

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-79738

(P2015-79738A)

(43) 公開日 平成27年4月23日 (2015. 4. 23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 8/18 (2006.01)	HO 1 M 8/18	5 H 0 2 6
HO 1 M 8/24 (2006.01)	HO 1 M 8/24 E	
	HO 1 M 8/24 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2014-159339 (P2014-159339)	(71) 出願人	000002130
(22) 出願日	平成26年8月5日 (2014. 8. 5)		住友電気工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2013-189506 (P2013-189506)		大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(32) 優先日	平成25年9月12日 (2013. 9. 12)	(74) 代理人	100100147
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 山野 宏
		(72) 発明者	中石 博之
			大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号
			住友電気工業株式会社大阪製作所内
		Fターム (参考)	5H026 AA10 BB04 CX03 CX04 CX08 EE02 EE05 EE08 HH06

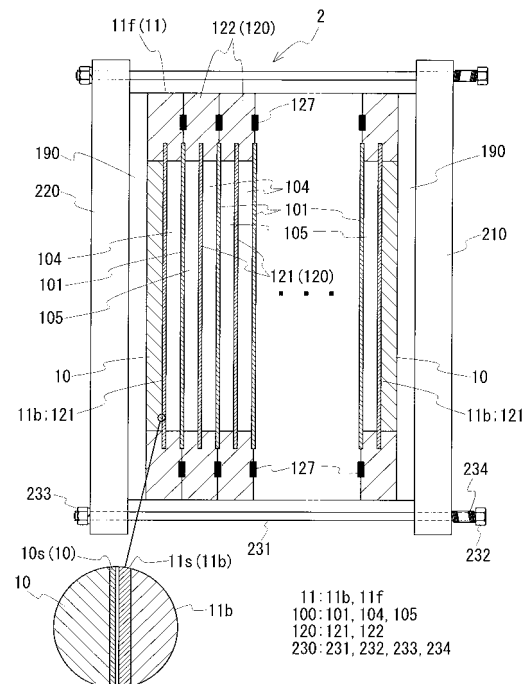
(54) 【発明の名称】 電池用セルスタック、およびレドックスフロー電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電の繰り返しのに伴い集電板と端部双極板との間の電気抵抗が上昇し難い電池用セルスタックを提供する。

【解決手段】 積層方向の両端に位置する一対の端部双極板のそれぞれに導通される集電板を備える電池用セルスタックであって、集電板と端部双極板との間で接触する二つの部材は、下記条件1～3を満たす加速試験を行った後における前記集電板と前記端部双極板との間の電気抵抗値が、前記加速試験を行う前における前記集電板と前記端部双極板との間の電気抵抗値の1.05倍以下となる材料で構成される電池用セルスタックである。条件1…1分かけて所定圧力に加圧した後、その所定圧力で1分保持し、1分かけて大気圧に戻すことを1サイクルとする。条件2…前記所定圧力は、大気圧+0.1MPaとする。条件3…サイクル数は18とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

積層される複数の双極板と、
前記各双極板の間に配置される電池セルと、
前記複数の双極板のうち、積層方向の両端に位置する一対の端部双極板のそれぞれに導通される集電板と、

を備える電池用セルスタックであって、

前記集電板と前記端部双極板との間で接触する二つの部材は、下記条件 1～3 を満たす加速試験を行った後における前記集電板と前記端部双極板との間の電気抵抗値が、前記加速試験を行う前における前記集電板と前記端部双極板との間の電気抵抗値の 1.05 倍以下となる材料で構成される電池用セルスタック。

条件 1…1 分かけて所定圧力に加圧した後、その所定圧力で 1 分保持し、1 分かけて大気圧に戻すことを 1 サイクルとする。

条件 2…前記所定圧力は、大気圧 + 0.1 MPa とする。

条件 3…サイクル数は 18 とする。

【請求項 2】

前記集電板と前記端部双極板との間で接触する二つの部材間の腐食電位差が全て、0.35 V 以下である請求項 1 に記載の電池用セルスタック。

【請求項 3】

前記集電板は、その表面における前記端部双極板に対向する部分に形成される集電板被覆層を備え、

前記端部双極板は、その表面における前記集電板に対向する部分に形成される双極板被覆層を備え、

前記集電板被覆層と前記双極板被覆層は、両被覆層間の腐食電位差が 0.35 V 以下となる材料で構成されており、

前記集電板と前記端部双極板とがそれぞれの被覆層を介して接触している請求項 2 に記載の電池用セルスタック。

【請求項 4】

前記集電板被覆層は、錫または錫合金の層であり、

前記双極板被覆層は、錫または錫合金の層である請求項 3 に記載の電池用セルスタック。

【請求項 5】

前記集電板と前記端部双極板との間に介在され、前記集電板と前記端部双極板に接触する導電性のクッション材を備え、

前記クッション材は、前記端部双極板との間の腐食電位差が 0.35 V 以下となる材料で構成されたメッシュ、箔、およびフェルトから選択される少なくとも一つであり、

前記集電板は、その表面における前記クッション材に対向する部分に形成される集電板被覆層を備え、

前記集電板被覆層は、前記クッション材との間の腐食電位差が 0.35 V 以下となる材料で構成されており、

前記集電板と前記クッション材とが前記集電板被覆層を介して接触している請求項 2 に記載の電池用セルスタック。

【請求項 6】

前記クッション材は、導電材として炭素材を含み、

前記集電板被覆層は、炭素材の層である請求項 5 に記載の電池用セルスタック。

【請求項 7】

前記集電板と前記端部双極板との間で、前記集電板と前記集電板に接触する部材との間の腐食電位差が 0.45 V 以上 0.55 V 以下である請求項 1 に記載の電池用セルスタック。

【請求項 8】

10

20

30

40

50

前記集電板と前記端部双極板とが直接接触し、

前記集電板と前記端部双極板は、これらの間の腐食電位差が0.45V以上0.55V以下となる材料で構成される請求項7に記載の電池用セルスタック。

【請求項9】

前記集電板は、ニッケル、ニッケル合金、銅、銅合金、銀、銀合金、チタン、チタン合金、またはステンレスで構成される請求項8に記載の電池用セルスタック。

【請求項10】

メッシュ、箔、およびフェルトから選択される少なくとも一つで構成され、前記集電板と前記端部双極板との間に介在され、前記集電板と前記端部双極板に接触する導電性のクッション材を備え、

前記集電板と前記クッション材は、これらの間の腐食電位差が0.45V以上0.55V以下となる材料で構成される請求項7に記載の電池用セルスタック。

【請求項11】

前記集電板は、ニッケル、ニッケル合金、銅、銅合金、銀、銀合金、チタン、チタン合金、またはステンレスで構成される請求項10に記載の電池用セルスタック。

【請求項12】

請求項1に記載の電池用セルスタックと、

前記電池用セルスタックに正極用電解液を循環させる正極用循環機構と、

前記電池用セルスタックに負極用電解液を循環させる負極用循環機構と、

を備えるレドックスフロー電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、双極板とセルとを複数積層することで構成される電池用セルスタック、および、その電池用セルスタックを利用したレドックスフロー電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

太陽光発電や風力発電といった新エネルギーを蓄電する大容量の蓄電池の一つにレドックスフロー電池（RF電池）がある。RF電池は、正極用電解液に含まれるイオンと負極用電解液に含まれるイオンの酸化還元電位の差を利用して充放電を行う電池である。図6のRF電池1の動作原理図に示すように、RF電池1は、水素イオンを透過させる隔膜101で正極セル102と負極セル103とに分離されたセル100を備える。正極セル102には正極電極104が内蔵され、かつ正極用電解液を貯留する正極電解液用タンク106が導管108、110を介して接続されている。同様に、負極セル103には負極電極105が内蔵され、かつ負極用電解液を貯留する負極電解液用タンク107が導管109、111を介して接続されている。各タンク106、107に貯留される電解液は、充放電の際にポンプ112、113によりセル102、103内に循環される。充放電を行わない場合、ポンプ112、113は停止され、電解液は循環されない。

