



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：炭素電極材及びレドックス電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、レドックス電池の負極に用いられる炭素電極材に関し、さらに詳しくは上記レドックス電池全体のエネルギー効率に優れた炭素電極材に関する。

### 背景技術

[0002] レドックス電池は、レドックスイオンの水溶液中での酸化還元を利用した電池であり、液相のみでのマイルドな反応であるため、非常に安全性の高い大容量蓄電池である。

[0003] レドックス電池の主な構成は、図1に示すように電解液（正極電解液、負極電解液）を貯える外部タンク6、7と、電解槽ECとからなる。電解槽ECでは、相対する集電板1、1の間にイオン交換膜3が配置されている。レドックス電池では、ポンプ8、9にて活物質を含む電解液を外部タンク6、7から電解槽ECに送りながら、電解槽ECに組み込まれた電極5上で電気化学的なエネルギー変換、すなわち充放電が行われる。電極5の材料には、耐薬品性があり、導電性を有し、かつ通液性のある炭素材料が用いられている。

[0004] レドックス電池に用いられる電解液として、代表的には、酸化還元により価数が増加する金属イオンを含有する水溶液が用いられる。電解液は、正極に鉄の塩酸水溶液、負極にクロムの塩酸水溶液を用いたタイプから、起電力の高いバナジウムの硫酸水溶液を両極に用いるタイプに替わり、高エネルギー密度化されてきた。

[0005] 正極電解液にオキシ硫酸バナジウム、負極電解液に硫酸バナジウムの各々硫酸酸性水溶液を用いたレドックス電池の場合、放電時には、 $V^{2+}$ を含む電解液が負極側の通液路に供給され、正極側の通液路には $V^{5+}$ （実際には酸素を含むイオン）を含む電解液が供給される。負極側の通液路では、三次元電極内

で $V^{2+}$ が電子を放出し $V^{3+}$ に酸化される。放出された電子は外部回路を通過して正極側の三次元電極内で $V^{5+}$ を $V^{4+}$ （実際には酸素を含むイオン）に還元する。この酸化還元反応に伴って負極電解液中の $SO_4^{2-}$ が不足し、正極電解液では $SO_4^{2-}$ が過剰になるため、イオン交換膜を通過して $SO_4^{2-}$ が正極側から負極側に移動し電荷バランスが保たれる。あるいは、 $H^+$ がイオン交換膜を通過して負極側から正極側へ移動することによっても電荷バランスを保つことができる。充電時には放電と逆の反応が進行する。

[0006] レドックス電池用電極材には、特に以下に示す性能が要求される。

[0007] 1) 目的とする反応以外の副反応を起こさないこと（反応選択性が高いこと）、具体的には電流効率（ $\eta_I$ ）が高いこと。

2) 電極反応活性が高いこと、具体的にはセル抵抗（ $R$ ）が小さいこと。すなわち電圧効率（ $\eta_V$ ）が高いこと。

3) 上記1)、2)に関連する電池エネルギー効率（ $\eta_E$ ）が高いこと。

$$\eta_E = \eta_I \times \eta_V$$

4) 繰返し使用に対する劣化が小さいこと（高寿命）、具体的には電池エネルギー効率（ $\eta_E$ ）の低下量が小さいこと。

[0008] レドックス電池に用いられる電解液の開発が盛んに進められており、バナジウム系電解液よりも更に高い起電力を有し、安定して安価に供給可能な電解液として、例えば特許文献1のように正極にマンガン、負極にクロム、バナジウム、チタンを用いるもの（例えばマンガン-チタン系電解液）が提案されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0009] 特許文献1：日本国特許公開公報「特開2012-204135号」

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0010] レドックス電池の普及を進めるためには、更なる低抵抗化及び安価な電極

材が求められている。

[0011] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、初期充放電時のセル抵抗を低下させて電池エネルギー効率を向上可能なレドックス電池の負極に使用される炭素電極材を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記課題を解決するため、検討を行った。その結果、粒径が小さく低結晶性の炭素粒子（但し、黒鉛を除く）、および炭素質繊維（A）に対して高結晶性の炭素質材料（C）を用い、所定の条件で製造すれば、低抵抗の電極材が得られることを見出し、本発明を完成した。

[0013] 本発明の構成は以下のとおりである。

[0014] 1. レドックス電池の負極に用いられる炭素電極材であって、

前記炭素電極材は、炭素質繊維（A）と、黒鉛粒子以外の炭素粒子（B）と、これらを結着する炭素質材料（C）と、からなり、

下記の要件を満足することを特徴とするレドックス電池用炭素電極材。

- (1) 黒鉛粒子以外の炭素粒子（B）の粒径は $1\ \mu\text{m}$ 以下、
- (2) 黒鉛粒子以外の炭素粒子（B）における、X線回折で求めたc軸方向の結晶子の大きさを $L_c(B)$ としたとき、 $L_c(B)$ は $10\ \text{nm}$ 以下、
- (3) 炭素質繊維（A）および炭素質材料（C）における、X線回折で求めたc軸方向の結晶子の大きさをそれぞれ $L_c(A)$ 、 $L_c(C)$ としたとき、 $L_c(C)/L_c(A)$ は $1.0\sim 5.0$ 、
- (4) 窒素ガス吸着法から求められるメソ孔比表面積が $30\ \text{m}^2/\text{g}$ 未満、
- (5) 炭素電極材表面の結合酸素原子数が炭素電極材表面の全炭素原子数の $1\%$ 以上。

2. 前記炭素粒子（B）に対する前記炭素質材料（C）の質量比が $0.2\sim 10$ である

上記1に記載の炭素電極材。

3. 窒素吸着量から求められるBET比表面積が $50\ \text{m}^2/\text{g}$ 未満である上記1または2に記載の炭素電極材。

4. 水滴を垂らした時の通水速度が0.5 mm/sec以上である上記1～3のいずれかに記載の炭素電極材。

5. 上記1～4のいずれかに記載の炭素電極材を負極に備えたレドックスフロー電池。

6. 上記1～4のいずれかに記載の炭素電極材を製造する方法であって、前記炭素質繊維（A）に前記黒鉛粒子以外の炭素粒子（B）および炭化前の炭素質材料（C）を添着する工程と、

添着後の製造物を、不活性ガス雰囲気下、500℃以上、2000℃未満の温度で加熱する炭素化工程と、

乾式下、500～900℃の温度で酸化処理する一次酸化工程と、

不活性ガス雰囲気下、1300～2300℃の温度で加熱する黒鉛化工程と、

乾式下、500～900℃の温度で酸化処理する二次酸化工程と、

を、この順序で含むことを特徴とする炭素電極材の製造方法。

## 発明の効果

[0015] 本発明によれば、初期充放電時のセル抵抗を低下させて電池エネルギー効率に優れた、レドックス電池の負極に使用される炭素電極材が得られる。本発明の炭素電極材は、フロータイプおよびノンフロータイプのレドックス電池、またはリチウム、キャパシタ、燃料電池のシステムと複合化されたレドックス電池に好適に用いられる。

## 図面の簡単な説明

[0016] [図1]図1はレドックス電池の概略図である。

[図2]図2は本発明に好適に用いられる三次元電極を有する液流通型電解槽の分解斜視図である。

[図3]図3は、後記する実施例1において、表3AのNo. 5（本発明の要件を満たす例）のSEM写真（倍率100倍）である。

[図4]図4は、後記する実施例1において、表3AのNo. 10（本発明の要件を満たさない比較例）のSEM写真（倍率100倍）である。

## 発明を実施するための形態

[0017] 本発明者らは、初期充放電時のセル抵抗が低減された炭素電極材を提供するに当たり、黒鉛粒子以外の炭素粒子を用いて検討を行なった。その結果、粒径が小さく、且つ、低結晶性の炭素粒子を用いれば、反応表面積が大きくなり、酸素官能基が付与され易くなって反応活性が上昇し、低抵抗が得られることが判明した。

[0018] 具体的には本発明では、黒鉛粒子以外の炭素粒子として、下記（１）および（２）の要件を満足する炭素粒子を採用することにした。

（１）黒鉛粒子以外の炭素粒子（Ｂ）の粒径は $1\ \mu\text{m}$ 以下、

（２）黒鉛粒子以外の炭素粒子（Ｂ）における、X線回折で求めた $c$ 軸方向の結晶子の大きさを $L_c(B)$ としたとき、 $L_c(B)$ は $10\ \text{nm}$ 以下。

上記（１）のように粒径の小さい炭素粒子を用いると反応表面積が大きくなり、低抵抗化が可能である。更に上記（２）のように低結晶性の炭素粒子は酸素官能基が導入され易く反応活性が向上するため、更なる低抵抗化が可能である。

[0019] 更に本発明では炭素質材料（Ｃ）として、炭素質繊維（Ａ）と黒鉛粒子以外の炭素粒子（Ｂ）の両方を結着する結着性の炭素質材料であって、下記（３）の要件を満足する、炭素質繊維（Ａ）に対して高結晶性の炭素質材料を用いることにした。

（３）炭素質繊維（Ａ）および炭素質材料（Ｃ）における、X線回折で求めた $c$ 軸方向の結晶子の大きさをそれぞれ $L_c(A)$ 、 $L_c(C)$ としたとき、 $L_c(C)/L_c(A)$ は $1.0\sim 5$ 。

ここで「炭素質繊維（Ａ）と黒鉛粒子以外の炭素粒子（Ｂ）の両方を結着する」（換言すれば、本発明に用いられる炭素質材料は炭素質繊維と黒鉛粒子以外の炭素粒子の結着剤として作用する）とは、当該炭素質材料によって炭素質繊維および黒鉛粒子以外の炭素粒子の表面および内部（炭素質繊維間、黒鉛粒子以

外の炭素粒子同士を含む)が強く結着されて、電極材全体としてみた場合に当該炭素質材料により炭素質繊維が被覆されつつ、黒鉛粒子以外の炭素粒子の表面が露出しているように構成されていることを意味する。

但し、結着後の炭素質材料は被膜状態にならないことが好ましい。ここで「被膜状態にならない」とは、炭素質繊維(A)の繊維間において炭素質材料(C)が全蹠足(ボクソク)や蹠足のような水かき状態を形成しないことを意味する。被膜状態を形成した場合、電解液の通液性が悪化し、上記炭素粒子の反応表面積を有効利用できないためである。

