202410524

(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 202410524 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：112121248 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 06 月 07 日

(51)Int. Cl.： *H01M8/18 (2006.01)* *H01M8/04313 (2016.01)*
H01M8/04537 (2016.01)

(30)優先權：2022/06/08 日本 2022-093332

(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
日商佳里多控股公司 (日本) CARLIT HOLDINGS CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：中石博之 NAKAISHI, HIROYUKI (JP) ；向畠真一郎 MUKOBATA, SHINICHIROU (JP) ；金本和之 KANEMOTO, KAZUYUKI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：4 共 44 頁

(54)名稱

電極、電池單元及氧化還原液流電池

(57)摘要

本發明係一種電極，其係氧化還原液流電池用之電極，且具備片狀之基材、及擔載於上述基材之觸媒，上述基材包含含有鈦之複數個粒子相互結合而成之燒結體，上述觸媒含有以覆蓋上述複數個粒子中之至少一部分之方式設置之第一氧化物，上述第一氧化物係含有選自由鎢、鉬、鈰、鈸及釩所組成之群中之至少一種第一元素與釕之氧化物，於上述電極之每 1 m^2 面積中，上述觸媒中所含之銥之含量及鈀之含量分別為 1 g 以下。

指定代表圖：

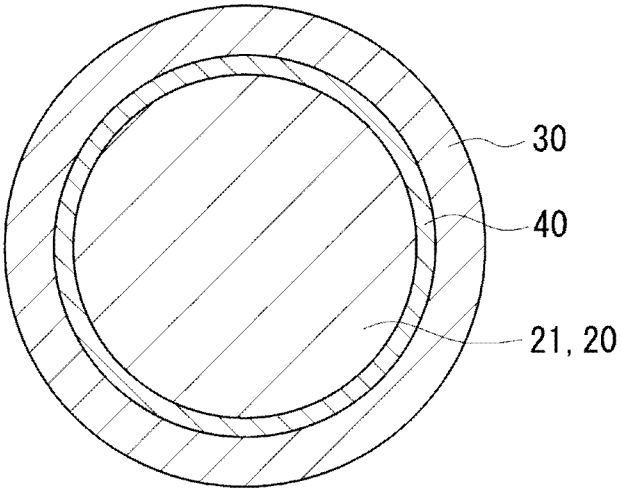
符號簡單說明：

20:基材

21:粒子

30:觸媒

40:中間層



【圖3】

【發明摘要】

【中文發明名稱】

電極、電池單元及氧化還原液流電池

【中文】

本發明係一種電極，其係氧化還原液流電池用之電極，且具備片狀之基材、及擔載於上述基材之觸媒，上述基材包含含有鈦之複數個粒子相互結合而成之燒結體，上述觸媒含有以覆蓋上述複數個粒子中之至少一部分之方式設置之第一氧化物，上述第一氧化物係含有選自由鎢、鉭、鈰、鈸及釩所組成之群中之至少一種第一元素與釕之氧化物，於上述電極之每1 m^2面積中，上述觸媒中所含之銥之含量及鈀之含量分別為1 g以下。

【指定代表圖】

圖3

【代表圖之符號簡單說明】

20:基材

21:粒子

30:觸媒

40:中間層

【發明說明書】

【中文發明名稱】

電極、電池單元及氧化還原液流電池

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種電極、電池單元及氧化還原液流電池。本申請案主張基於2022年6月8日提出申請之日本專利申請案即日本專利特願2022-093332號之優先權。該日本專利申請案中所記載之全部記載內容以參照之方式援用於本說明書中。

【先前技術】

【0002】

專利文獻1、2揭示一種氧化還原液流電池用電極。該電極於基材擔載有觸媒。觸媒係金屬之氧化物。作為觸媒發揮功能之金屬氧化物例如含有釩、銥、鈀等金屬元素。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1]日本專利特開2017-143002號公報

[專利文獻2]日本專利特開2019-164882號公報

【發明內容】

【0004】

本發明之電極係氧化還原液流電池用之電極，且

具備片狀之基材、及擔載於上述基材之觸媒，

上述基材包含含有鈦之複數個粒子相互結合而成之燒結體，

上述觸媒含有以覆蓋上述複數個粒子中之至少一部分之方式設置之第一氧化物，

上述第一氧化物係含有選自由鎢、鉬、鈰、鈸及釩所組成之群中之至少一種第一元素與釕之氧化物，

於上述電極之每1 m^2面積中，上述觸媒中所含之銥之含量及鈀之含量分別為1 g以下。

【0005】

本發明之電池單元係具備正極電極及負極電極之氧化還原液流電池之電池單元，且

上述正極電極及上述負極電極中之至少一者為本發明之電極。

【0006】

本發明之氧化還原液流電池具備本發明之電池單元。

【圖式簡單說明】

【0007】

圖1係表示實施方式之電極之模式圖。

圖2係放大表示圖1中由單點鏈線包圍之部分之內部之概略剖視圖。

圖3係進一步放大表示圖2之放大剖視圖。

圖4係表示實施方式之氧化還原液流電池之構成之概略圖。

【實施方式】

[本發明所欲解決之問題]

【0008】

於氧化還原液流電池中，擔載有觸媒之電極可激活電極中之氧化還

原反應，從而改善與電解液之電池反應性。業界要求氧化還原液流電池用電極之低成本化。具備銥氧化物或鈀氧化物作為觸媒之電極中，電極中之充電反應及放電反應得到促進。然而，將銥氧化物或鈀氧化物用作電極之觸媒會使電極之成本上升。需要極力減少銥及鈀之使用量，並且提高受觸媒影響之電池反應性。

【0009】

本發明之一目的在於提供一種低成本且具有較高之電池反應性之電極。又，本發明之另一目的在於提供一種單元電阻率較小之電池單元及氧化還原液流電池。

[本發明之效果]

【0010】

本發明之電極之成本較低且具有較高之電池反應性。本發明之電池單元及氧化還原液流電池之單元電阻率較小。

【0011】

[本發明之實施方式之說明]

首先，列舉並說明本發明之實施態樣。

【0012】

(1)本發明之實施態樣之電極係氧化還原液流電池用之電極，且

具備片狀之基材、及擔載於上述基材之觸媒，

上述基材包含含有鈦之複數個粒子相互結合而成之燒結體，

上述觸媒含有以覆蓋上述複數個粒子中之至少一部分之方式設置之第一氧化物，

上述第一氧化物係含有選自由鎢、鉬、鈰、鈮及釩所組成之群中之

至少一種第一元素與釕之氧化物，

於上述電極之每1 m^2面積中，上述觸媒中所含之銥之含量及鈀之含量分別為1 g以下。

【0013】

本發明之電極藉由於基材擔載有觸媒，與不具備觸媒之情形相比，可改善與電解液之電池反應性。觸媒藉由包含第一氧化物，可具備氧化觸媒及還原觸媒兩者之功能。由於具備此種觸媒之電極中，電極中之充電反應及放電反應得到促進，故具有較高之電池反應性。因此，本發明之電極可降低單元電阻率。

