

(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
2018年11月1日(01.11.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/198252 A1

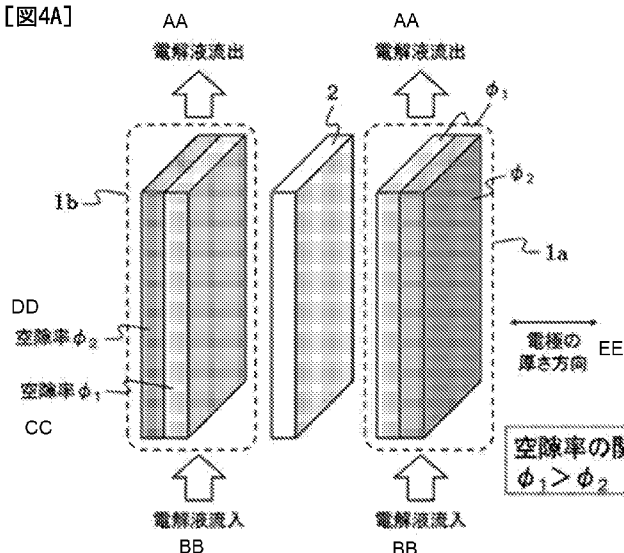
- (51) 国際特許分類:
H01M 8/18 (2006.01) H01M 8/02 (2016.01)
H01M 4/96 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/016629
- (22) 国際出願日: 2017年4月26日(26.04.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 足立 修一郎 (ADACHI, Shuichiro); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 北川 雅

規(KITAGAWA, Masaki); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 織田 明博(ORITA, Akihiro); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 利光 祐一(TOSHIMITSU, Yuichi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 酒井 政則(SAKAI, Masanori); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 杉政 昌俊(SUGIMASA, Masatoshi); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 伊藤 渉太(ITO, Shota); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP).

(54) Title: SECONDARY BATTERY, SECONDARY BATTERY SYSTEM, AND ELECTRICITY-GENERATING SYSTEM

(54) 発明の名称: 二次電池、二次電池システム及び発電システム

[図4A]



AA Electrolytic solution outflow
BB Electrolytic solution inflow
CC Porosity ϕ_1
DD Porosity ϕ_2
EE Electrode thickness direction
FF Relation between porosities $\phi_1 > \phi_2$

(57) Abstract: This secondary battery is provided with a positive electrode, a negative electrode, an electrolytic solution which contains an active material, and a pair of bipolar plates disposed on the side of the positive electrode and on the side of the negative electrode, the sides being opposite to the facing sides of the positive electrode and the negative electrode, wherein: the positive electrode and/or the negative electrode has at least two regions that have mutually different porosities in the thickness direction; and the positive electrode and/or the negative electrode has a higher porosity therein on the facing side facing the positive electrode or negative electrode than that on the bipolar plate side opposite to the facing side facing the positive electrode or negative electrode.



(74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所
(TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東
京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: 正極と、負極と、活物質を含有する電解液と、前記正極及び前記負極における前記正極と前記負極とが対向する側とは反対側にそれぞれ設けられた一対の双極板と、を備え、前記正極及び前記負極の少なくとも一方は、厚さ方向に空隙率の異なる領域を少なくとも二つ以上有する電極であり、前記正極と前記負極とが対向する側の前記電極の空隙率は、前記正極と前記負極とが対向する側とは反対の前記双極板側の前記電極の空隙率よりも高い、二次電池。

明 細 書

発明の名称：二次電池、二次電池システム及び発電システム

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池、二次電池システム及び発電システムに関するものである。

背景技術

[0002] 近年、地球温暖化問題の対策として、化石燃料に替わる、再生可能な自然エネルギーの需要が高まっており、再生可能エネルギー市場は今後も堅調に成長していくと考えられる。このような背景の中、太陽光、風力等の自然力を利用する発電の課題である出力の変動への対策の一つとして、蓄電池を活用した電力貯蔵技術がクローズアップされている。その中でも電解液を流動させて活物質の酸化還元反応を生じさせることで充電と放電とを行うフロー電池は、充放電サイクル寿命が長く、用途に応じた出力・容量設計が可能なことから、特に大容量蓄電池として注目されている。

[0003] 大容量蓄電池としてフロー電池が適用できる他の形態として、例えば、電力の供給側における用途及び電力の需要側における用途が挙げられる。前者は、例えば、火力発電所における発電予備力の確保及び余剰電力の貯蔵、並びに変電所における周波数制御、供給余力確保及び負荷平準化への適用が期待される。また後者については、工場等の産業施設において、電力コストの削減を目的としたピークカット又はタイムシフト用途、瞬間停電（瞬停）、停電時の無停電電源装置（`U n i n t e r r u p t i b l e P o w e r S u p p l y`、`U P S`）又は非常用電源としての用途等への適用が期待される。

[0004] フロー電池は、電池反応を行う正極と負極、正極電解液と負極電解液、正極電解液貯留部と負極電解液貯留部、送液ポンプ、配管等から構成され、正極電解液が正極と正極電解液貯留部との間を循環し、かつ、負極電解液が負極と負極電解液貯留部との間を循環することで充放電を行う。正極と負極は

、通常隔膜によって隔てられており、正極電解液と負極電解液の混合が防止される。ここで、フロー電池における活物質は、価数が増加するイオンが候補になり得る。中でも安全性等の点から、バナジウム（V/V）系フロー電池等が実用化されている。

[0005] V/V系フロー電池の電極反応を以下に示す。

正極： VO^{2+} （4 価） $+\text{H}_2\text{O}\rightleftharpoons\text{VO}_2^+$ （5 価） $+2\text{H}^++\text{e}^- \cdots (1)$

負極： V^{3+} （3 価） $+\text{e}^-\rightleftharpoons\text{V}^{2+}$ （2 価） $\cdots (2)$

ここで、左から右への反応が充電反応を、右から左への反応が放電反応を表している。上記の左から右への反応が起こることで、供給された電力は正極及び負極中のVイオンの価数変化に費やされ、電解液に蓄えられる。また放電時には、逆反応によって電解液中に貯蔵した電力を取り出すことができる。

[0006] V/V系フロー電池としては、隔膜側に炭素繊維からなる高表面多孔質電極の層、及びバイポーラ板側に炭素繊維からなる低表面多孔質電極の層を有する二層の液透過性多孔質電極を用いる構成が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

[0007] また、V/V系フロー電池としては、例えば、電極の劣化を抑制する点から、正極電極及び負極電極が、電解液が供給される側に近い端の部分及び流出される側に近い端の部分のうちの少なくとも一方で、電極単位体積当りの表面積が、その間の中央部よりも小さくする構成が提案されている（例えば、特許文献2参照）。また、特許文献2には、電極の劣化を抑制する点から、正極電極及び負極電極が、層状の電極を複数枚積層した電極層であり、隔膜に近い側の電極層にて電極単位体積当りの表面積が均一であり、残りの電極層は、電解液が供給される側に近い端の部分及び電解液が流出される側に近い端の部分の少なくとも一方が、その間の中央部よりも小さい構成も提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平8－287938号公報

特許文献2：特開2000－188123号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] V/V系フロー電池は開発の歴史が古く、国内外で大規模な実証試験が進められている。一方で、V/V系フロー電池は原料コストとエネルギー密度の点で課題を残しており、代替材料を用いた系が期待されている。代替材料としては、例えば、セリウム／亜鉛（Ce/Zn）系、亜鉛／臭素（Zn/Br）系、亜鉛／ヨウ素（Zn/I）系、鉄／クロム（Fe/Cr）系等が挙げられる。

[0010] ところで、フロー電池には、電極反応の活性、耐酸性、反応面積等の点から、表面を活性化させたカーボンフェルト電極が用いられることがある。カーボンフェルト電極は、ポリアクリロニトリル（PAN）又はレーヨンの繊維を空气中200℃～300℃の温度で耐炎化した後、不織布化し、約1000℃の温度で炭化する方法、原料の繊維からなる不織布を直接炭化処理する方法等を用いて製造される。

[0011] また反応面積を増加させるためにカーボンフェルト電極の比表面積を増加させることが好ましく、この場合、カーボンフェルト電極を構成する繊維の径が小さくなり、また、空隙部が微細になる。しかしながら、カーボンフェルト電極の比表面積を増加させると、電解液を流通させ、電極に電解液が供給される際の圧力損失、すなわち、単位時間単位流量あたりの流体力学上のエネルギー損失が増大する。結果として、圧力損失が大きくなると、フロー電池自身の電力でポンプを動かす場合等、送液ポンプの動力損失も含めたフロー電池全体のエネルギー効率が低下してしまう。

[0012] 特に、上記で挙げたV/V系以外の組成のうち、Zn/I系及びZn/Br系は、充電反応中に金属Znが負極に析出する。このとき、カーボンフェルト電極内に金属等の析出が進んだ際は、上記圧力損失が更に増大すると考

えられる。

[0013] ここで、特許文献 1 に記載された技術は、電解液の圧力損失を抑制しながら、電極反応を活性化させるために、電池反応が活発に起こる隔膜側に近い電極層を表面積密度の高い（高密度）構造の電極層としている。このような構造では、特許文献 1 に示されている V/V 系の組成では、ある程度の効果が期待できるが、それ以外の組成（特に、上述したような金属等の析出を伴う組成）において、フロー電池に対応できないと考えられる。特に、隔膜側に近い電極層が高密度であるために、充電反応中又は放電反応中に析出した金属等の固体によって電極の空隙部が閉塞し、この部分での反応性が低下することで、フロー電池の内部抵抗が増大し、圧力損失が増加する可能性がある。

[0014] また、特許文献 2 に記載された技術は、電極の劣化を防止するために電極単位体積当りの表面積が中央部よりも小さい箇所を設けており、フロー電池の圧力損失の防止に対応するものではない。具体的には、電解液の流れには方向性があり、電極内で、電解液の流れる方向に渡って均一に電池反応が起こらないときに、電池の一般的な特徴として電流密度が相対的に高い電極領域での劣化が生じる傾向にある。特に充電時の正極出口側及び放電時の負極入口側にて電流密度が相対的に高くなりやすく、電極の劣化が顕在化しやすい。フロー電池は電池の単セルの積層構造で構成され、この構造と集電機能が最もマッチングし易い双極板（バイポーラ極板、電極）構造を正極と負極の電極構造として多用する。ここで、特許文献 2 では、電流密度が相対的に高い双極板側で電極の劣化が顕著になるため、双極板側にて電極層に電極単位体積当りの表面積を調整し、かつ反応性確保の点から、隔膜側の電極層に電極単位体積当りの表面積の勾配を設けていないと考えられる。しかしながら、V/V 系以外の組成（特に、上述したような金属等の析出を伴う組成）において、隔膜側に近い電極層が高密度であるために、充電反応中又は放電反応中に析出した金属等の固体によって電極の空隙部が閉塞し、この部分での反応性が低下することで、フロー電池の内部抵抗が増大し、圧力損失が増

加する可能性がある。

[0015] 本発明の一形態は、電解液を流動させた場合に、圧力損失の増加が抑制される二次電池並びにこの二次電池を備える二次電池システム及び発電システム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

[0016] 前記課題を解決するための具体的手段には、以下の実施態様が含まれる。

[0017] < 1 > 正極と、負極と、活物質を含有する電解液と、を備え、以下の（１）～（３）のいずれか１つを満たす二次電池。

（１）前記正極及び前記負極における前記正極と前記負極とが対向する側とは反対側にそれぞれ設けられた一対の双極板を更に備え、前記正極及び前記負極の少なくとも一方は、厚さ方向に空隙率の異なる領域を少なくとも二つ以上有する電極であり、前記正極と前記負極とが対向する側の前記電極の空隙率は、前記正極と前記負極とが対向する側とは反対の前記双極板側の前記電極の空隙率よりも高い。

（２）前記電解液を前記正極及び前記負極にそれぞれ供給する貯留部を更に備え、前記正極及び前記負極の少なくとも一方は、前記電解液の流通方向に空隙率の異なる領域を少なくとも二つ以上有する電極であり、前記電解液が流入する側の前記電極の空隙率は、前記電解液が流出する側の前記電極の空隙率よりも高い。

（３）前記正極及び前記負極における前記正極と前記負極とが対向する側とは反対側にそれぞれ設けられた一対の双極板と、前記電解液を前記正極及び前記負極にそれぞれ供給する貯留部と、を更に備え、前記正極及び前記負極の少なくとも一方は、前記電解液の流通方向に空隙率の異なる領域を少なくとも二つ以上有する電極であり、前記電解液が流入する側の前記電極の空隙率は、前記電解液が流出する側の前記電極の空隙率よりも高く、かつ前記電解液の流通方向に空隙率の異なる領域を少なくとも二つ以上有する前記電極は、厚さ方向に空隙率の異なる領域を少なくとも二つ以上有する。

[0018] < 2 > 前記電極は、炭素繊維を含有する、< 1 >に記載の二次電池。

[0019] <3> 前記(1)を満たす場合に前記双極板側から前記正極と前記負極とが対向する側に向かって前記電極の空隙率が高くなり、前記(3)を満たす場合に、前記双極板側から前記正極と前記負極とが対向する側に向かって前記電極の空隙率が高くなるか、又は、前記正極と前記負極とが対向する側から前記双極板側に向かって前記電極の空隙率が高くなり、前記(2)又は前記(3)を満たす場合に前記電解液が流出する側から前記電解液が流入する側に向かって前記電極の空隙率が高くなる、<1>又は<2>に記載の二次電池。

[0020] <4> 前記(1)を満たす場合に、前記電極の前記正極と前記負極とが対向する側の端側の少なくとも一部から前記厚さ方向に向かって、長さ5.0%侵入した位置での前記電極の空隙率と、長さ95.0%侵入した位置での前記電極の空隙率との差が1.0%~50.0%であり、前記(3)を満たす場合に、前記電極の前記正極と前記負極とが対向する側の端側の少なくとも一部から前記厚さ方向に向かって、長さ5.0%侵入した位置での前記電極の空隙率と、長さ95.0%侵入した位置での前記電極の空隙率との差の絶対値が1.0%~50.0%であり、前記(2)又は前記(3)を満たす場合に、前記電極の前記電解液が流入する側の端側の少なくとも一部から前記流通方向に向かって、長さ5.0%侵入した位置での前記電極の空隙率と、長さ95.0%侵入した位置での前記電極の空隙率との差が1.0%~50.0%である、<1>~<3>のいずれか1つに記載の二次電池。

[0021] <5> 前記(1)又は前記(3)を満たす場合に、前記電極の前記正極と前記負極とが対向する側の端側の少なくとも一部から前記厚さ方向における前記電極の空隙率の分布をプロットしたグラフにおいて、最小二乗法にて近似した直線の傾きから求めた前記電極の空隙率の平均変化率の絶対値が、0.5%/mm~8.0%/mmであり、前記(2)又は前記(3)を満たす場合に、前記電極の前記電解液が流入する側の端側の少なくとも一部から前記流通方向における前記電極の空隙率の分布をプロットしたグラフにおいて、最小二乗法にて近似した直線の傾きから求めた前記電極の空隙率の平均変

化率の絶対値が、 $0.1\%/cm \sim 3.0\%/cm$ である、 $\langle 1 \rangle \sim \langle 4 \rangle$ のいずれか1つに記載の二次電池。

[0022] $\langle 6 \rangle$ 前記電極は、充電反応又は放電反応にて前記活物質の析出を伴う $\langle 1 \rangle \sim \langle 5 \rangle$ のいずれか1つに記載の二次電池。

[0023] $\langle 7 \rangle$ 析出物が金属を含有する、 $\langle 6 \rangle$ に記載の二次電池。

[0024] $\langle 8 \rangle$ 前記電極の空隙率は、重量測定により求める $\langle 1 \rangle \sim \langle 7 \rangle$ のいずれか1つに記載の二次電池。

[0025] $\langle 9 \rangle$ 前記電解液が、前記活物質としてヨウ素イオン及びヨウ素分子の少なくとも一方を含有する、 $\langle 1 \rangle \sim \langle 8 \rangle$ のいずれか1つに記載の二次電池。

[0026] $\langle 10 \rangle$ 前記電解液が、前記活物質として亜鉛イオン及び亜鉛の少なくとも一方を含有する、 $\langle 1 \rangle \sim \langle 9 \rangle$ のいずれか1つに記載の二次電池。

[0027] $\langle 11 \rangle$ 前記(1)を満たす場合に前記電解液を前記正極及び前記負極にそれぞれ供給する貯留部を更に備える、 $\langle 1 \rangle \sim \langle 10 \rangle$ のいずれか1つに記載の二次電池。

[0028] $\langle 12 \rangle$ 前記電解液として、正極活物質を含有する正極電解液と、負極活物質を含有する負極電解液とを備える、 $\langle 11 \rangle$ に記載の二次電池。

[0029] $\langle 13 \rangle$ 前記正極活物質としてヨウ素イオン及びヨウ素分子の少なくとも一方を含有し、かつ前記負極活物質として亜鉛イオン及び亜鉛の少なくとも一方を含有する、 $\langle 12 \rangle$ に記載の二次電池。

[0030] $\langle 14 \rangle$ 前記貯留部は、前記正極電解液を貯留する正極電解液貯留部及び前記負極電解液を貯留する負極電解液貯留部であり、前記正極と前記正極電解液貯留部との間で前記正極電解液を循環させ、前記負極と前記負極電解液貯留部との間で前記負極電解液を循環させる送液部を更に備えるフロー電池である、 $\langle 12 \rangle$ 又は $\langle 13 \rangle$ に記載の二次電池。

[0031] $\langle 15 \rangle$ $\langle 1 \rangle \sim \langle 14 \rangle$ のいずれか1つに記載の二次電池と、前記二次電池の充放電を制御する制御部と、を備える二次電池システム。

[0032] $\langle 16 \rangle$ 発電装置と、 $\langle 15 \rangle$ の二次電池システムと、を備える発電シス

テム。

[0033] < 1 7 > 前記発電装置は、再生可能エネルギーを用いて発電する、< 1 6 >に記載の発電システム。

図面の簡単な説明

[0034] [図1]本開示のフロー電池の部材構成の一例を示す模式図である。

[図2]本開示のフロー電池の模式図である。

[図3]セルスタック構成を有するフロー電池の模式図である。

[図4A]第一実施形態に係る電極の構造及び空隙率の異なる電極の組み合わせを示す模式図である。

[図4B]第一実施形態に係る電極の構造及び空隙率の異なる電極の組み合わせを示す模式図である。

[図5A]電極厚さ方向における電極の空隙率の分布を示す図である。

[図5B]電極厚さ方向における電極の空隙率の分布を示す図である。

[図5C]電極厚さ方向における電極の空隙率の分布を示す図である。

[図5D]電極厚さ方向における電極の空隙率の分布を示す図である。

[図6A]第二実施形態に係る電極の構造及び空隙率の異なる電極の組み合わせを示す模式図である。

[図6B]第二実施形態に係る電極の構造及び空隙率の異なる電極の組み合わせを示す模式図である。

[図7A]第二実施形態に係る電極の構造のうち、圧縮前後の電極の空隙率分布の変化を示す図である。

[図7B]第二実施形態に係る電極の構造のうち、圧縮前後の電極の空隙率分布の変化を示す図である。

[図7C]第二実施形態に係る電極の構造のうち、圧縮前後の電極の空隙率分布の変化を示す図である。

[図8A]電解液流通方向における電極の空隙率の分布を示す図である。

[図8B]電解液流通方向における電極の空隙率の分布を示す図である。

[図8C]電解液流通方向における電極の空隙率の分布を示す図である。

[図8D]電解液流通方向における電極の空隙率の分布を示す図である。

[図8E]電解液流通方向における電極の空隙率の分布を示す図である。

[図8F]電解液流通方向における電極の空隙率の分布を示す図である。

[図9A]第三実施形態に係る電極の構造及び空隙率の異なる電極の組み合わせを示す模式図である。

[図9B]第三実施形態に係る電極の構造及び空隙率の異なる電極の組み合わせを示す模式図である。

[図9C]第三実施形態に係る電極の構造及び空隙率の異なる電極の組み合わせを示す模式図である。

[図9D]第三実施形態に係る電極の構造及び空隙率の異なる電極の組み合わせを示す模式図である。

[図9E]第三実施形態に係る電極の構造及び空隙率の異なる電極の組み合わせを示す模式図である。

[図9F]第三実施形態に係る電極の構造及び空隙率の異なる電極の組み合わせを示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0035] 以下、本発明の実施形態について説明する。但し、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。以下の実施形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合を除き、必須ではない。数値及びその範囲についても同様であり、本発明を制限するものではない。

[0036] 本開示において、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において電解液中の各成分の含有率は、電解液中に各成分に該当す

る物質が複数種存在する場合、特に断らない限り、電解液中に存在する当該複数種の物質の合計の含有率を意味する。

また、本開示において、「含有率」とは、特に記載がなければ、各電解液の全量を100質量%としたときの、各成分の質量%を表す。

[0037] 本開示において、「固体」とは、二次電池に使用される正極及び負極の少なくとも一方にて電気化学反応により析出するものを指し、具体的には金属の固体及び非金属の固体が挙げられる。非金属の固体としては、後述するヨウ素分子(I_2)等の分子性固体、ポリマー状、プラスチック状等の有機分子性固体を挙げることができる。また、非金属の固体としては、錯体等の複合体であってもよい。

[0038] 本開示において、「厚さ方向」とは、正極においては、対極である負極と対向する側からその反対側の方向（例えば、正極と電子の授受を行う双極板側の方向）を指し、負極においては、対極である正極と対向する側からその反対側の方向（例えば、負極と電子の授受を行う双極板側の方向）を指す。

[0039] 本開示において、「空隙率勾配」とは、ある方向において電極に空隙率の異なる領域が少なくとも二つ存在していることを指し、ある方向において電極の少なくとも一部に空隙率の傾斜（一定割合での連続的な変化）がある構成に限定されない。

[0040] 本開示において、「正極と負極とが対向する側の電極の空隙率」とは、電極の対極と対向する側の端面から電極の厚さ方向に向かって、長さ5.0%侵入するまでの領域の少なくとも一部の空隙率を指す。

本開示において、「双極板側の電極の空隙率」とは、電極の対極と対向する側の端面から電極の厚さ方向に向かって、長さ50%侵入した面を基準に、「正極と負極とが対向する側の電極の空隙率」を求めた領域と面対称となる領域の空隙率を指す。

[0041] 本開示において、「電解液が流入する側の電極の空隙率」とは、電極の電解液が流入する側の端側から前記流通方向に向かって、長さ5.0%侵入するまでの領域の少なくとも一部の空隙率を指す。

