



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202046542 A

(43)公開日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：109108122

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 03 月 12 日

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

H01M8/18 (2006.01)

(30)優先權：2019/03/13 日本

2019-045662

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

日本

(72)發明人：岩原良平 IWAHARA, RYOUHEI (JP)；小林真申 KOBAYASHI, MASARU (JP)；
松村貴弘 MATSUMURA, TAKAHIRO (JP)；森本佳奈 MORIMOTO, KANA (JP)；
大矢正幸 OYA, MASAYUKI (JP)；董雍容 DONG, YONGRONG (CN)；伊藤賢一
ITOU, KENICHI (JP)；池上雄大 IKEGAMI, TAKAHIRO (JP)

(74)代理人：張耀暉；李元戎；莊志強

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：5 共 47 頁

(54)名稱

用於氧化還原液流電池的碳電極材以及具備該碳電極材之氧化還原液流電池

(57)摘要

本發明提供一種用於氧化還原液流電池的碳電極材，即便於使用錳-鈦系電解液之情形時，亦能使 Mn 離子穩定而降低初期充放電時之槽電阻，而且耐氧化性極為優異。本發明之電極材係由碳質纖維(A)、石墨粒子(B)、及將這些結著之碳質材料(C)所構成，滿足下述要件：(1)關於碳質材料(C)，將藉由 X 射線繞射所求出的 c 軸方向之微晶之大小設為 Lc(C)時，Lc(C)為 10nm 以上；(2)關於碳質纖維(A)，將藉由 X 射線繞射所求出的 c 軸方向之微晶之大小設為 Lc(A)時，Lc(C)/Lc(A)為 1.0 以上；(3)關於碳質纖維(A)之結構體，平均曲率為 1R 以上及平均纖維徑為 5μm 至 15μm；(4)碳電極材表面之鍵結氧原子數為碳電極材表面之總碳原子數之 1.0%以上。



202046542

【發明摘要】

【中文發明名稱】 用於氧化還原液流電池的碳電極材以及具備該碳電極材之氧化還原液流電池

【中文】

本發明提供一種用於氧化還原液流電池的碳電極材，即便於使用錳-鈦系電解液之情形時，亦能使 Mn 離子穩定而降低初期充放電時之槽電阻，而且耐氧化性極為優異。本發明之電極材係由碳質纖維(A)、石墨粒子(B)、及將這些結著之碳質材料(C)所構成，滿足下述要件：(1)關於碳質材料(C)，將藉由 X 射線繞射所求出的 c 軸方向之微晶之大小設為 Lc(C)時，Lc(C)為 10nm 以上；(2)關於碳質纖維(A)，將藉由 X 射線繞射所求出的 c 軸方向之微晶之大小設為 Lc(A)時，Lc(C)/Lc(A)為 1.0 以上；(3)關於碳質纖維(A)之結構體，平均曲率為 1R 以上及平均纖維徑為 5μm 至 15μm；(4)碳電極材表面之鍵結氧原子數為碳電極材表面之總碳原子數之 1.0%以上。

【指定代表圖】 無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 用於氧化還原液流電池的碳電極材以及具備該碳電極材之氧化還原液流電池

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種用於氧化還原液流電池的碳電極材，更詳細而言，本發明係關於一種耐氧化性優異並且電阻低、氧化還原液流電池總體之能量效率優異的碳電極材。

【先前技術】

【0002】 氧化還原液流電池係利用氧化還原液流離子於水溶液中之氧化還原的電池，由於僅以液相進行溫和反應，故而為安全性非常高的大容量蓄電池。

【0003】 關於氧化還原液流電池的主要構成，如圖1所示，氧化還原液流電池係由蓄積電解液(正極電解液、負極電解液)之外部罐6、7及電解槽EC所構成。電解槽EC中，於相向之集電板1、1之間配置有離子交換膜3。氧化還原液流電池中，一邊利用泵8、9將含有活性物質之電解液自外部罐6、7送至電解槽EC，一邊於組入至電解槽EC之電極5上進行電化學能量變換、亦即進行充放電。關於電極5之材料，可使用具有耐化學品性、具有導電性且具有通液性之碳材料。

【0004】 作為用於氧化還原液流電池之電解液，具代表性而言，可使用含有價數因氧化還原而變化之金屬離子的水溶液。關於電解液，由正極使用鐵之鹽酸水溶液且負極使用鉻之鹽酸水溶液的類型，替換為兩極使用電動勢高之釩之硫酸水溶液的類型，而實現了高能量密度化。

【0005】 於正極電解液使用硫酸氧釩之硫酸酸性水溶液且負極電解液使用硫酸釩之硫酸酸性水溶液的氧化還原液流電池之情形時，於放電時，含有V²⁺之電解液會供給於負極側之通液流路，而正極側之通液流路則會被供給含有V⁵⁺(實際上為含氧之離子)之電解液。於負極側之通液流路中，於三維電極內V²⁺

釋放電子而被氧化成 V^{3+} 。所釋放之電子通過外部電路，於正極側之三維電極內將 V^{5+} 還原為 V^{4+} (實際上為含氧之離子)。伴隨該氧化還原反應，負極電解液中之 SO_4^{2-} 不足，正極電解液中 SO_4^{2-} 變得過剩，故而 SO_4^{2-} 自正極側通過離子交換膜遷移至負極側，保持電荷平衡。或者，藉由 H^+ 自負極側通過離子交換膜向正極側遷移亦能夠保持電荷平衡。於充電時，進行與放電相反之反應。

【0006】 對於用於氧化還原液流電池的電極材尤其要求以下所示之性能。

【0007】 1)不引起目標反應以外之副反應(反應選擇性高)，具體而言電流效率(η_I)高。

2)電極反應活性高，具體而言槽電阻(R)(cell resistance)小。亦即，電壓效率(η_V)高。。

3)與上述 1)、2)相關之電池能量效率(η_E)高。

$$\eta_E = \eta_I \times \eta_V$$

4)對反復使用之劣化小(高壽命)，具體而言電池能量效率(η_E)之降低量小。

【0008】 例如於專利文獻1中，作為可提高電池之總能量效率之鐵-鉻(Fe-Cr)電池之電極材，揭示有一種結晶性高之具有特定的類石墨微結晶結構之碳質材料。具體而言，揭示有一種具有類石墨微結晶並且總酸性官能基量至少為0.01meq/g之碳質材料，上述類石墨微結晶係由X射線廣角分析所求出的<002>面間隔為平均3.70Å以下，另外c軸方向之微晶之大小為平均9.0Å以上。

【0009】 於專利文獻2中，作為提高電池之能量效率並且改善充放電循環壽命之鐵-鉻系氧化還原液流電池等的電場層用電極，揭示有下述碳電極材：以聚丙烯腈系纖維作為原料之碳質纖維，由具有由X射線廣角分析所求出之<002>面間隔為3.50Å至3.60Å的類石墨結晶結構之碳所構成，該碳表面之鍵結氧原子數為碳原子數之10%至25%。

【0010】 於專利文獻3中，作為用於電池系總體之能量效率優異、伴隨長時間使用之性能變化少的鈎系氧化還原液流電池的碳電極材，揭示有下述電

極：具有由X射線廣角分析所求出之<002>面間隔為3.43Å至3.60Å、c軸方向之微晶之大小為15Å至33Å、a軸方向之微晶之大小為30Å至75Å的類石墨結晶結構，由XPS(X-ray photoelectron spectroscopy；X射線光電子能譜法)表面分析所求出的表面酸性官能基量為總表面碳原子數之0.2%至1.0%，表面鍵結氮原子數為總表面碳原子數之3%以下。

【0011】 另外，於專利文獻4中，作為提高釩系氧化還原液流電池之綜合效率、初期充電時之槽電阻更低的碳電極材，揭示有下述電極材：由碳微粒子附著於碳質纖維上而成之碳複合材料所構成，上述碳微粒子之結晶結構為由X射線廣角分析所求出之<002>面間隔為3.43Å至3.70Å，並且平均一次粒徑為30nm以上至5μm以下，前述碳複合材料之結晶結構為由X射線廣角分析所求出之<002>面間隔為3.43Å至3.60Å，c軸方向之微晶之大小為15Å至35Å，a軸方向之微晶之大小為30Å至75Å。且專利文獻4記載有：上述碳複合材料較佳為碳質纖維與碳微粒子接近、或者藉由酚樹脂般之接著劑處於接著狀態，不會因使用接著劑造成作為電化學反應場之碳質纖維表面過於減少，能夠僅將作為碳質纖維而原本接觸之部分加以固定。實施例之欄中揭示有下述碳質纖維不織布：將不織布浸漬於混合有5重量%之碳微粒子(酚樹脂)(實施例1)、或混合有5重量%之酚樹脂(實施例2至實施例4)的溶液後，進行碳化、乾式氧化處理而獲得。

【0012】 之後亦進行了用於氧化還原液流電池的電解液之開發，作為具有較前述釩系電解液更高之電動勢、可穩定且價廉地供給之電解液，例如提出有如專利文獻5般正極使用錳且負極使用鉻、釩、鈦的電解液(例如錳-鈦(Mn-Ti)系電解液)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0013】

[專利文獻 1]日本特開昭 60-232669 號公報。

[專利文獻 2]日本特開平 5-234612 號公報。

[專利文獻 3]日本特開 2000-357520 號公報。

[專利文獻 4]日本特開 2017-33758 號公報。

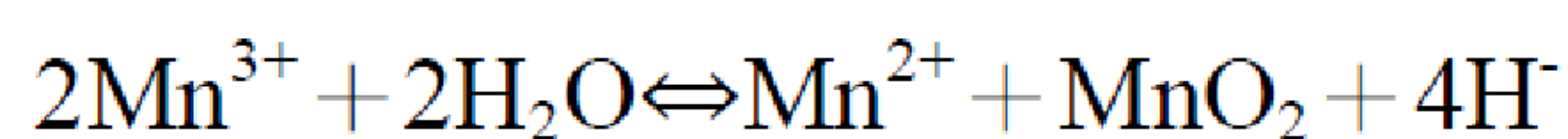
[專利文獻5]日本特開2012-204135號公報。

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0014】 然而已判明，若將專利文獻2至專利文獻4般之用於鈎系電解液之電極材，用作專利文獻5所記載之使用錳-鈦系電解液的氧化還原液流電池(以下，有時簡稱為錳-鈦系氧化還原液流電池)的碳質電極材，則於初期充放電時槽電阻明顯增加，電池能量效率降低。

【0015】 Mn離子係如下述歧化反應般，於水溶液中不穩定，反應速度慢，故而槽電阻增加。另外亦判明，於充電時生成之Mn離子(正極充電液)之氧化力非常強，故而電極材劣化。尤其對Mn離子之耐氧化性係對錳-鈦系氧化還原液流電池強烈要求之特性，已知於僅使用前述專利文獻2至專利文獻4所記載之用於氧化還原液流電池的電極材之情況下，無法充分對應上述問題，難以兼顧高耐氧化性與低電阻。



【0016】 本發明係鑒於上述情況而成，目的在於提供一種用於氧化還原液流電池的碳電極材，尤其於使用錳-鈦系電解液之情形時，亦能夠提高對Mn離子(正極充電液)之耐氧化性，並且使初期充放電時之槽電阻亦降低，提高電池能量效率。

[用以解決課題之手段]

【0017】 本發明者等人為了解決上述課題而進行了研究。結果發現，若使用石墨粒子(B)作為碳粒子，並且使用滿足下述要件之碳質纖維(A)、碳質材料(C)、及碳質纖維(A)之結構體，則能夠達成所需目的，從而完成了本發明。

【0018】可解決上述課題的本發明之用於氧化還原液流電池的碳電極材之構成係如以下所述。

【0019】 1.一種用於氧化還原液流電池的碳電極材，其特徵在於：由碳質纖維(A)、石墨粒子(B)、及將碳質纖維(A)與石墨粒子(B)加以結著之碳質材料(C)所構成，滿足下述要件：(1)關於碳質材料(C)，將藉由X射線繞射所求出的c軸方向之微晶之大小設為 $L_c(C)$ 時， $L_c(C)$ 為10nm以上；(2)關於碳質纖維(A)，將藉由X射線繞射所求出的c軸方向之微晶之大小設為 $L_c(A)$ 時， $L_c(C)/L_c(A)$ 為1.0以上；(3)關於碳質纖維(A)之結構體，平均曲率為1R以上以及平均纖維徑為5 μ m至15 μ m；(4)碳電極材表面之鍵結氧原子數為碳電極材表面之總碳原子數之1.0%以上。

2.如上述 1 所記載之碳電極材，其中於測定藉由壓汞法(mercury intrusion method)所得之表面積時，孔隙直徑 0.1 μ m 至 10 μ m 之表面積 A 為 0.3m²/g 至 3.5m²/g，並且，前述表面積 A 佔總表面積之比率為 50%以上。

3.如上述 1 或 2 所記載之碳電極材，其中相對於碳質纖維(A)、石墨粒子(B)及碳質材料(C)之合計量，前述石墨粒子(B)及前述碳質材料(C)之質量含有率分別為 20%以上，並且，前述碳質材料(C)相對於前述石墨粒子(B)之質量比為 0.2 至 3.0。

