

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7201552号
(P7201552)

(45)発行日 令和5年1月10日(2023.1.10)

(24)登録日 令和4年12月26日(2022.12.26)

(51)国際特許分類	F I		
H 0 1 M 8/18 (2006.01)	H 0 1 M 8/18		
H 0 1 M 8/02 (2016.01)	H 0 1 M 8/02		
H 0 1 M 8/04 (2016.01)	H 0 1 M 8/04	J	
H 0 1 M 8/04746(2016.01)	H 0 1 M 8/04746		

請求項の数 13 (全16頁)

(21)出願番号	特願2019-140397(P2019-140397)	(73)特許権者	590005449
(22)出願日	令和1年7月31日(2019.7.31)		レイセオン テクノロジーズ コーポレイ ション
(65)公開番号	特開2020-21732(P2020-21732A)		アメリカ合衆国, コネチカット, ファー ミントン, ファーム スプリングス ロー ド 1 0
(43)公開日	令和2年2月6日(2020.2.6)	(74)代理人	100086232
審査請求日	令和1年7月31日(2019.7.31)		弁理士 小林 博通
審判番号	不服2021-8223(P2021-8223/J1)	(74)代理人	100092613
審判請求日	令和3年6月23日(2021.6.23)		弁理士 富岡 潔
(31)優先権主張番号	16/052,727	(72)発明者	マイケル エル・ペリー
(32)優先日	平成30年8月2日(2018.8.2)		アメリカ合衆国, コネチカット, グラス トンペリー, メイン ストリート 1 9 9 5
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	合議体 審判長	山田 正文

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 レドックスフロー電池、およびレドックスフロー電池のための方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

レドックスフロー電池であって、
第1のセル及び第2のセルであって、前記セルのそれぞれが、第1の電極及び第2の電極と、前記第1の電極と前記第2の電極との間に配列されるセパレータ層とを有する、第1のセル及び第2のセルと、
前記第1のセルの前記第1の電極と流体接続される第1の循環ループと、
前記第1の循環ループ内に收容される11.5以上のpHを有する硫化物電解質溶液と、
前記第2のセルの前記第2の電極と流体接続される第2の循環ループと、
前記第2の循環ループ内に收容される3以下のpHを有する鉄電解質溶液と、
前記第1のセルの前記第2の電極と、前記第2のセルの前記第1の電極とに流体接続される第3の循環ループと、
前記第3の循環ループ内に含有される仲介電解質溶液と、を含み、
前記第1のセル内の前記硫化物電解質溶液及び前記仲介電解質溶液、ならびに前記第2のセル内の前記鉄電解質溶液及び前記仲介電解質溶液は、充電するときに投入電気エネルギーを貯蔵し、かつ放電するときに貯蔵された前記電気エネルギーを放電するように可逆反応するように動作可能であり、
前記仲介電解質溶液は、キノキサリン、アントラキノン、またはベンゾキノンのうちの少なくとも1つを有しており、
前記仲介電解質溶液は12以上のpHを有し、

10

前記第 1 のセルは - 0 . 3 V よりも大きい標準電極電位を有する、レドックスフロー電池。

【請求項 2】

前記仲介電解質溶液は、1, 2 - ベンゾキノン - 3, 5 - ジスルホン酸を含む、請求項 1 に記載のレドックスフロー電池。

【請求項 3】

前記仲介電解質溶液は、4, 4' - ((9, 10 - アントラキノン - 2, 6 - ジイル) ジオキシ) ジブチラート (2, 6 - DBEAQ)、4, 4' - ((9, 10 - アントラキノン - 1, 2 - ジイル) ジオキシ) ジブチラート (1, 2 - DBEAQ)、または 4, 4' - ((9, 10 - アントラキノン - 1, 8 - ジイル) ジオキシ) ジブチラート (1, 8 - DBEAQ) のうちの少なくとも 1 つを含む、請求項 1 に記載のレドックスフロー電池。

10

【請求項 4】

前記第 1 の循環ループは、バイパスラインと、前記バイパスライン内の第 3 のセルとを含み、

前記第 3 のセルは、水素ガスを生成するために、前記硫化物電解質溶液を電解するように動作可能である、請求項 1 に記載のレドックスフロー電池。

【請求項 5】

前記第 3 のセルは、前記水素ガスを供給するための供給ラインによって前記第 2 の循環ループに接続される、請求項 4 に記載のレドックスフロー電池。

【請求項 6】

20

前記第 2 の循環ループは、バイパスラインと、前記バイパスライン内の第 3 のセルとを含み、

前記第 3 のセルは、酸素ガスを生成するために、前記鉄電解質溶液を電解するように動作可能である、請求項 1 に記載のレドックスフロー電池。

【請求項 7】

前記第 3 のセルは、前記酸素ガスを供給するための供給ラインによって前記第 1 の循環ループに接続される、請求項 6 に記載のレドックスフロー電池。

【請求項 8】

レドックスフロー電池のための方法であって、

充電するときに投入電気エネルギーを貯蔵し、放電するときに貯蔵された前記電気エネルギーを放電するために、レドックスフロー電池の第 1 のセル及び第 2 のセルを使用することであって、

30

前記セルのそれぞれは、第 1 の電極と第 2 の電極との間に配列されるイオン交換層を有し、

前記使用することは、

前記第 1 のセルの前記第 1 の電極と流体接続する第 1 の循環ループを通して、11 . 5 以上の pH の硫化物電解質溶液を循環させることと、

前記第 2 のセルの前記第 2 の電極と流体接続する第 2 の循環ループを通して、3 以下の pH の鉄電解質溶液を循環させることと、

前記第 1 のセルの前記第 2 の電極と、前記第 2 のセルの前記第 1 の電極とに流体接続する第 3 の循環ループを通して、仲介電解質溶液を循環させることと、を含み、

40

前記第 1 のセルの前記第 1 の電極内の前記硫化物電解質溶液から前記イオン交換層を通して浸透した硫黄は、前記第 1 のセルの前記第 2 の電極内に固体硫化物生成物として沈殿し、前記第 2 のセルの前記第 2 の電極内の前記鉄電解質溶液から前記イオン交換層を通して浸透した鉄は、前記第 2 のセルの前記第 1 の電極内に固体鉄生成物として沈殿する、

