

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年11月11日(11.11.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/225107 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/88 (2006.01) *C01B 32/05* (2017.01)
H01M 4/96 (2006.01) *H01M 8/18* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/017008

(22) 国際出願日: 2021年4月28日(28.04.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2020-082471 2020年5月8日(08.05.2020) JP

(71) 出願人: 東洋紡株式会社(**TOYOBO CO., LTD.**)
[JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜
二丁目2番8号 Osaka (JP). 住友電気工業株
式会社(**SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES,**
LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区
北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 森本佳奈(**MORIMOTO, Kana**);
〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1
号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 岩原良
平(**IWAHARA, Ryouhei**); 〒5200292 滋賀県大
津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会
社内 Shiga (JP). 五十嵐貴(**IGARASHI, Takashi**);
〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号
東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 大矢正幸(**OYA,**
Masayuki); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北
浜四丁目5番33号 住友電気工業株式会社内
Osaka (JP). 川越吉恭(**KAWAGOE, Yoshiyasu**);
〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5
番33号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP).
橋本康一(**HASHIMOTO, Koichi**); 〒5410041 大

阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住
友電気工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人アスフィ国際
特許事務所(**USFI PATENT ATTORNEYS**
INTERNATIONAL OFFICE); 〒5300003 大阪
府大阪市北区堂島2丁目1番16号 フジ
タ東洋紡ビル9階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

(54) Title: CARBON ELECTRODE MATERIAL FOR MANGANESE/TITANIUM-BASED REDOX FLOW BATTERY

(54) 発明の名称: マンガン／チタン系レドックスフロー電池用炭素電極材

(57) Abstract: Provided is a carbon electrode material for a negative electrode of a manganese/titanium-based redox flow battery, the carbon electrode material being configured to lower cell resistance during initial charging/discharging and to make it possible to improve battery energy efficiency. This carbon electrode material for a negative electrode of a manganese/titanium-based redox flow battery using a manganese/titanium electrolyte solution is constituted of a fibrous structure formed of carbonaceous fibers (A), and carbon particles (B) bonded to the fibrous structure by a carbonaceous material (C) (hereinafter excluding graphite particles), and satisfies a prescribed requirement.

(57) 要約: 初期充放電時のセル抵抗を低減させ、電池エネルギー効率を向上可能なMn-Ti系レドックスフロー電池の負極用炭素電極材を提供すること。本発明のマンガン／チタン系電解液を用いたレドックスフロー電池の負極用炭素電極材は、炭素質繊維(A)から形成された繊維構造体と、前記繊維構造体に炭素質材料(C)で結合された炭素粒子(B)(但し、黒鉛粒子を除く、以下同じ)とから構成され、所定の要件を満足する。

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

マンガン／チタン系レドックスフロー電池用炭素電極材

技術分野

[0001] 本発明は、マンガン／チタン系電解液を用いたレドックスフロー電池の負極用炭素電極材に関する。

背景技術

[0002] レドックスフロー電池は、図1に示すように電解液（正極電解液、負極電解液）を貯える外部タンク6、7と、電解槽ECを主要な構成要素とする。電解槽ECには、相対する集電板1、1の間にイオン交換膜3が配置されている。レドックスフロー電池では、ポンプ8、9にて活物質を含む電解液を外部タンク6、7から電解槽ECに送りながら、電解槽ECに組み込まれた電極材5上で電気化学的なエネルギー変換、すなわち充放電が行われる。電極材5の材料には、耐薬品性があり、導電性を有し、かつ通液性のある炭素材料が用いられている。

[0003] またレドックスフロー電池に用いられる電解液についても各種提案されている。例えばバナジウム系電解液よりも更に高い起電力を有し、安定して安価に供給可能な電解液として、特許文献1には正極に活物質としてマンガン、負極に活物質としてクロム、バナジウム、チタンを含む電解液を用いたマンガン／チタン系電解液が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2012-204135号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] マンガン／チタン系電解液を用いたレドックスフロー電池（以下、「Mn-Ti系レドックスフロー電池」ということがある。）は、抵抗を低減する

ことが求められている。

[0006] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、初期充放電時のセル抵抗を低減させ、電池エネルギー効率を向上可能なMn-Ti系レドックスフロー電池の負極用炭素電極材を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明に係るMn-Ti系レドックスフロー電池の負極用炭素電極材は以下の構成を有する。

[0008] [1] 本発明のマンガン／チタン系電解液を用いたレドックスフロー電池の負極用炭素電極材は、炭素質繊維（A）から形成された繊維構造体と、前記繊維構造体に炭素質材料（C）で結合された炭素粒子（B）（但し、黒鉛粒子を除く、以下同じ）とから構成され、下記の要件を満足する。

（1）前記炭素質繊維（A）の平均曲率 R 1 mm^{-1} 以上、且つ前記繊維構造体の前記炭素質繊維（A）の目付量が 40 g/m^2 以上

（2）前記炭素粒子（B）をX線回折して求めた c 軸方向の結晶子の大きさ L_c （B）が 10 nm 以下

（3）前記炭素質材料（C）は、レーザーラマン分光法により求めた 1360 cm^{-1} のピーク強度 I_D と、 1580 cm^{-1} のピーク強度 I_G とのピーク強度比 R_c （ I_D/I_G ）が 1.1 以上

（4）前記炭素質繊維（A）をレーザーラマン分光法により求めた 1360 cm^{-1} のピークの強度 I_D と 1580 cm^{-1} のピークの強度 I_G のピーク強度比 R_a （ I_D/I_G ）と、前記炭素質材料（C）のピーク強度比 R_c とのピーク強度比 R_{ac} （ R_c/R_a ）が 1.0 以下

（5）前記炭素電極材は、窒素ガス吸着量から求められるメソ孔のBET比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上

（6）前記炭素電極材表面の結合酸素原子数 O と、前記炭素電極材表面の全炭素原子数 C の比 R_{oc} （ O/C ）が 1.0% 以上

[0009] 本発明の炭素電極材は好ましい実施態様として下記構成を有する。

[2] 前記炭素粒子（B）に対する前記炭素質材料（C）の質量比（ $C/$

B) は、0.2～10.0である〔1〕に記載の炭素電極材。

[0010] 〔3〕前記炭素電極材は、窒素吸着量から求められるBET比表面積が40 m²/g以上である〔1〕または〔2〕に記載の炭素電極材。

[0011] 本発明には炭素電極材の製造方法も含まれる。

〔4〕上記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の炭素電極材を負極に備えたマンガン／チタン系レドックスフロー電池。

[0012] 〔5〕上記〔1〕～〔3〕の何れかに記載の炭素電極材の製造方法であって、

炭素質繊維（A）に炭素粒子（B）（但し、黒鉛粒子を除く）、および炭化前の炭素質材料（C）を添着する、添着工程と、

得られた添着物を不活性ガス雰囲気下、600～1250℃で加熱する、炭素化工程と、

得られた炭素化物を乾式下、500～900℃の温度で酸化処理する、一次酸化工程と、

得られた一次酸化物を不活性ガス雰囲気下、1300～2300℃の温度で加熱する、黒鉛化工程と、

得られた黒鉛化物を乾式下、500～900℃の温度で酸化処理する、二次酸化工程と、を、この順序で含むことに要旨を有する。

発明の効果

[0013] 本発明の炭素電極材を負極に用いれば、Mn-Ti系レドックスフロー電池の初期充放電時のセル抵抗を低下させて電池エネルギー効率を向上できる。また本発明の炭素電極材は、スケールアップ時のハンドリングにも優れている。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図1はレドックスフロー電池の概略図である。

[図2]図2は本発明に好適に用いられる三次元電極を有する液流通型電解槽の分解斜視図である。

[図3]図3は、表3のNo. 5（本発明の要件を満たす例）のSEM写真（倍

率100倍)である。

[図4]図4は、表3のNo. 10(本発明の要件を満たさない比較例)のSEM写真(倍率100倍)である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明はMn-Ti系レドックスフロー電池の負極に用いる炭素電極材である。

本発明の炭素電極材は、炭素質繊維(A)から形成された繊維構造体と、前記繊維構造体に炭素質材料(C)で結合された炭素粒子(B)(但し、黒鉛粒子を除く、以下同じ)とから構成され、下記の要件(1)～(6)を全て満足することに要旨を有する。要件(1)～(6)を全て満足することによって上記効果を達成できる。

(1) 前記炭素質繊維(A)の平均曲率 R が 1 mm^{-1} 以上、且つ前記炭素質繊維の目付量が 40 g/m^2 以上

(2) 前記炭素粒子(B)をX線回折して求めた c 軸方向の結晶子の大きさ $L_c(B)$ が 10 nm 以下

(3) 前記炭素質材料(C)は、レーザーラマン分光法により求めた 1360 cm^{-1} のピーク強度 I_D と 1580 cm^{-1} のピーク強度 I_G とのピーク強度比 $R_c(I_D/I_G)$ が1.1以上

(4) 前記炭素質繊維(A)をレーザーラマン分光法により求めた 1360 cm^{-1} のピークの強度 I_D と 1580 cm^{-1} のピークの強度 I_G のピーク強度比 $R_a(I_D/I_G)$ と、前記炭素質材料(C)のピーク強度比 R_c とのピーク強度比 $R_{ac}(R_c/R_a)$ が1.0以下

(5) 前記炭素電極材は、窒素ガス吸着量から求められるメソ孔のBET比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上

(6) 前記炭素電極材表面の結合酸素原子数 O と、前記炭素電極材表面の全炭素原子数 C の比 $R_{oc}(O/C)$ が1.0%以上

以下、本発明の炭素電極材について説明する。

[0016] (1) 炭素質繊維(A)の平均曲率 R 1 mm^{-1} 以上、且つ炭素質繊維の目付

量が 40 g/m^2 以上

[0017] 複数の炭素質繊維（A）から形成された繊維構造体（以下、「繊維構造体」ということがある）の炭素質繊維（A）（すなわち、繊維構造体を形成している炭素質繊維（A））の平均曲率 R が 1 mm^{-1} 以上、且つ繊維構造体の炭素質繊維（A）の目付量が 40 g/m^2 以上であれば、反応活性が向上し、抵抗低減に寄与する。またロール形状時の品位確保と高目付化の両立が可能となる。特に所定の平均曲率を有する炭素質繊維（A）を用いることで繊維同士の絡み合いによって形状を維持できるため柔軟性が高く、また厚み方向の繊維数も多い。その結果、添着工程におけるロール形状時の品位確保、高目付化が可能となり、単セル内に挿入する電極を例えば1枚にでき、電池の低コスト化に寄与できる。

[0018] 目付量

本発明では繊維構造体の目付量は 40 g/m^2 以上である。目付量を 40 g/m^2 以上とすることで添着工程においてロール形状のまま処理が可能となるだけでなく、炭素粒子（C）の担持量を増加できるため炭素電極材の高目付化が容易となる。また炭素電極材の抵抗低減、及び低製造コスト化に寄与する。目付量の上限は電解液の通液性を考慮して適宜調整してもよい。目付量は好ましく 40 g/m^2 以上、より好ましくは 50 g/m^2 以上であって、好ましくは 100 g/m^2 以下、より好ましくは 80 g/m^2 以下である。

[0019] 平均曲率 R

曲率 R とは、炭素質繊維（A）の曲がり程度を示す指標であり、曲率半径 r の逆数（ $R = 1/r$ 、 r の単位は mm ）である。曲率 R が大きい程（すなわち曲率半径 r が小さい程）、炭素質繊維（A）の曲がりの程度が大きいことを意味する。平均曲率 R の測定方法は実施例の記載に基づく。

[0020] 炭素質繊維（A）の平均曲率 R が 1 mm^{-1} 以上であれば、構造体を構成する炭素質繊維が曲線状または縮れた状態で存在する。平均曲率 R が 1 mm^{-1} 以上の炭素質繊維で形成された構造体は、構造体の厚さ方向断面（繊維長さ方向に対して垂直な断面）を走査型電子顕微鏡で観察したとき、厚さ方向にも織

