

(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
2016 年 10 月 6 日(06.10.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/158295 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 8/20 (2006.01) H01M 4/58 (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/36 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/057602
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 10 日(10.03.2016)
- (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 2015-069924 2015 年 3 月 30 日(30.03.2015) JP
- (71) 出願人: 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 4 6 8 番地 Miyagi (JP). 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 1 5 番 1 号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 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). アナン

ト バブ マラハッタ (ANANT BABU, Marahatta); 〒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). 吉田茂樹 (YOSHIDA, Shigeki); 〒4678561 愛知県名古屋市瑞穂区苗代町 1 5 番 1 号 ブラザー工業株式会社内 Aichi (JP). 丹野 則彦 (TANNO, Norihiko); 〒4678561 愛知県名古屋市瑞穂区苗代町 1 5 番 1 号 ブラザー工業株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 川北 喜十郎, 外 (KAWAKITA, Kijuro et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿一丁目 5 番 4 号 YKB マイクガーデン Tokyo (JP).

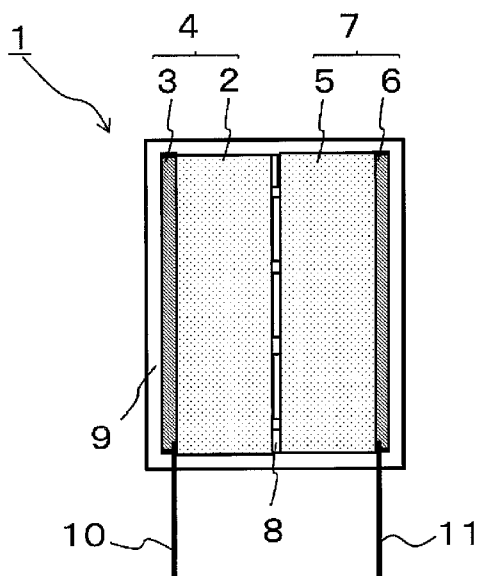
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, 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.

[続葉有]

(54) Title: VANADIUM REDOX CELL

(54) 発明の名称: バナジウムレドックス電池

[図1]



(57) Abstract: Provided is a vanadium redox cell, comprising: a positive electrode containing a positive electrode active substance which contains vanadium ions whose oxidation number fluctuates between pentavalent and tetravalent due to an oxidation reduction reaction, or which contains cations that contain vanadium whose oxidation number fluctuates between pentavalent and tetravalent due to an oxidation reduction reaction; a negative electrode containing a negative electrode active substance which contains vanadium ions whose oxidation number fluctuates between divalent and trivalent due to an oxidation reduction reaction, or which contains cations that include vanadium whose oxidation number fluctuates between divalent and trivalent due to an oxidation reduction reaction; a diaphragm that partitions the cell into a zone having the positive electrode and a zone having the negative electrode, and that is permeable by hydrogen ions; and electrolyte solutions which are respectively contained in the zone having the positive electrode and the zone having the negative electrode. A surfactant is contained in the electrolyte solution contained in the zone having the positive electrode and/or the electrolyte solution contained in the zone having the negative electrode.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/158295 A1



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

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

バナジウムレドックス電池であって、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正極活物質を含む正極と、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負極活物質を含む負極と、正極を含む区域と負極を含む区域とに区画し、水素イオンを通過させる隔膜と、前記正極を含む区域及び前記負極を含む区域のそれぞれに含まれる電解液とを含み、前記正極を含む区域に含まれる電解液及び前記負極を含む区域に含まれる電解液の少なくとも一方に、界面活性剤を含む。

明 細 書

発明の名称： バナジウムレドックス電池

技術分野

[0001] 本発明は、酸化還元反応によって、酸化数が増加する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活物質を含む電極を用いたバナジウムレドックス電池に関する。

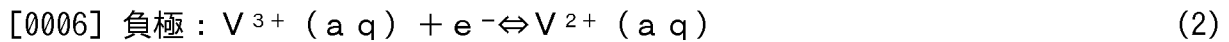
背景技術

[0002] 二次電池は、デジタル家電製品、モーター動力を用いた電気自動車、ハイブリッド自動車等に広く使用される。このような二次電池の中で、酸化還元反応によって酸化数が増加する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活物質を含むバナジウムレドックス電池が知られている。バナジウムレドックス電池の中では、例えば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、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、充放電を行うスタックと、スタックに各電極用電解質溶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。



[0007] 上述の式中、「 $\rightleftharpoons$ 」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「 $\rightleftharpoons$ 」及び「(aq)」は同様の意味である。

[0008] バナジウムレドックス電池は、電解液を循環させない液静止型レドックス電池も提案されている（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。その他に、バナジウムレドックス電池は、酸化還元反応によって酸化数が増加する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活物質をスラリーやゲル状の半固体の形態で用いた電極を有する電池もある。

[0009] バナジウムレドックス電池は、正極又は負極に、固体状のバナジウム化合物を含むバナジウム固体塩電池も提案されている（特許文献3）。バナジウム固体塩電池は、「VSSB (Vanadium Solid-Salt Battery)」ともいう。

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] バナジウムレドックス電池は、正極を含む区域と負極を含む区域を水素イオンが通過可能な隔膜によって区画される。活物質に含まれるバナジウムイ

オン又はバナジウムを含む陽イオンのうち、少量のイオンは隔膜を通過し、対極の区域に存在することによって、自己放電が促進する場合がある。

[0012] 本発明は、自己放電を抑制することのできるバナジウムレドックス電池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] [1] 本発明の第1の態様に従えば、バナジウムレドックス電池であって、酸化還元反応によって、5価及び4価の間で酸化数に変化するバナジウムイオン又は5価及び4価の間で酸化数に変化するバナジウムを含む陽イオンを含有する正極活物質を含む正極と、酸化還元反応によって、2価及び3価の間で酸化数に変化するバナジウムイオン又は2価及び3価の間で酸化数に変化するバナジウムを含む陽イオンを含有する負極活物質を含む負極と、正極を含む区域と負極を含む区域とに区画し、水素イオンを通過させる隔膜と、前記正極を含む区域及び前記負極を含む区域のそれぞれに含まれる電解液とを含み、前記正極を含む区域に含まれる電解液及び前記負極を含む区域に含まれる電解液の少なくとも一方に、界面活性剤を含む、バナジウムレドックス電池が提供される。

[2] 本発明の第2の態様に従えば、バナジウムレドックス電池であって、正極活物質を含む第1電極と、第1集電体とを含む正極であり、前記正極活物質が、酸化還元反応によって、5価及び4価の間で酸化数に変化するバナジウムイオン又は5価及び4価の間で酸化数に変化するバナジウムを含む陽イオンを含有するバナジウム固体塩を含む、前記正極と、負極活物質を含む第2電極と、第2集電体とを含む負極であり、前記負極活物質が、酸化還元反応によって、2価及び3価の間で酸化数に変化するバナジウムイオン又は2価及び3価の間で酸化数に変化するバナジウムを含む陽イオンを含有するバナジウム固体塩を含む、前記負極と、正極を含む区域と負極を含む区域とに区画し、水素イオンを通過させる隔膜と、前記正極を含む区域及び前記負極を含む区域のそれぞれに含まれる電解液とを含み、前記正極を含む区域に含まれる電解液及び前記負極を含む区域に含まれる電解液の少なくとも一方

に、界面活性剤を含む、バナジウムレドックス電池が提供される。

[3] 本発明の第1及び第2の態様においては、界面活性剤が、陰イオン性界面活性剤であってもよい。

[4] 本発明の第1及び第2の態様においては、界面活性剤が、炭素数1～12の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有するアルキルスルホン酸、炭素数1～12の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有するアルキルスルホン酸塩、炭素数1～12の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸、及び炭素数1～12の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸塩からなる群より選択される少なくとも1種であってもよい。

[5] 本発明の第1及び第2の態様においては、界面活性剤の含有量が、正極又は負極に含まれるバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオン1 mmolに対して、0.0067～67 gであってもよい。

[6] 本発明の第1及び第2の態様においては、界面活性剤の含有量が、正極又は負極に含まれるバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオン1 mmolに対して、0.027 mmol～694 mmolであってもよい。

[7] 本発明の第1及び第2の態様においては、界面活性剤の含有量が、電解液1 Lに対して、0.0067～67 gであってもよい。

[8] 本発明の第1及び第2の態様においては、電解液が、2 mol/Lの硫酸水溶液であってもよい。

発明の効果

[0014] 本発明は、バナジウムレドックス電池に関し、電解液中に界面活性剤を含むことによって、界面活性剤が電解液中で複数集まり会合体（ミセル）を形成する。電解液中のミセルを形成した界面活性剤の親水性基は、対イオンを分離し、この分離した対イオンの代わりに、バナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンが親水性基に吸着される。電池の活物質を構成するバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンは、ミセルに吸着されることによって、単独のバナジウムイオン又は単独のバナジウムを含む陽イオンよりも

大きな分子となる。ミセルに吸着されたバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンは、ミセルに吸着されて大きな分子となり、電池において隔膜の通過が抑制され、イオンの通過に伴って生じる自己放電を抑制することができる。

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製造方法を示すフロー図である。

[図3]実施例1～15及び参考例1のH型セルを1日、3日、7日静置した場合の各界面活性剤の各添加量（g）に対して、イオン交換膜を通過したバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンの濃度（ppm）を示すグラフである。

