

(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 2016/158217 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/36 (2010.01) H01M 8/20 (2006.01)
H01M 8/02 (2016.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/056981
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 7 日(07.03.2016)
- (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 2015-073341 2015 年 3 月 31 日(31.03.2015) 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 愛知県名古屋市中瑞穂区苗代町 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). 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).

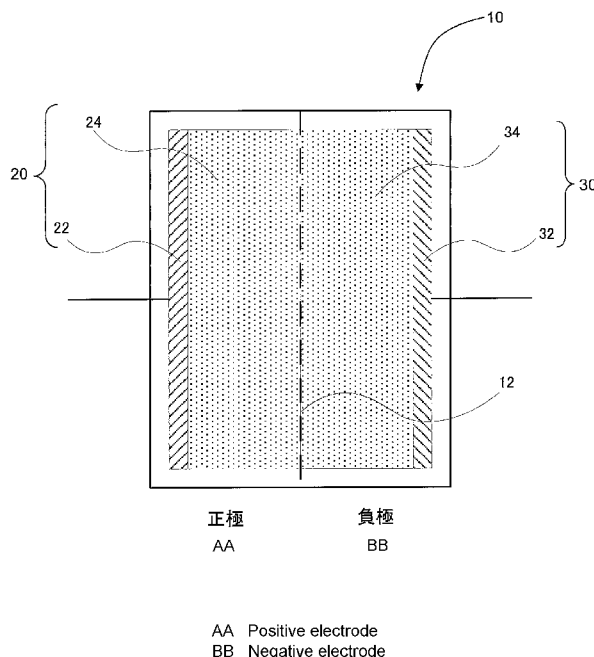
- (74) 代理人: 川北 喜十郎, 外 (KAWAKITA, Kijuro et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿一丁目 5 番 4 号 YKB マイクガーデン Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, 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.
- (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), ユーロピア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[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 contain vanadium whose oxidation number fluctuates between divalent and trivalent due to an oxidation reduction reaction; and an ion-exchange membrane that separates the positive electrode and the negative electrode and that is permeable by hydrogen ions. The ion-exchange membrane has a membrane resistance at 1kHz in 0.5 M sulfuric acid of $2.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ or less, and a pentavalent vanadium ion permeability of $600 \mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{week})$ or less.

(57) 要約:

[続葉有]



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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、正極と負極とを区画するとともに、水素イオンを通過させるイオン交換膜と、を含み、前記イオン交換膜は、0.5 M硫酸中での1 kHzにおける膜抵抗値が $2.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であり、かつ、5価のバナジウムイオンの透過性が $600 \mu\text{mol} / (\text{cm}^2 \cdot \text{week})$ 以下である。

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、バナジウムレドックス電池に関する。

背景技術

[0002] 従来、二次電池の1つとして、バナジウムを活物質として用いたバナジウム・レドックスフロー電池が知られている（特許文献1）。バナジウム・レドックスフロー電池は、電解質溶液中における活物質の酸化還元反応を利用して充放電を行うことのできる電池である。

[0003] 特に、活物質として2価、3価、4価、及び5価のバナジウムイオンを用いるとともに、タンクに貯蔵したバナジウムの硫酸溶液をセルとの間で循環させるバナジウム・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] バナジウム・レドックスフロー電池は、正極側の活物質である正極液を収容する正極液タンク、負極側の活物質である負極液を収容する負極液タンク、及び、充放電を行うスタックとからなる。正極液及び負極液は、ポンプによってセルとタンクの間を循環する。スタックは、正極、負極、及び、それらを仕切るイオン交換膜を備えている。正極液中及び負極液中の電池反応式は、それぞれ、以下の式（1）、（2）の通りである。

[0005] 正極： $\text{VO}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{VO}_2^+(\text{aq}) + \text{e}^- + 2\text{H}^+ \cdots (1)$

[0006] 負極： $\text{V}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}^{2+}(\text{aq}) \cdots (2)$

[0007] 上式（1）及び（2）において、「 $\rightleftharpoons$ 」は化学平衡を示す。またイオンの隣に記載された（aq）は、そのイオンが溶液中に存在することを意味する。

[0008] 従来のバナジウム・レドックスフロー電池として、液静止型バナジウムレドックス電池が知られている（特許文献2）。また、バナジウム固体塩電池

が知られている（特許文献3）。

[0009] 本明細書では、バナジウム、バナジウムイオン、バナジウムを含むイオン、あるいはバナジウムを含む化合物を活性物質として用いるレドックス電池全般のことを、「バナジウムレドックス電池」と呼ぶ。バナジウム・レドックスフロー電池、液静止型バナジウムレドックス電池、及びバナジウム固体塩電池は、「バナジウムレドックス電池」に含まれる。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：米国特許第4, 786, 567号公報

特許文献2：特開2002-216833号公報

特許文献3：国際公開WO2011/049103号公報

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をさらに普及させるために、バナジウムレドックス電池の高寿命化及び高出力化が望まれている。

そこで、本発明は、バナジウムレドックス電池の高寿命化及び高出力化を達成することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明の態様に従えば、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性物質を含む正極と、

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性物質を含む負極と、

正極と負極とを区画するとともに、水素イオンを通過させるイオン交換膜と、を含み、

前記イオン交換膜は、0.5 M硫酸中での1 kHzにおける膜抵抗値が $2.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であり、かつ、5価のバナジウムイオンの透過性が $600 \mu\text{mol} / (\text{cm}^2 \cdot \text{week})$ 以下である、バナジウムレドックス電池が提供される。