【0003】

上記セル100は通常、図7に示すような、電池用セルスタック200と呼ばれる構造物の内部に形成される。電池用セルスタック200は、サブスタック200sと呼ばれる積層構造物をその両側から二枚のエンドプレート210、220で挟み込み、締付機構230で締め付けることが構成されている（図示する構成では、複数のサブスタック200sを用いている）。サブスタック200sは、図7の上図に示すように、額縁状の枠体122に一体化された双極板121を備えるセルフフレーム120、正極電極104、隔膜101、および負極電極105を、この順番で積層し、その積層体を給排板190、190（図7の下図参照）で挟み込んだ構成を備える。この構成では、隣接する各セルフフレーム120の双極板121の間に一つの電池セル100が形成されることになる。

【0004】

サブスタック200sにおける給排板190、190を介したセル100への電解液の

10

20

30

40

50

流通は、枠体 1 2 2 に形成される給液用マニホールド 1 2 3, 1 2 4 と、排液用マニホールド 1 2 5, 1 2 6 により行われる。正極用電解液は、給液用マニホールド 1 2 3 から枠体 1 2 2 の一面側（紙面表側）に形成される溝を介して正極電極 1 0 4 に供給され、枠体 1 2 2 の上部に形成される溝を介して排液用マニホールド 1 2 5 に排出される。同様に、負極用電解液は、給液用マニホールド 1 2 4 から枠体 1 2 2 の他面側（紙面裏側）に形成される溝を介して負極電極 1 0 5 に供給され、枠体 1 2 2 の上部に形成される溝を介して排液用マニホールド 1 2 6 に排出される。各セルフフレーム 1 2 0 間には、Ｏリングやパッキンなどの環状のシール部材 1 2 7 が配置され、サブスタック 2 0 0 s からの電解液の漏れが抑制されている。

【0005】

10

サブスタック 2 0 0 s に備わる電池セル 1 0 0 と外部機器との間の電力の入出力は、導電性材料で構成された集電板を用いた集電構造によって行われる。集電板は、各サブスタック 2 0 0 s につき一対設けられており、各集電板はそれぞれ、積層される複数のセルフフレーム 1 2 0 のうち、積層方向の両端に位置するセルフフレーム 1 2 0 の双極板（以下、端部双極板）1 2 1 に導通されている。

【0006】

ここで、R F 電池では、充放電の際には電解液を流通させるが、充放電を行わないときには電解液の流通を止める。そのため、電池セル 1 0 0 内の圧力が変化し、その圧力の変化によって集電板と端部双極板 1 2 1 との間の導通が不十分となる場合がある。この問題点を解決する技術として、例えば特許文献 1 には、集電板と端部双極板 1 2 1 との間に、厚み方向の変形能を持ったクッション層（クッション材）を設けると共に、端部双極板 1 2 1 のクッション材側の面に金属層を設ける技術が開示されている。この特許文献 1 では、クッション材として錫メッキした銅メッシュを利用し、金属層を錫の溶射によって形成することが好ましいとしている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特開 2 0 1 2 - 1 1 9 2 8 8 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0008】

しかし、上述したクッション材を備える電池用セルスタックを用いた電池であっても、充放電の繰り返しに伴い集電板と端部双極板との間の電気抵抗が上昇し、電池の性能が低下する場合があった。

【0009】

本発明は、上記の事情に鑑みてなされたもので、その目的の一つは、充放電の繰り返しに伴う集電板と端部双極板との間の電気抵抗の上昇を抑制することができる電池用セルスタックを提供することにある。また、本発明の別の目的は、上記電池用セルスタックを用いたレドックスフロー電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

40

【0010】

本発明の一形態に係る電池用セルスタックは、積層される複数の双極板と、各双極板の間に配置される電池セルと、複数の双極板のうち、積層方向の両端に位置する一対の端部双極板のそれぞれに導通される集電板と、を備える。この電池用セルスタックにおける前記集電板と前記端部双極板との間で接触する二つの部材は、下記条件 1 ～ 3 を満たす加速試験を行った後における前記集電板と前記端部双極板との間の電気抵抗値が、前記加速試験を行う前における前記集電板と前記端部双極板との間の電気抵抗値の 1. 0 5 倍以下となる材料で構成される。

条件 1 … 1 分かけて所定圧力に加圧した後、その所定圧力で 1 分保持し、1 分かけて大気圧に戻すことを 1 サイクルとする。

50

条件 2 … 前記所定圧力は、大気圧 + 0.1 MPa とする。

条件 3 … サイクル数は 18 とする。

【発明の効果】

【0011】

上記セルスタックによれば、充放電を繰り返しても集電板と端部双極板との間の抵抗が増加し難い。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図 1】実施形態 1-1 に係る電池用セルスタックの概略構成図である。

【図 2】実施形態 1-2 に係る電池用セルスタックの概略構成図である。

【図 3】実施形態 2-1 に係る電池用セルスタックの概略構成図である。

【図 4】実施形態 2-2 に係る電池用セルスタックの概略構成図である。

【図 5】試験例 1 に示す加速試験の試験結果を示すグラフである。

【図 6】レドックスフロー電池の動作原理図である。

【図 7】従来の電池用セルスタックの概略構成図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

[本発明の実施形態の説明]

最初に本発明の実施形態の内容を列記して説明する。

【0014】

まず、実施形態に係る電池用セルスタックの開発にあたり、本発明者が従来型の電池用セルスタックにおいて集電板と端部双極板との間の抵抗が増加する原因を詳細に調べた。その結果、充放電の繰り返しに伴い、電池用セルスタックの内部に外部環境から水分が入り込むことが原因であることがわかった。特に RF 電池では、電解液の循環を停止して、従来型の電池用セルスタック内の圧力が減少したときに、従来型の電池用セルスタックの内部に外部環境から水分が侵入し易いこともわかった。従来型の電池用セルスタックでは、集電板として銅板を、クッション材として銅箔もしくは錫メッキ銅メッシュを利用しており、集電板とクッション材との接触が異種金属の接触となっている。そのため、この異種金属の接触部分に水分が侵入すると、電食（ガルバニック腐食）が生じ、この電食部が集電板と端部双極板との間の電気抵抗を増加させている要因の一つと考えられる。

【0015】

上記問題点を解決するにあたり、電池用セルスタックにおける積層される部材間の密着性を高める、即ち電池用セルスタックの大気遮断性能を高め、集電板近傍への水分の侵入を抑制することが考えられる。しかし、部材間の密着性を高めることにも限界があるし、充放電の繰り返しによって部材が劣化したり変形したりすることもある。この点を踏まえて、本発明者は実施形態に係る電池用セルスタックを完成させた。

【0016】

< 1 > 実施形態に係る電池用セルスタックは、積層される複数の双極板と、前記各双極板の間に配置される電池セルと、前記複数の双極板のうち、積層方向の両端に位置する一対の端部双極板のそれぞれに導通される集電板と、を備える電池用セルスタックに係る。この電池用セルスタックにおける前記集電板と前記端部双極板との間で接触する二つの部材は、下記条件 1 ~ 3 を満たす加速試験を行った後における前記集電板と前記端部双極板との間の電気抵抗値が、前記加速試験を行う前における前記集電板と前記端部双極板との間の電気抵抗値の 1.05 倍以下となる材料で構成される。