[図4]実施例1～15及び参考例1のH型セルを7日静置した場合の各界面活性剤の各添加量（g/mol）に対して、イオン交換膜を通過したバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンの濃度（ppm）を示すグラフである。

[図5]実施例17～19及び比較例1のバナジウム固体塩電池の100時間の開放電圧の推移を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0016] バナジウムレドックス電池は、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正極活物質を含む正極と、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負極活物質を含む負極と、正極を含む区域と負極を含む区域とに区画し、水素イオンを通過させる隔膜と、正極を含む区域及び負極を含む区域のそれぞれに電解液を含む。

[0017] バナジウムレドックス電池は、液流通型のレドックスフロー電池、バナジウムを含む液をスラリー状としたレドックスフロー電池、電解液を循環させ

ない液静止型のレドックス電池、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塩を析出させた固体塩を活物質として含むバナジウム固体塩電池が挙げられる。

[0018] バナジウムレドックス電池は、いずれの種類の電池においても、正極に、酸化還元反応によって、5価及び4価の間で酸化数が増加する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正極活物質を含む。

[0019] バナジウムレドックス電池は、いずれの種類の電池においても、負極に、酸化還元反応によって、2価及び3価の間で酸化数が増加する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負極活物質を含む。

[0020] 本発明のバナジウムレドックス電池は、負極及び正極において、次のような反応が生じる。

[0021] 正極： $\text{VOX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} (\text{s}) \rightleftharpoons \text{VO}_2\text{X} \cdot (n-1)\text{H}_2\text{O} (\text{s}) + \text{HX} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ (3)

[0022] 負極： $\text{VX}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} (\text{s}) + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{VX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} (\text{s}) + \text{HX}$ (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、「 $\rightleftharpoons$ 」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] バナジウムレドックス電池は、いずれの種類の電池も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氣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] バナジウムレドックス電池は、いずれの種類の電池においても、電極及び集電体を備える。集電体は、電子を外部に取り出す端子の役割を有する。集電体としては、例えば、グラファイトシート、黒鉛コート層、導電性樹脂等の導電層で表面を覆った銅等の金属製の薄板等が挙げられる。

[0026] 電極は、活物質及び電解液を含む。活物質は、バナジウム化合物を含む。

バナジウムレドックス電池が、バナジウム固体塩電池である場合には、電極は、活物質、電解液、導電性担持体、及びバインダーを含む。バナジウム固体塩電池の電極は、活物質、電解液、粉末状の導電性担持体及びバインダーを含む混合物を圧延し、電極としたものを用いることができる。また、バナジウム固体塩電池の電極は、活物質、電解液及びバインダーを含むスラリーを、平板状の導電性担持体に塗布乾燥したものを用いることができる。バナジウム固体塩電池の電極は、活物質、電解液、粉末状の導電性担持体及びバインダーを含むスラリーを、平板状の導電性担持体に塗布乾燥したものを用いることができる。導電性担持体は、炭素材料であることが好ましい。粉末状の導電性担持体としては、カーボン粉末を用いることができる。カーボン粉末としては、黒鉛粉末、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、多孔質カーボン、グラッシーカーボン（登録商標）等の炭素粉末が挙げられる。平板状の導電性担持体としては、炭素繊維からなる炭素フェルト、炭素シート等が挙げられる。

[0027] バナジウムレドックス電池は、いずれの種類の電池においても、正極を含む区域と負極を含む区域とに区画し、水素イオンを透過させる隔膜とを備える。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。

[0028] バナジウムレドックス電池は、正極を含む区域と、負極を含む区域のそれぞれに電解液を備える。電解液の種類は、バナジウムレドックス電池の種類によって異なってもよい。電解液は、 H_2SO_4 、 K_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 H_3PO_4 、 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 K_2HPO_4 、 Na_3PO_4 、 K_3PO_4 、 HNO_3 、

KNO_3 、 HCl 、 NaNO_3 を含む水溶液であることが好ましい。電解液中に含まれる硫酸の濃度は特に限定されない。バナジウムレドックス電池に用いられる電解液の量は、バナジウムレドックス電池の種類によって異なる。電解液の中でも、電解液は、硫酸水溶液であることが好ましい。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。

[0029] 本発明のバナジウムレドックス電池は、正極を含む区域に含まれる電解液若しくは負極を含む区域に含まれる電解液のいずれか一方、又は正極を含む区域に含まれる電解液及び負極を含む区域に含まれる電解液の両方に、界面活性剤を含む。即ち、正極を含む区域に含まれる電解液及び負極を含む区域に含まれる電解液の少なくとも一方に、界面活性剤を含む。

[0030] 界面活性剤は、陰イオン性界面活性剤であることが好ましい。陰イオン性界面活性剤は、アルキル基を有するスルホン酸又はその塩、アルキル基を有するベンゼンスルホン酸又はその塩等が挙げられる。

[0031] バナジウムレドックス電池は、正極又は負極に含まれるバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンが、水素イオンと共に、隔膜を通過して、対極を含む区画内に侵入する場合がある。正極又は負極に含まれるバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンが、隔膜を通過して、対極に侵入すると、化学反応によって、バナジウムイオンが酸化又は還元され、自己放電を生じる場合がある。例えば、充電時に、正極では4価のバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンが電子を失って、5価のバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンに酸化される。充電時に、負極では3価のバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンが電子を得て2価のバナジウム又はバナジウムを含む陽イオンに還元される。充電状態において、5価のバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンが、水素イオンと共に隔膜を通過して、負極の区域内に侵入すると、負極において2価のバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンが、電子を放出して3価のバナジウムイオンに酸化され、自己放電が生じる。

[0032] 本発明は、バナジウムレドックス電池において、電解液に界面活性剤を含むことによって、バナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンが隔膜を通過することを抑制し、自己放電を抑制することができる。

電解液中に含まれる界面活性剤は、電解液中で複数集まり会合体（ミセル）を形成する。電解液中のミセルを形成した界面活性剤の親水性基は、対イオンを分離する。ミセルを形成した界面活性剤は、分離した対イオンの代わりに、バナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンを親水性基に吸着する。電池の活物質を構成するバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンは、ミセルに吸着されることによって、単独のバナジウムイオン又は単独のバナジウムを含む陽イオンよりも大きな分子となる。ミセルに吸着されたバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンは、ミセルに吸着されて大きな分子となり、電池において隔膜の通過が抑制される。バナジウムレドックス電池においてバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンの隔膜の通過が抑制されると、自己放電を抑制することができる。

[0033] 界面活性剤は、炭素数 1 ～ 12 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有するアルキルスルホン酸、炭素数 1 ～ 12 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有するアルキルスルホン酸塩、炭素数 1 ～ 12 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸、及び炭素数 1 ～ 12 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸塩からなる群より選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。

[0034] アルキルスルホン酸は、好ましくは炭素数 1 ～ 12 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有し、より好ましくは炭素数 6 ～ 12 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有する。アルキルスルホン酸は、具体的には、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、1-プロパンスルホン酸、1-ブタンスルホン酸、1-ヘプタンスルホン酸、1-ヘキサンスルホン酸、1-オクタンスルホン酸、1-ノナンスルホン酸、1-デカンスルホン酸、1-ウンデシルスルホン酸、1-ドデシルスルホン酸等が挙げられる。

[0035] アルキルスルホン酸塩は、アルキルスルホン酸のナトリウム塩又はカリウ

ム塩であることが好ましい。アルキルスルホン酸塩は、好ましくは炭素数 1 ～ 12 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有し、より好ましくは炭素数 6 ～ 12 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有する。アルキルスルホン酸は、具体的には、メタンスルホン酸ナトリウム、メタンスルホン酸カリウム、エタンスルホン酸ナトリウム、エタンスルホン酸カリウム、1-プロパンスルホン酸ナトリウム、1-プロパンスルホン酸カリウム、1-ブタンスルホン酸ナトリウム、1-ブタンスルホン酸カリウム、1-ヘプタンスルホン酸ナトリウム、1-ヘプタンスルホン酸カリウム、1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム、1-ヘキサンスルホン酸カリウム、1-ヘプタンスルホン酸ナトリウム、1-ヘプタンスルホン酸カリウム、1-オクタンスルホン酸ナトリウム、1-オクタンスルホン酸カリウム、1-ノナンスルホン酸ナトリウム、1-ノナンスルホン酸カリウム、1-デカンスルホン酸ナトリウム、1-デカンスルホン酸カリウム、1-ウンデシルスルホン酸ナトリウム、1-ウンデシルスルホン酸カリウム、1-ドデシルスルホン酸ナトリウム、1-ドデシルスルホン酸カリウム等が挙げられる。

[0036] アルキルベンゼンスルホン酸は、好ましくは炭素数 1 ～ 12 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有し、より好ましくは炭素数 6 ～ 12 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有する。アルキルベンゼンスルホン酸は、具体的には、4-メチルベンゼンスルホン酸、4-エチルベンゼンスルホン酸、4-プロピルベンゼンスルホン酸、2-ブチルベンゼンスルホン酸、4-ブチルベンゼンスルホン酸、4-tert-ブチルベンゼンスルホン酸、2-tert-ペンチルベンゼンスルホン酸、2-sec-ペンチルベンゼンスルホン酸、4-ヘキチルベンゼンスルホン酸、4-オクチルベンゼンスルホン酸、2-ノニルベンゼンスルホン酸、3-ノニルベンゼンスルホン酸、4-ノニルベンゼンスルホン酸、4-デシルベンゼンスルホン酸、4-ウンデシルベンゼンスルホン酸、4-ドデシルベンゼンスルホン酸等が挙げられる。