[0020] 参考のため、図3に、炭素質繊維(A)と黒鉛粒子以外の炭素粒子(B)の両方が結着された状態を示すSEM写真を示す。この図3は、後記する実施例1において、表3AのNo. 5(本発明の要件を満たす例)のSEM写真(倍率100倍)である。図3より、炭素質材料(C)によって炭素質繊維(A)および黒鉛粒子以外の炭素粒子(B)の表面および内部が強く結着されて、当該炭素質材料(C)により炭素質繊維(A)が被覆されつつ、黒鉛粒子以外の炭素粒子(B)の表面が露出していることが分る。

一方、図4は、炭素質繊維(A)と黒鉛粒子以外の炭素粒子(B)の両方が結着されていない状態を示すSEM写真である。この図4は、後記する実施例1において、表3AのNo. 10(本発明の要件を満たさない比較例)のSEM写真(倍率100倍)である。

[0021] なお、炭素質材料は黒鉛粒子以外の炭素粒子を介して炭素質繊維間などを強く結着するため、炭素粒子と炭素質繊維の効率的な導電パスを形成する。炭素質繊維と黒鉛粒子以外の炭素粒子と炭素質材料の合計量に対する炭素質材料の含有比率を多くすることが導電パスの形成には必要であり、そのため本発明では上記含有率を、好ましくは14.5%以上とする。これに対し、前述した特許文献1の実施例では炭素質材料の含有率がせいぜい14.4%であって本発明より少なく、この点で、両者は相違する。そもそも特許文献1では、炭素質繊維と炭素微粒子とが元々接触していた部分のみを固定(接着)できれば良いという発想のもと、使用する炭素質材料は部分的な接着剤

としての作用が発揮されれば良いとの認識しかないからである。さらに、特許文献1では結着する炭素質材料の結晶性について具体的に明記されていないが、優れた導電パスを形成するには本発明のように炭素質繊維に対して結晶性が高い炭素質材料を用いると電子伝導性が高まるため、より効率的な電子移動が可能となる。

- [0022] 更に本発明の炭素電極材は下記(4)および(5)の要件を満足する。
- (4) 窒素ガス吸着法から求められるメソ孔比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 未満。
- (5) 炭素電極材表面の結合酸素原子数が炭素電極材表面の全炭素原子数の1%以上。
- [0023] 上記(4)で規定するメソ孔比表面積は、後に詳述するとおり、直径 $2\sim 50\text{ nm}$ のメソポア領域を測定対象とするものであり、全細孔を測定対象とするBET比表面積に比べて、電極材の性能をより有効に示す指標として汎用されている。
- [0024] また、上記(5)により、炭素のエッジ面や欠陥構造部に酸素原子を導入することができる。その結果、電極材の表面では、導入された酸素原子がカルボニル基、キノン基、ラクトン基、フリーラジカル的な酸化物などの反応基として生成されるため、これらの反応基が電極反応に大きく寄与し、十分な低抵抗を得ることが出来る。
- [0025] 本発明の電極材は上記のように構成されているため、反応活性が高められて低抵抗かつ安価な電極が得られる。
- [0026] 以下、図2を参照しながら、本発明を構成要件ごとに詳細に説明する。
- [0027] 図2は、本発明に好適に用いられる液流通型電解槽の分解斜視図である。図2の電解槽は、相対する二枚の集電板1, 1間にイオン交換膜3が配設され、イオン交換膜3両側にスペーサー2によって集電板1, 1の内面に沿った電解液の通液路4a, 4bが形成されている。通液路4a, 4bの少なくとも一方に電極材5が配設されている。集電板1には電解液の液流入口10と液流出口11とが設けられている。図2のように電極を電極材5と集電板1とで構成し、電解液が電極材5中を通過する構造(電極構造の三次元化)

とすると、集電板 1 によって電子の輸送を確保しながら電極材 5 の細孔表面全てを電気化学反応場として充放電効率を向上することができる。その結果、電解槽の充放電効率が向上する。

[0028] 前述したとおり本発明の電極材 5 は、炭素質繊維 (A) を基材とし、黒鉛粒子以外の炭素粒子 (A) を高結晶な炭素質材料 (C) で担持する電極材であり、上記 (1) ~ (5) の要件を満足する。各要件の詳細は以下のとおりである。

[0029] [炭素質繊維 (A)]

本発明に用いられる炭素質繊維は、有機繊維のプレカーサーを加熱炭素化処理 (詳細は後述する。) して得られる繊維であって、質量比で 90% 以上が炭素で構成される繊維を意味する (JIS L 0204-2)。炭素質繊維の原料となる有機繊維のプレカーサーとしては、ポリアクリロニトリル等のアクリル繊維; フェノール繊維; ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール (PBO) 等の PBO 繊維; 芳香族ポリアミド繊維; 等方性ピッチ繊維、異方性ピッチ繊維、メソフェーズピッチ等のピッチ繊維; セルロース繊維; 等を使用することができる。中でも、強度・弾性率に優れる等の観点から、有機繊維のプレカーサーとしては、アクリル繊維、フェノール繊維、セルロース繊維、等方性ピッチ繊維、異方性ピッチ繊維が好ましく、アクリル繊維がより好ましい。アクリル繊維は、アクリロニトリルを主成分として含有するものであれば特に限定されないが、アクリル繊維を形成する原料単量体中、アクリロニトリルの含有量が 95 質量% 以上であることが好ましく、98 質量% 以上であることがより好ましい。

[0030] 有機繊維の質量平均分子量は、特に限定されないが、10000 以上、100000 以

下であることが好ましく、15000 以上、80000 以下であることがより好ましく、20000 以上、50000 以下であることがさらに好ましい。質量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) や溶液粘度などの方法によって測定することができる。

- [0031] 炭素質繊維の平均繊維径は0.5～40 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。平均繊維径が0.5 $\mu\text{m}$ より小さいと通液性が悪化してしまう。一方、平均繊維径が40 $\mu\text{m}$ よりも大きいと繊維部の反応表面積が低下し、セル抵抗が高くなってしまう。通液性および反応表面積のバランスを考慮すると、より好ましくは3～20 $\mu\text{m}$ である。
- [0032] 本発明では、上記炭素質繊維の構造体を基材として用いることが好ましく、これにより、強度が向上し、取扱いや加工性が容易になる。上記構造体として、具体的には、炭素質繊維よりなるシート状物である紡績糸、フィラメント集束糸、不織布、編物、織物、特開昭63-200467号公報などに記載の特殊編織物または炭素繊維からなる紙などを挙げることができる。これらのうち、炭素質繊維よりなる不織布、編物、織物、特殊織編物、及び炭素繊維からなる紙が、取扱いや加工性、製造性等の点からより好ましい。
- [0033] ここで不織布、編物、織物などを用いる場合、平均繊維長は30～100mmが好ましい。また炭素繊維からなる紙を用いる場合、平均繊維長は5～30mmが好ましい。上記の範囲内とすることで、均一な繊維構造体が得られる。
- [0034] 前述したように上記炭素質繊維は、有機繊維のプレカーサーを加熱炭素化処理して得られるが、上記「加熱炭素化処理」は、少なくとも、耐炎化工程、および炭素化（焼成）工程を含むことが好ましい。但し、これらのうち炭素化工程は、必ずしも上記のように耐炎化工程の後に行う必要はなく、後記する実施例に記載のように耐炎化された繊維に黒鉛粒子および炭素質材料を添着した後に炭素化工程を行っても良く、この場合は耐炎化工程後の炭素化工程を省略することができる。
- [0035] このうち上記耐炎化工程は、空気雰囲気下、有機繊維のプレカーサーを好ましくは180 $^{\circ}\text{C}$ 以上350 $^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で加熱し、耐炎化有機繊維を得る工程を意味する。加熱処理温度は、190 $^{\circ}\text{C}$ 以上であることがより好ましく、200 $^{\circ}\text{C}$ 以上であることがさらに好ましい。また、330 $^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、300 $^{\circ}\text{C}$ 以下であることがさらに好ましい。上記温度範囲で

加熱することにより、有機繊維が熱分解することなく炭素質繊維の形態を保持したまま有機繊維中の窒素、水素の含有率を低減し、炭素化率を向上することができる。耐炎化工程の際、有機繊維が熱収縮し分子配向が崩壊して、炭素質繊維の導電性が低下する場合があることから、有機繊維を緊張下ないし延伸下で耐炎化処理することが好ましく、緊張下で耐炎化処理することがより好ましい。

[0036] 上記炭素化工程は、不活性雰囲気下（好ましくは窒素雰囲気下）、上記のようにして得られた耐炎化有機繊維を好ましくは1000℃以上2000℃以下の温度で加熱し、炭素質繊維を得る工程を意味する。加熱温度は、1100℃以上であることがより好ましく、1200℃以上であることがさらに好ましい。また、より好ましくは1900℃以下である。上記温度範囲で炭素化工程を行うことにより、有機繊維の炭素化が進行し、擬黒鉛結晶構造を有する炭素質繊維を得ることができる。

[0037] 有機繊維は、それぞれ異なる結晶性を有するため、炭素化工程における加熱温度は、原料とする有機繊維の種類に応じて選択することができる。例えば、有機繊維としてアクリル樹脂（好ましくはポリアクリロニトリル）を使用する場合、加熱温度は800℃以上2000℃以下であることが好ましく、1000℃以上1800℃以下であることがさらに好ましい。

[0038] 前述した耐炎化工程および炭素化工程は、連続的に行うことが好ましく、耐炎化温度から炭素化温度へ昇温するときの昇温速度は、20℃/分以下であることが好ましく、より好ましくは15℃/分以下である。昇温速度を上記範囲とすることにより、有機繊維の形状を保持し、かつ機械的性質に優れた炭素質繊維を得ることができる。なお上記昇温速度の下限は、機械的性質などを考慮すると、5℃/分以上であることが好ましい。

[0039] なお、後記する炭素質材料（C）の欄で詳述するが、本発明の電極材は、上記（3）に規定するように、炭素質繊維（A）および炭素質材料（C）における、X線回折で求めたc軸方向の結晶子の大きさを、それぞれ、 $L_c(A)$  および  $L_c(C)$  としたとき、 $L_c$

