



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I873153 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：109121102

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 06 月 22 日

(51)Int. Cl. : *H01M8/18 (2006.01)**H01M4/96 (2006.01)*

(30)優先權：2019/07/18 世界智慧財產權組織 PCT/JP2019/028371

(71)申請人：日商住友電氣工業股份有限公司(日本) SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.
(JP)

日本

(72)發明人：越智雄大 OCHI, YUTA (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201721947A

JP 6434192B2

審查人員：陳子明

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：2 共 28 頁

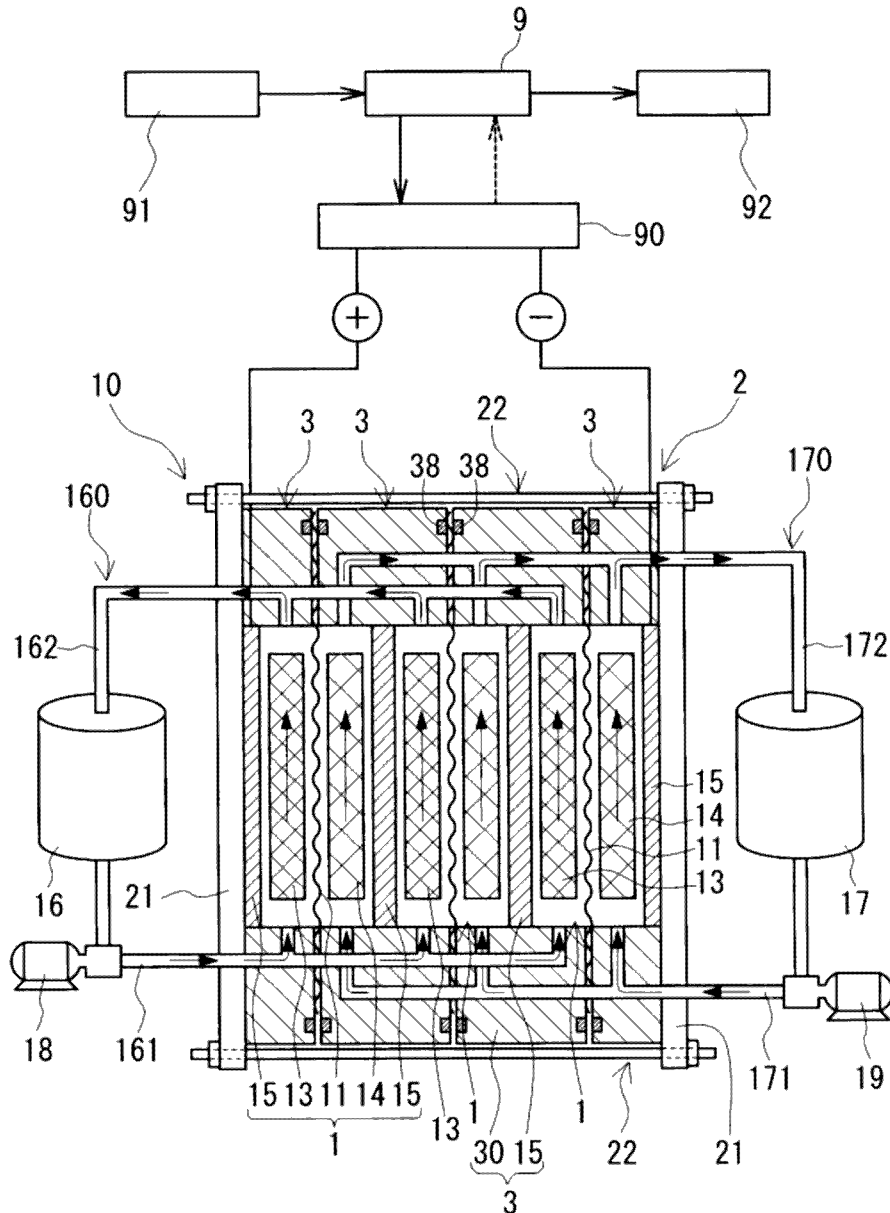
(54)名稱

氧化還原液流電池單元、單元堆及氧化還原液流電池系統

(57)摘要

本發明之氧化還原液流電池單元具備正極電極與負極電極，上述正極電極及上述負極電極分別為包含複數個碳纖維之集合體，上述正極電極之單位面積重量大於上述負極電極之單位面積重量。

指定代表圖：



【圖1】

- 符號簡單說明：
- 1:RF 電池單元
 - 2:單元堆
 - 3:單元架
 - 9:變電設備
 - 10:RF 電池系統
 - 11:隔膜
 - 13:正極電極
 - 14:負極電極
 - 15:雙極板
 - 16:槽
 - 17:槽
 - 18:泵
 - 19:泵
 - 21:端板
 - 22:緊固構件
 - 30:框體
 - 38:密封材
 - 90:交流/直流轉換器
 - 91:發電部
 - 92:負載
 - 160:配管
 - 161:去路配管
 - 162:返路配管
 - 170:配管
 - 171:去路配管
 - 172:返路配管



I873153

【發明摘要】

【中文發明名稱】

氧化還原液流電池單元、單元堆及氧化還原液流電池系統

【英文發明名稱】

REDOX FLOW BATTERY CELL, CELL STACK AND REDOX
FLOW BATTERY SYSTEM

【中文】

本發明之氧化還原液流電池單元具備正極電極與負極電極，上述正極電極及上述負極電極分別為包含複數個碳纖維之集合體，上述正極電極之單位面積重量大於上述負極電極之單位面積重量。

