

(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
2023年12月14日(14.12.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/238577 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/90 (2006.01) *B01J 23/652* (2006.01)
B01J 23/63 (2006.01) *H01M 4/86* (2006.01)
B01J 23/648 (2006.01) *H01M 8/18* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/017410
- (22) 国際出願日: 2023年5月9日(09.05.2023)
- (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 2022-093332 2022年6月8日(08.06.2022) 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). カーリットホー

ルディングス株式会社(CARLIT HOLDINGS
CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040031 東京都中央区京
橋一丁目17番10号 Tokyo (JP).

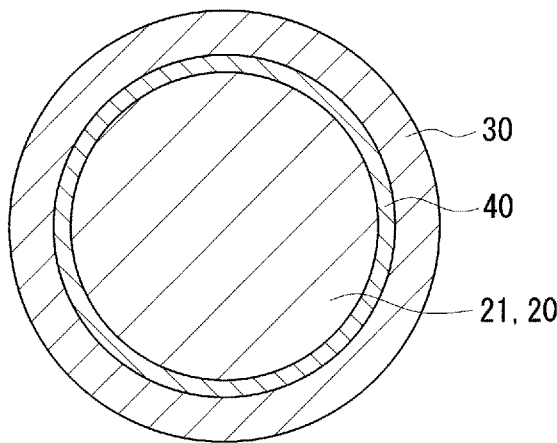
(72) 発明者: 中石 博之 (NAKAISHI, Hiroyuki);
〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目
5番33号 住友電気工業株式会社内 Osaka
(JP). 向畠 眞一郎(MUKOBATA, Shinichirou);
〒3770004 群馬県渋川市半田2470番地
日本カーリット株式会社内 Gunma (JP). 金
本和之(KANEMOTO, Kazuyuki); 〒3770004 群
馬県渋川市半田2470番地 日本カー
リット株式会社内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人深見特許事務所(FUKAMI
PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪

(54) Title: ELECTRODE, BATTERY CELL, AND REDOX FLOW BATTERY

(54) 発明の名称: 電極、電池セル、及びレドックスフロー電池

FIG.3



(57) Abstract: This electrode for a redox flow battery comprises a sheet-like base material and a catalyst supported on the base material, wherein: the base material is composed of a sintered body in which a plurality of particles containing titanium are bonded to each other; the catalyst contains a first oxide provided so as to cover at least some of the plurality of particles; the first oxide contains ruthenium and at least one first element selected from the group consisting of tungsten, molybdenum, cerium, neodymium, and vanadium; and the contents of iridium and palladium contained in the catalyst per 1 m² of the area of the electrode are each at most 1 g.

(57) 要約: レドックスフロー電池用の電極であって、シート状の基材と、前記基材に担持された触媒とを備え、前記基材は、チタンを含む複数の粒子が互いに結合された焼結体からなり、前記触媒は、前記複数の粒子の少なくとも一部を覆うように設けられた第一の酸化物を含み、前記第一の酸化物は、タングステン、モリブデン、セリウム、ネオジウム及びバナジウムからなる群より選択される少なくとも一種の第一の元素と、ルテニウムとを含む酸化物であり、前記電極の面積1 m²あたりにおける前記触媒に含まれるイリジウムの含有量及びパラジウムの含有量がそれぞれ1 g以下である、電極。

市北区中之島三丁目2番4号 中之島フェスティバルタワー・ウエスト Osaka (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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、電池セル、及びレドックスフロー電池

技術分野

[0001] 本開示は、電極、電池セル、及びレドックスフロー電池に関する。本出願は、2022年6月8日に出願した日本特許出願である特願2022-093332号に基づく優先権を主張する。当該日本特許出願に記載された全ての記載内容は、参照によって本明細書に援用される。

背景技術

[0002] 特許文献1、2はレドックスフロー電池用電極を開示する。この電極は基材に触媒が担持されている。触媒は金属の酸化物である。触媒として機能する金属酸化物は、例えば、ルテニウム、イリジウム、パラジウムといった金属元素を含む。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2017-143002号公報
特許文献2：特開2019-164882号公報

発明の概要

[0004] 本開示の電極は、
レドックスフロー電池用の電極であって、
シート状の基材と、前記基材に担持された触媒とを備え、
前記基材は、チタンを含む複数の粒子が互いに結合された焼結体からなり、
前記触媒は、前記複数の粒子の少なくとも一部を覆うように設けられた第一の酸化物を含み、
前記第一の酸化物は、タングステン、モリブデン、セリウム、ネオジウム及びバナジウムからなる群より選択される少なくとも一種の第一の元素と、ルテニウムとを含む酸化物であり、

前記電極の面積 1 m^2 あたりにおける前記触媒に含まれるイリジウムの含有量及びパラジウムの含有量がそれぞれ 1 g 以下である。

[0005] 本開示の電池セルは、
正極電極と負極電極とを備えるレドックスフロー電池の電池セルであって、
前記正極電極及び前記負極電極の少なくとも一方が本開示の電極である。

[0006] 本開示のレドックスフロー電池は、
本開示の電池セルを備える。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図 1 は、実施形態に係る電極を示す模式図である。
[図2]図 2 は、図 1 の一点鎖線で囲まれた部分の内部を拡大して示す概略断面図である。
[図3]図 3 は、図 2 を更に拡大して示す拡大断面図である。
[図4]図 4 は、実施形態に係るレドックスフロー電池の構成を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0008] [本開示が解決しようとする課題]

レドックスフロー電池において、触媒が担持された電極は、電極での酸化還元反応が活性化されて、電解液との電池反応性を改善することができる。レドックスフロー電池用電極の低コスト化が求められている。イリジウム酸化物又はパラジウム酸化物を触媒として備える電極は、電極における充電反応及び放電反応が促進される。しかし、電極の触媒としてイリジウム酸化物又はパラジウム酸化物を使用することは、電極のコストを上昇させる。イリジウム及びパラジウムの使用量を極力低減しながら、触媒による電池反応性を高めることが必要である。

[0009] 本開示は、低コストで高い電池反応性を有する電極を提供することを目的の一つとする。また、本開示は、セル抵抗率が小さい電池セル及びレドックスフロー電池を提供することを別の目的の一つとする。

[本開示の効果]

[0010] 本開示の電極は低コストで高い電池反応性を有する。本開示の電池セル及びレドックスフロー電池はセル抵抗率が小さい。

[0011] [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。

[0012] (1) 本開示の実施態様に係る電極は、
レドックスフロー電池用の電極であって、
シート状の基材と、前記基材に担持された触媒とを備え、
前記基材は、チタンを含む複数の粒子が互いに結合された焼結体からなり、

前記触媒は、前記複数の粒子の少なくとも一部を覆うように設けられた第一の酸化物を含み、

前記第一の酸化物は、タングステン、モリブデン、セリウム、ネオジウム及びバナジウムからなる群より選択される少なくとも一種の第一の元素と、ルテニウムとを含む酸化物であり、

前記電極の面積 1 m^2 あたりにおける前記触媒に含まれるイリジウムの含有量及びパラジウムの含有量がそれぞれ 1 g 以下である。

[0013] 本開示の電極は、基材に触媒が担持されていることで、触媒を備えない場合に比べて電解液との電池反応性を改善できる。触媒は、第一の酸化物を含むことで、酸化触媒及び還元触媒の両方の機能を備えることができる。このような触媒を備える電極は、電極における充電反応及び放電反応が促進されることから、高い電池反応性を有する。そのため、本開示の電極はセル抵抗率を低減できる。

[0014] 本開示の電極では、触媒に含まれるイリジウムの含有量及びパラジウムの含有量が少ない、又は触媒がイリジウム及びパラジウムを含有しない。そのため、本開示の電極は低コストである。

[0015] (2) 上記(1)の電極において、
前記第一の酸化物は、スズ、アンチモン及びチタンからなる群より選択さ

れる少なくとも一種の元素を含んでもよい。

[0016] 上記（２）の構成によれば、触媒としての機能を高めたり、基材から触媒が脱落することを抑制したりすることが可能となる場合がある。

[0017] （３）上記（１）又は（２）の電極において、

前記粒子と前記触媒との間に中間層を備えてもよい。

前記中間層は第二の酸化物を含み、

前記第二の酸化物は、ルテニウム、スズ、アンチモン、チタン、タングステン及びモリブデンからなる群より選択される少なくとも一種の元素を含む酸化物であり、

前記第二の酸化物に含まれる金属元素の種類数は、前記第一の酸化物に含まれる金属元素の種類数に比べて少ない。

[0018] 中間層を備える上記電極は、基材から触媒が脱落することを抑制したり、基材と触媒との間を良好に電氣的に接続したりすることができる。

[0019] （４）上記（１）から（３）のいずれかの電極において、

前記第一の酸化物は、前記第一の元素の合計のモル数に比べてルテニウムのモル数が多くてもよい。

[0020] 上記（４）の構成によれば、触媒が酸化触媒及び還元触媒の両方の機能をバランスよく備えることができる。

[0021] （５）上記（１）から（４）のいずれかの電極において、

前記電極の空隙率が４０体積％以上７５体積％以下であってもよい。

[0022] 電極の空隙率が４０体積％以上である上記電極は、電極内に電解液を流通させ易い。電極の空隙率が７５体積％以下である上記電極は、空隙を除く電極の真の体積が大きくなって、十分な電池反応を行うことができる。

[0023] （６）上記（１）から（５）のいずれかの電極において、

前記電極の面積１ｍ²あたりにおける前記触媒に含まれるルテニウムの含有量が０．１ｇ以上９０．０ｇ以下であり、

前記電極の面積１ｍ²あたりにおける前記触媒に含まれる前記第一の元素の合計の含有量が０．１ｇ以上５０．０ｇ以下であってもよい。

[0024] 上記（６）の構成によれば、触媒による電池反応性の向上効果が高くなる。

[0025] （７）上記（１）から（６）のいずれかの電極において、
前記電極の引張強度が４．０ＭＰa以上１６．０ＭＰa以下であってもよい。

[0026] 電極の引張強度が上記範囲を満たすことで、電極が過度に変形したり破断したりし難い。このような電極はハンドリング性が高い。また、電極が電池セルに組み込まれたときに適度に変形して、電極が損傷し難い。

[0027] （８）上記（１）から（７）のいずれかの電極において、
前記電極の曲げ弾性率が０．２５ＧＰa以上３．０ＧＰa以下であってもよい。

[0028] 電極の曲げ弾性率が上記範囲を満たすことで、電極が過度に変形したり破断したりし難い。このような電極はハンドリング性が高い。また、電極が電池セルに組み込まれたときに適度に変形して、電極が損傷し難い。

