

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7566737号
(P7566737)

(45)発行日 令和6年10月15日(2024.10.15)

(24)登録日 令和6年10月4日(2024.10.4)

(51)国際特許分類		F I	
H 0 1 M	12/06 (2006.01)	H 0 1 M	12/06 D
H 0 1 M	10/30 (2006.01)	H 0 1 M	10/30 Z
H 0 1 M	6/04 (2006.01)	H 0 1 M	6/04
H 0 1 M	4/38 (2006.01)	H 0 1 M	4/38 Z
H 0 1 M	4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62 Z
		請求項の数	20 (全101頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願2021-527026(P2021-527026)	(73)特許権者	521040123
(86)(22)出願日	令和1年7月26日(2019.7.26)		フォーム エナジー インク
(65)公表番号	特表2021-533552(P2021-533552 A)		アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0
(43)公表日	令和3年12月2日(2021.12.2)		2 1 4 3 サマービル デーン ストリート
(86)国際出願番号	PCT/US2019/043745	(74)代理人	3 0
(87)国際公開番号	WO2020/023912		110002022
(87)国際公開日	令和2年1月30日(2020.1.30)		弁理士法人コスモ国際特許事務所
審査請求日	令和4年7月20日(2022.7.20)	(72)発明者	ルパク チャクラボルティー
(31)優先権主張番号	62/711,253		アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0
(32)優先日	平成30年7月27日(2018.7.27)		2 1 4 3 サマービル サマービル アヴ
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		エニュー 4 4 4 フォーム
(31)優先権主張番号	62/790,668		エナジー インク 内
(32)優先日	平成31年1月10日(2019.1.10)	(72)発明者	ジャロッド デヴィッド ミルスタイン
	最終頁に続く		アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0
			2 1 4 3 サマービル サマービル アヴ
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電気化学セル用の負極

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】
第1の電極、
電解質、および
第2の電極を含む電池であって、
前記電解質は、前記第1の電極と前記第2の電極との間に位置し、前記第1の電極および前記第2の電極の一方のみが、直接還元鉄（「D R I」）と、金属硫化物を含む添加物ペレットと、を含む電池。

【請求項2】
前記D R Iは、ペレットの形態である、請求項1に記載の電池。

【請求項3】
前記ペレットは、前記ペレットの総質量に基づき、元素質量で少なくとも60重量%の鉄を含む、請求項2に記載の電池。

【請求項4】
前記ペレットは、前記ペレットの総質量に基づき、少なくとも60重量%の金属性鉄を含み、
前記ペレットは、4 mm～20 mmの平均粒子サイズを有し、
前記ペレットは、前記第1の電極および前記第2の電極の少なくとも1つの総質量の少なくとも60パーセントを構成する、請求項2に記載の電池。

【請求項5】

前記DRIは、鉄鉱石、直接還元等級の鉄鉱石、還元タコナイト、ウスタイト、マグネタイト、ヘマタイト、セメンタイト、酸化鉄、またはそれらの任意の組合せを含む、請求項1に記載の電池。

【請求項6】

前記ペレットは、10容積%～90容積%の範囲の平均内部多孔度を有する、請求項2に記載の電池。

【請求項7】

前記ペレットは、 $0.19\text{ m}^2/\text{g} \sim 18\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の平均比表面積を有する、請求項2に記載の電池。

【請求項8】

前記ペレットは、1～10ミクロンの範囲の容積加重平均孔サイズを有する、請求項2に記載の電池。

【請求項9】

前記ペレットは、球形であり、0.5mm～10cmの範囲の平均直径を有する、請求項2に記載の電池。

【請求項10】

前記ペレットは、前記ペレットの総質量に基づき、元素質量で1重量%～25重量%のシリカ含有化合物を含む、請求項2に記載の電池。

【請求項11】

前記第1の電極および前記第2の電極の一方のみに含まれる前記ペレットの充填割合は、30%～74%である、請求項2に記載の電池。

【請求項12】

前記ペレットは、
鉄を含む一次相、および
ケイ素またはセメンタイトを含む二次相
を含む、請求項2に記載の電池。

【請求項13】

前記ペレットは、塊成焼結鉄ペレットである、請求項2に記載の電池。

【請求項14】

前記第2の電極は、スラリーまたはゲルをさらに含む、請求項1に記載の電池。

【請求項15】

前記第1の電極および前記第2の電極の一方のみが、前記ペレットおよびより小さな金属粒子組成物の混合物を含む複合金属電極である、請求項2に記載の電池。

【請求項16】

前記ペレットは、互いに接触している2つまたはそれよりも多くのペレット間にマクロ孔が作出されるように、床に充填されており、

前記ペレットは各々、それらのそれぞれの外側表面にマイクロ孔を含む、請求項2に記載の電池。

【請求項17】

前記ペレットは各々、それらのそれぞれの外側表面にマイクロ孔を含む、請求項2に記載の電池。

【請求項18】

前記第1の電極および前記第2の電極の一方のみが、前記ペレットと前記電池の集電体との間の界面を形成するように構成された粉末鉄の層をさらに含む、請求項2に記載の電池。

【請求項19】

前記第1の電極および前記第2の電極の一方のみが、前記ペレットおよび前記ペレットの個々のペレット間に分散されている導電性材料の混合物を含む複合金属電極である、請求項2に記載の電池。

【請求項20】

前記DRIは、10mm～500mmの範囲の平均長さ、5mm～250mmの範囲の平均幅、および5mm～200mmの範囲の平均高さを有する、請求項1に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願

本出願は、2018年7月27日に出願された「Negative Electrodes for Metal-Air Batteries」という名称の米国特許仮出願第62/711,253号、2019年1月10日に出願された「Negative Electrodes for Metal-Air Batteries」という名称の米国特許仮出願第62/790,688号、および2019年6月28日に出願された「Negative Electrodes for Metal-Air Batteries」という名称の米国特許仮出願第62/868,511号に対する優先権の利益を主張するものである。3つすべての出願の内容は全体が、参照によりあらゆる目的のために本明細書に組み込まれる。

【背景技術】

【0002】

エネルギー貯蔵技術は、電力網においてますます重要な役割を果たしつつある。最も基本的なレベルでは、こうしたエネルギー貯蔵資産は、配電網における発電および需要をより良好に一致させるための平滑化を提供する。エネルギー貯蔵デバイスにより実施される役務は、数ミリ秒から数年まで、複数のタイムスケールにわたって電力網に有益である。今日、数ミリ秒から数時間までのタイムスケールをサポートすることができるエネルギー貯蔵技術は存在するが、長期および超長期（まとめて、 ≥ 8 時間）エネルギー貯蔵システムが必要とされている。

【0003】

この「背景技術」のセクションでは、本発明の実施形態に関連付けられる可能性がある当技術分野の種々の態様を紹介することが意図されている。したがって、このセクションにおける上述の考察は、本発明をより良好に理解するための枠組みを提供するものであり、先行技術の承認とみなされるべきではない。

【発明の概要】

【0004】

電気化学セル用の金属電極のための材料、設計、および製造方法が開示される。種々の実施形態では、負極は、複数の層を含む1つまたは複数の構成で配置されている金属性ペレットを含む。

【0005】

種々の実施形態では、ペレットは、高度に還元された（より金属性の）鉄から高度に酸化された（よりイオン性の）鉄までの範囲の、1つまたは複数の形態の鉄を含んでもよい。種々の実施形態では、ペレットは、酸化鉄、水酸化鉄、硫化鉄、またはそれらの組合せなど、種々の鉄化合物を含んでもよい。種々の実施形態では、ペレットは、シリカ（ SiO_2 ）またはケイ酸塩、酸化カルシウム（ CaO ）、酸化マグネシウム（ MgO ）などの、1つまたは複数の二次相を含んでもよい。

【0006】

種々の実施形態では、ペレットは、種々の異なる形状を有する塊成焼結鉄（sintered iron agglomerate）であってもよい。種々の実施形態では、塊成焼結鉄ペレットは、連続供給焼成炉（continuous feed calcining furnace）、バッチ供給焼成炉（batch feed calcining furnace）、高炉、回転焼成炉、回転炉床などの炉で形成することができる。種々の実施形態では、ペレットは、直接還元鉄（DRI）として当業者に知られている還元および／もしくは焼結鉄保有前駆体、ならびに／またはその副産物材料の形態を含んでもよい。種々の実施形態は、ペレットを電気化学セルに導入する前に、機械的、化学的、お

よび／または熱的プロセスを使用して、D R Iペレットを含むペレットを加工することを含んでいてもよい。

【0007】

種々の実施形態では、負極は、球形または実質的に球形の金属性ペレットおよび粉末金属供給原料の混合物で構成される複合金属電極であってもよい。種々の実施形態では、粉末金属供給原料は、電解質により湿潤されていてもよい。種々の実施形態では、負極は、鉄鉱石（例えば、タコナイトなど）ペレットならびに導電性D R I微粉、海绵鉄、および／またはアトマイズ鉄の混合物で構成されていてもよい。「D R I微粉」は、D R Iペレットよりもサイズが小さいが、D R Iペレットと同時に生産される微粒子、あるいは細砕化、取り扱い、または熱的もしくは化学的手段によりD R Iペレットから生産される微粒子を意味すると理解される。

10

【0008】

種々の実施形態では、負極は、規則正しいアレイ状にグループ化されていてもよいペレットを含んでいてもよい。種々の実施形態では、ペレットは、互いに接触している2つまたはそれよりも多くのペレット間にマクロ孔が作出されるように、床に充填して配置されていてもよい。種々の実施形態では、ペレットは各々が、マイクロ孔を含んでいてもよい。種々の実施形態では、電解質は、マイクロ孔もしくはマクロ孔を満たしてもよく、または電極を構成するペレットを取り囲む孔空間を通して流動してもよい。

【0009】

種々の実施形態では、粉末鉄の層が、負極のペレットと集電体との間の界面を形成してもよく、負極は、ペレットと電気化学セルの集電体との間の界面を形成するように構成された粉末鉄の層をさらに含む。

20

【0010】

種々の実施形態は、1つまたは複数の層に配置された金属性ペレットを含む負極の充電状態をモニターするためのシステムおよび方法を含んでいてもよい。

【0011】

種々の実施形態では、ペレットは、デュアルユース（dual use）エネルギー貯蔵プラントの第1段階にて合成され、デュアルユースエネルギー貯蔵プラントの第2段階にて負極に使用されてもよい。

【0012】

種々の実施形態は、第1の電極、電解質、および第2の電極を含む電池であって、第1の電極および第2の電極の一方または両方は、直接還元鉄（「D R I」）を含む電池を提供することができる。種々の実施形態では、D R Iは、ペレットの形態である。種々の実施形態では、ペレットは、ペレットの総質量に基づき、元素質量で少なくとも約60重量%の鉄を含む。種々の実施形態では、ペレットは、ペレットの総質量に基づき少なくとも約60重量%の金属性鉄を含み、ペレットは、4mm～20mmの平均粒子サイズを有し、ペレットは、第1の電極および第2の電極の少なくとも1つの総質量の少なくとも60パーセントを構成する。種々の実施形態では、ペレットは、ペレットの総質量に基づき、少なくとも約80重量%の金属性鉄を含む。種々の実施形態では、ペレットは、ペレットの総質量に基づき、約90重量%～約98重量%の金属性鉄を含む。種々の実施形態では、ペレットは、球形、棒形、円板形、プレート形、ブリケット形、またはそれらの組合せである。種々の実施形態では、ペレットは、ブリケット形であり、ホットブリケット鉄を含む。種々の実施形態では、ホットブリケット鉄は、粉末鉄微粉または鉄ペレットで形成される。種々の実施形態では、ペレットは、約10mm～約500mmの範囲の平均長さ、約5mm～約250mmの範囲の平均幅、および約5mm～約200mmの範囲の平均高さを有する。種々の実施形態では、D R Iは、鉄鉱石、直接還元等級の鉄鉱石、還元タコナイト、ウスタイト、マグネタイト、ヘマタイト、セメントタイト、酸化鉄、またはそれらの任意の組合せを含む。種々の実施形態では、D R Iは、D R I微粉または粉末を含む。種々の実施形態では、ペレットは、約10容積%～約90容積%の範囲の平均内部多孔度を有する。種々の実施形態では、ペレットは、約0.19m²/g～約18m²/gの

30

40

50

範囲の平均比表面積を有する。種々の実施形態では、ペレットは、1～10ミクロンの範囲の容積加重平均孔サイズを有する。種々の実施形態では、第1の電極および第2の電極の少なくとも1つは、0.1cmよりも大きな厚さを有する。種々の実施形態では、ペレットは球形であり、約0.5mm～約10cmの範囲の平均直径を有する。種々の実施形態では、ペレットは、ペレットの総重量に基づき、0.5重量%よりも多くのシリカ含有化合物を含む。種々の実施形態では、ペレットは、ペレットの総質量に基づき、元素質量で約1重量%～約5重量%のシリカ含有化合物を含む。種々の実施形態では、ペレットは、ペレットの総質量に基づき、元素質量で約1重量%～約25重量%のシリカ含有化合物を含む。種々の実施形態では、第1の電極および第2の電極の少なくとも1つにおけるペレットの充填率は、30%～74%である。種々の実施形態では、ペレットは、鉄を含む一次相、およびケイ素または別の金属を含む二次相を含む。種々の実施形態では、ペレットは、鉄を含む一次相、およびセメントaitを含む二次相を含む。種々の実施形態では、二次相は、シリカまたはケイ酸塩を含む。種々の実施形態では、二次相は、チタン、バナジウム、マンガン、マグネシウム、カルシウム、リン、炭素、アルミニウム、ジルコニウム、またはそれらの任意の組合せを含む。種々の実施形態では、第1の電極および第2の電極の少なくとも1つは、単層のペレットまたは複数層のペレットを含む。種々の実施形態では、電解質は、ペレット間に浸潤している。種々の実施形態では、電池は、ペレットと電氣的に接続されている集電体をさらに含んでもよい。種々の実施形態では、集電体は、第1の電極および第2の電極の少なくとも1つの下部表面、第1の電極および第2の電極の少なくとも1つの側面と接触しているか、第1の電極および第2の電極の少なくとも1つにわたって延在するか、またはそれらの任意の組合せである。種々の実施形態では、ペレットは、塊成焼結鉄ペレットである。種々の実施形態では、塊成焼結鉄ペレットは、連続供給焼成炉、バッチ式焼成炉、高炉、または任意の他のタイプの炉を使用して製造される。種々の実施形態では、第2の電極は、スラリーまたはゲルを含んでもよい。種々の実施形態では、第1の電極および第2の電極の少なくとも1つは、ペレットおよびより小さな金属粒子組成物の混合物を含む複合金属電極である。種々の実施形態では、より小さな金属粒子組成物は、粉末金属供給原料である。種々の実施形態では、粉末金属供給原料は、電解質により湿潤されている。種々の実施形態では、より小さな金属粒子組成物は、DRI微粉、海綿鉄、アトマイズ鉄、またはそれらの任意の組合せを含む。種々の実施形態では、ペレットは、DRTaconiteを含む。種々の実施形態では、ペレットは、電池を含むデュアルユースエネルギー貯蔵プラントでの稼働の第1段階にて合成され、デュアルユースエネルギー貯蔵プラントの稼働の第2段階にて第1の電極および第2の電極の少なくとも1つに負荷される。種々の実施形態では、ペレットは、互いに接触している2つまたはそれよりも多くのペレット間にマクロ孔が作出されるように床に充填され、ペレットは各々、少なくともそれらのそれぞれの外側表面にマイクロ孔を含む。種々の実施形態では、ペレットは、一緒に融合されている。種々の実施形態では、ペレットを、化学的、機械的、熱的、電氣的、および／または電気化学的に前加工して、ペレットの少なくとも部分を融合させ、床に充填する。種々の実施形態では、電池は、充填床のペレットにわたって液体電解質を流動させるように構成されたポンプをさらに含んでもよい。種々の実施形態では、ペレットは各々、それらのそれぞれの外側表面にマイクロ孔を含む。種々の実施形態では、ペレットは、第1の電極および第2の電極の少なくとも1つに設置する前にペレットをエッチング浴に浸漬することにより作出される孔を含む。種々の実施形態では、エッチング浴は酸浴である。種々の実施形態では、第1の電極および第2の電極の少なくとも1つは、 Bi_2O_3 または金属硫化物を含む添加物ペレットをさらに含む。種々の実施形態では、添加物ペレットは、 FeS 、 FeS_2 、 Na_2S 、またはそれらの組合せを含む。種々の実施形態では、ペレットは、破碎直接還元鉄（「DRI」）前駆体および／またはDRI微粉で構成される焼結鉄ペレットである。種々の実施形態では、ペレットは、第1の電極および第2の電極の少なくとも1つに設置される前に、機械的、化学的、電氣的、電気化学的、および／または熱的に前加工される。種々の実施形態では、前加工は、ペレットをプレ充電することを含む。種々の実施形態では、ペレットは、

10

20

30

40

50

電池の稼動前は、少なくとも部分的にセメントタイト (Fe_3C) で初期構成されている。種々の実施形態では、第1の電極および第2の電極の少なくとも1つは、ペレットと電池の集電体との間の界面を形成するように構成された粉末鉄の層をさらに含む。種々の実施形態では、電池は、第1の電極および第2の電極の少なくとも1つの充電状態 (SOC) および／または健全性状態をモニターするように構成されたモニタリングシステムをさらに含んでもよい。種々の実施形態では、モニタリングシステムは、コントローラーに接続された1つまたは複数のセンサーを含む。種々の実施形態では、1つまたは複数のセンサーは、ひずみゲージ、モスバウアー分光計、CCD検出器、超音波振動子、イオン感知電極、熱電対、およびガスセンサーからなる群から選択される。種々の実施形態では、第1の電極および第2の電極の少なくとも1つは、ペレットおよび個々のペレット間に分散されている導電性材料の混合物を含む複合金属電極である。種々の実施形態では、導電性材料は、1つまたは複数の導電性繊維、1つもしくは複数のワイヤ、1つもしくは複数のメッシュ、および／または1つもしくは複数のシートを含む。種々の実施形態では、第1の電極は、負極であり、DRIを含む。種々の実施形態では、電池は、1つまたは複数の添加物を電解質に添加するように構成された添加物送達システムをさらに含んでもよい。種々の実施形態では、添加物送達システムは、液体添加物または固体添加物を送達する。種々の実施形態では、1つまたは複数の添加物は、塩を含む。種々の実施形態では、塩は、炭酸塩またはポリ硫化物塩である。種々の実施形態では、1つまたは複数の添加物は、硫黄に基づく添加物を含む。種々の実施形態では、1つまたは複数の添加物は、界面活性剤添加物を含む。種々の実施形態では、1つまたは複数の添加物は、自己放電を軽減し、および／または水素発生反応 (HER) を抑制するように構成されている。種々の実施形態では、第1の電極および第2の電極の少なくとも1つは、圧縮力下にある。種々の実施形態では、第1の電極および第2の電極の少なくとも1つは、追加の導電性材料を含む。種々の実施形態では、追加の導電性材料は、鉄含有ペレットを取り囲んでいる。種々の実施形態では、追加の導電性材料は、箔、シート、網、またはワイヤである。

【0013】

種々の実施形態は、エネルギー貯蔵プラントを稼動させるための方法であって、エネルギー貯蔵プラントを稼動させて、活性物質を生産すること；および活性物質を長期エネルギー貯蔵のためのエネルギー貯蔵プラントで使用するを含む方法を提供することができる。種々の実施形態では、活性物質の生産には、再生可能エネルギーが使用される。

【0014】

種々の実施形態は、1つまたは複数の電池を含むバルクエネルギー貯蔵システムであって、1つまたは複数の電池の少なくとも1つは、第1の電極、電解質、および第2の電極を含み、第1の電極および第2の電極の一方または両方は、直接還元鉄 (「DRI」) を含むシステムを提供することができる。種々の実施形態では、DRIを含む第1の電極および第2の電極の少なくとも1つは、直接還元鉄 (「DRI」) ペレットを含む負極である。種々の実施形態では、第1の電極および第2の電極の少なくとも1つは、添加物ペレットをさらに含む。種々の実施形態では、添加物ペレットは、 FeS 、 FeS_2 、 Bi_2O_3 、または金属硫化物で構成される。種々の実施形態では、DRIは、破碎直接還元鉄 (「DRI」) 前駆体および／またはDRI微粉で構成される焼結鉄ペレットを含む。種々の実施形態では、DRIは、第1の電極および第2の電極の少なくとも1つに設置される前に、機械的、化学的、および／または熱的に前加工された直接還元鉄 (「DRI」) ペレットで構成される。種々の実施形態では、DRIは、ペレットの総質量に基づき少なくとも約60重量%の金属性鉄を含み、DRIは、4mm～20mmの平均粒子サイズを有する直接還元鉄ペレットを含み、直接還元鉄ペレットは、第1の電極および第2の電極の少なくとも1つの総質量の少なくとも60パーセントを構成する。種々の実施形態では、バルクエネルギー貯蔵システムは、長期エネルギー貯蔵 (LODES) システムである。

【0015】

種々の実施形態は、少なくとも24時間にわたって電荷を保持するように構成された長期エネルギー貯蔵システムであって、筐体；約60%～約90%の鉄と、 SiO_2 、 Al_2

10

20

30

40

50

O_3 、 MgO 、 CaO 、および TiO_2 からなる群から選択される材料の1つまたは複数を含む約1%~約40%の成分とを含む第1の電極；第2の電極；ならびに電解質を含むシステムを提供することができる。種々の実施形態では、上記成分は、約1.5%~約7.5%の SiO_2 を含んでいてもよい。種々の実施形態では、上記成分は、約0.3%~約3%の Al_2O_3 を含んでいてもよい。種々の実施形態では、上記成分は、約0.25%~約2%の MgO を含んでいてもよい。種々の実施形態では、上記成分は、約0.75%~約2.5%の CaO を含んでいてもよい。種々の実施形態では、上記成分は、約0.25%~約1.5%の TiO_2 を含んでいてもよい。種々の実施形態では、上記成分は、約1%~約10%の SiO_2 を含んでいてもよい。種々の実施形態では、上記成分は、約0.2%~約5%の Al_2O_3 を含んでいてもよい。種々の実施形態では、上記成分は、約0.1%~約10%の MgO を含んでいてもよい。種々の実施形態では、上記成分は、約0.9%~約10%の CaO を含んでいてもよい。種々の実施形態では、上記成分は、0.05%~5%の TiO_2 を含んでいてもよい。種々の実施形態では、鉄の少なくとも50%は、 Fe^0 である。種々の実施形態では、鉄の少なくとも50%は金属性鉄である。種々の実施形態では、鉄は、 Fe^0 、 Fe^{2+} 、および Fe^{3+} を含む。種々の実施形態では、貯蔵システムは、少なくとも約100MWの電力定格、少なくとも約100時間の定格持続時間、および少なくとも約2,000MWhの定格エネルギーを有する。種々の実施形態では、貯蔵システムは、約50MW~約500MWの電力定格、約25時間~約500時間の定格持続時間、および約3,000MWhから約90,000MWhの定格エネルギーを有する。

10

20

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本開示の種々の実施形態による電気化学セルの概略図である。

【図2A】本開示の種々の実施形態による電気化学セルの概略図である。

【図2B】本開示の種々の実施形態による電気化学セルの概略図である。

【図3A】本開示の種々の実施形態による、塊成焼結ペレットを形成するように構成されている例示的な連続供給焼成炉の概略図である。

【図3B】焼結多孔性金属電極を形成するための実施形態方法のプロセスフローダイアグラムである。

【図3C】焼結多孔性金属電極を形成するための実施形態システムのプロックダイアグラムである。

30

【図3D】焼結多孔性金属電極を形成するための実施形態システムのプロックダイアグラムである。

【図4】本開示の種々の実施形態による、球形ペレットおよび金属供給原料を有する複合金属電極を含む電気化学セルの概略図である。

【図5】再生可能な過剰生産を使用して、バルクエネルギー貯蔵システムのための活性物質をオンサイト合成するための実施形態方法を示すプロセスフローダイアグラムである。

【図6】図1の電気化学セルの概略図であり、本開示の種々の実施形態によるマクロ孔およびマイクロ孔が拡大図に示されている。

【図7】本開示の種々の実施形態による図1の電気化学セルの1つのペレットの概略図である。

40

【図8A】本開示の種々の実施形態による電気化学セルの概略図である。

【図8B】本開示の種々の実施形態による電気化学セルの概略図である。

【図8C】本開示の種々の実施形態による、一連の流体接続電気化学セルの概略図である。

【図9】本開示の種々の実施形態による、活性物質および添加物質ペレットの混合物を含む電気化学セルの概略図である。

【図10】本開示の種々の実施形態による電気化学セルの概略図である。

【図11】本開示の種々の実施形態による電気化学セルの概略図である。

【図12A】本開示の種々の実施形態による電気化学セルの概略図である。

【図12B】本開示の種々の実施形態による電気化学セルの概略図である。

50

【図 1 2 C】本開示の種々の実施形態による電気化学セルの概略図である。

【図 1 2 D】本開示の種々の実施形態による電気化学セルの概略図である。

【図 1 2 E】本開示の種々の実施形態による電気化学セルの概略図である。

【図 1 2 F】本開示の種々の実施形態による電気化学セルの概略図である。

【図 1 3 A】本開示の種々の実施形態による電気化学セルの概略図である。

【図 1 3 B】本開示の種々の実施形態による電気化学セルの概略図である。

【図 1 4】本開示の種々の実施形態による濾過デバイスの概略図である。

【図 1 5】種々の実施形態の 1 つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる種々の例示的なシステムを示す。

【図 1 6】種々の実施形態の 1 つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる種々の例示的なシステムを示す。

【図 1 7】種々の実施形態の 1 つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる種々の例示的なシステムを示す。

【図 1 8】種々の実施形態の 1 つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる種々の例示的なシステムを示す。

【図 1 9】種々の実施形態の 1 つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる種々の例示的なシステムを示す。

【図 2 0】種々の実施形態の 1 つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる種々の例示的なシステムを示す。

【図 2 1】種々の実施形態の 1 つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる種々の例示的なシステムを示す。

【図 2 2】種々の実施形態の 1 つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる種々の例示的なシステムを示す。

【図 2 3】種々の実施形態の 1 つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる種々の例示的なシステムを示す。

【図 2 4 A】それぞれ、D R I 電極初回サイクル放電比容量 ($\text{mAh} / \text{g}_{\text{DRI}}$)、放電対サイクル数、クーロン効率、およびその後のサイクル放電比容量 ($\text{mAh} / \text{g}_{\text{DRI}}$) を示すグラフである。

【図 2 4 B】それぞれ、D R I 電極初回サイクル放電比容量 ($\text{mAh} / \text{g}_{\text{DRI}}$)、放電対サイクル数、クーロン効率、およびその後のサイクル放電比容量 ($\text{mAh} / \text{g}_{\text{DRI}}$) を示すグラフである。

【図 2 4 C】それぞれ、D R I 電極初回サイクル放電比容量 ($\text{mAh} / \text{g}_{\text{DRI}}$)、放電対サイクル数、クーロン効率、およびその後のサイクル放電比容量 ($\text{mAh} / \text{g}_{\text{DRI}}$) を示すグラフである。

【図 2 4 D】それぞれ、D R I 電極初回サイクル放電比容量 ($\text{mAh} / \text{g}_{\text{DRI}}$)、放電対サイクル数、クーロン効率、およびその後のサイクル放電比容量 ($\text{mAh} / \text{g}_{\text{DRI}}$) を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0017】

添付の図面を参照して種々の実施形態を詳細に説明するものとする。同じまたは類似の部品を参照するために、可能な限り、図面全体にわたって同じ参照番号を使用するものとする。特定の例および実装への言及は、説明のためであり、特許請求の範囲を限定することは意図されていない。本発明の実施形態の以下の説明は、本発明をこうした実施形態に限定することを意図しておらず、むしろ当業者による本発明の製作および使用を可能にするためであることが意図されている。別様の注記がない限り、添付の図面は、縮尺通りに描画されていない。

【0018】

本明細書で使用される場合、別様の記載がない限り、室温は 25°C であり、標準温度および標準圧力は、 25°C および 1 気圧である。別様の明示的な記載がない限り、すべての試験、試験結果、物理的特性、ならびに温度依存性、圧力依存性、または両方である値は

10

20

30

40

50

、標準周囲温度および圧力で提供されている。

【0019】

一般に、用語「約」および記号「～」は、本明細書で使用される場合、別様の指定がない限り、 $\pm 10\%$ の変動または範囲、記載の値の取得に関連付けられる実験誤差または機器誤差、好ましくはこれらのうちのより大きな方を包含することを意味する。

【0020】

本明細書で使用される場合、別様の指定がない限り、本明細書の値の範囲の列挙は、範囲内に入る各々別々の値を個別に参照する簡略的な方法としての役目を果たすことが意図されているに過ぎない。本明細書にて別様に指示されていない限り、範囲内の各々個々の値は、本明細書に個々に列挙されているかの如く本明細書に組み込まれる。

10

【0021】

本明細書で使用される場合、別様の指定がない限り、用語「%」、「重量%」、および「質量%」は同義的に使用され、全体の、例えば、配合物、混合物、粒子、ペレット、材料、構造、または製品の重量のパーセンテージとしての第1の成分の重量を指す。本明細書で使用される場合、別様の指定がない限り、「容積%」および「%容積」および類似のそのような用語は、全体の、例えば、配合物、混合物、粒子、ペレット、材料、構造、または製品の容積のパーセンテージとしての第1の成分の容積を指す。

【0022】

以下の例は、本発明の本システムおよび本方法の種々の実施形態を例示するために提供されている。こうした例は、説明のためであり、予言的である場合があり、限定とみなされるべきではなく、いかなる点でも本発明の範囲を限定するものではない。

20

【0023】

本発明の実施形態の主題であるかまたは関連付けられる新規で画期的なプロセス、材料、性能、または他の有益な特徴および特性の根底にある理論を提供または表明する必要はないことに留意されたい。にもかかわらず、当分野の技術をさらに進歩させるため、本明細書には種々の理論が提供されている。本明細書に示されている理論は、別様の明示的な記載がない限り、いかなる点でも本特許請求の発明に与えられる保護の範囲を限定、制限、または狭めるものではない。こうした理論は、本発明の利用には必要でなくともよく、または実践されなくともよい。さらに、本発明は、本発明の方法、物品、材料、デバイス、およびシステムの実施形態の機能一特徴を説明するための新しくこれまで知られていなかった理論に結び付き得ることが理解される。そのような後に開発される理論は、本発明に与えられる保護の範囲を限定するものではない。

30

【0024】

本明細書に示されているシステム、設備、技術、方法、活動、および稼働の種々の実施形態は、本明細書に示されているものに加えて、種々の他の活動および他の分野で 사용할ことができる。加えて、そうした実施形態は、例えば、将来において開発され得る他の設備または活動；および本明細書の教示に基づいて部分的に変更され得る既存の設備または活動と共に使用することができる。さらに、本明細書に示されている種々の実施形態および例は、全体的にまたは部分的に、および異なる種々の組み合わせで、互いと共に使用することができる。したがって、本明細書の種々の実施形態で提供される構成は、互いと共に使用することができる。例えば、A、A'、およびBを有する実施形態の要素、ならびにA''、C、およびDを有する実施形態の要素は、本明細書の教示に従って、種々の組み合わせで、例えば、A、C、D、およびA、A''、C、Dなど、互いと共に使用することができる。したがって、本発明に与えられる保護の範囲は、特定の実施形態、例にまたは特定の図の実施形態に示されている特定の実施形態、構成、または配置に限定されるべきではない。

40

【0025】

本明細書で使用される場合、別様の指定がない限り、見掛け密度とも呼ばれる「比重」という用語には、可能な限り広い意味が与えられるべきであり、一般に、構造、例えば材料の容積形状の単位容積当たりの重量を意味するものとする。この特性は、粒子の内部多

50

孔度をその容積の一部として含むことになる。これは、他の技法の中でも、粒子表面を湿潤させる低粘度流体で測定することができる。

【0026】

本明細書で使用される場合、別様の指定がない限り、真密度とも呼ばれる場合がある「実際の密度」という用語には、可能な限り広い意味が与えられるべきであり、一般に、その材料に空隙が存在しない場合、材料の単位容積当たりの重量を意味するものとする。この測定および特性は、内部多孔度を材料から本質的に排除し、例えば、材料の空隙を一切含まない。

【0027】

したがって、多孔性発泡ボール（例えば、N e r f（登録商標）ボール）の集積を使用して、3つの密度特性間の関係性を説明することができる。入れ物を満たすボールの重量は、ボールのかさ密度であろう。

【0028】

【数1】

$$\text{かさ密度} = \frac{\text{ボールの重量}}{\text{充填容器の容積}}$$

10

20

【0029】

ボールの球形容積当たりの単一ボールの重量は、その見掛け密度であろう。

【0030】

【数2】

$$\text{見掛け密度} = \frac{1 \text{ つのボールの重量}}{\text{そのボールの容積}}$$

【0031】

その材料の残りの容積当たりのボールの骨格、つまり、すべての空隙容積を除去したボールを構成する材料の重量は、実際の密度であろう。

【0032】

【数3】

$$\text{実際の密度} = \frac{\text{材料の重量}}{\text{無空隙材料の容積}}$$

30

40

【0033】

本発明の実施形態としては、長期および超長期低コストエネルギー貯蔵のための装置、システム、および方法が挙げられる。本明細書では、「長期」および「超長期」および類似のそのような用語には、別様の明示的な記載がない限り、可能な限り広い意味が与えられるべきであり、8時間のエネルギー貯蔵期間、8時間～20時間の範囲のエネルギー貯蔵期間、20時間のエネルギー貯蔵期間、20時間～24時間の範囲のエネルギー貯蔵期間、24時間のエネルギー貯蔵期間、24時間～1週間の範囲のエネルギー貯蔵期間、1週間～1年の範囲のエネルギー貯蔵期間（例えば、数日から数週間まで、数か月までなど）など、8時間またはそれよりも長期のエネルギー貯蔵期間を含むものとし、L O D E S システムを含むことになるだろう。さらに、「長期」および「超長期」、「電気化学セル

50

」を含む「エネルギー貯蔵セル」という用語、および類似のそのような用語には、別様の明示的な記載がない限り、可能な限り広い解釈が与えられるべきであり、数日、数週間、または季節の時間範囲にわたってエネルギーを貯蔵するように構成されていてもよい電気化学セルを含む。

【0034】

一般に、一実施形態では、長期エネルギー貯蔵セルは、長期電気化学セルであってもよい。一般に、この長期電気化学セルは、以下の場合に、発電システムで発電された電気を蓄えることができる：(i) その発電のための動力源または燃料が、入手可能であり、豊富であり、安価であり、ならびにこれらの組合せおよびバリエーションである場合；(ii) 送電網、顧客、または他のユーザーの電力必要性または電気需要が、発電システムにより発電される電気の量よりも少ない場合、そのような電力を配電網、顧客、または他のユーザーに提供するために支払われる価格が、そのような電力を発電するための経済的に効率的な地点を下回る場合（例えば、発電コストが、電気の市場価格を超える場合）、ならびにこれらの組合せおよびバリエーションである場合；ならびに(iii) (i) および(ii)の組合せおよびバリエーションならびにその他の理由。次いで、長期電気化学セルに貯蔵されたこの電気を、経済的であるかまたは別様に必要とされる時点で、配電網、顧客、または他のユーザーに分配することができる。例えば、電気化学セルは、日光が豊富であり太陽光発電が電力網必要性を上回る夏季月間中に太陽電池で発電されるエネルギーを貯蔵し、日光が、電力網必要性を満たすのに不十分であり得る冬季月間中に、貯蔵されたエネルギーを放電するように構成されていてもよい。

【0035】

電池（またはセル）の材料としての、電池（またはセル）の成分としての、ならびにこれらの組合せおよびバリエーションとしての直接還元鉄（DRI）の使用に関して種々の実施形態を考察する。種々の実施形態では、DRIは、天然のまたは加工された鉄鉱石の還元から得られる材料から生産されていてもよく、またはそのような材料であってもよく、そのような還元は、鉄の溶融温度に到達することなく実施される。種々の実施形態では、鉄鉱石は、タコナイトまたはマグネタイトまたはヘマタイトまたは針鉄鉱などであってもよい。種々の実施形態では、DRIは、球形または実質的に球形であってもよいペレットの形態であってもよい。種々の実施形態では、DRIは、多孔性であってもよく、開口および／または閉鎖内部多孔度を含有してもよい。種々の実施形態では、DRIは、熱間または冷間ブリケットングによりさらに加工された材料を含んでいてもよい。種々の実施形態では、DRIは、鉄鉱石ペレットを還元して、鉄金属（ Fe^0 ）、ウスタイト（ FeO ）、または鉄金属および残留酸化相を含む複合ペレットなどの、より金属性（より還元された、酸化度がより低い）材料を形成することにより生産することができる。種々の非限定的な実施形態では、DRIは、還元鉄鉱石タコナイト、直接還元（「DR」）タコナイト、還元「溶鉱炉（BF）等級」ペレット、還元「電気アーク炉（EAF）等級」ペレット、「冷間直接還元鉄（CDRI）」ペレット、直接還元鉄（「DRI」）ペレット、ホットブリケット鉄（HBI）、またはそれらの任意の組合せであってもよい。製鉄製鋼業界では、DRIは「海綿鉄」と呼ばれることもあり、その使用は、特にインドで一般的である。電極材料として使用することを含む、本明細書に記載の種々の実施形態で使用するためのDRI材料の例示的な実施形態を含む、鉄材料の実施形態は、以下の表1に記載のような材料特性の1つ、1つよりも多く、またはすべてを有してもよい。表1を含む本明細書で使用される場合、以下の用語は、別様の明示的な記載がない限り、以下の意味を有する：「比表面積」は、単位質量当たりの材料の総表面積を意味し、多孔性構造の孔の表面積を含む；「炭素含有量」または「炭素（重量%）」は、DRIの総質量のパーセントとしての総炭素の質量を意味する；「セメンタイト含有量」または「セメンタイト（重量%）」は、DRIの総質量のパーセントとしての Fe_3C の質量を意味する；「総 Fe （重量%）」は、DRIの総質量のパーセントとしての鉄すべての質量を意味する；「金属 Fe （重量%）」は、DRIの総質量のパーセントとしての、 Fe^0 状態の鉄の質量を意味する；「金属化」は、鉄すべての質量のパーセントとして、 Fe^0 状態の鉄の質量

を意味する。本明細書で使用される場合、重量パーセンテージおよび容積パーセンテージならびに見かけの密度は、別様の記載がない限り、多孔度に浸潤している電解質または多孔度内の一過性の添加物を一切除外すると理解される。

【0036】

【表1】

材料特性	実施形態範囲
比表面積*	0.01~25m ² /g
実際の密度**	4.6~7.1g/cc
見掛け密度***	2.3~6.5g/cc
最小d _孔 、90%容積****	10nm~50μm
最小d _孔 、50%表面積*****	1nm~15μm
総Fe（重量%）#	65~95%
金属鉄（重量%）##	46~90%
金属化（%）###	59~96%
炭素（重量%）####	0~5%
Fe ²⁺ （重量%）#####	1~9%
Fe ³⁺ （重量%）\$	0.9~25%
SiO ₂ （重量%）\$\$	1~15%
フェライト（重量%、XRD）\$\$\$	22~97%
ウスタイト（FeO、重量%、XRD） \$\$\$\$	0~13%
針鉄鉱（FeOOH、重量%、XRD） \$\$\$\$\$	0~23%
セメンタイト（Fe ₃ C、重量%、XR D）+	<80%

