012] 本発明は、電池の内部抵抗を低減したバナジウム固体塩電池及びその製造

方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明１は、酸化還元反応によって、２価及び３価の間で酸化数が変化するバナジウムイオン又は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陽イオンを含有する第１集電体を含む負極と、酸化還元反応によって、５価及び４価の間で酸化数が変化するバナジウムイオン又は５価及び４価の間で酸化数が変化するバナジウムを含む陽イオンを含有する第２集電体と含む正極と、前記第１集電体と前記第２集電体とを区画し、水素イオンを通過させることができる隔膜とを含み、前記第１集電体又は前記第２集電体の少なくとも一方の集電体が、炭素繊維から構成された炭素フェルトと、炭素材料粉末と、バインダーとを含み、炭素フェルトに、炭素材料粉末及びバインダーの混合物を充填させたことを特徴とするバナジウム固体塩電池に関する。

本発明２は、炭素フェルトと、炭素材料粉末と、バインダーとを含む集電体が、負極用の集電体である、本発明１のバナジウム固体塩電池に関する。

本発明３は、集電体が、目付２００～５００ｇ／ｍ^{2}の炭素フェルト１００質量部と、炭素材料粉末１～５０質量部と、バインダー１～３０質量部とを含む、本発明１又は２のバナジウム固体塩電池に関する。

本発明４は、炭素材料粉末とバインダーの混合物１００質量％に対して、炭素材料粉末を１０～９０質量％、バインダーを９０～１０質量％含む、本発明１～３のいずれかのバナジウム固体塩電池に関する。

本発明５は、炭素材料粉末が、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、活性炭、黒鉛粉末、ハードカーボン、ソフトカーボン、グラッシーカーボン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノワイヤー及びカーボンナノボールからなる群より選ばれる少なくとも１種の炭素材料粉末である、本発明１～４のいずれかのバナジウム固体塩電池に関する。

本発明６は、炭素フェルトに、炭素材料粉末及びバインダーを混合した混合物を充填する工程と、炭素フェルトに、炭素材料粉末及びバインダーを混

合した混合物を充填した集電体に、バナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンを含有する溶液を塗布又は含浸し、乾燥して、バナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンを含む析出物を担持する工程を含む、バナジウム固体塩電池の製造方法に関する。

本発明７は、炭素フェルトと、炭素材料粉末と、バインダーとを含む集電体に、２価及び３価の間で酸化数が変化するバナジウムイオンを含む析出物を担持する工程を含む、本発明６のバナジウム固体塩電池の製造方法に関する。

発明の効果

[0014] 本発明は、炭素フェルトに、炭素材料粉末及びバインダーの混合物を充填させた集電体を用いたバナジウム固体塩電池である。本発明のバナジウム固体塩電池は、集電体の表面積を増大して、集電体と活物質とが接触する面積（電極面積）を増大することができる。本発明のバナジウム固体塩電池は、過電圧を低くすることができる。これにより、本発明のバナジウム固体塩電池は、内部抵抗を低減することができる。また、本発明のバナジウム固体塩電池は、炭素フェルトに、炭素材料粉末及びバインダーの混合物を充填させた集電体を用いることによって、集電体の伝導性を向上することができる。これにより、本発明のバナジウム固体塩電池は、接触抵抗に起因する内部抵抗を低減することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]バナジウム固体塩電池の概略構成を示す図である。

[図2]バナジウム固体塩電池の一実施形態のイメージ図である。

[図3]本発明のバナジウム固体塩電池の集電体の一部を示し、集電体に、炭素フェルトに炭素材料粉末及びバインダーの混合物を充填させた状態を示すイメージ図である。

[図4]集電体の製造方法を示すフロー図である。

[図5]バナジウム固体塩電池の製造方法を示すフロー図である。

発明を実施するための形態

[0016] まず、図１を参照にして、バナジウム固体塩電池の概略構成について説明する。図１は、バナジウム固体塩電池の概略構成を示す図である。

[0017] 図１に示すように、バナジウム固体塩電池１は、正極４に、酸化還元反応によって、５価及び４価の間で酸化数が変化するバナジウムを含む陽イオンを含有する第１集電体２を有する。また、バナジウム固体塩電池１は、負極７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を含む第２集電体５を有する。さらに、バナジウム固体塩電池１は、負極用の第１集電体２と正極用の第２集電体５とを区画し、水素イオンを通過させることができる隔膜８とを含む。

[0018] 正極４は、電子を引き出す第１端子３を第１集電体２に配置した構成を有する。また、負極７は、電子を引き出す第２端子６を第２集電体５に配置した構成を有する。バナジウム固体塩電池１は、第１端子３、第１集電体２、隔膜８、第２集電体５、第１端子４をこの順序で積層して１つのスタックを含む。バナジウム固体塩電池は、１つのスタックをセル９に挿入した構造を有する。さらにバナジウム固体塩電池１は、第１端子３に導電性を連結し、第２端子６に導電性を連結した構造を有する。

[0019] バナジウムは、２価、３価、４価、及び５価を含む異なる数種の酸化状態を取り得る元素である。また、バナジウムは、電池に有用な電位差を有する元素である。

[0020] 本発明のバナジウム固体塩電池は、負極及び正極において、次のような反応が生じる。

[0021] 正極：$VOX_2 \cdot nH_2O$（ｓ）$\Leftrightarrow VO_2X \cdot nH_2O$（ｓ）$+HX+H^+ + e^-$ (3)

[0022] 負極：$VX_3 \cdot nH_2O$（ｓ）$+e^- \Leftrightarrow 2VX_2 \cdot nH_2O$（ｓ）$+X^-$ (4)

[0023] 正極及び負極において生じる反応式において、Ｘは１価の陰イオンを表す。ただし、Ｘがｍ価の陰イオンであっても、結合係数（１／ｍ）が考慮されても良い。またここでは、「⇔」は平衡を意味するが、上述の式において平衡とは可逆反応の生成物の変化量と出発物質の変化量が合致した状態を意味

する。また、上述の反応式において、ｎは様々な値をとり得ることを示す。

[0024] 電池に電圧を印加することによって、正極及び負極において、酸化還元反応が進行して、電池は充電する。また、電池の正極と負極の間に電気的負荷を接続することによって、正極及び負極において、還元酸化反応が進行して、電池は放電をする。

[0025] 図２は、バナジウム固体塩電池の一実施形態を示すイメージ図である。図２に示すように、バナジウム固体塩電池１は、２価及び３価の間を変化するバナジウムイオンで一つの酸化還元対を形成し、５価及び４価の間を変化するバナジウムを含む陽イオンで一つの酸化還元対を形成する。バナジウム固体塩電池は、これらのバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンを含むために、大きな起電力を確保することができる。また、バナジウム固体塩電池は、液流通型のレドックスフロー電池のように、酸化還元反応によって電解液から電解質が析出することがなく、短絡等を生じる問題がない。そのため、バナジウム固体塩電池は、電池の安全性と耐久性を向上することができる。

[0026] 集電体は、２～５価の任意の酸化数を有するバナジウムイオンを含む析出物を担持することができる。また、集電体は、２～５価の任意の酸化数を有するバナジウムを含む陽イオンを含有する析出物を担持することもできる。これらの析出物を集電体に担持させることによって、バナジウム固体塩電池は、初期状態において０％充電状態である電池を製造することも、初期状態において１００％充電状態である電池を製造することもできる。

[0027] 電池において内部抵抗は、重要な特性の一つである。内部抵抗は、電池の放電電流の流れを阻止するように作用する。内部抵抗が大きい場合には、電圧降下により大きな放電電流を得ることができない。また、内部抵抗が大きい場合には、電圧降下により放電エネルギーが低下し、エネルギー密度も低下する。さらには、内部抵抗が大きくなると、ジュール熱の発熱によって電池が損傷するおそれもある。内部抵抗は、電池内部のイオンの抵抗と電子の抵抗の合計である。電子の抵抗は、集電体や端子（引出し電極）等の電池の

構成材料の抵抗を含んでいる。

[0028] 活物質を担持する集電体は、内部抵抗が生じる様々な要素が存在する。集電体は、炭素繊維から構成された炭素フェルトを用いることができる。炭素繊維が密に接触した炭素フェルトは、伝導性が向上する。一方で、炭素繊維の接触少ない炭素フェルトは、伝導性が低下する。炭素フェルトを構成する炭素繊維の接触の程度によって、伝導性は変化する。集電体として使用した炭素フェルトは、接触抵抗が生じる要因となる。

