

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号
特表2016-503940
(P2016-503940A)

(43) 公表日 平成28年2月8日(2016.2.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 8/18 (2006.01)	HO 1 M 8/18	5 H O 2 6
HO 1 M 8/04225 (2016.01)	HO 1 M 8/04 X	5 H 1 2 7
HO 1 M 8/04302 (2016.01)	HO 1 M 8/04 Y	
HO 1 M 8/04228 (2016.01)	HO 1 M 8/04 L	
HO 1 M 8/04303 (2016.01)		

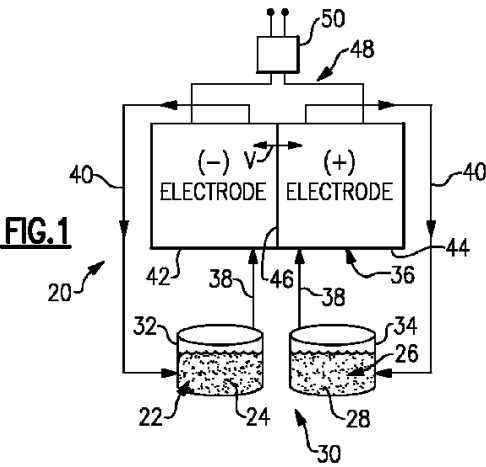
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-546436 (P2015-546436)	(71) 出願人 590005449 ユナイテッド テクノロジーズ コーポレイション UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION アメリカ合衆国, コネチカット, ハートフォード, ファイナンシャル プラザ 1
(86) (22) 出願日 平成24年12月9日 (2012.12.9)	(74) 代理人 100086232 弁理士 小林 博通
(85) 翻訳文提出日 平成27年8月6日 (2015.8.6)	(74) 代理人 100092613 弁理士 富岡 潔
(86) 国際出願番号 PCT/US2012/068650	(72) 発明者 ダーリング, ロバート メイソン アメリカ合衆国, コネチカット, サウスウィンザー, ケント レーン 10
(87) 国際公開番号 W02014/088601	
(87) 国際公開日 平成26年6月12日 (2014.6.12)	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電圧制限装置を有するフローバッテリー

(57) 【要約】

フローバッテリーは、第1の電極と、第1の電極から離間した第2の電極と、第1の電極と第2の電極との間に配置された電解質セパレータ層と、を有する少なくとも1つのセルを備える。貯蔵部分が少なくとも1つのセルと流体的に接続される。少なくとも1つの液体電解質が電気化学的活性種を含み、少なくとも1つのセルに選択的に供給可能である。電気回路が第1の電極および第2の電極と結合される。回路は、活動状態の充電/放電モードに関して不活動状態の停止モードからの少なくとも1つのセルの移行に応答して第1の電極と第2の電極とに亘る電位を制限するように構成された電圧制限装置を備える。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

第 1 の電極と、第 1 の電極から離間した第 2 の電極と、第 1 の電極と第 2 の電極との間に配置された電解質セパレータ層と、を有する少なくとも 1 つのセルと、

少なくとも 1 つのセルと流体的に接続される貯蔵部分と、

電気化学的活性種を含み、少なくとも 1 つのセルに選択的に供給可能である、少なくとも 1 つの液体電解質と、

第 1 の電極および第 2 の電極と電氣的に結合される電気回路であって、活動状態の充電 / 放電モードに関して不活動状態の停止モードへの、または活動状態の充電 / 放電モードに関して不活動状態の停止モードからの、少なくとも 1 つのセルの移行に応答して第 1 の電極と第 2 の電極とに亘る電位を制限するように構成された電圧制限装置を備える、電気回路と、

を備えることを特徴とするフローバッテリー。

【請求項 2】

電圧制限装置が 1 つまたは複数の抵抗器、加減抵抗器、制御可能抵抗器、およびこれらの組み合わせから成る群より選択されることを特徴とする請求項 1 記載のフローバッテリー。

【請求項 3】

電圧制限装置が再充電可能バッテリーであることを特徴とする請求項 1 記載のフローバッテリー。

【請求項 4】

電圧制限装置が複数の抵抗器を有し、複数の抵抗器のそれぞれが ON / OFF 状態間で個別に制御可能であることを特徴とする請求項 1 記載のフローバッテリー。

【請求項 5】

電圧制限装置と通信する制御装置をさらに備え、制御装置が電圧制限装置の ON / OFF 状態に関して電圧制限装置の作動を制御するように構成されることを特徴とする請求項 1 記載のフローバッテリー。