10

20

【0037】

*比表面積は、好ましくは、ブルナウアー・エメット・テラー吸着法（「BET」）により決定され、より好ましくは、BETは、ISO9277に示されている通りである（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。メチレンブルー（MB）染色、エチレングリコールモノエチルエーテル（EGME）吸着、錯イオン吸着の動電学的分析、およびタンパク質保持（PR）法などの他の試験を使用して、BET結果と関連させることができる結果を提供できることが認識されている。

30

【0038】

**実際の密度は、好ましくは、ヘリウム（He）比重瓶法により決定され、より好ましくはISO12154に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。他の試験を使用して、He比重瓶法の結果と関連させることができる結果を提供することができることが認識されている。実際の密度は、当技術分野では「真密度」または「骨格密度」とも呼ばれる場合がある。

【0039】

***見掛け密度は、水に浸漬することにより決定され、より好ましくはISO15968に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。他の試験を使用して、He比重瓶法の結果と関連させることができる結果を提供することができることが認識されている。多孔度は、見掛け密度の実際の密度に対する比として規定することができる。

40

【0040】

【数4】

50

$$\text{多孔度} = \frac{\text{見掛け密度}}{\text{実際の密度}}$$

【0041】

**** d 孔、90%容積は、好ましくは水銀（Hg）圧入ポロシメトリーにより決定され、より好ましくはISO15901-1に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。ガス吸着などの他の試験を使用して、Hg 圧入結果と相関させることができる結果を提供できることが認識されている。d 孔、90%容積は、それよりも大きな孔直径に総孔容積の90%が存在する孔直径である。

10

【0042】

***** d 孔、50%表面積は、好ましくは水銀（Hg）圧入ポロシメトリーにより決定され、より好ましくはISO15901-1に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。ガス吸着などの他の試験を使用して、Hg 圧入結果と相関させることができる結果を提供できることが認識されている。d 孔、50%表面積は、それよりも大きな孔直径に自由表面積の50%が存在する孔直径である。

【0043】

総 Fe（重量%）は、好ましくはニクロム酸塩滴定法により決定され、より好ましくは、ASTM E246-10に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。塩化スズ（II）還元後の滴定法、塩化チタン（III）還元後の滴定法、誘導結合プラズマ（ICP）分光分析法などの他の試験を使用して、ニクロム酸塩滴定法と相関させることができる結果を提供できることが認識されている。

20

【0044】

金属 Fe（重量%）は、好ましくは塩化鉄（III）滴定法により決定され、より好ましくは、ISO16878に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。臭素-メタノール滴定法などの他の試験を使用して、塩化鉄（III）滴定法と相関させることができる結果を提供できることが認識されている。

30

【0045】

金属化（%）は、好ましくは、金属性 Fe の総 Fe に対する比により決定され、各々は、好ましくは、前述の方法により決定される。

【0046】

炭素（重量%）は、好ましくは、誘導炉で燃焼させた後の赤外線吸収により決定され、より好ましくは、ISO9556に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。ASTM E1019-18に示されているものなどの種々の燃焼および不活性ガス溶融技法などの他の試験を使用して、誘導炉で燃焼させた後の赤外線吸収と相関させることができる結果を提供できることが認識されている。

40

【0047】

Fe²⁺（重量%）は、好ましくは滴定法により決定され、より好ましくは、ASTM D3872-05に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。メスbauer分光法、X線吸収分光法などの他の試験を使用して、滴定法と相関させることができる結果を提供できることが認識されている。

【0048】

\$ Fe³⁺（重量%）は、好ましくは、総 Fe（重量%）、金属 Fe（重量%）、Fe²⁺

50

+ (重量%)、および Fe^{3+} (重量%) 間またはそれら内の物質収支関係性により決定される。具体的には、総 Fe (重量%) = 金属 Fe (重量%) + Fe^{2+} (重量%) + Fe^{3+} (重量%) という等式は、質量保存の法則により真でなければならず、したがって、 Fe^{3+} (重量%) は、 Fe^{3+} (重量%) = 総 Fe (重量%) - 金属 Fe (重量%) - Fe^{2+} (重量%) として計算することができる。

【0049】

\$\$ SiO_2 (重量%) は、好ましくは、重量測定法により決定され、より好ましくは、ISO 2598-1 に示されているように決定される (この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる)。還元モリブドケイ酸塩分光光度法、X線回折 (XRD) などの他の試験を使用して、重量測定法と関連させることができる結果を提供できることが認識されている。ある特定の方法では、 SiO_2 重量% は、直接的には決定されず、むしろ Si 濃度 (中性種およびイオン種を含む) が測定され、 SiO_2 の化学量論を前提して SiO_2 重量% が計算される。つまり、 $\text{Si} : \text{O}$ のモル比は 1 : 2 であることが前提とされる。

10

【0050】

\$\$\$ フェライト (重量%、XRD) は、好ましくは、X線回折 (XRD) により決定される。

【0051】

\$\$\$\$ ウスタイト (FeO 、重量%、XRD) は、好ましくは、X線回折 (XRD) により決定される。

20

【0052】

\$\$\$\$\$ 針鉄鉱 (FeOOH 、重量%、XRD) は、好ましくは、X線回折 (XRD) により決定される。

【0053】

+ セメントait (Fe_3C 、重量%、XRD) は、好ましくは、X線回折 (XRD) により決定される。

【0054】

加えて、電極材料として使用することを含む、本明細書に記載の種々の実施形態で使用するための、例えば、DRI 材料の実施形態を含む、鉄材料の実施形態は、表 1A に示されているような、以下の特性、特徴、または特色の 1 つまたは複数を有してもよい (1 つの行または 1 つの列の値は、異なる行または列の値と共に存在してもよいことに留意されたい)。

30

【0055】

40

50

【表 1 A】

総 F e (重量%) [!]	>60%	>70%	>80%	約 83~94%
S i O ₂ (重量%) ^{!!}	<12%	<7.5%	1~10%	1.5~7.5%
A l ₂ O ₃ (重量%) ^{!!!}	<10%	<5%	0.2~5%	0.3~3%
M g O (重量%) ^{!!!!}	<10%	<5%	0.1~10%	0.25~2%
C a O (重量%) ^{!!!!}	<10%	<5%	0.9~10%	0.75~2.5%
T i O ₂ (重量%) ^{&}	<10%	<2.5%	0.05~5%	0.25~1.5%
サイズ (最大断面距離、例えば球の場合は直径)	<200mm	約 50~約 150mm	約 2~約 30mm	約 4~約 20mm
実際の密度 (g / c m ³) ^{&&}	約 5	約 5.8~約 6.2	約 4.0~約 6.5	<7.8
見掛け密度 (g / c m ³) ^{&&&}	<7.8	>5	>4	3.4~3.6
かさ密度 (k g / m ³) ^{&&&&}	<7	>1.5	約 2.4~約 3.4	約 1.5~約 2.0
多孔度 (%) ^{&&&&&}	>15%	>50%	約 20%~約 90%	約 50%~約 70%

10

20

【0056】

！総 F e (重量%) は、好ましくはニクロム酸塩滴定法により決定され、より好ましくは、A S T M E 2 4 6 - 1 0 に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。塩化スズ（I I）還元後の滴定法、塩化チタン（I I I）還元後の滴定法、誘導結合プラズマ（I C P）分光分析法などの他の試験を使用して、ニクロム酸塩滴定法と関連させることができる結果を提供できることが認識されている。

30

【0057】

！！S i O₂ (重量%) は、好ましくは、重量測定法により決定され、より好ましくは、I S O 2 5 9 8 - 1 に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。還元モリブドケイ酸塩分光光度法、X 線回折（X R D）などの他の試験を使用して、重量測定法と関連させることができる結果を提供できることが認識されている。ある特定の方法では、S i O₂ 重量%は、直接的には決定されず、むしろ S i 濃度（中性種およびイオン種を含む）が測定され、S i O₂ の化学量論を前提して S i O₂ 重量%が計算される。つまり、S i : O のモル比は 1 : 2 であることが前提とされる。

40

【0058】

！！A l₂O₃ (重量%) は、好ましくは、フレイム原子吸光分析法により決定され、より好ましくは I S O 4 6 8 8 - 1 に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。X 線回折（X R D）などの他の試験を使用して、フレイム原子吸光分析法と関連させることができる結果を提供できることが認識されている。ある特定の方法では、A l₂O₃ 重量%は、直接的には決定されず、むしろ

50

Al 濃度（中性種およびイオン種を含む）が測定され、 Al_2O_3 の化学量論を前提して Al_2O_3 重量% が計算される。つまり、Al : O のモル比は 2 : 3 であることが前提とされる。

【0059】

!!!! MgO（重量%）は、好ましくは、フレイム原子吸光分析法により決定され、より好ましくは ISO 10204 に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。X線回折（XRD）などの他の試験を使用して、フレイム原子吸光分析法と関連させることができる結果を提供できることが認識されている。ある特定の方法では、MgO 重量% は、直接的には決定されず、むしろ Mg 濃度（中性種およびイオン種を含む）が測定され、MgO の化学量論を前提して MgO 重量% が計算される。つまり、Mg : O のモル比は 1 : 1 であることが前提とされる。

10

【0060】

!!!! CaO（wt%）は、好ましくは、フレイム原子吸光分析法により決定され、より好ましくは ISO 10203 に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。X線回折（XRD）などの他の試験を使用して、フレイム原子吸光分析法と関連させることができる結果を提供できることが認識されている。ある特定の方法では、CaO 重量% は、直接的には決定されず、むしろ Ca 濃度（中性種およびイオン種を含む）が測定され、CaO の化学量論を前提して CaO 重量% が計算される。つまり、Ca : O のモル比は 1 : 1 であることが前提とされる。

【0061】

20

& TiO₂（重量%）は、好ましくは、ジアンチピリルメタン分光光度法により決定され、より好ましくは、ISO 4691 に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。X線回折（XRD）などの他の試験を使用して、ジアンチピリルメタン分光光度法と関連させることができる結果を提供できることが認識されている。ある特定の方法では、TiO₂ 重量% は、直接的には決定されず、むしろ Ti 濃度（中性種およびイオン種を含む）が測定され、TiO₂ の化学量論を前提して TiO₂ 重量% が計算される。つまり、Ti : O のモル比は 1 : 2 であることが前提とされる。

【0062】

&& 実際の密度は、好ましくは、ヘリウム（He）比重瓶法により決定され、より好ましくは ISO 12154 に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。他の試験を使用して、He 比重瓶法の結果と関連させることができる結果を提供することができることが認識されている。実際の密度は、当技術分野では「真密度」または「骨格密度」とも呼ばれる場合がある。

30

【0063】

&&& 見掛け密度は、好ましくは、水に浸漬することにより決定され、より好ましくは ISO 15968 に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。他の試験を使用して、He 比重瓶法の結果と関連させることができる結果を提供することができることが認識されている。

【0064】

40

&&&& かさ密度（ kg/m^3 ）は、好ましくは、その表面がすり切り一杯になるまで既知容積の入れ物に導入された試験部分の質量を測定することにより決定され、より好ましくは ISO 3852 の方法 2 に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。他の試験を使用して、質量測定法の結果と関連させることができる結果を提供することができることが認識されている。

【0065】

&&&&& 多孔度は、好ましくは、見掛け密度の実際の密度に対する比により決定される。

【0066】

【数5】

50

$$\text{多孔度} = \frac{\text{見掛け密度}}{\text{実際の密度}}$$

【0067】

また、表1に示される特性は、表1Aの特性と共に、に加えて、またはその代わりに、実施形態に存在してよい。また、こうした特性のより大きな値およびより小さな値が、種々の実施形態に存在してよい。

【0068】

実施形態では、ペレットの比表面積は、約0.05m²/g～約35m²/g、約0.1m²/g～約5m²/g、約0.5m²/g～約10m²/g、約0.2m²/g～約5m²/g、約1m²/g～約5m²/g、約1m²/g～約20m²/gであってもよく、約1m²/gよりも大きくともよく、約2m²/gよりも大きくともよく、約5m²/g未満であってもよく、約15m²/g未満であってもよく、約20m²/g未満であってもよく、ならびにこれらの組合せおよびバリエーションであってもよく、ならびにより大きな値およびより小さな値であってもよい。

【0069】

一般に、鉄鉱石ペレットは、鉄鉱石を破碎するか、粉碎するか、または製粉して、微細な粉末状の形態にすることにより生産され、次いで、粉碎操作により遊離する不純物相（いわゆる「脈石」）を除去することにより濃縮される。一般に、鉱石をより微細な（より小さな）粒子サイズに粉碎すると、得られる濃縮物の純度が増加する。次いで、濃縮物は、ペレット化またはボール化プロセスにより（例えば、ドラム式または円板式ペレタイザーを使用して）ペレットへと成形される。一般に、より高純度の鉱石ペレットを生産するには、より多くのエネルギー入力が必要である。鉄鉱石ペレットは、一般的に、溶鉱炉（BF）等級ペレットおよび直接還元（DR等級）（電気アーク炉（EAF）等級とも呼ばれることがある）の2つの主要な範疇で市販または販売されており、主な違いはSiO₂の含有量であり、他の不純物相は、DR等級ペレットと比べてBF等級ペレットの方がより多い。DR等級ペレットまたは供給原料の典型的で重要な仕様は、質量パーセントによる総Fe含有量が67重量%など63～69重量%の範囲であること、および質量パーセントによるSiO₂含有量が1重量%など3重量%未満であることである。BF等級ペレットまたは供給原料の典型的で重要な仕様は、質量パーセントによる総Fe含有量が63重量%など60～67重量%の範囲であること、および質量パーセントによるSiO₂含有量が4重量%など2～8重量%の範囲であることである。

【0070】

ある特定の実施形態では、DRIは、「溶鉱炉」ペレットの還元により生産することができ、その場合、得られるDRIは、下記の表2に記載のような材料特性を有してもよい。ペレットの生産に必要な入力エネルギーがより少なく、これは完成品のコストがより低いことであると言い換えられるため、還元BF等級DRIの使用が有利であり得る。

【0071】

10

20

30

40

50

【表 2】

材料特性	実施形態範囲
比表面積*	0.21～25m ² /g
実際の密度**	5.5～6.7g/cc
見掛け密度***	3.1～4.8g/cc
最小d _{ポア} 、90%容積****	50nm～50μm
最小d _孔 、50%表面積*****	1nm～10μm
総Fe（重量%）#	81.8～89.2%
金属鉄（重量%）##	68.7～83.2%
金属化（%）###	84～95%
炭素（重量%）####	0.03～0.35%
Fe ²⁺ （重量%）#####	2～8.7%
Fe ³⁺ （重量%）\$	0.9～5.2%
SiO ₂ （重量%）\$\$	3～7%
フェライト（重量%、XRD）\$\$\$	80～96%
ウスタイト（FeO、重量%、XRD） \$\$\$\$	2～13%
針鉄鉱（FeOOH、重量%、XRD） \$\$\$\$\$	0～11%
セメントait（Fe ₃ C、重量%、XR D）+	0～80%

10

20

【0072】

*比表面積は、好ましくは、ブルナウアー・エメット・テラー吸着法（「BET」）により決定され、より好ましくは、BETは、ISO9277に示されている通りである（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。メチレンブルー（MB）染色、エチレングリコールモノエチルエーテル（EGME）吸着、錯イオン吸着の動電学的分析、およびタンパク質保持（PR）法などの他の試験を使用して、BET結果と関連させることができる結果を提供することができることが認識されている。

【0073】

**実際の密度は、好ましくは、ヘリウム（He）比重瓶法により決定され、より好ましくはISO12154に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。他の試験を使用して、He比重瓶法の結果と関連させることができる結果を提供することができることが認識されている。実際の密度は、当技術分野では「真密度」または「骨格密度」とも呼ばれる場合がある。

30

【0074】

***見掛け密度は、好ましくは、水に浸漬することにより決定され、より好ましくはISO15968に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。他の試験を使用して、He比重瓶法の結果と関連させることができる結果を提供することができることが認識されている。多孔度は、見掛け密度の実際の密度に対する比として規定することができる。

40

【0075】

【数6】

$$\text{多孔度} = \frac{\text{見掛け密度}}{\text{実際の密度}}$$

【0076】

****d_孔、90%容積は、好ましくは水銀（Hg）圧入ポロシメトリーにより決定され、より好ましくはISO15901-1に示されているように決定される（この文献の開示

50

は全体が参照により本明細書に組み込まれる)。ガス吸着などの他の試験を使用して、Hg 圧入結果と相関させることができる結果を提供することができることが認識されている。d 孔、90%容積は、それよりも大きな孔直径に総孔容積の90%が存在する孔直径である。

【0077】

***** d 孔、50%表面積は、好ましくは水銀 (Hg) 圧入ポロシメトリーにより決定され、より好ましくは ISO 15901-1 に示されているように決定される (この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる)。ガス吸着などの他の試験を使用して、Hg 圧入結果と相関させることができる結果を提供することができることが認識されている。d 孔、50%表面積は、それよりも大きな孔直径に自由表面積の50%が存在する孔直径である。

10

【0078】

総 Fe (重量%) は、好ましくは二クロム酸塩滴定法により決定され、より好ましくは、ASTM E 246-10 に示されているように決定される (この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる)。塩化スズ (II) 還元後の滴定法、塩化チタン (III) 還元後の滴定法、誘導結合プラズマ (ICP) 分光分析法などの他の試験を使用して、二クロム酸塩滴定法と相関させることができる結果を提供することができることが認識されている。

【0079】

金属 Fe (重量%) は、好ましくは塩化鉄 (III) 滴定法により決定され、より好ましくは、ISO 16878 に示されているように決定される (この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる)。臭素-メタノール滴定法などの他の試験を使用して、塩化鉄 (III) 滴定法と相関させることができる結果を提供することができることが認識されている。

20

【0080】

金属化 (%) は、好ましくは、金属性 Fe の総 Fe に対する比により決定され、各々は、好ましくは、前述の方法により決定される。

【0081】

炭素 (重量%) は、好ましくは、誘導炉で燃焼させた後の赤外線吸収により決定され、より好ましくは、ISO 9556 に示されているように決定される (この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる)。ASTM E 1019-18 に示されているものなどの種々の燃焼および不活性ガス溶融技法などの他の試験を使用して、誘導炉で燃焼させた後の赤外線吸収と相関させることができる結果を提供することができることが認識されている。

30

【0082】

Fe²⁺ (重量%) は、好ましくは滴定法により決定され、より好ましくは、ASTM D 3872-05 に示されているように決定される (この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる)。メスバウアー分光法、X 線吸収分光法などの他の試験を使用して、滴定法と相関させることができる結果を提供することができることが認識されている。

40

【0083】

Fe³⁺ (重量%) は、好ましくは、総 Fe (重量%)、金属 Fe (重量%)、Fe²⁺ (重量%)、および Fe³⁺ (重量%) 間またはそれら内の物質収支関係性により決定される。具体的には、総 Fe (重量%) = 金属 Fe (重量%) + Fe²⁺ (重量%) + Fe³⁺ (重量%) という等式は、質量保存の法則により真でなければならず、したがって、Fe³⁺ (重量%) は、Fe³⁺ (重量%) = 総 Fe (重量%) - 金属 Fe (重量%) - Fe²⁺ (重量%) として計算することができる。

【0084】

\$\$ SiO₂ (重量%) は、好ましくは、重量測定法により決定され、より好ましくは、ISO 2598-1 に示されているように決定される (この文献の開示は全体が参照に

50

より本明細書に組み込まれる)。還元モリブドケイ酸塩分光光度法、X線回折(XRD)などの他の試験を使用して、重量測定法と関連させることができる結果を提供することができることが認識されている。ある特定の方法では、SiO₂重量%は、直接的には決定されず、むしろSi濃度(中性種およびイオン種を含む)が測定され、SiO₂の化学量論を前提してSiO₂重量%が計算される。つまり、Si:Oのモル比は1:2であることが前提とされる。

【0085】

\$\$\$フェライト(重量%、XRD)は、好ましくは、X線回折(XRD)により決定される。

【0086】

\$\$\$\$ウスタイト(FeO、重量%、XRD)は、好ましくは、X線回折(XRD)により決定される。

【0087】

\$\$\$\$\$針鉄鉱(FeOOH、重量%、XRD)は、好ましくは、X線回折(XRD)により決定される。

【0088】

+セメントait(Fe₃C、重量%、XRD)は、好ましくは、X線回折(XRD)により決定される。

【0089】

また、表2に示されている特性は、表1および／または表1Aの特性と共に、に加えて、またはその代わりに、実施形態に存在してもよい。また、こうした特性のより大きな値およびより小さな値が、種々の実施形態に存在してよい。

【0090】

ある特定の実施形態では、DRIは、DR等級ペレットの還元により生産することができ、その場合、得られるDRIは、下記の表3に記載のような材料特性を有してもよい。ペレット中のFe含有量がより高く、それにより電池のエネルギー密度が増加するため、還元DR等級DRIの使用が有利であり得る。

【0091】

【表3】

材料特性	実施形態範囲
比表面積*	受領時は0.1~0.7m ² /gまたは投入前成形ステップの実行後は0.19~25m ² /g
実際の密度**	4.6~7.1g/cc
見掛け密度***	2.3~5.7g/cc
最小 _d ボア、90%容積****	50nm~50μm
最小 _d 孔、50%表面積*****	1nm~10μm
総Fe(重量%)#	80~94%
金属鉄(重量%)##	64~94%
金属化(%)###	80~100%
炭素(重量%)####	0~5%
Fe ²⁺ (重量%)#####	0~8%
Fe ³⁺ (重量%)\$	0~10%
SiO ₂ (重量%)\$\$	1~4%
フェライト(重量%、XRD)\$\$\$	22~80%
ウスタイト(FeO、重量%、XRD)\$\$\$\$	0~13%
針鉄鉱(FeOOH、重量%、XRD)\$\$\$\$\$	0~23%
セメントait(Fe ₃ C、重量%、XRD)+	<<80%

10

20

30

40

50

【0092】

*比表面積は、好ましくは、ブルナウアー・エメット・テラー吸着法（「BET」）により決定され、より好ましくは、BETは、ISO 9277に示されている通りである（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。メチレンブルー（MB）染色、エチレングリコールモノエチルエーテル（EGME）吸着、錯イオン吸着の動電学的分析、およびタンパク質保持（PR）法などの他の試験を使用して、BET結果と相関させることができる結果を提供することができることが認識されている。

【0093】

**実際の密度は、好ましくは、ヘリウム（He）比重瓶法により決定され、より好ましくはISO 12154に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。他の試験を使用して、He比重瓶法の結果と相関させることができる結果を提供することができることが認識されている。実際の密度は、当技術分野では「真密度」または「骨格密度」とも呼ばれる場合がある。

【0094】

***見掛け密度は、好ましくは、水に浸漬することにより決定され、より好ましくはISO 15968に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。他の試験を使用して、He比重瓶法の結果と相関させることができる結果を提供することができることが認識されている。多孔度は、見掛け密度の実際の密度に対する比として規定することができる。

【0095】

【数7】

$$\text{多孔度} = \frac{\text{見掛け密度}}{\text{実際の密度}}$$

【0096】

****d_孔、90%容積は、好ましくは水銀（Hg）圧入ポロシメトリーにより決定され、より好ましくはISO 15901-1に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。ガス吸着などの他の試験を使用して、Hg圧入結果と相関させることができる結果を提供することができることが認識されている。d_孔、90%容積は、それよりも大きな孔直径に総孔容積の90%が存在する孔直径である。

【0097】

*****d_孔、50%表面積は、好ましくは水銀（Hg）圧入ポロシメトリーにより決定され、より好ましくはISO 15901-1に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。ガス吸着などの他の試験を使用して、Hg圧入結果と相関させることができる結果を提供することができることが認識されている。d_孔、50%表面積は、それよりも大きな孔直径に自由表面積の50%が存在する孔直径である。

【0098】

#総Fe（重量%）は、好ましくはニクロム酸塩滴定法により決定され、より好ましくは、ASTM E 246-10に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。塩化スズ（II）還元後の滴定法、塩化チタン（III）還元後の滴定法、誘導結合プラズマ（ICP）分光分析法などの他の試験を使用して、ニクロム酸塩滴定法と相関させることができる結果を提供することができることが認識されている。

【0099】

##金属Fe（重量%）は、好ましくは塩化鉄（III）滴定法により決定され、より好ましくは、ISO 16878に示されているように決定される（この文献の開示は全体

10

20

30

40

50

が参照により本明細書に組み込まれる)。臭素-メタノール滴定法などの他の試験を使用して、塩化鉄(III)滴定法と相関させることができる結果を提供することができることが認識されている。

【0100】

金属化(%)は、好ましくは、金属性Feの総Feに対する比により決定され、各々は、好ましくは、前述の方法により決定される。

【0101】

炭素(重量%)は、好ましくは、誘導炉で燃焼させた後の赤外線吸収により決定され、より好ましくは、ISO 9556に示されているように決定される(この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる)。ASTM E 1019-18に示されているものなどの種々の燃焼および不活性ガス溶融技法などの他の試験を使用して、誘導炉で燃焼させた後の赤外線吸収と相関させることができる結果を提供することができることが認識されている。

10

【0102】

Fe²⁺(重量%)は、好ましくは滴定法により決定され、より好ましくは、ASTM D 3872-05に示されているように決定される(この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる)。メスbauer分光法、X線吸収分光法などの他の試験を使用して、滴定法と相関させることができる結果を提供することができることが認識されている。

【0103】

Fe³⁺(重量%)は、好ましくは、総Fe(重量%)、金属Fe(重量%)、Fe²⁺(重量%)、およびFe³⁺(重量%)間またはそれら内の物質収支関係性により決定される。具体的には、総Fe(重量%) = 金属Fe(重量%) + Fe²⁺(重量%) + Fe³⁺(重量%)という等式は、質量保存の法則により真でなければならず、したがって、Fe³⁺(重量%)は、Fe³⁺(重量%) = 総Fe(重量%) - 金属Fe(重量%) - Fe²⁺(重量%)として計算することができる。

20

【0104】

SiO₂(重量%)は、好ましくは、重量測定法により決定され、より好ましくは、ISO 2598-1に示されているように決定される(この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる)。還元モリブドケイ酸塩分光光度法、X線回折(XRD)などの他の試験を使用して、重量測定法と相関させることができる結果を提供することができることが認識されている。ある特定方法では、SiO₂重量%は、直接的には決定されず、むしろSi濃度(中性種およびイオン種を含む)が測定され、SiO₂の化学量論を前提してSiO₂重量%が計算される。つまり、Si:Oのモル比は1:2であることが前提とされる。

30

【0105】

フェライト(重量%、XRD)は、好ましくは、X線回折(XRD)により決定される。

【0106】

ウスタイト(FeO、重量%、XRD)は、好ましくは、X線回折(XRD)により決定される。

40

【0107】

針鉄鉱(FeOOH、重量%、XRD)は、好ましくは、X線回折(XRD)により決定される。

【0108】

セメントイト(Fe₃C、重量%、XRD)は、好ましくは、X線回折(XRD)により決定される。

【0109】

また、表3に示される特性は、表1、表1A、および/または表2の特性と共に、に加えて、またはその代わりに、実施形態に存在してもよい。また、こうした特性のより大き

50

な値およびより小さな値が、種々の実施形態に存在してよい。

【0110】

種々の実施形態では、導電性ペレットの床は、エネルギー貯蔵システムの電極を構成する（例えば、電極を提供するように機能する、電極の部品である、電極を形成するなど）。この電極の実施形態では、ペレットは、鉄含有材料、還元鉄材料、非酸化状態の鉄、高度酸化状態の鉄、0～3+の原子価状態を有する鉄、ならびにこれらの組合せおよびバリエーションを含む。この電極の実施形態では、ペレットは、表1、表1A、表2、および表3に示されている特徴の1つまたは複数を有する鉄を含む。実施形態では、ペレットは、例えば数ナノメートル～数ミクロンの範囲の孔サイズを有してもよい多孔度、例えば開口孔構造を有する。例えば、実施形態は、約5 nm（ナノメートル）～約100 μm（ミクロン）の、約50 nm～約10 μmの、約100 nm～約1 μmの、100 nmよりも大きな、500 nmよりも大きな、1 μm未満の、10 μm未満の、100 μm未満の孔サイズ、ならびにこうした孔サイズの組合せおよびバリエーションの孔サイズ、ならびにより大きなおよびより小さな孔を有してもよい。一部の実施形態では、ペレットは、直接還元鉄（DRI）のペレットを含む。エネルギー貯蔵システム、特に長期エネルギー貯蔵システムにおけるこうした電極の実施形態は、こうした上述の特徴の1つまたは複数を有してもよい。

10

【0111】

ペレットの充填は、個々のペレット間に、例えば、開口部、空間、チャネル、または空隙などのマクロ孔を作出する。マクロ孔は、一部の実施形態では、寸法が複数センチメートルである、一部の他のタイプの電池電極と比較して依然として非常に厚い最小寸法を有する電極にわたるイオン輸送を容易にする。ペレット内のマイクロ孔は、活性物質の高度な利用能が可能になるように、ペレットの高表面積活性物質と電解質との接触を可能にする。この電極構造は、非常に高い面積容量を達成するために厚い電極が必要であり得る定置型の長期エネルギー貯蔵のための非常に厚い電極のレート容量を向上させるのに特に有用である。

20

【0112】

こうした実施形態のペレット、特に、長期エネルギー貯蔵システム用の電極の実施形態で使用するためのペレットは、任意の容積形状、例えば、球体、円盤、パック、ビーズ、タブレット、-pill、リング、レンズ、円板、パネル、円錐、円錐台形状、正方形ブロック、長方形ブロック、トラス、アングル（angle）、チャネル、中空密閉チャンバー、中空球体、ブロック、シート、フィルム、微粒子、角材、棒、アングル、厚板、円柱、繊維、化学繊維、管、コップ、パイプ、ならびにこれらの組合せおよび種々のもの、ならびに他のより複雑な形状であってもよい。電極のペレットは、同じ形状であってもよくまたは異なる形状であってもよい。長期エネルギー貯蔵システムにおける幾つかの電極の1つである電極におけるペレットは、その貯蔵システムにおける他の電極のペレットと同じであってもよくまたは異なってもよい。

30

【0113】

ペレットのサイズは、別様に明示的な使用がない限り、ペレットの最大断面距離、例えば、球体の直径を指す。ペレットは、同じサイズであってもよくまたは異なるサイズであってもよい。ペレットの形状、サイズ、および両方、ならびに典型的には、度合いはより低い、ペレットを保持する入れ物または筐体の形状およびサイズが、電極のマクロ孔の性質およびサイズを決定することが認識されている。ペレットは、約0.1 mm～約10 cmの、約5 mm～約100 mmの、10 mm～約50 mmの、約20 mmの、約25 mmの、約30 mmの、0.1 mmよりも大きな、1 mmよりも大きな、5 mmよりも大きな、10 mmよりも大きな、および25 mmよりも大きな、ならびにこれらの組合せおよびバリエーションのサイズを有してもよい。

40

【0114】

実施形態では、電極に構成されているペレットは、約3 g/cm³～約6.5 g/cm³の、約0.1 g/cm³～約5.5 g/cm³の、約2.3 g/cm³～約3.5 g/cm³の、

50

³の、 $3.2 \text{ g/cm}^3 \sim 4.9 \text{ g/cm}^3$ の、約 0.5 g/cm^3 よりも大きな、約 1 g/cm^3 よりも大きな、約 2 g/cm^3 よりも大きな、約 3 g/cm^3 よりも大きな、ならびにこれらの組合せおよび種々の値の、ならびにより大きい値および小さな値のかさ密度を有する電極を提供することができる。

【0115】

ある特定の実施形態では、還元DR等級ペレットおよび還元BF等級ペレットの混合物を一緒に使用してもよい。ある特定の他の実施形態では、還元材料(DRI)および原料鉱石材料(DR等級またはBF等級)を組み合わせ使用してもよい。

【0116】

種々の実施形態では、DRIは、廃棄物などの「人工鉱石」または副産物形態の酸化鉄を使用することにより生産してもよい。1つの非限定的な例として、ミルスケールは、熱間圧延鋼の表面に形成される混合酸化鉄であり、種々の実施形態では、これを収集し、粉碎して酸化鉄粉末を形成し、次いでそれを塊成してペレットを形成し、その後還元してDRIを形成する。他の廃棄物流を同様に利用してDRIを形成してもよい。別の非限定的な例として、酸洗液は、溶解したFeイオンを豊富に含み得る酸性溶液である。種々の実施形態では、Fe保有酸洗液を、塩基(苛性カリまたは水酸化ナトリウムなど)で中和して酸化鉄粉末を沈殿させ、次いでそれを塊成してペレットを形成し、その後還元してDRIを形成してもよい。

【0117】

種々の実施形態では、前駆体酸化鉄を、まず還元し、次いでその後成形してペレットまたは他の塊成物にする。ある特定の非限定的な実施形態では、天然鉱石または人工鉱石に由来する酸化鉄粉末を、 $1\% \sim 100\% \text{ H}_2$ の範囲の水素雰囲気有する線形炉床炉などの還元ガス環境下で 900°C にて熱処理することにより還元して鉄金属粉末にする。還元ガスとして水素を使用する実施形態では、DRIのセメントイト(Fe_3C)含有量は、0重量%と低くてもよい。

【0118】

種々の実施形態では、DRIペレットまたは塊成物は、回転焼成炉を使用することにより、酸化鉄粉末から単一プロセスで形成される。炉の回転運動は、粉末のペレットまたは塊成物への塊成を促進し、高温還元ガス環境は、酸化鉄の同時還元を提供する。種々の他の実施形態では、塊成ステップおよび還元ステップを独立して調整および最適化することができる多段式回転焼成炉を使用してもよい。

【0119】

種々の実施形態では、DRIは、球形ではない形状を有する。ある特定の実施形態では、DRIは、実質的に直線で囲まれた形状またはレンガ状の形状を有してもよい。ある特定の実施形態では、DRIは、実質的に円柱状もしくは棒状、または円盤状の形状を有してもよい。ある特定の実施形態では、DRIは、実質的に平坦なまたはシート状の形状を有してもよい。ある特定の実施形態では、酸化鉄粉末は、円柱形またはダイプレスに適した任意の他の形状へとダイ圧縮することにより乾式成形される。ある特定の実施形態では、酸化鉄粉末は、カレンダーロールによるロールプレスによりシート状の形態に乾式成形される。ある特定の実施形態では、酸化鉄粉末は、粘土またはポリマーなどの結合剤と共に配合され、押出しにより棒状の形状に乾式加工される。ある特定の実施形態では、酸化鉄粉末は、粘土またはポリマーなどの結合剤と共に配合され、カレンダーロールによるロールプレスによりシート状の形態に乾式加工される。結合剤は、ベントナイトなどの粘土、またはコーンスターチ、ポリアクリルアミド、もしくはポリアクリレートなどのポリマーで構成されていてもよい。結合剤としては、ベントナイト、炭酸ナトリウム、塩化カルシウム、水酸化カルシウム、ケイ酸ナトリウム、カルボキシメチルセルロース(CMC)、Alcotac、Peridur、コーンスターチ、Funa、小麦粉、リグノ硫酸ナトリウム、糖蜜、またはポリアクリレートなどを挙げることができる。結合剤は、1つまたは複数の粘土および1つまたは複数のポリマーの組合せで構成されていてもよい。ある特定の実施形態では、酸化鉄粉末を液体に分散させてスラリーを形成し、次いでそれを使

10

20

30

40

50

用して、種々の形状へと湿式成形する。ある特定の実施形態では、酸化鉄スラリーは、ほぼ任意の形状の型にスリップ鑄込みされる。ある特定の実施形態では、酸化鉄スラリーは、ドクターブレード法または他の類似のコーティング法によりシート上にコーティングされる。

【0120】

種々の実施形態では、導電性マイクロ多孔性ペレットの床は、エネルギー貯蔵システムの電極を構成する。一部の実施形態では、上記ペレットは、直接還元鉄（DRI）のペレットを含む。ペレットの充填は、個々のペレット間にマクロ孔を作出する。マクロ孔は、一部の実施形態では、寸法が複数センチメートルである、一部の他のタイプの電池電極と比較して依然として非常に厚い最小寸法を有する電極にわたるイオン輸送を容易にする。マクロ孔は、ペレット内のマイクロ孔と比較して、低屈曲性の孔空間を形成することができる。ペレット内のマイクロ孔は、活性物質の高度な利用能を可能にするように、ペレットの高表面積活性物質と電解質との接触を可能にする。この電極構造は、非常に高い面積容量を達成するために厚い電極が必要であり得る定置型の長期エネルギー貯蔵のための非常に厚い電極のレート容量を向上させるのに特に有用である。

10

【0121】

種々の実施形態では、一過性の孔形成剤を、DRIの生産中に組み込んで、得られるDRIの多孔度を増加させる。1つの実施形態では、DRIペレットの多孔度は、後に熱処理下で溶解または昇華する氷（固体 H_2O ）などの犠牲孔形成剤をペレット化プロセスに組み込むことにより改変される。ある特定の他の実施形態では、一過性の孔形成剤は、ナフタレンを含み、ナフタレンはその後昇華して多孔度を後に残す。他の実施形態では、一過性の孔形成剤は、一過性の孔形成剤であり得る NH_4CO_3 （炭酸アンモニウム）を含み、DRIの生産の種々の時点で固体として導入することができ、加熱下で分解し、全部が気体種または液体種として残ることになる（ $NH_3 + CO_2 + H_2O$ ）。種々の他の実施形態では、一過性の添加物は、セルにおいて追加の機能を果たすことができる（例えば、電解質成分であってもよい）。ある特定の実施形態では、一過性の添加物は、 KOH または $NaOH$ または $LiOH$ などのアルカリ塩であってもよい。ある特定の実施形態では、一過性の添加物は、硫酸鉛、酢酸鉛、硫酸アンチモン、酢酸アンチモン、酸化モリブデンナトリウム、酸化モリブデンカリウム、チオ尿素、スズ酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムなど、周囲乾燥条件下で形態が固体である可溶性電解質添加物であってもよい。種々の他の実施形態では、一過性の添加物は、アルギン酸ナトリウムまたはカルボキシメチルセルロース結合剤などの、鉄鉱石粉末を塊成してペレットまたは他の形状を成形するために使用される結合剤であってもよい。

20

30

【0122】

種々の実施形態では、犠牲的な孔形成剤、変換可能な孔形成剤、一過性の孔形成剤、除去可能な孔形成剤、または技法を利用することができる。こうした実施形態では、孔形成剤が依然として存在する中間材料は、20重量%~90重量%の範囲の総Fe重量%を有してもよい。孔形成剤は、電極として利用する前に部分的に、電極として利用する前にまたは電極として利用中に全体的に、ならびにこれらの組合せおよびバリエーションで除去することができる。一実施形態では、中間体は、25重量%~50重量%の総Feを有してもよく、孔形成剤を除去すると、電極に60重量%~90重量%の総Feを提供する。

