

(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
2020年7月2日(02.07.2020)



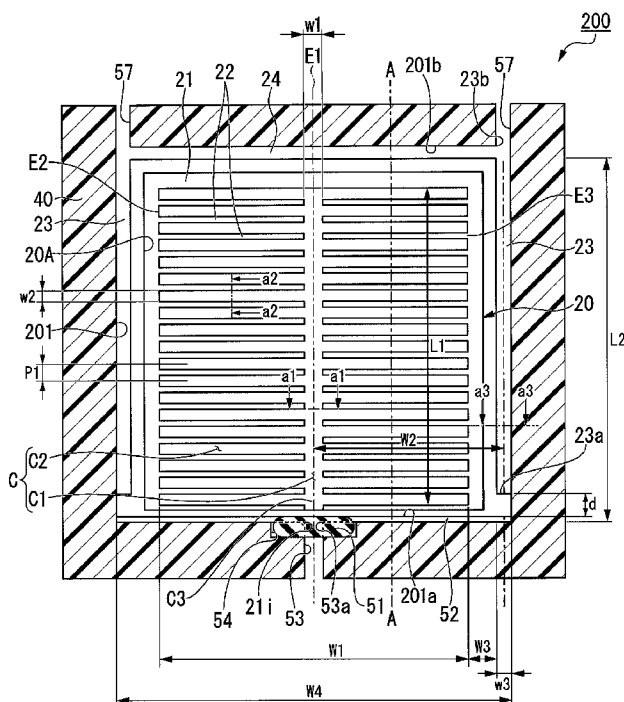
(10) 国際公開番号

WO 2020/138049 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/86 (2006.01) *H01M 8/026* (2016.01)
H01M 8/0202 (2016.01) *H01M 8/0273* (2016.01)
H01M 8/0247 (2016.01) *H01M 8/18* (2006.01)
H01M 8/0258 (2016.01) *H01M 8/2455* (2016.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/050548
- (22) 国際出願日: 2019年12月24日(24.12.2019)
- (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 2018-244992 2018年12月27日(27.12.2018) JP
- (71) 出願人: 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 保科 孝治 (HOSHINA Takaharu); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 及川 周, 外 (OIKAWA Shu et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: COLLECTOR PLATE UNIT AND REDOX FLOW BATTERY

(54) 発明の名称: 集電板ユニットおよびレドックスフロー電池



(57) Abstract: This collector plate unit comprises an electrode that is arranged between an ion exchange membrane and a collector plate, and a cell frame which surrounds the outer peripheral surfaces of the collector plate and the electrode; and this collector plate unit is used in a redox flow battery. A collector plate unit (200) according to the present invention is obtained by integrating a collector plate (20) and a cell frame (40) with each other; the collector plate comprises a flow path that is composed of a groove which is formed in a concave shape in a surface facing the electrode, and a collector plate supply pipe that penetrates through the collector plate so as to supply an electrolyte solution to the flow path; the collector plate supply pipe has a collector plate inlet which opens to the outer peripheral surface that faces the cell frame; a surface of the cell frame facing the collector plate inlet is provided with a frame opening through which the electrolyte solution is supplied to the collector plate inlet; and the collector plate inlet (21i) and the frame opening (53a) are bonded to each other, with a sealing member (51) being interposed therebetween.

WO 2020/138049 A1

(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).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約 : この集電板ユニットは、イオン交換膜と集電板との間に配置された電極と、集電板および電極の外周面を囲む枠状のセルフレームとを有するレドックスフロー電池に用いられる集電板ユニットであり、集電板ユニット (200) は、集電板 (20) とセルフレーム (40) とが一体化されてなり、集電板は、電極との対向面に凹状に形成された溝からなる流路と、集電板を貫通して流路に電解液を供給する集電板供給管とを有し、集電板供給管は、セルフレームと対向する外周面に開口された集電板流入口を有し、セルフレームの集電板流入口との対向面には、集電板流入口に電解液を供給するフレーム開口部が設けられ、集電板流入口 (21 i) とフレーム開口部 (53 a) とが、シール部材 (51) を介して接合されている。

明 細 書

発明の名称：集電板ユニットおよびレドックスフロー電池

技術分野

[0001] 本発明は、集電板ユニットおよびレドックスフロー電池に関する。

本願は、2018年12月27日に日本に出願された特願2018-244992に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 大容量蓄電池として、レドックスフロー電池が知られている。レドックスフロー電池としては、イオン交換膜と、集電板と、イオン交換膜と集電板との間に配置された電極と、集電板および電極の外周を囲むセルフフレームとを有するものがある。レドックスフロー電池では、電極で酸化反応と還元反応とを同時に進めることにより充放電が行われる。

[0003] レドックスフロー電池としては、電解液が集電板側の面からイオン交換膜側の面に流れる主電極層を有する電極を備え、主電極層は、面方向に並置された複数の主電極片からなるものが提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

また、電解液が導入される上流側端部を起点とし、電解液が排出される下流側端部に連続しない電解液の流通溝を有するレドックスフロー電池用電極を用いたレドックスフロー電池が知られている（例えば、特許文献2参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2018/025406号

特許文献2：特開2003-157885号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、従来のレドックスフロー電池では、セルフフレームから供給

される電解液のうち、電極に供給されずに排出される電解液の量が多いという不都合があった。電極に供給されずに排出される電解液は、充放電に寄与しない。このため、従来のレドックスフロー電池では、電極に供給されずに排出される電解液量（リーク量）を低減させて、液容量密度（ kWh/m^3 ）を向上させることが要求されていた。

[0006] 本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、レドックスフロー電池の集電板およびセルフフレームとして用いることにより、セルフフレームから供給される電解液のうち、電極に供給されずに排出される量（リーク量）を抑制でき、液容量密度が高いレドックスフロー電池が得られる集電板ユニットを提供することを課題とする。

また、本発明は、本発明の集電板ユニットが備えられ、リーク量が少なく、液容量密度が高いレドックスフロー電池を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記課題を解決するために、セルフフレームから供給される電解液のうち、電極に供給されずに排出される電解液の流れに着目して、鋭意検討を重ねた。

その結果、従来、電極に供給されずに排出される電解液として検討されていなかった、セルフフレームと集電板との間から漏れる電解液量を低減することが効果的であることを見出した。

[0008] より詳細には、レドックスフロー電池を製造する際には、通常、集電板をセルフフレームに嵌め込む方法を用いている。このため、セルフフレームと集電板との間には、これらの分解および組み立てを行うために必要な嵌めあい公差に起因する隙間が存在する。本発明者は、この隙間が、電極に供給されずに排出される電解液の発生源になっているとともに、電極で反応を行うことなしに電解液が排出される流路となっていることを見出した。

[0009] そこで、本発明者は、セルフフレームと集電板との間から漏れる電解液量を抑制すべく、検討を重ねた。そして、セルフフレームから集電板に電解液を供給するセルフフレーム供給管のフレーム開口部と、集電板に電解液を流入させ

る集電板流入口とを、シール部材を介して接合することで、セルフフレームと集電板との間から漏れる電解液を低減できることを確認し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下の事項に関する。

[0010] (1) 本発明の第一の態様にかかる集電板ユニットは、イオン交換膜と集電板との間に配置された電極と、前記集電板および前記電極の外周面を囲む枠状のセルフフレームとを有するレドックスフロー電池に用いられる集電板ユニットであり、

前記集電板ユニットは、前記集電板と前記セルフフレームとが一体化されており、

前記集電板は、前記電極との対向面に凹状に形成された溝からなる流路と、前記集電板を貫通して前記流路に電解液を供給する集電板供給管とを有し、前記集電板供給管は、前記セルフフレームと対向する前記外周面に開口された集電板流入口を有し、

前記セルフフレームの前記集電板流入口との対向面には、前記集電板流入口に前記電解液を供給するフレーム開口部が設けられ、

前記集電板流入口と前記フレーム開口部とが、シール部材を介して接合されている。

[0011] (2) 上記態様にかかる集電板ユニットは、前記セルフフレームの前記集電板流入口との対向面に、前記シール部材の断面積よりも広い面積を有し、前記シール部材よりも厚みの薄い溝が設けられていてもよい。

[0012] (3) 上記態様にかかる集電板ユニットは、前記集電板は、平面視矩形であり、

前記集電板の前記電極との対向面の縁部に沿って、前記電解液を排出する集電板排出路が設けられ、

前記集電板排出路は、前記集電板流入口が開口されている第1外周面と平面視で並行に配置された第2外周面に集電板排出口を有し、前記集電板排出路の起点は、前記第1外周面と平面視で離間する位置に配置されていてもよ

い。

[0013] (4) 上記態様にかかる集電板ユニットは、前記電極が、前記集電板側から順に、第1電極と、第2電極と、液流出層とが積層されたものであり、前記第1電極および前記液流出層の通液性が前記第2電極よりも高くてもよい。

[0014] (5) 上記態様にかかる集電板ユニットは、前記第2電極の側面および前記液流出層の集電板側の面が、前記集電板排出路の内壁の一部を兼ねていてもよい。

(6) 上記態様にかかる集電板ユニットは、前記集電板排出路の起点と、前記第1外周面との平面視での距離が、前記第2電極の厚み以上であってもよい。

[0015] (7) 上記態様にかかる集電板ユニットは、前記集電板の前記電極との対向面であって縁部から離間した領域に、前記電極が収納される凹部が設けられ、前記凹部の底面に前記流路が配置されていてもよい。

(8) 上記態様にかかる集電板ユニットは、前記凹部の深さが、前記電極の厚さ以下であってもよい。

[0016] (9) 上記態様にかかる集電板ユニットは、前記集電板排出路が、前記集電板の平行な2辺にそれぞれ設けられていてもよい。

(10) 上記態様にかかる集電板ユニットは、前記集電板排出路の起点と、前記第1外周面との平面視での距離が、0.25mm以上4mm以下であってもよい。

[0017] (11) 本発明の第二の態様にかかるレドックスフロー電池は、イオン交換膜と集電板との間に配置された電極と、前記集電板の外周面を囲む枠状のセルフフレームとを有するレドックスフロー電池であり、

前記集電板および前記セルフフレームとして、(1)～(10)のいずれかに記載の集電板ユニットが備えられている。

発明の効果

[0018] 本発明の集電板ユニットでは、集電板流入口とフレーム開口部とが、シール部材を介して接合されている。このため、本発明の集電板ユニットを、集

電板およびセルフフレームとして備えたレドックスフロー電池とすることで、セルフフレームと集電板との間から漏れる電解液量を抑制できる。その結果、セルフフレームから供給される電解液のうち、電極に供給されずに排出される量（リーク量）が少なく、液容量密度（ kWh/m^3 ）の高いレドックスフロー電池を提供できる。

