(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年9月6日(06.09.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/167283 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 8/18 (2006.01) *H01M 4/96* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/008167

(22) 国際出願日： 2018年3月2日(02.03.2018)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(71) 出願人: 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号 Osaka (JP).

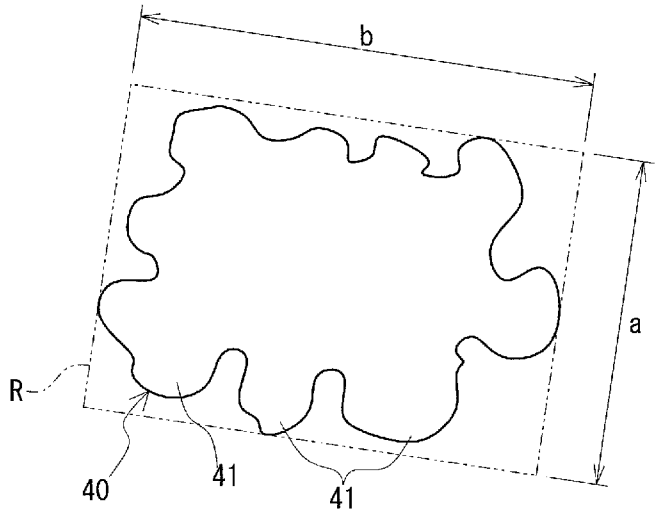
(72) 発明者: 白木 高輔 (SHIRAKI, Kousuke); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP). 寒野 毅(KANNO, Takashi); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP). 宮武 健一郎(MIYATAKE, Kenichiro); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人:山野 宏(YAMANO, Hiroshi); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島六丁目１番３号 アストロ新大阪第２ビル１０階 啓明特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, 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,

(54) **Title:** ELECTRODE FOR REDOX-FLOW BATTERIES, REDOX-FLOW BATTERY CELL, AND REDOX-FLOW BATTERY

(54) 発明の名称： レドックスフロー電池用電極、レドックスフロー電池セル及びレドックスフロー電池



(57) **Abstract:** An electrode for redox-flow batteries, which is formed from a carbon fiber assembly comprising multiple carbon fibers, wherein each of the carbon fibers has multiple folds formed on the surface thereof, and the ratio of L_1 to L_2, i.e., L_1/L_2, is more than 1 wherein L_1 represents the perimeter of the cross section of each of the carbon fibers and L_2 represents the perimeter of a virtual rectangle that comes in contact with the cross section of each of the carbon fibers.

(57) 要約：複数の炭素繊維を含む炭素繊維集合体で形成されたレドックスフロー電池用電極であって、前記炭素繊維は表面に複数の襞を有し、前記炭素繊維の断面の周長をＬ１、前記炭素繊維の断面に外接する仮想矩形の周長をＬ２とするとき、Ｌ１とＬ２との比Ｌ１／Ｌ２が１超であるレドックスフロー電池用電極。

WO 2019/167283 A1

［続葉有］

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ：

レドックスフロー電池用電極、レドックスフロー電池セル及びレドックスフロー電池

技術分野

[0001] 本発明は、レドックスフロー電池用電極、レドックスフロー電池セル及びレドックスフロー電池に関する。

背景技術

[0002] 大容量の蓄電池の一つとして、レドックスフロー電池（以下、「ＲＦ電池」と呼ぶ場合がある）が知られている（例えば、特許文献１～２を参照）。一般的に、ＲＦ電池では、セルフレーム、正極電極、隔膜、負極電極をそれぞれ複数積層してなるセルスタックが使用されている。セルフレームは、正極電極と負極電極との間に配置される双極板と、双極板の外周に設けられる枠体とを備えている。セルスタックは、隣接するセルフレームの双極板の間に、隔膜を挟んで正負の電極が配置され、１つのセルが形成される。ＲＦ電池は、電極が内蔵されたセルに電解液を循環させて充放電を行う。

[0003] レドックスフロー電池の電極は、電解液に含まれる活物質（金属イオン）の電池反応を促進させる反応場として機能する。従来、レドックスフロー電池用電極には、炭素繊維を含む炭素繊維集合体（例えばカーボンフェルトなど）がよく利用されており、炭素繊維としては、ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）繊維を原料とするＰＡＮ系炭素繊維が用いられることが多い（例えば、特許文献２～４を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１３－２３２４３４号公報

特許文献2：特開２０１５－１９００６６号公報

特許文献3：特開平８－２８７９２３号公報

特許文献4：特開２００１－８５０２５号公報

発明の概要

[0005] 本開示のレドックスフロー電池用電極は、

複数の炭素繊維を含む炭素繊維集合体で形成されたレドックスフロー電池用電極であって、

前記炭素繊維は表面に複数の襞を有し、

前記炭素繊維の断面の周長をL_1、前記炭素繊維の断面に外接する仮想矩形の周長をL_2とするとき、L_1とL_2との比L_1/L_2が１超である。

[0006] 本開示のレドックスフロー電池セルは、

上記本開示のレドクスフロー電池用電極を備える。

[0007] 本開示のレドックスフロー電池は、

上記本開示のレドックスフロー電池セルを備える。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]実施形態に係るレドックスフロー電池の動作原理図である。

[図2]実施形態に係るレドックスフロー電池の一例を示す概略構成図である。

[図3]セルスタックの一例を示す概略構成図である。

[図4]実施形態に係るレドックスフロー電池用電極を構成する炭素繊維の断面を模式的に示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] ［本開示が解決しようとする課題］

レドックスフロー電池の更なる電池性能の向上が望まれている。

[0010] 一般に、レドックスフロー電池用電極の材料となる炭素繊維集合体を構成する炭素繊維には、繊維の断面形状（繊維の長手方向に直交する断面の形状）が略円形の円形断面繊維が用いられていた。

[0011] レドックスフロー電池の電池性能を向上させる手段の１つとして、電極の反応抵抗を低減することが挙げられる。従来の炭素繊維集合体の電極では、炭素繊維の断面形状が円形であるため、電解液と接する反応面積が小さく、電極の反応抵抗を低減することが難しかった。

[0012] そこで、本開示は、電極の反応抵抗を低減できるレドックスフロー電池用電極を提供することを目的の一つとする。また、本開示は、電池性能に優れるレドックスフロー電池セル及びレドックスフロー電池を提供することを目的の一つとする。

[0013] ［本開示の効果］

本開示によれば、電極の反応抵抗を低減できるレドックスフロー電池用電極を提供できる。また、本開示によれば、電池性能に優れるレドックスフロー電池セル及びレドックスフロー電池を提供できる。

[0014] ［本願発明の実施形態の説明］

本発明者らは、炭素繊維集合体の電極を構成する炭素繊維として、繊維表面に複数の襞を有する異形断面繊維を用いることを提案する。これにより、繊維の比表面積を大きくして、電解液と接する反応面積を増やすことができ、電解液との反応性を向上させることができる。よって、電極の反応抵抗を低減でき、電池性能を向上できる。