本開示において、「電解液が流出する側の電極の空隙率」とは、電極の電解液が流入する側の端面から前記流通方向に向かって、長さ50%侵入した面を基準に、「電解液が流出する側の電極の空隙率」を求めた領域と面对称となる領域の空隙率を指す。

[0042] [第一実施形態]

[二次電池]

本開示の第一実施形態の二次電池は、正極と、負極と、活物質を含有する電解液と、を備え、(1) 正極及び負極における正極と負極とが対向する側とは反対側にそれぞれ設けられた一对の双極板を更に備え、正極及び負極の少なくとも一方は、厚さ方向に空隙率の異なる領域を少なくとも二つ以上有する電極であり、正極と負極とが対向する側の電極の空隙率は、正極と負極とが対向する側とは反対の双極板側（すなわち、電極と電子の授受を行う双極板側）の電極の空隙率よりも高い。なお、以下の本実施形態の説明では、「空隙率の異なる領域を少なくとも二つ有する電極」を「空隙率勾配が設けられた電極」とも称する。

[0043] 本開示の二次電池は、正極及び負極の少なくとも一方にて厚さ方向に前述の空隙率勾配が設けられている。これにより、特に、空隙率勾配が設けられた電極にて充放電反応により金属等の析出反応を伴う場合でも、電解液を流動させたときに圧力損失の増加が抑制され、また、送液ポンプの動力損失も抑制されるため、二次電池において高電流密度かつ高出力特性を得ることができる。

[0044] (正極及び負極)

本開示の二次電池は、正極及び負極をそれぞれ備える。正極及び負極の少なくとも一方は、厚さ方向に空隙率勾配が設けられた電極であり、対極と対向する側の電極の空隙率は、電極と電子の授受を行う双極板側の電極の空隙率よりも高い。これにより、電解液を流動させたときに圧力損失の増加が抑制され、また、送液ポンプの動力損失も抑制される。これらの理由は、例えば、以下のように考えられる。

[0045] 二次電池では、充放電反応にて活物質の金属等の析出を伴う場合、電池反応が活発に起こる対極 (counter electrode) 側で、金属等が多く析出される傾向がある。これは、原理的に対極により近い位置がオーミック損の絶対値が小さく、電気化学反応場として、電位的に有利な位置にあるためである。例えば、負極において空隙率が均一、あるいは、対極である正極側において空隙率が小さく、充放電反応にて活物質の金属等の析出を伴う場合、正極により近い側にて金属等の析出が生じやすく、空隙部が閉塞されやすくなる。その結果、正極により近い側にて、電解液の流通が阻害されて圧力損失が増加するとともに、電解液を介してのイオン伝導性が損なわれ、電池反応が進行しにくくなる。その結果、送液ポンプの動力損失が増加し、かつ電流密度、放電容量等の出力が低下する。

[0046] 一方、本開示の二次電池では、正極及び負極の少なくとも一方において、対極と対向する側の電極の空隙率は、電極と電子の授受を行う双極板側の電極の空隙率よりも高くなっている。そのため、電気化学反応が生じやすい対極により近い側において金属等の析出が生じにくくなっており、空隙部が閉塞されにくくなっている。その結果、対極により近い側にて、電解液の流通が阻害されて圧力損失が増加することが抑制され、電気化学反応が進行しにくくなることも抑制される。その結果、送液ポンプの動力損失の増加も抑制されるとともに、電流密度、放電容量等の出力の低下が抑制され、高電流密度かつ高出力の二次電池を長時間維持することができる。

[0047] 正極及び負極としては、従来公知の二次電池に用いられるものを用いることができる。具体的には、アルミニウム、銅、亜鉛等の金属、炭素（グラファイト）などが挙げられる。また、 InSnO_2 、 SnO_2 、 ZnO 、 In_2O_3 等の導電材、フッ素ドープ酸化錫 ($\text{SnO}_2:\text{F}$)、アンチモンドープ酸化錫 ($\text{SnO}_2:\text{Sb}$)、錫ドープ酸化インジウム ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$)、アルドープ酸化亜鉛 ($\text{ZnO}:\text{Al}$)、ガドープ酸化亜鉛 ($\text{ZnO}:\text{Ga}$) 等の不純物がドープされた導電材等の単層又は複層を、ガラス又は高分子上に形成させたものが挙げられる。また、正極及び負極の形状としては、板状、メ

ッシュ状等が挙げられる。

[0048] 正極及び負極の少なくとも一方、好ましくは空隙率勾配が設けられた電極は、活物質との電子の授受としての反応場、すなわち電極面積を増やす点から、炭素繊維を含有することが好ましい。

[0049] 正極及び負極の少なくとも一方、好ましくは空隙率勾配が設けられた電極が、炭素繊維を含有する場合、取り扱い、加工性、製造性及び表面積の点から、炭素繊維からなる多孔質体であることが好ましい。具体的には、炭素繊維からなる多孔質体としては、カーボンフェルト、カーボクロス及びカーボンペーパーが挙げられる。中でも、充放電中の反応活性及び表面積の点から、カーボンフェルトを用いることが好ましい。

[0050] 炭素繊維の原料繊維としては、炭化可能なものが挙げられ、具体的にはセルロース系、アクリル系、レーヨン系、フェノール系、芳香族ポリアミド系、ピッチ系繊維、ポリアクリロニトリル系繊維等が挙げられる。

[0051] カーボンフェルトの製造法としては、焼成前の原料繊維を積層してシート状に広げることでウェブとし、次いで、繊維間をニードルパンチ法、サーマルボンド法、ステッチボンド法等の公知の方法で適度に結合させて、フェルト状に仕上げ、最後に熱処理を行う方法が挙げられる。

[0052] 熱処理の条件としては、特に制限されず、例えば、原料繊維からなるフェルト材を、不活性ガス中で800℃～2000℃の温度で熱処理する工程（炭化処理）を含む。また、必要に応じて、炭化処理の前に100℃～500℃の温度で熱処理する工程（耐炎化）及び炭化処理の後に2000℃～3000℃の温度で熱処理する工程（黒鉛化処理）を含んでいてもよい。黒鉛化処理を行うことで、炭化した原料繊維が更に黒鉛化し、グラファイトとしての結晶構造が規則正しくなり、また炭素繊維表面の余分な官能基が除去されるため、導電率等の電極物性が向上する傾向にある。

[0053] 熱処理の他の条件としては、例えば、原料繊維からなるフェルト材を、水蒸気雰囲気下で、800℃～2000℃の温度で熱処理する工程（賦活処理）を含む。これにより、炭化した原料繊維が多孔質化し、活性炭素繊維とな

り、活物質の繊維表面への吸着効率を高めることができる傾向にある。

[0054] なお、カーボクロス及びカーボンペーパーにおいても、原料繊維を公知の手法でクロス状又はペーパー状に仕上げた後に、熱処理を行うことで、好適に製造することができる。

[0055] 炭素繊維の繊維径は、カーボンフェルトとしての物性、製造法、電解液活物質との電子授受反応の効率等の点から、 $1.0\mu\text{m}\sim 30.0\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1.5\mu\text{m}\sim 25.0\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $2.0\mu\text{m}\sim 20.0\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

[0056] 正極及び負極は、図2及び図3に示したように、フロー電池に搭載（充填）された状態では、厚さ方向に圧縮された状態であることが好ましい。これにより、正極及び負極を構成する素材（カーボンフェルトの場合は、炭素繊維）と双極板との導電性が向上し、セル抵抗を低減できる傾向にある。

[0057] 正極及び負極を圧縮して用いる場合の圧縮前後の厚さの比率（圧縮前の厚さ／圧縮後の厚さ）は、 $1.1\sim 4.0$ であることが好ましく、 $1.2\sim 3.8$ であることがより好ましく、 $1.3\sim 3.6$ であることが更に好ましい。

[0058] 二次電池では、正極及び負極の少なくとも一方は空隙率勾配が設けられた電極であり、対極と対向する側の電極の空隙率は、電極と電子の授受を行う双極板側の電極の空隙率よりも高い。この電極の空隙率は、例えば、重量測定にて求めることができる。

[0059] 空隙率勾配が設けられた電極に、カーボンフェルト等の、圧縮前後で空隙率が変化するような材質を用いる場合、圧縮後（二次電池の電極として使用される状態）の電極の空隙率を算出することが好ましい。また、圧縮前後の電極の厚さから計算される圧縮率と空隙率の関係が分かっている場合は、二次電池に搭載されておらず、圧縮されていない状態の電極の空隙率を測定、算出し、圧縮後の電極の空隙率を求めてもよい。

[0060] 空隙率を重量測定から算出する場合、以下の式（3）を用いればよい。

$$\phi = (1 - V/V') \times 100 \cdots (3)$$

式（３）中で、 ϕ は空隙率（％）、 V は電極の真の体積（ cm^3 ）、及び V' は電極の見かけの体積（ cm^3 ）である。また、電極の真の体積 V は、電極を構成する材料の質量を、その材料の密度（ g/cm^3 ）で除して算出することができる。

[0061] 正極及び負極の少なくとも一方は、電子の授受を行う双極板側から対極と対向する側に向かって電極の空隙率が高くなることが好ましい。このとき、双極板側から対極と対向する側に向かって、段階的又は非連続的に電極の空隙率が高くなってもよく、連続的に電極の空隙率が高くなってもよい。すなわち、電極の空隙率は、電子の授受を行う双極板側から対極と対向する側に向かって増加していく傾向が見られることが好ましい。

[0062] 正極及び負極はともに空隙率勾配が設けられた電極であり、対極と対向する側の電極の空隙率は、電極と電子の授受を行う双極板側の電極の空隙率よりも高くてもよい。このとき、空隙率勾配の度合いは、正極と負極で同じであってもよく、異なってもよい。

[0063] <空隙率勾配が設けられた電極の例>

以下、第一実施形態にて用いる空隙率勾配が設けられた電極の例を図４Ａ及び図４Ｂに示す。図４Ａでは、空隙率 ϕ_1 の電極と空隙率 ϕ_2 の電極を組み合わせることで、空隙率勾配が設けられた正極１ａ及び負極１ｂがそれぞれ形成されている。図４Ａでは、 $\phi_1 > \phi_2$ の関係を満たし、対極と対向する側の空隙率（ ϕ_1 ）が、双極板（図示せず）側の空隙率（ ϕ_2 ）よりも高くなっている。

[0064] 図４Ｂでは、空隙率 ϕ_1 の電極と、空隙率 ϕ_2 の電極と、空隙率 ϕ_3 の電極を組み合わせることで、空隙率勾配が設けられた正極１ａ及び負極１ｂがそれぞれ形成されている。図４Ｂでは、 $\phi_1 > \phi_2 > \phi_3$ の関係を満たし、双極板側（ ϕ_3 ）から対極と対向する側（ ϕ_1 ）に向かって電極の空隙率が高くなっている。

[0065] 電極に空隙率勾配を持たせる方法として、例えば、以下の２つの方法が挙げられる。１つ目は、圧縮前の空隙率が異なる部材を、空隙率が高い順に、

対極と対向する側から双極板側に配置し、これらを圧縮して空隙率勾配が設けられた電極とする方法である。このとき、圧縮後（二次電池の電極として使用される状態）の電極の空隙率の順位も、圧縮前と同じ順序になる。

[0066] 2つ目は、特に炭素繊維からなる多孔体を用いる場合に、カーボンフェルト等の構造を製造する際、電極材料の空隙率に差を持たせる方法である。すなわち、ウェブの積層方法、ニードルパンチ法に条件等を選定することで、同一の電極部材の中で、空隙率を、連続的又は非連続的に変化させることができる。

[0067] 電極の厚さ方向において、電極の対極と対向する側の端側の少なくとも一部から厚さ方向に向かって、長さ5.0%侵入した位置での電極の空隙率と、長さ95.0%侵入した位置での電極の空隙率との差（長さ5.0%侵入した位置での電極の空隙率－長さ95.0%侵入した位置での電極の空隙率）が1.0%～50.0%であることが好ましく、1.5%～45.0%であることがより好ましく、2.0%～40.0%であることが更に好ましく、2.0%～30.0%であることが特に好ましく、2.0%～20.0%であることがより一層好ましく、2.0%～10.0%であることが更に一層好ましい。前述の空隙率の差が1.0%以上であることにより、電極内で金属等の析出反応を伴う場合でも電解液の圧力損失を効果的に抑制することができる傾向にある。また、前述の空隙率の差が50.0%以下であることにより、電極内での活物質の反応の均一性が高まり、充放電反応の活性が向上する傾向にある。

[0068] また、電極の対極と対向する側の端側の少なくとも一部から厚さ方向における電極の空隙率の分布をプロット（例えば、0.05mmの等間隔にてプロット）したグラフにおいて、最小二乗法にて近似した直線の傾きから求めた電極の空隙率の平均変化率の絶対値が、0.5%/mm～8.0%/mmであることが好ましく、0.75%/mm～7.0%/mmであることがより好ましく、1.0%/mm～6.5%/mmであることが更に好ましく、1.0%/mm～6.0%/mmであることが特に好ましい。前述の平均変

化率の絶対値が $0.5\%/mm$ 以上であることにより、電極内で金属等の析出反応を伴う場合でも電解液の圧力損失を効果的に抑制することができる傾向にある。また、前述の平均変化率の絶対値が $8.0\%/mm$ 以下であることにより、電極内での活物質の反応の均一性が高まり、充放電反応の活性が向上する傾向にある。

[0069] 電極の厚さ方向における空隙率の平均変化率の絶対値は、例えば、以下のようにして求めることができる。まず、横軸に電極の厚さ方向の座標（対極と対向する側の電極の端側からの距離）を、縦軸に電極の空隙率をとり、グラフにプロットする。次いで、最小二乗法による線形近似を行い、近似式を求める。双極板側から対極と対向する側に向かって電極の空隙率が高くなる場合、近似式の傾きはマイナスであるため、その近似式中の傾きにマイナス1（ -1 ）を乗じた値を空隙率の平均変化率の絶対値とすることができる。

[0070] 例えば、空隙率の平均変化率の絶対値は、以下のようにして算出する。まず、図5A～図5Dに示すように、横軸に電極の厚さ方向の座標（隔膜側の端部からの距離）を、縦軸に電極の空隙率をとり、グラフにプロットする。次いで、最小二乗法による線形近似を行い、近似式を求める。双極板側から対極と対向する側に向かって電極の空隙率が高くなる場合、近似式の傾きはマイナスであるため、その近似式中の傾きにマイナス1（ -1 ）を乗じた値を空隙率の平均変化率の絶対値とすることができる。例えば、図5Aには、空隙率が 91.2% と 85.3% の2種類の電極を、グラフの横軸に示す割合（長さ）で配置した場合の計算結果が示されている。図5Bには、空隙率が 95.6% と 85.3% の2種類の電極、図5Cには、空隙率が 93.3% と 89.0% と 87.2% の3種類の電極、図5Dには、空隙率が 91.5% と 90.4% と 89.3% の3種類の電極を、それぞれグラフの横軸に示す割合（長さ）で配置した場合の計算結果が示されている。

[0071] なお、電極の空隙率の他に、電極の粗密を規定する指標としてかさ密度が挙げられる。かさ密度は、空隙部を含めた単位体積での密度と定義される。

圧縮後（二次電池の電極として使用される状態）における電極のかさ密度

は、特に制限されず、例えば、 $0.04 \text{ g/cm}^3 \sim 0.50 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、 $0.045 \text{ g/cm}^3 \sim 0.45 \text{ g/cm}^3$ であることがより好ましく、 $0.05 \text{ g/cm}^3 \sim 0.40 \text{ g/cm}^3$ であることが更に好ましい。電極のかさ密度が 0.04 g/cm^3 以上であることにより、電解液の圧力損失を抑制できる傾向にあり、例えば、フロー電池に装着した場合の圧縮応力が向上し、セル抵抗を低減することができる傾向にある。また、電極のかさ密度が 0.50 g/cm^3 以下であることにより、電解液の圧力損失を効果的に低減できる傾向にある。

[0072] 正極の表面積及び負極の表面積はそれぞれ独立に、 $1 \text{ m}^2/\text{g} \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $2 \text{ m}^2/\text{g} \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましく、 $3 \text{ m}^2/\text{g} \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが更に好ましい。正極の表面積又は負極の表面積が $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることで、充放電反応中の反応活性を向上させることができる傾向にある。また正極の表面積又は負極の表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることで、圧力損失を効果的に抑制することができる傾向にある。正極の表面積及び負極の表面積の測定には、通常のBET法等を用いることができる。

[0073] (隔膜)

二次電池は、正極と負極との間に隔膜を更に備えていてもよい。隔膜としては、二次電池の使用条件に耐えうる膜であれば特に制限されない。隔膜としては、例えば、イオンを伝導可能なイオン伝導性高分子膜、イオン伝導性固体電解質膜、ポリオレフィン多孔質膜、セルロース多孔質膜等が挙げられる。

[0074] イオン伝導性高分子膜としては、例えば、カチオン交換膜及びアニオン交換膜が挙げられ、より具体的には、S e l e m i o n A P S (登録商標) (A G C 社)、N a f i o n (登録商標) (D u P o n t 社) 及びネオセプタ (登録商標) (アストム社) が挙げられる。

[0075] (電解液)

二次電池は、活物質を含有する電解液を備える。電解液としては、正極活

物質及び負極活物質を含有する一液系の電解液であってもよく、正極活物質を含有する正極電解液及び負極活物質を含有する負極電解液であってもよい。

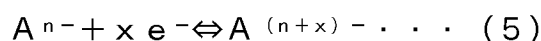
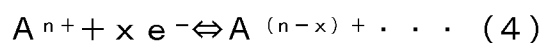
また、電解液は、活物質を分散又は溶解する液状媒体を含有していてもよい。

[0076] 正極活物質及び負極活物質を含有する電解液を用いる場合、この電解液が正極及び負極が配置された電極室に供給され、正極側に正極活物質が集まり、かつ負極側に負極活物質が集まるように、正極及び負極を配置することが好ましい。なお、正極活物質及び負極活物質を含有する一液系の電解液において、正極活物質及び負極活物質としては、それぞれ正極電解液に含有される正極活物質及び負極電解液に含有される負極活物質を用いればよい。

[0077] 正極活物質を含有する正極電解液及び負極活物質を含有する負極電解液を電解液として用いる場合、正極電解液が正極に供給され、負極電解液が負極に供給される。また、正極電解液が正極の一端側から他端側に向かって供給され、負極電解液が負極の一端側から他端側に向かって供給されることが好ましい。平板状、棒状等の正極及び負極が鉛直方向に沿って配置されており、正極電解液が正極の一端側から他端側に鉛直方向（例えば、鉛直上方向）に沿って供給され、負極電解液が負極の一端側から他端側に鉛直方向（例えば、鉛直上方向）に沿って供給されることがより好ましい。

[0078] 電解液中の活物質は、価数が増加するイオンを含有することが好ましく、公知のものを用いることができる。

電解液中の活物質は、具体的に、以下の一般式（４）の反応式又は一般式（５）の反応式を満たす酸化体／還元体（以降、酸化還元対と呼ぶことができる）を含有していてもよい。



なお、一般式（４）においては、 n 及び x は整数であり、かつ $n \geq x$ であり、一般式（５）においては、 n 及び x は正の整数である。

[0079] 一般式(4)又は一般式(5)を満たす酸化還元対としては、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ 、 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ 、 $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Cl}^{-}/\text{Cl}^{3-}$ 、 $\text{Br}^{-}/\text{Br}^{3-}$ 、 Zn^{2+}/Zn 、 Pb^{2+}/Pb 、 Fe^{2+}/Fe 、 Cr^{2+}/Cr 、 Ga^{2+}/Ga 、 Ti^{2+}/Ti 、 Mn^{2+}/Mn 、 Mg^{2+}/Mg 、 Mg^{+}/Mg 、 Ag^{+}/Ag 、 Cd^{2+}/Cd 、 Co^{2+}/Co 、 Cu^{2+}/Cu 、 Cu^{+}/Cu 、 Hg^{2+}/Hg 、等が挙げられる。

一般式(4)又は一般式(5)を満たす酸化還元対以外の酸化還元対としては、 $\text{I}_3^{-}/\text{I}^{-}$ 、 $\text{S}_4^{2-}/\text{S}_2^{2-}$ 等が挙げられる。

[0080] また、本開示の二次電池は、正極及び負極の少なくとも一方であり、かつ前述の空隙率勾配が設けられた電極は、充電反応又は放電反応にて活物質の析出を伴うことが好ましい。また、析出物は金属を含有することがより好ましい。充電反応又は放電反応にて電解液中の活物質が析出することにより、例えば、隔膜を通じた正極側から負極側へのイオンの移動が抑制されてイオン伝導抵抗の上昇が抑制され、高電流密度かつ高出力な二次電池とすることができるとある。しかし、通常の二次電池では、電解液を流動させた場合に、充電反応中又は放電反応中に析出した金属等の固体によって電極の空隙部が閉塞し、この部分での反応性が低下することで、内部抵抗が増大し、圧力損失が増加する可能性がある。一方、本開示の二次電池では、活物質の析出を伴う電極にて厚さ方向に空隙率勾配が形成されているため、電解液を流動させた場合に、圧力損失の増加が抑制される傾向にある。

[0081] 充電反応時に負極にて金属等の析出を伴うような酸化還元対としては、例えば、 Zn^{2+}/Zn 、 Pb^{2+}/Pb 、 Fe^{2+}/Fe 、 Cr^{2+}/Cr 、 Ga^{2+}/Ga 、 Ti^{2+}/Ti 、 Mn^{2+}/Mn 、 Mg^{2+}/Mg 、 Mg^{+}/Mg 、 Ag^{+}/Ag 、 Cd^{2+}/Cd 、 Co^{2+}/Co 、 Cu^{2+}/Cu 、 Cu^{+}/Cu 、 Hg^{2+}/Hg 、等が挙げられる。したがって、本開示の二次電池において、これらの酸化還元対を負極活物質として含有する電解液を用いてもよく、これらの酸化還元対を負極活物質として含有する負極電解液を用いてもよい。

なお、これらの酸化還元対を正極活物質として含有する正極電解液と、これらの酸化還元対を負極活物質として含有する負極電解液とを用いてもよい。このとき、負極の標準酸化還元電位が正極の標準酸化還元電位よりも低くなるように、正極活物質と負極活物質の組み合わせを選択すればよい。

[0082] 上記析出物は、金属を含有することが好ましく、金属であることがより好ましい。また、その金属の体積抵抗率が $1.0 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ 以下であることが好ましい。上記析出物が金属であり、かつその金属の体積抵抗率が $1.0 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ 以下であることにより、電極上に析出した金属等が、充放電中の新たな集電体となり、充放電中の電子の授受反応効率の低下を抑制することができる傾向にある。