第 1 のセル及び第 2 のセルを使用することと、

前記第 1 のセルの前記第 2 の電極、または前記第 2 のセルの前記第 1 の電極のいずれかから、前記仲介電解質溶液を空にすることと、

前記固体硫化物生成物を前記硫化物電解質溶液に回収すること、または前記固体鉄生成物を前記鉄電解質溶液に回収すること、のいずれかを行うことであって、それぞれ、

50

前記第 1 の循環ループから前記第 1 のセルの前記第 2 の電極を通して、前記硫化物電解質溶液の少なくとも一部を循環させて、前記第 2 の電極から前記固体硫化物生成物を溶解させ、それにより除去し、次に、溶解した前記固体硫化物生成物とともに前記硫化物電解質溶液を、前記第 1 の循環ループに戻すように移送することによって回収すること、または、

前記第 2 の循環ループから前記第 2 のセルの前記第 1 の電極を通して、前記鉄電解質溶液の少なくとも一部を循環させて、前記第 1 の電極から前記固体鉄生成物を溶解させ、それにより除去し、次に、溶解した前記固体鉄生成物とともに前記鉄電解質溶液を、前記第 2 の循環ループに戻すように移送することによって回収すること、のいずれかを行うことと、
を備え、

10

前記第 1 のセル内の前記硫化物電解質溶液及び前記仲介電解質溶液、ならびに前記第 2 のセル内の前記鉄電解質溶液及び前記仲介電解質溶液は、充電するときに投入電気エネルギーを貯蔵し、かつ放電するときに貯蔵された前記電気エネルギーを放電するように可逆反応するように動作可能であり、

前記仲介電解質溶液は、キノキサリン、アントラキノン、またはベンゾキノンのうちの少なくとも 1 つを有しており、

前記仲介電解質溶液は 12 以上の pH を有し、

前記第 1 のセルは -0.3 V よりも大きい標準電極電位を有することを特徴とする、方法。

20

【請求項 9】

前記仲介電解質溶液を 12 以上の pH に維持することを含み、それにより、前記鉄は、前記イオン交換層を通して、前記第 2 のセルの前記第 2 の電極から、前記第 2 のセルの前記第 1 の電極の中に浸透したときに沈殿する、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記仲介電解質溶液を 12 以上の pH に維持することを含み、それにより、前記硫黄は、前記イオン交換層を通して、前記第 1 のセルの前記第 1 の電極から、前記第 1 のセルの前記第 2 の電極の中に浸透したときに沈殿する、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 11】

レドックスフロー電池のための方法であって、

30

充電するときに投入電気エネルギーを貯蔵し、放電するときに貯蔵された前記電気エネルギーを放電するために、レドックスフロー電池の第 1 のセル及び第 2 のセルを使用することであって、

前記セルのそれぞれは、第 1 の電極と第 2 の電極との間に配列されるセパレータ層を有し、

前記使用することは、

前記第 1 のセルの前記第 1 の電極と流体接続する第 1 の循環ループを通して、11.5 以上の pH の硫化物電解質溶液を循環させることと、

前記第 2 のセルの前記第 2 の電極と流体接続する第 2 の循環ループを通して、3 以下の pH の鉄電解質溶液を循環させることと、

40

前記第 1 のセルの前記第 2 の電極と、前記第 2 のセルの前記第 1 の電極と、に流体接続する第 3 の循環ループを通して、仲介電解質溶液を循環させることと、を含む、

第 1 のセル及び第 2 のセルを使用することと、

水素ガスを生成するように前記硫化物電解質溶液を電解する、または、酸素ガスを生成するように前記鉄電解質溶液を電解する、のいずれかを行うための第 3 のセルを使用することと、

前記硫化物電解質溶液の pH を 11.5 以上の pH に維持する、または、前記鉄電解質溶液の pH を 3 以下の pH に維持することであって、それぞれ、

前記硫化物電解質溶液の pH を調整するために前記酸素ガスを前記硫化物電解質溶液中に導入することによって維持する、または

50

前記鉄電解質溶液のpHを調整するために前記水素ガスを前記鉄電解質溶液中に導入することによって維持することと、
を備え、

前記第1のセル内の前記硫化物電解質溶液及び前記仲介電解質溶液、ならびに前記第2のセル内の前記鉄電解質溶液及び前記仲介電解質溶液は、充電するときに投入電気エネルギーを貯蔵し、かつ放電するときに貯蔵された前記電気エネルギーを放電するように可逆反応するように動作可能であり、

前記仲介電解質溶液は、キノキサリン、アントラキノン、またはベンゾキノンのうちの少なくとも1つを有しており、

前記仲介電解質溶液は12以上のpHを有し、

10

前記第1のセルは-0.3Vよりも大きい標準電極電位を有することを特徴とする、方法。

【請求項12】

前記酸素ガスの前記導入は、前記酸素ガスを、前記硫化物電解質溶液にスパーキングすることを含む、請求項11に記載の方法。

【請求項13】

前記水素ガスの前記導入は、前記水素ガスを、前記鉄電解質溶液にスパーキングすることを含む、請求項11に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、電解質平衡化特徴及び相溶性実現特徴を有するレドックスフロー電池に関する。

【背景技術】

【0002】

フロー電池（また、レドックスフロー電池またはレドックスフローセルとしても既知である）は、電気エネルギーを、化学エネルギー（要求があるときに貯蔵し後で放出することができる）に変換するように設計されている。例として、フロー電池は、多くの需要があるときに、消費者需要を超えるエネルギーを貯蔵し、後で当該エネルギーを放出するために、風力発電システム等の再生可能エネルギーシステムとともに使用され得る。

30

【0003】

標準的なフロー電池は、イオン交換膜等のセパレータを含み得る電解質層によって分離される負極及び正極を有するレドックスフローセルを含む。負の流体電解質（時々、アノード液と称される）は負極に送達され、正の流体電解質（時々、カソード液と称される）は正極に送達され、レドックスのペアの間で可逆レドックス反応を活発にする。充電するとき、供給される電気エネルギーは、一方の電解質で化学的還元反応を生じ、他方の電解質で酸化反応を生じさせる。セパレータは、電解質が、自由に及び急速に混合することを防止するが、選択されたイオンが、レドックス反応を完了するために通過することを可能にする。放電するとき、液体電解質中に含有される化学エネルギーは、逆反応で放出され、電気エネルギーを電極から引き込むことができる。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、不相溶性の電解質の使用を可能にするレドックスフロー電池を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本開示の例に従ったレドックスフロー電池は、第1のセル及び第2のセルを含む。各セルは、第1の電極及び第2の電極と、第1の電極と第2の電極との間に配列されるセパレータ層とを有する。第1の循環ループは、第1のセルの第1の電極と流体接続される。ポリ硫化物（polysulfide）電解質溶液は、11.5以上のpHを有し、第1の再循環ルー

