



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114041222 B

(45) 授权公告日 2024. 01. 12

(21) 申请号 201980098103.7

(22) 申请日 2019.07.18

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114041222 A

(43) 申请公布日 2022.02.11

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.12.30

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/028371 2019.07.18

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/009928 JA 2021.01.21

(73) 专利权人 住友电气工业株式会社
地址 日本大阪府大阪市

(72) 发明人 越智雄大

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

专利代理师 杨海荣 曲盛

(51) Int.Cl.
H01M 8/18 (2006.01)
H01M 4/96 (2006.01)

(56) 对比文件
WO 2018/123965 A1, 2018.07.05
JP 特开2003-142141 A, 2003.05.16
JP 特开2006-147374 A, 2006.06.08
JP 特开2016-85900 A, 2016.05.19
JP 特开2017-10809 A, 2017.01.12
JP 昭62-139248 A, 1987.06.22
US 2012/0045680 A1, 2012.02.23

审查员 张璐

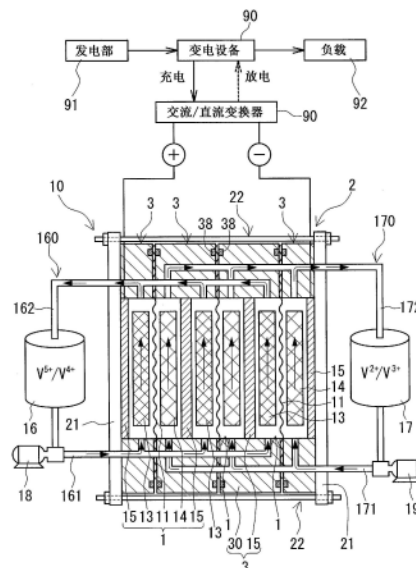
权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

氧化还原液流电池单体、单体堆和氧化还原液流电池系统

(57) 摘要

一种氧化还原液流电池单体,具有正极电极和负极电极,上述正极电极和上述负极电极各自为包含多个碳纤维的集合体,并且上述正极电极的单位面积重量大于上述负极电极的单位面积重量。



1. 一种氧化还原液流电池单体, 其中, 所述氧化还原液流电池单体具有正极电极和负极电极,

所述正极电极和所述负极电极各自为包含多个碳纤维的集合体,

所述正极电极的单位面积重量相对于所述负极电极的单位面积重量的比率为107%以上, 并且

所述正极电极的单位面积重量和所述负极电极的单位面积重量为 $20\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $500\text{g}/\text{m}^2$ 以下。

2. 如权利要求1所述的氧化还原液流电池单体, 其中, 所述碳纤维的平均纤维直径为 $20\mu\text{m}$ 以下。

3. 一种单体堆, 其中, 所述单体堆具有多个权利要求1或权利要求2所述的氧化还原液流电池单体。

4. 一种氧化还原液流电池系统, 其中, 所述氧化还原液流电池系统具有权利要求1或权利要求2所述的氧化还原液流电池单体或权利要求3所述的单体堆。

氧化还原液流电池单体、单体堆和氧化还原液流电池系统

技术领域

[0001] 本公开内容涉及氧化还原液流电池单体(電池セル)、单体堆(セルスタック)和氧化还原液流电池系统。

背景技术

[0002] 蓄電池之一有氧化还原液流电池。氧化还原液流电池通过分别向正极电极、负极电极供给正极电解液、负极电解液来进行充放电。专利文献1公开了使氧化还原液流电池运转以使得正极电解液的充电状态(State of Charge, SOC)成为75%以下。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2006-147374号公报

发明内容

[0006] 本公开内容的氧化还原液流电池单体具有正极电极和负极电极,

[0007] 上述正极电极和上述负极电极各自为包含多个碳纤维的集合体,并且

[0008] 上述正极电极的单位面积重量大于上述负极电极的单位面积重量。

[0009] 本公开内容的单体堆具有多个本公开内容的氧化还原液流电池单体。

[0010] 本公开内容的氧化还原液流电池系统具有本公开内容的氧化还原液流电池单体或本公开内容的单体堆。

附图说明

[0011] [图1]图1为表示实施方式所涉及的氧化还原液流电池系统的概略的构成图。

[0012] [图2]图2为表示实施方式所涉及的电池单体和实施方式所涉及的单体堆的概略的立体图。

具体实施方式

[0013] [本公开内容所要解决的问题]

[0014] 对于氧化还原液流电池而言,希望防止正极电极被过度氧化。

[0015] 用于氧化还原液流电池的正极电解液有时含有具有高氧化能力的离子。以下,有时将具有高氧化能力的离子称为氧化剂离子。作为氧化剂离子,例如在专利文献1中记载的钒类电解液中,可以列举5价钒离子。当氧化还原液流电池所具有的正极电极为多个碳纤维集合而成的成形体、例如碳毡时,被5价钒离子等氧化剂离子氧化。