[0029] （９）本開示の実施態様に係る電池セルは、
正極電極と負極電極とを備えるレドックスフロー電池の電池セルであって、
前記正極電極及び前記負極電極の少なくとも一方が上記（１）から（８）のいずれか１つに記載の電極である。

[0030] 本開示の電池セルは、セル抵抗率が小さい。このような電池セルは、レドックスフロー電池の充電効率及び放電効率を向上させることができる。

[0031] （１０）また、本開示の別の実施形態に係る電池セルは、
正極電極と負極電極とを備えるレドックスフロー電池の電池セルであって、
前記正極電極及び前記負極電極の一方が上記（１）から（８）のいずれか１つに記載の電極であり、
前記正極電極及び前記負極電極の他方が複数の炭素繊維の集合体からなる基材を備える。

[0032] 上記（１０）の構成によれば、電池セルの組み立て性に優れる。炭素繊維の集合体からなる基材を備える電極は、上記焼結体からなる基材を備える本開示の電極に比べて、高い柔軟性を有する。そのため、正極電極及び負極電極を電池セルに組み込む際に上記他方の電極が圧縮変形して、電池セルが容易に組み立てられる。

[0033] （１１）本開示の実施態様に係るレドックスフロー電池は、
上記（９）又は（１０）に記載の電池セルを備える。

[0034] 上記レドックスフロー電池は、セル抵抗率が小さい。上記レドックスフロー電池は、上記電池セルを備えることから、高い充電効率及び放電効率を有する。

[0035] [本開示の実施形態の詳細]

以下、図面を参照して、本開示の実施形態に係る電極、電池セル、及びレドックスフロー電池の具体例を説明する。図中の同一符号は同一又は相当部分を示す。以下、レドックスフロー電池を「ＲＦ電池」と呼ぶ場合がある。

なお、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。

[0036] まず、図４を参照して、実施形態のＲＦ電池１の基本構成を説明する。次に、図１から図３を参照して、実施形態の電極１０について詳しく説明する。

[0037] ＜ＲＦ電池＞

ＲＦ電池１は、電池セル１００に電解液が循環されることによって、電解液中のイオンの酸化還元反応を利用して充電及び放電を行う蓄電池である。

ＲＦ電池１において、正極電解液及び負極電解液は、酸化還元により価数が増加するイオンを活性物質として含有する電解液である。電解液は、例えば、バナジウム系電解液、チタン－マンガン系電解液である。バナジウム系電解液では、正極電解液及び負極電解液の双方がバナジウム（Ｖ）イオンを含有する。チタン－マンガン系電解液では、正極電解液がマンガン（Ｍｎ）イオン

ンを含有し、負極電解液がチタン（Ti）イオンを含有する。

[0038] RF電池1は、代表的には、交流／直流変換器7や変電設備71を介して発電部8及び負荷9に接続される。RF電池1は、発電部8で発電された電力を充電したり、充電した電力を負荷9に放電したりすることが可能である。発電部8は、太陽光発電や風力発電などの自然エネルギーを利用した発電設備やその他一般の発電所である。RF電池1は、例えば、負荷平準化用途、瞬低補償、非常用電源といった用途、自然エネルギー発電の出力平滑化用途に利用される。

[0039] RF電池1は、電池セル100と、電解液が貯留されたタンク106、107と、各タンク106、107と電池セル100との間で電解液を循環させる循環流路とを備える。タンク106には正極電解液が貯留されている。タンク107には負極電解液が貯留されている。RF電池1の構成は、公知の構成を適宜利用できる。

[0040] <電池セル>

電池セル100は、正極電極104と負極電極105と隔膜101とを備える。隔膜101は正極電極104と負極電極105との間に配置されている。電池セル100は、隔膜101によって正極セル102と負極セル103とに分離されている。正極電極104は正極セル102に配置されている。負極電極105は負極セル103に配置されている。正極セル102には正極電解液が供給される。負極セル103には負極電解液が供給される。正極電極104及び負極電極105は、供給された各電解液に含まれるイオンが電池反応を行う反応場である。正極電極104及び負極電極105は、例えば、シート状の多孔質体で構成されている。

[0041] 本例では、電池セル100とタンク106との間を接続する配管108、110によって正極電解液の循環流路が構成されている。配管108にはポンプ112が設けられている。正極電解液は、タンク106からポンプ112によって配管108を通して正極セル102に供給される。正極セル102を通り正極セル102から排出された正極電解液は、配管110を通して

タンク１０６に戻される。また、本例では、電池セル１００とタンク１０７との間を接続する配管１０９、１１１によって負極電解液の循環流路が構成されている。配管１０９にはポンプ１１３が設けられている。負極電解液は、タンク１０７からポンプ１１３によって配管１０９を通過して負極セル１０３に供給される。負極セル１０３を通り負極セル１０３から排出された負極電解液は、配管１１１を通過してタンク１０７に戻される。

[0042] RF電池１は、単数の電池セル１００を備える構成でもよいし、複数の電池セル１００を備える構成でもよい。本例のRF電池１は、図４に示すように、複数の電池セル１００が積層されたセルスタック２００を備える。セルスタック２００は、セルフフレーム１２０、正極電極１０４、隔膜１０１、負極電極１０５が順に繰り返し積層されて構成される。セルスタック２００の両端にはエンドプレート２１０が配置されている。エンドプレート２１０間を締付部材２３０で締め付けることによりセルスタック２００が一体化される。セルスタック２００の構成は、公知の構成を適宜利用できる。

[0043] セルフフレーム１２０は双極板１２１と枠体１２２とを有する。双極板１２１は正極電極１０４と負極電極１０５との間に配置されている。枠体１２２は双極板１２１の周囲に設けられている。枠体１２２の内側には、双極板１２１と枠体１２２により凹部が形成される。凹部は、双極板１２１の両側にそれぞれ設けられている。各凹部には、双極板１２１を挟んで正極電極１０４と負極電極１０５とがそれぞれ収納される。

[0044] 図４に示すように、隣り合う各セルフフレーム１２０の双極板１２１の間には、隔膜１０１を挟んで正極電極１０４及び負極電極１０５が配置されることにより、１つの電池セル１００が形成される。各セルフフレーム１２０の枠体１２２の間には、例えば環状のシール部材１２７が配置されている。セルスタック２００における電池セル１００の積層数は適宜選択できる。

[0045] 図示しないが、枠体１２２は、各電解液を供給する給液マニホールド及び各電解液を排出する排液マニホールドを有する。各マニホールドは、枠体１２２を貫通するように設けられており、セルフフレーム１２０が積層されるこ

とで各電解液の流路を構成する。これら各流路は、各配管１０８、１０９、１１０、１１１とそれぞれつながっている。

[0046] <電極>

実施形態のＲＦ電池用の電極１０は、図１に示すように、基材２０を備える。基材２０は、焼結体からなる。この焼結体は、図２に示すように、複数の粒子２１の集合体である。電極１０は、図３に示すように、基材２０に担持された触媒３０を備える。図１は電極１０の全体図である。図２は図１に示す一点鎖線で囲まれた部分を模式的に示す拡大断面図である。図３は、図２を更に拡大して模式的に示す拡大断面図である。電極１０は、基材２０に触媒３０が担持されていることで、電池反応性が改善される。本実施形態の電極１０は、触媒３０が特定の酸化物を有することで、低コストでありながら、電池反応性を高めることができる。

[0047] <厚さ>

電極１０はシート状の多孔質体である。電極１０の厚さは、例えば０．１ｍｍ以上５．０ｍｍ以下である。電極１０の厚さが０．１ｍｍ以上であることで、電解液との接触面積、即ち反応面積を確保し易く、十分な電池反応を行うことができる。電極１０の厚さが５．０ｍｍ以下であることで、電池セルを薄型にできる。ここでいう厚さとは、電極１０に外力が作用していない自然状態での厚さである。電極１０の厚さは、更に０．２ｍｍ以上２．５ｍｍ以下、０．３ｍｍ以上２．０ｍｍ以下であってもよい。

[0048] <空隙率>

電極１０の空隙率は、例えば４０体積％以上７５体積％以下である。電極１０の空隙率が４０体積％以上であることで、電極１０内に電解液を流通させ易い。電極１０の空隙率が７５体積％以下であることで、電極１０の真の体積が大きくなって、低い電気抵抗で集電することが可能となる。よって、電極１０の空隙率が７５体積％以下であれば、十分な電池反応を行うことができる。また、電極１０の空隙率が７５体積％以下であれば、電極１０の機械的特性を確保し易い。電極１０の空隙率は、更に５０体積％以上７０体積

%以下、特に55体積%以上65体積%以下であってもよい。空隙率は、 $[1 - \{W / (\rho \times V_a)\}]$ により求められた値を百分率で表した値である。 ρ は電極10を構成する材料の真密度である。 W は電極10の質量である。 V_a は電極10の見かけの体積である。見かけの体積は空隙を含む体積である。

[0049] 〈機械的特性〉

電極10は、強度、剛性などの機械的特性が高いことが好ましい。機械的特性が高い電極10は、過度に変形したり割れたりし難いため、ハンドリング性が高い。機械的特性は、例えば、引張強度、引張弾性率、曲げ強度及び曲げ弾性率である。

[0050] 電極10の引張強度は、例えば4.0MPa以上16.0MPa以下である。電極10の引張強度が4.0MPa以上であることで、機械的特性が高い。電極10の引張強度が16.0MPa以下であると、電極10が電池セル100（図4参照）に組み込まれたときに適度に変形して、電極10が損傷し難い。電極10の引張強度は、更に5.0MPa以上13.0MPa以下であってもよい。電極10の引張弾性率は、例えば1.0GPa以上4.0GPa以下である。電極10の引張弾性率が1.0GPa以上であることで、機械的特性が高い。電極10の引張弾性率が4.0GPa以下であると、電極10が電池セル100に組み込まれたときに適度に変形して、電極10が損傷し難い。電極10の引張弾性率は、更に1.5GPa以上3.5GPa以下であってもよい。

[0051] 電極10の曲げ強度は、例えば3.0MPa以上30.0MPa以下である。電極10の曲げ強度が3.0MPa以上であることで、機械的特性が高い。電極10の曲げ強度が30.0MPa以下であると、電極10が電池セル100に組み込まれたときに適度に変形して、電極10が損傷し難い。電極10の曲げ強度は、更に10.0MPa以上20.0MPa以下であってもよい。電極10の曲げ弾性率は、例えば0.25GPa以上3.0GPa以下である。電極10の曲げ弾性率が0.25GPa以上であることで、機