[0083] 電解液は、活物質として亜鉛イオン (Zn^{2+}) 及び亜鉛 (Zn) の少なくとも一方を含有することが好ましく、更に液状媒体として水を含む水溶液系であることがより好ましい。電解液を水溶液系とすることで、電解液を低粘度化でき、特に電解液を流動させる場合に、二次電池を高出力化できる傾向にある。また、活物質として亜鉛イオン及び亜鉛の少なくとも一方を含有することで、安全性に優れ、環境負荷が小さく、また高エネルギー密度の二次電池が実現できる。亜鉛イオンは、亜鉛を含む化合物由来であってもよい。また、亜鉛を含む化合物としては、ヨウ化亜鉛、酢酸亜鉛、硝酸亜鉛、テレフタル酸亜鉛、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、臭化亜鉛、酸化亜鉛、過酸化亜鉛、セレン化亜鉛、二リン酸亜鉛、アクリル酸亜鉛、水酸化炭酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、フッ化亜鉛、クエン酸亜鉛等が挙げられる。中でも、塩化亜鉛及び硫酸亜鉛が好ましい。

[0084] 電解液は、活物質としてヨウ素イオン及びヨウ素分子の少なくとも一方を含有することが好ましく、更に液状媒体として水を含む水溶液系であることがより好ましい。電解液を水溶液系とすることで、電解液を低粘度化でき、特に電解液を流動させる場合に、二次電池を高出力化できる傾向にある。また、活物質としてヨウ素イオン及びヨウ素分子の少なくとも一方を含有することで、安全性に優れ、環境負荷が小さく、また高エネルギー密度の二次電

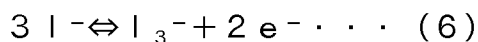
池が実現できる。ヨウ素イオン及びヨウ素分子の少なくとも一方は、液状媒体に分散又は溶解された状態で使用されることが好ましい。

[0085] ヨウ素イオンとしては、 I^- 、 I_3^- 、 I_5^- 等が挙げられる。そのため、電解液が活物質としてヨウ素イオン及びヨウ素分子の少なくとも一方を含有する場合、例えば、 I^- 、 I_3^- 、 I_5^- 及び I_2 の少なくとも1種を含有していればよい。

[0086] また、電解液は、ヨウ素化合物を含有していてもよく、ヨウ素化合物としては、 CuI 、 ZnI_2 、 NaI 、 KI 、 HI 、 LiI 、 NH_4I 、 BaI_2 、 CaI_2 、 MgI_2 、 SrI_2 、 Cl_4 、 AgI 、 NI_3 、テトラアルキルアンモニウムヨード、ピリジニウムヨード、ピロリジニウムヨード、スルフォニウムヨード等が挙げられる。

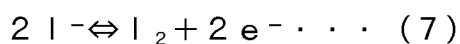
[0087] ヨウ素イオンは、電解液中に溶解していることが好ましく、液状媒体として水を用いる場合、ヨウ素化合物としては、 NaI 、 KI 及び NH_4I の少なくともいずれかであることが好ましい。 NaI 、 KI 及び NH_4I は水への溶解度が高いため、 NaI 、 KI 及び NH_4I の少なくともいずれかを用いることで、二次電池のエネルギー密度をより向上させることが可能である。

[0088] 電解液が、正極活物質としてヨウ素イオン及びヨウ素分子の少なくとも一方を含有する場合は、充放電反応における主な酸化還元対は I^-/I_3^- であり、以下の式(6)の反応式が起こる。



この式(6)の反応では、ヨウ素分子の析出は生じず、二次電池において高電流密度及び高出力な特性を実現できる。

[0089] 電解液が、正極活物質としてヨウ素イオン及びヨウ素分子の少なくとも一方を含有する場合は、式(6)の反応以外に、充放電条件等によっては、以下の式(7)のような反応を伴うことがある。



この式(7)の反応では、充電中に I^- イオンが酸化されて I_2 を生成することを意味している。 I_2 が生成する場合、 I_2 が固体として電極表面に析出

し、圧力損失を増加させる可能性がある。このため、正極活物質としてヨウ素イオン及びヨウ素分子の少なくとも一方を用いる場合、圧力損失の増加を抑制する点から、正極の隔膜側、すなわち、正極における負極と対向する側において、双極板側よりも正極の空隙率を高くすることが好ましい。

[0090] 電解液において、ヨウ素化合物及びヨウ素分子の合計の含有率は、1質量%～80質量%であることが好ましく、3質量%～70質量%であることがより好ましく、5質量%～50質量%であることが更に好ましい。ヨウ素化合物及びヨウ素分子の合計の含有率を1質量%以上とすることで、高容量で実用に適した二次電池が得られる傾向にある。また、ヨウ素化合物及びヨウ素分子の合計の含有率を80質量%以下とすることで、液状媒体中での溶解性又は分散性が良好なものとなる傾向にある。なお、ヨウ素化合物及びヨウ素分子の含有率とは、電解液中におけるヨウ素化合物由来のイオン及びヨウ素分子の合計の含有率を表し、電解液中におけるヨウ素化合物由来のイオン（例えば、 I^- 、 I_3^- 、 I_5^- 及びこれらの対イオン）及びヨウ素分子（ I_2 ）の合計の含有率を表す。

[0091] また、電解液は、正極活物質として、ヨウ素分子及びヨウ素イオン以外の酸化還元物質を含有していてもよい。ヨウ素分子及びヨウ素イオン以外の酸化還元物質としては、 I^-/I_2 及び I^-/I_3^- 系との混成電位を形成して I^-/I_2 及び I^-/I_3^- 系の正極電位の低下が顕在化しないものが好ましい。

[0092] ヨウ素分子及びヨウ素イオン以外の酸化還元物質としては、クロム、バナジウム、亜鉛、キノン化合物、コバルト酸リチウム、マンガン酸ナトリウム、ニッケル酸リチウム、コバルト-ニッケル-マンガン酸リチウム、リン酸鉄リチウム等が挙げられる。

[0093] 電解液としては、正極活物質としてヨウ素分子及びヨウ素イオンの少なくとも一方を含有する正極電解液と、負極活物質として金属等の析出を伴うような酸化還元対を含有する負極電解液との組み合わせが好ましく、正極活物質としてヨウ素分子及びヨウ素イオンの少なくとも一方を含有する正極電解液と、負極活物質として亜鉛及び亜鉛イオンの少なくとも一方を含有する負

極電解液との組み合わせがより好ましい。更に、必要に応じて正極電解液は、正極活物質としてヨウ素分子及びヨウ素イオン以外の前述の酸化還元物質を含有していてもよく、また、必要に応じて負極電解液は、負極活物質として前述の酸化還元対以外の酸化還元物質を含有していてもよい。

[0094] 正極電解液中の正極活物質の含有率は特に制限はなく、充放電反応の活性の点から、例えば、0.1質量%～80.0質量%であることが好ましく、0.5質量%～75.0質量%であることがより好ましく、1.0質量%～70.0質量%であることが更に好ましい。

[0095] 負極電解液中の負極活物質の含有率は特に制限はなく、充放電反応の活性の点から、例えば、0.1質量%～80.0質量%であることが好ましく、0.5質量%～75.0質量%であることがより好ましく、1.0質量%～70.0質量%であることが更に好ましい。

[0096] <液状媒体>

電解液は、少なくとも一種の活物質が液状媒体に溶解又は分散されたものであることが好ましい。液状媒体とは、室温（25℃）において液体の状態の媒体をいう。

[0097] 液状媒体としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルー n -プロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルー n -ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルー n -ペンチルケトン、メチルー n -ヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルシクロヘキサノン、2,4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン等のケトン系溶剤；ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルー n -プロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジ n -プロピルエーテル、エチレングリコールジ n -ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチ

レングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールメチル- n -プロピルエーテル、ジエチレングリコールメチル- n -ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ- n -プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ- n -ブチルエーテル、ジエチレングリコールメチル- n -ヘキシルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールメチルエチルエーテル、トリエチレングリコールメチル- n -ブチルエーテル、トリエチレングリコールジ- n -ブチルエーテル、トリエチレングリコールメチル- n -ヘキシルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラエチレングリコールメチル- n -ブチルエーテル、テトラエチレングリコールジ- n -ブチルエーテル、テトラエチレングリコールメチル- n -ヘキシルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジ- n -プロピルエーテル、プロピレングリコールジ- n -ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエチルエーテル、ジプロピレングリコールメチル- n -ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジ- n -プロピルエーテル、ジプロピレングリコールジ- n -ブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチル- n -ヘキシルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエチルエーテル、トリプロピレングリコールメチル- n -ブチルエーテル、トリプロピレングリコールジ- n -ブチルエーテル、トリプロピレングリコールメチル- n -ヘキシルエーテル、テトラプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラプロピレングリコールジエチルエーテル、テトラプロピレングリコールメチルエチルエーテル、テトラプロピレングリコールメチル- n -ブチルエーテル、テトラプロピレングリコールジ- n -ブチルエーテル、テトラプロピレングリコールメチル- n -ヘキシルエーテル等のエーテ

ル系溶剤；プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート等のカーボネート系溶剤；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸*n*-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸*n*-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸*sec*-ブチル、酢酸*n*-ペンチル、酢酸*sec*-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸2-(2-ブトキシエトキシ)エチル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸ジエチレングリコールメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリエチレングリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸*n*-ブチル、プロピオン酸イソアミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-*n*-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸*n*-ブチル、乳酸*n*-アミル、エチレングリコールメチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールエチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等のエステル系溶剤；アセトニトリル、*N*-メチルピロリジノン、*N*-エチルピロリジノン、*N*-プロピルピロリジノン、*N*-ブチルピロリジノン、*N*-ヘキシルピロリジノン、*N*-シクロヘキシルピロリジノン、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶剤；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ペンタノール、イソペンタノール、2-メチルブタノール、*sec*-ペンタノール、*t*-ペンタノール、3-メトキシブタノール、*n*-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、*sec*-ヘキサノール、2-エチルブタノール、*sec*-ヘプタノール、*n*-オク

タノール、2-エチルヘキサノール、sec-オクタノール、n-ノニルアルコール、n-デカノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘプタデシルアルコール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール等のアルコール系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールモノエーテル系溶剤； α -テルピネン、ミルセン、アロオシメン、リモネン、ジペンテン、 α -ピネン、 β -ピネン、ターピネオール、カルボン、オシメン、フェランドレン等のテルペン系溶剤；水などが挙げられる。液状媒体は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。中でも、液状媒体としては、水が好ましい。液状媒体として水を用いることで電解液を低粘度化でき、二次電池を高出力化できる傾向にある。

[0098] <ポリマー>

電解液、好ましくは正極電解液がヨウ素分子及びヨウ素イオンの少なくとも一方を含有する場合、ヨウ素イオンと錯体を形成するポリマーを含有していてもよい。電解液がヨウ素イオンと錯体を形成するポリマーを含有することで、ヨウ素イオンの酸化還元反応中に生じる可能性のあるヨウ素分子の析出が抑制され、二次電池を高出力化できる傾向にある。ヨウ素イオンと錯体を形成するポリマーとしては、ナイロン6、ポリテトラヒドロフラン、ポリ

ビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ－４－ビニルピリジン、ポリビニルピロリドン、ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリアクリルアミド、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド等が挙げられる。これらのポリマーは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0099] ＜ヨウ素分子に対する良溶媒＞

また、電解液、好ましくは正極電解液がヨウ素分子及びヨウ素イオンの少なくとも一方を含有する場合、水以外にヨウ素分子に対する良溶媒を含むことが好ましい。電解液がヨウ素分子に対する良溶媒を含むことにより、充電反応の際に正極に形成される皮膜が薄膜化され、皮膜による充放電反応の阻害が抑えられる傾向にある。ヨウ素分子に対する良溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、アセトアミド、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ－エチルピロリドン等のアミド、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、ニコチン酸メチル等のエステル、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド、エタノール、エチレングリコール等のアルコール、ジエチルエーテル等のエーテル、ニコチンアミド、シアノピリジン等のピリジン誘導体などが挙げられる。ハロゲン分子に対する良溶媒としては、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0100] （双極板）

二次電池は、対極と対向する側とは反対側に設けられ、正極及び負極と電子の授受をそれぞれ行う一対の双極板を備えている。双極板としては、例えば、カーボン材料系及び金属材料系が挙げられ、コスト及び電解液に対する耐食性の点から、カーボン材料系を用いることが好ましい。また、双極板としては、黒鉛粉、バインダー等を混練した複合材にプレス、射出等の成形を施して得られる板状の双極板が好ましい。

また、二次電池が正極及び負極を１つずつ有する単セル構造の場合、Cu等の集電板の腐食を抑制する点から、集電板と正極との間、及び集電板と負

極との間に双極板を備えていてもよい。また、単セル構造の場合、集電板及び双極板の両方を備える構成に限定されず、集電板が双極板を兼ねていてもよい。

[0101] (参照電極)

二次電池は、正極の電位を計測するための正極用参照電極を備えていてもよく、負極の電位を測定するための負極用参照電極を備えていてもよい。なお、二次電池では、正極用参照電極及び負極用参照電極は必須の構成ではなく、必要に応じて正極用参照電極及び負極用参照電極を用い、二次電池における正極の電位及び負極の電位を測定してもよい。

[0102] 正極用参照電極及び負極用参照電極は標準水素電極電位 (standard hydrogen electrode potential) に対する電位に換算可能で、安定した電気化学電位を示せるものであればよい。電気化学電位基準となる参照電極は、電気化学の基本事項として教科書等に示されている (例えば、“Allen J. Bard and Larry R. Faulkner 、 「ELECTROCHEMICAL METHODS」 p. 3、(1980)、John Wiley & Sons, Inc.”) 。参照電極としては、 Ag / AgCl 参照電極、飽和カロメル電極 (saturated calomel electrode) 等が挙げられ、 Ag / AgCl 参照電極が好ましい。

参照電極として Ag / AgCl 参照電極を用いる場合、例えば、RE-1 CP 飽和 KCl 銀塩化銀参照電極 (BAS 社) を用いてもよい。

また、正極用参照電極及び負極用参照電極として Ag / AgCl 参照電極以外の参照電極を用い、測定した電位を Ag / AgCl 参照電極の電位に換算してもよい。

[0103] 本開示の二次電池は、フロー電池であってもよい。例えば、二次電池は、貯留部として、正極電解液を貯留する正極電解液貯留部と、負極電解液を貯留する負極電解液貯留部と、を備え、かつ、正極と正極電解液貯留部との間で正極電解液を循環させ、負極と負極電解液貯留部との間で負極電解液を循環させる送液部を更に備えるフロー電池であってもよい。

以下、フロー電池の各構成について説明する。

[0104] (正極電解液貯留部及び負極電解液貯留部)

フロー電池は、正極電解液を貯留する正極電解液貯留部及び負極電解液を貯留する負極電解液貯留部を備える。正極電解液貯留部及び負極電解液貯留部としては、例えば、電解液貯留タンクが挙げられる。

[0105] (送液部)

フロー電池は、正極と正極電解液貯留部との間で正極電解液を循環させ、負極と負極電解液貯留部との間で負極電解液を循環させる送液部を備える。正極電解液貯留部に貯留された正極電解液が送液部を通じて正極が配置された正極室に供給され、負極電解液貯留部に貯留された負極電解液が送液部を通じて負極が配置された負極室に供給される。

[0106] フロー電池では、送液部は例えば、正極室と正極電解液貯留部との間で正極電解液を循環させ、かつ負極室と負極電解液貯留部との間で負極電解液を循環させる循環経路及び送液ポンプを備えていてもよい。

[0107] 正極室と正極電解液貯留部との間で循環させる正極電解液の量及び負極室と負極電解液貯留部との間で循環させる負極電解液の量は、それぞれ送液ポンプを用いて適宜調整すればよく、例えば、電池スケールに応じて適宜設定することができる。

[0108] (電解液の圧力損失)

フロー電池において、電解液の圧力損失は、公知の方法によって測定することができる。具体的には、圧力センサを用い、正極及び負極における電解液の流入側の圧力と流出側の圧力を計測し、その差分を算出する方法等が挙げられる。

圧力センサとしては、純水、薬液を含む液体、気体等の流体の圧力を計測可能なものであればよい。

[0109] (二次電池の充放電特性)

二次電池の充放電特性としては、電池容量の他に、電流効率 (Current Efficiency: CE)、電圧効率 (Voltage Efficiency: VE) 及び電力効率 (Energy Efficiency: EE) が挙げられる。

y : E E) が挙げられる。

電流効率C Eは、放電で得られた電気量と充電に要した電気量の割合である。電圧効率V Eは、放電時平均電圧と充電時平均電圧の割合である。また電力効率E Eは、放電した電力量と充電した電力量の割合である。

[0110] 図1は、本実施形態のフロー電池の部材の構成の一例を示す模式図である。正極1 aと負極1 bは、隔膜2によって隔てられている。充放電反応時は、各電極と双極板5の間で電子の授受が行われる。双極板5は、双極板フレーム6として用いられることがある。双極板フレーム6は、各電極と同程度の面積の双極板5が露出した状態で、外周部をシール材3等で囲われた構造を有している。更に双極板5は、集電板9と接触しており、充放電を行う際の外部端子に接続される。また各電極の外周部には、シール材3及び分液板4が配置され、分液板4にはスリット（溝、図示せず）が形成されており、電解液（図示せず）を各電極内に流通させることができる。

[0111] 具体的には、正極電解液極室入口8 aから注入された正極電解液は、正極の分液板4に到達し、スリットを経由して正極1 a内に流通する。ここで、図1における正極電解液の流通方向は下方から上方である。ついで、正極1 aの上端から正極の分液板4に形成されたスリットを通じ、正極のシール材3、隔膜2、負極のシール材3、負極の分液板4及び負極の双極板フレーム6の端部に形成された正極電解液流通経路（マニホールドと呼ぶことがある）を通じ、正極電解液極室出口8 bから流出する。

[0112] また、負極電解液極室入口8 cから注入された負極電解液は、負極の分液板4に到達し、スリットを経由して負極1 b内に流通する。ここで、図1における負極電解液の流通方向は下方から上方である。ついで、負極1 bの上端から負極の分液板4に形成されたスリットを通じ、負極のシール材3、隔膜2、正極のシール材3、正極の分液板4及び正極の双極板フレーム6の端部に形成された負極電解液流通経路（マニホールドと呼ぶことがある）を通じ、負極電解液極室出口8 dから流出する。

[0113] 図2は、フロー電池の模式図である。すなわち、正極電解液極室出口8 b

から流出した正極電解液 10 a は、配管（循環経路）13 を通り、正極電解液貯留部 11 a に貯留される。また、負極電解液極室出口 8 d から流出した負極電解液 10 b は、配管（循環経路）13 を通り、負極電解液貯留部 11 b に貯留される。このようにして、充放電反応中には、正極電解液 10 a 及び負極電解液 10 b が、送液ポンプ 12 を作動させることで、それぞれ正極 1 a 及び負極 1 b 内に流通し、正極電解液貯留部 11 a 及び負極電解液貯留部 11 b に再び戻ってくるサイクルを繰り返す。充放電を行う際の電氣的な制御は、電源 14 及び外部負荷 15 を用いて行われる。

[0114] 図 3 は、図 2 で示した正極及び負極の各部材の組み合わせ（セルとも呼ぶ）を、電氣的に直列に接続し、スタック構造にした状態のフロー電池の模式図である。セルの数を増やし、スタック構造にすることで、フロー電池の出力電圧を増加させることができる。ここで、隣り合うセルの正極 1 a 及び負極 1 b は、双極板 5 を介して電氣的に接続されており、充放電時の電子の授受が可能になる。また正極電解液 10 a 及び負極電解液 10 b は、直列に配置された各電極に並列に流通できるよう、配管（循環経路）13 の構造を変更したこと以外は、図 2 と同様である。なお、スタック構造にした状態の二次電池、好ましくはスタック構造にした状態のフロー電池において、正極と負極とが対向する側とは、正極と負極との間に双極板が設けられていない側を指し、図 3 では、正極 1 a と負極 1 b との間に隔膜 2 が存在する側を指す。

[0115] [二次電池システム]

本開示の二次電池システムは、前述の本開示の二次電池と、二次電池の充放電を制御する制御部と、を備える。本開示の二次電池システムは、二次電池がフロー電池であるフロー電池システムであってもよく、制御部は、フロー電池の充放電を制御する構成であってもよい。

[0116] (制御部)

二次電池システムは、二次電池の充放電を制御する制御部を備える。例えば、制御部は、二次電池システムにおける充電電圧、正極及び負極の充電電

位等を制御する構成であってもよい。

なお、充電電圧は負極と正極との間の電位差を示すものであり、充電電位は基準となる一定の電位を持つ基準電極（参照電極）に対する電位差を示すものである。

[0117] [発電システム]

本開示の発電システムは、発電装置と、前述の本開示の二次電池システムと、を備える。本開示の発電システムは、二次電池システムと発電装置とを組み合わせることで、電力変動を平準化及び安定化したり、電力の需給を安定化したりすることができる。

[0118] 発電システムは、発電装置を備える。発電装置としては、特に制限されず、再生可能エネルギーを用いて発電する発電装置、水力発電装置、火力発電装置、原子力発電装置等が挙げられ、中でも再生可能エネルギーを用いて発電する発電装置が好ましい。

[0119] 再生可能エネルギーを用いた発電装置は、気象条件等によって発電量が大きく変動するが、二次電池システムと組み合わせることで変動する発電電力を平準化して電力系統に平準化した電力を供給することができる。

[0120] 再生可能エネルギーとしては、風力、太陽光、波力、潮力、流水、潮汐、地熱等が挙げられるが、風力又は太陽光が好ましい。

[0121] 風力、太陽光等の再生可能エネルギーを用いて発電した発電電力は、高電圧の電力系統に供給する場合がある。通常、風力発電及び太陽光発電は、風向、風力、天気等の気象によって影響を受けるため、発電電力は一定とならず、大きく変動する傾向にある。一定ではない発電電力を高電圧の電力系統にそのまま供給すると、電力系統の不安定化を助長するため好ましくない。本実施形態の発電システムは、例えば、二次電池システムの充放電波形を発電電力波形に重畳させることで、目標とする電力変動レベルまで発電電力波形を平準化させることができる。

[0122] [第二実施形態]

[二次電池]