[0037] アルキルベンゼンスルホン酸塩は、アルキルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩等が挙げられる。アル

キルベンゼンスルホン酸塩は、好ましくは炭素数 1 ～ 12 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有し、より好ましくは炭素数 6 ～ 12 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有する。

アルキルベンゼンスルホン酸塩は、具体的には、4-メチルベンゼンスルホン酸ナトリウム、4-メチルベンゼンスルホン酸カリウム、4-エチルベンゼンスルホン酸ナトリウム、4-エチルベンゼンスルホン酸カリウム、4-デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、4-デシルベンゼンスルホン酸カリウム、4-デシルベンゼンスルホン酸カルシウム、4-ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、4-ウンデシルベンゼンスルホン酸カリウム、4-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、4-ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム等が挙げられる。

[0038] 界面活性剤の量（含有量）は、正極又は負極に含まれるバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオン 1 mol（モル）に対して、0.0067 ～ 6.7 g であることが好ましい。界面活性剤は、正極又は負極に含まれるバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオン 1 mol に対して、より好ましくは 0.0067 ～ 6.67 g であり、さらに好ましくは 0.0067 ～ 0.67 g であり、特に好ましくは 0.067 ～ 0.67 g である。

即ち、界面活性剤が正極を含む区域に含まれる電解液に含まれる場合には、界面活性剤の量（含有量）は、正極に含まれるバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオン 1 mol（モル）に対して、0.0067 ～ 6.7 g であることが好ましい。界面活性剤が負極を含む区域に含まれる電解液に含まれる場合には、界面活性剤の量（含有量）は、負極に含まれるバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオン 1 mol（モル）に対して、0.0067 ～ 6.7 g であることが好ましい。

界面活性剤は、正極又は負極に含まれるバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオン 1 mol に対して、0.0067 ～ 6.7 g であると、バナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンの隔膜の通過を抑制し、充電状態で放置した時の自己放電の速度を遅くすることができる。また、界面活性剤

の量が、正極又は負極に含まれるバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオン 1 mol に対して 0.0067～67 g であると、長期間充放電を繰り返した時にクロスコンタミネーションを防ぐことができ、電池を長期間使用することができる。

バナジウムイオンは価数によってイオン半径が異なることから、隔膜であるイオン交換膜の透過性は価数によってそれぞれ異なる。特にイオン半径が小さなバナジウム 5 価イオンは他の価数のイオンに対して約一桁以上の割合で通りやすい事がわかっている。一般的なバナジウムレドックス電池は使用中にバナジウム 5 価イオンが徐々に正極から負極に移動することで、各極における価数バランスや各極のバナジウムの物質量（モル数）が変化し、自己放電やサイクル（寿命）特性の劣化につながる。本発明は、電解液中に界面活性剤を添加することによって、バナジウム 5 価イオンの透過性を抑制することができ、バナジウムイオン電池の自己放電やサイクル（寿命）特性の改善に効果的である。

本発明は、正極を含む区域に含まれる電解液、負極を含む区域に含まれる電解液のどちらに界面活性剤を含んでもよいが、バナジウム 5 価イオンを含む正極を含む区域に含まれる電解液に界面活性剤を含むことが、バナジウムイオン電池の自己放電やサイクル（寿命）特性の改善に効果的である。また、本発明は、正極を含む区域に含まれる電解液にのみ、界面活性剤を含んでもよい。

界面活性剤が、正極又は負極に含まれるバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオン 1 mol に対して、0.0067 g 未満であると、界面活性剤の量が少なく過ぎて、ミセルを形成し難くなり、バナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンの隔膜の通過を抑制し難くなる。界面活性剤が、正極又は負極に含まれるバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオン 1 mol に対して、67 g を超えると活物質であるバナジウムイオンの割合が相対的に減少し、エネルギー密度が低下する場合がある。

[0039] 界面活性剤の量（含有量）は、正極又は負極に含まれるバナジウムイオン

又はバナジウムを含む陽イオン1 mol（モル）に対して、0.027 mmol～694 mmolであることが好ましい。界面活性剤は、正極又は負極に含まれるバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオン1 molに対して、より好ましくは0.027 mmol～27 mmolgであり、さらに好ましくは0.027 mmol～2.7 mmolであり、特に好ましくは0.27 mmol～2.7 mmolである。

即ち、界面活性剤が正極を含む区域に含まれる電解液に含まれる場合には、界面活性剤の量（含有量）は、正極に含まれるバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオン1 mol（モル）に対して、0.027 mmol～694 mmolであることが好ましい。界面活性剤が負極を含む区域に含まれる電解液に含まれる場合には、界面活性剤の量（含有量）は、負極に含まれるバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオン1 mol（モル）に対して、0.027 mmol～694 mmolであることが好ましい。

界面活性剤は、正極又は負極に含まれるバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオン1 molに対して、0.027 mmol～694 mmolであると、バナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンの隔膜の通過を抑制し、充電状態で放置した時の自己放電の速度を遅くすることができる。また、界面活性剤の量が、正極又は負極に含まれるバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオン1 molに対して0.027 mmol～694 mmolであると、長期間充放電を繰り返した時にクロスコンタミネーションを防ぐことができ、電池を長期間使用することができる。

界面活性剤が、正極又は負極に含まれるバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオン1 molに対して、0.027 mmol未満であると、界面活性剤の量が少なく過ぎて、ミセルを形成し難くなり、バナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンの隔膜の通過を抑制し難くなる。界面活性剤が、正極又は負極に含まれるバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオン1 molに対して、69 mmolを超えると活物質であるバナジウムイオンの割合が相対的に減少し、エネルギー密度が低下する場合がある。

[0040] 界面活性剤の量（含有量）は、電解液 1 L に対して、好ましくは、0.0067～6.67 g であり、より好ましくは 0.0067～6.67 g であり、さらに好ましくは 0.0067～0.67 g であり、特に好ましくは 0.0067～0.67 g である。

界面活性剤が、電解液 1 L に対して、0.0067～6.67 g であると、電解液中で界面活性剤がミセルを形成し、対イオンの代わりにミセルの表面にバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンを吸着して、バナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンの隔膜の通過を抑制することができ、自己放電を抑制することができる。例えば、電解液が 2 M (mol/L) の硫酸水溶液であり、この電解液 1 L に対して、界面活性剤の含有量は 0.0067～6.67 g であることが好ましい。

[0041] バナジウムレドックス電池の一例として、液流通型のバナジウムレドックスフロー電池の構成について説明する。

液流通型のバナジウムレドックスフロー電池は、正極集電体と正極活物質を含む正極と、負極集電体と負極活物質を含む負極と、正極と負極間に水素イオンを透過させる隔膜とを有する。正極活物質又は負極活物質は電解液中に含まれ、正極又は負極は、一定の容量の電解液を貯留できる容積を有する容器を含む。液流通型のバナジウムレドックスフロー電池は、正極電解液を貯留する正極用タンクと、負極電解液を貯留する負極用タンクとを備える。液流通型のバナジウムレドックスフロー電池は、正極用タンクと正極が第 1 の配管を介して接続される。液流通型のバナジウムレドックスフロー電池は、負極用タンクと負極が第 2 の配管を介して接続される。第 1 の配管と第 2 の配管には、両極の電解液を循環させるポンプを備える。

液流通型のバナジウムレドックスフロー電池は、正極と負極と隔膜で 1 つのセルを構成し、複数のセルを積層したセル積層体を備えていてもよい。液流通型のバナジウムレドックスフロー電池は、セル積層体を構成する各セルに電解液を供給するために、タンク、配管及びポンプによって循環機構を備える。

[0042] 次に、バナジウムレドックス電池の他の例として、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、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バナジウム固体塩を含む正極活物質を含む第1電極と、第1集電体とを含む正極と、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バナジウム固体塩を含む負極活物質を含む第2電極と、第2集電体とを含む負極と、負極を含む区域と正極を含む区域とに区画し、水素イオンを通過させる隔膜と、負極を含む区域及び正極を含む区域のそれぞれに電解液を含む。

[0043] 図1は、バナジウム固体塩電池の一実施形態を示し、バナジウム固体塩電池の概略構成を示す図である。

[0044] 図1に示すように、バナジウム固体塩電池1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有する正極活物質を含む第1電極2を有する。また、バナジウム固体塩電池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を含有する負極活物質を含む第2電極5を有する。さらに、バナジウム固体塩電池1は、正極活物質を含む第1電極2と負極活物質を含む第2電極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。