[0015] 最初に本願発明の実施形態の内容を列記して説明する。

（１）実施形態に係るレドックスフロー電池用電極は、

複数の炭素繊維を含む炭素繊維集合体で形成されたレドックスフロー電池用電極であって、

前記炭素繊維は表面に複数の襞を有し、

前記炭素繊維の断面の周長をL_1、前記炭素繊維の断面に外接する仮想矩形の周長をL_2とするとき、L_1とL_2との比L_1/L_2が１超である。

[0016] 上記レドックスフロー電池用電極によれば、炭素繊維集合体で形成されていることで、電極内に空隙を有しており、電極内に電解液が流通し、電解液を浸透・拡散させることができる。よって、電極と電解液との反応領域が増え、反応場を確保し易い。更に、炭素繊維集合体を構成する炭素繊維の表面に複数の襞を有することで、繊維の表面積を大きくでき、電解液と接する反応面積が増え、電解液との反応性を改善できる。具体的には、炭素繊維の断面の周長（L_1）と炭素繊維の断面に外接する仮想矩形の周長（L_2）との比

L_1／L_2が１超であることで、繊維の比表面積が大きく、電解液と接する反応面積を十分に確保でき、電解液との反応性が向上する。したがって、上記レドックスフロー電池用電極は、電極の反応抵抗を低減できる。L_1／L_2の上限は、例えば２以下である。

[0017] 「炭素繊維の断面」とは、繊維の長手方向に直交する断面をいう。炭素繊維の断面に外接する仮想矩形は、次のようにして求める。図４に示すように、炭素繊維４０の断面の輪郭を特定する。そして、一対の平行線で繊維４０の輪郭を挟んだとき、その平行線の間隔が最小距離となる平行線の組を求めた後、これに直交する一対の平行線で繊維４０の輪郭を挟んだとき、その平行線の間隔が最大距離となる平行線の組を求め、これら二組の平行線で囲まれる矩形を仮想矩形Ｒとする。仮想矩形Ｒの短辺の長さａを炭素繊維４０の短径とし、長辺の長さｂを炭素繊維４０の長径とする。

[0018] （２）上記レドックスフロー電池用電極の一形態として、前記炭素繊維の断面の面積をS_1、前記炭素繊維の断面に外接する仮想矩形の面積をS_2とするとき、S_1とS_2との比S_1／S_2が０．５以上０．８以下であることが挙げられる。

[0019] 炭素繊維の断面の面積（S_1）と炭素繊維の断面に外接する仮想矩形の面積（S_2）との比S_1／S_2が０．５以上であることで、炭素繊維の強度を十分に確保し易く、電極の強度低下を抑制できる。S_1／S_2が大きい（１に近い）ほど、仮想矩形に占める繊維の断面積が大きくなるため、繊維強度を確保し易くなるが、襞間の隙間が狭くなるため、襞間の隙間に電解液が入り込み難くなる。そのため、電解液との反応面積を増やす効果が得られ難くなる。S_1／S_2が０．８以下であることで、襞間の隙間を十分に確保し易く、襞間の隙間への電解液の浸入が阻害され難くなる。よって、S_1／S_2が０．５以上０．８以下であることで、繊維強度を確保しつつ、電解液との反応面積を確保できる。

[0020] （３）上記レドックスフロー電池用電極の一形態として、前記炭素繊維の長径が５μｍ以上２０μｍ以下であることが挙げられる。

[0021] 炭素繊維の長径が５μｍ以上であることで、繊維の強度を確保し易く、電極の強度低下を抑制できる。炭素繊維の長径が２０μｍ以下であることで、繊維が細く、可撓性を有する。繊維が可撓性を有することにより、レドックスフロー電池セルを構成する隔膜に繊維が突き刺さり難くなる。「炭素繊維の長径」とは、上述した繊維断面に外接する仮想矩形の長辺の長さｂ（図４参照）をいう。

[0022] （４）上記レドックスフロー電池用電極の一形態として、前記炭素繊維のヤング率が２０ＧＰａ以上２００ＧＰａ以下であることが挙げられる。

[0023] 炭素繊維のヤング率が２０ＧＰａ以上であることで、繊維の曲げ剛性が高く、電極を圧縮変形させたときに、電極の損傷を抑制できる。炭素繊維のヤング率が２００ＧＰａ以下であることで、レドックスフロー電池セルを構成する隔膜に繊維が突き刺さることを回避し易い。

[0024] （５）上記レドックスフロー電池用電極の一形態として、前記炭素繊維集合体がカーボンフェルト又はカーボンクロスであることが挙げられる。

[0025] 炭素繊維集合体としては、具体的には、炭素繊維を織り合わせたカーボンフェルト（炭素繊維の不織布）やカーボンクロス（炭素繊維の織布）、炭素繊維と炭素を複合したカーボンペーパー（炭素繊維と炭素の複合材料）が挙げられる。中でも、カーボンフェルト、カーボンクロスは、繊維間に隙間があり、空隙率が比較的高いため、カーボンフェルト又はカーボンクロスを電極材料に用いた場合、電解液の流通性を確保し易く、電極内に電解液を浸透・拡散させ易い。特に、カーボンフェルトは、炭素繊維がランダムに配向しているため、電極内の隅々まで電解液を拡散させ易いなどの利点があり、好ましい。

[0026] 炭素繊維としては、具体的には、ＰＡＮ繊維を原料とするＰＡＮ系炭素繊維、ピッチ繊維を原料とするピッチ系炭素繊維、レーヨン繊維を原料とするレーヨン系炭素繊維が挙げられる。

[0027] （６）実施形態に係るレドックスフロー電池セルは、

上記（１）から（５）のいずれか１つに記載のレドックスフロー電池用電

極を備える。

[0028] 上記レドックスフロー電池セルは、上記した実施形態に係るレドックスフロー電池用電極を備えることで、電極の反応抵抗を低減することが可能であり、電池性能を向上できる。

[0029] （７）実施形態に係るレドックスフロー電池は、

上記（６）に記載のレドックスフロー電池セルを備える。

[0030] 上記レドックスフロー電池は、上記した実施形態に係るレドックスフロー電池セルを備えることで、電極の反応抵抗を低減でき、電池性能を向上することが可能であるため、電池性能に優れる。

[0031] ［本願発明の実施形態の詳細］

本願発明の実施形態に係るレドックスフロー電池用電極（以下、単に「電極」と呼ぶ場合がある）、レドックスフロー電池セル（以下、単に「セル」と呼ぶ場合がある）、及びレドックスフロー電池（ＲＦ電池）の具体例を、以下に図面を参照しつつ説明する。図中の同一符号は同一又は相当部分を示す。なお、本願発明はこれらの例示に限定されるものではなく、請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