4.如上述 1 至 3 中任一項所記載之碳電極材，其中前述 $L_c(A)$ 為 1nm 至 10nm。

5.如上述 1 至 4 中任一項所記載之碳電極材，其中由氮吸附量所求出之 BET 比表面積為 1.0m²/g 至 8m²/g。

6.如上述 1 至 5 中任一項所記載之碳電極材，其中前述石墨粒子(B)包含選自由鱗片狀石墨、薄片化石墨、球狀石墨及膨脹化石墨所組成之群組中的至少一種以上。

7.如上述 1 至 6 中任一項所記載之碳電極材，滴落水滴時之通水速度為 0.5mm/sec 以上。

8.一種氧化還原液流電池，係具備如上述 1 至 7 中任一項所記載之碳電極材。

9.一種錳鈦系氧化還原液流電池，係使用如上述1至7中任一項所記載之碳電極材。

[發明功效]

【0020】 本發明之碳電極材能夠實現高耐氧化性與低電阻兩者，故而尤其作為用於錳-鈦系氧化還原液流電池的電極材而有用。尤其根據本發明，即便為於電極材之使用中充電電解液之重量明顯減少而氧化劣化之情形，亦能夠維持與初期之電阻值大致相同程度的電阻值，故而能夠提供一種耐氧化性極為優異之電極材。

【0021】 此種本發明之碳電極材係可較佳地用於液流型及無液流型之電池，或者與鋰、電容器、燃料電池之系統複合化而成的氧化還原液流電池。

【圖式簡單說明】

【0022】

[圖 1]係氧化還原液流電池之示意圖。

[圖 2]係可較佳地用於本發明的具有三維電極之液流通型電解槽之分解立體圖。

[圖 3]係後述之實施例 2 中，表 2A 之 No.1(使用水針布(spunlace)之本發明例)之 SEM(Scanning Electron Microscope;掃描式電子顯微鏡)照片(倍率 100 倍)。

[圖 4]係後述之實施例 2 中，表 2A 之 No.15(使用水針布之比較例)之 SEM 照片(倍率 100 倍)。

[圖5]係後述之實施例2中，表2A之No.10(使用碳紙之比較例)之SEM照片(倍率100倍)。

【實施方式】

【0023】本發明者等人尤其為了提供可較佳地用於正極活性物質使用Mn離子、負極活性物質使用Ti離子等的錳-鈦系氧化還原液流電池之碳電極材，而進行了潛心研究。與先前之V系氧化還原液流電池或Fe-Cr系氧化還原液流電池不同，錳-鈦系氧化還原液流電池中，重要的是具有對Mn離子之耐氧化性，但迄今為止提出之電極材未考慮到此方面。因此，由本發明者等人之研究結果判明，若將先前之電極材用於錳-鈦系氧化還原液流電池，則難以兼顧耐氧化性與低電阻。

【0024】為了提供上述碳電極材，本發明者等人首先重新審視了顯示反應性之粒子的要件。一般而言，作為顯示氧化還原液流電池中之反應活性的粒子，可列舉：乙炔黑(乙炔之煤)、油黑(爐黑、油之煤)、氣黑(氣體煤)等碳黑類；經石墨化之煤、碳纖維粉末、CNT(Carbon Nano Tube；碳奈米管)、碳奈米纖維、碳氣凝膠、中孔多孔性碳、玻璃狀碳粉末、活性碳、石墨烯、氧化石墨烯、摻氮CNT、摻硼CNT、富勒烯、石油焦炭、乙炔焦炭、無煙炭焦炭等碳粒子等公知之碳粒子。這些當中，如碳黑類般反應性及比表面積高、結晶性低的物質容易被正極錳之充電液氧化，無法使用。另一方面，如CNT等碳粒子般僅使用碳結晶性高之粒子之情況下，無法表現出充分的反應活性。進而，這些粒子稀少且昂貴，故而不適合作為價廉之電極材。

【0025】因此，本發明者等人採用石墨粒子作為顯示反應性之粒子。

【0026】進而，作為碳質材料(C)，採用高結晶性之碳質材料，該碳質材料為將碳質纖維(A)與石墨粒子(B)兩者加以結著的結著性之碳質材料，並且滿足下述(1)及(2)之要件。

(1)將藉由X射線繞射所求出的c軸方向之微晶之大小設為Lc(C)時，Lc(C)為10nm以上；(2)關於碳質纖維，將藉由X射線繞射所求出的c軸方向之微晶之大小設為Lc(A)時，Lc(C)/Lc(A)為1.0以上。

此處所謂「將碳質纖維(A)與石墨粒子(B)兩者加以結著」(換言之，本發明所使用之碳質材料作為碳質纖維與石墨粒子之結著劑發揮作用)，係指碳質纖維及石墨粒子的表面及內部(包含碳質纖維間、石墨粒子彼此)藉由該碳質材料而強力結著，於以電極材總體之形式觀看之情形時，以碳質纖維由該碳質材料被覆、並且露出石墨粒子之表面之方式構成。

然而，結著後之碳質材料較佳為未成為被膜狀態。此處所謂「未成為被膜狀態」，係指碳質材料(C)並未於碳質纖維(A)之纖維間形成全蹠足(palmate foot)或蹠足般之蹠狀態。原因在於，於形成被膜狀態之情形時，電解液之通液性會劣化，無法有效利用上述石墨粒子之反應表面積。

【0027】基於參考的目的，將表示本發明之電極材中碳質纖維(A)與石墨粒子(B)兩者經結著之狀態的SEM照片示於圖3。該圖3係後述之實施例2中，表2A之No.1(使用滿足本發明之要件的水針布的本發明例)之SEM照片(倍率100倍)。由圖3得知，碳質纖維(A)及石墨粒子(B)的表面及內部藉由碳質材料(C)而強力結著，碳質纖維(A)由該碳質材料(C)被覆，並且露出有石墨粒子(B)的表面。

另一方面，圖4及圖5係表示本發明之電極材中碳質纖維(A)與石墨粒子(B)未經結著之狀態的SEM照片。其中，圖4係後述之實施例2中，表2A之No.15(使用不滿足本發明之電極材之要件的水針布的比較例)之SEM照片(倍率100倍)，圖5係後述之實施例2中，表2A之No.10(使用不滿足本發明之要件的碳紙的比較例)之SEM照片(倍率100倍)。

【0028】為了獲得此種結著狀態，較佳為增多碳質材料(C)相對於碳質纖維(A)、石墨粒子(B)及碳質材料(C)之合計量的含有比率，於本發明中，例如設為20質量%以上。於此方面，本發明所使用之碳質材料(C)與前述專利文獻4所記載之碳質材料不同。原因在於，專利文獻4係基於只要僅將碳質纖維與碳微粒子原本接觸之部分加以固定(接著)便可的構想，僅意識到所使用之碳質材料只要作為

局部之接著劑發揮作用便可。因此，專利文獻4之實施例中，碳質材料之含有率最多為14.4質量%。

【0029】 已判明若使用此種結著性之碳質材料(C)，則碳質材料(C)經由石墨粒子(B)將碳質纖維(A)間等加以強力結著，故而能夠形成有效率之導電通道，更有效地發揮由添加前述石墨粒子(B)所得之作用，能夠達成低電阻與高耐氧化性兩者。

【0030】 已判明藉由使用進而滿足上述(1)、(2)之高結晶性之碳質材料(C)，不僅對碳質材料自身賦予高耐氧化性，而且亦可提高對碳質纖維(A)之氧化劣化的保護效果。可認為前述專利文獻4中尤其完全未考慮到上述(1)，故而無法獲得所需之耐氧化性。

【0031】 進而，本發明所使用之碳質纖維(A)之結構體滿足平均曲率1R以上、平均纖維徑5 μ m至15 μ m。尤其重要的是上述結構體滿足曲率1R以上。藉此，可進一步提高電極材之耐氧化性(詳細將於後述)。

【0032】 進而，本發明之碳電極材滿足下述(4)之要件。

(4)碳電極材表面之鍵結氧原子數為碳電極材表面之總碳原子數之 1.0%以上

藉此，能夠於碳的邊緣面或缺陷結構部導入氧原子。結果，於電極材的表面，所導入之氧原子生成羰基、醜基、內酯基、游離自由基性之氧化物等反應基，故而這些反應基大大有助於電極反應，能夠獲得充分低之電阻。

【0033】 本發明之電極材係如上述般構成，故而可獲得非常高之耐氧化性，並且提高反應活性，可獲得低電阻且長壽命之電極。尤其於將本發明之電極材用作正極錳系氧化還原液流電池的電解槽所用之電極材之情形時，能夠使初期充放電時的槽電阻降低，提高電池能量效率，能夠提供一種對正極充電液之耐氧化性優異之碳電極材。

【0034】 以下，一邊參照圖2，一邊依各構成要件對本發明加以詳細說明。

【0035】圖2係可較佳地用於本發明的液流通型電解槽之分解立體圖。圖2之電解槽中，於相向之兩片集電板1、1間配設有離子交換膜3，於離子交換膜3的兩側，藉由間隔片2而形成有沿著集電板1、1的內面之電解液之通液流路4a、4b。於通液流路4a、4b之至少一者配設有電極材5。於集電板1設有電解液之液流入口10及液流出口11。若如圖2般由電極材5及集電板1構成電極，設為電解液通過電極材5中之結構(電極結構之三維化)，則能夠一邊藉由集電板1確保電子之傳輸，一邊將電極材5之孔隙表面全部作為電化學反應場而提高充放電效率。結果，電解槽之充放電效率提高。

【0036】如前文所述，本發明之電極材5係以碳質纖維(A)作為基材，且由高結晶之碳質材料(C)擔載石墨粒子(B)，滿足上述(1)至(4)之要件。各要件之詳細如下所述。

【0037】

[碳質纖維(A)]

本發明所使用之碳質纖維係指將有機纖維之前驅物予以加熱碳化處理(詳細將於後述)而得之纖維，並且該纖維以質量比計，90%以上由碳構成(JIS(Japanese Industrial Standards；日本工業標準)L 0204-2)。作為成為碳質纖維之原料的有機纖維之前驅物，可使用：聚丙烯腈等丙烯酸纖維；酚纖維；PBO(Polyparaphenylene benzobisoxazole；聚對伸苯基苯并二噁唑)等PBO纖維；芳香族聚醯胺纖維；等向性瀝青纖維、異向性瀝青纖維、中間相(meso-phase)瀝青等瀝青纖維；纖維素纖維等。當中，就耐氧化性優異，強度、彈性模數優異等觀點而言，作為有機纖維之前驅物，較佳為丙烯酸纖維、酚纖維、纖維素纖維、等向性瀝青纖維、異向性瀝青纖維，更佳為丙烯酸纖維。丙烯酸纖維只要含有丙烯腈作為主成分，則並無特別限定，於形成丙烯酸纖維之原料單體中，丙烯腈之含量較佳為95質量%以上，更佳為98質量%以上。

【0038】 有機纖維之質量平均分子量並無特別限定，較佳為10000以上至100000以下，更佳為15000以上至80000以下，特佳為20000以上至50000以下。質量平均分子量可藉由GPC(Gel Permeation Chromatography；凝膠滲透層析)或溶液黏度等方法進行測定。

【0039】 碳質纖維之平均纖維徑較佳為0.5 μm 至40 μm 。若平均纖維徑小於0.5 μm 則通液性劣化。另一方面，若平均纖維徑大於40 μm 則三維結構變得過粗，槽電阻變高。若考慮通液性及三維結構體之平衡，則平均纖維徑更佳為3 μm 至20 μm 。

【0040】 另外，碳質纖維之平均纖維長較佳為30mm至100mm。若平均纖維長小於30mm，則有纖維之纏結不足，於氧化劣化時無法維持組織形態等問題。另一方面，若平均纖維長大於100mm，則有纖維不易解纖，均勻性受損等問題。更佳為40mm至80mm。

【0041】 於本發明中，使用上述碳質纖維之結構體(以下有時稱為纖維結構體)作為基材。藉由使用上述纖維結構體，強度提高，操作或加工性變得容易。

【0042】 進而，上述纖維結構體滿足平均曲率1R以上、及平均纖維徑5 μm 至15 μm 。於本發明中，尤其重要的是使用平均曲率為1R以上之纖維結構體，含有上述纖維結構體之電極材與含有不滿足上述要件的結構體之電極材相比，於嚴酷之氧化劣化環境下，耐氧化性亦格外提高。詳細而言，由本發明者等人之研究結果首次表明，即便於電極材的使用中，充電液之重量明顯減少至原本的一半程度而氧化劣化之情形時，亦能夠藉由三維結構體來維持組織形態，故而能夠維持與初期之電阻值大致相同程度之電阻，氧化劣化時之粒子之脫落少，能夠提供一種耐氧化性極為優異之電極材(參照後述之表2中「耐氧化性試驗」之「總槽電阻」之欄)。另一方面，於不滿足上述條件之纖維結構體之情形時，若重量明顯減少至原本的一半程度，則無法維持組織形態。因此，原本藉由組織體所維持之空間消失，槽(cell)內之液流性明顯劣化，電池性能大幅度地劣化。

【0043】此處，「曲率 R 」成為表示碳質纖維之彎曲程度之指標，以曲率半徑 r 之倒數($R = 1/r$ ， r 之單位為 mm)表示。曲率 R 越大(亦即，曲率半徑 r 越小)，意味著彎曲之程度越大。於本發明中，於利用掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察碳電極材的表面時，將視野中觀察到之彎曲的纖維(曲線狀纖維)之彎曲程度近似於圓而算出曲率 R 。詳細之測定方法將於實施例之欄中詳述。

【0044】藉由增大上述曲率，則有耐氧化性提高，槽電阻亦降低之傾向。就上述觀點而言，上述平均曲率以大為佳，較佳為 $5R$ 以上，更佳為 $10R$ 以上。然而，若考慮纖維之解纖等，則上述平均曲率大致上較佳為 $200R$ 以下。

