



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113544887 A

(43) 申请公布日 2021.10.22

(21) 申请号 202080019619.0

伊藤贤一 池上雄大

(22) 申请日 2020.03.06

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

(30) 优先权数据

2019-045662 2019.03.13 JP

公司 11021

代理人 薛海蛟

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.09.08

(51) Int.Cl.

H01M 4/96 (2006.01)

C01B 32/00 (2006.01)

H01M 8/18 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/009753 2020.03.06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/184449 JA 2020.09.17

(71) 申请人 东洋纺株式会社

地址 日本国大阪府

申请人 住友电气工业株式会社

(72) 发明人 岩原良平 小林真申 松村贵弘

森本佳奈 大矢正幸 董雍容

权利要求书1页 说明书25页 附图2页

(54) 发明名称

氧化还原液流电池用碳电极材料及具备其的氧化还原液流电池

(57) 摘要

本发明提供一种氧化还原液流电池用碳电极材料,其即使在使用了Mn-Ti系电解液的情况下,也能够使Mn离子稳定化并降低初期充放电时的电池电阻,并且抗氧化性极其优异。本发明的电极材料包含碳质纤维(A)、石墨粒子(B)和将它们粘合的碳质材料(C),其满足下述要件:(1)将碳质材料(C)中的、通过X射线衍射求出的c轴方向的微晶尺寸设为Lc(C)时,Lc(C)为10nm以上,(2)将碳质纤维(A)中的、通过X射线衍射求出的c轴方向的微晶尺寸设为Lc(A)时,Lc(C)/Lc(A)为1.0以上,(3)碳质纤维(A)的结构体中,平均曲率为1R以上、平均纤维直径为5 μ m~15 μ m,(4)碳电极材料表面的键合氧原子数为碳电极材料表面的碳原子总数的1.0%以上。

1. 一种氧化还原液流电池用碳电极材料,其包含碳质纤维(A)、石墨粒子(B)和将它们粘合的碳质材料(C),且满足以下要件:

(1) 将碳质材料(C)中的、通过X射线衍射求出的c轴方向的微晶尺寸设为 $L_c(C)$ 时, $L_c(C)$ 为10nm以上,

(2) 将碳质纤维(A)中的、通过X射线衍射求出的c轴方向的微晶尺寸设为 $L_c(A)$ 时, $L_c(C)/L_c(A)$ 为1.0以上,

(3) 碳质纤维(A)的结构体中,平均曲率为1R以上、平均纤维直径为 $5\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$,

(4) 碳电极材料表面的键合氧原子数为碳电极材料表面的碳原子总数的1.0%以上。

2. 根据权利要求1所述的碳电极材料,其中,当测定根据压汞法得到的表面积时,细孔直径 $0.1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 的表面积A为 $0.3\text{m}^2/\text{g}\sim 3.5\text{m}^2/\text{g}$,并且所述表面积A占总表面积的比率为50%以上。

3. 根据权利要求1或2所述的碳电极材料,其中,所述石墨粒子(B)和所述碳质材料(C)相对于碳质纤维(A)、石墨粒子(B)和碳质材料(C)的总量的质量含有率均为20%以上,并且,所述碳质材料(C)相对于所述石墨粒子(B)的质量比为0.2~3.0。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的碳电极材料,其中,所述 $L_c(A)$ 为1nm~10nm。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的碳电极材料,其中,由氮吸附量求出的BET比表面积为 $1.0\text{m}^2/\text{g}\sim 8\text{m}^2/\text{g}$ 。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的碳电极材料,其中,所述石墨粒子(B)包含选自鳞片状石墨、薄片化石墨、球状石墨、和膨胀化石墨中的至少1种以上。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的碳电极材料,其中,滴加水滴时的通水速度为0.5mm/sec以上。

8. 一种氧化还原液流电池,其具备权利要求1~7中任一项所述的碳电极材料。

9. 一种锰/钛系氧化还原液流电池,其使用权利要求1~7中任一项所述的碳电极材料。

氧化还原液流电池用碳电极材料及具备其的氧化还原液流电池

技术领域

[0001] 本发明涉及在氧化还原液流电池中使用的碳电极材料,进一步详细而言,涉及:抗氧化性优异并且为低电阻,在氧化还原液流电池整体的能量效率方面优异的碳电极材料。

背景技术

[0002] 氧化还原液流电池是利用了在氧化还原液流离子的水溶液中的氧化还原的电池,由于为仅在液相中的温和反应,因此是安全性非常高的大容量蓄电池。

[0003] 如图1所示,氧化还原液流电池的主要结构包括储存电解液(正极电解液、负极电解液)的外部罐6、7和电解槽EC。在电解槽EC中,在相对的集电板1、1之间配置有离子交换膜3。在氧化还原液流电池中,将含有活性物质的电解液通过泵8、9从外部罐6、7输送到电解槽EC的同时,在电解槽EC中内置的电极5上进行电化学能量转换,即进行充放电。作为电极5的材料,使用具有耐化学药品性、具有导电性且具有通液性的碳材料。

[0004] 作为在氧化还原液流电池中使用的电解液,代表性地使用含有因氧化还原而价数变化的金属离子的水溶液。关于电解液,由在正极使用铁的盐酸水溶液、在负极使用铬的盐酸水溶液的类型,替换为在两极使用电动势高的钒的硫酸水溶液的类型,实现了高能量密度化。

[0005] 在正极电解液中使用硫酸氧钒,负极电解液中使用硫酸钒的各种硫酸酸性水溶液的氧化还原液流电池的情况下,放电时,含有 V^{2+} 的电解液供给到负极侧的液体流路,含有 V^{5+} (实际上含有氧的离子)的电解液供给到正极侧的液体流路。在负极侧的液体流路中,在三维电极内 V^{2+} 放出电子被氧化成 V^{3+} 。被放出的电子通过外部电路在正极侧的三维电极内将 V^{5+} 还原成 V^{4+} (实际上含有氧的离子)。随着该氧化还原反应,负极电解液中的 SO_4^{2-} 不足,正极电解液中 SO_4^{2-} 过剩,因此通过离子交换膜, SO_4^{2-} 从正极侧移动到负极侧,电荷平衡得以保持。或者,也可以通过 H^+ 透过离子交换膜从负极侧移动到正极侧,电荷平衡得以保持。充电时进行与放电相反的反应。

[0006] 作为氧化还原液流电池用电极材料,特别要求以下所示性能。

[0007] 1) 不引起作为目的的反应以外的副反应(反应选择性高),具体而言电流效率(η_I)高。

[0008] 2) 电极反应活性高,具体而言电池电阻(R)小。即电压效率(η_V)高。

[0009] 3) 与上述1)、2)相关的电池能量效率(η_E)高。

[0010] $\eta_E = \eta_I \times \eta_V$

[0011] 4) 对于反复使用的劣化小(长寿命),具体地电池能量效率(η_E)的降低量小。

[0012] 例如在专利文献1中,公开了一种碳质材料,其作为能够提高电池的总能量效率的Fe-Cr电池的电极材料,具有结晶性高的特定拟石墨微晶结构。具体而言,公开了一种碳质材料,其具有:通过广角X射线分析求出的 $\langle 002 \rangle$ 面间距为平均 3.70 \AA 以下,或c轴方向的微晶尺寸为平均 9.0 \AA 以上的拟石墨微晶,且总酸性官能团量为至少 0.01 meq/g 。

[0013] 专利文献2中,公开了一种作为提高电池的能量效率且改善充放电循环寿命的铁-钒系氧化还原液流电池等电场层用电极的碳电极材料,由将聚丙烯腈系纤维作为原料的碳质纤维、具有通过广角X射线分析求出的<002>面间距为 $3.50\text{\AA}\sim 3.60\text{\AA}$ 的拟石墨微晶结构的碳形成,该碳表面的键合氧原子数为碳原子数的10%~25%。

[0014] 专利文献3中,公开了一种电极,其作为在整个电池系中的能量效率方面优异、性能随长时间使用变化少的钒系氧化还原电池用碳电极材料,具有通过广角X射线分析求出的<002>面间距为 $3.43\text{\AA}\sim 3.60\text{\AA}$ 、c轴方向的微晶尺寸为 $15\text{\AA}\sim 33\text{\AA}$ 、a轴方向的微晶尺寸为 $30\text{\AA}\sim 75\text{\AA}$ 的拟石墨微晶结构,通过XPS表面分析求出的表面酸性官能团量为表面碳原子总数的0.2%~1.0%,表面键合氮原子数为表面碳原子总数的3%以下。

[0015] 另外专利文献4中,公开了一种电极材料,其作为提高钒系氧化还原液流电池的综合效率、初期充电时的电池电阻进一步降低的碳电极材料,其包括在碳质纤维上附着以下碳微粒的碳复合材料,所述碳微粒的晶体构造为由通过广角X射线分析求出的<002>面间距为 $3.43\text{\AA}\sim 3.70\text{\AA}$,且平均1次粒径为30nm以上且 $5\mu\text{m}$ 以下,上述复合材料的晶体结构为:通过广角X射线分析求出的<002>面间距为 $3.43\text{\AA}\sim 3.60\text{\AA}$ 、c轴方向的微晶尺寸为 $15\text{\AA}\sim 35\text{\AA}$ 、a轴方向的微晶尺寸为 $30\text{\AA}\sim 75\text{\AA}$ 。关于上述碳复合材料记载了:优选碳质纤维与碳微粒紧贴,或者,通过像酚树脂那样的粘接剂而被粘接,通过使用粘接剂,不会使作为电化学反应场所的碳质纤维表面过度减少,作为碳质纤维可以只固定原本接触的部分。实施例一栏中,公开了一种碳质纤维无纺布,其是将无纺布浸渍在混合了碳微粒(酚树脂)5重量%(实施例1)、或者混合了酚树脂5重量%(实施例2~4)的溶液中,然后进行碳化、干式氧化处理而得到的。

[0016] 在氧化还原液流电池中使用的电解液的开发从那之后也一直在推进,作为具有比上述钒系电解液更高的电动势、能够稳定且廉价地供应的电解液,例如,专利文献5中提出了在正极使用锰、在负极使用铬、钒、钛的电解液(例如Mn-Ti系电解液)。

[0017] 现有技术文献

[0018] 专利文献

[0019] 专利文献1:日本特开昭60-232669号公报

[0020] 专利文献2:日本特开平5-234612号公报

[0021] 专利文献3:日本特开2000-357520号公报

[0022] 专利文献4:日本特开2017-33758号公报

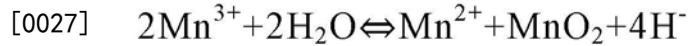
[0023] 专利文献5:日本特开2012-204135号公报

发明内容

[0024] 发明要解决的课题

[0025] 然而,判明了若将如专利文献2~4中的钒系电解液中使用的电极材料,作为使用了专利文献5中记载的Mn-Ti系电解液的氧化还原液流电池(以下,有时简称为Mn-Ti系氧化还原液流电池。)的碳电极材料使用,则在初期充放电时,电池电阻显著增加,电池能量效率降低。

[0026] 如下述的歧化反应, Mn离子在水溶液中不稳定, 反应速度慢, 因此电池电阻增加。另外, 也判明了充电时产生的Mn离子(正极充电液)的氧化能力非常强, 因此电极材料劣化。发现了特别是对于Mn离子的抗氧化性而言, 是Mn-Ti系氧化还原液流电池中强烈需求的特性, 仅使用上述专利文献2~4中记载的氧化还原液流电池用电极材料并不能充分应对上述问题, 难以同时实现高抗氧化性和低电阻。



[0028] 本发明是鉴于上述情况而完成的, 其目的在于, 提供一种氧化还原液流电池用碳电极材料, 特别是, 即使在使用Mn-Ti系电解液的情况下, 也能够使得对Mn离子(正极充电液)的抗氧化性提高, 同时也使初期充放电时的电池电阻降低并使电池能量效率提高。

[0029] 用于解决课题的手段

[0030] 本发明人等为了解决上述课题, 进行了研究。结果发现: 若使用石墨粒子(B)作为碳粒子, 同时使用满足下述要件的碳质纤维(A)、碳质材料(C)、和碳质纤维(A)的结构体, 则能够实现所期望的目的, 从而完成了本发明。

