

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号

**特表2022-506400  
(P2022-506400A)**

(43)公表日 令和4年1月17日(2022.1.17)

(51)Int.Cl.	F I	テマコード(参考)
H01M 10/36	(2010.01) H01M 10/36	5 E 078
H01M 4/48	(2010.01) H01M 4/48	5 H 017
H01M 4/60	(2006.01) H01M 4/60	5 H 021
H01M 4/66	(2006.01) H01M 4/66	5 H 028
H01M 50/437	(2021.01) H01M 50/437	5 H 029

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 57 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2021-523756(P2021-523756)	(71)出願人	506362750 ニューサウス・イノヴェイションズ・ピーティーワイ・リミテッド
(86)(22)出願日	令和1年10月29日(2019.10.29)		オーストラリア・ニューサウスウェールズ ・2052・シドニー・ユエヌエスダブ
(85)翻訳文提出日	令和3年6月29日(2021.6.29)		リュー・バーカー・ストリート・ゲート 14・レベル・2・ルパート・マイヤーズ ・ビルディング
(86)国際出願番号	PCT/AU2019/051192	(74)代理人	100108453 弁理士 村山 靖彦
(87)国際公開番号	W02020/087119	(74)代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(87)国際公開日	令和2年5月7日(2020.5.7)	(74)代理人	100133400 弁理士 阿部 達彦
(31)優先権主張番号	2018904094		
(32)優先日	平成30年10月29日(2018.10.29)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	オーストラリア(AU)		
(31)優先権主張番号	2019903032		
(32)優先日	令和1年8月20日(2019.8.20)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	オーストラリア(AU)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】水素ベース電池

## (57)【要約】

本明細書では、電池及び電池を作製する方法が開示される。本明細書で開示される電池は、一般に、カソードと、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを伝導することができる電解質と、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸収することができる材料を含むアノードとを備え、(i)カソードはカソード物質と接触している、又は(ii)電解質は還元されたカソード物質を含む、又は(iii)カソードはカソード物質と接觸しており、かつ電解質は還元されたカソード物質を含み、カソード物質は、1種若しくは複数の金属の酸化物、又はハライドの酸化物である。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- カソードと、
- プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを伝導することができる電解質と、
- プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料を含むアノードと

を備える電池であって、

- ( i ) カソードはカソード物質と接触している、又は
- ( i i ) 電解質は還元されたカソード物質を含む、又は
- ( i i i ) カソードはカソード物質と接触しており、かつ電解質は還元されたカソード物質を含み、

カソード物質は、1種若しくは複数の金属の酸化物、又はハライドの酸化物である、電池。

## 【請求項 2】

カソード物質が、Mn、Pb、Bi、Cr、V、Cl、Br又はIの酸化物である、請求項1に記載の電池。

## 【請求項 3】

- カソード物質がMnO<sub>2</sub>であり、還元されたカソード物質がMn<sup>2+</sup>である；又は
- カソード物質がMnO<sub>4</sub><sup>-</sup>であり、還元されたカソード物質がMnO<sub>2</sub>である；又は
- カソード物質がPbO<sub>2</sub>であり、還元されたカソード物質がPb<sup>2+</sup>である；又は
- カソード物質がBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>であり、還元されたカソード物質がBiO<sup>+</sup>である；又は
- カソード物質がCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>であり、還元されたカソード物質がCr<sup>3+</sup>である；

又は

- カソード物質がVO<sub>2</sub><sup>+</sup>であり、還元されたカソード物質がVO<sup>2+</sup>である；又は
- カソード物質がClO<sub>4</sub><sup>-</sup>であり、還元されたカソード物質がClO<sub>3</sub><sup>-</sup>である；又は
- カソード物質がBrO<sub>3</sub><sup>-</sup>であり、還元されたカソード物質がBr<sub>2</sub>である；又は
- カソード物質がIO<sub>3</sub><sup>-</sup>であり、還元されたカソード物質がI<sub>2</sub>である、請求項1又は2に記載の電池。

## 【請求項 4】

カソード物質がMnO<sub>2</sub>であり、還元されたカソード物質がMn<sup>2+</sup>である、請求項1から3のいずれか一項に記載の電池。

## 【請求項 5】

プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料が、N, N-ジオクチル-3, 4, 9, 10-ペリレンジカルボキシミド(PTCDI)、ペリレンテトラカルボン酸二無水物(PTCDA)、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物(NTCDA)、テレフタル酸(PTA)、アントラキノン(AQ)及びピレン-4, 5, 9, 10-テトラオン(PTO)から選択される、請求項1から4のいずれか一項に記載の電池。

## 【請求項 6】

カソードが、カーボンクロス、炭素纖維紙、カーボンフェルト及びそれらの組合せから選択される集電体を含む、請求項1から5のいずれか一項に記載の電池。

## 【請求項 7】

アノードが、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料と接触している、カーボンクロス、炭素纖維紙、カーボンフェルト、チタン箔及びチタンメッキのうち1つ又は複数を含む、請求項1から6のいずれか一項に記載の電池。

## 【請求項 8】

nafionポリマー膜、ガラス纖維膜、濾紙及びcelgard膜から選択されるセパレータを備える、請求項1から7のいずれか一項に記載の電池。

## 【請求項 9】

10

20

30

40

50

プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料が、 $\text{MoO}_3$ である、又はそれを含む、請求項1から8のいずれか一項に記載の電池。

**【請求項10】**

プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料が、 $\text{MoO}_3$ ナノ纖維である、又はそれを含む、請求項1から9のいずれか一項に記載の電池。

**【請求項11】**

電池を作製する方法であって、電解質をアノード及びカソードと接触させる工程を含み、  
 ー 電解質は、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを伝導することができ、かつ(a)  
 ) プロトン及び／又はヒドロニウムイオン、並びに(b)還元されたカソード物質を含み、  
 、還元されたカソード物質は、1種若しくは複数の金属の酸化物又はハライドの酸化物で  
 ある、カソード物質である共役酸化還元対を有し；

ー アノードは、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料を  
 含む、方法。

10

**【請求項12】**

カソード上にカソード物質を堆積させる工程を更に含む、請求項11に記載の方法。

**【請求項13】**

プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料と会合させる工程を含む、請求項11又は請求項12に記載の方法。

20

**【請求項14】**

アノードが、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料と接觸している電気伝導性物質を含み、材料が、材料を含有する流体を基板上に吹き付けることにより基板と接觸する、請求項11から13のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項15】**

プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料を含有する流体が、材料、バインダ及び溶媒を含む、請求項14に記載の方法。

30

**【請求項16】**

バインダが、nafion、ポリビニリデンジフルオリド(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PVDF)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、スルホン化ポリ(エーテルエーテルケトン)(SPEEK)及びそれらの組合せからなる群から選択される、請求項15に記載の方法。

30

**【請求項17】**

溶媒が2-プロパノールである、請求項15又は請求項16に記載の方法。

**【請求項18】**

材料を含有する流体が、アセチレンブラック、XC-72R及びそれらの組合せから選択される添加剤を更に含む、請求項15から17のいずれか一項に記載の方法。

40

**【請求項19】**

材料を含有する流体が、スラリーの形態である、請求項14から18のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項20】**

請求項11から19のいずれか一項に記載の方法により調製される電池。

40

**【請求項21】**

エネルギーの貯蔵、再生可能エネルギーの貯蔵、グリッドスケールのエネルギーの貯蔵、グリッドスケールの再生可能エネルギーの貯蔵、モバイルデバイス用のエネルギーの貯蔵、又は自動車用のエネルギーの貯蔵のための、請求項1から10のいずれか一項又は請求項20に記載の電池の使用。

**【請求項22】**

ガス状水素又はガス状酸素を発生させることなく水を分解する方法であって、

1) 酸化してカソード物質を形成することができる還元されたカソード物質を含む電解質を、(a)プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料を含むア

50

ノード並びに (b) カソードと接触させる工程と、

2) アノード及びカソードの間に電圧を印加し、それにより還元されたカソード物質を酸化して、カソード物質及び $H^+$ を形成する工程であって、 $H^+$ は、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料と会合するヒドロニウムイオンを形成する工程と

を含み、カソード物質は、1種若しくは複数の金属の酸化物、又はハライドの酸化物である、方法。

【請求項 2 3】

- プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵及び放出することができるカソードと、
- プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを伝導することができる電解質と、
- プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる、 $MoO_3$ 、特に $MoO_3$ ナノ纖維を含むアノードと

を備える電池であって、使用中、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンが、カソードとアノードとの間を移動する、電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、電池に関する。特に、本発明は、酸化還元活性成分（すなわち酸化還元対）と、プロトン及び／又はヒドロニウムイオン伝導性電解質と、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンの形態で水素種を貯蔵又は吸蔵することができるアノード材料との特定の組合せを有する電池、並びにそのような電池を作製する方法及びそのような電池を使用する方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

電気エネルギーは、そのクリーンさ及び利便性の特徴により、現代の人間生活に不可欠な要素となった。現在、電気エネルギーは電池を使用して貯蔵され得る。例えば、電気エネルギーは（例えば風力、太陽光及び水力発電等の再生可能資源、並びに／又は石油、石炭及びガス等の非再生可能資源によって）発電され、次いで電池、特に二次電池（例えばレドックスフロー電池、鉛蓄電池及びリチウムイオン電池）を使用して貯蔵することができる。

【0 0 0 3】

$H_2$ がエネルギー貯蔵部（すなわち燃料）として使用され、必要な場合に電気エネルギーに変換され得る燃料セルもまた存在する。多くの種類の燃料セルのうち、プロトン交換膜燃料セル（PEMFC）は、一般に、最も有望な候補でありすぐに商業化されるとみなされている。遅い酸素還元反応を触媒するために、Ptの高い質量投入量が典型的に必要である。更に、高純度の圧縮 $H_2$ （これは爆発性である）が燃料として使用される。典型的なPEMFCは、酸素還元反応を触媒するのにPt等の貴金属に依存しており、また $H_2$ に関する安全上の懸念がある。これらの特質は、PEMFCのより広範な用途を妨げる大きな障害をもたらす。

【0 0 0 4】

鉛蓄電池は150年以上もの間存在しており、大規模使用のための初めての二次電池であった。鉛蓄電池は、電極として鉛及び酸化鉛を使用し、典型的には電解質として硫酸溶液を使用する。鉛蓄電池は、低いエネルギー貯蔵コスト（150～600 USD / (kW·h)）、良好な信頼性及び高い効率（70%～90%）を有する。それらは最も成熟した広範に使用される電力技術の1つである。しかしながら、鉛蓄電池は典型的に、短い寿命（例えば500～1000サイクル）、低いエネルギー密度（例えば30～50 (W·h) / kg）、狭い動作温度範囲、遅い充電速度及び過充電によって容易にガスを放出する可能性を有する。鉛蓄電池には環境上の懸念もある。

【0 0 0 5】

10

20

30

40

50

リチウムイオン電池（L I B）は、コンピュータ、通信デバイス、消費者製品及び更には電気自動車においてよく使用されている。しかしながら、L I Bの開発には、安全上の懸念、レート能力及びエネルギー密度等の障壁がある。例えば、L I Bは、典型的には高い燃焼性及び毒性の成分を含み（主に電解質中）、電気自動車は現在、現行の非水性L I Bシステムにおいて充電／放電の限界に近付いている。

### 【0006】

近年、光起電力（太陽光）及び風力等の再生可能エネルギーの利用が増加している。しかしながら、風力及び光起電力発電は不安定で断続的な特性を有し、これは地域の電力グリッドに影響を与える。一般に、大規模エネルギー貯蔵がグリッドの効率を改善し、電力の供給と需要との間の乖離を改善し得ると考えられている。現在の大規模エネルギー貯蔵及び変換技術は、機械的エネルギー貯蔵（例えばフライホイルエネルギー貯蔵、揚水貯蔵及び圧縮空気エネルギー貯蔵）、直接エネルギー貯蔵（例えばスーパー・キャパシタ及び超電導磁気エネルギー貯蔵）、化学的エネルギー貯蔵（例えば水素及び他の化学物質等の燃料）、並びに電気化学的エネルギー貯蔵（例えば二次電池システム、スーパー／疑似キャパシタ）を含むいくつかの群に大まかに分けることができる。電池スーパー・キャパシタハイブリッドデバイス（battery supercapacitor hybrid device、BSHD）もまた開発されており、これは有利な特性（例えば、高いエネルギー密度、短い充電時間及び高い電力密度）を有し得る。

10

### 【先行技術文献】

### 【非特許文献】

20

### 【0007】

【非特許文献1】Where Do Batteries End and Super capacitors Begin?」Science Magazine 2014 343 (6176) : 1210~1211

【非特許文献2】Sun, Z.ら、Electrochim. Acta 239, 16~24 (2017)

30

### 【発明の概要】

### 【発明が解決しようとする課題】

### 【0008】

現在のエネルギー貯蔵デバイスには様々な欠点が存在し、上で特定された欠点の少なくともいくつかを克服する代替のエネルギー貯蔵デバイスが必要とされている。また、安全、効率的及び／又は安価な大規模エネルギー貯蔵技術が必要とされている。代替の電池の種類、特にガス状成分の使用を回避する、及び／又はその形成を最小限にする電池を提供することが有利である。

30

### 【課題を解決するための手段】

### 【0009】

40

第1の態様において、本発明は、

- カソードと、
- プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを伝導することができる電解質と、
- プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料を含むアノードと

を備える電池であって、

- (i) カソードはカソード物質と接触している、又は
- (ii) 電解質は還元されたカソード物質を含む、又は
- (iii) カソードはカソード物質と接触しており、かつ電解質は還元されたカソード物質を含み、

カソード物質は、1種若しくは複数の金属の酸化物、又はハライドの酸化物である、電池を提供する。

### 【0010】

50

第2の態様において、本発明は、電池を作製する方法であって、電解質をアノード及びカ

ソードと接触させる工程を含み、

- 電解質は、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを伝導することができ、かつ（a）プロトン及び／又はヒドロニウムイオン、並びに（b）還元されたカソード物質を含み、還元されたカソード物質は、1種若しくは複数の金属の酸化物又はハライドの酸化物である、カソード物質である共役酸化還元対を有し；
- アノードは、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料を含む、方法を提供する。

【0011】

第3の態様において、本発明は、第2の態様の方法により調製される電池を提供する。

【0012】

第4の態様において、本発明は、エネルギーの貯蔵のための第1又は第3の態様の電池の使用を提供する。

【0013】

第5の態様において、本発明は、ガス状水素又はガス状酸素を発生させることなく水を分解する方法であって、

1) 酸化してカソード物質を形成することができる還元されたカソード物質を含む電解質を、（a）プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料を含むアノード並びに（b）カソードと接触させる工程と、

2) アノード及びカソードの間に電圧を印加し、それにより還元されたカソード物質を酸化して、カソード物質及び $H^+$ を形成する工程であって、 $H^+$ は、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料と会合するヒドロニウムイオンを形成する工程と

を含み、カソード物質は、1種若しくは複数の金属の酸化物、又はハライドの酸化物である、方法を提供する。

【0014】

第6の態様において、本発明は、

- プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵及び放出することができるカソードと、
- プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを伝導することができる電解質と、
- プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる、 $M_0O_3$ 、特に $M_0O_3$ ナノ纖維を含むアノードと

を備える電池であって、使用中、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンが、カソードとアノードとの間を移動する、電池を提供する。

【0015】

例示のみを目的として、添付の図面を参照しながら本発明の具体的な実施形態を以下で説明する。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】実施例1において調製された電池の概略図である。

【図2】実施例1において調製された電池の作動原理の概略図である。

【図3 a】異なる容量における実施例1において調製された電池の放電容量（下／左y軸）及びクーロン効率（上／右y軸）対サイクル数（x軸）のグラフである。

【図3 b】実施例1において調製された電池の、異なる放電電流密度（約7.5C、約30C、約87.5C、約180C及び約900C）での電圧（V、y軸）対グラム当たりの容量（mA h g

【図3 b】-1

【図3 b】、x軸）のグラフである（Cレートは放電時間に基づいて計算され、すなわち1Cは放電プロセスが1時間で終了することを意味する）。それぞれの場合において、電池は最初に1.8V又は0.17mA hまで定電流充電された。

【図3 c】10mA（約85.7C）の放電レートで1000サイクルでの、実施例1に

10

20

30

40

50

において調製された電池に対する長期サイクル性能（放電容量（下／左y軸）及びクーロン効率（上／右y軸）対サイクル数（x軸））のグラフである。

【図4】実施例1において調製された電池の優れたレート及びエネルギー貯蔵能力を示す、実施例1において調製された電池のラゴンプロット（比出力（W/kg

【図4】-1

【図4】、y軸）対比エネルギー（Wh/kg

【図4】-1

【図4】、x軸）のグラフ）である。

【図5】実施例2に記載のMoO<sub>3</sub>

【図5】-3

【図5】ナノ纖維の結果及び物理的特徴のデータを要約した図であり、(a)はXRDパターン（強度（任意単位）対2シータ）及びリートベルト精密化を示し；(b、c)はMoO<sub>3</sub>

【図5】-3

【図5】の微細結晶構造を示し、大きい紫の球及び小さい赤い球はそれぞれMo及びO原子を表し；(d)はMoO<sub>3</sub>

【図5】-3

【図5】ナノ纖維の低倍率TEM画像であり；(e)はHRTEM画像であり；(f)はSAEDパターンであり；(g)は同じナノ纖維上に記録された元素マッピングの画像を示し、Mo（左下）及びO（右下）の分布を示している。

【図6】(a、b)は、実施例2において調製されたMoO<sub>3</sub>

【図6】-3

【図6】ナノ纖維のSEM画像である（スケールバーは、(a)では5μm、(b)では3μmである）。

【図7】実施例2に記載の約1mg/cm<sup>2</sup>

【図7】-2

【図7】の面積投入量での水素イオン貯蔵性能試験の結果を要約した図である。(a)は0.5~10mV/s

【図7】-1

【図7】の間の異なる走査速度におけるCV曲線を示し、挿入図は0.5mV/s

【図7】-1

【図7】でのCV曲線であり；(b)はピーク電流におけるLog(I)対Log(V)プロットのグラフを示し；(c)は5~200Cの充電／放電曲線のグラフであり；(d)は20~200Cのレート性能を示すグラフである。

【図8】水素イオン及びリチウムイオン貯蔵のMoO<sub>3</sub>

【図8】-3

【図8】のレート性能比較を示すグラフである。

【図9】実施例2に記載のMoO<sub>3</sub>

【図9】-3

【図9】ナノ纖維の構造変化及び水素イオンインターカレーション／脱離中の動力学の調査結果を要約した図である。(a)は異なる充電及び放電状態の兆候を示し；(b)はex situ XRDパターンを示し；(c)はex situラマンスペクトルを示し；(d)は初期MoO<sub>3</sub>

【図9】-3

【図9】、-0.5Vへの放電及び0.3Vへの充電後のMoO<sub>3</sub>

【図9】-3

【図9】の提案される結晶構造を示し；(e)は水素イオン及びリチウムイオン貯蔵のためのMoO<sub>3</sub>

【図9】-3

【図9】のナイキストプロットを示す（挿入図は低周波数範囲内のZ'対ω

10

20

30

40

50

【図9】-1/2

【図9】である)。

【図10】(a) 実施例2からのM<sub>o</sub>O

【図10】3

【図10】電極の厚さ対面積投入量プロット；及び(b)実施例2に記載の電極の第2のサイクルに対して測定された面積容量対面積投入量のグラフである。

【図11】実施例2に記載の高面積投入量での水素イオン貯蔵性能の調査結果を要約した図である。(a)はM<sub>o</sub>O

【図11】3

【図11】電極 (4.9 mg cm<sup>-2</sup>)

10

【図11】-2

【図11】) の断面マッピング画像 (黄色い信号はM<sub>o</sub>O)

【図11】3

【図11】からのM<sub>o</sub>を表し、赤い信号は炭素繊維紙からのCを表す) を示す画像であり；(b)は1.8 mA cm<sup>-2</sup>

【図11】-2

【図11】の電流密度での異なる投入量の電極の面積容量を示すグラフであり；(c)は2C (4.00 mA g<sup>-1</sup>)

【図11】-1

【図11】) での異なる面積投入量の電極の比容量を示すグラフであり；(d)は高面積投入量電極 (10 mg cm<sup>-2</sup>)

20

【図11】-2

【図11】) の3~30Cのレート性能を示すグラフであり；(e)は様々な電気エネルギー貯蔵デバイス：リチウム硫黄電池(Li-S)、リチウムイオン電池(LIB)、ナトリウムイオン電池(SIB)、リチウムイオンマイクロ電池(LIMB)、及びスーパーキャパシタと比較した本研究の電極の面積容量を示すグラフである。

【図12】水素イオン貯蔵／放出のサイクル前及び10サイクル後の実施例2のM<sub>o</sub>O

【図12】3

【図12】電極の断面を示す一連のSEM画像である。具体的には、(a、b)は1 mg cm<sup>-2</sup>

30

【図12】-2

【図12】を示し；(c、d)は10 mg cm<sup>-2</sup>

【図12】-2

【図12】を示し；(e、f)は20 mg cm<sup>-2</sup>

【図12】-2

【図12】を示す。

【図13】実施例2の材料に対する2 mV s<sup>-1</sup>

【図13】-1

【図13】の走査速度での最初の3サイクルのCV曲線を示すグラフである。

40

【図14】最初の50サイクルにわたる1.8 mA cm<sup>-2</sup>

【図14】-2

【図14】の電流密度での異なる投入量の電極(実施例2に記載)の面積容量を示すグラフである。

【図15】最初の50サイクルにわたる2Cの電流密度での異なる面積投入量の電極 (1.25~8.2.51 mg cm<sup>-2</sup>)

【図15】-2

【図15】；実施例2に記載)の比容量を示すグラフである。確認され得るように、1~3.5 mg cm<sup>-2</sup>

【図15】-2

【図15】の面積投入量を有する電極は、非常によく似た比容量を提供する。面積投入量

50

が82.51mg cm

【図15】-2

【図15】に増加すると、MnO

【図15】3

【図15】電極はまだ高い活性及び有用な放電容量を示す。

【図16】15Cの電流密度での10mg cm

【図16】-2

【図16】電極のサイクル性能及びクーロン効率を示すグラフである（実施例2に記載の通り）。クーロン効率は約100%で安定し、これは高面積投入量電極の高いクーロン効率を示唆している。