[0016] 在钒类电解液中,当充电进展从而SOC变高时,正极电解液中的5价钒离子的浓度变高。由于5价钒离子多,在由上述碳毡等构成的正极电极中,氧化速度变快。在SOC超过100%的状态、即过充电的状态下,上述浓度更高。因此,正极电极的氧化容易进展,正极电极被过度氧化。在被过度氧化的正极电极中,电池反应性降低。

[0017] 如在专利文献1中记载的那样,如果监控电解液的SOC并进行充放电运转以使得SOC在预定的范围内,则能够防止过充电。结果,能够防止正极电极的氧化进展。但是,在SOC的监控装置、例如测定开路电压(OCV)的装置发生故障等而不能合适地测定SOC的情况下,不能进行在SOC为小于100%的预定值时停止充电这样的控制。因此,正极电解液可能成为过充电状态。因此,希望即使不监控SOC、OCV,也能够防止正极电解液的过充电,进而能够防止正极电极被过度氧化。

[0018] 因此,本公开内容的目的之一在于,提供能够防止正极电极被过度氧化的氧化还原液流电池单体。另外,本公开内容的另一目的在于,提供能够防止正极电极被过度氧化的单体堆和氧化还原液流电池系统。

[0019] [本公开内容的效果]

[0020] 根据本公开内容的氧化还原液流电池单体、本公开内容的单体堆和本公开内容的氧化还原液流电池系统,能够防止正极电极被过度氧化。

[0021] [本公开内容的实施方式的说明]

[0022] 首先,列举本公开内容的实施方式进行说明。

[0023] (1) 本公开内容的一个方式所涉及的氧化还原液流电池单体具有正极电极和负极电极,

[0024] 上述正极电极和上述负极电极各自为包含多个碳纤维的集合体,并且

[0025] 上述正极电极的单位面积重量大于上述负极电极的单位面积重量。

[0026] 以下,有时将氧化还原液流电池单体称为RF电池单体。

[0027] 根据本公开内容的RF电池单体,由于以下的理由能够防止正极电极被过度氧化。特别是,本公开内容的RF电池单体即使不监控充电状态(SOC)、开路电压(OCV),也能够防止正极电极被过度氧化。

[0028] 在具有单位面积重量相对小的负极电极的负极单体中,当充电进展时,容易发生电池反应以外的现象。作为上述现象,例如可以列举氢气的产生。因此,如果基于氢气的产生量来停止充电,则能够防止正极电解液成为过充电状态。即,能够防止在正极电解液中5价钒离子等氧化能力高的离子的浓度变得过高。如果上述氧化剂离子的浓度不会过高,则氧化剂离子不会过多,因此正极电极的氧化不易进展。另外,利用由这样的负极电极中的电池反应性的降低引起的现象作为停止充电的触发点,则即使不监控SOC、OCV也能够进行合适的运转。

[0029] (2) 作为本公开内容的RF电池单体的一例,

[0030] 可以列举上述正极电极的单位面积重量相对于上述负极电极的单位面积重量的比率为107%以上的方式。

[0031] 在相同的运转条件下进行比较时,在上述比率为107%以上的情况下,与上述比率小于107%的情况相比,当充电进展时,氢气的产生量容易变多。因此,如果基于氢气的产生量来停止充电,则能够更可靠地防止正极电解液成为过充电状态。

[0032] (3) 作为本公开内容的RF电池单体的一例,

[0033] 可以列举上述正极电极的单位面积重量和上述负极电极的单位面积重量为 $20\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $500\text{g}/\text{m}^2$ 以下的方式。

[0034] 上述方式容易将单体电阻调节至实用的范围内。

[0035] (4) 作为本公开内容的RF电池单体的一例,

[0036] 可以列举上述碳纤维的平均纤维直径为 $20\mu\text{m}$ 以下的方式。

[0037] 在上述方式中,与平均纤维直径超过 $20\mu\text{m}$ 的情况相比,当充电进展时,负极电极的电池反应性容易降低。因此,当充电进展时,氢气的产生量容易变多。因此,如果基于氢气的产生量来停止充电,则能够更可靠地防止正极电解液成为过充电状态。

[0038] (5) 本公开内容的一个方式所涉及的单体堆具有多个上述(1)~(4)中任一项所述的RF电池单体。

[0039] 根据本公开内容的单体堆,由上述理由,即使不监控SOC、OCV,也能够防止正极电极被过度氧化。

[0040] (6) 本公开内容的一个方式所涉及的氧化还原液流电池系统具有上述(1)~(4)中任一项所述的RF电池单体或上述(5)的单体堆。

[0041] 以下,有时将氧化还原液流电池系统称为RF电池系统。

[0042] 根据本公开内容的RF电池系统,由上述理由,即使不监控SOC、OCV,也能够防止正极电极被过度氧化。

[0043] [本公开内容的实施方式的详细内容]

[0044] 以下,参照附图,对本公开内容的实施方式的氧化还原液流电池单体、单体堆和氧化还原液流电池系统进行说明。在图中,相同符号表示同一名称物。

[0045] [实施方式]