[0031] 涉及能够解决上述课题的本发明的氧化还原液流电池用碳电极材料的构成如下。

[0032] 1. 一种氧化还原液流电池用碳电极材料, 其包含碳质纤维(A)、石墨粒子(B)和将它们粘合的碳质材料(C), 且满足下述要件:

[0033] (1) 将碳质材料(C)中的、通过X射线衍射求出的c轴方向的微晶尺寸设为 $L_c(C)$ 时, $L_c(C)$ 为10nm以上,

[0034] (2) 将碳质纤维(A)中的、通过X射线衍射求出的c轴方向的微晶尺寸设为 $L_c(A)$ 时, $L_c(C)/L_c(A)$ 为1.0以上,

[0035] (3) 在碳质纤维(A)的结构体中, 平均曲率为1R以上、平均纤维直径为 $5\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$,

[0036] (4) 碳电极材料表面的键合氧原子数为碳电极材料表面的碳原子总数的1.0%以上。

[0037] 2. 根据上述1所述的碳电极材料, 其中, 当测定根据压汞法得到的表面积时, 细孔直径 $0.1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 的表面积A为 $0.3\text{m}^2/\text{g} \sim 3.5\text{m}^2/\text{g}$, 并且所述表面积A占总表面积的比率为50%以上。

[0038] 3. 根据上述1或2所述的碳电极材料, 其中, 所述石墨粒子(B)和所述碳质材料(C)相对于碳质纤维(A)、石墨粒子(B)和碳质材料(C)的总量的质量含有率均为20%以上, 并且, 所述碳质材料(C)相对于所述石墨粒子(B)的质量比为0.2~3.0。

[0039] 4. 根据上述1~3中任一项所述的碳电极材料, 其中, 所述 $L_c(A)$ 为1nm~10nm。

[0040] 5. 根据上述1~4中任一项所述的碳电极材料, 其中, 由氮吸附量求出的BET比表面积为 $1.0\text{m}^2/\text{g} \sim 8\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0041] 6. 根据上述1~5中任一项所述的碳电极材料, 其中, 所述石墨粒子(B)包含选自鳞片状石墨、薄片化石墨、球状石墨和膨胀化石墨中的至少1种以上。

[0042] 7. 根据上述1~6中任一项所述的碳电极材料, 其中, 滴加水滴时的通水速度为0.5mm/sec以上。

[0043] 8. 一种氧化还原液流电池, 其具备上述1~7中任一项所述的碳电极材料。

[0044] 9. 一种锰/钛系氧化还原液流电池, 其使用上述1~7中任一项所述的碳电极材料。

[0045] 发明的效果

[0046] 本发明的碳电极材料由于能够同时实现高抗氧化性和低电阻,因此特别是作为Mn-Ti系氧化还原液流电池用的电极材料是有用的。特别是,根据本发明,即使是在电极材料的使用中充电电解液的重量显著减少且氧化劣化的情况下,也能够维持与初期的电阻值大致相同程度的电阻值,因此能够提供在抗氧化性方面极其优异的电极材料。

[0047] 像这样的本发明的碳电极材料适用于流动型和非流动型的电池,或者与锂、电容器、燃料电池的系统复合化的氧化还原液流电池。

附图说明

[0048] [图1]图1是氧化还原液流电池的示意图。

[0049] [图2]图2是适用于本发明的具有三维电极的液体流通型电解槽的分解立体图。

[0050] [图3]图3是在后述实施例2中,表2A的No.1(使用水刺布的本发明例)的SEM照片(倍率100倍)。

[0051] [图4]图4是在后述实施例2中,表2A的No.15(使用水刺布的比较例)的SEM照片(倍率100倍)。

[0052] [图5]图5是在后述实施例2中,表2A的No.10(使用碳纸的比较例)的SEM照片(倍率100倍)。

具体实施方式

[0053] 特别地,本发明人等为了提供一种优选在如下Mn-Ti系氧化还原液流电池中使用的碳电极材料而进行了潜心研究,该Mn-Ti系氧化还原液流电池在正极活性物质中使用Mn离子、在负极活性物质中使用Ti离子等。与以往的V系氧化还原液流电池、Fe-Cr系氧化还原液流电池不同,在Mn-Ti系氧化还原液流电池中,具有对Mn离子的抗氧化性是重要的,但迄今为止提出的电极材料并未考虑到这一点。因此,根据本发明人等的研究结果判明了,若将以往的电极材料使用在Mn-Ti系氧化还原液流电池中,则难以同时实现抗氧化性和低电阻。

[0054] 当提供上述碳电极材料时,本发明人等首先回顾了显示反应性的粒子的要件。通常,作为显示出在氧化还原液流电池中的反应活性的粒子,可以列举以下公知的碳粒子:乙炔黑(乙炔的煤)、油黑(炉黑、油的煤)、气黑(气的煤)等碳黑类;石墨化的煤、碳纤维粉末、碳纳米管(CNT、carbon nanotube)、碳纳米纤维、碳气凝胶、介孔碳、玻璃状碳粉末、活性炭、石墨烯、氧化石墨烯、N掺杂CNT、硼掺杂CNT、富勒烯、石油焦、乙炔焦、无烟碳焦等碳粒子等。这些之中,如碳黑类那样的、反应性和比表面积高、低结晶性的粒子,相对于正极锰的充电液容易被氧化,不能使用。另一方面,若仅使用像CNT等碳粒子那样的、碳结晶性高的粒子,则无法表现充分的反应活性。此外由于它们稀少且昂贵,因此不适合作为廉价的电极材料。

[0055] 因此,本发明人等采用了石墨粒子作为显示反应性的粒子。

[0056] 此外,作为碳质材料(C),采用了:将碳质纤维(A)和石墨粒子(B)两者粘合的粘合性碳质材料,且为满足下述要件(1)和(2)的高结晶性的碳质材料。

[0057] (1)将通过X射线衍射求出的c轴方向的微晶尺寸设为 $L_c(C)$ 时, $L_c(C)$ 为10nm以上

[0058] (2)将碳质纤维中的、通过X射线衍射求出的c轴方向的微晶尺寸设为 $L_c(A)$ 时, $L_c(C)/L_c(A)$ 为1.0以上

[0059] 此处“将碳质纤维(A)和石墨粒子(B)两者粘合”(换言之,在本发明中使用的碳质

材料作为碳质纤维和石墨粒子的粘合剂发挥作用)是指通过该碳质材料,碳质纤维和石墨粒子的表面及内部(包括碳质纤维之间、石墨粒子彼此)牢固地粘合,看作整个电极材料的情形下通过该碳质材料,以碳质纤维被包覆,同时石墨粒子的表面露出的方式构成。

[0060] 然而,粘合后的碳质材料优选不成为被膜状态。此处“不成为被膜状态”是指在碳质纤维(A)的纤维之间,碳质材料(C)未形成像全蹼足(全蹼足)、蹼足那样的蹼状状态。这是由于当形成被膜状态时,电解液的通液性劣化,不能有效利用上述石墨粒子的反应表面积。

[0061] 作为参考,图3示出SEM照片,其表示在本发明的电极材料中,碳质纤维(A)和石墨粒子(B)两者粘合的状态。该图3是在后述实施例2中,表2A的No.1(使用满足本发明要件的水刺布的本发明例)的SEM照片(倍率100倍)。由图3可知,通过碳质材料(C),碳质纤维(A)和石墨粒子(B)的表面及内部牢固地粘合,通过该碳质材料(C),碳质纤维(A)被包覆,同时石墨粒子(B)的表面露出。

[0062] 另一方面,图4和图5是表示本发明的电极材料中碳质纤维(A)和石墨粒子(B)未粘合的状态的SEM照片。这其中,图4是在后述实施例2中,表2A的No.15(使用了不满足本发明的电极材料要件的水刺布的比较例)的SEM照片(倍率100倍),图5是在后述实施例2中,表2A的No.10(使用了不满足本发明要件的碳纸的比较例)的SEM照片(倍率100倍)。

[0063] 为了得到像这样的粘合状态,优选增多碳质材料(C)相对于碳质纤维(A)和石墨粒子(B)和碳质材料(C)的总量的含有比率,在本发明中,例如设定在20质量%以上。在这点上,在本发明中使用的碳质材料(C)与上述专利文献4中记载的碳质材料不同。这是由于在专利文献4中,基于仅将碳质纤维和碳微粒原本接触的部分固定(粘接)即可的想法,只认识到将使用的碳质材料作为部分粘接剂发挥作用即可。因此,在专利文献4的实施例中,碳质材料的含有率最多为14.4质量%。

[0064] 判明了若使用像这样的粘合性碳质材料(C),则碳质材料(C)经由石墨粒子(B)将碳质纤维(A)之间等牢固地粘合,因此能够形成高效的导电路径,进一步有效发挥添加上述石墨粒子(B)带来的作用,能够同时实现低电阻和高抗氧化性。

[0065] 此外判明了,通过使用满足上述(1)、(2)的高结晶性的碳质材料(C),不仅碳质材料本身被赋予高抗氧化性,而且也能够提高对碳质纤维(A)的氧化劣化的保护效果。在上述专利文献4中,由于完全没有特别考虑上述(1),因此认为无法得到所期望的抗氧化性。

[0066] 此外在本发明中使用的碳质纤维(A)的结构体满足平均曲率1R以上、平均纤维直径 $5\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ 。特别是上述结构体满足曲率1R以上是重要的。由此,可以进一步提高电极材料的抗氧化性(详细内容将后述)。

[0067] 此外本发明的碳电极材料满足下述要件(4)。

[0068] (4) 碳电极材料表面的键合氧原子数为碳电极材料表面的碳原子数总数的1.0%以上

[0069] 由此,可以将氧原子导入到碳的边缘面、缺陷结构部。其结果,在电极材料的表面,被导入的氧原子生成羰基、醌基、内酯基、自由基的氧化物等反应基团,因此这些反应基团明显有助于电极反应,能够获得足够低的电阻。

[0070] 由于本发明的电极材料如上述那样构成,因此能够得到非常高的抗氧化性,并且提高反应活性,能够得到低电阻且长寿命的电极。特别是当将本发明的电极材料作为正极锰系氧化还原液流电池的电解槽用电极材料使用时,能够使初期充放电时的电池电阻降

低,使电池能量效率提高,变能够提供对于正极充电液的抗氧化性方面优异的碳电极材料。

[0071] 在下文中,参考图2,对照每个构成要件详细说明本发明。

[0072] 图2是适用于本发明的液体流通型电解槽的分解立体图。关于图2的电解槽,在相对的两枚集电板1、1之间设置有离子交换膜3,在离子交换膜3的两侧通过隔板2形成沿着集电板1、1的内面的电解液的液体流路4a、4b。在液体流路4a、4b的至少一个中设置有电极材料5。集电板1中设有电解液的液流入口10和液流出口11。如图2所示,若设为:由电极材料5和集电板1构成电极、电解液通过电极材料5中的结构(电极结构的三维化),则通过集电板1确保电子输送的同时,将电极材料5的整个细孔表面作为电化学反应场所,能够提高充放电效率。其结果,提高电解槽的充放电效率。

[0073] 如上所述,本发明的电极材料5是将碳质纤维(A)作为基材,以高结晶的碳质材料(C)担载石墨粒子(B)的电极材料,满足上述要件(1)~(4)。各要件的详细内容如下。

[0074] [碳质纤维(A)]

[0075] 在本发明中使用的碳质纤维是将有机纤维前体进行加热碳化处理(详细内容将后述。)而得到的纤维,意味着质量比90%以上是由碳构成的纤维(JIS L 0204-2)。作为成为碳质纤维原料的有机纤维前体,可以使用聚丙烯腈等丙烯酸系纤维;酚纤维;聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)等PBO纤维;芳香族聚酰胺纤维;各向同性沥青纤维、各向异性沥青纤维、中间相沥青、等沥青纤维;纤维素纤维;等。其中,从抗氧化性优异、强度、弹性率优异等观点出发,作为有机纤维前体,优选丙烯酸系纤维、酚纤维、纤维素纤维、各向同性沥青纤维、各向异性沥青纤维,更优选丙烯酸系纤维。丙烯酸系纤维只要是含有以丙烯腈为主要成分的纤维则没有特别限定,但在形成丙烯酸系纤维的原料单体中,丙烯腈的含量优选为95质量%以上,更优选为98质量%以上。