【請求項 6】

制御装置が電気インピーダンスの量に関して電圧制限装置の作動を制御するように作動可能であることを特徴とする請求項 5 記載のフローバッテリー。

【請求項 7】

不活動状態の停止モードにおいて、貯蔵部分から少なくとも 1 つのセルへの少なくとも 1 つの液体電解質の活動状態の流れがないことを特徴とする請求項 1 記載のフローバッテリー。

【請求項 8】

不活動状態の停止モードにおいて、少なくとも 1 つのセルには少なくとも 1 つの液体電解質が少なくとも部分的にないことを特徴とする請求項 7 記載のフローバッテリー。

【請求項 9】

不活動状態の停止モードにおいて、少なくとも 1 つのセルが空気、窒素、アルゴン、ヘリウム、水素、およびこれらの組み合わせから成る群より選択される被覆気体を含むことを特徴とする請求項 7 記載のフローバッテリー。

【請求項 10】

不活動状態の停止モードにおいて、少なくとも 1 つのセルが放電状態において少なくとも 1 つの液体電解質を含むことを特徴とする請求項 7 記載のフローバッテリー。

【請求項 11】

(a) 第 1 の電極と、第 1 の電極から離間した第 2 の電極と、第 1 の電極と第 2 の電極との間に配置された電解質セパレータ層と、を有する少なくとも 1 つのセルを備えるフローバッテリーを、活動状態の充電 / 放電モードに関して不活動状態の停止モードへ、または、活動状態の充電 / 放電モードに関して不活動状態の停止モードから、移行させ、

(b) ステップ (a) の際に、第 1 の電極および第 2 の電極と電氣的に結合された電

10

20

30

40

50

気回路内に配置された電圧制限装置を用いて、フローバッテリーの第１の電極と第２の電極とに亘る電位を制限する、

ことを含むことを特徴とする、腐食を制御するようにモード移行時にフローバッテリー内の電位を制御する方法。

【請求項１２】

予め決められた閾値電位より下に第１の電極と第２の電極とに亘る電位を制限することを含むことを特徴とする請求項１記載の方法。

【請求項１３】

不活動状態の停止モードにおいて、フローバッテリーの貯蔵部分から少なくとも１つのセルへのフローバッテリーの少なくとも１つの液体電解質の活動状態の流れがないことを特徴とする請求項１記載の方法。

10

【請求項１４】

前記の移行させることは、フローバッテリーを不活動状態の停止モードから活動状態の充電／放電モードへと始動させることを含み、フローバッテリーの始動の際に、フローバッテリーの少なくとも１つのセルには少なくとも１つの液体電解質が部分的にないことを特徴とする請求項１記載の方法。

【請求項１５】

前記の移行させることは、フローバッテリーを不活動状態の停止モードから活動状態の充電／放電モードへと始動させることを含み、フローバッテリーの始動の際に、少なくとも１つのセルが空気、窒素、アルゴン、ヘリウム、水素、およびこれらの組み合わせから成る群より選択される被覆気体をセル内に含むことを特徴とする請求項１記載の方法。

20

【請求項１６】

前記の移行させることは、フローバッテリーを不活動状態の停止モードから活動状態の充電／放電モードへと始動させ、フローバッテリーの始動の際に、正の液体電解質および負の液体電解質が一度に１つずつ供給されるように、正の液体電解質および負の液体電解質をそれぞれ第１の電極および第２の電極に供給することを含むことを特徴とする請求項１記載の方法。

【請求項１７】

前記の移行させることは、フローバッテリーを不活動状態の停止モードから活動状態の充電／放電モードへと始動させ、電圧制限装置が第１の電極と第２の電極とに亘る電位を制限するのを停止するように電圧制限装置を切り離すことを含むことを特徴とする請求項１記載の方法。

30

【請求項１８】

前記の移行させることは、フローバッテリーを活動状態の充電／放電モードから不活動状態の停止モードへと停止させ、停止の際に、正の液体電解質および負の液体電解質の活動状態の流れが一度に１つずつ停止されるように、正の液体電解質および負の液体電解質の、それぞれ第１の電極および第２の電極を通る活動状態の流れを停止することを含むことを特徴とする請求項１記載の方法。