[0029] 電池の内部抵抗が生じる他の要因として、電極面積が挙げられる。バナジウム固体塩電池は、活物質を担持する集電体の面積、すなわち、電極面積が電池の内部抵抗に影響する。下記のバトラー・ボルマーの式（Butler-Volmer’s equation）（１）は、電流密度と過電圧の関係を示す。式（１）に関して考察すると、電流密度は、単位面積に流れる電流の比であるため、過電圧は電極面積の逆数に比例すると考えられる。電流が大きくなると過電圧も大きくなる。このため、過電圧は、見かけ上、オームの式における電圧と同様の働きをすると考えられる。オームの式に従えば、抵抗は、電圧に比例する。このオームの式を考察すると、電流が一定である場合には、電圧を小さくすることによって、抵抗は低くなると考えられる。ここで、抵抗を内部抵抗、電圧を過電圧と置き換えると、過電圧は、電極面積の逆数に比例するので、電極面積を増大することができれば、過電圧が低くなると推測できる。過電圧が低くくなるとは、電極表面での抵抗から生じる内部抵抗が低減することと同様であると考えられる。

[0030]

[数1]

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha_a z F \eta}{RT} \right) - \exp\left(- \frac{\alpha_c z F \eta}{RT} \right) \right\} \cdots (I)$$

（式中、
iは交換電流密度、
i_0は単位電極面積当たりの交換電流（Acm^{-2}）、
α_aは正極の電荷移動係数、
α_cは負極の電荷移動係数、
zは移動電子数、
Fはファラデー定数（96500C／mol）、
ηは過電圧、
Rは気体定数、
Tは温度（K）である。）

[0031] 本発明のバナジウム固体塩電池は、正極用集電体又は負極用集電体のいずれか一方の集電体として、炭素繊維から構成された炭素フェルトを用いる。集電体は、炭素フェルトの他に、炭素材料粉末及びバインダーを含む。集電体は、炭素フェルトに、炭素材料粉末及びバインダーの混合物を充填させたものである。ここで、「炭素フェルトに、炭素材料粉末及びバインダーの混合物を充填させた」の意味は、炭素繊維の周囲に、炭素材料粉末及びバインダーの混合物が被覆されている状態と、炭素繊維の間隙に、炭素材料粉末及びバインダーの混合物が充填されている状態の両方の状態を含む意味である。

[0032] 集電体が、炭素フェルトに、炭素材料粉末及びバインダーの混合物を充填させたものである。集電体は、炭素材料粉末及びバインダーの混合物によって、表面積が増大される。「集電体の表面積が増大される」とは、集電体と活物質とが接触する面積が増大することを意味する。集電体と活物質とが接触する面積は、電極面積である。集電体と活物質とが接触する面積が増大するとは、電極面積が増大することを意味する。バトラー・ボルマーの式（I）から導き出せるように、電極面積が増大することによって、電極面積の逆

数に比例する過電圧が低くなる。過電圧の低い電池は、電池の内部抵抗を低減することができる。集電体は、炭素フェルトに、炭素材料粉末及びバインダーの混合物を充填させて、表面積を増大させることができる。炭素フェルトに炭素材料粉末及びバインダーの混合物を充填させた集電体は、電池自体の体積又は面積を大幅に大きくする必要がない。電池自体の体積又は面積を増大させることなく、内部抵抗を低減した電池は、高いエネルギー密度を有する。

[0033] また、炭素フェルトに、炭素材料粉末及びバインダーの混合物を充填させた集電体は、炭素フェルトを構成する炭素繊維を密に接触させることができる。炭素繊維が密に接触した炭素フェルトを用いた集電体は、伝導性が向上する。伝導性を向上させた集電体を用いた電池は、内部抵抗の要因の一つである接触抵抗が低減する。

[0034] 図３は、炭素フェルトを含む集電体の一部拡大図である。図３に示すように、集電体１０は、炭素フェルトを構成する炭素繊維１１の間に、炭素材料粉末１２とバインダー１３の混合物が充填される。

[0035] 炭素フェルトと、炭素材料粉末と、バインダーとを含む集電体は、負極及び正極の両方の集電体として用いることが好ましい。炭素フェルトと、炭素材料粉末と、バインダーとを含む集電体は、負極に含まれる集電体であっても、正極に含まれる集電体であってもよい。上述の式（４）に示すように、負極用の集電体は、酸化還元反応によって、２価及び３価の間で酸化数が変化するバナジウムイオンを含む。２価及び３価の間で酸化数が変化するバナジウムイオンを含む化合物としては、硫酸バナジウム（III）（$V_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$）が例示できる。一方、正極用の集電体は、酸化還元反応によって、４価及び５価の間で酸化数が変化するバナジウムを含有する陽イオンを含む。４価及び５価の間で酸化数が変化するバナジウムを含む陽イオンを含む化合物としては、酸化硫酸バナジウム(IV)（$VOSO_4 \cdot nH_2O$）が例示できる。酸化硫酸バナジウム（IV）を含む正極は、酸化還元反応による酸化作用が大きい。一方、硫酸バナジウム（III）を含む負極は、酸化還元反応に

よる酸化作用が正極よりも小さい。集電体に含まれる炭素材料粉末及びバインダーは、酸化還元反応にともなう酸化作用に影響される可能性もある。

[0036] 集電体は、炭素繊維から構成された炭素フェルト、炭素繊維から構成された炭素シート、活性炭、グラッシーカーボン等を用いることができる。負極用集電体又は正極用集電体は、同一の材料からなる集電体を用いてもよい。負極用集電体又は正極用集電体は、それぞれ異なる材料からなる集電体を用いてもよい。負極用集電体は、炭素フェルトを用いることが好ましい。正極用集電体は、炭素フェルト、炭素シート、活性炭又はグラッシーカーボンを用いることが好ましい。集電体として用いる活性炭は、ＢＥＴ法による比表面積５００～５０００ｍ^2／ｇ、ｔプロット法による全細孔容積０．１～１ｍｌ／ｇ、平均粒子径５～２０μｍであることが好ましい。ここで平均粒子径は、レーザー回折・散乱式粒度分布測定により測定される体積基準のメジアン径をいう。

[0037] 集電体として、炭素フェルトを用いる場合には、直径１０～２０μｍの炭素短繊維からなるものであることが好ましい。また、炭素フェルトは、好ましくは目付２００～５００ｇ／ｍ^{2}である。炭素フェルトは、より好ましくは目付２５０～４５０ｇ／ｍ^{2}であり、さらに好ましくは目付３００～４００ｇ／ｍ^{2}である。

[0038] 炭素材料粉末は、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、活性炭、黒鉛粉末、ハードカーボン、ソフトカーボン、グラッシーカーボン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノワイヤー及びカーボンナノボールからなる群より選ばれる少なくとも１種の炭素材料粉末であることが好ましい。炭素材料粉末は、導電性が高い材料であるアセチレンブラック又はケッチェンブラックであることが好ましい。中でも、炭素材料粉末は、アセチレンブラックであることが好ましい。アセチレンブラックは、平均粒径が小さく、炭素繊維から構成された炭素フェルトに充填させやすい。アセチレンブラックの平均粒径は、好ましく１０～１００ｎｍである。アセチレンブラックの平均粒径は、より好ましくは２０～８０ｎｍである。炭素

材料粉末として用いる活性炭は、ＢＥＴ法による比表面積５００～５０００ｍ^2／ｇ、ｔプロット法による全細孔容積０．１～１ｍｌ／ｇ、平均粒子径５～２０μｍであることが好ましい。ここで平均粒子径は、レーザー回折・散乱式粒度分布測定により測定される体積基準のメジアン径をいう。

[0039] バインダーとしては、フッ素系バインダーやゴム系バインダー等を用いることができる。フッ素系バインダーとしては、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ＥＦＰ）、テトラフルオロエチレン－ペルフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（ＰＦＡ）、エチレン／テトラフルオロエチレン（ＥＴＦＥ）、エチレンクロロトリフルオロ－エチレン共重合体（ＥＣＴＦＥ）、フッ化ポリビニリデン又はフッ化ポリビニリデン－ヘキサフルオロプロピレンのコポリマー（ＰＶｄＦ－ＨＦＰ）等が挙げられる。ゴム系バインダーとしては、スチレン－ブタジエンゴム、エチレン－プロピレンゴム等が挙げられる。中でも、バインダーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン－ブタジエンゴムが好ましい。バインダーは１種を単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