[0046] 参照图1、图2,对实施方式的RF电池单体1、实施方式的单体堆2、实施方式的RF电池系统10的概要进行说明。然后,对实施方式的RF电池单体1所具有的正极电极13和负极电极14详细地进行说明。

[0047] (概要)

[0048] 实施方式的RF电池单体1具有正极电极13和负极电极14,用于RF电池系统10的主要要素。RF电池系统10为电解液循环型蓄电池之一,向正极电极13、负极电极14分别供给正极电解液、负极电解液并进行充放电。

[0049] 特别是,在实施方式的RF电池单体1中,正极电极13和负极电极14各自为包含多个碳纤维的集合体。另外,正极电极13的单位面积重量 W_3 大于负极电极14的单位面积重量 W_4 。即, $W_4 < W_3$, $W_3 \neq W_4$ 。在RF电池单体1中,利用单位面积重量 W_3 、 W_4 的差异来防止正极电极13被过度氧化。需要说明的是,在图1、图2中,对正极电极13、负极电极14标注交叉影线来表示。

[0050] 实施方式的单体堆2具有多个实施方式的RF电池单体1。实施方式的RF电池系统10具有实施方式的RF电池单体1或实施方式的单体堆2。

[0051] (电池单体)

[0052] RF电池单体1代表性地具有正极电极13、负极电极14和隔膜11,使用后述的单体框架3而构建。正极电极13和负极电极14为进行电池反应的场所。隔膜11被正极电极13和负极电极14夹持,将两者隔开。作为隔膜11,例如可以列举离子交换膜等。

[0053] 单体框架3具有双极板15和框体30。双极板15为导电性板。作为双极板15的构成材料,例如可以列举导电塑料等。如图2所示,框体30为配置在双极板15的周围的绝缘性的框板。作为框体30的构成材料,例如可以列举氯乙烯树脂等树脂。

[0054] 如在图2的分解图中纸面左侧的单体框架3所示,框体30具有正极电解液用供液歧

管33、排液歧管35和狭缝。框体30的一面利用供液歧管33和供液侧的狭缝向双极板15上的正极电极13供给正极电解液。另外,框体30的一面利用排液歧管35和排液侧的狭缝排出来自正极电极13的正极电解液。如在图2的分解图中纸面右侧的单体框架3所示,框体30具有负极电解液用供液歧管34、排液歧管36和狭缝。框体30的另一面以与上述的正极电极13同样的方式向负极电极14供给负极电解液,并排出来自负极电极14的负极电解液。

[0055] 如图2的分解图所示,具有一个RF电池单体1的单一单体电池具有单体框架3、正极电极13、隔膜11、负极电极14、单体框架3,它们按照上述顺序排列而构建。具有多个RF电池单体1的多单体电池具有多个正极电极13、多个负极电极14、多个隔膜11和三个以上的单体框架3。如图1、图2所示,多单体电池具有按照单体框架3、正极电极13、隔膜11、负极电极14的顺序将它们层叠而得到的层叠体。如图1所示,上述层叠体所具有的各单体框架3的双极板15代表性地被正极电极13和负极电极14夹持。

[0056] (单体堆)

[0057] 在多单体电池中,作为RF电池单体1,利用被称为单体堆的形态。如在图1、图2中例示的那样,单体堆2代表性地具有上述层叠体、一对端板21和多个紧固构件22。一对端板21夹着上述层叠体。各紧固构件22代表性地具有长螺栓和螺母。多个紧固构件22将两端板21之间紧固。本例的框体30具有密封材料38。利用上述紧固和密封材料38而将上述层叠体液密性地保持。

[0058] 如图2所示,单体堆2可以具有多个子单体堆20。子单体堆20具有预定数量的RF电池单体1的层叠体和夹着该层叠体的一对供排板23。在供排板23上连接有图1所示的配管160、170。

[0059] (RF电池系统)

[0060] RF电池系统10具有RF电池单体1和向RF电池单体1供给正极电解液、负极电解液的循环机构。RF电池系统10所具有的RF电池单体1可以为单体堆2。这一点在这一项中相同。

[0061] RF电池单体1代表性地如图1所示,经由中介设备90与发电部91和负载92连接。RF电池单体1在被供给正极电解液和负极电解液的状态下,将发电部91作为电力供给源进行充电,将负载92作为电力提供对象进行放电。作为中介设备90,例如可以列举交流/直流变换器、变电设备等。作为发电部91,例如可以列举太阳能发电机、风力发电机、其它一般的发电站等。作为负载92,例如可以列举电力系统、电力用户等。这样的RF电池系统10例如用于负载均衡化,瞬降补偿,应急电源,太阳能发电、风力发电等自然能源发电的输出平稳化等。