【請求項１９】

正の液体電解質および負の液体電解質のうちの一方の流れを停止した後で、負の液体電解質および正の液体電解質のうちの他方の流れを停止する前に、フローバッテリーの第１の電極と第２の電極とに亘る電位を制限することをさらに含むことを特徴とする請求項１記載の方法。

40

【請求項２０】

前記の移行させることは、フローバッテリーを活動状態の充電／放電モードから不活動状態の停止モードへと停止させ、第１の電極および第２の電極を空気、窒素、アルゴン、ヘリウム、水素、およびこれらの組み合わせから成る群より選択される被覆気体で満たすことを含むことを特徴とする請求項１記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【 0 0 0 1 】

本開示は電気エネルギーを選択的に貯蔵および放出するフローバッテリーに関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

フローバッテリーは、レドックスフローバッテリーまたはレドックスフローセルとしても知られているが、電気エネルギーを、貯蔵して後に必要があれば放出することができる化学エネルギーに変換するように設計される。一例として、フローバッテリーは、需要家の需要を上回るエネルギーを貯蔵し、後でより大きな需要がある場合にそのエネルギーを放出するように、風力発電システムなどの再生可能エネルギーシステムとともに使用されることができる。

10

【 0 0 0 3 】

典型的なフローバッテリーは、イオン交換膜などのセパレータを備えることができる電解質層で分離された負極と正極とを有するレドックスフローセルを備える。負極には負液体電解質が供給され、正極には正液体電解質が供給されて、電気化学的に可逆な酸化還元反応を引き起こす。充電時には、供給された電気エネルギーによって、一方の電解質内で化学的還元反応が生じ、もう一方の電解質内で酸化反応が生じる。セパレータは、電解質が混合し合うのを防止するが、選択されたイオンが通過して酸化還元反応が完結するのを可能とする。放電時には、液体電解質内に含まれる化学エネルギーが逆反応で放出されて、電気エネルギーが電極から引き出されることができる。フローバッテリーは、とりわけ、外部から供給されて可逆電気化学反応にあずかる反応物を含む液体電解質溶液を使用すると

20

【 発明の概要 】

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 4 】

第1の電極と、第1の電極から離間した第2の電極と、第1の電極と第2の電極との間に配置された電解質セパレータ層と、を有する少なくとも1つのセルを備えるフローバッテリーが開示される。貯蔵部分が少なくとも1つのセルと流体的に接続される。少なくとも1つの液体電解質が電気化学的活性種を含み、少なくとも1つのセルに選択的に供給可能である。電気回路が第1の電極および第2の電極と結合される。回路は、活動状態の充電/放電モードに関して不活動状態の停止モードからの少なくとも1つのセルの移行に

30

【 0 0 0 5 】

フローバッテリーの腐食を制御する方法も開示される。方法は、フローバッテリーを、活動状態の充電/放電モードに関して不活動状態の停止モードへ、または、活動状態の充電/放電モードに関して不活動状態の停止モードから、移行させることを含む。フローバッテリーは、第1の電極と、第1の電極から離間した第2の電極と、第1の電極と第2の電極との間に配置された電解質セパレータ層と、を有する少なくとも1つのセルを備える。フローバッテリーの第1の電極と第2の電極とに亘る電位が、移行時に、第1の電極および第2の電極と電氣的に結合された電気回路内に配置された電圧制限装置を用いて制限される。

40

【 0 0 0 6 】

本開示のさまざまな特徴および利点は、当業者には以下の詳細な説明から明らかとなるであろう。詳細な説明に付随する図面は、以下のように簡単に説明され得る。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 0 7 】