[0045] 正極4は、正極活物質を含む第1電極2に接触するように電子を引き出す第1集電体3を配置した構成を有する。また、負極7は、負極活物質を含む第2電極5に接触するように電子を引き出す第2集電体6を配置した構成を有する。バナジウム固体塩電池1は、第1集電体3、正極活物質を含む第1電極2、隔膜8、負極活物質を含む第2電極5、第2集電体6をこの順序で積層した単一スタックを含む。単一のスタックを構成する電池の部材は、第1集電体3と正極活物質を含む第1電極2とから構成される正極4と、負極活物質を含む第2電極5と第2集電体6とから構成される負極7と、第1電極2と第2電極5の間に配置される隔膜8とからなる。バナジウム固体塩電

池 1 は、単一スタックを外装材 9 に収容した構造を有する。さらにバナジウム固体塩電池 1 は、第 1 集電体 3 は、正極用の引出し電極として、外装材 9 から延出される第 1 タブ部 10 を有する。また、第 2 集電体 6 は、負極用の引出し電極として、外装材 9 から延出される第 2 タブ部 11 を有する。

[0046] 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、電池に有用な程度の電位差を有する元素である。

[0047] バナジウム固体塩電池の電極は、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化合物と、電解液と、粉末状の導電性担持体と、バインダーとを含む混合物を圧延したものをを用いることができる。また、バナジウム固体塩電池の電極は、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む化合物と、電解液と、粉末状の導電剤と、バインダーとを含む混合物を圧延したものをを用いることができる。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。

[0048] バナジウム固体塩電池の電極に用いられる導電性担持体は、炭素材料であることが好ましい。導電性担持体を構成する炭素材料としては、カーボン粉末、炭素フェルト、炭素シート等が挙げられる。導電性担持体を構成する炭素材料として、炭素フェルトを用いる場合には、直径 10～20 μm の炭素短繊維からなるものが好ましい。また、炭素フェルトは、好ましくは目付 200～500 g/m^2 である。さらに好ましくは、炭素フェルトは、目付 250～450 g/m^2 であり、特に好ましくは目付 300～400 g/m^2 である。

[0049] カーボン粉末は、黒鉛粉末、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、多孔質カーボン、グラッシーカーボン（登録商標）等が挙げられる。カーボン粉末は、平均粒子径 5～20 μm の粒子状のもの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。

[0050] バインダーは、フッ素系バインダーやゴム系バインダー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ー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ー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ーエチレン共重合体（ECTFE）、フッ化ポリビニリデン又はフッ化ポリビニリデンーヘキサフルオロプロピレンの共重合体（PVdF-HFP）等が挙げられる。ゴム系バインダーとしては、スチレンーブタジエンゴム、エチレンー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、スチレンー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。

[0051] 集電体は、導電性ゴム、グラファイトシート、導電性ゴムと金属箔を組み合わせたもの、又は、グラファイトシートと金属箔を組み合わせたもの、黒鉛コート箔等を用いることができる。集電体は、特に導電性ゴムと金属箔を組み合わせたもの、グラファイトシートと金属箔を組み合わせたもの、黒鉛コート箔を用いることが好ましい。導電性ゴムと金属箔を組み合わせたもの、グラファイトシートと金属箔を組み合わせたもの、黒鉛コート箔は、金属箔のない場合に比べて抵抗を低減できるという理由により、好適に用いることができる。導電性ゴムは、シート状であることが好ましい。集電体がグラファイトシートと金属箔とを組み合わせたものである場合には、集電体は、グラファイトシートと貼り合せた金属箔の一部をグラファイトシートから延出させたタブ部を有する。

[0052] バナジウム固体塩電池は、正極と負極とを区画する、水素イオン（プロトン）を通過させることができる隔膜とを含む。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。

[0053] バナジウム固体塩電池は、活物質としてバナジウム化合物又はバナジウム化合物に硫酸水溶液を加えたものから析出された析出物を含む。正極の活物質に含まれるバナジウム化合物又はバナジウム化合物に硫酸水溶液を加えたものから析出された析出物は、酸化硫酸バナジウム(IV) ($\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) が例示できる。負極の活物質に含まれるバナジウム化合物又はバナジウム化合物に硫酸水溶液を加えたものから析出された析出物は、硫酸バナジウム(III) ($\text{V}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) が例示できる。ここでnは、0又は1～10の整数を示す。

[0054] 電解液は、硫酸水溶液であることが好ましい。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。硫酸水溶液の濃度は、例えば、4M (mol/L) 以下であり、好ましくは2M (mol/L) 以下であり、より好ましくは、1M (mol/L) ～2M (mol/L) であり、更により好ましくは、2M (mol/L) である。電解液の量は、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を加える。バナジウム化合物に加える硫酸水溶液の量は、SOCが20～80%まで取り得るのに過不足のない量であってもよい。電池がSOC0～100%まで取り得るのに過不足のない量の電解液とは、例えばバナジウム化合物100gに対して、2M (mol/L) の硫酸300～500mLである。

[0055] 外装材は、シート状の材料であることが好ましい。外装材は、例えば、内面層、中間層及び外面層の3層構造のラミネートフィルム等が挙げられる。内面層には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド等の耐電解液性及びヒートシール性に優れた熱可塑性樹脂を使用することができる。中間層には、アルミ箔やステンレス箔等の可撓性及び強度に優れた金属箔を使用することができる。外面層には、ポリアミド系樹脂やポリエステル系樹脂等の電

気絶縁性に優れた絶縁樹脂を使用することができる。

[0056] 図2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～S10を含む。ステップS1～S3は、正極用の第1電極を製造する工程であり、ステップS4～S8は、負極用の第2電極を製造する工程であり、ステップS9は電池の部材である第1集電体、第1電極、隔膜、第2電極、第2集電体を組み立てる工程であり、ステップS10は電池の部材を外装材に収容する工程である。

[0057] (ステップS1～S3)

ステップS1は、正極の活物質を準備するステップである。正極活物質として、4価のバナジウムイオン又はバナジウムを4価の状態を含む陽イオンを含む化合物を用いた。「4価のバナジウムイオン又はバナジウムを4価の状態を含む陽イオン」としては、 V^{4+} 、 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) ($VO_2SO_4 \cdot nH_2O$) の粉末が例示できる。ここでnは、0又は1～10の整数を示す。

[0058] ステップS2は、酸化硫酸バナジウム(IV) ($VO_2SO_4 \cdot nH_2O$) の粉末と、電解液と、カーボン粉末と、バインダーとを混合し、混合物を得るステップである。

ステップS3は、酸化硫酸バナジウム(IV) ($VO_2SO_4 \cdot nH_2O$) の粉末と、電解液と、カーボン粉末と、バインダーとを混合した混合物を圧延し、正極用の電極を形成するステップである。

[0059] (ステップS4～S8)

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価の状態を含む陽イオンを含む化合物を準備するステップである。

[0060] ステップS5は、ステップS4で準備した化合物を、硫酸を含む溶液に溶解して、電解還元用の溶液を準備し、この4価のバナジウムイオン又はバナ

ジウムを4価の状態を含む陽イオンを含む化合物を硫酸に溶解した溶液を電解還元するステップである。

[0061] 電解還元は、例えば、4価のバナジウムイオン又はバナジウムを4価の状態を含む陽イオンを含む化合物を含む電解還元用の溶液に1Aの定電流を5時間通電することによって行う。次に、溶液の色が青色から緑色に完全に變化したことを確認し、3価のバナジウムイオン又はバナジウムを3価の状態を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。

[0062] 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価の状態を含む陽イオンを含む化合物を得るステップである。3価のバナジウムイオン又はバナジウムを3価の状態を含む陽イオンを含む化合物は、硫酸バナジウム(III) ($V_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$) が例示できる。ここでnは、0又は1～10の整数を示す。

[0063] ステップS7は、硫酸バナジウム(III) ($V_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$) の粉末と、電解液と、カーボン粉末と、バインダーとを混合し、混合物を得るステップである。

ステップS8は、硫酸バナジウム(III) ($V_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$) の粉末と、電解液と、カーボン粉末と、バインダーとを混合した混合物を圧延し、負極用の電極を形成するステップである。

[0064] (ステップS9)

ステップS9は、電池を構成する部材を組み立てるステップである。電池は、第1集電体、正極活物質を含む第1電極、隔膜、負極活物質を含む第2電極、第2集電体をこの順序で組み立てる。電池部材は、第1集電体、第1

電極、隔膜、第2電極、第2集電体とから構成される。集電体としては、例えば、グラファイトシートに銅箔を貼り合せたものを使用することができる。第1集電体と第1電極は、電極とグラファイトシートが接触するように配置する。第2集電体と第2電極は、電極とグラファイトシートが接触するように配置する。電極と銅箔等の金属箔の間にグラファイトシートを配置すると、電解液等による金属箔の腐食を抑制することができる。集電体は、銅箔の一部が貼り合せたグラファイトシートから延出されたタブ部を有する。

[0065] (ステップS10)

ステップS10は、組み立てた電池部材を外装材に収容するステップである。電池部材は、集電体のタブ部が外装材から延出されるように収容される。バナジウム固体塩電池は、タブ部によって電池の外部と電氣的に接続することができる。

尚、以上説明した、図2に示すバナジウム固体塩電池の製造方法は、一例であり、製造方法はこれに限定されない。また、本発明のバナジウム固体塩電池は上記製造方法により製造されたバナジウム固体塩電池に限定されない。

実施例

[0066] 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。

[0067] まず、参考例1及び実施例1～15において、H型セルを製造し、H型セルにおけるバナジウムイオンの移動について評価した。

[参考例1]

