

(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
2020年9月17日(17.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/184143 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/86 (2006.01) *H01M 4/96* (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01) *H01M 8/02* (2016.01)

H01M 4/92 (2006.01) *H01M 8/18* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/006943

(22) 国際出願日: 2020年2月20日(20.02.2020)

(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 2019-045261 2019年3月12日(12.03.2019) JP

(71) 出願人: 住友電気工業株式会社
(SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.)
[JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜
四丁目5番33号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 池上 雄大 (IKEGAMI Takahiro);

〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5
番33号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP).

董 雍容(DONG Yongrong); 〒5410041 大阪府大
阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友電気
工業株式会社内 Osaka (JP).

大矢 正幸(OYA Masayuki); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北
浜四丁目5番33号 住友電気工業株式会
社内 Osaka (JP).

關根 良潤(SEKINE Ryojun); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番
33号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP).

〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番
33号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP).

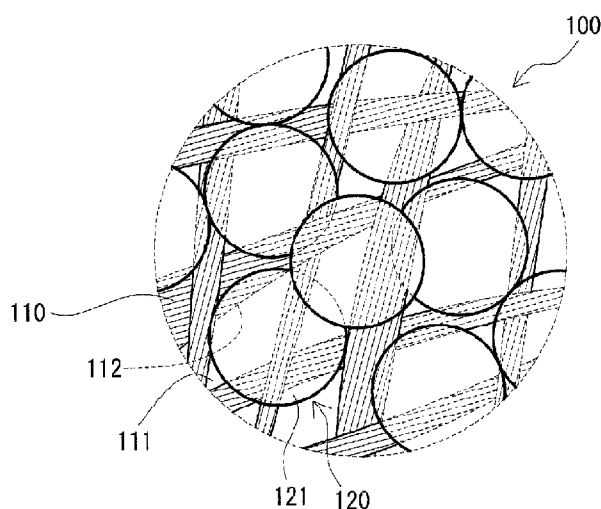
(74) 代理人: 山野 宏, 外(YAMANO Hiroshi et al.);

〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島六丁
目1番3号 アストロ新大阪第2ビル10
階 啓明特許事務所 Osaka (JP).

〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島六丁
目1番3号 アストロ新大阪第2ビル10
階 啓明特許事務所 Osaka (JP).

(54) Title: ELECTRODE, REDOX FLOW BATTERY, ELECTRODE MANUFACTURING METHOD, AND ELECTRODE REGENERATION METHOD

(54) 発明の名称: 電極、レドックスフロー電池、電極の製造方法、及び電極の再生方法



(57) Abstract: An electrode for a redox flow battery through which an electrolyte solution is circulated, the electrode comprising a porous material and reactive particles that contribute to a battery reaction, and the reactive particles being pressed against the porous material by the flow of the electrolyte solution without being immobilized on the porous material.

(57) 要約: 電解液を循環させるレドックスフロー電池の電極であって、多孔質体と、電池反応に寄与する反応性粒子とを有し、前記反応性粒子は、前記多孔質体に固定されることなく前記電解液の流通によって前記多孔質体に押し付けられている、電極。

[続葉有]



WO 2020/184143 A1

(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, JO, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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))

明 細 書

発明の名称：

電極、レドックスフロー電池、電極の製造方法、及び電極の再生方法

技術分野

[0001] 本開示は、電極、レドックスフロー電池、電極の製造方法、及び電極の再生方法に関する。

本出願は、2019年3月12日付の日本国出願の特願2019-045261に基づく優先権を主張し、前記日本国出願に記載された全ての記載内容を援用するものである。

背景技術

[0002] 特許文献1のレドックスフロー電池は、電池セルの電極に、炭素繊維からなる織布や不織布、即ちカーボンクロスやカーボンフェルトなどが用いられている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2017-27663号公報

発明の概要

[0004] 本開示に係る電極は、
電解液を循環させるレドックスフロー電池の電極であって、
多孔質体と、
電池反応に寄与する反応性粒子とを有し、
前記反応性粒子は、前記多孔質体に固定されることなく前記電解液の流通によって前記多孔質体に押し付けられている。

[0005] 本開示に係るレドックスフロー電池は、
電池セルと、
前記電池セルに電解液を循環する循環機構とを備え、
前記電池セルは、正極電極と、負極電極と、前記正極電極と前記負極電極

との間に介在される隔膜とを有するレドックスフロー電池であって、
前記正極電極及び前記負極電極の少なくとも一方は、
多孔質体と、
電池反応に寄与する反応性粒子とを有し、
前記反応性粒子は、前記多孔質体に固定されることなく前記電解液の流通
によって前記多孔質体に押し付けられている。

[0006] 本開示に係る電極の製造方法は、
多孔質体が収納されたレドックスフロー電池の電池セルを準備する工程と
、
電池反応に寄与する反応性粒子が混合された電解液を前記多孔質体に対し
て流通させることで、前記反応性粒子を前記多孔質体に固定されることなく
押し付ける工程とを備える。

[0007] 本開示に係る電極の再生方法は、
本開示に係る電極を有する電池セル、又は本開示に係るレドックスフロー
電池に備わる電池セルに電解液を循環させて充放電を行う工程と、
前記電池セルのセル抵抗を測定する工程と、
前記セル抵抗の測定結果に基づき、前記反応性粒子を前記電解液に補充す
る工程とを備える。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、実施形態1に係るレドックスフロー電池に備わる電極の概略を
示す斜視図である。

[図2]図2は、図1に示す電極の破線円で囲まれた領域を拡大して示す拡大図
である。

[図3]図3は、実施形態1に係るレドックスフロー電池の電極に備わる反応性
粒子における別の例の概略を示す構成図である。

[図4]図4は、実施形態1に係るレドックスフロー電池の動作原理図である。

[図5]図5は、実施形態1に係るレドックスフロー電池の概略構成図である。

[図6]図6は、実施形態1に係るレドックスフロー電池に備わるセルスタック

の概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0009] [本開示が解決しようとする課題]

電極の電池反応性を向上するには、一般的に電極の表面積を大きくすることが考えられる。しかし、電極の表面積が大きいほど、電極の劣化速度が早くなる。即ち、電極の寿命が短くなる。

[0010] そこで、本開示は、電池反応性の向上と長寿命化とを両立し易い電極を提供することを目的の一つとする。

[0011] また、本開示は、長期にわたって電池反応性に優れるレドックスフロー電池を提供することを目的の一つとする。

[0012] 更に、本開示は、電池反応性の向上と長寿命化とを両立し易い電極を製造できる電極の製造方法を提供することを目的の一つとする。

[0013] そして、本開示は、電極の性能を回復できる電極の再生方法を提供することを目的の一つとする。

[0014] [本開示の効果]

本開示に係る電極は、電池反応性の向上と長寿命化とを両立し易い。

[0015] 本開示に係るレドックスフロー電池は、長期にわたって電池反応性に優れる。

[0016] 本開示に係る電極の製造方法は、電池反応性の向上と長寿命化とを両立し易い電極を製造できる。

[0017] 本開示に係る電極の再生方法は、電極の性能を回復できる。

[0018] 《本開示の実施形態の説明》

最初に本開示の実施態様を列記して説明する。

[0019] (1) 本開示の一態様に係る電極は、

電解液を循環させるレドックスフロー電池の電極であって、
多孔質体と、

電池反応に寄与する反応性粒子とを有し、

前記反応性粒子は、前記多孔質体に固定されことなく前記電解液の流通

によって前記多孔質体に押し付けられている。

[0020] 上記の構成は、電池反応性の向上と長寿命化とを両立し易い。電池反応性を向上できる理由は、反応性粒子を有することで、電極の表面積、即ち反応面積を大きくし易いからである。電極の表面積は、反応性粒子の量を変えることで容易に調整できる。そのため、この電極を備えるレドックスフロー電池の出力を容易に変えることができる。長寿命化できる理由は、詳しくは後述するが、反応性粒子が劣化しても劣化前の新たな反応性粒子を多孔質体の表面に堆積させられて、電極の性能を回復させられるからである。

[0021] また、上記の構成は、電解液の流通抵抗の上昇が生じ難い。その理由は、反応性粒子自体が多孔質体に固定されていないため、多孔質体の表面に押し付けられた反応性粒子群が電解液の流れに応じて流通抵抗が小さくなるように移動できるからである。

[0022] (2) 上記電極の一形態として、
前記反応性粒子は、前記多孔質体の空孔の大きさよりも大きいものを含み、
前記多孔質体の空孔よりも大きな前記反応性粒子は、前記多孔質体に固定されることなく前記電解液の流通によって前記多孔質体の空孔の開口縁に押し付けられているものを含むことが挙げられる。

[0023] 上記の構成は、反応性粒子が多孔質体の空孔の大きさよりも大きいものを含むことで、電極の表面積、即ち反応面積を大きくし易い上に、反応性粒子を多孔質体の表面に堆積させ易い。