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

1:RF電池單元

2:單元堆

3:單元架

9:變電設備

10: RF電池系統

11:隔膜

13:正極電極

14:負極電極

15:雙極板

16:槽

17:槽

18:泵

19:泵

21:端板

22:緊固構件

30:框體

38:密封材

90:交流/直流轉換器

91:發電部

92:負載

160:配管

161:去路配管

162:返路配管

170:配管

171:去路配管

172:返路配管

【發明說明書】

【中文發明名稱】

氧化還原液流電池單元、單元堆及氧化還原液流電池系統

【英文發明名稱】

REDOX FLOW BATTERY CELL, CELL STACK AND REDOX
FLOW BATTERY SYSTEM

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種氧化還原液流電池單元、單元堆及氧化還原液流電池系統。

【先前技術】

【0002】

蓄電池之一有氧化還原液流電池。氧化還原液流電池中，對正極電極、負極電極分別供給正極電解液、負極電解液而進行充放電。專利文獻1中，揭示有以正極電解液之充電狀態(State of Charge，SOC)成為75%以下之方式使氧化還原液流電池運轉。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1]日本專利特開2006-147374號公報

【發明內容】

【0004】

本發明之氧化還原液流電池單元係

具備正極電極與負極電極，

上述正極電極及上述負極電極分別為包含複數個碳纖維之集合體，

上述正極電極之單位面積重量大於上述負極電極之單位面積重量。

【0005】

本發明之單元堆係

具備複數個本發明之氧化還原液流電池單元。

【0006】

本發明之氧化還原液流電池系統係

具備本發明之氧化還原液流電池單元、或本發明之單元堆。

【圖式簡單說明】

【0007】

圖1係表示實施方式之氧化還原液流電池系統之概況之構成圖。

圖2係表示實施方式之氧化還原液流電池單元及實施方式之單元堆之概況之立體圖。

【實施方式】

【0008】

[發明所欲解決之問題]

於氧化還原液流電池中，期望防止正極電極被過度氧化。

【0009】

氧化還原液流電池所利用之正極電解液有時包含具有較高氧化力之離子。以下，有時將具有較高氧化力之離子稱為氧化劑離子。作為氧化劑離子，可例舉例如專利文獻1所記載之釩系電解液中5價之釩離子。氧化還原液流電池所具備之正極電極若為將複數個碳纖維集合而成之成形體、例

如碳氈，則會被5價鈳離子之類的氧化劑離子氧化。

【0010】

鈳系電解液中，若充電進展使得SOC變高，則正極電解液中之5價鈳離子之濃度變高。由於5價鈳離子較多，故包含上述碳氈等之正極電極中，氧化速度變快。於SOC超出100%之狀態、即過度充電之狀態下，上述濃度更高。因此，正極電極之氧化易進展，正極電極會被過度氧化。被過度氧化後之正極電極中，電池反應性降低。

【0011】

如專利文獻1所記載，只要監控電解液之SOC，以SOC成為特定範圍之方式進行充放電運轉，則可防止過度充電。結果，可防止正極電極之氧化進展。然而，於SOC之監控裝置、例如測定開路電壓(OCV，Open circuit voltage)之裝置發生故障等而無法適當地測定SOC之情形時，無法進行於SOC為未達100%之特定值時停止充電之類的控制。因此，正極電解液可能會成為過度充電。由此，期望即便不監控SOC或OCV，亦可防止正極電解液之過度充電，進而可防止正極電極被過度氧化。

【0012】

因此，本發明之目的之一在於提供一種可防止正極電極被過度氧化之氧化還原液流電池單元。又，本發明之另一目的在於提供一種可防止正極電極被過度氧化之單元堆、及氧化還原液流電池系統。

【0013】

[發明之效果]

根據本發明之氧化還原液流電池單元、本發明之單元堆及本發明之氧化還原液流電池系統，可防止正極電極被過度氧化。

【0014】

[本發明之實施方式之說明]

首先列出本發明之實施態樣進行說明。

(1)本發明之一態樣之氧化還原液流電池單元係

具備正極電極與負極電極，

上述正極電極及上述負極電極分別為包含複數個碳纖維之集合體，

上述正極電極之單位面積重量大於上述負極電極之單位面積重量。

以下，有時將氧化還原液流電池單元稱為RF(Radio frequency，射頻)電池單元。

【0015】

根據本發明之RF電池單元，因以下理由而可防止正極電極被過度氧化。尤其是，本發明之RF電池單元即便不監控充電狀態(SOC)或開路電壓(OCV)，亦可防止正極電極被過度氧化。

【0016】

於具備單位面積重量相對較小之負極電極之負極單元中，若充電進展，則易產生電池反應以外之現象。作為上述現象，例如可例舉氫氣之產生。由此，若基於氫氣之產生量而停止充電，則可防止正極電解液成為過度充電。即，於正極電解液中，可防止5價釩離子之類的氧化力較高之離子之濃度變得過高。只要上述氧化劑離子之濃度不過高，則氧化劑離子不會過多，故正極電極之氧化不易進展。又，藉由將此種負極電極中之電池反應性降低所導致之現象用作充電停止之觸發，即便不監控SOC或OCV，亦可進行適當之運轉。

【0017】

(2)作為本發明之RF電池單元之一例，可例舉如下形態，即，

上述正極電極之單位面積重量相對於上述負極電極之單位面積重量之比率為107%以上。

【0018】

若於相同運轉條件下進行比較，則上述比率為107%以上之情形相較於上述比率未達107%之情形而言，若充電進展，則氫氣之產生量易變多。由此，若基於氫氣之產生量而停止充電，則可更確實地防止正極電解液成為過度充電。