本発明において、膜抵抗値とは、0.5 M硫酸中に浸された2つの電極の間に膜を配置し、その2つの電極の間に1 kHzの交流電圧を印加したときの電気抵抗の値と、0.5 M硫酸中に浸された2つの電極の間に膜を配置せず、その2つの電極の間に1 kHzの交流電圧を印加したときの電気抵抗の値との差を意味する。膜抵抗値とは、水素イオンなどのイオンが膜を通過する際の通やすさの程度を表す値である。

[0013] 上記バナジウムレドックス電池において、イオン交換膜は、5価のバナジウムイオンの透過性が $500 \mu\text{mol} / (\text{cm}^2 \cdot \text{week})$ 以下であってもよい。

[0014] 上記バナジウムレドックス電池において、イオン交換膜は、0.5 M硫酸中での1 kHzにおける膜抵抗値が $1.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であってもよい。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、バナジウムレドックス電池の高寿命化及び高出力化を達成することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]バナジウム固体塩電池の構成例を示している。

[図2]バナジウム固体塩電池の放電レート特性を示すグラフである。

[図3]バナジウム固体塩電池の自己放電特性を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施形態について図面を参照しながら詳細に説明する。

本実施形態のバナジウムレドックス電池は、正極及び負極における活物質として、バナジウム、バナジウムイオン、あるいはバナジウムを含む化合物を用いている。バナジウム(V)は、2価、3価、4価、及び5価を含む複数の酸化状態を取り得る元素である。バナジウムは、電池に有用な程度の大

きさの電位差を生じさせる元素である。

バナジウムレドックス電池には、バナジウム・レドックスフロー電池、液静止型バナジウムレドックス電池、及びバナジウム固体塩電池等が含まれる。

以下では、本発明をバナジウム固体塩電池に適用した例について説明する。

[0018] 本実施形態のバナジウム固体塩電池は、負極活物質及び正極活物質を含む。

負極活物質は、酸化還元反応によって2価及び3価の間で酸化数が変化するバナジウムを含む。または、負極活物質は、酸化還元反応によって2価及び3価の間で酸化数が変化するバナジウムイオンを含む。または、負極活物質は、酸化還元反応によって2価及び3価の間で酸化数が変化するバナジウムを含有する陽イオンを含む。または、負極活物質は、酸化還元反応によって2価及び3価の間で酸化数が変化するバナジウムを含む固体バナジウム塩を含む。または、負極活物質は、酸化還元反応によって2価及び3価の間で酸化数が変化するバナジウムを含む錯塩を含む。

[0019] 正極活物質は、還元酸化反応によって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。または、正極活物質は、還元酸化反応によって5価及び4価の間で酸化数が変化するバナジウムイオンを含む。または、正極活物質は、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有する陽イオンを含む。または、正極活物質は、還元酸化反応によって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固体バナジウム塩を含む。または、正極活物質は、還元酸化反応によって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錯塩を含む。

[0020] バナジウム固体塩電池は、正極及び負極の活物質として固体物質を用いるため、液漏れなどの心配が少ない。また、バナジウム固体塩電池は、正極及び負極の活物質として固体物質を用いるため、安全性に優れ、かつ、高いエネルギー密度を有する。なお、バナジウム固体塩電池においては、活物質が

全て固体状態で存在しているとは限らず、活物質が固体と液体の両方の状態で共存していることもある。

[0021] バナジウム固体塩電池に用いることのできる負極活物質の例として、硫酸バナジウム(II)・ n 水和物、及び、硫酸バナジウム(III)・ n 水和物等が挙げられる。負極活物質は、硫酸水溶液などの電解液に加えられてもよい。

[0022] バナジウム固体塩電池に用いることのできる正極活物質の例として、オキシ硫酸バナジウム(IV)・ n 水和物、及び、ジオキシ硫酸バナジウム(V)・ n 水和物等が挙げられる。正極活物質は、硫酸水溶液などの電解液に加えられてもよい。

[0023] バナジウム固体塩電池の充放電時における正極活物質の反応式は、例えば、以下の式(3)に示す通りである。

[0024] 正極： $\text{VOX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{VO}_2\text{X} \cdot (n-1)\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{HX} + \text{H}^+ + \text{e}^- \dots (3)$

[0025] バナジウム固体塩電池の充放電時における負極活物質の反応式は、例えば、以下の式(4)に示す通りである。

[0026] 負極： $\text{VX}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{VX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{HX} \dots (4)$

[0027] 上記式(3)及び(4)において、 X は1価の陰イオンを表す。

上記式(3)及び(4)において、 n は様々な値をとりうる。たとえば、オキシ硫酸バナジウム(IV)・ n 水和物とジオキシ硫酸バナジウム(V)・ n 水和物は、必ずしも同じ個数の水和水を持っているとは限らない。以下に登場する化学反応式や物質名においても同様である。

[0028] 図1は、バナジウム固体塩電池の構成例を示している。

図1に示すように、バナジウム固体塩電池10は、イオン交換膜12によって仕切られた正極20及び負極30を備えている。正極20には、第1の集電体22が配置されている。負極30には、第2の集電体32が配置されている。第1の集電体22とイオン交換膜12の間には、第1の電極24が配置されている。第2の集電体32とイオン交換膜12の間には、第2の電