図面の簡単な説明

- [0019] [図1]本実施形態のレドックスフロー電池を示した断面模式図である。
- [図2A]図1に示すレドックスフロー電池に備えられている集電板ユニットを積層方向から平面視した平面図である。
- [図2B]図2Aのa1-a1矢視で切断した第1流路C1の断面図である。
- [図2C]図2Aのa2-a2矢視で切断した第2流路C2の断面図である。
- [図2D]図2Aのa3-a3矢視で切断した集電板排出路23の断面図である。
- 。
- [図3]図2で示されるレドックスフロー電池の集電板をA-A面で切断した断面模式図である。
- [図4]図1に示すレドックスフロー電池における1つのセルをカラム幅方向から見た断面模式図である。
- [図5A]図1に示すレドックスフロー電池に備えられている集電板ユニットを積層方向から平面視した平面図であり、セルフフレームと集電板との接合部を説明するための図である。
- [図5B]図5Aのb1-b1矢視で切断したセルフフレーム供給管53の断面図であり、セルフフレーム供給管53のカラム幅方向の大きさおよび積層方向の高さを示すための図である。
- [図5C]図5Aのb2-b2矢視で切断したセルフフレーム排出路57の断面図であり、カラム幅方向の大きさおよび積層方向の高さを示すための図である。
- 。
- [図6]図2で示されるレドックスフロー電池をA-A面で切断した断面模式図である。

[図7]距離dとリーク割合との関係を示したグラフである。

[図8]距離dと液容量密度との関係を示したグラフである。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の集電板ユニットおよびレドックスフロー電池の好ましい実施形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。なお、以下の説明で用いる図面は、本発明の特徴をわかりやすくするために便宜上特徴となる部分を拡大して示している場合がある、このため、各構成要素の寸法比率などは実際とは異なっていることがある。また、以下の説明において例示される材質、寸法、数値や量や比率や特性等は一例である。したがって、本発明は、以下に示す実施形態のみに限定されず、本発明の要件を変更しない範囲で適宜変更して実施できる。例えば、本発明の主旨を逸脱しない範囲で材質、寸法、数値や量や比率や特性等を省略、追加および変更などをしてもよい。

[0021] 図1～図6は、本発明のレドックスフロー電池の一例として、本実施形態のレドックスフロー電池を説明するための図である。図1～図6について、同じ部材には同じ符号を付しており、説明を省略している場合がある。

図1は、本実施形態のレドックスフロー電池を示した断面模式図である。

図2Aは、図1に示すレドックスフロー電池に備えられている集電板ユニットを積層方向から平面視した平面図である。図2Bは、図2Aのa1-a1矢視で切断した第1流路C1の断面図である。図2Bは、第1流路C1のカラム幅方向の大きさおよび積層方向の高さを示す。図2Cは、図2Aのa2-a2矢視で切断した第2流路C2の断面図である。図2Cは、第2流路C2のカラム長手方向の大きさおよび積層方向の高さを示す。図2Dは、図2Aのa3-a3矢視で切断した集電板排出路23の断面図である。図2Dは、集電板排出路23のカラム幅方向の大きさおよび積層方向の高さを示す。

[0022] 図3は、図2Aで示されるレドックスフロー電池の集電板をA-A面で切断した断面模式図である。

図4は、図1に示すレドックスフロー電池における1つのセルをカラム幅

方向から見た断面模式図である。すなわち、レドックスフロー電池における1つのセルを、第1流路C1の延びる方向と平行に見た断面模式図である。

図5Aは、図1に示すレドックスフロー電池に備えられている集電板ユニットを積層方向から平面視した平面図であり、セルフフレームと集電板との接合部を説明するための図である。図5Bは、図5Aのb1-b1矢視で切断したセルフフレーム供給管53の断面図である。図5Cは、図5Aのb2-b2矢視で切断したセルフフレーム排出路57の断面図である。

図6は、図2Aで示されるレドックスフロー電池をA-A面で切断した断面模式図である。

[0023] 図1に示すように、本実施形態のレドックスフロー電池100は、イオン交換膜10と、集電板20と、電極30と、セルフフレーム40とを有する。図1に示すセルフフレーム40は、枠状であり、集電板20および電極30の外周面を囲むように設置されている。

図1および図4に示すように、電極30は、イオン交換膜10と集電板20との間に配置されている。電極30は、図1に示すように、イオン交換膜10と集電板20とセルフフレーム40によって形成された電極室内に設けられている。

[0024] 図1に示すように、本実施形態のレドックスフロー電池100は、複数のセルCEが積層されたセルスタック構造を有する。図1および図4に示すように、1つのセルCEは、イオン交換膜10と、イオン交換膜10を挟む正極及び負極として機能する2つの電極30と、イオン交換膜10を挟む2つの電極30を挟む集電板20とを有する。図1および図4に示すセルCEを、複数直列接続することにより、実用的な電圧が得られるレドックスフロー電池100となる。セルCEの積層数は、レドックスフロー電池100の用途などに応じて適宜変更することができ、単セルのみであってもよい。

[0025] 以下、セルCEが積層されるセルスタック構造の積層方向を単に「積層方向」、セルスタック構造の積層方向に垂直な面方向を「面内方向」と言うことがある。

[0026] 本実施形態のレドックスフロー電池100では、図2Aに示すように、集電板20およびセルフフレーム40として、集電板ユニット200が備えられている。集電板ユニット200は、集電板20とセルフフレーム40とが一体化されている。

[0027] 「イオン交換膜」

イオン交換膜10としては、陽イオン交換膜を用いることが好ましい。陽イオン交換膜の材料としては、具体的には、スルホ基を有するパーフルオロカーボン重合体、スルホ基を有する炭化水素系高分子化合物、リン酸などの無機酸をドーピングさせた高分子化合物、一部がプロトン伝導性の官能基で置換された有機／無機ハイブリッドポリマー、高分子マトリックスにリン酸溶液や硫酸溶液を含浸させたプロトン伝導体等が挙げられる。イオン交換膜10の材料としては、上記の中でも特に、スルホ基を有するパーフルオロカーボン重合体が好ましく、ナフィオン（登録商標）がより好ましい。

[0028] 「集電板」

集電板20は、電極30に電子を授受する役割を持つ。集電板20は、一方の面にのみ電極30が配置されるものであってもよいし、両面に電極が配置されるものであってもよい。両面に電極30が配置される集電板は、双極板と言われることもある。

[0029] 集電板20の材料としては、導電性材料が用いられる。導電性材料としては、例えば、炭素を含有する材料などが挙げられる。炭素を含有する材料としては、炭素材料を含む樹脂などが挙げられ、具体的には、黒鉛と有機高分子化合物とを有する導電性樹脂、この導電性樹脂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1つに置換した導電性樹脂などが挙げられる。

集電板20は、炭素材料と樹脂とを混練成形した成形体であることが好ましい。

[0030] 図2Aに示すように、積層方向から平面視した集電板20は、カラム幅方向（図2Aにおける左右方向）に延びる辺と、カラム長手方向（図2Aにお

ける上下方向)に延びる辺とを有する矩形形状である。

集電板20は、図2Aに示すように、電極30との対向面に凹状に形成された溝からなる流路Cと、集電板20を貫通して流路Cに電解液を供給する集電板供給管C3とを有する。集電板供給管C3は、セルフフレーム40と対向する外周面201に開口された集電板流入口21iを有する。すなわち集電板ユニット200は、電極30と対向面に、流路Cとして凹状に溝が形成された集電板20を有する。また、集電板20は、セルフフレーム40と対向する外周面201が開口している集電板供給管C3を有する。

[0031] 流路Cは、集電板20の電極30との対向面全面に電解液が供給されやすくする。流路Cは、図2Aに示すように、あばら骨状の平面形状であり、第1流路C1と第2流路C2とを有する。すなわち、集電板20は第1流路C1と第2流路C2とが形成されている。

図2Aに示す第1流路C1は、断面視矩形の溝であり、1本のみ設けられている。

第1流路C1は、集電板供給管C3から集電板供給管C3の延在方向(図2Aに示す例ではカラム長手方向)に延在している。

図2Bは、a1-a1矢視で切断した第1流路C1の断面図である。第1流路C1の断面寸法は、水力学の管路の損失を小さくする経済的な目安とされる流量 $2.0 \sim 2.5 \text{ m/sec}$ を満たす値とすることが好ましい。第1流路C1の断面形状は、図2Bに示すように矩形とすることができる。

[0032] 図2A、図3、図4に示すように、第2流路C2は、第1流路C1よりも深さの浅い断面視矩形の溝である。第2流路C2は、複数本設けられている。複数の第2流路C2のそれぞれは、第1流路C1に繋がっており、第1流路C1から交差する方向(図2Aに示す例ではカラム幅方向)に延在し、第1流路C1に対して対称に配置されている。

図2Cは、a2-a2矢視で切断した第2流路C2の断面図である。第2流路C2の断面寸法は、水力学の管路の損失を小さくする経済的な目安とされる流量 $2.0 \sim 2.5 \text{ m/sec}$ を満たす値とすることが好ましい。第2

流路C 2の断面形状は、図2 Cに示すように矩形とすることができる。

[0033] 図2 Aにおいて、符号P 1は、第2流路C 2の第1流路C 1の長さ方向ピッチである。符号E 1は、第1流路C 1から両側に伸びる第2流路C 2の流出先端間の中央位置である。符号E 2は、第2流路C 2の流出先端である。符号E 3は、隣り合う第2流路C 2の流出先端間の中央位置である。

[0034] 図2 Aおよび図3に示すように、集電板2 0の電極3 0との対向面には、縁部（平面視で外周面2 0 1）から離間した領域に、電極3 0が収納される凹部2 0 Aが凹状に設けられている。言い換えると、集電板2 0の電極3 0との対向面側には、凹部2 0 Aを画成する周縁壁2 1が設けられている。

凹部2 0 Aの底面には、流路Cが配置されている。流路Cの溝の間に当る位置には、内部壁2 2が形成されている。言い換えると、内部壁2 2と内部壁2 2の間に流路Cが形成されている。

[0035] 本実施形態では、集電板2 0の電極3 0との対向面に凹部2 0 Aが設けられているので、後述する第1電極3 1と比較して通液性が低い第2電極3 2と、凹部2 0 Aとに囲まれた領域に設けられた第1電極3 1内で、流路Cから供給された電解液が面内方向に広がりやすくなる。このことにより、第2電極3 2全面に電解液をより均一に流入させやすくなる。