【0045】此處上述所謂「平均曲率為 $1R$ 以上之纖維結構體」，係指構成纖維結構體之纖維大體上以曲線狀存在或者捲縮地存在。或者，上述「平均曲率 R 為 1 以上之纖維結構體」亦可謂下述三維結構體：於利用掃描式電子顯微鏡觀察纖維結構體之厚度方向剖面(相對於纖維長度方向而垂直之剖面)時，纖維存在於厚度方向。相對於此，碳紙等紙類係直線狀之纖維相連地存在，於利用與上述相同之方法進行顯微鏡觀察時，平均曲率 R 為零，不滿足本發明之要件。另外，上述紙類係纖維不存在於厚度方向而僅存在於纖維長度方向之二維結構體，於此方面亦與本發明所使用之纖維結構體不同。

【0046】作為滿足上述要件之纖維結構體，具體可列舉：作為由碳質纖維所構成之片狀物之紡絲、長絲集束絲、不織布、針織物、梭織物，日本特開昭63-200467號公報等所記載之特殊編織物、水針布、抓絨、氈等。這些當中，就操作或加工性、製造性等方面而言，較佳為由碳質纖維所構成之不織布、氈、針織物、梭織物及特殊編織物。更佳為不織布。

【0047】此處，不織布係由JIS L 0222所定義，根據纏繞、熔合、接著等製法之不同，可列舉：紡黏不織布、水針不織布、針軋不織布、樹脂黏合不織布、熱黏不織布等。

【0048】 上述纖維結構體之平均纖維徑為 $5\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 。若平均纖維徑低於上述下限，則組織體之強度降低。另一方面，若平均纖維徑超過上述上限，則組織體之均勻性受損。上述結構體之平均纖維徑較佳為 $7\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 。

【0049】 如前文所述，上述碳質纖維係將有機纖維之前驅物予以加熱碳化處理而獲得，上述「加熱碳化處理」較佳為至少包含耐焰化步驟及碳化(燒成)步驟。然而，這些當中，碳化步驟並非必定要如上述般在耐焰化步驟之後進行，也可如後述之實施例所記載，對經耐焰化之纖維添附石墨粒子及碳質材料後進行碳化步驟，於該情形時，可省略耐焰化步驟後之碳化步驟。

【0050】 其中，上述耐焰化步驟係指於空氣氛圍下，於較佳為 180°C 以上至 350°C 以下之溫度將有機纖維之前驅物予以加熱而獲得耐焰化有機纖維之步驟。加熱處理溫度更佳為 190°C 以上，特佳為 200°C 以上。另外，較佳為 330°C 以下，更佳為 300°C 以下。藉由以上述溫度範圍進行加熱，有機纖維不會熱分解，可保持碳質纖維之形態而降低有機纖維中之氮、氫之含有率，提高碳化率。耐焰化步驟時，有時有機纖維發生熱收縮而分子配向被破壞，碳質纖維之導電性降低，故而較佳為將有機纖維於繃緊下或延伸下予以耐焰化處理，更佳為於繃緊下進行耐焰化處理。

【0051】 上述碳化步驟係指於惰性氛圍下(較佳為氮氣氛圍下)，於較佳為 1000°C 以上至 2000°C 以下之溫度將如上述般獲得之耐焰化有機纖維予以加熱來獲得碳質纖維之步驟。加熱溫度更佳為 1100°C 以上，特佳為 1200°C 以上。另外，更佳為 1900°C 以下。藉由以上述溫度範圍進行碳化步驟，有機纖維會進行碳化，可獲得具有類石墨結晶結構之碳質纖維。

【0052】 有機纖維具有各不相同之結晶性，故而碳化步驟中之加熱溫度可根據作為原料之有機纖維之種類而選擇。例如，於使用丙烯酸樹脂(較佳為聚丙烯腈)作為有機纖維之情形時，加熱溫度較佳為 800°C 以上至 2000°C 以下，特佳為 1000°C 以上至 1800°C 以下。

【0053】 前述之耐焰化步驟及碳化步驟較佳為連續地進行，自耐焰化溫度往碳化溫度升溫時之升溫速度較佳為 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下，更佳為 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下。藉由將升溫速度設為上述範圍，可獲得保持有機纖維之形狀且機械性質優異之碳質纖維。再者，若考慮機械性質等，則上述升溫速度之下限較佳為 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上。

【0054】 再者，雖然將於後述之碳質材料(C)之欄中詳述，但本發明之電極材係如上述(2)所規定般，關於碳質纖維(A)及碳質材料(C)，將藉由X射線繞射所求出的c軸方向之微晶之大小分別設為 $L_c(A)$ 及 $L_c(C)$ 時， $L_c(C)/L_c(A)$ 滿足1.0以上。因此，本發明只要滿足上述(2)，則碳質纖維(A)中之 $L_c(A)$ 並無特別限定，較佳為1nm至15nm，更佳為1nm至10nm。藉此，有效地發揮適度之電子傳導性、對硫酸溶劑等之耐氧化性、容易賦予氧官能基等作用。 $L_c(A)$ 特佳為2nm至10nm。 $L_c(A)$ 之測定方法將於後述之實施例之欄中詳述。

【0055】

[石墨粒子(B)]

於本發明中，為了提高由氧化還原所致的價數之變化(反應性)而獲得高耐氧化性，需要石墨粒子。

關於本發明所使用之石墨粒子，將藉由 X 射線繞射所求出的 c 軸方向之微晶之大小設為 $L_c(B)$ 時， $L_c(B)$ 較佳為 35nm 以上，更佳為 37nm 以上。藉此，能夠使作為反應場的碳邊緣面適量地露出，能夠兼顧低電阻與高耐氧化性。就上述觀點而言，上述值之上限並無特別限定，若考慮耐氧化性與低電阻之平衡等，則上限大致上較佳為 50nm 以下。

【0056】 一般而言，石墨粒子係大致分為天然石墨與人造石墨。作為天然石墨，例如可列舉：鱗片狀石墨、鱗狀石墨、土狀石墨、球狀石墨、薄片化石墨等，作為人造石墨，例如可列舉：膨脹化石墨、氧化石墨等。本發明中，可使用天然石墨、人造石墨的任一種，這些當中，氧化石墨、鱗片狀石墨、鱗狀石墨、土狀石墨、球狀石墨、薄片化石墨、膨脹化石墨具有作為反應場之碳邊

緣面，故而較佳。當中，鱗片狀石墨、薄片化石墨、球狀石墨、膨脹化石墨係不僅碳邊緣面之露出非常大而可獲得低電阻，而且低成本且資源量豐富，故而更佳。這些鱗片狀石墨、薄片化石墨、球狀石墨、膨脹化石墨可單獨添加，亦可將兩種以上混合使用。此處，所謂鱗片狀石墨，係指外觀為葉片狀之石墨。鱗片狀石墨與鱗狀石墨(形狀為塊狀，有時稱為塊狀石墨)不同。

【0057】 本發明所使用之石墨粒子(B)之粒徑較佳為 $1\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $3\mu\text{m}$ 以上。若粒徑小於 $1\mu\text{m}$ ，則埋沒於碳質材料之比率變多，且雖為少量但石墨粒子於表面出現，故而碳質材料之比表面積過於增加。結果，未有效地發揮由添加石墨粒子(B)所得之耐氧化性提高效果，有耐氧化性降低之傾向。

此處，關於若碳質材料之比表面積變大則未有效地發揮耐氧化性提高效果之理由，推測如下。

通常預想，若石墨粒子埋沒，則取捨之下雖然電阻變高但耐久性也變高，但實際上結果為電阻高且耐久性低。關於這一情況，推測因石墨粒子埋沒而並未有效地發揮石墨粒子之添加效果，以致高電阻化，且碳質材料(黏合劑)被覆石墨粒子也導致碳質材料之高比表面積化，結果耐久性降低。

【0058】 此處所謂「粒徑」，係指藉由動態光散射法等所得之粒徑分佈中的以中值50%直徑計之平均粒徑(D50)。石墨粒子亦可使用市售品，於該情形時，可採用型錄記載之粒徑。

【0059】 較佳為以相對於前述之碳質纖維(A)、石墨粒子(B)、後述之碳質材料(C)之合計量的質量比率計，含有20%以上之本發明所使用之石墨粒子，更佳為25%以上。藉此，有效地發揮由添加石墨粒子所得之上述效果，耐氧化性尤其提高。再者，就耐氧化性等觀點而言，所述質量比率之上限並無特別限定，但若考慮耐氧化性與低電阻之平衡等，則大致上較佳為60%以下。再者，於使用不織布等結構體作為基材之情形時，用於算出上述含量之碳質纖維(A)之含量為該結構體之含量。

【0060】於本發明中，後述之碳質材料(C)相對於石墨粒子(B)之質量比較佳為0.2以上至3.0以下，更佳為0.3以上至2.5以下。若上述比未達0.2，則石墨粒子之脫落變多，未有效地發揮藉由添加石墨而特別提高耐氧化性之效果。另一方面，若上述比超過3.0，則作為反應場之石墨粒子之碳邊緣面受到被覆，無法獲得所需之低電阻。

【0061】本發明所使用之石墨粒子(B)的由氮吸附量所求出之BET比表面積較佳為 $3\text{m}^2/\text{g}$ 至 $20\text{m}^2/\text{g}$ ，更佳為 $5\text{m}^2/\text{g}$ 至 $15\text{m}^2/\text{g}$ 。若BET比表面積未達 $3\text{m}^2/\text{g}$ ，則石墨粒子(B)之邊緣面之露出減少，故而無法獲得所需之低電阻。另一方面，若BET比表面積成為 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上，則比表面積過於增大，未有效地發揮由添加石墨粒子(B)所得之耐氧化性提高效果，有耐氧化性降低之傾向。此處，上述「由氮吸附量所求出之BET比表面積」係指使氣體分子吸附於固體粒子，根據所吸附之氣體分子之量而算出的比表面積。

【0062】

[碳質材料(C)]

本發明所使用之碳質材料係作為用於使原本無法結著之碳質纖維與石墨粒子強力結著之結著劑(黏合劑)而添加，並且具有保護耐氧化性差之碳質纖維之作用。本發明中，必須如上述(1)所規定，關於碳質材料(C)，於將藉由X射線繞射所求出的c軸方向之微晶之大小設為 $L_c(C)$ 時， $L_c(C)$ 為10nm以上，並且如上述(2)所規定，關於碳質纖維(A)，於將藉由X射線繞射所求出的c軸方向之微晶之大小設為 $L_c(A)$ 時， $L_c(C)/L_c(A)$ 滿足1.0以上。

藉由使用滿足所有這些要件之結著性之碳質材料，不僅對碳質材料(C)自身賦予高耐氧化性，而且碳質纖維經高結晶之碳質材料(C)被覆，藉此亦提高對碳質纖維之氧化劣化的保護效果，結果，電極材總體之耐氧化性亦提高。

【0063】就上述觀點而言，Lc(C)較佳為10nm以上，更佳為12nm以上。再者，就上述觀點而言，Lc(C)之上限並無特別限定，若考慮兼顧耐氧化性與低電阻等，則大致上較佳為40nm以下。

【0064】另外，若Lc(C)/Lc(A)之比低於1.0，則未有效地發揮上述效果。上述比較佳為2以上，更佳為3以上。另一方面，若上述比超過10，則難以兼顧低電阻。上述比較佳為8以下。

【0065】較佳為以相對於前述之碳質纖維(A)及石墨粒子(B)、碳質材料(C)之合計量的質量比率計，含有20%以上之本發明所使用之碳質材料(C)，更佳為30%以上。藉由如此般增多碳質材料之含有率，可將碳質纖維及石墨粒子兩者充分結著，有效地發揮由添加碳質材料所得之上述效果，耐氧化性尤其提高。再者，就耐氧化性等觀點而言，含有率之上限並無特別限定，若考慮通液壓損等，則大致上較佳為60%以下。更佳為50%以下。

【0066】關於本發明所使用之碳質材料(C)之種類，只要可將碳質纖維(A)及石墨粒子(B)結著即可，具體而言，只要於本發明之電極材製作中之碳化時顯示結著性，則並無特別限定。作為此種例，例如可列舉：焦煤油瀝青、石炭系瀝青等瀝青類；酚樹脂、苯并噁嗪樹脂、環氧樹脂、呋喃樹脂、乙烯酯樹脂、黑色素-甲醛樹脂、脲-甲醛樹脂、間苯二酚-甲醛樹脂、氰酸酯樹脂、雙馬來醯亞胺樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、聚丙烯腈等樹脂；糠基醇；丙烯腈-丁二烯橡膠等橡膠等。這些亦可使用市售品。

【0067】這些當中，尤其為易結晶性之焦煤油瀝青、石炭系瀝青等瀝青類係可於低燒成溫度獲得目標碳質材料(C)，故而較佳。另外，聚丙烯腈樹脂亦若提高燒成溫度便可獲得目標碳質材料(C)，故而可較佳地使用。尤佳為瀝青類。

根據本發明之較佳態樣，由於不使用酚樹脂，故而不會產生伴隨酚樹脂之弊端(於室溫產生甲醛及甲醛臭)，有於常溫不產生臭氣等優點。相對於此，前述專利文獻 4 中使用酚樹脂作為接著劑，故而除了上述弊端以外，另外需要用於