[0062] <循环机构>

[0063] 循环机构具有罐16、17,配管160、170和泵18、19。罐16贮存正极电解液。罐17贮存负极电解液。配管160具有去路配管161、返路配管162。配管170具有去路配管171、返路配管172。配管160、170与罐16、17和RF电池单体1连接。泵18、19分别与去路配管161、171连接。利用泵18、19,来自罐16的正极电解液、来自罐17的负极电解液经由去路配管161、171而供给至RF电池单体1的正极电极13、负极电极14。来自正极电极13的正极电解液、来自负极电极14的负极电解液经由返路配管162、172而返回至罐16、17。图1的黑色箭头表示电解液的流动。

[0064] (电解液)

[0065] 作为电解液,可以列举包含作为活性材料起作用的离子、即活性材料离子的溶液。

作为在RF电池系统10中使用的代表性的电解液,可以列举包含活性材料离子和酸的水溶液。作为正极活性材料离子的一例,可以列举钒离子、锰离子、铁离子等。作为负极活性材料离子的一例,可以列举钒离子、钛离子、铬离子等。在钒类电解液中,正极活性材料离子和负极活性材料离子均为钒离子,钒离子的价数不同。图1例示了作为正极活性材料离子、负极活性材料离子的价数不同的钒离子。

[0066] 在RF电池单体1、单体堆2、RF电池系统10中,可以利用公知的基本构成、构成材料、电解液的组成等。

[0067] (电极)

[0068] 实施方式的RF电池单体1所具有的正极电极13、负极电极14中利用了包含多个碳纤维的集合体。以下,有时将包含多个碳纤维的集合体称为纤维集合体。作为纤维集合体,例如可以列举碳毡、碳布、碳纸等。

[0069] <单位面积重量>

[0070] 正极电极13和负极电极14均为上述的纤维集合体,但纤维集合体的单位面积重量不同。在此的纤维集合体的单位面积重量是指纤维集合体的每单位面积的质量,在此为每1平方米的克数(g/m^2)。

[0071] 《单位面积重量比率》

[0072] 定量而言,正极电极13的单位面积重量 W_3 相对于负极电极14的单位面积重量 W_4 的比率 $[(W_3/W_4) \times 100]$ 大于100%,即 $W_4 < W_3$ 。以下,将上述比率称为单位面积重量比率。

[0073] 由于负极电极14的单位面积重量 W_4 相对小,因此当充电进展时,负极电极14的电池反应性容易低于正极电极13的电池反应性。

[0074] 具体而言,在将RF电池单体1进行充电运转时,随着充电进展,在具有正极电极13的正极单体中,充电离子、例如在钒类电解液中为5价钒离子变多。另一方面,在具有负极电极14的负极单体中,容易在相对早的阶段产生电池反应以外的现象。例如,如果电解液如钒类电解液那样为水溶液,则容易产生水的电解。因此,容易产生氢气。由于氢气的产生等而难以将负极电解液供给至负极电极14等,从而负极电极14的电池反应性相对降低。

[0075] 因此,基于氢气的产生量,能够在正极电解液成为过充电状态之前停止充电。因此,防止了在正极电解液中具有高氧化能力的离子的浓度变得过高。由于氧化剂离子的浓度不会过高,因此能够防止由于氧化剂离子而导致正极电极13的氧化进展。

[0076] 上述单位面积重量比率越大,则越容易防止正极电极13被过度氧化。单位面积重量比率例如可以列举107%以上。

[0077] 在相同的运转条件下进行比较时,在单位面积重量比率为107%以上的情况下,与单位面积重量比率大于100%且小于107%的情况相比,当充电进展时,氢气的产生量容易变多。因此,前者107%以上的情况下的正极电解液中的氧化剂离子的浓度低于后者小于107%的情况下的上述浓度。因此,如果基于氢气的产生量来停止充电,则正极电解液的上述浓度不会变得过高,容易成为氧化剂离子在某种程度上少的状态。因此,能够更可靠地防止正极电解液的过充电。

[0078] 如果上述单位面积重量比率为110%以上、进一步为115%以上、120%以上,则能够在上述氧化剂离子的浓度不过高的范围内停止充电。因此,更容易防止正极电解液的过充电。

[0079] 认为,当上述的单位面积重量比率为例如180%以下时,即使充电进展,氢气的产生量也容易在容许的范围内。如果单位面积重量比率为175%以下、进一步为170%以下,则氢气的产生量容易进一步变少。另外,防止了电池容量变得极低。

[0080] 《绝对值》

[0081] 正极电极13的单位面积重量 W_3 和负极电极14的单位面积重量 W_4 例如可以列举20g/m²以上且500g/m²以下。

[0082] 如果单位面积重量 W_3 、 W_4 均为20g/m²以上,则碳纤维的填充量不会过少,正极电极13和负极电极14能够作为电池反应场合适发挥作用。因此,能够制成单体电阻不过大且容易利用的RF电池单体1。单位面积重量 W_3 、 W_4 越多,则正极电极13和负极电极14的电池反应性越优异。因此,能够制成单体电阻小的RF电池单体1。

[0083] 如果单位面积重量 W_3 、 W_4 均为500g/m²以下,则碳纤维的填充量不会过多,电解液容易流动。通过易于供给电解液,正极电极13和负极电极14能够良好地进行电池反应。在这一点上,能够制成单体电阻小的RF电池单体1。