[0036] また、本実施形態では、凹部2 0 Aの深さが、電極3 0の厚さ以下であることが好ましい。本実施形態のレドックスフロー電池1 0 0を製造する工程には、通常、積層された複数のセルC Eをボルトにより締め付ける工程が含まれている。ボルトにより締め付けることにより、各セルC Eに含まれる電極3 0が押しつぶされると、集電板2 0と電極3 0との接触抵抗が小さくなる。凹部2 0 Aの深さが、電極3 0の厚さ以下であると、セルC Eをボルトで締め付けることによる集電板2 0からの押圧力によって、電極3 0が押しつぶされやすく、電極3 0を押しつぶすことによる接触抵抗の低減効果が十分に得られ、好ましい。本実施形態では、第2電極3 2の表面と電解液との間の反応により電子が生成され、第2電極3 2から第1電極3 1および集電板2 0に電子が伝わるため、集電板2 0と電極3 0との接触抵抗は小さいこ

とが好ましい。しかも、各セルCEに含まれる電極30が押しつぶされやすいと、電極30を押しつぶすことによる電極30の厚み低減効果が十分に得られる。その結果、イオン交換膜10を介して移動するイオンの移動距離が短くなり、セル抵抗率が低減し、好ましい。

[0037] 図2A、図4～図6に示すように、集電板20の電極30との対向面の縁部に沿って、電解液を排出する集電板排出路23、24が設けられている。本実施形態では、集電板排出路23、24が設けられているので、集電板20からの電解液の排出が促進され、電極30に電解液をより一層均一に供給できる。

集電板排出路23は、平面視矩形の集電板20における平行な2辺にそれぞれ設けられている。集電板排出路24は、第1外周面201aと、第2外周面201bと、に沿って設けられている。第1外周面201aは、外周面201のうち、集電板20における集電板流入口21iが形成されている面である。第2外周面201bは、外周面201のうち、平面視で第1外周面201aと並行に配置されている面である。

[0038] 集電板排出路23、24は、図4に示すように、集電板排出路23、24を形成している内壁のうち一部（図4に示す例では上面と集電板20の内側の側面）が電極30の外側であることが好ましい。すなわち、本実施形態の集電板ユニット200では、図4および図6に示すように、後述する第2電極32の側面、および液流出層33の集電板20側の面が、集電板排出路23、24の内壁の一部を兼ねている。第2電極32は、後述するように、第1電極31および液流出層33と比較して通液性が低い。このため、第1電極31から第2電極32に供給された電解液は、第2電極32の側面から集電板排出路23、24に排出されにくく、第2電極32を通過してから液流出層33を介して集電板排出路23、24に排出されやすい。よって、第2電極32の側面、および液流出層33の集電板20側の面が、集電板排出路23、24の内壁の一部を兼ねている場合、第2電極32を用いて効率よく充放電反応を行うことができる。しかも、第1外周面201aから集電板排

出路 23 への電解液の流れを抑制できる。

[0039] 図 2 D は、a 3 - a 3 矢視で切断した集電板排出路 23、24 の断面図である。集電板排出路 23、24 の断面寸法は、水力学の管路の損失を小さくする経済的な目安とされる流量 $2.0 \sim 2.5 \text{ m/sec}$ を満たす値とすることが好ましい。集電板排出路 23、24 の断面形状は、図 2 D に示すように矩形とすることができる。

[0040] 集電板排出路 23、24 は、集電板 20 からの電解液の排出を促進することにより、電極 30 に電解液を均一に供給する機能を有する。

集電板排出路 23 は、集電板流入口 21 i が開口されている第 1 外周面 201 a と平面視で並行に配置された第 2 外周面 201 b に、集電板排出口 23 b を有する。すなわち、集電板排出路 23 は、集電板流入口 21 i が形成された第 1 外周面 201 a と、集電板排出口 23 b が形成された第 2 外周面 201 b と、を有する。集電板排出路 23 の起点 23 a は、第 1 外周面 201 a と平面視で離間する位置に配置されていることが好ましい。このことにより、例えば、何らかの原因で後述するシール部材 51 に不具合が生じて、集電板流入口 21 i とフレーム開口部 53 a との接合部における水密性が十分に確保できなくなった場合にも、セルフフレーム 40 と集電板 20 との間から漏れる電解液の量を抑制できる。

集電板排出路 24 は、2 本の集電板排出路 23 にそれぞれ設けられた集電板排出口 23 b 間をつなぐように配置されている。

[0041] 本実施形態では、集電板排出路 23 の起点 23 a と、第 1 外周面 201 a との平面視での距離 d が、 0.25 mm 以上 4.00 mm 以下であることがより好ましく、 1.50 mm 以上 3.00 mm 以下であることがさらに好ましい。上記距離 d が 0.25 mm 以上であると、何らかの原因で後述するシール部材 51 に不具合が生じて、集電板流入口 21 i とフレーム開口部 53 a との接合部における水密性が十分に確保できなくなった場合にも、セルフフレーム 40 と集電板 20 との間から漏れる電解液量をより一層効果的に抑制でき、好ましい。また、上記距離 d が 4.00 mm 以下であると、集電板排

出路23を有することによる電極30に電解液を均一に供給する効果が十分に得られるため、好ましい。

[0042] また、集電板排出路23の起点23aと、第1外周面201aとの平面視での距離dは、後述する第2電極32の厚み以上であることが好ましい。本実施形態では、平面視で集電板排出路23の起点23aと第1外周面201aとの間には、第2電極32が配置されている。第2電極32は、後述するように、第1電極31および液流出層33と比較して通液性が低い。このため、上記距離dが第2電極32の厚み以上であると、集電板20から電極30（電極室）に供給されて第1電極31を通液した電解液が、集電板排出路23の起点23aと第1外周面201aとの間に配置されている第2電極32内において、ダルシー則に基づく圧力損失により積層方向に流れやすくなる。したがって、第1外周面201aから集電板排出路23への電解液の流れが抑制される。その結果、セルフフレーム40から供給される電解液のうち、電極30に供給されずに排出される量（リーク量）をより一層少なくできる。

[0043] これに対し、上記距離dが第2電極32の厚み未満であると、第1電極31を通液した電解液が、集電板排出路23の起点23aと第1外周面201aとの間に配置されている第2電極32内において、面内方向に流れやすくなる。よって、第1外周面201aから集電板排出路23に電解液が流れやすくなる。

また、集電板排出路23の起点23aと、第1外周面201aとの平面視での距離dは、後述する第2電極32と液流出層33との合計厚み以上であることがより好ましい。この場合、第1外周面201aから集電板排出路23への電解液の流れをより効果的に抑制できる。

[0044] 「セルフフレーム」

セルフフレーム40は、イオン交換膜10と集電板20とセルフフレーム40によって形成された電極室に供給された電解液が、電極室の外に漏れだすのを防ぐ機能を有する。

セルフフレーム40の材料としては、例えば、塩化ビニル樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン、フッ素樹脂、エポキシ樹脂などのプラスチックを用いてもよいし、ゴムを用いてもよい。

[0045] 図2Aおよび図5Aに示すように、セルフフレーム40には、セルフフレーム供給管53と、セルフフレーム排出路57とが設けられている。セルフフレーム供給管53は、電解液タンクなどの外部から集電板流入口21iに電解液を供給する。セルフフレーム排出路57は、電極30の形成される電極室に供給された電解液を排出する。セルフフレーム供給管53およびセルフフレーム排出路57の断面形状は適宜選択可能とし、その寸法は水力学の管路の損失を小さくする経済的な目安とされる流量 $2.0 \sim 2.5 \text{ m/sec}$ を満たす値とすることが好ましい。

[0046] 図5Bは、b1-b1矢視で切断したセルフフレーム供給管53の断面図である。図5Bは、セルフフレーム供給管53のカラム幅方向の大きさw4および積層方向の高さh4を示す。セルフフレーム供給管53の断面形状は、図5Bに示すように矩形とすることができる。図5Cは、b2-b2矢視で切断したセルフフレーム排出路57の断面図である。図5Cは、カラム幅方向の大きさw5および積層方向の高さh5を示す。セルフフレーム排出路57の断面形状は、図5Cに示すように矩形とすることができる。

[0047] セルフフレーム40の集電板流入口21iとの対向面には、セルフフレーム供給管53からの集電板流入口21iに電解液を供給するフレーム開口部53aが設けられている。すなわちセルフフレーム40にはフレーム開口部53aが形成される。本実施形態の集電板ユニット200では、集電板20の集電板流入口21iとセルフフレーム40のフレーム開口部53aとが、シール部材51を介して接合されていることにより、集電板20とセルフフレーム40とが一体化されている。

また、セルフフレーム40の集電板排出口23bとの対向面には、セルフフレーム排出路57の開口部が設けられ、集電板排出口23bと接合されている。

[0048] 本実施形態の集電板ユニット200では、セルフフレーム40の集電板流入口21iとの対向面に、シール部材51の断面積よりも広い面積を有し、シール部材51よりも厚みの薄い溝54が設けられている。すなわち、集電板ユニット200は、集電板流入口21iとの対向面に、溝54が形成されたセルフフレーム40を有する。この場合、シール部材51の一部が溝54内に入り込むため、溝54が設けられていない場合と比較して、集電板流入口21iが開口されている集電板20の外周面201aと、セルフフレーム40との間の隙間52が狭くなり、歪みの少ない集電板ユニット200が得られる。また、溝54が設けられていることにより、セルフフレーム40と集電板20とを接合する際におけるシール部材51の位置ずれを抑止できる。さらに、セルフフレーム40と集電板20との間に挟まれたシール部材51が、厚み方向に圧縮されることによって生じるシール部材51の幅方向の変形が抑止される。その結果、セルフフレーム40と集電板20との間から漏れる電解液の量をより一層効果的に抑制できる。

[0049] シール部材51としては、リングなどを用いることができる。

シール部材51の材料としては、リングなどのパッキンに用いられる弾性材料を用いることができる。シール部材51の材料としては、具体的には、例えば、エチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）、フッ素ゴム、シリコンゴムなどのゴムが挙げられ、用途に応じて適宜選択すればよい。シール部材51の材料としては、耐電解液性に優れるEPDMまたはフッ素ゴムを選択することが好ましい。