將作業場所中之甲醛濃度控制於管理濃度以下之設備等，有成本方面、作業方面之缺點。

【0068】此處，對可尤佳地使用之瀝青類加以詳述。前述之焦煤油瀝青或石炭系瀝青係可藉由不融化處理之溫度或時間來控制中間相(液晶相)之含有率。若中間相之含量少，則可於相對較低之溫度熔融，或者於室溫獲得液體狀態。另一方面，若中間相之含有率高，則於高溫熔融，可獲得碳化產率高之瀝青。於將瀝青類應用於碳質材料(C)之情形時，較佳為中間相之含有率高(亦即，碳化率高)，例如較佳為30%以上，更佳為50%以上。藉此，可抑制熔融時之流動性，不會將石墨粒子之表面過度被覆，能夠經由石墨粒子將碳質纖維間加以結著。再者，若考慮結著性之表現等，則中間相之含有率之上限例如較佳為90%以下。

【0069】就與上述相同之觀點而言，瀝青類之融點較佳為100°C以上，更佳為200°C以上。藉此，除了可獲得上述效果以外，可抑制添附加工時之臭氣，於加工性之方面亦較佳。再者，若考慮結著性之表現等，則瀝青類之融點之上限例如較佳為350°C以下。

【0070】

[本發明之電極材之特性]

本發明之電極材滿足：碳電極材表面之鍵結氧原子數為碳電極材表面之總碳原子數之 1.0%以上。以下，有時將鍵結氧原子數相對於上述總碳原子數之比簡稱為 O/C。O/C 可藉由 X 射線光電子能譜法(XPS)或螢光 X 射線分析法等表面分析來測定。

【0071】藉由使用O/C為1.0%以上之電極材，可明顯提高電極反應速度，故而可獲得低電阻。進而，藉由控制O/C而亦可提高親水性，能夠確保後述之電極材之通水速度(較佳為0.5mm/sec以上)。相對於此，若使用O/C未達1.0%之氧濃度低之電極材，則放電時之電極反應速度變小，無法提高電極反應

活性。結果電阻增加。藉由使用如此般於電極材表面大量鍵結有氧原子之電極材而可提高電極反應活性(換言之，電壓效率)之詳細理由雖不明確，但可認為原因在於，大量存在於表面之氧原子有效地作用於碳質材料(C)與電解液之親和性、電子之授受、錯離子自碳質材料之脫離、配位交換反應等。

【0072】 本發明之電極材係親水性優異。親水性可藉由將上述電極材予以乾式氧化處理後滴落水滴時之通水速度進行確認。本發明之電極材之通水速度較佳為0.5mm/sec以上。藉此，可判斷為對電解液具有充分之親和性。上述電極材之通水速度越大越佳，更佳為1mm/sec以上，特佳為5mm/sec以上，進而更佳為10mm/sec以上。

【0073】 本發明之電極材於測定藉由壓汞法所得之表面積時，較佳為孔隙直徑0.1 μm 至10 μm 之表面積A滿足0.3 m^2/g 至3.5 m^2/g 。根據本發明者等人之研究結果判明，孔隙直徑為上述區域之表面積A係與活性物質不足之低充電深度區域中的充電率30%時之低電阻化效果具高相關性，若上述表面積A變大，則於低充電深度區域中發揮良好之低電阻化效果(參照後述之SOC30%總槽電阻之欄)。對此方面加以詳述，氧化還原液流電池之反應係僅於電解液接觸之電極表面部分發生。因此可認為，於孔隙直徑小於上述範圍的例如數nm以下之區域中，受到電解液之表面張力之影響導致活性物質之滲入受阻，因而該區域之表面積很難有助於反應。相對於此，可認為於孔隙直徑為本發明中作為對象之0.1 μm 至10 μm 之區域中，有效率地進行電解液與電極表面部分之接觸，尤其順利地進行活性物質不足之低充電深度區域中之反應。若孔隙直徑未達0.1 μm ，則存在有助於反應之低充電深度區域中之比率降低之虞。另一方面，若孔隙直徑超過10 μm ，則有於同一空間內之表面積不足之傾向，故而欠佳。更佳之孔隙直徑為0.1 μm 至5 μm 。

【0074】 另外，若上述表面積A低於0.3 m^2/g ，則難以獲得所需效果。上述表面積A越大，低電阻化效果亦越增大，但若上述表面積A超過3.5 m^2/g ，則有耐

久性劣化之傾向。上述表面積A更佳為 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 至 $3.3\text{m}^2/\text{g}$ ，特佳為 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 至 $3.0\text{m}^2/\text{g}$ 。

【0075】進而，前述表面積A佔總表面積之比率較佳為50%以上。若上述比率低於50%，則不僅難以獲得上述低充電深度區域中之低電阻化效果，而且氧化劣化之起點增加，即便為相同程度之性能，亦有耐久性劣化之傾向。上述比率更佳為60%以上。再者，就上述觀點而言，上述比率之上限並無特別限定，若考慮用以表現上述表面積之佔有體積等，則大致上較佳為80%以下。

【0076】作為用以獲得上述表面積A之方法，例如可列舉下述第一方法至第四方法。

【0077】第一方法為適當控制石墨粒子(B)與碳質材料(C)之重量比之方法。藉由以石墨粒子(B)能夠於表面露出之方式控制上述重量比，自然地會於表面形成凹凸面，可獲得預定之表面積A。具體而言，石墨粒子(B)/碳質材料(C)之重量比較佳為3/1至1/3。若上述重量比低於3/1，則由碳質材料(C)所得之結著性不足，掉粉變多，故而欠佳。另一方面，若上述重量比超過1/3，則難以獲得所需之表面積A。為了獲得所需之表面積A，石墨粒子(B)之平均粒徑較佳為 $1\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ ，更佳為 $5\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 。

【0078】第二方法為碳質材料(C)之高融點化及粒徑控制。根據該方法，碳質材料(C)熔融後之碳化迅速進行，碳質材料(C)之流動性受到抑制，故而不會堵塞作為對象之孔隙直徑 $0.1\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 之空隙，可獲得預定之表面積A。具體而言，碳質材料(C)之融點較佳為 100°C 以上，更佳為 200°C 以上。藉此，可獲得上述效果，此外亦可抑制添附加工時之臭氣，故而於加工性之方面亦較佳。再者，若考慮結著性之表現等，則碳質材料(C)之融點之上限例如較佳為 350°C 以下。進而，於使用此種碳質材料(C)之情形時，該碳質材料(C)之平均粒徑較佳為控制於 $1\mu\text{m}$ 至 $40\mu\text{m}$ 。於上述碳質材料(C)之平均粒徑未達 $1\mu\text{m}$ 之情形時，有作為對象之

孔隙直徑 $0.1\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 之空隙堵塞之虞。另一方面，若上述碳質材料(C)之平均粒徑超過 $40\mu\text{m}$ ，則與石墨粒子(B)之接觸面減少，故而結著力不足。

【0079】 第三方法為碳質材料(C)之不融化。具體而言，若將碳質材料(C)於氧氣氛圍下於 200°C 至 350°C 予以加熱處理，則碳質材料(C)暫且熔融後會進行生瀝青焦炭中之碳前驅物之縮合反應而不融化。由此，不會損及碳質材料(C)與石墨粒子(B)之結著性或碳質材料(C)與碳纖維(A)之結著性，碳質材料(C)熔融時之流動性得到抑制，不會堵塞作為對象之孔隙直徑 $0.1\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 之空隙，可獲得預定之表面積A。碳質材料(C)之加熱處理溫度較佳為 250°C 以上，更佳為 300°C 以上。上述方法中，亦可使用預先進行不融化且經粉碎之碳質材料(C)。

【0080】 第四方法為添加於碳化時幾乎消失之材料之方法。藉此，可形成所需之空隙。作為上述材料，例如可列舉纖維素、聚乙烯、聚丙烯等。上述材料較佳為使用平均粒徑為 $5\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 之粒子狀態、或平均纖維徑為 $10\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 之纖維狀物質。

【0081】 於將夾持於集電板1與離子交換膜3之間隔片2以 0.3nm 至 3mm 之厚度(以下稱為「間隔片厚度」)使用之情形時，本發明之電極材之單位面積重量較佳為 $50\text{g}/\text{m}^2$ 至 $500\text{g}/\text{m}^2$ ，更佳為 $100\text{g}/\text{m}^2$ 至 $400\text{g}/\text{m}^2$ 。藉由將單位面積重量控制於上述範圍內，可一邊確保通液性，一邊防止離子交換膜3之破損。尤其近年來就低電阻化之觀點而言，離子交換膜3之厚度有變薄之傾向，減輕對離子交換膜3之損傷之處置及使用方法極為重要。另外就上述觀點而言，作為本發明之電極材，更佳為將單面經實施平坦加工之不織布或紙用作基材。平坦加工方法可應用公知之任意方法，例如可列舉：將漿料塗佈於碳質纖維的單面並加以乾燥之方法；於PET(Polyethylene terephthalate；聚對苯二甲酸乙二酯)等平滑之膜上含浸、乾燥等方法。

【0082】 本發明之電極材之厚度較佳為至少大於間隔片厚度。例如，於碳質纖維使用不織布等般密度低者，且於碳質纖維擔載有本發明之電極材所使用

的石墨粒子或結著性之碳質材料之情形時，本發明之電極材之厚度較佳為間隔片厚度之1.5倍至6.0倍。然而，若厚度過厚，則有時因片狀物之壓縮應力而刺破離子交換膜3，故而本發明之電極材較佳為使用壓縮應力為 $9.8\text{N}/\text{cm}^2$ 以下之電極材。為了根據本發明之電極材之單位面積重量、厚度來調整壓縮應力等，亦可將本發明之電極材積層兩層或三層等而使用。或者，亦可與其他形態之電極材組合。

【0083】 本發明之電極材的由氮吸附量所求出之BET比表面積較佳為 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 至 $8\text{m}^2/\text{g}$ ，更佳為 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 至 $6\text{m}^2/\text{g}$ 。若BET比表面積未達 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ ，則石墨粒子(B)之邊緣面之露出減少，故而無法獲得所需之低電阻。另一方面，若BET比表面積超過 $8\text{m}^2/\text{g}$ ，則比表面積過於增大，並未有效地發揮由添加石墨粒子(B)所得之耐氧化性提高效果，有耐氧化性降低之傾向。

【0084】 [本發明之電極材之製造方法]

繼而，對製造本發明之電極材之方法加以說明。本發明之電極材可於對碳質纖維(基材)添附石墨粒子、及碳質材料之前驅物(碳化前之物)後，經過碳化步驟、石墨化步驟、氧化處理步驟而製造。各步驟中可任意應用公知之方法。

【0085】 以下，對各步驟加以說明。

【0086】 [對碳質纖維添附石墨粒子及碳質材料之前驅物之步驟]

首先，對碳質纖維添附石墨粒子及碳質材料之前驅物。為了對碳質纖維添附石墨粒子及碳質材料之前驅物，可任意地採用公知之方法。例如可列舉下述方法：將上述碳質材料前驅物予以加熱而熔融，使石墨粒子分散於所得之熔融液中，將碳質纖維浸漬於該熔融分散液後，冷卻至室溫為止。或者可使用下述方法：如後述之實施例所示，使上述碳質材料前驅物及石墨粒子分散於添加有聚乙烯醇等於碳化時消失之黏合劑(暫時接著劑)的水或醇等溶劑，將碳質纖維浸漬於該分散液後，進行加熱而乾燥。此處，浸漬有碳質纖維之上述熔融分散液或分散液中之多餘液體可藉由下述方法去除：藉由通過設置有預定間隙之夾持

輥，而將浸漬於分散液時之多餘之分散液擠乾；或者利用刮刀等將浸漬於分散液時之多餘之分散液的表面予以刮除等。

【0087】 然後，於空氣氛圍下於例如80°C至150°C進行乾燥。

【0088】 [碳化步驟]

碳化步驟係為了將由上述步驟所得之添附後之製造物加以燒成而進行。藉此，經由石墨粒子將碳質纖維間加以結著。碳化步驟中，較佳為將碳化時之分解氣體予以充分去除，例如較佳為於惰性氛圍下(較佳為氮氣氛圍下)，於 800°C 以上至 2000°C 以下之溫度進行加熱。加熱溫度更佳為 1000°C 以上，特佳為 1200°C 以上，進而更佳為 1300°C 以上，另外，更佳為 1500°C 以下，特佳為 1400°C 以下。

【0089】 再者，如前文所述，亦可於纖維之耐焰化後進行與上述碳化步驟對應之處理，但於纖維之耐焰化後進行之碳化處理亦可省略。亦即，製造本發明之電極材之方法係大致分為下述方法1與方法2。

·方法 1：纖維之耐焰化→纖維之碳化→石墨粒子及碳質材料之添附→碳化→石墨化→氧化

·方法 2：纖維之耐焰化→石墨粒子及碳質材料之添附→碳化→石墨化→氧化

根據上述方法 1，進行兩次碳化，故而加工成本上升，但用作電極材之片材不易受到體積收縮比率之差所致的影響，故而有所得之片材不易變形(產生翹曲)之優點。另一方面，根據上述方法 2，只要進行一次碳化步驟即可，故而能夠降低加工成本，但各材料之碳化時的體積收縮比率之差導致所得之片材容易變形。採用上述方法 1、方法 2 的哪一個只要考慮這些情況而適當決定即可。

【0090】 [石墨化步驟]

石墨化步驟係為了充分提高碳質材料之結晶性，表現高耐氧化性而進行之步驟。較佳為於上述碳化步驟之後，進而於惰性氛圍下(較佳為氮氣氛圍下)，於

1800°C以上且較上述碳化步驟中之加熱溫度更高之溫度進行加熱，更佳為2000°C以上。再者，若考慮對設備之負荷等，則溫度之上限較佳為3000°C以下。

相對於此，前述專利文獻4中，於不進行上述石墨化步驟之方面與本發明之電極材之製造方法不同。因此，上述專利文獻4之電極材不滿足本案發明之電極材中之要件[碳質材料(C)之Lc為10nm以上]。

