

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3818669号
(P3818669)

(45) 発行日 平成18年9月6日(2006.9.6)

(24) 登録日 平成18年6月23日(2006.6.23)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 8/18 (2006.01)	HO 1 M 8/18
C 2 5 B 1/32 (2006.01)	C 2 5 B 1/32
HO 1 M 2/14 (2006.01)	HO 1 M 2/14

請求項の数 8 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平9-524601
 (86) (22) 出願日 平成8年12月27日(1996.12.27)
 (65) 公表番号 特表2000-502832(P2000-502832A)
 (43) 公表日 平成12年3月7日(2000.3.7)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1996/020851
 (87) 国際公開番号 W01997/024774
 (87) 国際公開日 平成9年7月10日(1997.7.10)
 審査請求日 平成15年12月17日(2003.12.17)
 (31) 優先権主張番号 08/579,781
 (32) 優先日 平成7年12月28日(1995.12.28)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者
 ミレニアム セル インコーポレーティッド
 アメリカ合衆国 ニュージャージー州 イー
 ートンタウン ビルディング イー ワン
 インダストリアル ウェイ ウェスト
 (74) 代理人
 弁理士 清水 初志
 (72) 発明者
 アメンドラ スティーブン
 アメリカ合衆国 ニュージャージー州 オ
 ーシャン イージュール アベニュー 21
 審査官 守安 太郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水素化ホウ素化合物が混合された、無水アンモニア、非アミン有機塩基、および炭酸アルケンからなる群より選択される非水性担体を含むバッテリーの陽極が配置された電気化学貯蔵媒体であって、該水素化ホウ素化合物を酸化してホウ酸化合物とすることができると同時に電流を発生し、この酸化時に発生した電流を伝導させる電極に電氣的に接触する、電気化学貯蔵媒体。

【請求項2】

電氣的に連通した陽極と陰極とを含み、該陽極が、水素化ホウ素化合物が混合された非水性担体を含む陽極液を含み、該陰極が陰極液を含み、該水素化ホウ素化合物を酸化して、ホウ酸化合物とすることができると同時にバッテリーを放電させる、該陽極液と該陰極液が、陽イオン膜、陰イオン膜または両極性膜から選択される選択透過イオン交換膜によって分離されている、バッテリー。

【請求項3】

陰極が、以下の群から選択される酸化剤を含む陰極液を含む、請求項2記載のバッテリー：空気、酸素、酸素および過塩素酸塩(ClO_4^-)、塩素酸塩(ClO_3^-)、亜塩素酸塩(ClO_2^-)、次亜塩素酸塩(OCl^-)、塩素(Cl_2)、臭素(Br_2)、臭素酸塩(BrO_3^-)、およびヨウ素酸塩(IO_3^-)を含むハロゲンからなる化合物、ならびに X_2 (Xはハロゲン)。

【請求項4】

10

20

陰極が以下の群から選択される酸化剤を含む陰極液を含む、請求項 2 記載のバッテリー：

a) $[MnO_4]^-$ 、b) $[FeO_4]^{2-}$ 、c) $CeOH(NO_3)_3$ 、d) $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$ 、e) $[Fe(CN)_4]^{3-}$ 、f) $[CrO_4]^{2-}$ 、g) $[SnO_3]^{2-}$ 、h) $[BiO_3]^-$ 、i) MnO_2 、j) Ag_2O 、k) AgO 、l) CeO_2 、m) PbO_2 、n) $NiO(OH)$ 、o) NiO_2 、p) $CoO(OH)$ 、q) $[NO_3]^-$ 、r) $[NO_2]$ 、s) $[S_2O_8]^{2-}$ 、t) $Cu(III)$ 、 $Tl(III)$ 、 $Hg(II)$ 、 $Se(VI)$ 、もしくは $Te(VI)$ を含む化合物、または u) $R(NO_2)_n$ (R はアルキル有機基、アリール有機基、またはアリールアルキル有機基であり、 $n = 1 \sim 6$ である)。

【請求項 5】

陰極がエアブリージング陰極である、請求項 2 記載のバッテリーであって、該陰極が、空気によって酸化させ、電流を発生させながら水素化ホウ素を酸化させてホウ酸塩にする剤を生成することのできる陰極液を含む、バッテリー。

10

【請求項 6】

陰極液が、水素化ホウ素を酸化することによって電気が発生した後のサイクルで空気によって再酸化され、それによって陰極液を再利用することができる、請求項 5 記載のバッテリー。

【請求項 7】

陰極液の再酸化が起こる陰極室から分離された槽を含む、請求項 6 記載のバッテリー。

【請求項 8】

電極が、2つの側面を有する両極性電極であって、その1つの側面が a) ビスマス、タリウム、カドミウム、スズ、鉛、ガリウム、またはインジウムの合金と、b) 水銀、他の金属でアマルガム化された水銀、または導電基板上に被覆された水銀と、c) テルルまたはテルル化物からなる群から選択された物質で被覆され、第2の側面が、エアブリージング電極を有する、または金もしくはイリジウム酸化物のような低酸素過電圧の材料で被覆された、請求項 2 記載のバッテリー。

20

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明は、たとえば、電解電池を使用した電解変換の一般的な分野に関する。

発明の背景

清潔な輸送、電気事業の負荷調整、及び他の多数の電解応用分野に関する差し迫った要件に対処するために、新しい電解電池の顕著な研究が推進されている。多数の応用分野で実用するのに適したバッテリーを生産する際に考慮すべき要因は特に、エネルギー密度、コスト、サイクル寿命、再充電効果、安全、環境効果及び保守容易性である。

30

化学エネルギーを電気エネルギーに変換し、再びその逆に変換する能力は、ほぼ2世紀前から良く知られている。しかし、電気自動車などある種の応用分野は、エネルギー密度、低コスト、長サイクル寿命などの要件を有するが、これらの要件を満たすことは、使用可能で安全な、商業的に実際的な電池を構築する際に困難である。たとえば、理論上のエネルギー密度（以下のこの用語の説明を参照されたい）を高くすると構成要素の重量が増加し、したがって、理論上の利点が小さなものになる場合がある。

発明の概要

40

本発明者は、ホウ素レドックス種によって、利用可能なエネルギー、エネルギー密度、資本費用および運転費、再充電効率、安全性、環境に対する影響、保守容易性、長寿命などの特性のバランスがうまくとれた電解電池を提供できることを発見した。

したがって、本発明の一態様は一般に、還元ホウ素含有化合物（好ましくは、水素化ホウ素）が混合された担体を備える電解貯蔵媒体であって、その還元化合物を酸化ホウ素含有化合物（好ましくは、還元剤を含むハロゲンを使用した非水系のホウ酸塩またはポリホウ酸塩。三塩化ホウ素を生成することができる。）へ酸化することができ、それと同時に、その酸化中に発生した電流を伝える電極と貯蔵媒体が電氣的に接触したときに電流が発生する。この担体は、水溶液でも、あるいは非水溶液でもよく、たとえば、還元ホウ素含有化合物が、水素など安定な中間体を通して間接的にではなく直接的に電子を電極に与える

50

ことができるように還元化合物を溶解させ電極に接触する液体である。好ましい非水性液体には、無水アンモニア、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アミン、非アミン有機塩基、アルコール、炭酸アルケン、グリコールが含まれる。具体的な液体には、トリプロピルアミン、ピリジン、キノリン、トリエタノールアミン、モノエタノールアミン、エチレングリコール、プロピレングリコール、メタノール、エタノール、炭酸エチレン、炭酸プロピレンが含まれる。非水溶液には、EDTAや、クラウンエーテル、クリプテート、第四級アンモニウム塩などの可溶化材または導電率エンハンサーが含まれる。

本発明の他の態様では、貯蔵媒体が、電気的に連通した陽極と陰極とを含むバッテリーの陽極になるように位置決めされる。還元化合物を酸化して酸化ホウ素含有化合物にすることができ、それと同時に、たとえば還元化合物が電極に接触しそれに電子を供給したときに、バッテリーが放電する。利用可能な空気は酸化剤であってもよく、あるいはバッテリーに、 O_2 、酸素とハロゲンとを含む化合物、 X_2 (X はハロゲン)などの酸化剤を含めることもできる。このような酸化剤は、好ましくは、過塩素酸塩 (ClO_4^-)、塩素酸塩 (ClO_3^-)、亜塩素酸塩 (ClO_2^-)、次亜塩素酸塩 (OCl^-)、塩素 (Cl_2)、臭素 (Br_2)、臭素酸塩 (BrO_3^-)、ヨウ素酸塩 (IO_3^-)、またはその他の相当するハロゲン / 酸素化合物である。他の好ましい酸化剤は、2つ以上の酸化状態の間で容易に変化することができる、一般に、より高い状態から開始する元素を含むものである。このような化合物は、担体媒体に溶解しても、あるいは溶解しなくもよく、溶液、スラリー、ペースト、ゲル、またはその他の所望の形態として使用することができる。このような酸化剤は、好ましくは、a) $[Mn(VIO_4)]^-$ (たとえば、過マンガン酸ナトリウム)、b) $[Fe(VIO_4)]^{2-}$ (たとえば、鉄酸ナトリウム)、c) $Ce(IV)OH(NO_3)_3$ (塩基性硝酸セリウム)、d) $[Ce(IV)(NO_3)_6]^{2-}$ (たとえば、アンモニウム硝酸セリウム)、e) $[Fe(III)(CN)_4]^{3-}$ (フェリシアニド)、f) $[Cr(VIO_4)]^{2-}$ (クロム酸塩)、g) $[Sn(IV)O_3]^{2-}$ (スズ酸塩)、h) $[Bi(V)O_3]^-$ (ビスマス酸塩)、i) $Mn(IV)O_2$ 、j) $Ag(I)_2O$ 、k) $Ag(II)O$ 、l) $Ce(IV)O_2$ 、m) $Pb(IV)O_2$ 、n) $Ni(III)O(OH)$ 、o) $Ni(IV)O_2$ 、p) $Co(III)O(OH)$ 、q) $[N(V)O_3]^-$ (たとえば、硝酸アンモニウム、硝酸ナトリウム、硝酸リチウム、硝酸カルシウム)、r) $[NO_2]^-$ (亜硝酸ナトリウム)、s) $[S_2O_8]^{2-}$ (たとえば、過二硫酸アンモニウムまたはナトリウム)、t) $Cu(III)$ 、 $Tl(III)$ 、 $Hg(II)$ 、 $Se(VI)$ 、または $Te(VI)$ を含む化合物、あるいは u) $R(NO_2)_n$ (R はアルキル有機塩基、アリール有機塩基、またはアリラキル有機塩基であり、 $n = 1$ ないし 6 である (たとえばモノ有機化合物またはポリ有機化合物あるいは過ニトロ有機化合物) が含まれる。原子価は、単に酸化剤の性質の理解を助けるために与えたものであり、必ずしも請求の範囲を制限するものではないことに留意されたい。他の酸化剤にはトリニトロ安息香酸、ヘキサニトロベンゼン、またはトリニトロベンゼンがある。