【 図 1 】 電圧制限装置を有する、実施例のフローバッテリーを示す図。

【 図 2 】 複数の抵抗器を有する電圧制限装置を有する、別の実施例のフローバッテリーを示す図。

【 図 3 】 電圧制限装置と、被覆気体を提供するための気体供給源とを有する、別の実施例のフローバッテリーを示す図。

50

【図 4】フローバッテリー内の腐食を制御する、実施例の方法を示す図。

【発明を実施するための形態】

【0008】

図 1 は、電気エネルギーを選択的に貯蔵および放出する実施例のフローバッテリー 20 の一部を概略的に示す。一例として、フローバッテリー 20 は、再生可能エネルギーシステム内で生成される電気エネルギーを化学エネルギーに変換するように使用されることができ、化学エネルギーは、後により大きな需要があってフローバッテリー 20 がその時に化学エネルギーを電気エネルギーに変換し戻すまで貯蔵される。フローバッテリー 20 は、例えば高圧送電線網に電気エネルギーを供給することができる。以下に説明するように、開示のフローバッテリー 20 は、向上した腐食保護のための特徴を備える。

10

【0009】

フローバッテリー 20 は、電気化学的活性種 24 を有する液体電解質 22 を備えており、電気化学的活性種 24 は、別の液体電解質 26 および電気化学的活性種 28 に関する酸化還元対において機能する。例えば、電気化学的活性種 24、28 は、バナジウム、臭素、鉄、クロム、亜鉛、セリウム、鉛、またはこれらの組み合わせに基づく。実施例では、液体電解質 22、26 は、1 つまたは複数の電気化学的活性種 24、28 を含む水溶液である。代替として、液体電解質 22 または 26 の一方だけが、気体状反応物と組み合わせて使用可能である。この点では、フローバッテリー 20 は、電気化学的活性種 (24 または 28) を有する少なくとも 1 つの液体電解質 (22 または 26) を有する。

【0010】

20

液体電解質 22 (例えば、アノード液)、26 (例えば、カソード液) は、それぞれの貯蔵タンク 32、34 を含む貯蔵部分 30 内に含まれる。図示のように、貯蔵タンク 32、34 は実質的に同等の円筒形の貯蔵タンクであるが、貯蔵タンク 32、34 は代替として、他の形状および大きさを有することができる。

【0011】

液体電解質 22、26 は、それぞれの供給ライン 38 を通してフローバッテリー 20 の 1 つまたは複数のセル 36 に供給 (例えばポンプ送り) され、戻りライン 40 を介して 1 つまたは複数のセル 36 から貯蔵タンク 32、34 へと戻される。セル 36 は、第 1 の電極 42 と、第 1 の電極 42 から離間した第 2 の電極 44 と、第 1 の電極 42 と第 2 の電極 44 との間に配置された電解質セパレータ層 46 とを備える。一般に、1 つまたは複数のセル 36 は、液体電解質 22、26 を流れ場チャネルを通して電極 42、44 へと供給するための、バイポーラプレート、マニホールド、および同様のものなどを備えることができる。しかしながら、他の構成が使用可能であることを理解されたい。例えば、1 つまたは複数のセル 36 は代替として、流れ場チャネルを使用せずに、液体電解質 22、26 を電極 42、44 内へと直接ポンプ送りする、貫流 (flow-through) 作動のために構成可能である。

30

【0012】

電解質セパレータ層 46 は、液体電解質 22、26 が速やかに混合するのを防止するが、2 つの電極 42、44 を電氣的に絶縁しながら、選択されたイオンが通過して酸化還元反応を完結させるのを可能とする、イオン交換膜、または、ミクロ孔高分子膜、または S i C のような材料の電気絶縁性のミクロ孔マトリックスとすることができる。複数のセル 36 がスタックとして提供可能である。

40

【0013】

液体電解質 22、26 は、セル 36 に供給されて、電気エネルギーを化学エネルギーに変換するか、あるいは逆反応で、化学エネルギーを、放出可能な電気エネルギーに変換する。電気エネルギーは、電極 42、44 と電氣的に結合した電気経路 48 を通してセル 36 へ、およびセル 36 から伝達される。電気回路 48 は、電圧制限装置 50 を備える。説明するように、電圧制限装置 50 は、活動状態の充電 / 放電モードに関する不活動状態の停止モードへの、または、活動状態の充電 / 放電モードに関する不活動状態の停止モードからの、1 つまたは複数のセル 36 の移行の際に、電極 42、44 に亘る電位 V を制限す