[0032] 《ＲＦ電池》

初めに、図１～図３を参照して、実施形態に係るＲＦ電池１、及びＲＦ電池１に備えるセル１０の一例を説明する。図１、図２に示すＲＦ電池１は、正極電解液及び負極電解液に酸化還元により価数が変化する金属イオンを活物質として含有する電解液を使用し、正極電解液に含まれるイオンの酸化還元電位と、負極電解液に含まれるイオンの酸化還元電位との差を利用して充放電を行う電池である。ここでは、ＲＦ電池１の一例として、正極電解液及び負極電解液にＶイオンを含有するバナジウム電解液を使用したバナジウム系ＲＦ電池を示す。図１中のセル１０内の実線矢印は充電反応を、破線矢印は放電反応をそれぞれ示している。ＲＦ電池１は、交流／直流変換器Ｃを介して電力系統Ｐに接続され、例えば、負荷平準化用途、瞬低補償や非常用電

源などの用途、太陽光発電や風力発電といった自然エネルギー発電の出力平滑化用途に利用される。

[0033] ＲＦ電池１は、充放電を行うセル１０と、電解液を貯留するタンク１０６、１０７と、タンク１０６、１０７とセル１０との間で電解液を循環させる循環流路１００Ｐ、１００Ｎとを備える。

[0034] 《セル》

セル１０は、図１に示すように、正極電極１４と、負極電極１５と、両電極１４、１５間に介在される隔膜１１とを有する。セル１０の構造は、隔膜１１を挟んで正極セル１２と負極セル１３とに分離され、正極セル１２に正極電極１４、負極セル１３に負極電極１５が内蔵されている。

[0035] 正極電極１４及び負極電極１５の各電極は、炭素繊維を含む炭素繊維集合体であり、例えば、カーボンフェルト、カーボンクロス、カーボンペーパーのいずれかで形成されている。炭素繊維としては、例えば、ＰＡＮ系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維が挙げられる。隔膜１１は、例えば、水素イオンを透過するイオン交換膜で形成されている。炭素繊維集合体を構成する炭素繊維の詳細については後述する。

[0036] セル１０（正極セル１２及び負極セル１３）には、循環流路１００Ｐ、１００Ｎを通して電解液（正極電解液及び負極電解液）が循環する。正極セル１２には、正極電解液を貯留する正極電解液タンク１０６が正極循環流路１００Ｐを介して接続されている。同様に、負極セル１３には、負極電解液を貯留する負極電解液タンク１０７が負極循環流路１００Ｎを介して接続されている。各循環流路１００Ｐ、１００Ｎは、各タンク１０６、１０７からセル１０へ電解液を送る往路配管１０８、１０９と、セル１０から各タンク１０６、１０７へ電解液を戻す復路配管１１０、１１１と有する。各往路配管１０８、１０９には、各タンク１０６、１０７に貯留される電解液を圧送するポンプ１１２、１１３が設けられており、ポンプ１１２、１１３により電解液をセル１０に循環させる。

[0037] 《セルスタック》

セル１０は、単数のセル１０を備える単セルで構成されていてもよいし、複数のセル１０を備える多セルで構成されていてもよい。セル１０は通常、図２に示すような、セル１０を複数積層して備えるセルスタック２と呼ばれる形態で利用される。セルスタック２は、図３の下図に示すように、サブスタック２００をその両側から２枚のエンドプレート２２０で挟み込み、両側のエンドプレート２２０を締付機構２３０で締め付けることで構成されている。図３では、複数のサブスタック２００を備えるセルスタック２を例示している。サブスタック２００は、セルフレーム３、正極電極１４、隔膜１１、負極電極１５の順に複数積層され（図３の上図参照）、その積層体の両端に給排板２１０（図３の下図参照、図２では図示略）が配置された構造である。給排板２１０には、各循環流路１００Ｐ、１００Ｎ（図１、図２参照）の往路配管１０８、１０９及び復路配管１１０、１１１が接続される。

[0038] （セルフレーム）

セルフレーム３は、図３の上図に示すように、正極電極１４と負極電極１５との間に配置される双極板３１と、双極板３１の周囲に設けられる枠体３２とを有する。双極板３１の一面側には、正極電極１４が接触するように配置され、双極板３１の他面側には、負極電極１５が接触するように配置される。枠体３２の内側には、双極板３１が設けられ、双極板３１と枠体３２により凹部３２ｏが形成される。凹部３２ｏは、双極板３１の両側にそれぞれ形成され、各凹部３２ｏ内に正極電極１４及び負極電極１５が双極板３１を挟んで収納される。各凹部３２ｏは、正極セル１２及び負極セル１３（図１参照）の各セル空間を形成する。

[0039] 双極板３１は、例えば、プラスチックカーボンなどで形成され、枠体３２は、例えば、塩化ビニル樹脂（ＰＶＣ）、ポリプロピレン、ポリエチレン、フッ素樹脂、エポキシ樹脂などのプラスチックで形成されている。セルフレーム３は、双極板３１の周囲に枠体３２が射出成型などにより一体化されている。

[0040] セルスタック２（サブスタック２００）では、隣接する各セルフレーム３

の枠体３２の一面側と他面側とが互いに対向して突き合わされ、隣接する各セルフレーム３の双極板３１の間にそれぞれ１つのセル１０が形成されることになる。各電極１４、１５は、セル１０を組み立てたとき、枠体３２の各凹部３２ｏ内に厚さ方向に圧縮された状態で収納され、凹部３２ｏの深さによって電極１４、１５の圧縮状態の厚さが決まる。各セルフレーム３の枠体３２の間には、電解液の漏洩を抑制するため、Ｏリングや平パッキンなどの環状のシール部材３７が配置されている。枠体３２には、シール部材３７を配置するためのシール溝（図示せず）が形成されている。

[0041] セル１０内の電解液の流通は、セルフレーム３の枠体３２に貫通して形成された給液マニホールド３３、３４及び排液マニホールド３５、３６と、枠体３２に形成された給液スリット３３ｓ、３４ｓ及び排液スリット３５ｓ、３６ｓにより行われる。この例に示すセルフレーム３（枠体３２）の場合、正極電解液は、枠体３２の下部に形成された給液マニホールド３３から枠体３２の一面側に形成された給液スリット３３ｓを介して正極電極１４に供給され、枠体３２の上部に形成された排液スリット３５ｓを介して排液マニホールド３５に排出される。同様に、負極電解液は、枠体３２の下部に形成された給液マニホールド３４から枠体３２の他面側に形成された給液スリット３４ｓを介して負極電極１５に供給され、枠体３２の上部に形成された排液スリット３６ｓを介して排液マニホールド３６に排出される。給液マニホールド３３、３４及び排液マニホールド３５、３６は、セルフレーム３が積層されることによって電解液の流路を構成する。これら流路は、給排板２１０（図３の下図参照）を介して各循環流路１００Ｐ、１００Ｎ（図１、図２参照）の往路配管１０８、１０９及び復路配管１１０、１１１にそれぞれ連通しており、セル１０内に電解液を流通させることが可能である。