[0040] 集電体は、目付２００～５００ｇ／ｍ^{2}の炭素フェルト１００質量部と、炭素材料粉末１～５０質量部と、バインダー１～３０質量部とを含むものであることが好ましい。より好ましくは、集電体は、目付２００～５００ｇ／ｍ^{2}の炭素フェルト１００質量部と、炭素材料粉末５～２５質量部と、バインダー５～２５質量部とを含む。さらに好ましくは、集電体は、目付２００～５００ｇ／ｍ^{2}の炭素フェルト１００質量部と、炭素材料粉末５～２０質量部と、バインダー５～２０質量部とを含む。炭素フェルト１００質量部と、炭素材料粉末１～５０質量部と、バインダー１～３０質量部とを含む集電体は、炭素フェルトに炭素材料粉末及びバインダー混合物を充填させやすい。炭素フェルト１００質量部と、炭素材料粉末１～５０質量部、バインダー１～３０質量部とを含む集電体は、炭素フェルトを構成する炭素繊維の表面積を増大させ、炭素繊維を密に接触させることができる。

[0041] 炭素材料粉末とバインダーの混合物１００質量％に対して、炭素材料粉末の含有量が好ましくは１０～９５質量％、バインダーの含有量が好ましくは９０～５質量％である。より好ましくは、炭素材料粉末とバインダーの混合物１００質量％に対して、炭素材料粉末の含有量が２０～９５質量％、バインダーの含有量が８０～５質量％である。さらに好ましくは、炭素材料粉末とバインダーの混合物１００質量％に対して、炭素材料粉末の含有量が３０～９５質量％、バインダーの含有量が７０～５質量％である。特に好ましくは、炭素材料粉末とバインダーの混合物１００質量％に対して、炭素材料粉末の含有量が４０～９５質量％、バインダーの含有量が６０～５質量％である。炭素材料粉末とバインダーの混合物中１００質量％に対して、炭素材料粉末の含有量が１０～９５質量％、バインダーの含有量が９０～５質量％であると、炭素材料粉末及びバインダーの混合物は、炭素フェルトに充填されやすい。炭素材料粉末及びバインダーは、炭素フェルトを構成する炭素繊維の表面積を増大し、炭素繊維を密に接触させることができる。

[0042] 炭素フェルトに炭素材料粉末及びバインダーの混合物を充填させる方法は、炭素材料粉末とバインダーとを混合したスラリー状の混合物を、炭素フェルトに塗布又は含浸する方法が挙げられる。塗布又は含侵する方法は、ドクターブレード法、ディッピング法、スプレー法が挙げられる。

[0043] （負極）

負極は、酸化還元反応によって、２価及び３価の間で酸化数が変化するバナジウムイオンを含む第１集電体を含む。負極の第１集電体は、酸化還元反応によって、２価及び３価の間で酸化数が変化するバナジウムを含む陽イオンを含んでいてもよい。第１集電体は、酸化還元反応によって、２価及び３価の間で酸化数が変化するバナジウムイオンを含む析出物を担持したものである。第１集電体は、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陽イオンを含有する析出物を担持したものであってもよい。析出物は、電池の活物質である。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は、V^{2+}（II）又はV^{3+}（III）が例示できる。

[0044] 第１集電体に担持される析出物は、好ましくはバナジウム化合物に硫酸水溶液を加えた溶液又はスラリーから析出させる。バナジウム化合物は、硫酸バナジウム（II）（$VSO_4 \cdot nH_2O$）又は硫酸バナジウム（III）（$V_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$）が挙げられる。硫酸バナジウム（II）及び硫酸バナジウム（III）の混合物であってもよい。ｎは、０又は１～６の整数を示す。硫酸水溶液は、例えば硫酸の濃度が９０質量％未満の希硫酸等を用いることが好ましい。硫酸水溶液の量は、電池が充放電状態（以下、ＳＯＣ（State of Charge）ともいう）０～１００％まで取り得るのに過不足のない量である。硫酸水溶液は、例えば、第１集電体に担持された析出物（バナジウム化合物）１００ｇに対して、２Ｍの硫酸７０ｍＬである。

[0045] また、バナジウム化合物を含む硫酸水溶液は、集電体に付着する程度の硬度又は粘度を有することが好ましい。バナジウム化合物を含む硫酸水溶液は、固体状又は半固体状であってもよい。ここで、半固体状とは、バナジウム化合物に硫酸水溶液等を加えたスラリー状のもの、バナジウム化合物にシリカを加えてゲル状にしたものが含まれる。

[0046] 本明細書において、バナジウム固体塩電池は、少量の電解液として硫酸水溶液を含んでいてもよい。「少量の電解液」とは、電池がＳＯＣ０～１００％まで取り得るのに過不足のない量である。電池がＳＯＣ０～１００％まで取り得るのに過不足のない量の電解液とは、例えば第１集電体に担持された析出物（バナジウム化合物）１００ｇに対して、２Ｍの硫酸７０ｍＬである。

[0047] （正極）

正極は、酸化還元反応によって、５価及び４価の間で酸化数が変化するバナジウムを含む陽イオンを含む第２集電体を含む。正極に含まれる第２集電体は、酸化還元反応によって、５価及び４価の間で酸化数が変化するバナジウムイオンを含んでいてもよい。第２集電体は、酸化還元反応によって、５価及び４価の間で酸化数が変化するバナジウムイオンを含む析出物を担持したものである。第２集電体は、５価及び４価の間で酸化数が変化するバナジ

ウムを含む陽イオンを含有する析出物を担持したものであってもよい。析出物は、電池の活物質である。５価及び４価の間で酸化数が変化するバナジウムを含む陽イオンとしては、VO^{2+}（IV）又はVO_2^{+}（V）が例示できる。

[0048] 第２集電体に担持される析出物は、バナジウム化合物に硫酸水溶液を加えた溶液又はスラリーから析出される。バナジウム化合物は、酸化硫酸バナジウム（IV）（$VOSO_4 \cdot nH_2O$）又は酸化硫酸バナジウム（V）（$(VO_2)_2SO_4 \cdot nH_2O$）が挙げられる。バナジウム化合物は、酸化硫酸バナジウム（IV）及び酸化硫酸バナジウム（V）の混合物であってもよい。ｎは、０又は１～６の整数を示す。硫酸水溶液は、例えば硫酸の濃度が９０質量％未満の希硫酸等を用いることが好ましい。硫酸水溶液の量は、電池のＳＯＣ０～１００％まで取り得るのに過不足のない量である。硫酸水溶液は、例えばバナジウム化合物１００ｇに対して、２Ｍの硫酸７０ｍＬである。

[0049] また、バナジウム化合物を含む硫酸水溶液は、集電体に付着する程度の硬度又は粘度を有することが好ましい。バナジウム化合物を含む硫酸水溶液は、固体状又は半固体状であってもよい。ここで、半固体状とは、バナジウム化合物に硫酸水溶液等を加えたスラリー状のもの、バナジウム化合物にシリカを加えてゲル状にしたものが含まれる。

[0050]（隔膜）

バナジウム固体塩電池は、第１集電体と第２集電体とを区画する隔膜を含む。隔膜は、水素イオン（プロトン）を通過させることができるものである。この隔膜は、水素イオン（プロトン）を通過させることができるものであれば、どのようなものを用いることも可能である。隔膜は、多孔膜、不織布、又は水素イオンの選択的な透過が可能なイオン交換膜を用いることができる。多孔膜は、例えばポリエチレン微多孔膜（旭化成社製）等が例示できる。また、不織布は、例えばＮａｎｏＢａｓｅ（三菱製紙社製）等が例示できる。また、イオン交換膜は、例えばＳＥＬＥＭＩＯＮ（登録商標）ＡＰＳ（旭硝子社製）等が例示できる。

[0051] 次に、本発明のバナジウム固体塩電池は、負極及び正極において、次のよ

うな反応が生じる。

[0052] バナジウム固体塩電池は、酸化硫酸バナジウム（硫酸バナジル）(IV)（$VOSO_4 \cdot nH_2O$）を担持した正極用集電体と、硫酸バナジウム(III)（$V_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$）を担持させた負極用集電体を含む。

[0053] $2VOSO_4 \cdot nH_2O(s) \Leftrightarrow (VO_2)_2SO_4 \cdot nH_2O(s) + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$ (5)

[0054] $V_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O(s) + 2e^- \Leftrightarrow 2VSO_4 \cdot nH_2O(s) + SO_4^{2-}$ (6)

[0055] 本発明のバナジウム固体塩電池の一実施形態として、正極における反応を以下に示す。

[0056] $VOSO_4 \cdot nH_2O(s) \Leftrightarrow VOSO_4 \cdot nH_2O(aq) \Leftrightarrow VOSO_4(aq) + nH_2O(aq)$ (7)

[0057] $(VO_2)_2SO_4 \cdot nH_2O(s) \Leftrightarrow (VO_2)_2SO_4 \cdot nH_2O(aq) \Leftrightarrow (VO_2)_2SO_4(aq) + nH_2O(aq)$ (8)