条件 1 … 1 分かけて所定圧力に加圧した後、その所定圧力で 1 分保持し、1 分かけて大気圧に戻すことを 1 サイクルとする。

条件 2 … 前記所定圧力は、大気圧 + 0.1 MPa とする。

条件 3 … サイクル数は 18 とする。

【0017】

充放電の繰り返しを模した加速試験によって集電板と端部双極板との間の電気抵抗値が

10

20

30

40

50

上昇し難いことを確認した電池用セルスタックは、流体流通型電池（代表的にはレドックスフロー電池）に適用した場合、充放電の繰り返しに伴う流体流通型電池の性能の低下を抑制することができる。

【0018】

<2>実施形態に係る電池用セルスタックとして、前記集電板と前記端部双極板との間で接触する二つの部材間の腐食電位差が全て、0.35V以下である形態を挙げることができる。

【0019】

ここで、上記『集電板と端部双極板との間で接触する二つの部材間の腐食電位差』とは、集電板と端部双極板とが直接接触する場合、集電板と端部双極板との腐食電位差である。また、集電板と端部双極板との間にクッション材を備える場合、上記『腐食電位差』とは、集電板とクッション材との間の腐食電位差、およびクッション材と端部双極板との間の腐食電位差である。つまり、クッション材を備える電池用セルスタックでは、集電板とクッション材との間の腐食電位差、およびクッション材と端部双極板との間の腐食電位差の両方が、0.35V以下である。さらに、クッション材が複数存在する場合、各クッション材間の腐食電位差も0.35V以下である。

【0020】

上記『接触する二つの部材間の腐食電位差』は、人工海水中（JIS Z 0103 1057）における一方の材料の電位と他方の材料の電位との電位差である。各材料の電位は、標準水素電極に対する電位である。電池用セルスタックに用いられ得る代表的な材料の人工海水中での電位列（galvanic series）を以下に例示する。以下に例示される材料の中から、電池用セルスタックの各部材に要求される特性（機械的強度や導電性の有無・大小など）を満たし、かつ各部材間の腐食電位差が全て0.35V以下となるように、各部材を構成する材料を選択すると良い。もちろん、使用する材料は下記例示に限定されるわけではない。

・クロム…	約-0.91V～約-0.74V
・アルミニウム1100…	約-0.74V～約-0.72V
・錫…	約-0.58V
・ニッケル…	約-0.22V～約-0.17V
・銅110…	約-0.22V
・銀…	約-0.18V～約-0.14V
・チタン2…	約-0.18V～約-0.16V
・ステンレス304	約-0.17V～約-0.12V
・金…	約0.08V～約0.12V
・白金…	約0.18V～約0.24V
・黒鉛（炭素材）…	約0.26V～約0.32V

【0021】

上記構成のように集電板と端部双極板との間で接触する二つの部材間の腐食電位差を全て0.35V以下に抑えることで、集電板と端部双極板との間で電食が生じ難くすることができる。つまり、上記構成によれば、集電板と端部双極板との間で電食を生じ難くすることで、電食部に起因する集電板と端部双極板との間の電気抵抗値の上昇を抑制することができる。

【0022】

<3>実施形態に係る電池用セルスタックとして、前記集電板は、その表面における前記端部双極板に対向する部分に形成される集電板被覆層を備え、前記端部双極板は、その表面における前記集電板に対向する部分に形成される双極板被覆層を備える形態を挙げることができる。その場合、前記集電板被覆層と前記双極板被覆層は、両被覆層間の腐食電位差が0.35V以下となる材料で構成されており、前記集電板と前記端部双極板とがそれぞれの被覆層を介して接触している形態とする。

【0023】

集電板と端部双極板のそれぞれに被覆層を設け、端部双極板に導通される集電板を、両被覆層を介して双極板に接触させる上記構成であれば、集電板と端部双極板の材料によらず、集電板と端部双極板との間の腐食電位差（即ち、各板に形成される被覆層間の腐食電位差）を0.35V以下とすることができる。

【0024】

なお、各被覆層は各板に密着しているため、集電板と集電板被覆層との間、および端部双極板と双極板被覆層との間には水分の入り込む隙間がないので、当該板と層との間に実質的に電食は生じない。

【0025】

<4>前記集電板と前記端部双極板とが接触する電池用セルスタックとして、前記集電板被覆層は、錫または錫合金の層であり、前記双極板被覆層は、錫または錫合金の層である形態を挙げることができる。

10

【0026】

両被覆層を錫または錫合金で構成することで、集電板と端部双極板との間の腐食電位差（即ち、各板に形成される被覆層間の腐食電位差）を非常に低く抑えることができる。特に、両被覆層が同じ材料で構成されていれば、集電板と端部双極板との間の腐食電位差を実質的に0Vとすることができる。また、錫は、導電性に優れかつ低融点である点で、各板の被覆層に好適である。特に、端部双極板は炭素材を含むプラスチックで形成されることが一般的であるため（端部双極板以外の双極板も同様）、低融点の錫であれば、端部双極板を損傷することなく双極板被覆層を形成することができる。

20

【0027】

<5>実施形態に係る電池用セルスタックとして、前記集電板と前記端部双極板との間に介在され、前記集電板と前記端部双極板に接触する導電性のクッション材を備え、前記クッション材は、前記端部双極板との間の腐食電位差が0.35V以下となる材料で構成されたメッシュ、箔、またはフェルトから選択される少なくとも一つである形態を挙げることができる。その場合、前記集電板は、その表面における前記クッション材に対向する部分に形成される集電板被覆層を備え、前記集電板被覆層は、前記クッション材との間の腐食電位差が0.35V以下となる材料で構成されており、前記集電板と前記クッション材とが前記集電板被覆層を介して接触している形態とする。

【0028】

メッシュ、箔、またはフェルトであるクッション材は、変形能を備える。そのため、電池用セルスタックの内部の圧力が変化しても、端部双極板に対する集電板の導通を確保し易い。それは、内部圧力の変化によって集電板と端部双極板との間の距離が開いても、変形能を有する導電性のクッション材が端部双極板と集電板との間の導通を確保するからである。

30

【0029】

また、上記構成では、クッション材と端部双極板との間の腐食電位差が0.35V以下となるようにクッション材の材料を端部双極板の材料に応じて選択し、クッション材と集電板被覆層との間の腐食電位差が0.35V以下となるように集電板被覆層の材料をクッション材の材料に応じて選択している。その結果、集電板と端部双極板との間における二つの部材間の腐食電位差を全て0.35V以下とすることができる。

40

【0030】

<6>前記クッション材を備える電池用セルスタックとして、前記クッション材は、導電材として炭素材を含み、前記集電板被覆層は、炭素材の層である形態を挙げることができる。

【0031】

炭素材としては、黒鉛、カーボンブラック、導電性のダイヤモンドライクカーボンなどを挙げることができる。上記構成とすることで、集電板とクッション材との間の腐食電位差（即ち、集電板被覆層とクッション材との間の腐食電位差）を実質的に0Vとすることができる。また、クッション材が炭素材を主成分とすることで、同じく炭素材を導電材と

50

して含むことが多い端部双極板と、クッション材と、の間の腐食電位差を0 Vに近づけることができる。

【0032】

<7>実施形態に係る電池用セルスタックとして、前記集電板と前記端部双極板との間で、前記集電板と前記集電板に接触する部材との間の腐食電位差が0.45 V以上0.55 V以下である形態を挙げることができる。

【0033】

接触する二つの部材間の腐食電位差が大きい場合、両部材間に電食が生じ易いため、常識的には集電板と端部双極板との間の電気抵抗値が上昇し易いと考えられる。しかし、本発明者の検討によれば、集電板と集電板に接触する部材との間の腐食電位差が0.45 V以上0.55 V以下である場合、接触する二つの部材間に電食が生じるものの、集電板と端部双極板との間の電気抵抗値が上昇し難いことが分かった。以降、このような電池用セルスタックを、電食許容型の電池用セルスタックと呼ぶ場合がある。