[0084] 由以上可知,对于上述单位面积重量比率满足大于100%并且单位面积重量 W_3 、 W_4 满足20g/m²以上且500g/m²以下的范围的RF电池单体1而言,容易将单体电阻调节至实用的范围内。

[0085] 如果单位面积重量 W_3 、 W_4 均为80g/m²以上、进一步为90g/m²以上、100g/m²以上,则电池反应性提高。如果单位面积重量 W_3 、 W_4 均为490g/m²以下、进一步为480g/m²以下、470g/m²以下,则电解液的流通性优异,电解液被良好地供给至正极电极13和负极电极14。

[0086] 如果上述单位面积重量比率满足大于100%并且单位面积重量 W_3 、 W_4 为80g/m²以上且490g/m²以下、进一步为100g/m²以上且470g/m²以下,则RF电池单体1的电池反应性和电解液的流通性优异。特别是,如果上述的单位面积重量比率满足大于100%并且单位面积重量 W_3 、 W_4 为50g/m²以上且200g/m²以下,则RF电池单体1的电池反应性优异,同时电解液的流通性更优异,单体电阻也容易变小。如果上述单位面积重量比率满足大于100%并且单位面积重量 W_3 、 W_4 为例如300g/m²以上且450g/m²以下,则电池反应性优异。

[0087] <纤维直径>

[0088] 在构成正极电极13和负极电极14的纤维集合体中,通常,碳纤维的平均纤维直径越小,则单体电阻越容易变小。其理由如下所述。在单位面积重量恒定的情况下,平均纤维直径越细,则纤维集合体中所含的碳纤维的数量越容易变多。碳纤维的数量越多,则碳集合体中的碳纤维的合计表面积越容易变大。纤维集合体的表面积越大,则电池反应性越容易变高。其结果,由于能够良好地进行电池反应,因此单体电阻容易变小。从降低单体电阻的观点考虑,例如可以列举平均纤维直径为20 μ m以下。

[0089] 另一方面,在构成负极电极14的纤维集合体中,当碳纤维的平均纤维直径为20 μ m以下时,与大于20 μ m的情况相比,当充电进展时电池反应性容易降低。作为其理由之一,认为,当构成负极电极14的碳纤维细时,由于充电进展而产生的氢气,难以接触电解液中的活性材料离子。在单位面积重量的差异的基础上,还由于纤维直径,负极电极14的电池反应性容易变低,从而当充电进展时,氢气的产生量容易变多。因此,如果基于氢气的产生量来停止充电,则正极电解液中的氧化剂离子的浓度不会变得过高。因此,会更可靠地防止正极电解液的过充电。

[0090] 如果平均纤维直径为例如 $18\mu\text{m}$ 以下、进一步为 $15\mu\text{m}$ 以下,则能够制成单体电阻小的RF电池单体1,同时容易防止正极电解液的过充电。如果平均纤维直径为例如 $1\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下,则纤维集合体的电池反应性优异,同时机械强度也优异。

[0091] 平均纤维直径以如下的方式求出。对于纤维集合体,取以与厚度方向平行的平面切断而得到的截面。在一个截面中,将具有与碳纤维的截面积相等的面积的圆的直径作为该碳纤维的纤维直径。在一个截面中,取5个视野以上,从各视野测定3个以上碳纤维的纤维直径。将测定的15个以上的纤维直径的平均值作为平均纤维直径。

[0092] <其它>

[0093] 在正极电极13和负极电极14中,俯视面积、厚度可以在满足上述单位面积重量比率的范围内合适地选择。正极电极13和负极电极14的俯视形状可以合适地选择。作为代表性的俯视形状,可以列举在图2中例示的长方形。

[0094] (主要的作用效果)

[0095] 在实施方式的RF电池单体1中,由于正极电极13的单位面积重量 W_3 大于负极电极14的单位面积重量 W_4 ,因此能够将基于正极电极13的电池反应性与负极电极14的电池反应性之差的现象用于运转控制。如果基于上述现象、例如基于负极侧的氢气的产生来停止充电,则即使不测定SOC、OCV,也能够防止正极电解液成为过充电状态。进而,能够防止正极电极13被过度氧化。

[0096] 实施方式的单体堆2和实施方式的RF电池系统10具有实施方式的RF电池单体1。因此,如果如上所述基于氢气的产生来停止充电,则即使不测定SOC、OCV,也能够防止正极电极13被过度氧化。

[0097] [试验例1]

[0098] 将正极电极的单位面积重量与负极电极的单位面积重量的组合进行各种变更而构建RF电池单体并进行充放电,检查单位面积重量与正极电极的氧化状态的关系。

[0099] 在此,正极电极和负极电极均为碳纤维的平均纤维直径为 $20\mu\text{m}$ 以下的碳毡,满足表1所示的单位面积重量(g/m^2)。另外,将各试样的单位面积重量比率(%)示于表1。单位面积重量比率(%)为将负极电极的单位面积重量设定为100%时的正极电极的单位面积重量的比例,由(正极电极的单位面积重量/负极电极的单位面积重量) $\times 100$ 求出。