バッテリーの陽極液と陰極液は、アニオン膜や、カチオン膜や、両極性膜などの選択透過膜でよい。陰極は、陰極液を含むエアブリージング陰極でよく、この陰極液はたとえば、それを (たとえば、塩基性溶液中の) 空気によって酸化させて酸化剤を生成し、その酸化剤によって水素化ホウ素を酸化させてホウ酸塩にすると共に電流を発生させることができる陰極液であり、電流の生成は好ましくは、水素化ホウ素を酸化させることによって電気が発生した後に陰極液を再生し、それによって再利用できるようにするサイクル中に行われる。たとえば、陰極液は、ヨウ素酸塩 (IO_3^-)、フェリシアン化物およびフェロシアン化物、クロム酸塩および Cr^{+3} 、原子価 $+2$ および $+3$ のマンガン、原子価 $+2$ および $+4$ のスズ、原子価 $+2$ および $+3$ のコバルト、空気による酸化剤のより高い酸化状態への再酸化を助ける触媒を含むことができる。バッテリーは、陰極液の再酸化が起こる陰極室から分離された槽を含むことができる。バッテリーは、直接エア・ブリーザである一方のユニットと、空気によって酸化することができ、次いで空気を間接的に使用して水素化ホウ素を酸化させてホウ酸塩にして電流を発生させる他方のユニットの2つのユニットを含むことができる。バッテリーは両極性電極を含むこともできる。バッテリーは、陽極液または陰

10

20

30

40

50

極液、あるいはその両方を貯蔵する外部貯蔵タンクを含むことができる。水素化ホウ素の酸化によって電気を発生させる電池は、ホウ酸塩から水素化ホウ素を生成する電池から物理的に分離することも、あるいはホウ酸塩から水素化ホウ素を生成する電池と同じ電池であってもよい。反応物質の陽極または陰極への輸送を決定するために少なくとも1つの反応物資源に調節器を接続することができ、また、モニタが、バッテリーの特性を判定し、モニタされた特性値に応答して調節器への信号を生成する。たとえば、少なくとも1つのプローブが、ORP、導電率、電圧、電流および電力出力、イオン濃度、pH、屈折率、比色、COD、濁度、密度から選択された特性に응答して入力信号を生成し、この入力信号が電子プロセッサへ送信される。プロセッサは、バッテリー室への流れを制御する調節器に接続される。バッテリーの電極は、被覆されたステンレススチールなどの導電性基板を含むことができる。（たとえば、水素の発生を回避するために）特に有用な電極には、a) ビスマス、タリウム、カドミウム、スズ、ガリウム、鉛、またはインジウム、b) 水銀、または他の金属でアマルガム化された水銀、または導電基板上に被覆された水銀、c) テルルまたはテルル化合物が含まれる。電極は、その耐食性またはその他の特性を向上させるための材料をさらに含むことができる。電極は、1つの側面が該基板で被覆され、第2の側面が、金や酸化イリジウムなど低酸素過電圧の材料で被覆され、あるいは標準的なエアブリージング電極である、2つの側面を有する両極性電極でよい。両極性電極は、ステンレススチールや金メッキ銅などの導電材料、あるいはその他の適切な材料のシートを備える。電極は、被覆されても被覆されていないてもよく、また、触媒を含んでも含まなくてもよい、管、円柱、繊維、またはその他の形状の平滑なあるいは表面積の大きなフォーム材料、あるいは粉末を有することができる。前述のバッテリーは、消費者用電子装置または電気装置用の標準バッテリー、補聴器用のボタン、AAA、AA、A、B、C、D、9V、コンピュータ用バッテリー、携帯電話用バッテリーの形態仕様および機能仕様を満たす物理的寸法および形状ならびに正しい電圧範囲の密閉ユニットとして構成することができる。また、このバッテリーは、内燃機関によって駆動される車両における点火およびスタータ・モータ動作に適した電圧・電流生成を特徴とするものでよく、あるいは電気を使用して車両自体を部分的または全体的に推進する車両上に設置するのに適したものでよい。バッテリーは、電気事業の負荷調整や電気を貯蔵するその他の手段などの応用分野で電気を貯蔵するのに適したものでよい。本発明のこの態様は、バッテリーを負荷に接続することによって長時間にわたって電流を生成することも特徴とする。この場合、電流は還元ホウ素含有化合物の酸化によって発生する。バッテリーは、陽極に電位を印加してホウ酸アニオンから水素化ホウ素アニオンを再生することによって再充電することができる。または、放電した陽極液溶液をホウ酸アニオンに酸化するのに適した水素化ホウ素アニオンを含む陽極液で置換することができる。

本発明の他の態様は、たとえば、バッテリーを再充電する方法として、ホウ酸イオンを電気還元することによってボランイオン（好ましくは水素化ホウ素）を合成することを特徴とする。この合成は、ORP、導電率、電圧、電流および電力出力、イオン濃度、pH、屈折率、比色、COD、濁度、密度から選択された特性を表す電気信号を生成するプローブを使用してモニタすることができる。この入力信号は電子プロセッサへ送信され、プロセッサは、たとえば、ポンプ、弁、その他の適切な運搬装置を介して、各室への流れを調整するために接続された、バッテリー室への流れを制御する調節器に接続される。通常、ホウ酸塩イオンおよび水素化ホウ素イオンは水性担体に含まれる。電池の陰極は、水素過電圧の高い電極でよく、ホウ酸イオンの還元は、ビスマス、タリウム、カドミウム、スズ、ガリウム、鉛、インジウムの合金で構成された電極に電位を印加することによって行われる。または、電位を印加する電極は、水銀、または他の金属でアマルガム化された水銀、または導電基板上に被覆された水銀で構成される。電極は、テルルまたはテルル化合物を含むこともできる。そのような電極は、電流が通過する間水素ガスの放出を抑制する。耐食性などの特性を向上させる電極添加物を添加することができる。（水素化ホウ素だけでなく）他の高度に還元された種を形成することができる。このような種を含むホウ素には、いくつかのより高次のボラン、たとえば $B_2H_7^-$ 、 $B_3H_8^-$ がある。このようなボランは、

10

20

30

40

50

アミン、またはアンモニアやヒドラジンなどの窒素 / 水素化合物と結合し、たとえば $\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$ または $\text{BH}_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ を生成することができる。ボラン非含有材料、たとえば水系および / または非水系の金属または化合物を備える種を形成することもできる。前述のように、この方法では、両極性電極を使用することができる。また、選択透過膜、たとえばアニオン膜、カチオン膜、または両極性膜を使用することができる。陰極液中で水素化ホウ素を生成している間に陽極から酸素を放出することができる。陰極槽内の生成物として酸化種を生成することができる。非水素化ホウ素ボランは、シアン化物イオン、アミドイオン、ハライドイオン、擬ハライドなどの部分還元付加物またはその他の付加物を陰極液に添加することによって生成することができる。

他の態様では、本発明は一般に、生成点で酸化水素化ホウ素溶液に電位を印加して第 1 の電池内で水素化ホウ素を生成し、水素化ホウ素溶液を消費点へ輸送し、そこで水素化ホウ素を与え、第 2 の電池内で酸化を生じさせることによって、生成点から消費点へ水素化ホウ素アニオンを輸送することを特徴とする。また、酸化水素化ホウ素を含む使用済溶液を消費点から生成点へ輸送し、生成点で使用済溶液に電位を印加して第 1 の電池内で水素化ホウ素を生成することができる。この結果得られる水素化ホウ素を前述のように、使用することができる。または、水素化ホウ素を水と組み合わせ、たとえば、コバルト (II) 化合物 (たとえば、コバルト (II) 水酸化物) などの遷移金属化合物の存在を触媒とした、水の還元によって水素を生成することができる。この水素を回収し水素消費点、たとえば工業水素ユーザへ輸送することができる。酸化水素化ホウ素溶液を生成点へ戻し、水素化ホウ素の生成に再利用することができる。

このシステムは、電気を使用して車両自体を部分的または全体的に推進する車両上に設置するのに適するように構成された電池と共に使用することができ、あるいは、電気事業の負荷調整や電気を貯蔵するその他の手段などの応用分野で電気を貯蔵するために使用することもできる。簡単に言えば、この態様は、エネルギーを所定の位置へ輸送する方法として水素化ホウ素を輸送するシステム、たとえば、水素化ホウ素を用いて動作する車両が新鮮な水素化ホウ素を充填しホウ酸塩を排出するように水素化ホウ素を輸送し分配するシステムを特徴とする。ホウ酸溶液は、たとえばバッテリーを再充電するために水素化ホウ素を合成する電池を用いて、ホウ酸イオンの電気還元によって水素化ホウ素溶液に変換される。