[0076] 有机纤维的质均分子量没有特别限定,但优选为10000以上且100000以下,更优选为15000以上且80000以下,进一步优选为20000以上且50000以下。质均分子量可以通过凝胶渗透色谱(GPC)、溶液粘度等方法测定。

[0077] 碳质纤维的平均纤维直径优选为 $0.5\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ 。若平均纤维直径小于 $0.5\mu\text{m}$,则通液性劣化。另一方面,若平均纤维直径大于 $40\mu\text{m}$,则三维结构变得过粗、电池电阻变高。若考虑通液性和三维结构体的平衡,则更优选为 $3\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 。

[0078] 另外,碳质纤维的平均纤维长度优选为 $30\text{mm}\sim 100\text{mm}$ 。若平均纤维长度小于 30mm ,则存在纤维的缠绕不充分、氧化劣化时无法维持组织形态等问题。另一方面,若平均纤维长度大于 100mm ,则存在纤维变得难以解纤、均匀性受损等问题。更优选为 $40\text{mm}\sim 80\text{mm}$ 。

[0079] 在本发明中,将上述碳质纤维的结构体(以下有时称为纤维结构体。)用作基材。由于使用了上述纤维结构体,因此提高了强度,操作、加工性变得容易。

[0080] 此外,上述纤维结构体满足平均曲率 $1R$ 以上、以及平均纤维直径 $5\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ 。在本发明中,特别是使用平均曲率为 $1R$ 以上的纤维结构体是重要的,与含有不满足上述要件的结构体的电极材料相比,含有上述纤维结构体的电极材料即使在严酷的氧化劣化环境下,抗氧化性也显著提高。详细地,根据本发明人等的研究结果初次阐明了(参照后述表2中,“抗氧化性试验”的“电池总电阻”一栏):即使是在电极材料使用中充电液的重量大幅减少至原来的一半左右且氧化劣化的情况下,由于通过三维结构体也能维持组织形态,因此能够维持与初期电阻值大致相同程度的电阻,能够提供氧化劣化时粒子脱落少、抗氧化性极

其优异的电极材料。另一方面,在不满足上述条件的纤维结构体的情况下,若重量大幅减少至原来的一半左右,则无法维持组织形态。因此,由组织体所维持的空间消失,电池内的液流动性显著劣化且电池性能大幅度劣化。

[0081] 此处“曲率R”是表示碳质纤维弯曲程度的指标,用曲率半径r的倒数($R=1/r$,r的单位为mm)表示。曲率R越大(即曲率半径r越小),意味着弯曲程度越大。在本发明中,当用扫描电子显微镜(SEM)观察碳电极材料的表面时,视野中观察到的弯曲纤维(曲线状纤维)的弯曲程度近似圆并算出了曲率R。详细的测定方法将在实施例一栏中详述。

[0082] 通过增大上述曲率,存在抗氧化性提高、电池电阻降低的倾向。从上述观点出发,上述平均曲率越大越好,优选为5R以上,更优选为10R以上。但是若考虑纤维的解纤等,则上述平均曲率优选大约为200R以下。

[0083] 在此,上述“平均曲率为1R以上的纤维结构体”是指,构成纤维结构体的纤维的大部分为曲线状或卷曲存在。或者,当用扫描电子显微镜观察纤维结构体的厚度方向截面(垂直于纤维长度方向的截面)时,上述“平均曲率R为1以上的纤维结构体”也可以说是厚度方向存在纤维的三维结构体。与此相对,碳纸等纸类是直线状纤维连接而存在的纤维,当用与上述相同的方法在显微镜下观察时,平均曲率R为零,不满足本发明的要件。另外关于上述纸类,其为在厚度方向不存在纤维而仅在纤维长度方向存在的二维结构体这一点上,也不同于在本发明中使用的纤维结构体。

[0084] 作为满足上述要件的纤维结构体,具体而言,可以列举作为包含碳质纤维的片状物的短纤纱、长丝纱、无纺布、编物、织物、日本特开昭63-200467号公报等记载的特殊编织物、水刺布、摇粒绒(マリフリース)、毛毡等。这些之中,从操作性、加工性、制造性等观点出发,优选包含碳质纤维的无纺布、毛毡、编物、织物和特殊编织物。更优选为无纺布。

[0085] 此处无纺布在JIS L 0222中被定义,由于缠绕、熔合、粘接等制法的不同,可以列举纺粘无纺布、水刺无纺布、针刺无纺布、树脂粘合无纺布、热合无纺布等。

[0086] 上述纤维结构体的平均纤维直径为 $5\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ 。若平均纤维直径小于上述下限,则组织体的强度降低。另一方面,若平均纤维直径大于上述上限,则组织体的均匀性受损。上述结构体的平均纤维直径优选为 $7\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 。

[0087] 如上所述,上述碳质纤维是将有机纤维前体进行加热碳化处理而得到的,但上述“加热碳化处理”优选至少包括耐炎化工序和碳化(烧成)工序。但是,这些之中,碳化工序不一定必须如上所述在耐炎化工序之后进行,如后述实施例所述,也可以在耐炎化后的纤维中添附石墨粒子和碳质材料之后进行碳化工序,在这种情况下可以省略耐炎化工序后的碳化工序。

[0088] 其中上述耐炎化工序意指:在空气氛围中,优选在 180°C 以上且 350°C 以下的温度下加热有机纤维前体,得到耐炎化有机纤维的工序。加热处理温度更优选在 190°C 以上,进一步优选在 200°C 以上。另外,优选在 330°C 以下,更优选在 300°C 以下。通过在上述温度范围内加热,有机纤维不进行热分解并保持碳质纤维的形态,同时能够降低有机纤维中的氮、氢的含有率,提高碳化率。耐炎化工序时,存在有机纤维热收缩且分子取向破坏、碳质纤维的导电性降低的情况,因此优选在拉紧或拉伸状态下对有机纤维进行耐炎化处理,更优选在拉紧状态下进行耐炎化处理。

[0089] 上述碳化工序意指:在非活性气体氛围中(优选在氮气气氛中),优选在 1000°C 以

上且2000℃以下的温度下加热如上所述得到的耐炭化有机纤维,而得到碳质纤维的工序。加热温度更优选在1100℃以上,进一步优选在1200℃以上。另外,更优选在1900℃以下。通过在上述温度范围内进行炭化工序,有机纤维的炭化推进,能够得到具有拟石墨晶体结构的碳质纤维。

[0090] 由于有机纤维分别具有不同的结晶性,因此炭化工序中的加热温度可以根据作为原料的有机纤维的种类来选择。例如,当使用丙烯酸系纤维(优选聚丙烯腈)作为有机纤维时,加热温度优选在800℃以上且2000℃以下,进一步优选在1000℃以上且1800℃以下。

[0091] 上述耐炭化工序和炭化工序优选连续进行,从耐炭化温度升温至炭化温度时的升温速度优选在20℃/分钟以下,更优选在15℃/分钟以下。通过将升温速度设定在上述范围内,可以得到保持有机纤维的形状且机械性质优异的碳质纤维。需要说明的是,若考虑机械性质等,则上述升温速度的下限优选在5℃/分钟以上。

[0092] 需要说明的是,在后述碳质材料(C)一栏中将详述,但本发明的电极材料如上述(2)中规定的那样,将碳质纤维(A)和碳质材料(C)中的、通过X射线衍射求出的c轴方向的微晶尺寸分别设为 $L_c(A)$ 和 $L_c(C)$ 时, $L_c(C)/L_c(A)$ 满足1.0以上。因此本发明中只要满足上述(2),则碳质纤维(A)中的 $L_c(A)$ 没有特别限定,但优选为1nm~15nm,更优选为1nm~10nm。由此,有效发挥适当的电子传导性、对硫酸溶剂等的抗氧化性、容易赋予氧官能团等作用。 $L_c(A)$ 更优选为2nm~10nm。 $L_c(A)$ 的测定方法将在后述实施例一栏中详述。

[0093] [石墨粒子(B)]

[0094] 在本发明中,为了提高氧化还原引起的价数的变化(反应性)并获得高抗氧化性,石墨粒子是必要的。

[0095] 关于在本发明中使用的石墨粒子,将通过X射线衍射求出的c轴方向的微晶尺寸设为 $L_c(B)$ 时, $L_c(B)$ 优选为35nm以上,更优选为37nm以上。由此,可以使作为反应场所的碳边缘面不会过度不足而使其露出,同时实现低电阻和高抗氧化性成为可能。从上述观点出发,上述值的上限没有特别限定,但若考虑抗氧化性和低电阻的平衡等,则优选大约为50nm以下。

[0096] 石墨粒子通常大致分为天然石墨和人造石墨。作为天然石墨,可以列举例如鳞片状石墨、鳞状石墨、土状石墨、球状石墨、薄片化石墨等,作为人造石墨,可以列举例如膨胀化石墨、氧化石墨等。在本发明中,可以使用天然石墨、人造石墨中的任意一种,但这些之中,氧化石墨、鳞片状石墨、鳞状石墨、土状石墨、球状石墨、薄片化石墨、膨胀化石墨由于具有作为反应场所的碳边缘面而优选。其中,鳞片状石墨、薄片化石墨、球状石墨、膨胀化石墨由于不仅碳边缘面的露出非常大且能够得到低电阻,而且低成本且资源量丰富,因此更优选。这些鳞片状石墨、薄片化石墨、球状石墨、膨胀化石墨也可以单独添加,也可以2种以上混合使用。此处鳞片状石墨是指外观呈叶片状的石墨。鳞片状石墨不同于鳞状石墨(形状呈块状,有时称为块状石墨)。

[0097] 在本发明中使用的石墨粒子(B)的粒径优选为1 μ m以上,更优选为3 μ m以上。若粒径小于1 μ m,则埋在碳质材料的比率变多,并且虽然是少量但石墨粒子出现在表面,因此碳质材料的比表面积增加过多。其结果,添加石墨粒子(B)带来的抗氧化性提高效果未有效发挥,存在抗氧化性降低的倾向。

[0098] 此处,若碳质材料的比表面积变大,则不能有效发挥抗氧化性提高效果的理由推

测如下。

[0099] 通常,若埋没石墨粒子,则预测基于权衡、电阻变高而耐久性也变高,但实际上会是电阻高且耐久性低的结果。推测这是由于石墨粒子的埋没而不能有效发挥添加石墨粒子的效果且高电阻化,通过碳质材料(粘合剂)包覆石墨粒子,也会导致碳质材料的高比表面积化,其结果,耐久性降低。

[0100] 此处“粒径”是指,通过动态光散射法等获得的粒径分布中的中值50%直径处的平均粒径(D50)。石墨粒子也可以使用市售品,那种情况下,可以采用目录中记载的粒径。

[0101] 关于在本发明中使用的石墨粒子,以相对于上述碳质纤维(A)、石墨粒子(B)、后述碳质材料(C)的总量的质量比率计,优选含有20%以上,更优选为25%以上。由此,有效发挥添加石墨粒子带来的上述效果,特别是提高抗氧化性。需要说明的是,从抗氧化性等观点出发,其上限没有特别限定,但若考虑抗氧化性和低电阻的平衡等,则优选大约为60%以下。需要说明的是,关于在算出上述含量中使用的碳质纤维(A)的含量,当将无纺布等结构体用作基材时,是该结构体的含量。

[0102] 在本发明中,后述碳质材料(C)相对于石墨粒子(B)的质量比优选为0.2以上且3.0以下,更优选为0.3以上且2.5以下。上述比小于0.2时,石墨粒子的脱落变多,特别是不能有效发挥添加石墨带来的抗氧化性提高效果。另一方面,若上述比超过3.0,则作为反应场所的石墨粒子的碳边缘面被包覆,无法得到所期望的低电阻。

[0103] 在本发明中使用的石墨粒子(B)的、由氮吸附量求出的BET比表面积优选为 $3\text{m}^2/\text{g}$ ~ $20\text{m}^2/\text{g}$,更优选为 $5\text{m}^2/\text{g}$ ~ $15\text{m}^2/\text{g}$ 。若BET比表面积小于 $3\text{m}^2/\text{g}$,则石墨粒子(B)的边缘面的露出减少,因此无法得到所期望的低电阻。另一方面,若BET比表面积为 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上,则比表面积增加过多、不能有效发挥添加石墨粒子(B)带来的抗氧化性提高效果,存在抗氧化性降低的倾向。此处,上述“由氮吸附量求出的BET比表面积”意指:使气体分子吸附在固体粒子上,由吸附的气体分子的量算出的比表面积。