[0100] 各试样的RF电池单体为除了单位面积重量不同这一点以外实质上具有相同规格的单—单体电池。上述规格为单—单体电池的结构、构成单—单体电池的构件的大小,例如电极的俯视面积等。由于单位面积重量不同,因此各试样的单体电阻率的初始值不同。关于各试样的单体电阻率的初始值,将以试样号100的单体电阻率的初始值为基准时的相对值示于表1。在此的单体电阻率($\Omega \cdot \text{cm}^2$)的初始值通过使用各试样的单—单体电池在以下的条件下进行充放电而求出。

[0101] (充放电的条件)

[0102] 在如下条件下,进行3次循环的充放电:一达到预先设定的预定的切换电压,则切换充电和放电。充放电在将电流密度设定为 $90\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒定电流下进行。所使用的电解液为钒类电解液、即硫酸钒水溶液。该电解液中的钒离子浓度为2摩尔/L。

[0103] 求出第1次循环时的平均电压和平均电流,进而求出电阻值=(平均电压/平均电流)。单体电阻率的初始值为通过上述电阻值与电极的俯视面积的乘积而算出的值。

[0104] 在上述条件下结束3次循环的充放电之后,从各试样的单一单体电池取出正极电极,通过目视确认来检查正极电极有无变色,将结果示于表1。正极电极的变色由于碳纤维被氧化而产生。可以说变色部位越多,氧化越进展。在表1中,“有(*)”是指虽然变色,但变色部位比试样号100少。

[0105] 检查在上述条件下直至3次循环的充放电结束时在负极侧产生的氢气的量,将结果示于表1。在此,氢气的产生量为相对于在贮存负极电解液的罐内所存在的气相体积的比例(体积ppm)。氢气的产生量通过气相色谱法测定。

[0106] 在上述条件下结束3次循环的充放电之后,检查各试样的单体电阻率。该单体电阻率为求出第3次循环时的平均电压和平均电流、进而通过电阻值=(平均电压/平均电流)与电极的俯视面积的乘积而算出的值。检查在第3次循环的单体电阻率中相对于上述单体电阻率的初始值的增加量,将结果示于表1。该单体电阻的增加量通过(第3次循环的单体电阻率/单体电阻率的初始值)算出。

[0107] [表1]

[0108]

试样号	单位面积重量 g/m ²		单位面积重量比率%		氢气 产生量 体积 ppm	电极的变色 正极	单体电阻 率初始值	单体电阻的 增加量
	正极	负极	正极	负极			相对值	相对于初始值 的相对值
1	154	144	107	100	1997	无	0.81	1.24
2	495	442	112	100	3005	无	0.85	1.34
3	237	197	120	100	2784	无	0.96	1.34
4	28	22	127	100	6512	无	0.65	1.53
5	150	110	136	100	1852	无	0.77	1.60
6	397	250	159	100	5545	无	0.94	1.72
7	370	219	169	100	9899	无	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

[0109] 如表1所示,可知由于单位面积重量的差异而导致正极电极的氧化状态不同,在此为变色状态不同。详细而言,在正极电极的单位面积重量与负极电极的单位面积重量相等、即单位面积重量比率为100%的试样号100中,正极电极变色。与此相对,在正极电极的单位面积重量大于负极电极的单位面积重量、即单位面积重量比率大于100%的试样号1~号7中,正极电极未变色。由此可以说,在试样号1~号7中,与试样号100相比,正极电极的氧化不易进展。以下,有时将试样号1~号7称为特定试样组。

[0110] 作为在特定试样组中正极电极的氧化不易进展的理由之一,认为在特定试样组的正极电解液中,在充电结束时5价钒离子的浓度不会过高。认为,由于5价钒离子等氧化剂离子不会过多,因此正极电极的氧化不易进展。

[0111] 另外,在特定试样组的电池单体中,氢气的产生量多于试样号100。认为其理由如下。在特定试样组的负极单体中,当充电进展时,容易产生水的电解等电池反应以外的现象。其结果,氢气的产生量变多。在此认为,还由于碳纤维的平均纤维直径为20μm以下,当充

电进展时氢气的产生量容易变多。

[0112] 此外,在特定试样组的电池单体中,单体电阻的增加量大于试样号100。作为其理由之一,认为当充电进展时,在负极单体中如上所述容易产生氢气的产生量变多等电池反应以外的现象,不能良好地进行电池反应。

[0113] 由此可以说,在单位面积重量比率大于100%的RF电池单体运转时,如果基于氢气的产生量来停止充电,则氧化剂离子的浓度容易变低。进而,可以说能够防止正极电极因氧化剂离子而被过度氧化。另外,停止充电的触发点为SOC、OCV以外的参数。因此,即使在不能测定SOC、OCV的情况下,也能够防止正极电极被过度氧化。