50

ブ内に含有される。第2の循環ループは、第2のセルの第2の電極と流体接続される。鉄電解質溶液は、3以下のpHを有し、第2の循環ループ内に含有される。第3の循環ループは、第1のセルの第2の電極と、第2のセルの第1の電極とに流体接続される。仲介電解質(intermediator electrolyte)溶液は、第3の循環ループ内に含有される。第1のセル内のポリ硫化物電解質溶液及び仲介電解質溶液、ならびに第2のセル内の鉄電解質溶液及び仲介電解質溶液は、充電するときに投入電気エネルギーを貯蔵するように及び放電するときに貯蔵された電気エネルギーを放電するように可逆反応するように動作可能である。

【0006】

前述の実施形態のいずれかのさらなる実施形態では、仲介電解質溶液は12以上のpHを有する。

10

【0007】

前述の実施形態のいずれかのさらなる実施形態では、第1のセルは-0.3V(標準水素電極)よりも大きい標準電極電位を有する。

【0008】

前述の実施形態のいずれかのさらなる実施形態では、仲介電解質溶液は、キノキサリン、アントラキノン、またはベンゾキノンのうちの少なくとも1つを含む。

【0009】

前述の実施形態のいずれかのさらなる実施形態では、仲介電解質溶液は、1,2-ベンゾキノ-3,5-ジスルホン酸を含む。

20

【0010】

前述の実施形態のいずれかのさらなる実施形態では、仲介電解質溶液は、2,6-DBEAQ、1,2-DBEAQ、または1,8-DBEAQのうちの少なくとも1つを含む。

【0011】

前述の実施形態のいずれかのさらなる実施形態では、第1の循環ループは、バイパスラインと、バイパスライン内に第3のセルとを含む。第3のセルは、水素ガスを生成するために、ポリ硫化物電解質溶液を電解するように動作可能である。

【0012】

前述の実施形態のいずれかのさらなる実施形態では、第3のセルは、第2の循環ループに水素ブリードラインによって接続される。

30

【0013】

前述の実施形態のいずれかのさらなる実施形態では、第2の循環ループは、バイパスラインと、バイパスライン内の第3のセルとを含む。第3のセルは、酸素ガスを生成するために、鉄電解質溶液を電解するように動作可能である。

【0014】

前述の実施形態のいずれかのさらなる実施形態では、第3のセルは、第1の循環ループに酸素ブリードラインによって接続される。

【0015】

本開示の例に従ったレッドクスフロー電池のための方法は、充電するときに投入電気エネルギーを貯蔵し、放電するときに貯蔵された電気エネルギーを放電するために、レッドクスフロー電池の第1のセル及び第2のセルを使用することを含む。各セルは、第1の電極と第2の電極との間に配列されるセパレータ層を有する。11.5以上のpHのポリ硫化物電解質溶液は第1のセルの第1の電極と流体接続する第1の循環ループを通して循環し、3以下のpHの鉄電解質溶液は第2のセルの第2の電極と流体接続する第2の循環ループを通して循環し、仲介電解質溶液は第1のセルの第2の電極と、第2のセルの第1の電極とに流体接続する第3の循環ループを通して循環する。第1のセルの第1の電極内のポリ硫化物電解質溶液からの硫黄は、第1のセルのイオン交換層を通して浸透し、第2の電極内に固体硫化物生成物として沈殿し、第2のセルの第2の電極内の鉄電解質溶液からの鉄は第2のセルのイオン交換層を通して浸透し、固体鉄生成物として沈殿する。仲介電解質溶液は、第1のセルの第2の電極または第2のセルの第1の電極のいずれかから空に

40

50

され、固体硫化物生成物がポリ硫化物電解質溶液に回収される、または固体鉄生成物が鉄電解質溶液に回収される、のいずれかが行われ、これは、各々、第1の循環ループから第2の電極を通して、ポリ硫化物電解質溶液の少なくとも一部を循環させて、第1のセルの第2の電極から固体硫化物生成物を溶解させ、それにより除去し、次に、溶解した固体硫化物生成物とともにポリ硫化物電解質溶液を、第1のループに戻すように移送することにより、または、第2の循環ループから第1の電極を通して、鉄電解質溶液の少なくとも一部を循環させて、第2のセルの第1の電極から固体鉄生成物を溶解させ、それにより除去し、次に、溶解された固体鉄生成物とともに鉄電解質溶液を、第2のループに戻すように移送することによって回収される。

【0016】

10

前述の実施形態のいずれかのさらなる実施形態は、仲介電解質溶液を12以上のpHに維持することを含み、それにより、鉄は、イオン交換層を通して、第2のセルの第2の電極から、第2のセルの第1の電極の中に浸透したときに沈殿する。

【0017】

前述の実施形態のいずれかのさらなる実施形態は、仲介電解質溶液を12以上のpHに維持することを含み、それにより、硫黄は、イオン交換層を通して、第1のセルの第1の電極から、第1のセルの第2の電極の中に浸透したときに沈殿する。

【0018】

本開示の例に従ったレッドクスフロー電池のための方法は、充電するときに投入電気エネルギーを貯蔵し、放電するときに貯蔵された電気エネルギーを放電するために、レッドクスフロー電池の第1のセル及び第2のセルを使用することを含む。各セルは、第1の電極と第2の電極との間に配列されるセパレータ層を有する。11.5以上のpHのポリ硫化物電解質溶液は第1のセルの第1の電極と流体接続する第1の循環ループを通して循環し、3以下のpHの鉄電解質溶液は第2のセルの第2の電極と流体接続する第2の循環ループを通して循環し、仲介電解質溶液は第1のセルの第2の電極と、第2のセルの第1の電極とに流体接続する第3の循環ループを通して循環する。第3のセルは、水素ガスを生成するようにポリ硫化物電解質溶液を電解する、または酸素ガスを生成するように鉄電解質溶液を電解する、のいずれかを行うために使用される。ポリ硫化物電解質溶液のpHは11.5以上のpHに維持され、または、鉄電解質溶液のpHは3以下のpHに維持され、各々、ポリ硫化物電解質溶液のpHを調整するために酸素ガスをポリ硫化物電解質溶液中に導入することによって、または、鉄電解質溶液のpHを調整するために水素ガスを鉄電解質溶液中に導入することによって維持される。