[0058] $VO^{2+}(aq) + VO_2^+(aq) \Leftrightarrow V_2O_3^{3+}(aq)$ (9)

[0059] $VO^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \Leftrightarrow VOSO_4(aq)$ (10)

[0060] $2VO^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \Leftrightarrow (VO_2)_2SO_4(aq)$ (11)

[0061] 本発明のバナジウム固体塩電池の一実施形態として、負極における反応を以下に示す。

[0062] $V_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O(s) \Leftrightarrow V_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O(aq) \Leftrightarrow V_2(SO_4)_3 + nH_2O(aq)$ (12)

[0063] $VSO_4 \cdot nH_2O(s) \Leftrightarrow VSO_4 \cdot nH_2O(aq) \Leftrightarrow VSO_4(aq) + nH_2O(aq)$ (13)

[0064] $2V^{3+}(aq) + 3SO_4^{2-} \Leftrightarrow V_2(SO_4)_3(aq)$ (14)

[0065] 次に、０％充電状態のバナジウム固体塩電池について説明する。バナジウム固体塩電池は、負極用集電体に硫酸バナジウム(III)・nH_2Oを担持する。バナジウム固体塩電池は、式（１２）に示す反応によって生成する$V_2(SO_4)_3$から式（２）に示す$V^{3+}(aq)$が生成する。また、バナジウム固

体塩電池は、正極用集電体に酸化硫酸バナジウム（IV）・ｎH_2Oを担持する。バナジウム固体塩電池は、式（７）に示す反応によって生成する$VOSO_4$（ａｑ）から式（１）に示すVO^{2+}（ａｑ）が生成する。

[0066] バナジウム固体塩電池の正極と負極の間に十分大きな電圧を印加すると、正極中のVO^{2+}（ａｑ）はVO_2^{+}（ａｑ）に酸化される。同時に負極中のV^{3+}（ａｑ）はV^{2+}（ａｑ）に還元される。これにより、バナジウム固体塩電池は、充電される。また、充電が完了した後で、正極と負極の間に電気的負荷を接続すると、充電時とは逆の方向に反応が進み、電池は放電する。

[0067] [バナジウム固体塩電池の製造方法]

次にバナジウム固体塩電池の製造方法について説明する。

[0068] （集電体の製造方法）

バナジウム固体塩電池の製造方法は、正極用集電体又は負極集電体の少なくとも一方の集電体に、炭素繊維から構成された炭素フェルトを使用する。集電体は、炭素フェルトに、炭素材料粉末及びバインダーを混合した混合物を充填させたものである。

[0069] 図４は、集電体の製造方法を示すフロー図である。図４のステップｐＳ１～ステップｐＳ４に示すように、まず、ステップｐＳ１は、炭素材料粉末とバインダーとを混合し、スラリー状の混合物を作製するステップである。スラリー状の混合物は、炭素材料粉末とバインダーとの分散性や粘度を調製するための添加剤（例えば、カルボキシメチルセルロース）等を含んでいてもよい。スラリー状の混合物の粘度は、特に限定されず、集電体に用いる炭素フェルトにスラリー状の混合物が付着し、混合物を充填できる粘度であればよい。

[0070] 次に、ステップｐＳ２は、炭素フェルトに炭素材料粉末及びバインダーの混合物を充填するステップである。炭素材料粉末及びバインダーの混合物を充填する方法は、炭素フェルトに、混合物を塗布又は含浸する方法が挙げられる。塗布又は含侵する方法は、ドクターブレード法、ディッピング法、スプレー法等を例示できる。

[0071] 次に、ステップｐＳ３は、炭素材料粉末及びバインダーの混合物を塗布又は含浸した炭素フェルトを乾燥するステップである。乾燥は、大気圧（約１．０１×１０^{5}Ｐａ）下で、常温（約２０℃）～１８０℃で乾燥する。常温以上の加熱乾燥を行う場合には、ホットプレート等を用いて乾燥してもよい。

[0072] そして、ステップｐＳ４は、炭素フェルトに、炭素材料粉末及びバインダーの混合物を充填させた集電体を得るステップである。

[0073] 次に、炭素フェルト、炭素材料粉末及びバインダーを含む集電体を用いてバナジウム固体塩電池を製造する方法について説明する。

[0074] 図５は、バナジウム固体塩電池の製造方法を示すフロー図である。バナジウム固体塩電池を作製する工程として、ステップＳ１～Ｓ９を含む。ステップＳ１～Ｓ３は、正極に含まれる第２集電体を製造する工程である。ステップＳ４～Ｓ８は、負極に含まれる第１集電体を製造する工程である。ステップ９は電池を組み立てる工程である。

[0075]（ステップＳ１）

ステップＳ１は、４価のバナジウムイオン又はバナジウムを４価の状態で含む陽イオンを含む溶液を調製するステップである。ここで、「４価のバナジウムイオン又はバナジウムを４価の状態で含む陽イオン」としては、V^{4+}又はVO_2^{+}を例示できる。「４価のバナジウムイオン又はバナジウムを４価の状態で含む陽イオンを含む溶液」としては、酸化硫酸バナジウム（IV）（$VOSO_4 \cdot nH_2O$）水溶液を例示できる。また、本明細書において、「酸素を含む環境下」とは、空気中を含む意味である。

[0076] ４価のバナジウムイオンを含む溶液は、電解酸化を行い、５価のバナジウムイオン含む溶液を調製してもよい。また、バナジウムを４価の状態で含む陽イオンを含む溶液は、電解酸化を行い、バナジウムを５価の状態で含む陽イオンを含む溶液を調製してもよい。５価のバナジウムイオン又はバナジウムを５価の状態で含む陽イオンを含む溶液は、そのまま次のステップＳ２で用いてもよい。溶液は、酸化硫酸バナジウム（V）（$(VO_2)_2SO_4 \cdot nH_2O$）水溶液を例示できる。

[0077] 電解酸化は、例えば、溶液に１Ａの定電流を２．５時間、通電することによって行う。次に、溶液は、溶液の色が青色から黄色に完全に変化したことが確認される。次に、溶液は、空気中で１２時間放置される。そして、５価のバナジウムイオン又はバナジウムを５価の状態で含む陽イオンを含む溶液が得られる。この溶液は、黄色である。この溶液を乾燥することによって、５価のバナジウムイオン又はバナジウムを５価の状態で含む陽イオンを含む固体状物が得られる。

[0078] （ステップＳ２）

ステップＳ２は、ステップＳ１で得られる溶液を、集電体に塗布又は含浸するステップである。溶液中のバナジウム化合物の濃度は特に限定されない。溶液中のバナジウム化合物の濃度は、好ましくは１～３Ｍ（ｍｏｌ／Ｌ）である。溶液中のバナジウム化合物の濃度は、より好ましくは１．５～２．５Ｍである。溶液中のバナジウム化合物の濃度は、炭素フェルトの目付や厚さ、炭素フェルトに充填された炭素材料粉末及びバインダーの混合物の量によっても変化する。

[0079] （ステップＳ３）

ステップＳ３は、ステップＳ２で得られた集電体を乾燥することによって、余分な液体を蒸発させ、析出物を集電体に担持する工程である。析出物は、４価のバナジウムイオン又はバナジウムを４価の状態で含む陽イオンを含む。析出物は、５価のバナジウムイオン又はバナジウムを５価の状態で含む陽イオンを含んでもよい。析出物は、電池の活物質である。

[0080] 「余分な液体を蒸発させる」とは、少量の硫酸水溶液を残して、それ以外の液体は蒸発させるという意味である。硫酸水溶液の量は、ＳＯＣ０～１００％まで取り得るのに過不足のない量である。

[0081] ステップ３において、ステップＳ１で得られた溶液を含浸した集電体は、大気圧（約１．０１×10^5Ｐａ）下で常温（約２０℃）～１８０℃で乾燥させる。集電体は、真空の状態で乾燥させてもよい。常温以上の温度に加熱して乾燥する場合には、集電体は、ホットプレートを用いて加熱してもよい。

また、真空の状態とは、大気圧よりも低い圧力下にあることをいい、特に限定されない。大気圧（１．０１×１０^{5}Ｐａ）よりも低い圧力として、真空度１×１０^{5}Ｐａ以下であることが好ましい。真空度の下限値も、特に限定されないが、真空度が１×１０^{2}Ｐａ以上であることが好ましい。乾燥時の圧力が、１×１０^{2}Ｐａ～１×１０^{5}Ｐａであると、アスピレータや真空ポンプ等の汎用の手段によって、乾燥時の圧力を大気圧よりも低い真空状態とすることが可能である。