[0104] [碳质材料(C)]

[0105] 在本发明中使用的碳质材料作为用于使原本无法粘合的碳质纤维和石墨粒子牢固地粘合的粘结剂(粘合剂)被添加,并且具有保护抗氧化性差的碳质纤维的作用。在本发明中,以下是必要的:如上述(1)中规定的那样,将碳质材料(C)中的、通过X射线衍射求出的c轴方向的微晶尺寸设为 $L_c(C)$ 时, $L_c(C)$ 为10nm以上,并且如上述(2)中规定的那样,将碳质纤维(A)中的、通过X射线衍射求出的c轴方向的微晶尺寸设为 $L_c(A)$ 时, $L_c(C)/L_c(A)$ 满足1.0以上。

[0106] 通过使用满足所有这些要件的粘合性的碳质材料,不仅碳质材料(C)本身被赋予高抗氧化性,而且碳质纤维被高结晶的碳质材料(C)包覆,也可以提高对碳质纤维的氧化劣化的保护效果,其结果,电极材料整体的抗氧化性也提高。

[0107] 从上述观点出发, $L_c(C)$ 优选为10nm以上,更优选为12nm以上。需要说明的是,从上述观点出发, $L_c(C)$ 的上限没有特别限定,但若考虑同时实现抗氧化性和低电阻,则优选大约为40nm以下。

[0108] 另外,若 $L_c(C)/L_c(A)$ 的比小于1.0,则不能有效发挥上述效果。上述比优选为2以上,更优选为3以上。另一方面,若上述比超过10,则难以实现与低电阻的兼顾。上述比优选8以下。

[0109] 关于在本发明中使用的碳质材料(C),以相对于上述碳质纤维(A)和石墨粒子(B)、碳质材料(C)的总量的质量比率计,优选含有20%以上,更优选为30%以上。通过像这样增多碳质材料的含有率,碳质纤维和石墨粒子两者可以充分粘合,有效发挥添加碳质材料带来的上述效果,特别地提高了抗氧化性。需要说明的是,关于其上限,从抗氧化性等观点出发没有特别限定,若考虑液压损失等,则优选大约为60%以下。更优选为50%以下。

[0110] 在本发明中使用的碳质材料(C)的种类,只要是能够将碳质纤维(A)和石墨粒子(B)粘合的物质即可,具体而言,只要是在本发明的电极材料制作中的碳化时显示粘合性的物质则没有特别限定。作为像这样的示例,可以列举例如煤焦油沥青、煤系沥青等沥青类;酚树脂、苯并噁嗪树脂、环氧树脂、呋喃树脂、乙烯基酯树脂、三聚氰胺-甲醛树脂(メラニールホルムアルデヒド樹脂)、脲醛树脂、间苯二酚-甲醛树脂、氰酸酯树脂、双马来酰亚胺树脂、聚氨酯树脂、聚丙烯腈等树脂;糠醇;丙烯腈-丁二烯橡胶等橡胶等。这些也可以使用市售品。

[0111] 这些之中,特别是易结晶性的煤焦油沥青、煤系沥青等沥青类由于能够在低烧成温度下得到作为目的的碳质材料(C)而优选。另外,聚丙烯腈树脂也由于若提高烧成温度则能够得到作为目的的碳质材料(C),而优选使用。特别优选的是沥青类。

[0112] 根据本发明的优选实施方式,由于未使用酚树脂,因此有以下优点:不产生酚树脂伴随的危害(室温下产生甲醛和甲醛异味),常温下不产生异味等。与此相对,上述专利文献4中,由于使用酚树脂作为粘接剂,因此除了上述危害以外,还另行需要为了将作业场所中的甲醛浓度控制在管理浓度以下的设备等,存在成本方面、作业方面的缺点。

[0113] 此处,详述关于特别优选使用的沥青类。上述煤焦油沥青、煤系沥青可以通过不熔化处理的温度、时间来控制中间相(液晶相)的含有率。若中间相的含量少,则可以得到在较低温度下熔融、或在室温下呈液态的物质。另一方面,若中间相的含有率高,则可以得到在高温下熔融,碳化收率高的物质。当沥青类适用于碳质材料(C)时,中间相的含有率优选高(即碳化率高),例如优选为30%以上,更优选为50%以上。由此,抑制熔融时的流动性,不过度包覆石墨粒子的表面,能够经由石墨粒子将碳质纤维之间粘合。需要说明的是,若考虑表现粘合性等,则其上限优选为例如90%以下。

[0114] 从与上述相同的观点出发,沥青类的熔点优选在100°C以上,更优选在200°C以上。由此,除了获得上述效果以外,还可以抑制添附加工时的异味,在加工性方面也优选。需要说明的是,若考虑表现粘合性等,则优选在例如350°C以下。

[0115] (本发明的电极材料的特性)

[0116] 本发明的电极材料满足碳电极材料表面的键合氧原子数为碳电极材料表面的碳原子总数的1.0%以上。在下文中,有时将键合氧原子数相对于上述碳原子总数的比缩写为O/C。O/C可以通过X射线光电子能谱法(XPS)、荧光X射线分析法等的表面分析来测定。

[0117] 通过使用O/C为1.0%以上的电极材料,可以显著提高电极反应速度,从而得到低电阻。此外,通过控制O/C也可以提高亲水性,可以确保后述电极材料的通水速度(优选为0.5mm/sec以上)。与此相对,若使用O/C小于1.0%的氧浓度低的电极材料,则放电时的电极反应速度变小,无法提高电极反应活性。其结果,电阻增加。通过使用像这样使氧原子大量键合在电极材料表面的电极材料,电极反应活性(换言之电压效率)提高的详细理由虽然不清楚,但可以考虑是由于表面大量存在的氧原子有效作用于碳质材料(C)和电解液之间的

亲和性、电子的转移、络离子从碳质材料中的脱离、络合物交换反应等。

[0118] 本发明的电极材料的亲水性优异。亲水性可以通过对上述电极材料进行干式氧化处理后,滴加水滴时的通水速度来确认。本发明涉及的电极材料的通水速度优选为0.5mm/sec以上。由此,可以判断其对电解液具有充分的亲和性。上述电极材料的通水速度越快越好,更优选为1mm/sec以上,进一步优选为5mm/sec以上,更加优选为10mm/sec以上。

[0119] 本发明的电极材料优选当测定根据压汞法而得到的表面积时,细孔直径为0.1 μm ~10 μm 的表面积A满足0.3 m^2/g ~3.5 m^2/g 。根据本发明人等的研究结果判明了(参照后述的SOC30%电池总电阻一栏):细孔直径为上述区域的表面积A、与在活性物质不足的低充电深度区域中的充电率30%的低电阻化效果高度相关,若上述表面积A变大,则在低充电深度区域中发挥良好的低电阻化效果。若详述这一点,则氧化还原液流电池的反应仅发生在与电解液接触的电极表面部分。因此,认为细孔直径小于上述范围且在例如数nm以下的区域中,由于与电解液的表面张力的影响,活性物质的侵入被阻止,因此在该区域中的表面积难以促进反应。与此相对,认为细孔直径在本发明中作为对象的0.1 μm ~10 μm 的区域中,对电极表面部分的电解液的接触高效进行,特别是活性物质不足的低充电深度区域中的反应顺利进行。细孔直径小于0.1 μm 时,在促进反应的低充电深度区域中的比率可能降低。另一方面,若细孔直径超过10 μm ,则存在同一空间内的表面积不足的倾向,因此不优选。更优选的细孔直径为0.1 μm ~5 μm 。

[0120] 另外,若上述表面积A小于0.3 m^2/g ,则难以获得所期望的效果。上述表面积A越大,低电阻化效果也变大,但若上述表面积A超过3.5 m^2/g ,则存在耐久性劣化的倾向。上述表面积A更优选为0.5 m^2/g ~3.3 m^2/g ,进一步优选为1.0 m^2/g ~3.0 m^2/g 。

[0121] 此外,上述表面积A占总表面积的比率优选为50%以上。若上述比率小于50%,则不仅难以得到上述低充电深度区域中的低电阻化效果,而且氧化劣化的起点增加,即使是相同程度的性能,也存在耐久性劣化的倾向。上述比率更优选为60%以上。需要说明的是,从上述观点出发,其上限没有特别限定,但若考虑用于表现上述表面积的占有体积等,则优选大约为80%以下。

[0122] 作为用于得到上述表面积A的方法,可以列举例如第1种~第4种方法。

[0123] 第1种方法是适当控制石墨粒子(B)和碳质材料(C)的重量比的方法。通过按照石墨粒子(B)表面露出的方式控制上述重量比,自然地在表面形成凹凸面,可以得到规定的表面积A。具体而言,石墨粒子(B)/碳质材料(C)的重量比优选为3/1~1/3。若上述重量比不足3/1,则碳质材料(C)带来的粘合性不足,粉脱落变多,因此不优选。另一方面,若上述重量比超出1/3,则变得难以得到期望的表面积A。为了得到所期望的表面积A,石墨粒子(B)的平均粒径优选为1 μm ~30 μm ,更优选为5 μm ~20 μm 。

[0124] 第2种方法是碳质材料(C)的高熔点化和粒径控制。根据这种方法,碳质材料(C)在熔融后的碳化迅速进行且能够抑制其流动性,因此不会堵塞作为对象的细孔直径0.1 μm ~10 μm 的空隙,能够得到规定的表面积A。具体而言,碳质材料(C)的熔点优选在100 $^{\circ}\text{C}$ 以上,更优选在200 $^{\circ}\text{C}$ 以上。由此,除了能够得到上述效果以外,还能抑制添加工时的异味,因此在加工性方面也优选。需要说明的是,若考虑表现粘合性等,则碳质材料(C)的熔点上限优选在例如350 $^{\circ}\text{C}$ 以下。此外,当使用像这样的碳质材料(C)时,优选将该碳质材料(C)的平均粒径控制在1 μm ~40 μm 。当上述碳质材料(C)的平均粒径小于1 μm 时,作为对象的细孔直径0.1 μm

m~10 μ m的空隙可能堵塞。另一方面,若上述碳质材料(C)的平均粒径超过40 μ m,则与石墨粒子(B)的接触面降低,因此粘合力不足。

[0125] 第3种方法是碳质材料(C)的不融化。具体而言,若在氧气气氛中、于200 $^{\circ}$ C~350 $^{\circ}$ C加热处理碳质材料(C),则碳质材料(C)一旦熔融后,绿色沥青焦中的碳前体的缩合反应进行且不融化。由此,不会损害与石墨粒子(B)的粘合性或碳质纤维(A)的粘合性,能够抑制碳质材料(C)熔融时的流动性,不会堵塞作为对象的细孔直径0.1 μ m~10 μ m的空隙,能够得到规定的表面积A。碳质材料(C)的加热处理温度优选在250 $^{\circ}$ C以上,更优选在300 $^{\circ}$ C以上。在上述方法中,也可以使用预先不融化并且粉碎了的碳质材料(C)。

[0126] 第4种方法是添加碳化时几乎消失的材料的方法。由此,可以形成所期望的空隙。作为上述材料,可以列举例如纤维素、聚乙烯、聚丙烯等。上述材料优选使用平均粒径为5 μ m~30 μ m的粒子状态、或平均纤维直径为10 μ m~20 μ m的纤维状物质。

[0127] 当将集电板1和离子交换膜3之间夹持的隔板2的厚度(以下称为“隔板厚度”)以0.3mm~3mm使用时,本发明的电极材料的单位面积重量优选为50g/m²~500g/m²,更优选为100g/m²~400g/m²。通过将单位面积重量控制在上述范围内,可以确保通液性,同时防止离子交换膜3的破损。特别地近年来,从低电阻化的观点出发,离子交换膜3的厚度有变薄的趋势,减轻对离子交换膜3的损伤的处置和使用方法极为重要。另外,从上述观点出发,作为本发明的电极材料,也更优选使用在一面实施了平坦加工处理的无纺布、纸作为基材。平坦加工方法可以适用公知的任意方法,可以列举例如在碳质纤维的一面涂布浆料并干燥的方法;在PET等光滑膜上浸渍、干燥等方法。