20

30

【0019】

前述の実施形態のいずれかのさらなる実施形態では、酸素ガスの導入は、酸素ガスを、ポリ硫化物電解質溶液中にスパーキング(sparging)することを含む。

【0020】

前述の実施形態のいずれかのさらなる実施形態では、水素ガスの導入は、水素ガスを、鉄電解質溶液中にスパーキングすることを含む。

【0021】

本開示の例に従ったレッドクスフロー電池のための方法は、充電するときに投入電気エネルギーを貯蔵し、放電するときに貯蔵された電気エネルギーを放電するために、レッドクスフロー電池のセルを使用することを含む。セルは、第1の電極と第2の電極との間に配列されるセパレータ層を有する。11.5以上のpHのポリ硫化物電解質溶液はセルの第1の電極と流体接続する第1の循環ループを通して循環し、マンガン酸塩電解質溶液はセルの第2の電極と流体接続する第2の循環ループを通して循環する。第1の電極内のポリ硫化物電解質溶液からの硫黄は、イオン交換層を通して浸透し、第2の電極内に固体硫化物生成物として沈殿し、マンガン酸塩電解質溶液からのマンガン酸塩は第2のセルのイオン交換層を通して浸透し、第1の電極内に固体鉄生成物として沈殿する。固体硫化物生成物がポリ硫化物電解質溶液に回収される、または固体マンガン生成物がマンガン酸塩電解質溶液に回収される、のいずれかが行われ、これは、各々、第1の循環ループから第2

40

50

の電極を通して、ポリ硫化物電解質溶液の少なくとも一部を循環させて、第2の電極から固体硫化物生成物を溶解させ、それにより除去し、次に、溶解した固体硫化物生成物とともにポリ硫化物電解質溶液を、第1のループに戻すように移送することによって、または、第2の循環ループから第1の電極を通して、マンガン塩酸電解質溶液の少なくとも一部を循環させて、第1の電極から固体マンガン生成物を溶解させ、それにより除去し、次に、溶解した固体鉄生成物とともにマンガン塩酸電解質溶液を、第2のループに戻すように移送することによって回収される。

【0022】

前述の実施形態のいずれかのさらなる実施形態は、溶解された固体硫化物生成物とともにポリ硫化物電解質溶液を、第1の方向に双方向フィルタを通るように通過させ、溶解された固体マンガン生成物とともにマンガン酸塩電解質溶液を、第2の、反対方向に双方向フィルタを通るように通過させることを含む。

10

【0023】

本開示の例に従ったレッドクスフロー電池は、第1の電極及び第2の電極と、第1の電極と第2の電極との間に配列されるイオン交換層とを有するセルを含む。第1の循環ループは第1の電極と流体接続する。ポリ硫化物電解質溶液は、11.5以上のpHを有し、第1の再循環ループ内に含有される。第2の循環ループは第2の電極と流体接続する。鉄電解質溶液またはマンガン酸塩電解質溶液は、第2の循環ループ内に含有される。第1の補助ループは双方向フィルタを通るように第1の循環ループを第2の電極と接続し、第2の補助ループは双方向フィルタを通るように第2の循環ループを第1の電極と接続する。

20

【0024】

本開示の様々な特徴及び利点は、以下の詳細な説明から、当業者に明白になるだろう。以下のように、詳細な説明に付随する図面を簡潔に説明することができる。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】レッドクスフロー電池の例を示す図である。

【図2】フラッシュラインを有するレッドクスフロー電池を示す図である。

【図3】レッドクスフロー電池の硫黄、鉄、またはマンガンを回収するための方法を示す図である。

【図4】レッドクスフロー電池の第1のループ内のバイパスライン及び第3のセルを示す図である。

30

【図5】レッドクスフロー電池の第2のループ内のバイパスライン及び第3のセルを示す図である。

【図6】フロー電池のポリ硫化物電解質溶液または鉄電解質溶液のpHを維持する例示的方法を示す図である。

【図7】硫黄及びマンガンが活性種として使用され、それぞれの沈殿が回収方策方法を使用して回収される、レッドクスフロー電池及び方法の別の例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

レッドクスフロー電池（「RFB」）は、選択された液体ソリューション中に複数の可逆的酸化状態を有する元素のイオンを含む電気化学的活性種を利用する。種の例は、バナジウム、鉄、マンガン、クロム、亜鉛、もしくはモリブデン等の遷移金属、または硫黄、セリウム、鉛、スズ、チタン、ゲルマニウム、臭素、もしくは塩素等の他の元素を含み得る。これらの種が使用されているが、それらの全てが、一緒に使用することで相溶性があるわけではない。例えば、経時的に、セパレータを通る種のクロスオーバーに起因する種の混合がある。相溶性がない場合、クロスオーバー種は、不溶性固体として沈殿するように、または周囲に漏れるガスを発生させるように反応し得る。不溶性固体は、流れをブロックし、性能を低下し得る。ガス損失は、健康問題を引き起こし得、適切な機能性に対する種の可用性を低下し得る。

40

【0027】

50

低コストに起因する R F B の使用において魅力的な 2 つの種は鉄及び硫黄である。しかしながら、塩酸中の鉄及び水酸化ナトリウム中の硫黄等の鉄電解質及び硫黄電解質は、かなり相溶性がない。塩基性 p H 硫黄電解質にクロスオーバーする鉄は反応して不溶性の酸化鉄 (Fe_2O_3) を形成し、酸性 p H 鉄電解質にクロスオーバーする硫黄は反応してガス状硫化水素 (H_2S) を形成する。経時的に、鉄の損失、不溶性酸化鉄からの詰まり、及び硫化水素への硫黄の損失は、R F B を動作不可能の状態にするであろう、または、少なくとも、R F B として使用されるのに往復効率を実現不可能なレベルに低下させるであろう。下記に説明されるように、開示される R F B は、不相溶性を軽減し、R F B 内の硫化物電解質及び鉄電解質の使用を可能にする、仲介電解質 (intermediator electrolyte) を利用する。

10

【 0 0 2 8 】

図 1 は、R F B 2 0 を概略的に示す。R F B 2 0 は、第 1 のセル 2 2 及び第 2 のセル 2 4 を含む。セル 2 2 及び 2 4 は、名目上、同一の構成である。セル 2 2 及び 2 4 は、各々、第 1 の電極 2 2 a 及び 2 4 a と、第 2 の電極 2 2 b 及び 2 4 b と、当該電極の間のセパレータ層 2 2 c 及び 2 4 c (電極 2 2 a と電極 2 2 b との間の層 2 2 c、電極 2 4 a と電極 2 4 b との間の層 2 4 c) とを含む。例えば、電極 2 2 a、2 2 b、2 4 a、及び 2 4 b は、カーボン紙またはフェルト等の多孔質のカーボン構造である。セパレータ層はイオン交換膜 2 2 c 及び 2 4 c であり、イオン交換膜 2 2 c 及び 2 4 c は、選択されたイオンが、電極を電氣的に絶縁しながら、レドックス反応を完了するために通過することを可能にする。