[0042] この例に示すセル１０では、正極電極１４及び負極電極１５の下側からそれぞれ電解液が供給され、各電極１４、１５の上側から電解液が排出されるようになっており、各電極１４、１５の下縁部から上縁部に向かって電解液が流れる。図２及び図３の上図中、各電極１４、１５内の矢印は電解液の全

体的な流通方向を示す。

[0043] （双極板）

双極板３１の各電極１４、１５に対向する面には、電解液が流通する複数の溝部を有する流路（図示せず）が形成されていてもよい。これにより、セル１０内を流れる電解液の流通抵抗を小さくでき、セル１０での電解液の圧力損失を低減できる。溝部の幅や深さは、双極板３１のサイズや厚さなどに応じて適宜選択することができ、特に限定されない。

[0044] （電極）

実施形態に係る電極（正極電極１４及び負極電極１５）は、複数の炭素繊維を含む炭素繊維集合体で形成されている。炭素繊維集合体の電極は多孔質であり、電極内に空隙を有しているため、電極内に電解液が流通し、電解液を浸透・拡散させることができる。よって、電解液との反応領域が増え、反応場を確保し易い。炭素繊維集合体としては、代表的には、カーボンフェルト、カーボンクロス、カーボンペーパーが挙げられる。中でも、カーボンフェルト、カーボンクロスは、空隙率が比較的高いため、電極材料に用いた場合、電解液の流通性を確保し易く、電極内に電解液を浸透・拡散させ易い。特に、カーボンフェルトは、炭素繊維がランダムに配向しているため、電極内の隅々まで電解液を拡散させ易いなどの利点がある。炭素繊維としては、代表的には、ＰＡＮ系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維が挙げられる。

[0045] 実施形態の電極の特徴の一つは、図４に示すように、炭素繊維集合体を構成する炭素繊維４０の表面に複数の襞４１を有する点にある。

[0046] （炭素繊維）

炭素繊維４０は、表面に複数の襞４１が形成された異形断面繊維であり、繊維表面に襞状の凹凸構造を有する。炭素繊維４０の表面に複数の襞４１を有することで、繊維４０の表面積を大きくして、電解液と接する反応面積を増やし、電解液との反応性を改善できる。

[0047] 〈周長比L_1／L_2〉

炭素繊維４０の断面の周長をL_1、炭素繊維４０の断面に外接する仮想矩形Ｒの周長をL_2とするとき、L_1とL_2との比L_1/L_2が１超である。

周長比L_1/L_2が１超であることで、電解液と接する反応面積を十分に確保でき、電解液との反応性が向上する。炭素繊維４０の表面積は周長L_1に比例することから、L_1/L_2が大きいほど、比表面積が大きく、電解液との反応面積が増えることになる。よって、L_1/L_2は１．１以上であることが好ましい。但し、L_1/L_2が大き過ぎる場合、襞４１の数が多くなり、襞４１同士がひっついたり、襞４１間の隙間が狭くなったりする懸念がある。そのため、襞４１間の隙間に電解液が入り込み難くなり、電解液との反応面積を増やす効果が得られ難くなる虞がある。L_1/L_2の上限は、例えば２以下であり、これにより、襞４１間に十分な隙間を確保して、襞４１間の隙間に電解液が浸入し易くなる。L_1/L_2の上限は、好ましくは１．８以下、更に１．６以下、１．４以下である。

[0048] 図４を参照して、炭素繊維４０の断面に外接する仮想矩形Ｒの求め方を具体的に説明する。電極の断面を光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）などで観察し、得られた断面観察像から炭素繊維４０の断面（繊維の長手方向に直交する断面）の輪郭を抽出する。そして、一対の平行線で繊維４０の輪郭を挟んだとき、その平行線の間隔が最小距離となる平行線の組を求めた後、これに直交する一対の平行線で繊維４０の輪郭を挟んだとき、その平行線の間隔が最大距離となる平行線の組を求める。これら二組の平行線で囲まれる矩形を仮想矩形Ｒとする。仮想矩形Ｒの短辺の長さａを炭素繊維４０の短径とし、長辺の長さｂを炭素繊維４０の長径とする。

[0049] 炭素繊維４０の断面の周長L_1は、断面観察像を画像解析することにより計測できる。本実施形態では、炭素繊維４０の断面の周長L_1と仮想矩形Ｒの周長L_2との周長比L_1/L_2は、次のようにして測定する。複数の炭素繊維について、それぞれの断面の周長L_1を計測すると共に、各繊維断面の仮想矩形Ｒを求めて、それぞれの仮想矩形Ｒの周長L_2を計測する。そして、各繊維のL_1/L_2を算出し、その平均値とする。測定する繊維の数は、例えば３本以上

、更に５本以上とする。

[0050] 更に、炭素繊維４０は以下の要件を満たすことが好ましい。

[0051] 〈面積比S_1／S_2〉

炭素繊維４０の断面の面積をS_1、炭素繊維４０の断面に外接する仮想矩形Ｒの面積をS_2とするとき、S_1とS_2との比S_1／S_2が０．５以上０．８以下である。

面積比S_1／S_2が０．５以上であることで、炭素繊維４０の強度を十分に確保し易く、電極の強度低下を抑制できる。S_1／S_2が大きい（１に近い）ほど、仮想矩形Ｒに占める繊維４０の断面積が大きくなるため、繊維強度を確保し易くなるが、襞４１間の隙間が狭くなる懸念がある。そのため、襞４１間の隙間に電解液が入り込み難くなり、電解液との反応面積を増やす効果が得られ難くなる虞がある。S_1／S_2が０．８以下であることで、襞４１間の隙間を十分に確保し易く、襞４１間の隙間への電解液の浸入が阻害され難くなる。よって、S_1／S_2が０．５以上０．８以下であることで、繊維強度を確保しつつ、電解液との反応面積を確保できる。S_1／S_2は、更に０．５５以上０．７５以下、０．７以下であることが挙げられる。炭素繊維４０の断面積S_1は、例えば２０μm^2以上３２０μm^2以下、更に３０μm^2以上３００μm^2以下、９０μm^2以下であることが挙げられる。

[0052] 炭素繊維４０の断面の面積S_1は、断面観察像を画像解析することにより計測できる。本実施形態では、炭素繊維４０の断面の面積S_1と仮想矩形Ｒの面積S_2との面積比S_1／S_2は、次のようにして測定する。複数の炭素繊維について、それぞれの断面の面積S_1を計測すると共に、各繊維断面の仮想矩形Ｒを求めて、それぞれの仮想矩形Ｒの面積S_2を計測する。そして、各繊維のS_1／S_2を算出し、その平均値とする。測定する繊維の数は、例えば３本以上、更に５本以上とする。