このシステムは、陽極で水素化ホウ素を使用することに基づく電極カップルの非常に高いエネルギーから利益を受けている。このシステムは、二次電池と一次電池のどちらの場合でも反応物質を様々な化学環境で使用できるので有用である。「二次」とは、電池を再充電する能力を指し、「一次」とは最初の反応物質が一度しか使用されず、充電反応によって再生されることのないシステムを指す。有用性をもたらす他の特徴は、反応物質が電池内を流れ、あるいはペーストまたはゲルまたは溶液中で静止したままになる構成を可能にする、反応物質の水またはその他の溶剤に対する可溶性である。

反応物質は、大気から取り込むことのできる酸素を含め、バッテリーの陰極の様々な酸化剤を含むように変更することができる。この融通性により、必要に応じて低出力長寿命の構成から高出力長寿命の構成まで多数の構成が可能である。電池の外部に液体燃料を貯蔵する能力は、たとえば、電気負荷調整や自動車輸送などの応用分野で、貯蔵される総エネルギーから電極領域が独立するロングレンジシステムを提供するうえで重要である。使用済み液体は、電気を使用してシステムを実際に再充電するのではなく迅速に新鮮な液体と交換することができる。

「電気変換電池」は、電気を化学物質に変換するか、あるいは化学物質を電気に変換する動作と、一次電池、二次電池、燃料電池、合成電池、上記の任意の組合せのいずれかとしての動作とを含む。

定義

「電池 (cell)」とは、電気を生成または消費し、かつ / あるいは化学物質を生成し消費する電気化学系を指す。バッテリーとは、電気を生成するために使用される電池の任意の組合せを指す。一次電池とは、電気を供給するが、再充電されないように構成された電池を

10

20

30

40

50

指す。二次電池とは、電気を供給することができると共に電池自体を再充電することのできる電池を指す。燃料電池とは、水素、ヒドラジン、メタノールなどの「燃料」を酸素を用いて消費することによって電気を生成し、一般に、燃料が供給されるかぎり電気を生成するが、その機能を反転させて電池自体が消費した材料を再充電したり生成したりすることのない電池を指す。上記で指摘したように、電気変換電池は、いくつかの形態のうちの1つまたは複数の形態で機能する能力を有する後述の電池を指す。

以下の数式では、電圧 (E^0 または $E^{1/2}$) は標準条件を意味し、計算のみのために与えられる。標準条件以外の条件 (濃度、温度、圧力を含む) で動作する電池はそれぞれの異なる電圧を示す。列挙した電圧に関しては、電気変換電池から与えられる様々な電池とバッテリーの組合せを制限するものとみなすべきではなく、また、リストは、列挙された電圧の過去の値または将来の実際の値を意味するものではない。 E^0 は完全な反応の電圧を指し、 $E^{1/2}$ は、同時に電池内で他の半反応も起こるときに電池の一部で起こる半反応を指す。

10

「電極」は、非常に広義な語であり、電池との間で電子を導く導電材料を指す。陽極および陰極は共に電極である。両極性電極 (一方の側面が陽極であり、反対側の側面が、隣接する電池の陰極である) も電極である。電極が固体であっても、あるいは液体であってもよい。エアブリージング電極は気体とも相互作用しなければならない。近年、様々な電極が使用されている。電極はスチールシート程度に簡単なものでも、あるいは「発泡金属」でも、コロイドでも、粉末でもよい。電極は、シート (プレート)、管、円柱、立方体、球、所定の目的のために設計されうるほぼあらゆる形状など、ほぼどのような形状であってもよい。電極は、多孔性、非多孔性、透過性、掃気性など多数の特性を有することができる。任意の数のこのような電極タイプを電気変換電池で使用して所望の結果を得ることができるが、本発明に示す電気化学的性質を使用するために特に必要なものは何もない。したがって、電極について述べるときはいつでも、本明細書で開示する化学反応を使用する実際のバッテリーまたは電池で使用する電極の構成を本発明の態様とみなす。

20

電池が放電し、それによって電気を生成するように動作しているとき、酸化される「燃料」と相互作用する電極を陽極と呼ぶ。この槽内の液体を陽極液と呼ぶ。電池の他方の半分は、陰極と呼ばれる電極を有し、この槽内の溶液を陰極液と呼ぶ。それぞれの異なる化学反応を維持するためのバリアのない電池 (一般的な鉛蓄電池など) では、陽極液と陰極液は同じで1つであり (鉛蓄電池では硫酸である)、しばしば単に電解液と呼ばれる。いずれの場合も、電解液は本明細書では、任意の機能を有する導電性液体または懸濁液を指す。

30

バッテリーを再充電する際、電池に電気が供給される。このような条件の下では、構成要素の機能が判定し、この場合は陽極が陰極になり、この逆の場合も同様である。

放電電池の陽極は負電極とも呼ばれる。実際、電子はバッテリーのこの側から流れ出し、負荷内を流れてバッテリーの正側へ流れる。再充電時には、電子は負電極に流れ込み、バッテリーが充電されているか、それとも放電しているかに基づいてこの定義が変化することはない。

エネルギーはワット時 (wh)、キロワット時 (kwh)、キロジュール (kJ) のいずれかの単位で使用される。電流はワット (w) またはキロワット (kw) の単位で使用される。エネルギー密度とは、ある量の電池または材料から得られ、たとえば、リットル当たりワット時 (wh/l) またはリットル当たりキロワット (kwh/l) で表されるある量のエネルギーを指す。比エネルギーとは、ある質量の電池または材料から得られ、キログラム当たりワット時 (wh/kg) またはキログラム当たりキロワット (kwh/kg) として表されるエネルギーを指す。エネルギー密度および比エネルギーは、材料またはシステムの密度によって互いに関係付けられる。比出力とは、通常、ワット/kg 単位の、単位重量当たり利用可能な電力の量を指す。スパージャーとは、気体と液体との接触を容易にする装置であり、たとえば、気体流を非常に微細な気泡に分解し、液体との非常に表面積の大きな界面を得る微細な孔を有する装置である。

40

本発明者は、自身が定義した単位、ボルト・ファラデー (「V-F」) を使用する。この

50

V - F 単位は、反応の電圧に、反応に關与する電子の数を乗じることによって求められる。これは、バッテリーに利用可能なエネルギーを求める迅速な方法である。したがって、 $37.31 \text{ V} - \text{F}$ は 1 キロワット時 (1000 ワット時) に等しく、 $1 \text{ V} - \text{F}$ は 26.8 ワット時 に等しい。

本発明者は、多くの例で、理論上のエネルギー密度または理論上の比エネルギーを算出する。これは、比較のためのものであり、実際のバッテリーシステムで達成できると解釈すべきではない。そのような数を電子変換電池の態様の要件とみなすべきでもない。理論上の計算は、容器、電極、ポンプ、または実際の電池を作製するのに必要な補助装置を考慮に入れていない。そのような計算は、特定の化学反応がある目標を達成する理論上の機会を有するかどうかを予測するうえで有用である。

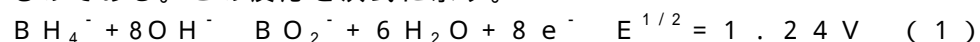
当業者には、以下の好ましい態様の説明および請求の範囲から他の態様が明らかになるう。

【図面の簡単な説明】

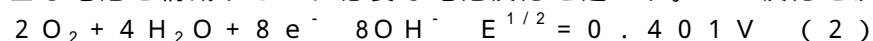
図 1 ないし 8 (すなわち、図 8 A ないし 8 D) は、電解電池の図である。

発明の詳細な説明

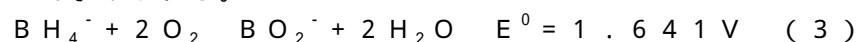
電池の燃料側 (陽極または負極) を規定する主要な半反応は水素化ホウ素イオンに基づくものである。この反応を次式に示す。



上記の数式 1 は、水系に関して書かれたものであるが、そのような系には限らない。電気変換電池の一態様は、エアブリージング電極を使用して他方の半分を形成し、すなわち完全な電池を構成するのに必要な電池反応を起こす。この反応を次式に示す。



数式 (1) および (2) に関する正味反応は、2つの反応を加算して次式を得ることによって求められる。



水素化ホウ素イオンは水酸化物イオンによって安定化される。この溶液に触媒を加えたり、あるいはこの溶液を酸性化した場合に、水素ガスが放出される。したがって、バッテリーに応用する際には、気体放出条件を回避すべきである。水素ガスの放出は、いくつかの状況で利用可能なエネルギーを低下させ、本明細書で説明する電池の他の様々な望ましくない特性をもたらすので望ましくない。したがって、水素化ホウ素ナトリウム溶液と接触させる材料としては、気体放出反応を回避する材料を選択すべきである。考慮すべき他の要因は、pH と、水素化ホウ素分解を触媒する材料の存在である。水酸化物イオン (高 pH) が存在することが望ましく、水酸化物イオン (水酸化ナトリウムなど) は通常、安定な系と所定の応用例の所望の導電率のために必要な様々な量で添加される。電池の導電率またはその他の属性を強化するために他の材料を添加することができる。

数式 (3) に関する「デルタ G」と呼ばれるギブズの自由エネルギーは、 $1270 \text{ kJ} / \text{モルの反応物質}$ である。酸素は空気から与えられ、水素化ホウ素ナトリウム (リチウムやアンモニウムなどの水素化ホウ素塩は、各材料の性質を適切に考慮した水素化ホウ素の供給源として使用することができる) の分子量はモル当たり 37.83 g である。したがって、1 ポンドの水素化ホウ素ナトリウムから得られるエネルギーは、 $15200 \text{ kJ} / \text{ポンド}$ または $33500 \text{ kJ} / \text{Kg}$ である。水素化ホウ素ナトリウムは重量にして約 44% だけ水に溶解することができ、したがって、この塩の飽和溶液は $14700 \text{ kJ} / \text{Kg}$ を含み、あるいはこの溶液の密度が $1.25 \text{ gm} / \text{ml}$ であるので、この溶液から得られるエネルギーは $18400 \text{ kJ} / \text{リットル}$ である。このような熱エネルギー項を電気項に変換するとき、1 キロワット時は 3600 kJ に等しく、したがって、リットル当たり 5.11 kWh を超えるエネルギーが 100% の効率で (Advanced Battery Consortium が使用している単位では、 $5110 \text{ ワット時} / \text{リットル}$) 得られる。温度が高ければ高いほど水素化ホウ素の可溶性が高くなり、ずっと高いエネルギーを得ることができる。無水アンモニアでは可溶性がより高く、必要に応じてずっと高い貯蔵エネルギーを得ることができる。