【0034】

<8>電食許容型の電池用セルスタックとして、前記集電板と前記端部双極板とが直接接触している形態を挙げることができる。その場合、前記集電板と前記端部双極板は、これらの間の腐食電位差が0.45 V以上0.55 V以下となる材料で構成される形態とする。

【0035】

上記構成では、集電板と端部双極板との間にクッション材を設けることなく、また集電板と端部双極板に被覆層を形成することもないため、上記構成は生産性に優れる。

【0036】

<9>前記集電板と前記端部双極板とが直接接触する電食許容型の電池用セルスタックとして、前記集電板は、ニッケル、ニッケル合金、銅、銅合金、銀、銀合金、チタン、チタン合金、またはステンレスで構成される形態を挙げることができる。

【0037】

上記元素または合金は、所定の導電性を有するため、集電板の材料として好ましい。

【0038】

<10>電食許容型の電池用セルスタックとして、メッシュ、箔、およびフェルトから選択される少なくとも一つで構成され、前記集電板と前記端部双極板との間に介在され、前記集電板と前記端部双極板に接触する導電性のクッション材を備える形態を挙げることができる。その場合、前記集電板と前記クッション材は、これらの間の腐食電位差が0.45 V以上0.55 V以下となる材料で構成される形態とする。

【0039】

メッシュ、箔、またはフェルトで構成され、変形能を備えるクッション材を用いることで、端部双極板に対する集電板の導通を確保し易い。それは、内部圧力の変化によって集電板と端部双極板との間の距離が開いても、変形能を有する導電性のクッション材が端部双極板と集電板との間の導通を確保するからである。

【0040】

<11>前記クッション材を備える電食許容型の電池用セルスタックとして、前記集電板は、ニッケル、ニッケル合金、銅、銅合金、銀、銀合金、チタン、チタン合金、またはステンレスで構成される形態を挙げることができる。

【0041】

上記元素または合金は、所定の導電性を有するため、集電板の材料として好ましい。

【0042】

<12>実施形態のレドックスフロー電池は、上記実施形態の電池用セルスタックと、電池用セルスタックに正極用電解液を循環させる正極用循環機構と、電池用セルスタックに負極用電解液を循環させる負極用循環機構と、を備える。

【0043】

レドックスフロー電池は、電解液の循環・非循環を繰り返して充放電を行う電池であり

10

20

30

40

50

、レドックスフロー電池に備わる電池用セルスタックの内部の圧力が、電池の運転を通じて変化する。そして、その内部圧力の変化に伴い、電池用セルスタックの内部（特に、集電板近傍）に、大気中の水分が侵入する可能性が高い。ここで、実施形態のレドックスフロー電池に備わる実施形態の電池用セルスタックは、上述したように、充放電を繰り返しても集電板と端部双極板との間の電気抵抗値が上昇し難い電池用セルスタックである。そのため、この電池用セルスタックを用いたレドックスフロー電池は、充放電を繰り返しても性能の低下が生じ難いレドックスフロー電池となる。

【0044】

[本発明の実施形態の詳細]

以下、実施形態に係るレドックスフロー電池（RF電池）の実施形態を説明する。なお、本発明は実施形態に示される構成に限定されるわけではなく、特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内の全ての変更が含まれることを意図する。

【0045】

<実施形態1-1>

本実施形態に係るRF電池は、RF電池に備わる電池用セルスタックの一部に特徴がある。それ以外の構成は、図6を用いて説明した従来型のRF電池1と同様、電池用セルスタックに正極用電解液を循環させるためのポンプ112、導管108、110、タンク106を有する正極用循環機構と、電池用セルスタックに負極用電解液を循環させるためのポンプ113、導管109、111、タンク107を有する負極用循環機構とを備える。従って、本実施形態では、従来型の電池用セルスタックとの相違点を中心に説明し、従来と同様の構成については、図6、7と同一符号を付してその説明を省略する。

【0046】

《セルスタック》

図1に示す電池用セルスタック2は、図7を参照した従来の電池用セルスタック200と同様に、正極電極104と隔膜101と負極電極105を備えるセル100と、セルフレーム120と、を交互に積層した積層体を備える。その積層体の両側には、複数のセル100と外部機器との間で電気を入出力するための集電板10、10が配され、さらにその外側には給排板190、190とエンドプレート210、220が設けられている。これら積層体と、集電板10、10と、給排板190、190と、エンドプレート210、220と、が締付機構230で締め付けられることで、電池用セルスタック2が構成される。締付機構230は、例えば、締付軸231と、締付軸231の両端に螺合されるナット232、233と、ナット232とエンドプレート210の間に介在される圧縮バネ234と、で構成されている。

【0047】

この電池用セルスタック2における従来との主な相違点は、次の二つである。

1. 電池用セルスタック2と外部機器との間で電気の入出力を行なう集電板10に集電板被覆層10sが形成され、積層される複数の双極板121のうち、積層方向の両端に位置する端部双極板11bに双極板被覆層11sが形成されている（図中の丸囲みを参照）。

2. 集電板被覆層10sと双極板被覆層11sとの間の腐食電位差が0.35V以下となるように、両被覆層10s、11sの材料が選択されていること。

以下、集電板被覆層10sを含む集電板10、および双極板被覆層11sを含む端部双極板11bの構成を詳細に説明し、次いで両被覆層10s、11sの材料の選択について言及する。

【0048】

[集電板]

集電板10は、端部双極板11bを介して外部機器とセル100との間の電気の入出力を行う導電部材である。この集電板10には、例えばインバータなどの外部機器に接続するための端子（図示せず）が備えられている。集電板10の材料は、導電率の高い金属材

10

20

30

40

50

料からなることが好ましく、具体的には、銅あるいは銅合金が挙げられる。その他、集電板 10 は、金、銀、鉄、ニッケル、クロム、錫、アルミニウム、チタンあるいはこれらのいずれかの元素を主成分とする合金で構成することもできる。高い導電率と高い強度とが求められる集電板 10 には銅を用いることが好ましい。

【0049】

[[集電板被覆層]]

集電板 10 は、その表面における端部双極板 11b に対向する部分に集電板被覆層 10s を備える（図中の丸囲みを参照）。集電板被覆層 10s は、集電板 10 と端部双極板 11b との間の腐食電位差を 0.35V 以下にするための導電性の層である。この点については後述する。

10

【0050】

集電板被覆層 10s の材料には、導電性に優れる材料を用いる。その材料としては、例えば、金、銀、銅、鉄、ニッケル、クロム、錫、アルミニウム、チタン、あるいはこれらのいずれかの元素を主成分とする合金などを選択することができる。あるいは、黒鉛、カーボンブラック、ダイヤモンドライクカーボンなどの炭素材で集電板被覆層 10s を形成することもできる。但し、これらの材料は導電性に着目して列挙されたものであり、本実施形態の電池用セルスタック 2 では、後述する双極板被覆層 11s の材料と無関係に選択することはできない。詳しくは、『集電板被覆層と双極板被覆層の材料選択』の項目で説明する。

【0051】

集電板被覆層 10s の厚さは、0.1 μm 以上 1000 μm 以下であることが好ましく、10 μm 以上 100 μm 以下であればより好ましい。厚さが 0.1 μm 以上あれば、集電板 10 との導通を確保し易い。一方、厚さが 1000 μm 以下であれば、電池の充放電の繰り返しに伴う電池用セルスタック 2 内の圧力変化や、エンドプレート 210, 220 による締め付ける内向きの圧力、および内向きの圧力の反作用として生じる反発力に対して、集電板被覆層 10s の剥離や割れが生じ難い。