【0019】

(3)作為本發明之RF電池單元之一例，可例舉如下形態，即，

上述正極電極之單位面積重量及上述負極電極之單位面積重量為20 g/m²以上500 g/m²以下。

【0020】

上述形態易將單元電阻調整為實用之範圍。

【0021】

(4)作為本發明之RF電池單元之一例，可例舉如下形態，即，

上述碳纖維之平均纖維徑為20 μm以下。

【0022】

上述形態中，與平均纖維徑超出20 μm之情形相比較，若充電進展，則負極電極之電池反應性易降低。因此，若充電進展，則氫氣之產生量易變多。由此，若基於氫氣之產生量而停止充電，則可更確實地防止正極電解液成為過度充電。

【0023】

(5)本發明之一態樣之單元堆係

具備複數個如上述(1)至(4)中任一項之RF電池單元。

【0024】

根據本發明之單元堆，因上述理由，即便不監控SOC或OCV，亦可防止正極電極被過度氧化。

【0025】

(6)本發明之一態樣之氧化還原液流電池系統係

具備如上述(1)至(4)中任一項之RF電池單元、或上述(5)之單元堆。

以下，有時將氧化還原液流電池系統稱為RF電池系統。

【0026】

根據本發明之RF電池系統，因上述理由，即便不監控SOC或OCV，亦可防止正極電極被過度氧化。

【0027】

[本發明之實施方式之詳情]

以下，參照圖式，說明本發明之實施方式之氧化還原液流電池單元、單元堆及氧化還原液流電池系統。圖中相同符號係指相同名稱物。

【0028】

[實施方式]

參照圖1、圖2，對實施方式之RF電池單元1、實施方式之單元堆2、及實施方式之RF電池系統10之概要進行說明。其後，詳細說明實施方式之RF電池單元1所具備之正極電極13及負極電極14。

【0029】

(概要)

實施方式之RF電池單元1具備正極電極13與負極電極14，且用作RF電池系統10之主要成分。RF電池系統10為電解液循環型蓄電池之一，對正極電極13、負極電極14分別供給正極電解液、負極電解液，進行充放電。

【0030】

尤其是，於實施方式之RF電池單元1中，正極電極13及負極電極14分別為包含複數個碳纖維之集合體。又，正極電極13之單位面積重量 W_3 大於負極電極14之單位面積重量 W_4 。亦即， $W_4 < W_3$ ， $W_3 \neq W_4$ 。RF電池單元1中，利用單位面積重量 W_3 、 W_4 之不同而防止正極電極13被過度氧化。再者，圖1、圖2中對正極電極13、負極電極14附上交叉影線而表示。

【0031】

實施方式之單元堆2具備複數個實施方式之RF電池單元1。實施方式之RF電池系統10具備實施方式之RF電池單元1、或實施方式之單元堆2。

【0032】

(電池單元)

RF電池單元1具代表性的是具備正極電極13、負極電極14、及隔膜11，且使用下述單元架3而構建。正極電極13及負極電極14為進行電池反應之場所。隔膜11由正極電極13與負極電極14夾著，將兩者隔開。隔膜11例如可例舉離子交換膜等。

【0033】

單元架3具備雙極板15及框體30。雙極板15為導電性板。雙極板15之構成材料例如可例舉導電性塑膠等。如圖2所示，框體30係配置於雙極板

15之周圍之絕緣性框板。框體30之構成材料例如可例舉氯乙烯樹脂等樹脂。

【0034】

如圖2之分解圖中紙面左側之單元架3所示，框體30具備正極電解液用之供液歧管33、排液歧管35及狹縫。框體30之一面係利用供液歧管33及供液側之狹縫將正極電解液供給至雙極板15上之正極電極13。又，框體30之一面係利用排液歧管35及排液側之狹縫將來自正極電極13之正極電解液排出。如圖2之分解圖中紙面右側之單元架3所示，框體30具備負極電解液用之供液歧管34、排液歧管36、及狹縫。框體30之另一面以與上述正極電極13相同之方式將負極電解液供給至負極電極14，且將來自負極電極14之負極電解液排出。

【0035】

如圖2之分解圖所示，具備一個RF電池單元1之單一單元電池具備單元架3、正極電極13、隔膜11、負極電極14、及單元架3，且將該等構件依上述順序排列而構建。具備複數個RF電池單元1之多單元電池具備複數個正極電極13、複數個負極電極14、複數個隔膜11、及三個以上之單元架3。如圖1、圖2所示，多單元電池具備將單元架3、正極電極13、隔膜11、負極電極14依此順序積層而成之積層體。如圖1所示，上述積層體所具備之各單元架3之雙極板15具代表性的是由正極電極13與負極電極14夾著。

【0036】

(單元堆)

多單元電池中，作為RF電池單元1，利用被稱為單元堆之形態。如圖

1、圖2所例示，單元堆2具代表性的是具備上述積層體、一對端板21、及複數個緊固構件22。一對端板21夾著上述積層體。各緊固構件22具代表性的是具備長螺栓與螺帽。複數個緊固構件22將兩端板21間緊固。本例之框體30具備密封材38。藉由上述緊固件及密封材38而將上述積層體液密地保持。

【0037】

如圖2所示，單元堆2亦可具備複數個子單元堆20。子單元堆20具備特定數量之RF電池單元1之積層體、及夾著該積層體之一對給排板23。於給排板23，連接有圖1所示之配管160、170。