40

【0123】

ある特定の実施形態では、DRIを形成するために使用される還元ガスは水素（ H_2 ）である。ある特定の実施形態では、還元ガスとして使用される水素は、工業プロセス、化学プロセス、または製造プロセスの副産物である。ある特定の実施形態では、水素は、風力エネルギーまたは太陽エネルギーなどの再生可能発電源から、水の電気分解により生成される。ある特定の実施形態では、エネルギー貯蔵システムには電解槽が接続されている。ある特定の実施形態では、電解槽は、プロトン交換膜（PEM）電解槽である。ある特定の実施形態では、電解槽は、アルカリ電解槽である。ある特定の実施形態では、水素は、クロロアルカリプロセスまたはプラントの副産物である。還元ガスとして水素を使用

50

する実施形態では、D R Iのセメントイト（F e₃ C）含有量は、0重量%と低くてもよい。

【0124】

ある特定の実施形態では、D R Iを生産するための還元剤として、天然ガス（メタン、C H₄）が使用される。一部の実施形態では、使用される天然ガスは、天然に存在する地下堆積物からまたは農業から得られる。ある特定の実施形態では、還元ガスとして使用されるメタンは、工業プロセス、化学プロセス、または製造プロセスの副産物である。ある特定の実施形態では、メタンを水蒸気改質して（水、H₂Oとの反応による）、反応C H₄ + H₂O → C O + 3 H₂により一酸化炭素（C O）および水素（H₂）の混合物を生産する。ある特定の実施形態では、この改質反応は、鉄の還元が生じる反応器とは別の補助改質器で生じる。ある特定の実施形態では、改質は、還元反応器にてi n s i t uで生じる。ある特定の実施形態では、改質は、補助改質器および還元反応器の両方で生じる。ある特定の実施形態では、D R Iを生産するための還元剤として石炭が使用される。ある特定の実施形態では、D R Iを生産するための還元剤としてコークスが使用される。炭素含有還元ガスを使用する実施形態では、D R Iのセメントイト（F e₃ C）含有量は、より高く、最大で80重量%であってもよい。

10

【0125】

ある特定の実施形態では、種々の還元ガスを使用して生産されるD R Iの混合物を使用して、組成および特性の有益な組合せを達成することができる。1つの非限定的な実施形態では、天然ガス中で還元されたB F等級ペレットから生産されるD R Iおよび水素中で還元されたD R等級ペレットから生産されるD R Iの質量で50 / 50の混合物が、電池の負極として使用される。質量比、供給原料タイプ（D R、B F、他の人工鉱石など）、および還元媒体（水素、天然ガス、石炭など）の他の組合せを、他の実施形態において組み合わせることができる。

20

【0126】

種々の実施形態では、D R Iペレットを破碎してもよく、破碎ペレットは、床（粉末が添加されているまたは添加されていない）を構成してもよい。

【0127】

種々の実施形態では、電気化学的サイクルに有益な添加物、例えば、水素発生反応（H E R）抑制剤を、固体形態で、例えば粉末としてまたは固体ペレットとして、床に添加してもよい。

30

【0128】

一部の実施形態では、金属電極は、低い初期比表面積（例えば、約5 m² / g未満、好ましくは約1 m² / g未満）を有してもよい。このような電極は、低レート長期エネルギー貯蔵システムにおいて低い自己放電率を示す傾向がある。低比表面積金属電極の1つの例は、D R Iペレットの床である。リチウムイオン電池またはニッケル水素電池など、多数の典型的で現代的な電気化学セルでは、高レート容量（つまり、高出力）を容易にするために高い比表面積が望ましい。長期システムでは、レート容量の必要性が著しく低減するため、低比表面積電極は、自己放電率を最小限に抑えつつ、目標のレート容量の必要性を満たすことができる。

40

【0129】

一部の実施形態では、D R Iペレットは、D R Iペレットが電気化学セルで使用される前に、機械的、化学的、電気的、電気化学的、および／または熱的方法により加工される。そのような前処理は、優れた化学的および物理的特性の達成を可能にすることができ、例えば、放電反応中に利用可能な容量を増加させることができる。購入時（「受領時」とも呼ばれることがある）のD R Iの物理的および化学的特性は、電気化学セルの負極としての使用には最適ではない場合がある。向上した化学的および物理的特性としては、H E R抑制剤など、より高い含有量の望ましい不純物の導入、望ましくない不純物（H E R触媒など）のより低い含有量の達成、より高い比表面積の達成、より高い総多孔度の達成、開始D R Iとは異なる孔サイズ分布（物質輸送抵抗を低減するためのマルチモーダル孔サ

50

イズ分布など)の達成、ペレットサイズの所望の分布(ペレットを所望の密度に充填することを可能にするためのマルチモーダルサイズ分布など)の達成、所望のアスペクト比のペレットの変更または選択(所望の床充填密度を達成するために)を挙げることができる。機械的加工としては、タンブリング、製粉、破碎、粉体化、および粉末化を挙げることができる。化学加工としては、酸エッチングを挙げることができる。化学加工としては、ペレットの床をアルカリ溶液に浸漬してペレット間にネッキングを作出すること、ペレット内のマイクロ孔を粗くすること、あるいは不純物もしくは二次相を溶解して孔容積パーセンテージを増加させることまたは孔サイズ分布を変更ことを挙げることができる。熱的加工としては、不活性雰囲気、還元雰囲気、酸化雰囲気、および/または浸炭雰囲気中で高温にてDRIを加工することを挙げることができる。種々の実施形態では、DRIペレットなどの電極などを形成する材料を前加工するための機械的、化学的、電氣的、電気化学的、および/または熱的方法は、電極を形成する材料を、一緒に融合されたDRIペレットの床などの床に融合することができる。

10

【0130】

実施形態では、本明細書に示されているように、鉄材料は、その特徴の1つまたは複数に変化するように、加工、化学的に改変、機械的に改変、または別様に構成することができる。こうした方法論は、本明細書では、概してDRI材料で実施されるものとして記載されている。こうした方法論は、還元鉄材料、非酸化状態の鉄、高度酸化状態の鉄、0~3+の原子価状態を有する鉄、ならびにそれらの組合せおよびバリエーションなどの、他の鉄含有材料に対して使用することができることが理解される。このようにして、所定の特徴、例えば本明細書に示されている特徴を有する、長期電気貯蔵セルの電極構成に使用するための鉄含有ペレットが提供される。

20

【0131】

ある特定の実施形態では、DRIは、表面を研削、擦過、もしくは研磨するための、および/または微粉を除去するための機械的操作に供される。1つの実施形態では、表面を擦過し、表面から微粉末/粉塵を除去するために、DRIペレットをトロンメルふるいの中で回転させる。この操作は、ペレットDRIの反応性を低減させるという有益な効果を示すことができ、ブリケットングまたは他の圧縮操作に頼ることなく、出荷をより簡単およびより安全にすることができる。別の実施形態では、DRIブロックまたはシートを回転ブラシ下に通して、表面から微粉末を除去する。これは、同様の有益な効果を示す。

30

【0132】

1つの実施形態では、酸浴(例えば、濃HCl)に浸漬することによってDRIを前処理することにより多孔度を増加させる。酸浴により、鉄をエッチングし、より大きな孔を作出し、総多孔度を増加させる。エッチング時間を最適化して、酸エッチング溶液へと活性物質を過剰に失うことなく、DRIペレットの総容量を増加させることができる。

【0133】

別の実施形態では、望ましい不純物または添加物がDRIに組み込まれる。こうした不純物が固体である場合、こうした不純物は、DRIペレットと共に粉末添加物をボールミルすることにより(例えば、プラネタリーボールミルまたは類似の装置を用いて)組み込むことができる。その場合、ペレットは、それら自体が製粉媒体としての役目を果たす。このようにして、粉末添加物は、DRIペレットの孔または表面に機械的に導入される。また、DRIは、例えば、添加物を含有するスラリー中を回転させるかまたは浸漬することにより、有益な添加物でコーティングしてもよい。こうした望ましい不純物としては、硫化アルカリを挙げることができる。硫化アルカリ塩は、Feアノードでの活性物質の利用能を大幅に向上させることが実証されている。可溶性硫化アルカリを電解質に添加することができるのとまったく同様に、不溶性硫化アルカリを、例えば上記の方法によりDRIに添加することができる。

40

【0134】

種々の実施形態では、DRIの比表面積は、ブルナウアー・エメット・テラーガス吸着法などの技法により測定して、3倍またはそれよりも大きく、好ましくは5倍またはそれ

50

よりも大きく増加させる。一部の実施形態では、この表面積増加は、電気化学セルの電極としてDRIを使用し、印加電流でそれを電気化学的に還元することにより達成される。

【0135】

一部の実施形態では、セメントaitまたは炭化鉄を含有するDRIペレットなどの、セメントaitまたは炭化鉄含有材料の表面積は、材料を電気化学セルのアノードとして使用し、それを放電することにより増加させる。ある特定の実施形態では、比電流密度は、 $0.1 \sim 25 \text{ mA/g}$ であってもよい。この高表面積酸化鉄は、電気化学セル以外の種々の応用にも使用することができる。

【0136】

種々の実施形態では、電気伝導率を増加させるため、ペレットを、より電氣的に伝導性であるが潜在的により高価な粉末と混合して、より高導電性の複合床を生産することができる。この粉末は、ペレット間の空隙を満たすことにより、セルの面積容量を増加させることができる。これは、体系的に変化させて最適化することができる様式で、電解質容積のDRIペレットに対する比を減少させることができる。1つの実施形態では、前節でより詳細に説明されているように、この粉末を集電部位に使用して接触表面積を増加させ、集電体と球形ペレットの小さな接触面積との間の界面抵抗率を低減させる。これにより、ペレットの実効電流密度を変化および制御する能力が保証される。複合床の粒子サイズを変えることにより、コストおよび導電率を制御可能にすることができる。別の例では、追加の粉末、ワイヤ、メッシュ、ガーゼ、またはウール状の導電性材料を使用すると、全体的な導電率が増加することにより、DRTaconiteペレットまたは金属化が不十分な直接還元ペレットなどの低導電性ペレット（業界では「remet」と呼ばれることがある）を複合床で使用することが可能になる。1つの実施形態では、この導電性成分は、DRI微粉、またはDRIプロセスからの他の廃棄物材料を含んでいてもよい。

【0137】

電解質の、鉄材料、例えばセルのDRI材料に対する比は、約 0.5 mL 電解質： 1 g 鉄材料～約 5 mL 電解質： 1 g 鉄材料、約 0.6 mL 電解質： 1 g 鉄材料～約 3 mL 電解質： 1 g 鉄材料、約 0.6 mL 電解質： 1 g 鉄材料、約 0.7 mL 電解質： 1 g 鉄材料、約 0.8 mL 電解質： 1 g 鉄材料、約 1 mL 電解質： 1 g 鉄材料、ならびにこれらの組合せおよびバリエーション、ならびにより大きな比およびより小さな比であってもよい。

【0138】

1つの実施形態では、多孔性焼結鉄電極は、DRIで形成されていてもよく、DRIは、例えば破碎または粉碎により、その粒子サイズが低減されていてもよくまたは粉末にされていてもよい。また、DRI微粉または他の廃棄物材料を使用して、焼結鉄電極を形成してもよい。焼結電極を熱および/または圧力下で結合剤を用いて成形してもよく、次いで結合剤を焼き尽くし、生形態を高温で焼結してもよい。また、ペレット間に電氣的および物理的な接続性を作出するために、結合剤を用いずに任意選択で圧力を加えて非酸化性雰囲気にて焼結することにより、DRIペレットと一緒に直接融合させてもよい。

【0139】

種々の実施形態では、多孔性負極は、ホットブリケット鉄（HBI）を破碎、細断、または粉碎することにより形成してもよい。種々の実施形態では、HBIは、その表面積および反応性がより低いため、出荷および輸送に好ましい場合があるが、HBIの多孔度は、イオン輸送が限定的であるため、厚い電極での実際の応用には低すぎる可能性がある。輸送および性能の最適な組合せを達成するため、DRIは、ブリケット形態でセルアセンブリまたは製造現場に輸送され、そこで、得られる電極の多孔度を増加させるために破碎、粉碎、および/または細断されてもよい。

【0140】

DRIペレットの充填床は、イオン輸送を容易にする電解質が占めるために利用可能な多孔度を残しつつ、充填床を通る電子伝導性浸透経路を提供するため、鉄に基づく電極の望ましい構成であり得る。ある特定の実施形態では、電解質容積のDRI質量に対する比は、 0.6 mL/g または 1.0 mL/g など、 $0.5 \text{ mL/g} \sim 5 \text{ mL/g}$ の範囲であ

10

20

30

40

50

ってもよい。D R Iペレットは、一般に、ペレットの表面積と比較して小さな接触面積を介して周囲のペレットと接触しており、一部の場合では、接触は「点接触」とみなすことができる。小さな断面積の接触は、電流の流れの狭窄部である場合があり、その結果、ペレット床全体の電気伝導率が比較的低下する場合があり、ひいては電極過電圧が高くなり、電池の電圧効率が低下する場合がある。

【0141】

種々の実施形態では、D R Iペレット床の電気伝導率は、幾つかの方法で増加させることができる。一部の実施形態では、D R Iペレット床の電気伝導率は、個々のペレットを取り囲んでいてもよく、個々のペレット内に埋め込まれていてもよく、ペレット床全体を取り囲んでいてもよく、またはペレット床を貫通していてもよい追加の導電性材料を使用することにより増加させることができる。導電性材料は、金属、金属酸化物、金属炭化物、金属窒化物、半導体、炭素、導電性ポリマーの1つもしくは複数であってもよく、またはそのような電子伝導性材料の少なくとも1つを含む複合体であってもよい。電子伝導性材料は、粉末、ワイヤ、メッシュ、またはシートの形態であってもよい。ある特定の実施形態では、導電性材料はそれ自体が、貯蔵容量を提供することを含むがそれに限定されない、電池の電気化学反応に寄与することができる。ある特定の他の実施形態では、電子伝導性材料は、実質的に電気化学的に活性ではない。1つの実施形態では、導電性材料は粉末であり、粉末は、ペレット間の空間またはペレットと集電体との間の空間を満たすまたは部分的に満たして、ペレット間のまたはペレットと集電体との間の電気伝導性を向上させる。例えば、導電性粉末は、D R Iと組成が類似する、直接還元プロセスの粉末廃棄物であるD R I「微粉」からなっているとしてもよい。この場合、微粉は、床の電気伝導率を増加させること、およびアノードの貯蔵容量を増加させることの両方の役目を果たすことができる。別の実施形態では、導電性材料は粉末であり、粉末は、ペレットの表面に塗布されてコーティングとなる。そのようなコーティングは、ペレット間の電気的接触のためにより大きな面積を提供する。

【0142】

種々の実施形態では、導電性コーティングを低導電性ペレットに塗布して、低導電性ペレットを電極に使用できるようにする。ある特定の実施形態では、タコナイトペレットまたは金属化が不十分である直接還元ペレット（業界では「r e m e t」と呼ばれることもある）などの低導電率ペレットをコーティングしてもよい。コーティングは、初期還元ステップ中の集電体からタコナイトペレットへの電気抵抗を減少させるように、導電性であってもよい。コーティングは、還元ステップ中または還元ステップ後に除去してもよくまたは除去しなくともよい。1つの実施形態では、コーティングは、各ペレットの周りを周囲方向に包み込むステンレス鋼などの薄い共形金属性層である。別の実施形態では、コーティングは、スパッタリング、蒸着、または他の物理蒸着技法などの指向性堆積技法を使用して、各ペレットの外側をコーティングする鉛の薄層である。ある特定の実施形態では、コーティングは、回転容器内でD R Iおよびコーティング材料と一緒に回転させることにより施される。ある特定の実施形態では、回転容器内のD R Iは、形状が実質的に球形である。

【0143】

別の実施形態では、ペレット床の個々のペレットの一部またはすべてが、電気伝導性のワイヤ、箔、またはシートで包み込まれている。一部の実施形態では、ワイヤ、箔、またはシートに張力を加えるために、網などの締め付け機構が使用される。任意選択で、個々のペレットを取り囲むそのような集電体は、一緒にまとめられているか、またはより大きな集電体に接続されているワイヤに取り付けられていてもよい。別の例では、導電性のメッシュ、ガーゼ、またはウールをD R Iペレット間の空間に散在させて、電気的接続性を増加させる。種々の実施形態では、導電性材料は、ペレットがメッシュを通過しないようにペレットよりも小さくなるように選択される開口部（クリアサイズ）を有するメッシュである。この場合の導電性材料は、ステンレス鋼、ニッケル、または他の金属および金属合金であってもよい。別の例では、D R Iペレットは、個々のペレットを貫通するまたは

周りの導電性ワイヤにより互いに直接的に接続されている。例えば、ビーズの数珠繋ぎを形成する場合と同様に、ワイヤをDRIペレットの穴に通して繋いで、ペレット間だけでなくペレット内部の電氣的接触をもたらすことができる。任意選択で、数珠繋ぎのペレットは、任意選択で張力がワイヤに加えられる電気端子または「ストッパー」を使用して接触を保持することができる。電気端子は、任意選択で、プレートなどのより大きな集電固定具と電氣的に接続されていてもよい。

【0144】

別の実施形態では、ペレット床の電気伝導率は、DRIペレット床アノードに圧縮荷重を加えて、ペレット間力および／またはペレット間接触面積もしくはペレットと集電体との間の接触面積を増加させ、したがって接触抵抗を低減し、電気化学的性能を増強することにより向上される。典型的なDRIペレットは、形状がおよそ球形であり、内部多孔度を有し、降伏する前に $>5\%$ の線形ひずみまで弾性変形することができる。DRI床を圧縮する荷重を加えると、ペレット間の、およびペレットと集電体との間の界面の有効接触面積を増加させることができる。変形を可能にする降伏ひずみを有するペレットを使用して、破壊を起こすことなく導電率の所望の増加を達成することが有利である。1つの実施形態では、 $700\sim 2500\text{ psi}$ の圧縮強度を有するペレットを、圧縮荷重が加えられるペレット床電極に使用される。加えて、ペレット床に圧縮荷重を提供する機械的アセンブリは、集電体としての役目も果たすことができる。一切の液体電解質を満たす前に乾燥状態で測定される、そのようなペレット床の電気抵抗は、圧縮荷重を加えることにより2分の1～100分の1またはそれよりも大幅に低減させることができる。ある特定の実施形態では、加えられる荷重は、 50 psi または 100 psi など、 $0.1\text{ psi}\sim 1000\text{ psi}$ の範囲であってもよい。ある特定の実施形態では、加えられる荷重は、 1 psi または 5 psi など、 $0.1\text{ psi}\sim 10\text{ psi}$ の範囲であってもよい。1つの例では、ペレット床の対向面にある金属プレートは、集電およびペレット床に対する圧縮荷重を両方とも提供する役目を果たす。任意選択で、プレートの1つまたは複数を、電極全体にわたるイオン輸送を容易にするために、マクロ多孔性集電体（例えば、金属メッシュ）に置き換えてもよい。対向する集電体は、好ましくは、それらが同じ電位になるように接合して、電気化学反応速度を電極全体にわたってより均一にすることが有利である。別の例では、ペレット床を含有する入れ物は、集電体としておよび圧縮荷重を加える方法としての両方としての役目を果たす。別の実施形態では、共通の下向き集電体に接続する導電性ポスト（または棒）のアレイが実装されている。したがって、多数の集電領域を、ペレット床全体に配置することができる。また、この手法は、電極内の有効輸送長を、ペレット床の合計の厚さからポスト間間隔へと低減することができる。加えて、こうしたポストを使用して、ペレット床の上部にプレートまたは有穴プレートなどの機械的クランプ機構を取り付けて、集電要素としての役目を果たしつつ、ペレット床に対して下向きの力を組み込むことができる。

【0145】

一部の実施形態では、圧縮荷重は、磁力により部分的または全体に提供されてもよい。例えば、床の1つまたは複数の側面に配置された永久磁石を使用して力を加えて、床のペレットが磁石に引き付けられるようにすることができる。主に金属性鉄であるDRIペレット床の場合、ペレット床は、主に強磁性であることが予想され、ペレット床は磁石に引き付けられるだろう。また、磁石は、ペレット床を取り囲む他の固定具に埋め込まれていてもよい。磁石および固定具は、ペレット床を所定の位置に保持する役目を果たし、上記の記載のように、ペレット間のおよびペレットと集電体との間の電氣的接触の向上をもたらす圧縮応力を提供する。

【0146】

一部の実施形態では、ペレット床のペレット間接触抵抗は、電池のアセンブル前および／または稼働前にペレット床に施される前処理を使用することにより低減させることができる。このような前処理プロセスの幾つかは、以下の段落に記載されている。

【0147】

一部の実施形態では、DRIペレット全体を床に充填し、不活性雰囲気または還元（すなわち、非酸化）雰囲気下にて、任意選択で、例えば焼結温度および焼結雰囲気で安定な材料を使用して焼結中に機械的圧力を加えて焼結する。焼結温度は、600～1100℃の範囲であってもよい。非酸化性雰囲気は、部分的または全体的に、窒素またはアルゴンなどの不活性ガスからなってもよい。また、非酸化性雰囲気は、COおよびCO₂ならびにH₂およびH₂Oなど、鉄を還元する傾向のあるガスの混合物を含んでいてもよい。混合物の正確な組成は、鉄の酸化が熱力学的に不利であることを保証するように、エリンガムダイアグラムに従って最適化することができる。1つの実施形態では、非酸化条件を提供するために、フォーミングガス（5% H₂、95% N₂）を、600℃～約850℃、850℃、約850℃～約1100℃など、約600℃～約1100℃の焼結温度で使用する。高温および非酸化性雰囲気の組合せは、ペレット接点での原子拡散および粒子粗大化を促進して、ペレットの相互結合を引き起こすことができる。その結果は、一緒に融合されておりペレット間接触抵抗が低いDRIペレットの床である。ペレットは、同じプロセスで集電体と融合させることもできる。

10

【0148】

別の実施形態では、ペレットは、ペレット間に焼結ネック部を形成するために必要とされる熱処理温度を実質的に低下させるために、フラックスまたは焼結助剤が使用される熱処理を使用して接合される。フラックスまたは焼結助剤の例としては、亜鉛、スズ、銅、アルミニウム、ビスマス、および鉛など、融点が鉄よりも低い1つもしくは複数の金属、または低融点共晶液を示すものなど、鉄よりも低い溶融温度を有する鉄合金を形成する金属が挙げられる。焼結助剤の他の例としては、ケイ酸塩、ホウ酸塩、およびリン酸塩を含むがこれらに限定されない1つまたは複数のガラス形成組成物が挙げられる。

20

【0149】

別の実施形態では、ペレットは、溶接などのプロセスにより電氣的に一緒に融合されていてもよい。一部のそのような実施形態では、溶接は、ペレットの床に電流を流すことにより達成される。一部のそのような実施形態では、そのような電流は、コンデンサを放電することにより送達される。

【0150】

種々の実施形態では、アノード電極は、ペレットの規則正しいアレイである。ある特定の実施形態では、ペレットは円筒へと配置される。ある特定の実施形態では、ペレットはプレートへと配置される。ある特定の実施形態では、ペレットは円盤へと配置される。ある特定の実施形態では、ペレットは四角柱（rectangular prism）へと配置される。ある特定の実施形態では、ペレットは六角柱へと配置される。ある特定の実施形態では、ペレットは任意の容積へと配置される。

30

【0151】

種々の実施形態では、電解質管理システムを提供することができ、このシステムでは、稼働状態を切り替える際に、異なる電解質添加物または配合物が電池に添加される。電池の充電、放電、およびアイドル状態中の稼働に最適な電解質配合は、非常に異なる場合がある。種々の実施形態の電解質管理システムは、鉄電極の容量利用能を向上させ、セルの自己放電を改善し、水素発生反応（HER）を抑制することができる。1つまたは複数のそのような利益は、同時に実現させることができる。そのような電解質管理システムの1つの実施形態では、各々が別々の流量制御器を介して電気化学セルに接続されている、任意の数の別個の電解質配合物リザーバが提供される。稼働の異なる段階中に、その瞬間の稼働モード（充電、放電、アイドル）の成分種の最適濃度に基づいて、異なる相対量の各電解質配合物をセルへと流入させる。電解質管理システムは、その瞬間の電池の充電状態に基づいて電解質組成を調整するように構成することができる。

40

【0152】

種々の実施形態は、電池の液体電解質レベルを維持するための方法および器機を提供することができる。水を含有する容器は、空気に曝されると、空気中の水蒸気分圧が系の温度における水の蒸気圧と等しくなるまで蒸発を経験することになる。具体的には、水性電

50

解質が環境に曝されている電気化学システムは、この同じ蒸発を経験することになる。電解質の脱水は、電解質容積の低減に起因する問題に結び付く可能性があり、電解質濃度の変化は、電気化学的性能を変更する可能性がある。この問題を軽減するために、種々の実施形態では、電解質を継続的にまたは断続的にセル容積へと流入させることにより、電解質レベルを維持することができる。具体的には、電解質を溢流地点から溢れ出すまで容器に導入することにより、電解質液体レベルを維持することができる。液体レベルはこの流出地点を超えて上昇することができないため、比較的制御された様式でこのレベルを維持することができる。具体的には、幾つかの容積をカスケード状に配置して、1つのチャンバーからの溢流が次のチャンバーに流れ込み、セル間の「液体連通」を確立することができる。こうしたセルを直列に連結することにより、1つの供給源で液体電解質を複数のセルに同時に供給することが可能になる。最後の容器からの溢流を、最初の容器に再循環させることができる。セル間をカスケード方式で流れる共有電解質が使用されるシステムでは、電解質の属性は、多数のセルの中央位置でモニターおよび処理することができる。電解質炭酸化および電解質脱水などに関する問題を軽減するために組成調整を実施することまたは成分を添加することなどの電解質調整は、循環電解質のそのような集積源にて実施することが有益である。

【0153】

種々の実施形態は、水性電気化学セルの電解質に有益な添加物を添加するための組成物および方法を提供することができる。水性二次電池の充電中の水素の電解生産は、クーロン非効率性、セル筐体内のガス蓄積、安全上の懸念、および電解質の消費を引き起こす可能性がある。さらに、金属と電解質とが自発的に反応して金属水酸化物が形成され、反応水素が産物として生産されることにより、金属電極自己放電が生じる場合がある。ある特定の固相水素発生阻害剤（例えば、 Bi 、 Sb 、 As ）は、こうした有害効果を低減することができるが、固相阻害剤を電池の多孔性金属電極に組み込むことはコストがかさみ、製造上の課題となる可能性がある。したがって、種々の実施形態では、溶解して、所望の添加物のイオン（例えば、 Bi^{3+} 、 Sb^{3+} 、 As^{3+} ）を溶液中に提供する、所望の水素発生阻害剤の可溶性塩が液体電解質に添加される。添加物は、阻害剤のイオンから金属へのめっき反応（例えば、 $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^0$ ）の酸化還元電位が、アノード活性物質の充電反応の電位よりも高い半電池電位（ RHE に対して測定される（しかし、より低い電池電位において））で生じるように選択される。したがって、電池の充電（金属電極の還元）中、イオン形態の HER 阻害剤は、金属電極の表面に電着し、 HER 阻害剤を電池電解質化学に導入するための安価で簡易な戦略を提供する。電着阻害剤は、開口多孔度を有する電極であってもよい電極の表面における水素発生反応を抑制する。放電モード中、堆積物は、電解液へと溶解して戻ることができる。塩添加物は、好ましくは、充電または放電稼働中にカソードの稼働を劣化させないように選択される。

【0154】

別の実施形態では、電気化学セルは、水素酸化反応（ HOR ）を実施して、 HER 副反応で生産される水素を再捕捉し、潜在的に危険な水素ガスの発生を軽減する電極を含む。 HER 中に発生する水素ガス気泡を捕捉し、電池セルの作用電極であってもよくまたはシステムに追加された追加の電極であってもよい HOR 電極と接触させてもよい。1つの実施形態では、水素ガスは、浮力により水素ガス気泡が HOR 電極へと運搬されるようにセルの電極を配置することにより捕捉される。例えば、システムは傾斜されていてよく、またはこの流れを容易するように設計された漏斗を含んでいてもよい。

【0155】

種々の実施形態では、液体電解質は、 DRI ペレットの集積または床を流動する。活性物質ペレットで構成される厚い（最大で複数センチメートルの）電池電極の場合、反応物、反応物産物、および添加物を、電池の稼働（充電および放電）タイムスケールに見合ったタイムスケールで厚い床を通過させる十分な輸送を達成することは困難な場合がある。電解質の不十分な輸送速度は、ペレットに基づく電極における過電圧損失の増加および活性物質の利用能の減少を含むがこれらに限定されない、幾つかの有害な効果を示す場合が

ある。アルカリ性電解質を有する金属電極電池では、充電状態中および放電状態中の両方で気泡が形成され、pH勾配が形成されることにより、電極の一方または両方の望ましくない性能低下または腐食がもたらされる場合がある。種々の実施形態では、液体電解質は、輸送の制限という有害効果を低減するために、DRIペレットの床を流動する。電解質の流動は、個々のペレットへの電解質の対流輸送をもたらす。他の利点の中でも、電気化学的反応速度および反応の均一性は、ペレット床全体の厚さにわたってまたはペレット床のマクロ孔内で生じ得る電解質濃度境界層を減少させることにより向上する。電解質流動は、一般に、電極のマクロ構造およびマイクロ構造全体にわたって電解質組成を均質化することにより、過電圧損失を減少させることになる。一部の実施形態では、電解質流動は、機械的ポンプ送出など、能動的な方法を使用して達成される。電解液の流速は、低くてもよく、 $1\text{ mL} / \text{分} / \text{cm}^2$ と低くてもよく、またはそれよりも低くてもよい。他の実施形態では、電解質流動は、熱勾配または組成勾配による浮力駆動性流動など、受動的手段により達成される。具体的な例では、熱の抵抗散逸が生じる電池の部品が、電極床の底部にまたはその付近に位置し、電解質を加熱して、ペレットの床を通して上昇することを引き起こす。別の具体的な例では、電気化学反応が例えば発熱反応もしくは吸熱反応または電極と接触する電解質の組成の変化により電解質の密度を変化させる電極は、浮力駆動性流動を生み出すように電池内に位置する。この例では、より低い密度の電解質を生産する電極反応は、DRIペレットの床の底部にまたはその付近に位置してもよく、電解質の密度を増加させる反応は、ペレット床の上部に位置してもよい。

10

【0156】

20

一部の実施形態では、HER反応を抑制するかまたは自己放電を抑制する腐食防止剤など、副反応を抑制する添加物を、容量利用能を向上させる添加物と組み合わせる。鉄電極を含む金属電極を備える電池の電解質に対する添加物は、鉄の容量利用能の増加、望ましくない副反応の抑制、または両方を含む幾つかの機能を実施することができることが有益である。異なる添加物には異なる利点があり、そうした利点は、適切な濃度の添加物を組み合わせることにより組み合わせることができる。利用能増強添加物の例は、硫黄または硫化物である。一部の実施形態では、1つよりも多くの腐食防止剤を、1つまたは複数の硫化物と共に使用することができる。例えば、硫黄は、鉄電極の脱不動態化を支援するが、電池の電気化学的サイクル中に消費されてしまう場合がある。したがって、硫黄消費は、多数のサイクルにわたって容量の減弱に寄与する場合がある。1つの実施形態では、送達システムを使用して、電池性能を維持するために硫黄が補充される。そのようなシステムの1つの例は、硫黄保有液体を電池セルに送達するポンプである。別の例は、ポリ硫化物塩を閉鎖または開放電池セルに送達するドライホッパーである。

30

【0157】

1つの実施形態では、硫化鉄(FeS)を、難溶性添加物としてアルカリ性電解質を使用する金属空気電池に添加して、それによりOER電極の電気化学的安定性を向上させ、電極寿命を増加させることができる。この実施形態は、アルカリ性条件下での酸素発生反応(OER)電極における触媒性能減衰の軽減を支援する。触媒性能減衰は、電極の稼働寿命を制限する場合がある。

【0158】

40

ある特定の実施形態では、硫黄は、追加のプロセス稼働によりDRIに添加してもよい。ある特定の実施形態では、硫黄の溶融温度が低いことを活用して、DRIを溶融硫黄浴に浸漬してもよい。ある特定の他の実施形態では、硫化水素ガスを、高温または低温のDRIに流して、DRIの表面に硫黄および／または硫化鉄の層を堆積させてもよい。ある特定の他の実施形態では、硫黄を昇華させ、DRIの表面に蒸着させてもよい。DRIは高温であってもよくまたは低温であってもよい。ある特定の実施形態では、硫黄を溶融させ、次いでそれをDRIの孔へとウィッキングさせることにより、硫黄をDRIの孔へと溶融拡散させる。

【0159】

一部の実施形態では、硫黄は、プロセス溶媒を伴う湿式堆積法によりDRIに添加して

50

もよい。ある特定の実施形態では、コロイド状混合物を使用して、硫黄または硫化物（例えば、 FeS ）種をDRI上／内に堆積させることができる。例えば、硫黄の水中分散系を、超音波処理により調製してもよく、その後それにDRIが添加される。水を蒸発させて、硫黄または硫化物種を表面におよびDRIペレット内に堆積させてもよい。ある特定の他の実施形態では、硫黄を、有機溶媒（例えば、エタノールまたはアセトン）に溶解してもよい。溶液へのDRIの添加、およびその後の溶媒の蒸発により、硫黄のコーティングが可能になる。

【0160】

一部の実施形態では、モリブデン酸イオンを含む添加物を、鉄アノードを含むアルカリ電池に使用する。特定の科学的解釈に束縛されないが、そのような添加物は、鉄電極における水素発生反応（HER）の抑制、および電池のサイクル効率の向上を支援することができる。添加物の濃度は、所望の鉄充電／放電プロセスを依然として可能にしつつ、HERを抑制することができるように選択される。一例として、モリブデン酸イオンを、 $\text{KM}\text{o}\text{O}_4$ などのモリブデン酸塩化合物を介して添加してもよい。1つの具体的な例では、電解質は、添加物濃度が10mM（mMは、ミリモルの、 10^{-3} モル/L濃度を意味する）のモリブデン酸アニオンを含有する。他の実施形態では、電解質は、1～100mMの範囲の添加物濃度のモリブデン酸アニオンを含有する。

【0161】

一部の実施形態では、界面活性剤を使用して、金属空気電池の稼働中の濡れおよび起泡を制御する。充電中、気泡形成をもたらす少なくとも2つのガス発生反応が生じ得る。1つは、金属アノードでの水素発生であり、これは、電池のサイクル中のクーロン効率不良に寄与する場合がある寄生反応である。もう1つは、金属空気電池の機能に必要な酸素発生反応である。界面活性剤添加物は、両反応に関連付けられる望ましくない効果を軽減することができる。HERの場合、疎水性界面活性剤添加物は、充電中に金属アノードからの水（HER反応物）を物理的に遮断することにより、金属アノードでの水素発生反応を抑制することができる。ORRの場合、界面活性剤添加物は、酸素発生電極における電解質表面張力および粘度を低減し、充電中に、より小さく均一なサイズの制御可能な気泡を発生させることができる。1つの非限定的な例では、こうした課題を両方とも軽減するために、1-オクタチオールが、10mMの濃度でアルカリ性電解質に添加される。

【0162】

一部の実施形態では、空気からの二酸化炭素の取込み速度を低下させるために、アルカリ性電解質を使用する金属空気電池の電解質に、炭酸塩が添加される。空気中では、水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウムに基づく電解質は、空気中に存在する二酸化炭素（ CO_2 ）との反応により、溶液からカリウムカチオンまたはナトリウムカチオンを失い、炭酸カリウムまたは炭酸ナトリウムが形成されることになる。これは、最も低コスト形態の所望の反応物である酸素が周囲空気により酸素還元反応（ORR）電極に供給されるため、特に空気電極を有する電池では問題である。電解質炭酸化は、電池性能に対して、望ましくない副反応および電解質導電率の低下に関する幾つかの有害効果をもたらす場合があり、こうした有害効果はすべて電池の稼働効率の低下に寄与する。しかしながら、炭酸塩形成の速度は、電解質中の炭酸塩濃度が高くなると劇的に遅くなる。1つの実施形態では、電池稼働中の空気との炭酸化反応の速度を低下させるために、炭酸塩を稼働前に意図的に電解質に添加する。意図的な炭酸塩の添加は、炭酸化の有害効果を軽減し、長期稼働寿命にわたって電解質中の許容可能な炭酸塩レベルを維持する。

【0163】

一実施形態では、金属空気電池の電解質の健全性は、定期的または連続的にモニターされる。電解質の使用期間および品質は、鉄空気電池の電気化学的性能に劇的な影響を及ぼすことが見出されている。一部の場合では、性能の劣化は、負極、例えば鉄電極などに関連付けられる。一般に、電解質が古くなると共に、負極の放電容量が減少する。これは、望ましくない産物を形成する自発的反応による、特に空気との接触による反応による、電解質成分濃度の経時的な変化によるものであり得る。一部の実施形態では、電解質を補充

10

20

30

40

50

、交換、または処理するための適切な時間を決定するために、電池の稼働中に電解質の健全性をモニターする。フィードバック機構は、手動であってもよくまたは自動であってもよい。自動化システムでは、電解質品質測定は、電解質成分濃度を連続的に調整する比例積分微分（PID）ループへの1つの入力であってもよい。電解質品質測定は、電解質の少量のアリコートに対して *ex-situ* で行われるか、またはセルの稼働中に活性電解質に対してオペランドで行われる。電解質健全性を評価するための1つ非限定的な方法は、電解質の電気伝導率を測定することである。劣化の1つ機序は、空気に由来する CO_2 が電解質に溶解するため、電解質が経時的に炭酸化されることである。具体的な例では、電解質導電率が電解質中の炭酸塩濃度に線形比例して変化することを示すための実験が実施される。導電率プローブを使用して、電解質中の炭酸塩の濃度が評価される。導電率プローブを使用して、電解質の健全性状態がモニターされる。

10

【0164】

一部の実施形態では、水腐食を阻害するために鉄冶金学の分野で使用される腐食防止剤が、性能向上のために、鉄負極を有する電池の成分として使用される。一部の実施形態では、指向性還元鉄（DRI、*directed reduced iron*）を負極として使用し、1つまたは複数の腐食防止剤を好適な濃度範囲で使用することにより有利な性能特徴を達成することができる。こうした実施形態では、腐食科学の原理を使用して、充電条件での望ましくない副反応（例えば、水素発生）を防止し、電気化学的保留中の自発的自己放電の速度を軽減し、放電時の鉄活性物質の利用能を最大化する。一般に、腐食防止剤には2つの種類が存在する：金属-環境界面にて金属表面と反応して腐食を防止する界面阻害剤、および金属表面を取り囲む環境から腐食性元素を除去して腐食を阻害する環境スカベンジャー。腐食防止剤の幅広い保護下では、適切な濃度の阻害剤を電気化学セルに添加して、電気化学セルの効率および容量に関して有利な性能特徴を達成することができる。金属空気電池の鉄電極の場合、1つの適用可能な一般的な種類の阻害剤は、液体および相間界面阻害剤である。この種類は、アノード阻害剤、カソード阻害剤、および混合阻害剤の3つの主要なタイプの界面阻害剤を包含する。アノード阻害剤は、アノード金属溶解反応を阻害する不動態化層を作出する。カソード阻害剤は、還元反応（鉄電極の場合は、HER）の速度を減少させるか、またはカソード活性部位に沈殿して同じ還元反応を遮断することができる。混合阻害剤は、一方または両方の経路を介して腐食を阻害することができ、金属表面に物理的または化学的に吸着して、還元反応の活性部位を遮断することができる膜を形成する分子が挙げられるが、それらに限定されない。阻害剤は、任意の濃度で基剤電解質に添加することができる。