[0082] ステップＳ３において、酸化還元反応によって、５価及び４価の間で酸化数が変化するバナジウムを含む陽イオンを含む析出物を担持した第２集電体が得られる。この第２集電体は、正極に含まれる。

[0083]（ステップＳ４）

ステップＳ４は、ステップＳ１と同様に、４価のバナジウムイオン又はバナジウムを４価の状態で含む陽イオンを含む溶液を調製するステップである。

[0084]（ステップＳ５）

ステップＳ５は、ステップＳ４で得られた溶液を電解還元するステップである。ステップＳ５において、３価のバナジウムイオン又はバナジウムを３価の状態で含む陽イオンを含む溶液が得られる。溶液は、硫酸バナジウム（III）（$V_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$）水溶液を例示することができる。

[0085] 電解還元は、例えば、ステップＳ４で得られた溶液に１Ａの定電流を５時間通電することによって行う。次に、溶液は、溶液の色が青色から紫色に完全に変化したことが確認される。次に、溶液は、空気中に１２時間放置される。そして、３価のバナジウムイオン又はバナジウムを３価の状態で含む陽イオンを含む溶液が得られる。この溶液は緑色である。電解還元は、アルゴン等の希ガスバブリング下で行ってもよい。さらに電解還元は、溶液の温度を一定温度に保ちながら行ってもよい。一定温度としては、１０～３０℃であることが好ましい。また、電解還元を行う際の電極としては、白金板を用いることができる。電解還元を行う際に、２つの電極の間を区画する隔膜と

しては、例えばＳＥＬＥＭＩＯＮ（登録商標）　ＡＰＳ（旭硝子社製）等のイオン交換膜を用いることができる。

[0086]（ステップＳ６）

ステップＳ６は、ステップＳ５の電解還元によって、３価のバナジウムイオン又はバナジウムを３価の状態で含む陽イオンを含む溶液を得るステップである。ステップＳ６は、ステップＳ４で得られた溶液を電解還元し、２価のバナジウムイオン又はバナジウムを２価の状態で含む陽イオンを含む溶液を得るステップであってもよい。溶液は、硫酸バナジウム（II）（$VSO_4 \cdot nH_2O$）水溶液を例示できる。

[0087]（ステップ７）

ステップＳ７は、ステップＳ６で得られる溶液を、集電体に塗布又は含浸するステップである。溶液中のバナジウム化合物の濃度は特に限定されない。溶液中のバナジウム化合物の濃度は、好ましくは１～３Ｍ（ｍｏｌ／Ｌ）である。溶液中のバナジウム化合物の濃度は、より好ましくは１．５～２．５Ｍである。溶液中のバナジウム化合物の濃度は、集電体として用いる炭素フェルトの目付や厚さ、集電体として用いる炭素フェルトに充填された炭素材料粉末及びバインダーの混合物の量によっても変化する。集電体としては、グラッシーカーボンを用いてもよい。

[0088]（ステップＳ８）

ステップＳ８は、ステップＳ７で得られた集電体を乾燥することによって、余分な液体を蒸発させ、析出物を集電体に担持する工程である。析出物は、３価のバナジウムイオン又はバナジウムを３価の状態で含む陽イオンを含む。析出物は、２価のバナジウムイオン又はバナジウムを２価の状態で含む陽イオンを含んでもよい。析出物は、電池の活物質である。

[0089]「余分な液体を蒸発させる」とは、少量の硫酸水溶液を残して、それ以外の液体は蒸発させるという意味である。硫酸水溶液の量は、ＳＯＣ０～１００％まで取り得るのに過不足のない量である。

[0090]　ステップ８において、集電体は、大気圧（約１．０１×10^5Ｐａ）下で常

温（約２０℃）～１８０℃で乾燥させる。集電体は、真空の状態で乾燥させてもよい。常温以上の温度に加熱して乾燥する場合には、集電体は、ホットプレートを用いて加熱してもよい。また、真空の状態とは、大気圧よりも低い圧力下にあることをいい、特に限定されない。大気圧（１．０１×10^5Ｐａ）よりも低い圧力として、真空度１×10^5Ｐａ以下であることが好ましい。真空度の下限値も、特に限定されないが、真空度が１×10^2Ｐａ以上であることが好ましい。乾燥時の圧力が、１×10^2Ｐａ～１×10^5Ｐａであると、アスピレータや真空ポンプ等の汎用の手段によって、乾燥時の圧力を大気圧よりも低い真空状態とすることが可能である。

[0091] ステップＳ８において、酸化還元反応によって、３価及び２価の間で酸化数が変化するバナジウムイオンを含む析出物を担持した第１集電体が得られる。この第１集電体は、負極に含まれる。

[0092] （ステップＳ９）

ステップＳ９は、電池を組み立てる工程である。電池は、ステップＳ３で得られた第２集電体と、ステップＳ８で得られた第１集電体とを用いる。電池は、第１集電体と第２集電体の間に水素イオンを通過させる隔膜を配置する。第１集電体には、第１端子を配置する。正極は、第１集電体と、第１端子とを含む。第２集電体には、第２端子を配置する。負極は、第２集電体と、第２端子とを含む。バナジウム固体塩電池は、第１端子、第１集電体、隔膜、第２集電体、第２端子をこの順序でセルに挿入することによって組み立てられる。

[0093] （ステップＳ１０）

ステップＳ１０は、組み立てた電池にＳＯＣ０～１００％まで取り得るのに過不足のない量の電解液を注入するステップである。電解液は、硫酸水溶液を用いることが好ましい。電池がＳＯＣ０～１００％まで取り得るのに過不足のない量の電解液は、例えば、電池全体の酸化硫酸バナジウム(IV)１００ｇに対して、２Ｍの硫酸７０ｍＬである。

[0094] 作製直後において０％充電状態のバナジウム固体塩電池は、バナジウムを

４価の状態で含む陽イオンを含む析出物と、３価のバナジウムイオンを含む析出物とを含む。作製直後において１００％充電状態のバナジウム固体塩電池は、バナジウムを５価の状態で含む陽イオンを含む析出物と、２価のバナジウムイオンを含む析出物とを含む。

[0095] 本発明のバナジウム固体塩電池の製造方法は、炭素フェルトに、炭素材料粉末及びバインダーの混合物を充填させた集電体を得ることができる。本発明のバナジウム固体塩電池は、集電体の表面積を増大することができる。本発明のバナジウム固体塩電池は、集電体と活物質とが接触する面積（電極面積）を増大し、過電圧を低くすることができる。バナジウム固体塩電池は、過電圧が低いため、内部抵抗を低減することができる。また、本発明のバナジウム固体塩電池の製造方法は、炭素フェルトに、炭素材料粉末及びバインダーの混合物を充填させた集電体を得ることができ、炭素フェルトを構成する炭素繊維を密に接触させることができる。炭素繊維が密に接触した炭素フェルトは、集電体の伝導性を向上することができる。この集電体を用いた本発明のバナジウム固体塩電池は、内部抵抗を低減することができる。

実施例

[0096] 次に実施例により本発明の具体的態様を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

[0097] （集電体）

集電体は、目付３３０ｇ／ｍ^2、厚さ４．２ｍｍである市販の炭素フェルトと、炭素材料粉末としてアセチレンブラック０６－００２５（平均粒子径：０．０４２μｍ（－２００メッシュブラックパウダー）Strem Chemicals社製）と、バインダーとしてポリテトラフルオロエチレン（ポリフロン（登録商標）ＰＴＦＥ　Ｄ－２１０Ｃ、ダイキン社製）とを用いた。アセチレンブラックとポリテトラフルオロエチレンは、アセチレンブラックに対してポリテトラフルオロエチレンを１：１（質量比）で混合した（混合物中、アセチレンブラックの含有量：５０質量％、ポリテトラフルオロエチレンの含有量：５０質量％）。この混合物は、炭素フェルトに含浸させた。炭素フェルトは

、混合物を含浸させた後、ホットプレートの上で乾燥させた。炭素フェルトは、アセチレンブラックとポリテトラフルオロエチレンの混合物を充填させた。炭素フェルトと、アセチレンブラックと、ポリテトラフルオロエチレンの配合比（炭素フェルト：アセチレンブラック：バインダー（ポリテトラフルオロエチレン））は、１００：１０：１０（質量比）であった。集電体は、炭素フェルト２ｃｍ^{2}に、アセチレンブラックとポリテトラフルオロエチレンの混合物０．３ｇを充填させた。アセチレンブラックとポリテトラフルオロエチレンの混合物の充填量は、下記式（ｉ）より算出した。各物質の質量（ｇ）は、電子天秤（商品名：XS105、メトラー・トレド社製）にて測定した。混合物の充填量（ｇ／ｃｍ^2）＝（混合物充填後の集電体の質量（ｇ）－混合物充填前の集電体の質量（ｇ））÷集電体の面積（ｃｍ^2）　・・・（ｉ）