【0038】

(RF電池系統)

RF電池系統10具備RF電池單元1、及將正極電解液、負極電解液供給至RF電池單元1之循環機構。RF電池系統10所具備之RF電池單元1亦可為單元堆2。此點於此項中相同。

【0039】

RF電池單元1具代表性的是如圖1所示般經由變電設備9、交流/直流轉換器90等介置機器而連接於發電部91與負載92。RF電池單元1於被供給正極電解液及負極電解液之狀態下，將發電部91作為電力供給源進行充電，將負載92作為電力提供對象進行放電。發電部91例如可例舉太陽光發電機、風力發電機、及其他通常之發電站等。負載92例如可例舉電力系統或電力用戶等。此種RF電池系統10例如可利用於負載平準化、瞬低補償或緊急用電源、太陽光發電或風力發電之類的自然能源發電之輸出平滑化等。

【0040】**<循環機構>**

循環機構具備槽16、17、配管160、170、及泵18、19。槽16貯存正極電解液。槽17貯存負極電解液。配管160具備去路配管161及返路配管162。配管170具備去路配管171及返路配管172。配管160、170連接於槽16、17與RF電池單元1。泵18、19分別連接於去路配管161、171。藉由泵18、19，將來自槽16之正極電解液、及來自槽17之負極電解液經由去路配管161、171而供給至RF電池單元1之正極電極13、負極電極14。來自正極電極13之正極電解液、及來自負極電極14之負極電解液經由返路配管162、172而返回至槽16、17。圖1之黑箭頭表示電解液之流動。

【0041】**(電解液)**

電解液可例舉包含作為活性物質發揮功能之離子即活性物質離子之溶液。RF電池系統10所利用之代表性電解液可例舉包含活性物質離子與酸之水溶液。作為正極活性物質離子之一例，可例舉釩離子、錳離子、鐵離子等。作為負極活性物質離子之一例，可例舉釩離子、鈦離子、鉻離子等。釩系電解液中，正極活性物質離子及負極活性物質離子均為釩離子，釩離子之價數不同。

【0042】

RF電池單元1、單元堆2、RF電池系統10中，基本構成或構成材料、電解液之組成等亦可利用公知者。

【0043】**(電極)**

對於實施方式之RF電池單元1所具備之正極電極13、負極電極14，可利用包含複數個碳纖維之集合體。以下，有時將包含複數個碳纖維之集合體稱為纖維集合體。纖維集合體例如可例舉碳氈、碳布、碳紙等。

【0044】

<單位面積重量>

正極電極13及負極電極14均為上述纖維集合體，但纖維集合體之單位面積重量不同。此處之纖維集合體之單位面積重量係纖維集合體之每單位面積之質量，此處為每1平方米之克數(g/m^2)。

【0045】

《單位面積重量比率》

定量而言，正極電極13之單位面積重量 W_3 相對於負極電極14之單位面積重量 W_4 之比率 $[(W_3/W_4) \times 100]$ 超出100%， $W_4 < W_3$ 。以下，將上述比率稱為單位面積重量比率。

【0046】

由於負極電極14之單位面積重量 W_4 相對較小，故若充電進展，則負極電極14之電池反應性易低於正極電極13之電池反應性。

【0047】

具體而言，若對RF電池單元1充電使其運轉，則隨著充電進展，於具備正極電極13之正極單元中，充電離子、例如釩系電解液中5價之釩離子變多。另一方面，於具備負極電極14之負極單元中，易於相對較早階段產生電池反應以外之現象。例如，若電解液為釩系電解液般之水溶液，則易產生水之電解。因此，易產生氫氣。因氫氣之產生等而難以將負極電解液供給至負極電極14等，從而導致負極電極14之電池反應性相對降低。

【0048】

由此，可基於氫氣之產生量，於正極電解液成為過度充電之前停止充電。因此，可防止正極電解液中具有較高氧化力之離子之濃度變得過高。由於氧化劑離子之濃度並未過高，故可防止因氧化劑離子導致正極電極13之氧化進展。

【0049】

上述單位面積重量比率越大，則越容易防止正極電極13被過度氧化。單位面積重量比率例如可例舉107%以上。

【0050】

若於相同運轉條件下加以比較，則單位面積重量比率為107%以上之情形相較於單位面積重量比率超出100%且未達107%之情形而言，若充電進展，則氫氣之產生量易變多。因此，前者107%以上之情形時之正極電解液中氧化劑離子之濃度低於後者未達107%之情形時之上述濃度。由此，若基於氫氣之產生量而停止充電，則正極電解液中上述濃度不會變得過高，氧化劑離子易成為某種程度較少之狀態。因此，可更確實地防止正極電解液之過度充電。

【0051】

若上述單位面積重量比率為110%以上，進而為115%以上、120%以上，則可於上述氧化劑離子之濃度並不過高之範圍停止充電。因此，易更進一步防止正極電解液之過度充電。

【0052】

關於上述單位面積重量比率，認為例如若為180%以下，則即便充電進展，氫氣之產生量亦易成為容許之範圍。若單位面積重量比率為175%

以下，進而為170%以下，則氫氣之產生量易變得更少。又，可防止電池容量變得極低。

【0053】

《絕對值》

正極電極13之單位面積重量 W_3 及負極電極14之單位面積重量 W_4 例如可例舉20 g/m²以上500 g/m²以下。

【0054】

若單位面積重量 W_3 、 W_4 均為20 g/m²以上，則碳纖維之填充量不會過少，正極電極13及負極電極14可作為電池反應場所而適當地發揮功能。因此，可作為單元電阻並不過大而易利用之RF電池單元1。單位面積重量 W_3 、 W_4 越多，則正極電極13及負極電極14之電池反應性越優異。因此，可作為單元電阻較小之RF電池單元1。