[0024] (3) 上記電極の一形態として、
前記反応性粒子の目付量は、 100 g/m^2 以上 1500 g/m^2 以下であることが挙げられる。

[0025] 反応粒子の目付量、即ち多孔質体の 1 m^2 当たりの反応性粒子の重量が 100 g/m^2 以上の電極は、多孔質体に対する反応性粒子が多いため、電池反応性に優れる。反応性粒子の目付量が 1500 g/m^2 以下の電極は、多孔質体に対する反応性粒子が過度に多すぎないため、電解液の流通抵抗の上昇を抑

制し易い。

[0026] (4) 上記電極の一形態として、

前記反応性粒子の大きさは、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが挙げられる。

[0027] 大きさが $1\ \mu\text{m}$ 以上の反応性粒子は、大きさが十分に大きいため、電解液の流通抵抗を上昇させ難い。大きさが $100\ \mu\text{m}$ 以下の反応性粒子は、大きさが過度に大きすぎないため、電池反応性を低下させ難い。

[0028] (5) 上記電極の一形態として、

前記反応性粒子の材質は、C, Pt, Ru, Mo, W, Nb, 及びTaからなる群より選択される1種以上の元素を含むことが挙げられる。

[0029] 上記の元素を含む反応性粒子は、電池反応性に優れる電極を構築し易い。

[0030] (6) 上記電極の一形態として、

前記多孔質体の空孔率は、50%以上90%以下であることが挙げられる。

[0031] 空孔率が50%以上の多孔質体は、空孔が多い。そのため、多孔質体は、電解液の流通性に優れる電極を構築し易い。空孔率が90%以下の多孔質体は、空孔が多すぎない。そのため、この多孔質体は、導電性に優れる電極を構築できる。よって、電極は、電池反応性に優れるRF電池を構築し易い。

[0032] (7) 上記電極の一形態として、

前記多孔質体の空孔の大きさは、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが挙げられる。

[0033] 空孔の大きさが $0.1\ \mu\text{m}$ 以上の多孔質体は、電解液の流通抵抗の上昇を抑制し易い。空孔の大きさが $100\ \mu\text{m}$ 以下の多孔質体は、反応性粒子を捕捉し易い。そのため、この多孔質体は、電池反応性に優れる電極を構築し易い。

[0034] (8) 上記電極の一形態として、

前記多孔質体の材質は、C, Ti, 及び導電性ポリマからなる群より選択される1種の材質を含むことが挙げられる。

[0035] 上記の材質を含む多孔質体は、電池反応性に優れる電極を構築し易い。

[0036] (9) 本開示の一態様に係るレドックスフロー電池は、

電池セルと、

前記電池セルに電解液を循環する循環機構とを備え、

前記電池セルは、正極電極と、負極電極と、前記正極電極と前記負極電極との間に介在される隔膜とを有するレドックスフロー電池であって、

前記正極電極及び前記負極電極の少なくとも一方は、

多孔質体と、

前記多孔質体の空孔の大きさよりも大きくて、電池反応に寄与する反応性粒子とを有し、

前記反応性粒子は、前記多孔質体に固定されることなく前記電解液の流通によって前記多孔質体の空孔の開口縁に押し付けられている。

[0037] 上記の構成は、長期にわたって電池反応性に優れる。その理由は、電池反応性の向上と長寿命化とを両立し易い上述の電極を備えるからである。

[0038] (10) 本開示の一態様に係る電極の製造方法は、

多孔質体が収納されたレドックスフロー電池の電池セルを準備する工程と、

前記多孔質体の空孔の大きさよりも大きくて電池反応に寄与する反応性粒子が混合された電解液を前記多孔質体に対して流通させる工程とを備える。

[0039] 上記の構成は、多孔質体と反応性粒子とを有する上述の電極を製造できる。反応性粒子が混合された電解液を多孔質体に対して流通させることで、電解液の流通により反応性粒子を多孔質体の空孔の開口縁に押し付けられるからである。

[0040] (11) 本開示の一態様に係る電極の再生方法は、

(1) から (8) のいずれか1つの電極を有する電池セル、又は (9) のレドックスフロー電池に備わる電池セルに電解液を循環させて充放電を行う工程と、

前記電池セルのセル抵抗を測定する工程と、

前記セル抵抗の測定結果に基づき、前記反応性粒子を前記電解液に補充する工程とを備える。

[0041] 上記の構成は、電極の性能を回復できる。この理由は、次の通りである。電極の性能が低下した際、劣化前の新たな反応性粒子を補充した電解液を多孔質体に対して流通させる。この電解液の流通により新たな反応性粒子が、多孔質体の空孔の開口縁に押し付けられたり、多孔質体の表面における反応性粒子の上に堆積させられたりすることができる。

[0042] 《本開示の実施形態の詳細》

本開示の実施形態の詳細を、以下に説明する。図中の同一符号は同一名称物を示す。

[0043] 《実施形態 1》

〔レドックスフロー電池〕

図 1 から図 6 を参照して、実施形態 1 のレドックスフロー電池を説明する。以下、レドックスフロー電池を R F 電池 1 と表記することがある。図 4、図 5 に示すように、R F 電池 1 は、電池セル 1 0 と電池セル 1 0 に電解液を循環する循環機構とを備える。電池セル 1 0 は、正極電極 1 4 と、負極電極 1 5 と、正極電極 1 4 と負極電極 1 5 との間に介在される隔膜 1 1 とを有する。本形態の R F 電池 1 の特徴の一つは、正極電極 1 4 及び負極電極 1 5 の少なくとも一方が特定の電極 1 0 0 で構成されている点にある。以下、R F 電池 1 の概要と基本構成を説明し、その後、本形態の R F 電池 1 の各構成を詳細に説明する。

[0044] 〔R F 電池の概要〕

R F 電池 1 は、代表的には、交流／直流変換器 5 0 0 と変電設備 5 2 0 とを介して発電部 5 1 0 と負荷 5 3 0 との間に接続され、発電部 5 1 0 で発電した電力を充電して蓄え、蓄えた電力を放電して負荷 5 3 0 に供給する（図 4）。図 4 の変電設備 5 2 0 から交流／直流変換器 5 0 0 に向かって伸びる実線矢印は充電を意味する。図 4 の交流／直流変換器 5 0 0 から変電設備 5 2 0 に向かって伸びる破線矢印は放電を意味する。発電部 5 1 0 としては、

例えば、太陽光発電装置や風力発電装置、その他一般の発電所などが挙げられる。負荷 530 としては、例えば、電力の需要家などが挙げられる。RF 電池 1 は、酸化還元により価数が増減する金属イオンを活性物質として含有する電解液を正極電解液と負極電解液とに使用する。RF 電池 1 の充放電は、正極電解液に含まれるイオンの酸化還元電位と負極電解液に含まれるイオンの酸化還元電位との差を利用して行われる。図 4 の電池セル 10 内における実線矢印は充電、破線矢印は放電を意味する。RF 電池 1 は、例えば、負荷平準化用途、瞬低補償や非常用電源などの用途、大量導入が進められている太陽光発電や風力発電などの自然エネルギーの出力平滑化用途などに利用される。

[0045] [RF 電池の基本構成]

RF 電池 1 は、水素イオンを透過させる隔膜 11 で正極セル 12 と負極セル 13 とに分離された電池セル 10 を備える。正極セル 12 には、正極電極 14 が内蔵され、正極用循環機構 10P により正極電解液が循環する。正極用循環機構 10P は、正極電解液を貯留する正極電解液タンク 18 と、正極セル 12 と正極電解液タンク 18 とを接続する供給導管 20 及び排出導管 22 と、供給導管 20 の途中に設けられたポンプ 24 とを備える。同様に、負極セル 13 には、負極電極 15 が内蔵され、負極用循環機構 10N により負極電解液が循環する。負極用循環機構 10N は、負極電解液を貯留する負極電解液タンク 19 と、負極セル 13 と負極電解液タンク 19 とを接続する供給導管 21 及び排出導管 23 と、供給導管 21 の途中に設けられたポンプ 25 とを備える。

[0046] 充放電を行う運転時、ポンプ 24 及びポンプ 25 により、正極電解液及び負極電解液は、正極電解液タンク 18 及び負極電解液タンク 19 から供給導管 20 及び供給導管 21 を流通して正極セル 12 及び負極セル 13 に供給される。そして、正極電解液及び負極電解液は、正極セル 12 及び負極セル 13 から排出導管 22 及び排出導管 23 を流通して正極電解液タンク 18 及び負極電解液タンク 19 に排出されることで正極セル 12 及び負極セル 13 に

循環される。充放電を行わない待機時、ポンプ 24 及びポンプ 25 が停止され、正極電解液及び負極電解液は循環されない。

[0047] [電極]

本形態の電極 100 は、上述したように正極電極 14 及び負極電極 15 (図 4 から図 6) の少なくとも一方を構成する。この電極 100 は、多孔質体 110 と、電池反応に寄与する反応性粒子 120 とを有する (図 1 から図 3)。この反応性粒子 120 は、電解液の流通によって多孔質体 110 の空孔 111 の開口縁 112 に押し付けられている。