【0014】

於本發明之電極中，觸媒中所含之銥之含量及鈀之含量較少，或者觸媒不含銥及鈀。因此，本發明之電極之成本較低。

【0015】

(2)如上述(1)之電極，其中上述第一氧化物可含有選自由錫、銻及鈦所組成之群中之至少一種元素。

【0016】

根據上述(2)之構成，有時可提高作為觸媒之功能，或者抑制觸媒自基材脫落。

【0017】

(3)如上述(1)或(2)之電極，其可於上述粒子與上述觸媒之間具備中間層。

上述中間層包含第二氧化物，

上述第二氧化物係含有選自由釕、錫、銻、鈦、鎢及鉬所組成之群

中之至少一種元素之氧化物，

上述第二氧化物中所含之金屬元素之種類之數量與上述第一氧化物中所含之金屬元素之種類之數量相比較少。

【0018】

具備中間層之上述電極可抑制觸媒自基材脫落，或者將基材與觸媒之間良好地電性連接。

【0019】

(4)如上述(1)至(3)中任一項之電極，其中上述第一氧化物中，釕之莫耳數可與上述第一元素之總莫耳數相比較多。

【0020】

根據上述(4)之構成，觸媒可平衡良好地具有氧化觸媒及還原觸媒兩者之功能。

【0021】

(5)如上述(1)至(4)中任一項之電極，其中上述電極之空隙率可為40體積%以上75體積%以下。

【0022】

電極之空隙率為40體積%以上之上述電極易使電解液於電極內流通。電極之空隙率為75體積%以下之上述電極可使除空隙以外之電極之真體積增大，從而進行充分之電池反應。

【0023】

(6)如上述(1)至(5)中任一項之電極，其中於上述電極之每1 m^2面積中，上述觸媒中所含之釕之含量為0.1 g以上90.0 g以下，

於上述電極之每1 m^2面積中，上述觸媒中所含之上述第一元素之總

含量可為0.1 g以上50.0 g以下。

【0024】

根據上述(6)之構成，受觸媒影響之電池反應性之提昇效果變高。

【0025】

(7)如上述(1)至(6)中任一項之電極，其中上述電極之拉伸強度可為4.0 MPa以上16.0 MPa以下。

【0026】

藉由使電極之拉伸強度滿足上述範圍，從而使電極不易過度變形或破斷。此種電極之操作性較高。又，電極組裝至電池單元中時適度變形，從而不易損傷電極。

【0027】

(8)如上述(1)至(7)中任一項之電極，其中上述電極之彎曲彈性模數可為0.25 GPa以上3.0 GPa以下。

【0028】

藉由使電極之彎曲彈性模數滿足上述範圍，從而使電極不易過度變形或破斷。此種電極之操作性較高。又，電極組裝至電池單元中時適度變形，從而不易損傷電極。

【0029】

(9)本發明之實施態樣之電池單元係具備正極電極及負極電極之氧化還原液流電池之電池單元，且

上述正極電極及上述負極電極中之至少一者為如上述(1)至(8)中任一項所記載之電極。

【0030】

本發明之電池單元之單元電阻率較小。此種電池單元可提昇氧化還原液流電池之充電效率及放電效率。

【0031】

(10)又，本發明之另一實施方式之電池單元係具備正極電極及負極電極之氧化還原液流電池之電池單元，且

上述正極電極及上述負極電極中之一者為如上述(1)至(8)中任一項所記載之電極，

上述正極電極及上述負極電極中之另一者具備包含複數個碳纖維之集合體之基材。

【0032】

根據上述(10)之構成，電池單元之組裝性優異。具備包含碳纖維之集合體之基材的電極具有與具備包含上述燒結體之基材的本發明之電極相比較高之柔軟性。因此，於將正極電極及負極電極組裝至電池單元中時，上述另一電極發生壓縮變形，從而使電池單元容易組裝。

【0033】

(11)本發明之實施態樣之氧化還原液流電池具備如上述(9)或(10)所記載之電池單元。

【0034】

上述氧化還原液流電池之單元電阻率較小。由於上述氧化還原液流電池具備上述電池單元，故具有較高之充電效率及放電效率。

【0035】

[本發明之實施方式之詳情]

以下，參照圖式對本發明之實施方式之電極、電池單元及氧化還原

液流電池之具體例進行說明。圖中之同一符號表示相同或相當之部分。以下，有時將氧化還原液流電池稱為「RF電池」。

再者，本發明並不限定於該等例示，而由申請專利範圍表示，意欲包括與申請專利範圍等同之含義及範圍內之所有變更。

【0036】

首先，參照圖4對實施方式之RF電池1之基本構成進行說明。繼而，參照圖1至圖3對實施方式之電極10詳細地進行說明。

【0037】

＜RF電池＞

RF電池1係一種蓄電池，其藉由使電解液於電池單元100中循環，從而利用電解液中之離子之氧化還原反應進行充電及放電。於RF電池1中，正極電解液及負極電解液含有由氧化還原引起價數變化之離子作為活性物質。電解液例如為釩系電解液、鈦-錳系電解液。若為釩系電解液，則正極電解液及負極電解液兩者均含有釩(V)離子。若為鈦-錳系電解液，則正極電解液含有錳(Mn)離子，負極電解液含有鈦(Ti)離子。

【0038】

RF電池1代表性地經由交流/直流轉換器7或變電設備71連接至發電部8及負載9。RF電池1可充入發電部8所發電之電力，或者向負載9放出所充入之電力。發電部8係太陽能發電或風力發電等利用自然能源之發電設備或其他普通發電廠。RF電池1例如用於負載平準化用途、瞬低補償、緊急電源等用途、自然能源發電之輸出平滑化用途。

【0039】

RF電池1具備電池單元100、貯存有電解液之槽106、107、及使電解

液於槽106、107各者與電池單元100之間循環之循環流路。槽106中貯存有正極電解液。槽107中貯存有負極電解液。RF電池1之構成可適當使用公知之構成。

【0040】

＜電池單元＞

電池單元100具備正極電極104、負極電極105、及隔膜101。隔膜101配置於正極電極104與負極電極105之間。電池單元100由隔膜101分離為正極單元102及負極單元103。正極電極104配置於正極單元102。負極電極105配置於負極單元103。向正極單元102供給正極電解液。向負極單元103供給負極電解液。正極電極104及負極電極105係所供給之各電解液中所含之離子進行電池反應之反應場。正極電極104及負極電極105例如由片狀多孔質體構成。

【0041】

本例中，由連接電池單元100與槽106之間之配管108、110構成正極電解液之循環流路。於配管108設置有泵112。正極電解液由泵112自槽106通過配管108供給至正極單元102。通過正極單元102並自正極單元102排出之正極電解液通過配管110返回至槽106。又，本例中，由連接電池單元100與槽107之間之配管109、111構成負極電解液之循環流路。於配管109設置有泵113。負極電解液由泵113自槽107通過配管109供給至負極單元103。通過負極單元103並自負極單元103排出之負極電解液通過配管111返回至槽107。

【0042】

RF電池1可為具備單個電池單元100之構成，亦可為具備複數個電池

單元100之構成。如圖4所示，本例之RF電池1具備由複數個電池單元100積層而成之電池堆200。電池堆200由電池框架120、正極電極104、隔膜101、負極電極105依序反覆積層而構成。於電池堆200之兩端配置有端板210。藉由利用緊固構件230將端板210間緊固而使電池堆200一體化。電池堆200之構成可適當使用公知之構成。

【0043】

電池框架120具有雙極板121及殼體122。雙極板121配置於正極電極104與負極電極105之間。殼體122設置於雙極板121之周圍。於殼體122之內側由雙極板121及殼體122形成凹部。凹部分別設置於雙極板121之兩側。正極電極104與負極電極105隔著雙極板121分別收納於各凹部。

【0044】

如圖4所示，於相鄰之各電池框架120之雙極板121之間隔著隔膜101配置正極電極104及負極電極105，藉此形成1個電池單元100。於各電池框架120之殼體122之間配置有例如環狀密封構件127。電池堆200中之電池單元100之積層數可適當選擇。

【0045】

殼體122具有供給各電解液之供液歧管及排出各電解液之排液歧管，但未圖示。各歧管以貫通殼體122之方式設置，藉由積層電池框架120而構成各電解液之流路。該等各流路與各配管108、109、110、111分別連接。

【0046】

＜電極＞

如圖1所示，實施方式之RF電池用之電極10具備基材20。基材20包

含燒結體。如圖2所示，該燒結體係複數個粒子21之集合體。如圖3所示，電極10具備擔載於基材20之觸媒30。圖1係電極10之整體圖。圖2係模式性地表示圖1所示之由單點鏈線包圍之部分之放大剖視圖。圖3係進一步放大並模式性地表示圖2之放大剖視圖。電極10藉由於基材20擔載有觸媒30，從而改善電池反應性。本實施方式之電極10藉由使觸媒30具有特定之氧化物，從而使成本較低，並且可提高電池反應性。

【0047】

<厚度>

電極10係片狀多孔質體。電極10之厚度例如為0.1 mm以上5.0 mm以下。藉由使電極10之厚度為0.1 mm以上，從而易於確保其與電解液之接觸面積即反應面積，可進行充分之電池反應。藉由使電極10之厚度為5.0 mm以下，可使電池單元為薄型。此處所提及之厚度係指電極10於不受外力作用之自然狀態下之厚度。電極10之厚度進而可為0.2 mm以上2.5 mm以下、0.3 mm以上2.0 mm以下。

【0048】

<空隙率>

電極10之空隙率例如為40體積%以上75體積%以下。藉由使電極10之空隙率為40體積%以上，從而易使電解液於電極10內流通。藉由使電極10之空隙率為75體積%以下，從而使電極10之真體積增大，可以較低之電阻集電。因此，只要電極10之空隙率為75體積%以下，則可進行充分之電池反應。又，只要電極10之空隙率為75體積%以下，則易於確保電極10之機械特性。電極10之空隙率進而可為50體積%以上70體積%以下，尤其是可為55體積%以上65體積%以下。空隙率係以百分率表示由[1－

{W/(ρ×Va)}]求出之值者。ρ為構成電極10之材料之真密度。W為電極10之質量。Va為電極10之表觀體積。表觀體積係包含空隙之體積。

【0049】

<機械特性>

電極10較佳為強度、剛度等機械特性較高。由於機械特性較高之電極10不易過度變形或破裂，故操作性較高。機械特性例如為拉伸強度、拉伸彈性模數、彎曲強度及彎曲彈性模數。

【0050】

電極10之拉伸強度例如為4.0 MPa以上16.0 MPa以下。藉由使電極10之拉伸強度為4.0 MPa以上，從而使機械特性較高。當電極10之拉伸強度為16.0 MPa以下時，電極10組裝至電池單元100(參照圖4)中時適度變形，從而不易損傷電極10。電極10之拉伸強度進而可為5.0 MPa以上13.0 MPa以下。電極10之拉伸彈性模數例如為1.0 GPa以上4.0 GPa以下。藉由使電極10之拉伸彈性模數為1.0 GPa以上，從而使機械特性較高。當電極10之拉伸彈性模數為4.0 GPa以下時，電極10組裝至電池單元100中時適度變形，從而不易損傷電極10。電極10之拉伸彈性模數進而可為1.5 GPa以上3.5 GPa以下。