維の長手方向を確認できる三次元構造体を有する。

[0021] 曲率 R を大きくすることにより、セル抵抗も低減できる。平均曲率 R は好ましくは 5 mm^{-1} 以上、より好ましくは 10 mm^{-1} 以上である。繊維の解繊性を考慮すると、平均曲率 R は好ましくは 200 mm^{-1} 以下である。

[0022] 炭素質繊維（A）

本発明の炭素質繊維（A）は、質量比90%以上が炭素で構成されている炭素化処理された繊維であることが好ましい。具体的にはJIS L 0204-2：2010年に「炭素繊維」として規定されており、有機繊維のプレカーサーを加熱炭素化処理して得られる質量比で90%以上が炭素で構成される繊維である。

[0023] 上記有機繊維のプレカーサーとしては、例えばポリアクリロニトリル等のアクリル繊維；フェノール繊維；ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール（PBO）等のPBO繊維；芳香族ポリアミド繊維；等方性ピッチ、異方性ピッチ繊維、メソフェーズピッチ等のピッチ繊維；セルロース繊維；等が例示される。これらのうち、耐酸化性、強度、及び弾性率を考慮すると、好ましくはアクリル繊維、フェノール繊維、セルロース繊維、等方性ピッチ繊維、異方性ピッチ繊維、より好ましくはアクリル繊維である。原料は1種、或いは2種以上混合して使用してもよい。2種以上を混合する場合、上記好適な繊維原料を主成分とすることが好ましい。主成分とは、原料単量体合計量100質量%中、主成分とする繊維原料の含有量が95質量%以上、より好ましくは98質量%以上である。例えばアクリル繊維はアクリロニトリルを主成分とし、他の任意の繊維原料と組み合わせる場合、アクリル繊維を形成する原料単量体中、アクリロニトリル含有量は好ましくは95質量%以上、より好ましくは98質量%以上である。

[0024] 有機繊維の質量平均分子量は、特に限定されず、好ましくは10,000以上、より好ましくは15,000以上、更に好ましくは20,000以上であって、好ましくは100,000以下、より好ましくは80,000以下、更に好ましくは50,000以下である。質量平均分子量は、ゲルパー

ミエーションクロマトグラフィー（GPC）や溶液粘度などの方法によって測定できる。

[0025] 炭素質繊維（A）の平均繊維径

本発明の炭素質繊維（A）は、平均繊維径を調整することも好ましい。繊維構造体を構成する炭素質繊維（A）の平均繊維径が小さすぎると電解液の通液性が低下することがある。一方、平均繊維径が大きすぎると繊維の反応表面積が減少してセル抵抗が増大することがある。炭素質繊維（A）の平均繊維径は、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上であって、好ましくは $40\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下である。平均繊維径の算出方法は炭素質繊維（A）の断面を走査型電子顕微鏡（1000倍）で観察し、断面積を求め、この断面積を丸形断面形状繊維の断面積とみなして、下式にて繊維径を算出する。合計5本の繊維径の平均値を平均繊維径とする。

$$\text{繊維径}(\mu\text{m}) = \sqrt{(4 \times \text{断面積}(\mu\text{m}^2) / 3.14)}$$

[0026] 炭素質繊維（A）の平均繊維長

本発明の炭素質繊維（A）は平均繊維長を調整することも好ましい。炭素質繊維の平均繊維長を長くすると繊維同士が十分に絡み合うため、酸化劣化するような状況下でも炭素電極材の形態維持に有効である。一方、平均繊維長を短くすると繊維が解繊されやすく、炭素電極材における繊維密度の均一性を向上できる。したがって炭素質繊維の平均繊維長は好ましくは 30mm 以上、より好ましくは 40mm 以上、さらに好ましくは 50mm 以上であって、好ましくは 100mm 以下、より好ましくは 80mm 以下である。

[0027] 繊維構造体

繊維構造体を基材として用いると、炭素電極材の強度向上に寄与すると共に、加工性や取扱性も向上する。本発明の繊維構造体は、例えば炭素質繊維（A）で構成されたシート状物である紡績糸、フィラメント集束糸、不織布、編物、織物、特開昭63-200467号公報などに記載の特殊編織物、スパンレース、マリフリース、フェルトなどが挙げられる。これらのうち、

炭素質繊維（A）で構成された不織布、フェルト、編物、織物、及び特殊織編物が、取り扱いや加工性、製造性等の点から好ましい。より好ましくは不織布である。不織布としてスパンボンド不織布、スパンレース不織布、ニードルパンチ不織布、レジンボンド不織布、サーマルボンド不織布などが例示される。

[0028] 上記要件（1）を満足しない繊維構造体を炭素電極材に使用した場合、充電液が初期充填量の半分程度にまで減少すると、酸化劣化により炭素電極材を構成する炭素質繊維の崩壊などによって形態を維持できなくなる。そのため炭素電極材により形成されていた空間が消失し、セル内での液流れ性が著しく悪化する。その結果、電池性能が大幅に悪化する。

[0029] また繊維構造体が平均曲率 $R \ 1 \text{ m m}^{-1}$ 未満の炭素質繊維で形成されていると、厚さ方向に繊維の長手方向が存在せず、繊維は繊維長さ方向にのみ配向している二次元構造体である。炭素質繊維の平均曲率 R が 1 m m^{-1} 未満の例としてはカーボンペーパーなどの紙類が例示される。紙類は直線状の炭素質繊維が繋がって存在し、同一方向に配向している二次元構造体である。例えば抄紙から形成された繊維構造体は、所定長さにカットしたチョップドファイバーを用いるため平均曲率 R は 0 m m^{-1} である。また抄紙同士をポリビニルアルコール等で接着させるため硬い組織体となり、ロール形状にすると折れや破断が発生する。また抄紙から形成された繊維構造体では目付量を減らせばロール形状で取り扱うことができるが、炭素粒子（B）や炭素質材料（C）の担持量を増やすことが困難となる。Mn-Ti系レドックスフロー電池は負極のチタンイオンの反応性が低く、低抵抗化には担持量を増やす必要がある。しかし抄紙から形成された繊維構造体は厚み方向の繊維数が少なく、担持量が低いため単セルあたり、例えば2枚以上必要となる。そのため製造コストが高くなる。

[0030] （2）炭素粒子（B）をX線回折して求めたc軸方向の結晶子の大きさ L_c （B）が 10 nm 以下

[0031] 炭素粒子（B）をX線回折して求めたc軸方向の結晶子の大きさ L_c （B）

）が10 nm以下である低結晶性の炭素粒子（B）を用いれば、反応表面積が大きくなり、酸素官能基が付与され易くなって反応活性が上昇し、低抵抗が得られる。炭素粒子（B）の結晶子の大きさ L_c （B）が10 nmを超えると炭素粒子（B）の結晶性が高く、酸素官能基の導入が困難である。そのため例えば水系電解液に対する炭素粒子近傍の親和性が低下し、反応活性が低下して抵抗が増加する。炭素粒子（B）の結晶子の大きさ L_c （B）の下限は限定されない。例えば電解液に対する炭素粒子（B）の耐酸化性を考慮して下限を設定してもよい。炭素粒子（B）の結晶子の大きさ L_c （B）は好ましくは6 nm以下、より好ましくは4 nm以下であって、好ましくは0.5 nm以上、より好ましくは1.0 nm以上である。結晶子の大きさ L_c （B）の大きさは実施例の条件に基づいて測定する。

[0032] 炭素粒子（B）の粒径

本発明の炭素粒子（B）は粒径を調整することも好ましい。炭素粒子（B）は粒径が小さいと反応表面積が大きくなり、低抵抗化が可能である。上限は限定されないが、取扱性を考慮して上限を設定してもよい。炭素粒子（B）の粒径は好ましくは1 μm 以下、より好ましくは0.5 μm 以下、更に好ましくは0.3 μm 以下であって、好ましくは0.005 μm 以上、より好ましくは0.01 μm 以上である。炭素粒子（B）の粒径は、動的光散乱法で測定した粒径分布におけるメジアン50%径での平均粒径（ D_{50} ）である。

なお、炭素粒子（B）は市販品でもよく、市販品を用いる場合の粒径は、カタログ記載値を採用できる。

[0033] 炭素粒子（B）のBET比表面積

炭素粒子（B）のBET比表面積を適切に調整することも好ましい。例えばBET比表面積が小さすぎると炭素粒子（B）のエッジ面の露出が減少し、電解液との接触面積が減少して抵抗を十分に低減できないことがある。また例えばBET比表面積が大き過ぎる嵩高い炭素粒子（B）を用いると分散溶液の粘性が上昇しやすく、シートなどへの加工性が悪化することがある。

炭素粒子（B）のBET比表面積は好ましくは $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であって、好ましくは $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $1800\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。炭素粒子（B）のBET比表面積は窒素吸着量、すなわち窒素分子を固体粒子に吸着させ、吸着した気体分子の量から算出する。

[0034] 炭素粒子（B）

本発明の炭素粒子（B）は黒鉛粒子以外の炭素粒子である。既に述べたが本発明の「炭素粒子（B）」には黒鉛粒子は含まれない。炭素粒子（B）としては、例えば、アセチレンブラック（アセチレンの煤）、オイルブラック（ファーネスブラック、オイルの煤）、ケッチェンブラック、ガスブラック（ガスの煤）などのカーボンブラック類のように反応性および比表面積が高く、低結晶性の炭素粒子が好ましい。また炭素粒子（B）としてカーボンナノチューブ（CNT, carbon nanotube）、カーボンナノファイバー、カーボンエアロゲル、メソ多孔性炭素、グラフェン、酸化グラフェン、NドーピングCNT、ホウ素ドーピングCNT、フラーレンなどを用いても良い。原料価格を考慮するとカーボンブラック類が好ましい。

[0035] 炭素質材料（C）

本発明に用いられる炭素質材料（C）は、炭素質繊維（A）（すなわち、繊維構造体を形成している炭素繊維（A））と炭素粒子（B）とを結着する結着剤である。下記要件（3）、及び（4）の両要件を満足する炭素質材料（C）で結着することにより、炭素粒子（B）と炭素質繊維（A）との電子伝導抵抗が低くなって、炭素粒子（B）と炭素質繊維（A）との電子伝導パスが良好になる。また炭素質材料（C）が炭素粒子（B）を介して炭素質繊維（A）間などの結着性を高める。このような結着性向上によって効率的な導電パスを形成でき、炭素粒子（B）による低抵抗化作用が一層有効に発揮できる。更に高結晶性の炭素質材料（C）を用いると炭素電極材のメソ孔容積を増大でき、その結果、抵抗を顕著に低減できる。

[0036] (3) 炭素質材料 (C) は、レーザーラマン分光法により求めた 1360 cm^{-1} のピーク強度 I_D と、 1580 cm^{-1} のピーク強度 I_G とのピーク強度比 $R_c (I_D / I_G)$ 1.1 以上

ピーク強度比 $R_c (I_D / I_G)$ が 1.1 未満の場合、上記効果が得られ難い。ピーク強度比 $R_c (I_D / I_G)$ は好ましくは 1.2 以上である。一方、ピーク強度比 $R_c (I_D / I_G)$ の上限は限定されない。例えば電子導電性を考慮すると好ましくは 3.0 以下である。

[0037] (4) 炭素質繊維 (A) をレーザーラマン分光法により求めた 1360 cm^{-1} のピークの強度 I_D と 1580 cm^{-1} のピークの強度 I_G のピーク強度比 $R_a (I_D / I_G)$ と、炭素質材料 (C) のピーク強度比 R_c とのピーク強度比 $R_{ac} (R_c / R_a)$ が 1.0 以下