[0048] (多孔質体)

多孔質体 110 は、反応性粒子 120 を保持する (図 2)。多孔質体 110 は、材質にもよるが、多孔質体 110 自体が電池反応に寄与する機能を有していてもよい。電池反応に寄与するとは、多孔質体 110 自体が電極として機能する場合は勿論、多孔質体 110 自体は反応系には関わらず、反応を促進する触媒として機能する場合も含む。

[0049] <材質>

多孔質体 110 の材質は、導電性を有するものであることが好ましい。多孔質体 110 の材質は、例えば、C (炭素)、Ti (チタン)、Ru (ルテニウム)、Ir (イリジウム)、W (タングステン)、Pt (白金)、Au (金)、Pd (パラジウム)、Mn (マンガン)、及び導電性ポリマからなる群より選択される 1 種の材質を含むことが挙げられる。これらの材質を含む多孔質体 110 は、電池反応性に優れる電極 100 を構築し易い。多孔質体 110 は、上記の単一元素で構成されていてもよいし、上記元素を含む化合物、具体的には酸化物で構成されていてもよい。多孔質体 110 は、上記材質以外の元素を含む場合もあり得る。多孔質体 110 としては、グラファイト、ガラス質カーボン、導電性ダイヤモンド、導電性ダイヤモンドライクカーボン (DLC)、カーボンファイバからなる不織布、カーボンファイバからなる織布、セルロースからなる不織布、セルロースからなる織布、カーボンファイバと導電助剤からなるカーボンペーパー、寸法安定電極 (DSE

）などで構成されることが挙げられる。多孔質体 110 の材質は、X 線回折（XRD）により求められる。具体的には、Malvern Panalytical 社製 Empyrean を用いて求められる。

[0050] 〈空孔率〉

多孔質体 110 の空孔率は、50%以上90%以下が好ましい。50%以上の空孔率を有する多孔質体 110 は、空孔 111 が多い。そのため、多孔質体 110 は、電解液の流通性に優れる電極 100 を構築し易い。90%以下の空孔率を有する多孔質体 110 は、空孔 111 が多すぎない。そのため、多孔質体 110 は、導電性に優れる電極 100 を構築できる。よって、電極 100 は、電池反応性に優れる RF 電池 1 を構築し易い。多孔質体 110 の空孔率は、更に 60%以上80%以下が好ましく、特に 70%以上80%以下が好ましい。多孔質体 110 の空孔率は、電池セル 10、又は図 6 の下図を参照して後述するサブスタック 200s と呼ばれる積層体を組み立てた後の圧縮状態の空孔率を言う。

[0051] 多孔質体 110 の空孔率は、水銀圧入法と圧縮試験とにより次のようにして求められる。まず、水銀圧入法により非圧縮状態における多孔質体 110 の空孔率 P_0 が求められる。次に、圧縮試験により電池セル 10 又は上記積層体を組み立てた後の圧縮状態における多孔質体 110 の厚さ d_1 が求められる。多孔質体 110 の非圧縮時の厚さ d_0 と圧縮時の厚さ d_1 とを比較することで、圧縮率が求められる。多孔質体 110 の圧縮時の空孔率 P_1 は、多孔質体 110 の非圧縮時の空孔率 P_0 と圧縮率とから求められる。具体的には、 $P_1 = 1 - \{ (1 - P_0) d_0 / d_1 \}$ で求められる。

[0052] 〈空孔の大きさ〉

多孔質体 110 の空孔 111 の大きさは、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。 $0.1 \mu\text{m}$ 以上の大きさの空孔 111 を有する多孔質体 110 は、電解液の流通性に優れる電極 100 を構築し易い。 $100 \mu\text{m}$ 以下の大きさの空孔 111 を有する多孔質体 110 は、反応性粒子 120 を捕捉し易い。そのため、この多孔質体 110 は、電池反応性に優れる電極 100 を構

築し易い。多孔質体110の空孔111の大きさは、更に $1\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下が好ましく、特に $10\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下が好ましい。多孔質体110の空孔111の大きさは、電池セル10又は上記積層体を組み立てた後の圧縮状態の空孔の大きさを言う。

[0053] 多孔質体110の空孔111の大きさは、X線CT (Computed Tomography) とCAE (Computer Aided Engineering) 上の水銀圧入法とによって次のようにして求められる。圧縮治具を用いて多孔質体110を圧縮させた状態で三次元画像としてCT像を撮影する。この圧縮は、電池セル10又は上記積層体を組み立てた後の圧縮状態に相当するように行う。CT像の撮影は、カールツァイス株式会社製Xradia 520 Versaが利用できる。得られたCT像を用いてCAE上で水銀圧入法を行うことで、CT像における空孔の分布が求められる。この空孔の分布のうちD50が多孔質体110の空孔111の大きさである。

[0054] 〈厚さ〉

多孔質体110の厚さは、例えば、 0.20mm 以上 1.00mm 以下が好ましい。 0.20mm 以上の厚さを有する多孔質体110は、電池反応を行う反応場を大きくできる。 1.00mm 以下の厚さを有する多孔質体110は、過度に厚すぎないため、RF電池1を薄型にできる。多孔質体110の厚さは、更に 0.30mm 以上 1.00mm 以下が好ましく、特に 0.40mm 以上 0.70mm 以下が好ましい。

[0055] 多孔質体110の厚さは、電池セル10又は上記積層体を組み立てる前の非圧縮状態の厚さを言う。この多孔質体110の厚さは、5箇所以上の厚さの平均値とする。電池セル10又は上記積層体を組み立てた後の圧縮状態の多孔質体110の厚さは、例えば、 0.20mm 以上 0.60mm 以下が好ましい。

[0056] (反応性粒子)

反応性粒子120は、電池反応に寄与する。電池反応に寄与するとは、上

述したように、反応性粒子 120 自体が電極として機能する場合は勿論、反応性粒子 120 自体は反応系には関わらず、反応を促進する触媒として機能する場合も含む。なお、多孔質体 110 と反応性粒子 120 の少なくとも一方は、電極として機能することが挙げられる。即ち、多孔質体 110 と反応性粒子 120 の少なくとも一方の材質は、導電性を有すものであることが挙げられる。

[0057] 反応性粒子 120 は、多孔質体 110 に固定されることなく電解液の流通によって多孔質体 110 に押し付けられている。反応性粒子 120 は、多孔質体 110 の空孔 111 の開口縁 112 に押し付けられているものもある。即ち、反応性粒子 120 は、電解液の流通による圧力で多孔質体 110 からの脱落が防止されている。電解液の流通が停止すると、反応性粒子 120 が多孔質体 110 から離れる。即ち、ここでいう固定とは、電解液の流通が停止しても、反応性粒子 120 が多孔質体 110 から離れることを防止するものをいう。反応性粒子 120 が多孔質体 110 に固定されていないことで、電解液の流通抵抗の上昇が生じ難い。その理由は、多孔質体 110 の表面に押し付けられた反応性粒子 120 群が電解液の流れに応じて流通抵抗が小さくなるように移動できるからである。

[0058] 反応性粒子 120 は、基体 121 のみで構成されていてもよいし（図 2）、基体 121 と基体 121 の表面に付着する微細粒子 122 とで構成されていてもよい（図 3）。基体 121 は、反応性粒子 120 の大半を占める大きな粒子である。微細粒子 122 は、基体 121 よりも小さく、基体 121 の表面に付着された複数の粒子である。反応性粒子 120 が基体 121 と微細粒子 122 とで構成されている場合、基体 121 と微細粒子 122 の一方が触媒として機能し、他方が電極として機能してもよいし、基体 121 と微細粒子 122 の両方が触媒、又は電極として機能してもよい。微細粒子 122 は、熔融状態の基体 121 の構成材料を基体 121 の表面に突起状に析出させることで基体 121 の表面上に付着させたり、スパッタにより基体 121 の表面に付着させられる。

[0059] 〈材質〉

反応性粒子120の材質は、C, Pt, Ru, Ti, Ir, Mo（モリブデン）, W, Nb（ニオブ）, 及びTa（タンタル）からなる群より選択される1種以上の元素を含むことが好ましい。上記の元素を含む反応性粒子120は、電池反応性に優れる電極100を構築し易い。反応性粒子120は、上記の単一元素で構成されていてもよいし、上記元素を含む化合物、具体的には酸化物で構成されていてもよい。酸化物としては、例えば、 Nb_2O_5 , WO_3 , TiO_2 , RuO_2 , IrO_2 、及び MnO_2 からなる群より選択される1種の酸化物が挙げられる。反応性粒子120の材質とは、反応性粒子120が基体121のみで構成されている場合、基体121の材質をいい、反応性粒子120が基体121と微細粒子122とで構成されている場合、基体121と微細粒子122の各々の材質をいう。反応性粒子120が基体121と微細粒子122とで構成されている場合、基体121と微細粒子122の材質は、互いに同一の材質であってもよいし、互いに異なる材質であってもよい。反応性粒子120の材質は、多孔質体110と同様の装置を用いてXRDにより求められる。