(C) /  $L_c(A)$  は 1.0 ~ 5 を満足する。よって本発明では上記 (3) を満足する限り、炭素質繊維 (A) における  $L_c(A)$  は特に限定されないが、 $L_c(A)$  は 1 ~ 6 nm であることが好ましい。これにより、適度な電子伝導性、硫酸溶媒などに対する耐酸化性、酸素官能基が付与し易いなどの作用が有効に発揮される。 $L_c(A)$  および  $L_c(C)$  の測定方法は後記する実施例の欄で詳述する。

[0040] [黒鉛粒子以外の炭素粒子 (B)]

本発明において「黒鉛粒子以外の炭素粒子」は、反応表面積を高めて低抵抗を実現するために有用である。本発明では、低抵抗化のため、上記 (1) および (2) を満足するものを用いた。

[0041] まず本発明に用いられる「黒鉛粒子以外の炭素粒子」の粒径は上記 (1) に規定するように  $1 \mu\text{m}$  以下であり、 $0.5 \mu\text{m}$  以下が好ましい。粒径が  $1 \mu\text{m}$  を超えると、反応表面積が小さくなって抵抗が増加する。ここで「粒径」とは、動的光散乱法などで得られた粒径分布におけるメジアン 50% 径での平均粒径 ( $D_{50}$ ) を意味する。黒鉛粒子以外の炭素粒子は市販品を用いてもよく、その場合、カタログ記載の粒径を採用できる。好ましい下限は、 $0.005 \mu\text{m}$  以上である。

[0042] 本発明に用いられる「黒鉛粒子以外の炭素粒子」の窒素吸着量から求められる BET 比表面積は、 $20 \text{m}^2/\text{g}$  以上が好ましく、 $30 \text{m}^2/\text{g}$  以上がより好ましく、 $40 \text{m}^2/\text{g}$  以上が更に好ましい。BET 比表面積が  $20 \text{m}^2/\text{g}$  未満になると、炭素粒子のエッジ露出が減少し、電解液との接触面積も減少するため、所望とする低抵抗が得られなくなる。なお、その上限は上記観点からは特に限定されないが、表面積が大きく嵩高い粒子では分散溶液の粘性が上昇しやすく、シートなどへの加工性が悪化することを考慮すると、おおむね、 $2000 \text{m}^2/\text{g}$  以下であることが好ましい。ここで上記「窒素吸着量から求められる BET 比表面積」とは、窒素分子を固体粒子に吸着させ、吸着した気体分子の量から算出された比表面積を意味する。

[0043] 更に本発明に用いられる「黒鉛粒子以外の炭素粒子」における  $L_c(B)$

は上記（２）に規定するように１０nm以下である。Lc（B）が１０nmを超える高結晶性の炭素粒子を用いると酸素官能基の導入が困難なため、水系電解液に対する炭素粒子近傍の親和性が低下し、反応活性が低下して抵抗が増加する。好ましくは６nm以下である。なお、その下限は上記観点からは特に限定されないが、電解液への耐酸化性を考慮すると、おおむね、０．５nm以上が好ましい。Lc（B）およびLa（B）の測定方法は後記する実施例の欄で詳述する。

[0044] 本発明に用いられる「黒鉛粒子以外の炭素粒子」としては、例えば、アセチレンブラック（アセチレンの煤）、オイルブラック（ファーネスブラック、オイルの煤）、ケッチェンブラック、ガスブラック（ガスの煤）などのカーボンブラック類のように反応性および比表面積が高く、低結晶性のものがよく用いられる。上記の他、カーボンナノチューブ（CNT, carbon nanotube）、カーボンナノファイバー、カーボンエアロゲル、メソ多孔性炭素、グラフェン、酸化グラフェン、NドーピングCNT、ホウ素ドーピングCNT、フラーレンなどが挙げられる。原料価格などの観点から、カーボンブラック類が好ましく用いられる。

[0045] 本発明に用いられる「黒鉛粒子以外の炭素粒子」の含有量は、前述した炭素質繊維（A）、黒鉛粒子以外の炭素粒子（B）、後記する炭素質材料（C）の合計量に対する質量比率で５％以上であることが好ましく、１０％以上が好ましい。これにより、黒鉛粒子以外の炭素粒子が炭素質材料で結着されるようになり、抵抗が低下するようになる。但し、黒鉛粒子以外の炭素粒子（B）の量が過剰になると、炭素質材料による結着性が不十分となり粒子の脱落が発生し、また充填密度の向上により通液性が悪化するため、所望とする低抵抗が得られなくなる。そのため、上限はおおむね９０％以下であることが好ましい。なお上記含有量の算出に用いる炭素質繊維（A）の含有量は、基材として不織布などの構造体を用いる場合は当該構造体の含有量である。

[0046] 本発明において、黒鉛粒子以外の炭素粒子（B）に対する、後記する炭素

質材料 (C) の質量比は、0.2 以上 10 以下であることが好ましく、0.3 以上 7 以下であることがより好ましい。上記の比が 0.2 未満では、黒鉛粒子以外の炭素粒子の脱落が多くなり、当該炭素粒子が炭素質材料に十分結着されなくなる。一方、上記の比が 10 を超えると、反応場である当該炭素粒子の炭素エッジ面が被覆されてしまい、所望とする低抵抗が得られなくなる。

[0047] [炭素質材料 (C)]

本発明に用いられる炭素質材料は、本来、結着し得ない炭素質繊維と、黒鉛粒子以外の炭素粒子とを強く結着させるための結着剤 (バインダー) として添加されるものである。本発明では、上記 (3) に規定するように炭素質繊維 (A) および炭素質材料 (C) における、X線回折で求めた c 軸方向の結晶子の大きさをそれぞれ  $L_c (A)$  および  $L_c (C)$  としたとき、 $L_c (C) / L_c (A)$  は 1.0 ~ 5 を満足する必要がある。

このように炭素質繊維 (A) に対して高結晶性の結着性炭素質材料を用いることにより上記炭素粒子 (B) と炭素質繊維 (A) との電子伝導抵抗が低くなって、当該炭素粒子 (B) と炭素質繊維 (A) の電子伝導パスがスムーズになる。また、炭素質材料が黒鉛粒子以外の炭素粒子を介して炭素質繊維間などを強く結着するため、効率的な導電パスを形成でき、前述した黒鉛粒子以外の炭素粒子添加による低抵抗化作用が一層有効に発揮されることが判明した。

[0048]  $L_c (C) / L_c (A)$  の比が 1.0 を下回ると、上記効果が有効に発揮されない。上記の比は 1.5 以上が好ましく、3.0 以上がより好ましい。一方、上記の比が 5 を超えると、炭素質材料部分への酸素官能基が付与され難くなる。上記の比は、4.5 以下が好ましく、4.0 以下がより好ましい。

[0049] 本発明では  $L_c (C) / L_c (A)$  の比が上記範囲を満足する限り、 $L_c (C)$  の範囲は特に限定されないが、更なる低抵抗化の観点から、 $L_c (C)$  は 10 nm 以下が好ましく、7.5 nm 以下がより好ましい。なお  $L_c (C)$

) の下限は上記観点からは特に限定されないが、電子伝導性などを考慮すると、おおむね、3 nm以上が好ましい。

[0050] 前述した炭素質繊維 (A) および黒鉛粒子以外の炭素粒子 (B)、炭素質材料 (C) の合計量に対する、炭素質材料 (C) の含有量  $[(C) / \{(A) + (B) + (C)\}]$  は、質量比率で、14.5%以上が好ましく、15%以上がより好ましく、17%以上が更に好ましい。このように炭素質材料の含有率を多くすることによって炭素質繊維および黒鉛粒子以外の炭素粒子の両方を十分結着することができ、炭素質材料添加による結着作用が有効に発揮される。なお、その上限は、電解液の通液性を考慮すると、おおむね、90%以下であることが好ましい。

[0051] また、上述した炭素質繊維 (A)、黒鉛粒子以外の炭素粒子 (B)、炭素質材料 (C) の合計量に対する、黒鉛粒子以外の炭素粒子 (B) および炭素質材料 (C) の合計含有量の質量比率  $[(B) + (C) / \{(A) + (B) + (C)\}]$  は、上記要件を満足する限り特に限定されないが、例えば50~70%である。

[0052] 本発明に用いられる炭素質材料 (C) の種類は、炭素質繊維 (A) および黒鉛粒子 (B) 以外の炭素粒子を結着し得るものであれば良く、具体的には、本発明の電極材作製時における炭化時に結着性を示すものであれば特に限定されない。このような例として、例えば、コールタールピッチ、石炭系ピッチ等のピッチ類；フェノール樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、エポキシド樹脂、フラン樹脂、ビニルエステル樹脂、メラニン-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、レソルシノール-ホルムアルデヒド樹脂、シアネートエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリロニトリル等の樹脂；フルフリルアルコール；アクリロニトリル-ブタジエンゴム等のゴムなどが挙げられる。これらは市販品を用いても良い。

[0053] これらのうち、特に易結晶性であるコールタールピッチ、石炭系ピッチ等のピッチ類は、低い焼成温度で目的とする炭素質材料 (C) が得られるため

好ましい。また、フェノール樹脂も焼成温度によって結晶性の増減が少なく、結晶性の制御がし易いため、好ましく用いられる。また、ポリアクリロニトリル樹脂も、焼成温度を上げれば目的とする炭素質材料（C）が得られるため、好ましく用いられる。特に好ましいのはピッチ類である。

本発明の好ましい態様によれば、フェノール樹脂を使用しないため、フェノール樹脂に伴う弊害（室温でのホルムアルデヒド発生およびホルムアルデヒド臭）は生じず、常温では臭気が発生しない等のメリットがある。これに対し、前述した特許文献4では接着剤としてフェノール樹脂を用いているため、上記弊害の他、作業場所におけるホルムアルデヒド濃度を管理濃度以下に制御するための設備が別途必要になる等、コスト面、作業面でのデメリットがある。