【0091】

[氧化處理步驟]

藉由在上述石墨化步驟之後，進而進行氧化處理步驟，而於電極材表面導入羥基、羰基、醜基、內酯基、游離自由基性之氧化物等氧官能基。結果，可達成前述之O/C比 $\geq 1\%$ 。這些氧官能基係大大有助於電極反應，因此可獲得充分低之電阻。另外，亦可提高水之通水速度。

【0092】 氧化處理步驟例如可應用濕式之化學氧化、電解氧化、乾式氧化等各種處理步驟，就加工性、製造成本之觀點而言，較佳為乾式氧化處理步驟。乾式氧化處理步驟係指於空氣氛圍下，於例如500°C以上至900°C以下進行加熱(氧化處理)之步驟。為了有效地發揮由導入上述氧官能基所得之效果，上述加熱溫度更佳為600°C以上，特佳為650°C以上。另外，更佳為800°C以下，特佳為750°C以下。

【0093】 進而，乾式氧化處理步驟中，就維持電極材之機械強度之觀點而言，較佳為將氧化處理前後之電極材之質量產率調整為90%以上至96%以下。此可藉由例如適當調整乾式空氣氧化之處理時間或溫度等方法來調整。

【0094】 本申請案係基於2019年3月13日提出申請之日本專利申請案第2019-045662號而主張優先權之利益。於2019年3月13日提出申請之日本專利申請案第2019-045662號之說明書之所有內容係作為參考而援用於本申請案。

[實施例]

【0095】 以下，列舉實施例及比較例對本發明加以更詳細說明。再者，本發明不限定於以下之實施例。以下，%只要無特別說明，則係指「質量%」。

【0096】 本實施例中測定以下之項目。測定方法之詳細係如以下所述。

【0097】 (1)利用X射線繞射的c軸方向之微晶之大小(Lc)之測定

詳細而言，如以下般測定碳質纖維之 Lc(A)、石墨粒子之 Lc(B)及碳質材料之 Lc(C)。

針對本實施例中所用之碳質纖維、石墨粒子、碳質材料各自(單體)，依序進行與實施例 2 相同之加熱處理，使用經最終處理之樣本進行測定。基本上可認為，對上述樣本賦予之熱能係對碳結晶性起支配性之影響，對樣本賦予之最高溫之熱歷程決定 Lc 之結晶性，但想到根據隨後之氧化處理之程度不同，有時會使得石墨化步驟時形成之石墨烯積層結構變得紊亂，產生缺陷結構等而導致結晶性降低之可能性。因此，使用經最終處理之樣本。

【0098】 利用瑪瑙研鉢將如上述般採取之各單體樣本粉碎至粒徑10 μ m左右。將相對於粉碎後之樣本而為約5質量%之X射線標準用高純度矽粉末當作內標準物質來混合，裝填於試樣槽，將CuK α 射線作為射線源，藉由繞射儀法來測定廣角X射線。

【0099】 關於本發明之電極材所使用之碳質纖維(A)及石墨粒子(B)、以及將這些加以結著之碳質材料(C)，自藉由上述廣角X射線測定所得之圖譜進行波峰分離，由此算出各自之Lc值。具體而言，將繞射角 θ 之2倍(2θ)於26.4°至26.6°之範圍可見頂點的波峰視為石墨粒子(B)，將於25.7°至26.2°之範圍可見頂點之波峰視為碳質材料(C)。自各峰頂以正弦波之形式決定波峰形狀後，根據於24.0°至25.0°附近可見之峰腳部分決定正弦波之波峰形狀，視為碳質纖維(A)。於石墨粒子(B)與碳質材料(C)之峰頂無法分離之情形時，根據於24.0°至26.0°附近可見之峰腳部分決定正弦波之波峰形狀，由此將兩者加以分離。根據藉由以上之方法分離的三個波峰，利用下述方法算出各自之Lc。

【0100】關於曲線之校正，不進行與所謂勞侖茲因子、偏光因子、吸收因子、原子散射因子等有關之校正，而使用下述簡便法。亦即，將相當於<002>繞射之波峰距基線的實質強度加以繪圖並修正，獲得<002>校正強度曲線。根據於該波峰高度之1/2高度所作的平行於角度軸之線與上述校正強度曲線相交之線段的長度(半值寬 β)，藉由下式而求出c軸方向之微晶之大小 L_c 。

$$L_c = (k \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta)$$

【0101】此處，波長 $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ，結構係數 $k = 0.9$ ， β 表示<002>繞射波峰之半值寬， θ 表示<002>繞射角。

【0102】(2)平均曲率R之算出方法

藉由掃描式電子顯微鏡(SEM)以 100 倍之倍率觀察碳電極材的表面。選定於視野中觀察到的彎曲纖維中彎曲最大之部分，以圓弧將該彎曲部分進行擬合。將該圓弧半徑作為曲率半徑 r (以毫米為基準進行測量)，將 $1/r$ 規定為曲率 R 而算出。於合計 5 處進行相同之測定，算出測定之平均值而獲得平均曲率 R 。

【0103】(3)平均纖維徑之算出方法

藉由掃描式電子顯微鏡(1000 倍)觀察所使用之各纖維之剖面，任意選取 5 根纖維測定剖面積。將該剖面積視為圓形剖面形狀纖維之剖面積，藉由下式算出纖維徑。算出合計 5 根纖維徑之平均值，將該平均值作為纖維結構體之平均纖維徑。

$$\text{纖維徑}(\mu\text{m}) = \sqrt{(4 \times \text{剖面積}(\mu\text{m}^2) / 3.14)}$$

【0104】(4)利用XPS表面分析之O/C之測定

於 ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis；化學分析用電子能譜術)或簡稱為 XPS 之 X 射線光電子能譜法之測定中，使用 Ulvac-Phi 5801MC 之裝置。

首先，利用鉬(Mo)板將試樣固定於樣本固持器上，利用預備排氣室充分排氣後，投入至測定室之腔室。射線源係使用單色化 $AlK\alpha$ 射線，輸出為 14kV、12mA，裝置內真空度設為 10^{-8} torr。

進行全元素掃描而研究表面元素之構成，對所檢測出之元素及預想之元素實施窄掃描，評價存在比率。

以百分率(%)算出表面鍵結氧原子數相對於全表面碳原子數之比，算出 O/C。

【0105】 (5)充放電試驗

將藉由後述之方法所得之各電極材以上下方向(通液方向)2.7cm、寬度方向3.3cm 之電極面積 8.91cm^2 切出，僅導入至正極側。此時，以槽內單位面積重量成為 230g/m^2 至 350g/m^2 之方式調整片數。於負極側積層下述所製作之電極材 2 片，組裝成圖 1 之槽。離子交換膜係使用 Nafion 212 膜，間隔片厚度設為 0.5mm。根據 144mA/cm^2 且電壓範圍 1.55V 至 1.00V 的第 10 循環之電壓曲線，算出下式(1)及(2)之總槽電阻($\Omega\cdot\text{cm}^2$)。

再者，關於正極及負極之電解液，均使用將硫酸氧鈦及硫酸氧錳分別以 1.0mol/L 溶解而得之 5.0mol/L 硫酸水溶液。電解液量係相對於槽及配管而大量過剩。液流量係設為每分鐘 10mL，於 35°C 進行測定。

$$\text{【0106】 SOC50\%總槽電阻} = (V_{C50} - V_{D50}) / (2 \times I) [\Omega\cdot\text{cm}^2] \cdots (1)$$

此處， V_{C50} 係根據電極曲線而求出充電率為 50% 時之相對於電量之充電電壓， V_{D50} 係根據電極曲線而求出充電率為 50% 時之相對於電量之放電電壓， I = 電流密度(mA/cm^2)。

$$\text{【0107】 SOC30\%總槽電阻} = (V_{C30} - V_{D30}) / (2 \times I) [\Omega\cdot\text{cm}^2] \cdots (2)$$

此處， V_{C30} 係根據電極曲線而求出充電率為 30% 時之相對於電量之充電電壓， V_{D30} 係根據電極曲線而求出充電率為 30% 時之相對於電量之放電電壓， I = 電流密度(mA/cm^2)。

【0108】**[負極用電極材之製作方法]**

將由平均纖維徑 $16\mu\text{m}$ 之聚丙烯腈纖維所構成之平織布(厚度 1.0mm ，單位面積重量 600g/m^2)於空氣氛圍下於 300°C 加熱而進行耐焰化，於氮氣氛圍下於 1000°C 進行 1 小時燒成。然後，於空氣氛圍下於 600°C 加熱 8 分鐘後，於氮氣氛圍下於 1800°C 進行 1 小時燒成。進而，於空氣氛圍下於 700°C 進行 15 分鐘處理，由此獲得單位面積重量 152g/m^2 、厚度 0.73mm 之負極用電極材。

【0109】 (6)耐氧化性試驗**(6-1)碳粒子(包含石墨粒子)之耐氧化性**

於電解液由 1.0mol/L 硫酸氧鈦之 5.0mol/L 硫酸水溶液及 1.0mol/L 硫酸氧錳之 5.0mol/L 硫酸水溶液所構成、工作極使用鉑線、參照極使用 Ag/AgCl 電極之電池中，進行充電直至開放電壓 1.266V 為止。將實施例所用之碳粒子浸漬於相對於碳粒子為 40 倍量之上述電解液，於 75°C 靜置 16 小時。放置冷卻至室溫後，測定電解液之開放電壓(工作極使用鉑線，參照極使用 Ag/AgCl)，根據電壓自 1.266V 下降之程度估算耐氧化性。

【0110】 關於電極材，如下述所示般評價兩種電極材之耐氧化性。評價1中之耐氧化性試驗係估算由氧化劣化所致之重量減少速度。相對於此，評價2中之耐氧化性試驗係評價即便因氧化劣化而重量減少，電阻亦不易上升，於此方面而言，可謂評價2為較評價1能評價更高度之耐氧化性的試驗。

【0111】 (6-2)電極材之耐氧化性(評價1，電位試驗)

於電解液由 1.0mol/L 硫酸氧鈦之 5.0mol/L 硫酸水溶液及 1.0mol/L 硫酸氧錳之 5.0mol/L 硫酸水溶液所構成、工作極使用鉑線、參照極使用 Ag/AgCl 電極之電池中，進行充電直至成為開放電壓 1.266V 為止。將所製作之電極材浸漬於相對於電極重量為 40 倍量之充電液，於 75°C 靜置 16 小時。放置冷卻至室溫

後，測定電解液之開放電壓(工作極使用鉑線，參照極使用 Ag/AgCl)，根據電壓自 1.266V 下降之程度估算耐氧化性。

【0112】 (6-3)電極材之耐氧化性(評價2，SOC50%總槽電阻)

於電解液由 1.0mol/L 硫酸氧鈦之 5.0mol/L 硫酸水溶液及 1.0mol/L 硫酸氧錳之 5.0mol/L 硫酸水溶液所構成、工作極使用鉑線、參照極使用 Ag/AgCl 電極之電池中，進行充電至開放電壓 1.266V 為止。將所製作之電極材於相對於電極重量為約 300 倍量至 500 倍量之充電液於 75°C 浸漬 2 週，使電極材之重量減少至 50%。此處，與前述(6-2)相比，長時間浸漬於大量過剩之充電液。以未充電之上述電解液將重量減少後之電極材加以洗淨後，以 2.5M 硫酸加以洗淨，再以純水進行洗淨直至洗淨液成為中性為止。使洗淨後之電極材於 120°C 乾燥一夜後，與上述(6)同樣地測定 SOC50%總槽電阻，評價耐氧化性。

【0113】 (7)水之通水試驗

於距電極之高度 5cm 之地點，自 3mmφ 之吸管將 1 滴離子交換水滴落於電極上，測量直至掉落之水滴滲透為止之時間，藉由下式算出水之通水速度。

水之通水速度(mm/sec) = 電極材之厚度(mm) ÷ 直至水滴滲透為止之時間(sec)。

【0114】 (8)BET比表面積(BET：m²/g)之測定

採取約 100mg 之試樣，於 120°C 進行 12 小時真空乾燥並稱量 90mg，使用比表面積-孔隙分佈測定裝置 Gemini2375(Micromeritics 公司製造)測定 BET 比表面積。具體而言，以相對壓為 0.02 至 0.95 之範圍測定於液態氮之沸點(-195.8°C)的氮氣之吸附量，製作試樣之吸附等溫線。基於相對壓 0.02 至 0.15 之範圍之結果，藉由 BET 法求出單位重量之 BET 比表面積(單位：m²/g)。

【0115】 (9)利用壓汞法之表面積之測定

使用孔隙分佈測定裝置[Autopore IV9520(島津製作所製)]於以下之條件進行測定。

將試樣切斷為約 12.5mm×25mm 之短條片，將約 0.04g 至 0.15g 置放於 5mL 粉體用槽(材積(stem volume)0.4mL)，於初期壓約 3.7kPa(約 0.5psia，相當於孔隙直徑約 340μm)之條件進行測定。汞參數係設定為裝置預設之汞接觸角 130degrees、汞表面張力 485dynes/cm，測定孔隙直徑 0.1μm 至 10μm 之孔隙體積，根據孔隙體積之值，以圓柱之表面積為模型而算出表面積 A。