20

30

【0165】

種々の実施形態では、金属表面上に不動態化層を形成する阻害剤は、鉄表面を脱不動態化する添加物と対にされる。濃度が正しければ、腐食阻害および活性物質利用能の最適なバランスを達成することができる。1つの具体的な実施形態では、直接還元鉄を負極として使用する場合、5.5 Mの水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウムで構成されるアルカリ性電解質には、10 mMのモリブデン酸アニオンを不動態化剤として使用し、10 mMの硫化物アニオンを脱不動態化剤として使用する。電解質組成の具体例としては、5.5 M $\text{KOH} + 0.5 \text{ M LiOH} + 10 \text{ mM Na}_2\text{S} + 10 \text{ mM 1-オクタンチオール}$ ；5.95 M $\text{NaOH} + 50 \text{ mM LiOH} + 50 \text{ mM Na}_2\text{S} + 10 \text{ mM 1-オクタンチオール}$ ；5.95 M $\text{NaOH} + 50 \text{ mM LiOH} + 50 \text{ mM Na}_2\text{S} + 10 \text{ mM 1-オクタンチオール} + 10 \text{ mM K}_2\text{MoO}_4$ ；および5.95 M $\text{NaOH} + 50 \text{ mM LiOH} + 50 \text{ mM Na}_2\text{S} + 10 \text{ mM K}_2\text{MoO}_4$ が挙げられる。しかしながら、本開示は、電解質中の上記添加物のいかなる特定の濃度にも限定されない。例えば、上記添加物の1つまたは複数は、約5 mM～約50 mMまたは約5 mM～約25 mMなど、約2 mM～約200 mMの範囲の濃度で電解質に含まれていてもよい。

40

【0166】

ある特定の実施形態では、他の電解質添加物が電解質に組み込まれる。電解質添加物は、以下の非制限的なセットから選択してもよい：チオ硫酸ナトリウム、チオシアン酸ナト

50

リウム、ポリエチレングリコール（PEG）1000、トリメチルスルホキソニウムヨージド、亜鉛酸塩（ZnOをNaOHに溶解することによる）、ヘキサントール、デカントール、塩化ナトリウム、過マンガン酸ナトリウム、酸化鉛（IV）、酸化鉛（II）、酸化マグネシウム、塩素酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、リン酸鉄、リン酸、リン酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、チオ硫酸アンモニウム、リトボン、硫酸マグネシウム、鉄（III）アセチルアセトナート、ヒドロキノンモノメチルエーテル、メタバナジン酸ナトリウム、クロム酸ナトリウム、グルタル酸、フタル酸ジメチル、メタクリル酸メチル、メチルペンチノール、アジピン酸、アリル尿素、クエン酸、チオリンゴ酸、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、プロピレングリコール、トリメトキシシリルプロピルジエチレン、アミノプロピルトリメトキシシラン、ジメチルアセチレンジカルボキシレート（DMAD）、1,3-ジエチルチオ尿素、N, N'-ジエチルチオ尿素、アミノメチルプロパノール、メチルブチノール、アミノ修飾オルガノシラン、コハク酸、イソプロパノールアミン、フェノキシエタノール、ジプロピレングリコール、安息香酸、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピル、ベヘンアミド、2-ホスホノブタントリカルボン酸（2-phosphonobutane tricarboxylic）、MIPAボレート、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、2-エチルヘキソ酸、イソブチルアルコール、t-ブチルアミノエチルメタクリレート、ジイソプロパノールアミン、プロピレングリコールn-プロピルエーテル、ナトリウムベンゾトリアゾール、アミノトリメチレンホスホン酸五ナトリウム、ココイルサルコシンナトリウム、塩化ラウリルピリジニウム、塩化ステアルトリモニウム、塩化ステアルコニウム、モンタン酸カルシウム、クアテルニウム-18、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ジシクロヘキシルアミン亜硝酸塩、ステアリン酸鉛、ジノニルナフタレンスルホン酸カルシウム、硫化鉄（II）、硫化水素ナトリウム、黄鉄鉱、亜硝酸ナトリウム、複雑なアルキルホスフェートエステル（例えば、RHODAFAC（登録商標）RA600乳化剤）、4-メルカプトベンゾイック酸、エチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミンテトラアセテート（EDTA）、1,3-プロピレンジアミンテトラアセテート（PDTA）、ニトリロトリアセテート（NTA）、エチレンジアミンジスクシナート（EDDS）、ジエチレントリアミンペンタアセテート（DTPA）、および他のアミノポリカルボキシレート（APC）、ジエチレントリアミン五酢酸、2-メチルベンゼンチオール、1-オクタントール、硫化ビスマス、酸化ビスマス、硫化アンチモン（III）、酸化アンチモン（III）、酸化アンチモン（V）、セレン化ビスマス、セレン化アンチモン、硫化セレン、酸化セレン（IV）、プロパルギルアルコール、5-ヘキシノール、1-ヘキシノール、N-アリルチオ尿素、チオ尿素、4-メチルカテコール、trans-シンナムアルデヒド、硫化鉄（III）、硝酸カルシウム、ヒドロキシルアミン、ベンゾトリアゾール、フルフリルアミン、キノリン、塩化スズ（II）、アスコルビン酸、水酸化テトラエチルアンモニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ジアルキルジチオリン酸アンチモン、スズ酸カリウム、スズ酸ナトリウム、タンニン酸、ゼラチン、サポニン、寒天、8-ヒドロキシキノリン、スズ酸ビスマス、グルコン酸カリウム、リチウム酸化モリブデン、カリウム酸化モリブデン、水素化軽質油、重質ナフテン系石油留分（heavy naphthenic petroleum oil）（例えば、Rustlick（登録商標）631として販売されている）、硫酸アンチモン、酢酸アンチモン、酢酸ビスマス、水素処理重質ナフサ（例えば、WD-40（登録商標）として販売されている）、水酸化テトラメチルアンモニウム、NaSb酒石酸塩、尿素、D-グルコース、C₆Na₂O₆、酒石酸アンチモンカリウム、硫酸ヒドラジン、シリカゲル、トリエチルアミン、アンチモン酸カリウム三水和物、水酸化ナトリウム、1,3-ジエチル-2-チオ尿素、1,2-ジエチル-2-チオ尿素、1,2-ジイソプロピル-2-チオ尿素、N-フェニルチオ尿素、N, N'-ジフェニルチオ尿素、L-酒石酸アンチモンナトリウム、ロジゾン酸二ナトリウム塩、セレン化ナトリウム、およびそれらの組合せ。

【0167】

ある特定の実施形態では、電解質は、ゲル化されている。ある特定の実施形態では、シ

10

20

30

40

50

リカ (SiO_2)、または酸化ホウ素 (B_2O_3) またはアルミナ (Al_2O_3) などの他のネットワーク形成酸化物を、アルカリ性液体に溶解してゲルを形成する。ある特定の実施形態では、ネットワーク形成有機分子を液体電解質に分散させて、ゲル電解質を形成する。ある特定の実施形態では、有機分子はポリマーを含む。ある特定の実施形態では、液体電解質を、ポリエチレンオキシド (PEO)、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリアクリルアミド (PAM)、またはポリアクリル酸 (PAA) などの固体ポリマーに添加して、ゲル電解質を形成する。また、キャッサバまたはゼラチンなどの生物由来ポリマーを、ポリマー添加物として使用することができる。ある特定の実施形態では、ゲル電解質は、DRIに由来するシリカ (または他の酸化物) の溶解により *in situ* で形成される。ある特定の他の実施形態では、追加のゲル形成剤を、ゲルを作出する目的で液体電解質に意図的に添加する。ある特定の実施形態では、ゲル電解質は、電解質から溶媒 (例えば、水) を蒸発させ、溶解塩を濃縮し、電解質を液体からゲルまたは過飽和溶液へと変換することにより、*in situ* で形成される。

【0168】

ある特定の実施形態では、電解質は、半固体またはスラリー電解質である。ある特定の実施形態では、液体は、塩で過飽和されており、電解質は、固体塩および飽和溶液の二相混合物である。ある特定の実施形態では、電解質は、一緒にスラリー電解質を形成する追加の分散固相 NaOH を有する NaOH の水中飽和溶液であってもよい。そのような電解質は、ゲルの電解質と同様の機械的特性を有してもよい。

【0169】

ある特定の実施形態では、電解質添加物は、固体の混合物として電極に送達される。電解質添加物は、一連の溶解度を有してもよい。あるものは、固体電極と密接に混合されている場合に最も有益な効果をもたらすことができる。1つの実施形態では、固体ペレットは主に添加物で構成され、そうした添加物ペレットは、1つの実施形態では複数の DRI ペレットを含む金属電極に添加または混合される。別の実施形態では、電解質添加物は、酸化還元活性電極を含む金属であってもよい金属と混合され、この混合物は、ペレット化されていてもよく、1つの実施形態では複数の DRI ペレットを含む金属電極と混合される。添加物の非限定的な例としては、硫化ナトリウム (Na_2S)、硫化カリウム (K_2S)、硫化リチウム (Li_2S)、硫化鉄 (FeS_x 、式中 $x = 1 \sim 2$)、硫化ビスマス (Bi_2S_3)、硫化鉛 (PbS)、硫化亜鉛 (ZnS)、硫化アンチモン (Sb_2S_3)、硫化セレン (SeS_2)、硫化スズ (SnS 、 SnS_2 、 Sn_2S_3)、硫化ニッケル (NiS)、硫化モリブデン (MoS_2)、および硫化水銀 (HgS)、 FeS 、酸化ビスマス (Bi_2O_3)、またはそれらの組合せなどが挙げられる。一部の実施形態では、添加物に対する酸化還元活性金属の割合が様々であるペレットを調製し、組成が異なるペレットを混合して、混合電極を作出する。

【0170】

一部の実施形態では、電気化学的形成サイクルプロトコルを使用して、開始 DRI ペレットの特性を変化させ、アノードとしての DRI のその後の稼働電気化学的性能を向上させる。製造時の DRI ペレットは、電池の電気化学的サイクルに最適化された形態ではない場合がある。例えば、DRI の自由表面には、活性物質への電気化学的接近を遮断する天然酸化物が存在する場合があります。比表面積が小さ過ぎて所望の比容量に到達できない場合があります。および／または孔構造がイオン輸送を制限し、比容量を制限する場合があります。1つの具体的な実施形態では、「フォーメーション (formation)」と呼ばれる初期サイクルは、以下のステップの1つまたは複数の1つまたは複数の繰り返しからなる。1つのステップは、短時間充電ステップ (「プレ充電」) であってもよく、その間に、受領時の DRI を有害に不動態化するあらゆる天然酸化物層を化学的に還元してもよく、または DRI ペレットの比表面積を、時には10倍超増加させてもよい。こうした変化により、その後の放電で DRI の利用可能な容量を増加させることができる。別のステップは、 Fe から Fe^{2+} へのまたは Fe^{2+} から Fe^{3+} への反応の1つまたは複数が完全にまたは部分的に完了するまで金属性鉄を酸化する放電ステップであってもよい。充電およ

10

20

30

40

50

び放電容量は、フォーメーションサイクルの繰返し間で異なってもよい。一部の実施形態では、フォーメーションは、系統的に増加する容量のプレ充電および放電サイクルの繰返しを含んでもよい。1つの具体的な実施形態では、フォーメーションサイクルは、 250mAh/g の容量までプレ充電し、次いで後続ループを n 回サイクルすること： $25 + n \times 25\text{mAh/g}$ まで放電し、次いで $(25 + n \times 25) \times 1.1\text{mAh/g}$ まで充電することからなり、 n はサイクル数である。プレ充電ステップは、DRIの比表面積を、約 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ から $12\text{m}^2/\text{g}$ までまたはそれよりも大きな面積まで増加させる。これにより、その後の放電のための利用可能な容量を増強することができる。フォーメーションサイクルの残りを、 25mAh/g の増加容量増分で n サイクルにわたって実施して（90%クーロン効率を想定）、ディープサイクル（deep cycling）に対応する充電および放電容量へと徐々に近づける。

10

【0171】

一部の実施形態では、負極が充電される電位は、特定の稼働戦略を使用して制御される。鉄空気電池の充電中、鉄還元および寄生水素発生反応は、大きな電位範囲にわたって同時に生じることが予想されるが、各反応の相対速度は電位依存性である。ある電位領域では、水素発生反応が熱力学的におよび/または速度論的に有利になるが、他の領域では、鉄還元反応が有利になるだろう。充電中に負極の稼働電位を調整することを含む戦略としては、以下の戦略が挙げられるが、それらに限定されない。例えば、1つの戦略では、負極は、それが放電されるレートよりも高い電流レートで充電される。これは、定電流、定電力、またはその他のより複雑なサイクル条件中に達成されてもよい。放電中よりも大きなレートで充電することにより、水素発生のような寄生反応ではなく、熱力学的におよび/または速度論的に鉄の還元が有利になる電位へと電極を駆動することができる。その結果は、複数サイクルにわたってクーロン効率がより高く、電極使用能がより高いことである。別の例として、別の戦略では、負極は、定電流または定電力ではなく定電位で充電される。充電電位は、電気化学的性能を最適化するように選択される。例えば、充電時の電位は、クーロン効率およびより高い電極利用能を最大化するように最適化することができる。別の例として、別の戦略では、他のセル部品（すなわち、固体鉄電極または負集電体ではないもの）の実効抵抗を増加させる。そうすることにより、より大きな全体的セル分極が達成され、これは、負極がより大きな分極を示す要因である。上乘せ分の負極分極が十分に大きい場合、Fe電極の絶対電位が十分に低くなり、水素発生反応よりも鉄還元を有利にすることができる。この効果は、電解質、カソード、またはカソード集電体の実効抵抗を増加させることにより達成することができる。

20

30

【0172】

一部の実施形態では、負極の自己放電は、任意選択で充電中に1回または複数回の電気パルスと共に使用される、金属アノード上の不動態化化学層を使用することにより制限される。アルカリ電池の金属アノード（例えば、Fe、Al、Zn）は、典型的には、腐食反応により自己放電し、それにより、自己放電腐食反応の産物としての水素ガスおよび金属水酸化物が形成される。不動態化層は金属アノードを所望の放電反応に対しても非反応性にするため、典型的には、不動態化電解質添加物は自己放電の遅延には望ましくないとみなされる。本実施形態によると、薄い不動態化膜を形成する電解質添加物（例えば、 Na_2MoO_4 ）が使用される。したがって、アノードの自己放電は、アノードの表面上の小さな層のみに限定される。しかしながら、金属アノードの反応性を回復するために、短くて強い充電パルスを使用して表面膜を還元する。表面膜が還元されると、放電反応が進行し得る。

40

【0173】

この実施形態では、金属電極の組成の ex-situ 測定を使用して、その充電状態および健全性状態が決定される。鉄電極を含む電気化学セルでは、電極の充電状態および健全性状態は、金属性鉄の割合と相関する。したがって、金属性鉄の割合の測定を使用して、電池の充電状態または健全性状態を特定することができる。1つの具体的な実施形態では、鉄電極の1つまたは複数の部分に対して磁化率測定を実施して、充電状態または健全

50

性状態を決定する。そのような測定を実施するために、試料を、数ミリメートルの範囲の厚さおよび 0.25 cm ~ 4 cm の直径を有する円盤または円柱に成形してもよい。測定した磁化率を分析して、金属性鉄、第一鉄、および第二鉄の相対量を抽出する。

【0174】

種々の実施形態では、DRI を、一次型または二次型の電池の酸化還元活性電極材料として使用する。1つの実施形態では、DRI を、一次電池のアノード活性物質として使用する。1つの実施形態では、アノードが新しいDRIにより機械的に交換可能である主燃料補給可能な（または機械的に再充電可能な）一次電池のアノード活性物質として、DRIを使用する。1つの実施形態では、DRI を、二次電池のアノード活性物質として使用する。別の実施形態では、DRI を、アルカリ性電解質（ $\text{pH} > 9$ ）と共に電極材料として使用する。1つの特定の実施形態では、アルカリ二次電池には、ニッケルカソードを使用することができる。この実施形態では、DRI は、Ni-Fe アルカリ二次電池のアノードの出発材料としての役目を果たし、受領時の状態で使用してもよく、または本明細書に記載の他の実施形態に従って使用前に加工してもよい。DRI アノードが使用されるアルカリ電池の他の電気化学的対（カソードおよびアノードの組合せ）としては、鉄／ニッケル（Fe/Ni セル）または鉄／銀（Fe/Ag セル）が挙げられる。種々の実施形態では、DRI は、電極の pH が酸性（ $\text{pH} < 5$ ）領域または中性（ $5 < \text{pH} < 9$ ）領域に及ぶ一次電池または二次電池のアノード活性物質としての役目を果たすことができる。一例として、DRI は、1 ~ 5 M の濃度範囲の塩酸（HCl）を含有する電解質が使用される電池のアノード活性物質として使用することができる。アノードでは、DRI は、放電時に以下の半電池反応： $\text{Fe} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{FeCl}_2 + 2\text{e}^-$ に関与することができる。

【0175】

DRI は、具体的には、Fe がアノードおよびカソードの両方において反応種である全 Fe 電池のアノード材料として使用することができる。そのような実施形態では、DRI は、100% SOC では固体金属性 Fe アノードとしての役目を果たすことができ、アノードは、放電時に可溶性 Fe^{2+} 種（すなわち、 FeCl_2 ）を形成することになる。カソード活性物質は、 FeCl_2 / FeCl_3 酸化還元対などの、可溶性無機 Fe 系塩であってもよい。また、カソード活性物質は、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ などの無機または有機系配位化合物であってもよい。カソードでは、可溶性 Fe 種が、 Fe^{2+} / Fe^{3+} 酸化還元対に関連付けられる酸化還元反応を起こすことになる。DRI が活性物質として使用される全 Fe 電池の1つの具体的な例は、濃度 HCl（1 ~ 5 M）を含有する電解質と共に、DRI をアノード材料として使用することであろう。アノードでは、DRI は、放電時に以下の半電池反応： $\text{Fe} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{FeCl}_2 + 2\text{e}^-$ に関与することになる。カソードでは、可溶性 FeCl_3 は、放電時に以下の半電池反応： $2\text{FeCl}_3 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{FeCl}_2 + 2\text{Cl}^-$ を起こすことになる。放電時の完全なセル反応は、 $\text{Fe} + 2\text{FeCl}_3 \rightarrow 3\text{FeCl}_2$ になるだろう。DRI は、溶液中に必要とされる可溶性 FeCl_2 の供給原料として使用され、DRI を溶液中の HCl と反応させることによるカソード反応を可能にすることができ、以下の自発的化学反应に関与することになる： $\text{Fe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$ 。

【0176】

一部の実施形態では、DRI は、フロー電池のアノードとして使用され、DRI ペレットは、貯蔵タンクから、DRI ペレットが電気化学的に反応する電気化学反応器へと輸送される。DRI ペレットは、電気化学反応器を流動する際に互いに電気的接触を維持し、ペレットの集積により高い電気伝導率を提供するのに十分な電気的浸透を可能にする。電解質は、酸性（ $\text{pH} < 5$ ）、中性（ $5 < \text{pH} < 9$ ）、またはアルカリ性（ $\text{pH} > 9$ ）であってもよい。具体的な実施形態では、放電反応は、金属性 Fe アノードが、放電時に可溶性産物（例えば、 FeCl_2 ）を、または輸送された DRI ペレットの表面上に難溶性（例えば、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ）放電産物膜を形成するように進行してもよい。DRI ペレットを電池にわたって輸送するための方法に関する具体的な実施形態としては、粒子状物質ま

たはスラリーまたは懸濁物を輸送するための当技術分野で公知の方法のいずれかが挙げられ、限定ではないが、流動床を使用した圧力駆動流体流動による、コンベヤーベルト、回転ドラムなどの機械的コンベヤーによる、またはらせん状ネジを使用することによる輸送が含まれる。一部の実施形態では、機械的コンベヤーまたはネジは、電池の集電体としての役目も果たす金属または炭素などの電子伝導性材料を含む。

【0177】

種々の実施形態では、DRIは、以下の自発的化学反应： $\text{Fe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$ による FeCl_2 の合成における金属性Feの供給原料源として使用される。DRIは、ペレットとしての供給原料として使用してもよく、またはペレットを破碎して粉末にしてもよい。さらに、DRIプロセスの廃棄産物であるDRI微粉（ペレットサイズまたは粒子サイズ $< 0.5\text{ cm}$ ）を供給原料材料として使用することができる。ヨウ化鉄（ FeI_2 ）および臭化鉄（ FeBr_2 ）を類似の様式で合成することができ、塩合成におけるHClの代替酸はHIおよびHBrであろう。

【0178】

種々の実施形態では、DRIを使用して、気相反応または液相反応のための充填触媒床を形成する。一部の実施形態では、DRIの充填触媒床を、アンモニアを生産するためのハーバーボッシュ法における触媒として使用することができる。ハーバーボッシュ法で典型的に使用される鉄粉末の代わりにまたは加えてDRIを使用してもよい。特に、商業的に生産されたDRIに存在するウスタイトコーティングが、ハーバーボッシュ法の反応を促進するために望ましい場合がある。一部の実施形態では、酸化鉄、水酸化鉄、または炭化鉄であってもよい、DRIの鉄または鉄塩成分は、別の金属または金属塩などの別の成分と反応して、DRI上に触媒活性表面を形成する。DRIは、アルカリフェロシアン化物塩を生産するための供給原料として使用することができる。まず、DRIを使用して、以下の自発的化学反应： $\text{Fe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$ に従って FeCl_2 を合成することができる。その後、DRIに由来する FeCl_2 を使用して、以下の反応に従って $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を合成することができる： $6\text{HCN} + \text{FeCl}_2 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 11\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2$ ；混合塩の変換： $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 11\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl} \rightarrow \text{CaNa}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 11\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{CaCl}_2(\text{aq})$ ；およびNa塩の変換： $\text{CaNa}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 11\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3$ 。この従来の $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 合成法では、 FeCl_2 （約\$0.2/\text{mol}）は、全体的な原料コストの約54%に相当する。したがって、 FeCl_2 をDRI（約\$0.01/\text{mol}）に置き替えることは、 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の原料コストを半分に著しく削減する可能性を有する。

【0179】

種々の実施形態では、DRIを、電気分解により水素（ H_2 ）ガスを生産する水素発生反応（HER）のための電極として使用する。DRIは、HERを促進するための触媒表面として、または1つもしくは複数の他の触媒物質のための導電性基材として使用することができる。基材の実施形態では、DRIは、触媒物質の連続層でコーティングされていてもよく、または触媒粒子で装飾されていてもよい。白金（Pt）金属は、HERのためのDRI基材をコーティングまたは装飾するために使用することができる触媒の例である。DRIは、酸性溶液またはアルカリ性溶液のいずれのHERにも使用することができる。

【0180】

種々の実施形態では、多孔性DRIペレットを、OER電極として使用する。この目的のためにDRIを使用することができる様式の非限定的な例としては、受領時の状態において、表面を遷移金属で電気めっきした後、表面を遷移金属で無電解めっきした後、表面を化学エッチングにより改質した後、熱加工による表面改質後、またはOER触媒をDRI基材表面に熱的に付与した後が挙げられる。

【0181】

種々の実施形態では、DRIを、電気分解により酸素（ O_2 ）ガスを生産する酸素発生反

10

20

30

40

50

応（OER）のための電極として使用する。DRIを使用することができる非限定的な様式としては、OERを促進するための触媒表面として、または1つもしくは複数の他の触媒物質のための導電性基材としてが挙げられる。DRIが基材である実施形態では、DRIは、触媒物質の連続層でコーティングされていてもよく、または触媒粒子で装飾されていてもよい。ニッケル（Ni）金属は、OERのDRI基材をコーティングまたは装飾するために使用することができる触媒の例である。DRIは、酸性溶液またはアルカリ性溶液のいずれのOER電極にも使用することができる。DRIは、アルカリ電解槽の触媒または電極基材として使用することができる。

【0182】

別の実施形態では、DRIは、酸素還元反応（ORR）電極で使用される。一部の実施形態では、酸化鉄、水酸化鉄、または炭化鉄であってもよい、DRIの鉄または鉄塩成分は、別の金属または金属塩などの別の成分と反応して、ORR触媒を形成する。この触媒は、DRIペレットの表面上に形成されてもよく、またはDRIペレット内に浸透してもよく、DRIの部分であってもよく、またはDRIの全体を実質的に変換していてもよい。DRI微粉ならびにDRIペレットまたは破碎ペレットを、ORR電極として使用することができる。一部の実施形態では、DRIで形成されるORR触媒は、鉄を含む混合金属酸化物である。他の実施形態では、ORR触媒は、鉄および別の遷移金属を含む酸化物である。種々の実施形態では、ORR触媒は、鉄およびマンガンを含むスピネル構造酸化物である。

【0183】

種々の実施形態では、DRIの充填床を、水濾過デバイスに使用する。そのような実施形態では、DRIをカラムに収納して、DRIペレットの充填床を作出する。DRIペレット内部の孔内およびDRIペレット間の空隙空間内に粒子状物質が捕捉される。濾過媒体としてペレット化鉄を使用することにより、圧力損失および濾過有効性を調整する能力を提供することができる。

【0184】

種々の実施形態では、DRIは、中でも、フェロシアン化物、鉄tris-ピリジン、およびフェロセンなどのFe含有の工業用化学品または特殊化学品を生産するための金属性鉄供給原料として使用される。

【0185】

図1は、本開示の種々の実施形態による電池（またはセル）100の概略図である。図1を参照すると、電池100は、空気電極103、負極102、液体電解質104、および集電体106が配置されている容器101を含む。液体電解質104により、空気電極103と負極102とが隔てられていてもよい。

【0186】

負極102は、少なくとも60重量%の金属など、元素質量により少なくとも50重量%の金属を含んでもよい金属性ペレット105を含んでもよい。一部の実施形態では、金属性ペレット105は、元素質量で少なくとも60重量%の鉄を含んでもよい。したがって、ペレット105は、鉄含有ペレットと呼ばれる場合がある。ペレット105は、互いに電氣的に接続されていてもよく、1つまたは複数の層に配置されて、負極102を形成してもよい。種々の実施形態では、負極102は、スラリーであってもよい。種々の実施形態では、スラリーは、その中に1つまたは複数の金属性ペレット105を含んでもよい。種々の実施形態では、スラリーは、本明細書で考察されているような金属性ペレット105の組成に対応する粒子などの溶解粒子を含んでもよい。具体的な例として、負極102は、鉄を含むスラリーであってもよい。種々の実施形態では、正極103は、スラリーであってもよい。種々の実施形態では、負極102は、ゲルの形態をとっていてもよい。流動性半固体負極102（例えば、流動性半固体鉄電極など）は、製造コストが低く、セルアーキテクチャへのアセンブルが容易であるため、大規模エネルギー貯蔵システムに有益であり得る。例えば、還元形態の鉄は、高度に導電性である。鉄粒子をポリマーゲルに懸濁することにより、鉄粒子の浸透ネットワークを生成することが

10

20

30

40

50

でき、それにより、負極 102 を形成することができる導電性で電氣的に活性なゲルを作出することができる。例として、ポリマーゲルは、有機ポリマー（例えば、カルボキシメチルセルロース（CMC））を溶解することにより、または無機酸化物形成ネットワーク（例えば、濃 KOH に溶解された SiO_2 ）を溶解することにより形成することができる。ある特定の実施形態では、電解質は、ゲル化されている。ある特定の実施形態では、シリカ（ SiO_2 ）、または酸化ホウ素（ B_2O_3 ）もしくはアルミナ（ Al_2O_3 ）などの他のネットワーク形成酸化物を、アルカリ性液体に溶解してゲルを形成する。ある特定の実施形態では、ネットワーク形成有機分子を液体電解質に分散させて、ゲル電解質を形成する。ある特定の実施形態では、有機分子はポリマーを含む。ある特定の実施形態では、液体電解質を、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリアクリルアミド（PAM）、またはポリアクリル酸（PAA）などの固体ポリマーに添加して、ゲル電解質を形成する。また、キャッサバまたはゼラチンなどの生物由来ポリマーを、ポリマー添加物として使用することができる。ある特定の実施形態では、ゲル電解質は、DRI に由来するシリカ（または他の酸化物）の溶解により *in situ* で形成される。ある特定の他の実施形態では、追加のゲル形成剤を、ゲルを作出する目的で、液体電解質に意図的に添加する。ある特定の実施形態では、ゲル電解質は、電解質から溶媒（例えば、水）を蒸発させ、溶解塩を濃縮し、電解質を液体からゲルへとまたは過飽和溶液へと変換することにより、*in situ* で形成される。

【0187】

種々の実施形態では、ペレット 105 は、1 つの一次鉄含有相、および 1 つまたは複数の二次相（「脈石」）を含む。種々の実施形態では、一次相の酸化状態は、高度還元（例えば、金属性鉄）から高度酸化（例えば、イオン性）までの範囲であってもよい。例えば、ペレット 105 は、実質的に金属性鉄、すなわち原子価状態が 0（例えば、 Fe^0 ）であってもよい。したがって、一部の実施形態では、ペレットは、質量で少なくとも 60 重量%の金属性鉄、好ましくは少なくとも 80 重量%の金属性鉄、および一部の実施形態では、90 重量%～98 重量%の金属性鉄を含んでいてもよい。種々の他の実施形態では、ペレット 105 は、3+ 原子価状態（例えば、 Fe_2O_3 ）へと完全に酸化されている鉄で構成されていてもよい。種々の他の実施形態では、鉄原子価状態は、0～3+ であってもよい。種々の実施形態では、一次相は、酸化物、水酸化物、硫化物、炭化物、またはそれらの組合せであってもよい。例えば、一次相は、 Fe 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 $\text{FeO}_x(\text{OH})_y$ 、 Fe_3C 、 FeS_x 、 FeO_xS_y 、および／または $\text{FeO}_x\text{S}_y\text{H}_z$ の組成を有してもよい。一部の実施形態では、ペレット 105 は、直接還元鉄（DRI）ペレットを含んでいてもよく、ペレット 105 は、負極 102 の総質量の少なくとも 60 パーセントを構成してもよい。種々の実施形態では、負極 102 は、DRI ペレットで構成されていてもよい。

【0188】

種々の実施形態では、二次相は、ケイ素を含む。例えば、二次相は、シリカ（ SiO_2 ）、ならびに／または長石、雲母、角閃石、輝石、かんらん石、トルマリン、および／もしくはフォスフェイトなどの 1 つもしくは複数のケイ酸塩を含んでいてもよい。種々の他の実施形態では、二次相は、チタン、バナジウム、マンガン、マグネシウム、カルシウム、リン、炭素、アルミニウム、ジルコニウム、またはそれらの任意の組合せを含んでいてもよい。

【0189】

ペレット 105 は、図 1 に示されているように球形であってもよい。例えば、種々の実施形態では、ペレット 105 は、約 10 mm など、約 0.5 mm～約 10 cm の範囲の平均直径を有してもよい。具体的な例として、ペレット 105 は、4 mm～20 mm の平均直径を有してもよい。本明細書で使用される場合、「球形」という用語は、そのすべての表面点とその中心から等距離にある三次元物体に似ているが、実際にはすべての表面点が中心から等距離になくともよい任意の丸みを帯びた形態を記述するために使用される。別の言い方をすると、「球形」は、完全な球体である形状、および完全な球体でなくともよ

い一般的な球体、例えばボールの外観を有してもよい形状を包含する。しかしながら、本開示は、いかなる特定のペレット形状にも限定されない。例えば、ペレットは、図2Aに関して下記で考察されるようにブリケット形状であってもよい。加えて、ペレット105は、ペレット全体として例示されているが、破碎ペレットの断片であってもよい。例えば、受領したペレットを破碎してもよく、そうした破碎ペレットの断片は、床に充填されたペレット105などのペレット105を負極に形成することができる。種々の実施形態では、破碎ペレットは、10nm~100nm、1~100 μ m (μ m=10⁻⁶m)、または1~10mmなど、10nm (nm=10⁻⁹m)~10mm (mm=10⁻³m)の平均粒子サイズを有してもよい。一部の実施形態では、破碎ペレットは、異なる平均粒子サイズを有するペレットの組合せを含んでいてもよい。

10

【0190】

種々の非限定的な実施形態では、ペレット105は、約50%~約75%など、約2%~80%の範囲の内部多孔度を有してもよい。種々の非限定的な実施形態では、負極102は、約40%~約74%の範囲のペレット充填密度を有してもよい。したがって、液体電解質104は、ペレット115間の空間に浸潤して、負極102を含浸してもよい。ペレット105にわたる良好な導電性を保証するため、低い接触抵抗が必要とされる場合がある。種々の実施形態では、負極102のペレット105を圧縮することにより、ペレット105の接触を保証することができる。種々の実施形態では、ペレット105は、約700psi~約2500psiの圧縮強度を有してもよい。一部の実施形態では、そのような圧縮強度ペレット105を、負極102を構成するベッドに配置することができ、圧縮力をペレットに加えて、導電率を向上させることができる。

20

【0191】

液体電解質104は、Li、K、Na、またはそれらの組合せなどの陽性元素を含んでいてもよい。一部の実施形態では、液体電解質104は、塩基性であってもよく、すなわち、7よりも高いpHを有してもよい。一部の実施形態では、電解質104のpHは10よりも高く、他の実施形態では、12よりも高い。例えば、電解質104は、6M（モル／リットル）濃度の水酸化カリウム（KOH）を含んでいてもよい。ある特定の実施形態では、電解質104は、5.5M水酸化カリウム（KOH）および0.5M水酸化リチウム（LiOH）などの成分の組合せを含んでいてもよい。鉄材料の場合、鉄は高pH液体に難溶性であるため、高pHには、機械的安定性を促進する利益がある。種々の実施形態では、こうした鉄の低溶解度を保証するため、pHは、10よりも高いか、12よりも高いか、または14よりも高い。対照的に、5未満のpH、3未満のpH、または2未満のpHなどの低pHでは、鉄は溶解し、ペレットは溶解性であろう。

30

【0192】

種々の非限定的な実施形態では、負極102は、約0.75cm~約25cmなど、約0.5cm~約50cmの範囲の厚さを有してもよい。ペレット105は、約30%~約74%の範囲の充填密度で負極102に配置されていてもよい。種々の非限定的な実施形態では、ペレット105は、互いに対して配置されていてもよく（砂利床のように分散または拡散させることなどにより）、または圧縮もしくはプレスなどのプロセスにより互いに機械的に付着または接続されていてもよい。他の実施形態では、ペレット105は、溶接またはろう付けなどのプロセスにより物理的に接続されていてもよい。他の実施形態では、ペレット105は、アーク溶接により互いに接合されていてもよい。他の実施形態では、ペレット105は、そのような接続プロセスの組合せにより接続されていてもよい。他の実施形態では、ペレット105は、ペレット105の穴を通して数珠繋ぎにする導電性ワイヤにより互いに付着および接続されていてもよい。ペレット105の穴は、負極102であるペレット105床の厚さ全体にわたってだけでなく、単一のペレット105の厚さ全体にわたっても、追加の接触点を導入することができる。数珠繋ぎにしたら、ワイヤをしっかりと引っ張って、ペレット105間の接触を増強してもよく、次いで導電性の機械的ストッパーにより所定の位置に機械的に保持してもよく、ストッパーは、ひいては集電体106などのより大きな集電体プレートに接続されてもよい。一部の実施形態で

40

50

は、ペレット105を、任意選択で高温耐性材料により加えられる機械的圧力の助けを借りて床に充填し、次いで非酸化性雰囲気中で焼結してもよい。その結果は、ペレット105間接触抵抗が低い、一緒に融合されているペレット105の床である。ペレット105の焼結床は、負極102を形成することができる。

【0193】

種々の実施形態では、ペレット105は、タコナイトまたはマグネタイトまたはヘマタイトなどの鉄鉱石ペレットから生産してもよい。種々の実施形態では、ペレット105は、鉄鉱石ペレットを還元して、鉄金属(Fe^0)、ウスタイト(FeO)、またはそれらの組合せなどの、より金属性(より還元された、酸化度がより低い)材料を形成することにより生産することができる。種々の非限定的な実施形態では、ペレット105は、還元タコナイト、直接還元(「DR」)タコナイト、直接還元鉄(「DRI」)ペレット、またはそれらの任意の組合せであってもよい。

【0194】

種々の非限定的な実施形態では、ペレット105は、セメンタイト形態の鉄(Fe_3C)を含む。鉄電池には鉄含有出発材料が必要であるが、セメンタイト形態の鉄(Fe_3C)は、入手または輸送がより簡単であるかまたはコストが低い場合がある。種々の実施形態では、セメンタイト(Fe_3C)を、鉄含有電池の出発電極材料として使用してもよい。例えば、ペレット105を、まずセメンタイト(Fe_3C)から形成してもよい。セメンタイト(Fe_3C)を、電池100の初期稼動前または稼動中にまずマグネタイトに変換してもよく、エネルギーを貯蔵するために、マグネタイトを、他の鉄酸化状態間で可逆的に循環させてもよい。マグネタイトへの変換は、いずれの場合でも電池100で生じてもよく、電池100のアセンブル前に外部で実施されなくともよい。セメンタイト(Fe_3C)開始ペレット105は、大部分がセメンタイト(Fe_3C)の鉱石ペレットの形態をとっていてもよく、および／または大部分がセメンタイト(Fe_3C)粉末の成形ペレットの形態としてでもよい。種々の実施形態では、低比表面積セメンタイト材料のペレット105を、電池100のアノードとして処理し、約25mA/gの電流密度で電池100を放電することにより、高比表面積酸化鉄相を作出することができる。この高比表面積酸化鉄相を、負極102として使用することができる。

【0195】

市販のDRIペレットは、必ずしも電気化学的性能を最大化するために最適な化学的および物理的特性を有するとは限らない。種々の実施形態では、DRIペレットを負極102にアセンブルする前に、DRIペレットに対して*ex-situ*処理を実施する。種々の実施形態は、より良好な化学的および物理的特性を達成するため、DRIペレットを電気化学セルへと導入する前に、機械的、化学的、および／または熱的プロセスでDRIペレットを処理すること(すなわち、DRIペレットを*ex-situ*で加工すること)を含む。より良好な化学的および物理的特性としては、より高い含有量の望ましい不純物(例えば、水素発生反応(HER)抑制剤)、より低い含有量の望ましくない不純物(例えば、HER触媒)、より高い比表面積、より高い総多孔度、異なる孔サイズ分布(例えば、物質輸送抵抗を低減するためにマルチモーダルな)、異なるペレットサイズ分布(例えば、床充填を増強するためにマルチモーダルな)、異なるアスペクト比(例えば、床充填を強化するため)などを挙げることができる。DRIペレットに*ex-situ*で適用することができる機械的プロセスとしては、破碎、粉体化、および／または粉末化を含んでもよい。DRIペレットに*ex-situ*で適用することができる熱プロセスとしては、還元雰囲気(例えば、水素)、酸化雰囲気、および／または浸炭(例えば、一酸化炭素および／または二酸化炭素)雰囲気にて高温でDRIペレットを加工することを挙げることができる。*ex-situ*でDRIペレットに適用することができる化学プロセスとしては、酸エッチングなどを挙げることができる。種々の実施形態では、放電反応中のDRIペレットの利用可能な容量を増加させるため、鉄をエッチングし、DRIペレットの孔を拡大することになる酸浴(例えば、濃HCl)に浸漬することによりDRIペレットを前処理して、酸浴でエッチングしないDRIペレットと比較してDRIペレットの総多