[0054] ここで、特に好ましく用いられるピッチ類について詳述する。前述したコールタールピッチや石炭系ピッチは、不融化処理の温度や時間によって、メソフェーズ相（液晶相）の含有率をコントロールすることができる。メソフェーズ相の含有量が少なければ、比較的低温で溶融、または室温で液体状態のものが得られる。一方、メソフェーズ相の含有率が高ければ、高温で溶融し、炭化収率の高いものが得られる。ピッチ類を炭素質材料（C）に適用する場合、メソフェーズ相の含有率が高い（すなわち炭化率が高い）ことが好ましく、例えば30%以上が好ましく、50%以上がより好ましい。これにより、溶融時の流動性を抑え、黒鉛粒子以外の炭素粒子の表面を過剰に被覆することなく、当該炭素粒子を介して炭素質繊維間を結着することができる。なお、その上限は、結着性の発現などを考慮すると、例えば90%以下であることが好ましい。

[0055] 上記と同様の観点から、ピッチ類の融点は、100℃以上であることが好ましく、200℃以上であることがより好ましい。これにより、上記効果が得られる他、添着加工時の臭気を抑えることができ、加工性の面でも好ましい。なお、その上限は、結着性の発現などを考慮すると、例えば350℃以下であることが好ましい。

[0056] (本発明の電極材の特性)

本発明の電極材は、窒素ガス吸着法から求められるメソ孔比表面積が  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  未満である。メソ孔比表面積が高くなると、低抵抗化を達成でき、電池性能に優れた電極材が得られるが、高くなりすぎると粒子の脱落や電極材の強度低下などの問題が発生することがある。

[0057] 本発明は、全セル抵抗の低減を図る技術であるが、この全セル抵抗は、詳細には反応抵抗と導電抵抗の和で表される（全セル抵抗＝反応抵抗＋導電抵抗）。詳細には、本発明は反応抵抗の低減によって全セル抵抗の低減を図ることを意図しており、導電抵抗の低減を目指すものではない。導電抵抗が低くなると材料の反発力が過剰に高くなって、イオン交換膜に繊維が突き刺さって短絡するリスクが高くなり、その結果、電池効率が低下し易いという問題を招く。これに対し、本発明では高比表面積化により反応抵抗を低減しているため、反発力を過剰に高めることなく全セル抵抗の低減効果が得られ、その結果、安定した電池効率が得られ易いと考えられる。

[0058] 本発明では、細孔直径  $2 \text{ nm}$  以上、 $40 \text{ nm}$  未満のメソポア領域を測定対象とし、電極材に窒素ガスを吸着させたときの吸着曲線に基づいてメソ孔比表面積を測定している。上記メソ孔比表面積の詳細な測定方法は、実施例の欄で詳述する。

[0059] 更に本発明の電極材は、窒素吸着量から求められる BET 比表面積は  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  未満が好ましく、 $40 \text{ m}^2/\text{g}$  未満がより好ましい。BET 比表面積が  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  以上になると、黒鉛粒子以外の炭素粒子（B）の結着力の低下により粒子の脱落や電極材の強度低下などの問題が発生するためである。なお上記 BET 比表面積の下限は、上記観点からは特に限定されないが、エッジ面の露出および電解液との接触面積などを考慮すると、おおむね、 $20 \text{ m}^2/\text{g}$  以上であることが好ましい。

[0060] 更に本発明の電極材は、炭素電極材表面の結合酸素原子数が炭素電極材表面の全炭素原子数の 1% 以上を満足する。以下、上記全炭素原子数に対する結合酸素原子数の比を O/C で略記する場合がある。O/C は、X 線光電子

分光法（XPS）や蛍光X線分析法などの表面分析にて測定できる。

[0061] O/Cが1%以上の電極材を用いることにより、電極反応速度を著しく高められるため、低抵抗が得られる。更にO/Cの制御により親水性も高められ、後記する電極材の通水速度（好ましくは0.5 mm/sec以上）を確保することができる。これに対し、O/Cが1%未満の酸素濃度の低い電極材を用いると、放電時の電極反応速度が小さくなり、電極反応活性を高めることはできない。その結果、抵抗が増加する。このように電極材表面に酸素原子を多く結合させた電極材の使用により電極反応活性（換言すれば電圧効率）が高められる理由の詳細は明らかでないが、表面に多く存在する酸素原子が炭素質材料（C）と電解液との親和性、電子の授受、錯イオンの炭素質材料からの脱離、錯交換反応等に有効に作用しているためと考えられる。

[0062] 本発明の電極材は親水性に優れている。親水性は、上記電極材を乾式酸化処理後、水滴を垂らした時の通水速度によって確認することができる。本発明に係る電極材の通水速度は、0.5 mm/sec以上であることが好ましい。これにより、電解液に対する十分な親和性を有すると判断できる。上記電極材の通水速度は大きい程良く、より好ましくは1 mm/sec以上、更に好ましくは5 mm/sec以上、更により好ましくは10 mm/sec以上である。

[0063] 本発明の電極材の目付量は、集電板1とイオン交換膜3に挟まれたスペーサー2の厚み（以下、「スペーサー厚み」と言う）を0.3～3 mmで使用する場合、50～500 g/m<sup>2</sup>が好ましく、100～400 g/m<sup>2</sup>がより好ましい。目付を上記範囲内に制御することで、通液性を確保しつつ、イオン交換膜3の破損を防止することができる。特に、近年では低抵抗化の観点から、イオン交換膜3の厚みは薄くなる傾向にあり、イオン交換膜3へのダメージを軽減する処置及び使用方法は極めて重要である。また上記の観点から、本発明の電極材として、片面に平坦加工が施された不織布や紙を基材として使用することもより好ましい。平坦加工方法は、公知の任意の方法を適用

でき、例えばスラリーを炭素質繊維の片面に塗布、乾燥する方法；PETなどの平滑なフィルム上で含浸、乾燥するなどの手法が挙げられる。

[0064] 本発明の電極材の厚みは、少なくともスペーサー厚みより大きいことが好ましい。例えば炭素質繊維に不織布等のように密度の低いものを用い、これに本発明の電極材に用いられる黒鉛粒子以外の炭素粒子や結着性の炭素質材料を担持した場合、スペーサー厚みの1.5～6.0倍が好ましい。しかしながら、厚みが厚すぎるとシート状物の圧縮応力によりイオン交換膜3を突き破ってしまうことがあるので、本発明の電極材の圧縮応力が $9.8 \text{ N/cm}^2$ 以下のものを使用するのが好ましい。本発明の電極材の目付量・厚みに応じて、圧縮応力などを調整するために、本発明の電極材を2層や3層など積層して用いることも可能である。或は、別の形態の電極材との組み合わせも可能である。

[0065] 本発明の電極材は、レドックス電池の負極に用いられる。一方、レドックス電池の正極に用いられる電極材の種類は、当該技術分野において通常用いられるものであれば特に限定されず、燃料電池に用いられるような炭素繊維ペーパー等を用いても良いし、本発明の電極材をそのまま正極に用いても良い。例えば短期的な使用（例えば後記する実施例のように充放電試験の合計時間が3時間の場合）では、本発明の電極材を正極に用いることができ、初期充放電時のセル抵抗を低下し得ることを確認している（後記する実施例を参照）。なお後記する実施例では、正極および負極に同一サンプルを用いたが、これに限定されず、本発明の要件を満足するものであれば異なる組成のものを用いても良い。

[0066] （本発明に係る電極材の製造方法）

次に、本発明の電極材を製造する方法について説明する。本発明の電極材は、炭素質繊維（基材）に黒鉛粒子以外の炭素粒子、および炭素質材料の前駆体（炭化前のもの）を添着した後、炭素化工程、一次酸化工程、黒鉛化工程、二次酸化工程を経て製造することができる。本発明では、所定の条件で炭素化工程および黒鉛化工程を行うと共に、黒鉛化工程の前後で2回の酸化

処理を行った点に特徴があり、特に酸化処理を2回行った点に最大の特徴がある。ここで「一次酸化工程」とは1回目の酸化処理を意味し、「二次酸化工程」とは2回目の酸化処理を意味する。

[0067] 以下、各工程について説明する。

[0068] (炭素質繊維に黒鉛粒子以外の炭素粒子、および炭素質材料の前駆体を添着する工程)

まず、炭素質繊維に黒鉛粒子以外の炭素粒子および炭素質材料の前駆体を添着させる。炭素質繊維に黒鉛粒子以外の炭素粒子及び炭素質材料の前駆体を添着させるには、公知の方法を任意に採用できる。例えば上記の炭素質材料前駆体を加熱して溶融させ、得られた溶融液中に黒鉛粒子以外の炭素粒子を分散させ、この溶融分散液に炭素質繊維を浸漬した後、室温まで冷却する手法が挙げられる。或は、後記する実施例に示すように、上記の炭素質材料前駆体と黒鉛粒子以外の炭素粒子を、ポリビニルアルコールなどのように炭化時に消失するバインダー（仮接着剤）を添加した水やアルコールなどの溶媒に分散させ、この分散液に炭素質繊維を浸漬した後、加熱して乾燥する手法を用いることができる。ここで、炭素質繊維を浸漬した上記溶融分散液や分散液のうち余分な液は、所定のクリアランスを設けたニップローラーに通すことで分散液に浸漬した際の余分な分散液を絞ったり、或は、ドクターブレード等で分散液に浸漬した際の余分な分散液の表面をかきとる等の方法で除去することができる。

[0069] その後、空気雰囲気下、例えば80～150℃で乾燥する。

[0070] (炭素化工程)

炭素化工程は、上記工程で得られた添着後の製造物を焼成するために行なわれる。これにより、黒鉛粒子以外の炭素粒子を介して炭素質繊維間が結着されるようになる。炭素化工程では、炭化時の分解ガスを十分に除去することが好ましく、例えば、不活性雰囲気下（好ましくは窒素雰囲気下）、500℃以上、2000℃未満の温度で加熱する。加熱温度は600℃以上が好ましく、800℃以上がより好ましく、1000℃以上がさらに好ましく、

1200℃以上がさらにより好ましく；1400℃以下がより好ましく、1300℃以下がさらに好ましい。

また、不活性雰囲気下における加熱時間は、例えば1～2時間であることが好ましい。この程度の短時間処理により、炭素質繊維間の結着および炭化時の分解ガスの除去が十分に進む。

[0071] なお前述したとおり、上記炭素化工程に対応する処理を、繊維の耐炭化後にも行っても良いが、繊維の耐炭化後に行われる炭素化処理は省略しても良い。すなわち、本発明の電極材を製造する方法は、下記方法1と方法2に大別される。