20

【0052】

集電板被覆層 10s の形成手段として、集電板 10 に密着した集電板被覆層 10s を形成できる方法が好ましい。例えば、電気メッキ法、無電解メッキ法、溶射法、スパッタリング、または真空蒸着法によって集電板被覆層 10s を形成することができる。これらの方法を用いることで、集電板 10 の導電性材料と集電板被覆層 10s とを強固に密着させることができ、電池の繰り返し充放電に対して、集電板被覆層 10s が集電板 10 から剥離することなく、両者の導通を長期に亘って確保し続けることができる。特に、集電板被覆層 10s をメッキ法で形成すると、集電板 10 と集電板被覆層 10s との密着性が高く、好ましい。

30

【0053】

[端部双極板]

端部双極板 11b は、既に述べたように、積層される複数の双極板 121 のうち、積層方向の両端に位置する双極板 121 であり、上記集電板 10 に導通される部材である。即ち、端部双極板 11b はプラスチック製の枠体 11f の内側に装着された端部セルフフレーム 11 の形態で用いられることが一般的である。紙面左側にある端部双極板 11b の紙面右側の面は、セル 100 を構成する正極電極 104 に接触し、その端部双極板 11b の紙面左側の面は、紙面左側にある集電板 10 に接触・導通されている。また、紙面右側にある端部双極板 11b の紙面左側の面は、セル 100 を構成する負極電極 105 に接触し、その端部双極板 11b の紙面右側の面は、紙面右側にある集電板 10 に接触・導通されている。

40

【0054】

端部双極板 11b の材料は、導電性に優れることが好ましく、加えて耐酸性および可撓性を有することがより好ましい。例えば、炭素材を含有する導電性材料からなることが挙げられ、具体的には、黒鉛と塩素化有機化合物とからなる導電性プラスチックが挙げられ

50

る。その黒鉛の一部をカーボンブラックとダイヤモンドライクカーボンの少なくとも一方に置換した導電性プラスチックでもよい。この塩素化有機化合物には、塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、塩素化パラフィンなどが挙げられる。このような材料から端部双極板 11b を構成することで、電気抵抗を小さく、かつ耐酸性および可撓性に優れる端部双極板 11b とすることができる。

【0055】

[[双極板被覆層]]

端部双極板 11b は、その表面における集電板 10 に対向する部分に形成される双極板被覆層 11s を備える（図中の丸囲みを参照）。双極板被覆層 11s は、集電板 10 と端部双極板 11b との間の腐食電位差を 0.35V 以下にするための導電性の層である。この点については後述する。

10

【0056】

双極板被覆層 11s の材料としては、例えば、金、銀、銅、鉄、ニッケル、クロム、錫、アルミニウム、チタン、あるいはこれらのいずれかの元素を主成分とする合金などを選択することができる。但し、その選択にあたっては、後述するように、金属層被覆層 10s の材料を考慮する必要がある。

【0057】

双極板被覆層 11s の厚さは、0.1μm 以上 1000μm 以下であることが好ましく、10μm 以上 100μm 以下であればより好ましい。厚さが 0.1μm 以上あれば、双極板 11b との導通を確保し易い。一方、厚さが 1000μm 以下であれば、電池の繰り返し充放電や、エンドプレート 210、220 による締め付ける内向きの圧力、および内向きの圧力の反作用として生じる反発力に対して、双極板被覆層 11s の剥離や割れが生じ難い。

20

【0058】

双極板被覆層 11s の形成手段として、端部双極板 11b に密着した双極板被覆層 11s を形成できる方法が好ましい。例えば、電気メッキ法、無電解メッキ法、溶射法、スパッタリング、または真空蒸着法によって双極板被覆層 11s を形成することができる。これらの方法を用いることで、端部双極板 11b の導電性材料と双極板被覆層 11s とを強固に密着させることができ、電池の繰り返し充放電に対して、双極板被覆層 11s が端部双極板 11b から剥離することなく、両者の導通を長期に亘って確保し続けることができる。特に、双極板被覆層 11s を溶射法で形成すると、端部双極板 11b の構成材料のうち、端部双極板 11b に含まれる黒鉛やカーボンブラックなどの導電性材料と双極板被覆層 11s とがより密着し易いという利点がある。また、溶射法は、部材の一部分に被覆を形成することに向いているため、端部双極板 11b の一面側にのみ形成される双極板被覆層 11s の形成に好適である。

30

【0059】

[集電板被覆層と双極板被覆層の材料選択]

集電板被覆層 10s の材料と双極板被覆層 11s の材料は、両被覆層 10s、11s 間の腐食電位差が 0.35V 以下、好ましくは 0.3V 以下、より好ましくは 0.2V 以下、最も好ましくは 0V となるように選択する。腐食電位差とは、人工海水中における一方の材料の電位と他方の材料の電位との電位差である。人工海水中における標準水素電極に対する電位を以下に例示する。

40

・クロム…	約 -0.91V ~ 約 -0.74V
・アルミニウム 1100…	約 -0.74V ~ 約 -0.72V
・錫…	約 -0.58V
・ニッケル…	約 -0.22V ~ 約 -0.17V
・銅 110…	約 -0.22V
・銀…	約 -0.18V ~ 約 -0.14V
・チタン 2…	約 -0.18V ~ 約 -0.16V
・ステンレス 304	約 -0.17V ~ 約 -0.12V

50

- ・金… 約 0.08 V～約 0.12 V
- ・白金… 約 0.18 V～約 0.24 V
- ・黒鉛（炭素材）… 約 0.26 V～約 0.32 V

【0060】

ここで、集電板被覆層 10s の材料と双極板被覆層 11s の材料とを同じにすれば、両被覆層 10s, 11s 間の腐食電位差を実質的に 0 V とすることができる。特に、集電板被覆層 10s の材料と双極板被覆層 11s の材料を共に錫とすることが好ましい。錫は、導電性に優れ、集電板 10 と端部双極板 11b との間の導通を良好に維持することができる。

【0061】

被覆層 10s, 11s を錫で構成する場合、形成の容易さ、密着性の高さを考慮して、集電板被覆層 10s はメッキによって形成し、双極板被覆層 11s は溶射によって形成することが好ましい。ここで、錫は低融点であるため、プラスチックを含む端部双極板 11b を損傷することなく、双極板被覆層 11s を形成することができる。

【0062】

もちろん、集電板被覆層 10s の材料と、双極板被覆層 11s の材料とは、異なっても良い（両被覆層 10s, 11s 間の腐食電位差は 0.35 V 以下）。例えば、両被覆層 10s, 11s の一方と他方をそれぞれ、金と銀、ニッケルと銀等とすることができる。

【0063】

[効果]

以上説明した電池用セルスタック 2 によれば、集電板 10 と端部双極板 11b との間に外部環境から水分が侵入しても、集電板 10 と端部双極板 11b に電食が生じ難い。それは、集電板 10 に形成される集電板被覆層 10s と、端部双極板 11b に形成される双極板被覆層 11s と、の間の腐食電位差が 0.35 V 以下であるからである。特に、両層 10s, 11s を錫とした場合、実質的に電食が発生することを回避することができる。

【0064】

また、電池用セルスタック 2 によれば、集電板 10 と端部双極板 11b との間に電食が発生し難くなっているため、電食に起因する集電板 10 と端部双極板 11b との間の電気抵抗値の上昇が生じ難い。例えば、電池用セルスタック 2 を用いて下記条件 1～3 を満たす加速試験を行った場合、加速試験を行った後における集電板 10 と端部双極板 11b との間の電気抵抗値を、同加速試験を行う前における集電板 10 と端部双極板 11b との間の電気抵抗値の 1.05 倍以下に抑えることができる。即ち、加速試験の前後で両板 10, 11b 間の電気抵抗値の上昇率を 5% 以下とすることができる。このような電池用セルスタック 2 であれば、充放電の繰り返しに伴う R F 電池の性能の低下を抑制できる。