[0053] 〈繊維の長径〉

炭素繊維４０の長径が５μm以上２０μm以下である。

炭素繊維４０の長径（仮想矩形Ｒの長辺の長さｂに相当）が５μm以上で

あることで、繊維４０の強度を確保し易く、電極の強度低下を抑制できる。炭素繊維４０の長径が２０μｍ以下であることで、繊維が細く、可撓性を有することにより、セル１０を構成する隔膜１１（図３上図参照）に突き刺さり難い。また、炭素繊維４０の長径が２０μｍ以下の場合、電極の単位体積あたりの反応面積が増え、電解液との反応効率が高くなる。炭素繊維４０の長径は、更に１５μｍ以下であることが挙げられる。炭素繊維４０の短径（仮想矩形Ｒの短辺の長さａに相当）は、長径と同等以下であり、例えば２μｍ以上１５μｍ以下であることが挙げられる。

[0054] 炭素繊維４０の短径及び長径は、上述した仮想矩形Ｒの短辺及び長辺のそれぞれの長さａ、ｂとする。本実施形態では、炭素繊維４０の短径及び長径は、次のようにして測定する。複数の炭素繊維について、各繊維断面の仮想矩形Ｒを求めて、それぞれの仮想矩形Ｒの短辺の長さａ及び長辺の長さｂを計測する。そして、各仮想矩形Ｒの短辺及び長辺の長さａ、ｂを各繊維の短径及び長径とし、それぞれの平均値を算出する。測定する繊維の数は、例えば３本以上、更に５本以上とする。

[0055] 〈繊維のヤング率〉

炭素繊維４０のヤング率が２０ＧＰａ以上２００ＧＰａ以下である。

炭素繊維４０のヤング率が２０ＧＰａ以上であることで、繊維４０の曲げ剛性が高く、電極を圧縮変形させたときに、電極の損傷を抑制できる。炭素繊維４０のヤング率が２００ＧＰａ以下であることで、隔膜１１（図３上図参照）への突き刺さりを回避し易い。炭素繊維４０のヤング率は、例えば、炭素繊維の種類や、原料となる有機繊維を炭素化する焼成条件（焼成温度など）により調整可能である。

[0056] 炭素繊維４０のヤング率は、電極から炭素繊維を抜き取り、引張試験により測定することが挙げられる。

[0057] 〈繊維の作製〉

炭素繊維４０は、ＰＡＮ繊維、ピッチ繊維、レーヨン繊維などの有機繊維を焼成して炭素化することによって得られる。繊維表面に複数の襞４１を有

する炭素繊維４０は、表面に複数の襞が形成された異形断面の有機繊維を焼成することで作製できる。有機繊維は、繊維の原料溶液を紡糸口金（ノズル）から押し出して繊維にする工程で、ノズル孔の形状によって繊維の断面形状を変えることが可能である。上述した異形断面の有機繊維の場合、ノズル孔の内周面に複数の凹凸が周方向に形成されたノズルを用いて繊維表面に複数の襞を形成することによって作製することが可能である。

[0058] その他、実施形態に係る電極（正極電極１４及び負極電極１５）は以下の構成を備えることが挙げられる。

[0059] （電極の厚さ）

電極の厚さは、例えば０．２ｍｍ以上５．０ｍｍ以下であることが挙げられる。電極の厚さが０．２ｍｍ以上であることで、電解液との反応領域（反応場）を十分に確保し易い。電極の厚さが５．０ｍｍ以下であることで、電極内全体に電解液を十分に浸透・拡散させ易い。電極の厚さが更に２．０ｍｍ以下であれば、セル１０（図３上図参照）の厚みをより薄くできる。

[0060] 電極の上記厚さは、セルに組み込まれて圧縮された状態の厚さではなく、圧縮されていない状態、即ち電極に外力が作用していない自然状態での厚さをいう。

[0061] （電極の圧縮率）

電極の圧縮率は、例えば５０％以上９５％以下であることが挙げられる。電極の圧縮率が５０％以上であることで、電極の単位体積あたりの反応面積が増え、電解液との反応効率が高くなる。電極の圧縮率が９５％以下であることで、電極内の空隙を確保して、電解液の流通性を十分に確保し易い。また、電極の圧縮率が９５％以下の場合、過度の変形による電極の損傷を抑制できる。電極の圧縮率は、更に６０％以上８５％以下であることが挙げられる。電極の圧縮率は、例えば、電極の厚さや、電極を収納するセル空間（図３に示すセルフレーム３の凹部３２ｏ）の深さにより調整可能である。

[0062] 電極の圧縮率は、電極の圧縮状態の厚みをT_1、非圧縮状態の厚みをT_0とした場合、｛（T_0-T_1）／T_0）｝×１００（％）として求めることができ

る。

[0063] ［実施形態の効果］

実施形態に係る電極（正極電極１４及び負極電極１５）は、炭素繊維集合体で形成されており、炭素繊維集合体を構成する炭素繊維４０の表面に複数の襞４１を有することで、電解液と接する反応面積が増え、電解液との反応性を改善できる。そして、炭素繊維４０の断面の周長（L_1）と炭素繊維４０の断面に外接する仮想矩形Ｒの周長（L_2）との比L_1/L_2が１超であることで、電解液と接する反応面積を十分に確保でき、電解液との反応性が向上する。したがって、実施形態の電極によれば、電極の反応抵抗を低減でき、電池性能を向上できる。

[0064] 実施形態に係るセル１０は、上述した実施形態の電極を備えることで、電極の反応抵抗を低減することが可能であり、電池性能を向上できる。

[0065] 実施形態に係るＲＦ電池１は、上述した実施形態のセル１０を備えることで、電極の反応抵抗を低減でき、電池性能を向上することが可能であるため、電池性能に優れる。

[0066] ［試験例１］

断面形状が異なる炭素繊維からなる炭素繊維集合体を用意し、これを電極に用いて単セルのＲＦ電池を組み立て、その評価を行った。

[0067] 試験例１では、表面に複数の襞が形成された異形断面の有機繊維を原料とし、これをフェルト状に加工して焼成した各種炭素繊維集合体（カーボンフェルト）を電極に用いて、複数の単セル（試料Ｎｏ．１～４）を作製した。試料Ｎｏ．１～４の単セルに用いた電極を構成する炭素繊維は、繊維表面に複数の襞を有する。各電極から炭素繊維を抜き取り、引張試験を行って炭素繊維のヤング率を測定したところ、ヤング率は３０ＧＰａ～１５０ＧＰａの範囲であった。