[0128] 本发明的电极材料的厚度优选至少大于隔板厚度。例如在碳质纤维中使用像无纺布等那样的低密度的物质,在其中担载在本发明的电极材料中使用的石墨粒子、粘合性的碳质材料的情况下,优选为隔板厚度的1.5倍~6.0倍。然而,若厚度过厚,则存在根据片状物的压缩应力导致穿刺离子交换膜3的可能,因此优选使用本发明的电极材料的压缩应力为9.8N/cm²以下的物质。为了根据本发明的电极材料的单位面积重量、厚度而调整压缩应力等,也可以将本发明的电极材料层叠2层、3层等使用。或者,也可以是与其它形态的电极材料的组合。

[0129] 本发明的电极材料的、由氮吸附量求出的BET比表面积优选为1.0m²/g~8m²/g,更优选为1.5m²/g~6m²/g。若BET比表面积小于1.0m²/g,则由于石墨粒子(B)的边缘面露出减少,因此无法得到所期望的低电阻。另一方面,若BET比表面积超过8m²/g,则比表面积增加过多、未有效发挥添加石墨粒子(B)带来的抗氧化性提高效果,抗氧化性趋于降低。

[0130] (本发明涉及的电极材料的制造方法)

[0131] 接下来,关于制造本发明的电极材料的方法进行说明。本发明的电极材料可以如下制造:在碳质纤维(基材)中添附石墨粒子和碳质材料的前体(碳化前的物质)后,经过碳化工序、石墨化工序、氧化工序而制造。在各工序中,可以任意适用公知的方法。

[0132] 以下,关于各工序进行说明。

[0133] (在碳质纤维中添附石墨粒子、和碳质材料前体的工序)

[0134] 首先,使石墨粒子和碳质纤维前体添附在碳质纤维。为了使石墨粒子和碳质材料前体添附在碳质纤维,可以任意采用公知的方法。可以列举例如以下方法:将上述碳质材料前体加热并使其熔融,在得到的熔融液中使石墨粒子分散,将碳质纤维浸渍在该熔融分散

液中,然后冷却至室温。或者,可以使用以下方法:如后述实施例所示,使上述碳质材料前体和石墨粒子分散在添加了如聚乙烯醇等那样的碳化时消失的粘合剂(临时粘接剂)的水、醇等溶剂中,将碳质纤维浸渍在该分散液中,然后加热并干燥。此处,浸渍了碳质纤维的上述熔融分散液、分散液中多余的液体,可以通过设有规定间隙的压送辊,以挤压浸渍在分散液时的多余的分散液,或者,可以用刮刀等刮除浸渍在分散液时的多余的分散液表面等方法来去除。

[0135] 然后,在空气气氛中,例如在80℃~150℃干燥。

[0136] (碳化工序)

[0137] 碳化工序是为了烧成在上述工序中得到的添附后的产物而进行的。由此,经由石墨粒子而碳质纤维之间被粘合。在碳化工序中,优选充分去除碳化时的分解气体,例如在非活性气体氛围中(优选在氮气气氛中),优选在800℃以上且2000℃以下的温度下加热。加热温度更优选在1000℃以上,进一步优选在1200℃以上,再进一步优选在1300℃以上,另外,更优选在1500℃以下,进一步优选在1400℃以下。

[0138] 需要说明的是,如上所述,对应上述碳化工序的处理也可以在纤维的耐炎化后进行,但纤维的耐炎化后进行的碳化处理也可以省略。即,制造本发明的电极材料的方法大致分为下述方法1和方法2。

[0139] • 方法1:纤维的耐炎化→纤维的碳化→石墨粒子和碳质材料的添附→碳化→石墨化→氧化

[0140] • 方法2:纤维的耐炎化→石墨和碳质材料的添附→碳化→石墨化→氧化

[0141] 根据上述方法1,虽然由于进行2次碳化而增加加工成本,但由于作为电极材料使用的片材不易受到体积收缩比率差异带来的影响,因此具有得到的片材难以变形(发生翘曲)的优点。另一方面,根据上述方法2,由于进行1次碳化工序即可,因此可以降低加工成本,但根据在各材料碳化时的体积收缩比率差异而导致得到的片材容易变形。采用上述方法1、2的哪一种,考虑这些而适当决定即可。

[0142] (石墨化工序)

[0143] 石墨化工序是为了充分提高碳质材料的结晶性、表现高抗氧化性而进行的工序。上述碳化工序后,进一步在非活性气体氛围中(优选在氮气气氛中)、于1800℃以上的温度,优选比上述碳化工序中加热温度还高的温度下进行加热,更优选在2000℃以上。需要说明的是,若考虑对设备的负荷等,则其上限优选在3000℃以下。

[0144] 与此相对,在上述专利文献4中,在不进行上述石墨工序这一点上不同于本发明涉及的电极材料的制造方法。因此,上述专利文献4的电极材料不满足本发明的电极材料中的要件[碳质材料(C)的Lc为10nm以上]。

[0145] (氧化处理工序)

[0146] 上述石墨化工序之后,通过进一步进行氧化处理工序,将羟基、羰基、醌基、内酯基、自由基的氧化物等氧官能团导入到电极材料表面。其结果,可以实现上述O/C比 $\geq 1\%$ 。这些氧官能团明显有助于电极反应,因此能够得到足够低的电阻。另外也能提高水的通水速度。

[0147] 氧化处理工序可以适用例如湿式化学氧化、电解氧化、干式氧化等各种处理工序,但从加工性、制造成本的观点出发优选干式氧化处理工序。干式氧化处理工序意味着在空

气气氛中,例如在500℃以上且900℃以下加热(氧化处理)的工序。为了使导入上述氧官能团带来的效果有效发挥,上述加热温度更优选在600℃以上,进一步优选在650℃以上。另外,更优选在800℃以下,进一步优选在750℃以下。

[0148] 此外,在干式氧化处理工序中,从维持电极材料的机械强度的观点出发,优选将氧化处理前后的电极材料的质量收率调整在90%以上且96%以下。这可以通过例如适当调整干式空气氧化的处理时间、温度等方法来调整。

[0149] 本申请要求于2019年3月13日提交的日本专利申请第2019-045662号的优先权。2019年3月13日提交的日本专利申请第2019-045662号说明书的全部内容纳入本申请以供参考。

[0150] 实施例

[0151] 以下列举了实施例和比较例,更详细地说明本发明。需要说明的是,本发明不限于以下实施例。在下文中,除非另有说明,%意味着“质量%”。

[0152] 在本实施例中,测定了以下项目。测定方法的详细内容如下。

[0153] (1)通过X射线衍射的、c轴方向的微晶尺寸(Lc)的测定

[0154] 详细而言,碳质纤维的Lc(A)、石墨粒子的Lc(B)和碳质材料的Lc(C)如下进行了测定。

[0155] 关于本实施例中使用的碳质纤维、石墨粒子、碳质材料的各种(单体),依次进行与实施例2相同的加热处理,用最终处理过的试样进行了测定。基本上,碳结晶性是被其试样给予的热能的影响支配的,认为被试样给予的最高温度的热历程决定Lc的结晶性,但根据其后的氧化处理的程度,干扰石墨化工序时所形成的石墨烯层叠结构,认为可能是缺陷结构的产生等导致的结晶性降低。因此,使用了最终处理过的试样。

[0156] 将如上采取的各单体试样在玛瑙研钵中粉碎,直至粒径为10μm左右。对粉碎后的试样,将约5质量%的X射线标准用高纯硅粉末作为内部标准物质进行混合,装入试样池中,将CuKα射线作为射线源,通过衍射仪法测定了广角X射线。

[0157] 关于在本发明的电极材料中使用的碳质纤维(A)和石墨粒子(B)、以及将它们粘合的碳质材料(C),从在上述广角X射线测定中获得的图表进行峰分离,算出了各个Lc值。具体而言,将在衍射角θ的2倍(2θ)为26.4°~26.6°的范围内观察到顶点的峰作为石墨粒子(B),将在25.7°~26.2°的范围内观察到顶点的峰作为碳质材料(C)。从各个峰顶确定峰形作为正弦波后,从24.0°~25.0°附近观察到的基部来确定作为正弦波的峰形,将其作为碳质纤维(A)。当石墨粒子(B)和碳质材料(C)的峰顶不能分离时,通过24.0°~26.0°附近观察到的基部来确定作为正弦波的峰形从而将两者分离。通过根据以上方法分离的3个峰,由下述方法算出了各个Lc。

[0158] 对于曲线的修正,未进行所谓的洛伦兹因子、偏光因子、吸收因子、原子散射因子等相关的修正,而使用了以下简便方法。即,重新绘制从相当于<002>衍射的峰的基线出发的实际强度,得到了<002>修正强度曲线。由半值宽度β、并基于下式求出了c轴方向的微晶尺寸Lc,该半值宽度β是:和上述峰高1/2的高度所引出的角度轴平行的线、与上述修正强度曲线相交的线段长度。

[0159] $Lc = (k \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos\theta)$

[0160] 此处,波长 $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$,结构系数 $k = 0.9$,β表示<002>衍射峰的半值宽度,θ

表示<002>衍射角。

[0161] (2) 平均曲率R的计算方法

[0162] 用扫描电子显微镜(SEM)以倍率100倍观察了碳电极材料表面。在视野中观察到的弯曲纤维中,选择弯曲最大的部分,将其弯曲部分拟合成圆弧。将其圆弧半径作为曲率半径r(以毫米为单位测量),将 $1/r$ 规定为曲率R并算出。对共计5处进行同样的测定,算出其平均值并得到了平均曲率R。

[0163] (3) 平均纤维直径的计算方法

[0164] 用扫描电子显微镜(1000倍)观察使用的各纤维横截面,抽出任意5根纤维并测定了横截面积。将该横截面积视为圆形横截面形状纤维的横截面积,根据下式算出了纤维直径。算出共计5根纤维直径的平均值,将其作为纤维结构体的平均纤维直径。

[0165] 纤维直径(μm) = $\sqrt{(4 \times \text{横截面积}(\mu\text{m}^2) / 3.14)}$

[0166] (4) 通过XPS表面分析的O/C的测定

[0167] 对于缩写成ESCA或XPS的X射线光电子能谱的测定,使用了ULVAC-PHI 5801MC的装置。

[0168] 首先,用Mo板将试样固定在试样架上,在预备排气室内充分排气后,放入了测量室室内。使用单色化AlK α 射线作为射线源,输出设为14kV、12mA,装置内真空度设为 10^{-8} torr。

[0169] 进行所有元素扫描并调查表面元素的构成,对检测到的元素和所预期的元素实施窄扫描,评估了丰度比。

[0170] 以百分比(%)计,算出表面键合氧原子数相对于表面碳原子总数的比,算出了O/C。

[0171] (5) 充放电试验

[0172] 将通过后述方法得到的各电极材料切割成垂直方向(通液方向)2.7cm、宽度方向3.3cm的电极面积 8.91cm^2 ,仅导入到正极侧。此时,按照电池内单位面积重量为 $230\text{g}/\text{m}^2 \sim 350\text{g}/\text{m}^2$ 的方式调整了个数。在负极侧将下述制成的电极材料层叠2个,组装了图1的电池。离子交换膜使用了Nafion 212膜,隔板厚度设为0.5mm。基于以 $144\text{mA}/\text{cm}^2$ 、电压范围1.55V~1.00V进行的第10个循环的电压曲线,算出了下式(1)和(2)的电池总电阻($\Omega \cdot \text{cm}^2$)。

[0173] 需要说明的是,正极和负极的电解液均使用了将硫酸氧钛和硫酸氧锰分别以1.0mol/L溶解的5.0mol/L的硫酸水溶液。电解液量相对于电池和配管,设定为大量过量。液流量设为每分钟10mL,在35℃进行了测定。

[0174] $\text{SOC}50\%$ 总电阻 = $(V_{C50} - V_{D50}) / (2 \times I) [\Omega \cdot \text{cm}^2] \cdots (1)$