【0055】

若單位面積重量 W_3 、 W_4 均為500 g/m²以下，則碳纖維之填充量不會過多，電解液易流動。由於易供給電解液，故正極電極13及負極電極14可良好地進行電池反應。就該點而言，可作為單元電阻較小之RF電池單元1。

【0056】

綜上所述，對於上述單位面積重量比率滿足超出100%，並且單位面積重量 W_3 、 W_4 滿足20 g/m²以上500 g/m²以下之範圍之RF電池單元1而言，易將單元電阻調整為實用之範圍。

【0057】

若單位面積重量 W_3 、 W_4 均為80 g/m²以上，進而為90 g/m²以上、

100 g/m²以上，則電池反應性提高。若單位面積重量W₃、W₄均為490 g/m²以下，進而為480 g/m²以下、470 g/m²以下，則電解液之流通性優異，可將電解液良好地供給至正極電極13及負極電極14。

【0058】

若上述單位面積重量比率滿足超出100%，並且單位面積重量W₃、W₄為80 g/m²以上490 g/m²以下，進而為100 g/m²以上470 g/m²以下，則RF電池單元1之電池反應性及電解液之流通性優異。尤其是，若上述單位面積重量比率滿足超出100%，並且單位面積重量W₃、W₄為50 g/m²以上200 g/m²以下，則RF電池單元1之電池反應性優異，並且電解液之流通性更加優異，單元電阻亦易變小。若上述單位面積重量比率滿足超出100%，並且單位面積重量W₃、W₄例如為300 g/m²以上450 g/m²以下，則電池反應性優異。

【0059】

<纖維徑>

於構成正極電極13及負極電極14之纖維集合體中，一般而言，碳纖維之平均纖維徑越小，則單元電阻越易變小。其理由如下。於單位面積重量固定之情形時，平均纖維徑越細，則纖維集合體中包含之碳纖維之數量越易變多。碳纖維之數量越多，則碳集合體中之碳纖維之共計表面積越易變大。纖維集合體之表面積越大，則電池反應性越易變高。其結果可良好地進行電池反應，故單元電阻易變小。根據降低單元電阻之觀點，例如可例舉平均纖維徑為20 μm以下。

【0060】

另一方面，於構成負極電極14之纖維集合體中，若碳纖維之平均纖

維徑為20 μm 以下，則與超出20 μm 之情形相比較，若充電進展則電池反應性易降低。作為其理由之一，認為構成負極電極14之碳纖維若較細，則因充電進展所產生之氫氣而難以接觸到電解液中之活性物質離子。除單位面積重量不同之外，根據纖維徑不同亦易導致負極電極14之電池反應性變低，由此，若充電進展，則氫氣之產生量易變多。由此，若基於氫氣之產生量而停止充電，則正極電解液中之氧化劑離子之濃度不會變得過高。因此，可更確實地防止正極電解液之過度充電。

【0061】

若平均纖維徑例如為18 μm 以下，進而為15 μm 以下，則可作為單元電阻較小之RF電池單元1，並且易防止正極電解液之過度充電。若平均纖維徑例如為1 μm 以上20 μm 以下，則纖維集合體之電池反應性優異，並且機械強度亦優異。

【0062】

平均纖維徑以如下方式求出。對纖維集合體，取沿著與厚度方向平行之平面切斷所得之剖面。於一剖面，將具有與碳纖維之截面面積相等面積之圓之直徑作為該碳纖維之纖維徑。於一剖面，取5個視野以上，且自各視野測定3個以上碳纖維之纖維徑。將所測定出之15個以上纖維徑之平均作為平均纖維徑。

【0063】

<其他>

於正極電極13及負極電極14中，平面面積、厚度可於滿足上述單位面積重量比率之範圍適當選擇。正極電極13及負極電極14之平面形狀可適當選擇。作為代表性之平面形狀，可例舉圖2所例示之長方形。

【0064】

(主要之作用效果)

實施方式之RF電池單元1中，正極電極13之單位面積重量 W_3 大於負極電極14之單位面積重量 W_4 ，故可將基於正極電極13之電池反應性與負極電極14之電池反應性之差的現象用於運轉控制。若基於上述現象、例如負極側之氫氣之產生而停止充電，則即便不測定SOC或OCV，亦可防止正極電解液成為過度充電。進而，可防止正極電極13被過度氧化。

【0065】

實施方式之單元堆2及實施方式之RF電池系統10具備實施方式之RF電池單元1。因此，若如上所述基於氫氣之產生而停止充電，則即便不測定SOC或OCV，亦可防止正極電極13被過度氧化。

【0066】

[試驗例1]

將正極電極之單位面積重量與負極電極之單位面積重量之組合進行各種變更而構建RF電池單元進行充放電，研究單位面積重量與正極電極之氧化狀態之關係。

【0067】

此處，正極電極及負極電極均為碳纖維之平均纖維徑為20 μm 以下之碳氈，滿足表1所示之單位面積重量(g/m^2)。又，將各試樣之單位面積重量比率(%)示於表1。單位面積重量比率(%)係將負極電極之單位面積重量設為100%時之正極電極之單位面積重量之比率，由(正極電極之單位面積重量/負極電極之單位面積重量) $\times 100$ 求出。