極 3 4 が配置されている。正極 2 0 には、正極活物質であるオキシ硫酸バナジウム (IV) ・ n 水和物と硫酸水溶液 (電解液) とカーボンの混合物が充填されている。負極 3 0 には、負極活物質である硫酸バナジウム (III) ・ n 水和物と硫酸水溶液 (電解液) とカーボンの混合物が充填されている。第 1 の集電体 2 2 と第 2 の集電体 3 2 との間に適当な大きさの電気抵抗を接続することによって、電池の放電が行われる。第 1 の集電体 2 2 と第 2 の集電体 3 2 との間に十分な大きさの電圧を印加することによって、電池の充電が行われる。

[0029] 第 1 の集電体 2 2 は、例えば銅などの導電材料によって形成されている。あるいは、第 1 の集電体 2 2 は、例えば、導電性ゴム、導電性樹脂、DLC 等によってコーティングされた金属箔によって形成されている。第 1 の集電体 2 2 の形状は、特に制限するものではないが、例えば平板状である。第 1 の集電体 2 2 の表面は、第 1 の電極 2 4 に接している。第 1 の集電体 2 2 が銅によって形成される場合、銅の表面が腐食されないように、銅の表面にカーボンがコーティングされてもよい。あるいは、銅の表面が腐食されないように、銅の表面にグラファイトシートが貼り付けられてもよい。

[0030] 第 2 の集電体 3 2 は、例えば銅などの導電材料によって形成されている。あるいは、第 2 の集電体 3 2 は、例えば、導電性ゴム、導電性樹脂、DLC 等によってコーティングされた金属箔によって形成されている。第 2 の集電体 3 2 の形状は、特に制限するものではないが、例えば平板状である。第 2 の集電体 3 2 の表面は、第 2 の電極 3 4 に接している。第 2 の集電体 3 2 が銅によって形成される場合、銅の表面が腐食されないように、銅の表面にカーボンがコーティングされてもよい。あるいは、銅の表面が腐食されないように、銅の表面にグラファイトシートが貼り付けられてもよい。

[0031] 第 1 の電極 2 4 は、炭素材料によって形成されている。炭素材料としては、例えば、カーボンブラック、炭素繊維、カーボンナノチューブ、グラフェン、グラッシーカーボン (登録商標) の粉末、黒鉛粉末、多孔質カーボン粉末、活性炭、及び／又は、炭素フェルトを用いることができる。これらの炭

素材料の中では、カーボンブラックが特に好ましい。

[0032] 第1の電極24は、例えば、以下のように製造することができる。

上記した炭素材料、正極活物質、バインダー、及び電解液を混練した後に、この混練物を圧延することでシート状に成形する。このシート状の成形物を所定形状に打ち抜くことによって、第1の電極24を製造することができる。

バインダーとしては、例えば、PTFE、PVDF、フッ素系バインダー、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ゴム系バインダー、アクリル系バインダー、塩素系バインダー、及び／又は、無機系バインダーを用いることができる。

[0033] 第2の電極34は、炭素材料によって形成されている。炭素材料としては、例えば、カーボンブラック、炭素繊維、カーボンナノチューブ、グラフェン、グラッシーカーボン（登録商標）の粉末、黒鉛粉末、多孔質カーボン粉末、活性炭、及び／又は、炭素フェルトを用いることができる。これらの炭素材料の中では、カーボンブラックが特に好ましい。

[0034] 第2の電極34は、例えば、以下のように製造することができる。

上記した炭素材料、負極活物質、バインダー、及び電解液を混練した後に、この混練物を圧延することでシート状に成形する。このシート状の成形物を所定形状に打ち抜くことによって、第2の電極34を製造することができる。

バインダーとしては、例えば、PTFE、PVDF、フッ素系バインダー、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ゴム系バインダー、アクリル系バインダー、塩素系バインダー、及び／又は、無機系バインダーを用いることができる。

[0035] イオン交換膜12は、正極20及び負極30の間でバナジウムイオン以外のイオン（例えば、水素イオン、硫酸イオン等）を選択的に通過させることのできる膜である。イオン交換膜12は、硫酸イオン等の陰イオンを選択的に通過させることのできる陰イオン交換膜であることが好ましい。なお、イ

オン交換膜 12 は、バナジウムイオン以外のイオンを選択的に通過させることができるが、少量のバナジウムイオンを通過させてしまうこともある。

[0036] 本実施形態のバナジウム固体塩電池 10 において、イオン交換膜 12 は、0.5 M 硫酸中での 1 kHz における膜抵抗値が $2.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であり、かつ、5 価のバナジウムイオンの透過性が $600 \mu\text{mol} / (\text{cm}^2 \cdot \text{week})$ 以下であることを特徴とする。

[0037] イオン交換膜 12 は、0.5 M 硫酸中での 1 kHz における膜抵抗値が $1.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。

[0038] イオン交換膜 12 は、5 価のバナジウムイオンの透過性が $500 \mu\text{mol} / (\text{cm}^2 \cdot \text{week})$ 以下であることが好ましい。

[0039] イオン交換膜 12 の 0.5 M 硫酸中での 1 kHz における膜抵抗値は、例えば、膜抵抗測定用 H 型セルと、日置電機株式会社製バッテリーハイテスタ BT3 562-01 を用いて測定することができる。

膜抵抗測定用 H 型セルの仕様は、例えば、以下の通りである。

有効膜寸法 : $\phi 15 \text{ mm}$

有効膜面積 : 1.77 cm^2

電極材質 : Pt(標準)