50

るように構成される。

【0014】

フローバッテリー20は、不活動状態の停止モードを含め、いくつかの使用モードを有する。これらのモードは、フローバッテリー20のさまざまな物理状態によって示される。例えば、フローバッテリー20は、活動状態の充電/放電モードを有し、このモードでは、液体電解質22、26は、貯蔵タンク32、34から1つまたは複数のセル36を通して、貯蔵タンク32、34内へと戻るように連続的に循環する。充電/放電モードでは、フローバッテリーは、電気回路48からの電気エネルギーで充電されるか、あるいは電気エネルギーを電気回路48へ放電する。さらに、1つまたは複数のセル36は、実質的にまたは完全に液体電解質22、26で満たされる。例えば、充電/放電モード時に、1つまたは複数のセルの多孔質の体積は、液体電解質22、26で理論的に100%満たされ、最低でも、液体電解質22、26で90%満たされる。

10

【0015】

フローバッテリー20は、充電や放電のために使用されていない場合、または、それとは逆に始動のために使用されていない場合、充電/放電モードから不活動状態の停止モードへと移行する。多数の不活動状態の停止モードのうちのどれを選択するかに応じて、フローバッテリー20の停止のための多数のさまざまな手順があり得る。一実施例では、液体電解質22、26は、1つまたは複数のセル36を通して流れず、主にそれぞれの貯蔵タンク32、34内に保持されるように、少なくとも活動状態のポンプ送りに関して、不活動状態の停止モードにおいて静的である。

20

【0016】

さらなる実施例において、1つまたは複数のセル36は、部分的にまたは完全に空になるように、停止モードにおいて液体電解質22、26が少なくとも部分的に排出される。例えば、1つまたは複数のセル36は、1つまたは複数のセル36の多孔質の体積内の液体電解質22、26に関して90%を超えて空になる。この場合、1つまたは複数のセル36の多孔質の体積は、セルから排出された液体の体積によって置換された貯蔵タンクのヘッドスペースからの気体で主に満たされる。セルの液体が排出される場合、空気もシステムに浸透し、セルに入ることができる。

【0017】

さらなる実施例において、1つまたは複数のセル36は、上述したように、停止モードにおいて液体電解質22、26が少なくとも部分的に排出され、空の体積には、化学的にかつ電気化学的に不活性の被覆気体が供給される。例えば、被覆気体は、窒素、アルゴン、ヘリウムまたはこれらの組み合わせを含む。さらなる実施例において、被覆気体は、これらの与えられた1つまたは複数の気体の90%以上の純度を有する。被覆気体は、空気または酸素が1つまたは複数のセル36に入るのを防止するのを促進しかつ電気化学的活性種による酸化腐食または自己放電反応から保護するように、1つまたは複数のセル36を比較的化学的に不活性の環境内で覆うのに役立つ。

30

【0018】

さらなる実施例において、1つまたは複数のセル36は、停止モードにおいて液体電解質22、26で部分的にまたは完全に満たされ、放電された状態への自己放電が可能となる。放電された液体電解質22、26は、不活動状態の停止モードの期間において、活動状態のポンプ送り循環なしに、1つまたは複数のセル36内に保持される。放電された液体電解質22、26は、フローバッテリー20に浸透し得る空気または酸素への暴露を制限するように、1つまたは複数のセル36を覆うのに役立つ。

40

【0019】

不活動状態の停止モードにある場合、フローバッテリー20は、不活動状態の停止モードから活動状態の充電/放電モードにするように始動される必要がある。逆に、充電/放電モードにある場合、フローバッテリー20は、不活動状態の停止モードにするように中止または停止される必要がある。例えば、始動期間は、貯蔵タンク32、34からの液体電解質22、26の循環を開始させることで始まり、液体電解質22、26が活動状態の充電

50

／放電モードにおいて上述したように１つまたは複数のセル３６を実質的にまたは完全に満たすと終了する。停止期間は、貯蔵タンク３２、３４からの液体電解質２２、２６の循環を停止させることで始まり、始動期間が始まると終了する。