20

【 0 0 2 9 】

第 1 の循環ループ 2 6 は第 1 のセル 2 2 の第 1 の電極 2 2 a と流体接続され、第 2 の循環ループ 2 8 は第 2 のセル 2 4 の第 2 の電極 2 4 b と流体接続される。本明細書に使用されるような「ループ」は、連続的な閉回路の流体通路を指す。第 1 の循環ループ 2 6 及び第 2 の循環ループ 2 8 は、各々の電解質貯蔵タンク 3 0 及び 3 2 を含み得る。ポリ硫化物電解質溶液 3 4 は第 1 の再循環ループ 2 6 内 (例えば、タンク 3 0 内) に含有され、鉄電解質溶液 3 6 は第 2 の循環ループ 2 8 内 (すなわち、タンク 3 2 内) に含有される。ポリ硫化物電解質溶液 3 4 は 1 1 . 5 以上の p H を有し、鉄電解質溶液は 3 以下の p H を有する。

【 0 0 3 0 】

ポリ硫化物電解質溶液 3 4 中のポリ硫化物は、概して、塩基性 p H 溶液中の硫黄の塩を指す。例えば、塩は、水酸化ナトリウム中のナトリウム塩であり、化学式 Na_2S_x (式中 $x = 2 \sim 5$) で表される。一例では、ポリ硫化物電解質溶液 3 4 は、1 M の水酸化ナトリウム中の 2 M の Na_2S_x であり得る。鉄電解質溶液 3 6 中の鉄は、概して、酸性溶液中の鉄塩を指す。一例では、鉄電解質溶液 3 6 は、1 M の NaCl 及び 0 . 3 M の HCl 中の 1 M の FeCl_x であり得る。

30

【 0 0 3 1 】

R F B 2 0 は、さらに、第 1 のセル 2 2 の第 2 の電極 2 2 b と、第 2 のセル 2 4 の第 1 の電極 2 4 a とに流体接続される第 3 の循環ループ 3 8 を含む。第 3 の循環ループ 3 8 は、電解質貯蔵タンク 4 0 を含み得る。第 3 の循環ループ 3 8 は、セル 2 2 及び 2 4 の両方の反応に関与する仲介電解質溶液 4 2 (すなわち、タンク 4 2 内にある) を含有する。仲介電解質溶液 4 2 は 1 2 以上の p H を有する。例えば、仲介電解質溶液 4 2 は、キノキサリン、アントラキノン、またはベンゾキノンのうちの少なくとも 1 つを含む。一例では、仲介電解質溶液 4 2 は、1, 2 - ベンゾキノ - 3, 5 - ジスルホン酸、4, 4' - ((9, 10 - アントラキノ - 2, 6 - ジイル) ジオキシ) ジブチラート (2, 6 - DBEAQ)、1, 2 - DBEAQ、または 1, 8 - DBEAQ のうちの少なくとも 1 つを含む。他の官能性ヒドロキシル化アントラキノン (例えば、2, 6 - ジヒドロキシアントラキノ (2, 6 - DHAQ)) も使用され得る。他の有機塩基レドックス対は、ピオロゲン、キノキサリン、またはアロキサジンに基づく分子を含む。また、フェロセン等の有機金属反応剤が使用され得る。一例では、仲介電解質溶液は、1 M の NaOH 及び 1 M の NaC

40

50

1 中の 0.4 M の $\text{NaFe}(\text{CN})_6$ である。別の例では、仲介電解質溶液は、0.5 M の NaOH 及び 0.5 M の NaCl の中の 0.5 M の 2,6-DBEAQ である。

【0032】

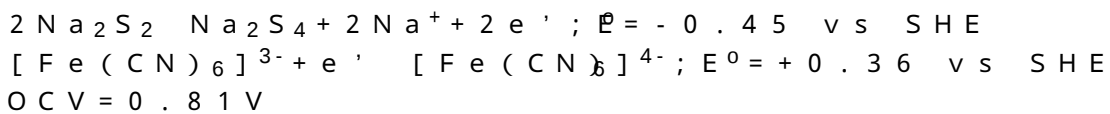
ポリ硫化物電解質溶液 34 は第 1 のセル 22 の第 1 の電極 22a を通って循環し、鉄電解質溶液は第 2 のセル 24 の第 2 の電極 24b を通って循環する。仲介電解質溶液 42 は、第 1 のセル 22 の第 2 の電極 22b 及び第 2 のセル 24 の第 1 の電極 24a を通って循環する。第 1 のセル 22 内のポリ硫化物電解質溶液 34 及び仲介電解質溶液 42、ならびに第 2 のセル 24 内の鉄電解質溶液 36 及び仲介電解質溶液 42 は、充電するときに投入電気エネルギーを貯蔵するように及び放電するときに貯蔵された電気エネルギーを放電するように可逆反応するように動作可能である。電気エネルギーは、電極 22a、22b、24a、及び 24b と電氣的に結合される電気回路を通して、セル 22 及び 24 に、及びセル 22 及び 24 から伝達され得る。

10

【0033】

以下の方程式は、第 1 のセル 22 の反応の例、及び結果として生じる標準水素電極 (SHE) に対する標準電極電位 (E^0) を実証し、開放セル電圧 (OCV) は、本明細書では、2 つの電極反応の標準電極電位の差として定義される。

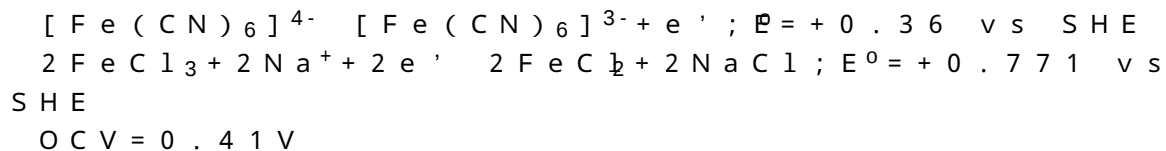
【0034】



20

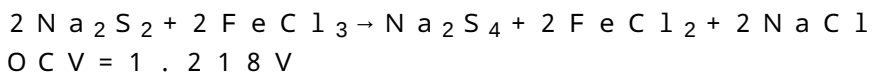
以下の方程式は、第 2 のセル 24 の反応の例、及び結果として生じる標準的水素電極 (SHE) に対する標準電極電位 (E^0)、及び開放セル電圧 (OCV) を実証する。