炭素質繊維 (A) のピーク強度比 $R_a (I_D / I_G)$ と、炭素質材料 (C) のピーク強度比 R_c とのピーク強度比 $R_{ac} (R_c / R_a)$ が 1.0 を超えると上記効果が得られない。ピーク強度比 $R_{ac} (R_c / R_a)$ は好ましくは 0.9 以下、より好ましくは 0.8 以下である。下限は特に限定されないが、炭素質材料 (C) への酸素官能基の付与性を考慮すると、好ましくは 0.1 以上、より好ましくは 0.3 以上である。例えば、炭素質繊維 (A) への酸素官能基の付与性を考慮するとピーク強度比 R_a は、好ましくは 1.2 以上、より好ましくは 1.4 以上である。

[0038] 炭素質材料 (C) のピーク強度比 $R_c (I_D / I_G)$

本発明ではピーク強度比 $R_{ac} (R_c / R_a)$ が上記範囲であればピーク強度比 R_c は特に限定されない。更なる低抵抗化の観点からピーク強度比 R_c は好ましくは 1.1 以上、より好ましくは 1.3 以上である。なお、ピーク強度比 R_c の下限は上記観点からは特に限定されないが、電子伝導性、耐酸化性、酸素官能基付与容易性などを考慮すると、好ましくは 3.0 以下である。

[0039] 炭素質繊維 (A) のピーク強度比 $R_a (I_D / I_G)$

炭素質繊維 (A) のピーク強度比 R_a は特に限定されないが、適切に制御

すると良好な電子伝導性、硫酸溶媒などに対する耐酸化性、酸素官能基を付与し易くなるなどの効果が得られる。ピーク強度比 R_a は好ましくは 1.2 以上、より好ましくは 1.4 以上であって、好ましくは 2.0 以下、より好ましくは 1.8 以下である。

[0040] 本発明の炭素電極材は、炭素質繊維 (A) が炭素質材料 (C) により被覆されており、且つ、炭素粒子 (B) の表面の少なくとも一部が炭素質材料 (C) に被覆されていない露出状態であることが好ましい。また結着後の炭素質材料 (C) は被膜状態でないことが好ましい。炭素質材料 (C) が被膜状態でないとは、炭素質繊維 (A) の繊維間において炭素質材料 (C) が全蹠足 (ボクソク) や蹠足のような水かき状態を形成していない状態をいう。炭素質材料 (C) が被膜状態になっていると、電解液の通液性が悪化して炭素粒子 (B) の反応表面積を有効利用できない。

[0041] 参考として図 3 に、本発明の炭素電極材を構成する炭素質繊維 (A) と炭素粒子 (B) が炭素質材料 (C) で結着された状態を示す。図 3 に示すように炭素質材料 (C) によって炭素質繊維 (A) が被覆されつつ、炭素粒子 (B) の表面が露出していることがわかる。一方、図 4 は炭素質繊維 (A) と炭素粒子 (B) とが結着されていない状態を示す。

[0042] 炭素質材料 (C) の材料

本発明に用いられる炭素質材料 (C) は上記結着効果が得られる材料であればよい。例えば、コールタールピッチ、石炭系ピッチ等のピッチ類；ベンゾオキサジン樹脂、エポキシド樹脂、フラン樹脂、ビニルエステル樹脂、メラニン-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、レソルシノール-ホルムアルデヒド樹脂、シアネートエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリロニトリル等の樹脂；フルフリルアルコール；アクリロニトリル-ブタジエンゴム等のゴムなどが挙げられる。炭素質材料 (C) は市販品を用いてもよい。

[0043] これらのうち、特に易結晶性であるコールタールピッチ、石炭系ピッチ等のピッチ類は、低い焼成温度で目的とする炭素質材料 (C) が得られるため

好ましい。またポリアクリロニトリル樹脂も焼成温度を上げれば所望の炭素質材料（C）が得られるため好ましい。これらのうちより好ましいのはピッチ類である。

[0044] コールタールピッチや石炭系ピッチなどのピッチ類は、不融化処理の温度や時間によって、メソフェーズ相（液晶相）の含有率をコントロールできる。メソフェーズ相の含有量が少なければ、比較的低温で溶融、または室温で液体状態の炭素質材料（C）が得られる。一方、メソフェーズ相の含有率が高ければ、高温で溶融し、炭化収率の高い炭素質材料が得られる。炭素質材料（C）に適用するピッチ類は、メソフェーズ相の含有率が高いこと、すなわち、炭化率が高いことが好ましい。例えばメソフェーズ相含有率は好ましくは30%以上、より好ましくは50%以上である。このような炭素質材料（C）を用いると、溶融時の流動性が抑えられて炭素粒子（B）の表面を過剰に被覆することがなく、炭素粒子（B）を介して炭素質繊維（A）間を結着できる。高い結着性を付与する観点から、メソフェーズ相含有率は好ましくは90%以下である。

[0045] 炭素質材料（C）の流動性と結着性、添着加工時の臭気などを考慮すると、ピッチ類の融点は好ましくは100℃以上、より好ましくは200℃以上であって、好ましくは350℃以下である。

[0046] なお、本発明の炭素質材料（C）には、フェノール樹脂は使用しないことが好ましい。フェノール樹脂を用いると、ホルムアルデヒドが発生し、製造時にホルムアルデヒド濃度の管理が必要になるなどコスト面、作業面でのデメリットがある。

[0047] 本発明では炭素質材料（C）によって炭素粒子（B）と炭素質繊維（A）とを結着できる。その結果、炭素電極材（C）は効率的な導電パスを有するだけでなく、炭素粒子（B）による低抵抗と高耐酸化性も達成できる。

[0048] 炭素質材料（C）の含有率

本発明の炭素電極材は、炭素質材料（C）含有率を適切に調整することも好ましい。炭素質材料（C）の含有率が多いと、結着効果を高めることがで

きる。炭素質繊維（A）（すなわち、繊維構造体を形成している炭素繊維（A））、炭素粒子（B）、および炭素質材料（C）の合計量に対する炭素質材料（C）の質量比率（ $C / (A + B + C)$ ）は、好ましくは14.5%以上、より好ましくは15%以上、更に好ましくは17%以上、よりさらに好ましくは30%以上であって、好ましくは90%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは70%以下である。

[0049] 炭素粒子（B）の含有率

本発明の炭素電極材は、炭素粒子（B）含有率を適切に調整することも好ましい。炭素粒子（B）含有率を多くすると抵抗低減効果が得られるが、多すぎると炭素質材料（C）による結着が不十分となって炭素粒子（B）が脱落することがある。また炭素粒子（B）が多すぎると通液性が悪化して抵抗が高くなることがある。本発明ではメソ孔比率が高いため炭素粒子（B）の比率が低くても所望の低抵抗を達成可能である。したがって炭素質繊維（A）（すなわち、繊維構造体を形成している炭素繊維（A））、炭素粒子（B）、炭素質材料（C）の合計量に対する炭素粒子（B）の質量比率（ $B / (A + B + C)$ ）は、好ましくは5%以上、より好ましくは10%以上、さらに好ましくは15%以上、よりさらに好ましくは20%以上であって、好ましくは90%以下、より好ましくは80%以下、さらに好ましくは70%以下、よりさらに好ましくは60%以下である。

[0050] 炭素粒子（B）と炭素質材料（C）の質量比

本発明では炭素粒子（B）と炭素質材料（C）との質量比を調整することも好ましい。これらの質量比を調整すると炭素粒子（B）の脱落を抑制できると共に、耐酸化性をより一層向上できる。また炭素粒子（B）の炭素エッジ面の被覆を抑制でき、抵抗をより一層低減できる。炭素粒子（B）に対する炭素質材料（C）の質量比（ C / B ）は、好ましくは0.2以上、より好ましくは0.3以上、さらに好ましくは0.5以上であって、好ましくは10.0以下、より好ましくは7.0以下、さらに好ましくは6.5以下である。

[0051] 炭素粒子（B）と炭素質材料（C）の合計含有率

本発明では炭素粒子（B）と炭素質材料（C）の合計含有率を調整することも好ましい。これらの合計含有率を調整すると炭素粒子（B）の担持量を増大でき、低抵抗化に寄与する。炭素質繊維（A）、炭素粒子（B）、炭素質材料（C）の合計量に対する炭素粒子（B）と炭素質材料（C）の合計の質量比率（ $(B + C) / (A + B + C)$ ）は、好ましくは20%以上、より好ましくは40%以上、さらに好ましくは50%以上であって、好ましくは70%以下、より好ましくは65%以下である。

[0052] なお、特許文献1でも炭素質材料を用いているが、炭素質繊維と炭素微粒子との接触部分のみを固定（接着）させているだけの部分的な接着作用しかない。そのため実施例の炭素電極材のバインダー含有率は14.4質量%程度である。

[0053] 炭素電極材

本発明の炭素電極材は、下記要件（5）、（6）を満足するものである。

[0054] （5）炭素電極材は、窒素ガス吸着量から求められるメソ孔のBET比表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上

本発明の炭素電極材は、細孔直径2～50nmのメソ孔のBET比表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であると電解液との接触面積が増加してセル抵抗を顕著に低減できる。メソ孔のBET比表面積は $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の順に好ましい。上限は限定されないが、炭素粒子（B）同士の良い導電パス形成や炭素粒子（B）の炭素質繊維（A）への接着性向上を考慮すると、好ましくは $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $240 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。メソ孔のBET比表面積は実施例記載の方法による。

[0055] （6）炭素電極材表面の結合酸素原子数Oと、炭素電極材表面の全炭素原子数Cの比 R_{oc} （ O/C ）が1.0%以上

炭素電極材表面の結合酸素原子数Oと全炭素原子数Cを適切に調整すると、電極反応速度が顕著に向上し、抵抗を低減できる。また炭素電極材の親水

性が改善され、良好な通水速度を確保できる。炭素電極材表面の結合酸素原子数 O と全炭素原子数 C の比 $R_{O/C}$ (O/C) が1.0%以上であれば、炭素エッジ面や欠陥構造部に導入された酸素原子がカルボニル基、キノン基、ラクトン基、フリーラジカル的な酸化物などの反応基として生成される。そのため炭素電極材表面の反応基が電極反応に寄与して抵抗を低減できる。結合酸素原子数 O と全炭素原子数 C の比 $R_{O/C}$ は好ましくは2.0%以上、より好ましくは3.0%以上、さらに好ましくは4.0%以上であって、好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下、さらに好ましくは8.0%以下である。炭素電極材表面の結合酸素原子数 O と全炭素原子数 C は実施例記載の方法による。

[0056] 炭素電極材のBET比表面積

本発明の炭素電極材のBET比表面積を調整することも好ましい。炭素電極材のBET比表面積を大きくすると、炭素粒子(B)のエッジ面の露出が増大し、また電解液との接触面積も増大するため、抵抗低減に寄与する。このような効果はBET比表面積が大きい程得られるため上限は限定されない。例えば炭素粒子(B)同士の良好な導電パスを形成すると共に、炭素粒子(B)の炭素質繊維(A)への接着性などを考慮して上限を設定してもよい。炭素電極材のBET比表面積は好ましくは $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であって、好ましくは $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

[0057] 炭素電極材の通水速度

本発明の炭素電極材は親水性に優れた特性を有する。電解液に対する親和性を十分に確保する観点から通水速度を高めてもよい。通水速度は 0.5 mm/sec 以上、 1 mm/sec 以上、 5 mm/sec 以上、 10 mm/sec 以上の順に好ましい。炭素電極材の上記要件等を適宜調整することで通水速度を調整可能である。通水速度は乾式酸化処理された炭素電極材表面に水滴を垂らし、その水滴が炭素電極材の裏面に達するまでの速度である。