(標準H型セルの作成)

H型セルはイーシーフロンティア社製のVB-9を用いた。H型セルのフランジガラスセル同士の間、隔膜としてイオン交換膜 SELEMION (登録商標) APS (旭硝子社製) を挟み込み、フランジ用固定クランプでフランジガラスセルを固定した。フランジガラスセルの片方の極に1M (mol/L) のバナジウム5価イオンと、2M (mol/L) 硫酸とを含む溶

液 15 mL を入れ、対極に 2 M (mol/L) 硫酸を含む溶液を 15 mL 入れて、試験用の H 型セルを製造した。以下、バナジウム 5 価イオンを含む溶液を入れた極を「バナジウム極」、もう一方の極を単に「対極」と記す。

[0068] [実施例 1 ～ 15]

(実施例 1 ～ 15 の H 型セル作製)

バナジウム極に用いる電解液として、2 M (mol/L) の硫酸中に、表 1 に示した各界面活性剤を表 1 に示す配合で添加した電解液を用いた。バナジウム極に用いる電解液として、表 1 に示す各界面活性剤を添加した電解液を用いたこと以外は、参考例 1 の標準 H 型セルと同様にして、実施例 1 ～ 15 の試験用の H 型セルを製造した。界面活性剤は、以下のものを使用した。

<界面活性剤>

メタンスルホン酸 (和光純薬工業社製、商品名：メタンスルホン酸)

ドデシルベンゼンスルホン酸 (花王ケミカル社製、商品名：ネオペレックス GS、以下「NPL」と略記する場合がある。)

1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム (関東化学社製、商品名：1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム、以下「HSS」と略記する場合がある。)

1-デカンスルホン酸ナトリウム (関東化学社製、商品名：1-デカンスルホン酸ナトリウム、以下「DSS」と略記する場合がある。)

[0069] (H 型セルの対極のバナジウム濃度 (ppm) の測定方法)

標準電極を用いた H 型セルと、実施例 1 ～ 12 の H 型セルを用いて、これらの H 型セルをそれぞれ 1 日、3 日、7 日の間静置し、標準電極又は実施例 1 ～ 12 のバナジウム 5 価イオンを含む区域 (バナジウム極) から、H 型セルの対向する区域 (対極) にイオン交換膜を通過したバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンの濃度を測定した。実施例 13 ～ 15 に関しては、これらの H 型セルをそれぞれ 7 日の間静置して、実施例 1 ～ 12 と同様の方法により、H 型セルの対極のバナジウム濃度を測定した。測定は、ICP 発光分析装置 (島津製作所社製 ICPE-9000) により行った。具体的には、H 型セルのバナジウム 5 価イオンを含む区域に対向する区域 (対極) から溶液を

取り出し、40倍に希釈した後、バナジウム5価イオン濃度（ppm）を測定した。結果を表1に示す。図3は、1日、3日、7日静置した場合の各界面活性剤の各添加量（g）に対して、イオン交換膜を通過したバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンの濃度（ppm）を示すグラフである。図4は、7日間静置した場合の各界面活性剤の各添加量（g/mol）と、イオン交換膜を通過したバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンの濃度（ppm）を示すグラフである。尚、図4に示す各界面活性剤の各添加量は、バナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオン1molに対する界面活性剤の量（g）である。

[0070]

[0071] 表1、図3及び図4に示すように、実施例1～15のH型セルは、参考例1のH型セルと比較して、H型セルのイオン交換膜を通過したバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンの濃度（ppm）が低下した。この結果から、実施例1～15のH型セルは、電解液に界面活性剤を含むことによって、バナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンが、界面活性剤によって形成されたミセルに吸着され、イオン交換膜の通過が抑制される。実施例4～12のH型セルは、電解液中に、炭素数6～12の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有するアルキルスルホン酸又はその塩、若しくは、炭素数6～12の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸又はその塩を含む。実施例4～12のH型セルは、実施例1～3のH型セルよりも、対極において測定されるバナジウムの濃度（ppm）が低下した。なお、図3において、縦軸はバナジウムの濃度（ppm）である。

[0072] 図4に示すように、7日静置した実施例1～15のH型セルにおいて、電解液中の界面活性剤の量が多くなると、対極において測定されるバナジウムの濃度（ppm）が低下する傾向が確認できた。実施例10～15に示すように、バナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオン1molに対して、1-デカンスルホン酸ナトリウムの量が0.0067g～67gでは、対極において測定されるバナジウムイオンの濃度（ppm）が低下した。この結果から、界面活性剤は、正極又は負極に含まれるバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオン1molに対して、0.0067g～67gであると、バナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンの隔膜の通過を抑制し、充電状態で放置した時の自己放電の速度を遅くすることができる。

[0073] 次に、比較例1及び実施例16～19において、バナジウム固体塩電池を作製して、その特性を評価した。

[比較例1]

（正極用標準電極）

4価のバナジウム化合物は、酸化硫酸バナジウム（IV）・ $n\text{H}_2\text{O}$ （ $\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）（ VOSO_4 含有率：72%）5g（0.022mol）を準

備した。

3 価のバナジウム化合物は、硫酸バナジウム (III) $\cdot nH_2O$ ($V_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$) ($V_2(SO_4)_3$ 含有率: 87%) 5.8 g (0.013 mol) を準備した。

粉末状の導電性担持体は、カーボンブラックを 11.7 g 準備した。カーボンブラックは、電気化学工業社製のデンカブラック (粉状) を用いた。

バインダーは、ポリテトラフルオロエチレン (6-J、三井デュポンフロロケミカル社製) を 0.22 g 準備した。

4 価のバナジウム化合物及び 3 価バナジウム化合物、カーボンブラック及びバインダーを混合して混合粉を得た。

電解液は、2 M (mol/L) の硫酸を準備した。

得られた混合粉 2 g に対して電解液を 0.54 mL 加えた後、脱泡しつつさらに混練して混練物を得た。混練方法としては、シンキー社製のあわとり練太郎 ARE-310 を用いる方法が挙げられる。

混練物は、容器から取り出し、圧延してシート状にして標準電極を製造した。シート状に圧延した電極の厚さは、130 μm である。混練物を圧延する方法としては、圧力モーション社製のロールプレスを用いる方法が挙げられる。

(負用標準電極)

4 価のバナジウム化合物は、酸化硫酸バナジウム (IV) $\cdot nH_2O$ ($VO_2SO_4 \cdot nH_2O$) (VO_2SO_4 含有率: 72%) 5 g (0.022 mol) を準備した。

3 価のバナジウム化合物は、硫酸バナジウム (III) $\cdot nH_2O$ ($V_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$) ($V_2(SO_4)_3$ 含有率: 87%) 5.8 g (0.013 mol) を準備した。

粉末状の導電性担持体は、カーボンブラックを 11.7 g 準備した。カーボンブラックは、電気化学工業社製のデンカブラック (粉状) を用いた。

バインダーは、ポリテトラフルオロエチレン (6-J、三井デュポンフロ

ロケミカル社製)を0.22g準備した。

4価のバナジウム化合物及び3価バナジウム化合物、カーボンブラック及びバインダーを混合して混合粉を得た。

電解液は、1M (mol/L)の硫酸を準備した。

得られた混合粉2gに対して電解液を0.54mL加えた後、脱泡しつつさらに混練して混練物を得た。混練方法としては、シンキー社製のあわとり練太郎ARE-310を用いる方法が挙げられる。

混練物は、容器から取り出し、圧延してシート状にして標準電極を製造した。シート状に圧延した電極の厚さは、130 μ mである。混練物を圧延する方法としては、圧力モーション社製のロールプレスを用いる方法が挙げられる。

[0074] (集電体)

集電体は、グラファイトシートと銅箔を一体化させたものを準備した。集電体は、銅箔の一部が貼り合せたグラファイトシートから延出されたタブ部を有する。

[0075] (隔膜：多孔膜)

隔膜は、イオン交換膜 VX-10 (Fumatech社製)を用いた。

[0076] (外装材)

外装材は、内面層：PP (ポリプロピレン)、中間層：アルミ、外面層：ナイロンの3層構造のラミネートフィルム (昭和電工社製)を用いた。

[0077] (バナジウム固体塩電池の作成)

正極用標準電極及び負極用標準電極を用いて、以下のようにして比較例1のバナジウム固体塩電池を作成した。

電池の部材は、第1集電体、正極用標準電極、隔膜、負極用標準電極、第2集電体をこの順序で配置した。第1集電体は、グラファイトシートと正極用標準電極が接触するように配置した。第2集電体は、グラファイトシートと負極用標準電極が接触するように配置した。正極用標準電極及び負極用標準電極は、縦25mm×横25mm×厚さ130 μ mである。正極用標準電

極及び負極用標準電極の密度は $1.6 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$ である。

電池の部材は、縦 $55 \text{ mm} \times$ 横 55 mm の大きさの外装材で形成した矩形状の一辺が開放されている袋状の外装材に挿入した。袋状の外装材は、第1集電体の第1タブ部及び第2集電体の第2タブ部を袋状の外装材から延出させた状態で、開放されている一辺をヒートシールした。得られたバナジウム固体塩電池は、外装材から延出された第1タブ部及び第2タブ部を除き、縦 $55 \text{ mm} \times$ 横 $55 \text{ mm} \times$ 厚さ 1 mm のサイズであった。