械的特性が高い。電極 10 の曲げ弾性率が 3.0 GPa 以下であると、電極 10 が電池セル 100 に組み込まれたときに適度に変形して、電極 10 が損傷し難い。電極 10 の曲げ弾性率は、更に 1.0 GPa 以上 2.5 GPa 以下であってもよい。

[0052] (基材)

基材 20 は、電極 10 の骨格となる多孔質体である。基材 20 は、電極 10 として必要な導電性を有する。本実施形態では、基材 20 はチタン (Ti) の焼結体からなる。基材 20 を構成する Ti の焼結体は、図 2 に示すように、Ti を含む複数の粒子 21 が互いに結合されて構成されている。焼結体は、複数の粒子 21 が互いに結合することによって 3 次元ネットワーク状の骨格構造を有する。粒子 21 同士の間には空隙がある。Ti を含む粒子 21 は、純 Ti 又は Ti 合金からなる。純 Ti は、Ti を 99 質量%以上含み、残部が不可避不純物からなる。Ti 合金は、 α 型 Ti 合金、 $\alpha + \beta$ 型 Ti 合金、 β 型 Ti 合金、耐食 Ti 合金などがある。

[0053] 〈厚さ〉

基材 20 はシート状である。基材 20 の厚さは、上述した電極 10 の厚さと実質的に等しい。

[0054] 〈空隙率〉

基材 20 の空隙率は、上述した電極 10 の空隙率と実質的に等しい。図 3 に示すように基材 20 には触媒 30 が担持されていることから、厳密には、基材 20 の空隙率は電極 10 の空隙率よりも若干大きい。基材 20 に担持された触媒 30 は少量であるため、触媒 30 の有無による空隙率の差は無視できる。

[0055] 電極 10 の面積 1 m^2 あたりにおける基材 20 の質量は、例えば 300 g 以上 3000 g 以下である。ここで、電極 10 の面積とは、電極 10 を平面視したときの面積すなわち電極 10 への投影面積である。単位面積あたりの基材 20 の質量が $300 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上であることで、空隙を除く基材 20 の真の体積が大きくなって、導電性及び機械的特性を確保し易い。単位面積あたり

の基材20の質量が 3000 g/m^2 以下であることで、空隙が過度に小さくなることを抑制でき、電解液の流通性を確保し易い。単位面積あたりの基材20の質量は、更に 400 g/m^2 以上 2000 g/m^2 以下であってもよい。基材20の真の体積は、基材20の質量を、基材20を構成する材料の密度で割った値である。

[0056] 〈粒子の平均粒径〉

粒子21の平均粒径は、例えば $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。粒子21の平均粒径が $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることで、粒子21を取り扱い易い。粒子21の平均粒径が $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることで、基材20を構成する焼結体の表面積を大きくでき、反応面積を確保し易い。粒子21の平均粒径は、更に $4\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってもよい。なお、粒子21の粒径は、粒子21の体積を V_p としたとき、 $[2 \times (3 V_p / 4 \pi)^{1/3}]$ となる。この値の平均値が粒子21の平均粒径となる。

[0057] 粒子21の平均粒径は次のようにして求めることができる。基材20の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察する。観察視野のサイズは、観察視野内に粒子21が50個以上含まれるように設定するとよい。観察視野内の全ての粒子21の粒径を測定する。粒子21の粒径は粒子21の断面積と等しい面積を有する円の直径とする。粒子21の断面積は画像処理により求めることができる。測定した粒子21の粒径の平均値を粒子21の平均粒径とみなす。

[0058] （触媒）

触媒30は基材20に担持されている。触媒30は、図3に示すように、基材20を構成する粒子21を覆うように、粒子21の表面上に層状に形成されている。触媒30は、図2に示す複数の粒子21のうち、少なくとも一部の粒子に設けられていればよい。触媒30は、全ての粒子21の80%以上の粒子に設けられていてもよく、全ての粒子21に設けられていてもよい。この割合は、全ての粒子数に対する触媒30を備える粒子21の数の割合である。本実施形態では、実質的に全ての粒子21に触媒30が設けられて

いる。触媒30は、粒子21の表面に直接接してもよいし、粒子21の表面上に中間層40を介して設けられていてもよい。触媒30は、電極10での酸化還元反応を活性化させて、電解液との電池反応性を高める機能を有する。

[0059] 〈材質〉

触媒30は第一の酸化物を有する。第一の酸化物は、ルテニウム（Ru）と、第一の元素とを含む酸化物からなる。第一の元素は、タングステン（W）、モリブデン（Mo）、セリウム（Ce）、ネオジウム（Nd）及びバナジウム（V）からなる群より選択される少なくとも一種である。第一の酸化物は、例えば、RuとWとを含む複合酸化物、RuとMoとを含む複合酸化物、RuとCeとを含む複合酸化物、RuとNdとを含む複合酸化物、又はRuとVとを含む複合酸化物である。第一の酸化物は、複数種の第一の元素を含んでもよい。本発明者らが鋭意研究した結果、Ruと第一の元素との複合酸化物は、触媒30としての機能が優れていることを見出した。このような複合酸化物は、酸化触媒及び還元触媒の両方の機能を兼ね備えている。触媒30が酸化触媒及び還元触媒の両方の機能を兼ね備えることで、電極10における充電反応及び放電反応が促進される。一般に、Ruを含むが、第一の元素を含まない酸化物は、酸化触媒としての機能を備えるが、還元触媒としての機能が劣る。Ruと第一の元素とが複合化されることによって、還元触媒としての機能が向上するものと考えられる。

[0060] 第一の酸化物は、更にスズ（Sn）、アンチモン（Sb）及びチタン（Ti）からなる群より選択される少なくとも一種の元素を含んでもよい。第一の酸化物がSn、Sb及びTiの少なくとも一種の元素を含むことで、触媒としての機能を高めたり、基材から触媒が脱落することを抑制したりすることが可能となる場合がある。

[0061] 〈Ruのモル比〉

第一の酸化物は、第一の元素の合計のモル数に比べてRuのモル数が多くてもよい。つまり、第一の元素の合計に対するRuのモル比は1超であって

もよい。第一の元素の合計に対するRuのモル比が大きいことで、酸化触媒及び還元触媒の両方の機能をバランスよく備えることができる。第一の元素の合計に対するRuのモル比は、例えば5以上40以下、更に10以上25以下であってもよい。第一の酸化物に含まれる全ての金属元素の合計を100モル%としたとき、Ruの含有率は、例えば50モル%以上80モル%以下、更に55モル%以上75モル%以下である。第一の元素の合計の含有率は、例えば2モル%以上40モル%以下、更に2モル%以上10モル%以下である。

[0062] 〈Ruの含有量〉

電極10の面積1m²あたりにおける触媒30に含まれるRuの含有量は0.1g以上90.0g以下であり、かつ、触媒30に含まれる第一の元素の合計の含有量は0.1g以上50.0g以下であってもよい。単位面積あたりのRuの含有量、並びに、第一の元素の合計の含有量がそれぞれ上記範囲を満たすことで、触媒30による電池反応性の向上効果が高くなる。Ruの含有量、並びに、第一の元素の合計の含有量がそれぞれ上記範囲を満たせば、電極10のコストアップを抑えることができる。単位面積あたりのRuの含有量は、更に0.1g/m²以上40.0g/m²以下、0.1g/m²以上30.0g/m²以下であってもよい。単位面積あたりの第一の元素の合計の含有量は、更に0.1g/m²以上10.0g/m²以下であってもよい。

[0063] 電極10の面積1m²あたりにおける触媒30の質量は1g以上100g以下であってもよい。単位面積あたりの触媒30の質量が1g/m²以上であることで、触媒30としての機能を十分に発揮できる。単位面積あたりの触媒30の質量が100g/m²以下であることで、触媒30の含有量が少なく、電極10のコストが低下する。単位面積あたりの触媒30の質量は、更に2g/m²以上80g/m²以下、2g/m²以上60g/m²以下であってもよい。

[0064] 触媒30は、上記した第一の酸化物以外の酸化物、及び金(Au)、白金(Pt)などの金属元素を含んでいてもよい。第一の酸化物以外の酸化物は

、例えば、S n、S b、T iなどを単独で含む酸化物である。単位面積あたりのA u及びP tの合計の含有量は 1 g/m^2 以下であってもよい。A u及びP tは高価な金属である。A uの含有量及びP tの含有量が少ないほど、コストを低減できる。単位面積あたりのA uの含有量及びP tの含有量はそれぞれ 0.5 g/m^2 以下、更に 0.1 g/m^2 以下、特にゼロであってもよい。つまり、電極10にはA u及びP tが含まれていなくてもよい。触媒30に含まれる第一の酸化物の割合は、60質量%以上、更に80質量%以上であってもよい。第一の酸化物の割合は100質量%でもよい。つまり、触媒30は第一の酸化物のみからなってもよい。

[0065] <I rの含有量、P dの含有量>

電極10の面積 1 m^2 あたりにおける触媒30に含まれるイリジウム（I r）の含有量及びパラジウム（P d）の含有量がそれぞれ 1 g 以下である。単位面積あたりのI rの含有量及びP dの含有量が 1 g/m^2 以下であることで、電極10のコストが低下する。好ましくは、単位面積あたりのI r及びP dの合計の含有量が 1 g/m^2 以下である。単位面積あたりのI rの含有量及びP dの含有量が少ないほど、コスト低減効果が高い。単位面積あたりのI rの含有量及びP dの含有量はそれぞれ 0.5 g/m^2 以下、更に 0.1 g/m^2 以下、特にゼロであってもよい。つまり、電極10にはI r及びP dが含まれていなくてもよい。

[0066] （中間層）

電極10は、図3に示すように、基材20を構成する粒子21と触媒30との間に中間層40を備えていてもよい。中間層40は、粒子21を覆うように設けられている。中間層40は粒子21の表面に直接接している。触媒30は中間層40を介して粒子21に担持されている。中間層40は、粒子21から触媒30が脱落することを抑制すると共に、粒子21と触媒30との間を電氣的に接続する機能を有する。