[0058] 炭素電極材の目付量

炭素電極材の目付を適切に制御することも好ましい。目付量を調整するこ

とで電解液の通液性を向上できる。炭素電極材の目付量は、好ましくは 50 g/m^2 以上、より好ましくは 100 g/m^2 以上であって、好ましくは 500 g/m^2 以下、より好ましくは 400 g/m^2 以下である。炭素電極材の目付量は繊維構造体と炭素質材料（C）と炭素粒子（B）の合計目付量である。

[0059] イオン交換膜は抵抗を低減するために薄膜化傾向にあり、破損しやすくなっており、例えば集電板1とイオン交換膜3に挟まれたスペーサー2の厚みが $0.3\sim 3\text{ mm}$ である場合、上記目付量の本発明の炭素電極は通液性を確保しつつ、イオン交換膜の破損を防止できる。またイオン交換膜の破損を防止する観点から本発明の炭素電極材は片面に平坦加工が施された不織布や紙を基材とすることも好ましい実施態様である。平坦加工は、スラリーを炭素質繊維の片面に塗布、乾燥する方法；PETなどの平滑なフィルム上で含浸、乾燥するなど各種公知の方法を採用できる。

[0060] 炭素電極材の厚み

炭素電極材の厚みを適切に調整することも好ましい。炭素電極材の厚みは好ましくはスペーサー厚みよりも大きくすることであり、好ましくはスペーサー厚みの $1.5\sim 6.0$ 倍である。

[0061] 炭素電極材の圧縮応力を適切に調整することも好ましい。炭素電極材の圧縮応力が高すぎると、イオン交換膜が破損することがある。炭素電極材の圧縮応力は好ましくは 9.8 N/cm^2 以下である。圧縮応力は炭素電極材の目付量・厚みを変化させて調整してもよい。また圧縮応力は、炭素電極材を例えば2層、または3層などの積層構造としたり、あるいは別形態の炭素電極材と組み合わせて調整してもよい。

[0062] 本発明の炭素電極材を用いれば、非常に高い反応活性が得られ、低抵抗かつ安価な負極電極が得られる。

[0063] 本発明の炭素電極材は、Mn-Ti系レドックスフロー電池の負極に用いる。正極には炭素繊維不織布などを用いた電極材など、Mn-Ti系レドックスフロー電池に用いられる電極材を使用できる。また正極には本発明の負極用炭素電極材と同一組成の炭素電極材、或いは本発明の範囲で適宜調整し

た炭素電極材を用いてもよい。短期的な使用、例えば実施例に示す様に充放電試験が3時間程度であれば、正極に本発明の炭素電極材を用いて初期化充放電時のセル抵抗低減効果を確認できる。また長期的に充放電を繰り返す場合、Mnの酸化力による電極分解を抑制するために耐酸化性を有する正極、例えば2000℃以上で焼成されたポリアクリロニトリル系炭素繊維フェルト等を正極に用いることが好ましい。

[0064] 図2に本発明の炭素電極材を用いた液体流通型電解槽の一例を示す。電解槽には、相対する二枚の集電板1、1間にイオン交換膜3が配設され、イオン交換膜3の両側にスペーサー2によって集電板1、1の内面に沿った電解液の通液路4a、4bが形成されている。通液路4a、4bの少なくとも一方に電極材5が配設されている。集電板1には電解液の液流入口10と液流出口11とが設けられている。図2のように電極を電極材5と集電板1とで構成し、電解液が電極材5中を通過する構造（電極構造の三次元化）であるため、集電板1によって電子の輸送を確保しながら電極材5の細孔表面全てを電気化学反応場として充放電効率を向上できる。その結果、電解槽の充放電効率が向上する。

[0065] 本発明の炭素電極材の製造方法

以下、本発明の炭素電極材の製造方法を説明する。本発明の炭素電極材の製造方法は、炭素粒子（B）、および炭化前の炭素質材料（C）（以下、「炭素質材料前駆体」ということがある）を、基材である炭素質繊維（A）からなる構造体またはその前駆体に添着（以下、「添着工程」ということがある）させた後、炭素化工程、一次酸化工程、黒鉛化工程、二次酸化工程を、この順で含むことに要旨を有する。各工程では、特に説明がない場合は公知の方法・製造条件を適宜適用できる。

[0066] 炭素質繊維（A）は、上記した各種材料から適宜選択すればよい。

炭素質繊維（A）の上記「加熱炭素化处理」は、少なくとも耐炭化工程、および炭素化工程を含むことが好ましい。耐炭化工程と炭素化工程の順序は問わない。また耐炭化後の炭素化工程を省略し、耐炭化された炭素質繊維（

A) を添着工程で処理した後の炭素化工程で炭素化してもよい。

[0067] 耐炎化工程とは、空気雰囲気下、有機繊維のプレカーサーを加熱して耐炎化有機繊維を得る工程である。加熱処理温度を適切に設定すると、有機繊維の熱分解を防いで炭素質繊維の形態を保持したまま、有機繊維中の窒素、水素の含有率を低減して炭素化率を向上できる。加熱処理温度は好ましくは180℃以上、より好ましくは190℃以上、更に好ましくは200℃以上であって、好ましくは350℃以下、より好ましくは330℃以下、更に好ましくは300℃以下である。

[0068] 耐炎化工程では、有機繊維を弛緩した状態で加熱処理すると、熱収縮して分子配向が崩壊し、炭素質繊維の導電性が低下することがある。導電性の低下を防ぐためには、有機繊維を緊張下、又は延伸下で耐炎化処理することが好ましく、緊張下で耐炎化処理することがより好ましい。

[0069] 炭素化工程は、得られた耐炎化有機繊維を不活性雰囲気下、好ましくは窒素雰囲気下で加熱して炭素質繊維を得る工程である。所定の温度で加熱処理すると、有機繊維の炭素化が進行し、擬黒鉛結晶構造を有する炭素質繊維が得られる。加熱温度は好ましくは1000℃以上、より好ましくは1100℃以上、更に好ましくは1200℃以上であって、好ましくは2000℃以下、より好ましくは1900℃以下である。

[0070] 有機繊維は、それぞれ異なる結晶性を有するため、炭素化工程における加熱温度は、原料とする有機繊維の種類に応じて選択できる。例えば、有機繊維としてアクリル樹脂（好ましくはポリアクリロニトリル）を使用する場合、加熱温度は好ましくは800℃以上、より好ましくは1000℃以上であって、好ましくは2000℃以下、より好ましくは1800℃以下である。

[0071] 耐炎化工程および炭素化工程は、連続的に行うことが好ましい。耐炎化温度から上記炭素化温度までの昇温速度を適切に制御することで有機繊維の形状を保持し、かつ機械的性質に優れた炭素質繊維が得られる。昇温速度は好ましくは20℃/分以下、より好ましくは15℃/分以下であって、好ましくは5℃/分以上である。

[0072] 繊維構造体は、炭素質繊維の構造体の前駆体、例えば不織布を加熱炭化処理したものである。炭素質繊維の構造体の前駆体は上記炭素質繊維を用いて形成する。繊維構造体の前駆体の形成方法は特に限定されない。例えば不織布を形成する場合、交絡、融着、接着など公知の製造方法を採用できる。

[0073] 本発明では、上記繊維構造体を炭素電極材の基材として用いる。上記繊維構造体の使用により、強度が向上し、取扱いや加工性が容易になる。

[0074] 炭素粒子（B）と炭素質材料（C）は、上記した各種材料から適宜選択すればよい。

[0075] 添着工程

添着工程は、炭素質繊維（A）に炭素粒子（B）、及び炭素質材料（C）の前駆体を添着させる工程である。炭素質繊維（A）構造体、またはその前駆体に炭素粒子（B）、及び炭素質材料（C）の前駆体を添着させる方法は各種公知の方法を採用できる。好適な添着方法は炭化時に消失するバインダー、例えばポリビニルアルコールなどを仮接着剤として添加した水やアルコールなどの溶媒に炭素質材料（C）の前駆体と炭素粒子（B）とを分散させ、この分散液に炭素質繊維（A）の構造体を浸漬した後、加熱して乾燥する方法である。まず、炭素質材料（C）の前駆体を加熱して溶融させ、得られた溶融液中に炭素粒子（B）を分散させて溶融分散液を準備し、この溶融分散液に炭素質繊維を浸漬した後、室温まで冷却する手法が挙げられる。

[0076] 添着工程では、炭素質繊維（A）の構造体を浸漬した後、余分な溶融分散液や分散液（以下、「余剰分散液」という）は、所定のクリアランスを設けたニップローラーに通すことで余剰分散液を絞って該構造体から除去したり、あるいは、ドクターブレード等で余剰分散液の表面をかきとって該構造体から除去することが望ましい。

[0077] 得られた炭素粒子（B）、及び炭素質材料（C）の前駆体を添着させた炭素質繊維（A）の構造体（以下、「添着物」という）は、空気雰囲気下、例えば80～150℃で乾燥することが望ましい。

[0078] 炭素化工程

炭素化工程は、添着物を焼成して炭素化物を得る工程である。これにより、炭素粒子（B）が炭素質繊維（A）に結着される。炭素化工程では、炭化時の分解ガスを十分に除去することが好ましい。炭素化条件は以下の通りである。

雰囲気：不活性雰囲気、好ましくは窒素雰囲気

加熱温度：600℃以上、より好ましくは800℃以上、更に好ましくは1000℃以上、より更に好ましくは1200℃以上であって、1400℃以下、好ましくは1300℃以下、更に好ましくは1200℃以下

[0079] 炭素化工程では、炭素質繊維（A）間の結着、炭化時の分解ガスの除去を十分に行うことができるよう加熱時間を制御することが好ましい。加熱時間は好ましくは1時間以上、2時間以下である。

[0080] なお、本発明では上記炭素質繊維の前駆体の耐炭化工程後に炭素化工程を行ってもよく（下記方法1）、あるいは炭素質繊維（A）構造体の前駆体の耐炭化工程後の炭素化工程を省略してもよい（下記方法2）。方法1の場合、炭素質繊維（A）構造体に添着が行われる。方法2の場合、炭素質繊維（A）構造体の前駆体に添着が行われる。

方法1：炭素繊維構造体の前駆体の耐炭化工程→炭素化工程→添着工程→炭素化工程→一次酸化工程→黒鉛化工程→二次酸化工程

方法2：炭素質繊維（A）構造体の前駆体の耐炭化工程→添着工程→炭素化工程→一次酸化工程→黒鉛化工程→二次酸化工程

上記方法1は、炭素化工程を2回行うため高コストとなるが、体積収縮比率の差が小さく、反りなど、炭素電極材の変形抑制に有利である。

上記方法2は、炭素化工程が1回であるため低コストであるが、上記方法1よりも体積収縮比率の差が大きく、変形抑制の点で劣る。

[0081] 一次酸化工程

一次酸化工程は、炭素化物を酸化して一次酸化物を得る工程である。炭素化物を酸化処理すると、炭素質繊維（A）が賦活されると共に、炭素質材料（C）が除去されて炭素粒子（B）の少なくとも表面の一部を露出できる。

その結果、炭素電極材のメソ孔比表面積を顕著に増大できるため、反応性が向上して抵抗低減に寄与する。

[0082] 本発明では乾式下で炭素化物の一次酸化処理を行う。一次酸化処理の雰囲気は酸化性雰囲気であり、好ましくは空気雰囲気である。一次酸化処理の加熱温度は500℃以上、好ましくは550℃以上であって、900℃以下、好ましくは800℃以下、より好ましくは750℃以下である。

[0083] 一次酸化工程では、炭素化物を均一に酸化処理でき、また強度が低下しないように加熱時間を制御することが好ましい。加熱時間は好ましくは5分以上、1時間以下である。