本開示の第二実施形態の二次電池は、正極と、負極と、活物質を含有する電解液と、を備え、（２）電解液を正極及び負極にそれぞれ供給する貯留部を更に備え、正極及び負極の少なくとも一方は、電解液の流通方向に空隙率の異なる領域を少なくとも二つ以上有する電極であり、電解液が流入する側の電極の空隙率は、電解液が流出する側の電極の空隙率よりも高い。なお、第二実施形態の二次電池において、前述の第一実施形態の二次電池と共通する事項についてはその説明を省略する。また、以下の本実施形態の説明では、「空隙率の異なる領域を少なくとも二つ有する電極」を「空隙率勾配が設けられた電極」とも称する。

[0123] 本開示の二次電池は、正極及び負極の少なくとも一方にて電解液の流通方向に空隙率勾配が設けられている。これにより、特に、空隙率勾配が設けられた電極にて充放電反応により金属等の析出反応を伴う場合でも、電解液を流動させたときに圧力損失の増加が抑制され、また、送液ポンプの動力損失も抑制されるため、二次電池において高電流密度かつ高出力特性を得ることができる。

[0124] （正極及び負極）

本開示の二次電池は、正極及び負極をそれぞれ備える。正極及び負極の少なくとも一方は、電解液の流通方向に空隙率勾配が設けられた電極であり、電解液が流入する側の電極の空隙率は、電解液が流出する側の前記電極の空隙率よりも高い。これにより、電解液を流動させたときに圧力損失の増加が抑制され、また、送液ポンプの動力損失も抑制される。これらの理由は、例えば、以下のようにして考えられる。

[0125] 流体がある空間を流れる場合、流体が接触する材料との摩擦に起因する抵抗を受ける。これが圧力損失が発生する基本的な原因である。層流における圧力損失はいわゆるハーゲン・ポアズイユ（Hagen-Poiseuille）の式で求めることができる。

電池反応の基本構成反応である、正極と負極の電気化学反応の反応速度と圧力損失には明確な関係がある。圧力損失が変化する場合、それを評価する

電解液が流れる空間において、流速が変化することを意味する。電気化学反応の速度と反応場の流速の関係は、高流速場の方が低流速場よりも反応速度が速い。高流速場は低流速場に比べて電極界面の物質移動層厚が薄くなり、活物質の供給速度であるフラックス（ $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ ）が大きくなるためである。したがって、反応場の電位を一定に制御した場合、電解液が流入する側の反応速度は圧力損失が発生している電解液が流出する側よりも速くなる。定電流制御の場合、すなわち反応場の反応速度を外部制御で一定にする場合、電解液が流入する側と電解液が流出する側で、圧力損失に伴い電池反応の反応過電圧の違いに変化が生じる。すなわち、電解液の流速の速い場所である、電解液が流入する側の電気化学反応の過電圧の上昇速度が、電解液が流出する側の電気化学反応の過電圧の上昇速度に比べて低く抑えられる。このように圧力損失と電池の反応の特性は密接な関係を持つ。

[0126] 充放電反応により、電極上に金属等が析出し、電解液の流路面積に影響を及ぼす場合も同様である。しかし、電池反応に析出反応が伴う場合、上記の圧力損失に伴う電池の反応への影響はより顕在化する。例えば、負極で金属等の析出が充電反応により生じる場合、圧力損失がより増幅される。この理由は、電解液が流入する側で反応速度が速いため、析出した金属等によって、電解液が流入する側の流路面積が充電時間とともに小さくなることにある。流路面積が充電時間とともに小さくなると、電解液が流入する側の領域が充電反応で生成された固体に覆われてしまい、電解液が流れなくなるおそれがある。電解液が流れなくなると、もはやフロー電池ではなくなり、電池機能は停止してしまう。

[0127] 例えば、亜鉛が負極上に充電反応において析出する場合、まず反応速度が速い電解液が流入する側に亜鉛が析出することにより、電解液が流入する側から流路面積が低下し、圧力損失が増加して送液ポンプの動力損失が増加し、また、電解液が流れにくくなる。これらを抑制するため、上流側である電解液が流入する側の電極の空隙率を、下流側である電解液が流出する側の電極の空隙率よりも高くしている。これにより、金属等の析出による、電極の

閉塞化を抑制し、かつ圧力損失の増加も抑制できる。

[0128] 二次電池では、正極及び負極の少なくとも一方は空隙率勾配が設けられた電極であり、電解液が流入する側の電極の空隙率は、電解液が流出する側の前記電極の空隙率よりも高い。この電極の空隙率は、例えば、前述の第一実施形態と同様にして重量測定にて求めることができる。

[0129] 正極及び負極の少なくとも一方は、電解液が流出する側から電解液が流入する側に向かって電極の空隙率が高くなることが好ましい。このとき、電解液が流出する側から電解液が流入する側に向かって、段階的又は非連続的に電極の空隙率が高くなってもよく、連続的に電極の空隙率が高くなってもよい。すなわち、電極の空隙率は、電解液が流出する側から電解液が流入する側に向かって増加していく傾向が見られることが好ましい。

[0130] 正極及び負極はともに空隙率勾配が設けられた電極であり、電解液が流入する側の電極の空隙率は、電解液が流出する側の電極の空隙率よりも高くてもよい。このとき、空隙率勾配の度合いは、正極と負極で同じであってもよく、異なってもよい。

[0131] また、第二実施形態の二次電池において、第一実施形態の二次電池と同様、正極及び負極における正極と負極とが対向する側とは反対側に設けられ、正極及び負極と電子の授受をそれぞれ行う一对の双極板を更に備える場合、正極及び負極の少なくとも一方は、厚さ方向に空隙率勾配が設けられた電極であってもよい。このとき、第一実施形態の二次電池と異なり、双極板側の電極の空隙率が、対極と対向する側の電極の空隙率よりも高くてもよい。これにより、二次電池は、ハイレート放電及び高出力設計に対応することができる。双極板側で空隙率を高くすることにより、電解液を流通したときに、双極板側の流速が増大する。これによって、対極と対向する側の電極内への活物質の供給速度が増大し、結果として二次電池の高出力化を達成できる傾向にある。

[0132] <空隙率勾配が設けられた電極の例>

以下、第二実施形態にて用いる空隙率勾配が設けられた電極の例を図6A

及び図 6 B に示す。図 6 A では、空隙率 ϕ_1 の電極と空隙率 ϕ_2 の電極を組み合わせることで、空隙率勾配が設けられた電極 1 がそれぞれ形成されている。図 6 A では、 $\phi_1 > \phi_2$ の関係を満たし、電解液が流入する側の空隙率 (ϕ_1) が、電解液が流出する側の空隙率 (ϕ_2) よりも高くなっている。

[0133] 図 6 B では、空隙率 ϕ_1 の電極と、空隙率 ϕ_2 の電極と、空隙率 ϕ_3 の電極を組み合わせることで、空隙率勾配が設けられた電極 1 がそれぞれ形成されている。図 6 B では、 $\phi_1 > \phi_2 > \phi_3$ の関係を満たし、電解液が流出する側 (ϕ_3) から電解液が流入する側 (ϕ_1) に向かって電極の空隙率が高くなっている。

[0134] 電極に空隙率勾配を持たせる方法として、例えば、以下の 3 つの方法が挙げられる。1 つ目は、図 7 A に示すように、圧縮前の空隙率が異なる部材を、空隙率が高い順に、電解液が流入する側から電解液が流出する側に配置し、これらを圧縮して空隙率勾配が設けられた電極とする方法である。このとき、圧縮後（二次電池の電極として使用される状態）の電極の空隙率の順位も、圧縮前と同じ順序になる。

[0135] 2 つ目は、図 7 B に示すように、同一の空隙率を有し、かつ圧縮前の厚さがそれぞれ異なる部材を、厚さが小さい順に、電解液が流入する側から電解液が流出する側に配置し、各部材が同じ厚さになるまで圧縮する方法である。このとき、電解液が流入する側から電解液が流出する側に向かって圧縮の程度が大きくなるため、電解液が流出する側から電解液が流入する側に向かって電極の空隙率が高くなる。

また、このとき、図 7 C に示すように、台形状で空隙率が一定の部材を準備し、電極の厚さ方向における幅（厚さ）が電解液の流通方向において同じになるまで圧縮してもよい。これにより、電解液が流出する側から電解液が流入する側に向かって空隙率が高く、連続的に一定の空隙率勾配を有する電極を形成することができる。

[0136] 3 つ目は、特に炭素繊維からなる多孔体を用いる場合に、カーボンフェルト等の構造を製造する際、電極材料の空隙率に差を持たせる方法である。す

なわち、ウェブの積層方法、ニードルパンチ法に条件等を選定することで、同一の電極部材の中で、空隙率を、連続的又は非連続的に変化させることができる。

[0137] 電極の電解液が流入する側の端側の少なくとも一部から流通方向に向かって、長さ5.0%侵入した位置での電極の空隙率と、長さ95.0%侵入した位置での電極の空隙率との差（長さ5.0%侵入した位置での電極の空隙率－長さ95.0%侵入した位置での電極の空隙率）が1.0%～50.0%であることが好ましく、1.5%～45.0%であることがより好ましく、2.0%～40.0%であることが更に好ましく、2.0%～30.0%であることが特に好ましく、2.0%～20.0%であることがより一層好ましく、2.0%～10.0%であることが更に一層好ましい。前述の空隙率の差が1.0%以上であることにより、電極内で金属等の析出反応を伴う場合でも電解液の圧力損失を効果的に抑制することができる傾向にある。また、前述の空隙率の差が50.0%以下であることにより、電極内での活物質の反応の均一性が高まり、充放電反応の活性が向上する傾向にある。

[0138] また、電極の電解液が流入する側の端側の少なくとも一部から流通方向における電極の空隙率の分布をプロット（例えば、0.1cmの等間隔にてプロット）したグラフにおいて、最小二乗法にて近似した直線の傾きから求めた電極の空隙率の平均変化率の絶対値が、0.1%/cm～3.0%/cmであることが好ましく、0.15%/cm～2.8%/cmであることがより好ましく、0.2%/cm～2.75%/cmであることが更に好ましく、0.25%/cm～2.5%/cmであることが特に好ましく、0.3%/cm～2.0%/cmであることがより一層好ましく、0.3%/cm～1.5%/cmであることが更に一層好ましく、0.3%/cm～1.0%/cmであることが特に一層好ましい。前述の平均変化率の絶対値0.1%/cm以上であることにより、電極内で金属等の析出反応を伴う場合でも電解液の圧力損失を効果的に抑制することができる傾向にある。また、前述の平均変化率の絶対値が3.0%/cm以下であることにより、電極内での活

物質の反応の均一性が高まり、充放電反応の活性が向上する傾向にある。

[0139] 例えば、空隙率の平均変化率の絶対値は、以下のようにして算出する。まず、図8A～図8Fに示すように、横軸に電解液の流通方向の座標（電極の電解液が流入する側の端部からの距離）を、縦軸に電極の空隙率をとり、グラフにプロットする。次いで、最小二乗法による線形近似を行い、近似式を求める。電解液が流出する側から電解液が流入する側に向かって電極の空隙率が高くなる場合、近似式の傾きはマイナスであるため、その近似式中の傾きにマイナス1（-1）を乗じた絶対値を空隙率の平均変化率とすることができる。図8A及び図8Bには、空隙率が異なる2種類の電極をグラフの横軸に示す割合（長さ）で配置した場合の計算結果が示されている。また、図8C～図8Fには、空隙率が異なる3種類の電極をグラフの横軸に示す割合（長さ）で配置した場合の計算結果が示されている。

[0140] [第三実施形態]

[二次電池]

本開示の第三実施形態の二次電池は、正極と、負極と、活物質を含有する電解液と、を備え、（3）正極及び負極における正極と負極とが対向する側とは反対側にそれぞれ設けられた一对の双極板と、電解液を正極及び負極にそれぞれ供給する貯留部と、を更に備え、正極及び負極の少なくとも一方は、電解液の流通方向に空隙率の異なる領域を少なくとも二つ以上有する電極であり、電解液が流入する側の電極の空隙率は、電解液が流出する側の電極の空隙率よりも高く、かつ電解液の流通方向に空隙率の異なる領域を少なくとも二つ以上有する電極は、厚さ方向に空隙率の異なる領域を少なくとも二つ以上有する。なお、第三実施形態の二次電池において、前述の第一実施形態の二次電池と共通する事項についてはその説明を省略する。また、以下の本実施形態の説明では、「空隙率の異なる領域を少なくとも二つ有する電極」を「空隙率勾配が設けられた電極」とも称する。

[0141] 第三実施形態の二次電池は、電解液の流通方向に空隙率勾配が設けられ、かつその厚さ方向に空隙率勾配が更に設けられた電極を備えている。これに

より、特に、空隙率勾配が設けられた電極にて充放電反応により金属等の析出反応を伴う場合でも、電解液を流動させたときに圧力損失の増加が抑制され、また、送液ポンプの動力損失も抑制されるため、二次電池において高電流密度かつ高出力特性を得ることができる。なお、第三実施形態において、電解液の流通方向の空隙率勾配の好ましい構成は、前述の第二実施形態と同様であるため、その説明を省略する。

[0142] 本開示の二次電池では、圧力損失増加を抑制する点から、正極と負極とが対向する側の電極の空隙率が、電極と電子の授受を行う双極板側の電極の空隙率よりも高くてもよく、高出力化の点から、電極と電子の授受を行う双極板側の電極の空隙率が、正極と負極とが対向する側の電極の空隙率よりも高くてもよい。

[0143] 正極及び負極はともに空隙率勾配が設けられた電極であり、対極と対向する側の電極の空隙率は、電極と電子の授受を行う双極板側の電極の空隙率よりも高くてもよく、電極と電子の授受を行う双極板側の電極の空隙率は、電極と電子の授受を行う双極板側の電極の空隙率よりも高くてもよい。このとき、空隙率勾配の度合いは、正極と負極で同じであってもよく、異なってもよい。

[0144] <空隙率勾配が設けられた電極の例>

以下、第三実施形態にて用いる空隙率勾配が設けられた電極の例を図9A～図9Fに示す。図9Aでは、空隙率 ϕ_1 ～空隙率 ϕ_4 の4つの電極を組み合わせることで、空隙率勾配が設けられた正極1a及び負極1bがそれぞれ形成されている。図9Aでは、 $\phi_1 > \phi_2 > \phi_3 > \phi_4$ の関係を満たし、電解液が流入する側の空隙率（ ϕ_1 及び ϕ_2 ）が、電解液が流出する側の空隙率（ ϕ_3 及び ϕ_4 ）よりも高くなっている。

[0145] 正極及び負極の少なくとも一方は、双極板側から対極と対向する側に向かう方向又は対極と対向する側から双極板側に向かう方向に、空隙率が高くなることが好ましい。すなわち、正極及び負極の少なくとも一方の空隙率は、対極と対向する側から双極板側に向かう方向又は双極板側から対極と対向す

る側に向かう方向に減少していく分布を有することが好ましい。このとき、空隙率は、段階的又は非連続的な分布であってもよく、連続的な分布であってもよい。

[0146] また、図9Bでは、空隙率 ϕ_1 ～空隙率 ϕ_6 の6つの電極を組み合わせることで、空隙率勾配が設けられた正極1a及び負極1bがそれぞれ形成されている。図9Bでは、 $\phi_1 > \phi_2 > \phi_3 > \phi_4 > \phi_5 > \phi_6$ の関係を満たし、電解液が流入する側から電解液が流出する側に向かって空隙率が小さくなっている。

[0147] また、図9C～図9Fに示すように、正極及び負極の少なくとも一方にて、電解液が流入する側から電解液が流出する側に向かって空隙率勾配が形成されていない領域が存在し、かつ厚み方向にて空隙率勾配が形成されている。

[0148] なお、正極及び負極の少なくとも一方にて、厚み方向にて空隙率勾配が形成されていない領域が存在し、かつ電解液が流入する側から電解液が流出する側に向かって空隙率勾配が形成されている。

[0149] 電極に空隙率勾配を持たせる方法として、例えば、以下の2つの方法が挙げられる。1つ目は、図9A～図9Fに示すように、圧縮前の空隙率が異なる部材を、空隙率が図に示す順になるように配置し、これらを圧縮して空隙率勾配が設けられた電極とする方法である。このとき、圧縮後（二次電池の電極として使用される状態）の電極の空隙率の順位も、圧縮前と同じ順序になる。

[0150] 2つ目は、特に炭素繊維からなる多孔体を用いる場合に、カーボンフェルト等の構造を製造する際、電極材料の空隙率に差を持たせる方法である。すなわち、ウェブの積層方法、ニードルパンチ法に条件等を選定することで、同一の電極部材の中で、空隙率を、連続的又は非連続的に変化させることができる。

[0151] 電極の正極と負極とが対向する側の端側の少なくとも一部から厚さ方向に向かって、長さ5.0%侵入した位置での電極の空隙率と、長さ95.0%

侵入した位置での電極の空隙率との差の絶対値が1.0%～50.0%であることが好ましく、1.5%～45.0%であることがより好ましく、2.0%～40.0%であることが更に好ましく、2.0%～30.0%であることが特に好ましく、2.0%～20.0%であることがより一層好ましく、2.0%～10.0%であることが更に一層好ましい。

なお、圧力損失増加を抑制する点から、前述の長さ5.0%侵入した位置での電極の空隙率と、前述の長さ95.0%侵入した位置での電極の空隙率との差（長さ5.0%侵入した位置での電極の空隙率－長さ95.0%侵入した位置での電極の空隙率）が1.0%～50.0%であることが好ましく、1.5%～45.0%であることがより好ましく、2.0%～40.0%であることが更に好ましく、2.0%～30.0%であることが特に好ましく、2.0%～20.0%であることがより一層好ましく、2.0%～10.0%であることが更に一層好ましい。

また、高出力化の点から、前述の長さ5.0%侵入した位置での電極の空隙率と、前述の長さ95.0%侵入した位置での電極の空隙率との差（長さ5.0%侵入した位置での電極の空隙率－長さ95.0%侵入した位置での電極の空隙率）が－50.0%～－1.0%であることが好ましく、－45.0%～－1.5%であることがより好ましく、－40.0%～－2.0%であることが更に好ましく、－30.0%～－2.0%であることが特に好ましく、－20.0%～－2.0%であることがより一層好ましく、－10.0%～－2.0%であることが更に一層好ましい。

[0152] また、電極の正極と負極とが対向する側の端側の少なくとも一部から厚さ方向における前記電極の空隙率の分布をプロット（例えば、0.05mmの等間隔にてプロット）したグラフにおいて、最小二乗法にて近似した直線の傾きから求めた電極の空隙率の平均変化率の絶対値が、0.5%/mm～8.0%/mmであることが好ましく、0.75%/mm～7.0%/mmであることがより好ましく、1.0%/mm～6.5%/mmであることが更に好ましく、1.0%/mm～6.0%/mmであることが特に好ましい。

なお、圧力損失増加を抑制する点から、前述の平均変化率が、 $-8.0\%/mm \sim -0.5\%/mm$ であることが好ましく、 $-7.0\%/mm \sim -0.75\%/mm$ であることがより好ましく、 $-6.5\%/mm \sim -1.0\%/mm$ であることが更に好ましく、 $-6.0\%/mm \sim -1.0\%/mm$ であることが特に好ましい。

また、高出力化の点から、前述の平均変化率が、 $0.5\%/mm \sim 8.0\%/mm$ であることが好ましく、 $0.75\%/mm \sim 7.0\%/mm$ であることがより好ましく、 $1.0\%/mm \sim 6.5\%/mm$ であることが更に好ましく、 $1.0\%/mm \sim 6.0\%/mm$ であることが特に好ましい。

[0153] 電解液の流通方向における空隙率の平均変化率の絶対値は、前述の第二実施形態と同様の方法で求めることができる。

[0154] 電極の厚さ方向における空隙率の平均変化率の絶対値は、例えば、以下のようにして求めることができる。まず、横軸に電極の厚さ方向の座標（対極と対向する側の電極の端側からの距離）を、縦軸に電極の空隙率をとり、グラフにプロットする。次いで、最小二乗法による線形近似を行い、近似式を求める。双極板側から対極と対向する側に向かって電極の空隙率が高くなる場合、近似式の傾きはマイナスであるため、その近似式中の傾きにマイナス1（ -1 ）を乗じた値を空隙率の平均変化率の絶対値とすることができる。一方、対極と対向する側から双極板側に向かって電極の空隙率が高くなる場合、近似式の傾きはプラスであるため、その値を空隙率の平均変化率の絶対値とすることができる。

なお、電極の厚さ方向における空隙率の平均変化率は、前述の近似式中の傾きに対応する。

実施例

[0155] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0156] <実施例1－A>

（a）正極及び負極の作製

正極及び負極として、以下に示すように厚さ方向に空隙率勾配が設けられた電極を準備した。これらの電極を準備するために、表 1 中の N o. 1 及び N o. 2 のカーボンフェルト電極を用いた。まず、図 4 A に示すように 2 種類の電極を、電極の厚さ方向に、均等に配置した。なお、フロー電池に正極及び負極を装着する際は、正極及び負極の厚さが 2.5 mm になるように圧縮した。また、正極及び負極の、厚さ方向に垂直な面の面積を、150 mm × 100 mm とした。これにより、厚さ方向に同様の空隙率勾配を有する正極及び負極を作製した。詳細は表 2 に示すとおりである。

従って、圧縮後の N o. 1 の電極及び N o. 2 の電極の空隙率は、カーボンフェルトの密度及びグラファイトの密度 (2.26 g/cm^3) を用いて、それぞれ 91.2 % 及び 85.3 % である。図 4 A においては、隔膜に近い側（正極と負極とが対面する側）から N o. 1（空隙率 ϕ_1 ）及び N o. 2（空隙率 ϕ_2 ）の電極を、この順に配置した。また、このような配置をした場合の電極の空隙率の平均変化率の絶対値は $3.41 \%/\text{mm}$ であった。

[0157] (b) 電解液の調製

正極電解液には、 6.0 mol/L のヨウ化ナトリウム (NaI) を含有する水溶液を調製した。また、負極電解液には、 2.0 mol/L の塩化亜鉛 (ZnCl_2) と、pH 調整剤として 2.5 mol/L の塩化アンモニウム (NH_4Cl) を含有する水溶液を調製した。

[0158] (c) フロー電池の作製

上記で作製した正極及び負極と電解液の他に、隔膜として陽イオン交換膜「ナフィオン 117」を、双極板として高導電性黒鉛微粉からなるバイポーラプレート（昭和電工社）を、シール材としてエチレンプロピレンゴムシートを、集電板としてニッケル (Ni) めっきを施した銅 (Cu) 板を、また塩ビ製タンクと配管と循環ポンプ（イワキポンプ社）とを用い、図 1 及び図 2 に示すような単セル型のフロー電池を作製した。なお、上述したように、装着された正極及び負極の厚さが 2.5 mm になるように、集電板に挟まれた部分の部材を適宜圧縮した。このとき、圧縮充填された電極間の境界には