【0051】

電極10之彎曲強度例如為3.0 MPa以上30.0 MPa以下。藉由使電極10之彎曲強度為3.0 MPa以上，從而使機械特性較高。當電極10之彎曲強度為30.0 MPa以下時，電極10組裝至電池單元100中時適度變形，從而不易損傷電極10。電極10之彎曲強度進而可為10.0 MPa以上20.0 MPa以下。電極10之彎曲彈性模數例如為0.25 GPa以上3.0 GPa以下。藉由使電極10

之彎曲彈性模數為0.25 GPa以上，從而使機械特性較高。當電極10之彎曲彈性模數為3.0 GPa以下時，電極10組裝至電池單元100中時適度變形，從而不易損傷電極10。電極10之彎曲彈性模數進而可為1.0 GPa以上2.5 GPa以下。

【0052】

(基材)

基材20係作為電極10之骨架之多孔質體。基材20具有作為電極10所需之導電性。本實施方式中，基材20包含鈦(Ti)之燒結體。如圖2所示，構成基材20之Ti之燒結體由含有Ti之複數個粒子21相互鍵結而構成。燒結體藉由複數個粒子21相互鍵結而具有立體網狀骨架結構。於粒子21彼此之間有空隙。含有Ti之粒子21包含純Ti或Ti合金。純Ti含有99質量%以上之Ti，餘部包含不可避免之雜質。Ti合金有：α型Ti合金、α＋β型Ti合金、β型Ti合金、耐蝕Ti合金等。

【0053】

<厚度>

基材20為片狀。基材20之厚度與上述電極10之厚度實質上相等。

【0054】

<空隙率>

基材20之空隙率與上述電極10之空隙率實質上相等。如圖3所示，於基材20擔載有觸媒30，因此嚴格而言，基材20之空隙率稍大於電極10之空隙率。由於擔載於基材20之觸媒30為少量，故可忽視因有無觸媒30而導致之空隙率之差。

【0055】

電極10之每1 m^2面積中之基材20之質量例如為300 g以上3000 g以下。此處，電極10之面積係指俯視電極10時之面積，即於電極10之投影面積。藉由使每單位面積之基材20之質量為300 g/m^2以上，從而使除空隙以外之基材20之真體積增大，易於確保導電性及機械特性。藉由使每單位面積之基材20之質量為3000 g/m^2以下，可抑制空隙過度縮小，易於確保電解液之流通性。每單位面積之基材20之質量進而可為400 g/m^2以上2000 g/m^2以下。基材20之真體積係將基材20之質量除以構成基材20之材料之密度而得之值。

【0056】

<粒子之平均粒徑>

粒子21之平均粒徑例如為3 μm以上500 μm以下。藉由使粒子21之平均粒徑為3 μm以上，從而易於處理粒子21。藉由使粒子21之平均粒徑為500 μm以下，可增大構成基材20之燒結體之表面積，易於確保反應面積。粒子21之平均粒徑進而可為4 μm以上300 μm以下、5 μm以上50 μm以下。再者，於將粒子21之體積設為Vp時，粒子21之粒徑為$[2\times(3Vp/4\pi)^{1/3}]$。該值之平均值係粒子21之平均粒徑。

【0057】

粒子21之平均粒徑可以如下方式求出。利用掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察基材20之剖面。觀察視野之尺寸設定為觀察視野內包含50個以上之粒子21即可。測定觀察視野內之所有粒子21之粒徑。將粒子21之粒徑設為具有與粒子21之剖面面積相等之面積的圓之直徑。粒子21之剖面面積可藉由圖像處理求出。將所測得之粒子21之粒徑之平均值視為粒子21之平均粒徑。

【0058】

(觸媒)

觸媒30擔載於基材20。如圖3所示，觸媒30於粒子21之表面上以覆蓋構成基材20之粒子21之方式形成為層狀。觸媒30設置於圖2所示之複數個粒子21中之至少一部分粒子即可。觸媒30可設置於所有粒子21中之80%以上之粒子，亦可設置於所有粒子21。該比率係具備觸媒30之粒子21之數量相對於所有粒子數之比率。本實施方式中，實質上於所有粒子21均設有觸媒30。觸媒30可與粒子21之表面直接接觸，亦可經由中間層40設置於粒子21之表面上。觸媒30具有激活電極10中之氧化還原反應，從而提高與電解液之電池反應性之功能。

【0059】

<材質>

觸媒30具有第一氧化物。第一氧化物包含含有釕(Ru)與第一元素之氧化物。第一元素為選自由鎢(W)、鉬(Mo)、鈰(Ce)、釹(Nd)及釩(V)所組成之群中之至少一種。第一氧化物例如為含有Ru與W之複合氧化物、含有Ru與Mo之複合氧化物、含有Ru與Ce之複合氧化物、含有Ru與Nd之複合氧化物、或含有Ru與V之複合氧化物。第一氧化物亦可含有複數種第一元素。本發明人等經銳意研究，結果發現Ru與第一元素之複合氧化物作為觸媒30之功能優異。此種複合氧化物兼具氧化觸媒及還原觸媒兩者之功能。藉由使觸媒30兼具氧化觸媒及還原觸媒兩者之功能，從而促進電極10中之充電反應及放電反應。通常而言，含有Ru但不含第一元素之氧化物具有作為氧化觸媒之功能，但作為還原觸媒之功能較差。認為藉由將Ru與第一元素複合化，會提昇作為還原觸媒之功能。

【0060】

第一氧化物可進而含有選自由錫(Sn)、銻(Sb)及鈦(Ti)所組成之群中之至少一種元素。藉由使第一氧化物含有Sn、Sb及Ti中之至少一種元素，有時可提高作為觸媒之功能，或者抑制觸媒自基材脫落。

【0061】

<Ru之莫耳比>

第一氧化物中，Ru之莫耳數可與第一元素之總莫耳數相比較多。即，Ru相對於第一元素之總量之莫耳比可超過1。藉由使Ru相對於第一元素之總量之莫耳比較大，可平衡良好地具備氧化觸媒及還原觸媒兩者之功能。Ru相對於第一元素之總量之莫耳比例如可為5以上40以下，進而可為10以上25以下。於將第一氧化物中所含之所有金屬元素之總量設為100莫耳%時，Ru之含有率例如為50莫耳%以上80莫耳%以下，進而為55莫耳%以上75莫耳%以下。第一元素之總量之含有率例如為2莫耳%以上40莫耳%以下，進而為2莫耳%以上10莫耳%以下。

【0062】

<Ru之含量>

電極10之每1 m^2面積中之觸媒30中所含之Ru之含量為0.1 g以上90.0 g以下，並且觸媒30中所含之第一元素之總含量可為0.1 g以上50.0 g以下。藉由使每單位面積之Ru之含量以及第一元素之總含量分別滿足上述範圍，從而提高受觸媒30影響之電池反應性之提昇效果。若Ru之含量以及第一元素之總含量分別滿足上述範圍，則可抑制電極10之成本提昇。每單位面積之Ru之含量進而可為0.1 g/m^2以上40.0 g/m^2以下、0.1 g/m^2以上30.0 g/m^2以下。每單位面積之第一元素之總含量進而可為0.1 g/m^2以上

10.0 g/m^2以下。

【0063】

電極10之每1 m^2面積中之觸媒30之質量可為1 g以上100 g以下。藉由使每單位面積之觸媒30之質量為1 g/m^2以上，可充分發揮作為觸媒30之功能。藉由使每單位面積之觸媒30之質量為100 g/m^2以下，從而使觸媒30之含量較少，降低電極10之成本。每單位面積之觸媒30之質量進而可為2 g/m^2以上80 g/m^2以下、2 g/m^2以上60 g/m^2以下。

【0064】

觸媒30可含有除上述第一氧化物以外之氧化物、及金(Au)、鉑(Pt)等金屬元素。除第一氧化物以外之氧化物係例如單一地含有Sn、Sb、Ti等之氧化物。每單位面積之Au及Pt之總含量可為1 g/m^2以下。Au及Pt為昂貴之金屬。Au之含量及Pt之含量愈少，則可愈減少成本。每單位面積之Au之含量及Pt之含量分別可為0.5 g/m^2以下，進而可為0.1 g/m^2以下，尤其是可為零。即，電極10中亦可不含Au及Pt。觸媒30中所含之第一氧化物之比率可為60質量%以上，進而可為80質量%以上。第一氧化物之比率可為100質量%。即，觸媒30可僅包含第一氧化物。

【0065】

<Ir之含量、Pd之含量>

電極10之每1 m^2面積中之觸媒30中所含之銥(Ir)之含量及鈀(Pd)之含量分別為1 g以下。藉由使每單位面積之Ir之含量及Pd之含量為1 g/m^2以下，從而降低電極10之成本。較佳為每單位面積之Ir及Pd之總含量為1 g/m^2以下。每單位面積之Ir之含量及Pd之含量愈少，則成本減少效果愈高。每單位面積之Ir之含量及Pd之含量分別可為0.5 g/m^2以下，進而可為