【0116】 實施例1

本實施例中，使用表 1 所示之各種碳粒子(A 至 F、A'、a、b)，測定粒徑、Lc(B)，並且進行耐氧化性試驗而評價耐氧化性。

【0117】 A至F中，A至E為本發明所規定之石墨，A、B、C為鱗片狀石墨，D為薄片化石墨，E為球狀石墨。相對於此，F為Lc小之鱗片狀石墨，G為粒徑未達 1μm 且 Lc 小之鱗片狀石墨。另外，A'係利用 Ashizawa Finetech 公司製造之 Labostar 磨機將 A 進行 6 小時珠磨粉碎而得，為 Lc 小之例。a、b 為碳黑。

碳粒子均使用市售品，表 1 所記載之粒徑為型錄所記載之值。A'之粒徑係藉由雷射繞射法進行測定。

【0118】 將這些的結果一併記載於表1。

【0119】

[表 1]

碳粒子(B)之種類		粒徑 (μm)	Lc(B) (nm)	耐氧化性試驗 (V vs Ag／AgCl)
記號	種類			
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	未達 1	14.9	0.504

【0120】如表1所示，滿足本發明所規定之石墨粒子之要件(粒徑： $1\mu\text{m}$ 以上， L_c 為 35nm 以上)的A至E均係耐氧化性優異，顯示高耐久性。可認為得到此結果之原因在於能夠抑制成為氧化劣化起點的過剩的邊緣面之露出。

【0121】相對於此，使用碳黑而非石墨的a、b均係耐氧化性明顯降低。可認為原因在於碳結晶性不充分，故而非晶型碳部容易氧化劣化。

【0122】另外得知，即便為石墨粒子但如F、G、A'般 L_c 未達 35nm 之情況下，耐氧化性仍差。可認為原因在於碳邊緣面過度露出。

【0123】實施例2

本實施例中，使用表 1 之一部分碳粒子以及表 2 所記載之碳質纖維、碳質纖維之結構體、及碳質材料，如以下般製作電極材而測定各種項目。

【0124】

[No.1]

No.1 中，使用作為碳質纖維之結構體之由耐焰化聚丙烯腈纖維所構成之水針不織布、作為石墨粒子之表 1 之 C(滿足本發明之要件之例)、作為碳質材料之 JFE 化學公司製造之焦煤油瀝青 MCP250(融點 250°C ，粒徑 $10\mu\text{m}$)之瀝青類，如以下般製作電極材。

【0125】首先，於離子交換水中，以成為1.8%之方式添加花王公司製造之 Rheodol TW-L120(非離子系界面活性劑)，以成為1.8%之方式添加聚乙烯醇(暫時接著材料)，以成為14%之方式添加JFE化學公司製造之MCP250(碳質材料)，以成為9.8%之方式添加作為石墨粉末之表1之C，利用機械攪拌器攪拌1小時製成分散液。

【0126】於如此所得之分散液中，浸漬由聚丙烯腈纖維所構成之水針不織布(Shinwa股份有限公司製造，單位面積重量 $100\text{g}/\text{m}^2$ ，平均曲率40R，平均纖維徑 $20\mu\text{m}$ ，平均纖維長80mm，厚度0.81mm)後，通過夾持輥而去除多餘之分散液。

繼而，於空氣氛圍下於 150°C 進行 20 分鐘乾燥後，於氮氣氛圍下於 1000°C 進行 1 小時碳化(燒成)後，進而於 2000°C 進行 1 小時石墨化。石墨化之後，於空氣氛圍下於 700°C 進行 20 分鐘氧化處理，獲得厚度 0.66mm、單位面積重量 184.0g/m² 之電極材(No.1)。再者，上述 No.1 中之纖維結構體之平均纖維徑因碳化時之收縮而成為 10μm(參照表 2)。

【0127】

[No.2]

於 No.1 中，使用表 1 之 A(滿足本發明之要件之例)作為石墨粉末，使用單位面積重量 55g/m² 之水針不織布作為由耐焰化聚丙烯腈纖維所構成之水針不織布，除此以外，與上述 No.1 同樣地製作 No.2(厚度 0.44mm，單位面積重量 104.0g/m²)之電極材。再者，上述 No.2 中之纖維結構體之平均纖維徑因碳化時之收縮而成為 10μm(參照表 2)。

【0128】

[No.3]

於 No.1 中，使用表 1 之 B(滿足本發明之要件之例)作為石墨粉末，如表 2 般改變相對於碳質纖維、石墨粒子、碳質材料之合計量的石墨粒子及碳質材料之含有率，除此以外，與上述 No.1 同樣地製作 No.3(厚度 0.69mm，單位面積重量 225.0g/m²)之電極材。再者，上述 No.3 中之纖維結構體之平均纖維徑因碳化時之收縮而成為 10μm(參照表 2)。

【0129】

[No.4]

於 No.1 中，使用表 1 之 E(滿足本發明之要件之例)作為石墨粉末，如表 2 般改變相對於碳質纖維、石墨粒子、碳質材料之合計量的石墨粒子及碳質材料之含有率，除此以外，與上述 No.1 同樣地製作 No.4(厚度 0.75mm，單位面積重

量 199.0g/m^2)之電極材。再者，上述 No.4 中之纖維結構體之平均纖維徑因碳化時之收縮而成為 $10\mu\text{m}$ (參照表 2)。

【0130】

[No.5]

於 No.1 中，使用表 1 之 D(滿足本發明之要件之例)作為石墨粉末，且於離子交換水中以成為 4.9%之方式添加上述 D，如表 2 般改變相對於碳質纖維、石墨粒子、碳質材料之合計量的石墨粒子及碳質材料之含有率，除此以外，與 No.1 同樣地製作 No.5(厚度 0.66mm ，單位面積重量 196.0g/m^2)之電極材。再者，上述 No.5 中之纖維結構體之平均纖維徑因碳化時之收縮而成為 $10\mu\text{m}$ (參照表 2)。

【0131】

[No.6]

於 No.5 中，使用表 1 之 C(滿足本發明之要件之例)作為石墨粉末，如表 2 般改變相對於碳質纖維、石墨粒子、碳質材料之合計量的石墨粒子及碳質材料之含有率，使用由耐焰化聚丙烯腈纖維所構成之氈(單位面積重量 150g/m^2 ，平均曲率 20R，平均纖維徑 $20\mu\text{m}$ ，平均纖維長 70mm ，厚度 2.52mm)作為碳質纖維之結構體，除此以外，與上述 No.5 同樣地製作 No.6(厚度 2.11mm ，單位面積重量 341.0g/m^2)之電極材。再者，上述 No.6 中之纖維結構體之平均纖維徑因碳化時之收縮而成為 $10\mu\text{m}$ (參照表 2)。

【0132】

[No.7]

於 No.1 中，使用由耐焰化聚丙烯腈纖維所構成之抓絨織布(單位面積重量 100g/m^2 ，平均曲率 33R，平均纖維徑 $20\mu\text{m}$ ，平均纖維長 80mm ，厚度 1.21mm)作為碳質纖維之結構體，且使用表 1 之 B(滿足本發明之要件之例)作為石墨粉末，如表 2 般改變相對於碳質纖維、石墨粒子、碳質材料之合計量的石墨粒子及碳質材料之含有率，除此以外，與 No.1 同樣地製作 No.7(厚度 0.96mm ，單位面積

重量 239.0g/m^2)之電極材。再者，上述 No.7 中之纖維結構體之平均纖維徑因碳化時之收縮而成為 $10\mu\text{m}$ (參照表 2)。

【0133】

[No.8]

於 No.1 中，使用由異向性瀝青纖維所構成之氈(單位面積重量 100g/m^2 ，平均曲率 $5R$ ，平均纖維徑 $18\mu\text{m}$ ，平均纖維長 50mm ，厚度 2.13mm)作為碳質纖維，如表 2 般改變相對於碳質纖維、石墨粒子、碳質材料之合計量的石墨粒子及碳質材料之含有率，除此以外，與 No.1 同樣地製作 No.8(厚度 1.94mm ，單位面積重量 255.0g/m^2)之電極材。再者，上述 No.8 中之纖維結構體之平均纖維徑因碳化時之收縮而分別成為 $9\mu\text{m}$ (參照表 2)。

【0134】

[No.9]

於 No.1 中，使用表 1 之 A(滿足本發明之要件之例)作為石墨粉末，於離子交換水中以成為 14.7% 之方式添加上述 A，如表 2 般改變相對於碳質纖維、石墨粒子、碳質材料之合計量的石墨粒子及碳質材料之含有率，除此以外，與上述 No.1 同樣地製作 No.9(厚度 0.66mm ，單位面積重量 184.0g/m^2)之電極材。再者，No.9 中之纖維結構體之平均纖維徑因碳化時之收縮而成為 $10\mu\text{m}$ (參照表 2)。

【0135】

[No.10]

此處，代替 No.1 中所用的由耐焰化聚丙烯腈纖維所構成之水針不織布，而使用由聚丙烯腈纖維所構成之碳紙(日本聚合物產業股份有限公司製造之 CFP-030-PE，單位面積重量 30g/m^2 ，平均曲率 0 ，平均纖維徑 $7\mu\text{m}$ ，平均纖維長 6mm ，厚度 0.51mm)。

詳細而言，於 No.1 中，使用石墨粒子(A)，如表 2 般改變相對於碳質纖維、石墨粒子、碳質材料之合計量的石墨粒子及碳質材料之含有率，除此以外，與

No.1 同樣地製作 No.10(厚度 0.50mm，單位面積重量 121.0g/m²)之電極材(比較例)。

【0136】

[No.11]

於 No.1 中，使用由聚丙烯腈纖維所構成之碳紙(Oribest 股份有限公司製造，單位面積重量 60g/m²，平均曲率 0，平均纖維徑 7μm，平均纖維長 6mm，厚度 0.84mm)，使用表 1 之 B 作為石墨粉末，如表 2 般改變相對於碳質纖維、石墨粒子、碳質材料之合計量的石墨粒子及碳質材料之含有率，除此以外，與上述 No.1 同樣地製作 No.11(厚度 0.79mm，單位面積重量 192.0g/m²)之電極材(比較例)。

【0137】

[No.12]

於 No.11 中，使用表 1 之 D 作為石墨粉末，除此以外，與上述 No.10 同樣地製作 No.12(厚度 0.77mm，單位面積重量 162.0g/m²)之電極材(比較例)。

【0138】

[No.13]

使用表 1 之 A 作為石墨粉末，使用酚樹脂(DIC 股份有限公司製造之 TD-4304)作為碳質材料。

詳細而言，於 No.1 中，於離子交換水中以成為 4.9%之方式添加石墨粉末，以成為 10%之方式添加酚樹脂水分散體(TD4304)，如表 2 般改變相對於碳質纖維、石墨粒子、碳質材料之合計量的石墨粒子及碳質材料之含有率，除此以外，與 No.1 同樣地製作 No.13(厚度 0.63mm，單位面積重量 197.0g/m²)之電極材(比較例)。

【0139】

[No.14]

No.14 係模擬前述之專利文獻 3 之比較例，不使用石墨粒子及碳質材料，如下般對碳質纖維進行處理而獲得電極材。

具體而言，於 No.1 中，將由耐焰化聚丙烯腈纖維所構成之水針不織布(單位面積重量 100g/m^2 ，平均曲率 5R，平均纖維徑 $18\mu\text{m}$ ，平均纖維長 80mm，厚度 0.81mm)於氮氣氛圍下於 1000°C 進行 1 小時碳化(燒成)後，於 1500°C 進行 1 小時石墨化，於 700°C 進行 15 分鐘氧化處理，製作 No.14(厚度 0.78mm、單位面積重量 50g/m^2)之電極材(比較例)。此處，自耐焰化溫度升溫至碳化溫度時之升溫速度與 No.1 相同。再者，上述 No.14 中之纖維結構體之平均纖維徑因碳化時之收縮而成為 $9\mu\text{m}$ (參照表 2)。

【0140】

[No.15]

於 No.1 中，不使用石墨粒子，使用在 1000°C 經碳化之水針不織布(單位面積重量 50g/m^2 ，平均曲率 40R，平均纖維徑 $20\mu\text{m}$ ，平均纖維長 80mm，厚度 0.81mm)，除此以外，與 No.1 同樣地進行製作，獲得僅由碳質纖維(A)及碳質材料(C)所構成之電極材 No.15(厚度 0.66mm，單位面積重量 154g/m^2)。

【0141】

[No.16]

於 No.13 中，使用由酚醛纖維(Kynol)所構成之氈(群榮化學股份有限公司製造，單位面積重量 200g/m^2 ，平均曲率 15R，平均纖維徑 $19\mu\text{m}$ ，厚度 2.11mm)，除此以外，與上述 No.1 同樣地製作 No.16(厚度 1.42mm，單位面積重量 311.0g/m^2)之電極材(比較例)。再者，上述 No.15 中之纖維結構體之平均纖維徑因碳化時之收縮而成為 $9\mu\text{m}$ (參照表 2)。

【0142】

[No.17]

於 No.1 中，使用表 1 之 G(不滿足本發明之要件之例)作為石墨粉末，除此以外，與上述 No.1 同樣地製作 No.17(厚度 0.66mm，單位面積重量 184.0g/m²)之電極材。再者，上述 No.17 中之纖維結構體之平均纖維徑因碳化時之收縮而成為 10μm(參照表 2)。

【0143】 於表2中表示上述No.1至No.17中之各種項目之測定結果。

【0144】

[表 2A]