[0114] 该试验将切换电压设为恒定来进行充放电。切换电压以电解液的开路电压(OCV)与电流 \times 单体电阻的和表示。因此,如果切换电压恒定,则当单体电阻增大时,OCV相对变低。如果OCV降低,则SOC也降低。即,在正极电解液中,5价钒离子等氧化剂离子变少。可以说在特定试样组中,试样号越大,则单体电阻的增加量倾向于越大,氧化剂离子越少。因此,过充电的风险降低。在该试验中检查了单体电阻率,但在单体电阻的增加量大的情况下,氢气的产生量多。由此可以说,氢气的产生量能够用于停止充电的触发点。

[0115] 此外,由该试验可以得出以下结论。

[0116] 将特定试样组与试样号101、号102进行比较。由该比较可以说,当单位面积重量比率为大于105%、特别是为107%以上时,正极电极的氧化不易进展。另外,在特定试样组中,与试样号101、号102相比,氢气的产生量多,单体电阻的增加量也大。由此,如果单位面积重量比率为107%以上,则预期:通过基于氢气的产生量来停止充电,会更可靠地防止正极电极被过度氧化。另外,鉴于氢气的产生量,认为单位面积重量比率优选为170%以下。

[0117] 将特定试样组与试样号103、号104进行比较。由该比较可知,对于正极电极和负极电极,如果单位面积重量比率大于100%并且单位面积重量为大于 $15\text{g}/\text{m}^2$ 且小于 $648\text{g}/\text{m}^2$ 、特别是 $20\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $500\text{g}/\text{m}^2$ 以下,则正极电极的氧化不易进展,而且单体电阻率的初始值容易变小。另外,氢气的产生量容易变多,因此容易用于停止充电的触发点。

[0118] 需要说明的是,在该试验中使用了单一单体电池,但多单体电池也显示出相同的倾向。

[0119] 本发明不限于这些例示,而是由权利要求书示出,旨在包含与权利要求书均等的含义和范围内的所有变更。

[0120] 例如,在试验例1中可以改变正极电极的单位面积重量和负极电极的单位面积重量、电解液的组成、单体数等。

[0121] 符号说明

[0122] 1 RF电池单体

[0123] 10 RF电池系统

[0124] 11 隔膜,13 正极电极,14 负极电极,15 双极板

[0125] 16、17 罐,18、19 泵

[0126] 2 单体堆

[0127] 20 子单体堆,21 端板,22 紧固构件

[0128] 23 供排板

[0129] 3 单体框架

- [0130] 30 箱体,33、34 供液歧管,35、36 排液歧管
- [0131] 38 密封材料
- [0132] 90 中介设备,91 发电部,92 负载
- [0133] 160、170 配管,161、171 去路配管,162、172 返路配管