[0050] 次に、本実施形態の集電板ユニット200の製造方法として、集電板20とセルフフレーム40とを一体化させる方法について例を挙げて説明する。

まず、集電板20の集電板流入口21iと、セルフフレーム40のフレーム開口部53aとを、シール部材51を介して対向配置する。次に、第1外周面201aをセルフフレーム40に押し付けながら、枠状のセルフフレーム40の内側に集電板20を嵌め込む。このことにより、シール部材51が押しつぶされて弾性変形し、集電板流入口21iとフレーム開口部53aとの接合

部における水密性が確保されるとともに、集電板20とセルフフレーム40とが一体化される。

[0051] 「電極」

電極30は、通液性を有する。本実施形態のレドックスフロー電池100では、図4および図6に示すように、電極30は、集電板20側から順に、第1電極31と、第2電極32と、液流出層33とが備えられている。

[0052] 図2A、図4、図6に示すように、第1電極31は、集電板20の凹部20Aに嵌合して流路Cを覆うように形成される。第1電極31は、周縁壁21の第1面21aよりも内側に存在する。より詳細には、凹部20Aのうち、周縁壁21の側面と内部壁22の第1面22aとに囲まれた領域に、第1電極31が嵌合されている。なお、周縁壁21の第1面21aは、電極30との対向面側の面とも言う。

[0053] 図2Aに示すように、凹部20Aの底面（内部壁22の第1面22a）には、流路Cが配置されている。そのため、集電板20から第1電極31に均一に電解液が供給される。また、本実施形態では、内部壁22の直上の第1領域D3にも電解液が供給されやすい。そのため、内部壁22の直上の第1領域D3と、二つの内部壁22の間の第2領域D4との間の電解液の供給状態の違いを小さくできる。

[0054] 第1電極31の厚さは、0.25～0.60mmとすることが好ましく、0.25～0.40mmとすることがより好ましい。第1電極31の厚さが、0.25mm以上であると、電解液が面内方向に広がりやすくなり、電解液の流れがより一層均一になりやすくなる。また、第1電極31の厚さが、0.60mm以下であると、セルCEの厚さを薄くでき、好ましい。

[0055] 図4および図6に示すように、第2電極32は、第1電極31のイオン交換膜10側の面上の全域に形成されている。さらに、第2電極32は、図4および図6に示すように、周縁壁21の第1面21aの一部を覆うように形成され、集電板20の集電板流入口21i側以外の縁部（平面視で集電板20の第1外周面201aを除く外周面201）から離間して設けられている

。このことにより、集電板流入口21i側以外の縁部に、図4および図6に示すように、第2電極32とセルフフレーム40とに挟まれた空間からなる集電板排出路23、24が形成されている。なお、カラム幅方向の縁部のうち、集電板排出路23の起点23aとなる位置から第1外周面201aまでの部分（図2Aに示す距離d）には、第2電極32が、第1電極31のイオン交換膜10側の面上から連続して、周縁壁21の第1面21aを覆うように設けられている。また、周縁壁21の第1面21aのうち、カラム長手方向の一方の縁部21b（集電板流入口21i側の縁部）には、図6に示すように、第2電極32が、第1電極31のイオン交換膜10側の面上から連続して、周縁壁21の第1面21aを覆うように設けられている。

[0056] 第2電極32の厚さは、0.01～0.80mmとすることが好ましく、0.02～0.50mmとすることがより好ましい。第2電極32の厚さが、0.01mm以上であると、第2電極32の導電性が良好となり、好ましい。また、第2電極32の厚さが、0.80mm以下であると、第2電極32における電解液の通液抵抗が大きくなりすぎず、良好な通液性が得られる。

[0057] 図4および図6に示すように、液流出層33は、第2電極32のイオン交換膜10側の面上に形成され、イオン交換膜10と接して配置されている。液流出層33は、セルフフレーム40で囲まれる領域全面に広がって設けられている。

液流出層33の厚さは、0.10～0.35mmとすることが好ましく、0.10～0.20mmとすることがより好ましい。液流出層33の厚さが、0.10mm以上であると、電解液を排出する効果が顕著となり、電極30に電解液を通過させるために必要な圧力が少なくて済むため、好ましい。また、液流出層33の厚さが、0.35mm以下であると、第2電極32とイオン交換膜10との間隔が広くなりすぎず（イオンの移動度が大きくなりすぎず）、セル抵抗率の増加が抑制されるため、好ましい。

[0058] 電極30（第1電極31、第2電極32、液流出層33）の材料としては

、例えば、炭素繊維を含む導電性シートを用いることができる。ここで言う炭素繊維とは、繊維状炭素であり、具体的には、例えば、カーボンファイバー、カーボンナノチューブなどが挙げられる。炭素繊維を含む導電性のシートとしては、例えば、カーボンフェルト、カーボンペーパー、カーボンナノチューブシート等を用いることができる。

[0059] 炭素繊維を含む導電性シートからなる電極30を用いることにより、電解液と電極30との接触面積が十分に確保された反応性の高いレドックスフロー電池100が得られる。特に、電極30が、繊維径1 μ m以下のカーボンナノチューブを含む場合、カーボンナノチューブの繊維径が十分に小さいため、電解液と電極30との接触面積をより効果的に大きくでき、好ましい。一方、繊維径1 μ m以上のカーボンファイバーを含む導電性シートは、強度が強く破れにくい。このため、電極30が、繊維径1 μ m以上のカーボンファイバーを含む場合、強度の高いレドックスフロー電池100となり、好ましい。

[0060] 液流出層33は、電解液が通液する多数の孔を有する多孔性（多孔質）のものであればよく、導電性を有するものであってもよいし、導電性を有していなくてもよい。液流出層33が、導電性を有する場合、より一層、抵抗の低いセルCEとなり、好ましい。

[0061] 第1電極31は、第2電極32より通液性が高いことが好ましい。第1電極31の通液性が第2電極32の通液性より高いと、第1電極31に流入した電解液の流れが、第2電極32によって阻まれて面内方向に広がりやすくなる。このことにより、第2電極32全面に電解液をより均一に流入させやすくなる。

[0062] 具体的には、第1電極31の透過率は、第2電極32の透過率と比べて、100倍以上であることが好ましく、300倍以上であることがより好ましく、1000倍以上であることがさらに好ましい。

当該関係を実現できる具体的な例としては、第1電極31として繊維径1 μ m以上の炭素繊維等により構成されたカーボンフェルト、カーボンペーパー

一などを用い、第2電極32として繊維径1 μ m以下のカーボンナノチューブにより構成されたカーボンナノチューブシートなどを用いる場合が挙げられる。

なお、第1電極31の透過率とは、面内方向の透過率を意味する。第2電極32の透過率とは、積層方向（面内方向の法線方向）の透過率を意味する。

[0063] 液流出層33は、第2電極32より流出した電解液を排出路へと導く機能を有する。そのため、液流出層33は、第2電極32より通液性が高いことが好ましい。液流出層33の面内方向の通液性が第2電極32の積層方向の通液性より高いと、電解液が速やかに液流出層33を介して集電板排出路23、24に排出され、第2電極32の集電板排出路23、24近傍における電解液の流れの差が少なくなる。その結果、第2電極32の全面を用いて効率よく充放電反応を行うことができるとともに、抵抗の低いセルCEとなり、好ましい。

[0064] 具体的には、液流出層33の透過率は、第2電極32の透過率と比べて、50倍以上であることが好ましく、100倍以上であることがより好ましく、300倍以上であることがさらに好ましく、1000倍以上であることが特に好ましい。

当該関係を実現できる具体的な例としては、液流出層33として第1電極31と同様に、繊維径1 μ m以上の炭素繊維等により構成されたカーボンフェルト、カーボンペーパーなどを用い、第2電極32として繊維径1 μ m以下のカーボンナノチューブにより構成されたカーボンナノチューブシートなどを用いる場合が挙げられる。

なお、液流出層33の透過率とは、面内方向の透過率を意味する。

[0065] 本実施形態のレドックスフロー電池100では、電極30が、集電板20側から順に、第1電極31と、第2電極32と、液流出層33とが積層されている。また、第1電極31および液流出層33の通液性が第2電極32よりも高い。このため、第2電極32の全面を用いて効率よく充放電反応を行

うことができる。

[0066] 電極 30 (第 1 電極 31、第 2 電極 32、液流出層 33) の通液性は、ダルシー則の透過率 (以下、単に透過率と言うことがある。) により評価できる。ダルシー則は、多孔性媒体の透過率を表すのに用いられるのが一般的である。ダルシー則は、便宜上、多孔性材料以外の部材にも適用できる。その際、不均一で異方性のある部材については、最も低い透過率となる方向の透過率を採用する。

[0067] ダルシー則の透過率 k (m^2) は、粘度 μ ($Pa \cdot sec$) の液を通液させる部材の断面積 S (m^2)、部材の長さ L (m)、流量 Q (m^3/sec) を通液した際の部材の液流入側と液流出側の差圧 ΔP (Pa) から、次式で表される液体の透過流束 (m/sec) の関係より算出される。

[0068] [数1]

$$\frac{Q}{S} = \frac{k}{\mu} \times \frac{\Delta P}{L} \quad \dots (1)$$

[0069] 「電解液」

電解液としては、レドックスフロー電池の電解液として使用できる公知のものを用いることができる。例えば、電解液として、硫酸バナジウム水溶液を用いることができる。

[0070] 「レドックスフロー電池の動作」

次に、本実施形態のレドックスフロー電池 100 の動作の一例について、図 5A を用いて説明する。

図 1 に示すレドックスフロー電池 100 の電極 30 には、図 5A に示すように、セルフフレーム 40 に設けられたセルフフレーム供給管 53 のフレーム開口部 53a から、集電板 20 の集電板供給管 C3 に、集電板流入口 21i を介して電解液が供給される。

[0071] 電極 30 内に供給された電解液は、電極 30 と反応する。反応時に生じたイオンは、イオン交換膜 10 を介して電極 30 間を流通し、充放電を行う。

反応後の電解液は、集電板 20 の有する集電板排出路 23、24 を介して集電板排出口 23 b から、セルフフレーム 40 のセルフフレーム排出路 57 に排出される。

[0072] 本実施形態では、図 5 A に示すように、集電板流入口 21 i から集電板供給管 C3 に供給された電解液は、流路 C の第 1 流路 C1 に沿って流れ（流れ f11）、第 1 流路 C1 から分岐して第 2 流路 C2 に沿って流れる（流れ f12）。すなわち、電解液は、凹部 20 A の面内方向に広がって流される。流路 C を介して凹部 20 A の全面に広がった電解液は、電極 30 を反応しながら通過し、集電板排出路 23、24 を介して排出される（流れ f13）。