0.1 g/m^2以下，尤其是可為零。即，電極10中可不含Ir及Pd。

【0066】

(中間層)

如圖3所示，電極10可於構成基材20之粒子21與觸媒30之間具有中間層40。中間層40以覆蓋粒子21之方式設置。中間層40與粒子21之表面直接接觸。觸媒30經由中間層40擔載於粒子21上。中間層40具有抑制觸媒30自粒子21脫落，並且將粒子21與觸媒30之間電性連接之功能。

【0067】

<材質>

中間層40具有第二氧化物。第二氧化物包含含有選自由Ru、Sn、Sb、Ti、W及Mo所組成之群中之至少一種元素之氧化物。含有此種特定之金屬元素之第二氧化物可發揮作為中間層40之功能。

【0068】

第二氧化物中所含之金屬元素可包含1種以上之構成觸媒30之第一氧化物中所含之金屬元素之同類元素。藉由使第二氧化物與第一氧化物含有同類之金屬元素，使同類之金屬元素於中間層40與觸媒30之界面彼此鍵結。藉此，中間層40與觸媒30之密接性提昇，並且中間層40與觸媒30之間之導電性提昇。又，於粒子21與中間層40之界面處，第二氧化物中之氧(O)擴散至構成粒子21之Ti中並鍵結。藉此，粒子21與中間層40之密接性提昇，從而粒子21與中間層40之間之導電性提昇。因此，藉由使第二氧化物與第一氧化物含有同類之金屬元素，從而使觸媒30難以自粒子21脫落，並且可將粒子21與觸媒30之間良好地電性連接。第二氧化物可含有上述元素之群中之Ru、Sn及Ti中之至少一種，尤其是可含有Ru。於第

二氧化物含有Ru之情形時，由於第一氧化物含有Ru，故中間層40與觸媒30之密接性提昇之效果較高。又，於第二氧化物含有Sn之情形時，Sn易於擴散至構成粒子21之Ti中，故粒子21與中間層40之密接性提昇之效果較高。於第二氧化物含有Ti之情形時，第二氧化物中之Ti與構成粒子21之Ti鍵結，從而使粒子21與中間層40之密接性提昇之效果較高。

【0069】

由於中間層40將粒子21與觸媒30之間電性連接，故要求其導電性比觸媒30高。即，中間層40之電阻率可小於觸媒30之電阻率。為了提高中間層40之導電性，第二氧化物中所含之金屬元素之種類之數量可與構成觸媒30之第一氧化物中所含之金屬元素之種類之數量相比較少。第二氧化物中所含之金屬元素之種類之數量愈少，則第二氧化物之導電性愈提高。因此，中間層40之電阻率減小。進而，若第二氧化物中所含之金屬元素為上述元素之群中尤其具有較高之導電性者，則中間層40之電阻率進一步減小。中間層40之電阻率愈小，則可將粒子21與觸媒30之間以愈低之電阻連接。第二氧化物中所含之金屬元素之種類之數量可為3種以下，進而可為2種以下。第二氧化物中所含之金屬元素之種類之數量可為1種。

【0070】

中間層40之厚度可薄於觸媒30之厚度。電極10之每1 m^2面積中之中間層40之質量可為1 g以上40 g以下。藉由使每單位面積之中間層40之質量為1 g/m^2以上，可充分發揮作為中間層40之功能。藉由使每單位面積之中間層40之質量為40 g/m^2以下，從而使中間層40之含量較少，電極10之成本降低。每單位面積之中間層40之質量進而可為1.5 g/m^2以上35 g/m^2以下。

【0071】

再者，本發明人等經銳意研究，結果發現藉由將觸媒30設置於中間層40上，即便觸媒30為少量，亦可充分發揮電池反應性之提昇效果。因此，於電極10具備中間層40之情形時，觸媒30之含量可與不具備中間層40之情形相比較少。例如，每單位面積之觸媒30之質量可為60 g/m^2以下，進而可為50 g/m^2以下。

【0072】

本實施方式之RF電池用之電極10可用於RF電池1之正極電極104及負極電極105兩者。電極10尤佳為用於正極電極104。於將電極10用於負極電極105之情形時，有構成基材20之Ti之燒結體因與負極電解液接觸而劣化之虞。又，電池單元100中，於正極電極104及負極電極105中之一者為本實施方式之電極10之情形時，另一者可為具備包含複數個碳纖維之集合體之基材之電極。碳纖維之集合體係指複數個碳纖維相互纏繞而構成者。碳纖維之集合體代表性地為碳氈。具備包含碳纖維之集合體之基材之電極具有與具備包含Ti之燒結體之基材20之電極10相比較高之柔軟性。因此，將正極電極104及負極電極105組裝至電池單元100中時，藉由使具備包含碳纖維之集合體之基材之電極壓縮變形，可容易地組裝電池單元100。

【0073】

＜電極之製造方法＞

上述電極10可以如下方式製造。準備基材20、第一溶液、及第二溶液。第一溶液含有構成作為觸媒30之第一氧化物之金屬元素。第二溶液含有構成作為中間層40之第二氧化物之金屬元素。將第二溶液塗佈於基材20並實施熱處理，藉此於基材20形成中間層40。在形成中間層40後，將

第一溶液塗佈於基材20並實施熱處理，藉此於基材20形成觸媒30。以下，詳細地說明電極10之製造方法。

【0074】

(基材之準備)

準備Ti之燒結體作為基材20。該燒結體之大小或形狀以成為所需之電極10之大小或形狀之方式適當選擇即可。基材20可以如下方式製作。將Ti粉末填充至成形模具中，從而製作成形體。Ti粉末包含含有Ti之粒子21。將該成形體進行燒結，藉此製作包含複數個粒子21相互結合而成之燒結體之基材20。燒結時之燒結溫度例如為800℃以上1500℃以下。保持為燒結溫度之保持時間例如為30分鐘以上3小時以下。有燒結溫度愈高，則燒結體之強度愈高之傾向。

【0075】

(溶液之準備)

第一溶液係含有構成第一氧化物之金屬元素之原料及有機溶劑之溶液。第二溶液係含有構成第二氧化物之金屬元素之原料及有機溶劑之溶液。上述金屬元素之原料有：有機化合物、氯化物、金屬烷氧化物、乙酸鹽等。

【0076】

Ru之原料例如有：氯化釕(III)水合物、硝酸釕(III)、氧化釕(IV)水合物、乙酸釕(III)、三(乙醯丙酮)釕(III)、氯化六氨合釕(III)。

W之原料例如有：乙醇鎢(VI)、苯醇鎢(VI)、雙(環戊二烯)二氯化鎢(IV)、六羰基鎢、氯化鎢。

Mo之原料例如有：乙醇鉬(V)、雙(乙醯丙酮)氧化鉬(IV)、乙酸鉬

(II)、乙酸鉬(II)二聚物、羰基鉬、2-乙基己酸鉬、氯化鉬(V)。

Ce之原料例如有：硝酸鈰(III)、氯化鈰(III)、氯化鈰(III)七水合物、異丙醇鈰(IV)、甲氧基乙醇鈰(IV)、第三丁醇鈰(III)、2-乙基己酸鈰(III)。

Nd之原料例如有：異丙醇釹(III)、2,4-戊二酮酸釹(III)、三氟乙醯丙酮釹(III)、硝酸釹六水合物、乙酸釹一水合物、氯化釹一水合物、氯化釹六水合物、氟化釹、2-乙基己酸釹(III)。

V之原料例如有：乙醯丙酮釩(III)、雙(乙醯丙酮)氧化釩(IV)、三氯氧釩(V)、雙(2,4-戊二酮酸)氧化釩(IV)、三氟氧釩(V)、氯化釩(III)、三異丙氧基氧化釩(V)、氟化釩(III)、溴化釩(III)、氯化氧釩(V)、草酸氧釩n水合物、雙(環戊二烯)二氯化釩、四羰基環戊二烯基釩、2-乙基己酸釩。

【0077】

Sn之原料例如有：四氯化錫、氯化錫(IV)五水合物、氯化錫(II)、氯化錫(II)二水合物、雙(2-乙基己酸)錫(II)、雙(新癸酸)錫(II)、正丁基三氯化錫(IV)、雙(乙醯丙酮)二丁基錫、二正丁基二正丁醇錫(IV)、正丁醇錫(IV)、第三丁醇錫(IV)、四甲基錫、乙酸錫(II)、乙酸錫(IV)。

Sb之原料例如有：三異丙氧基銻、三正丙氧基銻、三正丁氧基銻、三異丁氧基銻、三甲氧基銻、乙酸銻(III)、三氯化銻、五氯化銻、甲醇銻(III)、乙醇銻(III)、丁醇銻(III)。