条件 1…1 分かけて所定圧力に加圧した後、その所定圧力で 1 分保持し、1 分かけて大気圧に戻すことを 1 サイクルとする。

条件 2…上記所定圧力は、大気圧 + 0.1 MPa とする。

条件 3…サイクル数は 18 とする。

【0065】

<実施形態 1-2>

実施形態 1-2 では、集電板 10 と端部双極板 11b との間にさらにクッション材 12 を備える電池用セルスタック 3 を図 2 に基づいて説明する。

【0066】

《電池用セルスタック》

本実施形態の電池用セルスタック 3 は、実施形態 1 の電池用セルスタック 2 とは次の点で異なる。

- ・クッション材 12 を備える。
- ・端部双極板 11b の表面には双極板被覆層が形成されていない（なお、集電板 10 の表面には集電板被覆層 10s が形成されている）。

10

20

30

40

50

【0067】

また、電池用セルスタック3では、クッション材12と集電板被覆層10sとの間の腐食電位差が0.35V以下となるようにクッション材12と集電板被覆層10sの材料が選択されると共に、クッション材12と端部双極板11bとの間の腐食電位差が0.35V以下となるようにクッション材12と端部双極板11bの材料が選択されている。以下、材料を含むクッション材の構成を説明し、次いでクッション材12と端部双極板11bの材料の選択にも言及する。

【0068】

〔クッション材〕

クッション材12は、電池用セルスタック3内の圧力が変化した場合でも、集電板10と端部双極板11bとの間の導通を良好に維持するための部材であって、集電板10と端部双極板11bとの間に介在されている。

【0069】

このクッション材12は、集電板10と端部双極板11bとの間の導通を良好に維持するための変形能を有する。この変形能とは、セル100内が負圧となった場合でも、クッション材12が集電板10と端部双極板11bの両者に接触するように両者の動きに追従する変形が可能な弾性を有することを指す。なお、ここでいう負圧は、大気圧(0.1MPa)を基準(0)としたとき、 -0.02MPa (-0.08MPa)程度である。

【0070】

このクッション材12の形態としては、例えば、メッシュ、箔、またはフェルトであることが好ましい。メッシュ、箔、またはフェルトは、厚み方向への圧縮に対して弾性を有するため、上述した変形能を備える。メッシュ、箔、およびフェルトのうち、二つ以上を組み合わせることでクッション材12とすることもできる。

【0071】

クッション材12は、導電材として炭素材を含有することが好ましい。本実施形態ではクッション材12は、端部双極板11bに直接接触する構成であるからである。既に述べたように、端部双極板11bは、炭素材を含む導電性プラスチックで構成されることが多い。そのため、クッション材12の導電材を炭素材とすることが、クッション材12と端部双極板11bとの間の腐食電位差を0.35V以下とすることに有効である。

【0072】

クッション材12の厚さは、 $1\mu\text{m}$ 以上 $5000\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。この厚さが、 $1\mu\text{m}$ 以上あることで、負圧下においても端部双極板11bと集電板10との導通面積を多くすることができる。一方、この厚さが、 $5000\mu\text{m}$ 以下であることで、集電板10と端部双極板11bとの導通を十分確保することができる。

【0073】

〔集電板被覆層とクッション材の材料選択〕

集電板被覆層10sの材料とクッション材12の材料とは、両者10s, 12間の腐食電位差が0.35V以下となるように選択する。例えば、集電板被覆層10sを炭素材で構成することで、集電板被覆層10sとクッション材12との間の腐食電位差を実質的に0Vにすることができる。その場合、炭素材で構成される集電板被覆層10sは、メッキや気相法を利用して形成することが好ましい。

【0074】

〔効果〕

以上説明した電池用セルスタック3によれば、集電板10とクッション材12との間、クッション材12と端部双極板11bとの間に外部環境から水分が侵入しても、これらの間に電食が生じ難い。特に、集電板被覆層10sとクッション材12を炭素材とした場合、実質的に電食が発生することを回避することができる。

【0075】

また、電池用セルスタック3の構成でも、充放電の繰り返しに伴う集電板10と端部双

10

20

30

40

50

極板 1 1 b との間の電気抵抗値の上昇を抑制することができる。それは、集電板 1 0 とクッション材 1 2 との間、およびクッション材 1 2 と端部双極板 1 1 b との間の腐食電位差がいずれも 0.35 V 以下となっており、集電板 1 0 と端部双極板 1 1 b との間で、電気抵抗値の上昇の原因となる電食が発生し難くなっているからである。

【0076】

<実施形態 1-3>

実施形態 1-1 において被覆層 1 0 s, 1 1 s を形成することなく、集電板 1 0 と端部双極板 1 1 b の材料の選択のみで、部材 1 0, 1 1 b 間の腐食電位差が 0.35 V 以下となるようにしても良い。また、実施形態 2 において集電板被覆層 1 0 s を形成することなく、集電板 1 0 とクッション材 1 2 の材料の選択のみで、部材 1 0, 1 2 間の腐食電位差

10

【0077】

<実施形態 2-1>

実施形態 2-1 では、集電板 1 0 と端部双極板 1 1 b との腐食電位差が 0.45 V 以上 0.55 V 以下である電池用セルスタック 4 を、図 3 に基づいて説明する。

【0078】

[集電板]

電池用セルスタック 4 に備わる集電板 1 0 は、実施形態 1-1 の集電板 1 0 の説明の際に挙げた材料、例えば、金、銀、銅、鉄、ニッケル、クロム、錫、アルミニウム、チタンあるいはこれらのいずれかの元素を主成分とする合金で構成することができる。但し、材料の選択にあたっては、端部双極板 1 1 b の材料と無関係に選択することはできない。詳しくは、『集電板と端部双極板の材料選択』の項目で説明する。

20

【0079】

[端部双極板]

電池用セルスタック 4 に備わる端部双極板 1 1 b も、実施形態 1-1 の端部双極板 1 1 b の説明の際に挙げた材料、例えば、炭素材を含む導電性プラスチックなどで構成することができる。この端部双極板 1 1 b と、上述した集電板 1 0 は、図 3 の左下の丸囲み拡大図に示すように、被覆層を有していない。

【0080】

[集電板と端部双極板の材料選択]

集電板 1 0 の材料と端部双極板 1 1 b の材料は、両者 1 0, 1 1 b 間の腐食電位差が 0.45 V 以上 0.55 V 以下となる材料とする。ここで、端部双極板 1 1 b は、炭素材を含む導電性プラスチックで構成することが一般的なため、炭素材の人工海水中での電位に応じて、集電板 1 0 の材料を選択すると良い。実施形態 1-1 の『集電板被覆層と双極板被覆層の材料選択』に示す人工海水中での電位列を参照すれば、炭素材の人工海水中での電位は約 0.26 V ~ 約 0.32 V であるので、集電板 1 0 は、その人工海水中での電位が約 -0.29 V ~ -0.13 V の材料、例えば銅または銅合金で構成すると良い。その他、ニッケル、銀、チタンあるいはこれらを含む合金、またはステンレスなども、人工海水中での電位は -0.2 V 前後である。

30

【0081】

[効果]

以上説明した電池用セルスタック 4 では、腐食電位差が大きい集電板 1 0 と端部双極板 1 1 b との間に電食が発生する。しかし、理由は定かではないが、その電食部は、集電板 1 0 と端部双極板 1 1 b との間の電気抵抗値を殆ど上昇させることがない。実際、電池用セルスタック 4 を用いて、実施形態 1-1 の『効果』の欄に示す加速試験を行った場合、集電板 1 0 と端部双極板 1 1 b との間の電気抵抗値の上昇率が 5 % 以下になる。このような電池用セルスタック 4 を適用した R F 電池は、充放電の繰り返しによって性能が低下し難い R F 電池となる。