【0035】



正味の反応は下式のとおりである。

【0036】



30

上記に説明したように、ポリ硫化物及び鉄電解質溶液は、概して、RFB 内で相溶性がない。しかしながら、RFB 20 内の仲介電解質溶液 42 は、不相溶性を軽減し、硫化物電解質及び鉄電解質を一緒に使用することを可能にする。例えば、硫黄は鉄溶液にクロソオーバーするのではなく、RFB 20 内の硫黄は、仲介電解質溶液 42 にクロソオーバーする。また、鉄は硫黄溶液にクロソオーバーするのではなく、RFB 20 内の鉄は、仲介電解質溶液 42 にクロソオーバーする。仲介電解質溶液 42 は、硫黄及び鉄とのより望ましい反応を生じさせるために選択され、それにより、硫黄及び鉄は、容易に、それらの各々の溶液 34 及び 36 に回収され及び戻されることができる。

【0037】

40

例えば、硫黄が第 1 の電極 22a からイオン交換層 22c を通って第 2 の電極 22b における仲介電解質溶液 42 にクロソオーバーするとき、硫黄は固体硫黄生成物として沈殿する。鉄が第 2 の電極 24b からイオン交換層 24c を通って第 1 の電極 24a における仲介電解質溶液 42 にクロソオーバーするとき、鉄は固体鉄生成物として沈殿する。硫黄及び鉄が沈殿する条件として、仲介電解質溶液 42 の pH が 12 以上であることと、標準電極電位が -0.3 V を上回ることを要求される。約 12 未満の pH または約 -0.3 V 未満の標準電極電位において、硫黄は反応して硫化水素ガスを形成し得、鉄は反応して不溶性酸化鉄を形成し得る。後で下記に説明されるように、固体硫黄生成物及び固体酸化鉄生成物は、容易に、各々、RFB の性能を維持するために、ポリ硫化物電解質溶液 34 及び鉄電解質溶液 36 の中に戻るように回収及び混和されることができる。

50

【 0 0 3 8 】

12以上のpH及び-0.3V以上の標準電極電位に加えて、選択された仲介電解質溶液42は、その還元反応と酸化反応との間で、かなり速い可逆反応速度があり、イオン官能基（例えば、OH⁻）を有し、仲介剤（intermediator）のクロスオーバーを減らす巨大分子である。仲介電解質溶液42の溶解度は重要ではない。その理由として、仲介電解質溶液42は、常に、約50%の充電状態を維持し、仲介電解質の限定量だけが要求されるためである。（すなわち、当該量は、電池の合計エネルギー容量を判定するものではない）。

【 0 0 3 9 】

図2は、RFB20のさらなる例を示す。この例では、RFB20は、加えて、1つ以上のフラッシュライン（flush lines）44を含む。フラッシュライン44は、図3に示される電解質獲得方法（ETM）50に従って、固体硫黄生成物及び固体鉄生成物を除去及び回収するために使用され得る。本方法50は、概して、ステップ52及び54を含む。ステップ52において、仲介電解質溶液42は、第1のセルの第2の電極22bから及び第2のセル24の第1の電極24aから空にされる。ステップ54において、ポリ硫化物電解質溶液34は第1のセルの第2の電極22bを通してフラッシュライン44を介して循環し、及び/または鉄電解質溶液36は第2のセル24の第1の電極24aを通してフラッシュライン44を介して循環する。固体硫化物生成物は、ポリ硫化物電解質溶液34の中で易溶性のものである。したがって、ポリ硫化物電解質溶液34は、第2の電極22bから固体硫化物生成物を溶解及び除去する。同様に、固体鉄生成物は、鉄電解質溶液36の中で易溶性のものである。したがって、鉄電解質溶液36は、第1の電極24aから固体鉄生成物を溶解及び除去する。

【 0 0 4 0 】

いったん固体硫黄生成物及び/または固体鉄生成物が所望のレベルまで除去されると、ポリ硫化物電解質溶液34は第1のループ26に戻るよう移送され、鉄電解質溶液36は第2のループ28に戻るよう移送される。次に、仲介電解質溶液42は、セル22及び24を通る循環を再開し、RFB20を充電または放電することができる。

【 0 0 4 1 】

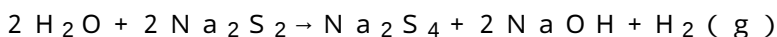
図4及び図5は、RFB20のさらなる例を示す。これらの例では、RFB20は、加えて、バイパスライン56と、バイパスライン56内の第3のセル58とを含む。図4では、バイパスライン56及び第3のセル58は第1のループ26内にあり、図5では、バイパスライン56及び第3のセル58は第2のループ28内にある。バイパスライン56及び第3のセル58は、ポリ硫化物電解質溶液34のpHを11.5以上のpHに、または鉄電解質溶液36のpHを3以下のpHに維持するために、図6の方法60に従って使用され得る。

【 0 0 4 2 】

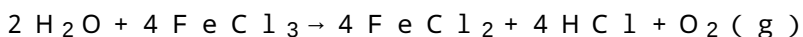
ステップ62において、第3のセル58は、ポリ硫化物電解質溶液34（図4）または鉄電解質溶液36（図5）を電解するため使用される。第3のセル58は、入力電力を使用して、水素ガスを発生するためにポリ硫化物電解質溶液34の電気分解反応、または酸素ガスを発生するために鉄電解質溶液36の電気分解反応を活発にする、電解槽セルである。各々の正味の反応は、以下のとおりである。

【 0 0 4 3 】

（ポリ硫化物電解質溶液）



（鉄電解質溶液）



ステップ64において、水素は、鉄電解質溶液36のpHを調整するために鉄電解質溶液36の中に導入されることができ、及び/または酸素ガスは、ポリ硫化物電解質溶液34のpHを調整するためにポリ硫化物電解質溶液34の中に導入されることができ。例えば、水素ガスの導入は、66（図4）に示されるようなタンク32内等で、鉄電解質