【図17】実施例3に記載の電池セルの概略図である。カソードプロセスは左側に示されており、カソード物質MnO

【図17】2

【図17】と還元されたカソード物質Mn

【図17】2+

【図17】との間の変換及び電解質への／からの移動を示す。アノードプロセスは右側に示されており、関与するMnO

【図17】3

【図17】複合体の予測される化学構造を示す。

【図18】実施例3に記載の電池セルの基本電気化学特性を示す図である。全てのデータは、標準的なガラスセル（封止可能なビーカーセル及びHセル）内で試験された。（a）は電圧（V、y軸）対グラム当たりの容量（mA h g

【図18】-1

【図18】、x軸）のグラフを示す。挿入図は、完全充電－放電サイクルの正規化容量を示す。（b）は異なる充電／放電レート（20、15、10、8、5、3、2、1A g

【図18】-1

【図18】（左から右）での電圧（V、y軸）対グラム当たりの容量（mA h g

【図18】-1

【図18】、x軸）のグラフを示し；（c）は様々な充電－放電サイクルにわたる電圧（V、y軸）対時間（分、x軸）のグラフを示し；（d）はサイクル性能及びクーロン効率を示すグラフである。

【図19】実施例3に記載のカスタマイズされた電池デバイスの展開図である。

【図20a】図19に示された実施例3に記載のカスタマイズされた電池デバイスの写真である。

【図20b】40mA (2A g

【図20b】-1

【図20b】に対応する）での充電及び放電の間の、実施例3に記載の図20aに示された電池セルの電圧（V、y軸）対グラム当たりの容量（mA h g

【図20b】-1

【図20b】、x軸）のグラフである。

【図20c】実施例3に記載の図20aに示された電池セルのサイクル性能及びクーロン効率を示すグラフである。クーロン効率は約97%の効率で安定した。

【図20d】図20aに記載のより高い質量投入量の電池セルの性能の充電－放電曲線（125mA電流で実行）を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0017】

例示のみを目的として、本発明の具体的な実施形態を以下で説明する。

【0018】

電池

第1の態様において、本発明は、

10

20

30

40

50

- カソードと、
  - プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを伝導することができる電解質と、
  - プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料を含むアノードと
- を備える電池であって、

( i ) カソードはカソード物質と接触している、又は  
 ( i i ) 電解質は還元されたカソード物質を含む、又は  
 ( i i i ) カソードはカソード物質と接触しており、かつ電解質は還元されたカソード物質を含み、

カソード物質は、1種若しくは複数の金属の酸化物、又はハライドの酸化物である、電池を提供する。

#### 【0019】

当業者には理解されるように、「カソード物質」及び「還元されたカソード物質」は、電池が使用されているときにカソード側で酸化還元対として機能する。すなわち、「還元されたカソード物質」及び「カソード物質」は、「共役酸化還元対」として説明され得る。いくつかの実施形態において、共役酸化還元対は、安定及び活性である（すなわち電気化学反応により容量を提供することができる）。

#### 【0020】

有利には、本発明の電池は、典型的にはガス状成分を含まず（例えばP E M F Cにおいて一般的であるようなガス燃料を含まず）、したがってガス状成分を貯蔵するために複雑な耐圧機器を必要としない。更に、気相の形成は、典型的には比容積において約 $10^4$ 倍の差異の変化を引き起こし（大気圧において）、これは大きな過電圧を伴い、安全上の懸念をもたらす可能性がある。

#### 【0021】

いくつかの実施形態において、電池は二次電池である。いくつかの実施形態において、二次電池が充電されている場合、還元されたカソード物質はカソードに接触し（電気的に、これはまた物理的であってもよい）、酸化されてカソード物質を形成する。逆に、二次電池が放電されている場合、カソード物質はカソードに接触し（電気的に、これはまた物理的であってもよい）、還元されて還元されたカソード物質を形成し、次いでこれが電解質中に移動し得る。いくつかの実施形態において、二次電池が充電されている場合、還元されたカソード物質は酸化され（カソード物質を形成し）、カソード上に凝縮相として堆積する。逆に、二次電池が放電されている場合、カソード物質はカソードに接触し（電気的に、これはまた物理的であってもよい）、還元されて還元されたカソード物質を形成し、これが凝縮相から電解質中に移動性の還元されたカソード物質の形態で解放される。

#### 【0022】

いくつかの実施形態において、電池は一次電池である。電池が一次電池の形態で構成される場合、電池はカソード物質がカソードと接触するように組み立てられる。

#### 【0023】

本明細書において使用される場合、「電池」という用語は、従来型電池及び「電池スーパーキャパシタハイブリッドデバイス」（B S C H D）を含むように広義で使用される。電池及びスーパーキャパシタは共に電気化学プロセスに依存しているが、これらのプロセスのそれぞれの基礎となる異なる電気化学機構が、異なる充電－貯蔵特性を提供する。電池とスーパーキャパシタとの区別は必ずしも明確ではない。最近の報告では、電池及びスーパーキャパシタの特徴を説明する試みがなされている（「Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin?」 Science Magazine 2014 343 (6176) : 1210~1211）。いくつかの実施形態において、本発明の電池は、電池スーパーキャパシタハイブリッドデバイスとして説明され得る。電池スーパーキャパシタハイブリッドデバイスは、電池型電極及びスーパーキャパシタ型又は疑似キャパシタ型電極を備える。そのようなB S C H Dデバイスは、電池及びスーパーキャパシタの両方の利点を統合して有利な電気化学的性能

10

20

30

40

50

を有することができる（例えば、電池の観点からの高いエネルギー密度及び／又はスーパーキャパシタの観点からの高い充電／放電レート）。

【0024】

有利には、本発明の電池は、いかなる特定の形状因子、サイズ、質量又は容量にも限定されない。例えば、電池は、より小さいサイズ（例えば手持ち式又は携帯式デバイスにおける使用のため）からより大きいサイズ（例えば電気自動車又はグリッドスケールの貯蔵における使用のため）で構成され得る。

【0025】

いくつかの実施形態において、電池は、一般消費者向け電池、例えばAAA、AA、C、D、PP3、18650、コイン又はボタンセル（例えばLR44又はCR20XXシリーズ、例えばCR2032）としての寸法である。有利には、そのような電池は、デバイスをそのような電池に対応するように改変又は再設計する必要なく、既存のデバイスで使用され得る。更に、電池を作製するための現行の製造プロセスは、本発明による電池を製造することができるよう適合化をそれほど必要としない。いくつかの実施形態において、電池は、例えば電気自動車、住宅若しくはオフィス規模の貯蔵における使用、又はグリッドスケールの貯蔵に適した、より大きい容量を有するような寸法である。

【0026】

いくつかの実施形態において、電解質は不燃性である。いくつかの実施形態において、電池は、環境に優しい成分（すなわち、重金属（例えば鉛蓄電池中の鉛）又は他の毒性成分（例えLIB中の六フッ化リン酸リチウム）のように環境危険をもたらさないと一般に考えられている成分）のみを含む。

【0027】

いくつかの実施形態において、電池は、单一の電解質（すなわちアノード及びカソードと接触する1種類の電解質）を備える。他の実施形態において、電池は、2種以上の電解質を備え、1種類の電解質がアノードに接触し、別の種類の電解質がカソードに接触する。そのような実施形態において、異なる電解質は、プロトン及び／又はヒドロニウマイオンを透過させるセパレータ（例え膜）により分離され得る。そのようなシステムにおいて、電池は2つの半セルとして動作し、これは1種類の電解質（例え、そうでなければ水の酸化電位を超える酸化還元電位に起因して機能しない水性電解質）に適合性でなくともよい高電圧酸化還元対に有用となり得る。いくつかの実施形態において、電解質は固体であり、セパレータとしても機能する。

【0028】

いくつかの実施形態において、電池は、カソード側、アノード側又はカソード及びアノード側の両方において、フロー電池型半反応が関与する。いくつかの実施形態において、電池は、一般的なフロー電池型半反応（例え反応の前後の液体／溶液相）が関与する。いくつかの実施形態において、電池は、固体フロー電池型半反応が関与し、これは実際には反応物質又は生成物のいずれかが固相である変換反応である。固相レドックスフロー電池は、酸化還元対が液相に存在して生成物及び反応物質が異なる槽に別個に貯蔵される液体レドックスフロー電池とは異なる。固相レドックスフロー電池では、酸化還元対がカソードチャンバ内に共存するが、酸化還元対の分離は、固体から固体又は固体から液体への相転移により実現され得る。

【0029】

カソード

本発明の電池は、カソードを備える。カソードは、典型的には、限定されないが任意の特定の物質で形成されている集電体部分を備える。しかしながら、カソード集電体は、電気伝導性であるべきである。

【0030】

いくつかの実施形態において、集電体は、高い表面積対体積比（例えXC-72、BP2000、アセチレンブラック）及び／又は高い表面積対質量比（例え活性カーボンブラック、ケッテンブラック）を有する。

10

20

30

40

50

**【0031】**

いくつかの実施形態において、集電体は、カーボンクロスである、又はそれを含む。いくつかの実施形態において、集電体は、炭素繊維紙である、又はそれを含む。いくつかの実施形態において、集電体は、カーボンフェルトである、又はそれを含む。いくつかの実施形態において、集電体は、金属有機構造体（MOF）及び／又は他のナノアレイである、又はそれらを含む。いくつかの実施形態において、集電体は、集電体の比表面積を増加させるプロセス、例えば電着又は水熱プロセスにより改質されている。

**【0032】**

カソード側の酸化還元対（カソード物質及び還元されたカソード物質）

電池の充電状態に応じて、電池は、カソード物質、還元されたカソード物質、又はカソード物質及び還元されたカソード物質の両方を含む。カソード物質及び還元されたカソード物質は、電池が使用されているときに酸化還元対として機能する。

10

**【0033】**

カソード物質は、金属の酸化物（すなわち金属酸化物）、1種若しくは複数の金属の酸化物（他の非金属対応物と共に存在してもよく、若しくはそれと共に存在しなくてもよい）、又はハライドの酸化物である。したがって、還元されたカソード物質は、金属の酸化物の還元形態、1種又は複数の金属の酸化物の還元形態、ハライドの酸化物の還元形態である。いくつかの実施形態において、カソード物質は、金属の酸化物又はハライドの酸化物である。いくつかの実施形態において、カソード物質は、金属の酸化物（すなわち金属酸化物）である。いくつかの実施形態において、カソード物質は、二元金属酸化物である。いくつかの実施形態において、二元金属酸化物は、Fe、Cu、Ni、Cr、Mn、Pb、Bi、Cr又はV、特にV、Mn又はPb、より特別にはMn及びVを含む。いくつかの実施形態において、二元金属酸化物は、Mn、Pb、Bi、Cr又はV、特にMn又はPb、より特別にはMnを含む。いくつかの実施形態において、金属酸化物は、多原子金属酸化物である。

20

**【0034】**

好適な金属酸化物は、Mn、Pb、Bi、Cr、V、Mg、Ni、Co、Fe等の地球上に豊富に存在する一般的な金属の単純又は複雑な酸化物形態を主に含む。単純な酸化物形態は、二元金属酸化物（例えばMnO<sub>2</sub>）を含む。複雑な金属酸化物形態は、多原子金属酸化物（例えばH<sub>a</sub>Ni<sub>b</sub>Co<sub>c</sub>Mn<sub>d</sub>O<sub>e</sub>、式中a～eは数値変数である）を含む。金属、又は金属の形態（例えばその塩、その酸化物又は合金）は、貴金属、に関連する大きなコストなしに大量に入手可能となり得る。これは、いくつかの実施形態において、より安価及び／又はより大型の電池の提供に役立つ。これは大規模電池に関連して重要となり得、1つ又は複数の重要な成分が地球上に豊富に存在する場合、法外に高価とはなり得ない。更に、地球上に豊富に存在する物質は、一般に環境に優しいと考えられている。

30

**【0035】**

いくつかの実施形態において、酸化物はまた、Re、Ru、Os、Rh、Ir、Pd、Pt、Ag及びAu等の貴金属元素に関連し、これらはそのような酸化物のホスト又は代替物として機能する。

40

**【0036】**

いくつかの実施形態において、地球上に豊富に存在する金属は、環境に優しい金属である。そのような実施形態は、環境に優しくない物質の使用を最小限にする、又は回避する電池を提供する能力の点で好ましくなり得る。

**【0037】**

いくつかの実施形態において、地球上に豊富に存在する金属は、少なくともいくつかの遷移状態において高い酸化状態（例えば+4、+5、+6、+7又は+8の酸化状態）で存在することができる地球上に豊富に存在する金属である。

**【0038】**

いくつかの実施形態において、カソード物質は、Mn、Pb、Bi、Cr、V、Cl、Br又はIの酸化物又はオキシ酸塩である。

50

## 【0039】

いくつかの実施形態において、カソード物質は  $MnO_2$  であり、還元されたカソード物質は  $Mn^{2+}$  である。いくつかの実施形態において、カソード物質は  $MnO_4^-$  であり、還元されたカソード物質は  $MnO_2$  である。いくつかの実施形態において、カソード物質は  $PbO_2$  であり、還元されたカソード物質は  $Pb^{2+}$  (例えば  $PbSO_4$  等の  $Pb$  (II) 含有物質) である。いくつかの実施形態において、カソード物質は  $Bi_2O_4$  であり、還元されたカソード物質は  $BiO^+$  である。いくつかの実施形態において、カソード物質は  $Cr_2O_7^{2-}$  であり、還元されたカソード物質は  $Cr^{3+}$  である。いくつかの実施形態において、カソード物質は  $VO_2^+$  であり、還元されたカソード物質は  $VO^{2+}$  である。いくつかの実施形態において、カソード物質は  $ClO_4^-$  であり、還元されたカソード物質は  $ClO_3^-$  である。いくつかの実施形態において、カソード物質は  $BrO_3$  であり、還元されたカソード物質は  $Br_2$  である。いくつかの実施形態において、カソード物質は  $I_3^-$  であり、還元されたカソード物質は  $I_2$  である。いくつかの実施形態において、カソード物質は遊離イオン (例えば遊離  $Cr_2O_7^{2-}$  イオン) である。いくつかの実施形態において、カソード物質は固体複合体の一部 (例えば  $MnO_2$ ) である。いくつかの実施形態において、還元されたカソード物質は遊離イオン (例えば遊離  $Pb^{2+}$  イオン) である。いくつかの実施形態において、還元されたカソード物質は固体複合体の一部 (例えば  $PbSO_4$ ) である。酸化還元対の組合せが使用され得るが、望ましくない副反応を回避するために单一の酸化還元対を使用することが一般に好ましい。いくつかの実施形態において、カソード物質からプロトン及び/又はヒドロニウムイオンを押し出すための駆動力 (例えば、理論に束縛されることを望まないが、金属酸化物及び水の酸化還元反応によりもたらされる、プロトン及び/又はヒドロニウムイオンを押し出すための駆動力) が存在する。

## 【0040】

理論的には、電極電位がアノード対応物 (ほぼ 0 V 対 SHE) より高い任意の酸化還元対が本発明の電池に使用され得る。特定の実施形態において、カソード酸化還元対は、高い電極電位 (例えば 0.9 V 対 SHE より高い) を提供し、より幅広く有用な電圧出力を提供する。したがって、本発明の電池の酸化還元対の酸化還元電位は、典型的には約 0.9 V ~ 約 2.5 V である。いくつかの実施形態において、酸化還元対は、約 1 V ~ 約 2 V、例えば約 1.1 V ~ 約 1.9 V である。以下の Table 1 (表 1) は、上の段落に記載の酸化還元対の酸化還元電位を示す。

## 【0041】

10

20

30

40

50

【表1】

**Table 1**

酸化還元対	酸化還元電位 (対 SHE)	
MnO <sub>2</sub> /Mn <sup>2+</sup>	E= 1.23 V	
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / MnO <sub>2</sub>	E= 1.70 V	10
PbO <sub>2</sub> /Pb <sup>2+</sup>	E= 1.468 V	
Bi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /BiO <sup>+</sup>	E= 1.59 V	
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> /Cr <sup>3+</sup>	E= 1.36 V	
VO <sub>2</sub> <sup>+</sup> / VO <sup>2+</sup>	E= 1.004 V	
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	E= 1.201 V	
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /Br <sub>2</sub>	E= 1.478 V	
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / I <sub>2</sub>	E= 1.195 V	

20

20

## 【0042】

プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを伝導することができる電解質

本発明の電池は、プロトン及び／又はヒドロニウムイオン（H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>）を伝導することができる電解質を備える。電解質は、液体又は固体の形態であってもよい。いくつかの実施形態において、電解質は、溶液、懸濁液又はゲルの形態であってもよい。いくつかの実施形態において、電解質は、溶液、特に水溶液である。いくつかの実施形態において、電解質は、ポリマー電解質である。いくつかの実施形態において、電解質は、「塩中水（water-in-salt）」型電解質系である。いくつかの実施形態において、電解質は、1%w/w超のH<sub>2</sub>O、例えば2%w/w超のH<sub>2</sub>O、5%w/w超のH<sub>2</sub>O、10%w/w超のH<sub>2</sub>O、20%w/w超のH<sub>2</sub>O、30%w/w超のH<sub>2</sub>O、40%w/w超のH<sub>2</sub>O、50%w/w超のH<sub>2</sub>O、60%w/w超のH<sub>2</sub>O、70%w/w超のH<sub>2</sub>O、80%w/w超のH<sub>2</sub>O、90%w/w超のH<sub>2</sub>O、95%w/w超のH<sub>2</sub>O、98%w/w超のH<sub>2</sub>O、99%w/w超のH<sub>2</sub>O、99.5%w/w超のH<sub>2</sub>O又は99.9%w/w超のH<sub>2</sub>Oを含む。いくつかの実施形態において、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンは、約4Mまで（例えば約0.001M～約4M、約0.002M～約3M、約0.005M～約2M、約0.01M～約1M、約0.02M～約0.5M、約0.02M～約0.1M、約0.05M～約0.1M又は約0.05M）の量で電解質中に存在する。

30

## 【0043】

ヒドロニウムイオンは、水性電解質（すなわちある量の酸及びある量の水を含む電解質）中の酸の存在の結果として電解質中に存在し得る。電解質中に含まれ得る酸の例は、鉛酸、例えばH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>及びHNO<sub>3</sub>、並びに有機酸、例えばCH<sub>3</sub>COOH及びCF<sub>3</sub>COOHを含む。いくつかの実施形態において、酸は、存在する場合、約8Mまで（例えば約0.001M～約4M、約0.002M～約3M、約0.005M～約2M、約0.01M～約1M、約0.02M～約0.5M、約0.02M～約0.1M、約0.05M～約0.1M又は約0.05M）の量で電解質中に存在する。いくつかの実施形態において、ヒドロニウムイオンは、酸化還元プロセスの結果として存在し得る。いくつかの実施形態において、ヒドロニウムイオン

40

50

は、水のH<sup>+</sup>及びOH<sup>-</sup>への解離、並びにその後のH<sub>3</sub>O<sup>+</sup>を形成するH<sup>+</sup>の加水分解の結果として存在し得る。好ましくはより高い濃度の中程度の酸又は強酸が好ましくなり得る。

#### 【0044】

放電又は部分充電状態では、電解質は還元されたカソード物質を含む。電解質中の還元されたカソード物質の量は、電池の充電状態に応じて変動する。いくつかの実施形態において、電解質は、本質的に存在しない状態（完全充電状態）から本質的に飽和した状態（放電状態）までの範囲内の濃度の還元されたカソード物質を含む。当業者には理解されるように、放電状態（又は初期状態）の濃度限界は、還元されたカソード物質の溶解度によって制限され得る。電解質は、様々な実施形態において、約0.001M～約8M、0.001M～約7M、約0.001M～約6M、約0.001M～約5M、約0.001M～約4M、約0.001M～約3M、約0.001M～約2M、約0.001M～約1Mの範囲内の濃度の還元されたカソード物質を含む。いくつかの実施形態において、電池は、最初に約1M～約8M（例えば約2M～約6M、約3M～約5M、約3.5M～約4.5M又は約4M）の範囲内の濃度の還元されたカソード物質を含む電解質で組み立てられる。

10

#### 【0045】

いくつかの実施形態において、還元されたカソード物質は、電解質への還元されたカソード物質の添加の結果として電解質中に存在する。いくつかの実施形態において、還元されたカソード物質は、カソード物質が関与する酸化還元反応（すなわち共役酸化還元対が関与する酸化還元反応）の結果として電解質中に存在する。

20

#### 【0046】

いくつかの実施形態において、還元されたカソード物質は、例えばMnSO<sub>4</sub>の溶解又はMnO<sub>2</sub>の還元等に由来するMn<sup>2+</sup>塩である。いくつかの実施形態において、還元されたカソード物質は、例えばMnO<sub>4</sub><sup>-</sup>又は他の中間物質の還元等に由来するMnO<sub>2</sub>である。いくつかの実施形態において、還元されたカソード物質は、例えばPbCl<sub>2</sub>、又はPbO<sub>2</sub>の還元等に由来するPb<sup>2+</sup>塩である。いくつかの実施形態において、還元されたカソード物質は、例えばBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の還元等に由来するBiO<sup>+</sup>塩である。いくつかの実施形態において、還元されたカソード物質は、例えばCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>の還元等に由来するCr<sup>3+</sup>塩である。いくつかの実施形態において、還元されたカソード物質は、例えばVO<sub>2</sub><sup>+</sup>の還元等に由来するVO<sup>2+</sup>塩である。いくつかの実施形態において、還元されたカソード物質は、例えばClO<sub>4</sub><sup>-</sup>の還元等に由来するClO<sub>3</sub><sup>-</sup>塩である。いくつかの実施形態において、還元されたカソード物質は、例えばBrO<sub>3</sub><sup>-</sup>の還元等に由来するBr<sub>2</sub>である。いくつかの実施形態において、還元されたカソード物質は、例えばIO<sub>3</sub><sup>-</sup>の還元等に由来するI<sub>2</sub>である。