[0084] 一次酸化処理時の加熱温度や処理時間を適切に制御することで炭素電極材の比表面積を増大できると共に、機械的強度の低減抑制、乃至維持ができる。例えば一次酸化工程の収率（一次酸化処理前の炭素化物質量に対する、一次酸化処理後の炭素化物、すなわち、一次酸化物質量の比率）は好ましくは85%以上、より好ましくは95%以上となるように処理条件を制御することが望ましい。

[0085] 一次酸化処理される炭素化物は結晶性が低く、酸化速度が速いため、二次酸化処理よりも低い加熱温度で処理することが好ましい。

[0086] 黒鉛化工程

黒鉛化工程は、一次酸化物を更に加熱して黒鉛化物を得る工程である。黒鉛化処理して結晶性を高めると、炭素電極材の電子伝導性、及び耐酸化性を向上できる。黒鉛化工程は一次酸化工程後、更に加熱して行うことが好ましい。黒鉛化処理の好ましい条件は以下の通りである。黒鉛化工程を適切に制御すると電解液親和性を向上できる。

雰囲気：不活性雰囲気、好ましくは窒素雰囲気

加熱温度：炭素化工程の加熱温度よりも高温であって、好ましくは1300℃以上、より好ましくは1500℃以上であって、好ましくは2000℃以下

[0087] 二次酸化工程

二次酸化工程は、黒鉛化物を酸化処理して炭素電極材を得る工程である。黒鉛化物を酸化処理すると、ヒドロキシル基、カルボニル基、キノン基、ラクトン基、フリーラジカル的な酸化物などの酸素官能基が表面に導入された炭素電極材が得られる。その結果、上記（６）で規定する炭素電極材表面の結合酸素原子数 O と全炭素原子数 C との比 R_{oc} (O/C) 1.0%以上を達成できる。 R_{oc} 比が1.0%以上であると電極反応が向上して抵抗を低減でき、また通水速度も向上できる。

[0088] 本発明では乾式下で二次酸化処理を行う。二次酸化処理の雰囲気は酸性雰囲気、好ましくは空気雰囲気である。

[0089] 二次酸化処理の加熱温度は500℃以上、好ましくは600℃以上、更に好ましくは650℃以上であって、900℃以下、好ましくは800℃以下、より好ましくは750℃以下である。この温度域で酸化処理すると炭素電極材表面に酸素官能基を導入できる。

[0090] 二次酸化工程では、黒鉛化物を均一に酸化処理でき、また強度が低下しないように加熱時間を制御することが好ましい。加熱時間は好ましくは5分以上、1時間以下である。

[0091] 二次酸化処理時の加熱温度や処理時間を適切に制御することで炭素電極材の機械的強度の低減抑制、乃至維持ができる。例えば二次酸化工程の収率（二次酸化処理前の黒鉛化物質量に対する、二次酸化処理液後の二次酸化物、すなわち、炭素電極材質量の比率）は好ましくは90%以上、96%以下となるように処理条件を制御することが望ましい。

[0092] 本願は、2020年5月8日に出願された日本国特許出願第2020-082471号に基づく優先権の利益を主張するものである。2020年5月8日に出願された日本国特許出願第2020-082471号の明細書の全内容が、本願に参考のため援用される。

実施例

[0093] 以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明をより詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。以下において、%は特

に断りのない限り「質量%」を意味する。

本実施例では、以下の項目を測定した。

[0094] (1) レーザーラマン分光法による、 I_D/I_G の測定

炭素質繊維 (A) のピーク強度比 R_a 、および炭素質材料 (C) のピーク強度比 R_c はレーザーラマン顕微鏡を用いて測定した。具体的にはレーザーラマン顕微鏡 (ナノフォトン社製 Raman-11) に炭素電極材をセットし、測定対象をフォーカスした後、ラマン分光を測定した。ラマンスペクトルはレーザーラマン顕微鏡で、波長 532 nm レーザーを使用して測定した。回折格子は 600 gr/mm を使用し、 $500 \sim 2300 \text{ cm}^{-1}$ の領域を測定した。得られたラマンスペクトルはローレンツ関数を用いてピーク分離し、 1350 cm^{-1} 付近の D バンド、 1590 cm^{-1} 付近の G バンドのピーク強度を評価した。

[0095] (2) X線回折による、c 軸方向の結晶子の大きさ (L_c) の測定

原料として用いた炭素粒子 (B) を実施例 1 と同じ加熱処理を順次行い、最終処理された単体サンプルを測定に用いた。単体サンプルをメノウ乳鉢で、粒径 $10 \mu\text{m}$ 程度になるまで粉砕した。粉砕後のサンプルに対して約 5 質量% の X 線標準用高純度シリコン粉末を内部標準物質として混合し、試料セルに詰め、Cu K α 線を線源として、ディフラクトメーター法によって広角 X 線を測定した。

[0096] 電極材に用いた炭素粒子 (B) は、上記広角 X 線測定で得られたチャートから炭素質繊維 (A)、炭素粒子 (B)、及び炭素質材料 (C) のピーク分離を行うことで L_c 値を算出した。具体的には、回折角 θ の 2 倍 (2θ) が $26.4^\circ \sim 26.6^\circ$ の範囲に頂点が見られるピークを炭素粒子 (B)、 $25.3^\circ \sim 25.7^\circ$ の範囲に頂点が見られるピークを炭素質材料 (C) とした。ピークトップから、弦波としてピーク形状を決定した。分離した各ピークから下記方法によって各 L_c を算出した。

[0097] 曲線の補正には、いわゆるローレンツ因子、偏光因子、吸収因子、原子散乱因子等に関する補正を行わず、次の簡便法を用いた。すなわち、 <002

＞回折に相当するピークのベースラインからの実質強度をプロットし直して
 ＜002＞補正強度曲線を得た。このピーク高さの1/2の高さに引いた角
 度軸に平行な線が上記補正強度曲線と交わる線分の長さ（半値幅 β ）から、
 下式によってc軸方向の結晶子の大きさ L_c を求めた。

[0098]
$$L_c = (k \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta)$$

ここで、波長 $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ 、

構造係数 $k = 0.9$ 、

β は＜002＞回折ピークの半値幅、

θ は＜002＞回折角

[0099] （3）平均曲率Rの算出方法

炭素電極材の表面を、走査型電子顕微鏡（SEM）で倍率100倍にて観
 察した。視野中に観察される曲がった繊維のうち最も曲がりの大きい部分を
 選定し、その曲がり部分を円弧でフィッティングした。その円弧半径を曲率
 半径 r （ミリメートルをベースとして計測）とし、 $1/r$ を曲率 R と規定し
 て算出した。同様の測定を合計5箇所で行い、その平均値を算出して平均曲
 率 R を得た。

[0100] （4）目付量

（4-1）電極材の目付量

電極材を 5.0 cm 四方に切り出し、重量を秤量計にて測定後、下記式に
 て電極材の目付量を算出した。

$$\text{電極材の目付量 (g/m}^2\text{)} = \text{重量 (g)} / 0.0025 \text{ (m}^2\text{)}$$

（4-2）基材の目付量

（4-1）で重量を測定後、乳鉢で電極材を粉砕した。粉砕した電極材を
 目開き 1.0 mm の篩にのせ、30秒間振とう後、篩に残った試料を回収し
 た。さらに、篩を通過した試料に対して同様の操作を2～3回繰り返し、篩
 に残った試料の総重量から、下記式にて基材の目付量を算出した。

$$\text{基材の目付量 (g/m}^2\text{)} = \text{電極材の目付量 (g/m}^2\text{)} - \{ \text{篩に残った} \\ \text{試料の総重量 (g)} / 0.0025 \text{ (m}^2\text{)} \}$$

[0101] (5) 炭素電極材の比表面積の測定

(5-1) 細孔直径 2 nm 以上 50 nm 未満のメソ孔比表面積 ($S_{2-50\text{ nm}}$: m^2/g)、及び全細孔の比表面積の測定

炭素電極材から約 50 mg を採取し、 130°C で 24 時間真空乾燥した。得られた試料を自動比表面積測定装置 (島津製作所製、GEMINI V II) で窒素ガスを用いたガス吸着法にて窒素吸着量を測定し、吸着過程の窒素吸着等温線を B J H 法で解析することにより、細孔直径 2 nm 以上 50 nm 未満のメソ孔比表面積 (m^2/g)、及び全細孔の比表面積を求めた。

[0102] (5-2) B E T 比表面積 (B E T : m^2/g) の測定

試料から約 50 mg 採取し、 130°C で 24 時間真空乾燥した。得られた試料を自動比表面積測定装置 (島津製作所製、GEMINI V II) で窒素ガスを用いたガス吸着法により窒素吸着量を測定し、B E T 法に基づく多点法によって B E T 比表面積 (m^2/g) を求めた。

[0103] (6) X P S 表面分析による O / C の測定

X線光電子分光法 (X P S : X-ray Photoelectron Spectroscopy) には、アルバック・ファイ 5801 MC の装置を用いた。

まず、試料をサンプルホルダー上に M o 板で固定し、予備排気室にて十分に排気した後、測定室のチャンバーに投入した。線源にはモノクロ化 A I K α 線を用い、出力は 14 kV 、 12 mA 、装置内真空度は 10^{-8} torr とした。

全元素スキャンを行って表面元素の構成を調べ、検出された元素および予想される元素についてナロースキャンを実施し、存在比率を評価した。

全表面炭素原子数に対する表面結合酸素原子数の比を百分率 (%) で算出し、O / C を算出した。

[0104] (7) 全セル抵抗 (S O C 50 % 全セル抵抗) の測定

本試験の充放電の合計時間は短いため、本発明の電極材を正極側に用いてもマンガンの酸化分解による悪影響は発生しない。したがって正極・負極に

同一組成の炭素電極材を用いた。各炭素電極材を、上下方向（通液方向）に 2.7 cm、幅方向に 3.3 cm の電極面積 8.91 cm² に切り出した。片極に 1 枚の電極を用い、図 1 のセルを組み立てた。イオン交換膜はナフィオン 211 膜を用い、スペーサー厚みは 0.4 mm とした。144 mA/cm² で電圧範囲 1.55 ~ 1.00 V で 10 サイクル後の電圧曲線から、下式によって全セル抵抗（SOC 50% 全セル抵抗、Ω・cm²）を算出した。

なお正極および負極の電解液には共に、オキシ硫酸チタン及びオキシ硫酸マンガンそれぞれ 1.0 mol/L ずつ溶解した 5.0 mol/L 硫酸水溶液を用いた。電解液量はセルおよび配管に対して大過剰とした。液流量は毎分 10 mL とし、35℃で測定を行った。

[0105] [数1]

$$\text{全セル抵抗} = \frac{V_{C50} - V_{D50}}{2 \times I} \quad (\Omega \cdot \text{cm}^2)$$

ここで、

V_{C50} は、充電率が 50% のときの電気量に対する充電電圧を電極曲線から求めた値である。

V_{D50} は、充電率が 50% のときの電気量に対する放電電圧を電極曲線から求めた値である。

I は電流密度（mA/cm²）である。

[0106] 実施例 1

本実施例では、以下の材料を使用して炭素質シートからなる電極材を作製して評価した。

炭素質繊維（A）：ポリアクリロニトリル繊維

炭素粒子（B）：A、B（カーボンブラック）、
D（黒鉛粒子）

炭素質材料（C）：a（JFEケミカル社製コールタールピッチ MCP 100（融点 100℃、粒径 10 μm）のピッチ類）、

b (D I C株式会社製TD-4304のフェノール樹脂、固形分40%)

なお、炭素質粒子(B)として使用した試料A、B、Dはいずれも市販品である。表1の平均粒子径は、カタログ記載値である。

[0107] (No. 1)

まず、イオン交換水中に、花王社製レオドールTW-L120(非イオン系界面活性剤)を2.0%、ポリビニルアルコール(仮接着剤)を1.5%、炭素質材料(C)とし表2の記号aを17.1%、炭素粒子(C)として表1の記号Aを2.0%となるように加え、メカニカルスターラーで1時間攪拌して分散液を作製した。