、隙間及び段差がないことを確認した。

[0159] (d) フロー電池特性の評価

作製したフロー電池の、各電解液の流入側及び流出側の配管部に圧力センサ（H P S - 2 4 - F、サーパス工業社）と取り付けた。次いで、正極電解液貯留部及び負極電解液貯留部に上記で準備した正極電解液及び負極電解液をそれぞれ0.50Lずつ貯留し、循環ポンプを用いて、正極電解液及び負極電解液の流量がそれぞれ毎分0.20Lとなるように、循環ポンプの出力を調節しながら、正極及び負極に、正極電解液及び負極電解液をそれぞれ流通させた。

その後、正極電解液及び負極電解液の流量が一定になったことを確認した後、電流密度 50 mA/cm^2 で充放電実験を実施した。具体的には、電流密度を一定にし、セル電圧が1.5Vになるまで充電し、その後、同じ電流密度でカットオフ電圧0.7Vになるまで放電し、電池の電気容量（Ah）を求めた。

更に、充電開始時及び終了時の圧力損失を、正極電解液及び負極電解液のそれぞれについて測定した。

なお、フロー電池の特性を評価する際は、温度を25℃に保った。

[0160] <実施例2-A>

実施例1-Aにおいて使用した電極を、表1及び表2のように変更したこと以外は、実施例1-Aと同様にして、フロー電池を作製し、特性を評価した。

電極の空隙率の平均変化率の絶対値は6.02%/mmであった。

[0161] <実施例3-A>

実施例1-Aにおいて使用した電極を、表1及び表2のように変更したこと以外は、実施例1-Aと同様にして、フロー電池を作製し、特性を評価した。

電極の空隙率の平均変化率の絶対値は3.27%/mmであった。

[0162] <実施例4-A>

実施例 1 - A において使用した電極を、表 1 及び表 2 のように変更したこと以外は、実施例 1 - A と同様にして、フロー電池を作製し、特性を評価した。

電極の空隙率の平均変化率の絶対値は $1.13\%/\text{mm}$ であった。

[0163] <実施例 5 - A>

実施例 1 - A において、フロー電池の特性を評価する際の電流密度を $50\text{ mA}/\text{cm}^2$ から $100\text{ mA}/\text{cm}^2$ に変更したこと以外は、実施例 1 - A と同等にして、フロー電池を作製し、特性を評価した。

[0164] <実施例 6 - A>

実施例 1 - A において、フロー電池の特性を評価する際の電解液の流量を $0.20\text{ L}/\text{min}$ から $0.35\text{ L}/\text{min}$ に変更したこと以外は、実施例 1 - A と同等にして、フロー電池を作製し、特性を評価した。

[0165] <比較例 1 - A>

実施例 1 - A において、用いた電極は 1 種類（表 1 中の No. 2 のカーボンフェルト電極）のみとした。正極及び負極に空隙率勾配を設けないこと以外は、実施例 1 - A と同様にして、フロー電池を作製し、特性を評価した。

[0166] <比較例 2 - A>

比較例 1 - A において、フロー電池の特性を評価する際の電流密度を $50\text{ mA}/\text{cm}^2$ から $100\text{ mA}/\text{cm}^2$ に変更したこと以外は、比較例 1 - A と同等にして、フロー電池を作製し、特性を評価した。

[0167] [表1]

No.	メーカー	品名	製品厚さ (mm)	密度 (g/cm^3)
1	SGL 社	KFD25EA	2.5	0.10
2	SGL 社	GFD46EA	4.6	0.09
3	SGL 社	GFA6EA	6.0	0.08

[0168]

[表2]

実施例	電極の厚さ (mm)	電極の構成										電解液の仕様				フロー電池の性能	
		電極の形状	電極の厚さ (mm)	電極の長さ (mm)	電極の幅 (mm)	電極の厚さ (mm)	電極の長さ (mm)	電極の幅 (mm)	電極の厚さ (mm)	電極の長さ (mm)	電極の幅 (mm)	電極の厚さ (mm)	電極の長さ (mm)	電極の幅 (mm)	電極の厚さ (mm)	電極の長さ (mm)	電極の幅 (mm)
実施例1-A	150×100	2.5	2	1	2.5	31.2	2	4.0	85.3	—	—	—	3.41	80.5A	17.5h	6.0mol/L Na ₂ SO ₄	2.0mol/L ZnSO ₄
実施例2-A	150×100	2.5	2	1	1.3	95.6	2	4.6	85.3	—	—	—	8.03	80.5A	17.5h	6.0mol/L Na ₂ SO ₄	2.0mol/L ZnSO ₄
実施例3-A	150×100	2.5	3	1	1.3	100.3	2	2.5	89.0	3	8.0	85.2	3.27	80.5A	17.5h	6.0mol/L Na ₂ SO ₄	2.0mol/L ZnSO ₄
実施例4-A	150×100	2.5	3	3	2.0	81.5	2	3.0	96.4	1	3.0	86.3	1.15	80.5A	17.5h	6.0mol/L Na ₂ SO ₄	2.0mol/L ZnSO ₄
実施例5-A	150×100	2.5	3	1	2.5	91.5	2	4.6	85.3	—	—	—	3.41	80.5A	17.5h	6.0mol/L Na ₂ SO ₄	2.0mol/L ZnSO ₄
実施例6-A	150×100	2.5	2	3	2.5	31.2	2	4.0	85.3	—	—	—	3.41	80.5A	17.5h	6.0mol/L Na ₂ SO ₄	2.0mol/L ZnSO ₄
比較例1-A	150×100	2.5	1	2	4.6	92.1	—	—	—	—	—	—	—	—	17.5h	6.0mol/L Na ₂ SO ₄	2.0mol/L ZnSO ₄
比較例2-A	150×100	2.5	1	2	4.6	92.1	—	—	—	—	—	—	—	—	17.5h	6.0mol/L Na ₂ SO ₄	2.0mol/L ZnSO ₄

[0169] 表3に、作製した各フロー電池における、充放電前後の圧力損失の測定結果と、放電容量を示す。実施例及び比較例で示したように、隔膜側における電極の空隙率が、双極板側よりも高い構造を用いることで、放電容量を高めることができることを確認した。

圧力損失に着目すると、実施例で作製したフロー電池においても、特に負極側で、充電後の圧力損失は多少増加しているものの、比較例よりもその増加幅は抑制されている。これは、反応活性が高い隔膜側において、亜鉛の析出に伴う空隙部の減少を考慮し、予め空隙率を向上させておくことにより、充電中に亜鉛が析出した場合でも、析出割合が電極の厚さ方向に均一性高く分布できたためと考えられる。

[0170] [表3]

実施例	電極の構成		フロー電池運転条件		フロー電池の性能				放電容量 (Ah)
	電極の形状	空隙率の平均変化率の絶対値 (%/cm)	電流密度 (mA/cm ²)	電解液流量 (L/min)	正極側圧力損失 (kPa)	負極側圧力損失 (kPa)	正極側圧力損失 (kPa)	負極側圧力損失 (kPa)	
実施例1-A	2	3.41	50	0.20	81.2	60.6	63.2	65.5	8.88
実施例2-A	2	8.02	50	0.20	82.4	59.8	64.0	67.8	9.20
実施例3-A	3	3.27	50	0.20	83.6	57.6	64.0	62.6	10.03
実施例4-A	3	1.13	50	0.20	85.2	55.0	67.2	60.0	11.80
実施例5-A	2	3.41	100	0.20	81.0	58.8	64.3	70.7	9.94
実施例6-A	2	3.41	50	0.35	87.7	62.2	69.9	73.4	8.22
比較例1-A	1	—	50	0.20	80.8	58.8	61.0	100.3	4.55
比較例2-A	1	—	100	0.20	73.2	68.6	72.8	123.4	5.12

[0171] <実施例1-B>

(a) 正極及び負極の作製

正極及び負極として、以下に示すように電解液の流通方向に空隙率勾配が設けられた電極を準備した。これらの電極を準備するために、表4中のNo

、 1 及び N o. 2 のカーボンフェルト電極を用いた。まず、図 6 A に示すように 2 種類の電極を、電極の長さ方向（電解液入り口から出口に向かう方向）に、均等に配置した。なお、フロー電池に正極及び負極を装着する際は、正極及び負極の厚さが 2.2 mm になるように圧縮した。また、正極及び負極の、厚さ方向に垂直な面の面積を、150 mm × 100 mm とした。これにより、電解液の流通方向に同様の空隙率勾配を有する正極及び負極を作製した。詳細は表 5 に示すとおりである。

従って、圧縮後の N o. 1 の電極及び N o. 2 の電極の空隙率は、カーボンフェルトの密度及びグラファイトの密度（2.26 g / cm³）を用いて、それぞれ 95.0 % 及び 91.7 % である。図 6 A においては、電解液の入口に近い側から N o. 1（空隙率 ϕ_1 ）及び N o. 2（空隙率 ϕ_2 ）の電極を、この順に配置した。またこのような配置をした場合の電極の空隙率の平均変化率の絶対値は 0.33 % / cm であった。

[0172] (b) 電解液の調製

正極電解液及び負極電解液として、実施例 1 - A と同様の水溶液をそれぞれ調製した。

[0173] (c) フロー電池の作製

上記にて作製した正極及び負極を用い、装着された正極及び負極の厚さが 2.2 mm になるように、集電板に挟まれた部分の部材を適宜圧縮したこと以外は実施例 1 - A と同様にしてフロー電池を作製した。

[0174] (d) フロー電池特性の評価

作製したフロー電池について、実施例 1 - A と同様にして特性を評価した。

[0175] <実施例 2 - B>

実施例 1 - B において使用した電極を、表 4 及び表 5 のように変更したこと以外は、実施例 1 - B と同様にして、フロー電池を作製し、特性を評価した。

電極の空隙率の平均変化率の絶対値は 0.46 % / cm であった。

[0176] <実施例 3 - B>

実施例 1 - B において使用した電極を、表 4 及び表 5 のように変更したこと以外は、実施例 1 - B と同様にして、フロー電池を作製し、特性を評価した。

電極の空隙率の平均変化率の絶対値は $0.39\% / \text{cm}$ であった。

[0177] <実施例 4 - B>

実施例 1 - B において使用した電極を、表 4 及び表 5 のように変更したこと以外は、実施例 1 - B と同様にして、フロー電池を作製し、特性を評価した。

電極の空隙率の平均変化率の絶対値は $0.41\% / \text{cm}$ であった。

[0178] <実施例 5 - B>

実施例 1 - B において使用した電極を、表 4 及び表 5 のように変更したこと以外は、実施例 1 - B と同様にして、フロー電池を作製し、特性を評価した。

電極の空隙率の平均変化率の絶対値は $0.52\% / \text{cm}$ であった。

[0179] <実施例 6 - B>

実施例 1 - B において、フロー電池の特性を評価する際の電流密度を $50 \text{ mA} / \text{cm}^2$ から $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ に変更したこと以外は、実施例 1 - B と同等にして、フロー電池を作製し、特性を評価した。

[0180] <実施例 7 - B>

実施例 1 - B において、フロー電池の特性を評価する際の電解液の流量を $0.20 \text{ L} / \text{min}$ から $0.35 \text{ L} / \text{min}$ に変更したこと以外は、実施例 1 - B と同等にして、フロー電池を作製し、特性を評価した。

[0181] <比較例 1 - B>

実施例 1 - B において、用いた電極は 1 種類（表 4 中の No. 5 のカーボンフェルト電極）のみとし、正極及び負極に空隙率勾配を設けないこと以外は、実施例 1 - B と同様にして、フロー電池を作製し、特性を評価した。

[0182] <比較例 2 - B>

比較例 1 - B において、フロー電池の特性を評価する際の電流密度を 50 mA/cm^2 から 100 mA/cm^2 に変更したこと以外は、比較例 1 - B と同等にして、フロー電池を作製し、特性を評価した。

[0183] [表4]

No.	メーカー	品名	製品厚さ (mm)	密度 (g/cm ³)
1	SGL 社	KFD2.5EA	2.5	0.10
2	SGL 社	GFD4.6EA	4.6	0.09
3	SGL 社	GFA6EA	6.0	0.08
4	東洋紡社	AAF153ZS	3.0	0.05
5	東洋紡社	AAF304ZS	4.3	0.06

[0184] [表5]

実施例	電極の構造												電解液の仕様				フロー電池の性能	
	電極の寸法 (mm)	電極の厚さ (mm)	電極の長さ (mm)	電極の幅		電極の長さ		電極の幅		電極の長さ		電極の厚さ (mm)	電極の長さ (mm)	電極の厚さ (mm)	電極の長さ (mm)	電極の厚さ (mm)	電極の長さ (mm)	電極の厚さ (mm)
				電極の幅 (mm)	電極の長さ (mm)	電極の幅 (mm)	電極の長さ (mm)	電極の幅 (mm)	電極の長さ (mm)									
実施例1-1	150×100	2.2	2	3	75	95.0	2	75	91.7	—	—	—	0.08	1/2N	8.0mol/L, NaCl	2.0mol/L, ZnSO ₄	50	0.20
実施例2-1	150×100	2.2	3	3	75	95.0	3	75	90.3	—	—	—	0.08	1/2N	8.0mol/L, NaCl	2.0mol/L, ZnSO ₄	80	0.20
実施例3-1	150×100	2.2	2	4	75	97.0	5	75	88.1	—	—	—	0.08	1/2N	8.0mol/L, NaCl	2.0mol/L, ZnSO ₄	50	0.20
実施例4-1	150×100	2.2	3	3	80	95.0	2	80	91.7	5	80	90.3	0.08	1/2N	8.0mol/L, NaCl	2.0mol/L, ZnSO ₄	80	0.20
実施例5-1	150×100	2.2	3	4	30	97.0	5	30	88.1	3	40	90.3	0.08	1/2N	8.0mol/L, NaCl	2.0mol/L, ZnSO ₄	50	0.20
実施例6-1	150×100	2.2	2	3	75	95.0	2	75	91.7	—	—	—	0.08	1/2N	8.0mol/L, NaCl	2.0mol/L, ZnSO ₄	100	0.20
実施例7-1	150×100	2.2	2	3	75	95.0	2	75	91.7	—	—	—	0.08	1/2N	8.0mol/L, NaCl	2.0mol/L, ZnSO ₄	80	0.20
比較例1-1	150×100	2.2	1	5	150	91.7	—	—	—	—	—	—	—	1/2N	8.0mol/L, NaCl	2.0mol/L, ZnSO ₄	50	0.20
比較例2-1	150×100	2.2	1	5	150	95.0	—	—	—	—	—	—	—	1/2N	8.0mol/L, NaCl	2.0mol/L, ZnSO ₄	100	0.20

[0185] 表 6 に、作製した各フロー電池における、充放電前後の圧力損失の測定結果と、放電容量を示す。実施例及び比較例に示すように、電解液が流入する側における電極の空隙率が、流出する側よりも高い構造を用いることで、放電容量を高めることができることを確認した。

圧力損失に着目すると、実施例で作製したフロー電池においても、特に負極側で、充電後の圧力損失は多少増加しているものの、比較例よりもその増加幅は抑制されている。これは、反応活性が高い電解液流入側において、亜鉛の析出に伴う空隙部の減少を考慮し、予め空隙率を向上させておくことにより、充電中に亜鉛が析出した場合でも、析出割合が電解液の流通方向に均一性高く分布できたためと考えられる。

[0186]

[表6]

実施例	電極の構成		フロー		フロー電池の特性				
	電極の種類	空隙率の平均 変化率の絶対値 (%/cm)	電池運転条件		充電前圧力損失		充電後圧力損失		放電容量 (Ah)
			電流密度 (mA/cm ²)	電解液流量 (L/min)	正極側 (kPa)	負極側 (kPa)	正極側 (kPa)	負極側 (kPa)	
実施例1-B	2	0.33	50	0.20	31.2	30.3	31.3	36.9	6.81
実施例2-B	2	0.46	50	0.20	30.8	30.6	30.0	34.5	7.92
実施例3-B	2	0.39	50	0.20	32.1	31.9	33.0	40.5	8.11
実施例4-B	3	0.41	50	0.20	34.3	33.8	32.9	42.9	8.11
実施例5-B	3	0.52	50	0.20	33.0	32.3	33.3	44.4	7.95
実施例6-B	2	0.33	100	0.20	34.0	33.8	34.5	38.9	13.52
実施例7-B	2	0.33	50	0.35	39.2	37.5	40.8	56.6	10.24
比較例1-B	1	—	50	0.20	45.6	42.1	46.1	89.3	3.60
比較例2-B	1	—	100	0.20	46.0	41.8	45.2	99.9	3.83

[0187] <実施例1-C>

(a) 正極及び負極の作製

正極及び負極として、以下に示すように厚さ方向に空隙率勾配が設けられ、かつ電解液の流通方向に空隙率勾配が設けられた電極を準備した。これらの電極を準備するために、表7中のNo. 1～No. 4のカーボンフェルト電極を用いた。まず、図9Aに示すように4種類の電極を均等に配置した。なお、フロー電池に正極及び負極を装着する際は、電極の厚さが2.5mmになるように圧縮した。また、正極及び負極の、厚さ方向に垂直な面の面積を、150mm×100mmとした。これにより、厚さ方向及び電解液の流通方向に同様の空隙率勾配を有する正極及び負極を作製した。詳細は表8に示すとおりである。

従って、圧縮後のNo. 1～No. 4の電極の空隙率は、カーボンフェルトの密度及びグラファイトの密度(2.26g/cm³)を用いて、それぞれ93.6%、92.0%、87.3%及び84.1%である。図9Aにおいては、電解液入口側でかつ隔膜に近い側にNo. 1の電極(空隙率 ϕ_1)を、電解液入口側でかつNo. 1の電極に隣接する位置にNo. 2の電極(空隙率 ϕ_2)を、電解液流出側でかつ隔膜に近い側にNo. 3の電極(空隙率 ϕ_3)を、電解液流出側でかつNo. 3の電極に隣接する位置にNo. 4の電極(空隙率 ϕ_4)を、それぞれ配置した。また、このような配置をした場合の、

各方向の電極の空隙率の平均変化率の絶対値は、表 9 に示す通りである。

[0188] (b) 電解液の調製

正極電解液及び負極電解液として、実施例 1 - A と同様の水溶液をそれぞれ調製した。

[0189] (c) フロー電池の作製

上記にて作製した正極及び負極を用いたこと以外は実施例 1 - A と同様にしてフロー電池を作製した。

[0190] (d) フロー電池特性の評価

作製したフロー電池について、実施例 1 - A と同様にして特性を評価した。

[0191] <実施例 2 - C>

正極及び負極として、表 7 中の No. 1 ~ No. 6 のカーボンフェルト電極を用いた。6 種類の電極を図 9 B に示すように均等に配置する際、電解液入口側でかつ隔膜に近い側に No. 1 の電極（空隙率 ϕ_1 ）を、電解液入口側でかつ No. 1 の電極に隣接する位置に No. 2 の電極（空隙率 ϕ_2 ）を、電解液流出側でかつ隔膜に近い側に No. 5 の電極（空隙率 ϕ_5 ）を、電解液流出側でかつ No. 5 の電極に隣接する位置に No. 6 の電極（空隙率 ϕ_6 ）を、隔膜に近い側であって No. 1 の電極と No. 5 の電極との間に No. 3 の電極（空隙率 ϕ_3 ）を、No. 3 の電極に隣接し、No. 2 の電極と No. 6 の電極の間に No. 4 の電極（空隙率 ϕ_4 ）を、それぞれ配置した。なお、このような配置をした場合の、各方向の電極空隙率の平均変化率の絶対値は、表 9 に示す通りである。

上記のように電極を配置したこと以外は、実施例 1 - C と同様にして、フロー電池を作製し、特性を評価した。

[0192] <実施例 3 - C>

正極及び負極として、表 7 中の No. 3、No. 4 及び No. 5 のカーボンフェルト電極を用いた。3 種類の電極を、図 9 C に示すように配置する際、電解液入口側でかつ隔膜に近い側に No. 3 の電極（空隙率 ϕ_1 ）を、電解

液流出側でかつ隔膜に近い側にN o. 4の電極（空隙率 ϕ_2 ）を、N o. 3の電極及びN o. 4の電極に隣接し、双極板側にN o. 5の電極（空隙率 ϕ_3 ）を、それぞれ配置した。なお、このような配置をした場合の、各方向の電極空隙率の平均変化率の絶対値は、表9に示す通りである。

上記のように電極を配置したこと以外は、実施例1-Cと同様にして、フロー電池を作製し、特性を評価した。

[0193] <実施例4-C>

正極及び負極として、表1中のN o. 1、N o. 3及びN o. 4のカーボンフェルト電極を用いた。3種類の電極を、図9Dに示すように配置する際、電解液入口側でかつ隔膜に近い側にN o. 3の電極（空隙率 ϕ_1 ）を、電解液流出側でかつ隔膜に近い側にN o. 4の電極（空隙率 ϕ_2 ）を、N o. 3の電極及びN o. 4の電極に隣接し、双極板側にN o. 1の電極（空隙率 ϕ_3 ）を、それぞれ配置した。なお、このような配置をした場合の、各方向の電極空隙率の平均変化率の絶対値は、表9に示す通りである。

上記のように電極を配置したこと以外は、実施例1-Cと同様にして、フロー電池を作製し、特性を評価した。

[0194] <実施例5-C>

正極電解液としては、6.0mol/Lのヨウ化ナトリウム（NaI）及び10.0質量%のポリビニルピロリドン「PVP K30」（和光純薬工業社、数平均分子量は40000）を含有する水溶液を使用した。

上述したように正極電解液の組成を変更したこと以外は、実施例1-Cと同様にして、フロー電池を作製し、特性を評価した。

[0195] <比較例1-C>

実施例1-Cにおいて、用いた電極は1種類（表7中のN o. 4のカーボンフェルト電極）のみとした。正極及び負極に空隙率勾配を設けないこと以外は、実施例1-Cと同様にして、フロー電池を作製し、特性を評価した。

[0196]

[表7]

No.	製品厚さ (mm)	密度 (g/cm ³)	圧縮前空隙率 (%)
1	4.5	0.04	98.2
2	4.5	0.05	97.8
3	4.5	0.08	96.5
4	4.5	0.10	95.6
5	4.5	0.12	94.7
6	4.5	0.15	93.4

[0197] [表8]