10

20

30

40

50

孔度を増加させることができる。前処理後、エッチングされ今や多孔性であるDRIペレットを、負極102へとアセンブルしてもよい。エッチング時間を最適化して、酸エッチング溶液へと活性物質を過剰に失うことなく、DRIペレットの使用可能な容量を増加させることができる。種々の実施形態では、DRIを、電気化学セルの電極として使用することができ、電流で充電することができる。このプロセスは、DRIの表面積を増加させることができる。

【0196】

集電体106は、負極102と電氣的に接続されている導電性プレートの形態であってもよい。しかしながら、集電体106は、図2Aに関して下記で考察されているように、他の構成を有していてもよい。

【0197】

アルカリ性電解質中の空気電極103において放電時に生じる正極半反応は、 $O_2 + 4e^- + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$ であってもよく、完全に金属性の鉄（完全充電された負極）から開始する、負極102で生じる対応する半反応は、 $2Fe \rightarrow 2Fe^{2+} + 4e^-$ であってもよく、正味放電反応は、 $2Fe + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_2$ となる。種々の実施形態では、空気電極103に酸素が送達されてもよい。空気電極103へのこの酸素の送達、は、気体状態、液体状態、または固体状態の酸素含有化合物を含む、気体状酸素以外の形態で行われてもよい。

【0198】

一連の鉄原子価状態（0～3+）および対イオン O^{2-} 、 OH^- 、 S^{2-} などを用いた、種々の構成の出発物質が可能である。例えば、他の考え得る放電産物としては、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeO 、 $FeOOH$ 、 FeS 、 FeS_2 など、およびそれらの組合せが挙げられる。

【0199】

種々の実施形態では、ペレット105を床に充填して負極102を形成することにより、個々のペレット105間にマクロ孔を作出することができる。加えて、種々の実施形態では、個々のペレット105は各々、多孔性の、例えばマイクロ多孔性の表面を有してもよい。ペレット105の表面のマイクロ孔は、ペレット105が滑らかな球体である場合よりも、各々個々のペレット105に対してより大きな表面積を提供することができる。ペレットの孔サイズは様々であってもよい。一部の実施形態では、ペレット105は、1ミクロン～10ミクロンなど、1ミクロンよりも大きな容積加重平均孔サイズを有してもよい。ペレット内の孔サイズ分布は、水銀圧入ポロシメトリーにより測定することができる。水銀圧入ポロシメトリーは、加圧チャンバーを使用して水銀をペレットの孔に押し込む技法である。水銀はまずより大きな孔へと押し込まれ、チャンバーが徐々に加圧されると共に、水銀は益々より小さな孔へと押し込まれる。ウォッシュバーン式などの物理的関係性を使用して、加えられた圧力を孔サイズに関連させることができ、容積または面積加重孔サイズ分布が得られる。孔サイズ分布を、累積分布に変換してもよく、そこから、表1、表2、および表3に記載されており、上記で考察されているような、d孔、90%容積およびd孔、50%表面積の値を推定することができる。

【0200】

図6は、本開示の種々の実施形態による、電池100の概略図であり、マクロ孔602およびマイクロ孔604の拡大図が示されている。マクロ孔602は、ペレット105を床に充填した際に、個々のペレット105間の隙間により作出される。マクロ孔602は、非常に厚い（例えば、複数センチメートルの）電極102にわたるイオン輸送を容易にすることができる。ミクロ孔604は、ペレット105自体の表面の変形であってもよい。マイクロ孔604は、高表面積活性物質が電解質104と接触することを可能にし、固体間電気化学反応により活性物質の高い利用能を可能にすることができる。マイクロ孔としては、ペレットの亀裂を挙げることができる。そのような亀裂は、ペレットの生産中に形成されてもよく、または亀裂を引き起こす機械的荷重を加えることなどにより、後に導入してもよい。マクロ孔602およびマイクロ孔604を有するこの電極構造は、非常に

10

20

30

40

50

高い面積容量を達成するために厚い電極が必要であり得る定置型の長期エネルギー貯蔵のための非常に厚い電極のレート容量を向上させるのに特に有用である。

【0201】

図7は、電池100の単一のペレット105を示す。ペレット105は、ペレット105の固相表面702にマイクロ孔604を含んでいてもよい。電解質104は、マイクロ孔604を満たしていてもよく、それにより、ペレット105である球体の外側表面積に、マイクロ孔604に関連付けられる液相電解質領域および固相領域表面702の両方を付与することができる。マイクロ孔604が電解質で満たされていることにより、表面702が電解質をペレットの外部表面に接触させる固相領域を低減させ、ペレット105に低有効比表面積（例えば、 $\text{低m}^2/\text{g}$ ）を付与し、それにより固相表面702の電解質濃度境界層が低減される。水性電池の多数の金属アノード（例えば、Zn、Fe、Al）は、電解質との自発的反応により自己放電を起こし、酸化金属および水素ガスを形成することが知られている。長期エネルギー貯蔵システムの場合（例えば、放電期間が、8～20時間、20～24時間、24時間、またはそれよりも長期間など、8時間またはそれよりも長期間の放電期間を有するシステム）、セルは、完全な放電サイクルが完了する前に著しい割合の貯蔵容量を自己放電する可能性があるため、自己放電は、性能を制限する場合がある。一部の実施形態では、比表面積が小さい（例えば、 $\text{低m}^2/\text{g}$ ）金属電極を使用して、低レート長期エネルギー貯蔵システムにおける自己放電を抑制する。多数の典型的で現代的な電気化学セルでは、反応が起こるための多数の表面部位を導入することにより高レート容量（すなわち、高出力）を容易にするために、比表面積が高いことが望ましい。長期システムでは、レート容量の必要性が著しく低減されるため、低比表面積電極は、自己放電率を最小限に抑えつつ、目標のレート容量の必要性を満たすことができる。

【0202】

種々の実施形態では、薄い不動態化膜（例えば、 Na_2MoO_4 ）を形成する電解質104添加物を電池100に添加する。このようにすると、アノードの自己放電を、アノードの表面の小さな層のみに限定することができる。この不動態化膜は、自己放電反応の程度を限定する。金属アノードの反応性を回復するために、短くて強い充電パルスは表面膜を還元することができる。表面膜が還元されると、放電反応が進行し得る。

【0203】

種々の実施形態では、抵抗要素を、電池100に意図的に導入して、ゆっくりとした充電を可能にする。他のセル部品（すなわち、負極102または負集電体106ではないもの）の実効抵抗を増加させることにより、より大きな全体的セル分極を達成することができる。これを行うことにより、負極102のより大きな分極を引き起こすことができる。上乘せ分の負極102分極が十分に大きい場合、負極がFe電極である場合の電極102の絶対電位は、十分に低くなり、より低いセルレベル電流で $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}$ 反応を活性化することができる。この効果は、電解質104、カソード（例えば、電解質103）、またはカソード集電体の実効抵抗を増加させることにより達成することができる。

【0204】

図2Aは、本開示の種々の実施形態による電池200の概略図である。電池200は、電池100に類似しているため、それらの間の相違のみを詳細に説明するものとする。

【0205】

図2Aを参照すると、電池200は、空気電極103、負極102、液体電解質104、および集電体106が配置された容器101を含む。液体電解質104により、空気電極103と負極102とが隔てられていてもよい。また、液体電解質104は、負極102を含浸していてもよい。

【0206】

種々の実施形態では、負極102は、ブリケット形ペレット115を含んでいてもよい。本明細書では、「ブリケット形状」は、丸みを帯びた四角柱を指すことができる。例えば、ペレット115は、10～500mmの範囲の長さ、5～250mmの範囲の幅、および5～200mmの範囲の厚さを有してもよい。一部の実施形態では、ペレット115

は、約 100 mm の長さ、約 50 mm の幅、および約 30 mm の厚さを有してもよい。種々の非限定的な実施形態では、ペレット 115 は、約 50 % ~ 約 1 % の範囲の内部多孔度を有してもよい。

【0207】

種々の他の実施形態では、ペレット 115 は、ホットブリケット鉄（「HBI」）で形成されていてもよく、ペレットを組み合わせることおよび凝集させることにより形成されていてもよく、または粉末鉄微粉などの粉末金属を組み合わせることおよび凝集させることにより形成されていてもよい。

【0208】

集電体 106 は、負極 102 と電気的に接続されている導電性材料で形成されていてもよい。集電体 106 は、負極 102 の下部表面および側面に直接接触してもよい。一部の実施形態では、集電体 106 は、任意選択で、その内部領域に直接接触するように負極 102 にわたって延在する突出部 109 を含んでいてもよい。また、突出部 109 は、電極 102 内の有効輸送長を、ペレット床総厚から突出部 109 間隔へと低減することができる。加えて、こうした突出部 109 を使用して、ペレット床に機械的クランプ機構を取り付けて、集電要素としての役目を果たしつつ、ペレット床に下向きの力を組み込むことができる。例えば、図 2B は、電極 102 を圧縮しペレット 115 の床を覆う例示的なプレート 250 を示す。プレート 250 は、プレート 250 を突出部 109 に付着させ、プレート 250 が負極 102 であるペレット 115 の床に圧縮力を及ぼすことを引き起こすクランプ 252 により、突出部 109 に取り付けることができる。このように、プレート 250 およびクランプ 252 は、機械的クランプ機構であってもよい。同様に、集電体は、磁石を使用して、負極 102 を形成する材料を圧縮することができる。例えば、プレート 250 は、筐体 101、突出部 109、および／または集電体 106 の底部に引き付けられる磁石であって、プレート 250 をペレット 115 へと引っ張って、負極 102 であるペレット 115 の床を圧縮することができる磁石であってもよい。一部の実施形態では、集電体 106、突出部 109、および／または電池 200 の別の要素は磁性であってもよく、ペレット 115 を下方におよび／または互いに引っ張ってペレット 115 の床を圧縮することができる。一部の実施形態では、集電体 106 は、2 部分集電体であってもよく、第 1 の部分は、負極 102 の前面に取り付けられており、第 2 の部分は、負極 102 の後面に取り付けられている。電極の前面は、概して電解質に向かって配置されている表面であっててもよく、電極の後面は、概して電解質から離して配置されている表面であっててもよい。一部の実施形態では、第 1 の部分は、前面に付着されていてもよく、多孔性構造（例えば、メッシュ）であってもよく、後面に付着されている第 2 の部分は、中実物であってもよい。電極の前面および電極の後面に集電体を設けることは、クランプ力の適用を支援することができ、電極全体にわたってより均一な反応速度を可能にすることができる。集電体の前部および後部を一緒に短絡させて、反応速度分布に影響を及ぼすことができる。一部の実施形態では、集電体 106 は、負極 102 にクランプすることができる。

【0209】

金属空気電池では、ペレット化およびブリケット化された電極材料は、高い表面積、大きな内部多孔度、および高い電子伝導率を含む種々の利点を有する。さらなる利点としては、粉末化材料と比較して、ペレット化およびブリケット化された材料の場合は、輸送および取り扱い方法がかなり単純化されより効率的であることが挙げられる。さらなる利点としては、負極の製造が単純であることが挙げられる。一部の実施形態では、電極は、ペレットを容器または入れ物へと分散または注ぐことにより形成することができる。材料の高い電子伝導性およびペレットの重量の組合せは、鉄を豊富に含む材料が高密度であることの結果であってもよく、ペレット間の低接触抵抗を提供する。

【0210】

ペレットを構成することができる材料の電気伝導率は、一般に、高から低の順に Fe 金属 $> FeO > Fe_3O_4 > Fe_2O_3$ と順位付けられる。しかしながら、より高い導電率を有するより還元された材料は、加工時により大きな入力エネルギーも必要とし、したがっ

10

20

30

40

50

てより高価であり、準備するのが難しい。したがって、一般に、ウスタイトおよびある量の鉄金属を含有する混合相などの材料、例えば、 Fe/FeO 、または $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、または $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ が好ましい。例えば、ウスタイト (FeO) は、入力エネルギーおよび加工コストと電気伝導率との所望のバランスを提供することができる。具体的であるが非限定的な例として、ペレットは、 FeO に近い組成を有する還元タコナイトペレットとして生産することができる。

【0211】

1つの具体的な例として、ペレットは、多孔度が50%（容積）であり、典型的な直径が10ミリメートル（mm）である、金属性鉄のほぼ球形のペレットであってもよい。負極は、厚さが2センチメートル（cm）であってもよく、ペレットの充填床で形成されていてもよい。硬質充填球体の場合、ランダム最密充填球体の充填密度はおよそ64%であってもよく、最密充填球体は74%の充填密度に達する場合があることが知られている。したがって、負極の全体的固相密度は、およそ32%（50%×64%）～39%（50%×74%）であってもよい。負極は、6M（mol/L）濃度の水酸化カリウム（KOH）で構成される液体電解質で浸潤されている。

【0212】

提案されている負極構造のさらなる利点としては、ペレット間の隙間空間に低屈曲性電解質経路が存在することが挙げられ、その存在は、迅速な液相イオン輸送を可能にし、厚く高面積容量（ $>0.1\text{Ah}/\text{cm}^2$ ）の金属負極の使用を可能にする。また、本開示の概念は、ペレット多孔度および充填密度を独立して変化させることができるため、電極表面積（すなわち、固液界面面積）および電極多孔度の独立した調整を可能にする。

【0213】

本発明のさらなる利点として、ペレットは、乾燥状態で拡散および充填することによりアセンブルすることができる。他の実施形態では、ペレットをまず液体電解質に分散させ、次いで電池容器に注ぎ、拡散させることができる。種々の実施形態では、ペレットを支持する容器は、種々の形態をとることができる。図1および図2ではペレット床として例示されているが、負極102は、円錐、管などの種々の異なる形状を有してもよい。

【0214】

図12A～12Fは、ペレット105の規則正しいアレイを含む代替的な電極構成を有する例示的な電池1200A～1200Fの断面図である。電池1200A～1200Fは、電池100に類似していてもよい。それらの間の相違のみを詳細に考察するものとする。

【0215】

図12Aを参照すると、電池1200Aは、ペレット105を支持する1つまたは複数の円錐形入れ物1202を含んでいてもよい。円錐形入れ物1202は、ペレット105の自己整列を可能にすることができる。円錐形入れ物1202は、電解質104のスィミングプールの底部に複数の円錐形入れ物1202が配座されている大きな「スィミングプール」型の反応器を有することにより、負極102のモジュール式设计を可能にすることができる。円錐形入れ物1202は、床集電のための費用効果が高い設計であり得る。

【0216】

図12Bを参照すると、電池1200Bは、負極102を形成する負極ペレット105のアレイを支持する入れ物101を含んでいてもよい。1つまたは複数の正極103が負極102に挿入されていてもよい。ペレット105は、互いにおよび／または集電体106と電氣的に接続されていてもよい。セパレータ107は、正極103を取り囲み、負極102から電氣的に絶縁することができる。

【0217】

図12Cに示されているように、電池1200Cは、負極ペレットのアレイを完全に貫通して延在する正極103であってもよい。電池1200Cでは、ペレット105は、電極103と交互に積み重ねて配置されていてもよい。図12Dの電池1200Dを参照すると、電池1200Dは、セパレータが省略されていることを除いて、電池1200Cと

10

20

30

40

50

同様である。電池 1 2 0 0 D では、ペレット 1 0 5 は、電極 1 0 3 と共に電解質 1 0 4 に吊るされている支持床になるように配置されていてもよい。

【0 2 1 8】

図 1 2 E は、本開示の種々の実施形態による、別の例示的な電池 1 2 0 0 E を示す。電池 1 2 0 0 E では、ペレット 1 0 5 は、形状が円形であってもよい電極 1 0 3 を取り囲む六角形アレイに配置されていてもよい。図 1 2 F は、本開示の種々の実施形態による、別の例示的な電池 1 2 0 0 F を示す。電池 1 2 0 0 F では、ペレット 1 0 5 は、形状が六角形であってもよい電極 1 0 3 を取り囲む六角形アレイに配置されていてもよい。

【0 2 1 9】

上記で考察されているように、本開示のペレットは、いかなる特定のペレット形状にも限定されない。種々の実施形態では、ペレットは、図 3 A に例示される塊成焼結鉄ペレット 3 0 5 などの、種々の異なる形状を有する鉄塊成物であってもよい。塊成焼結鉄ペレットは、対称性および／または非対称性の形状を有してもよい。一例として、塊成焼結鉄ペレットは、球形、楕円形、円柱形、またはプレート形などの対称性形状を有してもよく、または顆粒などの不規則形状を有してもよい。種々の実施形態では、塊成焼結鉄ペレット 3 0 5 は、連続送給焼成炉、バッチ式焼成炉、高炉、または任意の他のタイプの炉を使用して形成することができる。具体的な例として、炉が連続送給焼成炉である場合、炉 3 0 7 は回転管で構成されていてもよい。稼動中、鉄粉末粒子 3 0 2 を、炉 3 0 7 へと送給することができる。炉 3 0 7 は、鉄粉末粒子 3 0 2 を回転および加熱して、鉄粉末粒子 3 0 2 を焼結して一緒にし、それにより塊成焼結鉄ペレット 3 0 5 などの塊成焼結鉄ペレットを製造することができる。塊成焼結鉄ペレット 3 0 5 などの塊成焼結鉄ペレットは、ペレット 1 0 5、1 1 5 などの、本明細書で考察されている焼結ペレットと同じ化学的性質および形態学的特徴を提供することができ、種々の実施形態では、他の成形ペレットの代わりに使用することができる。塊成焼結鉄ペレット 3 0 5 などの塊成焼結鉄ペレットは、一緒に接合されて塊成焼結鉄ペレット 3 0 5 などの塊成焼結鉄ペレットを形成する鉄粉末粒子 3 0 2 の焼結接合部にネック部 3 0 9 を含んでいてもよい。

【0 2 2 0】

鉄塊成物として形成されたペレットを使用することの利点は、塊成焼結鉄ペレット 3 0 5 などのそのような鉄塊成物ペレットの製造が、ペレット 1 0 5、1 1 5 などの球形および／またはブリケット形ペレットの製造よりも安価であり得ることである。

【0 2 2 1】

種々の実施形態では、電極全体などの焼結鉄電極および／またはペレット 1 0 5、1 1 5、3 0 5 などの個々のペレットは、製鋼プロセス（例えば、D R I）に由来する破碎前駆体および／または副産物材料（例えば、微粉）で形成することができる。例えば、D R I 前駆体および D R I 微粉を破碎し、熱および圧力下で結合剤を用いて成形し、次いで焼結して、ペレット 1 0 5、1 1 5、3 0 5 などの形状の多孔性鉄電極、ならびに／またはシート、プレート、バー、円柱、およびその他の形状を含むがそれらに限定されない他の形状の電極を形成することができる。

【0 2 2 2】

図 3 B ～ 3 D を参照して下記で考察されている種々の実施形態は、本明細書に記載の電池 1 0 0、2 0 0、4 0 0、8 0 0、8 1 4、9 0 0、1 0 0 0、1 1 0 0、および 1 2 0 0 などの電池用の焼結多孔性金属電極の製作を提供する。

【0 2 2 3】

図 3 B は、焼結多孔性金属電極を製作するための 1 つの実施形態方法 3 5 0 を示す。方法 3 5 0 は、ブロック 3 5 1 にて金属および 1 つまたは複数の添加物を混合して生成形ペレットを成形し、ブロック 3 5 2 にて生成形ペレットを焼結して多孔性金属電極を形成することを含んでいてもよい。

【0 2 2 4】

ブロック 3 5 1 における、「生」成形ペレットを成形するための金属および 1 つまたは複数の添加物の混合は、生成形ペレットを成形するための金属および 1 つまたは複数の添

10

20

30

40

50

加物の混合物をホットプレスすることを含んでいてもよい。種々の実施形態では、金属は鉄を含んでいてもよい。種々の実施形態では、添加物は、孔形成剤および結合剤添加物の組合せを含んでいてもよい。具体的な例として、鉄、ポリエチレン、および硫化ビスマス粉末の混合物をホットプレスして、生成形ペレットにしてもよい。種々の実施形態では、ポリエチレンは、焼結ステップ中に蒸発する生成形結合剤および孔形成剤の両方として作用することができる。ポリエチレンは、焼結温度よりも低い温度で昇華することができる。種々の実施形態では、窒素（例えば、 N_2 ）雰囲気またはアルゴン／水素（例えば、 $Ar(95\%) / H_2(5\%)$ ）または他の相対的アルゴンおよび水素濃度）雰囲気において、室温で固相であり、室温と焼結温度との間では液相または気相である任意の無機または有機材料など、必ずしも結合剤としての役目を果たさない他の孔形成剤添加物を使用してもよい。種々の実施形態では、複数タイプの結合剤を、金属への添加物として一緒に混合してもよい。複数タイプの結合剤の混合を使用して、具体的なマイクロ構造形態を目標とし、結合剤焼却中に粉末床を安定させることができる。

【0225】

ブロック352における多孔性金属電極を形成するための生成形ペレットの焼結は、ある時間－温度プロファイルで生成形ペレットをガス雰囲気中で焼結することを含んでいてもよい。ガス雰囲気は、窒素（例えば、 N_2 ）雰囲気またはアルゴン／水素（例えば、 $Ar(95\%) / H_2(5\%)$ ）または他の相対的アルゴンおよび水素濃度）雰囲気であってもよい。種々の実施形態では、時間－温度プロファイルは、線形の時間－温度プロファイルであってもよく、または非線形の時間－温度プロファイルであってもよい。例えば、線形の時間－温度プロファイルは、線形温度上昇期間、それに続く一定均熱温度期間、それに続く線形降下期間を含んでいてもよい。具体的な例として、ガス雰囲気におけるある時間－温度プロファイルでの生成形ペレットの焼結は、窒素（例えば、 N_2 ）雰囲気またはアルゴン／水素（例えば、 $Ar(95\%) / H_2(5\%)$ ）または他の相対的アルゴンおよび水素濃度）雰囲気中で、生成形ペレットを、 $850^{\circ}C$ までの線形温度上昇、 $850^{\circ}C$ で15分間の均熱、および室温への線形降下で焼結することを含んでいてもよい。別の例として、非線形の時間－温度プロファイルは、ポリエチレン孔形成剤などの孔形成剤の蒸発速度をより良好に制御するために、複数の勾配および均熱を有してもよい。例えば、非線形の時間－温度プロファイルは、非線形温度上昇期間、その間に降下および上昇期間を有する2回またはそれよりも多くの均熱温度期間、および非線形降下期間を有してもよい。

【0226】

図3Cは、焼結多孔性金属電極362を形成するための実施形態システム360を示す。システム360は、一連の加熱要素364およびベルト366を有する連続ローラー炉を含んでいてもよく、ローラーは、加熱要素364により加熱されている間に、ベルト366上の物品を一方の端部から別の端部へと炉を通過させて運搬するように構成されている。加熱要素364下の領域は、水素タンク369により供給される純粋な水素（ H_2 ）の雰囲気など、制御された雰囲気条件を有するように構成されていてもよい。システム360は、焼結多孔性金属電極362を形成するために使用される酸化鉄粉末などの金属粉末371を支持するホッパー、入れ物、ドラムなどの粉末供給370を含んでいてもよい。金属粉末371が酸化鉄粉末である場合、酸化鉄粉末は、完全に酸化された（ Fe_2O_3 ）粉末供給原料がもたらされることになる高温において空気中で酸化させてもよくまたは酸化させなくともよい。金属粉末371を、粉末供給からベルト366上に堆積させ、炉（すなわち、加熱要素364下）へと送給する前に圧縮してもよい。例として、金属粉末371を、炉の前方にあるスロットダイ、圧縮ローラー372、プレス、または他の圧縮タイプのデバイスで圧縮してもよい。圧縮された金属粉末を、ベルト366により炉の長さに沿って加熱要素364下へと送給してもよい。金属粉末371が、ベルト366を移動しながら、水素雰囲気中で加熱要素364により加熱されると共に、 H_2O 蒸気を金属粉末から放出させることができる。水素は、高温で酸化鉄を還元して水および金属性鉄を形成する（すなわち、 $FeO_x + H_2 \rightarrow H_2O + Fe$ ）。得られる金属粉末（例えば、鉄粉末）は、ベルト366上を炉を通過して連続的に回転し、粒子が焼結されて一緒になること

が可能になり、焼結多孔性金属電極 362（例えば、焼結多孔性 Fe 電極）が連続的な様式で形成される。一部の実施形態では、焼結多孔性金属電極 362 は、炉を出たら、ナイフ 378、ピンチ切断器、切断ジェット、または焼結多孔性金属電極 362 を断片へと切断するように構成された任意の他のタイプのデバイスなどにより、断片へと切断されてもよい。一部の実施形態では、焼結多孔性金属電極 362 は、その重量によりバラバラになって、断片になってもよい。

【0227】

図 3D は、焼結多孔性金属電極 362 を形成するためのシステム 380 を示す。システム 380 は、金属粉末 371 が炉に送給される前に金属シート 382 を金属粉末 371 下に敷いてもよいことを除いて、上記に記載のシステム 360 と同様であってもよい。このようにして、金属粉末 371 を金属シート 382 上で直接焼結し、それにより統合された集電体を有する焼結多孔性金属電極 362 を連続的に形成することができる。金属シート 382 は、金属粉末 371 を上に載せた状態で炉に送給され、ベルト 366 上の金属粉末 371 を支持する金属のロールであってもよい。例えば、金属シート 382 は、金属粉末 371 が堆積および圧縮される前に、ベルト 366 上のリールツーリールシステム（reel to reel system）により送給することができる。種々の実施形態では、金属シート 382 は、金属箔であってもよい。様々な実施形態では、金属シート 382 は、ニッケル、鉄、鋼鉄など、集電体として作用するように選択される任意の金属で形成することができる。

【0228】

図 4 は、本開示の種々の実施形態による電池 400 の概略図である。電池 400 は、電池 100 に類似しているため、電池 100 と電池 400 との間の相違のみを詳細に説明するものとする。電池 400 は、粉末金属供給原料、金属微粉、金属粒などで形成される組成物など、より小さな粒子組成物中に配置された球形ペレット 105 を含んでいてもよい。

【0229】

長期電気化学的エネルギー貯蔵は、非常に低コストの材料投入から利益を得ることができる。電池 100 の球形ペレット 105 は、非常に低コストの材料を提供することができるが、球形ペレット 105 との接触に必ず伴う接触点が限定されるため、球形ペレット 105 を通る電気およびイオン伝導率は理想的ではない場合がある。より良好な電気およびイオン伝導率を提供するための 1 つの解決策は、負極 102 などの電極として粉末金属供給原料を使用することであってもよい。電極として使用される粉末金属供給原料は、調整された電気およびイオン伝導率を提供することができるが、粉末金属供給原料は、特に球形ペレット 105 と比較して、生産が高コストであり得る。

【0230】

種々の実施形態は、排他的に粉末金属供給原料の電極よりも低コストであり、および／または排他的に球形ペレットの電極よりも高い電気伝導率を提供する複合金属電極アーキテクチャを提供することができる。本明細書で使用される場合、ペレットの平均幅または直径は、粉末金属供給原料中の粉末粒子の平均幅または直径よりも少なくとも 10 倍大きい。種々の実施形態では、複合金属電極アーキテクチャは、球形ペレットと、粉末金属供給原料などのより小さな金属粒子組成物との混合物を含んでいてもよい。例えば、図 4 に示されているように、負極 102 は、粉末金属供給原料などのより小さな金属粒子組成物 402 に配置された球形ペレット 105 を含んでいてもよい。負極 102 としての球形ペレット 105 および粉末金属供給原料は、砂の中のビー玉または相対粒子サイズの他の組合せに類似する、より大きな粒子およびより小さな粒子の混合物を提供することができる。一部の実施形態では、より大きなペレット間のマクロ孔は、より小さなペレットを含む。球形ペレット 105 および粉末金属供給原料で形成された複合金属電極は、高度に調整可能であってもよいコスト、電気伝導率、および／またはイオン伝導率を有する電極アーキテクチャを提供することができる。一部の実施形態では、複合金属電極は、液体電解質 104 で湿潤されていてもよい。複合金属電極に含まれる粉末金属供給原料は湿潤されていてもよい。球形ペレット 105 および粉末金属供給原料で形成された複合金属電極

は、排他的に球形ペレット 105 で形成された電極よりも低い鉄対電解質比を有してもよい。粉末金属供給原料 402 は、電極 102 のペレット 105 間の電気伝導率、およびさらに電極の総充填密度を向上させる。

【0231】

種々の実施形態では、複合金属電極アーキテクチャは、球形ペレットと、金属微粉または削りくずなど、より小さな金属粒子組成物との混合物を含んでもよい。例えば、図 4 に示されているように、負極 102 は、タコナイトと、導電性 DRI 微粉で構成されるより小さな金属粒子組成物 402 とで構成される球形ペレット 105 を含んでもよい。ペレット 105 のバルク鉄供給原料として使用される低コストタコナイトペレットと、より小さな金属粒子組成物 402 としての、廃棄物導電性 DRI 微粉とを組み合わせることにより、電池 400 のアセンブル時の導電性電極を形成するコストを削減することができる。他の例として、複合金属電極アーキテクチャは、より大きな鉄鉱石ペレット（例えば、タコナイト、DRI、海綿鉄、アトマイズ鉄など）および金属微粉または削りくず（例えば、DRI、タコナイト、海綿鉄、アトマイズ鉄などの微粉または削りくず）などのより小さな金属粒子組成物などの、異なるサイズの鉄鉱石粒子の混合物を含んでもよい。

【0232】

一部の実施形態では、導電性材料が個々のペレット間に分散されるように、導電性繊維、ワイヤ、メッシュ、またはシートをペレットに追加することにより、金属電極の電気伝導率を増加させる。

【0233】

種々の実施形態は、再生可能エネルギー過剰生産を使用するバルクエネルギー貯蔵システムのための活性物質のオンサイト合成を提供する。種々の実施形態では、化学的成本は、本明細書で考察されているデュアルユースの金属空気電気化学セルの実施形態などの実施形態電池を含むエネルギー貯蔵プラントを構成することにより低減することができる。エネルギー貯蔵プラントの初期使用は、非常により低コストの投入化学物質および非常に安価なまたは無料の再生可能エネルギーを使用して、ペレット 105、115、305 などの金属性ペレットなどの重要な活性物質をオンサイトで合成することである。エネルギー貯蔵プラントの次の使用は、合成された化学物質が、ペレット 105、115、305 などの金属性ペレットなどの活性物質である実際のエネルギー貯蔵プラントとしてであってもよい。例えば、最終的に非常に大きな電池で使用されることになる金属粉末は、電池の試運転の前に、例えば、オンサイトの再生可能資源（例えば、風力、太陽光など）を動力源とするアルカリまたは PEM 電解により電気化学的に生成される水素を使用して直接還元することにより、デュアルユースエネルギー貯蔵プラントにおいてオンサイトで合成することができる。この第一段階での活性物質のオンサイト生産は、生産コストを低下させるだけでなく、出荷コストを潜在的に回避することができる。鉄鉱石が活性物質の供給源である実施形態では、再生可能エネルギーを使用して、デュアルユースエネルギー貯蔵プラントで鉱石を還元するための熱エネルギーを提供することができる。加えて、任意選択で、再生可能エネルギーを使用して、鉱石を還元するための還元ガスとして水素を生産することができる。鉱石または還元鉱石は、任意選択で、鉄含有ペレットの形態であってもよい。

【0234】

種々の実施形態では、ペレット 105、115、305 などの金属性ペレットを、デュアルユースエネルギー貯蔵プラントの第 1 段階で合成し、デュアルユースエネルギー貯蔵プラントの第 2 段階で負極に使用することができる。図 5 は、再生可能過剰生産を使用するバルクエネルギー貯蔵システムのための、ペレット 105、115、305 などの金属性ペレットなどの活性物質をオンサイト合成するための実施形態方法 500 を示す。ブロック 501 では、稼働の第 1 段階中に、デュアルユースエネルギー貯蔵プラントを稼働させて、ペレット 105、115、305 などの金属性ペレットなどの活性物質を生産してもよい。例えば、鉄鉱石が活性物質の供給源である場合、鉱石を、デュアルユースエネル

10

20

30

40

50

ギー貯蔵プラントにおいてオンサイトで還元して、ペレット105、115、305などの金属性ペレットを合成してもよい。ブロック502では、稼働の第2段階中に、デュアルユースエネルギー貯蔵プラントは、長期エネルギー貯蔵のために活性物質を使用することができる。例えば、ペレット105、115、305などの合成された金属性ペレットを、電池の電極102など負極に負荷して（またはそうでなければ堆積、添加、成形など）、デュアルユースエネルギー貯蔵プラントによる長期エネルギー貯蔵を支援することができる。種々の実施形態では、ブロック501および／または502の操作は、再生可能エネルギーを使用して実施してもよい。

【0235】

図8Aは、本開示の種々の実施形態による電池800の概略図である。電池800は、電池100に類似しているため、それらの間の相違のみを詳細に説明するものとする。電池800は、電解質104が負極102を流動するように構成されていてもよい。例えば、電池800は、電解質104を、一定の流速、可変流速などの選択された速度で、電極102を構成するペレット105にわたってポンプ送出することが可能になるように構成された循環ポンプ802および配管を含んでいてもよい。活性物質ペレット105で構成された非常に厚い（複数センチメートルの）電池電極102にわたる電解質104の輸送は、困難であり得る。電解質104の輸送速度が低いと、ペレット105に基づく電極102の過電圧損失が増加する可能性がある。電解質104を厚い電極102にわたって流動させることにより、個々のペレット105への電解質の流動を容易にする対流輸送を導入することができる。上記で考察されているように、ペレット105はマイクロ多孔性であってよく、反応条件は、電極102のペレット105床全体の厚さにわたって、およびペレット105床のマクロ孔602などのマクロ孔にわたって生じ得る電解質104濃度境界層を減少させることにより利益を得ることができる。電解質104流動は、一般に、電極102のマクロ構造およびマイクロ構造全体にわたって電解質104組成を均質化することにより、過電圧損失を減少させることになる。電解質104流速は、好ましくは、ポンプ送出により消費されるあらゆるエネルギーが、望ましくない量のエネルギーを消費しないように十分に低くなるように選択することができる。種々の実施形態では、電解質104流速は、定常流速または可変流速であってもよい。

【0236】

種々の実施形態では、電解質104を、低速だが一定の流速で電池電極102（例えば、活性物質ペレット105で構成されている電池電極102）にわたって流動させることにより、電解質104の個々のペレット105への流動を容易にする対流輸送を導入することができる。ペレット105はマイクロ多孔性であってよく、反応条件は、ペレット105床全体の厚さにわたって（例えば、電極102にわたって）、およびペレット105床（例えば、電極102の）のマクロ孔にわたって生じ得る電解質104濃度境界層を減少させることにより利益を得ることができる。電解質104流動は、一般に、電極102のマクロ構造およびマイクロ構造全体にわたって電解質104を均質化することにより、過電圧損失を減少させることができる。

【0237】

種々の実施形態では、電解質104配合物は、電池800の充電、放電、およびアイドル状態毎に異なってもよい。状態を切り替える際に異なる電解質104配合物を電池800へと流動させることにより、利用能、自己放電、およびHERを同時に向上させることができる。例えば、連続流動による電解質管理システムの場合、任意選択で、各々が別々の流量コントローラー（例えば、3つのリザーバおよび流量コントローラーの組合せ805、806、807）で電気化学セルに接続されている、任意の数の別個の電解質配合物リザーバが存在してもよい。異なる稼働中に、その瞬間の稼働モード（充電、放電、アイドル）の成分種の最適濃度に基づき、異なる相対量の各電解質配合物を流入させることができる。一部の実施形態では、電解質配合物は、電池800のその瞬間の充電状態に基づいて調整することができる。種々の実施形態では、リザーバおよび流量コントローラーの組合せ（例えば、805、806、807）を使用して、追加の電解質104を電池

10

20

30

40

50

800に添加し、例えば、それにより電解質104蒸発を補償することができる。種々の実施形態では、電池800は、電解質104が電池800から溢流することを可能にすることができる溢流ドレイン820または越流通路を含んでいてもよい。例えば、電解質104は、そのレベルが溢流ドレイン820に到達すると、電解質104のレベルを溢流ドレイン820レベルに維持するために電池800を出て行くことができるため、電解質104のレベルを維持することができる。

【0238】

図8Bは、添加物送達システム815を含む実施形態電池814のブロックダイアグラムである。電池814は、電池100に類似しているため、それらの間の相違のみを詳細に説明するものとする。1つの実施形態では、添加物送達システム815は、添加物保有液体を電池814に送達するポンプであってもよい。別の実施形態では、添加物送達システム815は、添加物保有固体を電池814に送達するドライホッパーであってもよい。1つの例として、添加物送達システム815は、硫黄送達システムであってもよい。具体的な例として、添加物送達システム815が硫黄送達システムである場合、硫黄送達システムは、硫黄保有液体を電池814に送達するポンプであってもよい。別の具体的な例として、添加物送達システム815が硫黄送達システムである場合、硫黄送達システムは、硫黄保有固体（例えば、ポリ硫化物塩、硫化鉄（FeS）など）を電池814に送達するドライホッパーであってもよい。別の例では、添加物送達システム815は、塩送達システムであってもよい。具体的には、添加物送達システム815は、ある特定の固相水素発生阻害剤（例えば、Bi、Sb、As）を可溶性塩として添加することができる。例えば、溶解して、所望の添加物のイオン（例えば、 Bi^{3+} 、 Sb^{3+} 、 As^{3+} ）を溶液中に提供する、所望の水素発生阻害剤の可溶性塩を、添加物送達システム815により液体電解質104に添加することができる。添加物は、阻害剤のイオンから金属へのめっき反応（例えば、 $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^0$ ）の酸化還元電位が、アノード活性物質の充電反応の電位よりも高い半電池電位（RHEに対して測定される（しかし、より低い電池電位において））で生じるように選択することができる。したがって、電池800の充電中、イオン形態のHER阻害剤は、金属電極の表面に電着し、HER阻害剤を電池800電解質104化学に導入するための安価で簡易な戦略を提供することができる。電着阻害剤は、開口多孔度を有する電極であってもよい電極の表面での水素発生反応を抑制する。放電モード中、堆積物は、電解液104へと溶解して戻ることができる。塩添加物は、好ましくは、充電または放電稼働中にカソードの稼働を劣化させないように選択される。別の例として、添加される塩は、炭酸塩であってもよい。一部の実施形態では、添加物送達システム815は、複数の添加物を電池800に送達することができる。例えば、容量利用能を向上させる添加物と組み合わせた、HER反応を抑制するかまたは自己放電を抑制する腐食防止剤などの混合添加物組成物を、添加物送達システム815により送達することができる。別の例として、金属表面上に不動態化層を形成する阻害剤は、鉄表面を脱不動態化する添加物と対をなし、両方とも、添加物送達システム815により送達することができる。一部の実施形態では、添加物送達システム815は、モリブデン酸イオンを含む添加物を送達することができる。一例として、モリブデン酸イオンは、 $\text{KM}o\text{O}_4$ などのモリブデン酸塩化合物を介して添加することができる。1つの具体的な例では、電解質104は、10mMの添加物濃度のモリブデン酸アニオンを含んでいてもよい。他の実施形態では、電解質104は、1～100mMの範囲の添加物濃度のモリブデン酸アニオンを含んでいてもよい。一部の実施形態では、界面活性剤添加物を、添加物送達システム815により送達してもよい。界面活性剤添加物は、酸素発生電極での電解質の表面張力および粘度を低減させ、充電中に、より小さく均一なサイズの制御可能な気泡を発生させることができる。1つの非限定的な例では、1-オクタンチオールを、10mMの濃度でアルカリ性電解質104に添加する。一部の実施形態では、腐食防止剤添加物を、添加物送達システム815により送達してもよい。一部の実施形態では、添加物送達システム815は、液体および／または相間界面阻害剤を送達することができる。一部の実施形態では、添加物送達システム815は、固体の混合物としての添加物を送達することができる。一部の実施形態で