[0108] 炭素質繊維(A)から形成された繊維構造体の前駆体として耐炎化ポリアクリロニトリル繊維から形成されたспанレース(シンワ株式会社製、目付100g/m²、平均曲率R40mm⁻¹、平均繊維径20μm、平均繊維長80mm、厚み0.81mm)をロールから切り出して分散液に浸漬した後、ニップローラーに通して余分な分散液を除去した。

[0109] 次に、空気雰囲気下、120℃で20分間乾燥した後、窒素雰囲気下、5℃/分の昇温速度で1000℃まで昇温し、この温度で1時間保持して炭素化(焼成)を行った後、空気雰囲気下、550℃で25分間酸化処理した(1次酸化処理)。上記酸化処理の後、冷却し、更に窒素雰囲気下、5℃/分の昇温速度で1500℃まで昇温し、この温度で1時間保持して黒鉛化した後、空気雰囲気下、650℃で5分間酸化処理(2次酸化処理)し、No. 1の電極材(厚み0.47mm、目付132g/m²)を作製した。

[0110] (No. 2)

イオン交換水中に、花王社製レオドールTW-L120(非イオン系界面活性剤)を2.0%、ポリビニルアルコール(仮接着剤)を2.0%、炭素質材料(C)として表2の記号aを17.1%、炭素粒子(B)として表1の記号Bを2.0%となるように加えて分散液を作製したこと以外は、上記No. 1と同様にして、No. 2の電極材(厚み0.51mm、目付145

g/m²) を作製した。

[0111] (No. 3)

炭素質繊維 (A) から形成された繊維構造体の前駆体として、耐炎化ポリ
アクリロニトリル繊維からなるフェルト (目付 160 g/m²、平均曲率 33
R、平均繊維径 20 μm、平均繊維長 80 mm、厚み 1.3 mm) を用いた
以外は、上記 No. 1 と同様にして、No. 3 の電極材 (厚み 1.1 mm、
目付 165 g/m²) を作製した。

[0112] (No. 4)

イオン交換水中に、花王社製レオドール TW-L 120 (非イオン系界面
活性剤) を 2.0%、ポリビニルアルコール (仮接着剤) を 2.0%、炭素
質材料 (C) として表 2 の記号 a を 11.4%、炭素粒子 (C) として表 1
の記号 A を 2.0% となるように加えて分散液を作製したこと以外は、上記
No. 1 と同様にして、No. 4 の電極材 (厚み 0.47 mm、目付 123
g/m²) を作製した。

[0113] (No. 5)

炭素質繊維 (A) から形成された繊維構造体の前駆体として、ポリアクリ
ロニトリル繊維からなるспанレース (シンワ株式会社製、目付 80 g/m²
、平均曲率 40 R、平均繊維径 20 μm、平均繊維長 80 mm、厚み 0.8
1 mm) を用いた以外は上記 No. 4 と同様にして、No. 5 の電極材 (厚
み 0.49 mm、目付 112 g/m²) を作製した。

[0114] (No. 6)

炭素化温度を 1000℃ から 1300℃ に変更した以外は上記 No. 1 と
同様にして、No. 6 の電極材 (厚み 0.47 mm、目付 132 g/m²) を
作製した。

[0115] (No. 7)

炭素質繊維 (A) から形成された繊維構造体の前駆体としてポリアクリロ
ニトリル繊維から形成されたカーボンペーパー (日本ポリマー産業株式会
社製 CFP-030-PE、目付 30 g/m²、平均曲率 0、厚み 0.51 mm

）以外は上記N o. 1と同様にして、N o. 7の電極材（厚み0.39 mm、目付74 g/m²）を製造した。

[0116] （N o. 8）

N o. 7において、分散液の含浸、余分な分散液の除去、その後の乾燥を4回繰り返した以外はN o. 7と同様にして、N o. 8の電極材（厚み0.45 mm、目付124 g/m²）を作製した。

[0117] （N o. 9）

炭素質繊維（A）から形成された繊維構造体の前駆体としてポリアクリロニトリル繊維から形成されたカーボンペーパー（日本ポリマー産業株式会社製CFZ-100-RD、目付100 g/m²、平均曲率R 0 mm⁻¹、厚み0.51 mm）以外は上記N o. 1と同様にして、N o. 7の電極材（厚み0.51 mm、目付177 g/m²）を作製した。

[0118] （N o. 10）

炭素質繊維（A）から形成された繊維構造体の前駆体としてポリアクリロニトリル繊維からなるカーボンペーパー（オリベスト株式会社製目付60 g/m²、平均曲率R 0 mm⁻¹、平均繊維径7 μm、平均繊維長6 mm、厚み0.84 mm）以外は上記N o. 1と同様にして、N o. 10の電極材（厚み0.66 mm、目付131 g/m²）を作製した。

[0119] （N o. 11）

N o. 11は、炭素粒子（B）も炭素質材料（C）も使用せず炭素質繊維（A）から形成された繊維構造体のみを使用した例である。詳細にはスパンレース不織布に添着工程を行わなかった以外はN o. 1と同様にしてN o. 11の電極材（厚み0.46 mm、目付55 g/m²）を作製した。

[0120] （N o. 12）

イオン交換水中に、花王社製レオドールTW-L120（非イオン系界面活性剤）を2.0%、ポリビニルアルコール（仮接着剤）を2.0%、炭素質材料（C）として表2の記号aを14.0%、表1の記号D（黒鉛粒子）を9.8%となるように加えて分散液を作製した。

[0121] この分散液を用いたこと以外は上記N o. 1と同様にして、N o. 12の電極材（厚み0.55mm、目付139g/m²）を作製した。

[0122] (N o. 13)

イオン交換水中に、花王社製レオドールTW-L120（非イオン系界面活性剤）を2.0%、ポリビニルアルコール（仮接着剤）を2.0%、炭素質材料（C）として表2の記号b（固形分40%）を3.8%、炭素粒子（B）として表1の記号Aを1.5%となるように加えて分散液を作製した。

[0123] この分散液を用いたこと以外は上記N o. 1と同様にして、N o. 13の電極材（厚み0.48mm、目付122g/m²）を作製した。

[0124] (N o. 14)

黒鉛化工程後の二次酸化工程を行わなかった以外はN o. 1と同様にして、N o. 14の電極材（厚み0.47mm、目付144g/m²）を作製した。

[0125] [表1]

炭素粒子(B)			
記号	平均粒子径	Lc(B) (nm)	BET比表面積 (m ² /g)
A	15nm	2.0	1475
B	28nm	2.2	800
D	5μm	35.1	12

[0126] [表2]

炭素質材料(C)		
記号	種類	Rc
a	ピッチ類	1.1
b	フェノール樹脂	1.5

[0127]

[表3]

No.	炭素粒子 の種類	炭素質材料の種類	炭素質繊維(A)		炭素質繊維(A)の構造体		Rc/Ra
			種類	Ra	平均曲率	種類	
1	A	a	ポリアクリロニトリル繊維	1.4	40	スパンレース	0.8
2	B	a	ポリアクリロニトリル繊維	1.4	40	スパンレース	0.8
3	B	a	ポリアクリロニトリル繊維	1.4	33	フェルト	0.8
4	A	a	ポリアクリロニトリル繊維	1.4	40	スパンレース	0.8
5	B	a	ポリアクリロニトリル繊維	1.4	40	スパンレース	0.8
6	B	a	ポリアクリロニトリル繊維	1.4	40	スパンレース	0.8
7	A	a	ポリアクリロニトリル繊維	1.4	0	ヘーパ-	0.8
8	A	a	ポリアクリロニトリル繊維	1.4	0	ヘーパ-	0.8
9	B	a	ポリアクリロニトリル繊維	1.4	0	ヘーパ-	0.8
10	B	a	ポリアクリロニトリル繊維	1.4	0	ヘーパ-	0.8
11	-	-	-	1.4	40	スパンレース	-
12	D	a	ポリアクリロニトリル繊維	1.4	40	スパンレース	0.8
13	A	b	ポリアクリロニトリル繊維	1.4	40	スパンレース	1.1
14	A	a	ポリアクリロニトリル繊維	1.4	40	スパンレース	0.8

[0128]

[表4]

No.	炭素質繊維 構造体の目 付① (g/m ²)	炭素質材料 の目付② (g/m ²)	炭素粒子の 目付③ (g/m ²)	合計目付 ①+②+③ (g/m ²)	炭素質材料の含有 率 ②/(①+②+③) (%)	炭素質材料と炭素粒 子の含有率 ②+③/(①+②+③) (%)	炭素粒子に対 する 炭素質材料の 質量比 ②/③	炭素原子数に 対する酸素原 子数の比 (O/C) (%)	全セル抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	電極材の比表面積		折り目、破断 部の有無
										全細孔 (m ² /g)	メソ孔 (m ² /g)	
1	55	66	11	132	50.0	58	6.0	5.1	0.67	121	56	無し
2	55	77	13	145	53.1	62	5.9	4.8	0.68	102	49	無し
3	80	73	12	165	44.2	52	6.1	5.1	0.65	160	81	無し
4	55	54	14	123	43.9	55	3.9	5.3	0.60	212	104	無し
5	42	56	14	112	50.0	63	4.0	5.1	0.58	223	109	無し
6	55	66	11	132	50.0	58	6.0	5.1	0.62	89	40	無し
7	27	40	7	74	54.1	64	5.7	4.1	0.83	88	38	無し
8	27	63	14	124	66.9	78	5.9	3.9	0.82	92	39	無し
9	93	72	12	177	40.7	47	6.0	4.2	0.66	114	51	有り
10	55	65	11	131	49.6	58	5.9	4.3	0.65	120	52	有り
11	55	0	0	55	0.0	0	-	3.8	0.91	2	測定不可	無し
12	55	42	42	139	30.2	60	1.0	3.1	0.78	5	測定不可	無し
13	55	34	33	122	27.9	55	1.0	4.9	0.75	265	144	無し
14	55	76	13	144	52.8	62	5.8	0.4	0.85	13	7	無し

- [0129] N o. 1～6は本発明の要件を満足する電極材である。N o. 1～6はメソ孔のBET比表面積が非常に大きく、低抵抗な電極材が得られた。これらの結果から、材料、製造条件共に本発明の好適な条件を満足すれば、反応表面積が増大し、また炭素粒子（B）の表面露出により電極活性が向上すると考えられる。なお、本発明例では折り目や部分的な破断は生じておらず、電極品位も良好であった。
- [0130] N o. 7～10（比較例）は、抄紙から作製された曲率R0の繊維構造体を用いたこと以外は詳細には、N o. 1～6と、同じ条件で製造した例である。
- [0131] N o. 7は抄紙から作製された曲率R0の繊維構造体を用いたが、目付が 30 g/m^2 と低いため、セルあたりに1枚とすると、全セル抵抗は悪化した。この結果から1枚あたりの担持量が少ないため、反応性の低いチタニオンの酸化還元反応が不十分であったと考えられる。
- [0132] N o. 8もN o. 7と同じ繊維構造体を用いた例である。N o. 8は分散液を複数回含浸させて担持量を増大させたが、全セル抵抗は悪化した。この結果から、繊維量に対して担持量が増えすぎると電解液が流れる空間が減少して高抵抗化したと考えられる。
- [0133] N o. 9～10は、曲率R0の炭素繊維構造体の目付量を増加させた例である。N o. 9～10は1枚あたりの担持量が増えたため低抵抗化できたが、折り目や、折り目を起点とする部分的な破断が頻発した。また破断箇所から炭素粒子（B）、炭素質材料（C）、短繊維等の脱落が激しかった。そのためスケールアップした時のハンドリングが困難であり、電解液通液時の詰まりにより圧力損失が上昇すると考えられる。
- [0134] N o. 11は炭素粒子（B）も炭素質材料（C）も使用しなかった例である。N o. 11は反応表面積が不足し、抵抗が著しく増加した。
- [0135] N o. 12は、本発明を満足しない炭素粒子（B）を用いた例であり、全セル抵抗が増加した。この結果から、炭素結晶性の高い炭素粒子を用いると酸素官能基の付与が困難なため、水系電解液に対する炭素粒子近傍の親和性