[0060] 〈形状〉

反応性粒子120の形状は、球状、楕円体状、鱗片状、針状、多角柱状、円柱状、及び楕円柱状からなる群より選択される一種の形状であることが挙げられる。楕円体状は、長球状、扁球状を含む。「球状」、「楕円体状」、「鱗片状」、「針状」、「多角柱状」、「円柱状」、及び「楕円柱状」とは、幾何学上の球状、楕円体状、鱗片状、針状、多角柱状、円柱状、及び楕円柱状だけでなく、実質的に球状、楕円体状、鱗片状、針状、多角柱状、円柱状、及び楕円柱状と見なされる範囲を含む。例えば、「多角柱状」には、角部に丸みを有する形状を含む。反応性粒子120の形状とは、反応性粒子120が基体121のみで構成されている場合、基体121の形状をいい、反応性粒子120が基体121と微細粒子122とで構成されている場合、基体121と微細粒子122のそれぞれの形状をいう。基体121と微細粒子

122の形状は、互いに同一形状であってもよいし、互いに異なる形状であってもよい。

[0061] 〈大きさ〉

反応性粒子120は、多孔質体110の空孔111の大きさよりも大きいものを含むことが好ましい。この大小関係を満たす反応性粒子120は、電解液の流通によって多孔質体110、特に、多孔質体110の空孔111の開口縁112に押し付けられる。反応性粒子120の大きさは、 $1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下が好ましい。大きさが $1\mu\text{m}$ 以上の反応性粒子120は、大きさが十分に大きいため、電解液の流通抵抗を上昇させ難い。大きさが $100\mu\text{m}$ 以下の反応性粒子120は、大きさが過度に大きすぎないため、電池反応性を低下させ難い。特に、多孔質体110の空孔111の大きさよりも大きな反応性粒子120の大きさが上記範囲を満たすことが好ましい。

[0062] 反応性粒子120の大きさとは、反応性粒子120が基体121のみで構成されている場合、基体121の大きさをいい、反応性粒子120が基体121と微細粒子122とで構成されている場合、その全体の大きさをいう。反応性粒子120の大きさは、レーザー回折・散乱式粒度分布測定により測定したD50である。上記D50は、質量基準の累積分布曲線の50%に相当する粒径をいう。上記D50は、マイクロトラック・ベル社製マイクロトラックMT3300EXIIを用いて求められる。反応性粒子120は、電解液の流通を停止或いは電解液の流通を逆流させることで、多孔質体110から離隔させられる。この離隔した全ての反応性粒子120を回収することで、全ての反応性粒子120の上記D50は求められる。離隔した全ての反応性粒子120から、多孔質体110の空孔111の大きさよりも大きな反応性粒子120のみを分離することで、多孔質体110の空孔111の大きさよりも大きな反応性粒子120のD50は求められる。

[0063] 〈目付量〉

反応性粒子120の目付量、即ち多孔質体110の 1m^2 当たりの反応性粒子120の重量は、 $100\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $1500\text{g}/\text{m}^2$ 以下が好ましい。反

応性粒子 120 の目付量が 100 g/m^2 以上の電極 100 は、多孔質体 110 に対する反応性粒子 120 が多いため、電池反応性に優れる。電極 100 の反応面積は、目付量を変えることで容易に調整できる。そのため、RF 電池 1 の出力を容易に変えることができる。反応性粒子 120 の目付量が 1500 g/m^2 以下の電極 100 は、多孔質体 110 に対する反応性粒子 120 が過度に多すぎないため、電解液の流通抵抗の上昇を抑制し易い。反応性粒子 120 の目付量は、更に 100 g/m^2 以上 500 g/m^2 以下が好ましく、特に 150 g/m^2 以上 500 g/m^2 以下が好ましい。特に、多孔質体 110 の空孔 111 の大きさよりも大きな反応性粒子 120 の目付量が上記範囲を満たすことが好ましい。

[0064] 反応性粒子 120 の目付量は、反応性粒子 120 の総重量を多孔質体 110 の全面積で除することで求められる。反応性粒子 120 の総重量は、上述のように全ての反応性粒子 120 を多孔質体 110 から離隔させて回収することで測定できる。多孔質体 110 の空孔 111 の大きさよりも大きな反応性粒子 120 の目付量は、多孔質体 110 の空孔 111 の大きさよりも大きな反応性粒子 120 の総重量を多孔質体 110 の全面積で除することで求められる。多孔質体 110 の空孔 111 の大きさよりも大きな反応性粒子 120 の総重量は、上述のように離隔した全ての反応性粒子 120 から、多孔質体 110 の空孔 111 の大きさよりも大きな反応性粒子 120 のみを分離することで測定できる。

[0065] [セルスタック]

電池セル 10 は、通常、図 5 と図 6 の下図とに示すように、セルスタック 200 と呼ばれる構造体の内部に形成される。セルスタック 200 は、図 6 の下図に示すように、サブスタック 200s と呼ばれる積層体を、その両側から 2 枚のエンドプレート 220 で挟み込み、両エンドプレート 220 を締付機構 230 により締め付けることで構成されている。図 6 の下図は、複数のサブスタック 200s を備える形態を例示している。サブスタック 200s は、図 5 と図 6 の上図とに示すように、セルフフレーム 16、正極電極 14

、隔膜 11、及び負極電極 15 を、この順番で複数積層している。サブスタック 200s は、図 6 の下図に示すように、その積層体の両端に給排板 210 が配置される。

[0066] [セルフフレーム]

セルフフレーム 16 は、双極板 161 とその外周縁部を囲む枠体 162 とを備え、双極板 161 の表面と枠体 162 の内周面とで正極電極 14 又は負極電極 15 を配置する凹部 160 を形成する。隣接するセルフフレーム 16 の双極板 161 の間に一つの電池セル 10 が形成され、双極板 161 を挟んで表裏に、隣り合う電池セル 10 の正極電極 14 と負極電極 15 とが配置され、正極セル 12 と負極セル 13 とが配置される。双極板 161 の表面には、電解液を流通させ易くするために凹部が形成されていてもよい。この凹部の形状は、適宜選択でき、例えば、公知の対向櫛歯状とすることが挙げられる。

[0067] セルフフレーム 16 は、上記積層体の隣り合う電池セル 10（図 4 から図 6）の間に配置される中間セルフフレームと、上記積層体の両端に配置される端部セルフフレームとがある。中間セルフフレームは、双極板 161 の表裏に一方の電池セル 10 の正極電極 14 及び他方の電池セル 10 の負極電極 15 が接し、端部セルフフレームは、双極板 161 の一方の面に電池セル 10 の正極電極 14 及び負極電極 15 のいずれかの一方の電極と接して他方の面には電極が存在しない。セルフフレーム 16 の表裏、即ち正極側面及び負極側面の構成は、中間セルフフレーム及び端部セルフフレームのいずれにおいても同様である。

[0068] 枠体 162 は、双極板 161 を支持し、内側に電池セル 10 となる領域を形成する。枠体 162 の形状は、矩形枠状であり、凹部 160 の開口形状は、矩形状である。枠体 162 は、給液側片と、給液側片に対向する排液側片とを備える。セルフフレーム 16 を平面視した際、給液側片と排液側片とが互いに対向する方向を縦方向、縦方向に直交する方向を横方向とすると、給液側片が上記縦方向下側、排液側片が上記縦方向上側に位置している。給液側片は、電池セル 10 の内部に電解液を供給する給液マニホールド 163、1

64及び給液スリット163s、164sを有する。排液側片は、電池セル10の外部に電解液を排出する排液マニホールド165、166、及び排液スリット165s、166sを有する。電解液の流れは、枠体162の上記縦方向下側から上記縦方向上側に向かう方向である。

[0069] 給液側片には、その内縁に形成されて、給液スリット163s、164sを流通する電解液をその内縁沿いに拡散する給液整流部が形成されていてもよい。給液整流部の図示は省略する。排液側片には、その内縁に形成され、正極電極14又は負極電極15を流通した電解液を集約して排液スリット165s、166sに流通させる排液整流部が形成されていてもよい。排液整流部の図示は省略する。

[0070] セルフレーム16における各極電解液の流れは、次の通りである。正極電解液は、給液マニホールド163から枠体162の一面側の給液側片に形成される給液スリット163sを流通して正極電極14に供給される。枠体162の一面側とは、図6では紙面表側である。そして、正極電解液は、図6の上図の矢印に示すように、正極電極14の下側から上側へ流通し、排液側片に形成される排液スリット165sを流通して排液マニホールド165に排出される。負極電解液の供給及び排出は、枠体162の他面側の給液マニホールド164、給液スリット164s、排液スリット166s、及び排液マニホールド166で行われる点を除き、正極電解液と同様である。枠体162の他面側とは、図6では紙面裏側である。