【0068】

各試樣之RF電池單元係除單位面積重量不同之外具備實質上相同規格之單一單元電池。上述規格係單一單元電池之構造、或構成單一單元電池之構件之大小、例如電極之平面面積等。因單位面積重量不同，故各試樣之單元電阻率之初始值不同。關於各試樣之單元電阻率之初始值，將以試樣No.100之單元電阻率之初始值為基準時之相對值示於表1。此處之單元電阻率($\Omega \cdot \text{cm}^2$)之初始值係使用各試樣之單一單元電池，於以下條件下進行充放電而求出。

【0069】

(充放電之條件)

於在達到預先設定之特定之切換電壓後切換充電與放電之條件下，進行3個循環之充放電。充放電係於將電流密度設為 90 mA/cm^2 之定電流下進行。所使用之電解液為鈳系電解液，即硫酸鈳水溶液。該電解液中之鈳離子濃度為 2 mol/L 。

【0070】

求出第1個循環中之平均電壓及平均電流，進而求出電阻值=(平均電壓/平均電流)。單元電阻率之初始值設為由上述電阻值與電極之平面面積之積而算出之值。

【0071】

於上述條件下之3個循環之充放電結束之後，自各試樣之單一單元電池取出正極電極，由目視確認而研究正極電極有無變色，且將結果示於表1。正極電極之變色係因碳纖維被氧化而產生。可謂變色部位越多，氧化越是進展。表1中「有(*)」係指已變色，但變色部位相較試樣No.100少。

【0072】

研究直至上述條件下之3個循環之充放電結束為止在負極側產生之氫氣之量，且將結果示於表1。此處，氫氣之產生量係相對於貯存負極電解液之槽內所存在之氣相之體積之比率(體積ppm)。氫氣之產生量係藉由氣相層析法測定。

【0073】

於上述條件下之3個循環之充放電結束之後，研究各試樣之單元電阻率。該單元電阻率係求出第3個循環中之平均電壓及平均電流，進而由電阻值=(平均電壓/平均電流)與電極之平面面積之積而算出的值。研究第3個循環中之單元電阻率中相對於上述單元電阻率之初始值之增加量，且將結果示於表1。該單元電阻之增加量係藉由(第3個循環中之單元電阻率/單元電阻率之初始值)而算出。

【0074】

[表1]

試樣 No.	單位面積重量 g/m ²		單位面積重量比率 %		氫氣產生量	電極之 變色 正極	單元電阻 率初始值	單元電阻之 增加量
	正極	負極	正極	負極	體積ppm		相對值	相對於初始 值之相對值
1	154	144	107	100	1997	無	0.81	1.24
2	495	442	112	100	3005	無	0.85	1.34
3	237	197	120	100	2784	無	0.96	1.34
4	28	22	127	100	6512	無	0.65	1.53
5	150	110	136	100	1852	無	0.77	1.60
6	397	250	159	100	5545	無	0.94	1.72
7	370	219	169	100	9899	無	0.92	1.88
100	18	18	100	100	302	有	1	1
101	722	704	103	100	354	有(*)	1.32	1.03
102	101	96	105	100	385	有(*)	0.73	1.03
103	15	12	125	100	650	有(*)	1.31	1.05
104	702	648	108	100	444	有(*)	1.54	1.08

【0075】

如表1所示，可知因單位面積重量之不同，而導致正極電極之氧化狀態不同，此處為變色狀態不同。詳細而言，於正極電極之單位面積重量與負極電極之單位面積重量相等、即單位面積重量比率為100%之試樣No.100中，正極電極已變色。相對於此，於正極電極之單位面積重量大於負極電極之單位面積重量、即單位面積重量比率超出100%之試樣No.1～No.7中，正極電極未變色。由此，可以說，於試樣No.1～No.7中，相較於試樣No.100而言，正極電極之氧化不易進展。以下，有時將試樣No.1～No.7稱為特定試樣群。

【0076】

作為特定試樣群中正極電極之氧化不易進展之理由之一，認為於特定試樣群之正極電解液中，於充電結束時5價釩離子之濃度不會變得過高。認為因5價釩離子之類之氧化劑離子並未過多，故正極電極之氧化不易進展。

【0077】

又，特定試樣群之電池單元中，氫氣之產生量相較試樣No.100多。其理由認為如下。於特定試樣群之負極單元中，若充電進展，則易產生水之電解之類的電池反應以外之現象。其結果，氫氣之產生量變多。此處，由於碳纖維之平均纖維徑為20 μm 以下，故亦認為若充電進展，則氫氣之產生量易變多。

【0078】

進而，於特定試樣群之電池單元中，單元電阻之增加量相較試樣No.100大。作為其理由之一，認為若充電進展，則於負極單元如上所述

易產生氫氣之產生量變多等電池反應以外之現象，從而無法良好地進行電池反應。

【0079】

由此，可以說，於使單位面積重量比率超出100%之RF電池單元運轉時，只要基於氫氣之產生量而停止充電，則氧化劑離子之濃度易變低。進而，可以說能防止因氧化劑離子導致正極電極被過度氧化。又，充電停止之觸發為SOC、OCV以外之參數。因此，即便於無法測定SOC、OCV之情形時，亦可防止正極電極被過度氧化。