30

#### 【0047】

電解質はまた、追加の成分、例えば性能を向上させるため、及び／又は副反応を阻害するための添加剤を含んでもよい。いくつかの実施形態において、電解質は、Naftion（ナフィオン（登録商標））アイオノマー等のアイオノマーを含む。Naftionアイオノマーは、特に電極表面上、具体的にはアノードにフィルムの形態で固体電解質界面相（SEI）を形成すると考えられている。いくつかの実施形態において、添加剤は、存在する場合、電解質の質量を基準として約50wt%まで（例えば約0.01wt%～約40wt%、約0.1wt%～約30wt%、約1wt%～約20wt%、約2wt%～約10wt%）の量で電解質中に存在する。

40

#### 【0048】

プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料を含むアノード電池は、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料を含むアノードを備える。プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料を含むアノードは、典型的には、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料と物理的に接触した電気伝導性基板である。誤解を避けるために、プロトン及び

50

／又はヒドロニウムイオンの吸蔵は、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンのインター カレーションを含む。

【0049】

電気伝導性基板は、限定されないが、任意の特定の材料で形成される。電気伝導性基板は、好ましくは電気化学的に不活性である。いくつかの実施形態において、電気伝導性基板は、カーボンクロス、炭素纖維紙、カーボンフェルト、チタン箔及びチタンメッシュのうち1つ又は複数、特に炭素纖維紙である、又はそれを含む。したがって、いくつかの実施形態において、アノードは、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料と接触している、カーボンクロス、炭素纖維紙、カーボンフェルト（すなわち活性炭素材料）、チタン箔、チタンメッシュのうち1つ又は複数を含む。いくつかの実施形態において、電気伝導性基板は、高い表面積対体積比（例えばXC-72、BP2000、アセチレンブラック）及び／又は高い表面積対質量比（例えば活性カーボンブラック、ケッテンブラック）を有する。

【0050】

プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料は公知である。その例は、ヒドロニウムインター カレーション材料を含む。ヒドロニウムインター カレーション材料（ヒドロニウム貯蔵材料とも呼ばれる）の例は、安定な金属ブロンズを形成するためにH<sup>+</sup>／H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>に利用可能な空孔を有する、又は酸形態が安定な固体である遷移金属酸化物、例えばWO<sub>3</sub>、VO<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、RuO<sub>2</sub>、IrO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及びそれらのドープ類似体；安定な固体を形成するためにH<sup>+</sup>／H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>に利用可能

な空孔を有する、又は高原子価化合物に変換し得るポリアニオン化合物、例えばV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及びMo<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>PO<sub>4</sub>；酸性環境中で有効な（疑似）容量性材料、例えば十分な多孔質構造を有する活性炭を含む。いくつかの実施形態において、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料は、金属ブロンズ（H<sub>x</sub>MO<sub>y</sub>）を形成し得る（又はある特定の格子水を有する）金属酸化物である。いくつかの実施形態において、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料は、安定な固体（例えばH<sub>x</sub>MoWPO<sub>4</sub>）を形成し得る（又はある特定の格子水を有する）ポリアニオン化合物である。いくつかの実施形態において、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料は、金属コアとしてZnを、また有機リガンドとしてPTCDAを備える金属有機構造体Zn-PTCDAであり、これはイオンを貯蔵するのに十分な格子間サイトを提供し得る。いくつかの実施形態において、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料は、MOF、ナノアレイ、及び／又は特定領域を増加させ得る1つ若しくは複数の他のナノ構造である。いくつかの特定の実施形態において、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料は、ナノ纖維の形態である。いくつかの実施形態において、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料は、1つ又は複数の安定なカルボニル基を有する多環式芳香族固体、例えばキノン、例えばアントラキノン（AQ）、ピレン-4, 5, 9, 10-テトラオノン（PTO）、並びにカルボニル含有ペリレン及びナフタレン（例えばN, N-ジオクチル-3, 4, 9, 10-ペリレンジカルボキシミド（PTCDI）、ペリレンテトラカルボン酸二無水物（PTCDA）及び1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二水和物（NTCDA）、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド（NTCDI）、テレフタル酸（PTA）、並びにそれらの誘導体）である。いくつかの実施形態において、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料は、N, N-ジオクチル-3, 4, 9, 10-ペリレンジカルボキシミド（PTCDI）、ペリレンテトラカルボン酸二無水物（PTCDA）、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物（NTCDA）、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド（NTCDI）、テレフタル酸（PTA）及びそれらの組合せから選択される。いくつかの実施形態において、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料は、ペリレンテトラカルボン酸二無水物（PTCDA）である。

【0051】

10

20

30

40

50

いくつかの特定の実施形態において、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料は、 $\text{MoO}_3$ である、又はそれを含む。いくつかの実施形態において、 $\text{MoO}_3$ は、斜方晶である。

#### 【0052】

いくつかの特定の実施形態において、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料は、 $\text{MoO}_3$ ナノ纖維である、又はそれを含む。長さに特に限定されるわけではないが、いくつかの実施形態において、ナノ纖維は、約 $1\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $200\text{ }\mu\text{m}$ 、例えば約 $1\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $100\text{ }\mu\text{m}$ 、約 $2\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $50\text{ }\mu\text{m}$ 、約 $2\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、約 $2\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、約 $3\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $8\text{ }\mu\text{m}$ 、約 $4\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $6\text{ }\mu\text{m}$ 又は約 $5\text{ }\mu\text{m}$ の長さを有する。幅に特に限定されるわけではないが、いくつかの実施形態において、ナノ纖維は、約 $5\text{ nm}$ ～約 $1\text{ }\mu\text{m}$ 、例えば約 $10\text{ nm}$ ～約 $500\text{ nm}$ 、約 $50\text{ nm}$ ～約 $400\text{ nm}$ 、約 $100\text{ nm}$ ～約 $300\text{ nm}$ 、約 $150\text{ nm}$ ～約 $250\text{ nm}$ 又は約 $200\text{ nm}$ の幅を有する。

10

#### 【0053】

いくつかの実施形態において、 $\text{MoO}_3$ （例えば $\text{MoO}_3$ ナノ纖維）は、電気伝導性基板をコートする層を形成する。この層は、様々な実施形態において、また用途に応じて、約 $0.01\text{ mm}$ ～約 $10\text{ mm}$ 、例えば約 $0.05$ ～約 $5\text{ mm}$ 、約 $0.1$ ～約 $2\text{ mm}$ 又は約 $0.14$ ～約 $1.52\text{ mm}$ の厚さを有する。有利には、実施例2に示されるように、プロトンは、いくつかの先行技術の電極材料において観察されていたような大きな障害なしに、 $\text{MoO}_3$ ナノ纖維のより厚い層を貫通することができた。

20

#### 【0054】

いくつかの実施形態において、 $\text{MoO}_3$ （例えば $\text{MoO}_3$ ナノ纖維）は、高い比容量を示す。例えば、いくつかの実施形態において、 $\text{MoO}_3$ （例えば $\text{MoO}_3$ ナノ纖維）は、 $5\text{ C}$ で約 $100$ ～約 $250\text{ mA h g}^{-1}$ （例えば約 $200$ ～約 $250\text{ mA h g}^{-1}$ ）の比容量を示す。いくつかの実施形態において、 $\text{MoO}_3$ （例えば $\text{MoO}_3$ ナノ纖維）は、高いレート能力を示す。例えば、いくつかの実施形態において、 $\text{MoO}_3$ （例えば $\text{MoO}_3$ ナノ纖維）は、約 $5\text{ C}$ ～約 $300\text{ C}$ （例えば約 $10\text{ C}$ ～約 $250\text{ C}$ 、約 $50\text{ C}$ ～約 $250\text{ C}$ 、約 $100\text{ C}$ ～約 $250\text{ C}$ 、約 $150\text{ C}$ ～約 $250\text{ C}$ 、約 $200\text{ C}$ ～約 $250\text{ C}$ 又は約 $235\text{ C}$ ）の充電及び／又は放電レートを示す。有利には、いくつかの実施形態において、セルは、より高い放電レートであっても高いサイクル性を示す。

30

#### 【0055】

いくつかの実施形態において、 $\text{MoO}_3$ （例えば $\text{MoO}_3$ ナノ纖維）の面積投入量は、約 $0.01$ ～約 $150\text{ mg cm}^{-2}$ 、例えば約 $1$ ～約 $100\text{ mg cm}^{-2}$ 、約 $5$ ～約 $100\text{ mg cm}^{-2}$ 、約 $10$ ～約 $100\text{ mg cm}^{-2}$ 、約 $50$ ～約 $100\text{ mg cm}^{-2}$ 、約 $80$ ～約 $100\text{ mg cm}^{-2}$ 、約 $90$ ～約 $95\text{ mg cm}^{-2}$ である。有利には、図2に示されるように、より高い面積投入量を調製することができ、より高い面積容量が示された（例えば、実施例2における $90.48\text{ mg cm}^{-2}$ の電極は、 $18\text{ mA cm}^{-2}$ の高い電流密度で $14.9\text{ mA h cm}^{-2}$ の高い面積容量を示した）。いくつかの実施形態において、面積容量は、約 $1$ ～約 $40\text{ mA h cm}^{-2}$ 、例えば約 $2$ ～約 $30\text{ mA h cm}^{-2}$ 、約 $3$ ～約 $25\text{ mA h cm}^{-2}$ 、約 $10$ ～約 $25\text{ mA h cm}^{-2}$ 、約 $15$ ～約 $25\text{ mA h cm}^{-2}$ 又は約 $20$ ～約 $25\text{ mA h cm}^{-2}$ である。理解されるように、セルのより高い充電及び放電電流のためには、高い面積容量が有利である。

40

#### 【0056】

いくつかの実施形態において、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料は、特に材料が $\text{MoO}_3$ （例えば $\text{MoO}_3$ ナノ纖維）である、又はそれを含む場合、高いサイクル性を示す。例えば、いくつかの実施形態において、材料は、容量の大きな劣化を示すことなく $100$ を超える充電／放電サイクル（例えば $>1000$ 、 $>2000$ 、 $>5000$ サイクル）に供され得る。例えば、いくつかの実施形態において、材料は、その初期容量の $80\%$ 超（例えば $>90\%$ 、 $>95\%$ 、 $>98\%$ 、 $>99\%$ 、 $>99.5\%$ 又は $>99.9\%$ ）を維持しながら、約 $100$ ～約 $10,000$ の充電／放電サイクルに供され得る。いくつかの実施形態において、初期容量は、電極材料が安定化した後

50

の約1～5（例えば3～5）サイクル後の容量とみなされる。理解されるように、いくつかの実施形態において、容量は、最初の数サイクルで降下するが、最初の数サイクル後はより一貫した容量に落ち着く傾向にある。

#### 【0057】

いくつかの実施形態において、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料がプロトン及び／又はヒドロニウムイオンを含む電解質からプロトン及び／又はヒドロニウムイオンを受容又は吸蔵するための駆動力が存在する。

#### 【0058】

プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料は、いくつかの実施形態において、他の成分を含有してもよい。例えば、いくつかの実施形態において、ヒドロニウム貯蔵アノード材料は、バインダ（例えばNafion、例えば最大10、20若しくは30wt%の量）、導電性物質（例えばアセチレンブラック、Super-P、XC-72）、及び／又は溶媒（例えば製造プロセスからの2-プロパノール、例えば微量）を含有してもよい。

#### 【0059】

他の成分

本発明の電池は、いくつかの実施形態において、さらなる成分を含んでもよい。

#### 【0060】

いくつかの実施形態において、電池はセパレータを備える。例えば、電池が小型電池である場合、又は電池が2種以上の電解質を含む場合（例えば二重電解質系）、セパレータを使用することが必要となり得る。セパレータは、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを透過させるべきである。いくつかの実施形態において、電池は、Nafionポリマー膜、ガラス纖維膜、有機多孔質膜、無機多孔質膜、濾紙及びcelgard（セルガード）膜から選択されるセパレータを備える。

#### 【0061】

いくつかの実施形態において、電池は、アノード流体がセパレータの片側に直接加工された、又はPTFE-溶液をバインダとして使用してアノードが自立電極に加工された「無基板型」アノードを備えてもよい。

#### 【0062】

いくつかの実施形態において、アノード及び／又はカソードは、導電性添加剤として電気伝導性炭素ベース材料（例えばアセチレンブラック、XC-72、Super-P.）を含む。

#### 【0063】

充電状態

当業者に理解されるように、本発明の電池は、充電状態、部分充電状態又は放電状態で存在し得る。電池が充電状態にある場合、高い割合の酸化還元対がカソード材料（典型的にはカソードと接触する）の形態で存在し、ごくわずかな割合が還元されたカソード物質（電解質中に溶解又は分散する）の形態で存在する。電池が放電状態にある場合、高い割合の酸化還元対が換言されたカソード物質（電解質中に溶解又は分散する）の形態で存在し、ごくわずかな割合がカソード物質（典型的にはカソードと接触する）の形態で存在する。電池が部分充電状態にある場合、酸化還元対の割合は、これらの両極端の間のいずれかにある。したがって、本発明の電池において、

(i) カソードはカソード物質と接触している、又は

(ii) 電解質は還元されたカソード物質を含む、又は

(iii) カソードはカソード物質と接触しており、かつ電解質は還元されたカソード物質を含む。

#### 【0064】

これに関連して、「接触している」という用語は、カソードがカソード物質と電気的に接觸している（すなわち電荷が一方から他方に流れることができる）ことを指す。これは、典型的には、少なくともある期間カソード物質と物理的に接觸しているカソードによって

10

20

30

40

50

達成される。カソード物質は、好ましくは固体（すなわち凝縮相）である。カソード物質が固体である場合、それはカソードとの物理的（及び電気的）接触を維持し得る。物理的接触は、いくつかの実施形態において、カソード上のフィルムの形態のカソード物質により得られてもよい。物理的接触は、いくつかの実施形態において、カソード上のコーティングの形態のカソード物質により得られてもよい。物理的接触は、いくつかの実施形態において、カソード上に堆積されたカソード物質により得られてもよい。いくつかの実施形態において、カソード物質は、電解質中に物理的に分散している。そのような実施形態において、これは電気化学プロセス中に濃度勾配を形成し得、それにより濃度分極が生じる。

### 【0065】

10

#### 電池を作製する方法

第2の態様において、本発明は、電池を作製する方法であって、電解質をアノード及びカソードと接触させる工程を含み、

- 電解質は、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを伝導することができ、かつ（a）プロトン及び／又はヒドロニウムイオン、並びに（b）還元されたカソード物質を含み、還元されたカソード物質は、1種若しくは複数の金属の酸化物又はハライドの酸化物である、カソード物質である共役酸化還元対を有し；
- アノードは、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料を含む、方法を提供する。

### 【0066】

20

本発明はまた、電池を作製する方法であって、電解質をアノード及びカソードと接触させる工程を含み、

- 電解質は、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを伝導することができ、かつプロトン及び／又はヒドロニウムイオンを含み；
- カソードはカソード物質と接触しており、カソード物質は、1種若しくは複数の金属の酸化物、又はハライドの酸化物であり；並びに
- アノードは、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料を含む、方法を提供する。

### 【0067】

30

これらの方法は、電解質をアノード及びカソードと接触させる工程を含む。これは、電解質がアノード及びカソードの両方と接触する限り、任意の手段によって達成され得る。例えば、アノード及びカソードは、互いに隣接して位置付けられてもよく、電解質は、アノード及びカソードの両方と触れるように流体として添加されてもよい。別の配置では、電解質は材料（例えばセパレータ、例えばガラス纖維材料）に含浸され、アノードとカソードとの間に挟まれて、それによりアノード及びカソードの両方に接触してもよい。いくつかの実施形態において、アノードに接触する電解質は、カソードに接触する電解質と同じである（すなわちただ1つの電解質が存在する）。他の実施形態において、1つの電解質がアノードに接触し、別の電解質がカソードに接触し、その2つの電解質は、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを透過させるセパレータにより分離される。

### 【0068】

40

電解質は、ヒドロニウムイオンを含んでもよい。ヒドロニウムイオンは、 $H_2O$ （例えば水性電解質からの）の $H^+$ 及び $OH^-$ への解離から生じ得る。ヒドロニウムイオンはまた、水の存在下での酸種の解離からも生じ得る（例えば水性電解質中の酸から）。いくつかの実施形態において、ヒドロニウムイオンは、酸化還元対の酸化還元反応から生じる。いくつかの実施形態において、ヒドロニウムイオンは、電解質への酸の添加から得られる。いくつかの実施形態において、酸は、鉛酸、例えば $H_2SO_4$ 及び $HNO_3$ 並びに／又は有機酸、例えば $CH_3SO_3H$ 及び $CF_3SO_3H$ である。いくつかの実施形態において、電解質中の酸の濃度は、約0.005M～約1M、例えば約0.01M～約0.5M、約0.01M～約0.1M又は約0.05Mである。電解質は、プロトンを含んでもよい。プロトンは、 $H_2O$ （例えば水性電解質からの）の $H^+$ 及び $OH^-$ への解離から生じ得

50

る。プロトンはまた、プロトン酸の解離からも生じ得る（例えば水性電解質中の酸から）。いくつかの実施形態において、プロトンは、酸化還元対の酸化還元反応から生じる。いくつかの実施形態において、プロトンは、プロトン酸の解離から得られる。

#### 【0069】

いくつかの実施形態において、電池が作製される際、水性電解質は、還元されたカソード物質を含む。いくつかの実施形態において、還元されたカソード物質は、約0.1M～約1.0M、例えば約0.5M～約9M、約1M～約8M、約2M～約6M、約3M～約5M又は約4Mの初期濃度で電解質中に存在する。

#### 【0070】

いくつかの実施形態において、水性電解質は、初めに約3M～約5M（例えば約4M）のMnSO<sub>4</sub>を含む。いくつかの実施形態において、水性電解質は、初めに約0.01M～約0.1M（例えば約0.05M）のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を含む。

10

#### 【0071】

いくつかの実施形態において、電池を作製する方法は、還元されたカソード物質からカソード物質を形成する工程を更に含む。これは、アノード及びカソードの間に電圧を印加して酸化還元反応を促進することにより達成され得、この反応は、カソードにおいて、還元されたカソード物質（電解質中に存在する）を酸化し、カソード物質を形成する。いくつかの実施形態において、カソード物質を形成する工程は、カソード上に、典型的にはカソード集電体上にカソード物質を堆積させる工程を含む。他の実施形態において、カソード物質が形成され、電解質中に分散される。

20

#### 【0072】

いくつかの実施形態において、方法は、プロトン及び／若しくはヒドロニウムイオンを、プロトン及び／若しくはヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料と会合させる、並びに／又はプロトン及び／若しくはヒドロニウムイオンを吸蔵する工程を更に含む。これは、アノード及びカソードの間に電圧を印加して酸化還元反応を促進することにより達成され得、この反応は、カソードにおいて、還元されたカソード物質（電解質中に存在する）を酸化し、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを形成し、これらがアノードに伝導（輸送）され、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンと、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料との会合は、インターフェーション又は吸蔵として説明され得る。ヒドロニウムイオンの場合、これはまたハイドロニエーション（hydrogenation）とも呼ばれ得る。この吸蔵／会合はまた、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンの可逆的捕捉及び／又は貯蔵としても説明され得る。

30

#### 【0073】

いくつかの実施形態において、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料を含むアノードは、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料と接触している電気伝導性基板である、又はそれを含む。材料は、材料を基板と接触させる任意の手段によって基板と接触することができる。いくつかの実施形態において、材料を含有する流体が基板上に吹き付けられる。

40

#### 【0074】

いくつかの実施形態において、材料を含有する流体は、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料、バインダ並びに溶媒を含む。いくつかの実施形態において、バインダは、ポリマー電解質である。ポリマー電解質は、H<sup>+</sup>及び／又はH<sub>3</sub>O<sup>+</sup>貯蔵サイトを提供して容量を改善し得る。ポリマー電解質は、典型的には、電気絶縁性及びイオン伝導性であるとみなされ、したがってそれらは人工的固体電解質界面相として機能して、水還元の副反応を防止し得る。いくつかの実施形態において、バインダは、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリビニリデンジフルオリド（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PVDF）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、nafion及びスルホン化ポリ（エーテルエーテルケトン）（SPEEK）からなる群から選択されるポリマー電解質であり、特にnafionである。いくつかの実施形態におい

50

て、バインダは、カルボキシメチルセルロース及びキサンタンガムから選択される。いくつかの実施形態において、バインダは、組み立てられた電池内の電解質の一部である。いくつかの実施形態において、溶媒は、C<sub>1~3</sub>アルコール、特に2-プロパノールである。

#### 【0075】

いくつかの実施形態において、インターカレーション材料を含有する流体は、導電性添加剤を更に含む。いくつかの実施形態において、添加剤は、アセチレンブラック又はXC-72R、特に大きい表面積をもたらすアセチレンブラックである。

#### 【0076】

いくつかの実施形態において、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料を含有する流体は、スラリーの形態である。

#### 【0077】

いくつかの実施形態において、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料は、吹き付け、エレクトロスプレー法、ロールツーロールコーティング法、スロットーダイコーティング法、超音波ブラシ法及びドクターブレードを含む方法のうち1つ又は複数が関与する方法によって基板と接触する。そのような方法は、基板上への材料の均質なコーティングを可能にする。いくつかの実施形態において、基板は、スラリーの1つ又は複数の成分（例えば溶媒）を少なくとも部分的に除去するために、基板上へのスラリーの塗布中又は塗布後に加熱される（例えば約50°C～約150°C、約80°C～約120°C、約90°C～約110°C又は約100°C）。

#### 【0078】

活性材料（すなわちプロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料）の質量投入量は、広い範囲内で、例えば約0.01mg cm<sup>-2</sup>～約100mg cm<sup>-2</sup>、約0.1mg cm<sup>-2</sup>～約10mg cm<sup>-2</sup>、約0.1mg cm<sup>-2</sup>～約5mg cm<sup>-2</sup>、約0.5mg cm<sup>-2</sup>～約5mg cm<sup>-2</sup>、約0.5mg cm<sup>-2</sup>～約1mg cm<sup>-2</sup>、約0.5mg cm<sup>-2</sup>～約0.9mg cm<sup>-2</sup>又は約0.7mg cm<sup>-2</sup>の範囲内で調整され得る。適切な量は、具体的な材料の有効性／効率を考慮して当業者により決定され得る。