[0071] 各枠体162間には、環状のシール溝にOリングや平パッキンなどの環状のシール部材167が配置されている。このシール部材167は、電池セル10からの電解液の漏洩を抑制する。

[0072] [電解液]

正極電解液及び負極電解液は、上述の正極用循環機構10P及び負極用循環機構10Nによって正極電極14及び負極電極15に循環供給される。この循環により、正極電解液及び負極電解液の活物質イオンの価数変化反応に伴って充放電が行われる。RF電池1では、充放電に伴う副反応によって正

極電極 14 が酸化劣化し、セル抵抗の増加を招き易い。そのため、電極 100 は、正極電極 14 に用いれば、効果的にセル抵抗を小さくできる。

[0073] 正極電解液の活物質は、マンガンイオン、バナジウムイオン、鉄イオン、ポリ酸、キノン誘導体、及びアミンからなる群より選択される 1 種以上を含有することが挙げられる。負極電解液の活物質は、チタンイオン、バナジウムイオン、クロムイオン、ポリ酸、キノン誘導体、及びアミンからなる群より選択される 1 種以上を含有することが挙げられる。図 4 及び図 5 は、正極電解液に含まれるイオンとして、マンガン (Mn) イオンを例示し、負極電解液に含まれるイオンとしてチタン (Ti) イオンを例示している。正極活物質として Mn イオンを含有し、負極活物質として Ti イオンを含有する Mn-Ti 系電解液の場合、正極電極 14 が酸化劣化し易い。そのため、Mn-Ti 系電解液の場合に、電極 100 は、正極電極 14 に用いれば、効果的にセル抵抗を小さくできる。

[0074] 正極活物質の濃度、及び負極活物質の濃度は適宜選択できる。例えば、正極活物質の濃度、及び負極活物質の濃度の少なくとも一方は、 0.3 mol/L 以上 5 mol/L 以下が挙げられる。上記濃度が 0.3 mol/L 以上であれば、大容量の蓄電池として十分なエネルギー密度、例えば、 10 kWh/m^3 程度を有することができる。上記濃度が高いほどエネルギー密度が高くなる。上記濃度は、更に 0.5 mol/L 以上、 1.0 mol/L 以上が挙げられ、特に 1.2 mol/L 以上、 1.5 mol/L 以上が挙げられる。上記濃度が 5 mol/L 以下であれば、溶媒に対する溶解度を高め易い。上記濃度は、更に 2 mol/L 以下が利用し易い。この濃度を満たす電解液は、製造性に優れる。

[0075] 電解液の溶媒は、硫酸、リン酸、硝酸、及び塩酸からなる群より選択される 1 種以上の酸又は酸塩を含む水溶液などが挙げられる。

[0076] [作用効果]

本形態の RF 電池 1 は、長期にわたって電池反応性に優れる。RF 電池 1 は、電池反応性の向上と長寿命化とを両立し易い電極 100 を備えるからで

ある。電池反応性を向上できる理由は、電極１００が反応性粒子１２０を有することで、電極１００の表面積を大きくできるからである。長寿命化できる理由は、詳しくは後述するが、反応性粒子１２０が劣化しても劣化前の新たな反応性粒子１２０を多孔質体１１０の表面に堆積させられるため、電極１００の性能を回復させられるからである。更に、一部の反応性粒子１２０は、多孔質体１１０の内部に侵入することもある。多孔質体１１０の内部の新たな反応性粒子１２０によっても、電極１００の性能を回復させられる。

[0077] [電極の製造方法]

上述の電極１００は、以下の工程Ｓ１と工程Ｓ２とを備える本形態の電極の製造方法により製造できる。

[0078] (工程Ｓ１)

この工程では、ＲＦ電池１の電池セル１０又はセルスタック２００を準備する。この電池セル１０又はセルスタック２００は、上述した電池セル１０又はセルスタック２００の通りである。この電池セル１０又はセルスタック２００は、双極板１６１と隔膜１１との間に多孔質体１１０が収納されている。この多孔質体１１０は、上述した電極１００における多孔質体１１０と同じである。

[0079] (工程Ｓ２)

この工程では、電解液を多孔質体１１０に対して流通させる。この電解液には、電池反応に寄与する反応性粒子１２０が混合されている。反応性粒子１２０は、上述した実施形態１の電極１００における反応性粒子１２０と同じである。反応性粒子１２０の混合は、正極電解液タンク１８の外で適宜な容器を用いて、予め行っておいてもよいし、電解液を貯留する正極電解液タンク１８に反応性粒子１２０を投入してタンク内で行ってもよい。電解液の流通は、上述の正極用循環機構１０Ｐが利用できる。電解液の流通経路は上述した通りである。

[0080] 即ち、電解液は、正極電解液タンク１８から供給導管２０を通り、セルフレーム１６の枠体１６２の給液マニホールド１６３及び給液スリット１６３

sから多孔質体110に供給される。その際、電解液に含まれる反応性粒子120は、電解液の流通により多孔質体110の空孔111の開口縁112に押し付けられる。この反応性粒子120の押し付けにより、電極100が製造される。なお、一部の反応性粒子120は、多孔質体110の内部に侵入することもある。

[0081] なお、反応性粒子120を負極電解液に混合する場合、電解液の流通は、上述の負極用循環機構10Nが利用できる。電解液の流通経路は上述した通りである。即ち、電解液は、負極電解液タンク19から供給導管21を通り、セルフフレーム16の枠体162の給液マニホールド164及び給液スリット164sから多孔質体110に供給される。

[0082] [作用効果]

本形態の電極の製造方法は、電池反応性の向上と長寿命化とを両立し易い電極100を製造できる。反応性粒子120が混合された電解液を多孔質体110に対して流通させることで、反応性粒子120を多孔質体110の空孔111の開口縁112に押し付けられるからである。そのため、多孔質体110の表面に反応性粒子120を堆積させたり、多孔質体110の内部に一部の反応性粒子120侵入させたりできる。

[0083] [電極の再生方法]

上述の電極100は、以下の工程S11から工程S13を備える電極の再生方法により再生、即ち性能を回復できる。

[0084] (工程S11)

この工程では、RF電池1の充放電を行う。このRF電池1は、上述のRF電池1の通りである。即ち、このRF電池1の電極100は、上述の多孔質体110と反応性粒子120とを有する電極100である。RF電池1の充放電は、電池セル10に電解液を循環させて行う。電解液の循環は、上述の正極用循環機構10P及び負極用循環機構10Nが利用できる。

[0085] (工程S12)

この工程では、電池セル10のセル抵抗を測定する。セル抵抗は、モニタ

セルで測定した開放電圧と、交流／直流変換器 500 に備わる電流計で測定した充放電電流とから求められる。モニタセルの図示は省略する。モニタセルは、電池セル 10 と同じ構成を備えるが、交流／直流変換器 500 が接続されず、充放電に寄与しない電池セルである。

[0086] (工程 S13)

この工程では、測定した電池セル 10 のセル抵抗に基づき、反応性粒子 120 を電解液に補充する。反応性粒子 120 の補充は、電池セル 10 のセル抵抗が予め設定した閾値を超えたときに行う。反応性粒子 120 の補充量は、例えば、どの程度の量の反応性粒子 120 を補充すればセル抵抗がどの程度まで下がるかを予め試験電池を運転しておいた結果から決められる。補充する反応性粒子 120 は、電池反応に寄与するもので、上述の電極 100 における反応性粒子 120 と同じである。

[0087] 反応性粒子 120 の補充箇所は、正極電解液タンク 18 が挙げられる。その他、反応性粒子 120 の補充箇所は、供給導管 20 におけるポンプ 24 よりも下流としてもよい。即ち、反応性粒子 120 の補充箇所は、ポンプ 24 と電池セル 10 との間としてもよい。反応性粒子 120 の補充は、正極電解液タンク 18 の天板を開けて正極電解液タンク 18 の開口から行ってもよいし、供給導管 20 におけるポンプ 24 よりも下流に補充口を別途設けておき、その補充口から行ってもよい。補充口は、反応性粒子 120 の補充をしないときには閉鎖しておく。なお、反応性粒子 120 の補充箇所を負極電解液タンク 19 としてもよい。その他、反応性粒子 120 の補充箇所は、供給導管 21 におけるポンプ 25 よりも下流としてもよい。即ち、反応性粒子 120 の補充箇所は、ポンプ 25 と電池セル 10 との間としてもよい。反応性粒子 120 の補充は、負極電解液タンク 19 の天板を開けて負極電解液タンク 19 の開口から行ってもよいし、供給導管 21 におけるポンプ 25 よりも下流に補充口を別途設けておき、その補充口から行ってもよい。

[0088] 反応性粒子 120 の補充のタイミングは、ポンプ 24 を停止して、電解液の流通を停止した後とすることが好ましい。補充完了後、RF 電池 1 は、ポ