10

20

30

40

50

より迅速な計算方法として、本発明者は自身が作成した単位、すなわち「ボルト・ファラデー」(以下、「V-F」と呼ぶ)を使用する。これは、単に電池の電圧に反応中の電子の数を乗じることによって算出される。この方法では、様々なカップルの利用可能なエネルギーを迅速に分類することができる。1キロワット時は37.31 V-Fに等しい。一例を挙げると、数式(3)内の上記の系は、1.641 V x 8ファラデーの電子=反応物質1モル当たり13.128 V-Fを与える。これは、347.0 V-F/kgに等しく、あるいは密度が1.25の44%溶液の場合は、190.9 V-F/リットルまたは5.11 kWh/リットルに等しい。これは、上記で算出された値と同じである。

エネルギーの比較として、1リットルのガソリンから得られる理論上のエネルギーは約33000 kJである。したがって、1リットルのこの水素化ホウ素溶液は、1ガロンのガソリンから得られる理論上のエネルギーの約56%を有する。電気化学電池および電動機が、内燃機関の効率の2.5倍ないし3倍でエネルギーを機械的運動に変換できると仮定すると、前述のように水素化ホウ素・ベースの電池を備えた自動車を用いた場合に、従来型の自動車から得られるのと同じオーダーのレンジおよび出力を得ることができる。

水素化ホウ素溶液から得られるエネルギー密度では、電気事業者は理論上、1ギガワット時(10⁹ワット時)の電気を12500ガロンのタンクに貯蔵することができる。空調などの付属品を使用する通常の重量の電気自動車は理論上、30ガロンまたは35ガロンのタンクで300マイルにわたって走行することができる。このような予想は次式の反応に基づく従来型の鉛電池には有利である。



上式は、642グラムの反応物質(必要な水は数えない)に関しては4 V-F(これは2電子反応である)、またはキログラム当たり6.23 V-F、または167 wh/kgのみを与える。単に理論上の化学反応のみに基づいて考えると、水素化ホウ素系は鉛酸システムよりもかなり多くのエネルギーを与えることができる。

他の比較点として、United States Advanced Battery Consortium (USABC)によって規定された高度なバッテリーの開発に関する現行の中期目標は、エネルギー密度が100 wh/リットルないし135 wh/リットルであり、比エネルギーが80 wh/kgないし10.0 wh/kgである。電気自動車で使用できるバッテリーの長期目標は200 wh/kgである。

液体燃料(陽極)および電解液を使用することの多数の利点のうちの1つは、通常はプレート形態の固体反応物質をなくすることができることである。電極が電子コレクタであるだけでよいので、比較的簡単で頑丈な設計を達成することができる。より高い電圧は必要な数の電池を直列接続することによって達成することができる。あるいは、直列接続を達成する他の方法は、両極性電極として知られている電極を使用することである。電気変換電池のある種の態様では、両極性電極は適切な導体の簡単なシートでよい。電極が燃料でもある他のバッテリーでは通常、より複雑な設計が得られる。

また、所与の応用例に必要な電力を供給するように電極領域を構成することができる。所与の応用例で追加のエネルギーが必要である場合、電極領域を増加させるのではなく、水素化ホウ素源の貯蔵サイズを増加させることができる。水素化ホウ素の溶液を使用した再充電可能電池では、適切な寸法の外部貯蔵タンクを使用して所望の総エネルギー貯蔵要件を与えることができる。この特徴は、電気事業の負荷調整、電気自動車、たとえばコンピュータ業界で使用される照明や無停電電源装置(UPS)などの緊急電気要件で特に有用である。水素化ホウ素がペーストまたはゲルであり、あるいは一般にコンピュータ、おもちゃ、携帯電話などの応用例の電池と同様に流体運動しない電池では、槽の大きさを大きくして水素化ホウ素を保持し、それによって貯蔵エネルギーを増加させることができる。すべての図面は概念的なものであり、一定の割合で描かれているわけではなく、例示のためのものに過ぎない。

図1に、可動部品とエアブリージング電極を有さない基本電池が示されている。選択された電解系と化学的に適合するかぎり、既知のエアブリージング電極、または将来開発される電極を使用することができる。図を見るとわかるように、2つの半反応は、選択透過イ

10

20

30

40

50

オン交換膜によって分離されたそれぞれの槽内で同時に起こる。ある種のイオンのみを通してさせる数枚の市販の膜を陽極室と陰極室との間に配置する。エアブリージング構成では、多くのエアブリージング型電極で起こる電池の自己放電を防止するためにイオン選択膜が必要である。このような電極は、合理的な電流を与えるのに十分な高率での反応を推進するために大きな表面積および触媒を有する傾向がある。いくつかの市販の膜は電気変換電池で使用するのに適している。基本的に、膜は陽性であり、カチオン（この場合はナトリウム Na^+ ）しか輸送できない膜でも、あるいは陰性であり、水酸化物イオンは輸送できるが、水素化ホウ素は輸送できない膜でもよい。両極性膜を使用する必要のある設計でこの膜を使用することもできる。ホウ酸イオン（放電の生成物）の輸送は、両方の流体槽からホウ酸塩を回復することのできる再充電不能システムまたは再充電可能システムで可能である。電池はどちらかの種類の膜と共に動作し、特定の応用例は、それ自体に適した膜を判定する。水素化ホウ素が基本的には溶解しないが、媒体内で懸濁し、水素化ホウ素のエアブリージング陰極への輸送を妨げる場合、ある種の応用例は、場合によっては膜を不要にすることができる。この実施形態では、水素化ホウ素「ペースト」または「ゲル」が材料内の粉末の懸濁によって構成される場合、水素化ホウ素の可溶性が低くなる。全体的な導電率を高めるために導電化合物を添加することもできる。このような電池を製造し、所望の応用例についてほぼあらゆる大きさおよび容量のバッテリーを形成することができる。このような電池は、本開示の後半で指定するように適切な電極を使用した場合には再充電可能である。

10

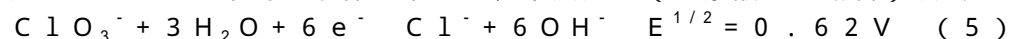
図2には、図1と同じ種類の電池が示されているが、エアブリージング電極の代わりに、電池内に酸化剤が貯蔵されている。この構成では、理論上の比エネルギーがかなり低下するが、適切な比エネルギーが与えられる。図2の態様は、密閉された電池が必要であるか、あるいは空気が得られない場合に使用することができる。現在製造されている大部分の一次電池には「C」、「D」、「AA」、「AAA」、補聴器型ボタン・バッテリー（など）が含まれ、このような電池はこの範疇に入る。このような電池は、適切に構成した場合、再充電可能にすることもできる。電気変換電池は、通常の一次バッテリーとして動作することも、あるいは陽極内を水素化ホウ素が流れ陰極内を酸化溶液が流れる一次バッテリーとして動作することもできる。

20

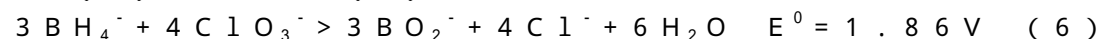
一般に、陰極室で使用する酸化剤は、数式(1)に従って水素化ホウ素に反応しホウ酸塩および電気を生成することのできる形態の酸素を含む。正味電圧はどの酸化剤を選択するかに依存する。

30

水系の一例として、可溶性の高い酸素源は塩素酸ナトリウムまたは過塩素酸塩である。電池の主として基本的な条件の下では、半反応は（塩素酸塩の場合）次式で表される。



数式(5)4単位を数式(1)3単位に加えた場合、以下の正味数式が得られる。



得られるエネルギーは 1.86×24 ファラデー = 水素化ホウ素3モルおよび塩素酸塩4モル当たり $44.64\text{V} \cdot \text{F}$ である。ナトリウム塩を仮定した場合、この総重量は 539.25g である。これは、 $82.78\text{V} \cdot \text{F} / \text{kg}$ に等しく、これは $2.22\text{kWh} / \text{kg}$ に等しい。濃度がほぼ40%であり密度がほぼ1.25である場合、エネルギー密度はほぼ $1.1\text{kWh} / \text{リットル}$ になり、依然として現行の密閉バッテリーには一般に有用である。

40

酸化剤が酸素を与えることは必須ではない。他の化学反応は適している。塩基性水系では、依然としてホウ酸塩が主要な生成物である。したがって、塩素酸塩などのハロゲン系を酸化剤として使用する場合、正味反応は次式で表される。



図3は、エアブリージング電極を含む水素化ホウ素系の構成内の流れを示す。

透過性であるかどうかにかかわらず、一次電池型構成に適した酸化剤には、塩素酸塩、過塩素酸塩、臭素酸塩、ヨウ素酸塩、次亜塩素酸塩などの塩のようなオキシハライド化合物またはその溶液が含まれるが、これらに限らない。典型的な化合物は過塩素酸リチウムや