[0040] イオン交換膜 12 の 0.5 M 硫酸中での 1 kHz における膜抵抗値は、以下の手順によって測定することができる。

まず、膜抵抗測定用 H 型セルを、2 つのセルの間にイオン交換膜を挟まずに組み立てる。膜の両側のセルに、0.5 M 硫酸をそれぞれ充填する。膜の両側の電極に、バッテリーハイテスタの端子を接続し、1 kHz における交流抵抗値を測定する。この測定結果を、リファレンスとする。次に、膜抵抗測定用 H 型セルを解体した後、 $\phi 37 \text{ mm}$ にカットした測定対象となるイオン交換膜を 2 つのセルの間に挟んで、膜抵抗測定用 H 型セルを組み立てる。リファレンスの測定手順と同様に、1 kHz における交流抵抗値を測定する。この測定結果と、リファレンスとの差を、イオン交換膜の抵抗値とする。

[0041] イオン交換膜 12 の 5 価のバナジウムイオンの透過性は、以下の手順によ

って測定することができる。

(1) H型セルのフランジガラスセル同士の間、隔膜として測定対象であるイオン交換膜を挟み込み、フランジ用固定クランプでフランジガラスセルを固定する。H型セルは、例えば、イーシーフロンティア社製のH型セル(型式名:VB-9)を用いることができる。フランジガラスセルにおけるフランジ部の内径は、12mmである。

(2) フランジガラスセルの片方の極に、バナジウム元素濃度が1M(mol/L)となる5価のバナジウムイオンと、遊離硫酸の濃度が2M(mol/L)となるだけの硫酸を含む溶液を15mL入れ、対極に2M(mol/L)の硫酸を含む溶液を15mL入れる。硫酸溶液を入れた後、フランジガラスセルを25℃の環境に放置する。

(3) 両方の極に硫酸溶液を入れてから1週間後に、5価のバナジウムイオンを入れてあった極から対極である2M硫酸が入っていた極に移動してきた5価のバナジウムイオンの濃度を測定する。バナジウムイオンの濃度の測定は、ICP発光分析装置(島津製作所社製ICPE-9000)により行うことができる。

(4) 上記(3)で測定した濃度から、1週間当たりに膜の単位面積あたりで移動した5価のバナジウムイオンの物質量を算出する。

[0042] 本実施形態のバナジウム固体塩電池10によれば、電池の高寿命化及び高出力化を達成することができる。

実施例

[0043] 以下、本発明の実施例について具体的に説明する。

実施例では、以下の8種類のイオン交換膜を使用した。

A: FuMA-Tech社製、VX-20、膜厚20μm

B: FuMA-Tech社製、VX-10、膜厚10μm

C: FuMA-Tech社製、VPMX-310、膜厚10μm

D: FuMA-Tech社製、VPMX-320、膜厚20μm

E: FuMA-Tech社製、VPMX-20、膜厚20μm

F : A G Cエンジニアリング株式会社製、A M V、膜厚 $120\ \mu\text{m}$

G : A G Cエンジニアリング株式会社製、A M T、膜厚 $200\ \mu\text{m}$

H : 株式会社アストム製、A F X、膜厚 $170\ \mu\text{m}$

[0044] 上記8種類のイオン交換膜（A～H）の0.5M硫酸中での1kHzにおける膜抵抗値を、上記で説明した方法によって測定した。測定結果を以下の表1に示す。

[0045] [表1]

イオン交換膜の種類	膜抵抗値 [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
A	1.94
B	0.77
C	0.17
D	0.37
E	0.35
F	5.24
G	10.91
H	1.23

[0046] 上記8種類のイオン交換膜（A～H）の5価のバナジウムイオンの透過性を、上記で説明した手順によって測定した。測定結果を以下の表2に示す。

[0047] [表2]

イオン交換膜の種類	5価バナジウムイオン透過性 [$\mu\text{mol} / (\text{cm}^2 \cdot \text{week})$]
A	31
B	54
C	593
D	357
E	491
F	134
G	89
H	1085

[0048] 0.5M硫酸中での1kHzにおける膜抵抗値が $2.0\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であり、かつ、5価のバナジウムイオンの透過性が $600\ \mu\text{mol} / (\text{cm}^2 \cdot \text{we$

ek) 以下であるという条件を満たすイオン交換膜は、A～Eである。つまり、以下に説明する、イオン交換膜A～Eを用いて作製したバナジウム固体塩電池は、本発明の実施例に対応する。イオン交換膜F～Hを用いて作製したバナジウム固体塩電池は、本発明の比較例に対応する。

[0049] A～Eのうち、0.5 M硫酸中での1 kHzにおける膜抵抗値が $1.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であるという条件を満たすイオン交換膜は、B～Eである。

[0050] A～Eのうち、5価のバナジウムイオンの透過性が $500 \mu\text{mol} / (\text{cm}^2 \cdot \text{week})$ 以下であるという条件を満たすイオン交換膜は、A、B、D、Eである。

[0051] (バナジウム固体塩電池の作製)

つぎに、イオン交換膜A～Hを用いて、バナジウム固体塩電池を作製した。

正極及び負極に用いた電極の組成は、以下の表3に記載の通りである。

[0052] [表3]

	正極電極 (第1の電極) [wt %]	負極電極 (第2の電極) [wt %]
カーボン	42.2	38.3
硫酸	2.2	2.0
$\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$	0	32.9
VO_2	26.0	0
バインダー	0.6	0.5
H_2O	29	26.3
合計	100	100

[0053] (放電レート特性の測定)

イオン交換膜A～Hを用いて作製したバナジウム固体塩電池の放電レート特性を測定した。

具体的には、一定の電流密度で開始電圧1.45 Vから終止電圧1.20 Vまで電池を放電させたときの放電容量を測定した。同一の電池を用いて電流密度を変化させて同様の実験を繰り返し、横軸に放電電流密度 (mA / cm^2)、縦軸に放電容量 (mAh) をプロットしたグラフを作成した。イオン交換膜A～Hを用いて作製した全てのバナジウム固体塩電池について、同様