Ti之原料例如有：四氯化鈦、乙醇鈦(IV)、正丁醇鈦(IV)、第三丁醇鈦(IV)、異丙醇鈦(IV)、正丙醇鈦(IV)、三異丙醇一氯化鈦(IV)、甲醇鈦(IV)、(雙-2,4-新癸酸)二正丁醇鈦(IV)、二乙醇二氯化鈦(IV)、(雙-2,4-戊二酮酸)二異丙醇鈦(IV)、2-乙基己酸鈦(IV)、甲基苯醇鈦(IV)、正十八烷醇鈦(IV)。

【0078】

有機溶劑例如為：三氟乙醇、五氟丙醇、2,2,3,3,4,4,4-七氟-1-丁醇、甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、戊醇、己醇、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、乙腈、碳酸丙二酯、碳酸乙二酯。有機溶劑可相對於溶液整體含有70質量%以上95質量%以下。又，溶液可視需要含有穩定劑。穩定劑例如為乙醯丙酮。穩定劑可相對於溶液整體含有1質量%以上10質量%以下。於惰性氣體氛圍中攪拌含有上述金屬元素之原料及有機溶劑、進而含有穩定劑之液體，藉此製作第一溶液及第二溶液。惰性氣體例如為氮氣、氬氣。金屬元素之原料以金屬元素之濃度為所需比率之方式調製。攪拌時間例如設為1小時以上5小時以下左右。

【0079】

(塗佈及熱處理)

藉由將溶液塗佈於包含燒結體之基材20，使溶液滲透至基材20之內部。以覆蓋構成基材20之粒子21之方式塗佈溶液。溶液之塗佈方法例如有：刷塗法、噴霧法、浸漬法、流塗法、輥塗法、浸塗法。將經溶液塗佈之基材20乾燥。對塗佈有溶液之基材20進行熱處理。該熱處理有：第一熱處理、第二熱處理、最終熱處理。將熱處理之溫度例如設為300℃以上600℃以下。將熱處理之時間例如設為10分鐘以上5小時以下。將熱處理之氛圍設為包含氧化性氣體之氛圍。氧化性氣體例如為空氣。藉由熱處理，溶液中所含之金屬元素發生氧化而成為氧化物。於使用第一溶液之情形時，形成第一氧化物。於使用第二溶液之情形時，形成第二氧化物。

【0080】

於製造具備觸媒30及中間層40之電極10之情形時，在形成中間層40

之步驟之後進行形成觸媒30之步驟。於形成中間層40之步驟中，在將第二溶液塗佈於基材20後進行第二熱處理。藉由該步驟，形成具有第二氧化物之中間層40，從而使中間層40擔載於基材20。具體而言，反覆進行[第二溶液之塗佈]→[乾燥]→[第二熱處理]之一系列操作，直至中間層40以所需量擔載於基材20為止。藉由第二熱處理，使第二氧化物中之構成元素自中間層40擴散至粒子21之現象易於發生。該操作中之第二熱處理之條件例如設為300℃以上500℃以下×10分鐘以上2小時以下。上述操作之重複次數愈多，則中間層40愈厚，中間層40之重量增加。該操作之重複次數以使電極10之每單位面積之中間層40之質量成為所需質量之方式適當選擇。於中間層40之形成步驟中，上述操作之重複次數例如可為1次以上5次以下，進而可為1次以上4次以下。

【0081】

於形成觸媒30之步驟中，在將第一溶液塗佈於形成有中間層40之基材20後進行第一熱處理。藉由該步驟，於中間層40上形成具有第一氧化物之觸媒30，從而使觸媒30經由中間層40擔載於基材20。具體而言，反覆進行[第一溶液之塗佈]→[乾燥]→[第一熱處理]之一系列操作，直至觸媒30以所需量擔載於基材20為止。藉由第一熱處理，使第二氧化物中之構成元素與第一氧化物中之構成元素於中間層40與觸媒30之間相互擴散，從而同類之金屬元素彼此鍵結之現象易於發生。該操作中之第一熱處理之條件例如設為300℃以上500℃以下×10分鐘以上2小時以下。上述操作之重複次數愈多，則觸媒30愈厚，觸媒30之重量增加。該操作之重複次數以使電極10之每單位面積之觸媒30之質量成為所需質量之方式適當選擇。於觸媒30之形成步驟中，上述操作之重複次數例如可為1次以上10

次以下，進而可為2次以上8次以下。

【0082】

於上述形成中間層40及形成觸媒30之兩個步驟中，當上述操作之重複次數增多時，有熱處理之次數增加，基材20之機械特性因熱處理而降低之虞。就維持基材20之機械特性之觀點而言，兩個步驟之熱處理之合計次數例如可為10次以下，進而可為8次以下，尤其是可為6次以下。

【0083】

於形成觸媒30之步驟之後，亦可對形成有觸媒30及中間層40之基材20實施最終熱處理。最終熱處理之條件例如設為400℃以上600℃以下×1小時以上5小時以下。最終熱處理之溫度可與上述第一熱處理及第二熱處理之溫度相比較高，並且最終熱處理之時間可與上述第一熱處理及第二熱處理之時間相比較長。藉此，第一氧化物中之金屬元素及第二氧化物中之金屬元素易於充分氧化。

【0084】

[試驗例1]

製作具備基材、中間層、及觸媒之電極，並對其進行評估。

【0085】

所準備之基材為Ti之燒結體。Ti之燒結體以如下方式製作。將Ti粉末填充至成形模具中，從而製作成形體。構成Ti粉末之Ti粒子之粒徑為45 μm以下。關於成形體之尺寸，將面積設為30 mm×30 mm，將厚度設為0.5 mm。將該成形體於氬氣氛圍中進行燒結，從而製作Ti之燒結體。該包含Ti之燒結體之基材之空隙率為約60體積%。每單位面積之基材之質量為約1300 g/m^2。於該例中，改變燒結溫度，從而由3種燒結體A製作C。燒結

體A係經1000℃×1小時之燒結者。燒結體B係經950℃×2小時之燒結者。燒結體C係經900℃×3小時之燒結者。表1及表2所示之試樣中，試樣No.12之基材為燒結體B。試樣No.13之基材為燒結體C。除試樣No.12及No.13以外之試樣之基材為燒結體A。

【0086】

將溶液塗佈於基材並實施熱處理，藉此形成表1及表2所示之中間層及觸媒。表1、表2中，「中間層」項目中之[質量(g/m^2)]欄示出電極之每單位面積之中間層之質量。「觸媒」項目中之[質量(g/m^2)]欄示出電極之每單位面積之觸媒之質量。作為溶液，準備用以形成觸媒之第一溶液、及用以形成中間層之第二溶液。第一溶液係構成表1及表2所示之第一氧化物之金屬元素之原料與有機溶劑混合而成者。第二溶液係構成表1及表2所示之第二氧化物之金屬元素之原料與有機溶劑混合而成者。有機溶劑使用添加有1質量%之乙醯丙酮作為穩定劑之丁醇。作為金屬元素之原料，準備雙乙醯丙酮酸二丁基錫、氧化釩(IV)水合物、乙醇銻(III)、乙醇鎢(VI)、氯化鉬、三異丙氧基鈰、氯化鈸(III)六水合物、氯化釩(III)、三氯化銥、二氯化鈀。各溶液係於氮氣氛圍中將添加有穩定劑之有機溶劑中與金屬元素之原料攪拌5小時而製作。

【0087】

作為第一溶液，分別製作以第一溶液中之金屬元素成為構成表1及表2所示之第一氧化物之金屬元素之方式選擇金屬元素之原料者。金屬元素之原料以第一溶液中之金屬元素之莫耳濃度成為表1及表2所示之莫耳比率之方式調製。又，第一溶液以第一溶液中之金屬元素之總量成為10質量%之方式調製。例如，於表1所示之試樣No.1之觸媒之情形時，使用雙乙醯

丙酮酸二丁基錫、氧化釕(IV)水合物、乙醇鎢(VI)作為構成第一氧化物之金屬元素之原料。以使第一溶液中之各金屬元素之莫耳濃度成為表1所示之莫耳比率之方式調製該等金屬元素之原料。表1及表2中之「觸媒」項目中，例如於「第一氧化物」欄為[Sn/Ru/W]且「莫耳比率」欄記為[30:65:5]之情形時，意指第一氧化物含有Sn、Ru、及W，且Sn與Ru與W之莫耳比率為30:65:5。再者，於第一溶液中混合極微量之乙醇銻(III)。雖表1及表2中未記載，但各試樣之第一氧化物含有未達3莫耳%之Sb。

【0088】

作為第二溶液，分別製作以第二溶液中之金屬元素成為構成表1及表2所示之第二氧化物之金屬元素之方式選擇金屬元素之原料者。第二溶液以第二溶液中之金屬元素之總量成為5質量%之方式調製。例如，於表1所示之試樣No.1之中間層之情形時，使用氧化釕(IV)水合物作為構成第二氧化物之金屬元素之原料。表1及表2中之「中間層」項目中，例如於「第二氧化物」欄記為[Ru]之情形時，意指第二氧化物含有Ru。

【0089】

首先，為了形成中間層，藉由刷塗法將第二溶液塗佈於基材。於塗佈第二溶液後，使基材乾燥。其後，對塗佈有第二溶液之基材實施第二熱處理。具體而言，反覆進行[第二溶液之塗佈]→[乾燥]→[第二熱處理]，直至每單位面積之中間層之質量成為表1及表2所示之質量為止。第二熱處理之條件設為400℃×10分鐘。