[0073] 本実施形態では、図 5 A に示すように、電解液が凹部 20 A の面内方向に広がって全面に行き渡るため、電極 30 が面内方向全面にわたって利用される。その結果、レドックスフロー電池 100 のセル CE の抵抗が小さくなるとともに、充放電特性が向上する。

[0074] 本実施形態の集電板ユニット 200 では、図 5 A に示すように、集電板流入口 21 i とフレーム開口部 53 a とが、シール部材 51 を介して接合されている。したがって、枠状のセルフフレーム 40 の内に集電板 20 を嵌め込むことにより生じる、集電板 20 の第 1 外周面 201 a とセルフフレーム 40 との間隙 52 に電解液が漏れることを防止できる。その結果、集電板 20 とセルフフレーム 40 との間隙 52 が流路となって、電極で反応を行うことなしに排出される電解液量が抑制される。

[0075] よって、本実施形態の集電板ユニット 200 を、集電板 20 およびセルフフレーム 40 として備えた本実施形態のレドックスフロー電池 100 は、セルフフレーム 40 と集電板 20 との間から漏れる電解液量が抑制される。このため、本実施形態のレドックスフロー電池 100 は、セルフフレーム 40 から供給される電解液のうち、電極 30 に供給されずに排出される量（リーク量）が少なく、液容量密度（ kWh/m^3 ）の高い。

[0076] 以上、本発明の好ましい実施の形態について詳述したが、本発明は特定の実施の形態に限定されるものではない。本発明は、特許請求の範囲内に記載

された本発明の要件の範囲内において、種々の変形・変更が可能である。

[0077] (他の例)

集電板20の形状は、図1～図6に示す構成に限定されるものではない。具体的には、集電板20の流路Cの平面形状および断面形状は、図2A～図6に示す形状に限定されるものではなく、集電板20の大きさ、集電板ユニットを備えるレドックスフロー電池の用途などに応じて適宜決定でき、特に限定されない。

また、電極30は、図4に示す集電板20側から順に第1電極31と、第2電極32と、液流出層33とが積層されたものに限定されない。例えば、電極は、1層からなるものであってもよいし、2層からなるものであってもよいし、4層以上積層されたものであってもよい。

実施例

[0078] 以下に示す条件で、図2Aに示す集電板ユニットに電解液を供給した場合の流体解析を行った。

[0079] 「流体解析条件」

シミュレーション解析ソフト（アンシス・ジャパン株式会社製、ANSYS CFX）を用いて、表1に示す条件1～7の寸法条件を満たす図2Aに示す集電板ユニット200について、電解液を供給した場合の流体解析を実行した。なお、計算は層流として扱った。

なお、電解液の粘性、集電板の溝幅または径、流速よりレイノルズ数 Re を算出し、その値が臨界値（ $Re = 2000$ ）以下となる場合を層流とよぶ。この系を離散化数値流体解析する際に使用する微分方程式（連続の式、運動量保存則）にて、流速の時間平均を行わない計算方法とすることを「層流として扱った」とする。一方、速度の時間平均を採用すると、扱う微分方程式に乱流効果の式を含めるものとなる。この場合を「乱流として扱った」とよぶ。

[0080]

[表1]

	[mm]								[mm ²]		
	距離d	隙間の 広さ	W1	W2	W3	W4	L1	L2	A1	A2	A3
条件1	0	0.01	17	12.3	3	25	93	100	1.7	0.6	1.2
条件2	0.1										
条件3	0.25										
条件4	0.5										
条件5	1.5										
条件6	4										
条件7	リーク無	-									

[0081] 表1に示す距離dおよび隙間の広さは、以下に示すとおりである。

距離d：図2Aに示す集電板排出路23の起点23aと、集電板流入口21iが開口されている集電板20の外周面（第1外周面201a）との平面視での距離である。

隙間の広さ：図2Aに示す集電板20とセルフフレーム40との間の隙間52であり、これらの嵌めあい公差から算出される寸法として0.01mmとした。

[0082] 表1に示す条件1～条件6は、シール部材51を設置していない場合である。

条件7は、シール部材51を設置した場合であり、セルフフレーム40と集電板20との間から漏れる電解液はないもの（リーク無）とした。

[0083] 表1に示す以下の符号は、以下に示すとおりであり、図2A～図2D中の符号と対応する。

W1：第2流路C2の長さである。

W2：第1流路C1と集電板排出路23の間の距離である。

W3：周縁壁21の第1面21aのカラム幅方向の長さである。

W4：カラム幅である。

L1：第1流路C1の長さである。

L2：カラム長手方向の長さである。

A 1 : a 1 - a 1 矢視で切断した第 1 流路 C 1 の断面積 (幅 $w_1 = 1.3 \text{ mm}$ 、高さ $h_1 = 1.3 \text{ mm}$) である。

A 2 : a 2 - a 2 矢視で切断した第 2 流路 C 2 の断面積 (幅 $w_2 = 0.8 \text{ mm}$ 、高さ $h_2 = 0.8 \text{ mm}$) である。

A 3 : a 3 - a 3 矢視で切断した集電板排出路 2 3 の断面積 (幅 $w_3 = 1.1 \text{ mm}$ 、高さ $h_3 = 1.1 \text{ mm}$) である。

[0084] セルフレーム供給管 5 3 およびセルフレーム排出路 5 7 の断面形状は、以下に示すとおりであり、図 5 B および図 5 C 中の符号と対応する。

セルフレーム供給管 5 3 の断面形状は、幅 $w_4 = 1.0 \text{ mm}$ 、高さ $h_4 = 0.5 \text{ mm}$ の矩形とした。

セルフレーム排出路 5 7 の断面形状は、幅 $w_5 = 0.5 \text{ mm}$ 、高さ $h_5 = 1.0 \text{ mm}$ とした。

[0085] (電解液流入流出条件)

電解液を、硫酸バナジウム水溶液 (V 濃度 1.8 mol/L 、硫酸濃度 4.5 mol/L) とした。

カラム幅 (W_4) × カラム長手方向の長さ (L_2) に流入させる流量 (Q) (以下、「全流量」という。) を 25 mL/min とし、電極中央断面の法線方向の流速を一定に保つように流量を調整した。電解液の流出条件は、自由流出とした。

[0086] (電極条件)

第 1 電極の厚みは 0.37 mm とし、面内方向の透過率は $7.1 \times 10^{-11} [\text{m}^2]$ とした。

第 2 電極の厚みは 0.40 mm とし、積層方向 (面内方向の法線方向) 透過率は $2.7 \times 10^{-13} [\text{m}^2]$ とした。

液流出層の厚みは 0.11 mm とし、面内方向の透過率は $4.1 \times 10^{-11} [\text{m}^2]$ とした。

各層の透過率は、ダルシー則を用いて算出した。

[0087] 「セル内に導入される流量の算出」

表 1 に示す条件 1 ～条件 7 の各集電板ユニットについて、以下に示す方法により、図 2 A に示す集電板流入口 2 1 i を介して集電板供給管 C 3 から供給される流量として、集電板流入口 2 1 i から 4 mm 下流側の位置を流れる集電板供給管 C 3 の流量を求めた。

まず、集電板供給管 C 3 の断面を格子状に分割して略 9 等分し、分割した各領域の中央部の流速を求め、各領域の面積を用いて各領域ごとに流量を算出した。得られた各領域の流量の総和を、集電板供給管 C 3 の断面積（幅 1.0 mm、高さ 0.5 mm）で除し、集電板供給管 C 3 の流量とした。

この数値をセル内に導入される流量（Q2）とした。全流量（Q）は 25 mL/min であるので、それらの差（Q-Q2）からリーク量を算出した。

[0088] 「リーク割合の算出」

下記式を用いて、上記リーク量（Q-Q2）を導入全流量（Q）で除して、リーク割合を算出した。その結果を表 2 および図 8 に示す。

表 2 に示す条件 7（セルフフレーム 40 と集電板 20 との間から漏れる電解液はない（リーク無））の「流量総計/A4」は、集電板供給管 C 3 内（幅 1.0 mm、高さ 0.5 mm）の流速（{全流量（Q）25 mL/min / (1.0 mm × 0.5 mm)} = 0.83 m/s）である。また、表 2 に示す条件 1 ～7 の「流量総計/A4」は、条件 7 の「流量総計/A4」からリーク割合分の流量を除いた場合の集電板供給管 C 3 内の流速である。

[0089] [数2]

$$\text{リーク割合(\%)} = \frac{\text{全流量(Q)} - \text{セル内に導入される流量(Q2)}}{\text{全流量(Q)}} \times 100$$

[0090]

[表2]

	距離d mm	流量総計/ A4 (m/s)	セル内に 導入される流量 (相対値)	リーク 割合	液容量 密度割合 (相対値)
条件1	0	0.20118	24.2%	75.8%	24.2%
条件2	0.1	0.69178	83.4%	16.6%	83.4%
条件3	0.25	0.7229	87.1%	12.9%	87.1%
条件4	0.5	0.74161	89.4%	10.6%	89.4%
条件5	1.5	0.76931	92.7%	7.3%	92.7%
条件6	4	0.79231	95.5%	4.5%	95.5%
条件7	リーク無	0.82971	100.0%	0.0%	100.0%

[0091] 図7は、距離dとリーク割合との関係を示したグラフである。図7において、縦軸はリーク割合であり、横軸は距離dである。

図7に示すように、距離dが僅かでも大きくなると、リーク割合が激減する。このことから、上記の流体解析条件である場合にリーク割合を低減するには、距離dを0.10mm以上、4.00mm以下とすることが好ましく、0.25mm以上、2.00mm以下とすることがより好ましい。さらに、第2電極への電解液供給の均一性の点から、距離dを0.50mm以上、1.50mm以下とすることが望ましい。

[0092] 「液容量密度の算出」

下記式を用いて、セル内に導入される流量(Q2)を導入全流量(Q)で除して液容量密度(相対値)を算出した。その結果を表2および図9に示す。

[0093] [数3]

$$\text{液容量密度割合相対値(\%)} = \frac{\text{セル内に導入される流量量(Q2)}}{\text{全流量(Q)}} \times 100$$

[0094] 図8は、距離dと液容量密度(相対値)との関係を示したグラフである。

図8において、縦軸は液容量密度(相対値)であり、横軸は距離dである。

図8に示すように、距離dが僅かでも大きくなると、液容量密度(相対値)

) が激増する。このことから、上記の流体解析条件である場合に液容量密度 (相対値) を高くするには、距離 d を 0.10 mm 以上、 4.00 mm 以下とすることが好ましく、 0.25 mm 以上、 2.00 mm 以下とすることがより好ましい。さらに、第 2 電極への電解液供給の均一性の点から、距離 d を 0.50 mm 以上、 1.50 mm 以下とすることが望ましい。