#### 【0079】

第3の態様において、本発明は、第2の態様の方法により調製される電池を提供する。

#### 【0080】

##### 電池の使用

第1又は第3の態様の電池は、いかなる特定の形状因子、サイズ、質量又は容量にも限定されない。したがって、電池は、多くの異なる用途で使用され得るいくつかの形状因子、サイズ、質量又は容量で製造され得る。例えば、電池は、一般消費者向け電池、例えばAA AA、AA、C、D、PP3、18650、コイン又はボタンセルとしての寸法であってもよい。或いは、電池は、電気自動車又はグリッドスケール貯蔵設定において有用であるように、より大きな容量を提供するような寸法であってもよい。

#### 【0081】

したがって、第4の態様において、本発明は、エネルギーの貯蔵のための第1又は第3の態様の電池の使用を提供する。いくつかの実施形態において、エネルギーの貯蔵は、再生可能エネルギーの貯蔵である。いくつかの実施形態において、エネルギーの貯蔵は、グリッドスケールのエネルギーの貯蔵である。いくつかの実施形態において、エネルギーの貯蔵は、グリッドスケールの再生可能エネルギーの貯蔵である。いくつかの実施形態において、エネルギーの貯蔵は、モバイルデバイス用のエネルギーの貯蔵である。いくつかの実施形態において、エネルギーの貯蔵は、自動車用のエネルギーの貯蔵である。

#### 【0082】

有利には、本発明の少なくともいくつかの実施形態において、電解質中のプロトン及び／又はヒドロニウムイオンの移動は、高速又は更には超高速であり、高速充電及び／又は高速放電（すなわち高いC値）を提供する。この特徴は、グリッドスケールの再生可能エネ

10

20

30

40

50

ルギーの貯蔵において使用される場合迅速な応答を提供する上で有用となり得る。この特徴はまた、高い電流容量（例えばより強力な電機モータへの十分な電流の供給及び／又はより速い充電）を必要とする電気自動車又は電化製品（例えばドローン、ツール、乗用車等の自動車）において有用となり得る。

### 【0083】

第5の態様において、本発明は、ガス状水素又はガス状酸素を発生させることなく水を分解する方法であって、

1) 酸化してカソード物質を形成することができる還元されたカソード物質を含む電解質を、(a) プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸収することができる材料を含むアノード並びに(b) カソードと接触させる工程と、  
10

2) アノード及びカソードの間に電圧を印加し、それにより還元されたカソード物質を酸化して、カソード物質及び $H^+$ を形成する工程であって、 $H^+$ は、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸収することができる材料と会合するヒドロニウムイオンを形成する工程と

を含み、カソード物質は、1種若しくは複数の金属の酸化物、又はハライドの酸化物である、方法を提供する。

### 【0084】

有利には、第5の態様の方法は、PEMFCにおいて水を分解するために典型的に使用されるPt又はIrO<sub>2</sub>等の高価な触媒の使用を回避し得る。いくつかの実施形態において、カソード物質を形成するための酸化は、(例えは水からの酸素を酸素含有カソード物質に組み込むことにより)水からの酸素をカソード物質に貯蔵することを含む。  
20

### 【0085】

一実施形態において、水を分解する方法は、水及び電流を提供するために逆転される。そのような実施形態において、方法は、

1) 電解質を、(a) プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸収することができる材料と会合したプロトン及び／又はヒドロニウムイオンを含むアノード、並びに(b) 1種若しくは複数の金属の酸化物又はハライドの酸化物であるカソード物質と接触しているカソードと接触させる工程と、  
30

2) 外部電気回路をアノード及びカソードに接続して、アノードとカソードとの間に電荷を流し(すなわち電流)、それにより(a) プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸収することができる材料から電解質中にプロトン及び／又はヒドロニウムイオンを放出し、また(b) カソード物質を還元して、電解質中に放出される還元されたカソード物質及び $H_2O$ を形成する工程と

を含む。

### 【0086】

第6の態様において、本発明は、

- (例えは化学的又は物理的手段により) プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸収及び放出することができるカソードと、

- プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを伝導することができる電解質、特に水性電解質と、  
40

- プロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸収することができる、 $MnO_3$ 、特に $MnO_3$ ナノ纖維を含むアノードと

を備える電池であって、使用中、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンが、カソードとアノードとの間を移動する、電池を提供する。いくつかの実施形態において、プロトン及び／又はヒドロニウムイオンは、「ニュートンのゆりかご」に類似したプロセスでカソードとアノードとの間を移動する(すなわち、1つのプロトン及び／又はヒドロニウムイオンが電解質に進入し、異なるプロトン及び／又はヒドロニウムイオンが電解質から出る)  
。

### 【0087】

いくつかの特定の実施形態において、カソードは、電気化学反応又は酸化還元反応を介し

10

20

30

40

50

てプロトン及び／又はヒドロニウムイオンを吸収及び放出する。

【実施例】

【0088】

(実施例1)

C R 2 0 3 2 型コインセルの形状因子で電池を調製し、電気化学的性能を評価した。

【0089】

ペリレンテトラカルボン酸二無水物 (P T C D A) (7 0 w t %) 、アセチレンブラック (2 0 w t %) 及び n a f i o n アイオノマー (1 0 w t %) を 2-プロパノール (溶媒として、溶媒の固体に対する質量比は 2 5 : 1 ) と合わせた。混合物をフラスコ内で混合し、チップ型超音波発生器により超音波処理して、均質な電極スラリーを形成した。次いで、空気ポンプ式スプレーガンを使用して、スラリーを炭素纖維紙 (高い導電性を有する電気化学的に不活性な基板) 上に吹き付けた。噴霧プロセス中、溶媒を蒸発させるために、ホットステージにより 1 0 0 °C に加熱された鋼板上に基板を固定した。この方法を使用して、活性材料 (この場合 P T C D A) の質量投入量を広い範囲内で調整することができる。この例では、これは 0. 7 m g c m -2 に設定された。その後、さらなる製作のために、両方のアノードをディスクに打ち出した。同様に、炭素纖維紙からカソードを打ち出した。

【0090】

飽和 Mn S O 4 (約 4 M) 及び H 2 S O 4 (0. 0 5 M) を含む水溶液を電解質として使用し、ガラス纖維膜をセパレータとして使用した。

【0091】

室温で、圧着機により約 5 0 k g / c m 2 の印加圧力でコインセルを組み立てた (図 1 に示されるように、電極とカソードとの間に約 0. 2 m L の電解質及びガラス纖維膜を挟み込んだ)。定電流充電及び放電試験を、L a n d 電池試験システムにより異なる一定電流密度下で行った。結果を図 3 a 、図 3 b 、図 3 c 及び図 4 に示す。この電池は、最新技術の電池と比較して、良好な電気化学特性 (十分な容量、サイクル性能及び顕著なレート能力) を示した。特に、ラゴンプロットは、このデバイスが電池 (高いエネルギー密度) 及びスーパーイヤパシタ (高いレート能力) の両方の利点の良好な組合せとなり得ることを示し、これはプロトン／ヒドロニウムイオンの超高速輸送特性に起因すると考えられる。図 3 a ~ 図 3 c におけるグラフは、約 1. 0 0 7 c m 2 の電極面積及び約 0. 7 m g の活性材料 (すなわち P T C D A) を有する電池に基づいている。

【0092】

(実施例2)

M o O 3 ナノ纖維を含むアノードを調査した。

【0093】

M o O 3 ナノ纖維の合成

確立された水熱法 [S u n , Z. ら、E l e c t r o c h i m . A c t a 2 3 9 、 1 6 ~ 2 4 (2 0 1 7) ] により、M o O 3 ナノ纖維を合成した。典型的な実験において、(N H 4) 6 M o 7 O 2 4 · 4 H 2 O (1 g) を攪拌により 3 0 m L の水に溶解した。

5 m L の硝酸 (7 0 %) を滴下により溶液に添加し、4 0 分間攪拌した。その後混合物を 5 0 m L の T e f l o n 被覆オートクレーブに移し、次いで反応物を 1 8 0 °C で 2 4 時間加熱した。調製直後の M o O 3 ナノ纖維を濾過し、脱イオン水及びエタノールで数回洗浄し、炉内で 7 0 °C で一晩乾燥させた。

【0094】

特性決定

得られた直後の試料の結晶学的構造は、X線回折 (X R D 、 P A N a l y t i c a l 、 C u K  $\alpha$  線、4 5 k V、4 0 mA) により評価した。形態及び微細構造は、走査型電子顕微鏡 (S E M 、 Q U A N T A 4 5 0) 及び透過型電子顕微鏡 (T E M 、 J E O L F 2 0 0) により分析した。表面成分分析は、X線光電子スペクトル (X P S 、 T h e r m o E S C A L A B 2 5 0 i . ) により行った。ラマンスペクトルは、5 1 4 n m の励起を使

10

20

30

40

50

用してRenishaw INVI A顕微鏡で得た。

### 【0095】

#### 電気化学的測定

作用電極を調製するために、70 wt %のMoO<sub>3</sub>ナノ纖維、20 wt %のカーボンブラック、及び10 wt %のPVDFをN-メチルピロリドンに分散させ、次いで30分間粉砕して均質スラリーを形成した。スラリーを1 cm × 2 cmのサイズの炭素纖維紙上に塗り、続いて70°Cで一晩乾燥させた。高面積投入量電極(>10 mg cm<sup>-2</sup>)を調製するために、スラリーを炭素纖維紙の両側にコーティングした。MoO<sub>3</sub>作用電極、大型のグラファイト対電極片、及び飽和カロメル電極(SCE)参照電極を含む3電極セルで、電気化学的性能を試験した。電解質は、6 MのH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>又は0.5 MのLi<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液であった。電気化学ワークステーション(Autolab PGSTAT 302 N)により、サイクリックボルタメトリー(CV)及び電気化学的インピーダンス分光法(EIS)を行った。定電流充電/放電(GCD)を、マルチチャネル電池試験システム(LAND CT 2001A)で記録した。

### 【0096】

#### 考察

図5 aにおけるXRDパターンは、合成直後の試料が斜方晶MoO<sub>3</sub>であることを示しており、これはXPSの結果(示さず)により裏付けられる。MoO<sub>3</sub>の空間群は、格子定数a = 13.87300 Å、b = 3.70630 Å、及びc = 3.96560 Åを有するPnmaである。微細結晶構造を図5 bに示す。MoO<sub>3</sub>では、MoO<sub>6</sub>八面体の二重層がbc面内に繰り返し配置され、ファンデルワールス相互作用によりa軸に沿って積層している。したがって、MoO<sub>3</sub>は層状構造であり、水素イオンの2つの可能なインターフェーションサイトである層間サイト(緑色のパネル)及び層内サイト(橙色のパネル)をホストする。低倍TEM(図5 d)及びSEM(図6)は、幅約200 nm及び長さ約5 μmの均質なナノ纖維形態を示している。MoO<sub>3</sub>ナノ纖維の微細構造を分析するために、高分解能TEM(HRTEM)、制限視野電子回折(SAED)及び元素マッピングを同じナノ纖維に対して記録した。0.37 nm及び0.39 nmの格子縞間隔は、それぞれ斜方晶MoO<sub>3</sub>の(010)及び(001)面に対応する(図5 d)。単結晶SAEDパターンは、[100]晶帶軸の回折に起因する(図5 e)。HRTEM及びSAEDは、更に、図5 gにおいて示されているように、十分結晶化したMoO<sub>3</sub>ナノ纖維が[010]方向に沿って成長することを明示している。更に、ナノ纖維中のMo及びOの均一な分布が、元素マッピングにより証明される。

### 【0097】

MoO<sub>3</sub>ナノ纖維の水素貯蔵特性を調査するために、活性材料の面積投入量を最初に比較的低く維持した(約1 mg cm<sup>-2</sup>)。図7 aの挿入図は、-0.5~0.3 Vの電位窓における0.5 mV s<sup>-1</sup>の走査速度でのサイクリックボルタモグラム(CV)曲線を示す。これは、-0.37/-0.34 V(C1/A1)、-0.02/0.07 V(C2/A2)及び0.02/0.10 V(C3/A3)の酸化還元ピークの3つの対を示し、これはH<sup>+</sup>挿入/抽出プロセス中の3段階の酸化還元反応を示している。約90 mVの微小分極が示され、これはMoO<sub>3</sub>-ナノ纖維電極の速い反応速度を意味している。0.5~10 mV s<sup>-1</sup>の走査速度で収集されたCV試験結果を図7 aに示すが、これはH<sup>+</sup>貯蔵速度に関する情報を提供し得る。ピーク電流(i)及び走査速度(v)は、べき乗則の式(1)に従う。

$$i = a v^b \quad (1)$$

式中、a及びbは可変値である。一般に、0.5のb値はイオン拡散律速電気化学プロセスを示唆し、一方1.0のa値は容量挙動を示すと考えられている。図7 bにおいて、A1/C1及びA2/C2のlog(i)対log(v)プロットの傾き、すなわちb値は、それぞれ0.53/0.52及び0.55/0.54であり、MoO<sub>3</sub>電極のH<sup>+</sup>拡散速度を示唆している。

### 【0098】

10

20

30

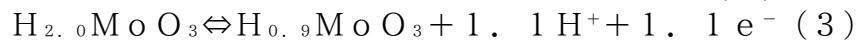
40

50

5 C～200 C (1 C = 200 mA g<sup>-1</sup>) の様々なレートにおける充電／放電曲線を、図 7 c に示す。充電及び放電プロトーの3つの対が、200 Cの超高速においても CV 曲線に十分対応して容易に区別され得る。5 Cの電流密度で 235 mA h g<sup>-1</sup> の高い容量が達成されたが、これは以前に報告された値 (150 mA h g<sup>-1</sup>) より高い。これは、MoO<sub>3</sub>電極内外に移動し、したがって容量の改善に寄与する、この例の電解質中で利用可能なより多量の水素イオンに起因すると推定される。驚くべきことに、MoO<sub>3</sub> 電極は、放電プロセスがわずか 1.2 秒で迅速に完了した場合、電流密度を 200 C に増加させると 174 mA h g<sup>-1</sup> の実質容量 (5 C での容量の 74 %) を維持する。この性能は、水性リチウムイオン電池の性能 (150 C で 15 % の容量が維持される、図 8) よりもはるかに良好であり、これはリチウムイオンと比較して水素イオン拡散速度がより速いことに起因すると考えられる。更に、電流密度が 200 C から 20 C に戻ると、平均容量は最初の 20 C での容量の 96 % まで回復し (231 mA h g<sup>-1</sup>、図 7 d)、優れたレート能力を示す。

#### 【0099】

サイクル中の MoO<sub>3</sub> 電極の水素含量を、ファラデー則に従って計算した (図 9 a)。セルをまず -0.5 V に放電させると、高含量 (2.0 モル当量) の水素イオンが MoO<sub>3</sub> 電極内にインターラーレーションされ、H<sub>2.0</sub>MoO<sub>3</sub> を形成した。続く電気化学サイクルプロセス中、1.1 モル当量の水素イオンが可逆的に脱離／電極内に再インターラーレーションされ、H<sub>0.9</sub>MoO<sub>3</sub> と H<sub>2.0</sub>MoO<sub>3</sub> との間の転換が生じる。これらの H 含量の変化は色の変化を伴い、電極 IV のみが濃い青色を示し (低 H 含量、H<sub>0.9</sub>MoO<sub>3</sub>)、一方その他は暗赤色を示した (高 H 含量)。充電及び放電プロセス中の全体的な電気化学反応は、以下のように説明され得る。



#### 【0100】

MoO<sub>3</sub> 電極の構造的進化を探求するために、ex situ XRD パターンを異なる充電／放電状態で収集した (図 9 b)。初期状態では、26.6° のピークはカーボンブラックに対応し、一方他のピークは斜方晶 MoO<sub>3</sub> (パターン I) に起因した。第 1 の放電プロセス後、第 1 の充電曲線におけるパターン II 及びパターン III は、それぞれ第 2 の放電状態のパターン VI 及び V と非常によく一致し、極めて可逆的な水素イオン挿入／脱離を示している。パターン IV (0.3 V への完全充電) の回折ピークは、パターン I の回折ピークとは明確に異なっており、第 1 の放電プロセスが不可逆的であることを示している。不可逆的な第 1 の放電は、2.0 モル等量の水素が MoO<sub>3</sub> 内に挿入されるファラデー計算の結果に対応し、これは更に、CV 曲線の第 1 のサイクルで観察されるより大きなカソードピーク電流 (図 13) 及びより高い第 1 サイクル放電容量 (図 7 d) を説明し得る。驚くべきことに、MoO<sub>3</sub> (200) 面の d 間隔は、パターン II における 12.77° からパターン IV における 12.17° へのピークのシフトにより示されるように、充電プロセス (水素イオン抽出) 中に 0.693 nm から 0.727 nm に増加し、一方放電プロセス (水素イオン挿入) 中に減少した。この現象は、MoO<sub>6</sub> 八面体層とインターラーレーションされた水素イオンとの間の強い静電相互作用に起因する。

#### 【0101】

ex situ ラマンスペクトル (図 9 c) を使用して、H<sup>+</sup>挿入／抽出により生じる MoO<sub>3</sub> の結晶相変化を更に明らかにした。異なる充電／放電状態におけるラマンスペクトルの可逆性は、ex situ XRD に対応する。600～1000 cm<sup>-1</sup> の範囲内の振動モードは、斜方晶 MoO<sub>3</sub> に特徴的である (図 9 c でハイライトされている通り)。初期状態では (スペクトル I)、663 cm<sup>-1</sup> (B<sub>2g</sub>, B<sub>3g</sub>)、818 cm<sup>-1</sup> (A<sub>g</sub>, B<sub>1g</sub>) 及び 991 cm<sup>-1</sup> (A<sub>g</sub>, B<sub>1g</sub>) は、それぞれ三重接続架橋酸素 (triply connected bridge oxygen) (Mo<sub>3</sub>—O)、c 軸に沿った二重接続架橋酸素 (doubly connected bridge oxygen) (Mo<sub>2</sub>—O)、及び末端酸素原子 (Mo=O) に帰属された。第 1 の放電プロ

10

20

30

40

50

ロセス後（スペクトル I I）、多量の水素イオンの挿入がMo<sub>2</sub>—O及びMo=O結合の破壊をもたらし、818 cm<sup>-1</sup>及び991 cm<sup>-1</sup>のピークが消失した。逆に、充電後（スペクトル I V）、全てのピークが初期状態まで回復し、3つの型の酸素原子が再び現れた。上記結果に基づいて、充電及び放電プロセス中のMoO<sub>3</sub>の仮定された構造上の進化を、図9 dに概略的に示す。

#### 【0102】

MoO<sub>3</sub>電極の水素イオン拡散速度を、電気化学的インピーダンススペクトル（EIS）により更に評価した。ナイキストプロットの低周波数領域によれば、水素イオン拡散係数は、以下の式により計算され得る。

$$D = 0.5 (RT / An^2 F^2 \sigma_w C)^2 \quad (4)$$

式中、Rは気体定数であり、Tは絶対温度であり、Aは電極面積であり、nは電極反応中のモル当たりの移動した電子の数であり、Fはフアラデー定数であり、CはH<sup>+</sup>濃度であり、σ<sub>w</sub>はZ'対ω<sup>-1/2</sup>（図9 eの挿入図）の傾きから得ることができるWarburg係数である。したがって、MoO<sub>3</sub>電極のH<sup>+</sup>拡散係数は、3.27 × 10<sup>-10</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>と計算されたが、これはCVによる結果（示さず）と良く一致し、Li<sup>+</sup>の拡散係数（1.09 × 10<sup>-11</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>）の30倍高い。更に、全ての放電状態のH<sup>+</sup>Warburg係数はLi<sup>+</sup>のそれよりはるかに小さかったが、これはサイクル中の水素イオンの超高速拡散速度を示している。Randless-Sevcikの式を使用して、CV試験によるMoO<sub>3</sub>—ナノ纖維電極における水素イオンのイオン拡散係数を計算した。見かけのイオン拡散係数D<sub>cv</sub>は、A1、A2、C1及びC2のピークでそれぞれ2.00 × 10<sup>-10</sup>、3.41 × 10<sup>-10</sup>、2.10 × 10<sup>-10</sup>及び4.71 × 10<sup>-10</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>と計算された。したがって、CVにより得られた平均イオン拡散係数は、3.06 × 10<sup>-10</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>であった。

#### 【0103】

低面積投入量（1 mg cm<sup>-2</sup>）における興味深い電気化学的性能に基づいて、厚い電極の電荷貯蔵特性を調査した。炭素纖維紙の両側をコーティングすることにより、高面積投入量電極（8.43～90.48 mg cm<sup>-2</sup>）を調製した。90.48 mg cm<sup>-2</sup>の値は、上述の従来のコーティング法により達成される最高の投入量であったが、これはまたこれまで報告されている最高の面積投入量であると考えられる。炭素纖維紙を除く電極の厚さは、0.14～1.52 mmの範囲内であった（図10 a）。4.9 mg cm<sup>-2</sup>の電極の選択された断面マッピング画像を図11 aに示すが、MoO<sub>3</sub>が炭素纖維紙の両側に均一に分布し、厚さは933.3 μmであった。高面積投入量電極を、電池開発のコミュニティにおいてこれまで最高の面積電流密度であると考えられている18 mA cm<sup>-2</sup>で定電流充電及び放電した（図11 b）。そのような高い電流密度であっても、90.48 mg cm<sup>-2</sup>の電極は14.9 mA h cm<sup>-2</sup>の高い面積容量を示したが、これは報告されているリチウムイオン電池及びナトリウムイオン電池の面積容量(< 10 mA h cm<sup>-2</sup>)よりもはるかに高い。面積容量と活性材料投入量との間の直線関係を例示するために、第1のサイクルの高い容量を差し引いた。直線関係は、厚さ対面積投入量（図10）の直線関係により確認されるが、これは、水素イオンが比較的長い輸送距離にもかかわらず厚い電極を通して拡散し得ることを示している。更に、異なる面積投入量の電極は、同じ質量電流密度（gravimetric current density）で非常に類似した比容量を提供する（図11 c）。