40

【0082】

<実施形態 2-2>

50

実施形態 2-1 の構成に加えてさらに集電板 10 と端部双極板 11b との間にクッション材 12 を設けた電池用セルスタック 5 を、図 4 に基づいて説明する。

【0083】

〔クッション材〕

電池用セルスタック 5 に備わるクッション材 12 は、実施形態 1-2 のクッション材 12 の説明の際に挙げた材料、例えば、炭素材を含有するメッシュ、箔、あるいはフェルトで構成することができる。端部双極板 11b は、炭素材を含む導電性プラスチックで構成されることが多いため、クッション材 12 を炭素材で構成すると、クッション材 12 と端部双極板 11b との間の腐食電位差を実質的に 0 V とすることができる。

【0084】

〔集電板の材料選択〕

上記クッション材 12 に対して、集電板 10 は、クッション材 12 との間の腐食電位差が 0.45 V 以上 0.55 V 以下となる材料で構成する。例えば、集電板 10 は、人工海水中での電位が -0.2 V 前後である銅または銅合金で構成すると良い。その他、ニッケル、銀、チタンあるいはこれらを含む合金、またはステンレスなども人工海水中での電位が -0.2 V 前後である。

【0085】

〔効果〕

以上説明した電池用セルスタック 5 では、腐食電位差は実質的に 0 V であるクッション材 12 と端部双極板 11b との間に電食が発生しないものの、腐食電位差が大きい集電板 10 とクッション材 12 との間には電食が発生する。しかし、その電食部は、集電板 10 と端部双極板 11b との間の電気抵抗値を殆ど上昇させることがない。実際、電池用セルスタック 5 を用いて、実施形態 1-1 の『効果』の欄に示す加速試験を行った場合、集電板 10 と端部双極板 11b との間の電気抵抗値の上昇率が 5 % 以下になる。このような電池用セルスタック 5 を適用した R F 電池は、充放電の繰り返しによって性能が低下し難い R F 電池となる。

【0086】

<試験例 1>

試験例 1 として、実施形態型の電池用セルスタックと従来型の電池用セルスタックとを作製し、各電池用セルスタックに対して R F 電池の運転状態を模した加速試験を行なった。各電池用セルスタックの構成は以下の通りである。

【0087】

《実施形態型 I》

実施形態型 I の電池用セルスタックは、集電板 10 と端部双極板 11b の構造が図 1 に示す電池用セルスタック 2 と同様の構造を備える単セル構造の試験用のセルスタックである。単セル構造とは、一対の端部セルフフレーム 11, 11 の間に正極電極 104 と負極電極 105 とを一つずつ挟み込み（隔膜 101 は設けず）、両端部セルフフレーム 11, 11 をエンドプレート 210, 220 で締め付けた構造である。端部フレーム 11, 11 間は、シール構造で封止されている。この実施形態型 I の電池用セルスタックの集電板 10 は銅板、端部双極板 11b は炭素材を含む導電性プラスチック板とし、集電板被覆層 10s は錫メッキ層、双極板被覆層 11s は錫溶射層とした。

【0088】

《実施形態型 II》

実施形態型 II の電池用セルスタックは、図 4 に示す電池用セルスタック 5 と同様に、集電板 10 と端部双極板 11b との間にクッション材 12 を配置した単セル構造の試験用のセルスタックである。この実施形態型 II の電池用セルスタックの集電板 10 は銅板、端部双極板 11b（および中間双極板 121）はカーボンを含む導電性プラスチック板、クッション材 12 はカーボンフェルトとした。集電板 10 および端部双極板 11b はいずれも被覆層を有していない。

【0089】

10

20

30

40

50

《従来型》

従来型の電池用セルスタックは、図2に示す電池用セルスタック3の構成に類似する構成、即ち集電板10と端部双極板11bとの間にクッション材12を設けた単セル構造の試験用のセルスタックである。但し、従来型の電池用セルスタックにおける集電板10は銅板、端部双極板11b（中間双極板121）はカーボンを含む導電性プラスチック板、クッション材12はカーボンフェルト、集電板10の集電板被覆層10sは錫メッキ層であり、端部双極板11bの表面には錫の溶射層を設けた。

【0090】

《加速試験》

上記構成を備える電池用セルスタックの電解液の流路に窒素ガスを送り込み、電池用セルスタックの内部を窒素ガスで加圧することと、加圧状態から大気圧に減圧することと、を交互に繰り返し、電池用セルスタックへの電解液の循環と循環の停止（即ち、RF電池の運転状態）を模した。具体的には、1分かけて大気圧プラス0.1MPaとなるまで加圧を行ない、1分保持した後、1分かけて大気圧に戻すことを一サイクルとし、このサイクルを18回繰り返した。また、各サイクルの終わりに、集電板10と端部双極板11bとの間の単位面積当たりの電気抵抗（以下、端部抵抗）を測定した。端部抵抗は、集電板10と端部双極板11bとに端子を接続し、両端子間の抵抗を測定することで得た。加速試験の結果を、図5のグラフに示す。

【0091】

図5のグラフの横軸は加減圧の回数、縦軸は端部抵抗を示す。『*』印は実施形態型Iの電池用セルスタックの端部抵抗の値を、白三角印は実施形態型IIの電池用セルスタックの端部抵抗の値を、黒丸印は従来型の電池用セルスタックにおける端部抵抗の値を示す。なお、図5における端部抵抗は、加速試験を開始する前の実施形態型Iの電池用セルスタックの端部抵抗を『1』として示している。

【0092】

《結果》

以上の加速試験を行った結果、実施形態型I、IIの電池用セルスタックでは、加減圧を繰り返しても端部抵抗の値がほとんど上昇しなかった。具体的には加速試験の前後で端部抵抗の値の上昇率が5%以下、特に実施形態型Iの電池用セルスタックでは端部抵抗の値の上昇率がマイナス（加速試験前よりも後の方が端部抵抗の値が低い）であった。これに対して、従来型の電池用セルスタックでは、加減圧を繰り返すたびに端部抵抗の値が上昇する傾向にあり、加速試験の前後で端部抵抗の値の上昇率は20%以上であった。このような結果を受けて、各電池用セルスタックを分解したところ、実施形態型Iの電池用セルスタックでは、集電板10と端部双極板11bのいずれにも電食が生じていないことが確認された。一方、実施形態型IIの電池用セルスタックと従来型の電池用セルスタックでは、集電板10に電食が生じていることが確認された。

【0093】

上記実施形態型Iの試験結果から、集電板10と端部双極板11bとの間の腐食電位差が0.35V以下であれば、集電板10近傍の電食を効果的に抑制でき、その結果として充放電の繰り返しの伴うRF電池の電池性能の低下を抑制できることが明らかになった。また、上記実施形態型IIの試験結果から、集電板10と端部双極板11bとの間の腐食電位差（正確には、集電板10とクッション材12との間の腐食電位差）が0.45V以上0.55V以下である場合、集電板10の近傍に電食が生じるにも関わらず、端部抵抗の値が殆ど上昇しないことが分かった。

【産業上の利用可能性】

【0094】

本発明の電池用セルスタックは、RF電池の構築に好適に利用可能である。その他、本発明の電池用セルスタックは、燃料電池や鉛蓄電池などの他の電池の構築にも利用可能である。また、本発明のRF電池は、太陽光発電、風力発電などの新エネルギーの発電に対して、発電出力の変動の安定化、発電電力の余剰時の蓄電、負荷平準化などを目的とした