の測定を行った。結果を図 2 に示す。

[0054] 図 2 に示すグラフは、イオン交換膜 A～H を用いて作製したバナジウム固体塩電池の放電レート特性を示している。図 2 に示すグラフにおいて、グラフの傾きが大きい（グラフが水平に近い）ほど、そのグラフに対応する電池の放電レート特性は優れている。グラフの傾きが大きいほど、放電電流密度が大きくなった場合でも、放電容量があまり低下しないことを意味するからである。図 2 を見れば分かる通り、電池の放電レート特性が優れているのは、イオン交換膜 A～E を用いて作製したバナジウム固体塩電池である。

[0055] （放電容量維持率の算出）

以下の数式（1）により、放電容量維持率を算出した。結果を以下の表 4 に示す。

[0056] 放電容量維持率（％）＝{放電電流密度が 50（mA/cm²）のときの放電容量（mAh）／放電電流密度が 2.5（mA/cm²）のときの放電容量（mAh）} × 100 … 数式（1）

[0057] [表 4]

膜の種類	A	B	C	D	E	F	G	H
放電容量維持率（％）	44.5	67.1	80.4	67.9	65.6	0	0	45.8

[0058] 表 4 を見れば分かる通り、放電容量維持率が優れているのは、イオン交換膜 B～E を用いて作製したバナジウム固体塩電池である。イオン交換膜 B～E は、0.5 M 硫酸中での 1 kHz における膜抵抗値が 1.0 Ω・cm² 以下であり、かつ、5 価のバナジウムイオンの透過性が 40 μmol / (cm²・week) ～ 600 μmol / (cm²・week) であるという条件を満たすイオン交換膜である。

[0059] （自己放電特性の測定）

イオン交換膜 A～H を用いて作製したバナジウム固体塩電池の自己放電特性を測定した。具体的には、正極と負極とを接続しないで電池を放置したときの自己放電時間及び電圧を測定した。結果を図 3 に示す。

[0060] 図 3 に示すグラフは、イオン交換膜 A～H を用いて作製したバナジウム固

体塩電池の自己放電特性を示している。図3に示すグラフにおいて、グラフの傾きが大きい（グラフが水平に近い）ほど、そのグラフに対応する電池の自己放電特性は優れている。グラフの傾きが大きいほど、電池があまり自己放電することなく、電池を放置した場合でも電池の電圧があまり低下しないことを意味するからである。図3を見れば分かる通り、電池の自己放電特性が優れているのは、イオン交換膜A、B、D、E、F、Gを用いて作製したバナジウム固体塩電池である。イオン交換膜A、B、D、E、F、Gは、0.5 M硫酸中での1 kHzにおける膜抵抗値が $0.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上であり、かつ、5価のバナジウムイオンの透過性が $600 \mu\text{mol} / (\text{cm}^2 \cdot \text{week})$ 以下であるという条件を満たすイオン交換膜である。

[0061] (80時間自己放電後の電圧維持率の測定)

イオン交換膜A～Hを用いて作製したバナジウム固体塩電池を80時間自己放電させたときの電圧を測定した。そして、以下の数式(2)により、80時間自己放電後の電圧維持率を算出した。結果を以下の表5に示す。

[0062] 電圧維持率(%) = {80時間自己放電後の電圧(V) / 自己放電開始時の電圧(V)} × 100 … 数式(2)

[0063] [表5]

膜の種類	A	B	C	D	E	F	G	H
80時間自己放電後電圧維持率(%)	90.7	92.7	41.1	87.5	83.1	90.2	88.3	0.7

[0064] 表5を見ればわかる通り、80時間自己放電後の電圧維持率が優れているのは、イオン交換膜A、B、D、E、F、Gを用いて作製したバナジウム固体塩電池である。

[0065] 以上の実施例より、0.5 M硫酸中での1 kHzにおける膜抵抗値が $2.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であり、かつ、5価のバナジウムイオンの透過性が $600 \mu\text{mol} / (\text{cm}^2 \cdot \text{week})$ 以下であるという条件を満たすイオン交換膜(A～E)を用いて作製されたバナジウム固体塩電池は、放電レート特性に優れており、自己放電特性にも優れていることを実証することができた。

[0066] イオン交換膜の膜抵抗値が小さいということは、イオン交換膜をバナジウムイオン以外のイオンが通過しやすいことを意味する。しかし、イオン交換膜の膜抵抗値が小さすぎる場合、電池の機能の観点からは通過させるべきではないバナジウムイオンまでもがイオン交換膜を通過してしまう。この場合、正極と負極の間をバナジウムイオンが移動するため、バナジウム固体塩電池の80時間自己放電後電圧維持率が悪化してしまう。

したがって、イオン交換膜の膜抵抗値は、 $0.3 [\Omega \cdot \text{cm}^2]$ 以上であることが好ましい。膜抵抗値が $0.3 [\Omega \cdot \text{cm}^2]$ 以上であるイオン交換膜を用いてバナジウム固体塩電池を作製することによって、80時間自己放電後電圧維持率にも優れるバナジウム固体塩電池を実現することができる。

[0067] イオン交換膜の5価バナジウムイオン透過性が小さいということは、イオン交換膜を5価バナジウムイオンが通過しにくいことを意味する。しかし、イオン交換膜の5価バナジウムイオン透過性が小さすぎる場合、電池の機能の観点からは通過させるべきであるバナジウムイオン以外のイオン（水素イオンや硫酸イオン）までもがイオン交換膜を通過できなくなってしまう。この場合、正極と負極の間をバナジウムイオン以外のイオンが移動できなくなるため、バナジウム固体塩電池の放電容量維持率が悪化してしまう。