ンプ２４を駆動させて、電解液を循環させる。この循環により、電解液に含まれる反応性粒子１２０は、多孔質体１１０の空孔１１１の開口縁１１２に押し付けられたり、多孔質体１１０の表面における反応性粒子１２０の上に堆積させられる。更に、一部の反応性粒子１２０は、多孔質体１１０の内部に侵入することもある。なお、反応性粒子１２０を負極電解液に補充する場合、反応性粒子１２０の補充のタイミングは、ポンプ２５を停止して、電解液の流通を停止した後とすることが好ましい。補充完了後、ＲＦ電池１は、ポンプ２５を駆動させて、電解液を循環させる。

[0089] [作用効果]

本形態の電極の再生方法は、電極１００の性能を回復できる。この理由は、次の通りである。電極１００の性能が低下した際、劣化前の新たな反応性粒子１２０を補充した電解液を多孔質体１１０に対して流通させる。この電解液の流通により新たな反応性粒子１２０が、多孔質体１１０の空孔１１１の開口縁１１２に押し付けられたり、多孔質体１１０の表面の反応性粒子１２０に堆積させられたり、多孔質体１１０の内部に侵入させられたりできる。

[0090] 本発明は、これらの例示に限定されるものではなく、請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

符号の説明

- [0091] １ ＲＦ電池
 １００ 電極
 １１０ 多孔質体
 １１１ 空孔
 １１２ 開口縁
 １２０ 反応性粒子
 １２１ 基体
 １２２ 微細粒子

- 1 0 電池セル
- 1 1 隔膜
- 1 2 正極セル
 - 1 4 正極電極
- 1 3 負極セル
 - 1 5 負極電極
- 1 6 セルフフレーム
 - 1 6 0 凹部
 - 1 6 1 双極板
 - 1 6 2 枠体
 - 1 6 3、1 6 4 給液マニホールド
 - 1 6 3 s、1 6 4 s 給液スリット
 - 1 6 5、1 6 6 排液マニホールド
 - 1 6 5 s、1 6 6 s 排液スリット
 - 1 6 7 シール部材
- 1 0 P 正極用循環機構
- 1 0 N 負極用循環機構
- 1 8 正極電解液タンク
- 1 9 負極電解液タンク
- 2 0、2 1 供給導管
- 2 2、2 3 排出導管
- 2 4、2 5 ポンプ
- 2 0 0 セルスタック
 - 2 0 0 s サブスタック
- 2 1 0 給排板
- 2 2 0 エンドプレート
- 2 3 0 締付機構
- 5 0 0 交流／直流変換器

- 5 1 0 発電部
- 5 2 0 変電設備
- 5 3 0 負荷

請求の範囲

- [請求項1] 電解液を循環させるレドックスフロー電池の電極であって、
多孔質体と、
電池反応に寄与する反応性粒子とを有し、
前記反応性粒子は、前記多孔質体に固定されることなく前記電解液の流通によって前記多孔質体に押し付けられている、
電極。
- [請求項2] 前記反応性粒子は、前記多孔質体の空孔の大きさよりも大きいものを
を含み、
前記多孔質体の空孔よりも大きな前記反応性粒子は、前記多孔質体に固定されることなく前記電解液の流通によって前記多孔質体の空孔の開口縁に押し付けられているものを含む請求項1に記載の電極。
- [請求項3] 前記反応性粒子の目付量は、 100 g/m^2 以上 1500 g/m^2 以下である請求項1又は請求項2に記載の電極。
- [請求項4] 前記反応性粒子の大きさは、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下である請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の電極。
- [請求項5] 前記反応性粒子の材質は、C、Pt、Ru、Mo、W、Nb、及びTaからなる群より選択される1種以上の元素を含む請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の電極。
- [請求項6] 前記多孔質体の空孔率は、50%以上90%以下である請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の電極。
- [請求項7] 前記多孔質体の空孔の大きさは、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下である請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の電極。
- [請求項8] 前記多孔質体の材質は、C、Ti、及び導電性ポリマからなる群より選択される1種の材質を含む請求項1から請求項7のいずれか1項に記載の電極。
- [請求項9] 電池セルと、
前記電池セルに電解液を循環する循環機構とを備え、

前記電池セルは、正極電極と、負極電極と、前記正極電極と前記負極電極との間に介在される隔膜とを有するレドックスフロー電池であって、

前記正極電極及び前記負極電極の少なくとも一方は、
多孔質体と、

電池反応に寄与する反応性粒子とを有し、

前記反応性粒子は、前記多孔質体に固定されることなく前記電解液の流通によって前記多孔質体に押し付けられている、
レドックスフロー電池。

[請求項10] 多孔質体が収納されたレドックスフロー電池の電池セルを準備する工程と、

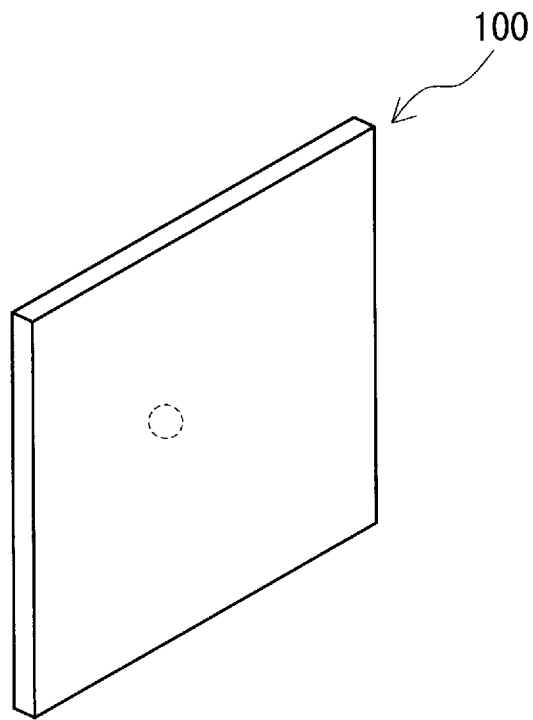
電池反応に寄与する反応性粒子が混合された電解液を前記多孔質体に対して流通させることで、前記反応性粒子を前記多孔質体に固定されることなく押し付ける工程とを備える、
電極の製造方法。

[請求項11] 請求項1から請求項8のいずれか1項に記載の電極を有する電池セル、又は請求項9に記載のレドックスフロー電池に備わる電池セルに電解液を循環させて充放電を行う工程と、