10

20

30

40

50

は、添加物送達システム 815 は、薄い不動態化膜を形成する電解質添加物（例えば、 Na_2MoO_4 ）を送達することができる。したがって、アノードの自己放電は、アノードの表面上の小さな層のみに限定される。しかしながら、金属アノードの反応性を回復するために、短くて強い充電パルスを使用して表面膜を還元することができる。表面膜が還元されると、放電反応が進行し得る。

【0239】

図 8C は、種々の実施形態による、流体接続された（またはそうでなければ液体連通されている）一連の実施形態電池 800 を含む電池システム 850 のブロックダイヤグラムである。電池 800 は、1つの電池 800 からの溢流電解質 104 がその溢流ドレイン 820 を介して次の電池 800 へと流入し、電池 800 間の「液体連通」を確立することができるようにカスケード状に配置されていてもよい。こうした電池 800 を直列に連結することにより、1つの供給源で液体電解質 104 を幾つかの電池 800 に同時に供給することが可能になる。例えば、ポンプ 802 に接続された単一の電解質供給パイプ 851 は、電解質 104 を第 1 の電池 800 に供給することができる。第 1 の電池 800 からの電解質の溢流は、第 2 の電池 800 へとおよび第 3 の電池 800 へと流れることができる。電解質は、第 3 の電池 800 から戻りパイプ 852 へと溢流し、ポンプ 802 により循環して供給パイプ 851 に戻ることができる。このようにして、最後の電池 800 からの溢流を、第 1 の電池 800 へと再循環することができる。電池 800 間をカスケード方式で流れる共有電解質 104 が使用されるシステム 850 では、電解質の属性は、モニタリングステーション 853 など、多数の電池の中央位置でモニターおよび処理することができる。電解質の炭酸化および電解質の脱水などに関する問題を軽減するために組成調整を実行することまたは成分を添加することなどの電解質 104 調整は、モニタリングステーション 853 にて実施することが有益であり得る。モニタリングステーション 853 は、戻りパイプ 852 など、循環電解質 104 の収集構造と併置されていてもよい。一例として、モニタリングステーション 853 は、異なるリザーバおよび流量コントローラーの組合せ（例えば、805、806、807）、濾過デバイス 860、および／または予備電解質供給タンク 855 からの電解質 104 の供給を制御することができる。種々の実施形態では、モニタリングステーション 853 は、電解質健全性をモニターするように構成されていてもよい。電解質 104 を補充、交換、または処理するための適切な時間を決定するために、電池の稼働中に電解質健全性をモニターしてもよい。モニタリングステーション 853 により使用されるフィードバック機構は、手動であってもよくまたは自動であってもよい。モニタリングステーション 853 が自動化システムである場合、電解質品質測定は、電解質成分濃度を連続的に調整する比例積分微分（PID）ループなどの制御ループへの 1つの入力であってもよい。電解質品質測定は、電解質 104 の少量のアリコートに対して *ex situ* で行ってもよく、または電池 800 の稼働中に活性電解質 104 に対してオペランドで行ってもよい。電解質健全性を評価するための 1つ非限定的な方法は、電解質の電気伝導率を測定することである。劣化の 1つ機序は、空気に由来する CO_2 が電解質に溶解するため、電解質が経時的に炭酸化されることである。例えば、導電率プローブを使用して、電解質中の炭酸塩の濃度を評価する。導電率プローブを使用して、電解質の健全性状態をモニターする。モニタリングステーション 853 は、カスケードシステム 850 の一部として示されているが、同様に、図 8A の電解質システムなどの単一の電池の電解質送達システムの一部であってもよい。モニタリングステーション 853 は、予備電解質供給タンク 852 からおよび／または予備電解質供給タンク 852 への電解質 104 の放出を制御して、システム 850 の電解質 104 の容積を増加および／または減少させることができる。モニタリングステーション 853 は、濾過デバイス 860 を通る液体の流動を制御することができる。濾過デバイス 860 は、水、電解質 104 など、それを通して流動する液体を濾過するように構成されていてもよく、モニタリングステーション 853 は、濾過デバイス 860 を出入りする液体の流動を制御することができる。例えば、濾過デバイス 860 は、図 14 に示されている水フィルター 1400 などの水フィルターであってもよい。水フィルター 1400 は、水濾過デバイスとして稼働することがで

10

20

30

40

50

きる、D R Iの充填層1401であってもよい。そのような実施形態では、D R Iをカラムに収納して、D R Iペレット197の充填床1401を作出する。粒子状物質は、水が床1401を通して流動すると共に、D R Iペレット197内部の孔内におよびD R Iペレット197間の空隙空間内に捕捉されることになる。濾過機構としてペレット化鉄を使用することにより、圧力損失および濾過有効性を調整する能力を提供することができる。

【0240】

図9は、本開示の種々の実施形態による電池900の概略図である。電池900は、電池100に類似しているため、それらの間の相違のみを詳細に説明するものとする。アルカリ鉄電極電池は、ある特定の添加物を電解質／セルに用いると最も良好に稼働する。それらは一連の溶解度を有してもよい。あるものは、固体電極と密接に混合されている場合に最も有益な効果を有することができる。図9に示されているように、種々の実施形態では、添加物を含むペレット902が、活性物質を主に含むペレット105と混合されていてもよく、したがって、負極102は混成電極 (blended electrode) であってもよい。添加物ペレット902は、添加物、例えば、FeS、FeS₂などの鉄硫黄化合物で部分的におよび／または全体的に形成されていてもよい。種々の実施形態では、液体電解質104は、アノードまたはカソードでの水素発生反応を抑制するための添加物を含んでいてもよい。これらは、可溶性であってもよくまたは不溶性であってもよく、ビスマス、アンチモン、スズ、ホウ素、インジウム、ガリウム、セレンなどの半金属HER阻害剤を挙げることができる。添加物は、例えば、溶解された溶液で開始され、後に固体として沈殿するなど、稼働中に溶液からめっきされてもよく、または相を変化させてもよい。

【0241】

図10は、本開示の種々の実施形態による電池1000の概略図である。電池1000は、電池100に類似しているため、それらの間の相違のみを詳細に説明するものとする。集電体106とペレット105で構成される負極102との間の界面抵抗率は、電池100の集電体106と接触するペレット105の構造が球形であるため、高い場合がある。そのため、電極102では、ペレット接点での実効電流密度の増加が見られる。種々の実施形態では、図10の電池1000に示されているように、粉末鉄 (Fe) の層1002を、電極102と集電体106との界面に追加することにより、界面抵抗率を減少させることができる。電池1000では、粉末鉄の層1002をペレット105の床の底部に追加して、界面抵抗率を低減することができる。粉末鉄の層1002は、ペレット105と電池1000の集電体106との間に界面を形成するように構成されていてもよい。ペレット105の平均幅または直径は、層1002の粉末粒子の平均幅または直径よりも少なくとも10倍大きい。

【0242】

図11は、本開示の種々の実施形態による電池1100の概略図である。電池1100は、電池100に類似しているため、それらの間の相違のみを詳細に説明するものとする。電池1100は、鉄電極102の充電状態 (SOC) および／または健全性状態 (SOH) をモニターするように構成されたコントローラー1110に接続された (例えば、無線でまたは有線で) 1つまたは複数のセンサーを含むモニタリングシステムを含んでいてもよい。SOCおよび／またはSOHのモニタリングは、電池1100の制御および健全性物モニタリングの向上に有益であり得る。

【0243】

種々の実施形態は、メスバウアー分光計を使用すること、電荷結合デバイス (CCD) 検出器 (例えば、カラーカメラなど) を使用すること、ひずみゲージを使用すること、温度センサーを使用すること、イオン濃度を測定すること、電解質レベル変位を測定すること、ペレット床の高さを測定すること、ペレットサイズを測定すること、電池1100セル質量を測定すること、磁化率を測定すること、およびガス検知を使用することを含む、負極102の化学的および／または物理的属性をモニターするための種々の方法の1つまたは複数を含んでいてもよい。種々の実施形態では、炭素導電性添加物および／または結

合剤を含有するNiOH/NiOOH電極を、電位をモニターするための準参照電極として使用してもよい。こうしたNiOH/NiOOH電極を、電解質容器全体にわたって様々な位置に配置すると、システム全体の電位分布をモニターすることもできる。

【0244】

例えば、SOCおよび／またはSOHは、容器101に接続された1つまたは複数のひずみゲージ1102により*in-situ*でモニターすることができる。1つまたは複数のひずみゲージ1102がコントローラー1110に接続されていてもよく、容器101のひずみの測定値をコントローラー1110へと出力することができる。コントローラー1110は、ひずみ測定値をSOCおよび／またはSOH測定値へと変換するように構成されていてもよい。

10

【0245】

別の例として、SOCおよび／またはSOHは、ガンマ線源1103およびガンマ線検出器1104で構成されるメスバウアー分光計により*in-situ*でモニターすることができる。ガンマ線源1103は、ガンマ線検出器1104により検出することができる電池1100を通過するガンマ線を出力することができる。ガンマ線源1103は、コントローラー1110に接続されていてもよく、コントローラー1110は、ガンマ線源1103がガンマ線を出力するように制御することができる。ガンマ線検出器1104は、コントローラー1110に接続されていてもよく、ガンマ線の測定値をコントローラー1110へと出力することができる。コントローラー1110は、ガンマ線測定値をSOCおよび／またはSOH測定値へと変換するように構成されていてもよい。

20

【0246】

さらなる例として、SOCおよび／またはSOHは、コントローラー1110に接続された1つまたは複数のCCD検出器1105（例えば、カラーカメラなど）により*in-situ*でモニターすることができる。CCD検出器1105は、負極102の画像を記録して、コントローラー1110へと出力することができる。コントローラー1110は、画像を使用してSOCおよび／またはSOH測定値を決定するように構成されていてもよい。例えば、コントローラー1110は、画像中のペレット105の色をSOCおよび／またはSOH測定値と相関させるように構成されていてもよい。別の例として、コントローラー1110は、画像データからペレット105のサイズを測定するように構成されていてもよく、および／または画像データからペレット105床の高さを測定するように構成されていてもよい。

30

【0247】

さらなる例として、SOCおよび／またはSOHは、コントローラー1110に接続された1つまたは複数の超音波振動子1106により*in-situ*でモニターすることができる。超音波振動子1106は、音波測定値をコントローラー1110へと出力することができる。コントローラー1110は、音波測定値を使用して、SOCおよび／またはSOH測定値を決定するように構成されていてもよい。例えば、ペレット105床の表面への音波の往復時間に基づいて、ペレット105床の高さの変化をコントローラー1110により決定し、SOCおよび／またはSOH測定値と相関させることができる。

【0248】

40

さらなる例として、SOCおよび／またはSOHは、コントローラー1110に接続された1つまたは複数のイオン感知電極1107により*in-situ*でモニターすることができる。イオン感知電極1107は、イオン濃度などのイオン測定値をコントローラー1110へと出力することができる。コントローラー1110は、イオン測定値を使用してSOCおよび／またはSOH測定値を決定するように構成されていてもよい。

【0249】

さらなる例として、SOCは、コントローラー1110に接続された1つまたは複数の熱電対1108により*in-situ*でモニターすることができる。熱電対1108は、温度測定値をコントローラー1110へと出力することができる。コントローラー1110は、温度測定値を使用してSOCおよび／またはSOH測定値を決定するように構成さ

50

れていてもよい。

【0250】

またさらなる例として、SOCおよび／またはSOHは、コントローラー1110に接続された1つまたは複数のガスセンサー1109によりin-situでモニターすることができる。ガスセンサー1109は、ガス測定値、例えば、特定の粒子検出、濃度などを検出器1110へと出力することができる。コントローラー1110は、ガス測定値を使用してSOCおよび／またはSOH測定値を決定するように構成されていてもよい。

【0251】

種々の実施形態では、コントローラー1110は、種々のセンサー1102～1109により測定される、電池1100およびより具体的には負極102の物理的および／または化学的属性を使用して、負極102のモニターされたSOCおよび／またはSOHに基づいて、電池1100健全性を確保するための操作など、電池1100に関して行う制御操作を決定することができる。

【0252】

図13Aは、種々の実施形態による電池1300を示す。一例として、電池1300は、DRIが使用されている静的型電池(static type battery)である。一部の実施形態では、電池1300は、非流動水性型電池(non-flowing aqueous type battery)である。一部の実施形態では、電池1300は、一次電池であってもよい。一部の実施形態では、電池1300は、二次電池であってもよい。一部の実施形態では、電池1300は、1つの電極1302にDRIペレット198を含んでいてもよく、および／または別の電極1306にDRIペレット199を含んでいてもよい。DRIペレット198、199を両方とも含むように示されているが、一部の構成では、電極1302または1306の一方のみが、それぞれDRIペレット198、199を含んでいてもよく、他の構成では、電極1302、1306は両方とも、それぞれDRIペレット198、199を含んでいてもよい。種々の実施形態では、電極1302および1306は、電解質1304により隔てられていてもよい。種々の実施形態では、電池1300は、密閉電池であってもよい。種々の実施形態では、電池1300は、電池開放空気型電池(battery open air type battery)など、開放電池であってもよい。種々の実施形態では、DRIペレット198は、DRIペレット105、115、305などの、本明細書に記載の種々のDRIペレット(または他のDRI型構成)と類似していてもよい。

【0253】

種々の実施形態では、電極1302は、電池1300のアノードであり、電極1306は、電池1300のカソードである。種々の実施形態では、DRIは、電池1300が一次型または二次型である場合、酸化還元活性電極材料として使用される。1つの実施形態では、DRI(DRIペレット198など)は、電池1300が二次電池である場合、アノード活性物質として使用される。別の実施形態では、DRI(DRIペレット198、199など)は、電極材料としてアルカリ性電解質(pH>9)と共に使用される。1つの特定の実施形態では、電池1300がアルカリ二次電池である場合、電池1300には、ニッケルカソードを使用することができる。この実施形態では、DRIは、Ni-Feアルカリ二次電池1300のアノードの出発材料としての役目を果たし、受領時の状態で使用してもよく、または本明細書に記載の他の実施形態に従って使用前に加工してもよい。電池1300がDRIアノードを使用するアルカリ電池である場合に使用するための他の電気化学的対(カソードおよびアノードの組合せ)としては、鉄／ニッケル(Fe/Niセル)または鉄／銀(Fe/Agセル)が挙げられる。種々の実施形態では、電池1300が、電極のpHが酸性(pH<5.5)領域または中性(5.5<pH<9)領域に及ぶ一次電池または二次電池である場合、DRIは、アノード活性物質としての役目を果たすことができる。一例として、DRIは、1～5Mの濃度範囲の塩酸(HCl)を含有する電解質が使用される電池1300のアノード活性物質として使用することができる。アノードでは、DRIは、放電時に以下の半電池反応： $\text{Fe} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{FeCl}_2 + 2$

10

20

30

40

50

e^- に関与することができる。

【0254】

DRIは、具体的には、電池1300が、アノードおよびカソードの両方での反応種がFeである全Fe電池である場合、アノード材料として使用することができる。そのような実施形態では、DRIは、100%SOCでは固体金属性Feアノードとしての役目を果たすことができ、アノードは、放電時には可溶性 Fe^{2+} 種（例えば、 $FeCl_2$ ）を形成することになる。カソード活性物質は、 $FeCl_2/FeCl_3$ 酸化還元対などの、可溶性無機Fe系塩であってもよい。また、カソード活性物質は、 $K_3Fe(CN)_6$ などの無機または有機系配位化合物であってもよい。カソードでは、可溶性Fe種が、 Fe^{2+}/Fe^{3+} 酸化還元対に関連付けられる酸化還元反応を起こすことになる。1つの具体的な例として、電池1300が、DRIを活性物質として使用する全Fe電池である場合、DRIをアノード材料として、濃度HCl（1～5M）を含有する電解質と共に使用することができる。アノードでは、DRIは、放電時に以下の半電池反応： $Fe + 2Cl^- \rightarrow FeCl_2 + 2e^-$ に関与することになる。カソードでは、可溶性 $FeCl_3$ は、放電時に以下の半電池反応： $2FeCl_3 + 2e^- \rightarrow 2FeCl_2 + 2Cl^-$ を起こすことになる。放電時の完全なセル反応は、 $Fe + 2FeCl_3 \rightarrow 3FeCl_2$ になるだろう。DRIは、溶液中に必要な可溶性 $FeCl_2$ の供給原料として使用され、DRIを溶液中のHClと反応させることによりカソード反応を可能にすることができ、以下の自発的化学反应に関与することになる： $Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2$ 。

【0255】

図13Bは、種々の実施形態による電池1310を示す。電池1310は、電池1310がDRIを使用するフロー電池であることを除いて、上記に記載の電池1300と同様である。種々の実施形態では、DRIペレット198、199は、1つまたは複数の対応する輸送システム1314、1315により、対応する貯蔵タンク1311、1312から、フロー電池1310の対応する電極1302、1306へと輸送される。一例として、DRIは、フロー電池1310のアノードとして使用されてもよく、DRIペレットは、貯蔵タンクから、DRIペレットが電気化学的に反応する電気化学反応器へと輸送される。DRIペレットは、電気化学反応器を流動する際に互いに電気的接触を維持し、ペレットの集積により高い電気伝導率を提供するのに十分な電気的浸透を可能にする。電解質1304は、酸性（ $pH < 5$ ）、中性（ $5 < pH < 9$ ）、またはアルカリ性（ $pH > 9$ ）であってもよい。具体的な実施形態では、放電反応は、金属性Feアノードが、放電時に可溶性産物（例えば、 $FeCl_2$ ）を、または輸送されるDRIペレットの表面上に難溶性（例えば、 $Fe(OH)_2$ ）放電産物膜を形成するように進行してもよい。輸送システム1314、1315の一方または両方によりDRIペレットを電池1310にわたって輸送するための方法に関する具体的な実施形態としては、粒子状物質またはスラリーまたは懸濁物を輸送するための当技術分野で公知の方法のいずれかが挙げられる。例えば、輸送システム1314、1315の一方または両方は、限定はされないが、圧力駆動流体流動システム、流動床システム、またはコンベヤーベルト、回転ドラム、またはらせん状ネジなどの機械的コンベヤーシステムであってもよい。一部の実施形態では、機械的ベルト、ネジ、ドラムなどの輸送システム1314、1315は、電池1310の集電体としての役目も果たす金属または炭素などの電子伝導性材料を含む。

【0256】

種々の実施形態は、焼結多孔性金属電極を製作するための方法であって、金属および1つまたは複数の添加物を混合して生成形ペレットを成形すること、および生成形ペレットを焼結して焼結多孔性金属電極を形成することを含む方法を提供する。種々の実施形態では、この方法は、金属および1つまたは複数の添加物の混合物をホットプレスして生成形ペレットを成形することにより、金属および1つまたは複数の添加物を混合して生成形ペレットを成形することを含む。種々の実施形態では、金属は鉄を含んでいてもよい。種々の実施形態では、1つまたは複数の添加物の少なくとも1つは、孔形成剤および結合剤添加物の両方である。種々の実施形態では、1つまたは複数の添加物は、ポリエチレンの添

10

20

30

40

50

加物および硫化ビスマス粉末の添加物を含む。種々の実施形態では、1つまたは複数の添加物の少なくとも1つは、孔形成剤添加物であり、1つまたは複数の添加物の少なくとも他の1つは、結合剤添加物である。種々の実施形態では、結合剤添加物は、2つまたはそれよりも多くの異なるタイプの結合剤の混合物である。種々の実施形態では、生成形ペレットを焼結して焼結多孔性金属電極を形成することは、生成形ペレットをある時間-温度プロファイルにてガス雰囲気中で焼結することを含む。種々の実施形態では、ガス雰囲気は、 N_2 雰囲気または Ar/H_2 雰囲気である。種々の実施形態では、ガス雰囲気は、 $Ar(95\%)/H_2(5\%)$ 雰囲気である。種々の実施形態では、時間-温度プロファイルは、線形温度上昇期間、それに続く一定均熱温度期間、それに続く線形降下期間を含む。種々の実施形態では、線形温度上昇期間は、生成形ペレットの温度を $850^\circ C$ に上昇させ、均熱温度は $850^\circ C$ であり、線形降下期間は、生成形ペレットの温度を室温へと低下させる。種々の実施形態では、一定均熱温度期間は15分間である。種々の実施形態では、時間-温度プロファイルは、非線形温度上昇期間、その間に降下および上昇期間を有する2回またはそれよりも多くの均熱温度期間、および非線形降下期間を含む。

【0257】

種々の実施形態は、焼結多孔性金属電極を製作するための方法であって、圧縮金属粉末を連続ローラー炉へと送給すること、および圧縮金属粉末を炉に通して金属粉末を焼結して一緒にして、焼結多孔性金属電極を形成することを含む方法を提供することができる。種々の実施形態では、金属粉末は、酸化鉄粉末を含む。種々の実施形態では、この方法は、金属粉末を炉へと送給する前に金属粉末を圧縮することを含んでいてもよい。種々の実施形態では、金属粉末の圧縮は、金属粉末をスロットダイに通すか、または圧縮ローラ下を通過させることを含む。種々の実施形態では、この方法は、金属粉末を炉へと送給する前に、金属シートを金属粉末の下に敷くことを含んでいてもよい。種々の実施形態では、炉へと送給されている金属のロールから金属シートを受け取り、金属シートは、炉において圧縮金属粉末を支持している。種々の実施形態では、金属シートは、金属箔である。種々の実施形態では、金属シートは、ニッケル、鉄、または鋼鉄を含む。種々の実施形態では、この方法は、焼結多孔性金属電極を切断して切片にすることを含んでいてもよい。種々の実施形態では、連続ローラー炉は、水素雰囲気中で金属粉末を加熱する。種々の他の実施形態では、連続ローラー炉は、窒素またはアルゴンの不活性雰囲気中で金属粉末を加熱する。種々の他の実施形態では、連続ローラー炉は、水素、窒素、および/またはアルゴンの混合物を含む雰囲気中で金属粉末を加熱する。

【0258】

種々の実施形態は、長期エネルギー貯蔵 (LODES) システム、短期エネルギー貯蔵 (SDES) システムなどの、バルクエネルギー貯蔵システムで使用するためのデバイスおよび/または方法を提供することができる。一例として、種々の実施形態は、LODES システム用の電池など、バルクエネルギー貯蔵システム用の電池および/または電池の成分 (例えば、電池100、200、400、800、814、900、1000、1100、1200、1300、1310、ペレット105、115、305、198、199、システム850などのいずれか) を提供することができる。再生可能なエネルギー源は、益々普及しつつあり、費用効果が高くなりつつある。しかしながら、多数の再生可能なエネルギー源は、再生可能なエネルギー源の採用を妨げる断続性問題に直面する。再生可能なエネルギー源には断続的傾向があることの影響は、再生可能なエネルギー源を、LODES システム、SDES システムなどのバルクエネルギー貯蔵システムと対にすることにより軽減することができる。複合型発電、送電、貯蔵システム (例えば、バルクエネルギー貯蔵システムと対になっている再生可能発電源、ならびに発電プラントおよび/またはバルクエネルギー貯蔵システムのいずれかにおける送電設備を有する発電プラント) の採用を支援するため、本明細書に記載されている種々の実施形態デバイスおよび方法など、そのような複合型発電、送電、および貯蔵システムの設計および稼働を支援するためのデバイスおよび方法が必要とされる。

【0259】

複合型発電、送電、および貯蔵システムは、1つまたは複数の発電源（例えば、1つまたは複数の再生可能発電源、1つまたは複数の非再生可能発電源、再生可能発電源および非再生可能発電源の組合せなど）、1つまたは複数の送電設備、および1つまたは複数のバルクエネルギー貯蔵システムを含む発電プラントであってもよい。発電プラントおよび／またはバルクエネルギー貯蔵システムのいずれかにおける送電設備は、発電および貯蔵システムと共に同時最適化される場合もあり、または発電および貯蔵システムの設計および稼働に制約を課す場合もある。複合型発電、送電、および貯蔵システムは、種々の設計および稼働上の制約下で、種々の出力目標を満たすように構成することができる。

【0260】

実施例

10

【0261】

以下の例は、本発明のシステム、方法、組成物、応用、および材料の種々の実施形態を例示するために提供されている。こうした例は、説明のためであり、予言的である場合があり、限定とみなされるべきではなく、いかなる点でも本発明の範囲を限定するものではない。

【0262】

図15～23は、種々の実施形態の1つまたは複数の態様を、LODESシステム、SDESシステムなどのバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用する種々の例示的なシステムを示す。例えば、本明細書に記載されている種々の実施形態電池および／または成分（例えば、電池100、200、400、800、814、900、1000、1100、1200、1300、1310、ペレット105、115、305、198、199、システム850などのいずれか）は、LODESシステム、SDESシステムなどのバルクエネルギー貯蔵システム用の電池および／または成分として使用することができる。本明細書で使用される場合、「LODESシステム」という用語は、明示的に別様に使用されていない限り、24時間の持続時間、24時間～50時間の持続期間、50時間よりも長い持続期間、24時間～150時間の持続期間、150時間よりも長い持続期間、24時間～200時間の持続期間、200時間よりも長い持続期間、24時間～500時間の持続期間、500時間よりも長い持続期間など、24時間（h）またはそれよりも長い定格持続時間（エネルギー／電力比）を有するように構成されたバルクエネルギー貯蔵システムを意味する。

20

30

【0263】

実施例1

【0264】

貯蔵システムは、直接還元鉄ペレットを含む1つまたは複数の電極を有する1、5、10、50、100、500個、またはそれよりも多くの電気化学セルを有する。好ましくは、貯蔵システムは、長期電気化学セルを有する長期貯蔵システムである。

【0265】

実施例1A

【0266】

電極が以下の表E1Aに示されている特性を有する実施例1の長期貯蔵システム

40

【0267】

【表 E 1 A】

ペレットの形状	球体
総 F e を有するペレット (重量%)	92
S i O ₂ を有するペレット (重量%)	1.5
A l ₂ O ₃ を有するペレット (重量%)	0.2
M g O を有するペレット (重量%)	0.1
C a O を有するペレット (重量%)	0.9
T i O ₂ を有するペレット (重量%)	0.05
F e ₂ C を有するペレット (重量%)	80
金属化 (%)	94
電極のかさ密度 (g / c c)	1.7
ペレットの見掛け密度 (g / c c)	3.5
ペレットの実際の密度 (g / c c)	6
ペレットの最小 d _孔 、90%容積 (ミクロン)	0.966
ペレットの最小 d _孔 、50%表面積 (ミクロン)	0.0114
ペレットの比表面積 (m ² / g)	0.31

【 0 2 6 8 】

実施例 1 B

【 0 2 6 9 】

電極が以下の表 E 1 B に示されている特性を有する実施例 1 の長期貯蔵システム

【 0 2 7 0 】

【表 E 1 B】

ペレットの形状	ビーズ
総 F e を有するペレット (重量%)	89
S i O ₂ を有するペレット (重量%)	2
A l ₂ O ₃ を有するペレット (重量%)	0.3
M g O を有するペレット (重量%)	0.1
C a O を有するペレット (重量%)	0.9
T i O ₂ を有するペレット (重量%)	0.05
F e ₂ C を有するペレット (重量%)	15
金属化 (%)	94
電極のかさ密度 (g / c c)	1.7
ペレットの見掛け密度 (g / c c)	3.5
ペレットの実際の密度 (g / c c)	6.1
ペレットの最小 d _孔 、90%容積 (ミクロン)	4.53
ペレットの最小 d _孔 、50%表面積 (ミクロン)	11.55
ペレットの比表面積 (m ² / g)	0.69

【0 2 7 1】

実施例 1 C

【0 2 7 2】

電極が以下の表 E 1 C に示されている特性を有する実施例 1 の長期貯蔵システム

【0 2 7 3】

【表 E 1 C】

ペレットの形状	球体
総 F e を有するペレット (重量%)	91
S i O ₂ を有するペレット (重量%)	1
A l ₂ O ₃ を有するペレット (重量%)	0.5
M g O を有するペレット (重量%)	0.1
C a O を有するペレット (重量%)	0.9
T i O ₂ を有するペレット (重量%)	0.05
F e ₂ C を有するペレット (重量%)	0
金属化 (%)	94
電極のかさ密度 (g / c c)	1.7
ペレットの見掛け密度 (g / c c)	3.3
ペレットの実際の密度 (g / c c)	5.9
ペレットの最小 d _孔 、90%容積 (ミクロン)	4.4
ペレットの最小 d _孔 、50%表面積 (ミクロン)	11.1
ペレットの比表面積 (m ² / g)	0.74

【0 2 7 4】

実施例 1 D

【0 2 7 5】

電極が以下の表 E 1 D に示されている特性を有する実施例 1 の長期貯蔵システム

【0 2 7 6】

【表 E 1 D】

ペレットの形状	ブロック
総F eを有するペレット（重量％）	89
S i O ₂ を有するペレット（重量％）	2
A l ₂ O ₃ を有するペレット（重量％）	0.5
M g Oを有するペレット（重量％）	0.1
C a Oを有するペレット（重量％）	0.9
T i O ₂ を有するペレット（重量％）	0.05
F e ₂ Cを有するペレット（重量％）	15
金属化（％）	94
電極のかさ密度（g／c c）	2.1
ペレットの見掛け密度（g／c c）	3.6
ペレットの実際の密度（g／c c）	6.2
ペレットの最小d _孔 、90％容積（ミクロン）	4.2
ペレットの最小d _孔 、50％表面積（ミクロン）	10.8
ペレットの比表面積（m ² ／g）	0.72

【0 2 7 7】

実施例 1 E

【0 2 7 8】

電極が以下の表 E 1 E に示されている特性を有する実施例 1 の長期貯蔵システム

【0 2 7 9】

【表 E 1 E】

ペレットの形状	球体
総 F e を有するペレット (重量%)	86
S i O ₂ を有するペレット (重量%)	3
A l ₂ O ₃ を有するペレット (重量%)	3
M g O を有するペレット (重量%)	0.75
C a O を有するペレット (重量%)	1.5
T i O ₂ を有するペレット (重量%)	0.75
F e ₂ C を有するペレット (重量%)	70
金属化 (%)	92
電極のかさ密度 (g / c c)	1.5
ペレットの見掛け密度 (g / c c)	3.3
ペレットの実際の密度 (g / c c)	6.1
ペレットの最小 d _孔 、90%容積 (ミクロン)	1.77
ペレットの最小 d _孔 、50%表面積 (ミクロン)	0.15
ペレットの比表面積 (m ² / g)	0.12

【0 2 8 0】

実施例 1 F

【0 2 8 1】

電極が以下の表 E 1 F に示されている特性を有する実施例 1 の長期貯蔵システム

【0 2 8 2】

【表 E 1 F】

ペレットの形状	円柱
総 F e を有するペレット (重量%)	85
S i O ₂ を有するペレット (重量%)	10
A l ₂ O ₃ を有するペレット (重量%)	1.5
M g O を有するペレット (重量%)	0.1
C a O を有するペレット (重量%)	1.5
T i O ₂ を有するペレット (重量%)	0.05
F e ₂ C を有するペレット (重量%)	3
金属化 (%)	92
電極のかさ密度 (g / c c)	2
ペレットの見掛け密度 (g / c c)	3.4
ペレットの実際の密度 (g / c c)	5.8
ペレットの最小 d _孔 、90%容積 (ミクロン)	2.55
ペレットの最小 d _孔 、50%表面積 (ミクロン)	1.74
ペレットの比表面積 (m ² / g)	0.34

【0283】

実施例 1 G

【0284】

電極が以下の表 E 1 G に示されている特性を有する実施例 1 の長期貯蔵システム

【0285】

【表 E 1 G】

ペレットの形状	球体
総F eを有するペレット（重量％）	84
S i O ₂ を有するペレット（重量％）	6
A l ₂ O ₃ を有するペレット（重量％）	5
M g Oを有するペレット（重量％）	1
C a Oを有するペレット（重量％）	1.5
T i O ₂ を有するペレット（重量％）	0.75
F e ₂ Cを有するペレット（重量％）	5
金属化（％）	92
電極のかさ密度（g／cc）	2
ペレットの見掛け密度（g／cc）	3.4
ペレットの実際の密度（g／cc）	5.8
ペレットの最小d _{孔、90％容積} （ミクロン）	1.62
ペレットの最小d _{孔、50％表面積} （ミクロン）	0.57
ペレットの比表面積（m ² ／g）	0.26

【 0 2 8 6 】

実施例 1 H

【 0 2 8 7 】

電極が以下の表 E 1 H に示されている特性を有する実施例 1 の長期貯蔵システム

【 0 2 8 8 】

【表 E 1 H】

ペレットの形状	球体
総Feを有するペレット（重量％）	84
SiO ₂ を有するペレット（重量％）	2
Al ₂ O ₃ を有するペレット（重量％）	0.2
MgOを有するペレット（重量％）	10
CaOを有するペレット（重量％）	0.9
TiO ₂ を有するペレット（重量％）	0.05
Fe ₂ Cを有するペレット（重量％）	10
金属化（％）	92
電極のかさ密度（g／cc）	2
ペレットの見掛け密度（g／cc）	3.4
ペレットの実際の密度（g／cc）	5.8
ペレットの最小d _孔 、90％容積（ミクロン）	1.27
ペレットの最小d _孔 、50％表面積（ミクロン）	0.42
ペレットの比表面積（m ² ／g）	0.41

【0289】

実施例1I

【0290】

電極が以下の表E1Iに示されている特性を有する実施例1の長期貯蔵システム

【0291】

【表 E 1 I】

ペレットの形状	ブロック
総 F e を有するペレット (重量%)	84
S i O ₂ を有するペレット (重量%)	1.5
A l ₂ O ₃ を有するペレット (重量%)	2
M g O を有するペレット (重量%)	0.1
C a O を有するペレット (重量%)	10
T i O ₂ を有するペレット (重量%)	0.05
F e ₂ C を有するペレット (重量%)	2
金属化 (%)	92
電極のかさ密度 (g / c c)	2
ペレットの見掛け密度 (g / c c)	3.4
ペレットの実際の密度 (g / c c)	5.8
ペレットの最小 d _孔 、90%容積 (ミクロン)	0.95
ペレットの最小 d _孔 、50%表面積 (ミクロン)	0.78
ペレットの比表面積 (m ² / g)	0.63

10

20

【 0 2 9 2 】

30

実施例 1 J

【 0 2 9 3 】

電極が以下の表 E 1 J に示されている特性を有する実施例 1 の長期貯蔵システム

【 0 2 9 4 】

40

50

【表 E 1 J】

ペレットの形状	円板
総F eを有するペレット（重量％）	84
S i O ₂ を有するペレット（重量％）	4
A l ₂ O ₃ を有するペレット（重量％）	1
M g Oを有するペレット（重量％）	0.5
C a Oを有するペレット（重量％）	1.5
T i O ₂ を有するペレット（重量％）	5
F e ₂ Cを有するペレット（重量％）	10
金属化（％）	92
電極のかさ密度（g／c c）	2
ペレットの見掛け密度（g／c c）	3.4
ペレットの実際の密度（g／c c）	5.8
ペレットの最小d _孔 、90％容積（ミクロン）	1.52
ペレットの最小d _孔 、50％表面積（ミクロン）	2.82
ペレットの比表面積（m ² ／g）	0.51

【0 2 9 5】

実施例 1 K

【0 2 9 6】

電極が以下の表 E 1 K に示されている特性を有する実施例 1 の長期貯蔵システム

【0 2 9 7】

【表 E 1 K】

ペレットの形状	棒
総Feを有するペレット（重量％）	84
SiO ₂ を有するペレット（重量％）	5
Al ₂ O ₃ を有するペレット（重量％）	5
MgOを有するペレット（重量％）	2
CaOを有するペレット（重量％）	1
TiO ₂ を有するペレット（重量％）	1.5
Fe ₂ Cを有するペレット（重量％）	0
金属化（％）	94
電極のかさ密度（g/cc）	1.8
ペレットの見掛け密度（g/cc）	3.5
ペレットの実際の密度（g/cc）	6
ペレットの最小d _孔 、90％容積（ミクロン）	2.72
ペレットの最小d _孔 、50％表面積（ミクロン）	2.79
ペレットの比表面積（m ² /g）	0.22

【0298】

実施例1L

【0299】

電極が以下の表E1Lに示されている特性を有する実施例1の長期貯蔵システム

【0300】

【表 E 1 L】

ペレットの形状	破碎球体
総 F e を有するペレット (重量%)	85
S i O ₂ を有するペレット (重量%)	10
A l ₂ O ₃ を有するペレット (重量%)	0.2
M g O を有するペレット (重量%)	1.4
C a O を有するペレット (重量%)	0.9
T i O ₂ を有するペレット (重量%)	0.05
F e ₂ C を有するペレット (重量%)	10
金属化 (%)	92
電極のかさ密度 (g / c c)	1.9
ペレットの見掛け密度 (g / c c)	3.4
ペレットの実際の密度 (g / c c)	6.1
ペレットの最小 d _孔 、90%容積 (ミクロン)	3.26
ペレットの最小 d _孔 、50%表面積 (ミクロン)	7.71
ペレットの比表面積 (m ² / g)	0.11

【 0 3 0 1 】

実施例 1 M

【 0 3 0 2 】

電極が以下の表 E 1 M に示されている特性を有する実施例 1 の長期貯蔵システム

【 0 3 0 3 】

【表 E 1 M】

ペレットの形状	ブリケット
総 F e を有するペレット (重量%)	91
S i O ₂ を有するペレット (重量%)	3
A l ₂ O ₃ を有するペレット (重量%)	0.2
M g O を有するペレット (重量%)	0.5
C a O を有するペレット (重量%)	0.9
T i O ₂ を有するペレット (重量%)	0.05
F e ₂ C を有するペレット (重量%)	2.5
金属化 (%)	91
電極のかさ密度 (g / c c)	3.3
ペレットの見掛け密度 (g / c c)	5.2
ペレットの実際の密度 (g / c c)	6.2
ペレットの最小 d _孔 、90%容積 (ミクロン)	0.094
ペレットの最小 d _孔 、50%表面積 (ミクロン)	0.0084
ペレットの比表面積 (m ² / g)	0.024

【0304】

実施例 1 N

【0305】

電極が以下の表 E 1 N に示されている特性を有する実施例 1 の長期貯蔵システム

【0306】

【表 E 1 N】

ペレットの形状	ブリケット
総 F e を有するペレット (重量%)	86
S i O ₂ を有するペレット (重量%)	9
A l ₂ O ₃ を有するペレット (重量%)	0.2
M g O を有するペレット (重量%)	0.5
C a O を有するペレット (重量%)	0.9
T i O ₂ を有するペレット (重量%)	0.05
F e ₂ C を有するペレット (重量%)	40
金属化 (%)	90
電極のかさ密度 (g / c c)	2.5
ペレットの見掛け密度 (g / c c)	5
ペレットの実際の密度 (g / c c)	6.3
ペレットの最小 d _孔 、90%容積 (ミクロン)	1.84
ペレットの最小 d _孔 、50%表面積 (ミクロン)	0.0171
ペレットの比表面積 (m ² / g)	0.015