50

次亜塩素酸ナトリウム溶液などの塩である。過塩素酸アンモニウムは水に対する可溶性が低い、無水アンモニアに対する可溶性が高い。

より高い酸化状態での遷移金属イオン

過マンガン酸塩およびマンガン酸塩 $Mn(VI)$ 、 $Mn(VII)$ 、または $Mn(IV)$ （二酸化マンガンなど）、鉄酸塩（ $Fe(VI)$ または $Fe(III)$ ）、またはクロム酸塩（ $Cr(VI)$ ）、酸化ニッケル（ $Ni(III)$ ）、スズ（ $Sn(IV)$ ）、酸化銀などを使用することができる。数式（15）の場合のように、選択した材料が水素化ホウ素の分解の触媒として作用せず、あるいは触媒作用が可能である場合に材料と水素化ホウ素との直接的な接触が許容されないよう注意しなければならない。典型的な化合物には、過マンガン酸ナトリウム、鉄酸ナトリウム、フェリシアン化カリウム、クロム酸ナトリウム、スズ酸ナトリウムなどが含まれる。

10

ハロゲンまたはハロゲン間化合物 これらの材料は、塩基性水溶液に溶解させると、オキシハライド塩を形成する。

硝酸アンモニウムや亜硝酸ナトリウムなどの硝酸塩および亜硝酸塩 これらの化合物は水に対する可溶性が高く、例外的に無水アンモニアに溶解する。

有機ニトロ化合物 ニトロ安息香酸またはジニトロまたはトリニトロ安息香酸は、水酸化物溶液に対する良好な可溶性を示し、対応するアミンまたはアルコールを形成する（すなわち、ニトロ安息香酸はアミノフェノールを形成する）。

ペルオキシ二硫酸塩 ペルオキシ二硫酸アンモニウムやペルオキシ二硫酸ナトリウムなどのペルオキシ二硫酸塩を使用することができる。このアニオンは酸素を輸送せず、電子を受け入れるだけなので、ホウ酸塩を形成する酸素は水酸化物から得られ、反応のためにはこのような水酸化物も用意しなければならない。過酸化物は塩基性溶液に対して不安定であるので、これは例外的な応用例に推奨する。

20

上記に列挙した材料またはその他の材料を使用した電池の電圧はそれぞれ、かなり異なる。鉄酸塩やペルオキシ二硫酸塩やオキシハライドなどの化合物を使用すると、総電池電圧は3Vを超える。そのような系は高エネルギー密度を維持する助けとなる。いくつかのそのような系は、還元種を電解によって再酸化することのできる二次電池にも適している。一般に、そのような二次電池ではオキシハライド、遷移金属イオン、ペルオキシ二硫酸塩、いくつかの有機硝酸塩を再酸化することができる。

図3では、タンク1内の溶液が電池2を通してタンク3へ放出され、その間に電池から電気が引き出される。電池に対する様々な要件に対処するように汲出し率を変更することができ、それによって、電池内の所与の電極領域に広範囲な電力レベルを与えることができる。タンク4およびポンプ5は、バッテリーの陰極側に設けられ、電極の近傍に十分なイオン濃度を維持して電力出力を維持する流れに整合する。コンピュータ（チップ）によって流量を制御することもできる。ORP、導電率、その他のパラメータなどの条件をモニタする入出力装置を介したセンサからのデータが、正味流量を決定する入力であってよい。この構成では、他の多くの特性と共に、融通性に富むことが明らかになる。この場合に作製される構成は、再充電可能バッテリーと燃料電池の両方の特性を有する。これは、電気事業の負荷調整や、長時間の再充電なしに長距離にわたって走行する必要がある電気自動車などの応用分野で非常に重要である。しかし、必要なときいつでも再充電を任意に行えることに変わりはない。典型的な燃料電池では、生成物は通常、水と（場合によっては燃料に応じて）二酸化炭素または窒素である。燃料電池では、これらは基本的に燃焼の電気化学的生成物とみなされ、この生成物は最初の反応物質の再生に対する価値を有さない。電気変換電池では、放出生成物は水素化ホウ素を再生するうえで有用である。燃料電池の場合、水を水素と酸素に再変換することができ、（本開示の後半で論じるように）水素化ホウ素によって水素ガスを貯蔵する方法が実現されるが、実際に起こる反応は数式（1）の反応である。水素化ホウ素に触媒を加えてその水素ガスを放出させた場合、水素を酸化して水にする触媒として働く陽極を有する電池が必要である。理論上の反応電圧は1.23Vに過ぎず、理論上のエネルギー密度は約3.8kWh/lに低下する。その場合も、ホウ酸生成物を独立の電池により高い電圧で補充する必要があり、使用可能な電気を再生す

30

40

50

る系の正味サイクル効率はいくとも43%低下する(1.23V/1.65V-75%。75%は充電と放電の両方の最大効率であるので、75%×75%-57%:100%-57%=43%)。したがって、電気変換電池は単なる燃料電池またはその変形例ではなく、電気化学技術における真に新しい手法であることが理解されよう。

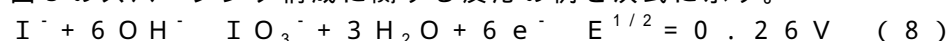
カチオン膜を使用する場合、陽極液に必要な水酸化物イオンは水酸化物の形態で添加することができる。この技法は、全体的な比エネルギーを低下させる。しかし、正味消費量がない場合でも、ある種の水酸化物を使用して2つの半反応の機構を助けるべきである。アニオン膜または両極性膜によって数式(2)で生成された水酸化物を通過させ、反応(1)に使用することができる。電池が放電すると、酸素取入れ量のために電解液の質量が増加する。この質量は主として陰極室から陽極室へ送られる。この質量をポンプまたは陰極室からのオーバーフローによって物理的に陽極室に供給することもできる。カチオン膜または両極性膜を使用する場合、ナトリウムイオンは陽極室から陰極室へ送られ放電時に電荷の平衡が維持される。このため、使用済み溶液を保持するタンクを新鮮な溶液用の貯蔵タンクよりも大きくして余分の質量に対処すべきである。再充電時にはこの反応が逆転する。独立の再充電電池がオプションとして構想される。これによって、電極が放電時および再充電時に実行するそれぞれの異なる化学機能に関して電極を最適化することができる。また、再充電時に適切な質量輸送が行われ、したがって多数のサイクルにわたって水酸化物または水の正味移動がないように条件を維持することができる。しかし、この系の開放的で融通性に富んだ性質のために、新鮮な成分を補充し、あるいは単に所望の成分を添加することによって、時折生じる非平衡が解決される。

図3の構成では、電気を使用することによって電池を再充電することができるが、タンク2をポート9を通して排水し、ポート8を通してタンクに新鮮な水素化ホウ素溶液を補充することによって電池を再充電することもできる。電気自動車では、これは路上での「充電」に相当する。したがって、利用可能な電力によって決定される電力再充電率によって制限されるの代わりに、この機能を用いた場合には、液体を交換することができる。その場合、使用済み液体を外部電池に補充し、水素化ホウ素を電氣的に再生することができる。次いで、この溶液を他の使用者に販売することができる。ステーションは基本的に電気を充電して利益を得るものであり、水素化ホウ素を補充するものではない。小型の再生装置を車両所有者の家庭に設置し、所有者が定期的な再充電を待つ時間がないときに水素化ホウ素の1回または2回の特別充填を行うことができる。

ホウ酸溶液から水素化ホウ素を電解合成することが、水素化ホウ素を生成するための新規の合成方法であることに留意されたい。したがって、電池の再充電については、水素化ホウ素を製造するために電池を使用する態様にも適用される。効率を良くするために、そのような再生では好ましくは、高い水素過電圧を有する電極が使用される。緩和された設計要件を有する系を図4および5に示す。これらの図では、再充電電池(5)は充電電池とは別の電池である。この再充電電池が、水素化ホウ素を製造する電池に相当することに留意されたい。したがって、再充電電池に関する態様は電気合成電池にも当てはまる。このように、充電電極および再充電電極はそれぞれの機能に関して最適化される。他の点では、図4は図3と同じ系であり、再充電に独立の電池が使用される。

図5は、二次電解液がエアスパージャを越えた位置まで循環される電池を示す。二次電解液を使用すると、電極とエアディスパーサの両方として働かなければならないエアブリージング電極を使用する必要がなくなる。空気は電解液中に散布され、ある種を酸化し、その種は次いで、陰極へ送られ、そこで還元される。還元種は次いで、スパーキング槽に戻されて再び酸化され、サイクルが完了する。この応用例では、空気によって酸化させることによって陰極槽内で反応し水素化ホウ素用の酸化源を形成することのできる電解カップルを使用することができる。この形態では、電池の電圧を最大にするために、カップルとしては、できるだけ酸素に近い電位を有するものを選択すべきである。

図5のスパーキング構成に関する反応の例を次式に示す。



数式(8)は数式(2)よりも低い電位を有するので(塩基性溶液中の酸素の酸化電位)

、以下の正味反応は、空気が進入する槽内で進行する。

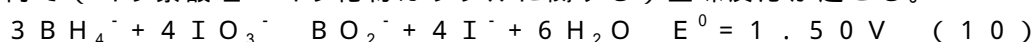


この反応は、スパージャ上または溶液槽自体内、あるいはその両方に配置された触媒によって助けることができる。触媒は、システムの効率を最大にする必要に応じて均質であっても、あるいは異質であってもよい。所与の種を酸化する種的能力は、pH、濃度と、触媒、温度、圧力によって決定される。したがって、適切な条件の下では、ある種のカップルは、標準電位では可能でないことが示されていても酸化することができる。電気化学的計算と、Pourbaix図や卓越領域図などの図を検討すべきである。多くの場合、そのような反応の中間物質は過酸化物イオンであり、このため空気の実際の酸化能力が制限されることに留意されたい。しかし、アンモニアなど他の溶剤では、過酸化物の形成が一般的であり、まったく異なるカップルが使用される。

10

材料を酸素によって再生する必要があるので、この機能に適した材料は一次電池に使用される材料よりも少ない。Fe(III)/Fe(II)カップル(塩基性媒体または汲出し可能なスラリーにおける可溶性を得るために複合される)や、スパージング槽内で活性炭による触媒作用を受けるその他の遷移金属、たとえばクロム酸塩/Cr(III)、Mn(II)/Mn(III)、Sn(IV)/Sn(II)、Co(II)/Co(III)を使用することができる。塩素酸塩や亜塩素酸塩などを使用することもできる。