【0090】

繼而，為了形成觸媒，藉由刷塗法將第一溶液塗佈於形成有中間層之基材。於塗佈第一溶液後，使基材乾燥。其後，對塗佈有第一溶液之基

材實施第一熱處理。具體而言，反覆進行[第一溶液之塗佈]→[乾燥]→[第一熱處理]，直至每單位面積之觸媒之質量成為表1及表2所示之質量為止。第一熱處理之條件設為400℃×10分鐘。

【0091】

最後，對形成有中間層及觸媒之基材進行500℃×1小時之最終熱處理。以如上方式製造表1所示之試樣No.1至No.17之電極、及表2所示之試樣No.101至No.118之電極。試樣No.109之電極未形成中間層。

【0092】

(組成分析)

關於所得之各試樣，使用SEM及EDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy，能量分散型X射線光譜儀)對電極之剖面進行組成分析。如表1及表2所示，於除試樣No.109以外之所有試樣中確認到構成中間層之第二氧化物中所含之金屬元素。又，如表1及表2所示，於所有試樣中確認到構成觸媒之第一氧化物中所含之金屬元素。進而，使用X射線繞射裝置(XRD)分析結晶結構，並使用X射線顯微分析儀(EPMA)測定元素組成，藉此調查中間層及觸媒之存在狀態，結果確認為包含金屬元素之氧化物。可知中間層包含表1及表2所示之第二氧化物。可知觸媒包含表1及表2所示之第一氧化物。

【0093】

根據各試樣之組成分析之結果，求出電極之每單位面積之Ru及第一元素之各含量(g/m^2)。又，求出電極之每單位面積之Ir及Pd之各元素之含量(g/m^2)。將其結果示於表1及表2。再者，第一元素之含量係作為W、Mo、Ce、Nd及V之總含量示出。

【0094】

(單元電阻率)

將所製作之各試樣之電極用於RF電池之正極電極，從而製作單電池之電池單元。負極電極使用碳氈。正極電極及負極電極之各面積為9 cm^2。電解液使用分別溶解有Ti及Mn各1 M之硫酸水溶液。於該電池單元中實施充放電試驗，從而調查單元電阻率。試驗條件為於電流密度為140 mA/cm^2之定電流下進行充電及放電。於該試驗中，當達到上限電壓1.6 V後，自充電切換為放電，當達到下限電壓0.9 V後，自放電切換為充電，從而進行4個循環之充放電。單元電阻率係以如下方式求出。測定自2個循環至4個循環之各循環中之充電時之平均電壓與放電時之平均電壓之差。將該差設為平均電壓差。將各循環中之[平均電壓差/(平均電流×2)×電極面積]設為該循環中之單元電阻率(Ω cm^2)。將自2個循環至4個循環為止之各單元電阻率之平均值設為單元電阻率。充電時之平均電壓設為藉由充放電試驗而得之充電曲線中之充電電容成為1/2之電池電壓。放電時之平均電壓設為藉由充放電試驗而得之放電曲線中之充電電容成為1/2之電池電壓。充電曲線表示充電時之電壓與電容之關係。放電曲線表示放電時之電壓與電容之關係。充電曲線及放電曲線係於橫軸取電池電容(Ah)，於縱軸取電池電壓(V)，將相同電流下之充電與放電之狀態之推移圖形化而成者。平均電流係充電時與放電時之電流之平均值。於充放電試驗中，由於以定電流模式進行充電及放電，故充電時與放電時之電流恆定。將各試樣之單元電阻率示於表1及表2。

【0095】

(機械特性)

評估各試樣之機械特性。此處，作為電極之機械特性，分別測定拉伸強度、拉伸彈性模數、彎曲強度及彎曲彈性模數。

【0096】

拉伸強度及拉伸彈性模數係使用拉伸試驗機測定。試驗片之形狀設為長度為約150 mm、寬度為約5 mm之短條形狀。試驗片係以如下方式製作。製作面積大於試驗片且厚度為5 mm之Ti之燒結體。將該Ti之燒結體用於基材，從而以上述形成方法於基材上形成中間層及觸媒。將所得之各試樣之電極加工為上述試驗片之尺寸。拉伸試驗機使用Orientec股份有限公司製造之TENSILON UCT-30T型。拉伸試驗之條件如下。

【0097】

應變測定：十字頭移動量法

夾具間距離：10 mm

試驗速度：1 mm/分鐘

試驗溫度：23℃±2℃

【0098】

拉伸彈性模數係根據0.1%應變間隔之最大梯度值算出。拉伸強度及拉伸彈性模數係進行3次拉伸試驗之平均值。將各試樣之拉伸強度及拉伸彈性模數示於表1及表2。

【0099】

彎曲強度及彎曲彈性模數係進行三點彎曲試驗而測得。三點彎曲試驗係依據JIS Z 2248：2014進行。關於試驗片之尺寸，長度為約150 mm，寬度為約30 mm，厚度為約0.5 mm。試驗片係以如下方式製作。製作面積大於試驗片且厚度為0.5 mm之Ti之燒結體。將該Ti之燒結體用於基

材，以上述形成方法於基材形成中間層及觸媒。將所得之各試樣之電極加工為上述試驗片之尺寸。於彎曲試驗中，使用Instron公司製造之複合材料試驗機5966型。該試驗機之最大荷重為10 kN。彎曲試驗之條件如下。

【0100】

試驗速度：2 mm/分鐘

支點間距離：26.5 mm

壓頭之半徑：5 mm

支點之半徑：5 mm

試驗溫度：23℃±2℃

【0101】

將各試樣之彎曲強度及彎曲彈性模數示於表1及表2。

【0102】

[表1]

試樣 No.	中間層		觸媒							彎曲強度 (MPa)	彎曲彈性模數 (GPa)	拉伸強度 (MPa)	拉伸彈性模數 (GPa)	單元電阻率 (Ω cm^2)
	第二氧化物	質量 (g/m^2)	第一氧化物	莫耳比率	質量 (g/m^2)	Ru (g/m^2)	第一元素 (g/m^2)	Ir (g/m^2)	Pd (g/m^2)					
1	Ru	5	Sn/Ru/W	30:65:5	100	65	5	0	0	8	2.4	6	1.6	0.5
2	Ti	5	Sn/Ru/W	30:65:5	100	65	5	0	0	8	2.4	6	1.6	1.2
3	W	5	Sn/Ru/W	30:65:5	100	65	5	0	0	8	2.4	6	1.6	1.0
4	Mo	5	Sn/Ru/W	30:65:5	100	65	5	0	0	8	2.4	6	1.6	1.0
5	Ru	5	Sn/Ru/W	30:65:5	80	52	4	0	0	10	2	7	1.8	0.7
6	Ru	5	Sn/Ru/W	30:65:5	60	39	3	0	0	11	1.8	8	2	0.6
7	Ru	5	Sn/Ru/W	30:65:5	50	32.5	2.5	0	0	12	1.7	9	2.2	0.5
8	Ru	5	Sn/Ru/W	30:65:5	40	26	2	0	0	14	1.5	10	2.4	0.45
9	Ru	5	Sn/Ru/W	30:65:5	30	19.5	1.5	0	0	16	1.3	11	2.7	0.45
10	Ru	5	Sn/Ru/W	30:65:5	20	13	1	0	0	16	0.9	11	2.7	0.35
11	Ru	5	Sn/Ru/W	30:65:5	10	6.5	0.5	0	0	16	0.7	11	2.7	0.4
12	Ru	5	Sn/Ru/W	30:65:5	30	19.5	1.5	0	0	5	0.6	3	0.8	1.2
13	Ru	5	Sn/Ru/W	30:65:5	30	19.5	1.5	0	0	22	3.5	18	4.2	0.7
14	Ru	5	Sn/Ru/Mo	30:65:5	100	65	5	0	0	8	2.4	6	1.6	0.5
15	Ru	2	Sn/Ru/Ce	30:65:5	50	32.5	2.5	0	0	12	1.7	9	2.2	0.6
16	Ru	2	Sn/Ru/Nd	30:65:5	50	32.5	2.5	0	0	12	1.7	9	2.2	0.5
17	Ru	2	Sn/Ru/V	30:65:5	50	32.5	2.5	0	0	12	1.7	9	2.2	0.4

【0103】

[表2]