【0080】

該試驗係將切換電壓設為固定而進行充放電。切換電壓係以電解液之開路電壓(OCV)與電流 $\times$ 單元電阻之和表示。因此，若切換電壓為固定，則單元電阻增大，那麼OCV相對變低。若OCV降低，則SOC亦降低。即，於正極電解液中5價釩離子之類之氧化劑離子變少。於特定試樣群中，可以說，存在試樣編號越大則單元電阻之增加量越大的傾向，氧化劑離子較少。由此，過度充電之風險降低。該試驗中，研究了單元電阻率，但於單元電阻之增加量較大之情形時，氫氣之產生量較多。因此，可以說，氫氣之產生量可用於充電停止之觸發。

【0081】

此外，根據該試驗可得出以下結論。

將特定試樣群與試樣No.101、No.102加以比較。根據該比較，可以說若單位面積重量比率超出105%、尤其107%以上，則正極電極之氧化不易進展。又，於特定試樣群中，相較於試樣No.101、No.102而言，氫氣之產生量較多，單元電阻之增加量亦較大。因此，若單位面積重量比率為

107%以上，則可期待基於氫氣之產生量而停止充電，由此更確實地防止正極電極被過度氧化。又，鑒於氫氣之產生量，認為單位面積重量比率較佳為170%以下。

【0082】

將特定試樣群與試樣No.103，No.104加以比較。根據該比較，對於正極電極及負極電極，若單位面積重量比率超出100%，且單位面積重量超出15 g/m²且未達648 g/m²，尤其20 g/m²以上且500 g/m²以下，則正極電極之氧化不易進展，而且單元電阻率之初始值易變小。又，氫氣之產生量易變多，故易用於充電停止之觸發。

【0083】

再者，該試驗中，使用單一單元電池，但多單元電池亦會顯示相同之傾向。

【0084】

本發明並不限定於該等例示，而意圖包含由申請專利範圍所示、且與申請專利範圍均等之意味及範圍內之所有變更。

例如，試驗例1中，可變更正極電極之單位面積重量及負極電極之單位面積重量、電解液之組成、單元數等。

【符號說明】

【0085】

1: RF電池單元

2:單元堆

3:單元架

9:變電設備

- 10: RF電池系統
- 11:隔膜
- 13:正極電極
- 14:負極電極
- 15:雙極板
- 16:槽
- 17:槽
- 18:泵
- 19:泵
- 20:子單元堆
- 21:端板
- 22:緊固構件
- 23:給排板
- 30:框體
- 33:供液歧管
- 34:供液歧管
- 35:排液歧管
- 36:排液歧管
- 38:密封材
- 90:交流/直流轉換器
- 91:發電部
- 92:負載
- 160:配管

161:去路配管

162:返路配管

170:配管

171:去路配管

172:返路配管

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種氧化還原液流電池單元，其具備正極電極與負極電極，
上述正極電極及上述負極電極分別為包含複數個碳纖維之集合體，
上述正極電極之單位面積重量相對於上述負極電極之單位面積重量
之比率為107%以上，