次いで、数式(9)で生成された溶液を陰極槽内で循環させることができ、電気変換電池内で(ヨウ素酸塩/ヨウ化物カップルに関する)正味反応が起こる。



20

溶液が常に再循環されるので、タンク4には、最大流量を得るのに十分な少量の流体しか必要とされない。正味反応はこの場合も、反応電圧が1.65Vではなく1.50Vであることを除いて反応(3)の正味反応である。この特定の間物質によって、供給される電圧が低減するので、利用可能なエネルギーは約9%失われる。このエネルギーはもちろん、反応(9)で熱として生成されるものであり、失われる0.15Vである。

この態様は、高比エネルギーのエアブリージング設計が必要であるが、非常に高いピークの電力系も必要である状況で有用である。図3および4のエアブリージング構成では、ピーク電力が(特に)エアブリージング電極の表面積によって制限される。直接エアブリージング電極の使用に対する設計およびコスト上の制約があるので、この態様では空気取入れ率(場合によっては圧縮することができる)の非常に高い設計が可能であり、高電力が可能になる。この構成の他の利点は、応答時間が大幅に短縮されることである。高電力を迅速に与える必要があるとき(たとえば、電気自動車で加速ペダルを踏み込んだとき)に溶液と陰極液を共にそれぞれのタンクに貯蔵することができるので、電池への両方の液体流量を迅速に増加させることができる。この態様は、両極性電池および正味空気消費系が共に必要であるときにも有用である。この態様では、両極性電池内のすべての陰極に空気を分散することが不要になる。

30

電気変換電池の他の態様は、最高の効率で大量のエネルギーを与えるために直接エアブリージング電極を有する図3または4と同様なメイン電池系を有し、また、スパージング槽を使用して他の化合物を酸化し必要に応じて必要なピーク電力を与える図5と同様な他の系を有するものである。この態様では、図5に示したようなスパージングユニットは、空気電極ユニットよりも小型であってよい(しかし、必ずしもそうである必要はない)。その場合、設計者は、非常に大きな表面積を有するエアブリージング電極を構築しその電極自体上で作業全体を行うことを回避することができる。このため、等しい性能(比エネルギー対比電力)を有する全体的により小型のシステムが得られる。2つの電池に供給する水素化ホウ素溶液は、この態様の必要に応じて同じタンクから引き出すことも、あるいはそれぞれの異なるタンクから引き出すことができる。

40

これらの態様では、第2の1組の再充電用電極を使用して流体を再充電することができる。もちろん、タンク2を排水してタンク1を充填することも依然としてこの態様の一部である。

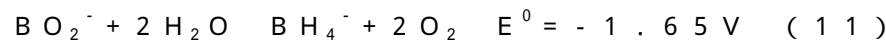
この系から与えられる他の融通性は、電力出力と流量が変化するフローセルにおいて、通

50

常、溶液中の水素化ホウ素が電池を通過する際にすべての水素化ホウ素が完全に変換されるわけではないことである。したがって、タンク 1 がほぼ空である場合でも、タンク 2 内の使用済み液体を（再充電電池がある場合にはそれを通し、あるいはパイプのみを通して）タンク 1 に汲み出し、緊急予備容量を形成することができる。水素化ホウ素濃度が低いので、性能の低下が予想されるが、運転者はその再充電ステーションに到達することができる。

これらの構成の他の利点は、残りのエネルギーを、タンク 1 内の新鮮な溶液がどれだけ残っているかの関数によって簡単に決定できることである。複数のバッテリーに残っているエネルギーを正確に測定するのはずっと困難である。

図 6 は、再充電電池を示す。この電池は実際には電池 2 と同じ電池であるが、この系で得られる融通性のために 2 つの電池を分離することができる。再充電時には、数式 (3) が反転し、次式のように水素化ホウ素および酸素が生成される。



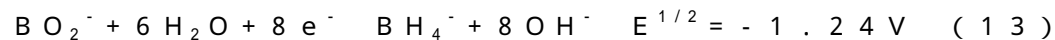
負の電圧は、電気を投入して反応を図の方向へ駆動しなければならないことを示す。この反応を効率的に進行させるにはある種の重要な条件が必要である。そのように負の電圧では、水を水素と酸素に分解するのは容易である。幸運なことに、酸素は所望の生成物である。物理電極から気体を放出することは、電極の組成と物理的特性の両方に極めて依存するプロセスである。塩基性水溶液からの酸素の放出は、数式 (2) を反転させたものである。



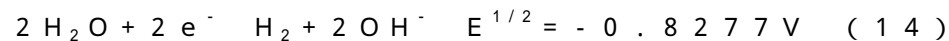
理論上の電圧に関する上記の議論を検討する際には、遊離気体を放出するのに必要な実際の電圧が理論値よりも高いことに留意されたい。理論上の電圧と必要な実際の電圧との差を過電圧と呼ぶ。酸素放出電極の場合は、この電位を酸素過電圧と呼ぶ。同様に、水素電極を用いた場合は水素過電圧と呼ぶ。過電圧は、発生する気体と電極材料の両方に依存する。さらに、高電力密度および低温では、高過電圧が好ましい。

反応 (12) の効率を最大にするには低酸素過電圧電極が必要である。低酸素過電圧を有する材料は金、酸化イリジウム、二酸化マンガン、工業界で良く知られているその他の材料である。このような電極は、ステンレススチールなどの卑金属材料で構成し、所望の材料を被覆することができる。

水素化ホウ素を生成するには、次式のように反応 1 を反転させる必要がある。



そのように負の電圧では、次式のように水から水素を放出することがより好ましい。



反応 (13) ではなく反応 (14) が進行する場合、電池は再充電されず、エネルギーは無駄になる。したがって、反応 (13) を進行させるには、電池の再充電側に水素過電圧の高い電極が必要である。そのような還元条件の下では、様々な還元ホウ素種を得ることができる。少なくとも反応 (13) と反応 (14) との間の電圧差の過電圧、すなわち 0.4123V が必要であり、反応 (14) を最小限に抑えるために高い過電圧が望ましい。

軟金属は、高い水素過電圧を有する傾向がある。数十年にわたって、水溶液からナトリウム金属 ($E^{1/2} = -2.7\text{V}$) を再生し水酸化ナトリウムを生成するために、たとえば水銀が使用されている。水銀はもちろん、液体であり、環境面の問題も有する。しかし、水銀液体または他の金属の表面上のコーティングは、反応 (14) を高い効率で進行させるように働き、電気変換電池の態様とみなされる。固体である他の軟金属も電気変換電池の範囲内である。これには、ビスマス、鉛、スズ、タリウム、カドミウム、ガリウム、インジウムが含まれるが、これらに限らない。これらの金属の様々な合金は非常に高い過電圧を示す。テルルは、電極の能力を弱めて水素ガスを形成するものであり、自由元素または上記で列挙した他の材料のテルル化物として取り込むことができる。他の利用可能な金属の多数の組合せによって、設計者は、いくつかのパラメータとして、水素過電圧、それぞれの異なる環境に対する耐食性、コスト、機械的品質に基づいて材料を選択することができる。当然のことながら、最適な再充電電池は、金または酸化イリジウムで被覆された

10

20

30

40

50

表面積の大きな（したがって、電流密度の低い）陽極を有する。陰極は、軟金属合金が被覆されたより小型の（電流密度の高い）電極を有する。充電および放電を効率的に行うことのできる単一の電池を構成することが可能であるが、電気変換電池では、設計者は自由に他の形態（２つの電池または１つの電池を選択）を使用して、所与の応用例に関する適切な陽極を生成することができる。

必要に応じて、再充電可能なバッテリーが反応物質の電気化学合成を実現することに留意されたい。水素化ホウ素塩は、有用な化学試薬であり、化学産業で還元剤として広く使用されている。水素化ホウ素が水素化ナトリウムと三フッ化ホウ素または有機アルコールのホウ酸エステルとの反応によって製造されるので、現行の方法による生産費は高額である。水素化ホウ素から分離しなければならない大量の副産物が生成される。これに対して、廉価なホウ酸塩および場合によってはホウ砂と、電気とから水素化ホウ素を生産すると、生産費が著しく改善され、場合によっては「水素化ホウ素経済機構」を推進することができ、その場合、たとえば電気事業体用のエネルギー、またはたとえば精油所への水素（水素化ホウ素は様々な条件の下で水素ガスを放出する）、あるいは容易に汲出し可能であり貯蔵可能な水素化ホウ素溶液としての車両用の水素化ホウ素溶液を供給するためのインフラストラクチャがもたらされる。

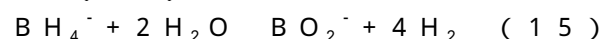
このような合金で構成された電極と反応（１３）は、水素化ホウ素の電気化学合成で使用される新規の材料に相当する。

このような電極は、高水素過電圧が必要な還元で使用することもできる。チタンや、バナジウムや、その他の遷移金属や、希土類金属などの材料は、電気化学メッキ型の動作においてこのような電極を陰極として使用して水溶液から再生することができる。このような材料を生産する方法は一般に、マグネシウムやナトリウムなどの活性金属を用いた無水塩化物の還元依存する。バナジウムは、テルミット型反応においてその酸化物とアルミニウムから還元される。これらの方法はすべて、コストがかかり、熔融された塩マトリックスから金属を再生するという問題を有する。このような電極は、高還元電位が必要な電気化学合成で使用することもできる。廉価な水をたとえば陽子源として用いて有機化合物を電氣的に還元することができる。