10

20

【0307】

実施例 1 O

30

【0308】

電極が以下の表 E 1 O に示されている特性を有する実施例 1 の長期貯蔵システム

【0309】

40

50

【表 E 1 O】

ペレットの形状	管
総 F e を有するペレット (重量%)	92
S i O ₂ を有するペレット (重量%)	1.7
A l ₂ O ₃ を有するペレット (重量%)	0.2
M g O を有するペレット (重量%)	0.5
C a O を有するペレット (重量%)	0.9
T i O ₂ を有するペレット (重量%)	0.05
F e ₂ C を有するペレット (重量%)	50
金属化 (%)	94
電極のかさ密度 (g / c c)	1.9
ペレットの見掛け密度 (g / c c)	3.9
ペレットの実際の密度 (g / c c)	6.2
ペレットの最小 d _孔 、90%容積 (ミクロン)	0.096
ペレットの最小 d _孔 、50%表面積 (ミクロン)	0.0168
ペレットの比表面積 (m ² / g)	0.035

10

20

【 0 3 1 0 】

30

実施例 1 P

【 0 3 1 1 】

電極が以下の表 E 1 P に示されている特性を有する実施例 1 の長期貯蔵システム

【 0 3 1 2 】

40

50

【表 E 1 P】

ペレットの形状	細片
総Feを有するペレット (重量%)	84
SiO ₂ を有するペレット (重量%)	6
Al ₂ O ₃ を有するペレット (重量%)	3
MgOを有するペレット (重量%)	0.5
CaOを有するペレット (重量%)	0.9
TiO ₂ を有するペレット (重量%)	0.05
Fe ₂ Cを有するペレット (重量%)	10
金属化 (%)	90
電極のかさ密度 (g/cc)	1.8
ペレットの見掛け密度 (g/cc)	3.9
ペレットの実際の密度 (g/cc)	6.1
ペレットの最小d _孔 、90%容積 (ミクロン)	1.98
ペレットの最小d _孔 、50%表面積 (ミクロン)	0.0123
ペレットの比表面積 (m ² /g)	0.027

【0313】

実施例1Q

【0314】

電極が以下の表E1Qに示されている特性を有する実施例1の長期貯蔵システム

【0315】

【表 E 1 Q】

ペレットの形状	粉末
総 F e を有するペレット (重量%)	88
S i O ₂ を有するペレット (重量%)	7
A l ₂ O ₃ を有するペレット (重量%)	2
M g O を有するペレット (重量%)	0.5
C a O を有するペレット (重量%)	0.9
T i O ₂ を有するペレット (重量%)	0.05
F e ₂ C を有するペレット (重量%)	10
金属化 (%)	95
電極のかさ密度 (g / c c)	3.5
ペレットの見掛け密度 (g / c c)	6.3
ペレットの実際の密度 (g / c c)	6.6
ペレットの最小 d _孔 、90%容積 (ミクロン)	0.015
ペレットの最小 d _孔 、50%表面積 (ミクロン)	0.012
ペレットの比表面積 (m ² / g)	1.21

【0316】

実施例 1 R

【0317】

電極が以下の表 E 1 R に示されている特性を有する実施例 1 の長期貯蔵システム

【0318】

10

20

30

40

50

【表 E 1 R】

ペレットの形状	球体
総Feを有するペレット（重量％）	80
SiO ₂ を有するペレット（重量％）	4.9
Al ₂ O ₃ を有するペレット（重量％）	0.3
MgOを有するペレット（重量％）	1.2
CaOを有するペレット（重量％）	0.75
TiO ₂ を有するペレット（重量％）	0.032
Fe ₂ Cを有するペレット（重量％）	5
金属化（％）	60
電極のかさ密度（g/cc）	1.7
ペレットの見掛け密度（g/cc）	5.1
ペレットの実際の密度（g/cc）	5.4
ペレットの最小d _孔 、90％容積（ミクロン）	0.0488
ペレットの最小d _孔 、50％表面積（ミクロン）	0.0255
ペレットの比表面積（m ² /g）	24

【0319】

実施例2

【0320】

図15は、種々の実施形態の1つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる例示的なシステムを示す。具体的な例として、種々の実施形態の1つまたは複数の態様が組み込まれたバルクエネルギー貯蔵システムは、LODESシステム1504であってもよい。一例として、LODESシステム1504は、本明細書に記載されている種々の実施形態電池および／または成分のいずれか（例えば、電池100、200、400、800、814、900、1000、1100、1200、1300、1310、ペレット105、115、305、198、199、システム850などのいずれか）を単独でまたは種々の組合せで含んでもよい。LODESシステム1504は、風力発電基地1502および1つまたは複数の送電設備1506と電氣的に接続されていてもよい。風力発電基地1502は、送電設備1506と電氣的に接続されていてもよい。送電設備1506は、配電網1508と電氣的に接続されていてもよい。風力発電基地1502は、電力を発電することができ、風力発電基地1502は、発電した電力をLODESシステム1504および／または送電設備1506に出力することができる。LODESシステム1504は、風力発電基地1502および／または送電設備1506から受け取った電力を貯蔵することができる。LODESシステム1504は、貯蔵された電力を送電設備1506に出力することができる。送電設備1506は、風力発電基地1502およびLODESシステム1504の一方または両方から受け取った

電力を配電網1508に出力することができ、および／または配電網1508から電力を受け取り、その電力をLODESシステム1504に出力することができる。風力発電基地1502、LODESシステム1504、および送電設備1506は一緒になって、複合型発電、送電、および貯蔵システムであってもよい発電プラント1500を構成することができる。風力発電基地1502により発電された電力は、送電設備1506を介して配電網1508に直接送給されてもよく、またはまずLODESシステム1504に貯蔵されてもよい。ある特定の場合では、配電網1508に供給される電力は、全部が風力発電基地1502から送られてもよく、全部がLODESシステム1504から送られてもよく、または風力発電基地1502およびLODESシステム1504の組合せから送られてもよい。複合型風力発電基地1502およびLODESシステム1504発電プラント1500からの電力の配電は、所定の長期（複数日またはさらに複数年）スケジュールに従って制御してもよく、または前日（24時間前通知）市場にしたがって制御してもよく、または時間前市場に従って制御してもよく、またはリアルタイム価格設定シグナルに応じて制御してもよい。

【0321】

発電プラント1500の稼働の1つの例として、LODESシステム1504を使用して、風力発電基地1502により生産された電力を再整形し、「安定」させることができる。1つのそのような例では、風力発電基地1502は、260メガワット（MW）のピーク発電出力（容量）および41%の設備利用率（CF）を有してもよい。LODESシステム1504は、106MWの電力定格（容量）、150時間（h）の定格持続時間（エネルギー／電力比）、および15,900メガワット時（MWh）の定格エネルギーを有してもよい。別のそのような例では、風力発電基地1502は、300MWのピーク発電出力（容量）および41%の設備利用率（CF）を有してもよい。LODESシステム1504は、106MWの電力定格（容量）、200時間の定格持続時間（エネルギー／電力比）、および21,200MWhの定格エネルギーを有してもよい。別のそのような例では、風力発電基地1502は、176MWのピーク発電出力（容量）および53%の設備利用率（CF）を有してもよい。LODESシステム1504は、88MWの電力定格（容量）、150時間の定格持続時間（エネルギー／電力比）、および13,200MWhの定格エネルギーを有してもよい。別のそのような例では、風力発電基地1502は、277MWのピーク発電出力（容量）および41%の設備利用率（CF）を有してもよい。LODESシステム1504は、97MWの電力定格（容量）、50時間の定格持続時間（エネルギー／電力比）、および4,850MWhの定格エネルギーを有してもよい。別のそのような例では、風力発電基地1502は、315MWのピーク発電出力（容量）および41%の設備利用率（CF）を有してもよい。LODESシステム1504は、110MWの電力定格（容量）、25時間の定格持続時間（エネルギー／電力比）、および2,750MWhの定格エネルギーを有してもよい。

【0322】

実施例2A

【0323】

LODESシステムに、実施例1、1A、1B、1C、1D、1E、1F、1G、1H、1I、1J、1K、1L、1M、1N、1O、1P、1Q、および1Rの貯蔵システムの1つまたは複数が使用される実施例2のシステム。

【0324】

実施例3

【0325】

図16は、種々の実施形態の1つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる例示的なシステムを示す。具体的な例として、種々の実施形態の1つまたは複数の態様が組み込まれたバルクエネルギー貯蔵システムは、LODESシステム1504であってもよい。一例として、LODESシステム1504は、本明細書に記載されている種々の実施形態電池および／または成分のいずれか（例えば、電

池100、200、400、800、814、900、1000、1100、1200、1300、1310、ペレット105、115、305、198、199、システム850などのいずれか)を単独でまたは種々の組合せで含んでいてもよい。図16のシステムは、光起電力(PV)基地1602が風力発電基地1502の代わりに使用されていてもよいことを除いて、図15のシステムと同様であってもよい。LODESシステム1504は、PV基地1602および1つまたは複数の送電設備1506と電氣的に接続されていてもよい。PV基地1602は、送電設備1506と電氣的に接続されていてもよい。送電設備1506は、配電網1508と電氣的に接続されていてもよい。PV基地1602は、電力を発電することができ、PV基地1602は、発電した電力をLODESシステム1504および／または送電設備1506に出力することができる。LODESシステム1504は、PV基地1602および／または送電設備1506から受け取った電力を貯蔵することができる。LODESシステム1504は、貯蔵された電力を送電設備1506に出力することができる。送電設備1506は、PV基地1602およびLODESシステム1504の一方または両方から受け取った電力を配電網1508に出力することができ、および／または配電網1508から電力を受け取り、その電力をLODESシステム1504に出力することができる。PV基地1602、LODESシステム1504、および送電設備1506は一緒になって、複合型発電、送電、および貯蔵システムであってもよい発電プラント1600を構成することができる。PV基地1602により発電された電力は、送電設備1506を介して配電網1508に直接送給されもよく、またはまずLODESシステム1504に貯蔵されてもよい。ある特定の場合では、配電網1508に供給される電力は、全部がPV基地1602から送られてもよく、全部がLODESシステム1504から送られてもよく、またはPV基地1602およびLODESシステム1504の組合せから送られてもよい。複合型PV基地1602およびLODESシステム1504発電プラント1600からの電力の配電は、所定の長期(複数日またはさらに複数年)スケジュールに従って制御してもよく、または前日(24時間前通知)市場に従って制御してもよく、または時間前市場に従って制御してもよく、またはリアルタイム価格設定シグナルに応じて制御してもよい。

【0326】

発電プラント1600の稼働の1つの例として、LODESシステム1504を使用して、PV基地1602により生産された電力を再整形し、「安定」させることができる。1つのそのような例では、PV基地1602は、490MWのピーク発電出力(容量)および24%の設備利用率(CF)を有してもよい。LODESシステム1504は、340MWの電力定格(容量)、150時間の定格持続時間(エネルギー／電力比)、および51,000MWhの定格エネルギーを有してもよい。別のそのような例では、PV基地1602は、680MWのピーク発電出力(容量)および24%の設備利用率(CF)を有してもよい。LODESシステム1504は、410MWの電力定格(容量)、200時間の定格持続時間(エネルギー／電力比)、および82,000MWhの定格エネルギーを有してもよい。別のそのような例では、PV基地1602は、330MWのピーク発電出力(容量)および31%の設備利用率(CF)を有してもよい。LODESシステム1504は、215MWの電力定格(容量)、150時間の定格持続時間(エネルギー／電力比)、および32,250MWhの定格エネルギーを有してもよい。別のそのような例では、PV基地1602は、510MWのピーク発電出力(容量)および24%の設備利用率(CF)を有してもよい。LODESシステム1504は、380MWの電力定格(容量)、50時間の定格持続時間(エネルギー／電力比)、および19,000MWhの定格エネルギーを有してもよい。別のそのような例では、PV基地1602は、630MWのピーク発電出力(容量)および24%の設備利用率(CF)を有してもよい。LODESシステム1504は、380MWの電力定格(容量)、25時間の定格持続時間(エネルギー／電力比)、および9,500MWhの定格エネルギーを有してもよい。

【0327】

実施例3A

【0328】

LODESシステムに、実施例1、1A、1B、1C、1D、1E、1F、1G、1H、1I、1J、1K、1L、1M、1N、1O、1P、1Q、および1Rの貯蔵システムの1つまたは複数が使用される実施例3のシステム。

【0329】

実施例4

【0330】

図17は、種々の実施形態の1つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる例示的なシステムを示す。具体的な例として、種々の実施形態の1つまたは複数の態様が組み込まれたバルクエネルギー貯蔵システムは、LODESシステム1504であってもよい。一例として、LODESシステム1504は、本明細書に記載されている種々の実施形態電池および／または成分のいずれか（例えば、電池100、200、400、800、814、900、1000、1100、1200、1300、1310、ペレット105、115、305、198、199、システム850などのいずれか）を単独でまたは種々の組合せで含んでもよい。図17のシステムは、風力発電基地1502および光起電力（PV）基地1602が両方とも、発電プラント1700において一緒に作動する発電装置であってもよいことを除いて、図15および図16と類似していてもよい。PV基地1602、風力発電基地1502、LODESシステム1504、および送電設備1506は一緒になって、複合型の発電、送電、および貯蔵システムであってもよい発電プラント1700を構成することができる。PV基地1602および／または風力発電基地1502により発電された電力は、送電設備1506を介して配電網1508に直接送給されもよく、またはまずLODESシステム1504に貯蔵されてもよい。ある特定の場合では、配電網1508に供給される電力は、全部がPV基地1602から送られてもよく、全部が風力発電基地1502から送られてもよく、全部がLODESシステム1504から送られてもよく、またはPV基地1602、風力発電基地1502、およびLODESシステム1504の組合せから送られてもよい。複合型風力発電基地1502、PV基地1602、およびLODESシステム1504発電プラント1700からの電力の配電は、所定の長期（複数日またはさらに複数年）スケジュールに従って制御してもよく、または前日（24時間前通知）市場にしたがって制御してもよく、または時間前市場に従って制御してもよく、またはリアルタイム価格設定シグナルに応じて制御してもよい。

【0331】

発電プラント1700の稼働の1つの例として、LODESシステム1504を使用し、風力発電基地1502およびPV基地1602により生産された電力を再整形し、「安定」させることができる。1つのそのような例では、風力発電基地1502は、126 MWのピーク発電出力（容量）および41%の設備利用率（CF）を有してもよく、PV基地1602は、126 MWのピーク発電出力（容量）および24%の設備利用率（CF）を有してもよい。LODESシステム1504は、63 MWの電力定格（容量）、150時間の定格持続時間（エネルギー／電力比）、および9,450 MWhの定格エネルギーを有してもよい。別のそのような例では、風力発電基地1502は、170 MWのピーク発電出力（容量）および41%の設備利用率（CF）を有してもよく、PV基地1602は、110 MWのピーク発電出力（容量）および24%の設備利用率（CF）を有してもよい。LODESシステム1504は、57 MWの電力定格（容量）、200時間の定格持続時間（エネルギー／電力比）、および11,400 MWhの定格エネルギーを有してもよい。別のそのような例では、風力発電基地1502は、105 MWのピーク発電出力（容量）および51%の設備利用率（CF）を有してもよく、PV基地1602は、70 MWのピーク発電出力（容量）および31%の設備利用率（CF）を有してもよい。LODESシステム1504は、61 MWの電力定格（容量）、150時間の定格持続時間（エネルギー／電力比）、および9,150 MWhの定格エネルギーを有してもよい。別のそのような例では、風力発電基地1502は、135 MWのピーク発電出力（容量）お

よび41%の設備利用率(CF)を有してもよく、PV基地1602は、90MWのピーク発電出力(容量)および24%の設備利用率(CF)を有してもよい。LODESシステム1504は、68MWの電力定格(容量)、50時間の定格持続時間(エネルギー/電力比)、および3,400MWhの定格エネルギーを有してもよい。別のそのような例では、風力発電基地1502は、144MWのピーク発電出力(容量)および41%の設備利用率(CF)を有してもよく、PV基地1602は、96MWのピーク発電出力(容量)および24%の設備利用率(CF)を有してもよい。LODESシステム1504は、72MWの電力定格(容量)、25時間の定格持続時間(エネルギー/電力比)、および1,800MWhの定格エネルギーを有してもよい。

【0332】

実施例4A

【0333】

LODESシステムに、実施例1、1A、1B、1C、1D、1E、1F、1G、1H、1I、1J、1K、1L、1M、1N、1O、1P、1Q、および1Rの貯蔵システムの1つまたは複数が使用される実施例4のシステム。

【0334】

実施例5

【0335】

図18は、種々の実施形態の1つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる例示的なシステムを示す。具体的な例として、種々の実施形態の1つまたは複数の態様が組み込まれたバルクエネルギー貯蔵システムは、LODESシステム1504であってもよい。一例として、LODESシステム1504は、本明細書に記載されている種々の実施形態電池および/または成分のいずれか(例えば、電池100、200、400、800、814、900、1000、1100、1200、1300、1310、ペレット105、115、305、198、199、システム850などのいずれか)を、単独でまたは種々の組合せで含んでもよい。LODESシステム1504は、1つまたは複数の送電設備1506と電気的に接続されていてもよい。このようにして、LODESシステム1504は、「スタンドアロン」様式で稼動して、市場価格付近でエネルギーをサヤ取り売買(arbitrator)し、および/または送電制約を回避することができる。LODESシステム1504は、1つまたは複数の送電設備1506と電気的に接続されていてもよい。送電設備1506は、配電網1508と電気的に接続されていてもよい。LODESシステム1504は、送電設備1506から受け取った電力を貯蔵することができる。LODESシステム1504は、貯蔵された電力を送電設備1506に出力することができる。送電設備1506は、LODESシステム1504から受け取った電力を配電網1508に出力することができ、および/または配電網1508から電力を受け取り、その電力をLODESシステム1504に出力することができる。

【0336】

LODESシステム1504および送電設備1506は一緒になって、発電所1800を構成することができる。一例として、発電プラント1800は、電力消費に近い、送電制約の下流に位置していてもよい。そのような例示的な下流に位置する発電プラント1800では、LODESシステム1504は、24時間から500時間の持続時間を有してもよく、送電容量が顧客に役務を提供するのに十分でない時点でピーク電力消費をサポートするために、1年に1回または複数回の完全放電を起こしてもよい。加えて、そのような例示的な下流に位置する発電プラント1800では、LODESシステム1504は、夜間電気価格と昼間電気価格との差をサヤ取り売買し、顧客への電気役務の全体的なコストを削減するために、数回の浅い放電(毎日またはより高い頻度で)を起こしてもよい。さらなる例として、発電プラント1800は、発電に近い、送電制約の上流に位置していてもよい。そのような例示的な上流に位置する発電プラント1800では、LODESシステム1504は、24時間~500時間の持続時間を有してもよく、顧客に電気を分配

10

20

30

40

50

するのに送電容量が十分ではない時点で過剰発電を吸収するために、1年に1回または複数回の完全充電を起こしてもよい。加えて、そのような例示的な上流に位置する発電プラント1800では、LODESシステム1504は、夜間電気価格と昼間電気価格との差をサヤ取り売買し、発電設備の出力の価値を最大化するために、数回の浅い充放電（毎日またはより高い頻度で）を起こしてもよい。

【0337】

実施例5A

【0338】

LODESシステムに、実施例1、1A、1B、1C、1D、1E、1F、1G、1H、1I、1J、1K、1L、1M、1N、1O、1P、1Q、および1Rの貯蔵システムの1つまたは複数が使用される実施例5のシステム。

10

【0339】

実施例6

【0340】

図19は、種々の実施形態の1つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる例示的なシステムを示す。具体的な例として、種々の実施形態の1つまたは複数の態様が組み込まれたバルクエネルギー貯蔵システムは、LODESシステム1504であってもよい。一例として、LODESシステム1504は、本明細書に記載されている種々の実施形態電池および／または成分のいずれか（例えば、電池100、200、400、800、814、900、1000、1100、1200、1300、1310、ペレット105、115、305、198、199、システム850などのいずれか）を単独でまたは種々の組合せで含んでもよい。LODESシステム1504は、データセンター、工場などの商業および産業（C&I）顧客1902と電氣的に接続されていてもよい。LODESシステム1504は、1つまたは複数の送電設備1506と電氣的に接続されていてもよい。送電設備1506は、配電網1508と電氣的に接続されていてもよい。送電設備1506は、配電網1508から電力を受け取り、その電力をLODESシステム1504に出力することができる。LODESシステム1504は、送電設備1506から受け取った電力を貯蔵することができる。LODESシステム1504は、貯蔵された電力をC&I顧客1902に出力することができる。このようにして、LODESシステム1504は、配電網1508から購入した電力を再整形して、C&I顧客1902の消費パターンに一致させるように稼働することができる。

20

30

【0341】

LODESシステム1504および送電設備1506は一緒になって、発電プラント1900を構成することができる。一例として、発電プラント1900は、電気消費の近く、すなわち、配電網1508とC&I顧客1902との間など、C&I顧客1902の近くに位置してもよい。そのような例では、LODESシステム1504は、24時間～500時間の持続時間を有してもよく、電力がより安価である時点で市場から電力を購入し、それによりLODESシステム1504を充電してもよい。次いで、LODESシステム1504は、市場価格が高価な時点で放電してC&I顧客1902に電力を提供し、したがってC&I顧客1902の市場購入を相殺することができる。代替的な構成として、発電プラント1900は、配電網1508とC&I顧客1902との間に位置するのではなく、PV基地、風力発電基地などの再生可能資源と再生可能資源に接続されていてもよい送電設備1506との間に位置してもよい。そのような代替的な例では、LODESシステム1504は、24時間～500時間の持続時間を有してもよく、LODESシステム1504は、再生可能出力が利用可能であり得る時点で充電されてもよい。次いで、LODESシステム1504は、C&I顧客1902電力需要の部分または全部をカバーするように放電して、C&I顧客1902に再生可能な発電された電気を提供することができる。

40

【0342】

実施例6A

50

【0343】

LODESシステムに、実施例1、1A、1B、1C、1D、1E、1F、1G、1H、1I、1J、1K、1L、1M、1N、1O、1P、1Q、および1Rの貯蔵システムの1つまたは複数が使用される実施例6のシステム。

【0344】

実施例7

【0345】

図20は、種々の実施形態の1つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる例示的なシステムを示す。具体的な例として、種々の実施形態の1つまたは複数の態様が組み込まれたバルクエネルギー貯蔵システムは、LODESシステム1504であってもよい。一例として、LODESシステム1504は、本明細書に記載されている種々の実施形態電池および／または成分のいずれか（例えば、電池100、200、400、800、814、900、1000、1100、1200、1300、1310、ペレット105、115、305、198、199、システム850などのいずれか）を単独でまたは種々の組合せで含んでもよい。LODESシステム1504は、風力発電基地1502および1つまたは複数の送電設備1506と電氣的に接続されていてもよい。風力発電基地1502は、送電設備1506と電氣的に接続されていてもよい。送電設備1506は、C&I顧客1902と電氣的に接続されていてもよい。風力発電基地1502は、電力を発電することができ、風力発電基地1502は、発電した電力をLODESシステム1504および／または送電設備1506に出力することができる。LODESシステム1504は、風力発電基地1502から受け取った電力を貯蔵することができる。LODESシステム1504は、貯蔵された電力を送電設備1506に出力することができる。送電設備1506は、風力発電基地1502およびLODESシステム1504の一方または両方から受け取った電力をC&I顧客1902に出力することができる。風力発電基地1502、LODESシステム1504、および送電設備1506は一緒になって、複合型発電、送電、および貯蔵システムであってもよい発電プラント2000を構成することができる。風力発電基地1502により発電された電力は、送電設備1506を介してC&I顧客1902に直接送給されてもよく、またはまずLODESシステム1504に貯蔵されてもよい。ある特定の場合では、C&I顧客1902に供給される電力は、全部が風力発電基地1502から送られてもよく、全部がLODESシステム1504から送られてもよく、または風力発電基地1502およびLODESシステム1504の組合せから送られてもよい。LODESシステム1504を使用して、風力発電基地1502により発電された電気を再整形して、C&I顧客1902の消費パターンに一致させてもよい。1つのそのような例では、LODESシステム1504は、24時間～500時間の持続時間を有してもよく、風力発電基地1502による再生可能発電がC&I顧客1902負荷を超えた場合、充電してもよい。次いで、風力発電基地1502による再生可能発電がC&I顧客1902負荷を下回った場合、C&I顧客1902電気消費の一部または全部を相殺する安定的な再生可能プロファイルをC&I顧客1902に提供するように、LODESシステム1504を放電してもよい。

【0346】

実施例7A

【0347】

LODESシステムに、実施例1、1A、1B、1C、1D、1E、1F、1G、1H、1I、1J、1K、1L、1M、1N、1O、1P、1Q、および1Rの貯蔵システムの1つまたは複数が使用される実施例7のシステム。

【0348】

実施例8

【0349】

図21は、種々の実施形態の1つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる例示的なシステムを示す。具体的な例として、種々の実

10

20

30

40

50

施形態の1つまたは複数の態様が組み込まれたバルクエネルギー貯蔵システムは、L O D E Sシステム1504であってもよい。一例として、L O D E Sシステム1504は、本明細書に記載されている種々の実施形態電池および／または成分のいずれか（例えば、電池100、200、400、800、814、900、1000、1100、1200、1300、1310、ペレット105、115、305、198、199、システム850などのいずれか）を単独でまたは種々の組合せで含んでもよい。L O D E Sシステム1504は、大量の再生可能発電をマイクログリッドに統合し、例えば、P V基地1602および風力発電基地1502による再生可能発電の出力を、例えば、火力発電プラント2102（例えば、ガスプラント、石炭プラント、ディーゼル発電装置セットなど、または火力発電法の組合せ）による既存の火力発電と調和させ、利用可能率が高い場合は再生可能発電および火力発電がC & I顧客1902負荷を供給する発電プラント2100の一部であってもよい。発電プラント2100および火力発電プラント2102により構成されるマイクログリッドなどのマイクログリッドは、90%またはそれよりも高い利用可能率を提供することができる。P V基地1602および／または風力発電基地1502により発電された電力は、C & I顧客1902に直接送給されてもよく、またはまずL O D E Sシステム1504に貯蔵されてもよい。ある特定の場合では、C & I顧客1902に供給される電力は、全部がP V基地1602から送られてもよく、全部が風力発電基地1502から送られてもよく、全部がL O D E Sシステム1504から送られてもよく、全部が火力発電プラント2102から送られてもよく、またはP V基地1602、風力発電基地1502、L O D E Sシステム1504、および／もしくは火力発電プラント2102の任意の組合せから送られてもよい。一例として、発電プラント2100のL O D E Sシステム1502は、24時間～500時間の持続時間を有してもよい。具体的な例として、C & I顧客1902負荷は、ピークが100MWであってもよく、L O D E Sシステム1504は、電力定格が14MWおよび持続時間が150時間であってもよく、天然ガスのコストは、\$ 6 / 100万英熱量（MMBTU）であってもよく、再生可能占有率は58%であってもよい。別の具体的な例として、C & I顧客1902負荷は、ピークが100MWであってもよく、L O D E Sシステム1504は、電力定格が25MWおよび持続時間が150時間であってもよく、天然ガスのコストは、\$ 8 / 100万英熱量（MMBTU）であってもよく、再生可能占有率は65%であってもよい。

【0350】

実施例8A

【0351】

L O D E Sシステムに、実施例1、1A、1B、1C、1D、1E、1F、1G、1H、1I、1J、1K、1L、1M、1N、1O、1P、1Q、および1Rの貯蔵システムの1つまたは複数の使用される実施例8のシステム。

【0352】

実施例9

【0353】

図22は、種々の実施形態の1つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる例示的なシステムを示す。具体的な例として、種々の実施形態の1つまたは複数の態様が組み込まれたバルクエネルギー貯蔵システムは、L O D E Sシステム1504であってもよい。一例として、L O D E Sシステム1504は、本明細書に記載されている種々の実施形態電池および／または成分のいずれか（例えば、電池100、200、400、800、814、900、1000、1100、1200、1300、1310、ペレット105、115、305、198、199、システム850などのいずれか）を単独でまたは種々の組合せで含んでもよい。L O D E Sシステム1504を使用すると、原子力発電プラント2202（または、火力、バイオマスなどの他の柔軟性のない発電施設、ならびに／または1時間で定格電力の50%未満のランプ速度および80%またはそれよりも高い設備利用率を有する任意の他のタイプの発電プラント）を強化して、複合型L O D E Sシステム1504および原子力発電プラント220

2により構成される発電プラント2200の複合出力に柔軟性を加えることができる。原子力発電プラント2202は、高い設備利用率および最高効率点で稼働することができ、L O D E Sシステム1504は、顧客電気消費および／または電気の市場価格を一致させるように原子力発電プラント2202の出力を効果的に再整形するように充放電することができる。一例として、発電プラント2200のL O D E Sシステム1504は、24時間～500時間の持続時間を有してもよい。1つの具体的な例では、原子力発電プラント2202は、1000MWの定格出力を有してもよく、原子力発電プラント2202は、電気の市場価格の下落のため、長期間の最小安定発電または操業停止さえも強制される場合がある。L O D E Sシステム1504は、市場価格の下落時の施設操業停止を回避し、充電することができ、その後、L O D E Sシステム1504は、市場価格の高騰時に放電し、総出力発電を回復させることができる。

10

【0354】

実施例9A

【0355】

L O D E Sシステムに、実施例1、1A、1B、1C、1D、1E、1F、1G、1H、1I、1J、1K、1L、1M、1N、1O、1P、1Q、および1Rの貯蔵システムの1つまたは複数が使用される実施例9のシステム。

【0356】

実施例10

【0357】

20

図23は、種々の実施形態の1つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる例示的なシステムを示す。具体的な例として、種々の実施形態の1つまたは複数の態様が組み込まれたバルクエネルギー貯蔵システムは、L O D E Sシステム1504であってもよい。一例として、L O D E Sシステム1504は、本明細書に記載されている種々の実施形態電池および／または成分のいずれか（例えば、電池100、200、400、800、814、900、1000、1100、1200、1300、1310、ペレット105、115、305、198、199、システム850などのいずれか）を単独でまたは種々の組合せで含んでもよい。L O D E Sシステム1504は、S D E Sシステム2302と連携して稼働することができる。L O D E Sシステム1504およびS D E Sシステム2302は一緒になって、発電プラント2300を構成してもよい。一例として、L O D E Sシステム1504およびS D E Sシステム2302は、同時最適化することができ、それによりL O D E Sシステム1504は、複数日変動（例えば、市場価格、再生可能発電、電気消費など複数日変動）にわたる長期バックアップおよび／またはブリッジングを含む種々の役務を提供することができる。S D E Sシステム2302は、日中変動（例えば、市場価格、再生可能発電、電気消費などの日中変動）にわたる迅速な補助役務（例えば、電圧制御、周波数調整など）および／またはブリッジングを含む種々の役務を提供することができる。S D E Sシステム2302は、10時間未満の持続時間および80%よりも大きな往復効率を有してもよい。L O D E Sシステム1504は、24時間～500時間の持続時間および40%よりも大きな往復効率を有してもよい。1つのそのような例では、L O D E Sシステム1504は、150時間の持続時間を有してもよく、最大で1週間の再生可能発電不足について顧客電気消費をサポートすることができる。また、L O D E Sシステム1504は、日中の発電不足事象中の顧客の電気消費をサポートして、S D E Sシステム2302の容量を強化することができる。さらに、S D E Sシステム2302は、日中の発電不足事象中に顧客に供給し、電力調整ならびに電圧制御および周波数調整などの品質役務を提供することができる。

30

40

【0358】

実施例10A

【0359】

L O D E Sシステムに、実施例1、1A、1B、1C、1D、1E、1F、1G、1H、1I、1J、1K、1L、1M、1N、1O、1P、1Q、および1Rの貯蔵システム

50

の1つまたは複数が使用される実施例10のシステム。

【0360】

実施例11

【0361】

本発明の実施形態による非限定的な例を構築および試験した。直接還元鉄（DRI）ペレットを使用した電気化学セルをアSEMBルし、試験した。DRIペレットは、前述の方法に従って特徴付けられた表4に概説されている特性を有していた。電気化学セルは、3つの電極（作用電極、対電極、および参照電極）を有するビーカー型セルであり、液体電解質で満たされていた。電解質配合は、5.5M KOH+0.5M LiOH+10mM Na₂Sだった。対電極は、市販のFe/Ni（エジソン型）セルから回収したNiO/NiOOH電極だった。参照電極は、5.5M KOH+0.5M LiOH溶液で満たされたHg/HgO（MMO）電極だった。ステンレス鋼ホースクランプを使用して、DRIペレットとの電気的接触を製作した。図24Aは、5mA/g比電流でサイクルした際の最初の電気化学的放電サイクル（DRIの酸化）中の放電比容量（mAh/g_{DRI}）の関数としての、DRI電極対MMO参照の電圧を示す。

【0362】

【表4】

ペレットの形状	球体
総Feを有するペレット（重量%）	88.6
SiO ₂ を有するペレット（重量%）	6.1
Al ₂ O ₃ を有するペレット（重量%）	0.2
MgOを有するペレット（重量%）	0.4
CaOを有するペレット（重量%）	0.5
TiO ₂ を有するペレット（重量%）	0.01
Fe ₂ Cを有するペレット（重量%）	0.2
金属化（%）	89.4
電極のかさ密度（g/cc）	2.45
ペレットの見掛け密度（g/cc）	6.35
ペレットの実際の密度（g/cc）	6.54
ペレットの最小d _孔 、90%容積（ミクロン）	2.72
ペレットの最小d _孔 、50%表面積（ミクロン）	5
ペレットの比表面積（m ² /g）	0.22

【0363】

実施例12

【0364】

本発明の実施形態による別の非限定的な例を構築および試験した。直接還元鉄（DRI）ペレットを使用した10（十）個の電気化学セルのファミリーをアSEMBルし、試験し

た。D R Iペレットは、前述の方法に従って特徴付けられた表4に概説されている特性を有していた。電気化学セルは、3つの電極（作用電極、対電極、および参照電極）を有するビーカー型セルであり、液体電解質で満たされていた。電解質配合は、5.5 M KOH + 0.5 M LiOH + 10 mM Na₂Sだった。対電極は、市販のFe/Ni（エジソン型）セルから回収したNiO/NiOOH電極だった。参照電極は、5.5 M KOH + 0.5 M LiOH溶液で満たされたHg/HgO（MMO）電極だった。ステンレス鋼ホースクランプを使用して、D R Iペレットとの電氣的接触を製作した。D R Iを、以下の条件に従って電気化学的にサイクルさせた：1）25 mA/gの比電流にて60分間プレ充電（precharge）する；2）25 mA/gの比電流にて0電圧対MMOまで放電する；3）25 mA/g比電流で充電し、クーロン制限下で終了させ、総充電はmA hでの最初の放電容量に等しい。図24Bは、セルのファミリーのD R I電極の比容量（mA h/g_{D R I}）対サイクル数を示す。すべてのセルの平均容量が、95%信頼区間を表すエラーバーと共にプロットされている。図24Cは、同じD R Iセルのクーロン効率（CE）を示す。

【0365】

実施例13

【0366】

別の非限定的な例では、球形D R Iペレットの床をビーカー型セルで試験した。D R Iペレットは、前述の方法に従って特徴付けられた表4に概説されている特性を有していた。ペレット床は質量が251.86 gだった。電解質配合は、5.5 M KOH + 0.5 M LiOH + 60 mM Na₂Sであり、使用した電解質の容積は、348 mLだった。対電極は、ステンレス鋼メッシュ（100×100メッシュ）だった。5.5 M KOH + 0.5 M LiOH溶液で満たされているHg/HgO（MMO）参照電極を使用して、アノード電位を測定した。D R Iペレット床の集電体にはステンレス鋼有穴プレートを使用し、対電極集電体にはステンレス鋼スラブを使用した。セルには、充電および放電の両方とも5 mA/g比電流を使用した。図24Dは、放電比容量（mA h/g_{D R I}）の関数としてのD R I電極対MMO参照の電圧を示す。

【0367】

上述の方法に関する記載は、説明のための例として提供されているに過ぎず、種々の実施形態のステップが、提示されている順序で実施されなければならないことを要求または示唆することを意図するものではない。当業者であれば理解することになるが、上述の実施形態におけるステップの順序は、任意の順序で実施することができる。「その後」、「次いで」、「次に」などの単語は、必ずしもステップの順序を限定することを意図したものではなく、こうした単語は、方法の記載にわたって読者をガイドするために使用されている場合がある。さらに、例えば、冠詞「a」、「an」、または「the」を使用した、単数形の特許請求要素への言及はすべて、要素を単数形に限定するものとして解釈されるべきではない。さらに、本明細書に記載されている任意の実施形態の任意のステップは、任意の他の実施形態にて使用することができる。

【0368】

本開示の態様の前出の記載は、当業者が本発明を製作または使用することを可能にするために提供されている。こうした態様に対する種々の改変は、当業者であれば直ちに明らかになり、本明細書で規定されている基本原理は、本発明の範囲から逸脱することなく他の態様に適用することができる。したがって、本発明は、本明細書で示される態様に限定されることは意図されておらず、本明細書で開示される原理および新規特徴と一致する最も幅広い範囲が与えられるべきである。