[0098]（正極用の溶液）

正極用の溶液は、硫酸バナジル（IV）・ｎH_2O（$VOSO_4$・ｎH_2O）（$VOSO_4$含有率：７２％）５６６ｇ（$VOSO_4$：４０８ｇ、２．５ｍｏｌ）に２Ｍ（２ｍｏｌ／Ｌ）の硫酸を加えて１Ｌとし、撹拌して得られた。

[0099]（負極用の溶液）

負極用の溶液とするための準備液は、硫酸バナジル（IV）・ｎH_2O（$VOSO_4$・ｎH_2O）に硫酸を加えて１Ｌとしたものを撹拌して作製した。この準備液は、電解還元を行った。電解還元を行う作用電極は、白金板を用いた。電解還元を行う隔膜は、イオン交換膜（旭硝子社製、ＳＥＬＥＭＩＯＮ（登録商標）ＡＰＳ）を用いた。まず、準備液は、ビーカー型セルに移した。次に、ビーカー型セルに移した準備液は、アルゴン（Ａｒ）ガスでバブリングを行った。次に、準備液は、Ａｒガスでバブリングを続けながら溶液の温度を１５℃に保持し、１Ａの定電流で５時間電解還元を行った。次に、準備液は、ビーカー型セルからシャーレに移された。シャーレに移された準備液は、空気中に１２時間放置された。放置後、発明者は、準備液の色が紫色から緑色に完全に変わったことを目視で確認した。次に、準備液は、室温（約２０℃±５℃）、減圧（真空度１．０×１０^{5}Ｐａ以下）で、１週間乾燥させ

た。その後、硫酸バナジウム(III)・ｎH_2O（（V_2（SO_4）$_3$含有率：５７．１％）８５４ｇ（V_2（SO_4）$_3$：４８８ｇ、２．５ｍｏｌ）が準備液から得られた。負極用の溶液は、硫酸バナジウム(III)・ｎH_2O（V_2（SO_4）$_3$・ｎH_2O）に２Ｍ硫酸を加えて１Ｌとし、撹拌して得られた。

[0100]（隔膜：多孔膜）

隔膜は、イオン交換膜　ＳＥＬＥＭＩＯＮ（登録商標）ＡＰＳ（旭硝子社製）を用いた。

[0101]（実施例１）

（実施例１－第１集電体）

集電体は、炭素フェルトに、炭素材料粉末及びバインダーの混合物を充填させた集電体を用いた。集電体は、集電体２ｃｍ^{2}当たり２Ｍの硫酸バナジウム(III)・ｎH_2Oを含む負極用の溶液を１ｍＬ含浸させた。集電体は、負極用の溶液を含浸させた後、６０℃、０．０４ＭＰａの条件で、１時間、乾燥させた。集電体は、乾燥後、２価及び３価の間で酸化数が変化するバナジウムイオンを含む析出物が担持された。２価及び３価の間で酸化数が変化するバナジウムイオンを含む析出物が担持された集電体は、第１集電体である。第１集電体に担持された析出物の量は、０．２ｇ／ｃｍ^{2}であった。

（実施例１－第２集電体）

集電体は、集電体２ｃｍ^{2}当たり２Ｍの酸化硫酸バナジウム(IV)・ｎH_2Oを含む正極用の溶液を１ｍＬ含浸させた。集電体は、正極用の溶液を含浸させた後、６０℃、０．０４ＭＰａの条件で、１時間、乾燥させた。集電体は、乾燥後、５価及び４価の間で酸化数が変化するバナジウムを含む陽イオンを含む析出物が担持された。５価及び４価の間で酸化数が変化するバナジウムを含む陽イオンを含む析出物が担持された集電体は、第２集電体である。第２集電体に担持された析出物の量は、０．２ｇ／ｃｍ^{2}であった。

（実施例１－バナジウム固体電池）

負極は、第１集電体に、第１端子として、第１集電体と同じ大きさのグラファイトシート　ＸＧＸ－４０（カネカ社製）を配置した。正極は、第２集

電体に、第２端子として、第２集電体と同じ大きさのグラファイトシートＸＧＸ－４０（カネカ社製）を配置した。隔膜は、第１集電体と第２集電体の間に配置した。隔膜は、第１集電体及び第２集電体と同じ大きさである。１つのスタックが、第１端子、第１集電体、隔膜、第２集電体、第２端子をこの順序で積層して製造された。バナジウム固体塩電池は、１つのスタックを底面積２．１６ｃｍ^2、厚さ３ｍｍの円筒形のセルに挿入して製造された。バナジウム固体塩電池は、セル中に電解液として、２Ｍ硫酸を０．５ｍＬを含む。バナジウム固体塩電池は、セル中の第１端子及び第２端子のそれぞれに、導電用のカーボンファイバーが連結された。

[0102]（実施例２）

正極用の第２集電体は、炭素材料粉末及びバインダーの混合物を充填させていない、目付３３０ｇ／ｍ^2、厚さ４．２ｍｍである市販の炭素フェルトを用いた。バナジウム固体塩電池は、正極用の第２集電体以外は、実施例１と同様にして、製造された。

[0103]（実施例３）

負極用の第１集電体は、炭素材料粉末及びバインダーの混合物を充填させていない、目付３３０ｇ／ｍ^2、厚さ４．２ｍｍである市販の炭素フェルトを用いた。バナジウム固体塩電池は、負極の第１集電体以外は、実施例１と同様にして、製造された。

[0104]（比較例１）

集電体は、第１集電体及び第２の集電体の両方とも、炭素材料粉末及びバインダーの混合物を充填していない、市販の炭素フェルトを用いた。バナジウム固体塩電池は、市販の炭素フェルトを第１集電体及び第２集電体として用いたこと以外は、実施例１と同様にして、製造された。負極に含まれる第１集電体に担持した析出物の量は、０．２ｇ／ｃｍ^{2}であった。正極に含まれる第２集電体に担持した析出物の量は、０．２ｇ／ｃｍ^{2}であった。

[0105] 実施例１～３及び比較例１のバナジウム固体塩電池の集電体１ｃｍ^{2}当りの析出物量は、以下のように測定した。

[0106] （集電体１ｃｍ^{2}当りの析出物量の測定方法）

集電体１ｃｍ^{2}当りの析出物量は、析出物担持後の集電体の質量と析出物担持前の集電体の質量との差により、下記式（ｉｉ）に基づき算出した。集電体の質量（ｇ）は、電子天秤（商品名：XS105、メトラー・トレド社製）にて測定した。

集電体１ｃｍ^{2}当りの析出物量（ｇ／ｃｍ^2）＝（析出物担持後の集電体の質量（ｇ）－析出物担持前の集電体の質量（ｇ））÷集電体の面積（ｃｍ^2）

・・・（ｉｉ）

[0107] バナジウム固体塩電池の電気抵抗（Ω・ｃｍ）を、交流インピーダンス法（印加電圧０．００５Ｖ、測定周波数０．０１Ｈｚ～１ＭＨｚ）により測定した。

[0108] [表1]

	負極	正極	電気抵抗（Ω・ｃｍ）
実施例１	ＣＦ，ＡＢ，Ｂ	ＣＦ，ＡＢ，Ｂ	0.24
実施例２	ＣＦ，ＡＢ，Ｂ	ＣＦ	0.28
実施例３	ＣＦ	ＣＦ，ＡＢ，Ｂ	0.27
比較例１	ＣＦ	ＣＦ	0.33

＊ＣＦ：炭素フェルト、ＡＢ：アセチレンブラック、Ｂ：バインダー

[0109] （結果の考察）

表１に示すように、実施例１のバナジウム固体塩電池は、電気抵抗が最も低減していた。実施例１のバナジウム固体塩電池は、炭素フェルトと、炭素材料粉末と、バインダーとを含む集電体を正極及び負極に含む。実施例２及び実施例３のバナジウム固体塩電池は、比較例１のバナジウム固体塩電池と比較して、電気抵抗が低減していた。実施例２及び実施例３のバナジウム固体塩電池は、炭素フェルトと、炭素材料粉末と、バインダーとを含む集電体を、正極又は負極のいずれか一方に含む。