[0068] 比較として、円形断面の有機繊維をフェルト状に加工して焼成したカーボンフェルトを用意し、これを電極に用いて単セル（試料Ｎｏ．１０）を作製した。試料Ｎｏ．１０の単セルに用いた電極を構成する炭素繊維のヤング率

は３００ＧＰａ程度であった。

[0069] それぞれの試料の単セルにおいて、正負の各電極には同じ炭素繊維からなるカーボンフェルト電極を用い、各電極の面積は９ｃｍ^{2}とした。また、各試料の単セルに用いた電極の厚さ及び圧縮率は同等程度となるように設定し、厚さ２．０ｍｍ、圧縮率６０％とした。

[0070] 〈炭素繊維の周長比・面積比・断面積〉

各試料の電極の断面をＳＥＭで観察し、画像解析により３本の炭素繊維の断面の周長$Ｌ_1$を計測すると共に、各繊維断面の仮想矩形Ｒの周長$Ｌ_2$を計測して、電極を構成する炭素繊維の周長比$Ｌ_1／Ｌ_2$の平均値を算出して求めた。また、同じ３本の炭素繊維について、断面の面積$Ｓ_1$を計測すると共に、各繊維断面の仮想矩形Ｒの面積$Ｓ_2$を計測して、電極を構成する炭素繊維の面積比$Ｓ_1／Ｓ_2$の平均値を算出して求めた。また、炭素繊維の断面積$Ｓ_1$の平均値を算出して求めた。各試料における電極を構成する炭素繊維の周長比$Ｌ_1／Ｌ_2$・面積比$Ｓ_1／Ｓ_2$・断面積$Ｓ_1$を表１に示す。

[0071] 〈炭素繊維の長径〉

上述した各繊維断面の仮想矩形Ｒの長辺の長さｂを計測し、その平均値を算出して、電極を構成する炭素繊維の長径を求めた。各試料における電極を構成する炭素繊維の長径を表１に示す。

[0072] 〈充放電試験〉

各試料の単セルを用いて単セルのＲＦ電池を組み立て、充放電試験を行った。正負の各電解液には、硫酸バナジウム水溶液（バナジウム濃度：１．７ｍｏｌ／Ｌ）を用いた。充放電試験は、電流密度７０ｍＡ／ｃｍ^{2}の定電流で行い、予め設定した所定の切り替え電圧に達したら、充電と放電とを切り替えた。そして、３サイクル充放電時のセル抵抗を求めた。セル抵抗は、充放電時の充電の中間電圧と放電の中間電圧との差を２で割り、その値を更に電流値で割った抵抗値に電極面積を掛けることにより算出するものとする。「中間電圧」とは、充電又は放電を開始してから終了するまでの時間の中間時点における電圧値をいう。

[0073] 〈電極の反応抵抗〉

各試料の単セル電池で求めたセル抵抗から電極の反応抵抗を求めた。反応抵抗は、セル抵抗から導電抵抗を差し引いた抵抗とし、下記の式により算出するものとする。導電抵抗はバッテリーハイテスタで測定して求めた。各試料における電極の反応抵抗を表１に示す。

反応抵抗（Ω・ｃｍ^2）＝セル抵抗（Ω・ｃｍ^2）－導電抵抗（Ω・ｃｍ^2）

[0074] [表1]

試料	炭素繊維				電極
No.	周長比 L_1/L_2	面積比 S_1/S_2	断面積 S_1 (μm^2)	長径 (μm)	反応抵抗 ($\Omega \cdot cm^2$)
1	1.06	0.72	76	11	0.25
2	1.15	0.59	53	12	0.24
3	1.33	0.68	37	11	0.24
4	1.45	0.77	55	10	0.25
10	0.79	0.79	95	11	0.31

[0075] 表１に示す結果から、電極を構成する炭素繊維の周長比Ｌ$_1$／Ｌ$_2$が１超である試料Ｎｏ．１～４は、試料Ｎｏ．１０に比較して反応抵抗が小さく、電極の反応抵抗を低減できていることが分かる。したがって、炭素繊維の周長比Ｌ$_1$／Ｌ$_2$が１超である場合、電極の反応抵抗を低減でき、ＲＦ電池の電池性能を向上できる。

符号の説明

[0076] １　レドックスフロー電池（ＲＦ電池）

２　セルスタック

１０　レドックスフロー電池セル（セル）

１１　隔膜

１２　正極セル　　１３　負極セル

１４　正極電極　　１５　負極電極

３　セルフレーム

３１　双極板　　３２　枠体

３２ｏ　凹部

３３、３４　給液マニホールド　　３５、３６　排液マニホールド

３３ｓ、３４ｓ　給液スリット　　３５ｓ、３６ｓ　排液スリット

３７　シール部材

４０　炭素繊維　　４１　襞

Ｒ　仮想矩形

１００Ｐ　正極循環流路　　１００Ｎ　負極循環流路

１０６　正極電解液タンク　　１０７　負極電解液タンク

１０８、１０９　往路配管　　１１０、１１１　復路配管

１１２、１１３　ポンプ

２００　サブスタック

２１０　給排板　　２２０　エンドプレート　　２３０　締付機構

Ｃ　交流／直流変換器　　Ｐ　電力系統

請求の範囲

[請求項1] 複数の炭素繊維を含む炭素繊維集合体で形成されたレドックスフロー電池用電極であって、

前記炭素繊維は表面に複数の襞を有し、

前記炭素繊維の断面の周長をL_1、前記炭素繊維の断面に外接する仮想矩形の周長をL_2とするとき、L_1とL_2との比L_1/L_2が１超であるレドックスフロー電池用電極。

[請求項2] 前記炭素繊維の断面の面積をS_1、前記炭素繊維の断面に外接する仮想矩形の面積をS_2とするとき、S_1とS_2との比S_1/S_2が０．５以上０．８以下である請求項１に記載のレドックスフロー電池用電極。