用途別	管径 D(φ)	圧力損失 P(%)	管径 D(φ)	圧力損失 P(%)	管径の選択															管径 D(φ)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
					管径1			管径2			管径3			管径4			管径5				管径6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
					管径 D(φ)	圧力損失 P(%)	圧力損失 P(%)	管径 D(φ)	圧力損失 P(%)	圧力損失 P(%)	管径 D(φ)	圧力損失 P(%)	圧力損失 P(%)	管径 D(φ)	圧力損失 P(%)	圧力損失 P(%)	管径 D(φ)	圧力損失 P(%)	圧力損失 P(%)		管径 D(φ)	圧力損失 P(%)	圧力損失 P(%)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
管径例1-C	150×100	2.5	4	1	75	92.6	2	75	93.0	3	75	87.5	4	75	84.1	5	75	80.8	6	75	77.5	7	75	74.2	8	75	71.0	9	75	67.7	10	75	64.5	11	75	61.2	12	75	58.0	13	75	54.8	14	75	51.6	15	75	48.4	16	75	45.2	17	75	42.0	18	75	38.8	19	75	35.6	20	75	32.4	21	75	29.2	22	75	26.0	23	75	22.8	24	75	19.6	25	75	16.4	26	75	13.2	27	75	10.0	28	75	6.8	29	75	3.6	30	75	0.4	31	75	0.2	32	75	0.0	33	75	0.0	34	75	0.0	35	75	0.0	36	75	0.0	37	75	0.0	38	75	0.0	39	75	0.0	40	75	0.0	41	75	0.0	42	75	0.0	43	75	0.0	44	75	0.0	45	75	0.0	46	75	0.0	47	75	0.0	48	75	0.0	49	75	0.0	50	75	0.0	51	75	0.0	52	75	0.0	53	75	0.0	54	75	0.0	55	75	0.0	56	75	0.0	57	75	0.0	58	75	0.0	59	75	0.0	60	75	0.0	61	75	0.0	62	75	0.0	63	75	0.0	64	75	0.0	65	75	0.0	66	75	0.0	67	75	0.0	68	75	0.0	69	75	0.0	70	75	0.0	71	75	0.0	72	75	0.0	73	75	0.0	74	75	0.0	75	75	0.0	76	75	0.0	77	75	0.0	78	75	0.0	79	75	0.0	80	75	0.0	81	75	0.0	82	75	0.0	83	75	0.0	84	75	0.0	85	75	0.0	86	75	0.0	87	75	0.0	88	75	0.0	89	75	0.0	90	75	0.0	91	75	0.0	92	75	0.0	93	75	0.0	94	75	0.0	95	75	0.0	96	75	0.0	97	75	0.0	98	75	0.0	99	75	0.0	100	75	0.0	101	75	0.0	102	75	0.0	103	75	0.0	104	75	0.0	105	75	0.0	106	75	0.0	107	75	0.0	108	75	0.0	109	75	0.0	110	75	0.0	111	75	0.0	112	75	0.0	113	75	0.0	114	75	0.0	115	75	0.0	116	75	0.0	117	75	0.0	118	75	0.0	119	75	0.0	120	75	0.0	121	75	0.0	122	75	0.0	123	75	0.0	124	75	0.0	125	75	0.0	126	75	0.0	127	75	0.0	128	75	0.0	129	75	0.0	130	75	0.0	131	75	0.0	132	75	0.0	133	75	0.0	134	75	0.0	135	75	0.0	136	75	0.0	137	75	0.0	138	75	0.0	139	75	0.0	140	75	0.0	141	75	0.0	142	75	0.0	143	75	0.0	144	75	0.0	145	75	0.0	146	75	0.0	147	75	0.0	148	75	0.0	149	75	0.0	150	75	0.0	151	75	0.0	152	75	0.0	153	75	0.0	154	75	0.0	155	75	0.0	156	75	0.0	157	75	0.0	158	75	0.0	159	75	0.0	160	75	0.0	161	75	0.0	162	75	0.0	163	75	0.0	164	75	0.0	165	75	0.0	166	75	0.0	167	75	0.0	168	75	0.0	169	75	0.0	170	75	0.0	171	75	0.0	172	75	0.0	173	75	0.0	174	75	0.0	175	75	0.0	176	75	0.0	177	75	0.0	178	75	0.0	179	75	0.0	180	75	0.0	181	75	0.0	182	75	0.0	183	75	0.0	184	75	0.0	185	75	0.0	186	75	0.0	187	75	0.0	188	75	0.0	189	75	0.0	190	75	0.0	191	75	0.0	192	75	0.0	193	75	0.0	194	75	0.0	195	75	0.0	196	75	0.0	197	75	0.0	198	75	0.0	199	75	0.0	200	75	0.0	201	75	0.0	202	75	0.0	203	75	0.0	204	75	0.0	205	75	0.0	206	75	0.0	207	75	0.0	208	75	0.0	209	75	0.0	210	75	0.0	211	75	0.0	212	75	0.0	213	75	0.0	214	75	0.0	215	75	0.0	216	75	0.0	217	75	0.0	218	75	0.0	219	75	0.0	220	75	0.0	221	75	0.0	222	75	0.0	223	75	0.0	224	75	0.0	225	75	0.0	226	75	0.0	227	75	0.0	228	75	0.0	229	75	0.0	230	75	0.0	231	75	0.0	232	75	0.0	233	75	0.0	234	75	0.0	235	75	0.0	236	75	0.0	237	75	0.0	238	75	0.0	239	75	0.0	240	75	0.0	241	75	0.0	242	75	0.0	243	75	0.0	244	75	0.0	245	75	0.0	246	75	0.0	247	75	0.0	248	75	0.0	249	75	0.0	250	75	0.0	251	75	0.0	252	75	0.0	253	75	0.0	254	75	0.0	255	75	0.0	256	75	0.0	257	75	0.0	258	75	0.0	259	75	0.0	260	75	0.0	261	75	0.0	262	75	0.0	263	75	0.0	264	75	0.0	265	75	0.0	266	75	0.0	267	75	0.0	268	75	0.0	269	75	0.0	270	75	0.0	271	75	0.0	272	75	0.0	273	75	0.0	274	75	0.0	275	75	0.0	276	75	0.0	277	75	0.0	278	75	0.0	279	75	0.0	280	75	0.0	281	75	0.0	282	75	0.0	283	75	0.0	284	75	0.0	285	75	0.0	286	75	0.0	287	75	0.0	288	75	0.0	289	75	0.0	290	75	0.0	291	75	0.0	292	75	0.0	293	75	0.0	294	75	0.0	295	75	0.0	296	75	0.0	297	75	0.0	298	75	0.0	299	75	0.0	300	75	0.0	301	75	0.0	302	75	0.0	303	75	0.0	304	75	0.0	305	75	0.0	306	75	0.0	307	75	0.0	308	75	0.0	309	75	0.0	310	75	0.0	311	75	0.0	312	75	0.0	313	75	0.0	314	75	0.0	315	75	0.0	316	75	0.0	317	75	0.0	318	75	0.0	319	75	0.0	320	75	0.0	321	75	0.0	322	75	0.0	323	75	0.0	324	75	0.0	325	75	0.0	326	75	0.0	327	75	0.0	328	75	0.0	329	75	0.0	330	75	0.0	331	75	0.0	332	75	0.0	333	75	0.0	334	75	0.0	335	75	0.0	336	75	0.0	337	75	0.0	338	75	0.0	339	75	0.0	340	75	0.0	341	75	0.0	342	75	0.0	343	75	0.0	344	75	0.0	345	75	0.0	346	75	0.0	347	75	0.0	348	75	0.0	349	75	0.0	350	75	0.0	351	75	0.0	352	75	0.0	353	75	0.0	354	75	0.0	355	75	0.0	356	75	0.0	357	75	0.0	358	75	0.0	359	75	0.0	360	75	0.0	361	75	0.0	362	75	0.0	363	75	0.0	364	75	0.0	365	75	0.0	366	75	0.0	367	75	0.0	368	75	0.0	369	75	0.0	370	75	0.0	371	75	0.0	372	75	0.0	373	75	0.0	374	75	0.0	375	75	0.0	376	75	0.0	377	75	0.0	378	75	0.0	379	75	0.0	380	75	0.0	381	75	0.0	382	75	0.0	383	75	0.0	384	75	0.0	385	75	0.0	386	75	0.0	387	75	0.0	388	75	0.0	389	75	0.0	390	75	0.0	391	75	0.0	392	75	0.0	393	75	0.0	394	75	0.0	395	75	0.0	396	75	0.0	397	75	0.0	398	75	0.0	399	75	0.0	400	75	0.0	401	75	0.0	402	75	0.0	403	75	0.0	404	75	0.0	405	75	0.0	406	75	0.0	407	75	0.0	408	75	0.0	409	75	0.0	410	75	0.0	411	75	0.0	412	75	0.0	413	75	0.0	414	75	0.0	415	75	0.0	416	75	0.0	417	75	0.0	418	75	0.0	419	75	0.0	420	75	0.0	421	75	0.0	422	75	0.0	423	75	0.0	424	75	0.0	425	75	0.0	426	75	0.0	427	75	0.0	428	75	0.0	429	75	0.0	430	75	0.0	431	75	0.0	432	75	0.0	433	75	0.0	434	75	0.0	435	75	0.0	436	75	0.0	437	75	0.0	438	75	0.0	439	75	0.0	440	75	0.0	441	75	0.0	442	75	0.0	443	75	0.0	444	75	0.0	445	75	0.0	446	75	0.0	447	75	0.0	448	75	0.0	449	75	0.0	450	75	0.0	451	75	0.0	452	75	0.0	453	75	0.0	454	75	0.0	455	75	0.0	456	75	0.0	457	75	0.0	458	75	0.0	459	75	0.0	460	75	0.0	461	75	0.0	462	75	0.0	463	75	0.0	464	75	0.0	465	75	0.0	466	75	0.0	467	75	0.0	468	75	0.0	469	75	0.0	470	75	0.0	471	75	0.0	472	75	0.0	473	75	0.0	474	75	0.0	475	75	0.0	476	75	0.0	477	75	0.0	478	75	0.0	479	75	0.0	480	75	0.0	481	75	0.0	482	75	0.0	483	75	0.0	484	75	0.0	485	75	0.0	486	75	0.0	487	75	0.0	488	75	0.0	489	75	0.0	490	75	0.0	491	75	0.0	492	75	0.0	493	75	0.0	494	75	0.0	495	75	0.0	496	75	0.0	497	75	0.0	498	75	0.0	499	75	0.0	500	75	0.0	501	75	0.0	502	75	0.0	503	75	0.0	504	75	0.0	505	75	0.0	506	75	0.0	507	75	0.0	508	75	0.0	509	75	0.0	510	75	0.0	511	75	0.0	512	75	0.0	513	75	0.0	514	75	0.0	515	75	0.0	516	75	0.0	517	75	0.0	518	75	0.0	519	75	0.0	520	75	0.0	521	75	0.0	522	75	0.0	523	75</

[0198]

[表9]

	空隙率の平均変化率の絶対値		
	算出方向		算出結果
実施例 1-C、5-C	電解液流通方向	ϕ_1, ϕ_3	0.63 %/cm
	電解液流通方向	ϕ_2, ϕ_4	0.79 %/cm
	電極厚さ方向	ϕ_1, ϕ_2	0.94 %/mm
	電極厚さ方向	ϕ_3, ϕ_4	1.87 %/mm
実施例 2-C	電解液流通方向	ϕ_1, ϕ_3, ϕ_5	1.13 %/cm
	電解液流通方向	ϕ_2, ϕ_4, ϕ_6	1.41 %/cm
	電極厚さ方向	ϕ_1, ϕ_2	0.94 %/mm
	電極厚さ方向	ϕ_3, ϕ_4	1.87 %/mm
	電極厚さ方向	ϕ_5, ϕ_6	2.81 %/mm
実施例 3-C	電解液流通方向	ϕ_1, ϕ_2	1.02 %/cm
	電極厚さ方向	ϕ_1, ϕ_3	7.50 %/mm
	電極厚さ方向	ϕ_2, ϕ_3	1.87 %/mm
実施例 4-C	電解液流通方向	ϕ_1, ϕ_2	1.02 %/cm
	電極厚さ方向	ϕ_1, ϕ_3	3.75 %/mm
	電極厚さ方向	ϕ_2, ϕ_3	5.62 %/mm
比較例 1-C	—	—	— (空隙率の傾斜なし)

[0199] 表 10 に、作製した各フロー電池における、充放電前後の圧力損失の測定結果と、放電容量を示す。実施例及び比較例で示すように、電解液が流入する側における電極の空隙率が流出する側よりも高く、かつ電極の厚さ方向に空隙率勾配を設けた構造を用いることで、放電容量を高めることができることを確認した。

圧力損失に着目すると、実施例で作製したフロー電池においても、特に負極側で、充電後の圧力損失は多少増加しているものの、比較例よりもその増加幅は抑制されている。これは、反応活性が高い電解液流入側において、亜鉛の析出に伴う空隙部の減少を考慮し、予め空隙率を増大させておくことに

より、充電中に亜鉛が析出した場合でも、析出割合が電解液の流通方向及び電極の厚さ方向に均一性高く分布できたためと考えられる。

また、実施例5-Cでは、正極電解液にヨウ素分子又はヨウ化物イオンと錯体を形成可能な化合物としてポリビニルピロリドンを添加しており、正極電解液の粘度が増加したために、実施例1-C～実施例4-Cよりも充電前の圧力損失及び充電後の圧力損失が大きい。このような場合においても、比較例1-Cよりも充電前の圧力損失及び充電後の圧力損失が小さく、実施例5-Cにおいても、電極が上述した構造を有することで、充電中の圧力損失の増大を抑えることができ、放電容量をより高く保持できることが分かった。

[0200] [表10]

	フロー電池運転条件		フロー電池の特性				
			充電前圧力損失		充電後圧力損失		放電容量 (Ah)
	電流密度 (mA/cm ²)	電解液流量 (L/min)	正極側 (kPa)	負極側 (kPa)	正極側 (kPa)	負極側 (kPa)	
実施例1-C	50	0.20	26.5	25.8	26.9	27.3	12.22
実施例2-C	50	0.20	24.0	24.4	23.8	26.2	14.55
実施例3-C	50	0.20	23.6	26.0	23.5	27.0	15.89
実施例4-C	50	0.20	27.9	26.4	28.5	36.7	13.67
実施例5-C	50	0.20	38.9	25.4	40.4	28.0	16.09
比較例1-C	50	0.20	55.0	57.3	55.7	101.7	4.03

[0201] 本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

符号の説明

[0202] 1…電極、1 a…正極、1 b…負極、2…隔膜、3…シール材、4…分液板、5…双極板、6…双極板フレーム、7…極室、8 a…正極電解液極室入口、8 b…正極電解液極室出口、8 c…負極電解液極室入口、8 d…負極電解液極室出口、9…集電板、10 a…正極電解液、10 b…負極電解液、11 a…正極電解液貯留部、11 b…負極電解液貯留部、12…送液ポンプ、

1 3 …配管（循環経路）、1 4 …電源、1 5 …外部負荷

請求の範囲

[請求項1]

正極と、負極と、活物質を含有する電解液と、を備え、

以下の（１）～（３）のいずれか１つを満たす二次電池。

（１）前記正極及び前記負極における前記正極と前記負極とが対向する側とは反対側にそれぞれ設けられた一対の双極板を更に備え、前記正極及び前記負極の少なくとも一方は、厚さ方向に空隙率の異なる領域を少なくとも二つ以上有する電極であり、前記正極と前記負極とが対向する側の前記電極の空隙率は、前記正極と前記負極とが対向する側とは反対の前記双極板側の前記電極の空隙率よりも高い。

（２）前記電解液を前記正極及び前記負極にそれぞれ供給する貯留部を更に備え、前記正極及び前記負極の少なくとも一方は、前記電解液の流通方向に空隙率の異なる領域を少なくとも二つ以上有する電極であり、前記電解液が流入する側の前記電極の空隙率は、前記電解液が流出する側の前記電極の空隙率よりも高い。

（３）前記正極及び前記負極における前記正極と前記負極とが対向する側とは反対側にそれぞれ設けられた一対の双極板と、前記電解液を前記正極及び前記負極にそれぞれ供給する貯留部と、を更に備え、前記正極及び前記負極の少なくとも一方は、前記電解液の流通方向に空隙率の異なる領域を少なくとも二つ以上有する電極であり、前記電解液が流入する側の前記電極の空隙率は、前記電解液が流出する側の前記電極の空隙率よりも高く、かつ前記電解液の流通方向に空隙率の異なる領域を少なくとも二つ以上有する前記電極は、厚さ方向に空隙率の異なる領域を少なくとも二つ以上有する。

[請求項2]

前記電極は、炭素繊維を含有する、請求項１に記載の二次電池。

[請求項3]

前記（１）を満たす場合に前記双極板側から前記正極と前記負極とが対向する側に向かって前記電極の空隙率が高くなり、

前記（３）を満たす場合に、前記双極板側から前記正極と前記負極とが対向する側に向かって前記電極の空隙率が高くなるか、又は、前

記正極と前記負極とが対向する側から前記双極板側に向かって前記電極の空隙率が高くなり、

前記（２）又は前記（３）を満たす場合に前記電解液が流出する側から前記電解液が流入する側に向かって前記電極の空隙率が高くなる、請求項１又は請求項２に記載の二次電池。

[請求項４]

前記（１）を満たす場合に、前記電極の前記正極と前記負極とが対向する側の端側の少なくとも一部から前記厚さ方向に向かって、長さ５．０％侵入した位置での前記電極の空隙率と、長さ９５．０％侵入した位置での前記電極の空隙率との差が１．０％～５０．０％であり、

前記（３）を満たす場合に、前記電極の前記正極と前記負極とが対向する側の端側の少なくとも一部から前記厚さ方向に向かって、長さ５．０％侵入した位置での前記電極の空隙率と、長さ９５．０％侵入した位置での前記電極の空隙率との差の絶対値が１．０％～５０．０％であり、

前記（２）又は前記（３）を満たす場合に、前記電極の前記電解液が流入する側の端側の少なくとも一部から前記流通方向に向かって、長さ５．０％侵入した位置での前記電極の空隙率と、長さ９５．０％侵入した位置での前記電極の空隙率との差が１．０％～５０．０％である、請求項１～請求項３のいずれか１項に記載の二次電池。

[請求項５]

前記（１）又は前記（３）を満たす場合に、前記電極の前記正極と前記負極とが対向する側の端側の少なくとも一部から前記厚さ方向における前記電極の空隙率の分布をプロットしたグラフにおいて、最小二乗法にて近似した直線の傾きから求めた前記電極の空隙率の平均変化率の絶対値が、０．５％／mm～８．０％／mmであり、

前記（２）又は前記（３）を満たす場合に、前記電極の前記電解液が流入する側の端側の少なくとも一部から前記流通方向における前記電極の空隙率の分布をプロットしたグラフにおいて、最小二乗法にて

近似した直線の傾きから求めた前記電極の空隙率の平均変化率の絶対値が、 $0.1\%/cm \sim 3.0\%/cm$ である、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の二次電池。

[請求項6] 前記電極は、充電反応又は放電反応にて前記活物質の析出を伴う請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の二次電池。

[請求項7] 析出物が金属を含有する、請求項6に記載の二次電池。

[請求項8] 前記電極の空隙率は、重量測定により求める請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の二次電池。

[請求項9] 前記電解液が、前記活物質としてヨウ素イオン及びヨウ素分子の少なくとも一方を含有する、請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の二次電池。

[請求項10] 前記電解液が、前記活物質として亜鉛イオン及び亜鉛の少なくとも一方を含有する、請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の二次電池。

[請求項11] 前記(1)を満たす場合に前記電解液を前記正極及び前記負極にそれぞれ供給する貯留部を更に備える、請求項1～請求項10のいずれか1項に記載の二次電池。

[請求項12] 前記電解液として、正極活物質を含有する正極電解液と、負極活物質を含有する負極電解液とを備える、請求項11に記載の二次電池。

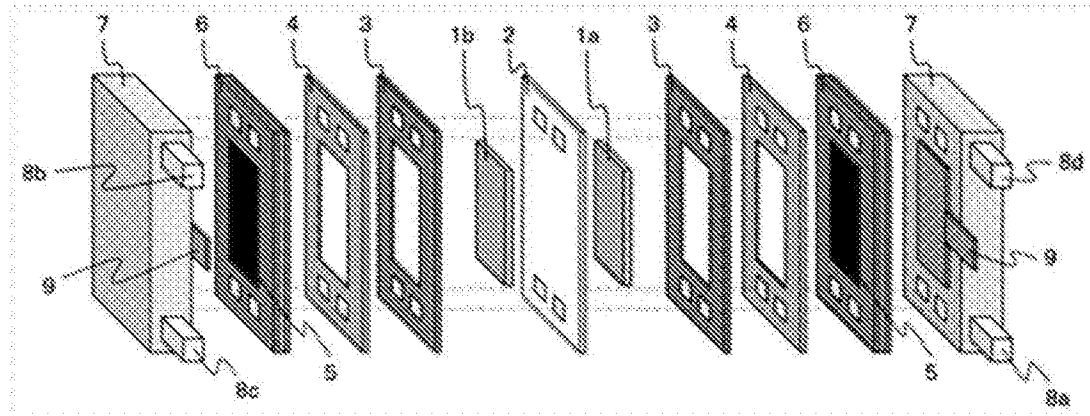
[請求項13] 前記正極活物質としてヨウ素イオン及びヨウ素分子の少なくとも一方を含有し、かつ前記負極活物質として亜鉛イオン及び亜鉛の少なくとも一方を含有する、請求項12に記載の二次電池。