産業上の利用可能性

[0110] 本発明のバナジウム固体塩電池は、電池の内部抵抗を低減することができ

る。本発明のバナジウム固体塩電池は、軽量小型で高エネルギー密度の要求を満たす点で非常に有用である。また、バナジウム固体塩電池は、軽量かつ堅牢な製品実装が可能である。さらに、バナジウム固体塩電池は、大型電力貯蔵分野のみならず、パーソナルコンピュータ、個人用携帯情報端末（ＰＤＡ）、デジタルカメラ、デジタルメディアプレーヤー、デジタルレコーダ、ゲーム、電化製品、車両、無線装置、携帯電話等に広く用いることができ、産業上有用である。

符号の説明

[0111]

１	バナジウム固体塩電池
２	正極用の第２集電体
３	第２端子
４	正極
５	負極用の第１集電体
６	第１端子
７	負極
８	隔膜
９	セル
１０	集電体
１１	炭素繊維
１２	炭素材料粉末
１３	バインダー

請求の範囲

[請求項1] 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陽イオンを含有する第１集電体を含む負極と、

酸化還元反応によって、５価及び４価の間で酸化数が変化するバナジウムイオン又は５価及び４価の間で酸化数が変化するバナジウムを含む陽イオンを含有する第２集電体と含む正極と、

前記第１集電体と前記第２集電体とを区画し、水素イオンを通過させることができる隔膜とを含み、

前記第１集電体又は前記第２集電体の少なくとも一方の集電体が、炭素繊維から構成された炭素フェルトと、炭素材料粉末と、バインダーとを含み、炭素フェルトに、炭素材料粉末及びバインダーの混合物を充填させたことを特徴とするバナジウム固体塩電池。

[請求項2] 炭素フェルトと、炭素材料粉末と、バインダーとを含む集電体が、負極用の集電体である、請求項１記載のバナジウム固体塩電池。

[請求項3] 集電体が、目付２００～５００ｇ／ｍ^{2}の炭素フェルト１００質量部と、炭素材料粉末１～５０質量部と、バインダー１～３０質量部とを含む、請求項１又は２記載のバナジウム固体塩電池。

[請求項4] 炭素材料粉末とバインダーの混合物１００質量％に対して、炭素材料粉末を１０～９５質量％、バインダーを９０～５質量％含む、請求項１～３のいずれか１項記載のバナジウム固体塩電池。

[請求項5] 炭素材料粉末が、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、活性炭、黒鉛粉末、ハードカーボン、ソフトカーボン、グラッシーカーボン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノワイヤー及びカーボンナノボールからなる群より選ばれる少なくとも１種の炭素材料粉末である、請求項１～４のいずれか１項記載のバナジウム固体塩電池。

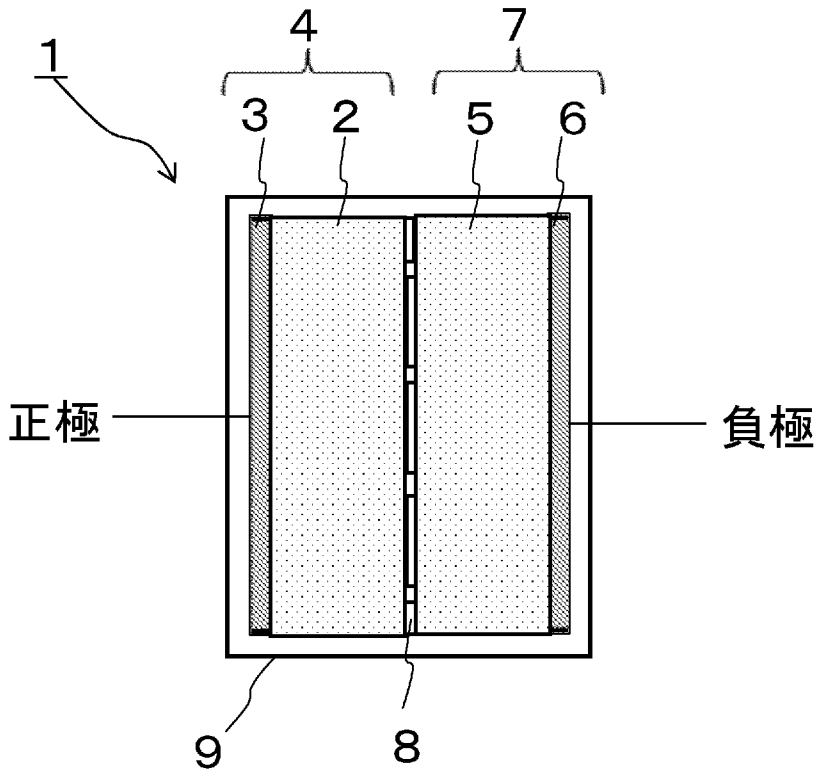
[請求項6] 炭素フェルトに、炭素材料粉末及びバインダーを混合した混合物を

充填する工程と、

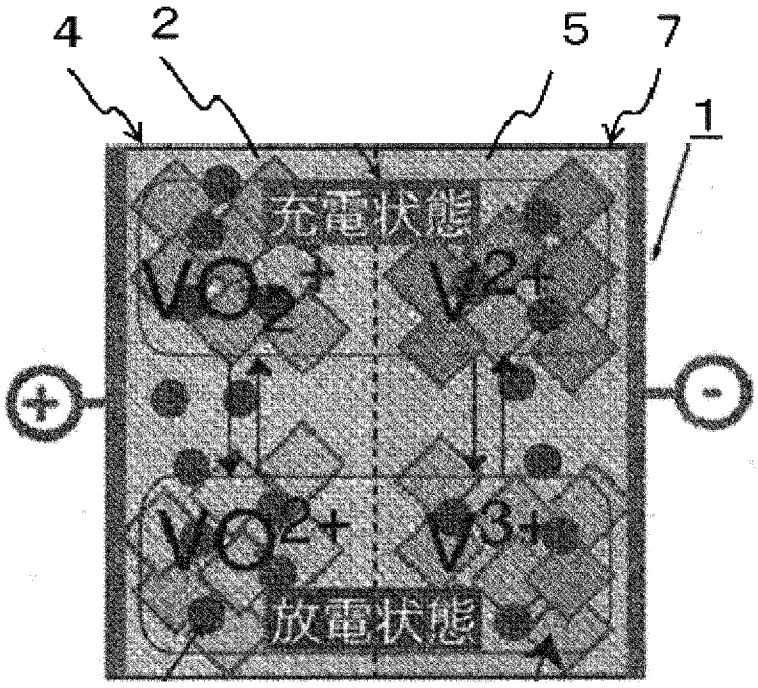
炭素フェルトに、炭素材料粉末及びバインダーを混合した混合物を充填した集電体に、バナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンを含有する溶液を塗布又は含浸し、乾燥して、バナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンを含む析出物を担持する工程を含む、バナジウム固体塩電池の製造方法。

[請求項7] 炭素フェルトと、炭素材料粉末と、バインダーとを含む集電体に、２価及び３価の間で酸化数が変化するバナジウムイオンを含む析出物を担持する工程を含む、請求項６記載のバナジウム固体塩電池の製造方法。

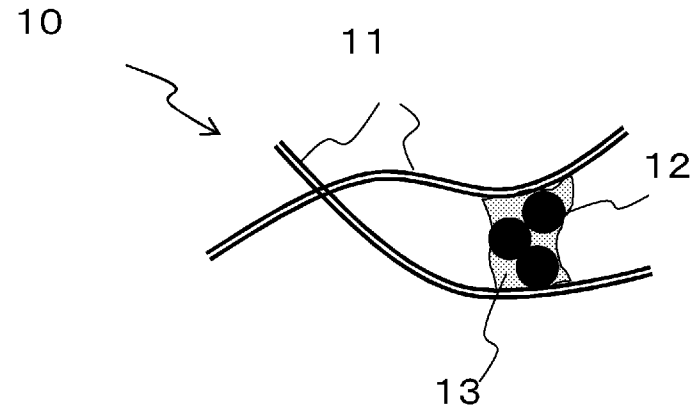
[図1]