[請求項3] 前記炭素繊維の長径が５μｍ以上２０μｍ以下である請求項１又は請求項２に記載のレドックスフロー電池用電極。

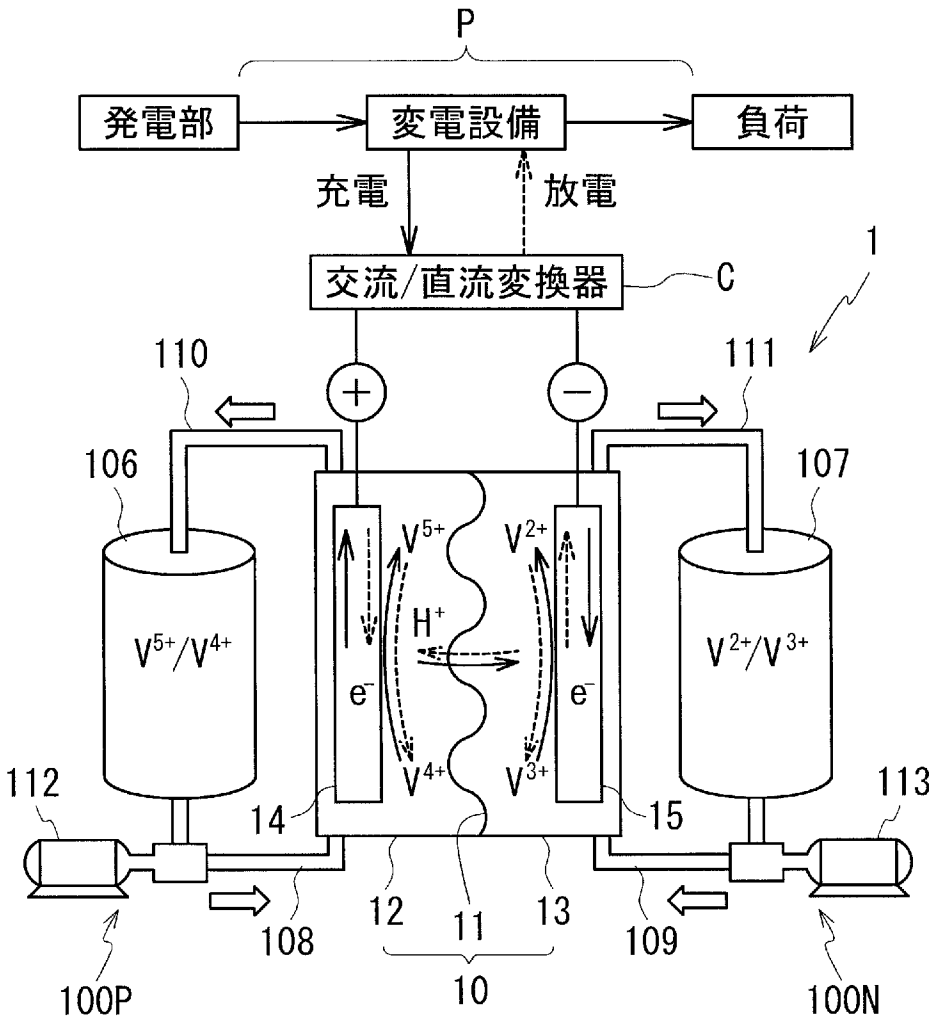
[請求項4] 前記炭素繊維のヤング率が２０ＧＰａ以上２００ＧＰａ以下である請求項１から請求項３のいずれか１項に記載のレドックスフロー電池用電極。

[請求項5] 前記炭素繊維集合体がカーボンフェルト又はカーボンクロスである請求項１から請求項４のいずれか１項に記載のレドックスフロー電池用電極。

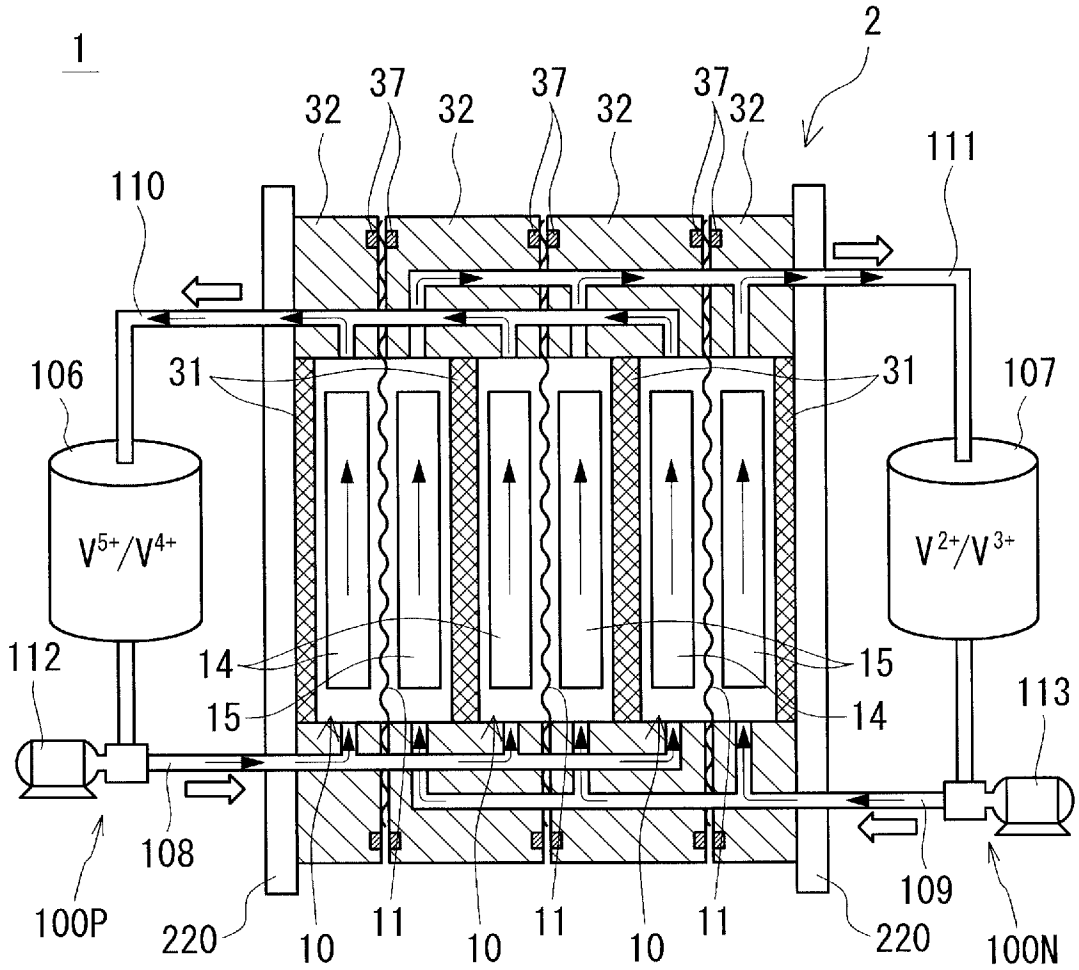
[請求項6] 請求項１から請求項５のいずれか１項に記載のレドックスフロー電池用電極を備えるレドックスフロー電池セル。