したがって、イオン交換膜の5価バナジウムイオン透過性は、 $40 \mu\text{mol} / (\text{cm}^2 \cdot \text{week})$ 以上であることが好ましい。5価バナジウムイオン透過性が $40 \mu\text{mol} / (\text{cm}^2 \cdot \text{week})$ 以上であるイオン交換膜を用いてバナジウム固体塩電池を作製することによって、放電容量維持率にも優れるバナジウム固体塩電池を実現することができる。

符号の説明

- [0068] 10 バナジウム固体塩電池（バナジウムレドックス電池）
12 イオン交換膜
20 正極
22 第1の集電体
24 第1の電極

- 3 0 負極
- 3 2 第 2 の集電体
- 3 4 第 2 の電極

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、

正極と負極とを区画するとともに、水素イオンを通過させるイオン交換膜と、を含み、

前記イオン交換膜は、0.5 M硫酸中での1 kHzにおける膜抵抗値が $2.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であり、かつ、5価のバナジウムイオンの透過性が $600 \mu\text{mol} / (\text{cm}^2 \cdot \text{week})$ 以下である、バナジウムレドックス電池。

[請求項2]

前記イオン交換膜は、5価のバナジウムイオンの透過性が $500 \mu\text{mol} / (\text{cm}^2 \cdot \text{week})$ 以下である、請求項1に記載のバナジウムレドックス電池。

[請求項3]

前記イオン交換膜は、0.5 M硫酸中での1 kHzにおける膜抵抗値が $1.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下である、請求項1または請求項2に記載のバナジウムレドックス電池。

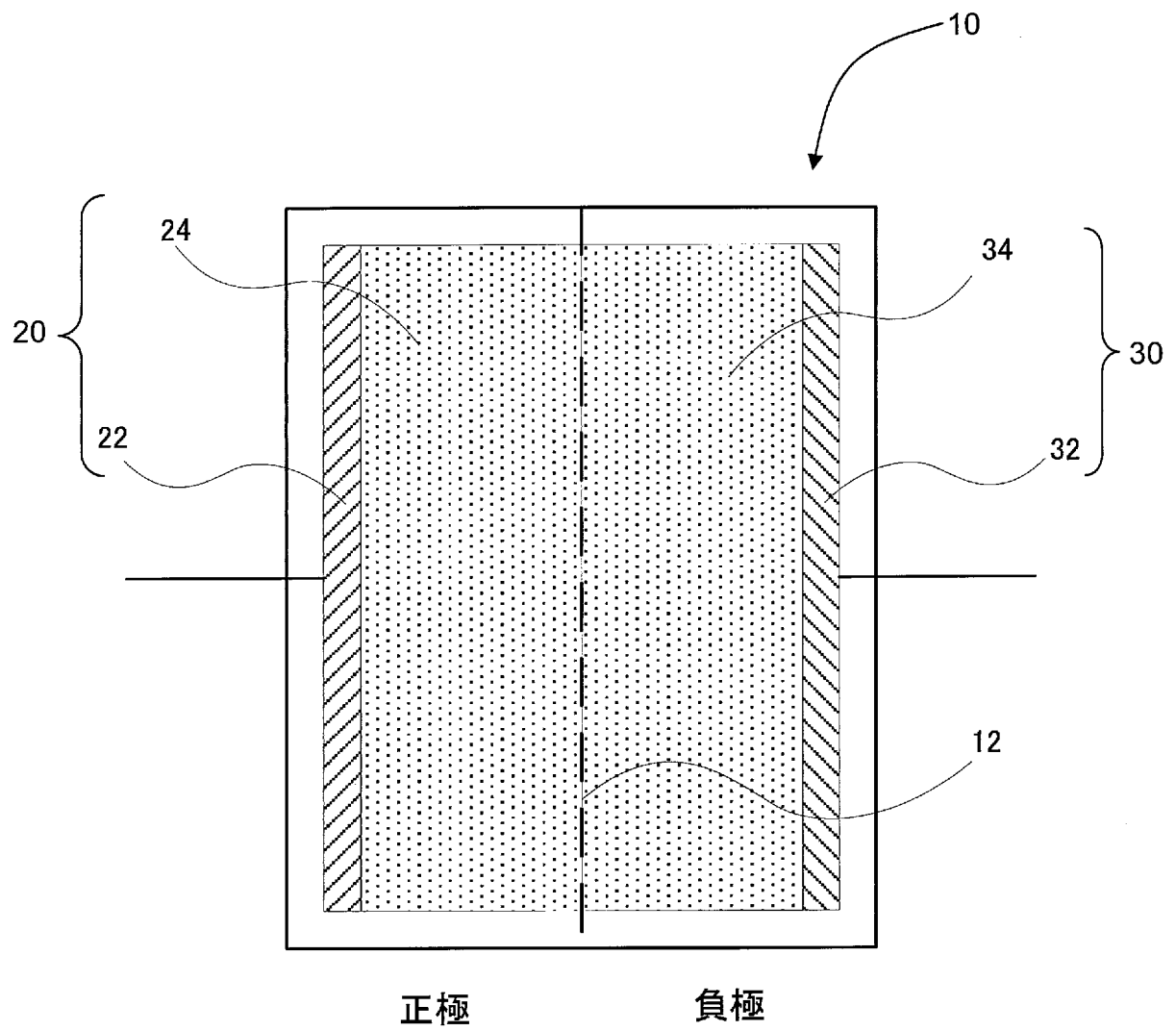
[請求項4]