[請求項14] 前記貯留部は、前記正極電解液を貯留する正極電解液貯留部及び前記負極電解液を貯留する負極電解液貯留部であり、

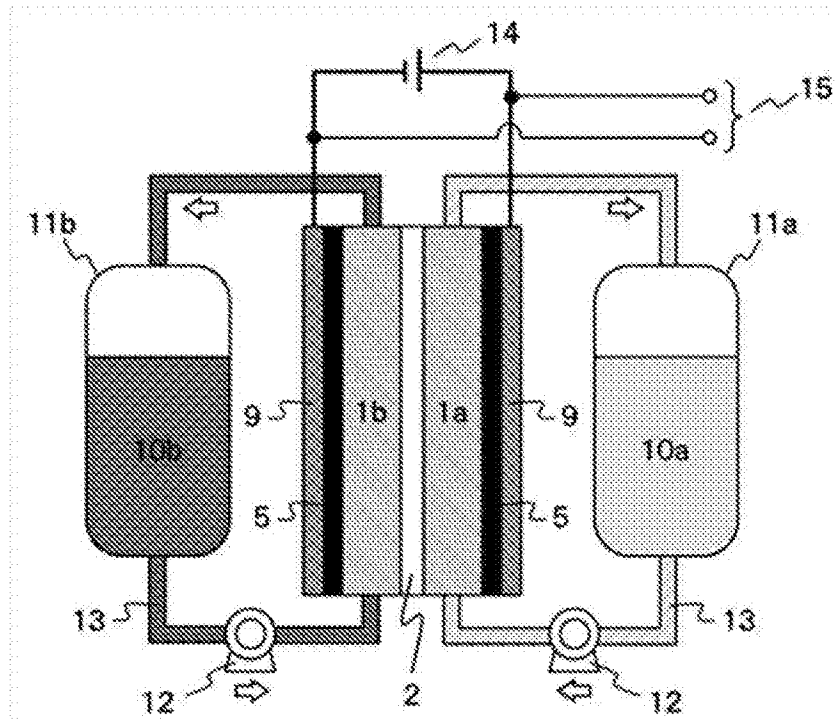
前記正極と前記正極電解液貯留部との間で前記正極電解液を循環させ、前記負極と前記負極電解液貯留部との間で前記負極電解液を循環させる送液部を更に備えるフロー電池である、請求項12又は請求項13に記載の二次電池。

- [請求項15] 請求項 1 ～請求項 1 4 のいずれか 1 項に記載の二次電池と、
前記二次電池の充放電を制御する制御部と、
を備える二次電池システム。
- [請求項16] 発電装置と、
請求項 1 5 の二次電池システムと、を備える発電システム。
- [請求項17] 前記発電装置は、再生可能エネルギーを用いて発電する、請求項 1
6 に記載の発電システム。

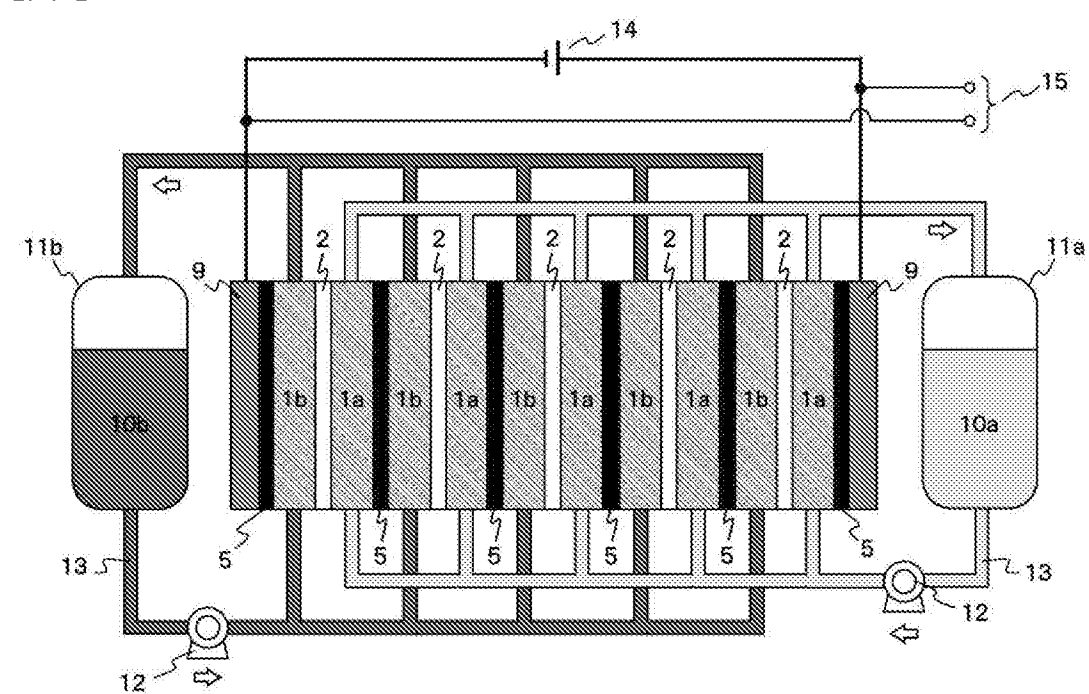
[図1]



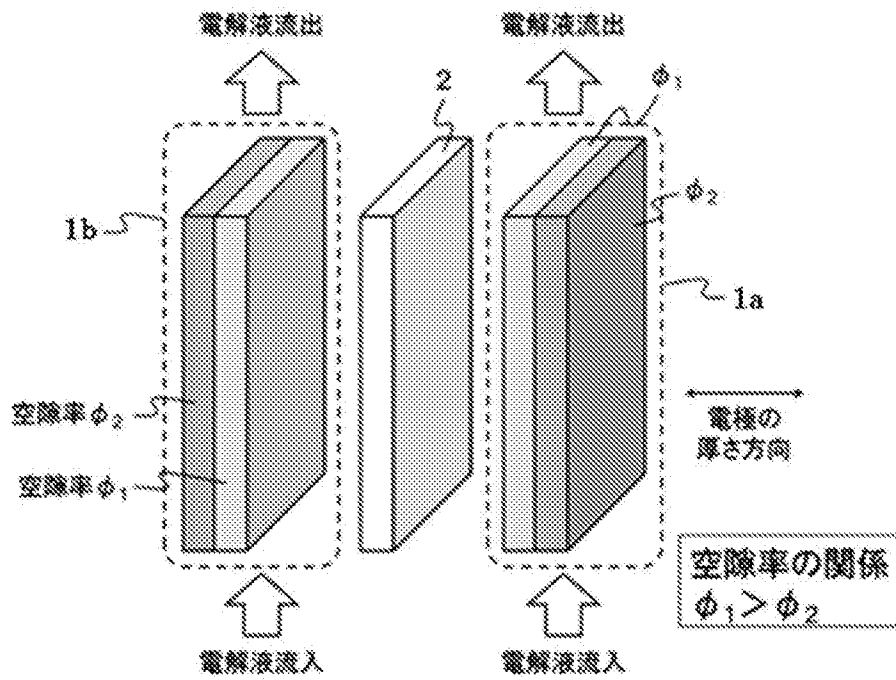
[図2]



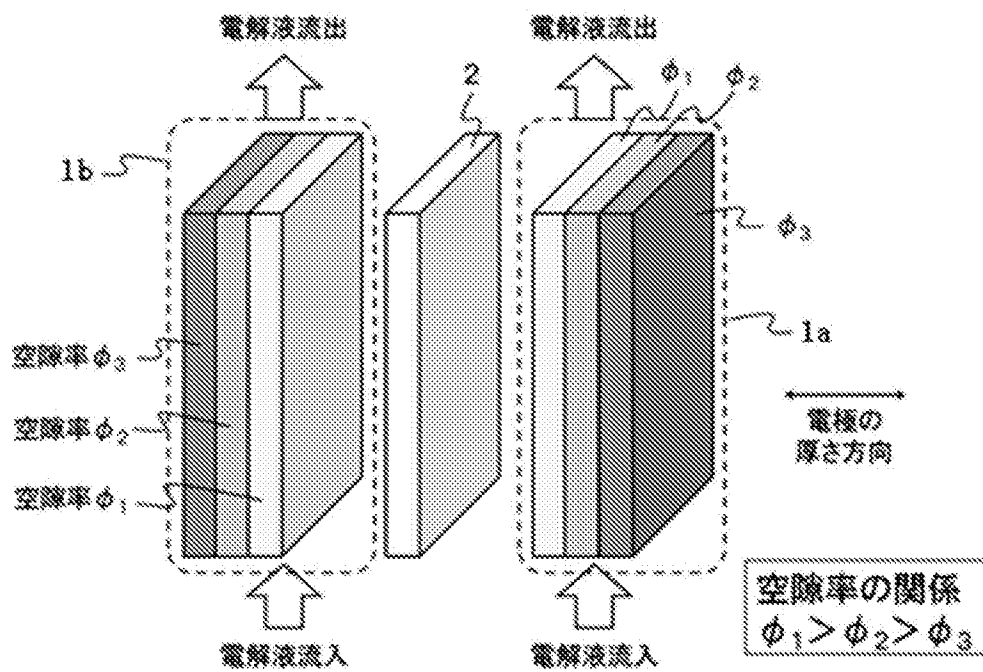
[図3]



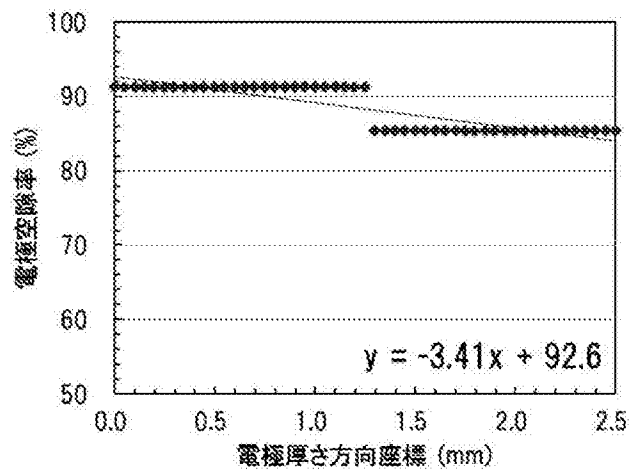
[図4A]



[図4B]

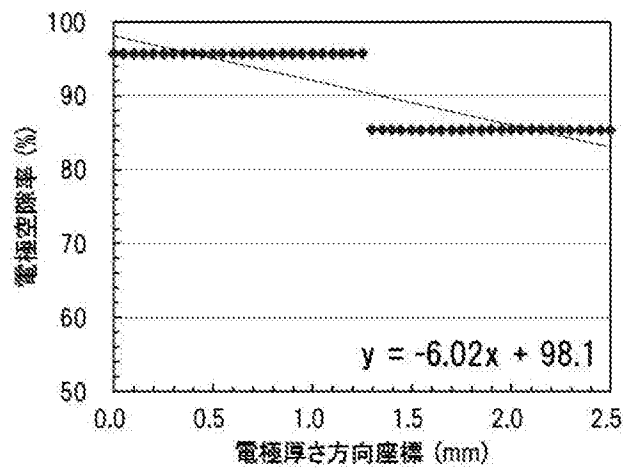


[図5A]



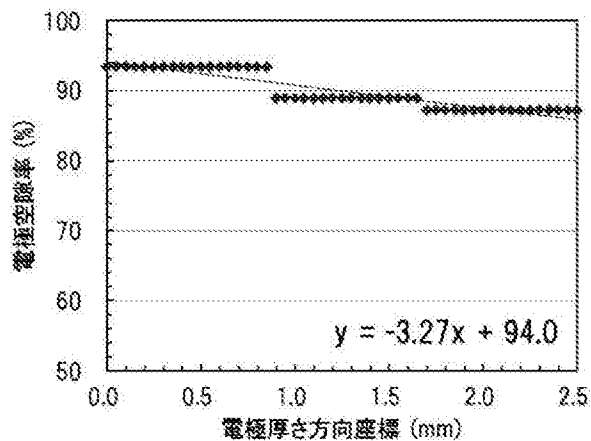
電極の厚さ方向の
空隙率の平均変化率の絶対値は
3.41%/mm

[図5B]



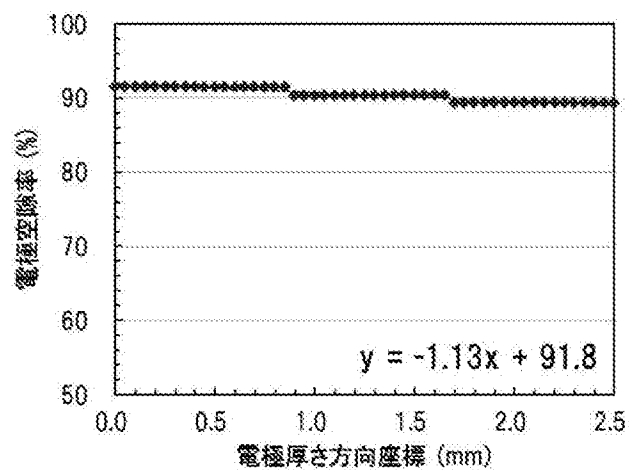
電極の厚さ方向の
空隙率の平均変化率の絶対値は
6.02%/mm

[図5C]



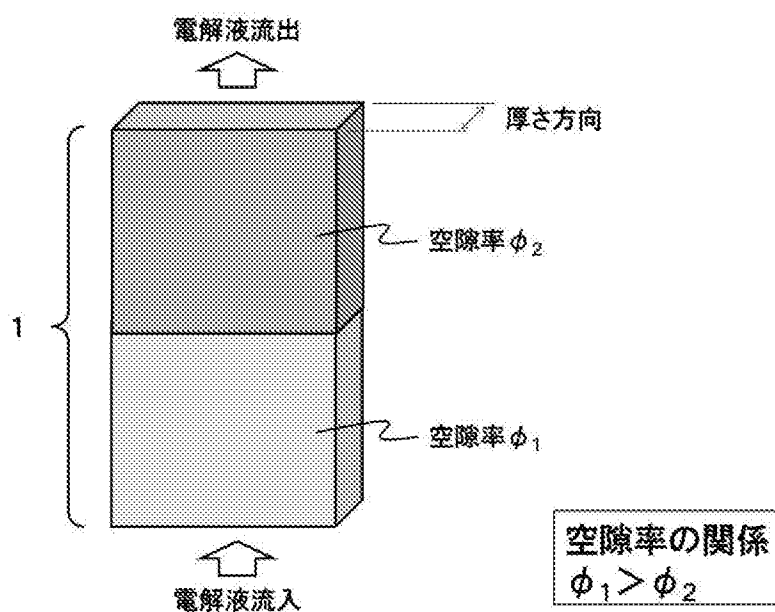
電極の厚さ方向の
空隙率の平均変化率の絶対値は
3.27%/mm

[図5D]

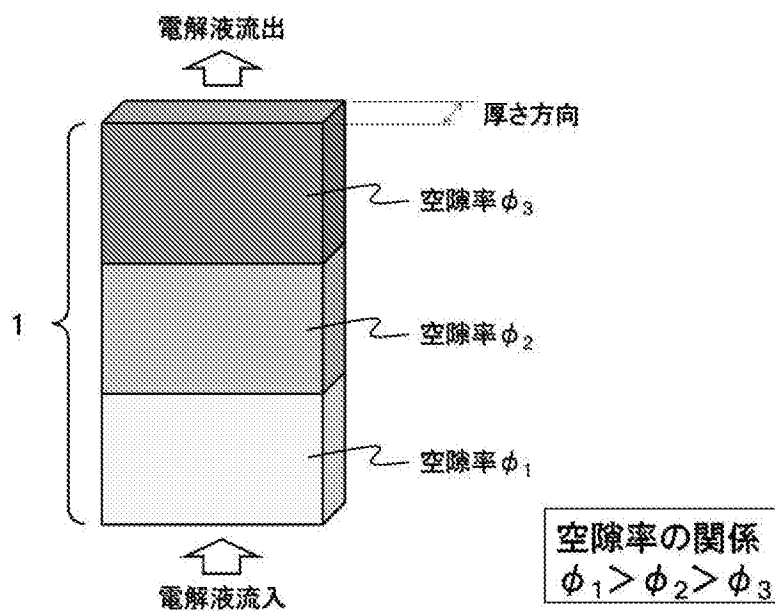


電極の厚さ方向の
空隙率の平均変化率の絶対値は
1.13%/mm

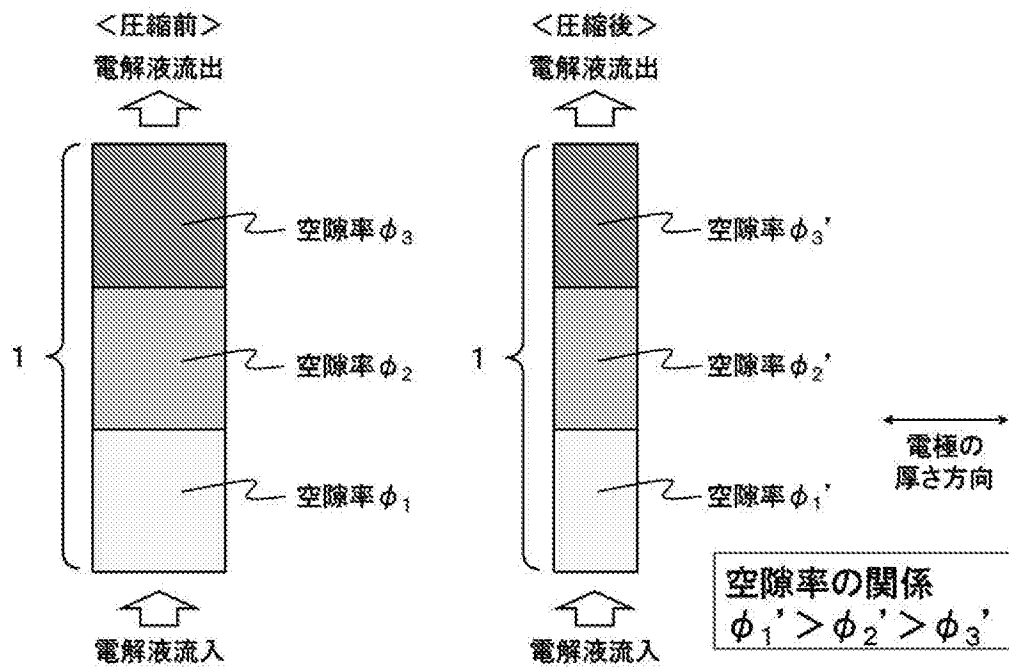
[図6A]



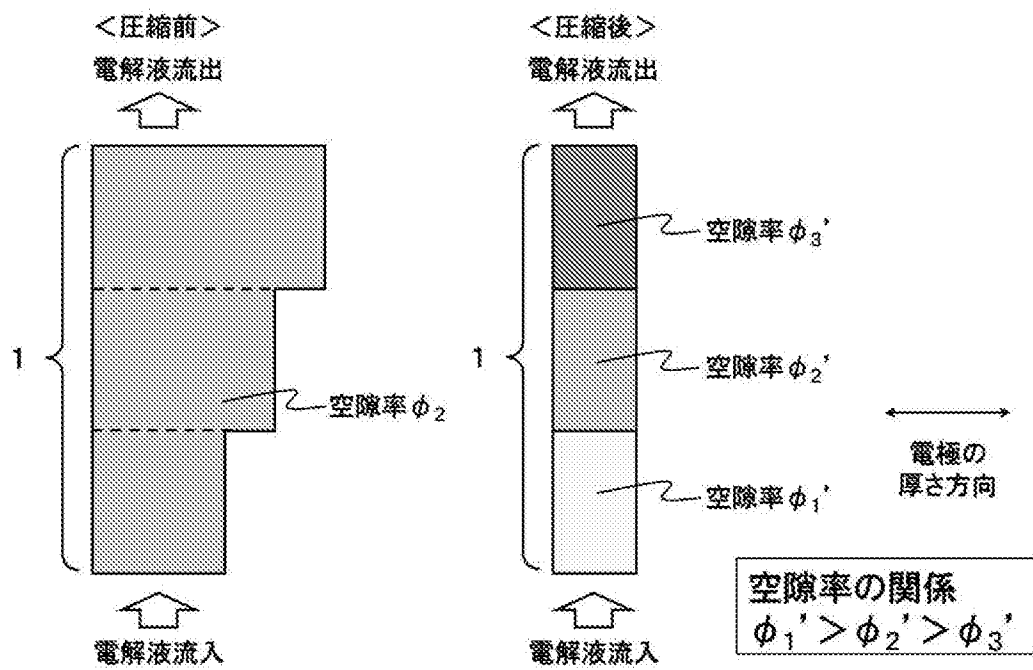
[図6B]



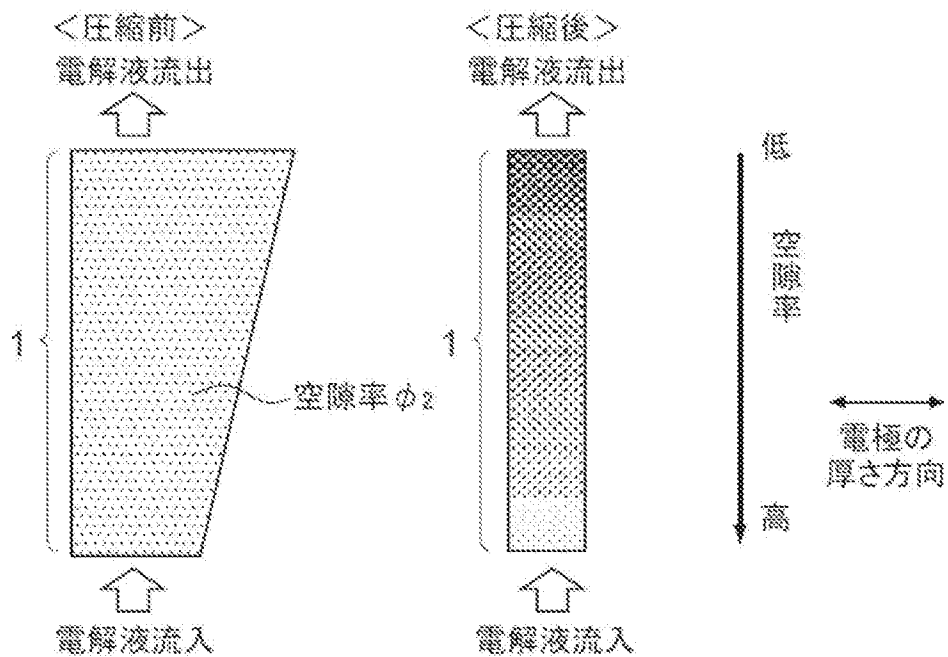
[図7A]



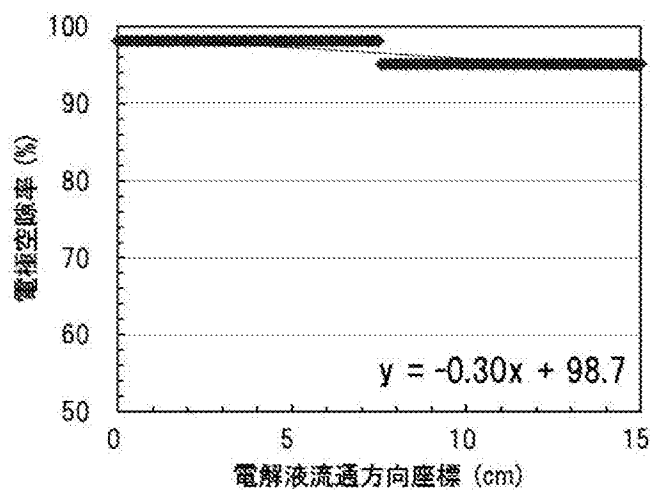
[図7B]