が低下し、反応活性が向上しなかったためと考えられる。また炭素粒子の粒子径が大きいため反応表面積が小さかったことも影響したと考えられる。

[0136] No. 13は、 $L_c(C)/L_c(A)$ の比が小さい例であり、抵抗が増加した。この結果から、炭素質材料(C)の炭素結晶性が低いと、炭素粒子(B)と炭素質繊維(A)との電子伝導抵抗が高くなり、炭素粒子(B)の反応活性を効率よく利用できなかったためと考えられる。

[0137] No. 14は、 O/C の比が小さい例であり、抵抗が増加し、通水しなかった。この結果から酸素官能基量が少ないため電解液との親和性が低下し、反応活性が低下したと考えられる。

産業上の利用可能性

[0138] 本発明によれば、初期充放電時のセル抵抗を低下し得、電池エネルギー効率に優れるだけでなく、スケールアップ時のハンドリングに優れる炭素電極材を提供できる。そのため本発明の炭素電極材はMn-Ti系レドックスフロー電池の負極に有用である。本発明の炭素電極材は、フロータイプおよびノンフロータイプのレドックスフロー電池や、リチウム、キャパシタ、燃料電池のシステムと複合化されたレドックスフロー電池などに好適に用いられる。

符号の説明

- [0139]
- 1 集電板
 - 2 スペーサー
 - 3 イオン交換膜
 - 4 a, 4 b 通液路
 - 5 電極材
 - 6 正極電解液タンク
 - 7 負極電解液タンク
 - 8, 9 ポンプ
 - 10 液流入口
 - 11 液流出口

1 2, 1 3 外部流路

請求の範囲

- [請求項1] 炭素質繊維（A）から形成された繊維構造体と、前記繊維構造体に炭素質材料（C）で結合された炭素粒子（B）（但し、黒鉛粒子を除く、以下同じ）とから構成され、下記の要件を満足するマンガン／チタン系電解液を用いたレドックスフロー電池の負極用炭素電極材。
- （1）前記炭素質繊維（A）の平均曲率 R が 1 mm^{-1} 以上、且つ前記炭素質繊維の目付量が 40 g/m^2 以上
- （2）前記炭素粒子（B）をX線回折して求めた c 軸方向の結晶子の大きさ L_c （B）が 10 nm 以下
- （3）前記炭素質材料（C）は、レーザーラマン分光法により求めた 1360 cm^{-1} のピーク強度 I_D と 1580 cm^{-1} のピーク強度 I_G とのピーク強度比 R_c （ I_D/I_G ）が 1.1 以上
- （4）前記炭素質繊維（A）をレーザーラマン分光法により求めた 1360 cm^{-1} のピークの強度 I_D と 1580 cm^{-1} のピークの強度 I_G のピーク強度比 R_a （ I_D/I_G ）と、前記炭素質材料（C）のピーク強度比 R_c とのピーク強度比 R_{ac} （ R_c/R_a ）が 1.0 以下
- （5）前記炭素電極材は、窒素ガス吸着量から求められるメソ孔の BET 比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上
- （6）前記炭素電極材表面の結合酸素原子数 O と、前記炭素電極材表面の全炭素原子数 C の比 R_{oc} （ O/C ）が 1.0% 以上
- [請求項2] 前記炭素粒子（B）に対する前記炭素質材料（C）の質量比（ C/B ）は、 $0.2 \sim 10.0$ である請求項1に記載の炭素電極材。
- [請求項3] 前記炭素電極材は、窒素吸着量から求められる BET 比表面積が $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である請求項1または2に記載の炭素電極材。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれかに記載の炭素電極材を負極に備えたマンガン／チタン系レドックスフロー電池。
- [請求項5] 請求項1～3のいずれかに記載の炭素電極材の製造方法であって、炭素質繊維（A）に炭素粒子（B）（但し、黒鉛粒子を除く）、お

よび炭化前の炭素質材料（C）を添着する、添着工程と、

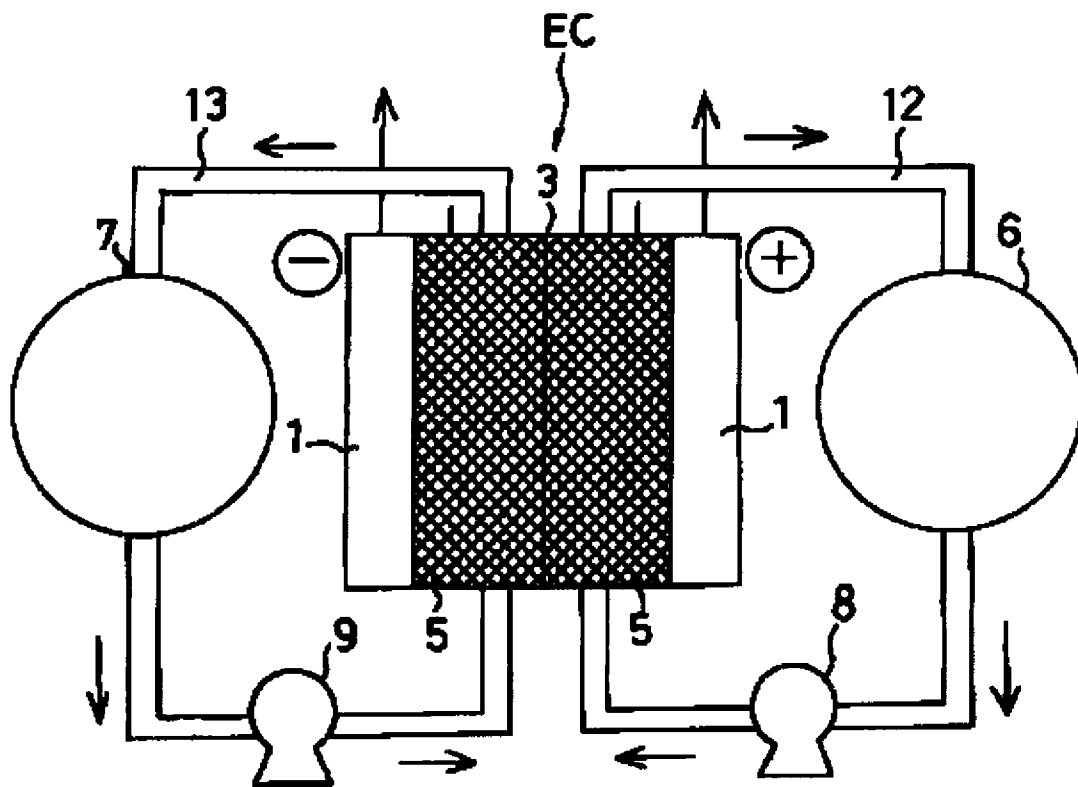
得られた添着物を不活性ガス雰囲気下、 $600\sim1250^{\circ}\text{C}$ で加熱する、炭素化工程と、

得られた炭素化物を乾式下、 $500\sim900^{\circ}\text{C}$ の温度で酸化処理する、一次酸化工程と、

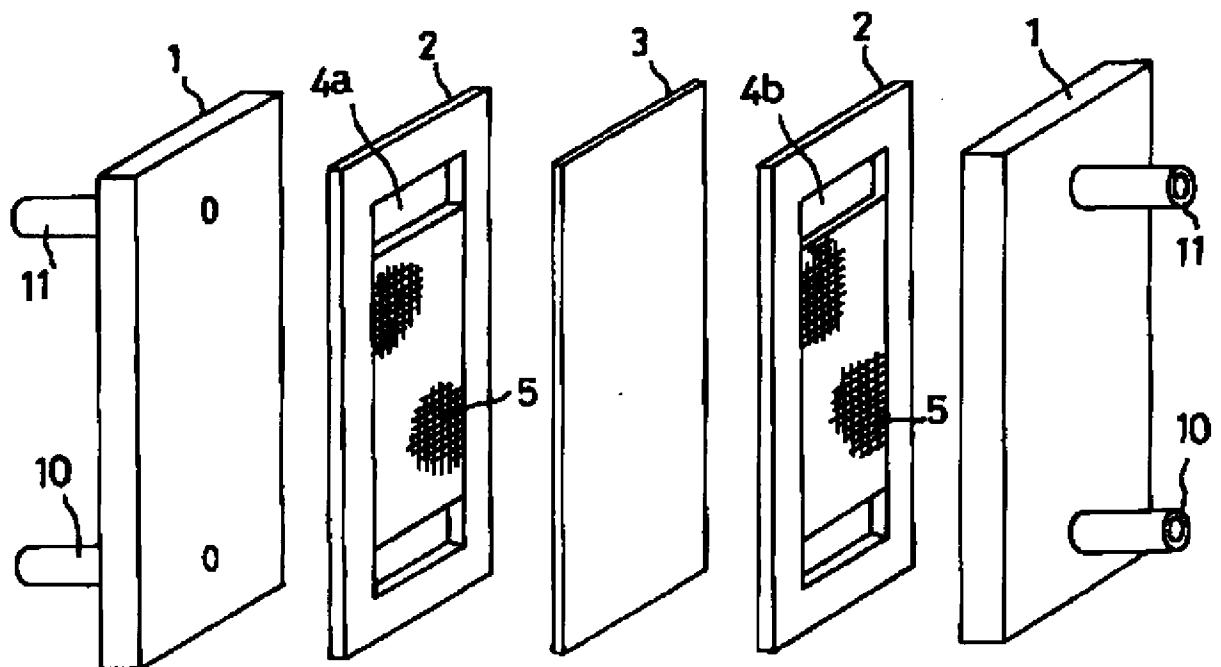
得られた一次酸化物を不活性ガス雰囲気下、 $1300\sim2300^{\circ}\text{C}$ の温度で加熱する、黒鉛化工程と、

得られた黒鉛化物を乾式下、 $500\sim900^{\circ}\text{C}$ の温度で酸化処理する、二次酸化工程と、を、この順序で含むことを特徴とする炭素電極材の製造方法。