[0067] <材質>

中間層40は第二の酸化物を有する。第二の酸化物は、R u、S n、S b

、Ti、W及びMoからなる群より選択される少なくとも一種の元素を含む酸化物からなる。このような特定の金属元素を含む第二の酸化物は、中間層40としての機能を発揮できる。

[0068] 第二の酸化物に含まれる金属元素は、触媒30を構成する第一の酸化物に含まれる金属元素と同種の元素を1つ以上含んでもよい。第二の酸化物と第一の酸化物とが同種の金属元素を含むことで、中間層40と触媒30との界面で同種の金属元素同士が結合する。これにより、中間層40と触媒30との密着性が向上すると共に、中間層40と触媒30との間の導電性が向上する。また、粒子21と中間層40との界面では、第二の酸化物中の酸素(O)が粒子21を構成するTi中に拡散して結合する。これにより、粒子21と中間層40との密着性が向上して、粒子21と中間層40との間の導電性が向上する。したがって、第二の酸化物と第一の酸化物とが同種の金属元素を含むことで、触媒30が粒子21から脱落し難くなると共に、粒子21と触媒30との間を良好に電氣的に接続することができる。第二の酸化物は、上記元素の群のうち、Ru、Sn及びTiの少なくとも一種を含んでもよく、特にRuを含んでもよい。第二の酸化物がRuを含む場合、第一の酸化物はRuを含むことから、中間層40と触媒30との密着性が向上する効果が高い。また、第二の酸化物がSnを含む場合、Snは粒子21を構成するTi中に拡散し易いため、粒子21と中間層40との密着性が向上する効果が高い。第二の酸化物がTiを含む場合、第二の酸化物中のTiが粒子21を構成するTiと結合して、粒子21と中間層40との密着性が向上する効果が高い。

[0069] 中間層40は、粒子21と触媒30との間を電氣的に接続することから、触媒30に比べて導電性が高いことが求められる。つまり、中間層40の電気抵抗率は触媒30の電気抵抗率よりも小さくてもよい。中間層40の導電性を高めるために、第二の酸化物に含まれる金属元素の種類数は、触媒30を構成する第一の酸化物に含まれる金属元素の種類数に比べて少なくてもよい。第二の酸化物に含まれる金属元素の種類数が少ないほど、第二の

酸化物の導電性が高くなる。そのため、中間層40の電気抵抗率が小さくなる。更に、第二の酸化物に含まれる金属元素が、上記元素の群の中でも高い導電性を有するものであれば、中間層40の電気抵抗率がより小さくなる。中間層40の電気抵抗率が小さいほど、粒子21と触媒30との間を低抵抗でつなぐことができる。第二の酸化物に含まれる金属元素の種類数は、3以下であってもよく、更に2以下であってもよい。第二の酸化物に含まれる金属元素の種類数は1でもよい。

[0070] 中間層40の厚さは触媒30の厚さよりも薄くてよい。電極10の面積1 m^2 あたりにおける中間層40の質量は1 g以上40 g以下であってもよい。単位面積あたりの中間層40の質量が1 g/m^2 以上であることで、中間層40としての機能を十分に発揮できる。単位面積あたりの中間層40の質量が40 g/m^2 以下であることで、中間層40の含有量が少なく、電極10のコストが低下する。単位面積あたりの中間層40の質量は、更に1.5 g/m^2 以上35 g/m^2 以下であってもよい。

[0071] なお、本発明者らが鋭意研究した結果、中間層40の上に触媒30が設けられることで、触媒30が少量であっても、電池反応性の向上効果が十分に発揮されることを見出した。そのため、電極10が中間層40を備える場合、中間層40を備えない場合に比べて触媒30の含有量が少なくて済む。例えば、単位面積あたりの触媒30の質量が60 g/m^2 以下、更に50 g/m^2 以下であってもよい。

[0072] 本実施形態のRF電池用の電極10は、RF電池1の正極電極104と負極電極105の両方に使用することが可能である。電極10は、特に正極電極104に使用することが好ましい。電極10を負極電極105に用いた場合、基材20を構成するTiの焼結体が負極電解液との接触により劣化するおそれがある。また、電池セル100において、正極電極104及び負極電極105の一方が本実施形態の電極10である場合、他方は、複数の炭素繊維の集合体からなる基材を備える電極であってもよい。炭素繊維の集合体とは、複数の炭素繊維が互いに絡み合って構成されたものである。炭素繊維の

集合体は、代表的には、カーボンフェルトである。炭素繊維の集合体からなる基材を備える電極は、Tiの焼結体からなる基材20を備える電極10に比べて、高い柔軟性を有する。そのため、正極電極104及び負極電極105を電池セル100に組み込む際に、炭素繊維の集合体からなる基材を備える電極が圧縮変形することにより、電池セル100が容易に組み立てられる。

[0073] <電極の製造方法>

上述した電極10は次のようにして製造できる。基材20と第一の溶液と第二の溶液とを準備する。第一の溶液は、触媒30となる第一の酸化物を構成する金属元素を含有する。第二の溶液は、中間層40となる第二の酸化物を構成する金属元素を含有する。基材20に第二の溶液を塗布して熱処理を施すことで、基材20に中間層40を形成する。中間層40を形成した後、基材20に第一の溶液を塗布して熱処理を施すことで、基材20に触媒30を形成する。以下、電極10の製造方法を詳細に説明する。

[0074] (基材の準備)

基材20として、Tiの焼結体を準備する。この焼結体の大きさや形状は、所望の電極10の大きさや形状となるように適宜選択すればよい。基材20は次のようにして作製できる。Tiの粉末を成型型に充填して成型体を作製する。Tiの粉末は、Tiを含む粒子21からなる。この成型体を焼結することで、複数の粒子21が互いに結合された焼結体からなる基材20が作製される。焼結する際の焼結温度は、例えば800℃以上1500℃以下である。焼結温度に保持する保持時間は、例えば30分以上3時間以下である。焼結温度が高いほど、焼結体の強度が高くなる傾向がある。

[0075] (溶液の準備)

第一の溶液は、第一の酸化物を構成する金属元素の原料と有機溶媒とを含有する溶液である。第二の溶液は、第二の酸化物を構成する金属元素の原料と有機溶媒とを含有する溶液である。上記金属元素の原料は、有機化合物、塩化物、金属アルコキシド、酢酸塩などがある。

[0076] Ruの原料は、例えば、塩化ルテニウム(III)水和物、硝酸ルテニウム(III)、酸化ルテニウム(IV)水和物、酢酸ルテニウム(III)、トリス(アセチルアセトナート)ルテニウム(III)、ヘキサアンミンルテニウム(III)クロライドがある。

Wの原料は、例えば、タングステン(V)エトキシド、タングステン(V)フェノキシド、ビス(シクロペンタジエニル)タングステン(IV)ジクロリド、ヘキサカルボニルタングステン、塩化タングステンがある。

Moの原料は、例えば、モリブデン(V)エトキシド、ビス(アセチルアセトナート)酸化モリブデン(IV)、酢酸モリブデン(III)、酢酸モリブデン(III)ダイマー、カルボニルモリブデン、2-エチルヘキサン酸モリブデン、塩化モリブデン(V)がある。

Ceの原料は、例えば、硝酸セリウム(III)、塩化セリウム(III)、塩化セリウム(III)七水和物、セリウム(IV)-i-プロポキシド、セリウム(IV)-メトキシエトキシド、セリウム(III)-t-ブトキシド、2-エチルヘキサン酸セリウム(III)がある。

Ndの原料は、例えば、ネオジウム(III)イソプロポキシド、2,4-ペンタンジオン酸ネオジウム(III)、ネオジウム(III)トリフルオロアセチルアセトナート、硝酸ネオジウム六水和物、酢酸ネオジウム一水和物、塩化ネオジウム一水和物、塩化ネオジウム六水和物、フッ化ネオジウム、2-エチルヘキサン酸ネオジウム(III)がある。

Vの原料は、例えば、アセチルアセトナートバナジウム(III)、バナジウム(IV)ビス(アセチルアセトナート)オキシド、酸化三塩化バナジウム(V)、ビス(2,4-ペンタンジオン酸)酸化バナジウム(IV)、酸化三フッ化バナジウム(V)、塩化バナジウム(III)、トリイソプロポキシ酸化バナジウム(V)、フッ化バナジウム(III)、臭化バナジウム(III)、塩化バナジル(V)、しゅう酸バナジルn水和物、ビス(シクロペンタジエニル)バナジウムジクロリド、シクロペンタジエニルバナジウムテトラカルボニル、2-エチルヘキサン酸バナジウムがある。

[0077] Snの原料は、例えば、四塩化スズ、塩化スズ（ⅠⅤ）五水和物、塩化スズ（ⅠⅠ）、塩化スズ（ⅠⅠ）二水和物、ビス（2-エチルヘキサン酸）スズ（ⅠⅠ）、ビス（ネオデカン酸）スズ（ⅠⅠ）、三塩化-n-ブチルスズ（ⅠⅤ）、ジブチルスズビス（アセチルアセトネート）、ジ-n-ブチルジ-n-ブトキシドスズ（ⅠⅤ）、スズ（ⅠⅤ）-n-ブトキシド、スズ（ⅠⅤ）-t-ブトキシド、テトラメチルスズ、酢酸スズ（ⅠⅠ）、酢酸スズ（ⅠⅤ）がある。

Sbの原料は、例えば、トリ-*i*-プロポキシアンチモン、トリ-n-プロポキシアンチモン、トリ-n-ブトキシアンチモン、トリ-*i*-ブトキシアンチモン、トリメトキシアンチモン、酢酸アンチモン（ⅠⅠⅠ）、三塩化アンチモン、五塩化アンチモン、アンチモン（ⅠⅠⅠ）メトキシド、アンチモン（ⅠⅠⅠ）エトキシド、アンチモン（ⅠⅠⅠ）ブトキシドがある。

Tiの原料は、例えば、四塩化チタン、チタン（ⅠⅤ）エトキシド、チタン（ⅠⅤ）-n-ブトキシド、チタン（ⅠⅤ）-t-ブトキシド、チタン（ⅠⅤ）-*i*-プロポキシド、チタン（ⅠⅤ）-n-プロポキシド、一塩化チタン（ⅠⅤ）-*i*-トリプロポキシド、チタン（ⅠⅤ）メトキシド、（ビス-2,4-ネオデカン酸）-チタン（ⅠⅤ）-n-ジブトキシド、二塩化チタン（ⅠⅤ）-ジエトキシド、（ビス-2,4-ペンタンジオン酸）-チタン（ⅠⅤ）-*i*-ジプロポキシド、2-エチルヘキサン酸チタン（ⅠⅤ）、チタン（ⅠⅤ）メチルフェトキシド、チタン（ⅠⅤ）-n-ステアリルシドがある。