[図7C]

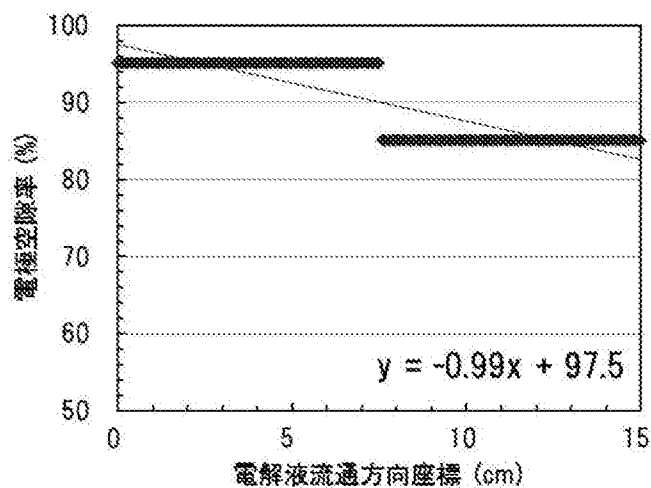


[図8A]



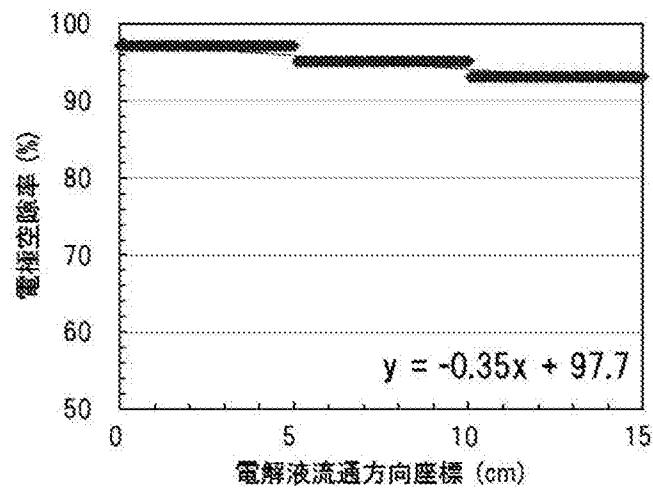
電解液流通方向の
空隙率の平均変化率の絶対値は
 $0.30\%/cm$

[図8B]



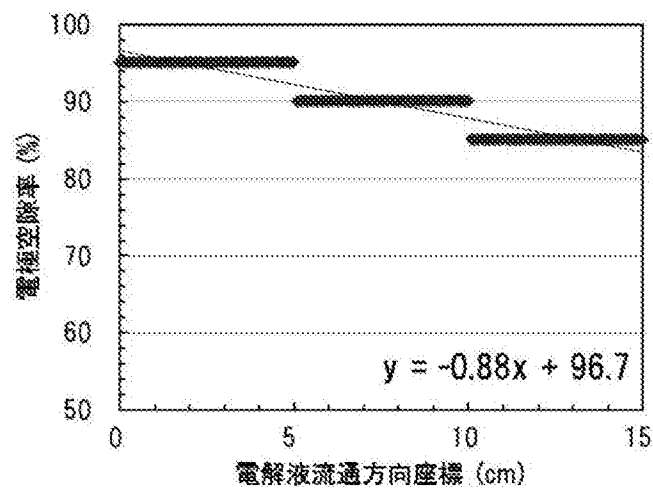
電解液流通方向の
空隙率の平均変化率の絶対値は
 $0.99\%/cm$

[図8C]



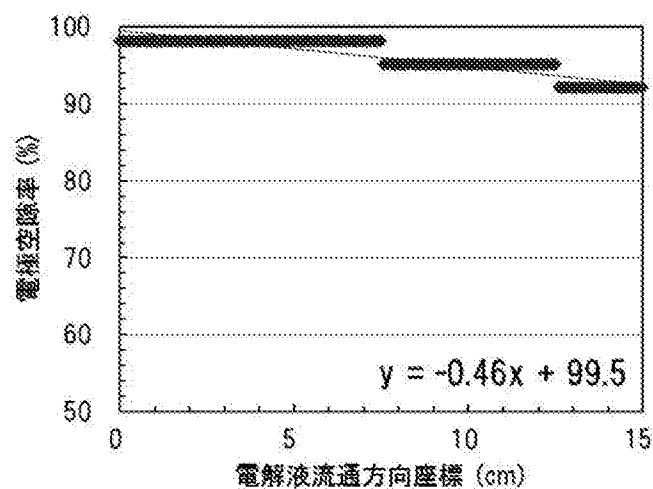
電解液流通方向の
空隙率の平均変化率の絶対値は
0.35%/cm

[図8D]



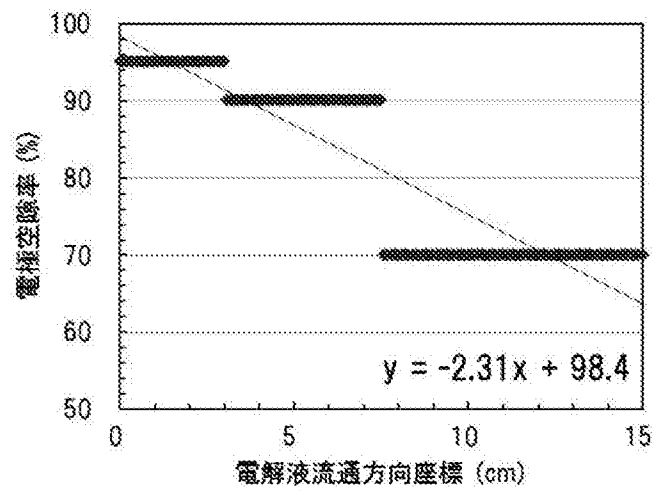
電解液流通方向の
空隙率の平均変化率の絶対値は
0.88%/cm

[図8E]



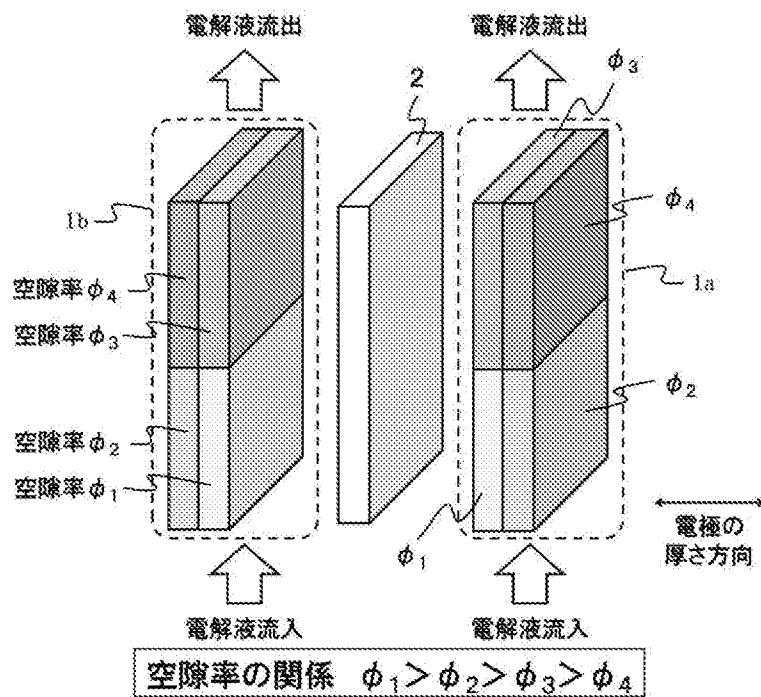
電解液流通方向の
空隙率の平均変化率の絶対値は
0.46%/cm

[図8F]

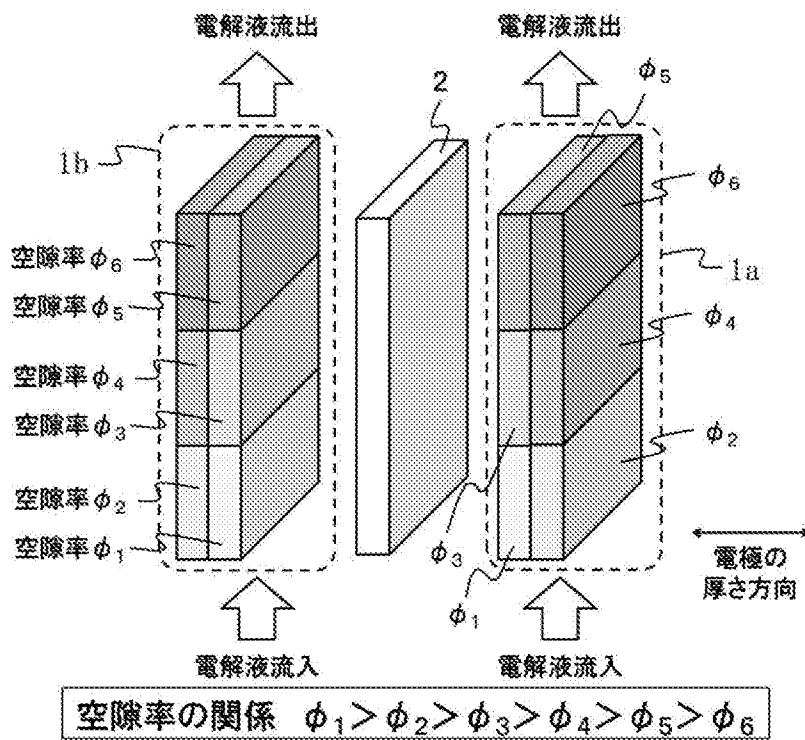


電解液流通方向の
空隙率の平均変化率の絶対値は
2.31%/cm

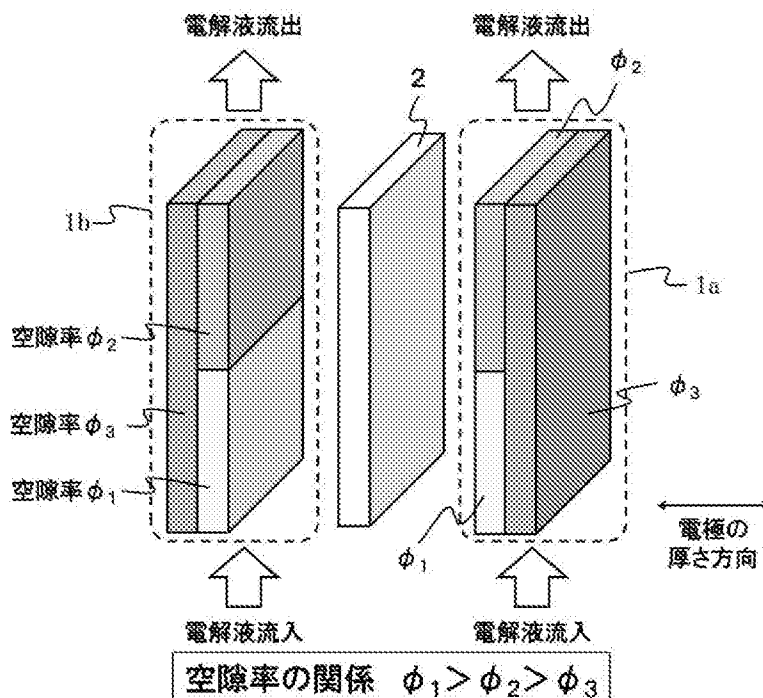
[図9A]



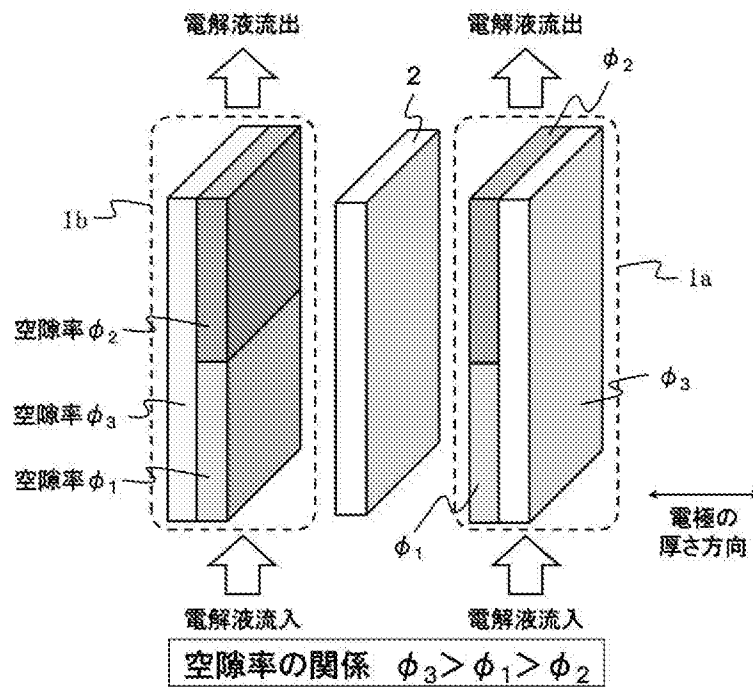
[図9B]



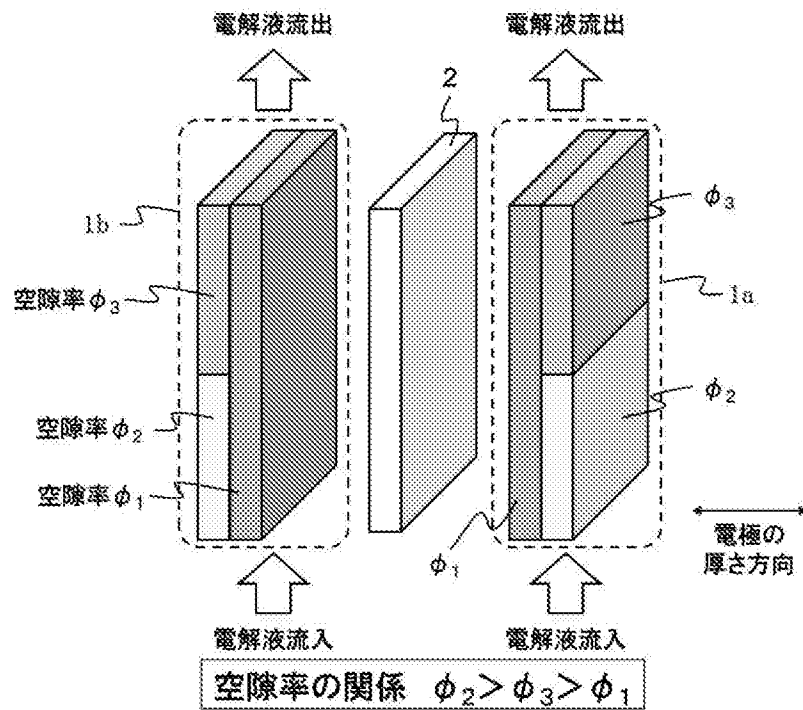
[図9C]



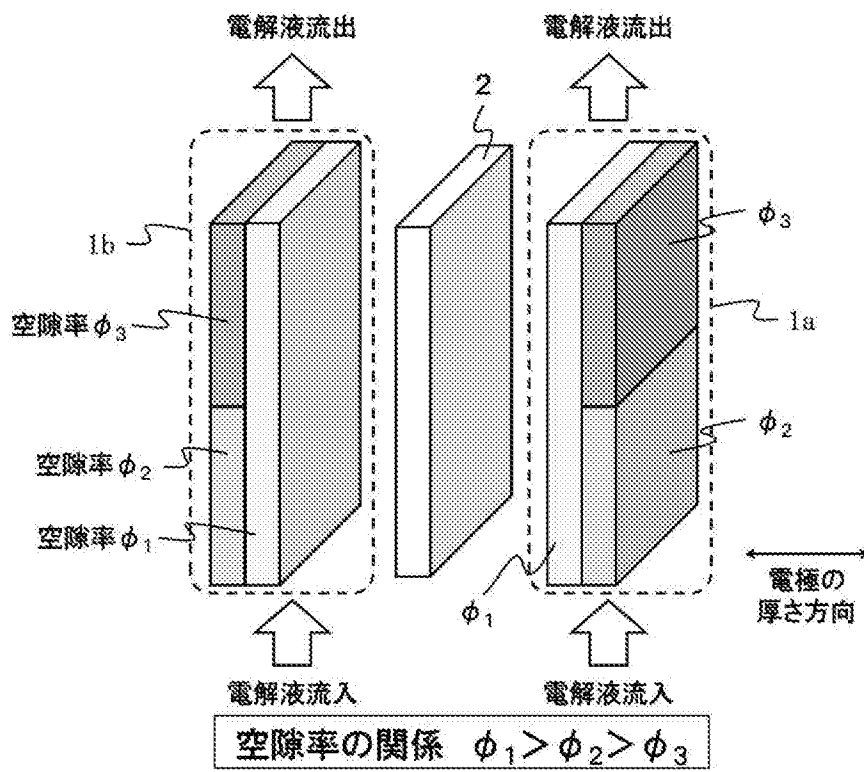
[図9D]



[図9E]



[図9F]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/016629

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/18(2006.01)i, H01M4/96(2006.01)i, H01M8/02(2016.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M8/18, H01M4/96, H01M8/02

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.
X	JP 2015-122230 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.),	1-3, 8, 11-12, 14-17
Y	02 July 2015 (02.07.2015),	9
A	claim 1; paragraphs [0014], [0015], [0055], [0061], [0074], [0076]; table 1; fig. 7 (Family: none)	4-7, 10, 13
X	JP 2015-122229 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.),	1-3, 8, 11-12, 14-17
Y	02 July 2015 (02.07.2015),	9
A	claims 3, 5; paragraphs [0019] to [0021], [0040], [0060]; fig. 1 (Family: none)	4-7, 10, 13



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
27 June 2017 (27.06.17)

Date of mailing of the international search report
11 July 2017 (11.07.17)

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/JP2017/016629

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 9-92321 A (Kashima Kita Electric Power Corp.), 04 April 1997 (04.04.1997), claims 1, 6; paragraphs [0010], [0022], [0028], [0038] (Family: none)	1-3, 8, 11-12, 14-17 9 4-7, 10, 13
X Y A	JP 2001-167771 A (Toyobo Co., Ltd.), 22 June 2001 (22.06.2001), claims 1 to 4; paragraphs [0006], [0017] to [0021], [0033], [0039], [0052], [0060]; table 1 (Family: none)	1-3, 8, 11-12, 14-17 9 4-7, 10, 13
Y	JP 4-19966 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 23 January 1992 (23.01.1992), claim 1; page 2, lower right column, line 7 to page 3, lower left column, line 7; fig. 1 (Family: none)	9
A	JP 2015-198059 A (Hitachi, Ltd.), 09 November 2015 (09.11.2015), claims 1 to 5; paragraphs [0015], [0021], [0022]; fig. 1, 2 (Family: none)	6-7, 9-10, 13
A	JP 2016-213034 A (Hitachi, Ltd.), 15 December 2016 (15.12.2016), claims 1, 3; paragraphs [0022], [0037] to [0042]; fig. 1 (Family: none)	6-7, 9-10, 13
A	JP 60-207258 A (Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd.), 18 October 1985 (18.10.1985), claims; page 2, lower left column, line 16 to page 3, upper right column, line 10; tables 1, 2; fig. 1 (Family: none)	6-7, 9-10, 13
A	JP 2010-21114 A (Panasonic Corp.), 28 January 2010 (28.01.2010), claims 1, 7; paragraphs [0014], [0017], [0025], [0026]; fig. 1 to 3 & US 2010/0009229 A1 claims 1, 7; paragraphs [0023], [0031], [0041], [0042]; fig. 1 to 3	1-17
A	JP 2002-110191 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 12 April 2002 (12.04.2002), claim 1; paragraphs [0015], [0035]; fig. 2 (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M8/18(2006.01)i, H01M4/96(2006.01)i, H01M8/02(2016.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M8/18, H01M4/96, H01M8/02

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
X Y A	JP 2015-122230 A（住友電気工業株式会社）2015.07.02, 請求項1, [0014], [0015], [0055], [0061], [0074], [0076], 表1, 図7（ファミリーなし）	1-3, 8, 11-12, 14-17 9 4-7, 10, 13
X Y A	JP 2015-122229 A（住友電気工業株式会社）2015.07.02, 請求項3, 5, [0019]~[0021], [0040], [0060], 図1 （ファミリーなし）	1-3, 8, 11-12, 14-17 9 4-7, 10, 13

☒ 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

27.06.2017

国際調査報告の発送日

11.07.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/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）

守安 太郎

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

9347

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
X Y A	JP 9-92321 A (鹿島北共同発電株式会社) 1997. 04. 04, 請求項 1, 6, [0010], [0022], [0028], [0038] (ファミリーなし)	1-3, 8, 11-12, 14-17 9 4-7, 10, 13
X Y A	JP 2001-167771 A (東洋紡績株式会社) 2001. 06. 22, 請求項 1~4, [0006], [0017]~[0021], [0033], [0039], [0052], [0060], 表 1 (ファミリーなし)	1-3, 8, 11-12, 14-17 9 4-7, 10, 13
Y	JP 4-19966 A (工業技術院長) 1992. 01. 23, 請求項 1, 第 2 頁右下欄第 7 行~第 3 頁左下欄第 7 行, 第 1 図 (ファミリーなし)	9
A	JP 2015-198059 A (株式会社日立製作所) 2015. 11. 09, 請求項 1~5, [0015], [0021], [0022], 図 1, 図 2 (ファミリーなし)	6-7, 9-10, 13
A	JP 2016-213034 A (株式会社日立製作所) 2016. 12. 15, 請求項 1, 3, [0022], [0037]~[0042], 図 1 (ファミリーなし)	6-7, 9-10, 13
A	JP 60-207258 A (三井造船株式会社) 1985. 10. 18, 特許請求の範囲, 第 2 頁左下欄第 16 行~第 3 頁右上欄第 10 行, 第 1 表, 第 2 表, 第 1 図 (ファミリーなし)	6-7, 9-10, 13
A	JP 2010-21114 A (パナソニック株式会社) 2010. 01. 28, 請求項 1, 7, [0014], [0017], [0025], [0026], 図 1~図 3 & US 2010/0009229 A1, Claims 1, 7, [0023], [0031], [0041], [0042], FIGS. 1 to 3	1-17
A	JP 2002-110191 A (株式会社豊田中央研究所) 2002. 04. 12, 請求項 1, [0015], [0035], 図 2 (ファミリーなし)	1-17