・方法1：繊維の耐炭化→繊維の炭素化→黒鉛粒子以外の炭素粒子および炭素質材料の添着→炭素化→一次酸化→黒鉛化→二次酸化

・方法2：繊維の耐炭化→黒鉛粒子以外の炭素粒子および炭素質材料の添着→炭素化→一次酸化→黒鉛化→二次酸化

上記方法1によれば、炭素化を2回行うため加工コストが上昇するものの、電極材として使用するシートは体積収縮比率の差による影響を受け難いため、得られるシートが変形（反り発生）し難いという利点がある。一方、上記方法2によれば、炭素化工程を1回行えば良いため加工コストを低減できるものの、各材料の炭素化時における体積収縮比率の差により得られるシートが変形し易くなる。上記方法1、2のいずれを採用するかは、これらを勘案して適宜決定すれば良い。

[0072] （一次酸化工程）

本発明では、上記炭素化工程の後、後記する黒鉛化工程の前に、乾式下で1回目の酸化処理を行うことが重要である。これにより、炭素質繊維の賦活化、および炭素質材料の除去による黒鉛粒子以外の炭素粒子の表面露出が生じる。その結果、反応性が向上して低い抵抗が得られる。

[0073] 一般に酸化処理は、乾式、湿式のいずれでも行うことができ、例えば、湿式の化学酸化、電解酸化、乾式酸化などが挙げられるが、本発明では、加工性、製造コストの観点から、乾式酸化処理を行う。好ましくは空気雰囲気下

で酸化処理を行う。加熱温度は、500℃以上、900℃以下の範囲に制御する。これにより、電極材表面に酸素官能基が導入されて、上記効果が有効に発揮される。上記加熱温度は、550℃以上がより好ましい。また、800℃以下がより好ましく、750℃以下がさらに好ましい。

また、上記の一次酸化処理は、例えば5分～1時間行うことが好ましい。一次酸化処理液が5分未満の場合、炭素電極材全体が均一に酸化処理されない虞がある。一方、一次酸化処理液が1時間を超えると、炭素電極材の強度低下を招いたり、作業効率が低下する虞がある。

[0074] ここで、上記一次酸化工程は、電極材の比表面積増大および機械的強度維持の二つの観点から、一次酸化工程前後の電極材の質量収率（すなわち、一次酸化処理前の電極材の質量に対する、一次酸化処理液後の電極材の質量の比率）を、例えば85%以上、95%以下の範囲に調整することが好ましい。上記の質量収率は、例えば、乾式空気酸化時の処理時間や加熱温度を適宜調整することによって調整することができる。

[0075] （黒鉛化工程）

黒鉛化工程は、炭素質材料の結晶性を十分に高め、電子伝導性の向上ならびに電解液中の硫酸溶液などに対する耐酸化性を向上させるために行なわれる工程である。上記一次酸化工程の後、さらに不活性雰囲気下（好ましくは窒素雰囲気下）で、1300℃以上の温度であって、上記炭素化工程における加熱温度よりも高い温度で加熱することが好ましく、1500℃以上がより好ましい。なお、その上限は、炭素質材料に高い電解液親和性を付与することを考慮すると、2000℃以下が好ましい。

[0076] （二次酸化工程）

上記黒鉛化工程の後、さらに二次酸化処理を行うことにより、電極材表面に、ヒドロキシル基、カルボニル基、キノン基、ラクトン基、フリーラジカルの酸化物などの酸素官能基が導入されるようになる。その結果、前述したO/C比 $\geq 1\%$ を達成することができる。これらの酸素官能基は電極反応に大きく寄与するため、十分に低い抵抗が得られる。また水の通水速度も高

められる。

[0077] 二次酸化処理工程は、例えば湿式の化学酸化、電解酸化、乾式酸化などの各種処理工程を適用できるが、本発明では、加工性、製造コストの観点から乾式酸化処理を行う。好ましくは空気雰囲気下で酸化処理を行う。加熱温度は、500℃以上、900℃以下の範囲に制御する。これにより、電極材表面に酸素官能基が導入されて、上記効果が有効に発揮される。上記加熱温度は、600℃以上が好ましく、650℃以上がより好ましい。また、800℃以下が好ましく、750℃以下がより好ましい。

また、上記の二次酸化処理は前述した一次酸化処理と同様、例えば5分～1時間行うことが好ましい。一次酸化処理液が5分未満の場合、炭素電極材全体が均一に酸化処理されない虞がある。一方、一次酸化処理液が1時間を超えると、炭素電極材の強度低下を招いたり、作業効率が低下する虞がある。

[0078] ここで、上述した1回目および2回目の酸化処理条件は、上記の条件を満足する限り、同じであっても良いし、異なっても良いが、1回目の酸化処理（一次酸化処理）に比べて2回目の酸化処理（二次酸化処理）における加熱温度は高い方が好ましい。一次酸化処理では、未だ結晶性向上のための黒鉛化処理を実施しておらず、酸化が速く進むと考えられるため、二次酸化処理に比べて、より低い加熱温度に制御している。

[0079] 更に二次乾式酸化処理工程では、電極材の機械的強度を維持する観点から、酸化処理前後の電極材の質量収率（すなわち、二次酸化処理前の電極材の質量に対する、二次酸化処理液後の電極材の質量の比率）を90%以上、96%以下に調整することが好ましい。上記の質量収率は、例えば、乾式空気酸化の処理時間や加熱温度を適宜調整することによって調整することができる。

## 実施例

[0080] 以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明をより詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。以下において、%は特

に断りのない限り「質量%」を意味する。

[0081] 本実施例では、以下の項目を測定した。測定方法の詳細は以下のとおりである。

[0082] (1) X線回折による、c軸方向の結晶子の大きさ(Lc)の測定

詳細には炭素質繊維のLc(A)、黒鉛粒子以外の炭素粒子のLc(B)およびLa(B)、炭素質材料のLc(C)を以下のようにして測定した。

本実施例で用いた炭素質繊維、黒鉛粒子以外の炭素粒子、炭素質材料のそれぞれ(単体)について、実施例1と同じ加熱処理を順次行い、最終処理されたサンプルを用いて測定した。基本的に炭素結晶性はそのサンプルに与えられる熱エネルギーの影響が支配的になり、サンプルに与えられる最高温の熱履歴がLcの結晶性を決定すると考えられるが、その後の酸化処理の度合いによっては、黒鉛化工程時に形成されたグラフェン積層構造を乱し、欠陥構造の発生などによる結晶性の低下が生じる可能性が考えられる。そのため、最終処理されたサンプルを用いた。

[0083] 上記のようにして採取した各単体サンプルをメノウ乳鉢で、粒径10 $\mu$ m程度になるまで粉砕した。粉砕後のサンプルに対して約5質量%のX線標準用高純度シリコン粉末を内部標準物質として混合し、試料セルに詰め、CuK $\alpha$ 線を線源として、ディフラクトメーター法によって広角X線を測定した。

[0084] 本発明の電極材に用いた炭素質繊維(A)および黒鉛粒子以外の炭素粒子(B)、並びにこれらを結着する炭素質材料(C)は、上記広角X線測定で得られたチャートからピーク分離を行うことで、それぞれのLc値を算出した。具体的には、回折角 $\theta$ の2倍( $2\theta$ )が $26.4^{\circ}$ ~ $26.6^{\circ}$ の範囲に頂点が見られるピークを黒鉛粒子以外の炭素粒子(B)、 $25.3^{\circ}$ ~ $25.7^{\circ}$ の範囲に頂点が見られるピークを炭素質材料(C)とした。それぞれのピークトップから、正弦波としてピーク形状を決定した後、 $24.0^{\circ}$ ~ $25.0^{\circ}$ 付近にみられる裾野部分から、正弦波としたピーク形状を決定し、これを炭素質繊維(A)とした。以

上の方法により分離した3つのピークより、下記方法によってそれぞれの $L_c$ を算出した。

[0085] 曲線の補正には、いわゆるローレンツ因子、偏光因子、吸収因子、原子散乱因子等に関する補正を行わず、次の簡便法を用いた。すなわち、 $\langle 002 \rangle$ 回折に相当するピークのベースラインからの実質強度をプロットし直して $\langle 002 \rangle$ 補正強度曲線を得た。このピーク高さの $1/2$ の高さに引いた角度軸に平行な線が上記補正強度曲線と交わる線分の長さ（半値幅 $\beta$ ）から、下式によって $c$ 軸方向の結晶子の大きさ $L_c$ を求めた。

$$[0086] \quad L_c = (k \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta)$$

ここで、構造係数 $k = 0.9$ 、波長 $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ 、 $\beta$ は $\langle 002 \rangle$ 回折ピークの半値幅を、 $\theta$ は $\langle 002 \rangle$ 回折角を示す。

[0087] (2) 電極材の比表面積の測定

(2-1) 細孔直径 $2 \text{ nm}$ 以上 $40 \text{ nm}$ 未満のメソ孔比表面積 ( $S_{2-40 \text{ nm}} : \text{m}^2/\text{g}$ ) の測定

試料約 $50 \text{ mg}$ を測り採り、これを $130^\circ\text{C}$ で $24$ 時間真空乾燥した。得られた乾燥後の試料について、自動比表面積測定装置（島津製作所製、GEMINI V11）を使用し、窒素ガスを用いたガス吸着法にて窒素吸着量を測定し、吸着過程の窒素吸着等温線をBJH法で解析することにより、細孔直径 $2 \text{ nm}$ 以上 $40 \text{ nm}$ 未満のメソ孔比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) を求めた。

[0088] (2-2) BET比表面積 (BET :  $\text{m}^2/\text{g}$ ) の測定

試料約 $50 \text{ mg}$ を測り採り、これを $130^\circ\text{C}$ で $24$ 時間真空乾燥した。得られた乾燥後の試料について、自動比表面積測定装置（島津製作所製、GEMINI V11）を使用し、窒素ガスを用いたガス吸着法により窒素吸着量を測定し、BET法に基づく多点法によってBET比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) を決定した。

[0089] (3) XPS表面分析によるO/Cの測定

ESCAまたはXPSと略称されているX線光電子分光法の測定には、アルバック・ファイ5801MCの装置を用いた。

まず、試料をサンプルホルダー上にMo板で固定し、予備排気室にて十分に排気した後、測定室のチャンバーに投入した。線源にはモノクロ化AlK $\alpha$ 線を用い、出力は14 kV、12 mA、装置内真空度は $10^{-8}$  torrとした。