10

20

30

40

50

溶液 36 中に水素ガスをスパーキングすること（泡立てること）を含む。水素は、鉄電解質溶液 36 に反応し、pH を低下させる。例えば、酸素ガスの導入は、68（図 5）に示されるようなタンク 30 内等で、ポリ硫化物電解質溶液 34 中に酸素ガスをスパーキングすること（泡立てること）を含む。酸素は、ポリ硫化物 34 に反応し、pH を増加させる。これらの点では、第 3 のセル 58 は、第 2 のループ 28（図 4）または第 1 のループ（図 5）のいずれかに、ブリードライン 70 によって接続され得る。

【0044】

低コストに起因する RFB での使用において魅力的な追加種は過マンガン酸塩及び硫黄である。しかしながら、低電位の硫黄電解質にクロスオーバーするマンガン酸塩種は還元して不溶性の水酸化マンガン $Mn(OH)_2$ を形成し、マンガン酸塩電解質にクロスオーバーする硫黄は酸化して固体硫黄金属を形成する。経時的に、硫黄及びマンガン酸塩種の損失、ならびに不溶性硫黄及びマンガン酸塩種からの詰まりは、RFB を動作不可能の状態にするであろう、または、少なくとも、RFB として使用されるのに往復効率を実現不可能なレベルに低下させるであろう。下記に説明されるように、マンガン酸塩及び硫黄を利用する開示される RFB は、必ずしも、仲介電解質を要求しない。しかしながら、当該 RFB は、上記に説明した同様の回収方策を採用し、RFB 内のクロスオーバーに起因する問題を軽減し得る。

【0045】

RFB のポリ硫化物及びマンガン酸塩の所望の反応は、下式のとおりである。

【0046】

負極： $2Na_2S_2 \rightarrow Na_2S_4 + 2Na^+ + 2e^-$

$E^0 = -0.447 \text{ V vs SHE}$

正極： $2NaMnO_4 + 2Na^+ + 2e^- \rightarrow 2Na_2MnO_4$

$E^0 = +0.558 \text{ V vs SHE}$

正味セル： $2Na_2S_2 + 2NaMnO_4 \rightarrow Na_2S_4 + 2Na_2MnO_4$

OCV = 1.01 V

クロスオーバーが固体析出物をもたらす事実は、S（硫黄）及びMn（マンガン）が分離され、それらの元の電解質に戻されることを可能にする。固体が電極内に堆積される場合、（Fe 及び S 系に関して）上記に説明した ETM 方法 50 は、固体種を溶解し、その元の電解質に戻することができる。さらに、これらの固体が膜内にある場合、両方の電極を同じ電解質に曝すことは、溶解及び回収することを可能にするはずである。この回収機構は、速い（すなわち、1 時間未満）ことが予想され、必要に応じて、昇温で行われ、プロセスを速めることができる。最終結果として、電解質平衡を維持することになる。

【0047】

例証するために、図 7 は別の例 RFB 120 を示す。この例の RFB 120 は、第 3 の循環ループを含まず、単一の一般的なセル 122 または一般的なセルのスタックだけを含む。セル 122 は、第 1 の電極 122a と、第 2 の電極 122b と、第 1 の電極 122a と第 2 の電極 122b との間にセパレータ層 122c とを含む。本開示では、同様の参照数字は同様の要素を指定し、100 またはその倍数を付けた適切な数字及び参照数字は、対応する要素の同じ特徴及び利点を組み込むことが理解される修正された要素を指定する。

【0048】

第 1 の循環ループ 26 はセル 122 の第 1 の電極 122a と流体接続され、第 2 の循環ループ 28 はセル 122 の第 2 の電極 122b と流体接続される。ポリ硫化物電解質溶液 34 は第 1 の再循環ループ 26 内（例えば、タンク 30 内）に含有され、マンガン酸塩電解質溶液 136 は第 2 の循環ループ 28 内（すなわち、タンク 32 内）に含有される。

【0049】

ETP 方法 50 では、ポリ硫化物電解質溶液 34 は、（ドレン後に）第 2 の電極 122b を通って送られ、任意の固体 S^0 を還元、溶解、及び再捕捉する。ポリ硫化物電解質溶液 34 は、沈殿した残りの Mn のいずれかを捕捉するために、第 1 の方向 80a において、第 1 の補助ループ 82a 内にある双方向フィルタ 80 を通るよう通過する。同様に

、ただし異なる時間において、マンガン酸塩電解質溶液 1 3 6 は、（ドレン後に）第 1 の電極 1 2 2 a を通って送り込まれ、沈殿した $Mn(OH)_2$ のいずれかを酸化及び溶解する。マンガン酸塩電解質溶液 1 3 6 は、沈殿した残りの S のいずれかを捕捉するために、第 2 の方向 8 0 b に、（ただし、第 2 の補助ループ 8 2 b の一部として）同じ双方向フィルタ 8 0 を通るように通過する。双方向フィルタ 8 0 は、ポリ硫化物電解質溶液 3 4 及びマンガン酸塩電解質溶液 1 3 6 の中で再捕捉される取り除かれた沈殿種の再捕捉を可能にする。

【 0 0 5 0 】

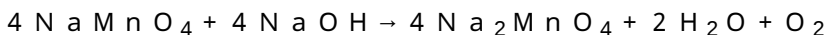
クロスオーバーから生じる固体がタンク 3 0 またはタンク 3 2 内に集まる場合、これらの固体は、定期的に、タンク 3 0 またはタンク 3 2 の底部リザーバから除去され得る（固体は、液体ひいてはシンクよりも高い密度を有する）。仮にある場合、このプロセスが多くの場合に行われる必要ではないであろう、完全に自動化される必要はないことが予想される（すなわち、これは、年 1 回の保守手順の一部であり得る）。

10

【 0 0 5 1 】

Mn がたくさんの酸化状態をもたらすため、不均化反応の可能性がある。マンガン酸塩が $Mn(V)O_4^{3-}$ に不均化を起こす場合、化合物は急速に分解し、 MnO_2 に沈殿するが、強アルカリ性条件下で、この反応は懸念がない（すなわち、 $pH \approx 14$ ）。しかしながら、高濃度の $NaOH$ において、以下の反応がゆっくり発生し得る。

【 0 0 5 2 】



20

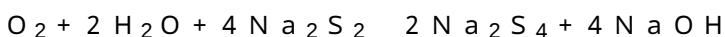
マンガン酸塩 (VI) のさらなる還元は発生しない。反応は遅くなる。7.5 M の OH^- 中の 4 M の MnO_4^- 溶液の測定値は、完全に帯電した溶液の保管の 1 カ月後の 80% の容量保持を示す。それにもかかわらず、下記に説明されるもの等の緩和方策が採用されない限り、この反応は永久的な容量損失をもたらすであろう。マンガン対の可逆電位が $pH = 14$ における O_2 発生に関する E^0 (SHE に対して 0.401 V) よりも 157 mV 高いため、また酸素発生は懸念がある。したがって、 O_2 発生の触媒作用を最小限にするために、正電極材料を選ばなければならない。ポリ硫化物に関する可逆電位が上記の H_2 発生に関する E^0 を上回るため、 H_2 発生は懸念がない。