試樣 No.	中間層		觸媒							彎曲強度 (MPa)	彎曲彈性模數 (GPa)	拉伸強度 (MPa)	拉伸彈性模數 (GPa)	單元電阻率 (Ω cm^2)
	第二氧化物	質量 (g/m^2)	第一氧化物	莫耳比率	質量 (g/m^2)	Ru (g/m^2)	第一元素 (g/m^2)	Ir (g/m^2)	Pd (g/m^2)					
101	Sn/Ru/Ir/Pd	20	Sn/Ru/Ir/Pd	30:45:15:10	100	45	0	15	10	8	2.4	6	1.6	0.7
102	Ru/Ir/Pd	20	Sn/Ru/Ir/Pd	30:45:15:10	100	45	0	15	10	8	2.4	6	1.6	0.7
103	Sn/Ru/Pd	20	Sn/Ru/Ir/Pd	30:45:15:10	100	45	0	15	10	8	2.4	6	1.6	0.7
104	Sn/Ir/Pd	20	Sn/Ru/Ir/Pd	30:45:15:10	100	45	0	15	10	8	2.4	6	1.6	0.9
105	Sn/Ru/Ir	20	Sn/Ru/Ir/Pd	30:45:15:10	100	45	0	15	10	8	2.4	6	1.6	0.7
106	Sn/Ru/Ir/Pd	15	Sn/Ru/Ir/Pd	30:45:15:10	100	45	0	15	10	8	2.4	6	1.6	0.7
107	Sn/Ru/Ir/Pd	10	Sn/Ru/Ir/Pd	30:45:15:10	100	45	0	15	10	8	2.4	6	1.6	0.65
108	Sn/Ru/Ir/Pd	5	Sn/Ru/Ir/Pd	30:45:15:10	100	45	0	15	10	8	2.4	6	1.6	0.6
109	-	0	Sn/Ru/Ir/Pd	30:45:15:10	100	45	0	15	10	8	2.4	6	1.6	0.7
110	Ru	0.5	Sn/Ru/Ir/Pd	30:45:15:10	100	45	0	15	10	8	2.4	6	1.6	0.5
111	Ru	1	Sn/Ru/Ir/Pd	30:45:15:10	100	45	0	15	10	8	2.4	6	1.6	0.5
112	Ru	2	Sn/Ru/Ir/Pd	30:45:15:10	100	45	0	15	10	8	2.4	6	1.6	0.5
113	Ru	5	Sn/Ru/Ir/Pd	30:45:15:10	100	45	0	15	10	8	2.4	6	1.6	0.5
114	Ru	10	Sn/Ru/Ir/Pd	30:45:15:10	100	45	0	15	10	8	2.4	6	1.6	0.6
115	Ru	20	Sn/Ru/Ir/Pd	30:45:15:10	100	45	0	15	10	8	2.4	6	1.6	0.6
116	Ru	5	Sn/Ru/Ir	30:65:5	100	65	0	5	0	8	2.4	6	1.6	0.9
117	Ru	5	Sn/Ru/Pd	30:65:5	100	65	0	0	5	8	2.4	6	1.6	0.5
118	Ru	5	Sn/Ru	30:70	100	70	0	0	0	8	2.4	6	1.6	0.9

【0104】

表1所示之試樣No.1至No.17之各電極中，構成觸媒之第一氧化物包含含有Ru與第一元素之氧化物。No.1至No.13中，第一氧化物為Sn、Ru及W之複合氧化物。No.14中，第一氧化物為Sn、Ru及Mo複合氧化物。No.15中，第一氧化物為Sn、Ru及Ce之複合氧化物。No.16中，第一氧化物為Sn、Ru及Nd之複合氧化物。No.17中，第一氧化物為Sn、Ru及V之複合氧化物。該等試樣中，第一氧化物均不含Ir及Pd。進而，試樣No.1至No.17之各電極中，構成中間層之第二氧化物不含Ir及Pd。因此，試樣No.1至No.17之各電極可低成本地製造。

【0105】

表2所示之試樣No.101至No.118之各電極中，構成觸媒之第一氧化物均含有Ru，但不含第一元素。No.101至No.117中，構成觸媒之第一氧化物包含含有Ru與Ir及Pd中之至少一者之氧化物。因此，試樣No.101至No.117之各電極之成本較高。該等試樣中之No.101至No.108中，構成中間層之第二氧化物包含Ir及Pd中之至少一者。因此，試樣No.101至No.108之各電極之成本更高。No.118中，第一氧化物為Sn與Ru之複合氧化物。

【0106】

試樣No.1至No.17之各單元電阻率及試樣No.101至No.118之各單元電阻率均為1.2 Ω cm^2以下。由於單元電阻率較低，故該等試樣之電極之電池反應性高達一定程度。將每單位面積之觸媒之質量為100 g/m^2之No.1、No.14與No.101至No.117進行比較。No.1、No.14之各單元電阻率與No.101至No.117之各單元電阻率同等或為其等以下。構成觸媒之第一

氧化物之組成不同之No.1、No.14至No.17之各者之單元電阻率為0.5 Ω cm^2左右。

【0107】

試樣No.1、No.14至No.17之各電極中，構成觸媒之第一氧化物不含Ir及Pd，但具有與試樣No.101至No.117之各電極同等以上之電池反應性。由此可知，含有Ru與第一元素之第一氧化物作為觸媒之功能優異。

【0108】

又，No.1、No.14至No.17之各單元電阻率低於No.118之單元電阻率。因此，試樣No.1、No.14至No.17之各電極具有高於試樣No.118之電極之電池反應性。由此可知，含有Ru與第一元素之第一氧化物藉由將Ru與第一元素複合化，從而作為觸媒之功能提昇。

【0109】

根據No.5至No.11之單元電阻率之結果可知，即便每單位面積之觸媒之質量為80 g/m^2以下，亦可充分發揮作為觸媒之功能。

【0110】

將試樣No.1至No.11進行比較可知，每單位面積之觸媒之質量愈少，則電極之機械特性愈高。基材所擔載之觸媒之量愈少，則製造電極時之形成觸媒之步驟中之熱處理次數可愈少。由於每單位面積之觸媒之質量較少之電極可抑制由熱處理導致之基材之機械特性降低，故易於確保較高之機械特性。進而，由於熱處理次數較少之電極之彈性較高，操作性優異，故可期待提昇組裝至電池單元時之良率。

【0111】

將觸媒及中間層之各構成相同之試樣No.9、No.12、及No.13進行比

較。No.9之單元電阻率低於No.12與No.13之單元電阻率。No.9之拉伸強度滿足4.0 MPa以上16.0 MPa以下。No.9之拉伸彈性模數滿足1.0 GPa以上4.0 GPa以下。進而，No.9之彎曲強度滿足3.0 MPa以上30.0 MPa以下。No.9之彎曲彈性模數滿足0.25 GPa以上3.0 GPa以下。No.12及No.13之各拉伸強度及各拉伸彈性模數在上述範圍外。又，No.13之彎曲彈性模數在上述範圍外。根據該等結果，認為機械特性在規定範圍內之電極易於抑制單元電阻率之上升。基材所擔載之觸媒之量較多且熱處理次數較多之電極有彎曲強度及彎曲彈性模數中之至少一者較高，但易產生微裂，單元電阻率易升高之傾向。

【符號說明】

【0112】

1:氧化還原液流電池(RF電池)