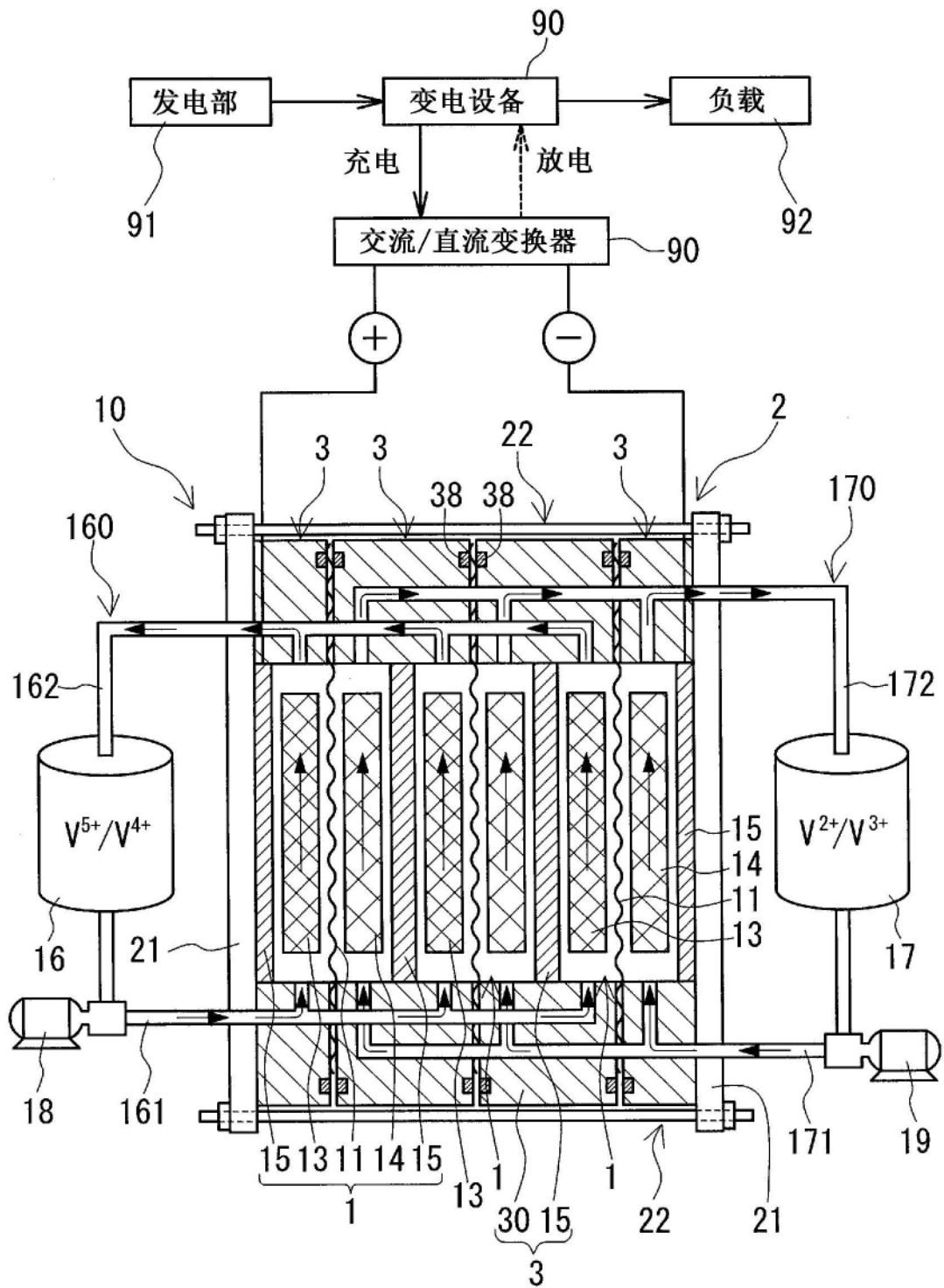


图1

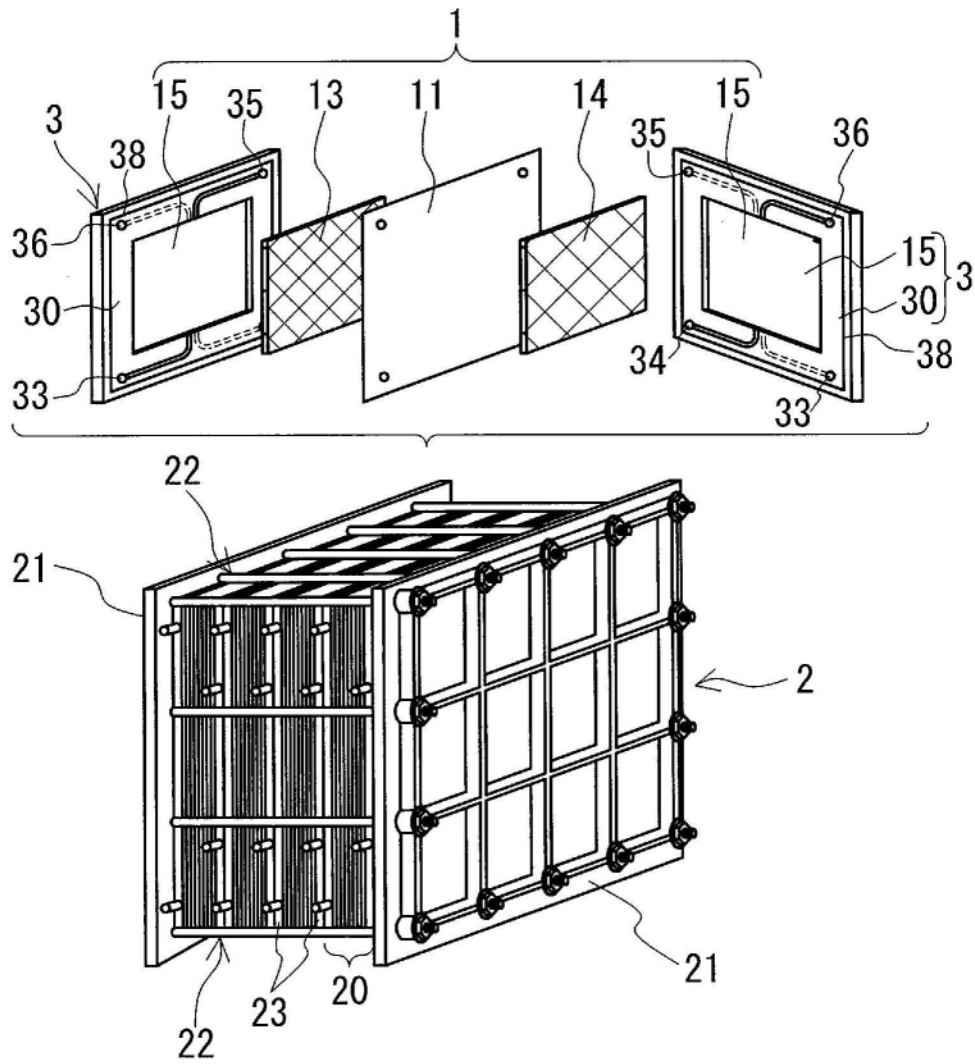


图2