【００２０】

フローバッテリー２０は、これらの始動または停止の移行期間に腐食を受け易く、それによって、フローバッテリー２０の性能および使用寿命が低下し得る。腐食の種類および程度は、不活動状態の停止モードのうちのどれを使用するかに依存し得る。例えば、１つまたは複数のセル３６が少なくとも部分的に空である、不活動状態の停止モードにおいて、１つまたは複数のセル３６の自由容積は、フローバッテリー２０に浸透した空気および水分を含有し得る。不活動状態の停止モードにおいて、液体電解質２２、２６の自発的な自己放電からの少量の水素も存在し得る。始動の際に、液体電解質２２、２６は、１つまたは複数のセル３６内に供給される。液体電解質２２、２６が１つまたは複数のセル３６の供給入口を満たすので、通常の作動時にそうであるように、それらはセル電圧を生成する。しかしながら、このセル電圧は、セル構成要素が良好な導電体であるためセルの出口にも存在し、しかも、液体電解質２２、２６は、始動期間にセル出口にまだ到達していず、空気／酸素および水がセル出口に存在する。セル電圧が閾値を超えた場合、電極４２、４４に生成した電位は、炭素基構成要素の炭素を二酸化炭素に変換するなどのように、酸素、水、および／または水素と１つまたは複数のセル３６の材料との間の望ましくない腐食反応を駆動し得る。一実施例では、フローバッテリー２０の閾値は、炭素腐食反応を駆動するには１．５ボルト毎セルである。

10

20

【００２１】

いくぶん同様に、１つまたは複数のセル３６内に保持された、放電された液体電解質２２、２６を有するか、または被覆気体を使用する、不活動状態の停止モードにおいて、１つまたは複数のセル３６の出口における電位は、望ましくない腐食反応を駆動する閾値を超え得る。この閾値、従って、腐食反応のひどさは、選択された不活動状態の停止モードおよび停止期間の長さに応じて変わり得る。同様の現象が、充電／放電モードから停止モードへの停止の際に生じ得る。

【００２２】

移行期間に電極４２、４４に生成した電位を制御または制限するために、フローバッテリー２０は、電圧制限装置５０を備える。電圧制限装置５０は、移行時にセル電圧の低減を促進し、それによって、生じ得る望ましくない腐食反応を低減する。例えば、電圧制限装置５０は、抵抗器、加減抵抗器、ゲートトランジスタなどの制御可能抵抗器、並列または直列に電氣的に接続される複数の抵抗器、または従来の充電可能バッテリーなどの外部負荷とさえもすることができる。

30

【００２３】

電圧制限装置５０は、移行期間に特定のフローバッテリー２０によって生成される電圧に相当するように選択される電気インピーダンスを有する。例えば、選択された電気インピーダンスは、セルまたはスタック電圧を制限するが、反応に利用可能な液体電解質２２、２６の量に関して１つまたは複数のセル３６の枯渇状態を生成するほど大きな電流を引き出さない。すなわち、腐食反応を駆動するための閾値より低い非ゼロ電位が望ましい。

40

【００２４】

さらなる実施例では、液体電解質２２、２６が１つまたは複数のセル３６を満たす間の移行期間を通して瞬間の望ましい量の電気インピーダンスが変化する。従って、電圧制限装置５０の電気インピーダンスは、特定された閾値に関して電位を維持または制御するように移行期間を通して変化し得る。例えば、始動期間では、電圧制限装置５０は、最初に比較的低い電気インピーダンスを提供することができ、この電気インピーダンスは次いで、液体電解質２２、２６が１つまたは複数のセル３６を満たす間の始動期間を通して増加される。その逆を停止では用いることができる。

【００２５】

図２は、別の実施例のフローバッテリー１２０の選択された部分を示す。この開示では、

50

適切な場合は同様の参照符号が同様の構成要素を示しており、100またはその倍数を追加した参照符号が、対応する構成要素の同じ特徴および利益を実現すると理解される修正された構成要素を示す。この実施例では、フローバッテリー120の電気回路148は、複数の抵抗器150aを有する電圧制限装置150を備える。抵抗器150aは、直列にまたは並列に接続することができる。

【0026】

電圧制限装置150は、制御装置152と通信する。制御装置152は、ポンプ、弁、気体供給源、その他などのフローバッテリー120の他の構成要素の作動を制御するために、これらの構成要素とも接続され得る。制御装置152は、ソフトウェアおよびハードウェアのいずれか一方または両方を備えることができ、抵抗器150aに関して電圧制限装置150の作動を制御するように作動可能である。この説明が与えられるならば、当業者は、本明細書に説明されるように制御装置152を作動させる適切なハードウェアおよび/またはプログラミングを提供することができるであろう。一実施例では、制御装置152は、移行期間を通して電圧制限装置150の全体の電気インピーダンスを変化させるように、ON（抵抗あり）とOFF（抵抗なし）状態との間で抵抗器150aのそれぞれを個別に制御できる。