製造したバナジウム固体塩電池は、充電を行うことにより、正極に含まれるバナジウム化合物が、5価及び4価の間で酸化数が変化するバナジウム化合物となり、負極に含まれるバナジウム化合物が、2価及び3価の間で酸化数が変化するバナジウム化合物となる。

[0078] [実施例16～19]

正極の電解液に表2に示す各界面活性剤を、正極に含まれるバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオン 1 mol に対して、各量 (g) 含んだこと以外は、比較例1の正極用標準電極及び負極用標準電極と同様にして、実施例16～19の正極用の第1電極及び負極用の第2電極を製造した。例えば、実施例16の電解液は、正極の電解液である 2 M (mol/L) の硫酸 0.54 mL に対して、1-デカンスルホン酸ナトリウム (DSS、アルキル基の炭素数10) を 0.03 g 含む。この結果、実施例16では、正極に含まれるバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオン 1 mol に対して、1-デカンスルホン酸ナトリウムを 0.007 g 含む。

これらの正極用の第1電極及び負極用の第2電極を用いて比較例1のバナジウム固体塩電池と同様にして、バナジウム固体塩電池を製造した。

[0079]

[表2]

No.	混合粉 [g]	電解液 [mL]	界面活性剤		V 1 mL当たりの添加量 [g/mol]
			種類	添加量 [mg]	
比較例 1	2	0.54	DSS	0	0
実施例 16	2	0.54	DSS	0.030	0.007
実施例 17	2	0.54	DSS	0.300	0.071
実施例 18	2	0.54	DSS	3.00	0.71
実施例 19	2	0.54	DSS	30	7.1

DSS : 1-デカンスルホン酸ナトリウム

[0080] 作製したバナジウム固体塩電池を1.5Cの充電レートで1.45Vまで充電した後100時間放置し、開放電圧がどの様に推移するかを測定した。測定には東洋システム社製の充放電評価装置(TOSCAT-3000)を用いた。図5は、実施例17～19及び比較例1のバナジウム固体塩電池の100時間の開放電圧の推移を示すグラフである。また、表3は、実施例16～19及び比較例1のバナジウム固体塩電池を1.5Cの充電レートで1.45Vまで充電した後、100時間放置後の電位を放置後電位として下記式に従って、電位維持率を算出した結果を示す。

$$\text{電位維持率 (\%)} = (100\text{時間後電池 (V)} / 1.45\text{V}) \times 100$$

[0081] [表3]

	電位 (V)		維持率 (%)
	初期	100時間後	
比較例 1	1.45	1.315	90.69
実施例 16	1.45	1.334	92.00
実施例 17	1.45	1.346	92.83
実施例 18	1.45	1.346	92.83
実施例 19	1.45	1.335	92.07

[0082] 表3に示すように、実施例16～19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の結果と比較して、電解液中に界面活性剤を含むため、開放電圧の維持率が高い結果が得られた。また、図5に示すように、実施例17～19のバナジウム固体塩電池は、比較例1と比べて、開放電位の低下が抑制され、自己放電特性が良好な結果となった。これは、実施例16～19のバナジウム固体塩電池は、電解液中に界面活性剤を含むことによって、界面活性剤が電解液中で複数集まり会合体（ミセル）を形成する。電解液中のミセルを形成した界面活性剤の親水性基は、対イオンを分離し、この分離した対イオンの代わりに、バナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンが親水性基に吸着される。電池の活物質を構成するバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンは、ミセルに吸着されることによって、単独のバナジウムイオン又は単独のバナジウムを含む陽イオンよりも大きな分子となる。ミセルに吸着されたバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオンは、ミセルに吸着されて大きな分子となり、電池において隔膜の通過が抑制され、イオンの通過に伴って生じる自己放電を抑制することができた結果と考えられる。

産業上の利用可能性

[0083] 本発明のバナジウムレドックス電池は、自己放電を抑制することができる。本発明のバナジウムレドックス電池は、自己放電を抑制することができるため、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

[0084]	1	バナジウム固体塩電池
	2	正極用の第1電極
	3	第1集電体
	4	正極
	5	負極用の第2電極

- 6 第2集電体
- 7 負極
- 8 隔膜
- 9 外装材
- 10 正極用の引出し電極用の第1タブ部
- 11 負極用の引出し電極用の第2タブ部

請求の範囲

[請求項1]

バナジウムレドックス電池であって、

酸化還元反応によって、5価及び4価の間で酸化数に変化するバナジウムイオン又は5価及び4価の間で酸化数に変化するバナジウムを含む陽イオンを含有する正極活物質を含む正極と、

酸化還元反応によって、2価及び3価の間で酸化数に変化するバナジウムイオン又は2価及び3価の間で酸化数に変化するバナジウムを含む陽イオンを含有する負極活物質を含む負極と、

正極を含む区域と負極を含む区域とに区画し、水素イオンを通過させる隔膜と、

前記正極を含む区域及び前記負極を含む区域のそれぞれに含まれる電解液とを含み、

前記正極を含む区域に含まれる電解液及び前記負極を含む区域に含まれる電解液の少なくとも一方に、界面活性剤を含むバナジウムレドックス電池。

[請求項2]

バナジウムレドックス電池であって、

正極活物質を含む第1電極と、第1集電体とを含む正極であり、前記正極活物質が、酸化還元反応によって、5価及び4価の間で酸化数に変化するバナジウムイオン又は5価及び4価の間で酸化数に変化するバナジウムを含む陽イオンを含有するバナジウム固体塩を含む、前記正極と、

負極活物質を含む第2電極と、第2集電体とを含む負極であり、前記負極活物質が、酸化還元反応によって、2価及び3価の間で酸化数に変化するバナジウムイオン又は2価及び3価の間で酸化数に変化するバナジウムを含む陽イオンを含有するバナジウム固体塩を含む、前記負極と、

正極を含む区域と負極を含む区域とに区画し、水素イオンを通過させる隔膜と、

前記正極を含む区域及び前記負極を含む区域のそれぞれに含まれる電解液とを含み、

前記正極を含む区域に含まれる電解液及び前記負極を含む区域に含まれる電解液の少なくとも一方に、界面活性剤を含むバナジウムレドックス電池。

[請求項3] 前記界面活性剤が、陰イオン性界面活性剤である、請求項1又は2記載のバナジウムレドックス電池。

[請求項4] 前記界面活性剤が、炭素数1～12の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有するアルキルスルホン酸、炭素数1～12の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有するアルキルスルホン酸塩、炭素数1～12の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸、及び炭素数1～12の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸塩からなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1～3のいずれか一項記載のバナジウムレドックス電池。

[請求項5] 前記界面活性剤の含有量が、正極又は負極に含まれるバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオン1molに対して、0.0067～67gである、請求項1～4のいずれか一項記載のバナジウムレドックス電池。

[請求項6] 前記界面活性剤の含有量が、正極又は負極に含まれるバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオン1molに対して、0.027mmol～694mmolである、請求項1～5のいずれか一項記載のバナジウムレドックス電池。

[請求項7] 前記界面活性剤の含有量が、電解液1Lに対して、0.0067～67gである、請求項1～6のいずれか一項記載のバナジウムレドックス電池。

[請求項8] 前記電解液が、硫酸濃度4M（mol/L）以下の硫酸水溶液である、請求項1～7のいずれか一項記載のバナジウムレドックス電池。

[請求項9] 前記電解液が、硫酸濃度2mol/Lの硫酸水溶液である、請求項

8記載のバナジウムレドックス電池。

[請求項10] 前記界面活性剤が、炭素数6～12の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有するアルキルスルホン酸、炭素数6～12の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有するアルキルスルホン酸塩、炭素数6～12の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸、及び炭素数6～12の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸塩からなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1～9のいずれか一項記載のバナジウムレドックス電池。

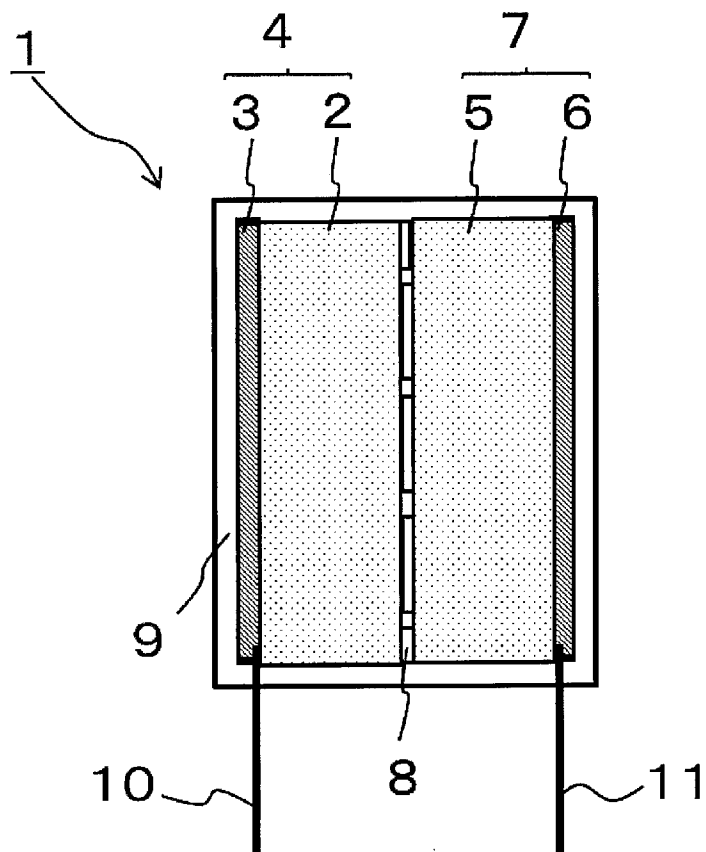
[請求項11] 前記界面活性剤が、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ヘキサンスルホン酸及び1-デカンスルホン酸ナトリウムからなる群から選択される1種である請求項1～9のいずれか一項記載のバナジウムレドックス電池。