[0175] 此处,

[0176] V_{C50} 是由电极曲线求出的相对于充电率为50%时的电量的充电电压,

[0177] V_{D50} 是由电极曲线求出的相对于充电率为50%时的电量的放电电压,

[0178] I =电流密度(mA/cm^2)

[0179] $\text{SOC}30\%$ 总电阻 = $(V_{C30} - V_{D30}) / (2 \times I) [\Omega \cdot \text{cm}^2] \cdots (2)$

[0180] 此处,

[0181] V_{C30} 是由电极曲线求出的相对于充电率为30%时的电量的充电电压,

[0182] V_{D30} 是由电极曲线求出的相对于充电率为30%时的电量的放电电压,

[0183] <负极用电极材料的制备方法>

[0184] 将包含平均纤维直径 $16\mu\text{m}$ 的聚丙烯腈纤维的平纹布(厚度 1.0mm ,单位面积重量 $600\text{g}/\text{m}^2$)在空气气氛中、在 300°C 加热并进行耐炎化,在氮气氛围中、于 1000°C 烧成1小时。然后,在空气气氛中、于 600°C 加热8分钟后,在氮气氛围中、于 1800°C 烧成1小时。进一步在空气气氛中、于 700°C 进行15分钟处理,得到了单位面积重量 $152\text{g}/\text{m}^2$ 、厚度 0.73mm 的负极用电极材料。

[0185] (6) 抗氧化性试验

[0186] (6-1) 碳粒子(包含石墨粒子)的抗氧化性

[0187] 在包含 $1.0\text{mol}/\text{L}$ 硫酸氧钛的 $5.0\text{mol}/\text{L}$ 硫酸水溶液和 $1.0\text{mol}/\text{L}$ 硫酸氧锰的 $5.0\text{mol}/\text{L}$ 硫酸水溶液的电解液中,在使用铂丝作为工作电极、 Ag/AgCl 电极作为参比电极的电池中,充电直到开路电压变为 1.266V 。将实施例中使用的碳粒子浸渍在相对于碳粒子40倍量的上述电解液中,在 75°C 静置16小时。冷却至室温后,测量电解液的开路电压(工作电极为铂丝,参比电极为 Ag/AgCl),通过从 1.266V 的电压下降程度来评估抗氧化性。

[0188] 关于电极材料,评价了如下所示的2种抗氧化性。其1中的抗氧化性试验是评估由氧化劣化导致的重量减少速度。与此相对,在其2的抗氧化性试验中,即使进行氧化劣化导致的重量减少,电阻也难以增加,就这一点而言,与其1相比,可以说是评价为更高层次的抗氧化性的试验。

[0189] (6-2) 电极材料的抗氧化性(其1、电位试验)

[0190] 在包含 $1.0\text{mol}/\text{L}$ 硫酸氧钛的 $5.0\text{mol}/\text{L}$ 硫酸水溶液和 $1.0\text{mol}/\text{L}$ 硫酸氧锰的 $5.0\text{mol}/\text{L}$ 硫酸水溶液的电解液中,在使用铂丝作为工作电极、 Ag/AgCl 电极作为参比电极的电位中,充电直到开路电压变为 1.266V 。将制备的电极材料浸渍在相对于电极重量40倍量的充电液中,在 75°C 静置16小时。冷却至室温后,测定电解液的开路电压(工作电极为铂丝,参比电极为 Ag/AgCl),通过从 1.266V 的电压下降程度来评估抗氧化性。

[0191] (6-3) 电极材料的抗氧化性(其2、SOC50%电池总电阻)

[0192] 在包含 $1.0\text{mol}/\text{L}$ 硫酸氧钛的 $5.0\text{mol}/\text{L}$ 硫酸水溶液和 $1.0\text{mol}/\text{L}$ 硫酸氧锰的 $5.0\text{mol}/\text{L}$ 硫酸水溶液的电解液中,在使用铂丝作为工作电极、 Ag/AgCl 电极作为参比电极的电位中,充电直到开路电压变为 1.266V 。将制备的电极材料在 75°C 浸渍在相对于电极重量约300倍~500倍量的充电液中2周,使电极材料的重量减少至50%。此处,与上述(6-2)相比,在大量过量的充电液中使其长时间浸渍。用未充电的上述电解液将重量减少后的电极材料洗涤后,用 2.5M 硫酸洗涤,用纯水洗涤直至清洗液为中性。使洗涤后的电极材料在 120°C 干燥一晚后,以与上述(6)相同的方式测定了SOC50%电池总电阻,评价了抗氧化性。

[0193] (7) 水的通水试验

[0194] 在离电极 5cm 高的地方,用 $3\text{mm}\phi$ 的移液管滴1滴离子交换水到电极上,测量所滴加的水滴直至浸透的时间,根据下式算出了水的通水速度。

[0195] 水的通水速度(mm/sec)

[0196] = 电极材料的厚度(mm) \div 水滴直至浸透的时间(sec)

[0197] (8) BET比表面积($\text{BET}:\text{m}^2/\text{g}$)的测定

[0198] 取试样约 100mg ,在 120°C 真空干燥12小时并称量 90mg ,使用比表面积、细孔分布测定装置Gemini2375(Micromeritics公司制)并测定了BET比表面积。具体而言,在相对压力

为0.02~0.95的范围内测定在液氮沸点(-195.8℃)中的氮气吸附量,制作了试样的吸附等温线。基于相对压力0.02~0.15的范围的结果,根据BET法求出了单位重量BET比表面积(单位:m²/g)。

[0199] (9) 根据压汞法得到的表面积的测定

[0200] 使用细孔分布测定装置[AutoPore IV9520(岛津制作所制)],在以下条件下进行了测定。

[0201] 将试样切成约12.5mm×25mm的条状片,取约0.04g~0.15g置于5mL粉体用池(杆容积0.4mL)中,初期压力约3.7kPa(相当于约0.5psia、细孔直径约340μm)的条件下进行了测定。水银参数设定为装置默认的水银接触角130degrees、水银表面张力485dynes/cm,测量了细孔直径0.1μm~10μm的细孔容积,从该值,将圆柱的表面积作为模型,算出了表面积A。

[0202] 实施例1

[0203] 在本实施例中,使用表1中所示的各种碳粒子(A~F、A'、a、b),测定粒径、Lc(B),并且进行了抗氧化性试验,评价了抗氧化性。

[0204] A~F中A~E是本发明规定的石墨,A、B、C是鳞片状石墨,D是薄片化石墨,E是球状石墨。与此相对,F是Lc小的鳞片状石墨,G是粒径小于1μm且Lc小的鳞片状石墨。另外,A'是用Ashizawa Finetech公司制造的Labstarmini机,将A珠磨粉碎了6小时的物质,是Lc小的示例。a、b是碳黑。

[0205] 碳粒子均使用了市售品,表1所示的粒径为目录中记载的数值。A'的粒径通过激光衍射法来测定。

[0206] 这些结果合并显示在表1中。

[0207] [表1]

[0208]

碳粒子(B)的种类 记号	种类	粒径 (μm)	Lc(B) (nm)	抗氧化性试验
				(V vs Ag/AgCl)
A	石墨	9.00	35.1	1.216
B	石墨	15.00	38.2	1.227
C	石墨	19.00	36.1	1.221
D	石墨	5.00	36.2	1.178
E	石墨	8.00	38.2	1.226
a	碳黑	0.04	1.3	0.622
b	碳黑	0.05	1.9	0.556
F	石墨	3.00	29.2	0.612
A'	石墨	2.00	24.9	0.922
G	石墨	小于1	14.9	0.504

[0209] 如表1所示,满足本发明规定的石墨粒子的要件(粒径:1μm以上、Lc为35nm以上)的A~E均在抗氧化性方面优异,显示了高耐久性。认为这些是由于可以抑制成为氧化劣化起点的边缘面的过度露出。

[0210] 与此相对,不使用石墨而使用碳黑的a、b的任意一种,抗氧化性均显著降低。认为这是由于:碳结晶性不足,因此无定形碳部容易氧化劣化。

[0211] 另外发现了,即使是石墨粒子,如F、G、A'那样的Lc小于35nm的物质,抗氧化性也差。认为这是由于碳边缘面过度露出。

[0212] 实施例2

[0213] 在本实施例中,使用表1的一部分碳粒子和表2中所示碳质纤维、碳质纤维的结构体和碳质材料,如下制备了电极材料并测定了各种项目。

[0214] (No.1)

[0215] 在No.1中,使用包含耐炎化聚丙烯腈纤维的水刺无纺布作为碳质纤维的结构体,使用表1的C(满足本发明要件的示例)作为石墨粒子,使用JFE化学公司制造的煤焦油沥青MCP250(熔点250℃、粒径10 μ m)沥青类作为碳质材料,如下制备了电极材料。

[0216] 首先,按照成为以下含量的方式向离子交换水中添加:花王公司制造的RHEODOL TW-L120(非离子系表面活性剂)1.8%、聚乙烯醇(临时粘接剂)1.8%、JFE化学公司制造的MCP250(碳质材料)14%、9.8%的作为石墨粉末的表1的C,用机械搅拌器搅拌1小时,作为分散液。

[0217] 将包含聚丙烯腈纤维的水刺无纺布(Shinwa株式会社制、单位面积重量100g/m²、平均曲率40R、平均纤维直径20 μ m、平均纤维长度80mm、厚度0.81mm)浸渍在像这样得到的分散液中,然后通过压送辊去除了多余的分散液。

[0218] 接着,在空气气氛中、于150℃干燥20分钟后,在氮气气氛中、于1000℃碳化(烧成)1小时后,进一步在2000℃石墨化1小时。石墨化后,在空气气氛中、于700℃氧化处理20分钟,得到了厚度为0.66mm、单位面积重量为184.0g/m²的电极材料(No.1)。需要说明的是,由于碳化时的收缩,上述No.1中的纤维结构体的平均纤维直径变为10 μ m(参照表2)。

[0219] (No.2)

[0220] 除了下述之外、以与上述No.1相同的方式制备了No.2(厚度0.44mm、单位面积重量104.0g/m²)的电极材料,不同的是:在No.1中,使用表1的A(满足本发明要件的示例)作为石墨粉末;使用单位面积重量55g/m²的无纺布作为包含耐炎化聚丙烯腈纤维的水刺无纺布。需要说明的是,由于碳化时的收缩,上述No.2中的纤维结构体的平均纤维直径变为10 μ m(参照表2)。

[0221] (No.3)

[0222] 除了下述之外、以与上述No.1相同的方式制备了No.3(厚度0.69mm、单位面积重量225.0g/m²)的电极材料,不同的是:在No.1中,使用表1的B(满足本发明要件的示例)作为石墨粉末;将石墨粒子和碳质材料相对于碳质纤维、石墨粒子、碳质材料的总量的含有率按照表2改变。需要说明的是,由于碳化时的收缩,上述No.3中的纤维结构体的平均纤维直径变为10 μ m(参照表2)。

[0223] (No.4)

[0224] 除了下述之外、以与上述No.1相同的方式制备了No.4(厚度0.75mm、单位面积重量199.0g/m²)的电极材料,不同的是:在No.1中,使用表1的E(满足本发明要件的示例)作为石墨粉末;将石墨粒子和碳质纤维相对于碳质纤维、石墨粒子、碳质材料的总量的含有率按照表2改变。需要说明的是,由于碳化时的收缩,上述No.4中的纤维结构体的平均纤维直径变为10 μ m(参照表2)。

[0225] (No.5)

[0226] 除了下述之外、以与上述No.1相同的方式制备了No.5(厚度0.66mm、单位面积重量196.0g/m²)的电极材料,不同的是:在No.1中,使用表1的D(满足本发明要件的示例)作为石墨粉末,并且向离子交换水中按照上述D为4.9%的方式添加;将石墨粒子和碳质材料相对

于碳质纤维、石墨粒子、碳质材料的总量的含有率按照表2改变。需要说明的是,由于碳化时的收缩,上述No.5中的纤维结构体的平均纤维直径变为10 μm (参照表2)。

[0227] (No.6)