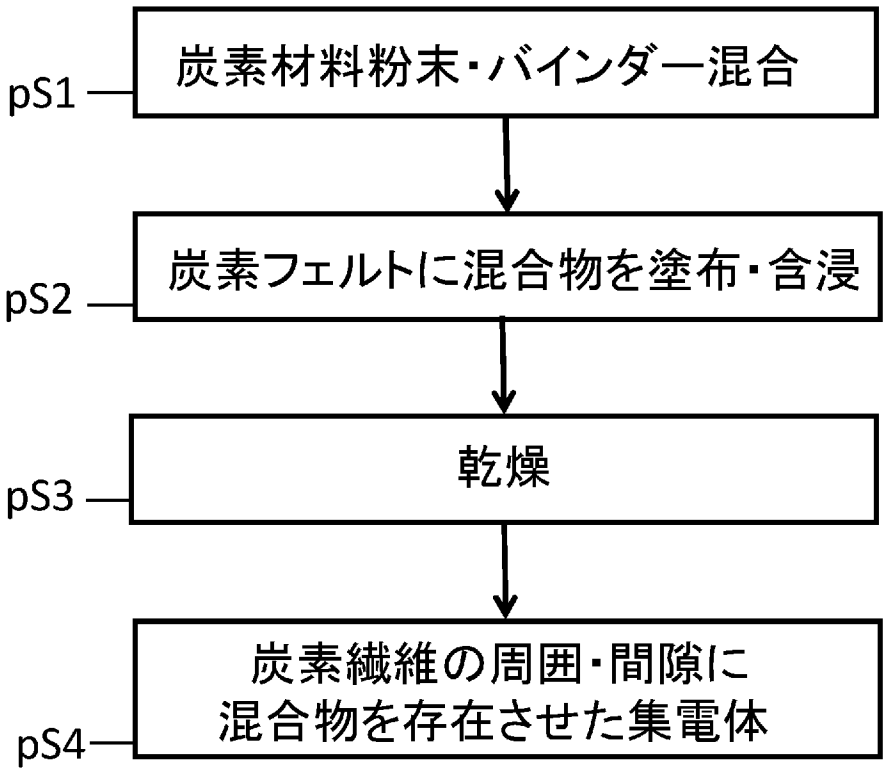
[図2]



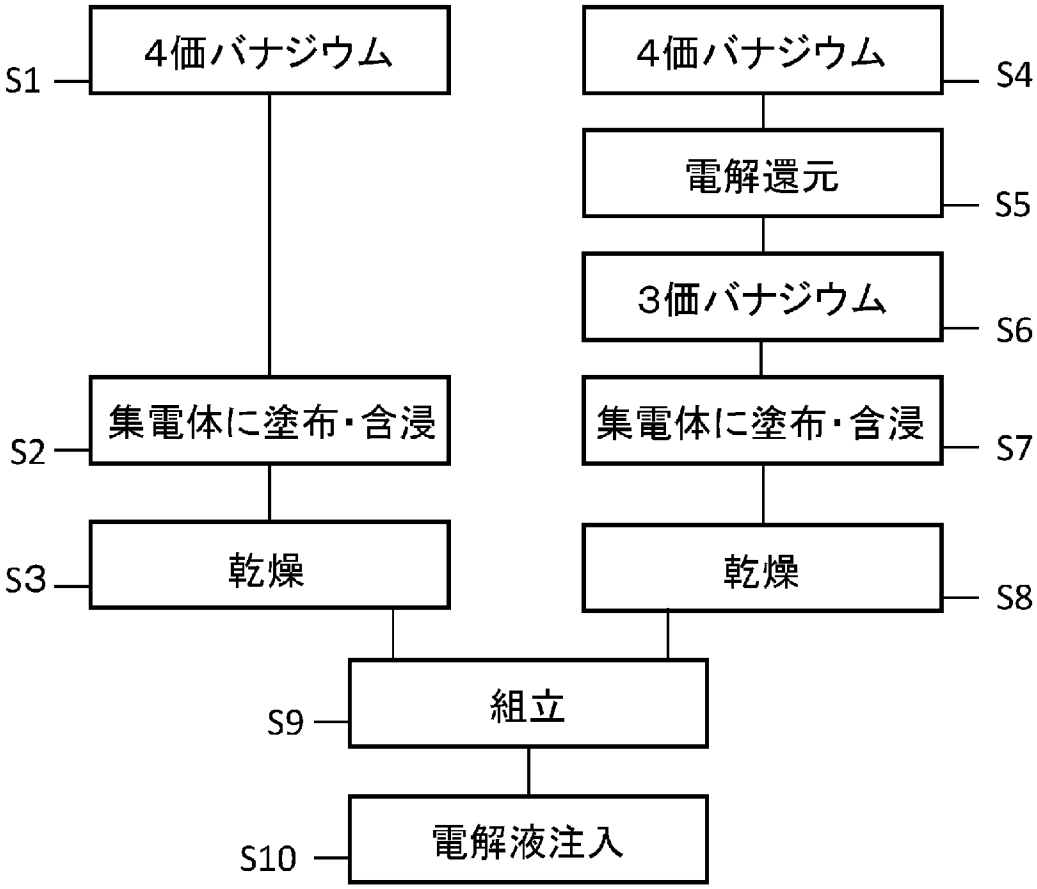
[図3]


10
11
12
13

[図4]


pS1
炭素材料粉末・バインダー混合
pS2
炭素フェルトに混合物を塗布・含浸
pS3
乾燥
pS4
炭素繊維の周囲・間隙に
混合物を存在させた集電体

[図5]


S1
4価バナジウム
S2
集電体に塗布・含浸
S3
乾燥
S4
4価バナジウム
S5
電解還元
S6
3価バナジウム
S7
集電体に塗布・含浸
S8
乾燥
S9
組立
S10
電解液注入

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/056224

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/36(2010.01)i, *H01M2/16*(2006.01)i, *H01M4/02*(2006.01)i, *H01M4/04*(2006.01)i, *H01M4/58*(2010.01)i, *H01M4/66*(2006.01)i, *H01M4/80*(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)
H01M10/36, H01M2/16, H01M4/02, H01M4/04, H01M4/58, H01M4/66, H01M4/80

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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	WO 2011/049103 A1 (Tohoku University), 28 April 2011 (28.04.2011), paragraphs [0134] to [0226]; fig. 1 to 11 & US 2012/0301787 A1 & EP 2493002 A1 & CN 102668224 A & KR 10-2012-0091177 A	1-7
A	JP 4-357669 A (Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd.), 10 December 1992 (10.12.1992), example 2 (Family: none)	1-7
A	JP 2000-200618 A (Kashima Kita Electric Power Corp.), 18 July 2000 (18.07.2000), claims; fig. 1 (Family: none)	1-7

☒ 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
03 April, 2014 (03.04.14)	15 April, 2014 (15.04.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/056224

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 2009-540549 A (Xiamen University), 19 November 2009 (19.11.2009), paragraphs [0007] to [0015]; example 1; fig. 1 & JP 5095730 B & US 2009/0190286 A1 & EP 2026363 A1 & WO 2007/140688 A1 & CN 1866427 A & AT 511696 T	1-7
A	JP 2012-54035 A (Tomomi ABE), 15 March 2012 (15.03.2012), paragraphs [0012] to [0050]; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-7
A	JP 63-278215 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 November 1988 (15.11.1988), claims; page 1, lower left column; page 3, lower right column (Family: none)	1-7
A	JP 9-506209 A (Yadoenei Technical Products Inc.), 17 June 1997 (17.06.1997), claims; page 5, line 27 to page 6, line 25 & US 5581438 A & EP 699337 A & WO 1994/028563 A1 & CA 2161444 A	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５６２２４

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, H01M4/02(2006.01)i, H01M4/04(2006.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M4/80(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.　H01M10/36, H01M2/16, H01M4/02, H01M4/04, H01M4/58, H01M4/66, H01M4/80

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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	WO 2011/049103 A1（国立大学法人東北大学）2011.04.28, 段落０１３４－０２２６，図１－１１ & US 2012/0301787 A1 & EP 2493002 A1 & CN 102668224 A & KR 10-2012-0091177 A	１－７
A	JP 4-357669 A（三井造船株式会社）1992.12.10, 実施例２（ファミリーなし）	１－７

☑　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 ０３．０４．２０１４	国際調査報告の発送日 １５．０４．２０１４
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　５０７９ 藤原　敬士 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	JP 2000-200618 A（鹿島北共同発電株式会社）2000.07.18, 特許請求の範囲，図１（ファミリーなし）	１－７
Ａ	JP 2009-540549 A（厦▲門▼大学）2009.11.19, 段落０００７－００１５，実施例１，図１ & JP 5095730 B & US 2009/0190286 A1 & EP 2026363 A1 & WO 2007/140688 A1 & CN 1866427 A & AT 511696 T	１－７
Ａ	JP 2012-54035 A（阿部　倶巳）2012.03.15, 段落００１２－００５０，図１－４（ファミリーなし）	１－７
Ａ	JP 63-278215 A（松下電器産業株式会社）1988.11.15, 特許請求の範囲，１頁左下欄，３頁右下欄（ファミリーなし）	１－７
Ａ	JP 9-506209 A（ヤードネイ　テクニカル　プロダクツ，インク．）1997.06.17, 特許請求の範囲，５頁２７行－６頁２５行 & US 5581438 A & EP 699337 A & WO 1994/028563 A1 & CA 2161444 A	１－７