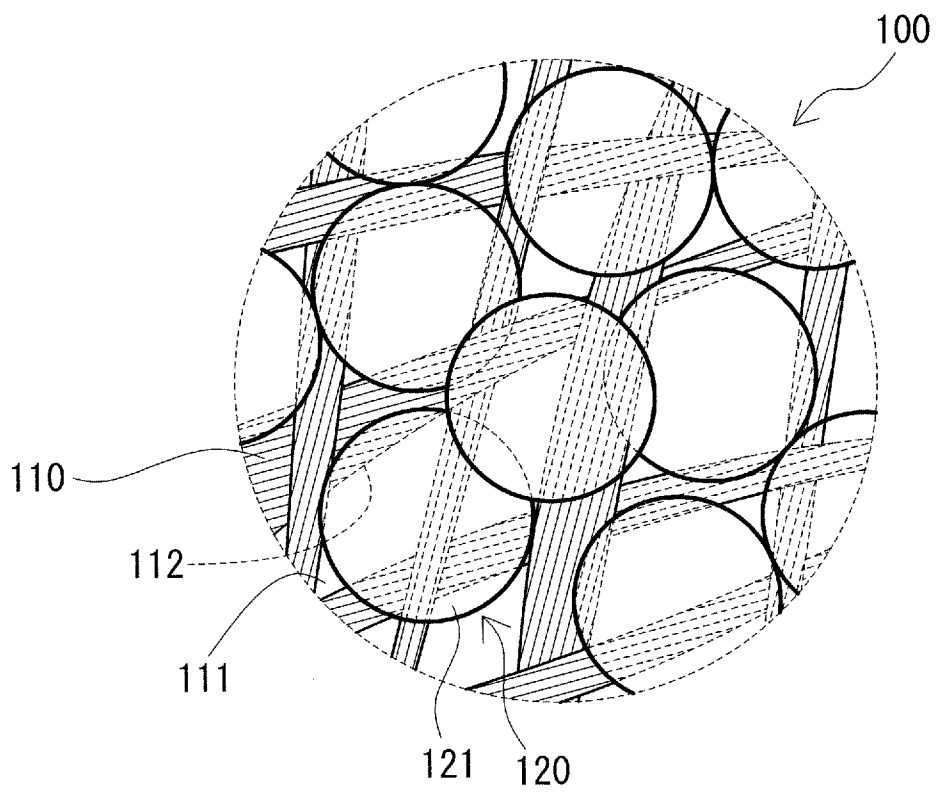
前記電池セルのセル抵抗を測定する工程と、

前記セル抵抗の測定結果に基づき、前記反応性粒子を前記電解液に補充する工程とを備える、
電極の再生方法。

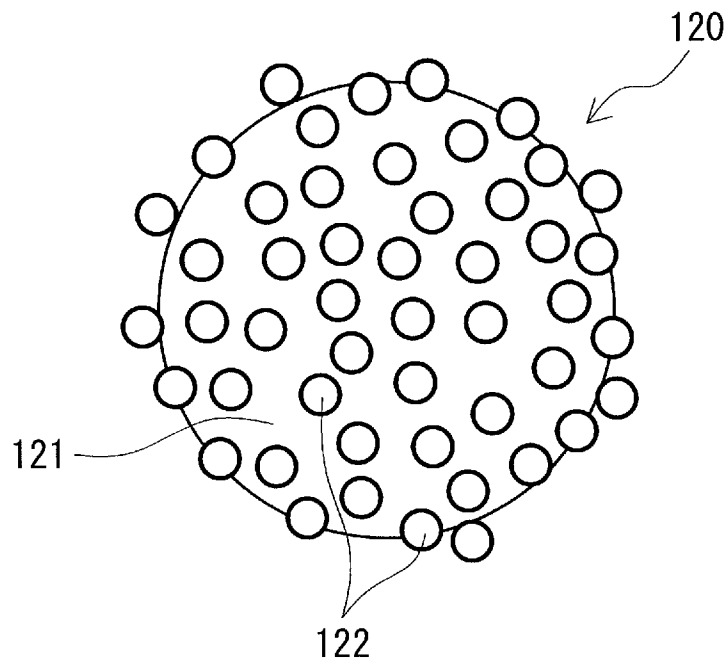
[図1]



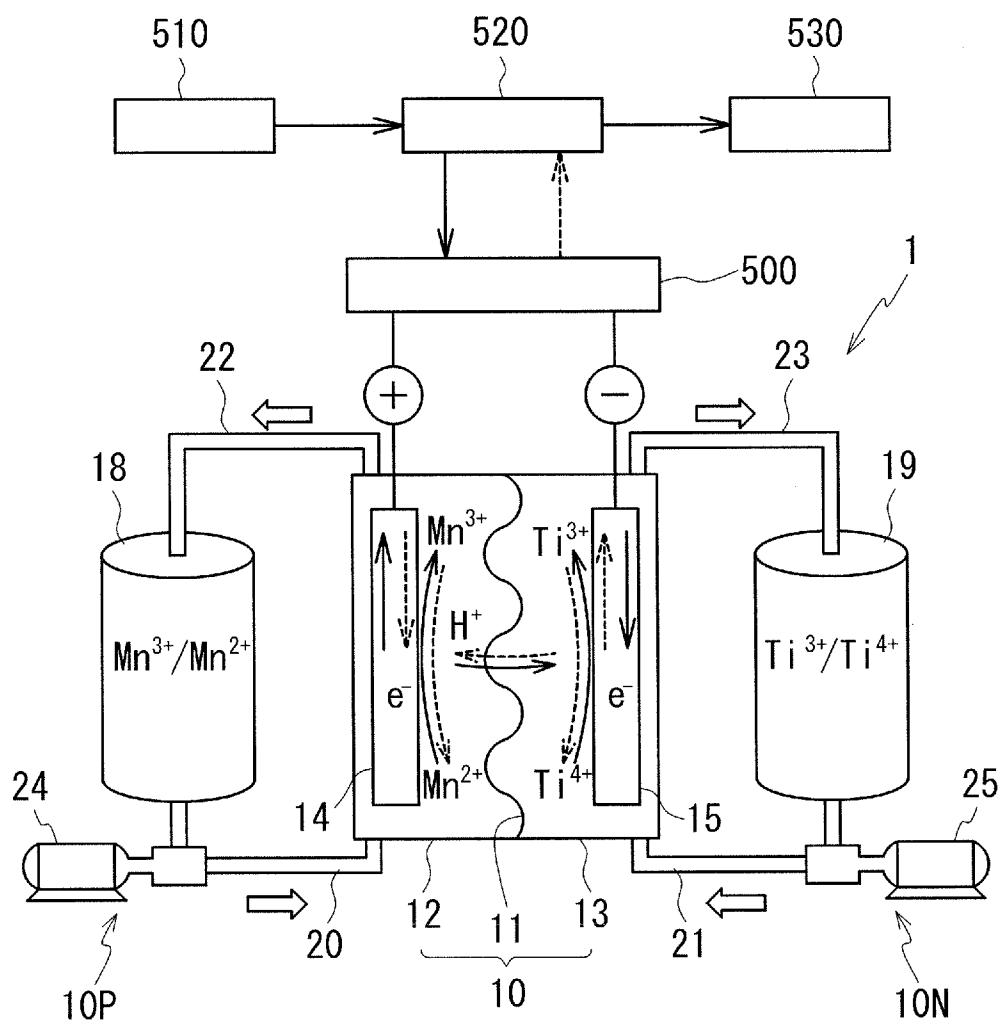
[図2]

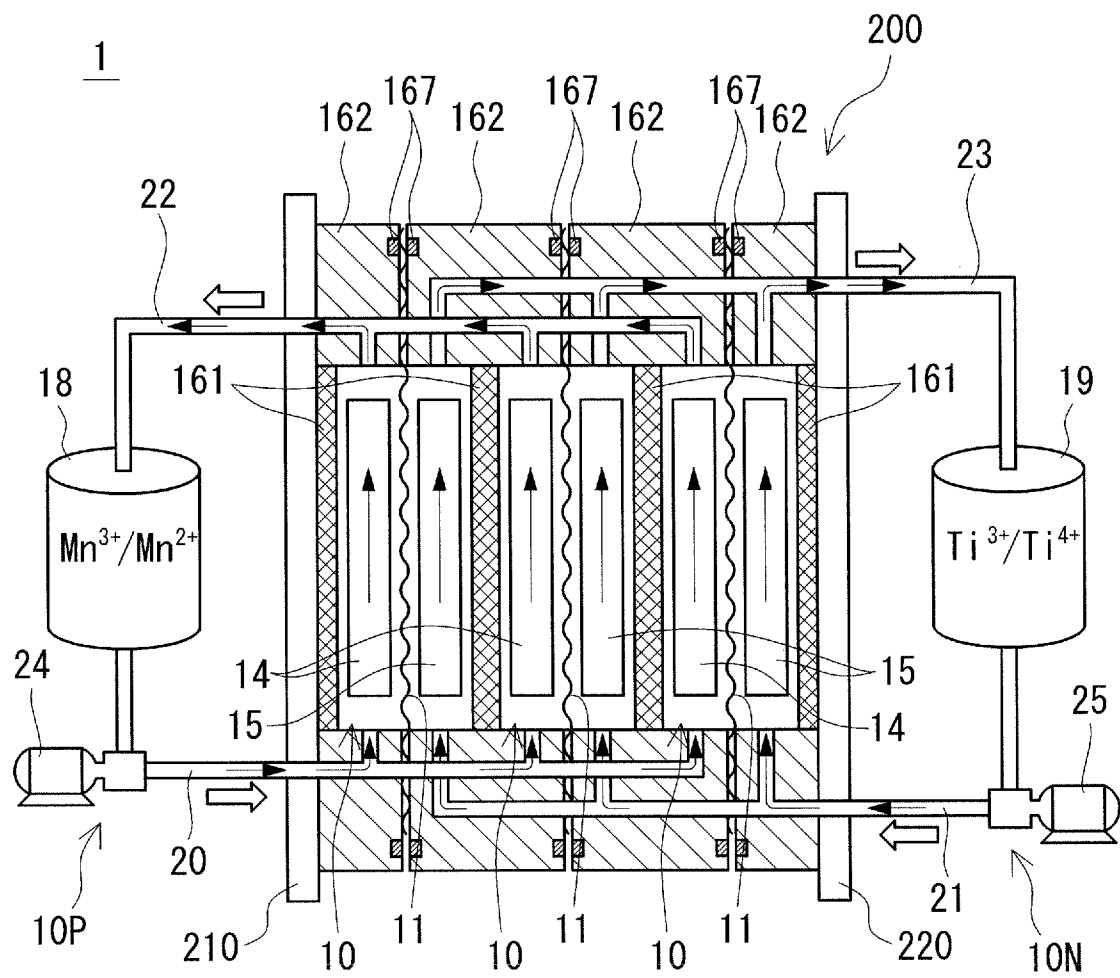


[図3]