前記イオン交換膜は、0.5 M硫酸中での1 kHzにおける膜抵抗値が $0.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上である、請求項1～3のいずれか一項に記載のバナジウムレドックス電池。

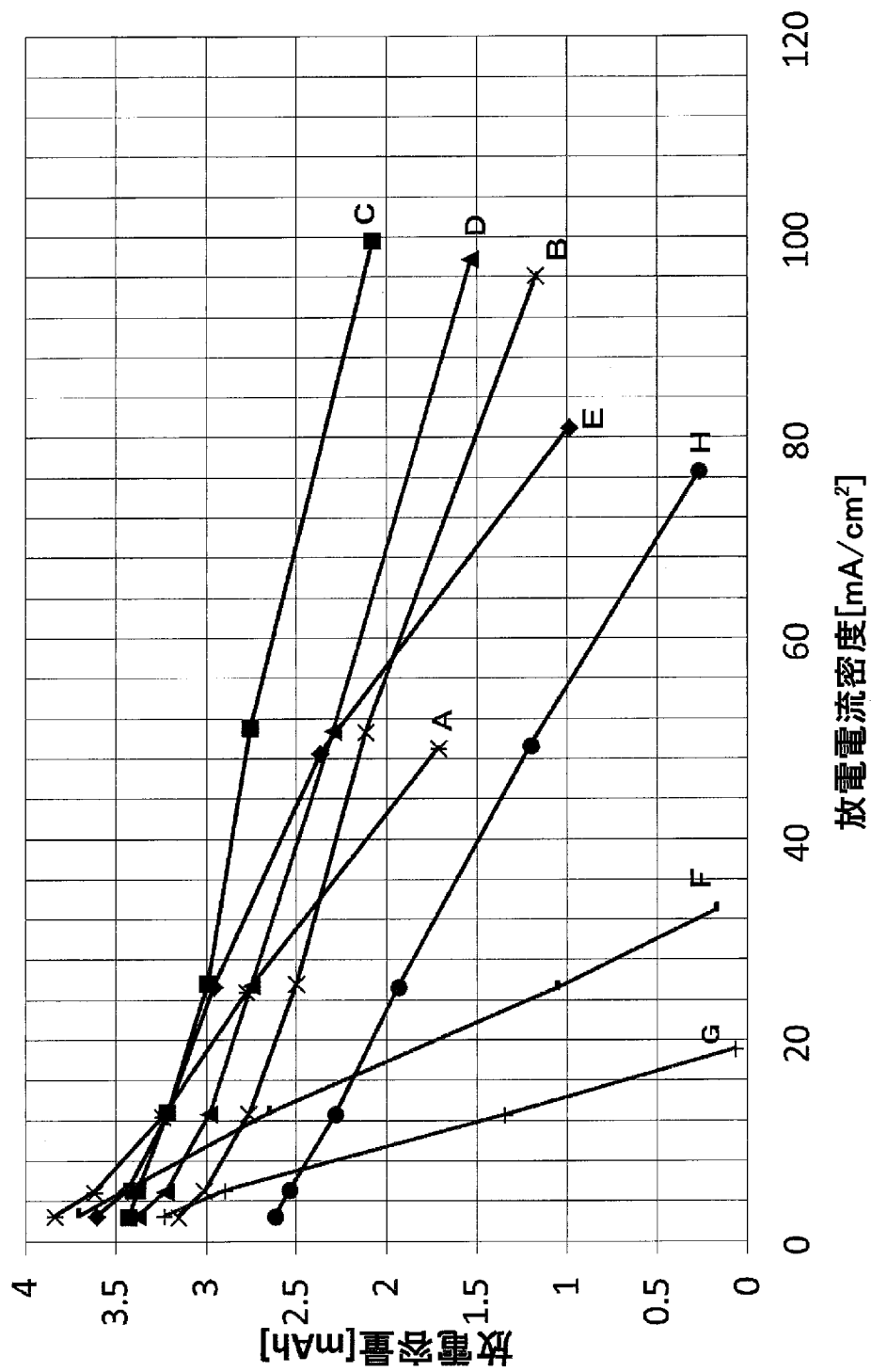
[請求項5]

前記イオン交換膜は、5価のバナジウムイオンの透過性が $40 \mu\text{mol} / (\text{cm}^2 \cdot \text{week})$ 以上である、請求項1～4のいずれか一項に記載のバナジウムレドックス電池。