[0078] 有機溶媒は、例えば、トリフルオロエタノール、五フッ化プロパノール、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロ-1-ブタノール、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、アセトニトリル、炭酸プロピレン、炭酸エチレンである。有機溶媒は、溶液全体に対して70質量%以上95質量%以下含有するとよい。また、溶液は、必要に応じて、安定化剤を含有してもよい。安定化剤は、例えばアセチル

アセトンである。安定化剤は、溶液全体に対して1質量%以上10質量%以下含有するとよい。上述した金属元素の原料と有機溶媒、更に安定化剤を含有した液を、不活性ガス雰囲気中で攪拌することで、第一の溶液及び第二の溶液が作製される。不活性ガスは、例えば窒素、アルゴンである。金属元素の原料は、金属元素の濃度が所望の比率となるように調合する。攪拌時間は、例えば1時間以上5時間以下程度とする。

[0079] (塗布及び熱処理)

焼結体からなる基材20に溶液を塗布することで、溶液が基材20の内部に浸透する。基材20を構成する粒子21を覆うように溶液が塗布される。溶液の塗布方法には、例えば、刷毛塗法、噴霧法、浸漬法、フローコート法、ロールコート法、ディップ法がある。溶液を塗布した基材20を乾燥する。溶液が塗布された基材20に熱処理を行う。この熱処理には、第一の熱処理、第二の熱処理、最終熱処理がある。熱処理の温度は、例えば300℃以上600℃以下とする。熱処理の時間は、例えば10分以上5時間以下とする。熱処理の雰囲気は、酸化性ガスが含まれる雰囲気とする。酸化性ガスは、例えば空気である。熱処理によって、溶液に含まれる金属元素が酸化されて酸化物となる。第一の溶液を用いた場合は、第一の酸化物が形成される。第二の溶液を用いた場合は、第二の酸化物が形成される。

[0080] 触媒30と中間層40とを備える電極10を製造する場合は、中間層40を形成する工程の後、触媒30を形成する工程を行う。中間層40を形成する工程では、基材20に第二の溶液を塗布した後に第二の熱処理を行う。この工程により、第二の酸化物を有する中間層40が形成されて、中間層40が基材20に担持される。具体的には、基材20に中間層40が所望の量担持されるまで、〔第二の溶液の塗布〕→〔乾燥〕→〔第二の熱処理〕という一連の操作を繰り返し行う。第二の熱処理によって、第二の酸化物中の構成元素が中間層40から粒子21に拡散する現象が生じ易くなる。この操作における第二の熱処理の条件は、例えば300℃以上500℃以下×10分以上2時間以下とする。上記操作を繰り返す回数が多いほど、中間層40が厚

くなり、中間層40の重量が増加する。この操作を繰り返す回数は、電極10の単位面積あたりの中間層40の質量が所望の質量となるように適宜選択する。中間層40の形成工程では、上記操作を繰り返す回数は、例えば1回以上5回以下、更に1回以上4回以下でもよい。

[0081] 触媒30を形成する工程では、中間層40が形成された基材20に第一の溶液を塗布した後に第一の熱処理を行う。この工程により、中間層40の上に第一の酸化物を有する触媒30が形成されて、触媒30が中間層40を介して基材20に担持される。具体的には、基材20に触媒30が所望の量担持されるまで、〔第一の溶液の塗布〕→〔乾燥〕→〔第一の熱処理〕という一連の操作を繰り返し行う。第一の熱処理によって、中間層40と触媒30との間で第二の酸化物中の構成元素と第一の酸化物中の構成元素とが相互拡散して、同種の金属元素同士が結合する現象が生じ易くなる。この操作における第一の熱処理の条件は、例えば300℃以上500℃以下×10分以上2時間以下とする。上記操作を繰り返す回数が多いほど、触媒30が厚くなり、触媒30の重量が増加する。この操作を繰り返す回数は、電極10の単位面積あたりの触媒30の質量が所望の質量となるように適宜選択する。触媒30の形成工程では、上記操作を繰り返す回数は、例えば1回以上10回以下、更に2回以上8回以下でもよい。

[0082] 上記した中間層40を形成する工程及び触媒30を形成する工程の両工程において、上記操作を繰り返す回数が増えると、熱処理の回数が増え、熱処理によって基材20の機械的特性が低下するおそれがある。基材20の機械的特性を維持する観点から、両工程を合わせた熱処理の回数は、例えば10回以下、更に8回以下、特に6回以下であってもよい。

[0083] 触媒30を形成する工程の後、触媒30と中間層40とが形成された基材20に最終熱処理を施してもよい。最終熱処理の条件は、例えば400℃以上600℃以下×1時間以上5時間以下とする。最終熱処理の温度及び時間は、上記第一の熱処理及び第二の熱処理での温度に比べて高く、かつ上記第一の熱処理及び第二の熱処理での時間に比べて長くてもよい。これにより、

第一の酸化物中の金属元素及び第二の酸化物中の金属元素が十分に酸化され易い。

[0084] [試験例 1]

基材と中間層と触媒とを備える電極を作製し、その評価を行った。

[0085] 用意した基材は、Ti の焼結体である。Ti の焼結体は次のようにして作製した。Ti の粉末を成形型に充填して成形体を作製した。Ti の粉末を構成する Ti 粒子の粒径は $4.5 \mu\text{m}$ 以下である。成形体のサイズは、面積が $30\text{mm} \times 30\text{mm}$ 、厚さが 0.5mm とした。この成形体をアルゴンガス雰囲気中で焼結を行って、Ti の焼結体を作製した。この Ti の焼結体からなる基材の空隙率は約 60 体積%であった。単位面積あたりの基材の質量は約 $1300\text{g}/\text{m}^2$ であった。この例では、焼結温度を変えて 3 種類の焼結体 A から C を作製した。焼結体 A は $1000^\circ\text{C} \times 1$ 時間の焼結を行ったものである。焼結体 B は $950^\circ\text{C} \times 2$ 時間の焼結を行ったものである。焼結体 C は $900^\circ\text{C} \times 3$ 時間の焼結を行ったものである。表 1 及び表 2 に示す試料のうち、試料 No. 12 の基材は焼結体 B である。試料 No. 13 の基材は焼結体 C である。試料 No. 12 及び No. 13 を除く試料の基材は焼結体 A である。

[0086] 基材に溶液を塗布して熱処理を施すことで、表 1 及び表 2 に示す中間層と触媒とを形成した。表 1、表 2 の「中間層」の項目における「質量 (g/m^2)」の欄は電極の単位面積あたりの中間層の質量を示している。「触媒」の項目における「質量 (g/m^2)」の欄は電極の単位面積あたりの触媒の質量を示している。溶液として、触媒を形成するための第一の溶液と、中間層を形成するための第二の溶液とを用意した。第一の溶液は、表 1 及び表 2 に示す第一の酸化物を構成する金属元素の原料と有機溶媒とが混合されたものである。第二の溶液は、表 1 及び表 2 に示す第二の酸化物を構成する金属元素の原料と有機溶媒とが混合されたものである。有機溶媒には、安定化剤としてアセチルアセトンが 1 質量% 添加されたブタノールを用いた。金属元素の原料として、ジブチルスズビスアセチルアセトネート、酸化ルテニウム (I

V) 水和物、アンチモン (I I I) エトキシド、タングステン (V I) エトキシド、塩化モリブデン、トリ-*i*-プロポキシセリウム、塩化ネオジウム (I I I) 六水和物、塩化バナジウム (I I I)、三塩化イリジウム、二塩化パラジウムを用意した。各溶液は、安定化剤が添加された有機溶媒中と金属元素の原料とを窒素雰囲気中にて5時間攪拌して作製した。

[0087] 第一の溶液として、第一の溶液中の金属元素が表1及び表2に示す第一の酸化物を構成する金属元素となるように金属元素の原料を選択したものをそれぞれ作製した。金属元素の原料は、第一の溶液中の金属元素のモル濃度が表1及び表2に示すモル比率となるように調合した。また、第一の溶液は、第一の溶液中の金属元素の総量が10質量%となるように調合した。例えば、表1に示す試料No. 1の触媒の場合、第一の酸化物を構成する金属元素の原料として、ジブチルスズビスアセチルアセトネート、酸化ルテニウム (I V) 水和物、タングステン (V I) エトキシドを用いた。これら金属元素の原料を、第一の溶液中の各金属元素のモル濃度が表1に示すモル比率となるように調合した。表1及び表2の「触媒」の項目において、例えば、「第一の酸化物」の欄が [S n / R u / W] であって、「モル比率」の欄が [30 : 65 : 5] と記入されている場合、第一の酸化物がS nとR uとWとを含有し、S nとR uとWとのモル比率が30 : 65 : 5であることを意味する。なお、第一の溶液には、極微量のアンチモン (I I I) エトキシドを混ぜている。表1中及び表2中には記載していないが、各試料の第一の酸化物はS bを3モル%未満含有している。

[0088] 第二の溶液として、第二の溶液中の金属元素が表1及び表2に示す第二の酸化物を構成する金属元素となるように金属元素の原料を選択したものをそれぞれ作製した。第二の溶液は、第二の溶液中の金属元素の総量が5質量%となるように調合した。例えば、表1に示す試料No. 1の中間層の場合、第二の酸化物を構成する金属元素の原料として、酸化ルテニウム (I V) 水和物を用いた。表1及び表2の「中間層」の項目において、例えば、「第二の酸化物」の欄が [R u] と記入されている場合、第二の酸化物がR uを

有することを意味する。

[0089] まず、中間層を形成するために、刷毛塗法により、基材に第二の溶液を塗布した。第二の溶液を塗布した後、基材を乾燥させた。その後、第二の溶液が塗布された基材に第二の熱処理を施した。具体的には、単位面積あたりの中間層の質量が表 1 及び表 2 に示す質量となるまで、〔第二の溶液の塗布〕→〔乾燥〕→〔第二の熱処理〕を繰り返し行った。第二の熱処理の条件は $400^{\circ}\text{C} \times 10$ 分とした。