No.	碳粒子(B) 之種類	碳質纖維(A)		碳質纖維(A)之結構體			碳質材料(C)		Lc(C)／Lc(A)
		種類	Lc(A) (nm)	平均纖維徑 (μm)	平均曲率 (R)	種類	種類	Lc(C) (nm)	
1	C	聚丙烯腈纖維	2.9	10	40	水針物	瀝青類	12	4.1
2	A	聚丙烯腈纖維		10	40	水針物	瀝青類		
3	B	聚丙烯腈纖維		10	40	水針物	瀝青類		
4	E	聚丙烯腈纖維		10	40	水針物	瀝青類		
5	D	聚丙烯腈纖維		10	40	水針物	瀝青類		
6	C	聚丙烯腈纖維		10	20	氈	瀝青類		
7	B	聚丙烯腈纖維		10	33	抓絨	瀝青類		
8	C	各向同性瀝青纖維	10	9	5	氈	瀝青類	12	1.2
9	A	聚丙烯腈纖維	2.9	10	40	水針物	瀝青類	12	4.1
10	A	聚丙烯腈纖維	2.9	7	0	紙	瀝青類	12	4.1
11	B	聚丙烯腈纖維	2.9	7	0	紙	瀝青類	12	4.1
12	D	聚丙烯腈纖維	2.9	7	0	紙	瀝青類	12	4.1
13	A	聚丙烯腈纖維	2.9	10	40	水針物	酚樹脂	1.5	0.5
14	-	聚丙烯腈纖維	2.0	9	5	水針物	無	-	-
15	-	聚丙烯腈纖維	2.9	10	40	水針物	瀝青類	12	4.1
16	A	酚醛纖維	1.5	9	15	氈	酚樹脂	1.5	1.0
17	G	聚丙烯腈纖維	2.9	10	40	水針物	瀝青類	12	4.1

【0145】

[表 2B]

No.	碳質纖維結構體之 單位面積重量① (g/m ²)	碳質材料之 單位面積重量② (g/m ²)	碳粒子之 單位面積重量③ (g/m ²)	合計單位面積重量 ①＋②＋③ (g/m ²)	碳粒子之含有率 ③／(①＋②＋③) (%)	碳質材料之含有率 ②／(①＋②＋③) (%)	碳質材料相對於 碳粒子之質量比 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

【0146】

[表 2C]

No.	氧原子數相對於 碳原子數之比(O／C) (%)	SOC50% 總槽電阻 (Ω·cm ²)	SOC30% 總槽電阻 (Ω·cm ²)	耐氧化性試驗		水之通水速度 (mm/sec)	電極材之 BET 比表面積 (m ² /g)
				電位試驗 (V vs Ag／AgCl)	SOC50% 總槽電阻 (Ω·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	無法評價	1.2	2.3
11	2.2	0.75	0.90	1.232	無法評價	1.1	2.2
12	2.6	0.85	1.12	1.228	無法評價	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

【0147】

[表 2D]

No.	由壓汞法所得之表面積		
	總表面積 (m ² /g)	孔隙直徑 0.1μm 至 10μm 之表面積 A (m ² /g)	表面積 A 佔總表面積之比率 (%)
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
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

【0148】 No.1至No.9為滿足本發明之要件之電極材，均獲得了維持低電阻且耐氧化性優異之電極材。尤其實證，這些電極材即便於電極材之重量因充電液而減少至約一半之情形時，亦能夠維持與初期之電阻值相比而大致相同程度

之電阻值，故而耐久性非常優異(參照SOC50%總槽電阻之欄)。進而，這些例係孔隙直徑 $0.1\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 之表面積A滿足本發明之較佳要件，故而作為低充電深度之充電率30%時之電阻值亦明顯降低(參照SOC30%總槽電阻之欄)。因此得知，孔隙直徑 $0.1\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 之表面積係有助於上述電阻之降低。

【0149】相對於此，No.10至No.17為使用不滿足本發明之要件的纖維結構體之碳紙的比較例。若將這些No.10至No.12分別與碳質纖維之種類相同但僅纖維結構體之種類不同的No.2、No.3、No.5(使用水針不織布)比對，則兩者之槽電阻及耐氧化性試驗(電位試驗)同等。但是，進行在電極材之重量減少下之耐氧化性試驗(SOC50%總槽電阻)，結果No.10至No.12無法維持電極材之形態，即便組裝至槽亦無法充放電(無法評價)。推測原因在於，因組裝槽時之壓縮造成組織形態被破壞，電解液無法流動。

【0150】 No.13係使用結晶性(Lc)低之碳質材料($Lc = 1.5\text{nm}$)，故而雖然槽電阻低，但耐氧化性(電位試驗)明顯降低。另外，於電極材之重量減少下之耐氧化性試驗中，SOC50%總槽電阻亦明顯增加。

【0151】 No.14為不使用石墨粒子及碳質材料兩者而模擬專利文獻3之例，與本發明例相比，槽電阻高，耐氧化性(電位試驗、SOC50%總槽電阻)亦大幅度地降低。

【0152】 No.15為不使用石墨粒子而僅使用高結晶之碳質材料之例，耐氧化性(電位試驗)優異，但槽電阻變高。再者，於電極材之重量減少下之耐氧化性試驗中，與本發明例相比，SOC50%總槽電阻增加。

【0153】 No.16雖然滿足 $Lc(C)/Lc(A)$ ，但使用結晶性(Lc)低之碳質材料($Lc = 1.5\text{nm}$)，故而雖然槽電阻低，但耐氧化性(電位試驗)明顯降低。另外，於電極材之重量減少下之耐氧化性試驗中，SOC50%總槽電阻亦明顯增加。

【0154】 No.17雖然滿足 $Lc(C)$ 及 $Lc(C)/Lc(A)$ ，但使用 $Lc(B)$ 未達 35nm 之石墨粒子G，故而槽電阻高，耐氧化性(電位試驗)降低。另外，於電極材之重量減

少下之耐氧化性試驗中，SOC50%總槽電阻亦明顯增加。進而，表面積A佔總表面積之比率低於本發明之較佳要件，對反應並無幫助之表面積之比率變大，故而SOC30%總槽電阻亦增加。

[產業可利用性]

【0155】 根據本發明，能夠提供一種耐氧化性極為優異並且電阻低且壽命長的碳電極材，故而尤其作為使用錳-鈦系電解液的氧化還原液流電池之電極材而有用。本發明之碳電極材係可較佳地用於液流型及無液流型之氧化還原液流電池，或者與鋰、電容器、燃料電池之系統複合化而成的氧化還原液流電池等。

【符號說明】

【0156】

- 1:集電板
- 2:間隔片
- 3:離子交換膜
- 4a,4b:通液流路
- 5:電極材
- 6:正極電解液罐
- 7:負極電解液罐
- 8,9:泵
- 10:液流入口
- 11:液流出口
- 12,13:外部流路
- EC:電解槽

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種用於氧化還原液流電池的碳電極材，係由碳質纖維(A)、石墨粒子(B)、及將前述碳質纖維(A)與前述石墨粒子(B)加以結著之碳質材料(C)所構成，滿足下述要件：

(1)關於碳質材料(C)，將藉由X射線繞射所求出的c軸方向之微晶之大小設為Lc(C)時，Lc(C)為10nm以上；

(2)關於碳質纖維(A)，將藉由X射線繞射所求出的c軸方向之微晶之大小設為Lc(A)時，Lc(C)/Lc(A)為1.0以上；

(3)關於碳質纖維(A)之結構體，平均曲率為1R以上及平均纖維徑為5 μ m至15 μ m；

(4)碳電極材表面之鍵結氧原子數為碳電極材表面之總碳原子數之1.0%以上。

【請求項2】 如請求項1所記載之用於氧化還原液流電池的碳電極材，其中於測定藉由壓汞法所得之表面積時，孔隙直徑0.1 μ m至10 μ m之表面積A為0.3m²/g至3.5m²/g，並且，前述表面積A佔總表面積之比率為50%以上。

【請求項3】 如請求項1或2所記載之用於氧化還原液流電池的碳電極材，其中相對於碳質纖維(A)、石墨粒子(B)及碳質材料(C)之合計量，前述石墨粒子(B)及前述碳質材料(C)之質量含有率分別為20%以上，並且，前述碳質材料(C)相對於前述石墨粒子(B)之質量比為0.2至3.0。

【請求項4】 如請求項1或2所記載之用於氧化還原液流電池的碳電極材，其中前述Lc(A)為1nm至10nm。

【請求項5】 如請求項1或2所記載之用於氧化還原液流電池的碳電極材，由氮吸附量所求出之BET比表面積為 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 至 $8\text{m}^2/\text{g}$ 。

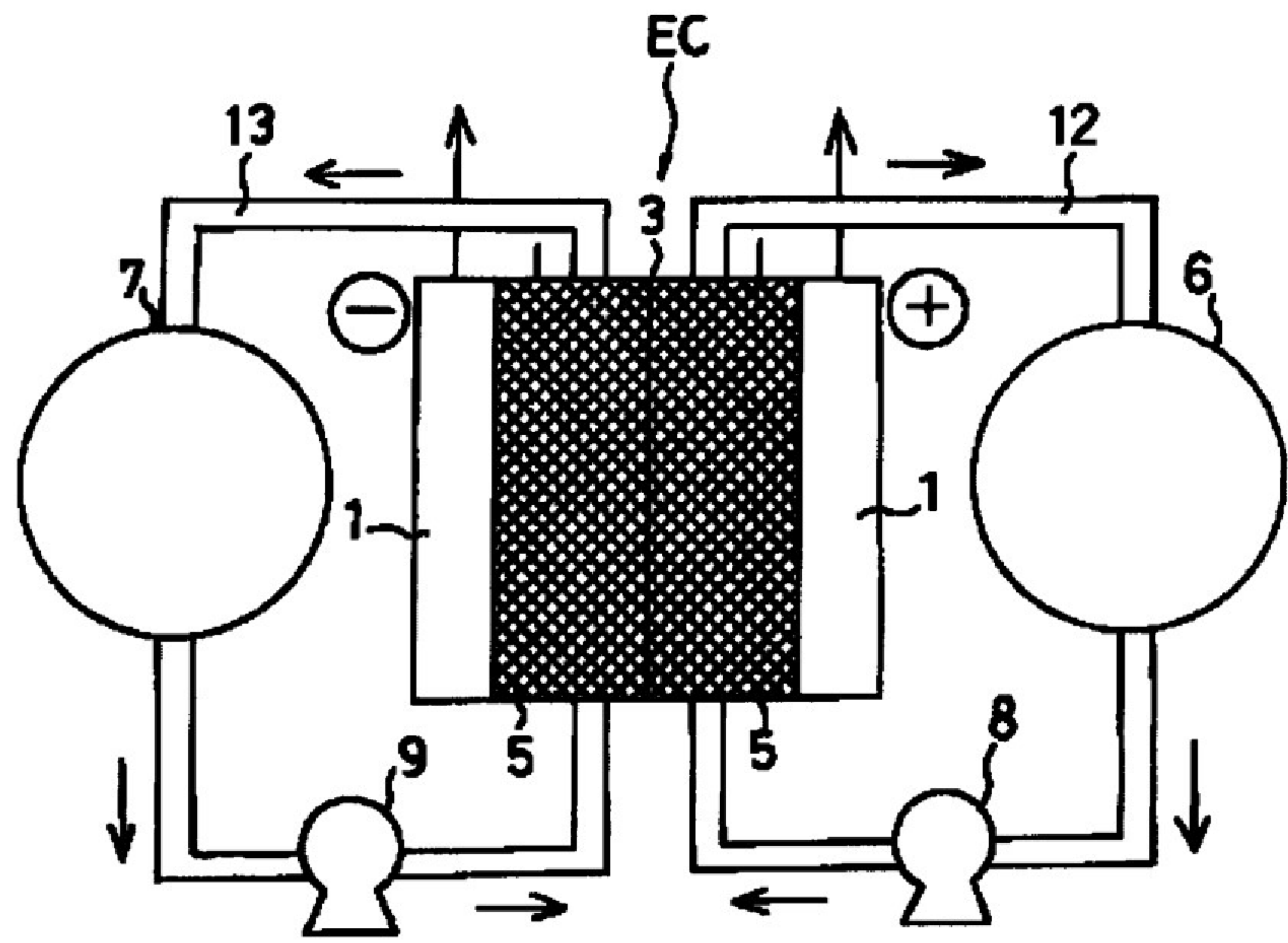
【請求項6】 如請求項1或2所記載之用於氧化還原液流電池的碳電極材，其中前述石墨粒子(B)含有選自由鱗片狀石墨、薄片化石墨、球狀石墨及膨脹化石墨所組成之群組中的至少一種以上。