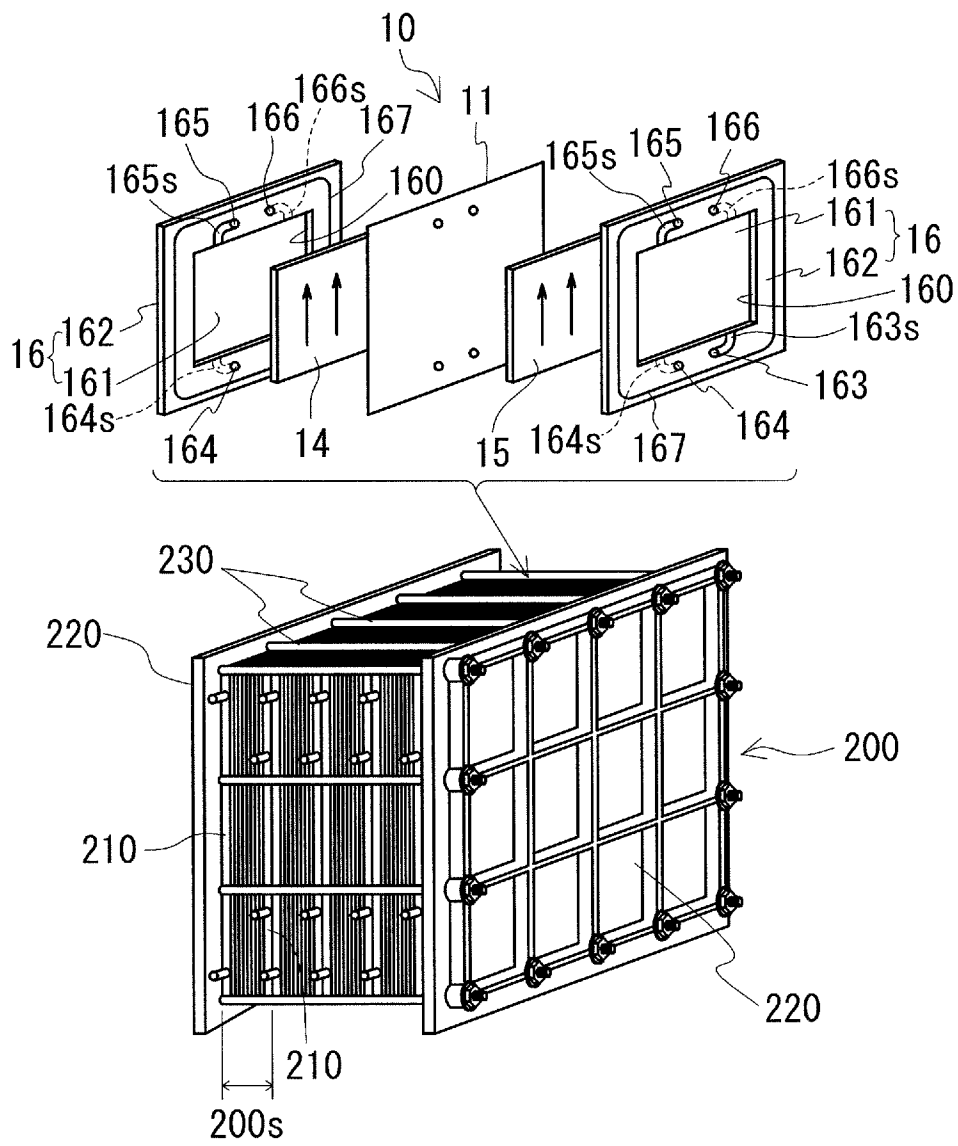


[図4]





[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/006943

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/86(2006.01)i; H01M 4/90(2006.01)i; H01M 4/92(2006.01)i; H01M 4/96(2006.01)i; H01M 8/02(2016.01)i; H01M 8/18(2006.01)i

FI: H01M8/18; H01M4/86 M; H01M4/90 X; H01M4/92; H01M4/90 M; H01M4/96 M; H01M4/86 B; H01M8/02

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)

H01M4/86; H01M4/90; H01M4/92; H01M4/96; H01M8/02; H01M8/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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 Y	CN 103160850 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 19.06.2013 (2013-06-19) claims, paragraphs [0015]-[0017]	1, 3-10 11
X Y	WO 2010/143634 A1 (SHARP CORP.) 16.12.2010 (2010-12-16) claims, paragraphs [0016], [0020]-[0025], [0036]-[0048], examples	1, 3-10 11
Y	WO 2019/031129 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 14.02.2019 (2019-02-14) paragraphs [0055]-[0056]	11
A	EP 2876712 A1 (DWI AN DER RWTH AACHEN E. V.) 22.11.2013 (2013-11-22)	1-11
A	JP 2018-513527 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.) 24.05.2018 (2018-05-24)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 June 2020 (05.06.2020)

Date of mailing of the international search report
16 June 2020 (16.06.2020)

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/006943

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103160850 A	19 Jun. 2013	US 2013/0146446 A1 claims, paragraphs [0015]-[0017]	
WO 2010/143634 A1	16 Dec. 2010	US 2012/0135278 A1 claims, paragraphs [0035], [0044]- [0052], [0069]- [0092], examples	
WO 2019/031129 A1	14 Feb. 2019	CN 102804470 A (Family: none)	
EP 2876712 A1	22 Nov. 2013	US 2016/0293963 A1 KR 10-2016-0143636 A CN 106463750 A	
JP 2018-513527 A	24 May 2018	US 2018/0053944 A1 WO 2016/154171 A1 EP 3275034 A CN 107 408704 A KR 10-2017-0129884 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/86(2006.01)i; H01M 4/90(2006.01)i; H01M 4/92(2006.01)i; H01M 4/96(2006.01)i; H01M 8/02(2016.01)i; H01M 8/18(2006.01)i FI: H01M8/18; H01M4/86 M; H01M4/90 X; H01M4/92; H01M4/90 M; H01M4/96 M; H01M4/86 B; H01M8/02																																
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/86; H01M4/90; H01M4/92; H01M4/96; H01M8/02; H01M8/18 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年																						
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																															
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年																															
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年																															
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年																															
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 103160850 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 19.06.2013 (2013 - 06 - 19)</td> <td>1,3-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>Claims, [0015]-[0017]</td> <td>11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2010/143634 A1 (シャープ株式会社) 16.12.2010 (2010 - 12 - 16)</td> <td>1,3-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>特許請求の範囲、[0016]、[0020] ~ [0025]、[0036] ~ [0048]、実施例</td> <td>11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2019/031129 A1 (住友電気工業株式会社) 14.02.2019 (2019 - 02 - 14)</td> <td>11</td> </tr> <tr> <td></td> <td>[0055]-[0056]</td> <td></td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP 2876712 A1 (DWI AN DER RWTH AACHEN E.V.) 22.11.2013 (2013 - 11 - 22)</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2018-513527 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー)</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td></td> <td>24.05.2018 (2018 - 05 - 24)</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			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	CN 103160850 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 19.06.2013 (2013 - 06 - 19)	1,3-10	Y	Claims, [0015]-[0017]	11	X	WO 2010/143634 A1 (シャープ株式会社) 16.12.2010 (2010 - 12 - 16)	1,3-10	Y	特許請求の範囲、[0016]、[0020] ~ [0025]、[0036] ~ [0048]、実施例	11	Y	WO 2019/031129 A1 (住友電気工業株式会社) 14.02.2019 (2019 - 02 - 14)	11		[0055]-[0056]		A	EP 2876712 A1 (DWI AN DER RWTH AACHEN E.V.) 22.11.2013 (2013 - 11 - 22)	1-11	A	JP 2018-513527 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー)	1-11		24.05.2018 (2018 - 05 - 24)	
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	CN 103160850 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 19.06.2013 (2013 - 06 - 19)	1,3-10																														
Y	Claims, [0015]-[0017]	11																														
X	WO 2010/143634 A1 (シャープ株式会社) 16.12.2010 (2010 - 12 - 16)	1,3-10																														
Y	特許請求の範囲、[0016]、[0020] ~ [0025]、[0036] ~ [0048]、実施例	11																														
Y	WO 2019/031129 A1 (住友電気工業株式会社) 14.02.2019 (2019 - 02 - 14)	11																														
	[0055]-[0056]																															
A	EP 2876712 A1 (DWI AN DER RWTH AACHEN E.V.) 22.11.2013 (2013 - 11 - 22)	1-11																														
A	JP 2018-513527 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー)	1-11																														
	24.05.2018 (2018 - 05 - 24)																															
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 05.06.2020		国際調査報告の発送日 16.06.2020																														
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 阿川 寛樹 4X 4437 電話番号 03-3581-1101 内線 3477																														

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/006943

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN	103160850	A	19.06.2013	US 2013/0146446 A1 Claims, [0015]-[0017]	
WO	2010/143634	A1	16.12.2010	US 2012/0135278 A1 Claims, [0035], [0044]- [0052], [0069]-[0092], Examples CN 102804470 A	
WO	2019/031129	A1	14.02.2019	(ファミリーなし)	
EP	2876712	A1	22.11.2013	US 2016/0293963 A1 KR 10-2016-0143636 A CN 106463750 A	
JP	2018-513527	A	24.05.2018	US 2018/0053944 A1 WO 2016/154171 A1 EP 3275034 A CN 107408704 A KR 10-2017-0129884 A	