#### 【0104】

優れた容量とは別に、厚い電極はまた、優れたレート能力及び長期サイクル安定性を示した（図11 d）が、これは高投入量電極では稀である。6 A g<sup>-1</sup> (30 C) の高い電流密度で147 mA h g<sup>-1</sup>の高い容量が達成され、0.6 A g<sup>-1</sup> (3 C) での容量の67%を維持した。長期的な電流変動後の安定性を更に評価すると、25 Cで500サイクル後であっても87%の容量が維持され、これはサイクル当たり0.003%のわずかな容量減少に対応する。高投入量電極の厚さはサイクルの前後で無視できる変化を有し（図12）、これは微小サイズの水素イオンの貯蔵後のMoO<sub>3</sub>の構造安定性を実証

10

20

30

40

50

しており、また更に観察される傑出したサイクル安定性を説明していることに注目すべきである。

### 【0105】

図11eに示されるように、水素イオン貯蔵／インターカレーションのためのMoO<sub>3</sub>アノードは、22.4 mA h cm<sup>-2</sup>までの高い面積容量を保持していたが、これは、リチウムイオン電池(LIB)、ナトリウムイオン電池(SIB)、リチウム硫黄電池(Li-S)、リチウムイオンマイクロ電池(LIMB)、及びスーパーキャパシタを含むこれまで報告されている電気エネルギー貯蔵デバイスの全てではなくともそのほとんどに比べてより優れていると考えられる。更に、本明細書において報告される例は、電極調製のための従来のコーティング方法を使用しており、いかなる特殊な改良にも依存していない。したがって、本方法は、工業的製作及び大規模用途のためのより魅力的な選択肢とみなすことができる。

### 【0106】

#### 結論

実施例2は、水素イオンが厚い電極内に完全に拡散して超高面積容量を達成し得ることを実証している。比較的低い面積投入量では、5Cで235 mA h g<sup>-1</sup>の高い比容量及び最大200Cの印象的なレート能力がMoO<sub>3</sub>-ナノ纖維アノードで達成され得る。この高い比容量は、サイクル中のH<sub>2.0</sub>MoO<sub>3</sub>とH<sub>1.1</sub>MoO<sub>3</sub>との間の可逆的酸化還元反応に起因する。驚くべきことに、高面積投入量電極はまた、傑出したレート性能、長期寿命(例えば5000回以上)、及び22.4 mA h cm<sup>-2</sup>の超高面積容量を示す。速度論試験では、H<sup>+</sup>の拡散係数( $3.27 \times 10^{-10}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)がLi<sup>+</sup>の拡散係数( $1.09 \times 10^{-11}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)よりも30倍高いと計算されることが明らかである。従来のコーティング方法により達成される高投入量電極は、単純な電池組立プロセスを可能にし、コストを低減し得るが、これは工業的製作及び大規模用途に有益である。

### 【0107】

#### (実施例3)

Mn-H電池/セルを調製した。この例におけるセルは、プロトン及び/又はヒドロニウムイオンを吸蔵することができる材料としてMoO<sub>3</sub>(実施例2に記載のものと同じ様式で調製)を、カソード物質としてMnO<sub>2</sub>を、また還元されたカソード物質としてMn<sup>2+</sup>を利用した(すなわち酸化還元対MnO<sub>2</sub>/Mn<sup>2+</sup>)。酸化還元対を、電解質(水性であり、Mn<sup>2+</sup>を含んでいた)中の系に導入した。

### 【0108】

セルの概略図を図17に示すが、これは、カソードプロセス(左側)、アノードプロセス(右側)、並びにMo複合体の予測される化学構造及び電解質内容物を示している。

### 【0109】

セルの電気化学特性を、標準的な実験レベルのガラス製品(封止可能なビーカー型セル及びH型セル)内で評価した。典型的には、4\*4 cm<sup>2</sup>のカーボンフェルト(厚さ約6 mm)の單一片をカソード集電体として使用し、2\*1 cm<sup>2</sup>のTi基板(板又はメッシュ)の片をアノード集電体として使用し(アノード(平均約5 mg)は1\*1 cm<sup>2</sup>の作用領域上に載せられている)、4.4 MのH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中の0.8 MのMnSO<sub>4</sub>を電解質として設定した。電池セルを製作したら、Landt電池試験機で異なる試験条件で2電極試験を行った。

### 【0110】

カスタマイズした電池デバイスを使用したが、セル組立体の展開図を図19に示し、組み立てられたセルの写真を図20aに示す。

### 【0111】

電池性能もまたカスタマイズされた電池デバイスで試験した。実験では、Cフェルト(4\*4 cm<sup>2</sup>、2層)、4\*4 cm<sup>2</sup>のTiメッシュ上に載せられた18.97 mgのMoO<sub>3</sub>、40 mLの上述のハイブリッド電解質が使用された。これらの試験の結果を図20

10

20

30

40

50

b～図20cに要約する。また同様の構成において、活性材料投入質量(41.81mg)を増加させると、図20dに示されるようにより高い容量が利用可能である。

【0112】

要約すると、結果は、セルが高いエネルギー効率、超高電力密度及び良好なサイクル安定性を有していたことを示している。

【0113】

本明細書において任意の先行技術の出版物が参照される場合、そのような参照は、その出版物がオーストラリア又は任意の他の国において当技術分野での共通した一般的知識の一部を形成することを容認するものではないことを理解されたい。

【0114】

以下の特許請求の範囲及び上述の発明を実施するための形態において、明示的な言語又は必要な含意により文脈上他の意味が必要とされない限り、用語「備える（comprises）」、又は「備える（comprises）」若しくは「備える（comprising）」等の変化形は、包含的な意味で、すなわち、示された特徴の存在を特定するが、本発明の様々な実施形態において、さらなる特徴の存在又は追加を除外しないように使用される。

10

20

30

40

50

【図1】

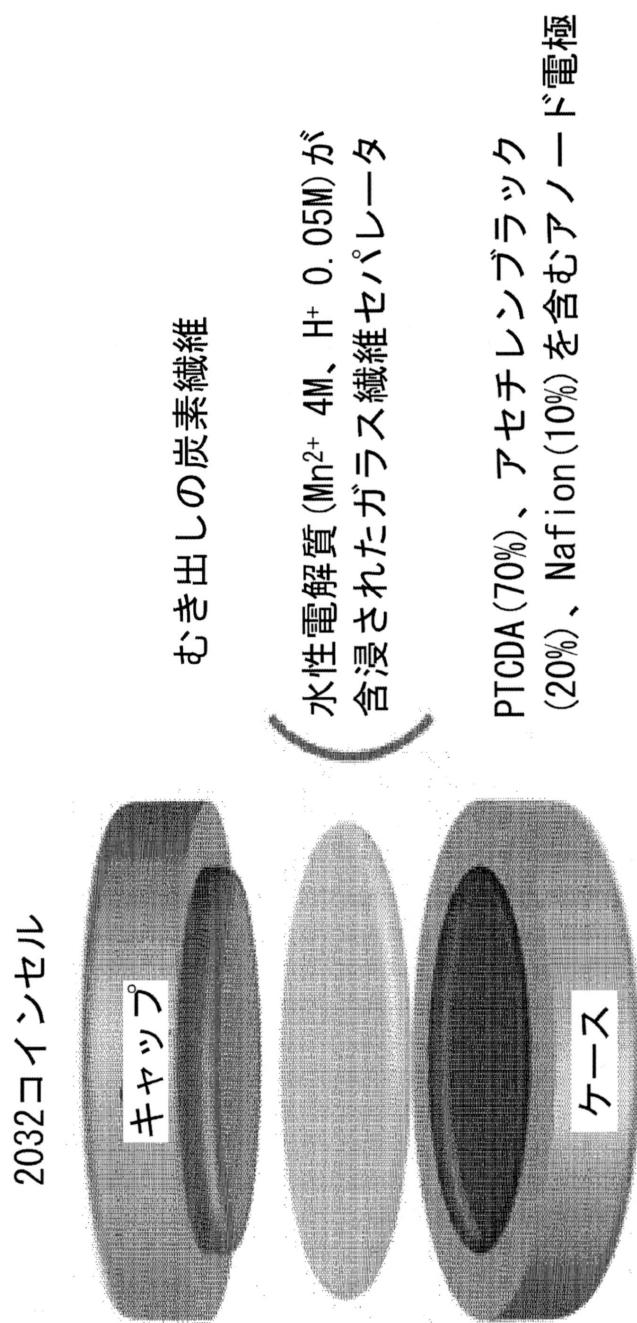


Figure 1

10

20

30

40

50

【図2】

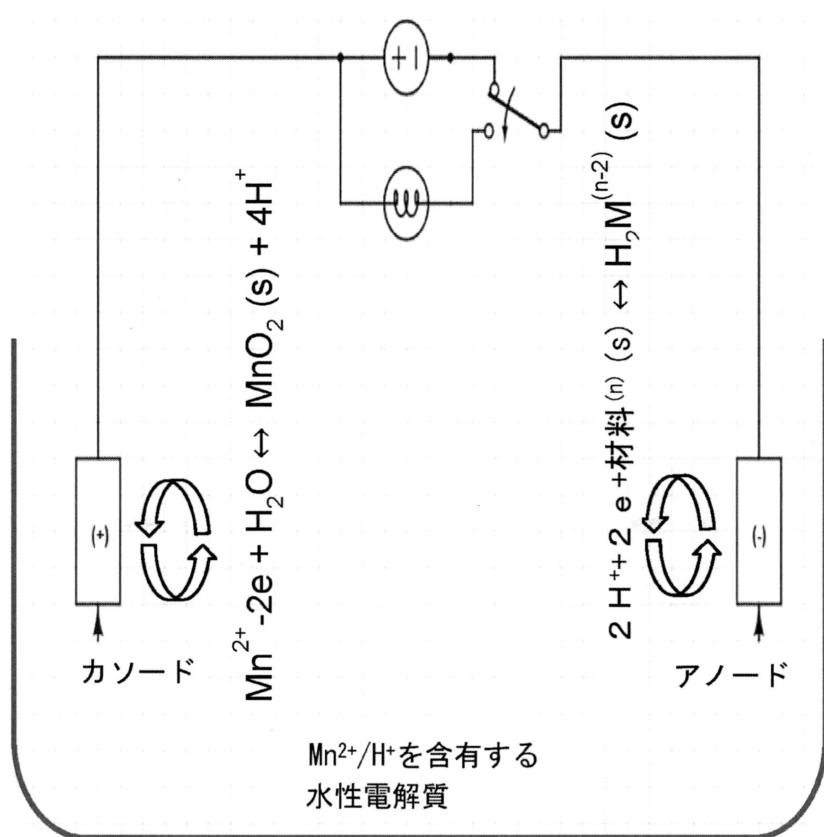


Figure 2

10

20

30

40

50

【図3 a】

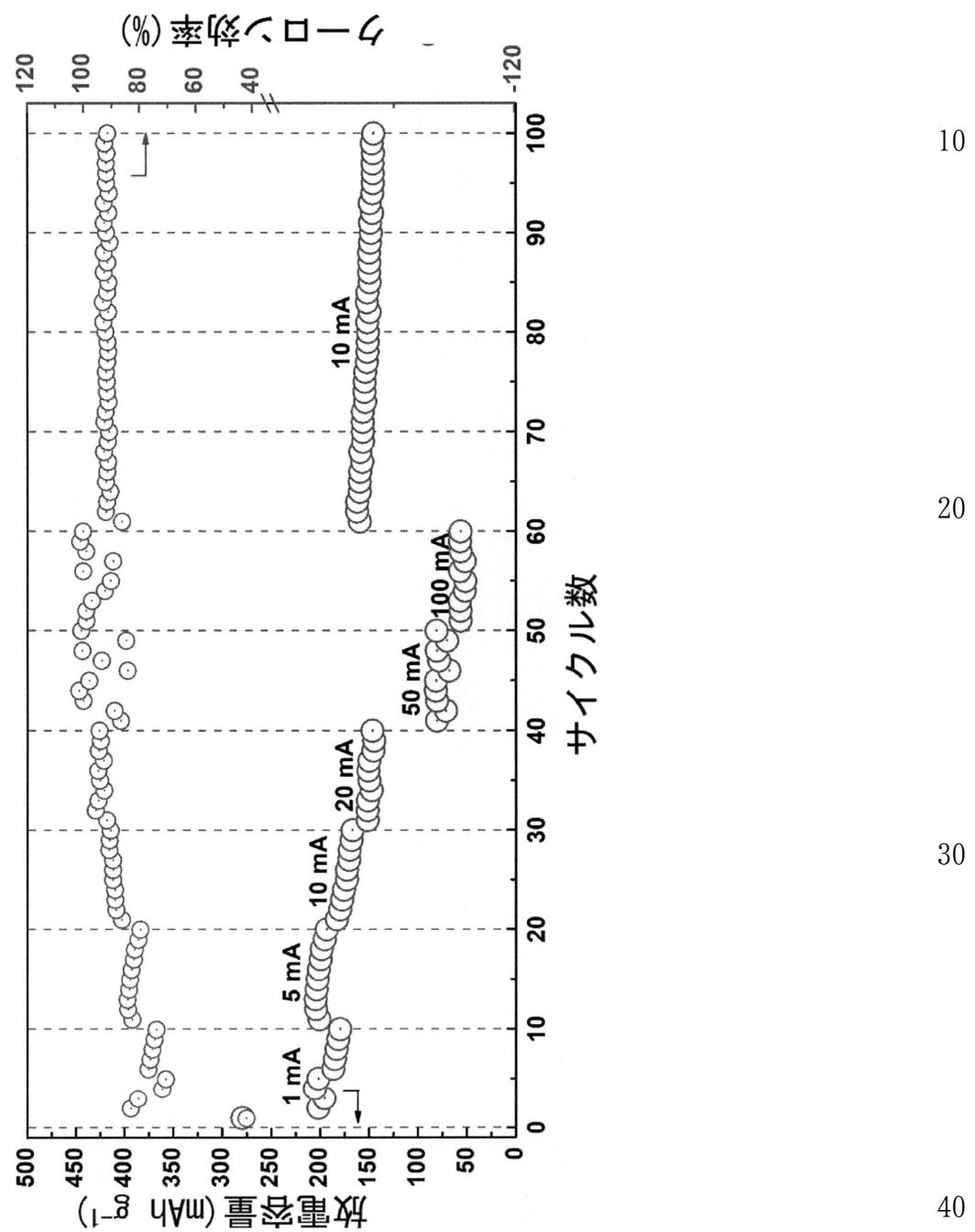


Figure 3a

【図3 b】

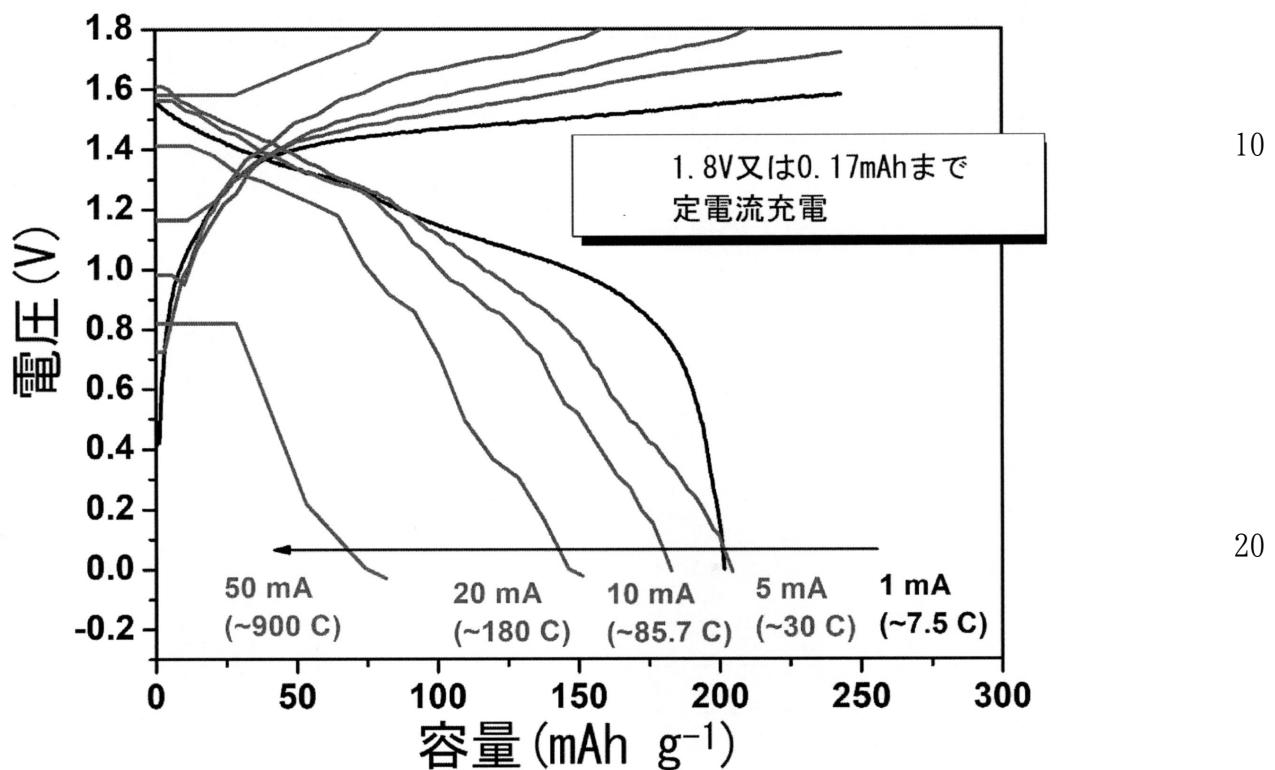


Figure 3b

30

40

50

【図3c】

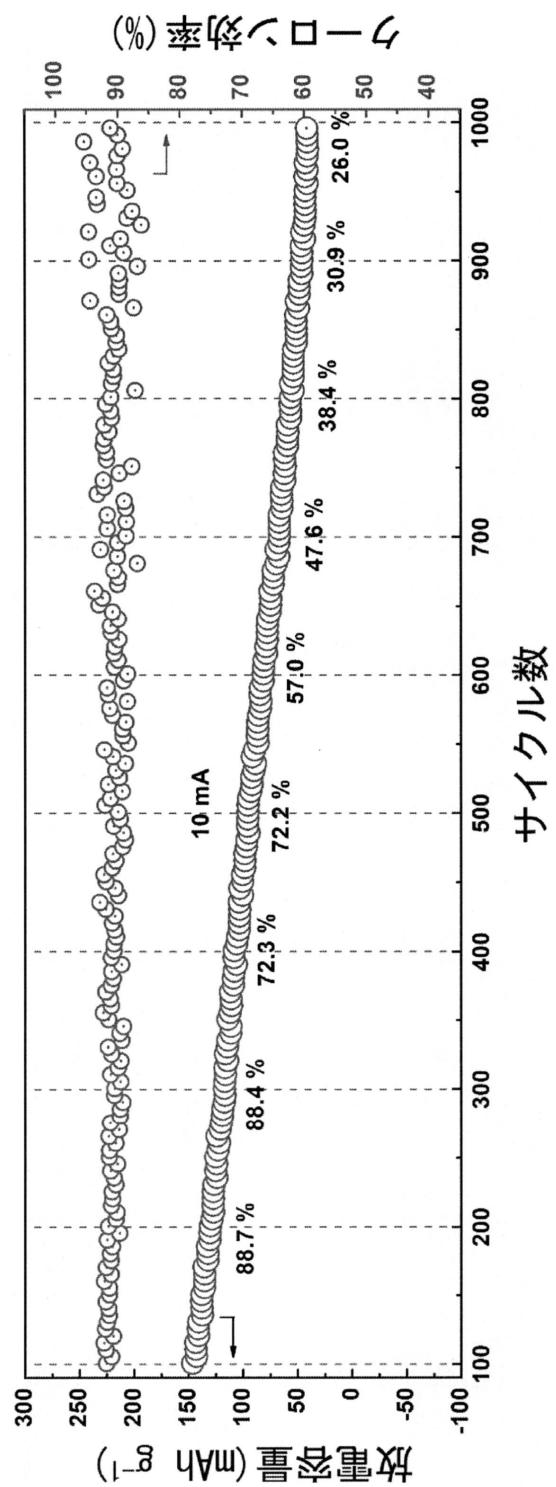


Figure 3c

10

20

30

40

50

【図4】

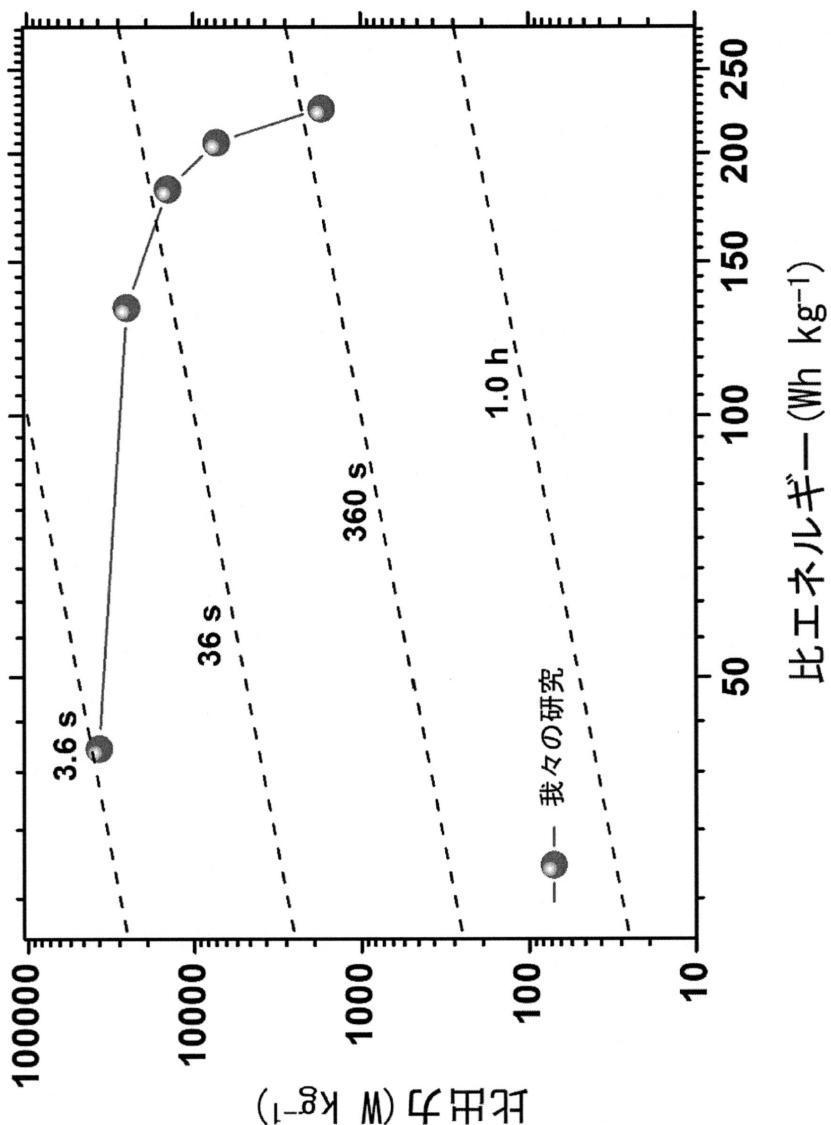


Figure 4

[図5]