[0090] 次に、触媒を形成するために、刷毛塗法により、中間層が形成された基材に第一の溶液を塗布した。第一の溶液を塗布した後、基材を乾燥させた。その後、第一の溶液が塗布された基材に第一の熱処理を施した。具体的には、単位面積あたりの触媒の質量が表 1 及び表 2 に示す質量となるまで、〔第一の溶液の塗布〕→〔乾燥〕→〔第一の熱処理〕を繰り返し行った。第一の熱処理の条件は $400^{\circ}\text{C} \times 10$ 分とした。

[0091] 最後に、中間層及び触媒が形成された基材に $500^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間の最終熱処理を行った。以上のようにして、表 1 に示す試料 No. 1 から No. 17 の電極と、表 2 に示す試料 No. 101 から No. 118 の電極を製造した。試料 No. 109 の電極は中間層を形成していない。

[0092] (組成分析)

得られた各試料について、電極の断面を、SEM 及び EDX を用いて組成分析した。試料 No. 109 を除く全ての試料において、表 1 及び表 2 に示すように、中間層を構成する第二の酸化物に含まれる金属元素が確認された。また、全ての試料において、表 1 及び表 2 に示すように、触媒を構成する第一の酸化物に含まれる金属元素が確認された。更に、X 線回析装置 (XRD) で結晶構造を分析し、X 線マイクロアナライザー (EPMA) で元素組成を測定することで、中間層及び触媒の存在状態を調べたところ、金属元素を含む酸化物であることが確認された。中間層は表 1 及び表 2 に示す第二の酸化物からなることがわかった。触媒は表 1 及び表 2 に示す第一の酸化物からなることがわかった。

[0093] 各試料の組成分析の結果から、電極の単位面積あたりの R_u と第一の元素の各含有量 (g/m^2) を求めた。また、電極の単位面積あたりの I_r 及び P_d の各元素の含有量 (g/m^2) を求めた。その結果を表 1 及び表 2 に示す。なお、第一の元素の含有量は、W、Mo、Ce、Nd 及び V の合計の含有量として示す。

[0094] (セル抵抗率)

作製した各試料の電極を R F 電池の正極電極に用いて、単セルの電池セルを作製した。負極電極には、カーボンフェルトを用いた。正極電極及び負極電極の各面積は 9 cm^2 である。電解液には、Ti 及び Mn がそれぞれ 1 M ずつ溶解された硫酸水溶液を用いた。この電池セルで充放電試験を実施して、セル抵抗率を調べた。試験条件は、電流密度が 140 mA/cm^2 の定電流で充電及び放電を行った。この試験では、上限電圧 1.6 V に達したら充電から放電に切り替え、下限電圧 0.9 V に達したら放電から充電に切り替えて、4 サイクルの充放電を行った。セル抵抗率は次のようにして求めた。2 サイクルから 4 サイクルの各サイクルにおける充電時の平均電圧と放電時の平均電圧との差を測定する。この差を平均電圧差とする。各サイクルにおける $[\text{平均電圧差} / (\text{平均電流} \times 2) \times \text{電極面積}]$ をそのサイクルでのセル抵抗率 ($\Omega\text{ cm}^2$) とする。2 サイクルから 4 サイクルまでの各セル抵抗率の平均値をセル抵抗率とする。充電時の平均電圧は、充放電試験によって得られた充電曲線における充電容量が $1/2$ となる電池電圧とする。放電時の平均電圧は、充放電試験によって得られた放電曲線における充電容量が $1/2$ となる電池電圧とする。充電曲線は充電時の電圧と容量との関係を示す。放電曲線は放電時の電圧と容量との関係を示す。充電曲線及び放電曲線は、横軸に電池容量 (Ah)、縦軸に電池電圧 (V) をとり、同じ電流での充電と放電の状態の推移をグラフ化したものである。平均電流は充電時と放電時の電流の平均値である。充放電試験では、定電流モードで充電及び放電を行っているため、充電時と放電時の電流は一定である。各試料のセル抵抗率を表 1 及び表 2 に示す。

[0095] (機械的特性)

各試料の機械的特性を評価した。ここでは、電極の機械的特性として、引張強度、引張弾性率、曲げ強度及び曲げ弾性率をそれぞれ測定した。

[0096] 引張強度及び引張弾性率は、引張試験機を用いて測定した。試験片の形状は長さが約150mm、幅が約5mmの短冊形状とした。試験片は次のようにして作製した。試験片より大きい面積で厚さが5mmのTiの焼結体を作製した。このTiの焼結体を基材に用いて、上述した形成方法で中間層及び触媒を基材に形成した。得られた各試料の電極を上記試験片のサイズに加工した。引張試験機には、株式会社オリエンテック製テンシロンUCT-30T型を使用した。引張試験の条件は次のとおりである。

[0097] ひずみ測定 : クロスヘッド移動量法

掴み具間距離 : 10mm

試験速度 : 1mm/min

試験温度 : 23℃±2℃

[0098] 引張弾性率は0.1%ひずみ間隔による最大勾配値から算出した。引張強度及び引張弾性率は、引張試験を3回行い、その平均値とした。各試料の引張強度及び引張弾性率を表1及び表2に示す。

[0099] 曲げ強度及び曲げ弾性率は、三点曲げ試験を行って測定した。三点曲げ試験は、JIS Z 2248:2014に準拠して行った。試験片のサイズは長さが約150mm、幅が約30mm、厚さが約0.5mmである。試験片は次のようにして作製した。試験片より大きい面積で厚さが0.5mmのTiの焼結体を作製した。このTiの焼結体を基材に用いて、上述した形成方法で中間層及び触媒を基材に形成した。得られた各試料の電極を上記試験片のサイズに加工した。曲げ試験には、インストロン社製の複合材料試験機5966型を使用した。この試験機の最大荷重は10kNである。曲げ試験の条件は次のとおりである。

[0100] 試験速度 : 2mm/min

支点間距離 : 26.5mm

圧子の半径：5 mm

支点の半径：5 mm

試験温度：23℃±2℃

[0101] 各試料の曲げ強度及び曲げ弾性率を表1及び表2に示す。

[0102]

[表1]

試料 No.	中間層		触媒						曲げ 強度 (MPa)	曲げ 弾性率 (GPa)	引張 強度 (MPa)	引張 弾性率 (GPa)	セル 抵抗率 ($\Omega \text{ cm}^2$)
	第二の 酸化物	質量 (g/m^2)	第一の 酸化物	モル比率	質量 (g/m^2)	Ru (g/m^2)	第一の 元素 (g/m^2)	Ir (g/m^2)					
1	Ru	5	Sn/Ru/W	30:65:5	100	65	5	0	8	2.4	6	1.6	0.5
2	Ti	5	Sn/Ru/W	30:65:5	100	65	5	0	8	2.4	6	1.6	1.2
3	W	5	Sn/Ru/W	30:65:5	100	65	5	0	8	2.4	6	1.6	1.0
4	Mo	5	Sn/Ru/W	30:65:5	100	65	5	0	8	2.4	6	1.6	1.0
5	Ru	5	Sn/Ru/W	30:65:5	80	52	4	0	10	2	7	1.8	0.7
6	Ru	5	Sn/Ru/W	30:65:5	60	39	3	0	11	1.8	8	2	0.6
7	Ru	5	Sn/Ru/W	30:65:5	50	32.5	2.5	0	12	1.7	9	2.2	0.5
8	Ru	5	Sn/Ru/W	30:65:5	40	26	2	0	14	1.5	10	2.4	0.45
9	Ru	5	Sn/Ru/W	30:65:5	30	19.5	1.5	0	16	1.3	11	2.7	0.45
10	Ru	5	Sn/Ru/W	30:65:5	20	13	1	0	16	0.9	11	2.7	0.35
11	Ru	5	Sn/Ru/W	30:65:5	10	6.5	0.5	0	16	0.7	11	2.7	0.4
12	Ru	5	Sn/Ru/W	30:65:5	30	19.5	1.5	0	5	0.6	3	0.8	1.2
13	Ru	5	Sn/Ru/W	30:65:5	30	19.5	1.5	0	22	3.5	18	4.2	0.7
14	Ru	5	Sn/Ru/Mo	30:65:5	100	65	5	0	8	2.4	6	1.6	0.5
15	Ru	2	Sn/Ru/Ce	30:65:5	50	32.5	2.5	0	12	1.7	9	2.2	0.6
16	Ru	2	Sn/Ru/Nd	30:65:5	50	32.5	2.5	0	12	1.7	9	2.2	0.5
17	Ru	2	Sn/Ru/V	30:65:5	50	32.5	2.5	0	12	1.7	9	2.2	0.4

[0103] [表2]

試料 No.	中間層		触媒						曲げ 強度 (MPa)	曲げ 弾性率 (GPa)	引張 強度 (MPa)	引張 弾性率 (GPa)	セル 抵抗率 ($\Omega \text{ cm}^2$)
	第二の 酸化物	質量 (g/m^2)	第一の 酸化物	モル比率	Ru (g/m^2)	第一の 元素 (g/m^2)	Ir (g/m^2)	Pd (g/m^2)					
101	Sn/Ru/Ir/Pd	20	Sn/Ru/Ir/Pd	30:45:15:10	100	45	0	15	10	8	2.4	6	1.6
102	Ru/Ir/Pd	20	Sn/Ru/Ir/Pd	30:45:15:10	100	45	0	15	10	8	2.4	6	1.6
103	Sn/Ru/Pd	20	Sn/Ru/Ir/Pd	30:45:15:10	100	45	0	15	10	8	2.4	6	1.6
104	Sn/Ir/Pd	20	Sn/Ru/Ir/Pd	30:45:15:10	100	45	0	15	10	8	2.4	6	1.6
105	Sn/Ru/Ir	20	Sn/Ru/Ir/Pd	30:45:15:10	100	45	0	15	10	8	2.4	6	1.6
106	Sn/Ru/Ir/Pd	15	Sn/Ru/Ir/Pd	30:45:15:10	100	45	0	15	10	8	2.4	6	1.6
107	Sn/Ru/Ir/Pd	10	Sn/Ru/Ir/Pd	30:45:15:10	100	45	0	15	10	8	2.4	6	1.6
108	Sn/Ru/Ir/Pd	5	Sn/Ru/Ir/Pd	30:45:15:10	100	45	0	15	10	8	2.4	6	1.6
109	-	0	Sn/Ru/Ir/Pd	30:45:15:10	100	45	0	15	10	8	2.4	6	1.6
110	Ru	0.5	Sn/Ru/Ir/Pd	30:45:15:10	100	45	0	15	10	8	2.4	6	1.6
111	Ru	1	Sn/Ru/Ir/Pd	30:45:15:10	100	45	0	15	10	8	2.4	6	1.6
112	Ru	2	Sn/Ru/Ir/Pd	30:45:15:10	100	45	0	15	10	8	2.4	6	1.6
113	Ru	5	Sn/Ru/Ir/Pd	30:45:15:10	100	45	0	15	10	8	2.4	6	1.6
114	Ru	10	Sn/Ru/Ir/Pd	30:45:15:10	100	45	0	15	10	8	2.4	6	1.6
115	Ru	20	Sn/Ru/Ir/Pd	30:45:15:10	100	45	0	15	10	8	2.4	6	1.6
116	Ru	5	Sn/Ru/Ir	30:65:5	100	65	0	5	0	8	2.4	6	1.6
117	Ru	5	Sn/Ru/Pd	30:65:5	100	65	0	0	5	8	2.4	6	1.6
118	Ru	5	Sn/Ru	30:70	100	70	0	0	0	8	2.4	6	1.6