ホウ酸塩からの水素化ホウ素の合成は比較的清浄で効率的である。この生成物は酸素および水素化ホウ素である。少量の水酸化物が存在するが、基本条件によって溶液が安定化するのでこれは有益である。エネルギーおよび大部分他の用途では水酸化物が残留する。乾燥生成物の再生が必要である場合は、いくつかの既存の方法のうちの１つによってこの生成物を水素化ホウ素から分離することができる。

水素化ホウ素を廉価に得ることができるので、溶液をある位置から他の位置へ汲み出し、そこで電気に変換することができる。水素化ホウ素は、水素を輸送するための非常に安全で廉価な方法であってもよい。一例を挙げれば、今日の製油所は、水素の正味使用者であることが多い。水素を必要とする現場へ（パイプライン、はしけ、線路、道路などを介して）水素化ホウ素溶液を輸送することができる。コバルトなどの遷移金属触媒によって溶液を酸化し、あるいは溶液に触媒作用を加えた場合、水素が放出される。

$\text{Co}(\text{II})$ 又は H^+



反応１５によって大量の水素が放出される。４４％ｗ／ｗの水素化ホウ素溶液を酸化した場合、１リットルの溶液から約１１６．３ｇの水素が放出される。この量は、他の水素源から得られる水素よりも多い。低温液体水素でも、密度はリットル当たり７０ｇに過ぎない。６０００psiに加圧された水素の密度はリットル当たり３６ｇに過ぎない。希土ニッケル合金などの合金に貯蔵される水素の量は、重量にして約１％である。この場合の密度は、液体水素よりもわずかに高いが水素化ホウ素溶液よりも低い。いずれの場合も、合金は非常に高価であり、液体ほど容易には扱えない。水素化ホウ素溶液はまた、液体水素や高圧水素よりも容易にかつ安全に扱うことができる。

水素化ホウ素を固体、または汲出し可能なスラッシュ、あるいは重量にして約８０％ないし９０％の高温溶液として処理した場合には、ずっと高い密度を得ることができる。それ

10

20

30

40

50

によって、得られる水素量が2倍になり、リットル当たり200gを超える。これは、供給された材料1リットルから水素が2240リットル得られることを意味する。(現場に置いていくらかの水を添加する必要がある)。これは、1リットルの材料から79scfを超える水素が得られることを示す。水素ガスをこの密度で貯蔵するには、ほぼ3300psiで動作するシステムが必要である(この圧力は通常、ライフルを発砲したときにそのバレル内で生じる圧力に等しい)。

使用済み液体は、再生施設に送り返し、必要に応じてpHを調整し、電池内で電解を行って水素化ホウ素を合成し、基本的に反応物質としての電気および水と生成物としての水素および酸素を含む閉鎖ループを形成することによって水素化ホウ素に変換することのできるホウ酸溶液である。これを行うのに必要なエネルギーは、電気を長距離にわたって送ることと比べると、線路損のために依然として好ましいものである。これは、利用可能な電解電池が約70%ないし75%の効率でしか動作しないため、まず水素化ホウ素を電気に変換しこの電気を使用して水素を生成することにも匹敵する。したがって、輸送の目標が水素ガスを実際に原料として使用することである場合、数式(15)の直接触媒反応が合理的である。輸送の目標が電気を最終製品として送ることである場合、数式(1)に従って電気変換電池で水素化ホウ素を直接変換した方がより適切である。

前述のように、いくつかの応用例では、電池電圧よりも高い電圧を使用する必要がある。両極性電池が必要であるときは、本発明の化学作用を使用して作製することができ、このような電池は図7に概略的に示されている。電池は電気を生成する容量で使用することも、あるいは水素化ホウ素を合成する装置として使用することもできる。図7で、この両極性構成は、両極性電極と、陽極液と、選択透過膜と、陰極液とからなる。次いで、このシーケンスが繰り返される。各シーケンスは電池(2つの端部電極は、両極性電極ではなく、一面のみが電解液に接触する通常の電極である)。両極性は密閉し、必要に応じて再充電すること、あるいは再充電しないこともできる。バッテリーは透過型であってよく、その場合、電解液を各槽に分散するマニホールドが必要である。バッテリーが直接エアブリーザである場合、各陰極槽に空気を分散する必要もある。

図のすべての電極において、電極自体は電気化学作用の一部ではなく、電極を構成する材料の化学的組成が変化しないことに留意されたい。そのため、電極の寿命および設計の容易さが向上する。電極の材料は化学作用の発生を推進するものであるが、電極自体は変化しない。

図8Aないし8Dは様々な応用例で有用な様々な種類の両極性電極を示す。これらの電極は多数の可能性を制限するものではない。図8Aは、電子コレクタとしてのみ働く簡単なプレートを示す。これは、空気が独立の槽内で散布され、この液体が各陰極槽に供給される図5に示した構成で使うことができる。水素化ホウ素溶液は、系を操作するために各陽極槽内へ送られる。もちろん、図2に示した密閉された系を、図8Aに示した電極を含む両極性形態で構成することもできる。

図8Bの電極は、エアブリーザとしての電極の一側面を示す。このような電極は、通常は触媒作用を受ける大きな表面積を必要とし、陰極用の空間も必要とする。

図8Cの電極は、特に、再充電電池または水素化ホウ素を製造するための電池向けに最適化された両極性電極を示す。この電極では、ホウ酸塩/水素化ホウ素溶液に面する電池の側面に高水素過電圧材料が被覆される。電極の他方の側面では、電池の酸化剤側に面する側に低酸素過電圧材料が被覆される。この電極は、図4または5に示した再充電電池に適しており、あるいは図5の電池2用の電極または水素化ホウ素を製造する電極として適している。

図8Dの電極は、直接エアブリージング構成で使われる組合せ電極である。一方の側面は、高水素過電圧材料で被覆することができ、ホウ酸塩/水素化ホウ素溶液に面する。他方の側面はエアブリージング電極を有する。この電極は、図3および4の電池2の両極性構成で使うことができる。この電極は、図4および5の再充電セル5で使うこともできる。この再充電電池(5)は、水素化ホウ素を製造する合成電池でもあるので、この電極は水素化ホウ素の製造にも適している。

10

20

30

40

50

多くの水素化ホウ素塩は水だけでなく他の溶剤にも著しく溶解しやすいので、他の有用性
 が得られる。たとえば、 20°C での水素化ホウ素ナトリウムのジメチルホルムアミドに
 対する可溶性は重量にして約18%である。これは、温度が高ければ高いほど増加する。
 水に適していない環境で電池が動作する必要がある場合は、その代わりにこの溶剤を使用
 することができる。前述のように、水素化ホウ素ナトリウムは無水アンモニアに対する可
 溶性が非常に高い。この系では、非常に低い温度での動作と非常に高い比エネルギーが可
 能になる。この系では、たとえば、硝酸アンモニウムなど極めて可溶性の高い材料を陰極
 液としての高濃度酸化剤として使用することができる。

錯化剤（クラウンエーテルなど）、または所定の溶剤中の水素化ホウ素の可溶性を高める
 他の試薬を使用することもでき、それらは本発明の範囲内であるとみなされる。

選択透過膜には、浸透圧によって非イオン材料を膜を透過させることができるが、2つ
 の異なる溶剤系を同じ電池に組み込むことができる。一例を挙げると、ジメチルホルムア
 ミド／水素化ホウ素溶液を陽極液とし、水／水酸化ナトリウムを陰極液とすることができ
 る。

他の態様では、選択透過膜をなくすことができ、互いを溶解させることはできないが、そ
 れぞれ、必要な電解液を溶解させることのできる2つの液体で電池を形成することができ
 る。一例を挙げると、水に溶解させた水素化ホウ素ナトリウムを陽極液とすることができ
 る。クロロホルムなどの溶剤に溶解させた塩素などのハロゲン系を陰極液とすることができ
 る。導電性を付与するためのオプションは、バリアを横切って塩素を輸送する相転移触媒
 （四次アンモニウムハライド塩、 $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ ）である。