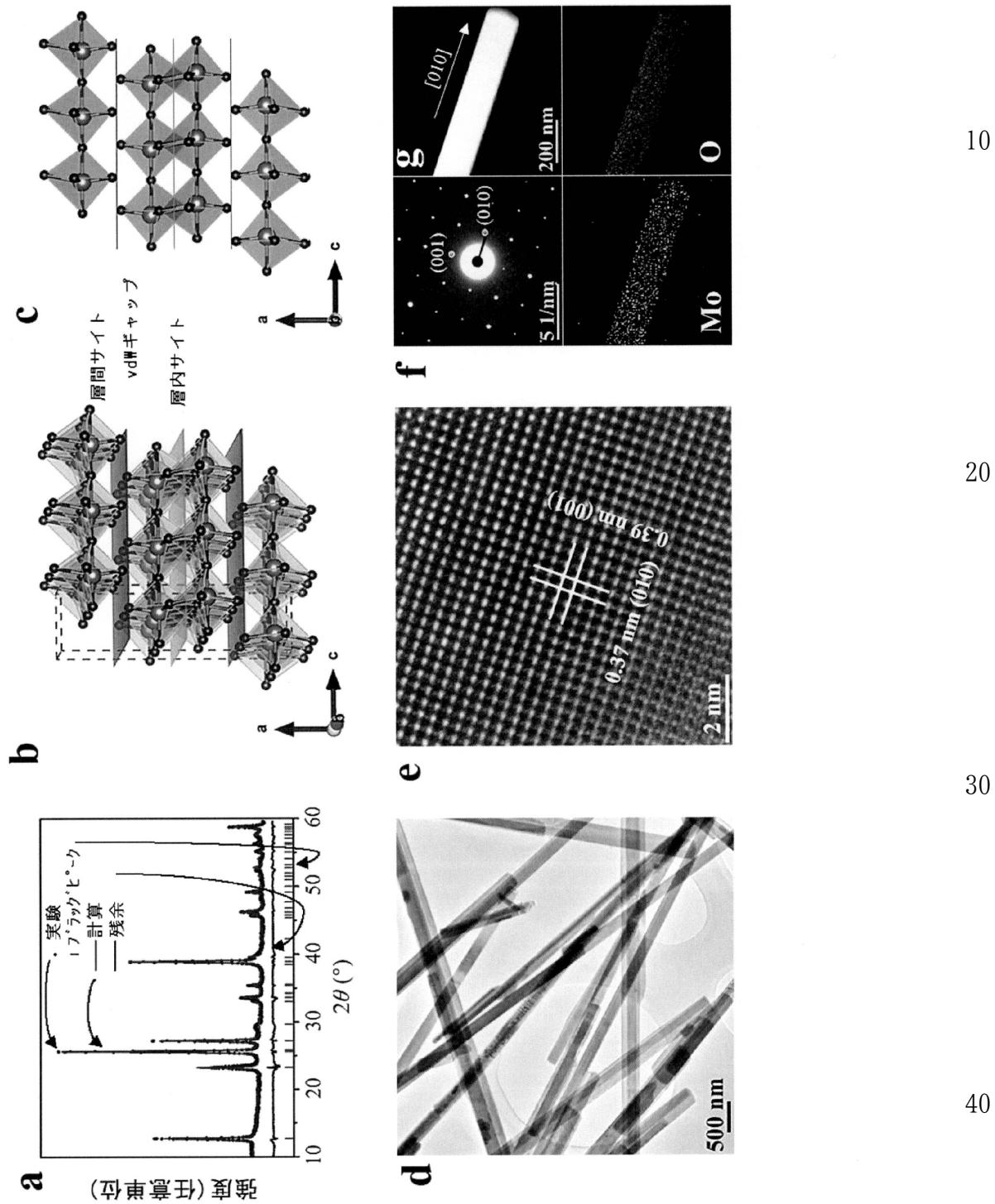
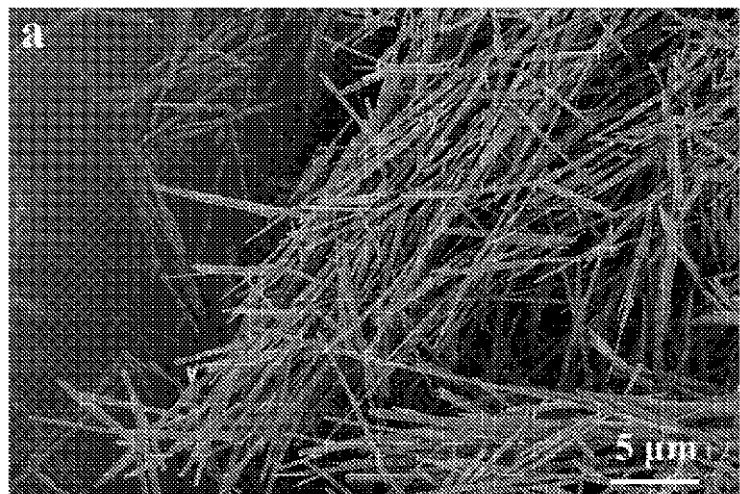


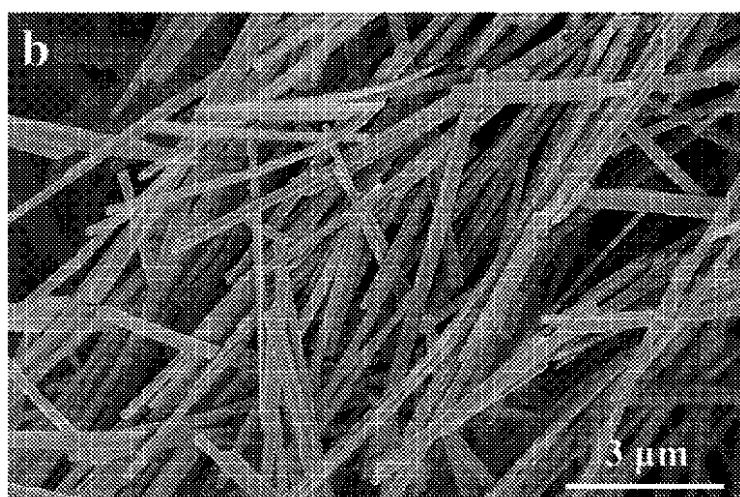
Figure 5

【図 6 a】



10

【図 6 b】



20

30

40

50

【図7】

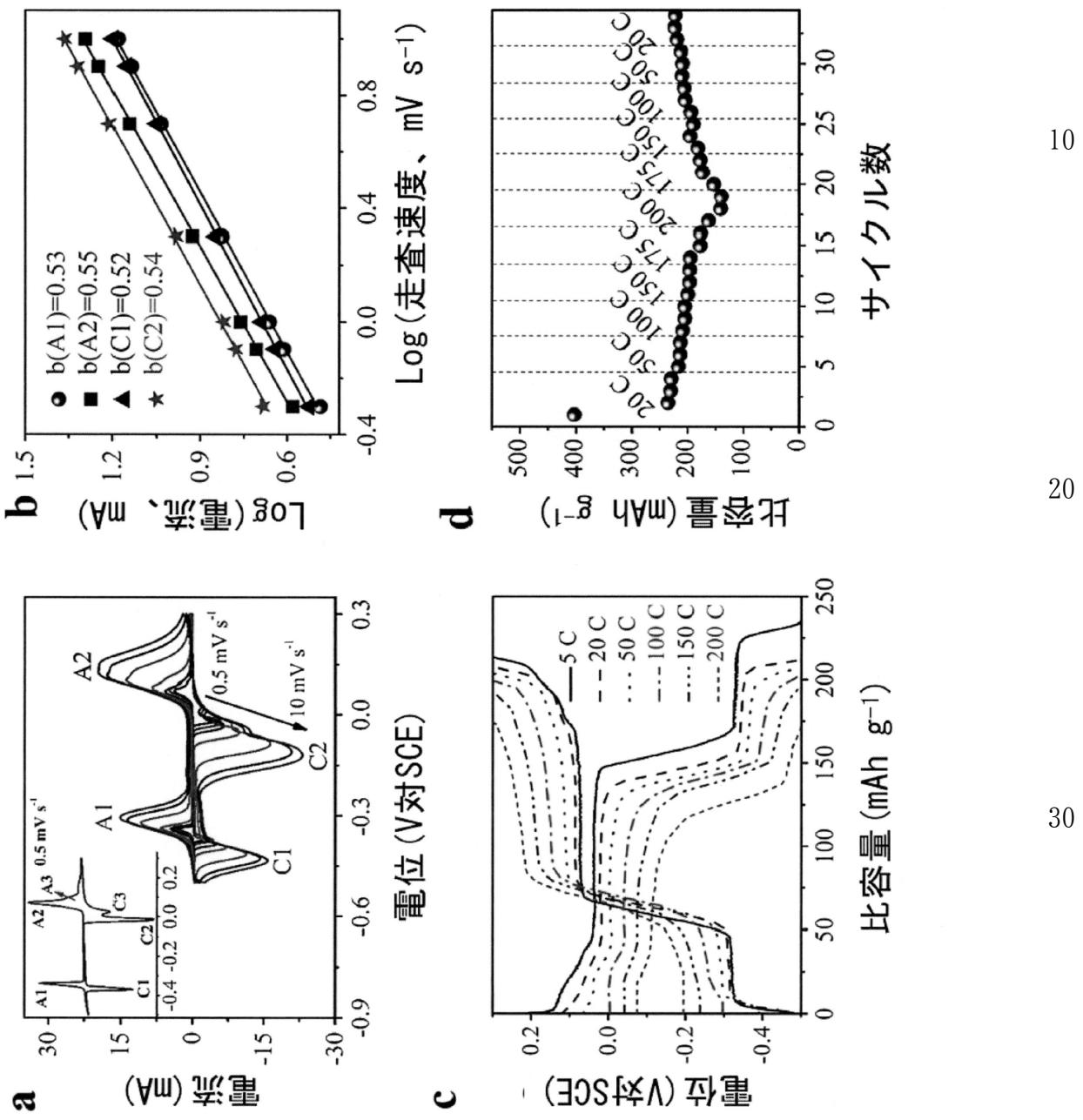


Figure 7

40

50

10

20

30

【図8】

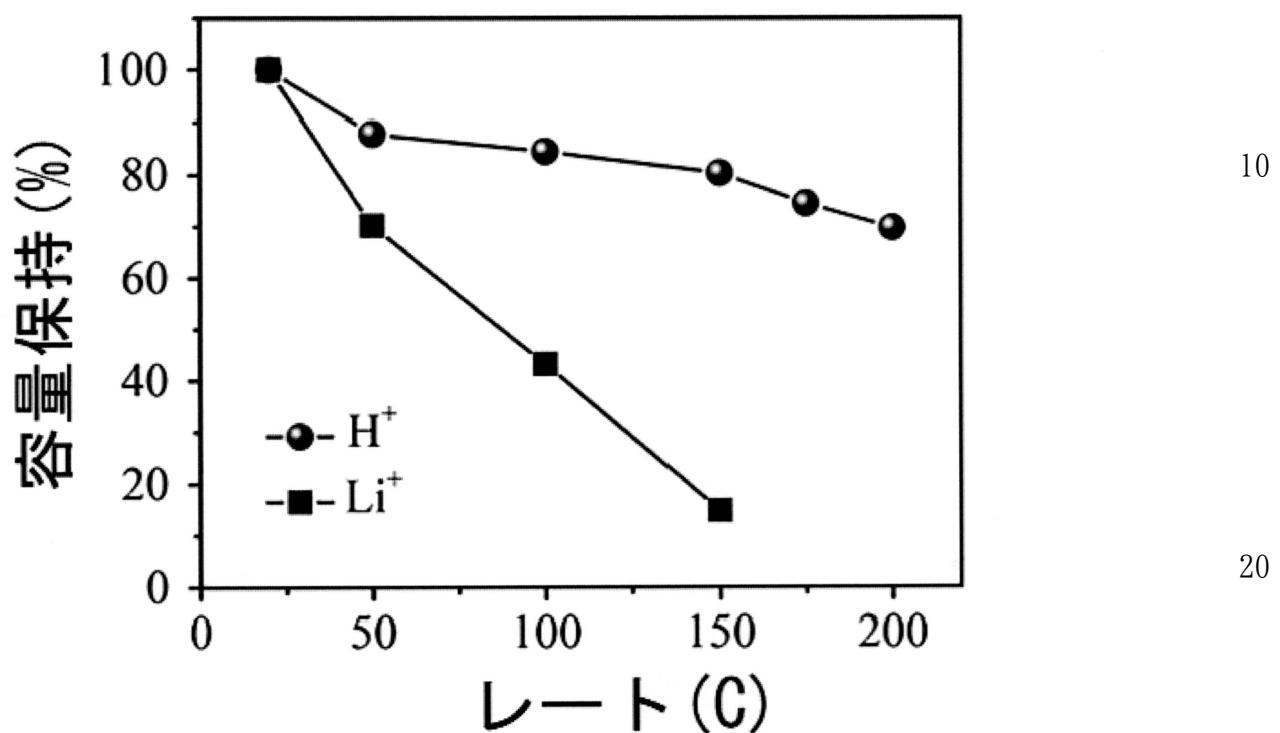


Figure 8

30

40

50

[図9]

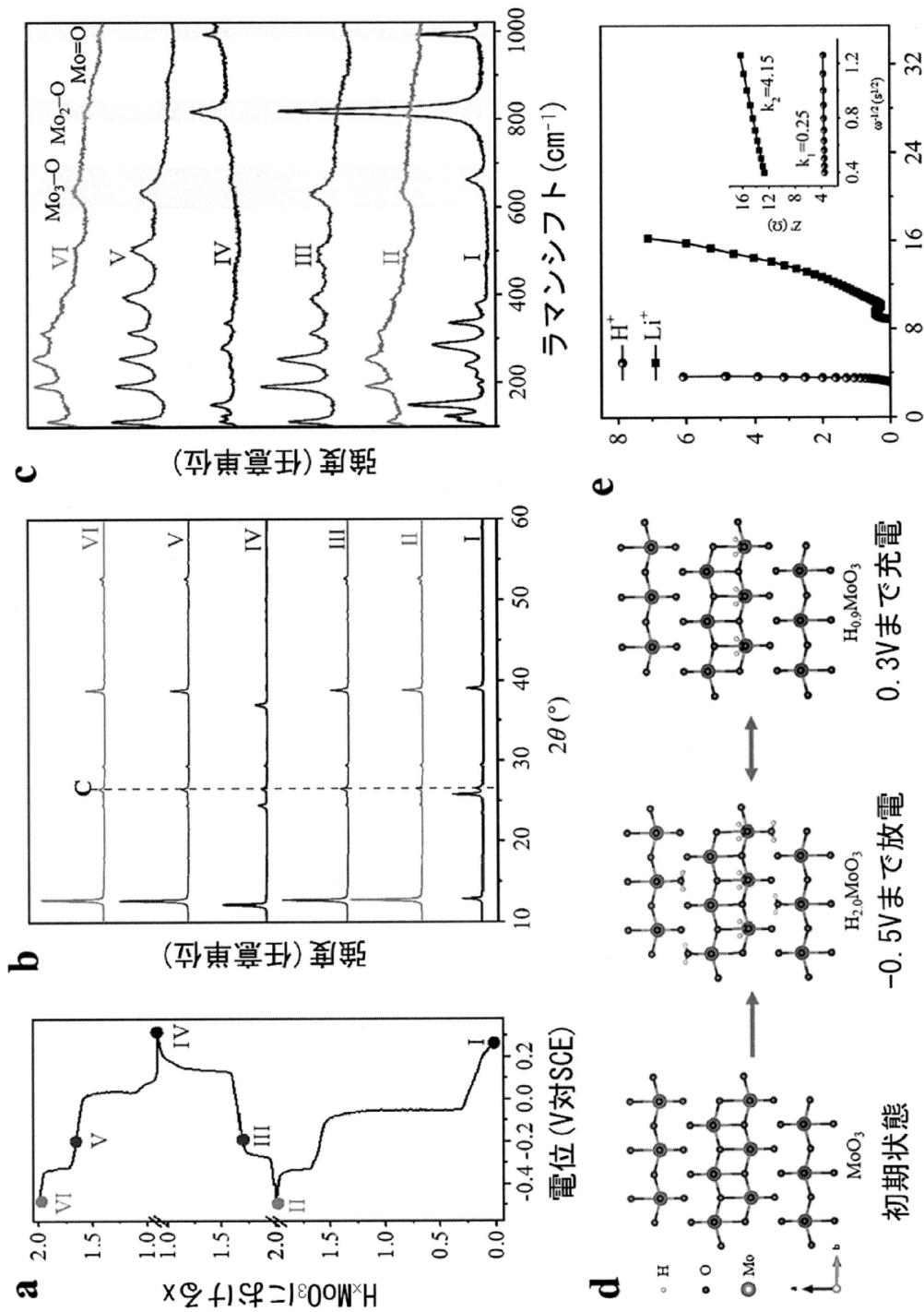


Figure 9

JP 2022-506400 A 2022.1.17  
10  
20  
30  
40  
50

【図10】

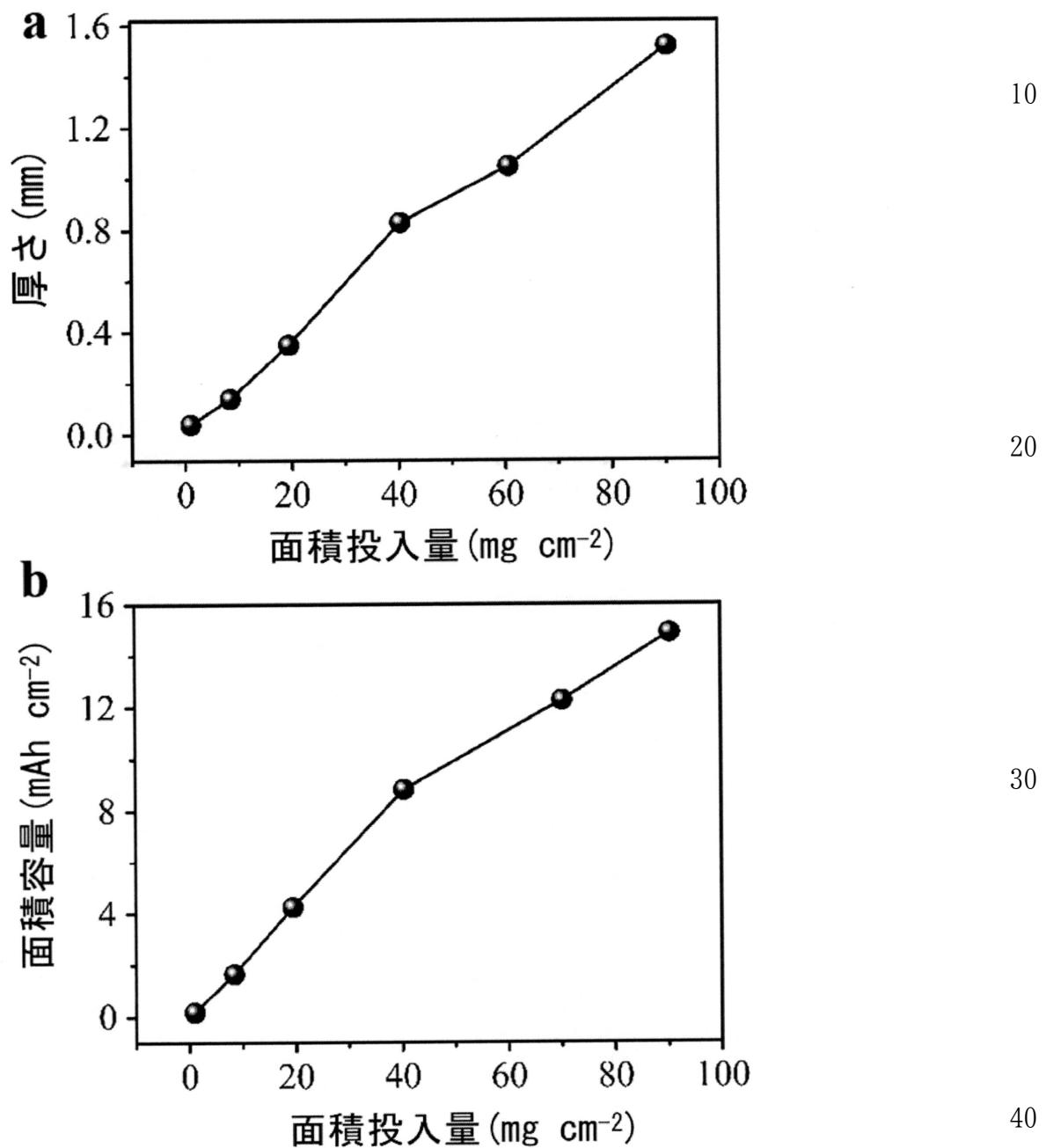


Figure 10

[図 11]