[0104] 表1に示す試料No. 1からNo. 17の各電極は、触媒を構成する第一

の酸化物がRuと第一の元素とを含む酸化物からなる。No. 1からNo. 13では、第一の酸化物がSnとRuとWとの複合酸化物である。No. 14では、第一の酸化物がSnとRuとMoとの複合酸化物である。No. 15では、第一の酸化物がSnとRuとCeとの複合酸化物である。No. 16では、第一の酸化物がSnとRuとNdとの複合酸化物である。No. 17では、第一の酸化物がSnとRuとVとの複合酸化物である。これらの試料はいずれも、第一の酸化物がIr及びPdを含んでいない。更に、試料No. 1からNo. 17の各電極は、中間層を構成する第二の酸化物がIr及びPdを含んでいない。よって、試料No. 1からNo. 17の各電極は低コストに製造可能である。

[0105] 表2に示す試料No. 101からNo. 118の各電極はいずれも、触媒を構成する第一の酸化物がRuを含むが、第一の元素を含まない。No. 101からNo. 117では、触媒を構成する第一の酸化物が、Ruと、Ir及びPdの少なくとも一方とを含む酸化物からなる。よって、試料No. 101からNo. 117の各電極は高コストである。これらの試料のうち、No. 101からNo. 108では、中間層を構成する第二の酸化物がIr及びPdの少なくとも一方を含んでいる。そのため、試料No. 101からNo. 108の各電極はより高コストである。No. 118では、第一の酸化物がSnとRuとの複合酸化物である。

[0106] 試料No. 1からNo. 17の各セル抵抗率及び試料No. 101からNo. 118の各セル抵抗率はいずれも $1.2\ \Omega\text{cm}^2$ 以下である。セル抵抗率が低いことから、これらの試料の電極は電池反応性がある程度高い。単位面積あたりの触媒の質量が $100\text{g}/\text{m}^2$ であるNo. 1、No. 14とNo. 101からNo. 117とを比較する。No. 1、No. 14の各セル抵抗率はNo. 101からNo. 117の各セル抵抗率と同等又はそれ以下である。触媒を構成する第一の酸化物の組成が異なるNo. 1、No. 14からNo. 17のそれぞれのセル抵抗率は、 $0.5\ \Omega\text{cm}^2$ 程度である。

[0107] 試料No. 1、No. 14からNo. 17の各電極は、触媒を構成する第

一の酸化物がIr及びPdを含んでいないが、試料No. 101からNo. 117の各電極と同等以上の電池反応性を有している。このことから、Ruと第一の元素とを含む第一の酸化物は、触媒としての機能が優れていることがわかる。

[0108] また、No. 1、No. 14からNo. 17の各セル抵抗率はNo. 118のセル抵抗率よりも低い。よって、試料No. 1、No. 14からNo. 17の各電極は、試料No. 118の電極よりも高い電池反応性を有している。このことから、Ruと第一の元素とを含む第一の酸化物は、Ruと第一の元素とが複合化されることによって、触媒としての機能が向上することがわかる。

[0109] No. 5からNo. 11のセル抵抗率の結果から、単位面積あたりの触媒の質量が80 g/m²以下であっても、触媒としての機能を十分に発揮できることがわかる。

[0110] 試料No. 1からNo. 11を比較すると、単位面積あたりの触媒の質量が少ないほど、電極の機械的特性が高いことが分かる。基材に担持させる触媒の量が少ないほど、電極の製造時における触媒を形成する工程での熱処理の回数が少なくて済む。単位面積あたりの触媒の質量が少ない電極は、熱処理による基材の機械的特性の低下が抑えられることから、高い機械的特性を確保し易い。更に、熱処理の回数が少ない電極は、弾性が高く、ハンドリング性に優れるため、電池セルに組み込む際の歩留まりの向上が期待できる。

[0111] 触媒及び中間層の各構成が同じである試料No. 9とNo. 12とNo. 13とを比較する。No. 9のセル抵抗率はNo. 12とNo. 13のセル抵抗率よりも低い。No. 9の引張強度は4.0 MPa以上16.0 MPa以下を満たす。No. 9の引張弾性率は1.0 GPa以上4.0 GPa以下を満たす。更に、No. 9の曲げ強度は3.0 MPa以上30.0 MPa以下を満たす。No. 9の曲げ弾性率は0.25 GPa以上3.0 GPa以下を満たす。No. 12及びNo. 13の各引張強度及び各引張弾性率は上記範囲外である。また、No. 13の曲げ弾性率は上記範囲外である。これら

のことから、機械的特性が所定の範囲内である電極は、セル抵抗率の上昇を抑制し易いと考えられる。基材に担持される触媒の量が多く、熱処理の回数が多い電極は、曲げ強度および曲げ弾性率の少なくとも一方が高いがマイクロクラックが入り易く、セル抵抗率が高くなり易い傾向がある。

符号の説明

[0112] 1 レドックスフロー電池（R F 電池）、 7 交流／直流変換器、 7 1 変電設備、 8 発電部、 9 負荷、 1 0 電極、 2 0 基材、 2 1 粒子、 3 0 触媒、 4 0 中間層、 1 0 0 電池セル、 1 0 1 隔膜、 1 0 2 正極セル、 1 0 3 負極セル、 1 0 4 正極電極、 1 0 5 負極電極、 1 0 6、 1 0 7 タンク、 1 0 8, 1 0 9、 1 1 0, 1 1 1 配管、 1 1 2, 1 1 3 ポンプ、 1 2 0 セルフレーム、 1 2 1 双極板、 1 2 2 枠体、 1 2 7 シール部材、 2 0 0 セルスタック 2 1 0 エンドプレート、 2 3 0 締付部材。

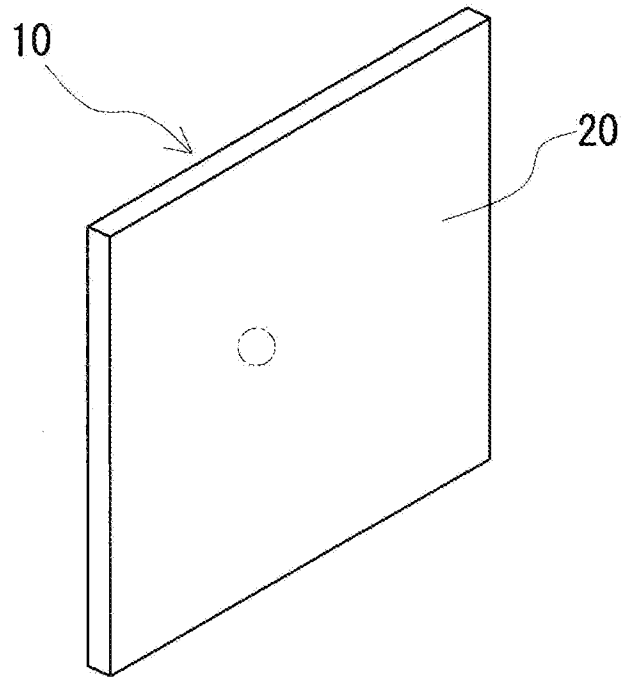
請求の範囲

- [請求項1] レドックスフロー電池用の電極であって、
シート状の基材と、前記基材に担持された触媒とを備え、
前記基材は、チタンを含む複数の粒子が互いに結合された焼結体からなり、
前記触媒は、前記複数の粒子の少なくとも一部を覆うように設けられた第一の酸化物を含み、
前記第一の酸化物は、タングステン、モリブデン、セリウム、ネオジウム及びバナジウムからなる群より選択される少なくとも一種の第一の元素と、ルテニウムとを含む酸化物であり、
前記電極の面積 1 m^2 あたりにおける前記触媒に含まれるイリジウムの含有量及びパラジウムの含有量がそれぞれ 1 g 以下である、
電極。
- [請求項2] 前記第一の酸化物は、スズ、アンチモン及びチタンからなる群より選択される少なくとも一種の元素を含む、請求項1に記載の電極。
- [請求項3] 前記粒子と前記触媒との間に中間層を備え、
前記中間層は第二の酸化物を含み、
前記第二の酸化物は、ルテニウム、スズ、アンチモン、チタン、タングステン及びモリブデンからなる群より選択される少なくとも一種の元素を含む酸化物であり、
前記第二の酸化物に含まれる金属元素の種類数は、前記第一の酸化物に含まれる金属元素の種類数に比べて少ない、請求項1または請求項2に記載の電極。
- [請求項4] 前記第一の酸化物は、前記第一の元素の合計のモル数に比べてルテニウムのモル数が多い、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] 前記電極の空隙率が40体積%以上75体積%以下である、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] 前記電極の面積 1 m^2 あたりにおける前記触媒に含まれるルテニウムの含有量が 0.1 g 以上 90.0 g 以下であり、
- 前記電極の面積 1 m^2 あたりにおける前記触媒に含まれる前記第一の元素の合計の含有量が 0.1 g 以上 50.0 g 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] 前記電極の引張強度が 4.0 MPa 以上 16.0 MPa 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] 前記電極の曲げ弾性率が 0.25 GPa 以上 3.0 GPa 以下である、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] 正極電極と負極電極とを備えるレドックスフロー電池の電池セルであって、
- 前記正極電極及び前記負極電極の少なくとも一方が請求項1から請求項8のいずれか1項に記載の電極である、
- 電池セル。
- [請求項10] 正極電極と負極電極とを備えるレドックスフロー電池の電池セルであって、
- 前記正極電極及び前記負極電極の一方が請求項1から請求項8のいずれか1項に記載の電極であり、
- 前記正極電極及び前記負極電極の他方が複数の炭素繊維の集合体からなる基材を備える、
- 電池セル。
- [請求項11] 請求項9または請求項10に記載の電池セルを備える、
- レドックスフロー電池。