【請求項7】 如請求項1或2所記載之用於氧化還原液流電池的碳電極材，滴落水滴時之通水速度為 $0.5\text{mm}/\text{sec}$ 以上。

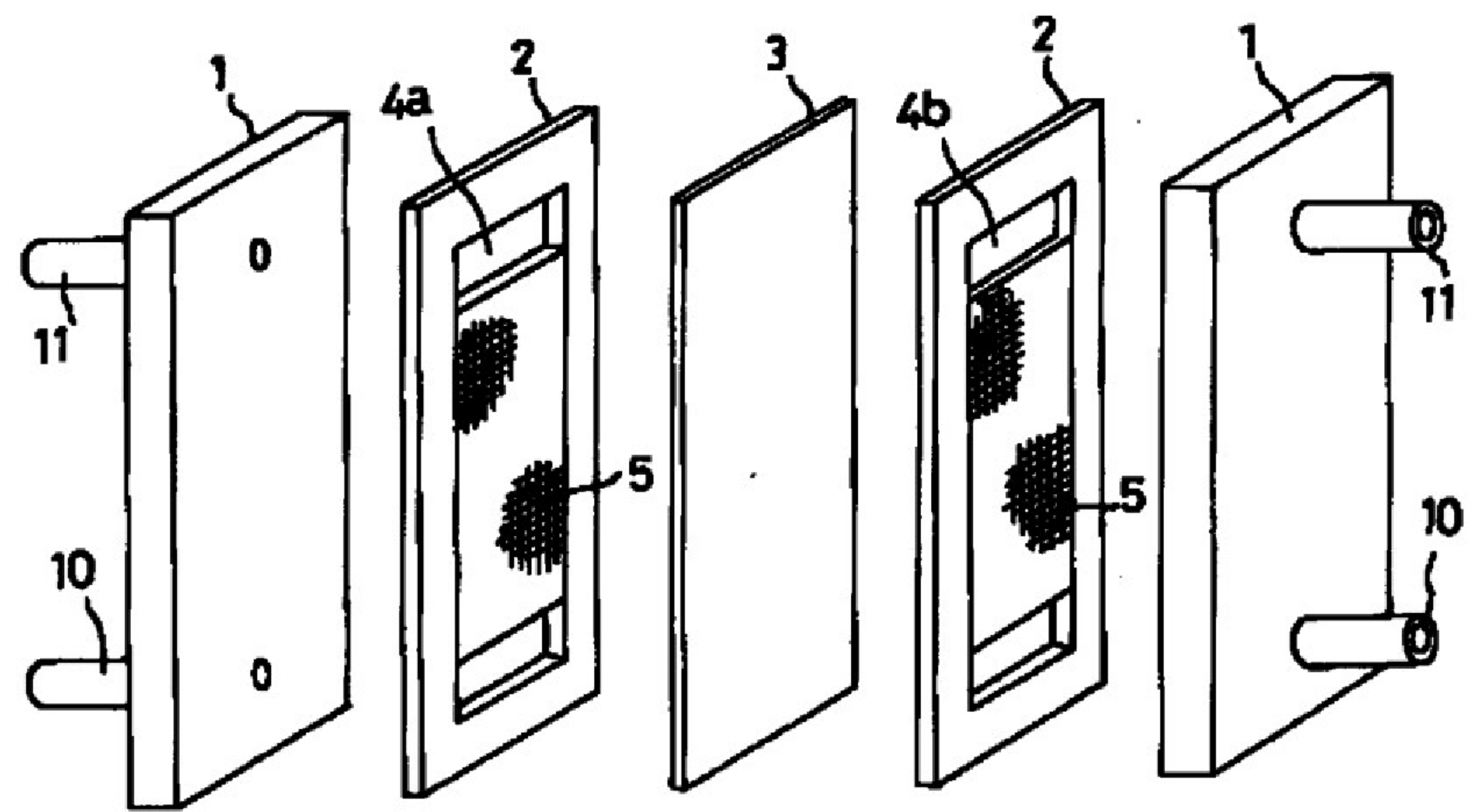
【請求項8】 一種氧化還原液流電池，係具備如請求項1至7中任一項所記載之用於氧化還原液流電池的碳電極材。

【請求項9】 一種錳鈦系氧化還原液流電池，係使用有如請求項1至7中任一項所記載之用於氧化還原液流電池的碳電極材。

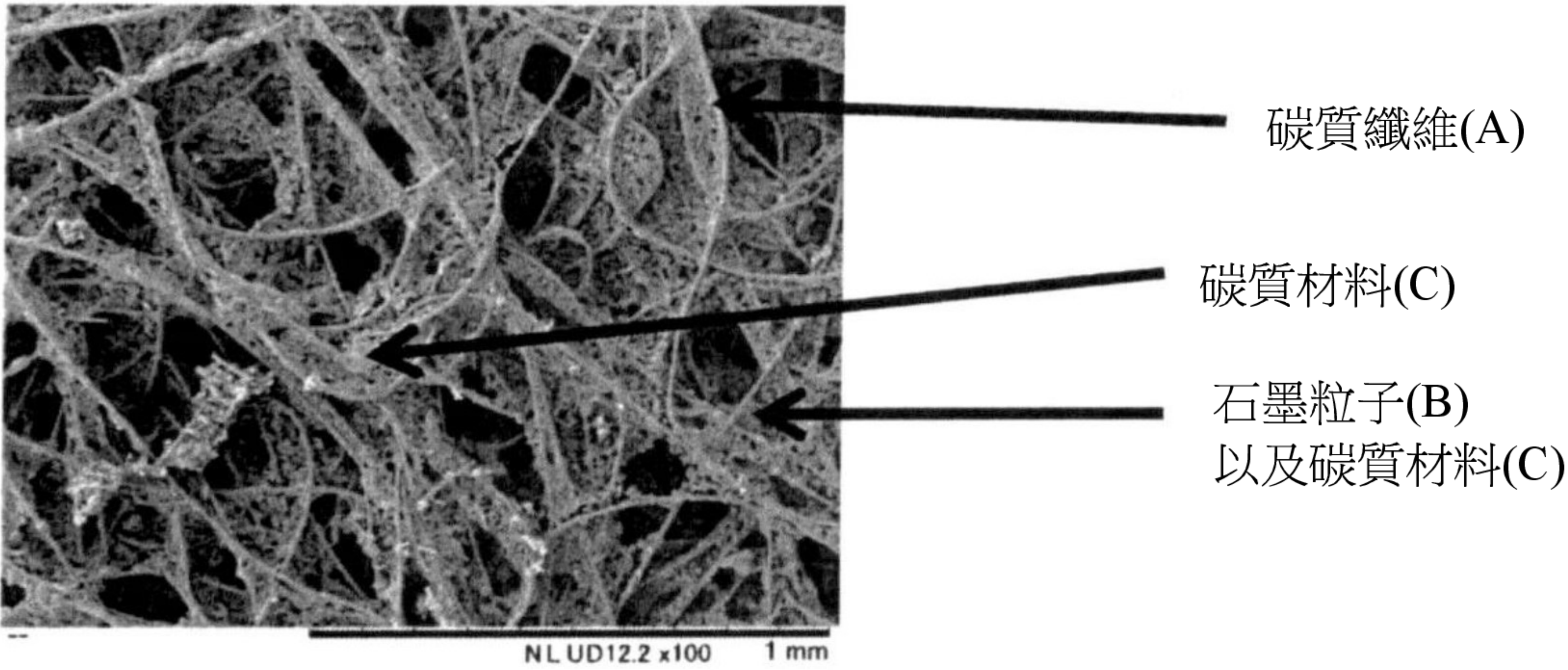
【發明圖式】



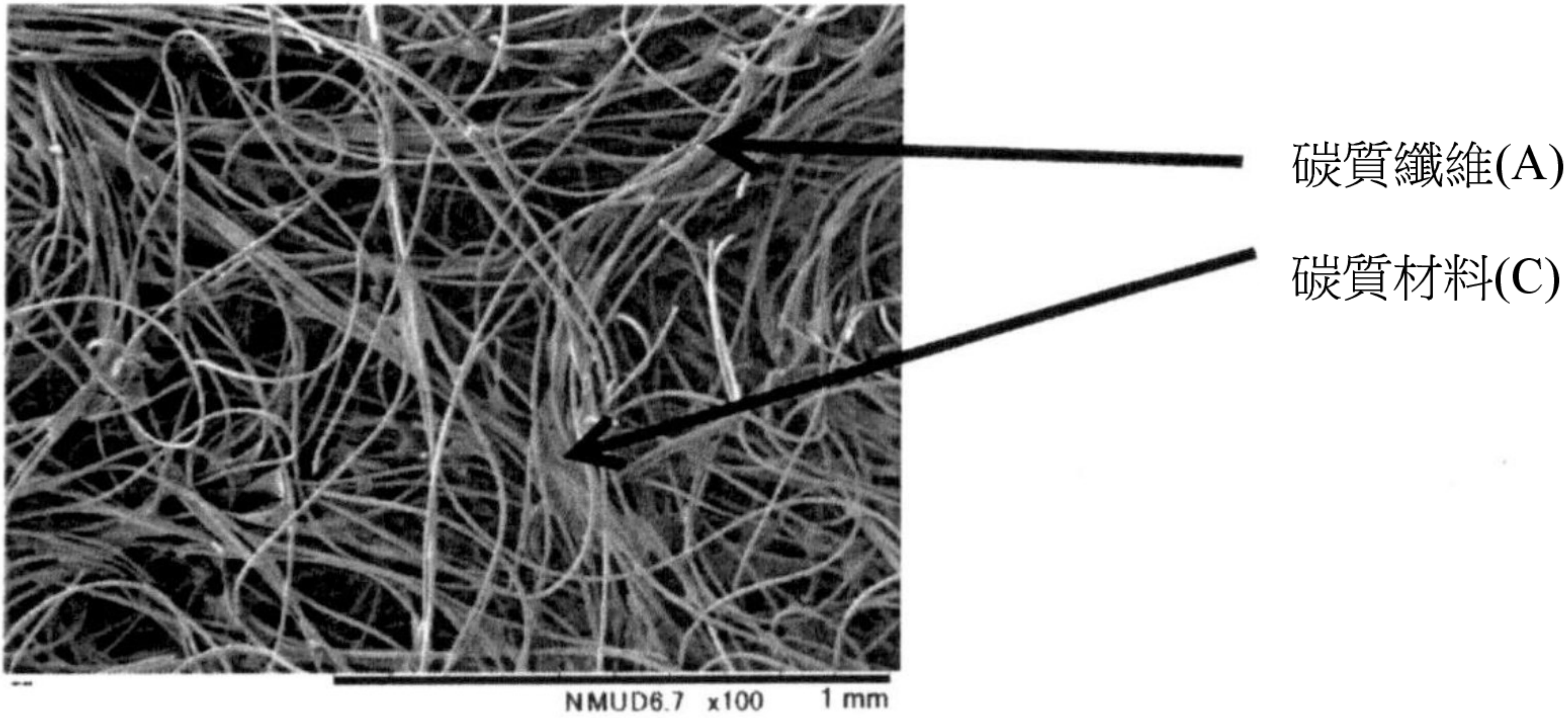
【圖 1】



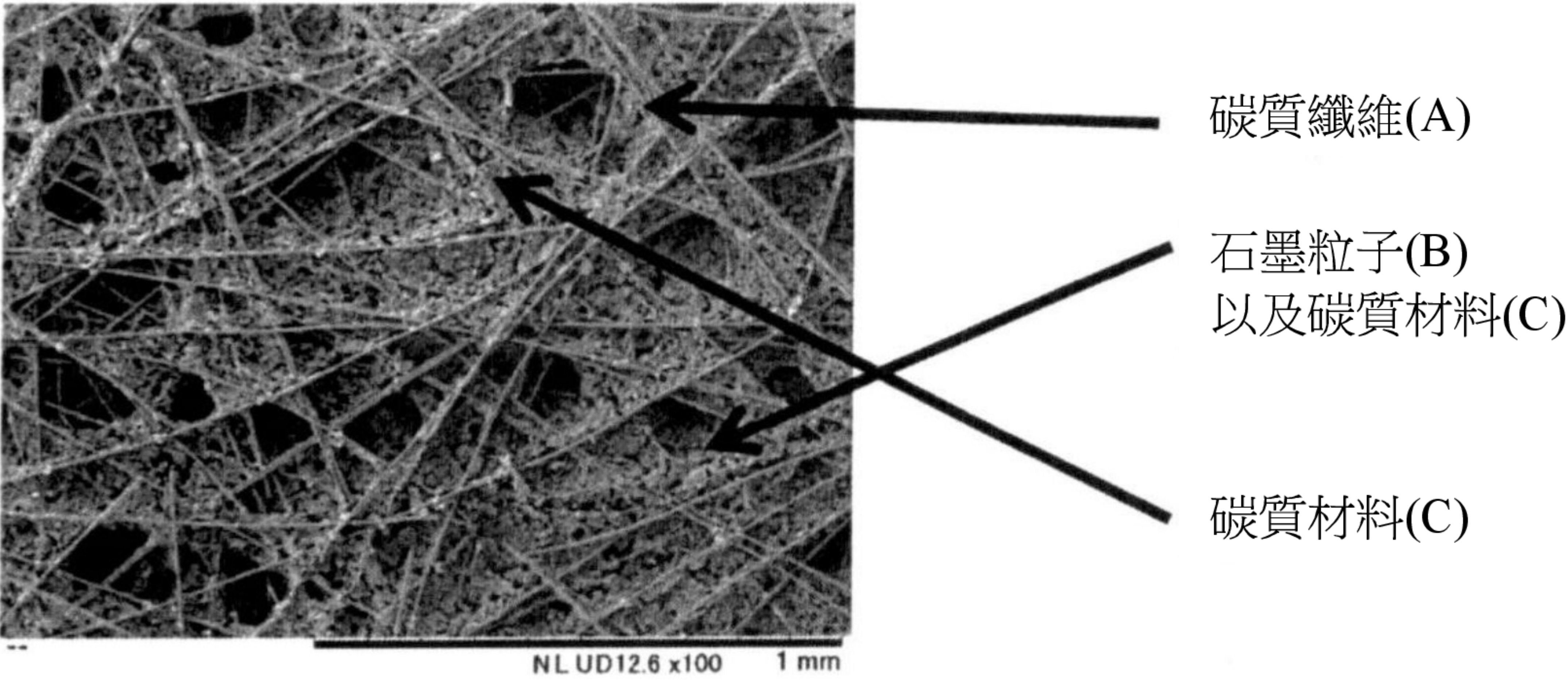
【圖 2】



【圖 3】



【圖 4】



【圖 5】