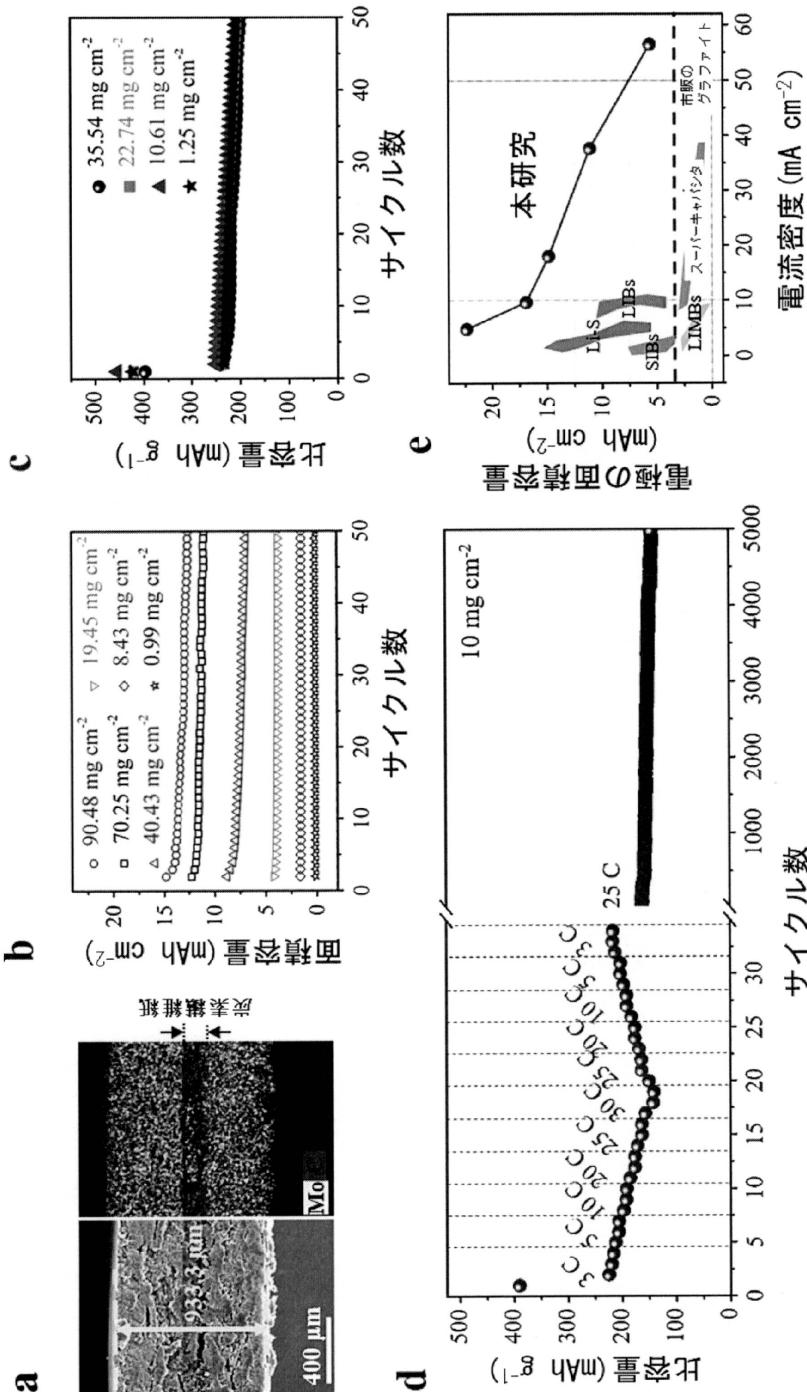


Figure 11

10

20

30

40

50

【図12】

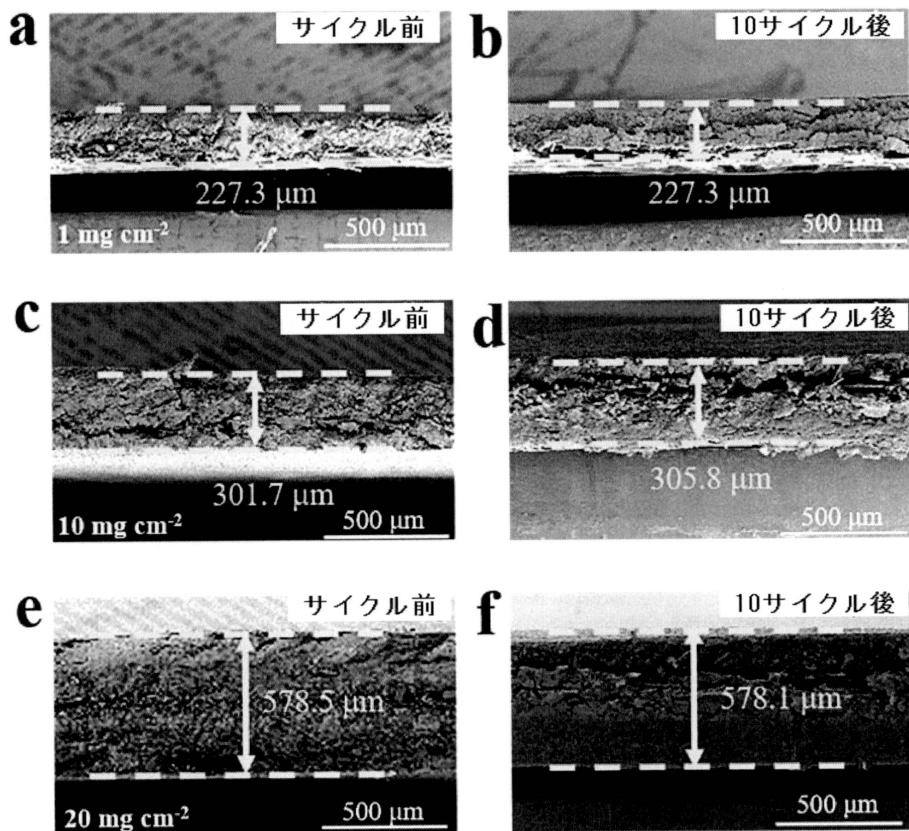


Figure 12

10

20

30

40

50

【図13】

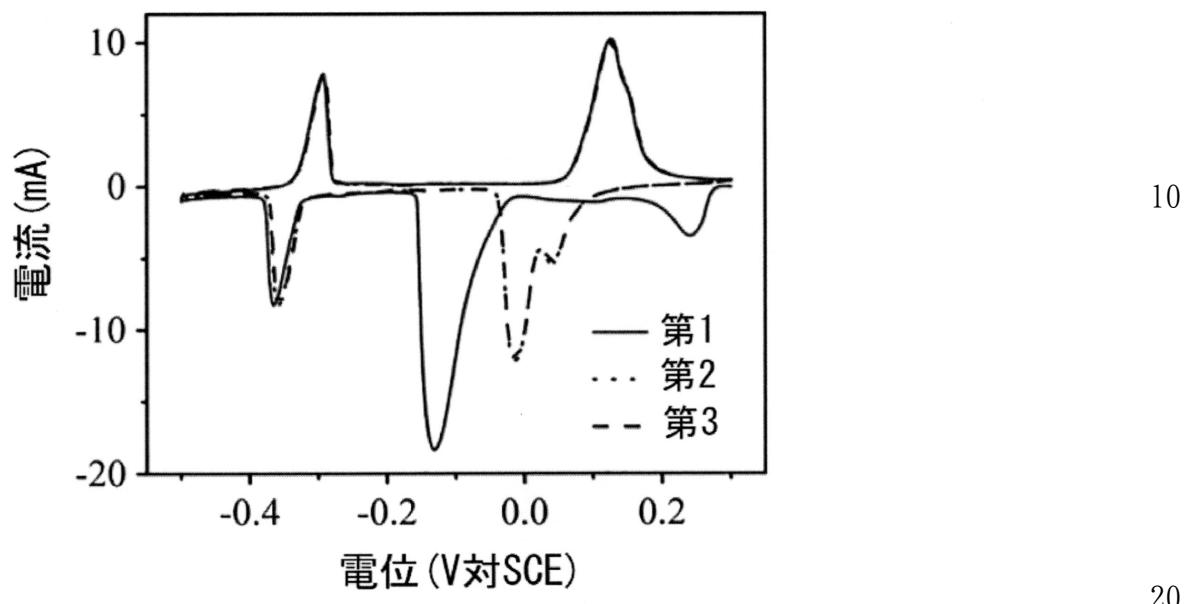


Figure 13

【図14】

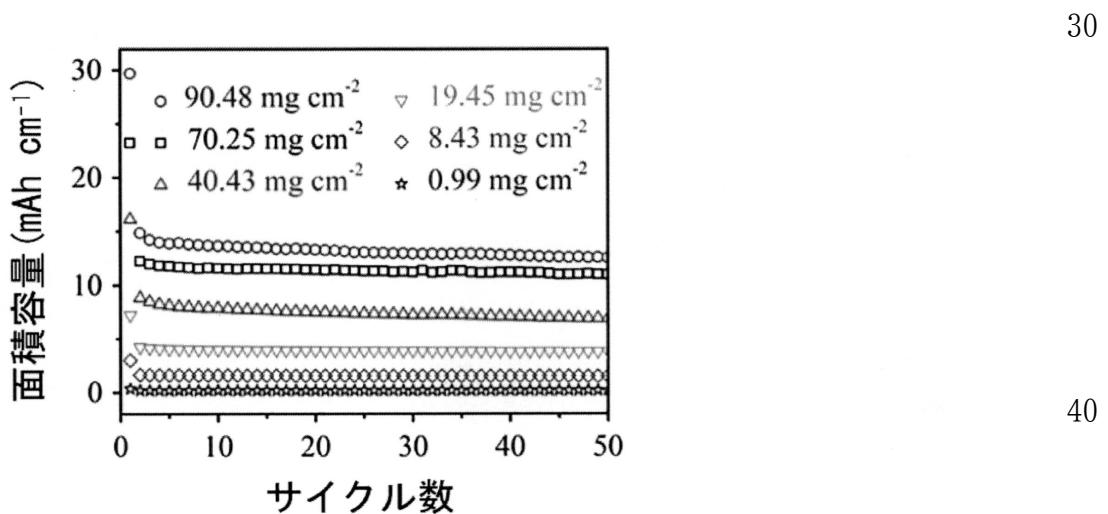


Figure 14

【図15】

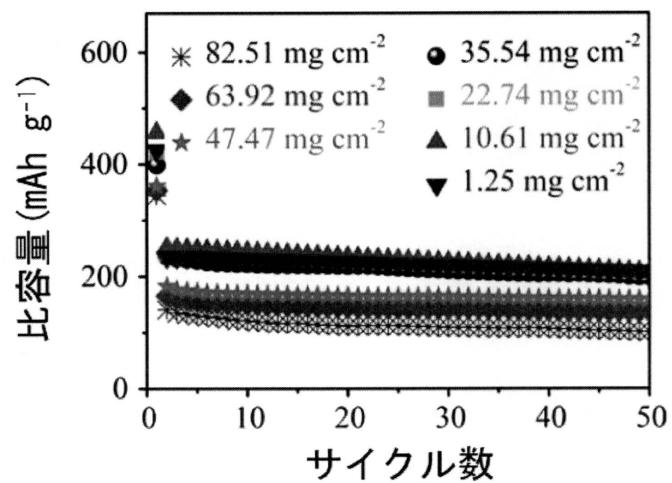


Figure 15

【図16】

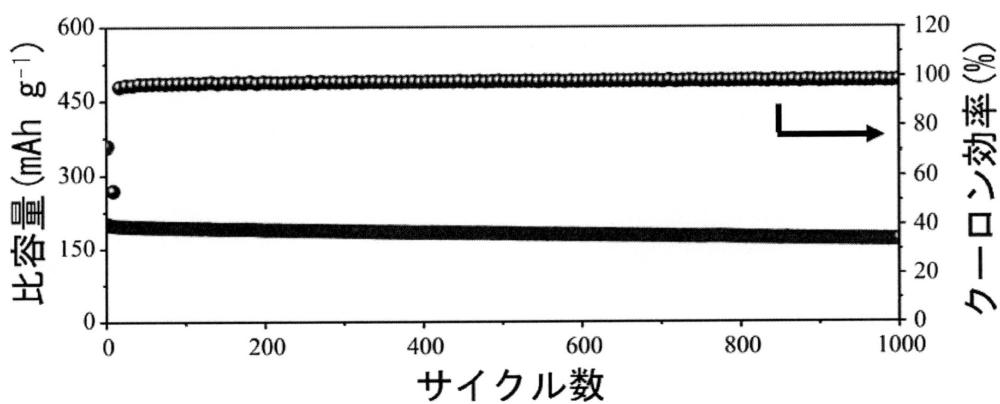


Figure 16

10

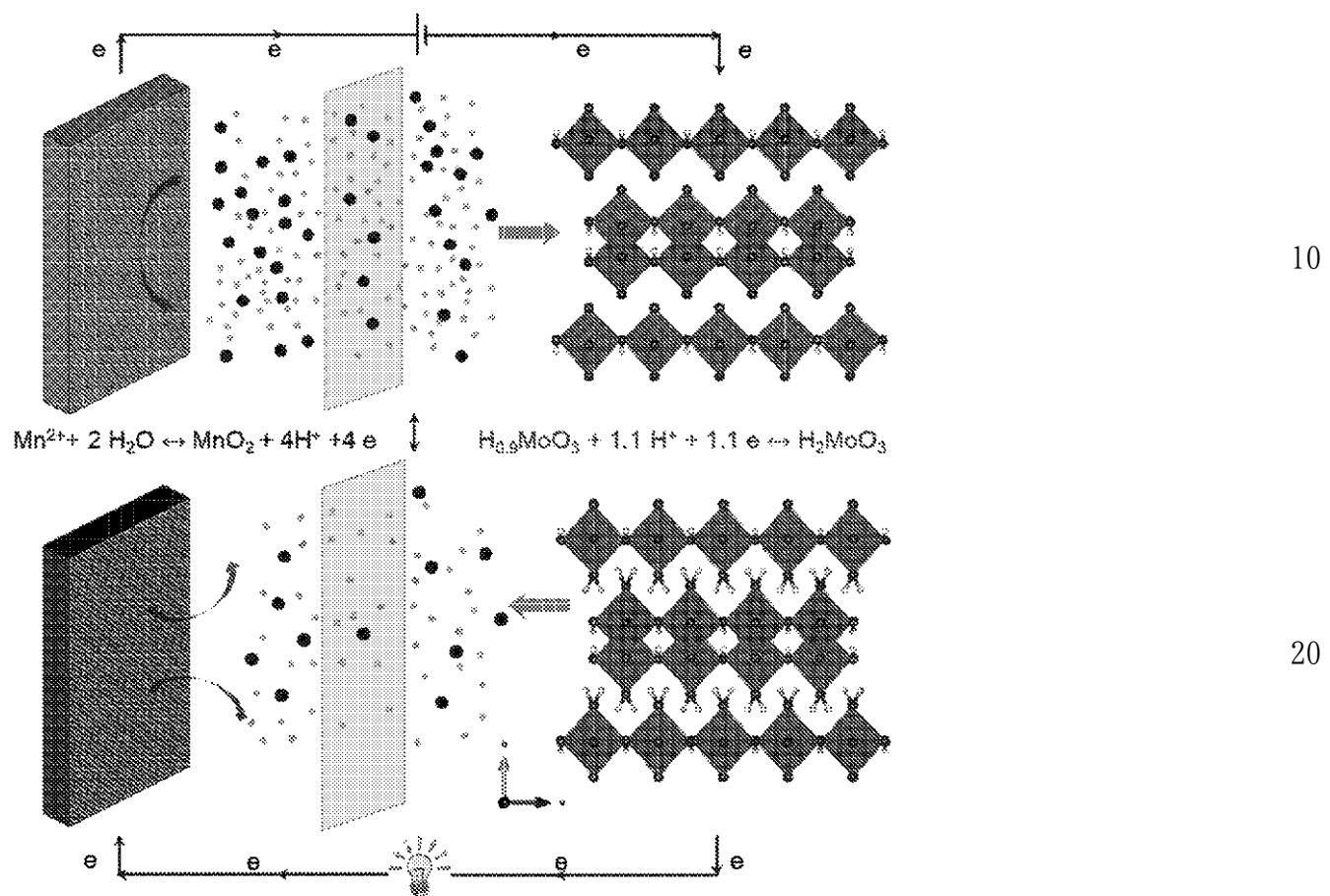
20

30

40

50

【図17】



30

40

50

[図18]