全元素スキャンを行って表面元素の構成を調べ、検出された元素および予想される元素についてナローズキャンを実施し、存在比率を評価した。

全表面炭素原子数に対する表面結合酸素原子数の比を百分率(%)で算出し、O/Cを算出した。

[0090] (4) 充放電試験

(4-1) 全セル抵抗(SOC50%全セル抵抗)の測定

後記する方法で得られた電極材を、上下方向(通液方向)に2.7 cm、幅方向に3.3 cmの電極面積8.91 cm<sup>2</sup>に切り出した。本試験における充放電の合計時間は短いため、本発明の電極材を正極側に用いてもマンガンの酸化分解による悪影響は発生しないため、正極・負極に同一サンプルを用いた。片極におけるセル内目付が100~300 g/m<sup>2</sup>となるように枚数を調整し、図1のセルを組み立てた。イオン交換膜はナフィオン211膜を用い、スペーサー厚みは0.4 mmとした。144 mA/cm<sup>2</sup>で電圧範囲1.55~1.00 Vで10サイクル後の電圧曲線から、下式によって全セル抵抗(SOC50%全セル抵抗、 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )を算出した。

なお正極および負極の電解液には共に、オキシ硫酸チタン及びオキシ硫酸マンガンをそれぞれ1.0 mol/Lずつ溶解した5.0 mol/L硫酸水溶液を用いた。電解液量はセルおよび配管に対して大過剰とした。液流量は毎分10 mLとし、35℃で測定を行った。

[0091] 全セル抵抗 =  $(V_{C50} - V_{D50}) / (2 \times l)$  [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]

ここで、

$V_{C50}$ は、充電率が50%のときの電気量に対する充電電圧を電極曲線から求めたもの、

$V_{D50}$ は、充電率が50%のときの電気量に対する放電電圧を電極曲線から求

めたもの、

$$I = \text{電流密度 (mA/cm}^2\text{)}$$

である。

[0092] (4-2) 反応抵抗の測定

本実施例では、抵抗成分を分離して、反応抵抗も測定した。前述したように全セル抵抗=反応抵抗+導電抵抗であり、本発明は、反応抵抗の低減によって全セル抵抗の低減を図ることを意図している。

[0093] 詳細には充電率(SOC)が50%となるよう電流密度144 mA/cm<sup>2</sup>で5分間充電した後、20 kHz~0.01 Hzの周波数範囲で交流インピーダンスを測定した。得られたナイキストプロットに対し、実軸との交点を導電抵抗(Ω·cm<sup>2</sup>)、半円部の直径と低周波数領域の直線部分との和を反応抵抗(Ω·cm<sup>2</sup>)とした。

[0094] (5) 水の通水試験

電極からの高さ5 cmの地点において、3 mmφのピペットから1滴のイオン交換水を電極上に落とし、垂らした水滴が浸透するまでの時間を計測して、下式により水の通水速度を算出した。

$$\text{水の通水速度 (mm/sec)}$$

$$= \text{電極材の厚み (mm)} \div \text{水滴が浸透するまでの時間 (sec)}$$

[0095] 実施例1

本実施例では、黒鉛粒子以外の炭素粒子(B)として表1に示すA、Bのカーボンブラック、比較のため表1に示すDの黒鉛粒子と；炭素質材料(C)として表2に示すa(大阪化成株式会社製TGP-3500のピッチ類)、b(DIC株式会社製TD-4304のフェノール樹脂、固形分40%)と；炭素質繊維(A)として表2に記載のポリアクリロニトリル繊維を用い、以下のようにして炭素質シートからなる電極材を作製して各種項目を測定した。A、B、Dはいずれも市販品であり、表1に記載の平均粒子径は、カタログに記載の値である。

[0096] (No. 1)

まず、イオン交換水中に、花王社製レオドールTW-L120（非イオン系界面活性剤）を2.0%、ポリビニルアルコール（仮接着剤）を2.0%、上記炭素質材料aを6.7%、黒鉛以外の炭素粒子として表1のAを7.0%となるように加えて分散液を作製した。

このようにして得られた分散液中に、基材（繊維構造体）として、炭化後のポリアクリロニトリル繊維（平均繊維長6mm）からなるカーボンペーパー（オリベスト株式会社製CBO-030TP6、目付30g/m<sup>2</sup>、厚み0.51mm）を浸漬した後、ニップローラーに通して余分な分散液を除去した。

次に、空気雰囲気下、120℃で20分間乾燥した。その後、窒素ガス中で5℃/分の昇温速度で1000℃まで昇温し、この温度で1時間保持して炭素化（焼成）を行った後、空気雰囲気下、550℃で25分間酸化処理した（1回目の酸化処理）。上記酸化処理の後、冷却し、更に窒素ガス中で5℃/分の昇温速度で1500℃まで昇温し、この温度で1時間保持して黒鉛化した後、空気雰囲気下、650℃で5分間酸化処理（2回目の酸化処理）し、No. 1の電極材（厚み0.43mm、目付77g/m<sup>2</sup>）を得た。

[0097] (No. 2)

イオン交換水中に、花王社製レオドールTW-L120（非イオン系界面活性剤）を2.0%、ポリビニルアルコール（仮接着剤）を2.0%、上記炭素質材料aを6.7%、黒鉛以外の炭素粒子として表1のBを7.0%となるように加えて分散液を作製したこと以外は、上記No. 1と同様にして、No. 2の電極材（厚み0.45mm、目付71g/m<sup>2</sup>）を得た。

[0098] (No. 3)

No. 3は、黒鉛粒子以外の炭素粒子も炭素質材料も使用せず炭素質繊維のみからなる例である。詳細には上記カーボンペーパーに対して直接、No. 1と同様の加熱処理を行い、No. 3の電極材（厚み0.33mm、目付27g/m<sup>2</sup>）を得た。

[0099] (No. 4)

イオン交換水中に、花王社製レオドールTW-L120（非イオン系界面活性剤）を2.0%、ポリビニルアルコール（仮接着剤）を2.0%、上記炭素質材料aを14.0%、表1の黒鉛粒子D（本発明の要件を満足しない例）を9.8%となるように加えて分散液を作製した。

[0100] 上記で作製した分散液を用いたこと以外は上記No. 1と同様の処理を行い、No. 4の電極材（厚み0.46mm、目付129g/m<sup>2</sup>）を得た。

[0101] （No. 5）

イオン交換水中に、花王社製レオドールTW-L120（非イオン系界面活性剤）を2.0%、ポリビニルアルコール（仮接着剤）を2.0%、炭素質材料として表2のb（固形分40%）を5.7%、黒鉛粒子以外の炭素粒子として表1のAを4.0%となるように加えて分散液を作製した。

[0102] 上記で作製した分散液を用いたこと以外は上記No. 1と同様の処理を行い、No. 5の電極材（厚み0.38mm、目付70g/m<sup>2</sup>）を得た。

[0103] （No. 6）

上記No. 1と同様にして分散液中にカーボンペーパーを浸漬した後、上記No. 6と同様にして炭素化および黒鉛化を行ったがその後の空気雰囲気下での酸化処理は行わず、No. 6の電極材（厚み0.44mm、目付86g/m<sup>2</sup>）を得た。

[0104] （No. 7）

イオン交換水中に、花王社製レオドールTW-L120（非イオン系界面活性剤）を2.0%、ポリビニルアルコール（仮接着剤）を2.0%、炭素質材料として表2のb（固形分40%）を3.8%、黒鉛粒子以外の炭素粒子として表1のB'を1.5%となるように加えて分散液を作製した。

[0105] 上記で作製した分散液を用いたこと以外は上記No. 1と同様の処理を行い、No. 7の電極材（厚み0.35mm、目付55g/m<sup>2</sup>）を得た。

[0106] 表2に使用した炭素質材料の種類等、表3A、表3B、表4に上記No. 1～7における各種項目の測定結果を示す。

[0107]

[表1]

炭素粒子(B)			
記号	平均粒子径	Lc(B) (nm)	BET比表面積 ( $m^2/g$ )
A	400nm以下	2.1	53
B	400nm以下	2.0	14
D	5 $\mu m$	35.1	12
B'	400nm以下	2.2	1400

[0108] [表2]

炭素質材料(C)		
記号	種類	Lc(C) (nm)
a	ピッチ類	6.0
b	フェノール樹脂	1.5

[0109] [表3A]

No.	炭素粒子 (B) の種類	炭素質材料(C)の種 類	炭素質繊維(A)		Lc(C)/Lc(A)
			種類	Lc(A) (nm)	
1	A	a	ポリアクリロニトリル繊維	1.7	3.5
2	B	a	ポリアクリロニトリル繊維	1.7	3.5
3	-	-	ポリアクリロニトリル繊維	1.7	-
4	D	a	ポリアクリロニトリル繊維	1.7	3.5
5	A	b	ポリアクリロニトリル繊維	1.7	0.9
6	A	a	ポリアクリロニトリル繊維	1.7	3.5
7	B'	b	ポリアクリロニトリル繊維	1.7	0.9

[0110]

[表3B]

No.	炭素質繊維構造体の目付① (g/m <sup>2</sup> )	炭素質材料の目付② (g/m <sup>2</sup> )	炭素粒子の目付③ (g/m <sup>2</sup> )	合計目付①+②+③ (g/m <sup>2</sup> )	炭素質材料の含有率 ②/(①+②+③) (%)	炭素質材料と炭素粒子の含有率 ②+③/(①+②+③) (%)	炭素粒子に対する炭素質材料の質量比 ②/③
1	27	20	30	77	26.0	65	0.7
2	27	18	26	71	24.8	62	0.7
3	27	0	0	27	0.0	0	-
4	27	51	51	129	39.5	79	1.0
5	27	17	26	70	24.6	61	0.7
6	27	24	35	86	27.4	69	0.7
7	27	14	14	55	25.5	51	1.0

[0111]

[表4]

No.	炭素原子数 に対する酸素 原子数の 比 (O/C) (%)	全セル抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	反応抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	水の通水 速度 (mm/sec)	電極材の比表面積	
					全細孔 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	メソ孔 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
1	4.5	0.62	0.34	1.2	48	28
2	4.3	0.66	0.40	1.1	22	9
3	3.8	0.91	0.61	1.1	2	測定不可
4	3.1	0.79	0.56	1.2	5	測定不可
5	2.6	0.79	0.43	1.1	32	21
6	0.4	0.85	0.55	通水せず	10	4
7	2.9	0.73	0.43	1.1	265	144