10

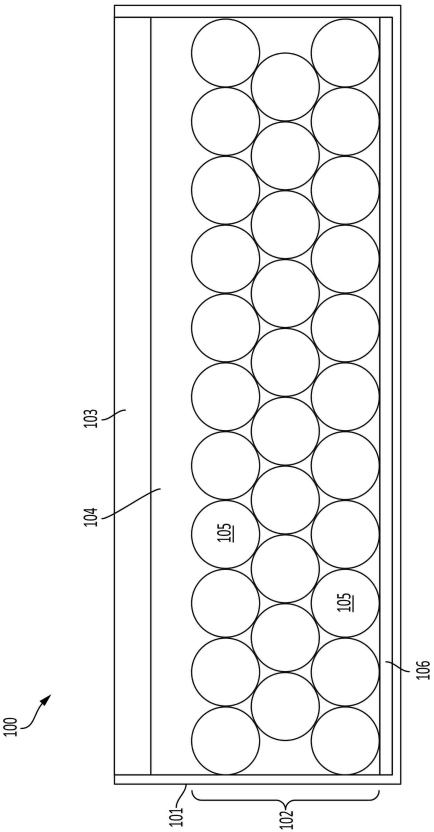
20

30

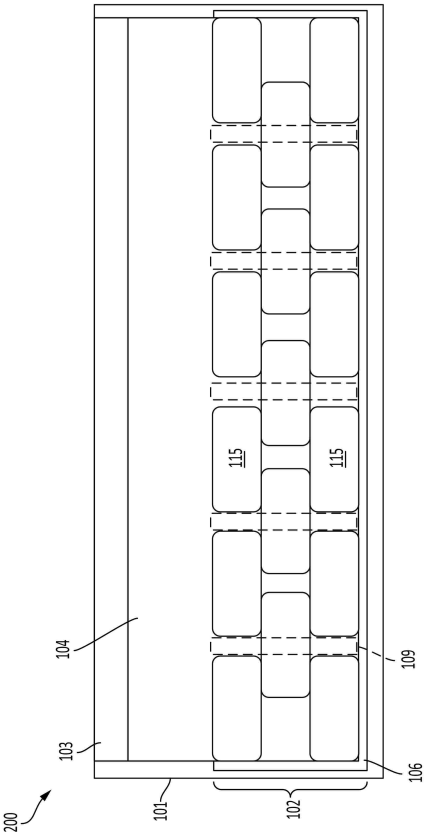
40

50

【図面】
【図 1】



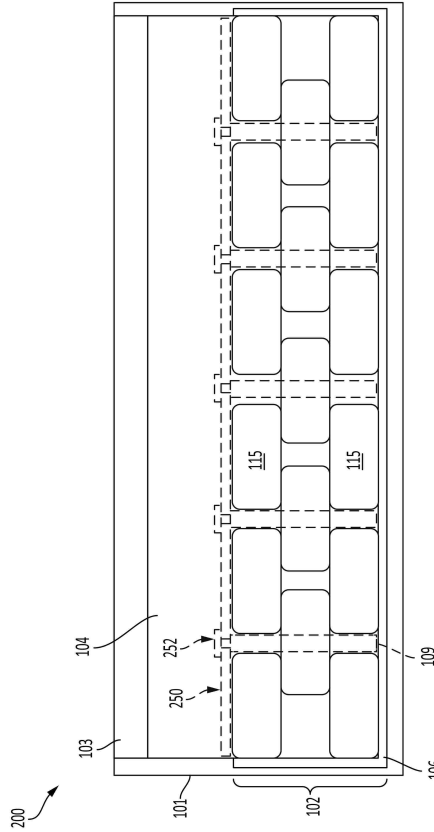
【図 2 A】



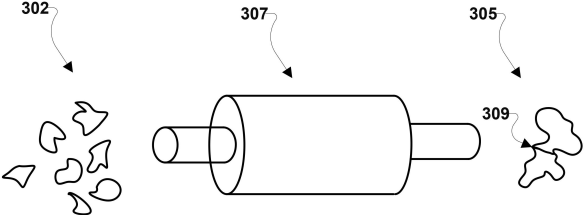
10

20

【図 2 B】



【図 3 A】

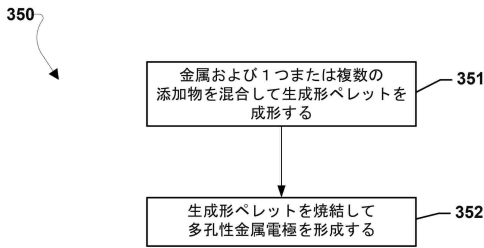


30

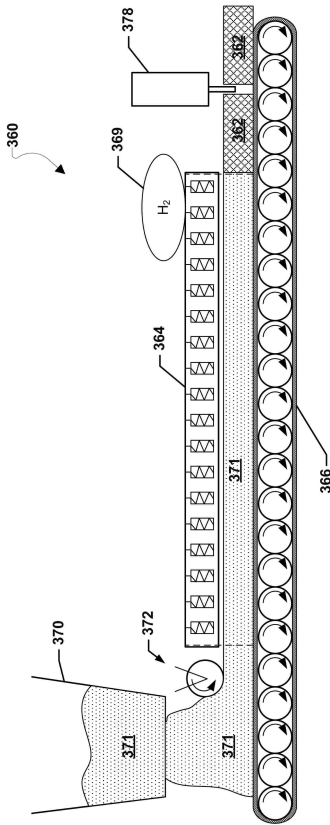
40

50

【図 3 B】



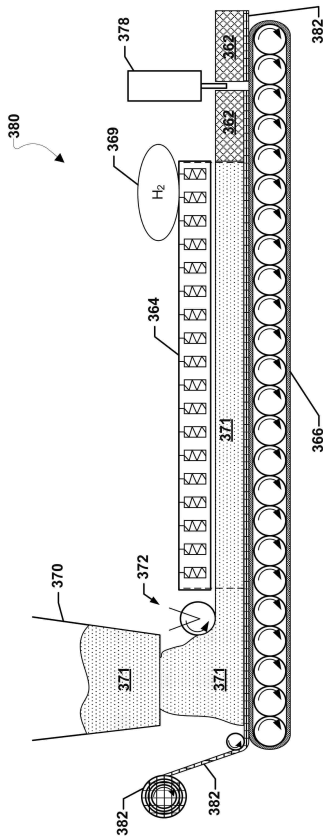
【図 3 C】



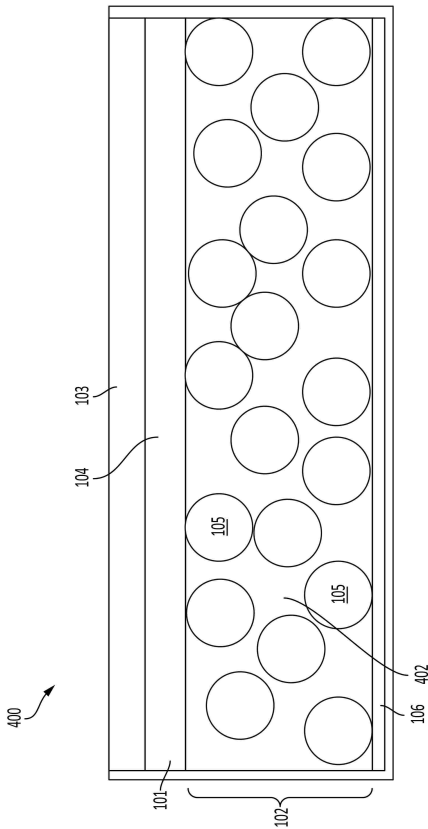
10

20

【図 3 D】



【図 4】

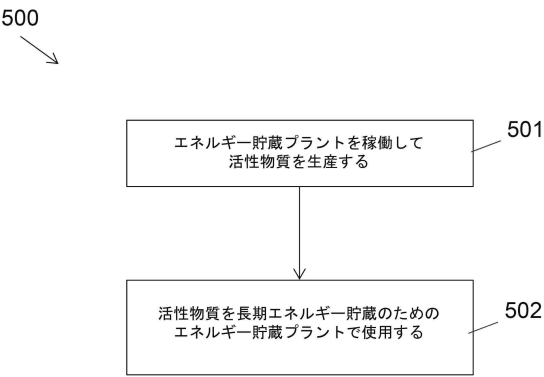


30

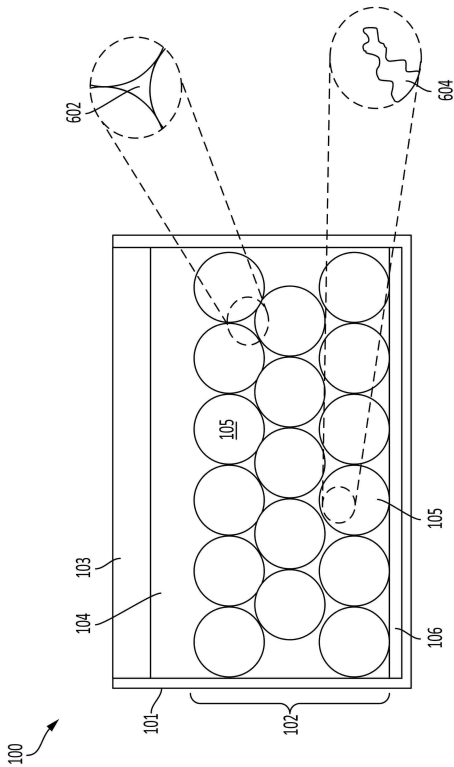
40

50

【図 5】



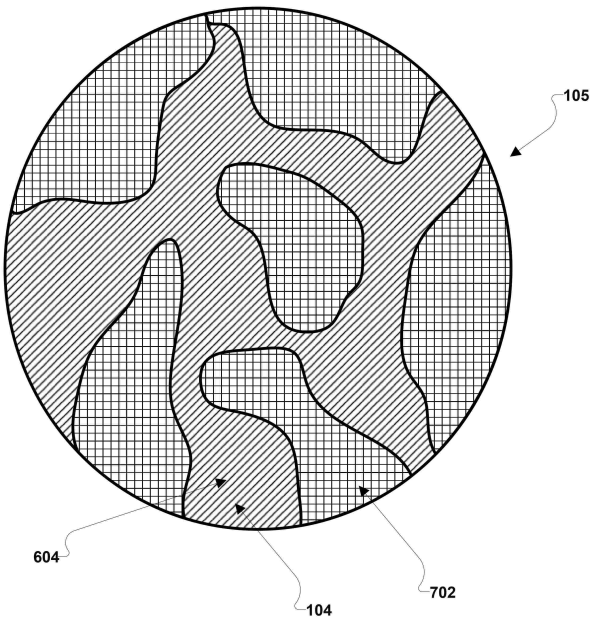
【図 6】



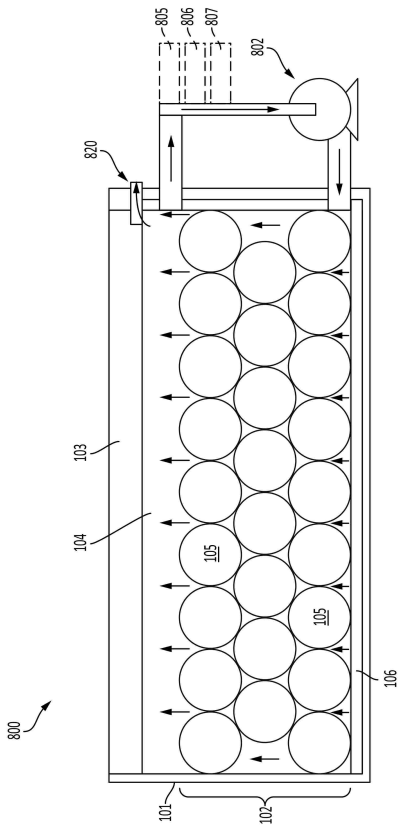
10

20

【図 7】



【図 8 A】

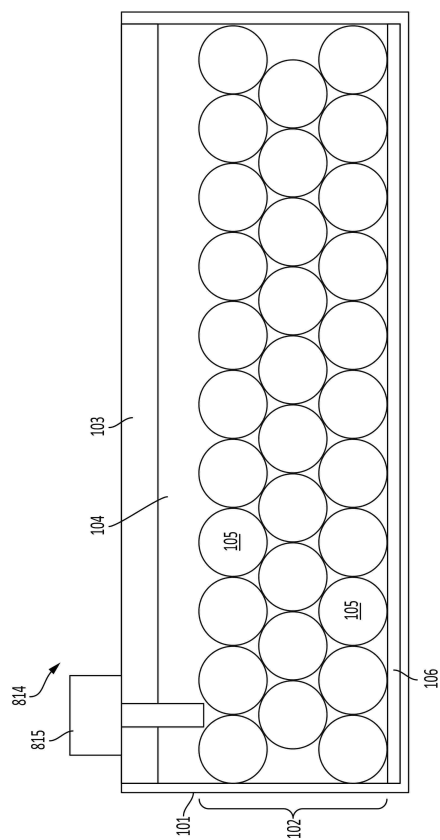


30

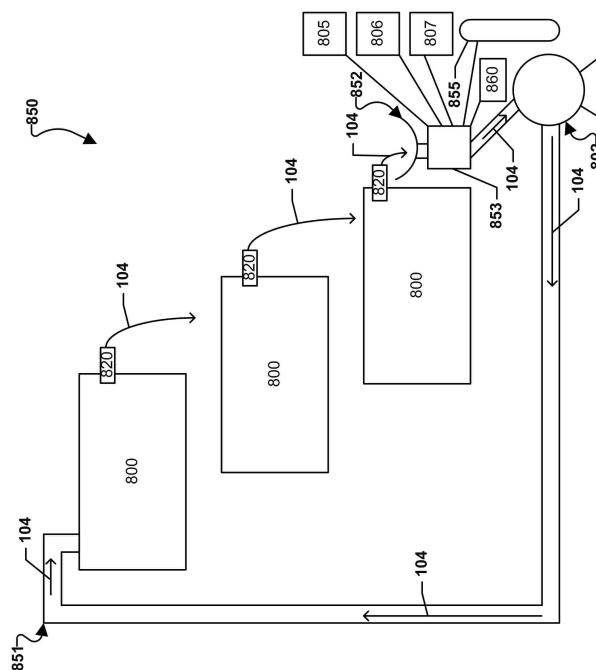
40

50

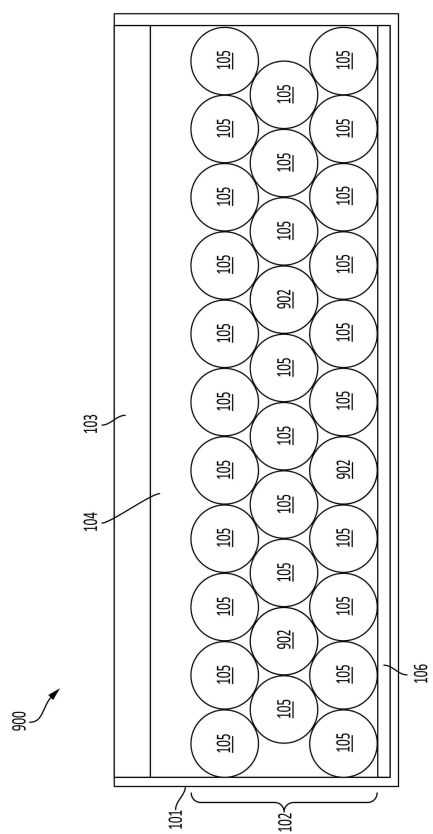
【図 8 B】



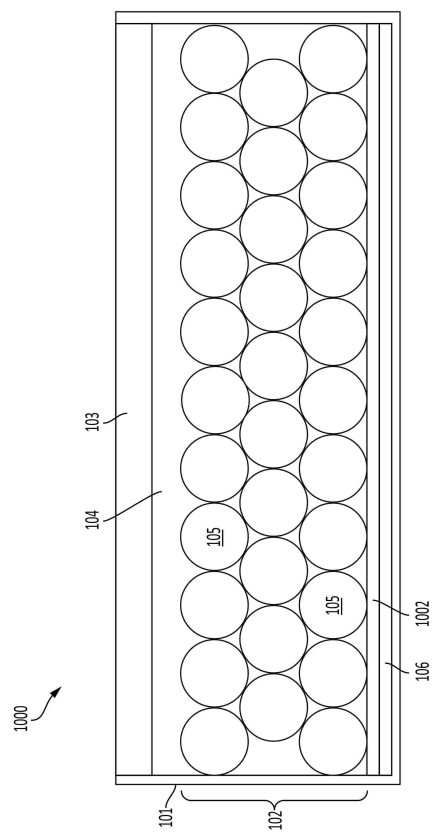
【図 8 C】



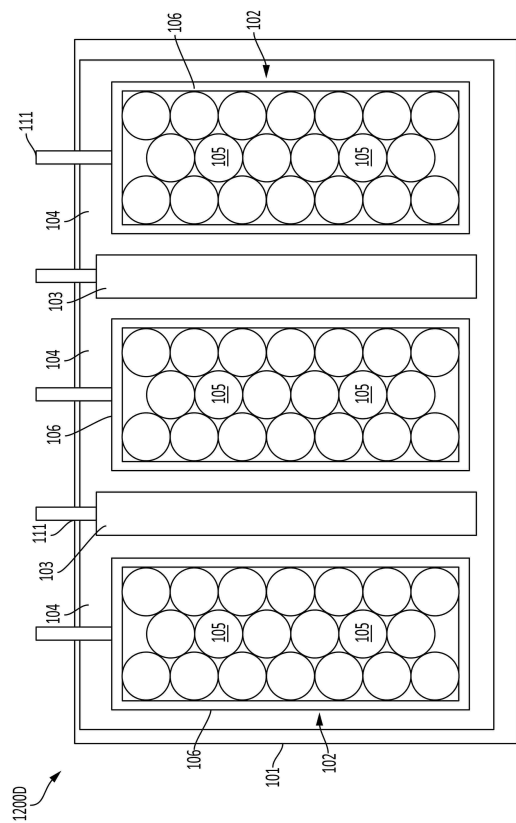
【図 9】



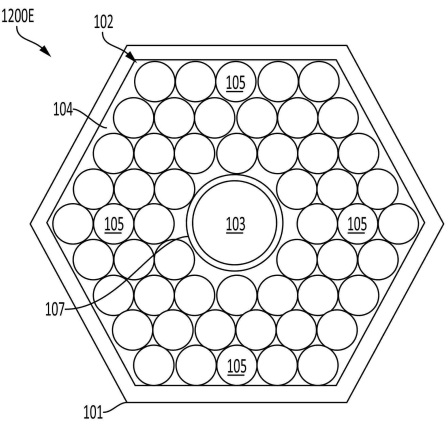
【図 10】



【図 1 2 D】



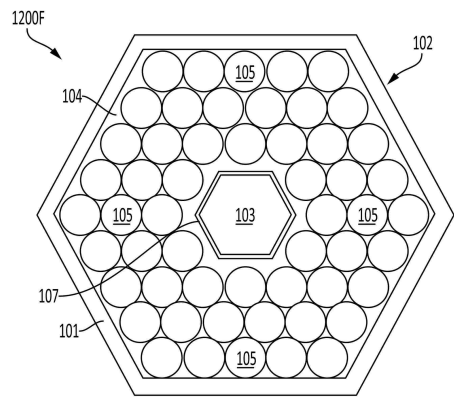
【図 1 2 E】



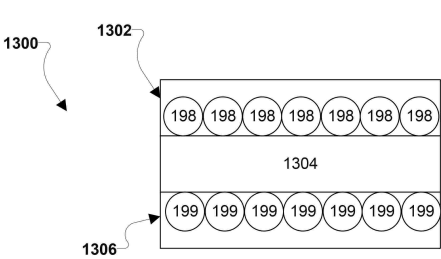
10

20

【図 1 2 F】



【図 1 3 A】

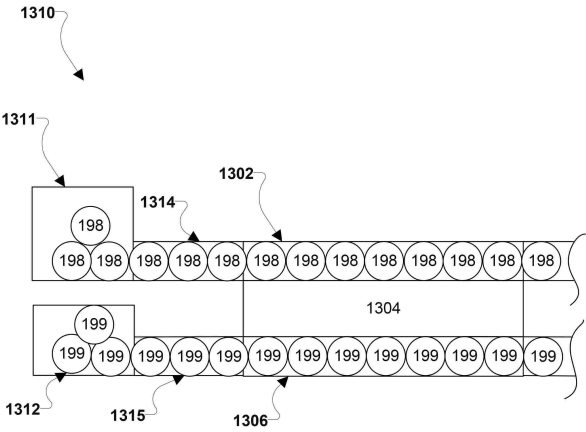


30

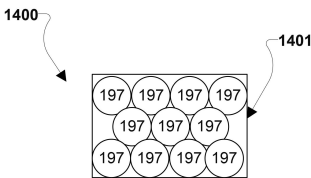
40

50

【図 1 3 B】

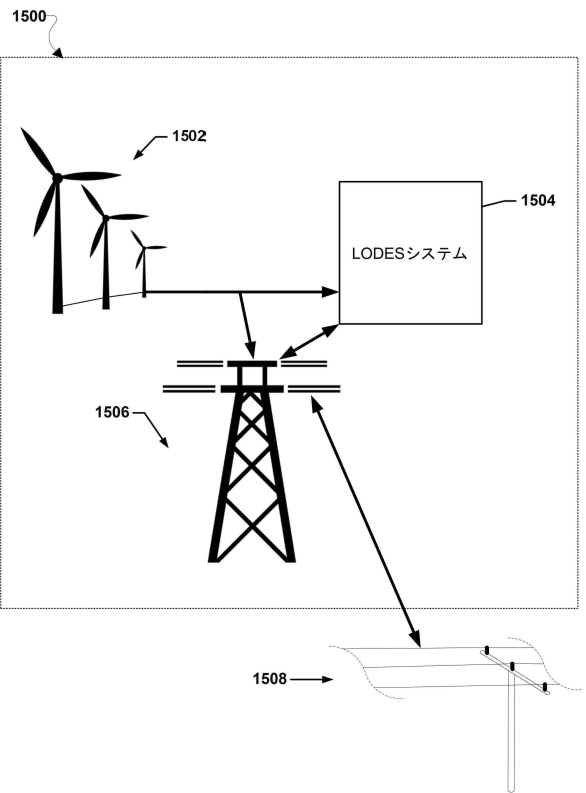


【図 1 4】

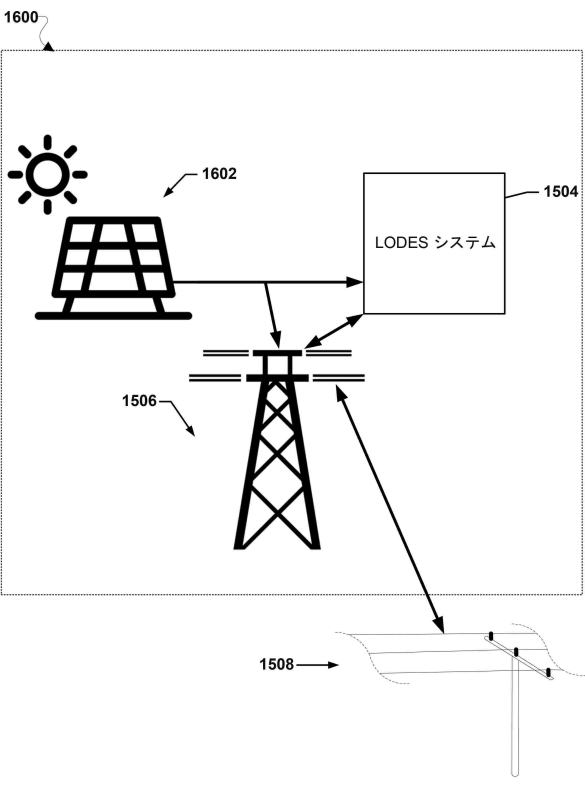


10

【図 1 5】



【図 1 6】



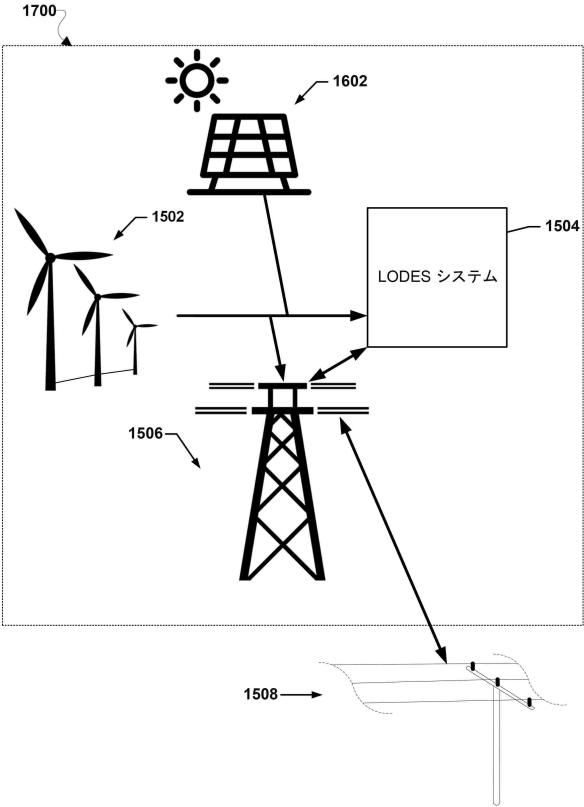
20

30

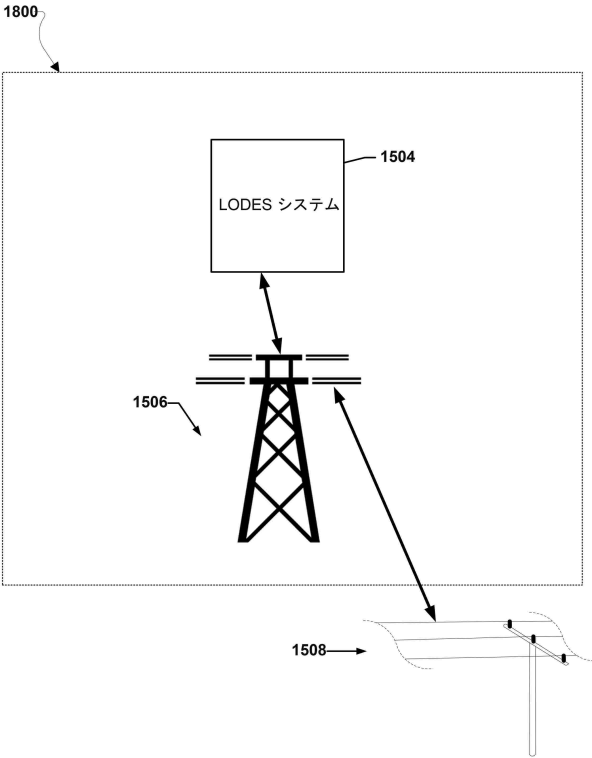
40

50

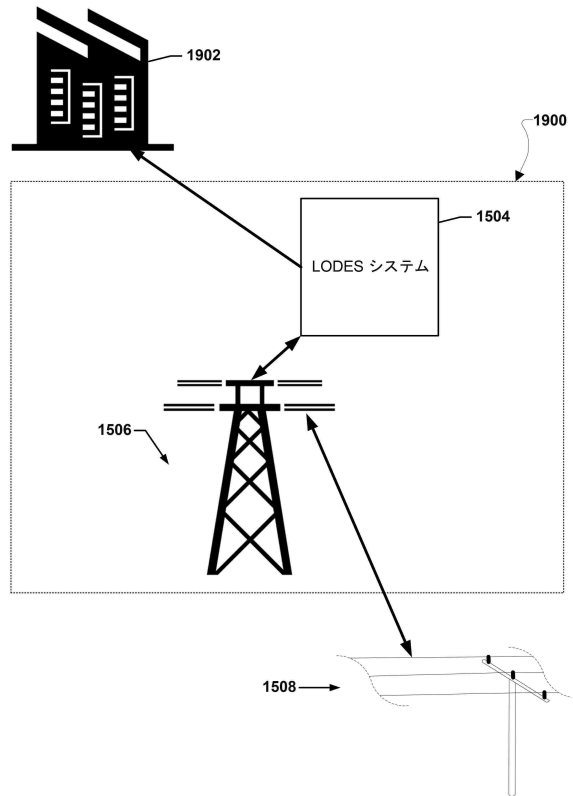
【図 17】



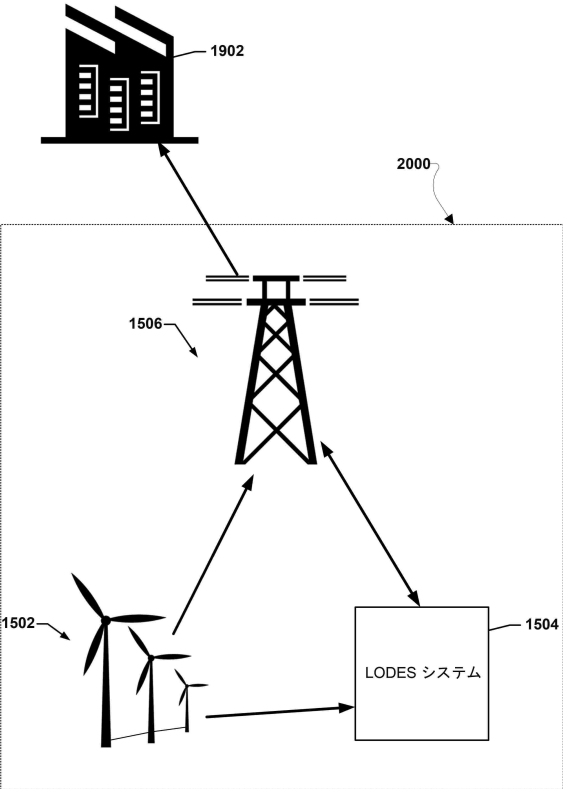
【図 18】



【図 19】



【図 20】



10

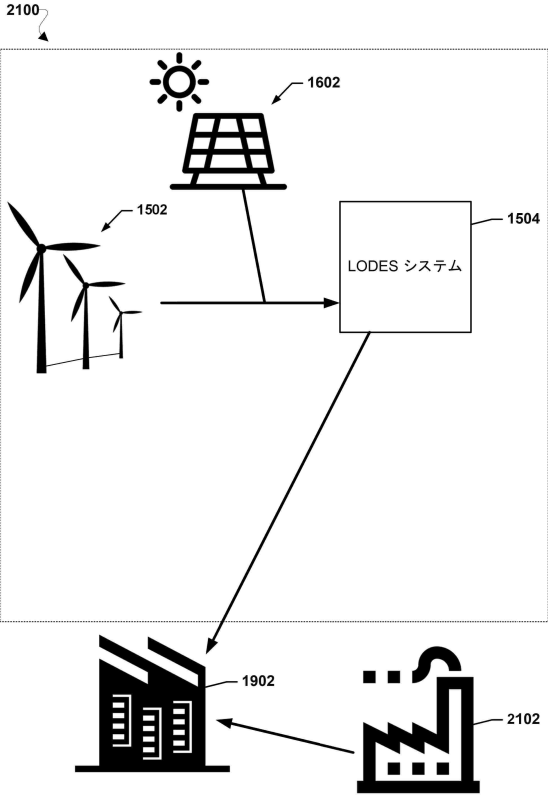
20

30

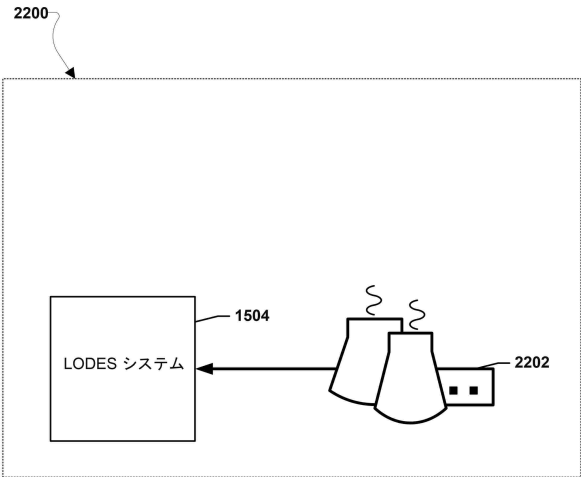
40

50

【図 2 1】



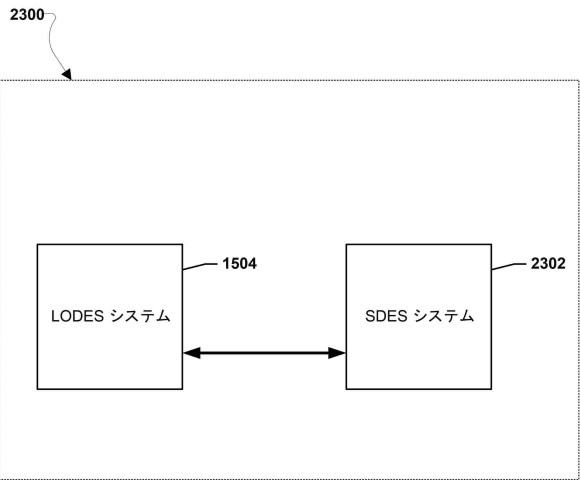
【図 2 2】



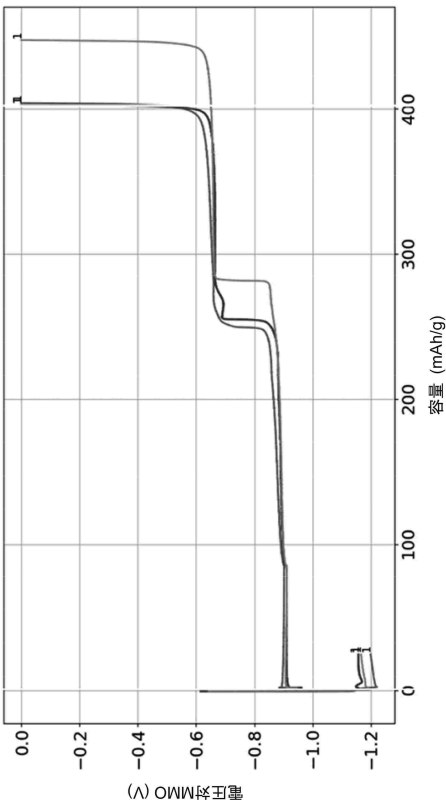
10

20

【図 2 3】



【図 2 4 A】

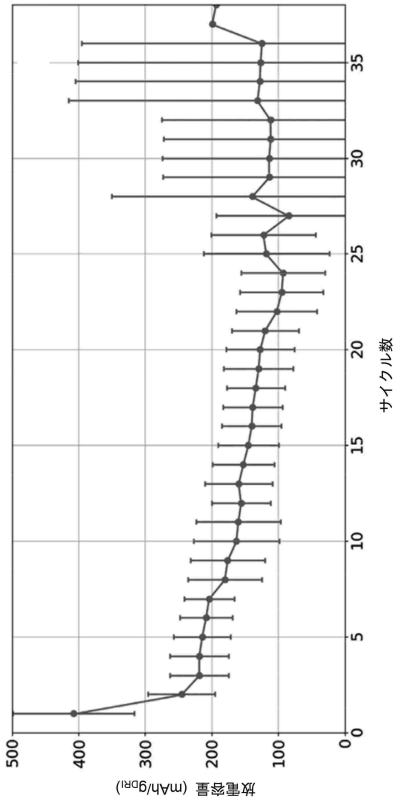


30

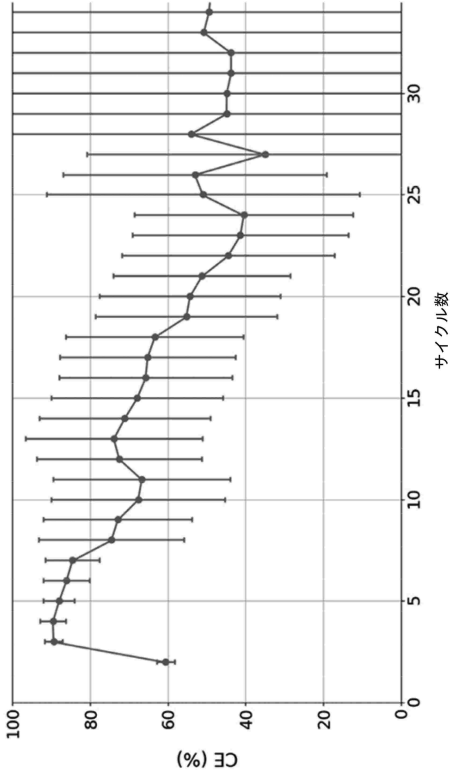
40

50

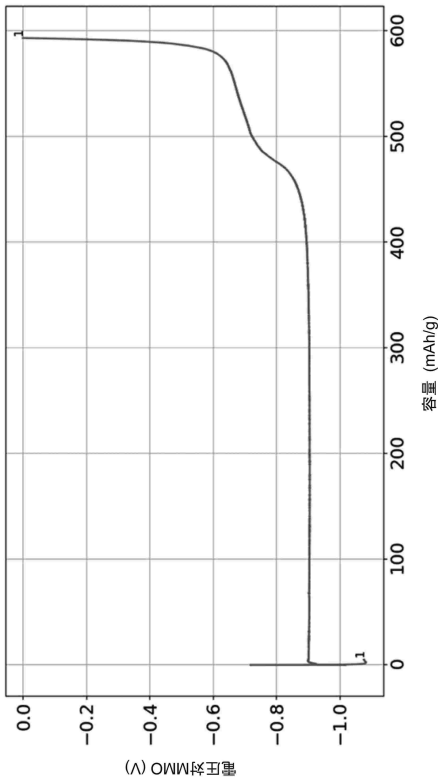
【図 2 4 B】



【図 2 4 C】



【図 2 4 D】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 4/36 (2006.01)

H 0 1 M 4/62

C

H 0 1 M 4/06 (2006.01)

H 0 1 M 4/36

A

H 0 1 M 4/24 (2006.01)

H 0 1 M 4/06

Q

H 0 1 M 4/24

Z

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

(31)優先権主張番号 62/868,511

(32)優先日 令和1年6月28日(2019.6.28)

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

エニニュー 4 4 4

フォーム エナジー インク 内

(72)発明者 エリック ウェーバー

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 2 1 4 3 サマービル サマービル アヴェニュー 4 4 4

フォーム エナジー インク 内

(72)発明者 ウィリアム ヘンリー ウッドフォード

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 2 1 4 3 サマービル サマービル アヴェニュー 4 4 4

フォーム エナジー インク 内

(72)発明者 イェット ミン チャン

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 2 1 4 3 サマービル サマービル アヴェニュー 4 4 4

フォーム エナジー インク 内

(72)発明者 イアン サルモン マッケイ

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 2 1 4 3 サマービル サマービル アヴェニュー 4 4 4

フォーム エナジー インク 内

(72)発明者 リャン スー

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 2 1 4 3 サマービル サマービル アヴェニュー 4 4 4

フォーム エナジー インク 内

(72)発明者 ジェイ ウィテカー

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 2 1 4 3 サマービル サマービル アヴェニュー 4 4 4

フォーム エナジー インク 内

(72)発明者 セオドア アラン ワイリー

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 2 1 4 3 サマービル サマービル アヴェニュー 4 4 4

フォーム エナジー インク 内

(72)発明者 クリステン カーライル

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 2 1 4 3 サマービル サマービル アヴェニュー 4 4 4

フォーム エナジー インク 内

(72)発明者 ミッチェル テレンス ウェストウッド

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 2 1 4 3 サマービル サマービル アヴェニュー 4 4 4

フォーム エナジー インク 内

(72)発明者 レイチェル エリザベス ムンマ

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 2 1 4 3 サマービル サマービル アヴェニュー 4 4 4

フォーム エナジー インク 内

(72)発明者 マックス レイ チュー

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 2 1 4 3 サマービル サマービル アヴェニュー 4 4 4

フォーム エナジー インク 内

(72)発明者 アメリー ニーナ カレイ

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 2 1 4 3 サマービル サマービル アヴェニュー 4 4 4

フォーム エナジー インク 内

(72)発明者 ベンジャミン トーマス フルトマン

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 2 1 4 3 サマービル サマービル アヴェニュー 4 4 4

-
- フォーム エナジー インク 内
(72)発明者 マルコ フェッラーラ
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 02143 サマービル サマービル アヴェニュー 444
フォーム エナジー インク 内
(72)発明者 マテオ クリスチャン ハラミジョ
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 02143 サマービル サマービル アヴェニュー 444
フォーム エナジー インク 内
(72)発明者 イザベラ カルーソー
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 02143 サマービル サマービル アヴェニュー 444
フォーム エナジー インク 内
(72)発明者 ジョスリン ニューハウス
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 02143 サマービル サマービル アヴェニュー 444
フォーム エナジー インク 内
審査官 前田 寛之
(56)参考文献 特開昭50-127136 (JP, A)
特表2016-528669 (JP, A)
特開昭54-043109 (JP, A)
米国特許出願公開第2014/0220434 (US, A1)
米国特許第04474862 (US, A)
(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01M 4/00- 4/62
H01M 4/86- 4/98
H01M 6/00- 6/52
H01M 8/00- 8/0297
H01M 8/08- 8/2495
H01M10/00-10/39
H01M12/00-16/00