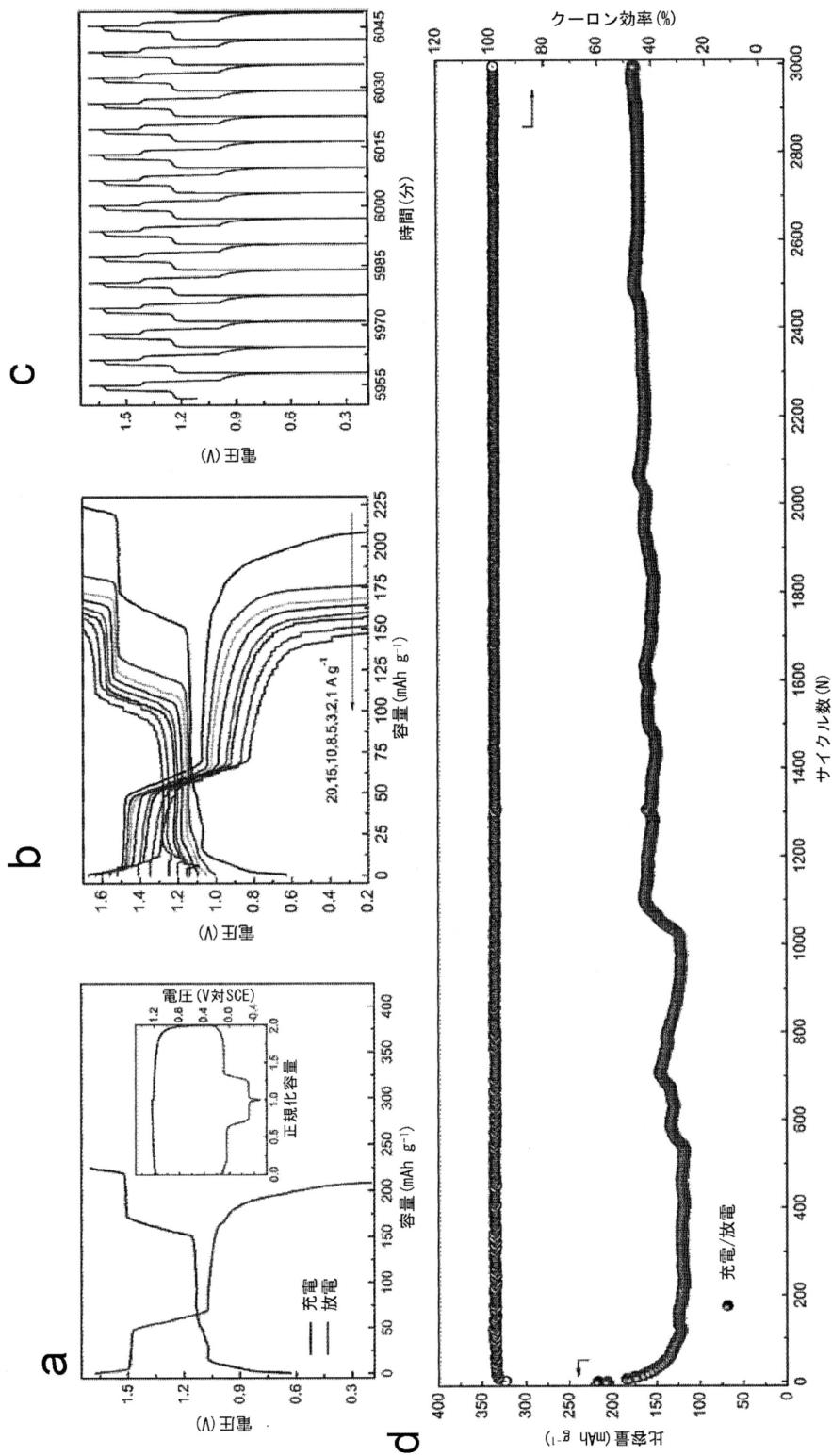


Figure 18

10

20

30

40

50

【図19】

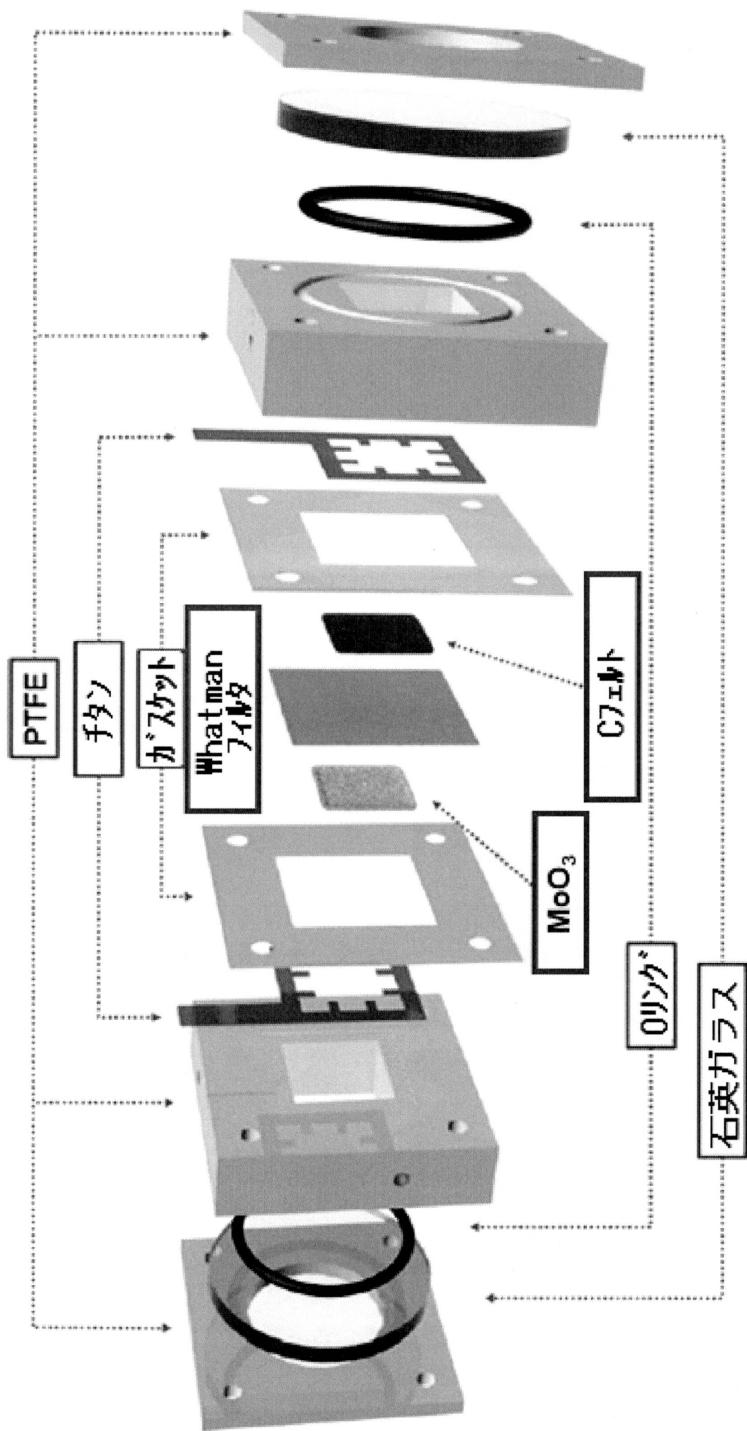


Figure 19

10

20

30

40

50

【図20a】

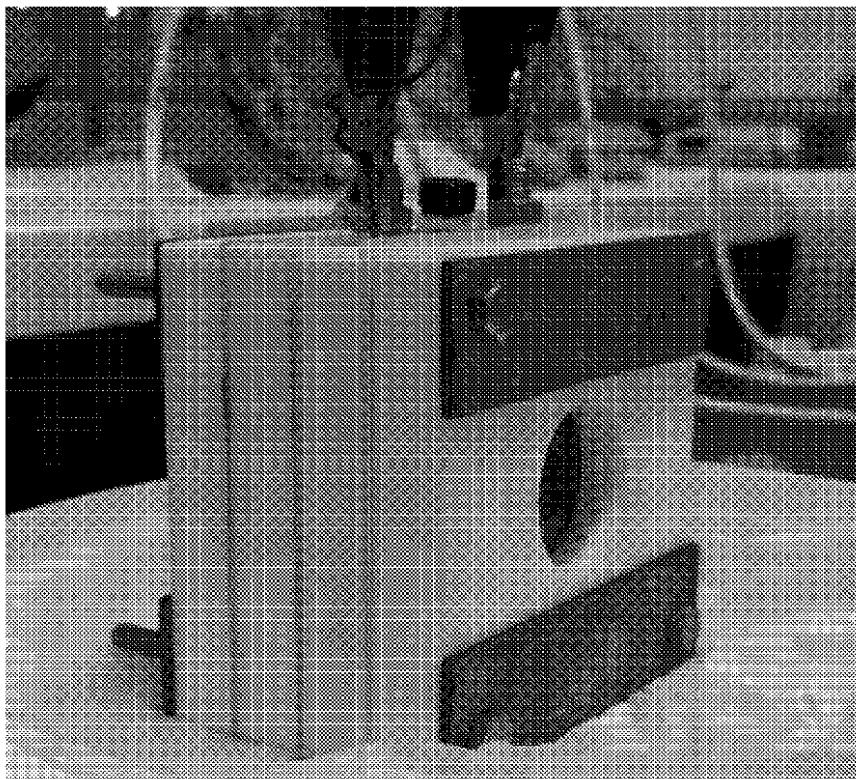


Figure 20a

10

20

30

40

50

【図20b】

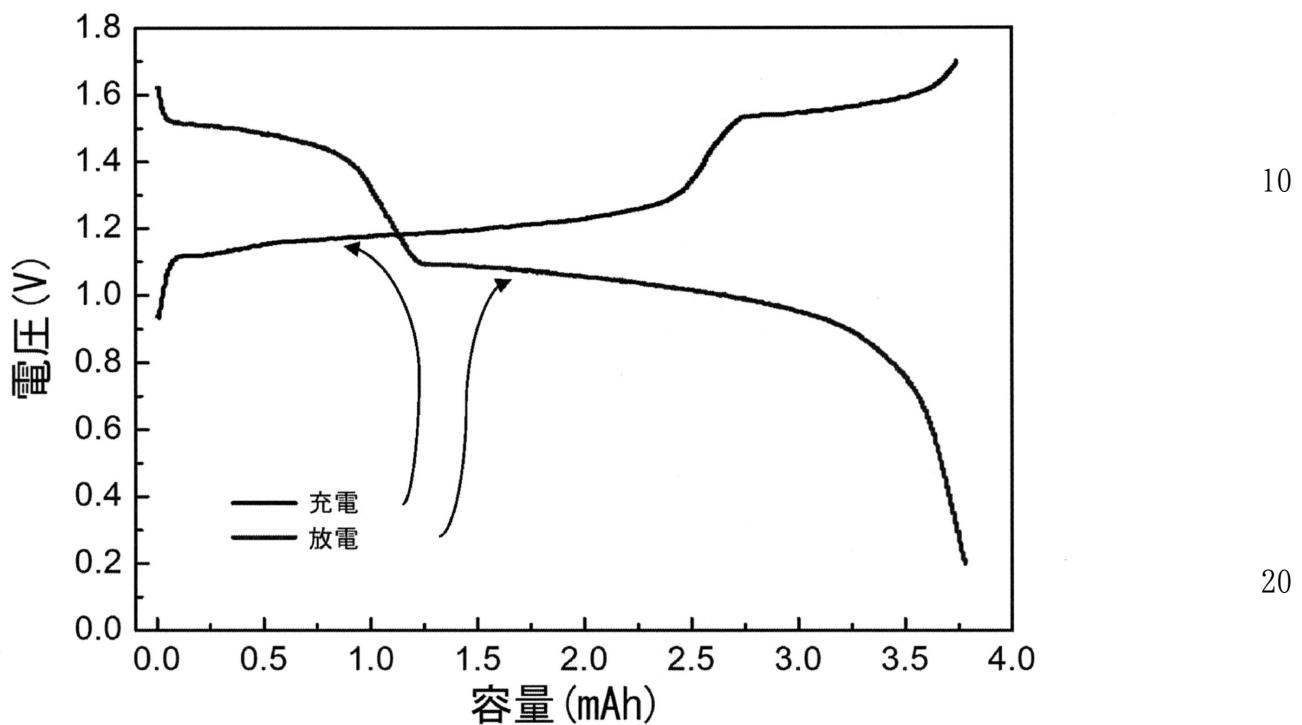


Figure 20b

【図20c】

30

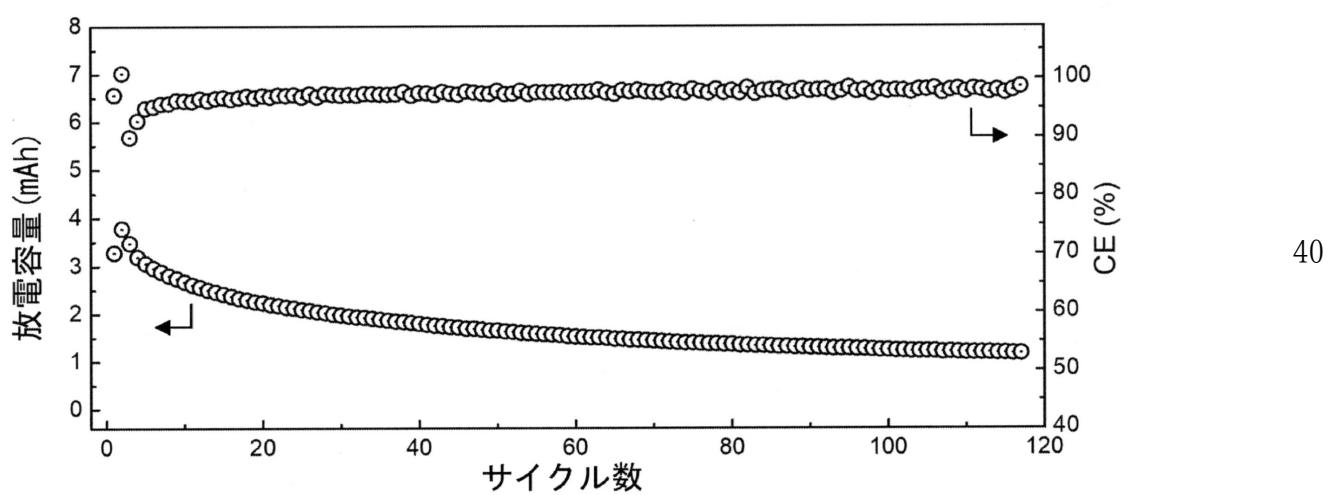


Figure 20c

50

【図20d】

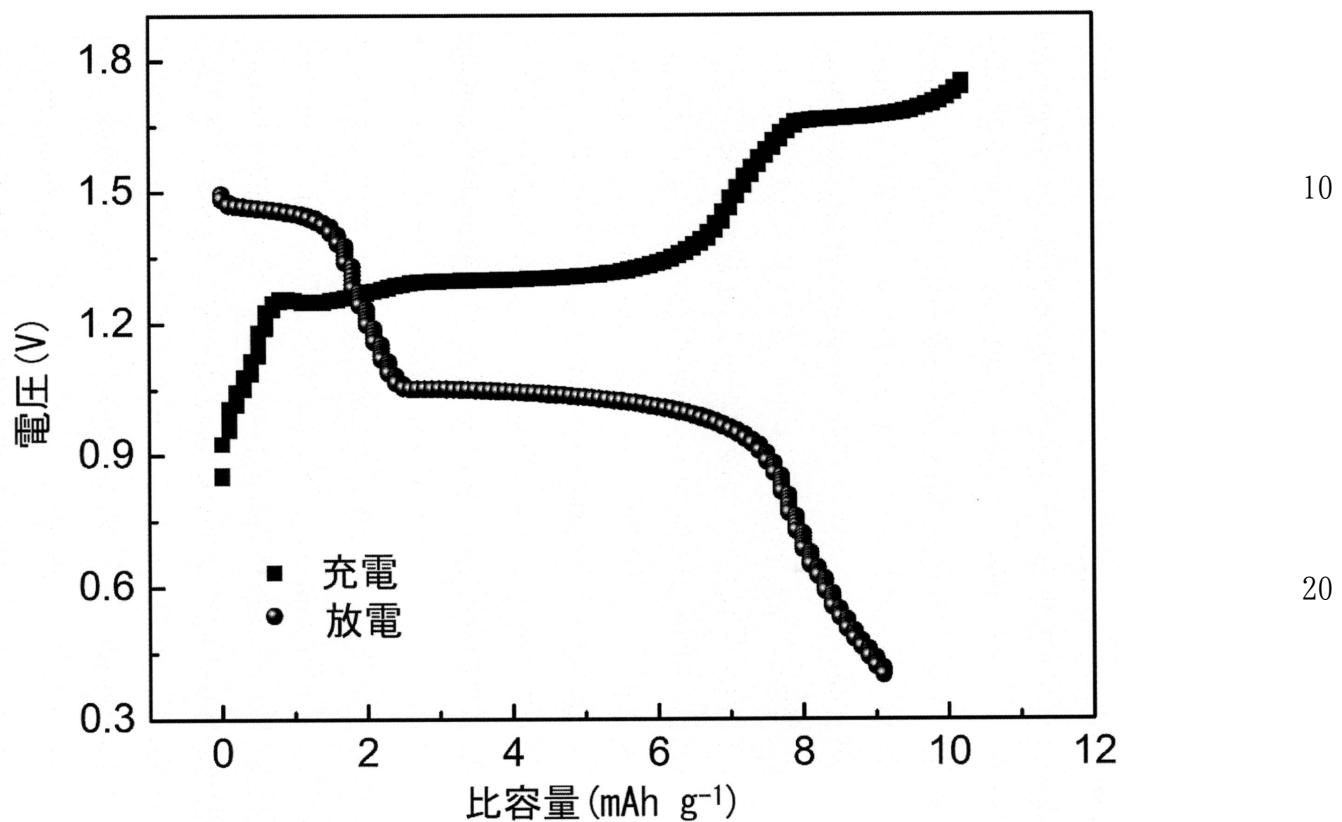


Figure 20d

30

40

50

## 【國際調查報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/AU2019/051192																								
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>H01M 8/18 (2006.01) C25B 1/04 (2006.01)</i>																										
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																										
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)																										
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																										
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  Database: \$PATEN: IPC, CPC: H01M, C25B1/04/low; keywords: H2, battery, absorb, PTA, redox, pair, MnO <sub>2</sub> , electrolyte (also similar keywords). Database: PATENW: IPC, CPC: H01M8/08/LOW, H01M8/186, H01M 8/188, H01M8/18/LOW, Y02E60/528, H01M4/383, H01M4/242, C25B1/04/LOW ; keywords: H2, absorb, PTA, redox, pair, MnO <sub>2</sub> , electrolyte, electrode; Google Patents, Espacenet, Lens, AusPat, Google Scholar: battery, redox pair, hydronium ion, absorption, water, electrolysis (with similar keywords). Applicant(s)/Inventor(s) searched in internal databases provided by IP Australia, AUSPAT and ESPACENET databases																										
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>																										
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																								
	Documents are listed in the continuation of Box C																									
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex																								
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table> <tr> <td>"A"</td> <td>document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"T"</td> <td>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</td> </tr> <tr> <td>"D"</td> <td>document cited by the applicant in the international application</td> <td>"X"</td> <td>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</td> </tr> <tr> <td>"E"</td> <td>earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td></td> <td>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</td> </tr> <tr> <td>"L"</td> <td>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)</td> <td>"Y"</td> <td>document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O"</td> <td>document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>"&amp;"</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P"</td> <td>document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>			"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	"D"	document cited by the applicant in the international application	"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	"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date		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	"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)	"Y"	document member of the same patent family	"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		
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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																							
"D"	document cited by the applicant in the international application	"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																							
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date		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																							
"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)	"Y"	document member of the same patent family																							
"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																									
Date of the actual completion of the international search 17 January 2020	Date of mailing of the international search report 17 January 2020																									
Name and mailing address of the ISA/AU  AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA Email address: pct@ipaaustralia.gov.au	Authorised officer  Konica Khan AUSTRALIAN PATENT OFFICE (ISO 9001 Quality Certified Service) Telephone No. +61262223659																									

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No. <b>PCT/AU2019/051192</b>
---

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:  
the subject matter listed in Rule 39 on which, under Article 17(2)(a)(i), an international search is not required to be carried out, including
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a)

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

**See Supplemental Box for Details**

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b> C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		International application No. <b>PCT/AU2019/051192</b>
Category*	Relevant to claim No.	
X	US 2005/0019657 A1 (SHINYAMA et al.) 27 January 2005 Figure 1, paragraph 0042, 0019, 0015-0033, examples, Abstract	1, 2, 9, 10, 21, 23
X	US 2014/0072836 A1 (MILLS) 13 March 2014 paragraphs 0002-0010, 0019, 0020, 0148-0150, 0167, 0171, 0177, 0180, 0181, 0189, 0204, 0223, 0224, 0242, 0278, 0285, 0293,	1-8, 11-22
		10
		20
		30
		40
Form PCT/ISA/210 (fifth sheet) (July 2019)		50

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>	International application No. <b>PCT/AU2019/051192</b>
<b>Supplemental Box</b>	
<p><b>Continuation of: Box III</b></p> <p>This International Application does not comply with the requirements of unity of invention because it does not relate to one invention or to a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.</p> <p>This Authority has found that there are different inventions based on the following features that separate the claims into distinct groups:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Claims 1-21 are directed to a battery . The feature of redox pair is specific to this group of claims.</li> <li>• Claim 22 is directed to water splitting method. The feature of applying voltage is specific to this group of claims.</li> <li>• Claim 23 is directed to battery. The feature of an anode comprising MoO<sub>3</sub> and a cathode capable of absorbing hydronium ion or proton is specific to this group of claims.</li> </ul> <p>PCT Rule 13.2, first sentence, states that unity of invention is only fulfilled when there is a technical relationship among the claimed inventions involving one or more of the same or corresponding special technical features. PCT Rule 13.2, second sentence, defines a special technical feature as a feature which makes a contribution over the prior art.</p> <p>When there is no special technical feature common to all the claimed inventions there is no unity of invention.</p> <p>In the above groups of claims, the identified features may have the potential to make a contribution over the prior art but are not common to all the claimed inventions and therefore cannot provide the required technical relationship. The only feature common to all of the claimed inventions and which provides a technical relationship among them is anode capable of absorbing hydronium ion or proton</p> <p>However this feature does not make a contribution over the prior art because it is disclosed in:</p> <p>US 2014/0072836 A1</p> <p>Therefore in the light of this document this common feature cannot be a special technical feature. Therefore there is no special technical feature common to all the claimed inventions and the requirements for unity of invention are consequently not satisfied <i>a posteriori</i>.</p>	
10	
20	
30	
40	
<small>Form PCT/ISA/210 (Supplemental Box) (July 2019)</small>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/AU2019/051192	
Information on patent family members			
Patent Document/s Cited in Search Report		Patent Family Member/s	
Publication Number	Publication Date	Publication Number	Publication Date
US 2005/0019657 A1	27 January 2005	US 2005019657 A1	27 Jan 2005
		AU 2002349713 A1	23 Jun 2003
		CN 1602557 A	30 Mar 2005
		JP 2003249222 A	05 Sep 2003
		WO 03050898 A1	19 Jun 2003
US 2014/0072836 A1	13 March 2014	US 2014072836 A1	13 Mar 2014
		AR 085947 A1	06 Nov 2013
		AU 2012240401 A1	26 Sep 2013
		AU 2017203998 A1	06 Jul 2017
		BR 112013025595 A2	27 Dec 2016
		CA 2830364 A1	11 Oct 2012
		CN 103460469 A	18 Dec 2013
		CN 107190275 A	22 Sep 2017
		EA 201301115 A1	31 Mar 2014
		EA 030639 B1	28 Sep 2018
		EP 2702623 A1	05 Mar 2014
		JP 2014518585 A	31 Jul 2014
		JP 5809348 B2	10 Nov 2015
		JP 2016035924 A	17 Mar 2016
		JP 6134360 B2	24 May 2017
		JP 2017112112 A	22 Jun 2017
		JP 2019071276 A	09 May 2019
		KR 20140016921 A	10 Feb 2014
		MX 2013011480 A	12 Mar 2014
		SG 193922 A1	29 Nov 2013
		SG 10201608591W A	29 Dec 2016
		TW 201314997 A	01 Apr 2013
		TW I555258 B	21 Oct 2016
		WO 2012138576 A1	11 Oct 2012
		ZA 201306844 B	26 Nov 2014

**Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001.**  
Form PCT/ISA/210 (Family Annex)(July 2019)

---

 フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
H 01 M	50/414	(2021.01)	H 01 M	50/414
H 01 M	10/04	(2006.01)	H 01 M	10/04
H 01 M	4/62	(2006.01)	H 01 M	4/62
H 01 M	4/02	(2006.01)	H 01 M	4/02
H 01 M	4/04	(2006.01)	H 01 M	4/04
H 01 G	11/30	(2013.01)	H 01 G	11/30
H 01 G	11/86	(2013.01)	H 01 G	11/86

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, T J, TM), EP(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, R 0, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, G T, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(特許序注：以下のものは登録商標)

1. T E F L O N

(72)発明者 チュアン・ジャオ

オーストラリア・ニュー・サウス・ウェールズ・2052・シドニー・ユーエヌエスタブリュー・ザ・ユニバーシティ・オブ・ニュー・サウス・ウェールズ・ゲート・14・ルパート・マイヤーズ・ビルディング・ニューサウス・イノヴェイションズ・ピーティーワイ・リミテッド内

(72)発明者 ハオチェン・グオ

オーストラリア・ニュー・サウス・ウェールズ・2052・シドニー・ユーエヌエスタブリュー・ザ・ユニバーシティ・オブ・ニュー・サウス・ウェールズ・ゲート・14・ルパート・マイヤーズ・ビルディング・ニューサウス・イノヴェイションズ・ピーティーワイ・リミテッド内

(72)発明者 ヤチョ・ゼン

オーストラリア・ニュー・サウス・ウェールズ・2052・シドニー・ユーエヌエスタブリュー・ザ・ユニバーシティ・オブ・ニュー・サウス・ウェールズ・ゲート・14・ルパート・マイヤーズ・ビルディング・ニューサウス・イノヴェイションズ・ピーティーワイ・リミテッド内

(72)発明者 ウエンハオ・レン

オーストラリア・ニュー・サウス・ウェールズ・2052・シドニー・ユーエヌエスタブリュー・ザ・ユニバーシティ・オブ・ニュー・サウス・ウェールズ・ゲート・14・ルパート・マイヤーズ・ビルディング・ニューサウス・イノヴェイションズ・ピーティーワイ・リミテッド内

(72)発明者 ジエン・ス

オーストラリア・ニュー・サウス・ウェールズ・2052・シドニー・ユーエヌエスタブリュー・ザ・ユニバーシティ・オブ・ニュー・サウス・ウェールズ・ゲート・14・ルパート・マイヤーズ・ビルディング・ニューサウス・イノヴェイションズ・ピーティーワイ・リミテッド内

(72)発明者 シュアンチェン・ペン

オーストラリア・ニュー・サウス・ウェールズ・2052・シドニー・ユーエヌエスタブリュー・ザ・ユニバーシティ・オブ・ニュー・サウス・ウェールズ・ゲート・14・ルパート・マイヤーズ・ビルディング・ニューサウス・イノヴェイションズ・ピーティーワイ・リミテッド内

F ターム(参考) 5E078 AA11 BA27 BA30

5H017 AS01 CC01 CC25 EE06

5H021 CC02 EE02 EE28

5H028 AA05 CC08

5H029 AJ05 AJ14 AK02 AK15 AL02 CJ22 DJ07 EJ04  
5H050 AA07 AA19 BA08 CA02 CA05 CA19 CB02 DA04 DA11 DA19  
EA08 EA23 EA24 GA22