[0112] No. 1～2は本発明の要件を満足する電極材であり、低抵抗な電極材が得られた。これは、特に黒鉛以外の炭素粒子として粒子径が小さい表1のA～Bを用いると共に、所定の条件で電極材を製造したため、反応表面積が大きくなり、且つ、炭素質繊維の賦活化、および炭素質材料の除去による黒鉛粒子以外の炭素粒子の表面露出により電極活性が向上したためと考えられる。

[0113] これに対し、No. 3は、黒鉛粒子以外の炭素粒子も炭素質材料も使用せず炭素質繊維のみからなる例であり、反応表面積が不足するため抵抗が著しく増加した。

[0114] No. 4は、炭素粒子として粒子径が大きく、Lc(B)も大きい表1のDを用いたため、全セル抵抗が増加した。粒子径の大きい炭素粒子を用いると反応表面積が本発明例に比べて小さくなる他、炭素結晶性の高い炭素粒子を用いると酸素官能基の付与が困難なため、水系電解液に対する炭素粒子近傍の親和性が低下し、反応活性が向上しなかったためと考えられる。

[0115] No. 5は、Lc(C)/Lc(A)の比が小さい例であり、抵抗が増加した。これは、炭素質材料の炭素結晶性が本発明例に比べて低いため、当該炭素粒子と炭素質繊維との電子伝導抵抗が高くなり、炭素粒子の反応活性を効率よく利用できなかったためと考えられる。

[0116] No. 6は、O/Cの比が小さい例であり、抵抗が増加し、通水しなかった。これは、酸素官能基量が少ないため本発明例に比べて電解液との親和性

が低下し、反応活性が低下したためと考えられる。

[0117] No. 7は、 $L_c(C) / L_c(A)$ の比が小さく、メソ孔比表面積が大きい例であり、抵抗が増加した。これは、炭素質材料の炭素結晶性が本発明例に比べて低いため、当該炭素粒子と炭素質繊維との電子伝導抵抗が高くなり、炭素粒子の反応活性を効率よく利用できなかったためと考えられる。

### 産業上の利用可能性

[0118] 本発明によれば、初期充放電時のセル抵抗を低下し得、電池エネルギー効率に優れた炭素電極材を提供できるため、レドックス電池の負極に使用される炭素電極材として有用である。本発明の炭素電極材は、フロータイプおよびノンフロータイプのレドックス電池や、リチウム、キャパシタ、燃料電池のシステムと複合化されたレドックス電池などに好適に用いられる。

### 符号の説明

- [0119]
- 1 集電板
  - 2 スペーサー
  - 3 イオン交換膜
  - 4 a, 4 b 通液路
  - 5 電極材
  - 6 正極電解液タンク
  - 7 負極電解液タンク
  - 8, 9 ポンプ
  - 10 液流入口
  - 11 液流出口
  - 12, 13 外部流路

## 請求の範囲

- [請求項1] レドックス電池の負極に用いられる炭素電極材であって、  
前記炭素電極材は、炭素質繊維（A）と、黒鉛粒子以外の炭素粒子（B）と、これらを結着する炭素質材料（C）と、からなり、  
下記の要件を満足することを特徴とするレドックス電池用炭素電極材。
- (1) 黒鉛粒子以外の炭素粒子（B）の粒径は $1\ \mu\text{m}$ 以下、
  - (2) 黒鉛粒子以外の炭素粒子（B）における、X線回折で求めたc軸方向の結晶子の大きさを $L_c(B)$ としたとき、 $L_c(B)$ は $10\ \text{nm}$ 以下、
  - (3) 炭素質繊維（A）および炭素質材料（C）における、X線回折で求めたc軸方向の結晶子の大きさをそれぞれ $L_c(A)$ 、 $L_c(C)$ としたとき、 $L_c(C)/L_c(A)$ は $1.0\sim 5.0$ 、
  - (4) 窒素ガス吸着量から求められるメソ孔比表面積が $30\ \text{m}^2/\text{g}$ 未満、
  - (5) 炭素電極材表面の結合酸素原子数が炭素電極材表面の全炭素原子数の $1\%$ 以上。
- [請求項2] 前記炭素粒子（B）に対する前記炭素質材料（C）の質量比が $0.2\sim 10$ である請求項1に記載の炭素電極材。
- [請求項3] 窒素吸着量から求められるBET比表面積が $50\ \text{m}^2/\text{g}$ 未満である請求項1または2に記載の炭素電極材。
- [請求項4] 水滴を垂らした時の通水速度が $0.5\ \text{mm}/\text{sec}$ 以上である請求項1～3のいずれかに記載の炭素電極材。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載の炭素電極材を負極に備えたレドックスフロー電池。
- [請求項6] 請求項1～4のいずれかに記載の炭素電極材を製造する方法であって、  
前記炭素質繊維（A）に前記黒鉛粒子以外の炭素粒子（B）および