7:交流/直流轉換器

8:發電部

9:負載

10:電極

20:基材

21:粒子

30:觸媒

40:中間層

71:變電設備

100:電池單元

101:隔膜

102:正極單元

103:負極單元

104:正極電極

105:負極電極

106:槽

107:槽

108:配管

109:配管

110:配管

111:配管

112:泵

113:泵

120:電池框架

121:雙極板

122:殼體

127:密封構件

200:電池堆

210:端板

230:緊固構件

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種電極，其係氧化還原液流電池用之電極，且

具備片狀之基材、及擔載於上述基材之觸媒，

上述基材包含含有鈦之複數個粒子相互結合而成之燒結體，

上述觸媒含有以覆蓋上述複數個粒子中之至少一部分之方式設置之第一氧化物，

上述第一氧化物係含有選自由鎢、鉬、鈰、釹及釩所組成之群中之至少一種第一元素與釕之氧化物，

於上述電極之每1 m^2面積中，上述觸媒中所含之銥之含量及鈀之含量分別為1 g以下。

【請求項2】

如請求項1之電極，其中上述第一氧化物含有選自由錫、銻及鈦所組成之群中之至少一種元素。

【請求項3】

如請求項1或2之電極，其於上述粒子與上述觸媒之間具備中間層，

上述中間層包含第二氧化物，

上述第二氧化物係含有選自由釕、錫、銻、鈦、鎢及鉬所組成之群中之至少一種元素之氧化物，

上述第二氧化物中所含之金屬元素之種類之數量與上述第一氧化物中所含之金屬元素之種類之數量相比較少。

【請求項4】

如請求項1或2之電極，其中上述第一氧化物中，釕之莫耳數與上述

第一元素之總莫耳數相比較多。

【請求項5】

如請求項1或2之電極，其中上述電極之空隙率為40體積%以上75體積%以下。

【請求項6】

如請求項1或2之電極，其中於上述電極之每1 m^2面積中，上述觸媒中所含之釕之含量為0.1 g以上90.0 g以下，

於上述電極之每1 m^2面積中，上述觸媒中所含之上述第一元素之總含量為0.1 g以上50.0 g以下。

【請求項7】

如請求項1或2之電極，其中上述電極之拉伸強度為4.0 MPa以上16.0 MPa以下。

【請求項8】

如請求項1或2之電極，其中上述電極之彎曲彈性模數為0.25 GPa以上3.0 GPa以下。

【請求項9】

一種電池單元，其係具備正極電極及負極電極之氧化還原液流電池之電池單元，且

上述正極電極及上述負極電極中之至少一者為如請求項1至8中任一項之電極。

【請求項10】

一種電池單元，其係具備正極電極及負極電極之氧化還原液流電池之電池單元，且

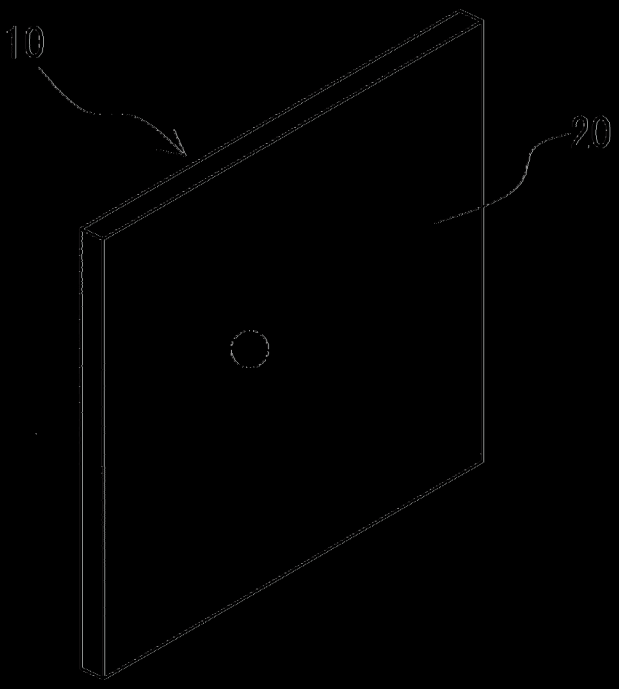
上述正極電極及上述負極電極中之一者為如請求項1至8中任一項之電極，

上述正極電極及上述負極電極中之另一者具備包含複數個碳纖維之集合體之基材。

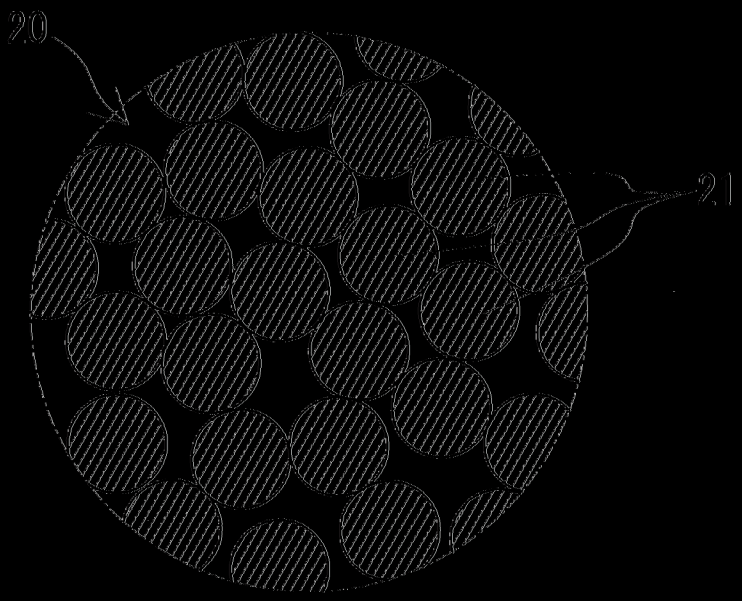
【請求項11】

一種氧化還原液流電池，其具備如請求項9或10之電池單元。

【發明圖式】



【圖1】



【圖2】

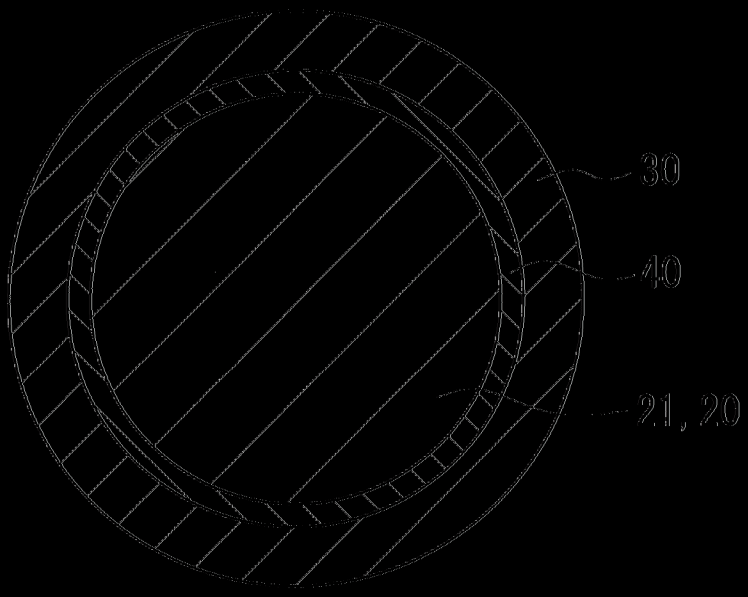


圖3

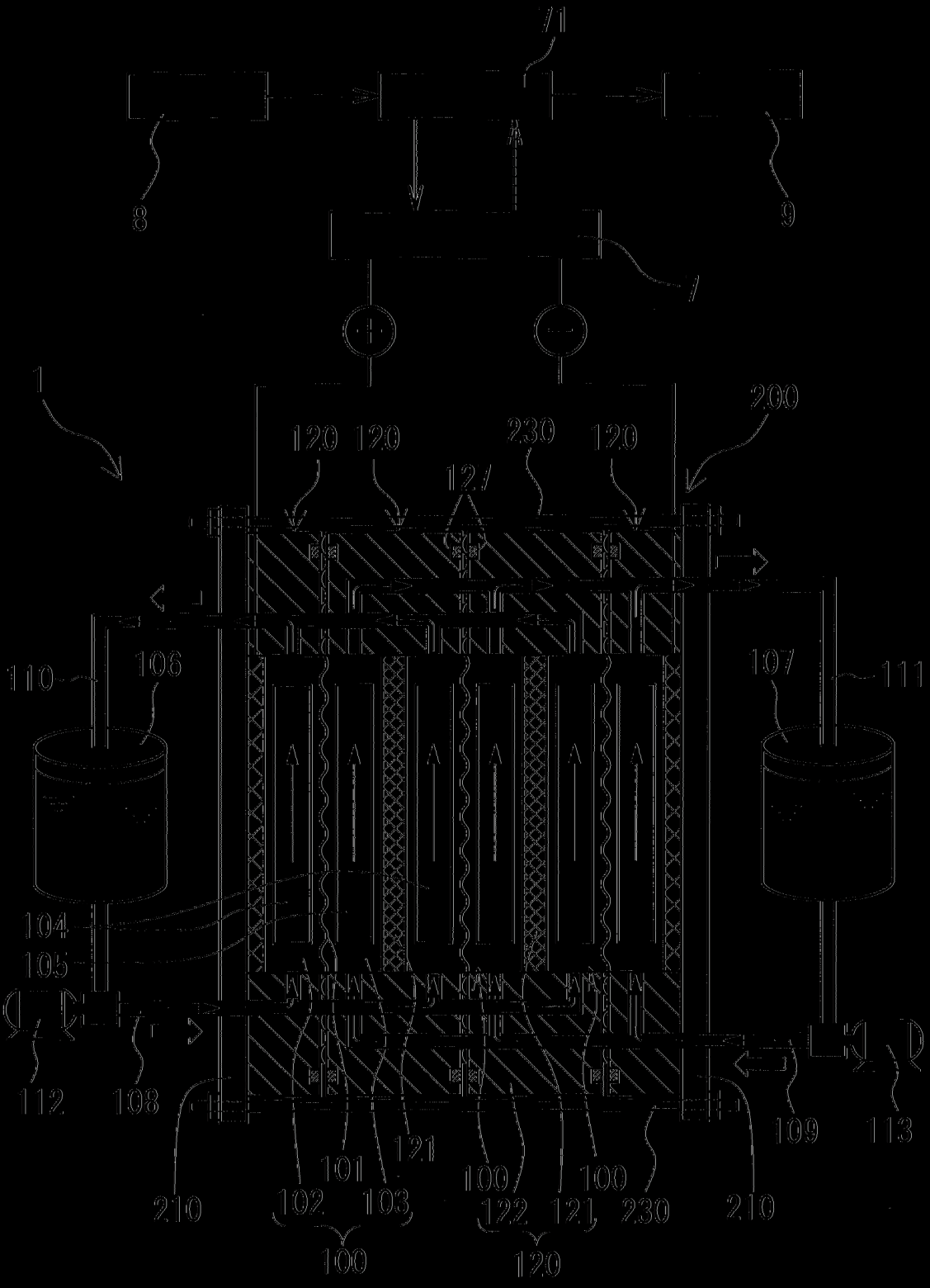

71
8
9
1
200
120
120
230
120
127
110
106
107
111
104
105
112
108
109
113
121
101
100
100
210
102
103
122
121
230
210
100
120

圖4