[請求項12] 前記正極を含む区域に含まれる電解液に、前記界面活性剤を含む請求項1～11のいずれか一項記載のバナジウムレドックス電池。

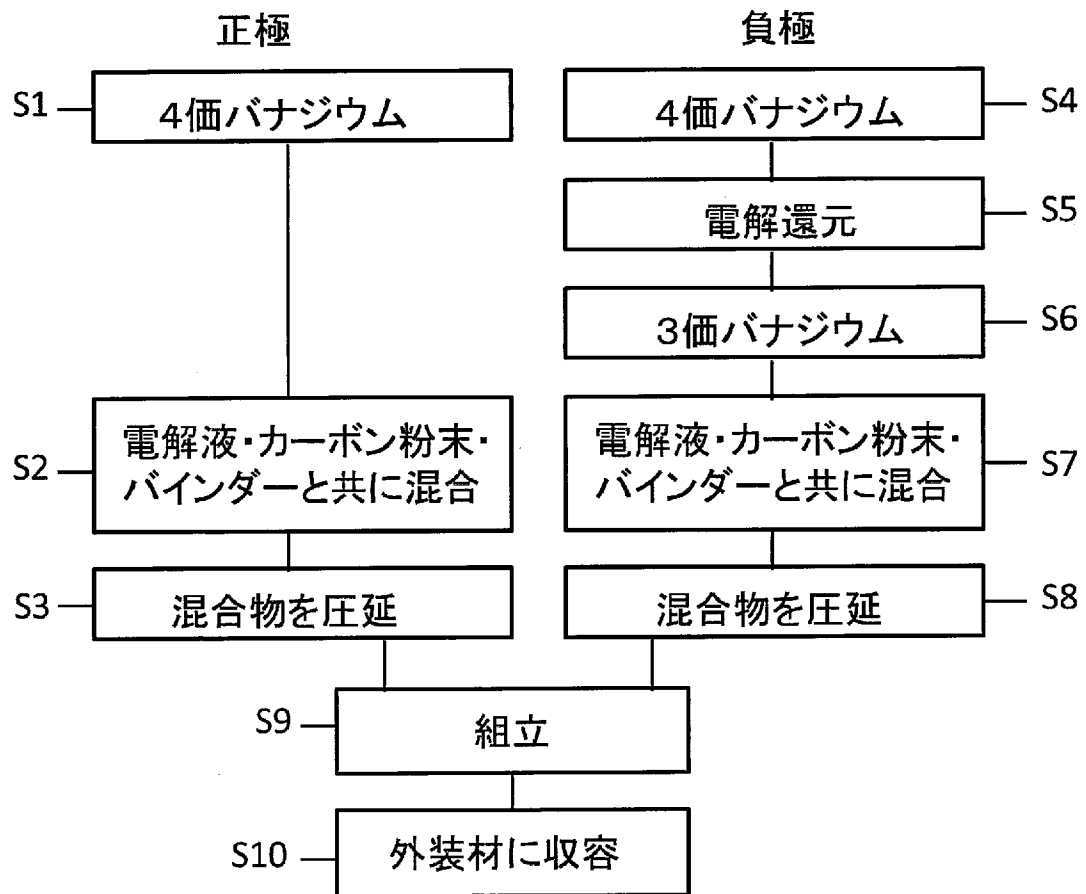
[請求項13] 前記界面活性剤の含有量が、前記正極に含まれるバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオン1molに対して、0.0067～67gである、請求項12に記載のバナジウムレドックス電池。

[請求項14] 前記界面活性剤の含有量が、前記正極に含まれるバナジウムイオン又はバナジウムを含む陽イオン1molに対して、0.027mmol～694mmolである、請求項12又は13に記載のバナジウムレドックス電池。

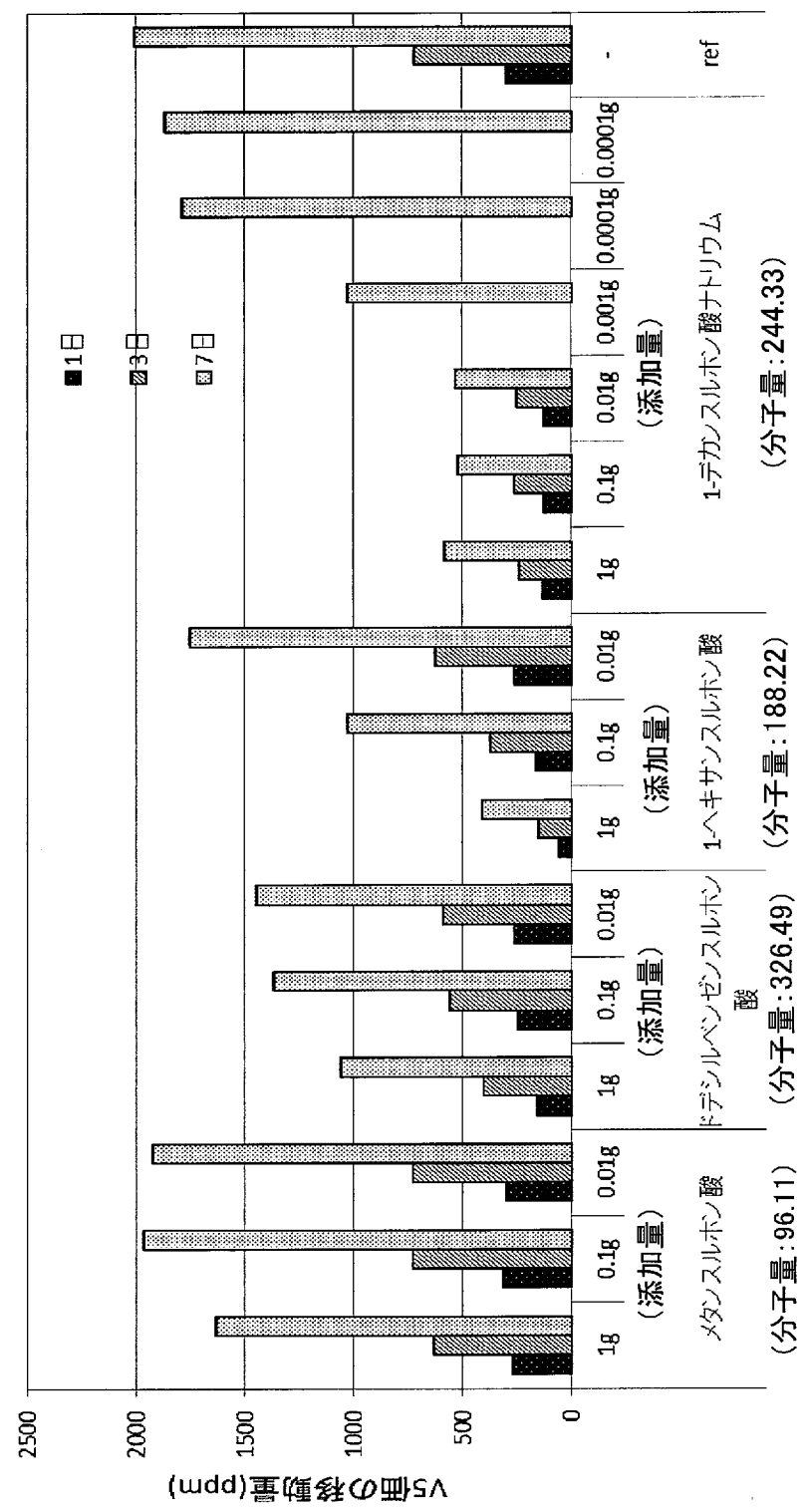
[図1]