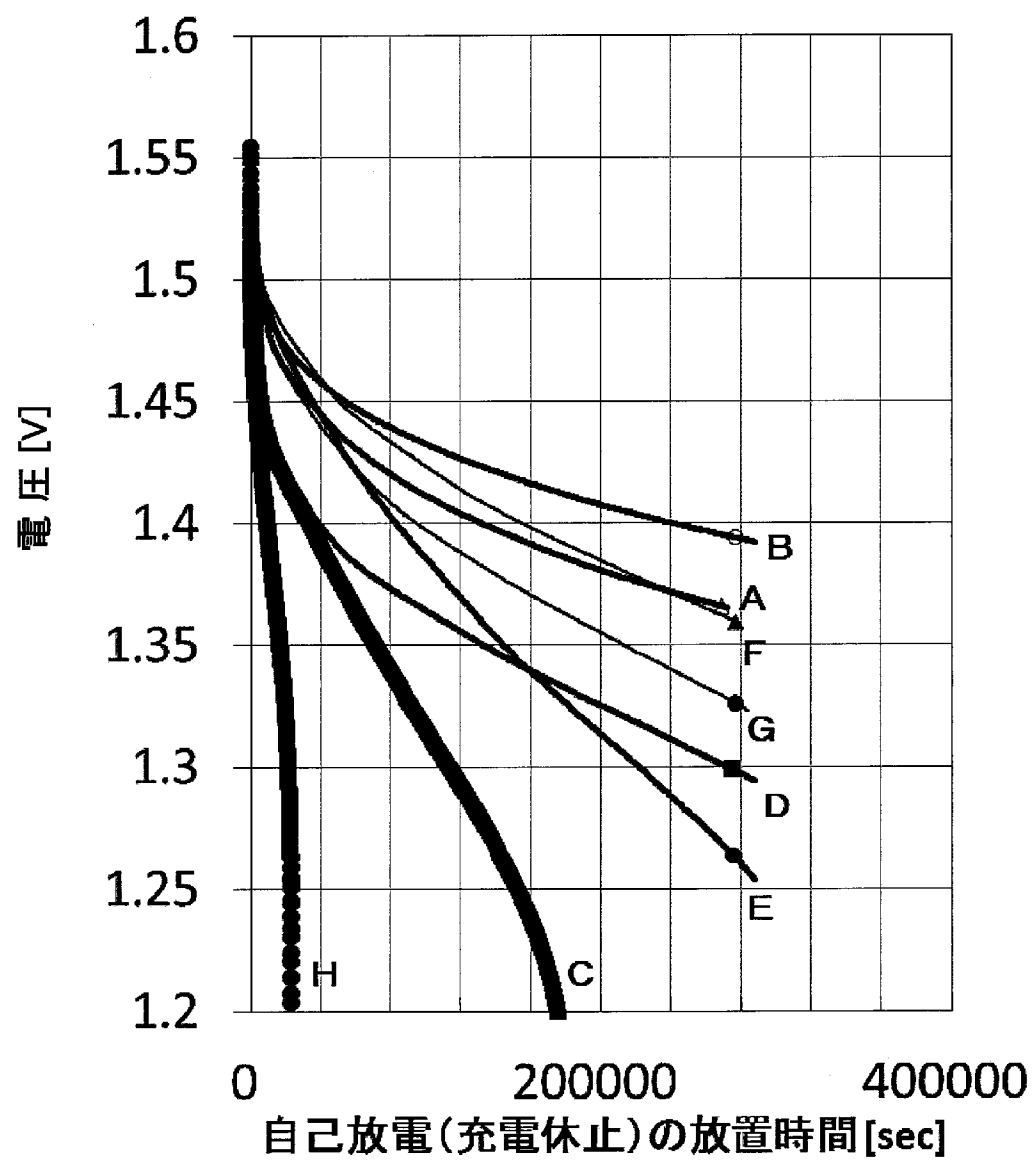
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056981

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/36(2010.01)i, H01M8/02(2016.01)i, H01M8/20(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/36, H01M8/02, H01M8/20

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)

JSTPlus/JST7580(JDreamIII), Scopus

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Dokyoung KIM and Sangwon KIM, Test of ionic exchange membrane for Vanadium redox flow battery, KIST Europe Annual Report 2013 [online], 2013, [retrieval date 2016.05.23], Internet: <URL:http://www.kist-europe.com/index.php/en/publication/ect-3?task=document.viewdoc&id=80>, P.89	1, 2, 4 3, 5
Y	WO 2014/126179 A1 (Brother Industries, Ltd.), 21 August 2014 (21.08.2014), paragraphs [0026] to [0033], [0048] & JP 2014-157789 A & US 2015/0357653 A1 paragraphs [0033] to [0040], [0055]	1-5

☒ 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/JP2016/056981

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-27627 A (The Kansai Electric Power Co., Inc.), 07 February 2008 (07.02.2008), paragraphs [0006] to [0011] (Family: none)	1-5
Y	JP 10-208767 A (Tokuyama Corp.), 07 August 1998 (07.08.1998), paragraphs [0005] to [0007] & JP 2001-160409 A	1-5
Y	JP 2006-147374 A (The Kansai Electric Power Co., Inc.), 08 June 2006 (08.06.2006), paragraph [0016] (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/36(2010.01)i, H01M8/02(2016.01)i, H01M8/20(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/36, H01M8/02, H01M8/20

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII), Scopus

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 A	Dokyoung KIM and Sangwon KIM, Test of ionic exchange membrane for Vanadium redox flow battery, KIST Europe Annual Report 2013 [オンライン], 2013, [検索日 2016.05.23], インターネット: <URL:http://www.kist-europe.com/index.php/en/publication/ect-3?task=document.viewdoc&id=80>, P.89	1, 2, 4 3, 5

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

24.05.2016

国際調査報告の発送日

31.05.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

佐藤 知絵

4 X

4492

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2014/126179 A1 (ブラザー工業株式会社) 2014.08.21, 段落[0026]-[0033], [0048] & JP 2014-157789 A & US 2015/0357653 A1, 段落[0033]-[0040], [0055]	1-5
Y	JP 2008-27627 A (関西電力株式会社) 2008.02.07, 段落[0006]-[0011] (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 10-208767 A (株式会社トクヤマ) 1998.08.07, 段落[0005]-[0007] & JP 2001-160409 A	1-5
Y	JP 2006-147374 A (関西電力株式会社) 2006.06.08, 段落[0016] (ファミリーなし)	1-5