炭化前の炭素質材料（C）を添着する工程と、

添着後の製造物を、不活性ガス雰囲気下、500℃以上、2000℃未満の温度で加熱する炭素化工程と、

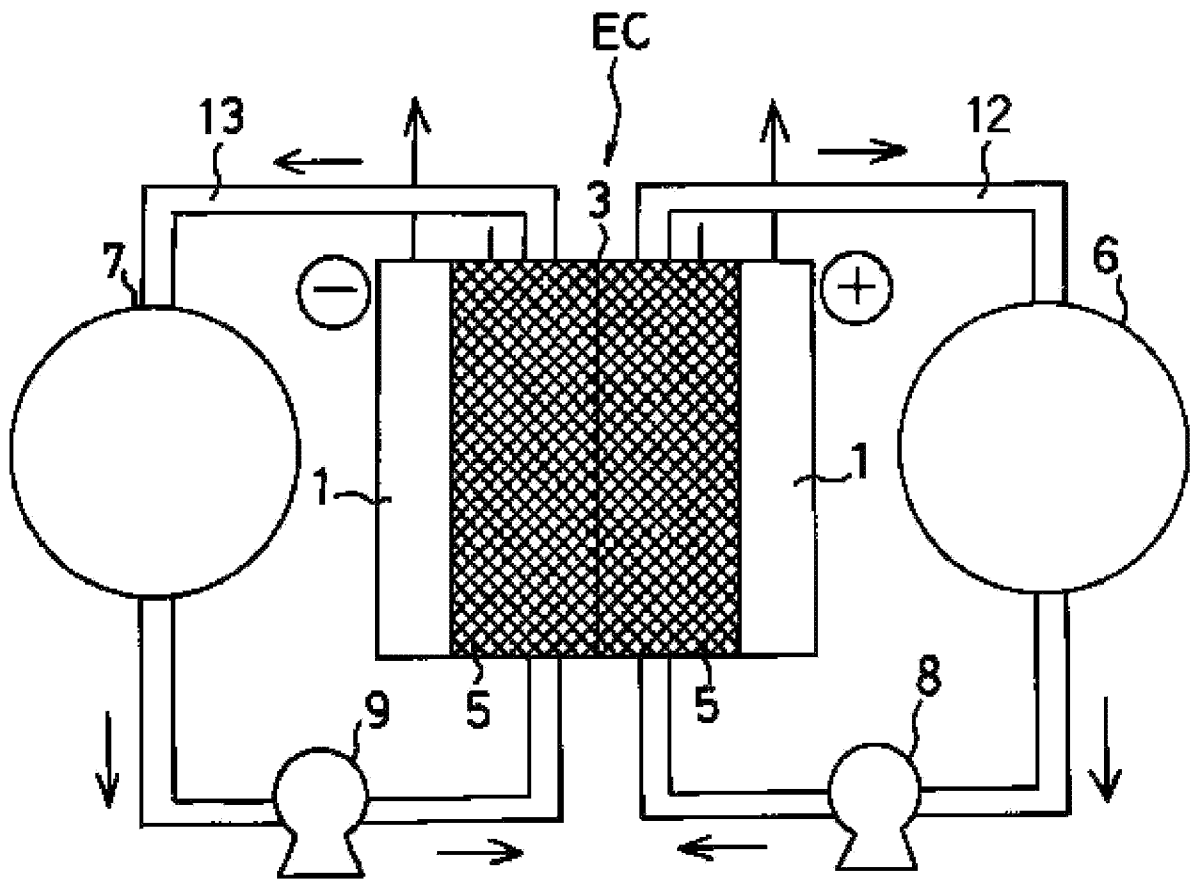
乾式下、500～900℃の温度で酸化処理する一次酸化工程と、

不活性ガス雰囲気下、1300～2300℃の温度で加熱する黒鉛化工程と、

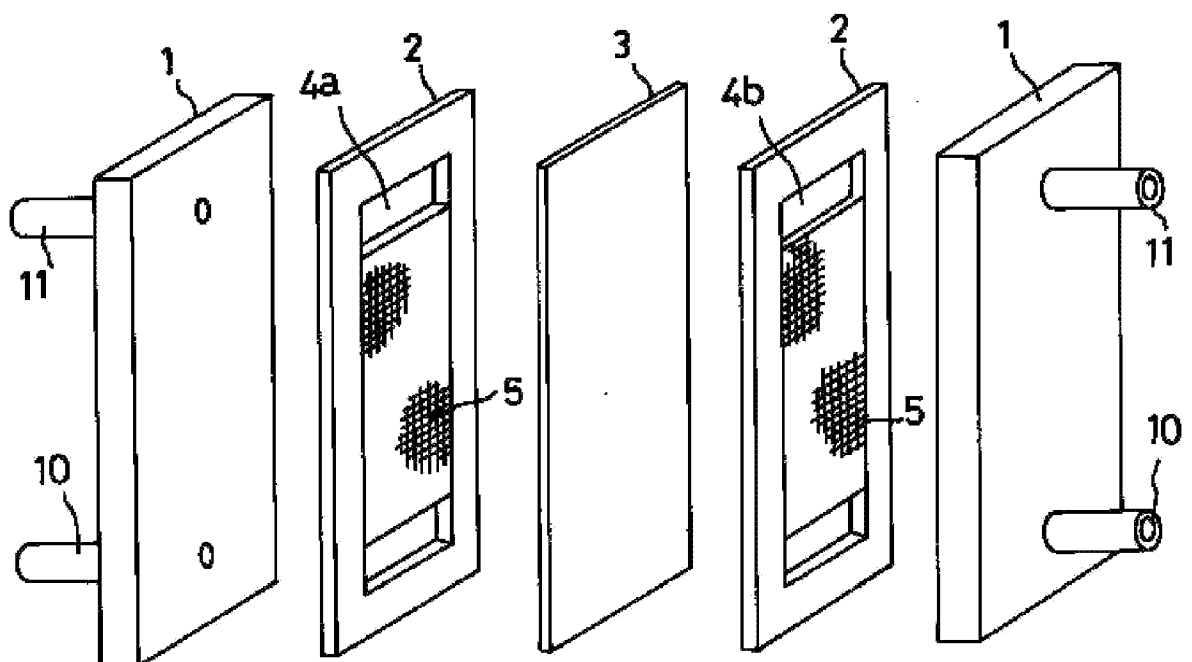
乾式下、500～900℃の温度で酸化処理する二次酸化工程と、

を、この順序で含むことを特徴とする炭素電極材の製造方法。

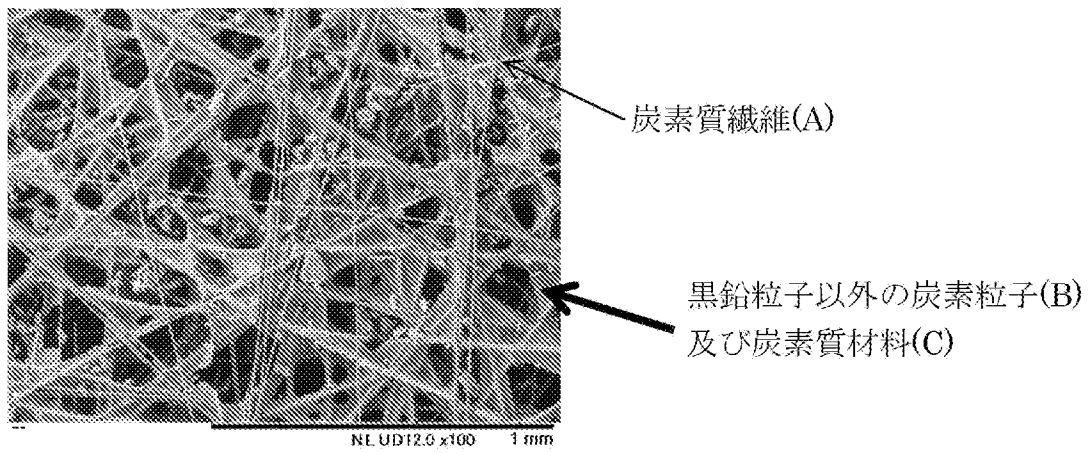
[図1]



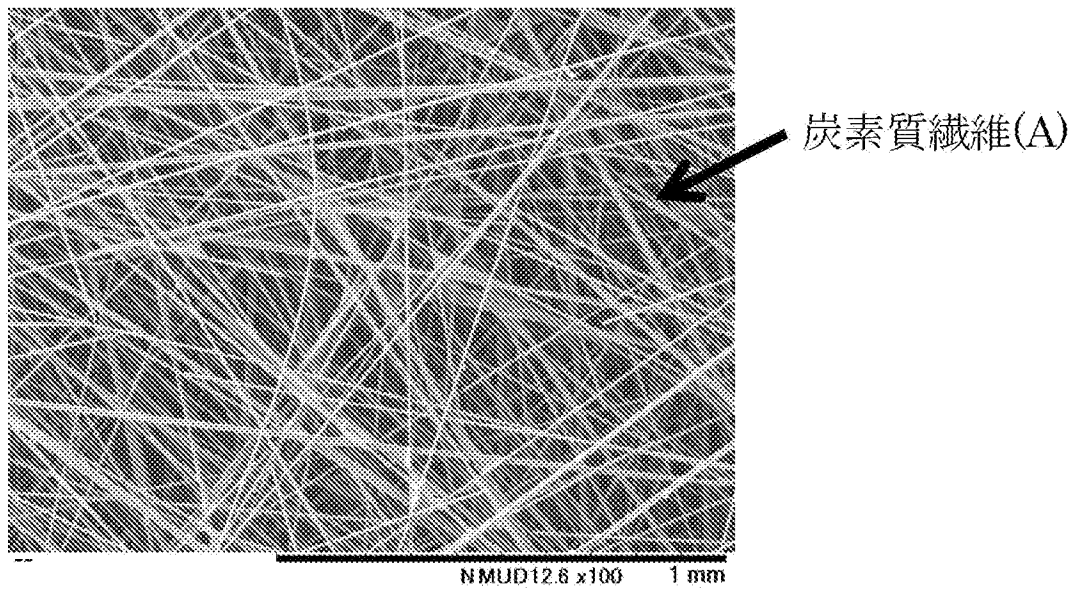
[図2]



[図3]



[図4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/010824

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> H01M 4/96(2006.01)i; H01M 8/18(2006.01)i FI: H01M8/18; H01M4/96 B 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) H01M4/96; H01M8/18 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-16476 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 24.01.2013 (2013-01-24) claims 1, 5, paragraphs [0012], [0052], [0077]-[0081], [0090], [0091], table 1 (examples 1, 2), table 2 (example 11)	1-6
A	JP 63-222080 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 14.09.1988 (1988-09-14) claims, page 2, upper left column, line 2 to lower left column, line 2, page 3, upper left column, line 7 to upper right column, line 3	1-6
A	WO 2003/034519 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 24.04.2003 (2003-04-24) claims 8-9, page 7, line 22 to page 8, line 23, page 12, line 21 to page 14, line 14	1-6
A	JP 2017-33758 A (TOYOBO CO., LTD.) 09.02.2017 (2017-02-09) claims 1-2, paragraphs [0015], [0018], [0077]	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "I" 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 May 2020 (18.05.2020)		Date of mailing of the international search report 09 June 2020 (09.06.2020)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/010824

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 59-101776 A (TOYOBO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 12.06.1984 (1984-06-12) claims, page 2, lower left column, line 5 to page 3, upper right column, line 17, page 4, upper left column, line 13 to upper right column, line 6, page 4, lower left column, line 6 to page 5, upper left column, line 19	1-6
P, A	WO 2019/049934 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 14.03.2019 (2019-03-14) claim 1, paragraphs [0025], [0035]-[0037], [0065], [0066]	1-6
P, A	WO 2019/049756 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 14.03.2019 (2019-03-14) claims 5, 11, paragraphs [0017], [0215]-[0218], [0240]-[0242], tables 2, 4	1-6
P, A	WO 2019/049755 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 14.03.2019 (2019-03-14) claims 5, 9, paragraphs [0015], [0215]-[0218], [0241]-[0244], tables 2, 4	1-6

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/JP2020/010824

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2013-16476 A	24 Jan. 2013	(Family: none)	
JP 63-222080 A	14 Sep. 1988	(Family: none)	
WO 2003/034519 A1	24 Apr. 2003	US 2004/0241078 A1 claims 8-9, paragraphs [0046]- [0051], [0069]-[0084] EP 1445811 A1 CA 2463777 A1	
JP 2017-33758 A	09 Feb. 2017	(Family: none)	
JP 59-101776 A	12 Jun. 1984	(Family: none)	
WO 2019/049934 A1	14 Mar. 2019	(Family: none)	
WO 2019/049756 A1	14 Mar. 2019	TW 201918454 A	
WO 2019/049755 A1	14 Mar. 2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/96(2006.01)i; H01M 8/18(2006.01)i FI: H01M8/18; H01M4/96 B		
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）） H01M4/96; 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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年		
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 2013-16476 A（東レ株式会社）24.01.2013（2013-01-24） 請求項1, 5, [0012], [0052], [0077]~[0081], [0090], [0091], 表1(実施例1, 2), 表2(実施例11)	1-6
A	JP 63-222080 A（東レ株式会社）14.09.1988（1988-09-14） 特許請求の範囲, 第2頁左上欄第2行~同頁左下欄第2行, 第3頁左上欄第7行~同頁右上欄第3行	1-6
A	WO 2003/034519 A1（東レ株式会社）24.04.2003（2003-04-24） 請求項8~9, 第7頁第22行~第8頁第23行, 第12頁第21行~第14頁第14行	1-6
A	JP 2017-33758 A（東洋紡株式会社）09.02.2017（2017-02-09） 請求項1~2, [0015], [0018], [0077]	1-6
A	JP 59-101776 A（東洋紡績株式会社）12.06.1984（1984-06-12） 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第5行~第3頁右上欄第17行, 第4頁左上欄第13行~同頁右上欄第6行, 第4頁左下欄第6行~第5頁左上欄第19行	1-6
P, A	WO 2019/049934 A1（東洋紡株式会社）14.03.2019（2019-03-14） 請求項1, [0025], [0035]~[0037], [0065], [0066]	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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	“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 “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “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	18.05.2020	国際調査報告の発送日 09.06.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  守安 太郎 4X 9347  電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

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
P, A	WO 2019/049756 A1 (東洋紡株式会社) 14.03.2019 (2019 - 03 - 14) 請求項5, 11, [0017], [0215]~[0218], [0240]~[0242], 表2, 表4	1-6
P, A	WO 2019/049755 A1 (東洋紡株式会社) 14.03.2019 (2019 - 03 - 14) 請求項5, 9, [0015], [0215]~[0218], [0241]~[0244], 表2, 表4	1-6

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号  
 PCT/JP2020/010824

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2013-16476 A	24.01.2013	(ファミリーなし)	
JP 63-222080 A	14.09.1988	(ファミリーなし)	
WO 2003/034519 A1	24.04.2003	US 2004/0241078 A1 Claims 8 to 9, [0046] to [0051], [0069] to [0084] EP 1445811 A1 CA 2463777 A1	
JP 2017-33758 A	09.02.2017	(ファミリーなし)	
JP 59-101776 A	12.06.1984	(ファミリーなし)	
WO 2019/049934 A1	14.03.2019	(ファミリーなし)	
WO 2019/049756 A1	14.03.2019	TW 201918454 A	
WO 2019/049755 A1	14.03.2019	(ファミリーなし)	