その他の態様

その他の態様は、以下の請求の範囲に含まれる。

【図1】

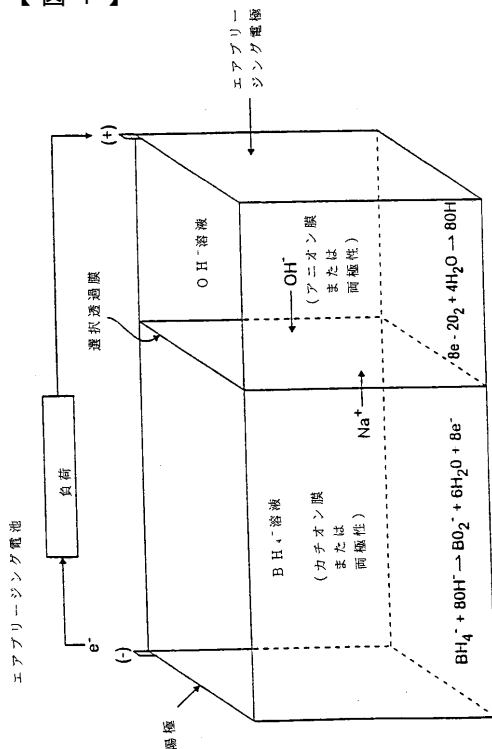


FIG. 1

【図2】

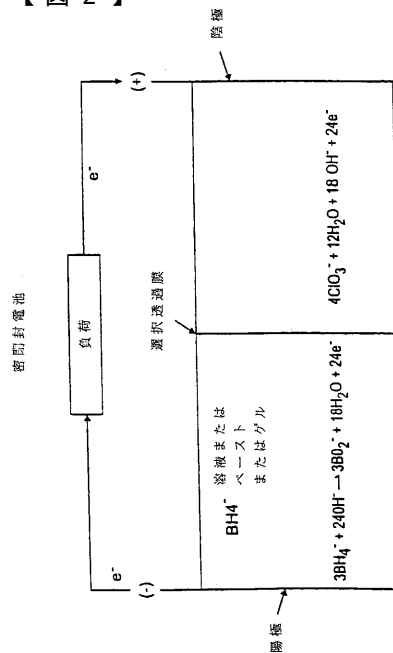


FIG. 2

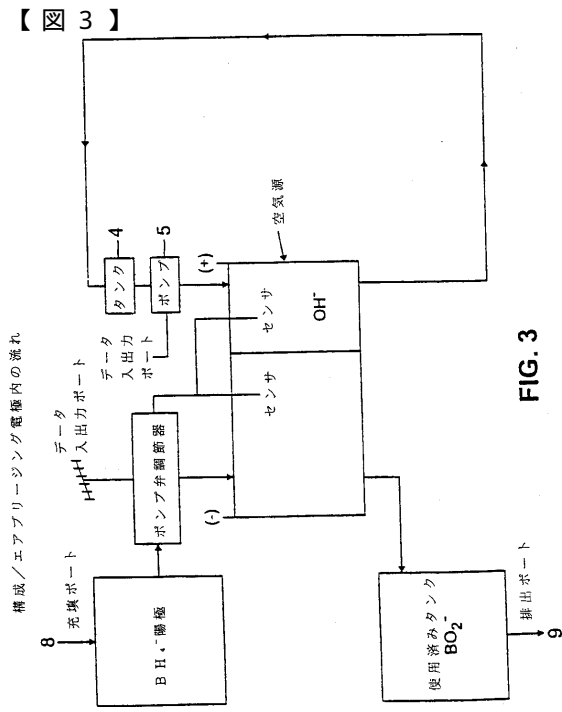


FIG. 3

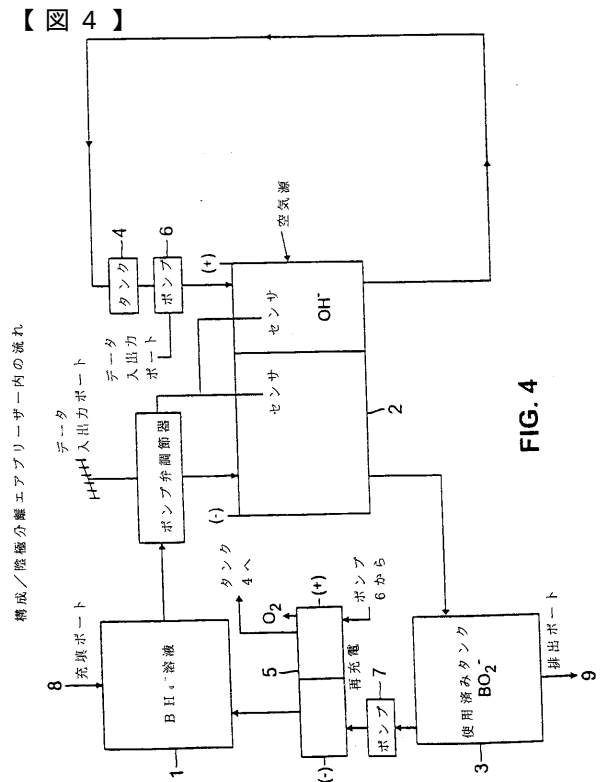


FIG. 4

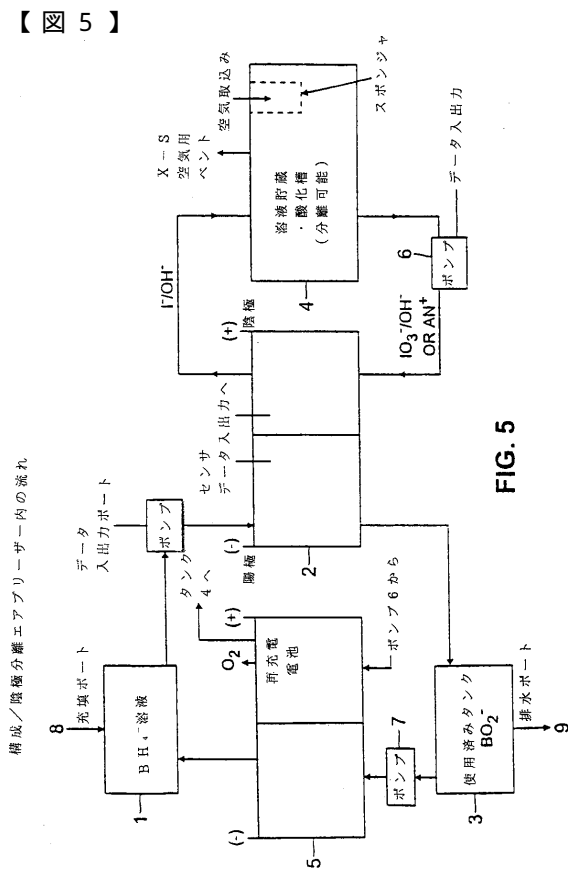


FIG. 5

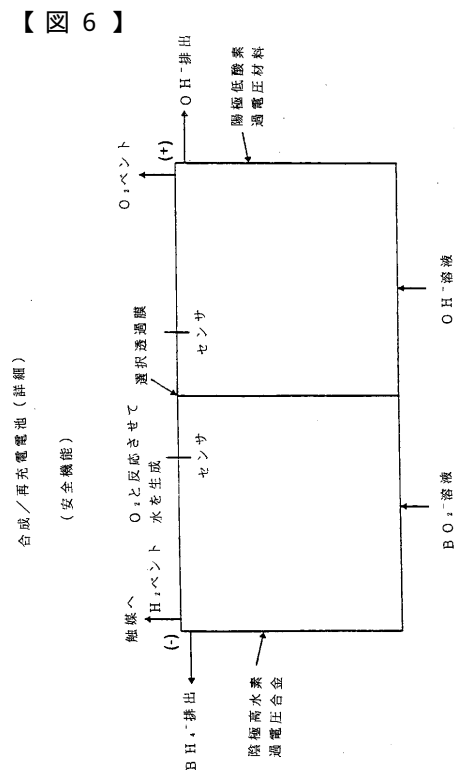


FIG. 6

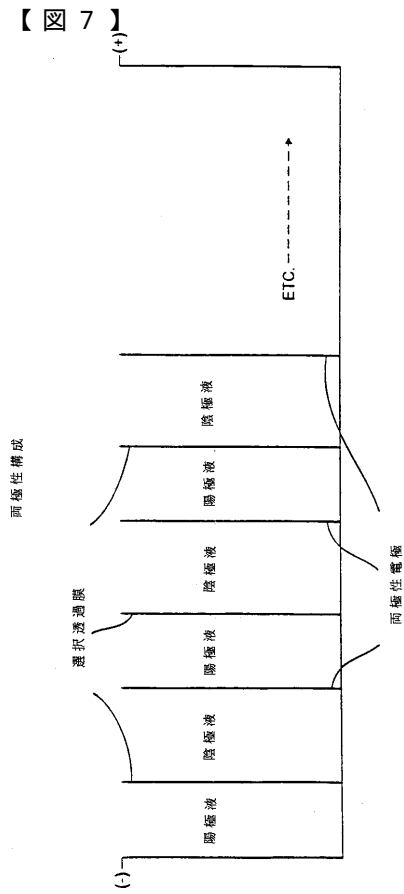
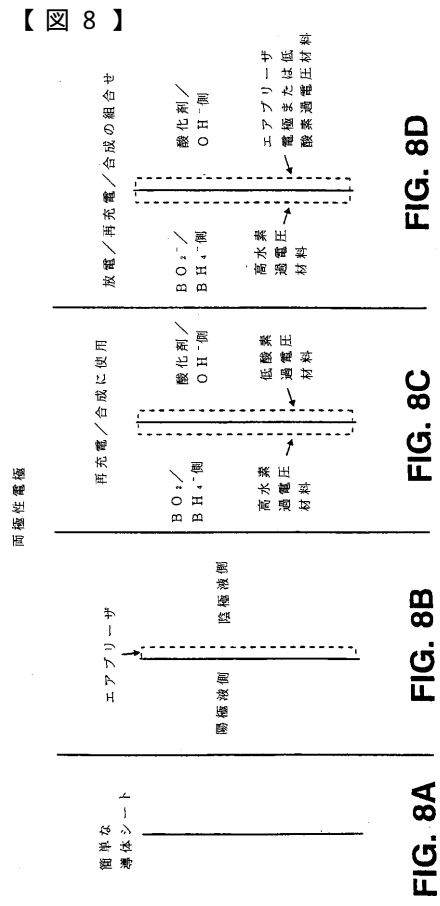


FIG. 7



フロントページの続き

- (56)参考文献 米国特許第03511710 (US, A)
米国特許第04492741 (US, A)
特公昭48-036298 (JP, B1)
特公昭49-007699 (JP, B1)
英国特許出願公開第01062094 (GB, A)
米国特許第03734842 (US, A)
米国特許第04931154 (US, A)
米国特許第05599640 (US, A)
特開昭52-022733 (JP, A)
特開平04-322068 (JP, A)
電気化学および工業物理化学, 電気化学協会, 1968年11月 5日, 第36巻, 第11号, p788-792
Raymond Jasinski, Fuel Cell Oxidation of Alkali Borohydrides, Electrochemical Technology, 1965年, Vol.3, No.1-2, p40-43
Maurice E. Ingig他, Sodium Borohydride, An Interesting Anodic Fuel(1), Journal of the Electrochemical Society, 1962年11月, Vol.109, No.11, p1104-1106
L. ONICIU他, HYDRAZINE FUEL-CELLS, REVUE ROUMAINE DE CHIMIE, 1979年, Tome.24, No.1, p145-152
C.E. Heath他, HIGH POWER FUEL CELLS FOR UNDERSEA APPLICATIONS, 9th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference Proceedings, 1974年, SAN FRANCISCO, CALIFORNIA, p646-653

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/18 - 8/22
H01M 8/04, 8/06
H01M 4/00 - 4/62
H01M 10/00 - 10/34
C01B 3/00
C25B 1/32