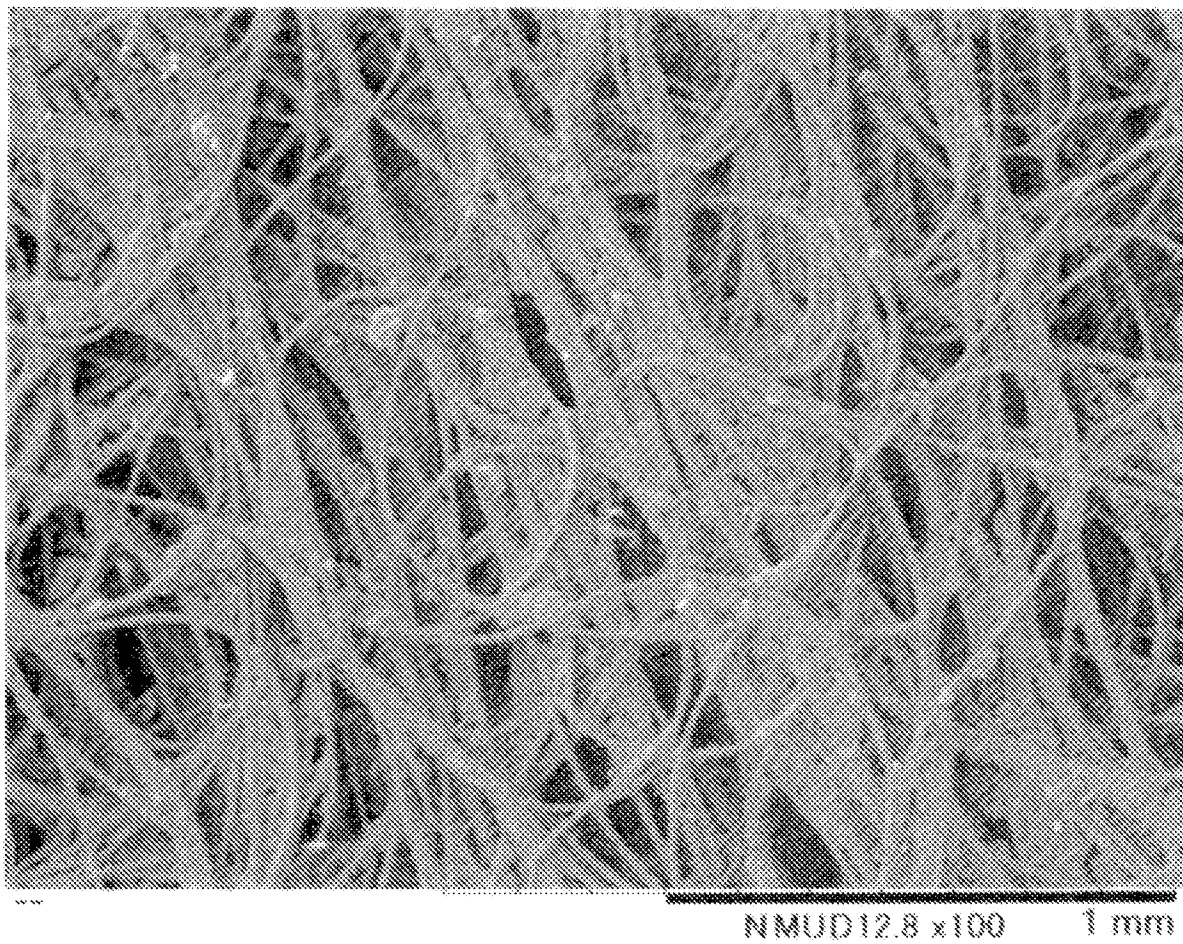
[図1]



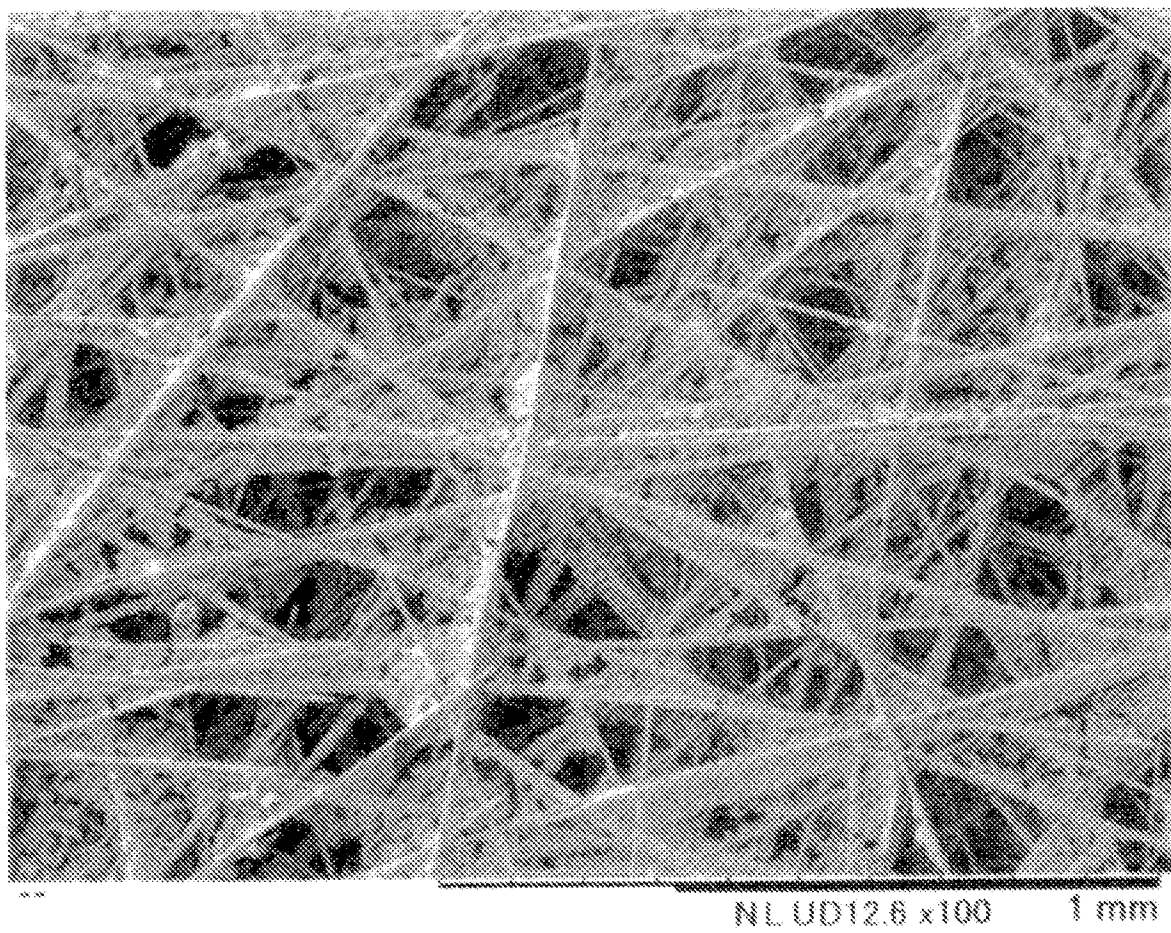
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/017008

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01M4/88 (2006.01) i, H01M4/96 (2006.01) i, C01B32/05 (2017.01) i, H01M8/18 (2006.01) i

FI: H01M4/96 M, H01M8/18, H01M4/96 B, H01M4/88 C, C01B32/05

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. H01M4/88, H01M4/96, C01B32/05, H01M8/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021

Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2019/049756 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 14 March 2019, claims 1, 5, 11, paragraphs [0017], [0067], [0069], [0071], [0090], [0120], [0121], [0142], [0204]-[0218], [0225], [0240], tables 1A-6B, fig. 3	1-5
A	WO 2019/049755 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 14 March 2019, claims 1, 5, 9, paragraphs [0015], [0068], [0070], [0071], [0090], [0119], [0120], [0142], [0177], [0182], [0207]-[0220], [0230], [0241]-[0244], tables 1A-6B	1-5
A	JP 2017-33758 A (TOYOBO CO., LTD.) 09 February 2017, claims 1-3, paragraphs [0015], [0038], [0039], [0044]-[0047], [0077], table 1	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15.06.2021

Date of mailing of the international search report
29.06.2021

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/017008

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2018-133266 A (MITSUBISHI CHEMICAL HOLDINGS CORP.) 23 August 2018, paragraphs [0001], [0018], [0027]	1-5
A	WO 2017/082276 A1 (JAPAN VILENE CO., LTD.) 18 May 2017, claims 1, 2, 6, paragraphs [0009], [0010], [0054], [0091]-[0096], fig. 1, 2	1-5
A	JP 2015-143405 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 06 August 2015, paragraphs [0014], [0015], [0038], [0039]	1-5
P, A	WO 2020/184663 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 17 September 2020, claim 1, paragraphs [0017], [0095]-[0101], [0111], tables 1, 2A, 2B	1-5
P, A	WO 2020/184451 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 17 September 2020, claim 1, paragraphs [0015], [0020], [0051], [0096], [0097], [0113], tables 1-4, fig. 3	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/017008

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2019/049756 A1	14.03.2019	EP 3680975 A1 claims 1, 5, 11, paragraphs [0017], [0082], [0084], [0085], [0089], [0090], [0112], [0148]-[0150], [0176], [0247]- [0263], [0270], [0271], [0286], tables 1A-6B, fig. 3 CN 111066186 A KR 10-2020-0046041 A	
WO 2019/049755 A1	14.03.2019	(Family: none)	
JP 2017-33758 A	09.02.2017	(Family: none)	
JP 2018-133266 A	23.08.2018	(Family: none)	
WO 2017/082276 A1	18.05.2017	(Family: none)	
JP 2015-143405 A	06.08.2015	US 2016/0322646 A1 paragraphs [0042], [0072], [0073], fig. 1 EP 3, 088, 582 A1 CA 2927098 A1 CN 105829593 A KR 10-2016-0102969 A	
WO 2020/184663 A1	17.09.2020	(Family: none)	
WO 2020/184451 A1	17.09.2020	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/88(2006.01)i; H01M 4/96(2006.01)i; C01B 32/05(2017.01)i; H01M 8/18(2006.01)i FI: H01M4/96 M; H01M8/18; H01M4/96 B; H01M4/88 C; C01B32/05		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/88; H01M4/96; C01B32/05; H01M8/18		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2019/049756 A1（東洋紡株式会社）14.03.2019（2019-03-14） 請求項1, 5, 11, [0017], [0067], [0069], [0071], [0090], [0120], [0121], [0142], [0204]～[0218], [0225], [0240], 表1A～表6B, 図3	1-5
A	WO 2019/049755 A1（東洋紡株式会社）14.03.2019（2019-03-14） 請求項1, 5, 9, [0015], [0068], [0070], [0071], [0090], [0119], [0120], [0142], [0177], [0182], [0207]～[0220], [0230], [0241]～[0244], 表1A～表 6B	1-5
A	JP 2017-33758 A（東洋紡株式会社）09.02.2017（2017-02-09） 請求項1～3, [0015], [0038], [0039], [0044]～[0047], [0077], 表1	1-5
A	JP 2018-133266 A（三菱ケミカル株式会社）23.08.2018（2018-08-23） [0001], [0018], [0027]	1-5
A	WO 2017/082276 A1（日本バイリーン株式会社）18.05.2017（2017-05-18） 請求項1, 2, 6, [0009], [0010], [0054], [0091]～[0096], 図1, 図2	1-5
A	JP 2015-143405 A（東レ株式会社）06.08.2015（2015-08-06） [0014], [0015], [0038], [0039]	1-5
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に 公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を 付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の 後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵 触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引 用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性 又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献 との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がな いと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 15.06.2021		国際調査報告の発送日 29.06.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 守安 太郎 4X 9347 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, A	WO 2020/184663 A1 (東洋紡株式会社) 17.09.2020 (2020 - 09 - 17) 請求項1, [0017], [0095]～[0101], [0111], 表1, 表2A, 表2B	1-5
P, A	WO 2020/184451 A1 (東洋紡株式会社) 17.09.2020 (2020 - 09 - 17) 請求項1, [0015], [0020], [0051], [0096], [0097], [0113], 表1～表4, 図3	1-5

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/017008

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2019/049756	A1	14.03.2019	EP 3680975 A1 Claims 1, 5, 11, [0017], [0082], [0084], [0085], [0089], [0090], [0112], [0148] to [0150], [0176], [0247] to [0263], [0270], [0271], [0286], Table 1A to Table 6B, FIG. 3 CN 111066186 A KR 10-2020-0046041 A	
WO	2019/049755	A1	14.03.2019	(ファミリーなし)	
JP	2017-33758	A	09.02.2017	(ファミリーなし)	
JP	2018-133266	A	23.08.2018	(ファミリーなし)	
WO	2017/082276	A1	18.05.2017	(ファミリーなし)	
JP	2015-143405	A	06.08.2015	US 2016/0322646 A1 [0042], [0072], [0073], Fig. 1 EP 3,088,582 A1 CA 2927098 A1 CN 105829593 A KR 10-2016-0102969 A	
WO	2020/184663	A1	17.09.2020	(ファミリーなし)	
WO	2020/184451	A1	17.09.2020	(ファミリーなし)	