[0228] 除了下述之外、以与上述No.5相同的方式制备了No.6(厚度2.11mm、单位面积重量341.0g/m²)的电极材料,不同的是:在No.5中,使用表1的C(满足本发明要件的示例)作为石墨粉末;将石墨粒子和碳质材料相对于碳质纤维、石墨粒子、碳质材料的总量的含有率按照表2改变;使用包含耐炎化聚丙烯腈纤维的毛毡(单位面积重量150g/m²、平均曲率20R、平均纤维直径20 μm 、平均纤维长度70mm、厚度2.52mm)作为碳质纤维的结构体。需要说明的是,由于碳化时的收缩,上述No.6中的纤维结构体的平均纤维直径变为10 μm (参照表2)。

[0229] (No.7)

[0230] 除了下述之外、以与上述No.1相同的方式制备了No.7(厚度0.96mm、单位面积重量239.0g/m²)的电极材料,不同的是:在No.1中,使用包含耐炎化聚丙烯腈纤维的摇粒绒(单位面积重量100g/m²、平均曲率33R、平均纤维直径20 μm 、平均纤维长度80mm、厚度1.21mm),并且使用表1的B(满足本发明要件的示例)作为石墨粉末;将石墨粒子和碳质材料相对于碳质纤维、石墨粒子、碳质材料的总量的含有率按照表2改变。需要说明的是,由于碳化时的收缩,上述No.7中的纤维结构体的平均纤维直径变为10 μm (参照表2)。

[0231] (No.8)

[0232] 除了下述之外、以与上述No.1相同的方式制备了No.8(厚度1.94mm、单位面积重量250.0g/m²)的电极材料,不同的是:在No.1中,使用了包含各向异性沥青纤维的毛毡(单位面积重量100g/m²、平均曲率5R、平均纤维直径18 μm 、平均纤维长度50mm、厚度2.13mm)作为碳质纤维;将石墨粒子和碳质材料相对于碳质纤维、石墨粒子、碳质材料的总量的含有率按照表2改变。需要说明的是,由于碳化时的收缩,上述No.8中的纤维结构体的平均纤维直径均变为9 μm (参照表2)。

[0233] (No.9)

[0234] 除了下述之外、以与上述No.1相同的方式制备了No.9(厚度0.66mm、单位面积重量184.0g/m²)的电极材料,不同的是:在No.1中,使用了表1的A(满足本发明要件的示例)作为石墨粉末;向离子交换水中按照上述A为14.7%的方式添加;将石墨粒子和碳质材料相对于碳质纤维、石墨粒子、碳质材料的总量的含有率按照表2改变。需要说明的是,由于碳化时的收缩,上述No.9中的纤维结构体的平均纤维直径变为10 μm (参照表2)。

[0235] (No.10)

[0236] 此处,使用了包含聚丙烯腈纤维的碳纸(Nippon Polymer Sangyo株式会社制造的CFP-030-PE、单位面积重量30g/m²、平均曲率0、平均纤维直径7 μm 、平均纤维长度6mm、厚度0.51mm),代替在No.1中使用的包含耐炎化聚丙烯腈纤维的水刺无纺布。

[0237] 详细地,除了下述之外、以与No.1相同的方式制备了No.10(厚度0.50mm、单位面积重量121.0g/m²)的电极材料(比较例),不同的是:在No.1中,使用了石墨粒子(A);将石墨粒子和碳质材料相对于碳质纤维、石墨粒子、碳质材料的总量的含有率按照表2改变。

[0238] (No.11)

[0239] 除了下述之外、以与上述No.1相同的方式制备了No.11(厚度0.79mm、单位面积重量192.0g/m²)的电极材料(比较例),不同的是:在No.1中,使用了包含聚丙烯腈纤维的碳纸

(Oribest株式会社制、单位面积重量 $60\text{g}/\text{m}^2$ 、平均曲率0、平均纤维直径 $7\mu\text{m}$ 、平均纤维长度 6mm 、厚度 0.84mm)；使用了表1的B作为石墨粉末；将石墨粒子和碳质材料相对于碳质纤维、石墨粒子、碳质材料的总量的含有率按照表2改变。

[0240] (No.12)

[0241] 除了下述之外、以与上述No.10相同的方式制备了No.12(厚度 0.77mm 、单位面积重量 $162.0\text{g}/\text{m}^2$)的电极材料(比较例)，不同的是：在No.11中，使用了表1的D作为石墨粉末。

[0242] (No.13)

[0243] 使用了表1的A作为石墨粉末，使用了酚树脂(DIC株式会社制造的TD-4304)作为碳质材料。

[0244] 详细地，除了下述之外、以与上述No.1相同的方式制备了No.13(厚度 0.63mm 、单位面积重量 $197.0\text{g}/\text{m}^2$)的电极材料(比较例)，不同的是：在No.1中，向离子交换水中，按照石墨粉末为 4.9% 、酚树脂水分散体(TD4304)为 10% 的方式添加；将石墨粒子和碳质材料相对于碳质纤维、石墨粒子、碳质材料的总量的含有率按照表2改变。

[0245] (No.14)

[0246] No.14是模拟上述专利文献3的比较例，未使用石墨粒子和碳质材料，将碳质纤维进行如下处理并得到了电极材料。

[0247] 具体而言，在No.1中，将包含耐炎化聚丙烯腈纤维的水刺无纺布(单位面积重量 $100\text{g}/\text{m}^2$ 、平均曲率5R、平均纤维直径 $18\mu\text{m}$ 、平均纤维长度 80mm 、厚度 0.81mm)在氮气氛围中、于 1000°C 碳化(烧成)1小时后，于 1500°C 石墨化1小时，于 700°C 氧化处理15分钟，制备了No.14(厚度 0.78mm 、单位面积重量 $50\text{g}/\text{m}^2$)的电极材料(比较例)。此处，从耐炎化温度升温至碳化温度时的升温速度与No.1相同。需要说明的是，由于碳化时的收缩，上述No.14中的纤维结构体的平均纤维直径变为 $9\mu\text{m}$ (参照表2)。

[0248] (No.15)

[0249] 除了下述之外、以与上述No.1相同的方式制备，得到了仅包含碳质纤维(A)和碳质材料(C)的电极材料No.15(厚度 0.66mm 、单位面积重量 $154\text{g}/\text{m}^2$)，不同的是：在No.1中，未使用石墨粒子；使用了在 1000°C 碳化了的水刺无纺布(单位面积重量 $50\text{g}/\text{m}^2$ 、平均曲率40R、平均纤维直径 $20\mu\text{m}$ 、平均纤维长度 80mm 、厚度 0.81mm)。

[0250] (No.16)

[0251] 除了下述之外、以与上述No.1相同的方式制备了No.16(厚度 1.42mm 、单位面积重量 $311.0\text{g}/\text{m}^2$)的电极材料(比较例)，不同的是：在No.13中，使用了包含酚醛纤维的毛毡(群荣化学株式会社制、单位面积重量 $200\text{g}/\text{m}^2$ 、平均曲率15R、平均纤维直径 $19\mu\text{m}$ 、厚度 2.11mm)。需要说明的是，由于碳化时的收缩，上述No.15中的纤维结构体的平均纤维直径变为 $9\mu\text{m}$ (参照表2)。

[0252] (No.17)

[0253] 除了下述之外、以与上述No.1相同的方式制备了No.17(厚度 0.66mm 、单位面积重量 $184.0\text{g}/\text{m}^2$)的电极材料，不同的是：在No.1中，使用了表1的G(不满足本发明要件的示例)作为石墨粉末。需要说明的是，由于碳化时的收缩，上述No.17中的纤维结构体的平均纤维直径变为 $10\mu\text{m}$ (参照表2)。

[0254] 表2示出了上述No.1~17中的各种项目的测定结果。

[0255] [表2A]

No.	碳粒子(B) 的种类	碳质纤维(A)		碳质纤维(A)的结构体			碳质材料(C)		Lc(C)/Lc(A)
		种类	Lc(A) (nm)	平均纤维直径 (μm)	平均曲率 (R)	种类	种类	Lc(C) (nm)	
1	C	聚丙烯腈纤维	2.9	10	40	水刺布	沥青类	12	4.1
2	A	聚丙烯腈纤维		10	40	水刺布	沥青类		
3	B	聚丙烯腈纤维		10	40	水刺布	沥青类		
4	E	聚丙烯腈纤维		10	40	水刺布	沥青类		
5	D	聚丙烯腈纤维		10	40	水刺布	沥青类		
6	C	聚丙烯腈纤维		10	20	毛毡	沥青类		
7	B	聚丙烯腈纤维		10	33	摇粒绒	沥青类		
8	C	各向异性沥青纤维	10	9	5	毛毡	沥青类	12	1.2
9	A	聚丙烯腈纤维	2.9	10	40	水刺布	沥青类	12	4.1
10	A	聚丙烯腈纤维	2.9	7	0	纸	沥青类	12	4.1
11	B	聚丙烯腈纤维	2.9	7	0	纸	沥青类	12	4.1
12	D	聚丙烯腈纤维	2.9	7	0	纸	沥青类	12	4.1
13	A	聚丙烯腈纤维	2.9	10	40	水刺布	酚树脂	1.5	0.5
14	-	聚丙烯腈纤维	2.0	9	5	水刺布	无	-	-
15	-	聚丙烯腈纤维	2.9	10	40	水刺布	沥青类	12	4.1
16	A	酚醛纤维	1.5	9	15	毛毡	酚树脂	1.5	1.0
17	G	聚丙烯腈纤维	2.9	10	40	水刺布	沥青类	12	4.1

[0257] [表2B]

[0258]

No.	碳质纤维结构体的单位面积重量① (g/m ²)	碳质材料的单位面积重量② (g/m ²)	碳粒子的单位面积重量③ (g/m ²)	总单位面积重量①+②+③ (g/m ²)	碳粒子的含有率③/(①+②+③) (%)	碳质材料的含有率②/(①+②+③) (%)	碳质材料相对于碳粒子的质量比②/③
1	50	67.0	67.0	184.0	36.4	36.4	1.0
2	30	37.0	37.0	104.0	35.6	35.6	1.0
3	50	87.5	87.5	225.0	38.9	38.9	1.0
4	50	74.5	74.5	199.0	37.4	37.4	1.0
5	50	97.3	48.7	196.0	24.8	49.7	2.0
6	150	127.3	63.7	341.0	18.7	37.3	2.0
7	50	94.5	94.5	239.0	39.5	39.5	1.0
8	100	77.5	77.5	255.0	30.4	30.4	1.0
9	50	53.6	80.4	184.0	43.7	29.1	0.7
10	30	45.5	45.5	121.0	37.6	37.6	1.0
11	60	66.0	66.0	192.0	34.4	34.4	1.0
12	60	68.0	34.0	162.0	21.0	42.0	2.0
13	50	98.0	49.0	197.0	24.9	49.7	2.0
14	50	0	0	50	0	0	-
15	50	104.0	0.0	154	0.0	67.5	1.0
16	100	140.7	70.3	311	22.6	45.2	2.0
17	50	67.0	67.0	184	36.4	36.4	1.0

[0259]

[表2C]

[0260]

No.	氧原子数相对于碳原子数的比 (O/C) (%)	SOC50% 电池总电阻 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	SOC30% 电池总电阻 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	抗氧化性试验		水的通水速度 (mm/sec)	电极材料的 BET 比表面积 (m^2/g)
				电位试验 (V vs Ag/AgCl)	SOC50% 电池总电阻 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		
1	2.8	0.78	0.95	1.223	0.72	1.1	2.3
2	2.4	0.79	0.92	1.218	0.74	1.2	2.1
3	2.2	0.78	0.95	1.230	0.69	1.1	2.3
4	2.0	0.84	1.02	1.232	0.72	1.6	1.9
5	2.6	0.86	1.13	1.211	0.70	1.0	1.8
6	2.8	0.88	1.06	1.229	0.74	1.3	1.9
7	2.9	0.79	0.96	1.231	0.71	1.5	2.3
8	2.4	0.83	1.00	1.233	0.71	1.0	2.2
9	2.7	0.72	0.87	1.209	0.82	1.1	3.4
10	2.4	0.77	0.95	1.233	无法评价	1.2	2.3
11	2.2	0.75	0.90	1.232	无法评价	1.1	2.2
12	2.6	0.85	1.12	1.228	无法评价	1	1.5
13	5.6	0.75	0.93	1.021	1.62	1.8	6.2
14	4.4	0.90	1.33	0.634	2.01	1.5	5.5
15	0.4	1.05	1.82	1.247	1.00	0.6	0.1
16	6.1	0.72	0.94	0.639	1.54	1.1	6.6
17	2.4	0.90	1.38	1.005	1.71	1.1	4.9