[0095] 「セル抵抗率の算出」

セル抵抗率 [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] は、充放電を行って充放電曲線を得た後に、中点法を用いて、以下の式 (4) から算出した。充電と放電は同じ電流で行う。

$$\rho_{S,\text{cell}} = S \times (V_1 - V_2) / (2 \times I) \quad \dots (4)$$

ここで、

$\rho_{S,\text{cell}}$: セル抵抗率 [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]

S : 電極面積 [cm^2]

V_1 : 充電曲線の中点電圧 [V]

V_2 : 放電曲線の中点電圧 [V]

I : 充放電電流 [A]

である。

[0096] この算出方法をより詳細に説明する。

充放電曲線では必ず、充電曲線が上になり、放電曲線が下になる。これは、電池の内部抵抗に起因する。すなわち、放電の際には、開放端電圧 (電流が流れていないときの電圧) に対して、電池の内部抵抗の分の電圧降下 (過電圧) 分が放電電圧となる。

一方、充電は開放端電圧に対して、電池の内部抵抗の分の電圧上昇 (過電圧) 分が充電電圧となる。これを式にすると;

$$\text{充電電圧 (V)} = \text{開放端電圧 (V)} + \text{過電圧 (V)} \quad \dots (1-a)$$

$$\text{放電電圧 (V)} = \text{開放端電圧 (V)} - \text{過電圧 (V)} \quad \dots (1-b)$$

$$\text{過電圧 (V)} = \text{電池の内部抵抗 (\Omega)} \times \text{充放電電流 (I)} \quad \dots (1-c)$$

(1-a) ~ (1-c) から、

電池の内部抵抗 (Ω) = {充電電圧 (V) - 放電電圧 (V)} / $2 \times$ 充放電電流 (I)、が得られる。ここで、充放電電流 (I) を電流密度にすると、セル抵抗率 [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] の式が得られる。

[0097] ここで、充放電曲線 (横軸: 電気容量 (Ah)、縦軸: 電池電圧 (V)) において、充電曲線から得られた充電容量の $1/2$ での電圧 (V_1) を充電電圧とし、及び、放電曲線から得られた放電容量の $1/2$ での電圧 (V_2) を放電電圧としたものが中点法によるセル抵抗率 [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] の算出方法である。

産業上の利用可能性

[0098] 本発明の集電板ユニットを備えるレドックスフロー電池では、循環する電解液を効果的に電極に供給できる。このため、本発明のレドックスフロー電池では、充放電時に電極を効率よく最大限利用できる。したがって、本発明のレドックスフロー電池は、大容量蓄電池のレドックスフロー電池として好適である。

符号の説明

[0099] 10 イオン交換膜、20 集電板、20A 凹部、21 周縁壁、21a 第1面、21i 集電板流入口、22 内部壁、22a 内部壁の第1面、
23、24 集電板排出路、23a 起点、23b 集電板排出口、30 電極、31 第1電極、32 第2電極、33 液流出層、40 セルフレーム、
51 シール部材、52 隙間、53 セルフレーム供給管、
53a フレーム開口部、54 溝、57 セルフレーム排出路、
100 レドックスフロー電池、200 集電板ユニット、201 外周面、
201a 第1外周面、201b 第2外周面、CE セル、C 流路、
C1 第1流路、C2 第2流路、C3 集電板供給管

請求の範囲

- [請求項1] イオン交換膜と集電板との間に配置された電極と、前記集電板および前記電極の外周面を囲む枠状のセルフフレームとを有するレドックスフロー電池に用いられる集電板ユニットであり、
- 前記集電板ユニットは、前記集電板と前記セルフフレームとが一体化されてなり、
- 前記集電板は、前記電極との対向面に凹状に形成された溝からなる流路と、前記集電板を貫通して前記流路に電解液を供給する集電板供給管とを有し、前記集電板供給管は、前記セルフフレームと対向する前記外周面に開口された集電板流入口を有し、
- 前記セルフフレームの前記集電板流入口との対向面には、前記集電板流入口に前記電解液を供給するフレーム開口部が設けられ、
- 前記集電板流入口と前記フレーム開口部とが、シール部材を介して接合されている集電板ユニット。
- [請求項2] 前記セルフフレームの前記集電板流入口との対向面に、前記シール部材の断面積よりも広い面積を有し、前記シール部材よりも厚みの薄い溝が設けられている請求項1に記載の集電板ユニット。
- [請求項3] 前記集電板は、平面視矩形であり、
- 前記集電板の前記電極との対向面の縁部に沿って、前記電解液を排出する集電板排出路が設けられ、
- 前記集電板排出路は、前記集電板流入口が開口されている第1外周面と平面視で並行に配置された第2外周面に集電板排出口を有し、前記集電板排出路の起点は、前記第1外周面と平面視で離間する位置に配置されている請求項1または請求項2に記載の集電板ユニット。
- [請求項4] 前記電極は、前記集電板側から順に、第1電極と、第2電極と、液流出層とが積層されており、前記第1電極および前記液流出層の通液性が前記第2電極よりも高い請求項3に記載の集電板ユニット。
- [請求項5] 前記第2電極の側面および前記液流出層の集電板側の面が、前記集

電板排出路の内壁の一部を兼ねる請求項4に記載の集電板ユニット。

[請求項6] 前記集電板排出路の起点と、前記第1外周面との平面視での距離が、前記第2電極の厚み以上である請求項5に記載の集電板ユニット。

[請求項7] 前記集電板の前記電極との対向面であって縁部から離間した領域に、前記電極が収納される凹部が設けられ、前記凹部の底面に前記流路が配置されている請求項1～請求項6のいずれか一項に記載の集電板ユニット。

[請求項8] 前記凹部の深さが、前記電極の厚さ以下である請求項7に記載の集電板ユニット。

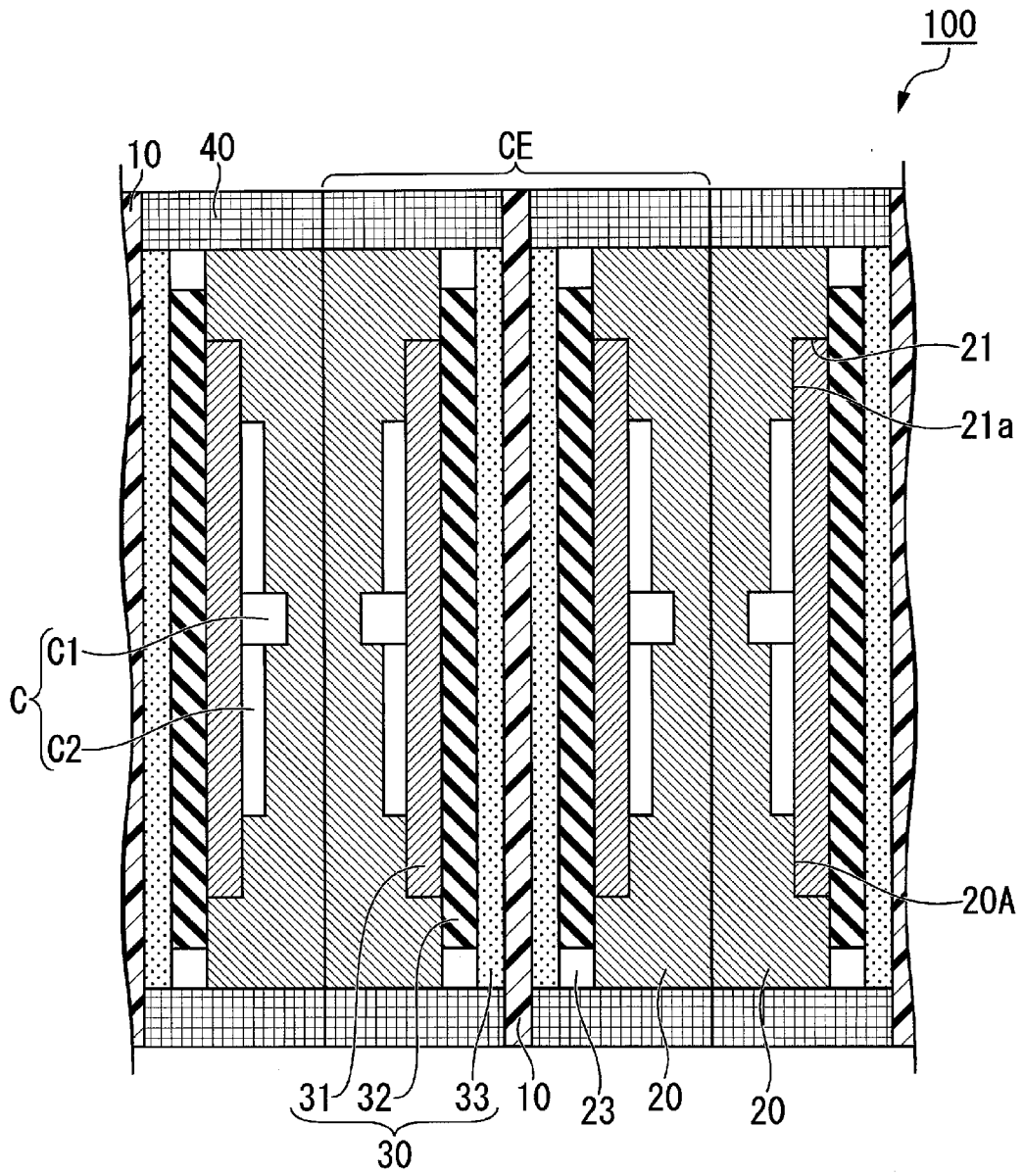
[請求項9] 前記集電板排出路が、前記集電板の平行な2辺にそれぞれ設けられている請求項3～請求項8のいずれか一項に記載の集電板ユニット。

[請求項10] 前記集電板排出路の起点と、前記第1外周面との平面視での距離が、0.25mm以上4mm以下である請求項3～請求項9のいずれか一項に記載の集電板ユニット。