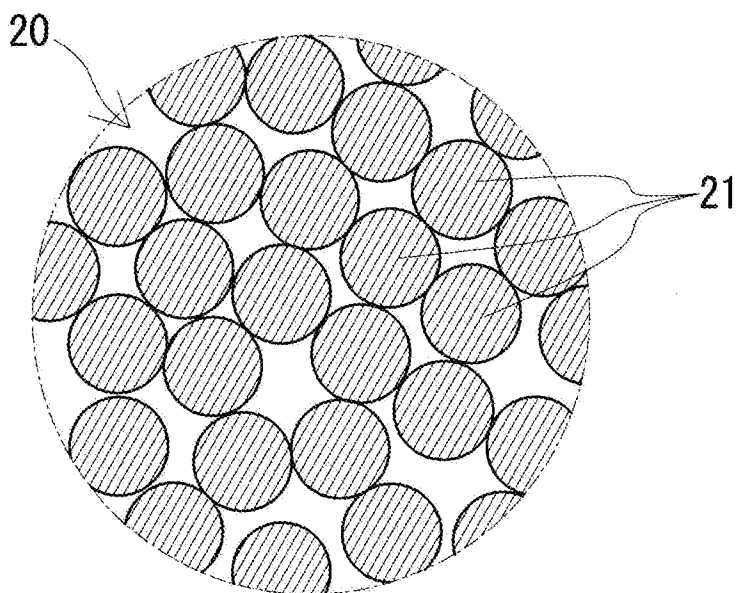
[図1]

FIG.1



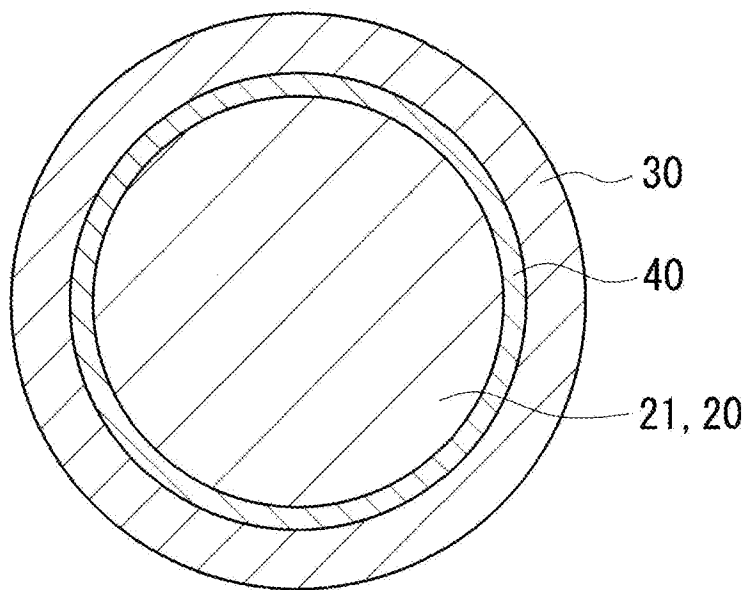
[図2]

FIG.2



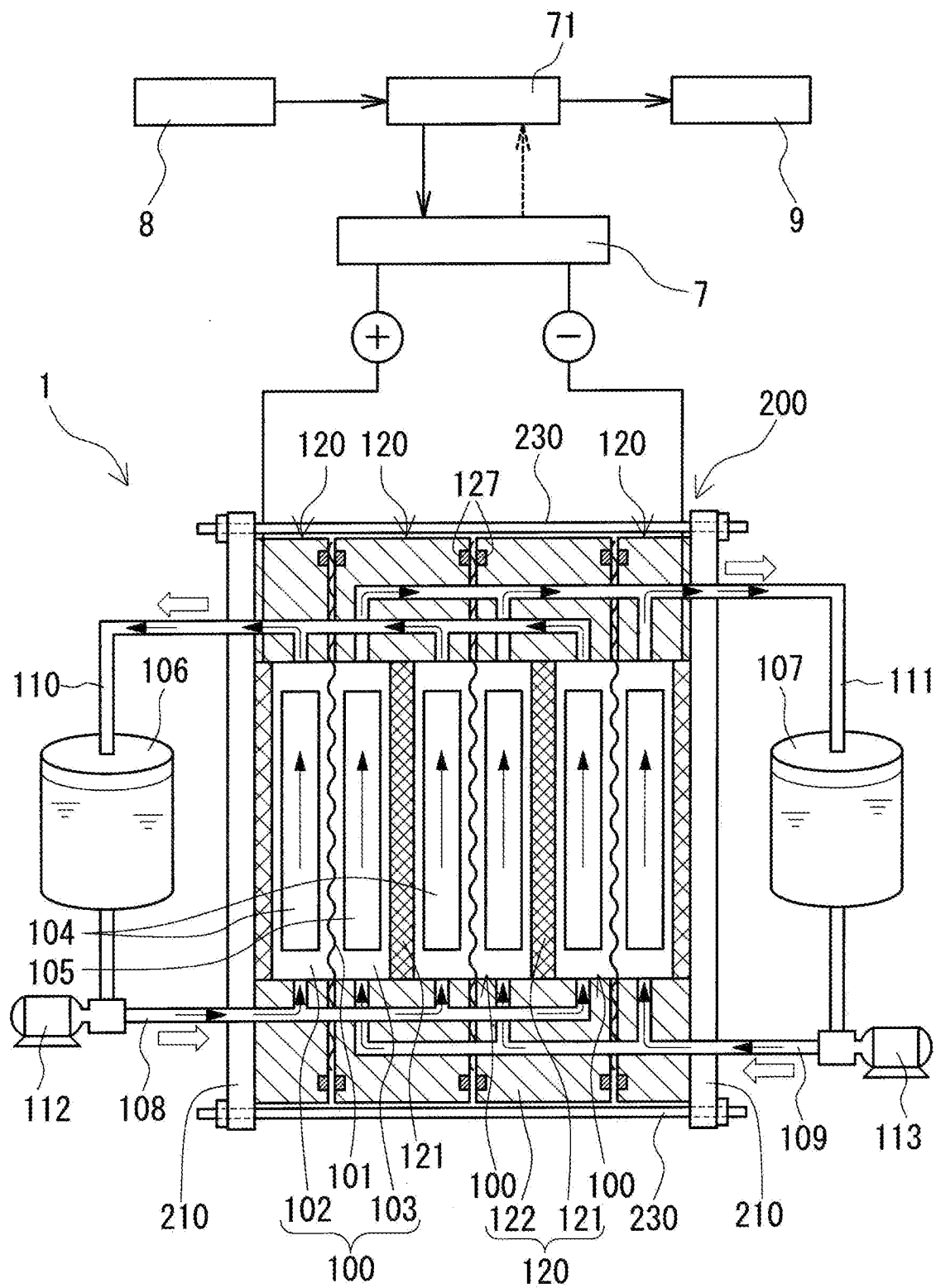
[図3]

FIG.3



[図4]

FIG.4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/017410**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

H01M 4/90(2006.01)i; **B01J 23/63**(2006.01)i; **B01J 23/648**(2006.01)i; **B01J 23/652**(2006.01)i; **H01M 4/86**(2006.01)i; **H01M 8/18**(2006.01)i

FI: H01M4/90 X; B01J23/63 M; B01J23/648 M; B01J23/652 M; H01M4/86 B; H01M4/86 M; H01M8/18

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)

H01M4/90; B01J23/63; B01J23/648; B01J23/652; H01M4/86; 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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2018-506142 A (INDUSTRIE DE NORA S.P.A.) 01 March 2018 (2018-03-01) claims	1-11
A	US 2016/0293963 A1 (DWI AN DER RWTH AACHEN E.V.) 06 October 2016 (2016-10-06) claims	1-11
A	US 2013/0252041 A1 (PRIMUS POWER CORPORATION) 26 September 2013 (2013-09-26) claims	1-11
A	CN 103178283 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 26 June 2013 (2013-06-26) claims	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

18 July 2023

Date of mailing of the international search report

01 August 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
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/JP2023/017410

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
JP	2018-506142	A	01 March 2018	US	2018/0040903	A1
				claims		
				WO	2016/097217	A1
				CA	2968640	A1
				CN	107109669	A
				KR	10-2017-0096192	A
US	2016/0293963	A1	06 October 2016	WO	2015/074764	A1
				EP	2876712	A1
				KR	10-2016-0143636	A
				CN	106463750	A
US	2013/0252041	A1	26 September 2013	WO	2013/148617	A2
CN	103178283	A	26 June 2013	(Family: none)		

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/90(2006.01)i; B01J 23/63(2006.01)i; B01J 23/648(2006.01)i; B01J 23/652(2006.01)i; H01M 4/86(2006.01)i; H01M 8/18(2006.01)i FI: H01M4/90 X; B01J23/63 M; B01J23/648 M; B01J23/652 M; H01M4/86 B; H01M4/86 M; H01M8/18		
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）） H01M4/90; B01J23/63; B01J23/648; B01J23/652; H01M4/86; 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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2018-506142 A（インドустリエ・デ・ノラ・ソチエタ・ペル・アツィオーニ） 01.03.2018（2018-03-01） 特許請求の範囲	1-11
A	US 2016/0293963 A1（DWI AN DER RWTH AACHEN E.V.）06.10.2016（2016-10-06） 特許請求の範囲	1-11
A	US 2013/0252041 A1（PRIMUS POWER CORPORATION）26.09.2013（2013-09-26） 特許請求の範囲	1-11
A	CN 103178283 A（DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES）26.06.2013（2013-06-26） 特許請求の範囲	1-11
☐ 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 18.07.2023		国際調査報告の発送日 01.08.2023
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） 高木 康晴 4X 9275 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/JP2023/017410

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2018-506142	A	01.03.2018	US	2018/0040903	A1	
				特許請求の範囲			
				WO	2016/097217	A1	
				CA	2968640	A1	
				CN	107109669	A	
				KR	10-2017-0096192	A	
US	2016/0293963	A1	06.10.2016	WO	2015/074764	A1	
				EP	2876712	A1	
				KR	10-2016-0143636	A	
				CN	106463750	A	
US	2013/0252041	A1	26.09.2013	WO	2013/148617	A2	
CN	103178283	A	26.06.2013	(ファミリーなし)			