[0261]

[表2D]

No.	基于压汞法的表面积		
	总表面积 (m ² /g)	细孔直径为0.1μm~ 10μm的表面积A (m ² /g)	表面积A占总表面积的比例 (%)
1	2.4	1.6	66.7
2	2.6	1.8	69.2
3	2.2	1.6	72.7
4	1.4	0.8	57.1
5	1.4	0.9	64.3
6	2.5	1.4	56.0
[0262] 7	2.1	1.3	61.9
8	2.8	1.8	64.3
9	3.2	2.7	84.4
10	2.7	1.7	63.0
11	1.4	0.8	57.1
12	1.6	0.9	56.3
13	15.2	1.6	10.5
14	0.5	0.0	0.0
15	0.2	0.2	100.0
16	22.1	2.4	10.9
17	4.5	0.7	15.6

[0263] No.1~9是满足本发明要件的电极材料,均得到了在维持低电阻的同时,抗氧化性优异的电极材料。特别地,这些电极材料,即使是在通过充电液,电极材料的重量减少至约一半的情况下,也能维持与初期电阻值相比几乎相同程度的电阻值,因此证实了在耐久性方面非常优异(参照SOC50%电池总电阻一栏)。此外,关于这些示例,由于细孔直径0.1μm~10μm的表面积A满足本发明的优选要件,因此在作为低充电深度的充电率30%下的电阻值也显著下降(参照SOC30%电池总电阻一栏)。因此,发现了细孔直径0.1μm~10μm的表面积有助于上述电阻的降低。

[0264] 与此相对,No.10~17是使用了不满足本发明要件的纤维结构体的碳纸的比较例。若分别将这些No.10~12,与碳质纤维的种类相同但仅纤维结构体种类不同的No.2、3、5(使用水刺无纺布)对比,则两者的电池电阻和抗氧化性试验(电位试验)是同等的。但是,当进行电极材料的重量减少的情况下的抗氧化性试验(SOC50%电池总电阻)时,在No.10~12中,无法维持电极材料的形态,组装在电池中也无法充放电(无法评价)。推测这是由于:对于电池组装时的压缩,组织形态塌陷,电解液无法流动。

[0265] No.13由于使用了结晶性(Lc)低的碳质材料(Lc=1.5nm),因此电池电阻低,但抗氧化性(电位试验)显著降低。另外,即使电极材料的重量降低的情况下的抗氧化性试验中,SOC50%电池总电阻也显著增加。

[0266] No.14未使用石墨粒子和碳质材料这两者,是模拟专利文献3的示例,与本发明例相比电池电阻高,抗氧化性(电位试验、SOC50%电池总电阻)也大幅降低。

[0267] No.15是未使用石墨粒子而仅使用了高结晶的碳质材料的示例,在抗氧化性(电位试验)方面优异,但电池电阻变高。需要说明的是,在电极材料的重量减少的情况下的抗氧化性试验中,与本发明例相比SOC50%电池总电阻增加。

[0268] No.16满足 $L_c(C)/L_c(A)$ ，但使用了结晶性(Lc)低的碳质材料($L_c=1.5\text{nm}$)，因此电池电阻低，但抗氧化性(电位试验)显著降低。另外，即使电极材料的重量减少的情况下的抗氧化性试验中，SOC50%电池总电阻也显著增加。

[0269] No.17满足Lc(C)和 $L_c(C)/L_c(A)$ ，但使用了Lc(B)小于35nm的石墨粒子G，因此电池电阻高，抗氧化性(电位试验)也降低。另外，即使电极材料的重量减少的情况下的抗氧化性试验中，SOC50%电池总电阻也显著增加。此外表面积A占总表面积的比例小于本发明的优选要件，未促进反应的表面积的比例变大，因此SOC30%电池总电阻也增加。

[0270] 产业上的可利用性

[0271] 根据本发明，可以提供抗氧化性优异，并且低电阻且长寿命的碳电极材料，因此，特别是作为使用Mn-Ti系电解液的氧化还原液流电池的电极材料是有用的。本发明的碳电极材料适用于流动型和非流动型的氧化还原液流电池、与锂、电容器、燃料电池系统复合化的氧化还原液流电池等。

[0272] 符号说明

[0273] 1 集电板

[0274] 2 隔板

[0275] 3 离子交换膜

[0276] 4a、4b 液体流路

[0277] 5 电极材料

[0278] 6 正极电解液罐

[0279] 7 负极电解液罐

[0280] 8、9 泵

[0281] 10 液流入口

[0282] 11 液流出口

[0283] 12、13 外部流路

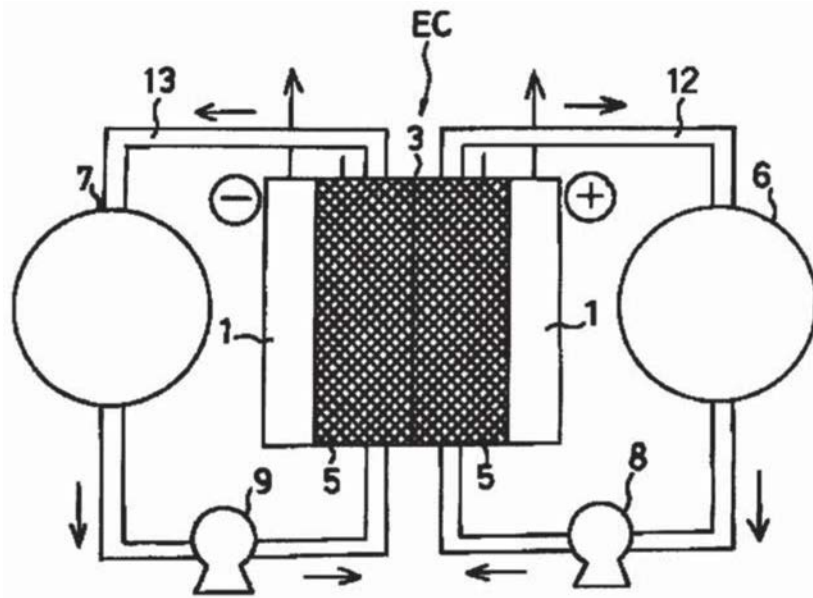


图1

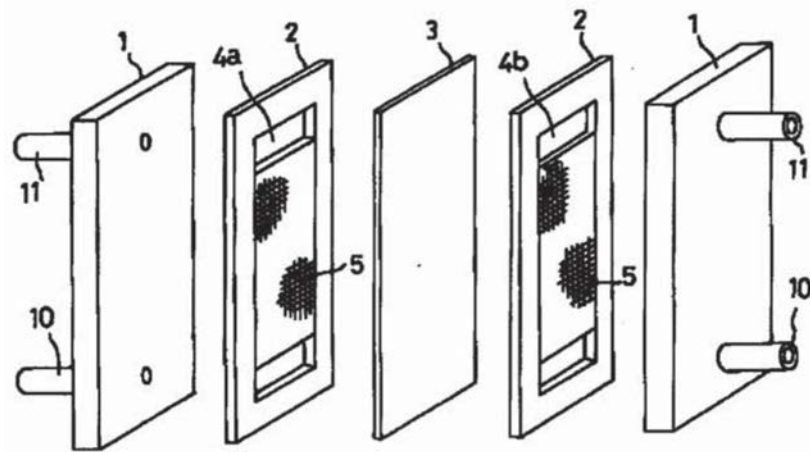


图2

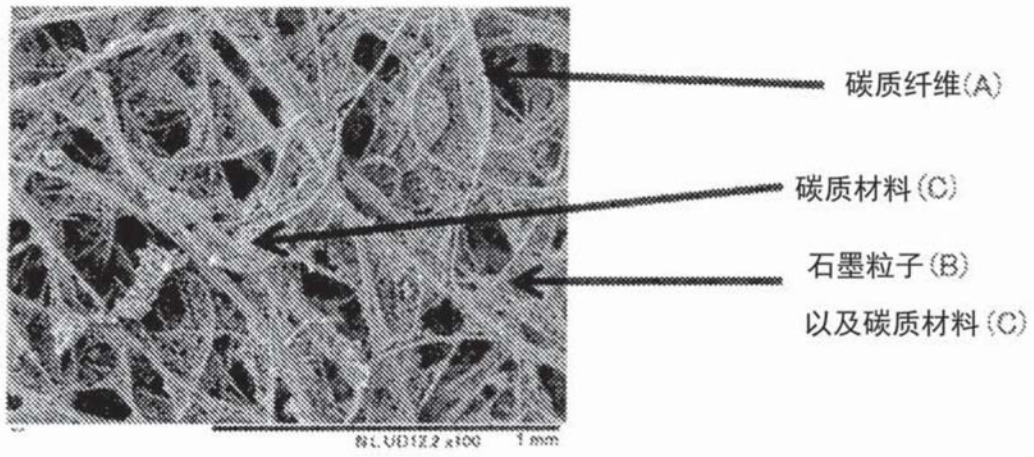


图3

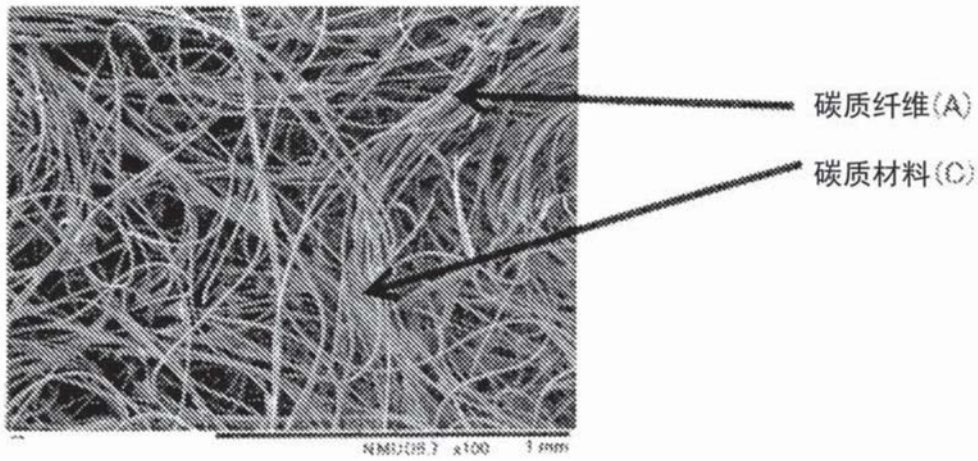


图4

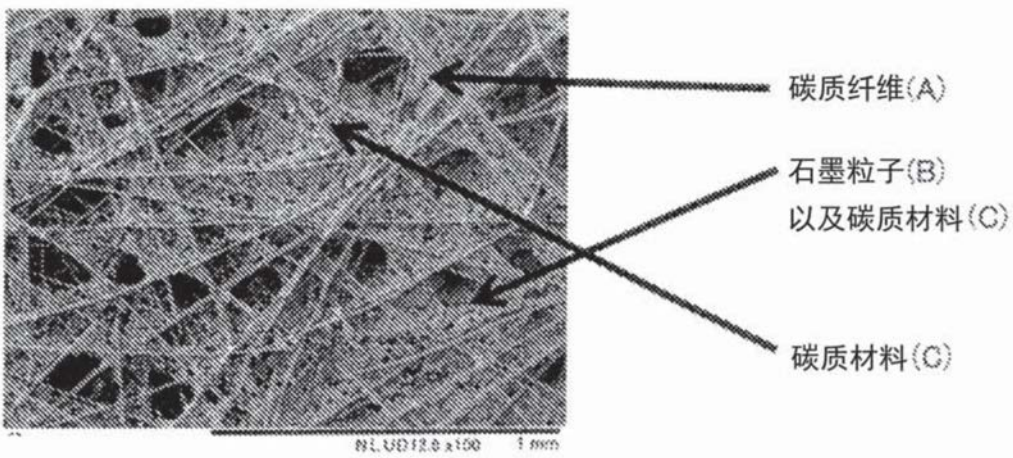


图5