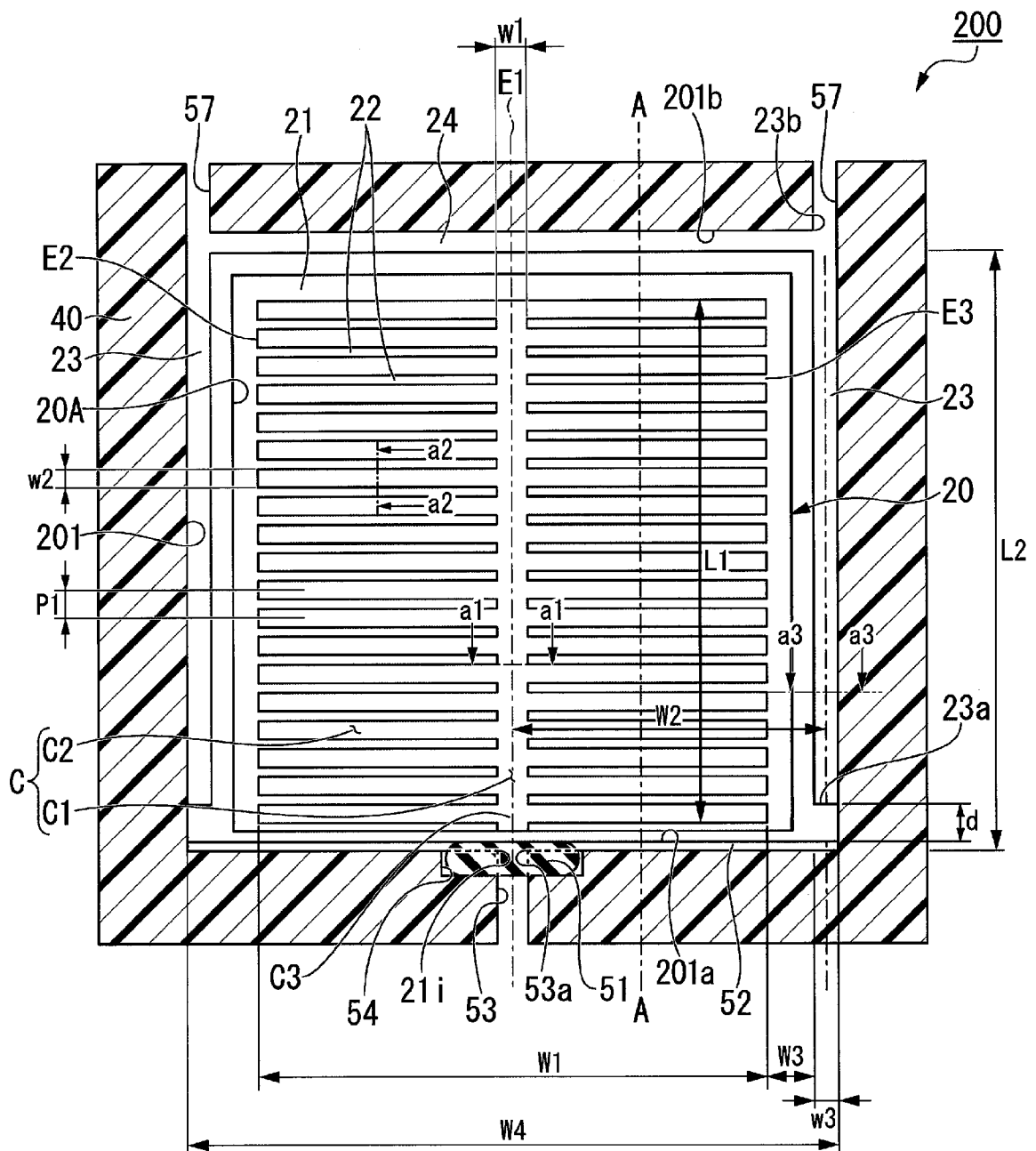
[請求項11] イオン交換膜と集電板との間に配置された電極と、前記集電板の外周面を囲む枠状のセルフフレームとを有するレドックスフロー電池であり、

前記集電板および前記セルフフレームとして、請求項1～請求項10のいずれか一項に記載の集電板ユニットが備えられているレドックスフロー電池。

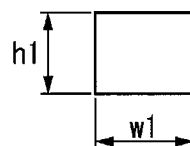
[図1]



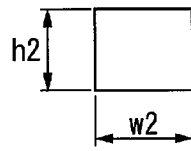
[図2A]



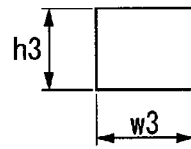
[図2B]



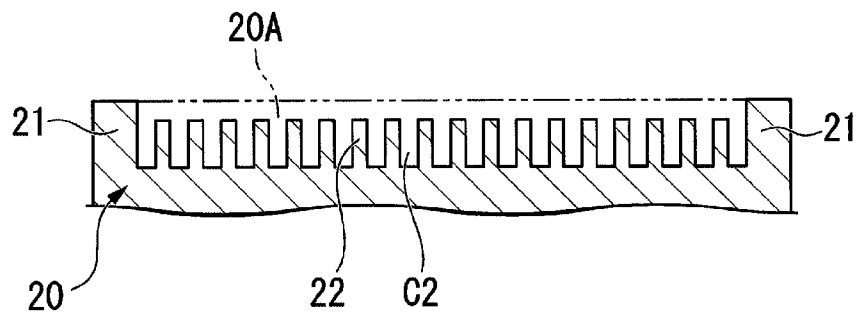
[図2C]



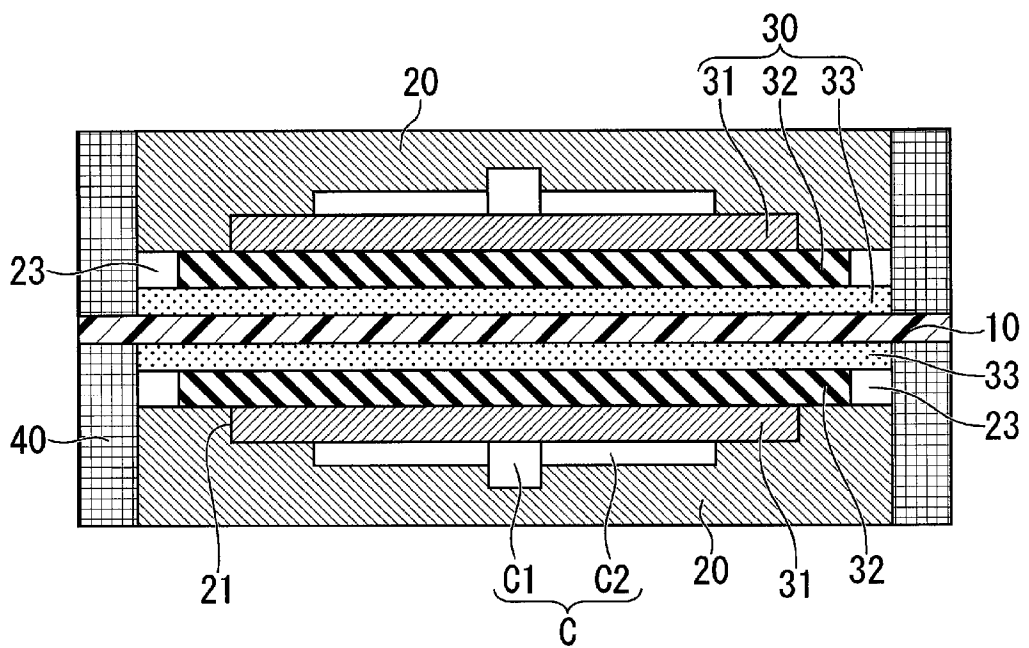
[図2D]



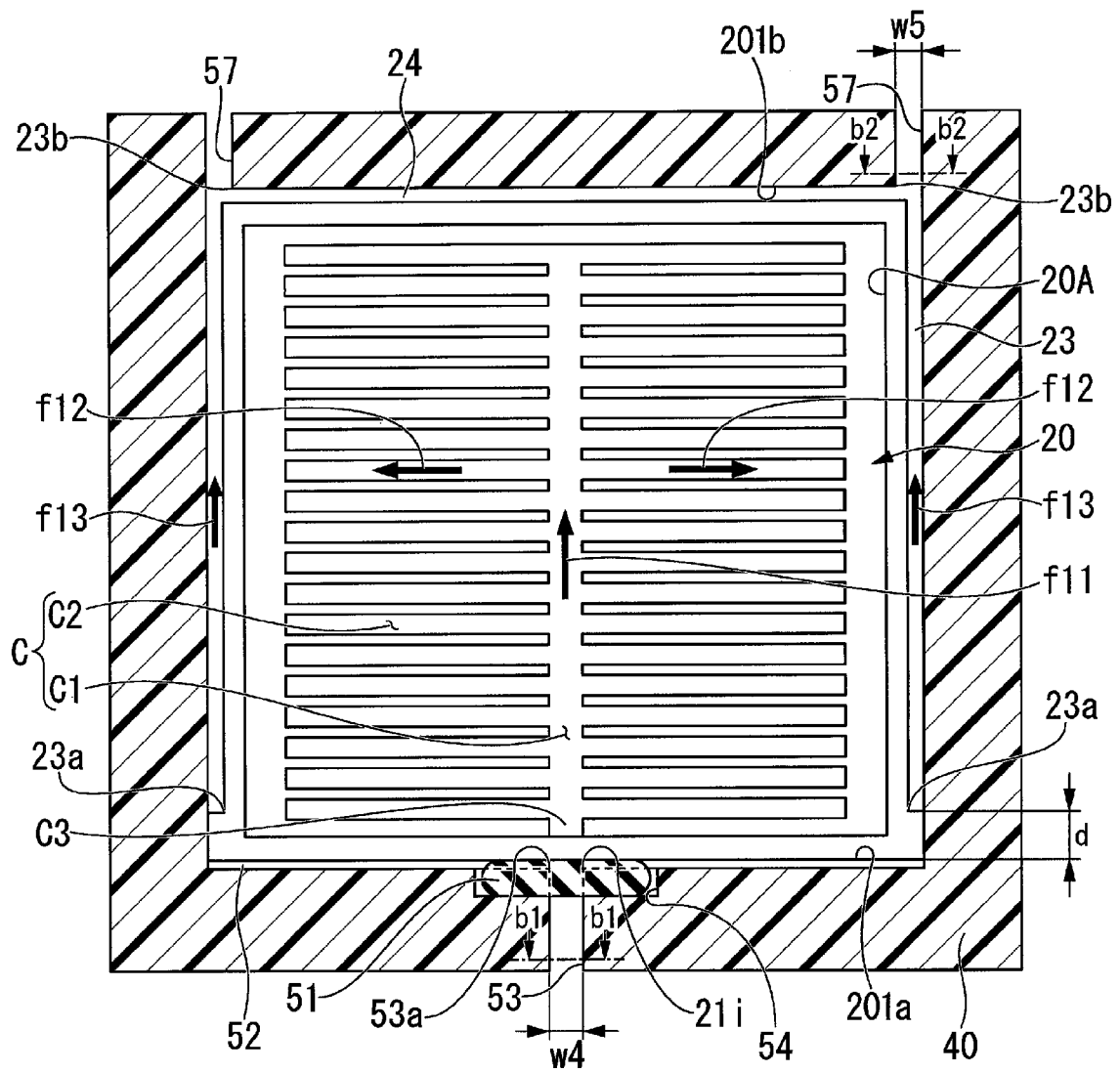
[図3]