蓄電池として利用できる他、一般的な発電所に併設されて、瞬低・停電対策や負荷平準化を目的とした大容量の蓄電池としても利用することができる。

【符号の説明】

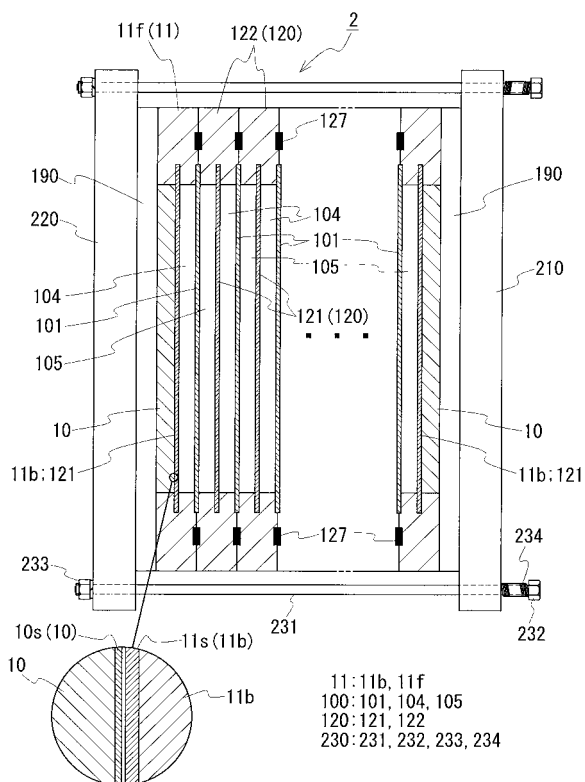
【0095】

- 1 レドックスフロー電池（RF電池）
 2, 3, 4, 5 電池用セルスタック
 10 集電板
 10s 集電板被覆層
 11 端部セルフフレーム 11b 端部双極板 11f 枠体
 11s 双極板被覆層
 12 クッション材
 100 セル 101 隔膜 102 正極セル 103 負極セル
 104 正極電極 105 負極電極 106 正極電解液用タンク
 107 負極電解液用タンク 108, 109, 110, 111 導管
 112, 113 ポンプ
 120 セルフフレーム 121 双極板 122 枠体
 123, 124 給液用マニホールド 125, 126 排液用マニホールド
 127 シール部材
 190 給排板 210, 220 エンドプレート
 200 従来の電池用セルスタック 200s サブスタック
 230 締付機構 231 締付軸 232, 233 ナット 234 圧縮バネ

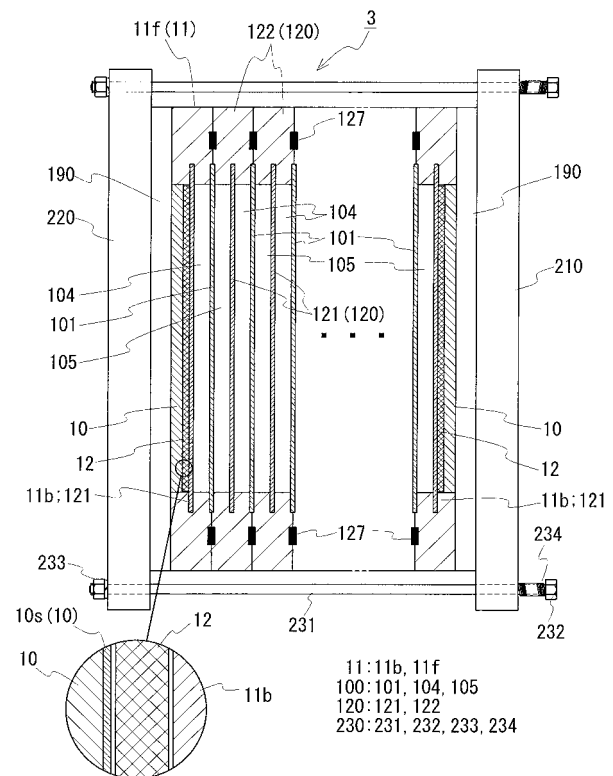
10

20

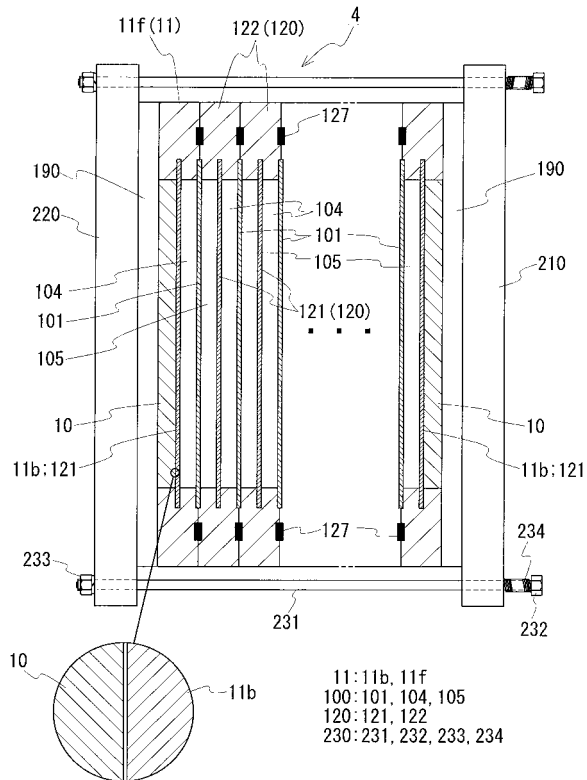
【図1】



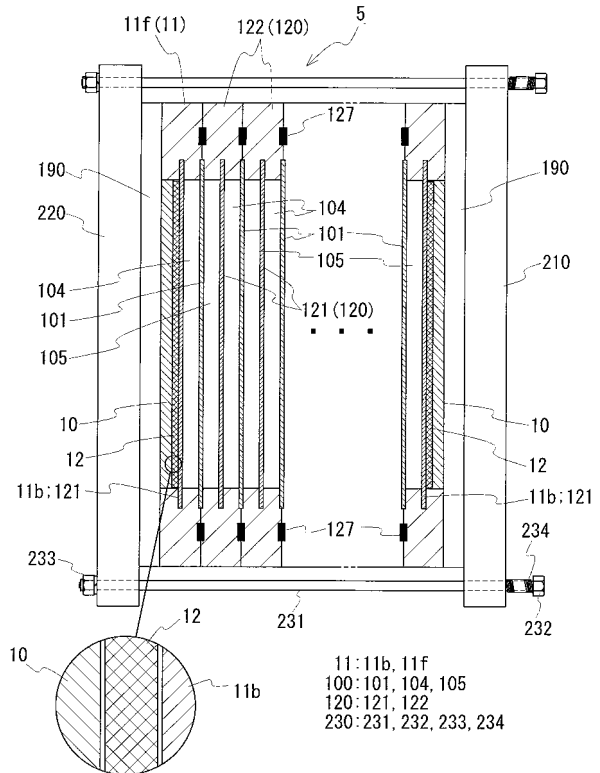
【図2】



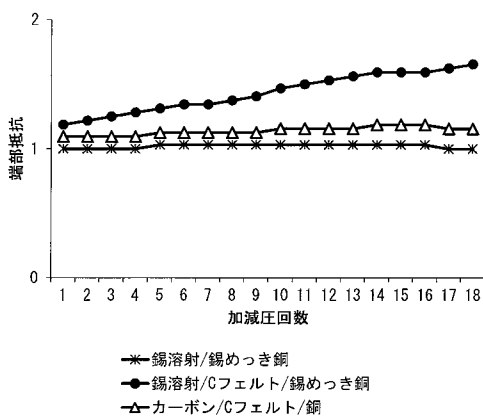
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【図 6】