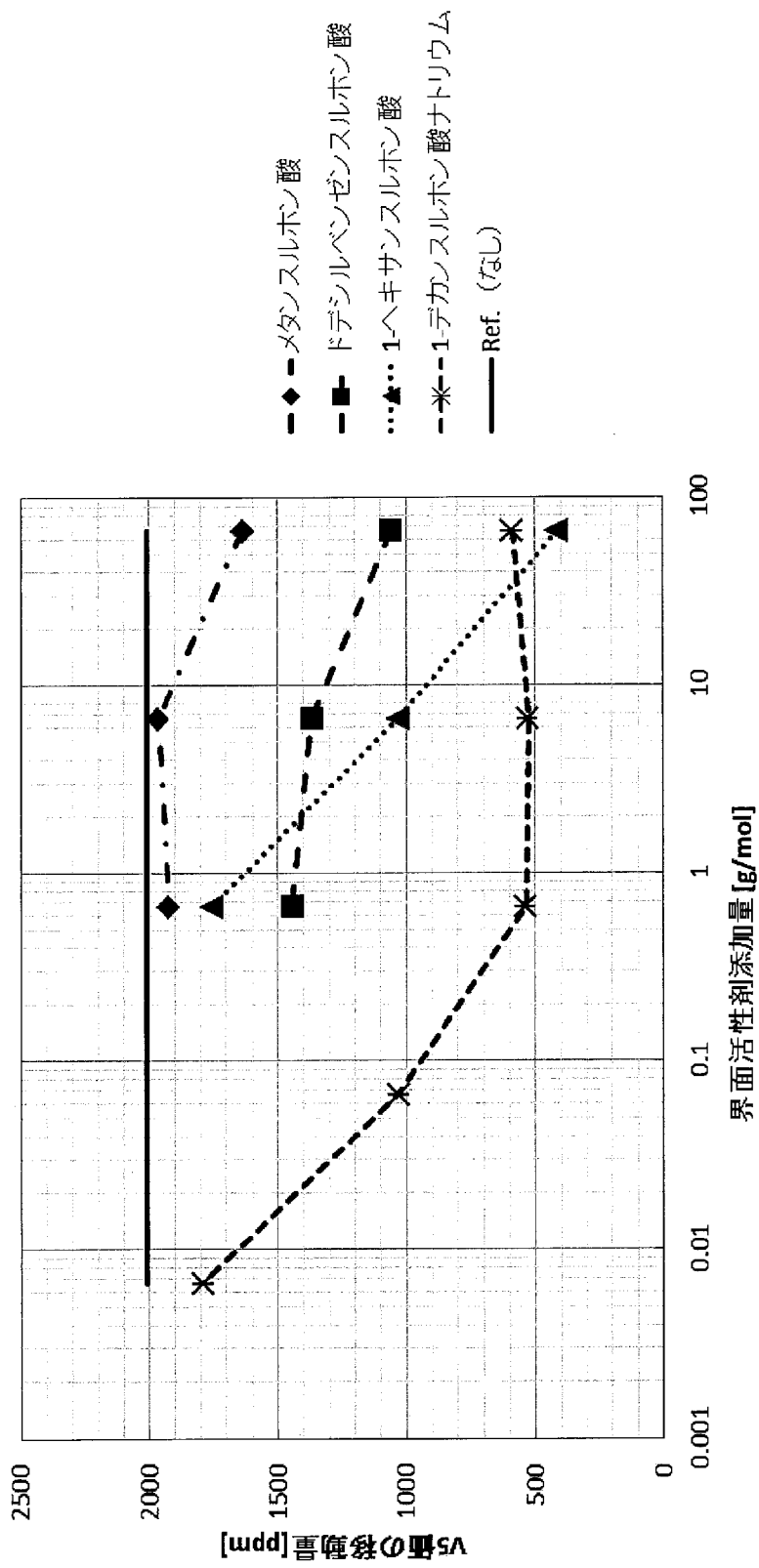
[図2]



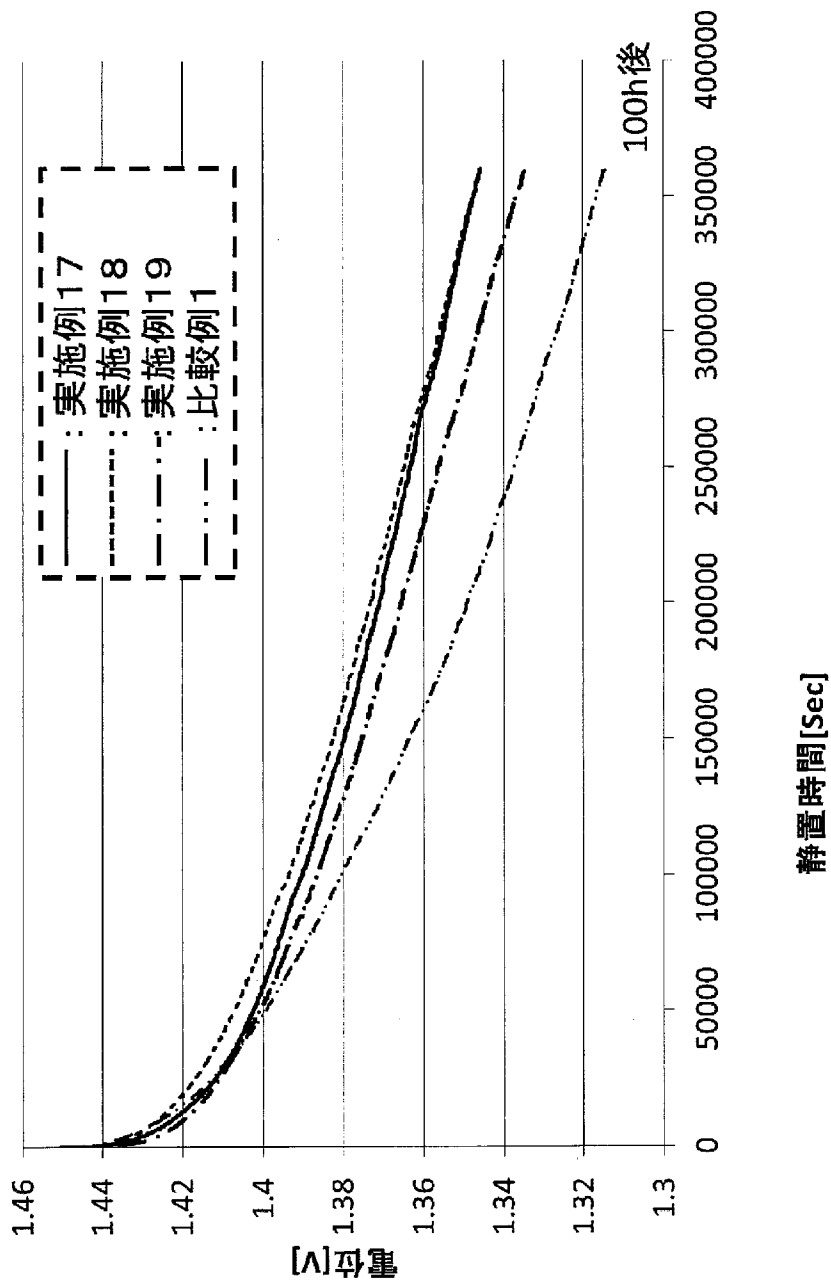
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/057602

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/20(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M10/36(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M8/20, H01M8/18, H01M2/16, H01M4/02, H01M4/58, H01M10/36, H01M14/00

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2014-235946 A (Asahi Kasei E-materials Corp.), 15 December 2014 (15.12.2014), paragraphs [0011] to [0038] (Family: none)	1-14
A	WO 2014/126179 A1 (Brother Industries, Ltd.), 21 August 2014 (21.08.2014), paragraphs [0026] to [0125] & US 2015/0357653 A1 paragraphs [0033] to [0119]	1-14
A	JP 2002-216833 A (The Kansai Electric Power Co., Inc.), 02 August 2002 (02.08.2002), paragraphs [0018] to [0074] (Family: none)	1-14



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
24 May 2016 (24.05.16)

Date of mailing of the international search report
31 May 2016 (31.05.16)

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/JP2016/057602

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/125662 A1 (Galaxy Co., Ltd.), 21 August 2014 (21.08.2014), paragraph [0001] & US 2015/0372331 A1 paragraph [0001] & EP 2958176 A1	1-14
A	WO 2011/049103 A1 (Tohoku University), 28 April 2011 (28.04.2011), & US 2012/0301787 A1 & EP 2493002 A1	1-14
A	JP 2014-157793 A (Galaxy Co., Ltd.), 28 August 2014 (28.08.2014), & US 2015/0372331 A1 & EP 2958176 A1	1-14
A	JP 2014-017267 A (Tohoku University), 30 January 2014 (30.01.2014), & US 2012/0301787 A1 & EP 2493002 A1	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M8/20(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M10/36(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M8/20, H01M8/18, H01M2/16, H01M4/02, H01M4/58, H01M10/36, H01M14/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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	JP 2014-235946 A（旭化成イーマテリアルズ株式会社）2014.12.15, 段落[0011]-[0038]（ファミリーなし）	1-14
A	WO 2014/126179 A1（ブラザー工業株式会社）2014.08.21, 段落[0026]-[0125] & US 2015/0357653 A1, 段落[0033]-[0119]	1-14
A	JP 2002-216833 A（関西電力株式会社）2002.08.02, 段落[0018]-[0074]（ファミリーなし）	1-14

☒ 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

2 4 . 0 5 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 5 . 2 0 1 6

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 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

太田 一平

4 X

3 8 4 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 2014/125662 A1 (株式会社ギャラキシー) 2014.08.21, 段落 [0001] & US 2015/0372331 A1, 段落[0001] & EP 2958176 A1	1-14
A	WO 2011/049103 A1 (国立大学法人東北大学) 2011.04.28, & US 2012/0301787 A1 & EP 2493002 A1	1-14
A	JP 2014-157793 A (株式会社ギャラキシー) 2014.08.28, & US 2015/0372331 A1 & EP 2958176 A1	1-14
A	JP 2014-017267 A (国立大学法人東北大学) 2014.01.30, & US 2012/0301787 A1 & EP 2493002 A1	1-14