【 0 0 5 3 】

不均化反応から発生する、または正電極の酸素発生反応によって生成される少量の O_2 は、電解質不均衡をもたらし、RFB 内でエネルギー容量がなくなることをもたらす。この場合、正の電解質リザーバ及び負の電解質リザーバの上の気層を接続することにより、 O_2 が負の電解質と反応することを可能にすることによって、 O_2 を消費することができる（この気層は、アノード液の放電を防止するために、 N_2 ブランケットとして維持されるものとする）。

30

【 0 0 5 4 】



この反応及び上記の正味は、両方の電解質の放電であるが、それは、電解質が一定組成に維持されることをもたらす。これらの反応の別の結果は、ポリ硫化物電解質溶液 3 4 の pH の増加及びマンガン酸塩電解質溶液 1 3 6 の減少であるであろう、ただし、水濃度及び $[OH^-]$ の変化は、膜を通る拡散によって弱まるはずである。これは事実と異なる場合、随意に、第 2 のステップ 6 4 を使用して、マンガン電解質の分解を調整すること（すなわち、 O_2 ガスをポリ硫化物中に導入する（ O_2 ガスは既にポリ硫化物中に含まれている））だけを除いて、 pH 調整セル及び方法 6 0 の Fe 及び S に関する上記に説明したプロセスを利用することができる。

40

【 0 0 5 5 】

特徴の組み合わせが示された例に示されているが、それらの全てが、本開示の様々な実施形態の利点を実現するために組み合わせられる必要があるわけではない。言い換えれば、本開示の実施形態に従って設計されたシステムは、必ずしも、図の任意の 1 つに示される特徴の全て、または図に概略的に示される部分の全てを含むわけではないであろう。さ

50

らに、一つの例示的实施形態の選択された特徴は、他の例示的实施形態の選択された特徴と組み合わせられ得る。

【 0 0 5 6 】

前述の説明は、本質的に、限定的よりはむしろ例示的である。開示された例に対する変形例及び修正は、必ずしも本開示から逸脱することなく、当業者に明白になり得る。本開示に与えられた法的保護の範囲は、以下の「特許請求の範囲」だけを検討することによって判定されることができる。

10

20

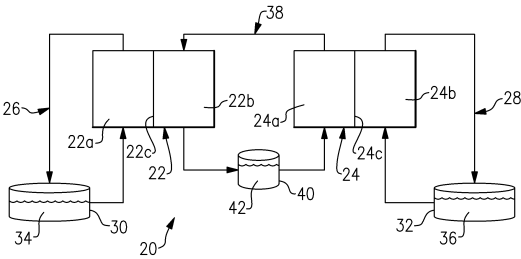
30

40

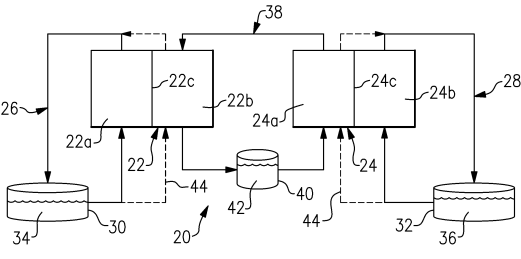
50

【図面】

【図 1】

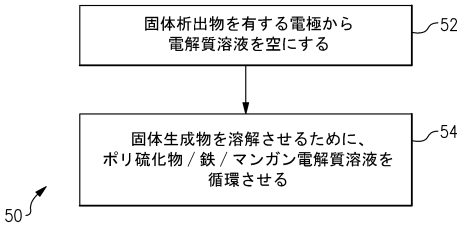


【図 2】

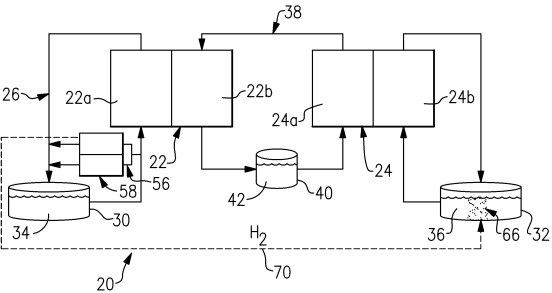


10

【図 3】



【図 4】



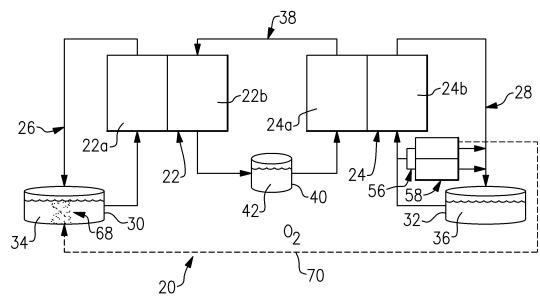
20

30

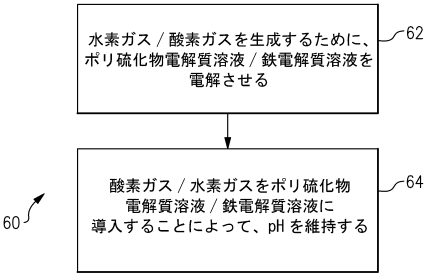
40

50

【図 5】

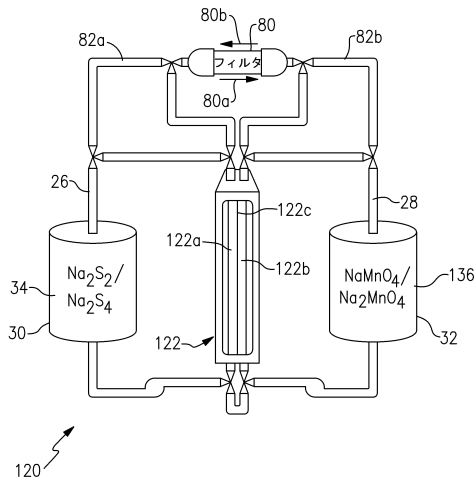


【図 6】



10

【図 7】



20

30

40

50

フロントページの続き

審判官 井上 信一

審判官 山本 章裕

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

H01M 8/18