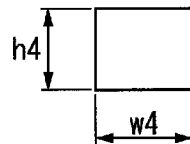
[図4]



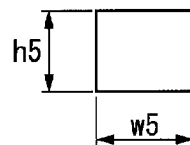
[図5A]



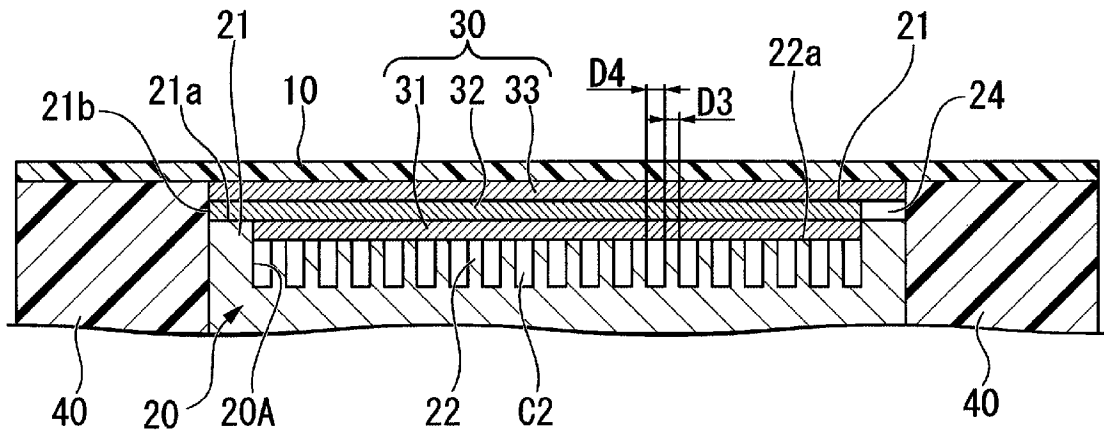
[図5B]



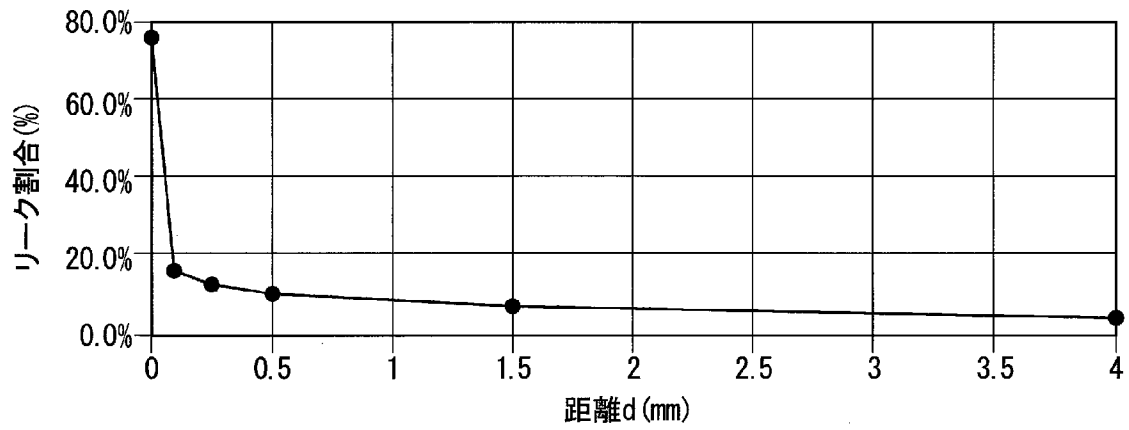
[図5C]



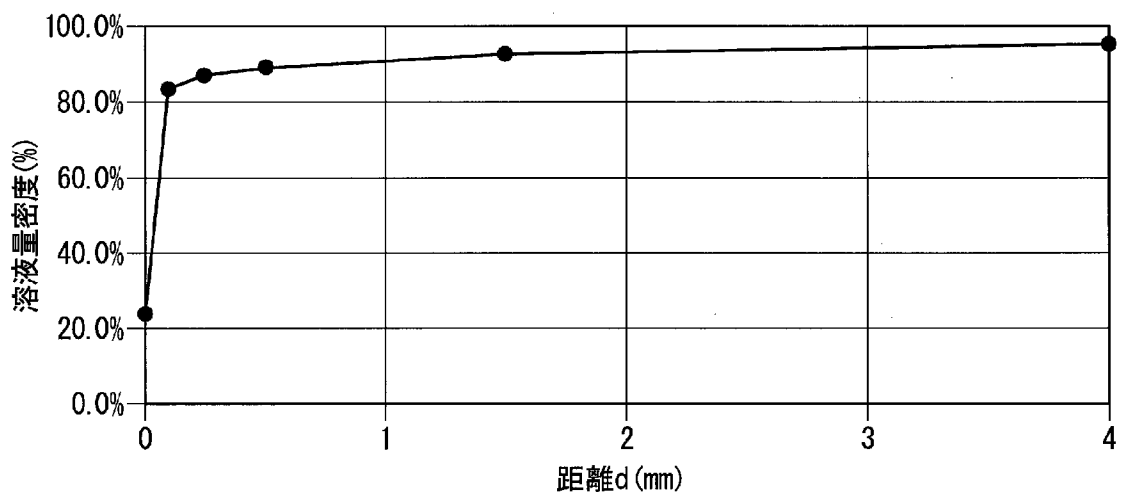
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/050548

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. H01M4/86(2006.01)i, H01M8/0202(2016.01)i, H01M8/0247(2016.01)i, H01M8/0258(2016.01)i, H01M8/026(2016.01)i, H01M8/0273(2016.01)i, H01M8/18(2006.01)i, H01M8/2455(2016.01)i FI: H01M8/18, H01M8/0273, H01M8/0258, H01M8/2455, H01M8/0202, H01M8/026, H01M8/0247, H01M4/86M According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>										
<p>B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. H01M8/00-8/0297, H01M8/08-8/2495, H01M4/86-4/98</p>										
<p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:80%;">Published examined utility model applications of Japan</td> <td style="width:20%;">1922-1996</td> </tr> <tr> <td>Published unexamined utility model applications of Japan</td> <td>1971-2020</td> </tr> <tr> <td>Registered utility model specifications of Japan</td> <td>1996-2020</td> </tr> <tr> <td>Published registered utility model applications of Japan</td> <td>1994-2020</td> </tr> </table>			Published examined utility model applications of Japan	1922-1996	Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020	Registered utility model specifications of Japan	1996-2020	Published registered utility model applications of Japan	1994-2020
Published examined utility model applications of Japan	1922-1996									
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020									
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020									
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020									
<p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>										
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p>										
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.								
A	JP 2018-107080 A (SHOWA DENKO KK) 05.07.2018 (2018-07-05), entire text, all drawings	1-11								
A	JP 2012-099368 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 24.05.2012 (2012-05-24), entire text, all drawings	1-11								
A	WO 2016/072192 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 12.05.2016 (2016-05-12), entire text, all drawings	1-11								
A	WO 2018/026005 A1 (SHOWA DENKO KK) 08.02.2018 (2018-02-08), entire text, all drawings	1-11								
A	WO 2018/062356 A1 (SHOWA DENKO KK) 05.04.2018 (2018-04-05), entire text, all drawings	1-11								
<table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%;"><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.</td> <td style="width:50%;"><input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.						
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.									
<table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align:top;"> * 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 </td> <td style="width:50%; vertical-align:top;"> "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 </td> </tr> </table>			* 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						
* 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 04.03.2020		Date of mailing of the international search report 17.03.2020								
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/JP2019/050548

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/105648 A1 (SHOWA DENKO KK) 14.06.2018 (2018-06-14), entire text, all drawings	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2019/050548

JP 2018-107080 A	05.07.2018	(Family: none)
JP 2012-099368 A	24.05.2012	(Family: none)
WO 2016/072192 A1	12.05.2016	US 2017/0237104 A1 whole document
WO 2018/026005 A1	08.02.2018	US 2019/0267657 A1 whole document
WO 2018/062356 A1	05.04.2018	US 2019/0221875 A1 whole document
WO 2018/105648 A1	14.06.2018	EP 3553859 A1 whole document

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/86(2006.01)i; H01M 8/0202(2016.01)i; H01M 8/0247(2016.01)i; H01M 8/0258(2016.01)i; H01M 8/026(2016.01)i; H01M 8/0273(2016.01)i; H01M 8/18(2006.01)i; H01M 8/2455(2016.01)i FI: H01M8/18; H01M8/0273; H01M8/0258; H01M8/2455; H01M8/0202; H01M8/026; H01M8/0247; H01M4/86 M		
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）） H01M8/00-8/0297; H01M8/08-8/2495; H01M4/86-4/98 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 - 2020年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2020年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2020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	JP 2018-107080 A（昭和電工株式会社）05.07.2018（2018-07-05） 全文、全図	1-11
A	JP 2012-099368 A（住友電気工業株式会社）24.05.2012（2012-05-24） 全文、全図	1-11
A	WO 2016/072192 A1（住友電気工業株式会社）12.05.2016（2016-05-12） 全文、全図	1-11
A	WO 2018/026005 A1（昭和電工株式会社）08.02.2018（2018-02-08） 全文、全図	1-11
A	WO 2018/062356 A1（昭和電工株式会社）05.04.2018（2018-04-05） 全文、全図	1-11
A	WO 2018/105648 A1（昭和電工株式会社）14.06.2018（2018-06-14） 全文、全図	1-11
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 04.03.2020	国際調査報告の発送日 17.03.2020	
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） 太田 一平 4X 3841 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

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/JP2019/050548

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-107080 A	05.07.2018	(ファミリーなし)	
JP 2012-099368 A	24.05.2012	(ファミリーなし)	
WO 2016/072192 A1	12.05.2016	US 2017/0237104 A1 the whole document	
WO 2018/026005 A1	08.02.2018	US 2019/0267657 A1 the whole document	
WO 2018/062356 A1	05.04.2018	US 2019/0221875 A1 the whole document	
WO 2018/105648 A1	14.06.2018	EP 3553859 A1 the whole document	