[請求項7] 請求項６に記載のレドックスフロー電池セルを備えるレドックスフロー電池。

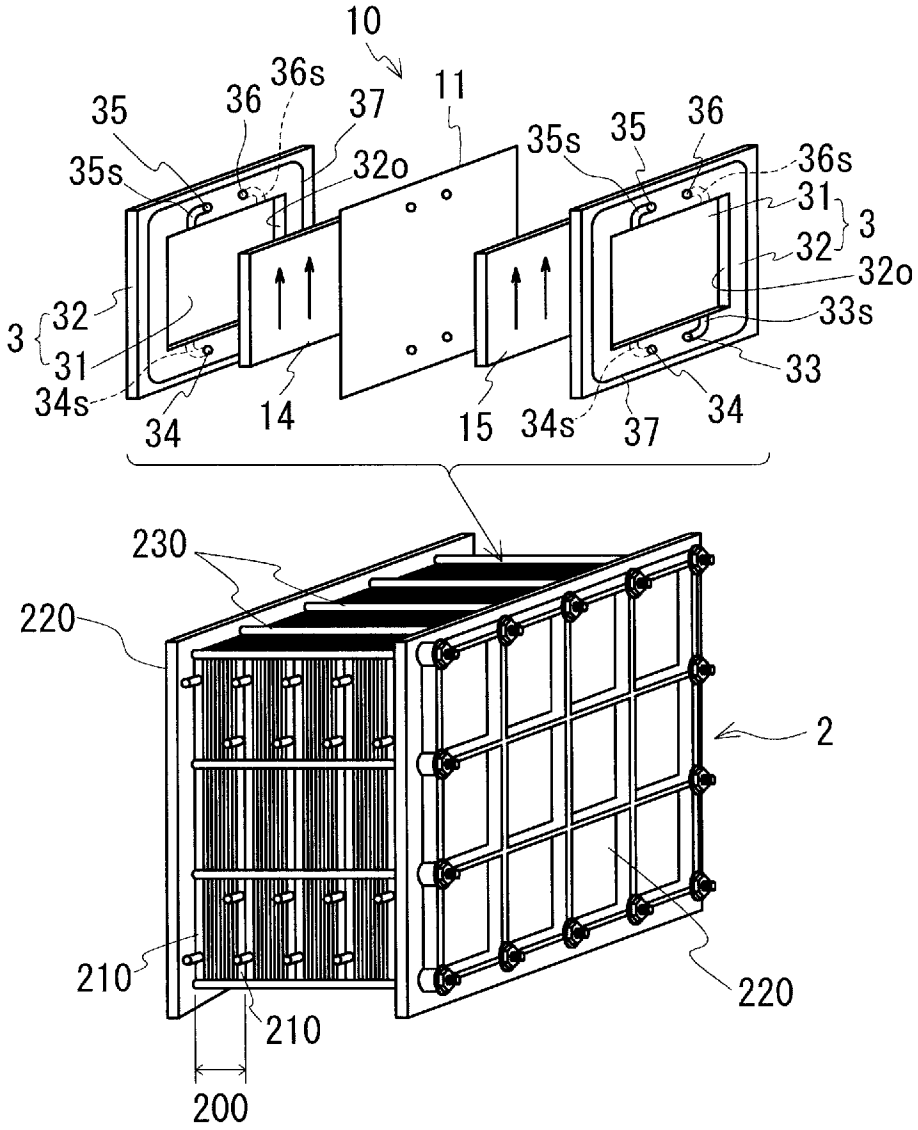
[図1]


P
発電部
変電設備
負荷
充電
放電
交流/直流変換器
C
1
110
111
106
107
V5+/V4+
V2+/V3+
V5+
V2+
H+
e-
e-
V4+
V3+
112
113
14
15
12
11
13
108
109
10
100P
100N

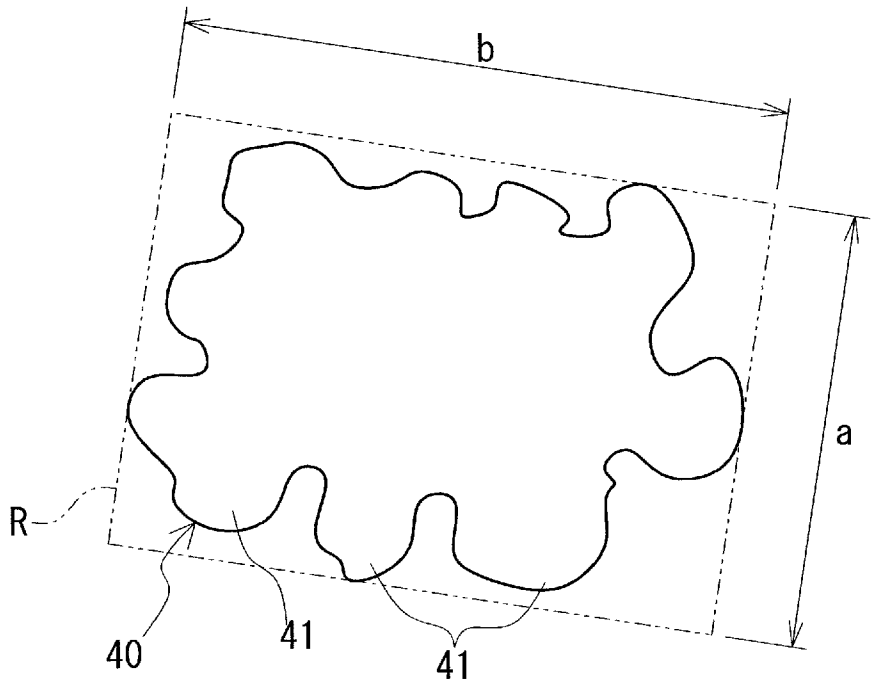
[図2]


1
2
32
37
32
37
32
37
32
111
110
106
31
31
107
V^{5+}/V^{4+}
V^{2+}/V^{3+}
112
14
15
15
14
113
108
109
100P
220
10
11
10
11
10
11
220
100N

[図3]


10
11
35
36
36s
37
35s
32o
3
32
31
34s
34
14
15
35s
35
36
36s
31
32
32o
33s
33
34s
37
34
230
220
2
210
210
220
200

[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/008167

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. H01M8/18(2006.01)i, H01M4/96(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. H01M8/18, H01M4/86-4/98

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2017-171511 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 28 September 2017, paragraphs [0010], [0012], [0054], fig. 1 (Family: none)	1-7
A	JP 2006-4709 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 05 January 2006, paragraphs [0011], [0012], fig. 1, 3 (Family: none)	1-7
A	JP 2004-200153 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 15 July 2004, claims 1, 6, fig. 2 & US 2004/0170886 A1, claims 1, 10, fig. 2 & KR 10-2004-0048308 A	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
05.06.2018	19.06.2018

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／００８１６７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M8/18(2006.01)i, H01M4/96(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M8/18, H01M4/86-4/98

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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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 2017-171511 A (住友電気工業株式会社) 2017.09.28, 段落 0010, 0012, 0054, 図 1 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2006-4709 A (日産自動車株式会社) 2006.01.05, 段落 0011-0012, 図 1, 3 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2004-200153 A (三洋電機株式会社) 2004.07.15, 請求項 1, 6, 図 2 & US 2004/0170886 A1 claims1, 10, Fig.2 & KR 10-2004-0048308 A	1-7

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０５．０６．２０１８	１９．０６．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　９２７５
高木　康晴

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７