上述正極電極之單位面積重量及上述負極電極之單位面積重量為20
g/m²以上500 g/m²以下。

【請求項2】

如請求項1之氧化還原液流電池單元，其中上述碳纖維之平均纖維徑
為20 μm以下。

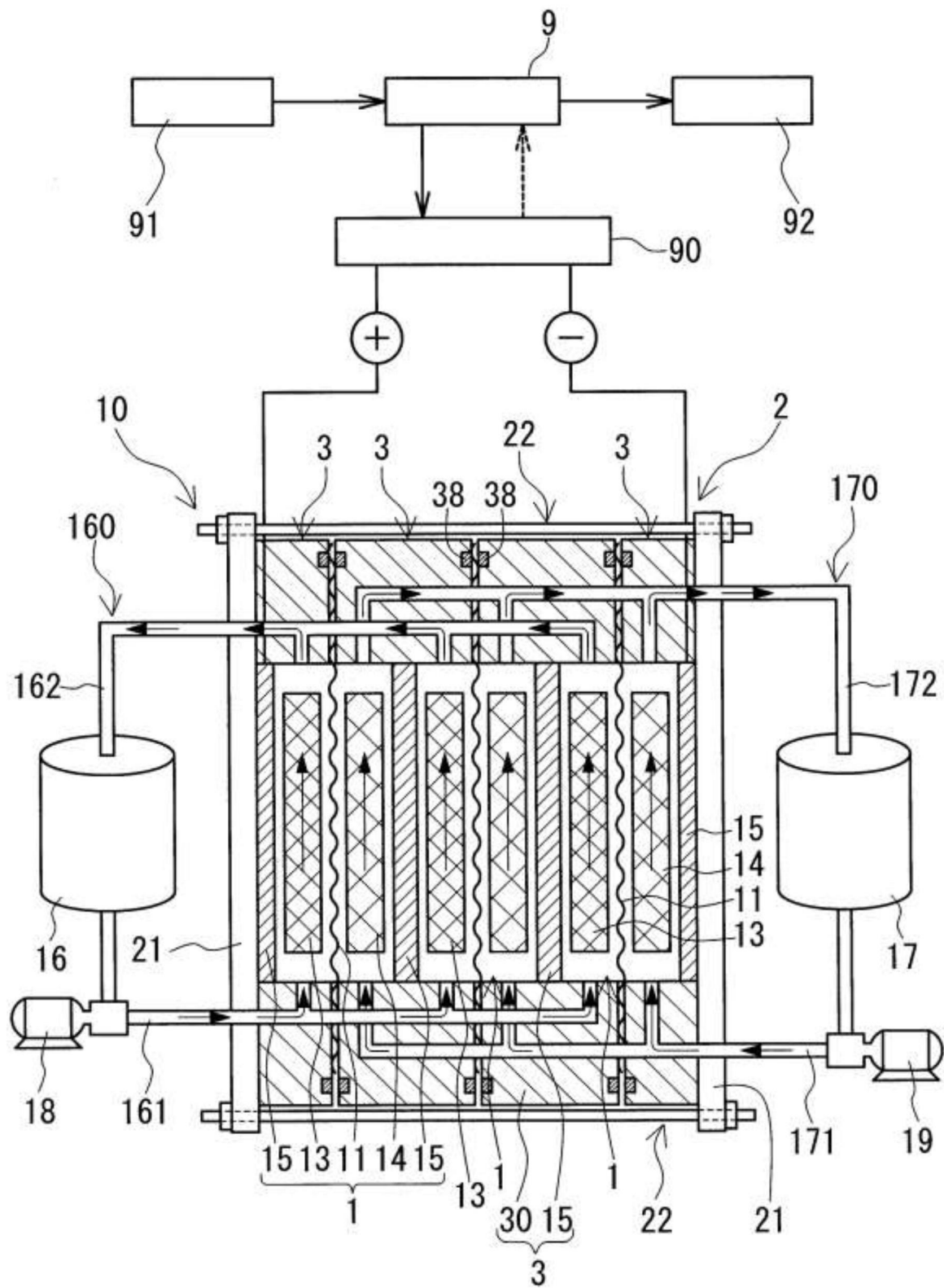
【請求項3】

一種單元堆，其具備複數個如請求項1或2之氧化還原液流電池單
元。

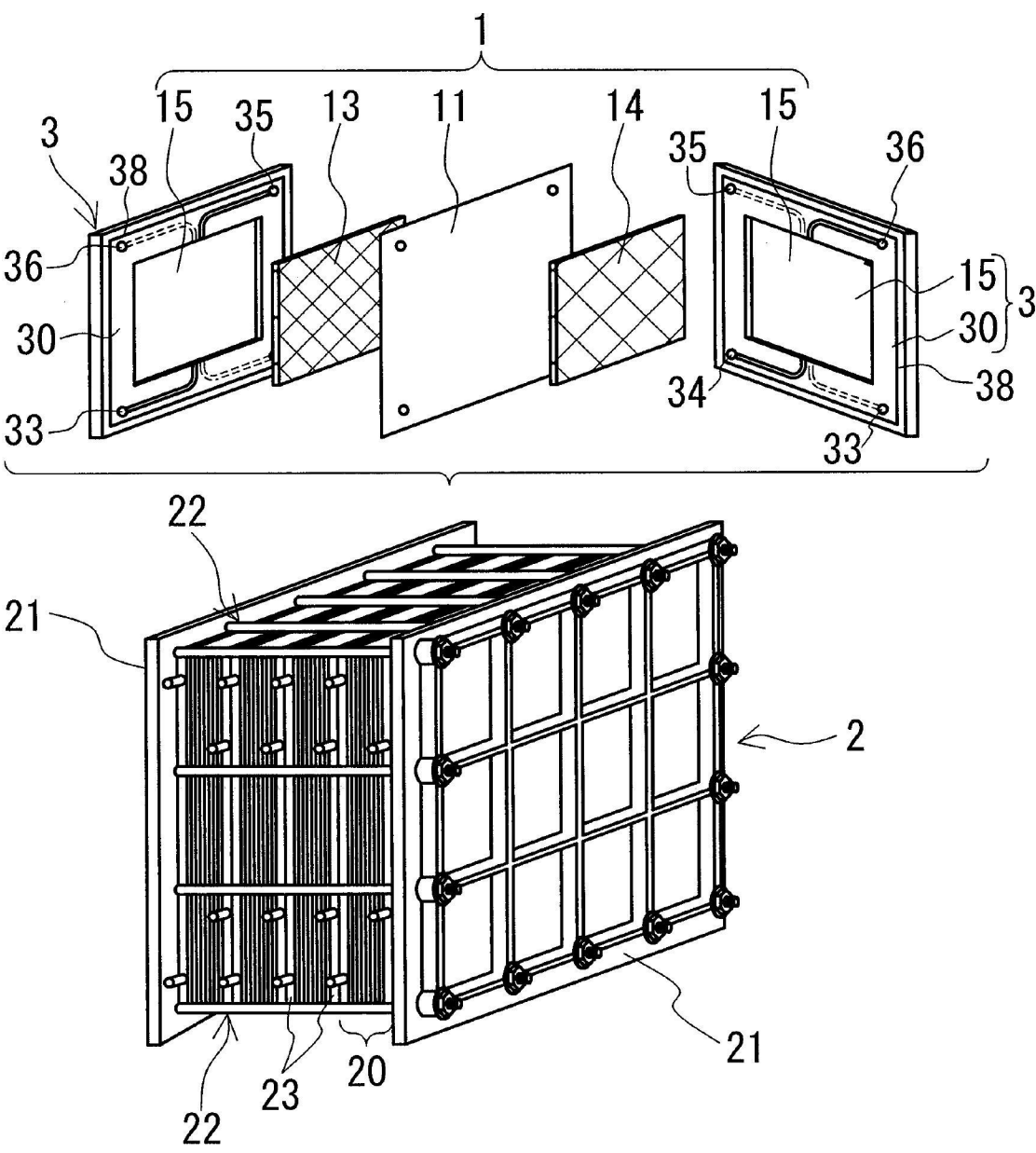
【請求項4】

一種氧化還原液流電池系統，其具備如請求項1或2之氧化還原液流
電池單元、或如請求項3之單元堆。

【發明圖式】



【圖1】



【圖2】