【0027】

図3は、別の実施例のフローバッテリー220の選択された部分を示し、フローバッテリー220は、図1に図示するフローバッテリー20にいくぶん類似しているが、そのうえ気体供給源260を備える。気体供給源260は、各貯蔵タンク32、34および各電極42、44と流体的に接続可能である。気体供給源は、上述した1つまたは複数の被覆気体を含み、被覆気体を貯蔵タンク32、34のヘッダー容積部におよび1つまたは複数のセル36に供給するのに役立つ。代替として、貯蔵タンク32、34の頂部において気体貯蔵器を流体的に接続することにより被覆気体を貯蔵タンク32、34のヘッダー容積部に供給するように、単一の気体供給源が使用可能である。この単一の気体供給源はまた、被覆気体を1つまたは複数のセル36の両方の電極に供給するのに使用可能である。

【0028】

図4は、本明細書に記載したフローバッテリー20、120、220のいずれかなどにおいて腐食を制御するように、モード移行時にフローバッテリー内の電位を制御する、実施例の方法470を示す。すなわち、フローバッテリー20、120、220は、方法470を具体化し、逆の場合も同様である。方法470は、フローバッテリーを、活動状態の充電/放電モードに関して不活動状態の停止モードへ、または、活動状態の充電/放電モードに関して不活動状態の停止モードから、移行させるステップ472と、移行の際に移行に回答して、第1の電極および第2の電極と電気的に結合された電気回路内に配置された電圧制限装置を用いて、フローバッテリーの第1の電極と第2の電極とに亘る電位を制限するステップ474と、を含む。方法470はさらに、フローバッテリー20、120、220に関して本明細書に記載される作動的活動のいずれかまたは全てを含むことができる。

【0029】

不活動状態の停止モードから活動状態の充電/放電モードへの始動に関するさらなる一実施例では、電圧制限装置50/150は、始動期間の終了に回答して任意選択的に切り離される。すなわち、電圧制限装置50/150は、何らかのインピーダンスを提供するのを中止する。

【0030】

不活動状態の停止モードから活動状態の充電/放電モードへの始動に関するさらなる一実施例では、方法470は、液体電解質22、26の活動状態の流れを制御することによって電極に亘る電位を制限または制御することを含む。例えば、始動は、液体電解質22、26が一度に1つずつ供給されるように、液体電解質22、26を1つまたは複数のセル36内へ供給することを含む。液体電解質22、26を一度に1つずつ供給することで、1つまたは複数のセル36の入口領域によって生成されるセル電圧を低下させ、従って、何らかの腐食反応を駆動することを抑制または回避することができる。一実施例では、

アノード液 22 を最初に導入し、アノード液がセルを出て行った後に、カソード液 24 が続く。

【0031】

活動状態の充電/放電モード不活動状態のから不活動状態の停止モードへの停止に関するさらなる一実施例では、方法 470 は、一度に 1 つずつの液体電解質 22、26 の 1 つまたは複数のセル 36 内への流れを停止すること（すなわち、活動状態のポンプ送りなし）によって電極に亘る電位を制限または制御することを含む。例えば、カソード液 24 の流れを最初に停止し、セル電圧がセル電圧閾値より下に低減した後に、アノード液 22 が続く。

【0032】

活動状態の充電/放電モードから不活動状態の停止モードへの停止に関するさらなる一実施例では、電圧制限装置は、電解質のうちの一方または両方の流れが停止した後に、セル電圧をより速やかに低下させるように利用可能である。一例として、カソード液 24 の流れが停止した後に、電圧制限装置は、平均セル電圧を所望の停止電圧（例えば、0.2 V 毎セルより下）へと低下させるのに使用可能であり、次いでアノード液 22 が停止される。この仕方で、セルは、既知の状態において、すなわち、カソード液電位より大幅に低いアノード液電位に近い電気化学電位へと停止され、それによって、停止期間に生じ得る望ましくない酸化反応を最小限に抑えることができる。

【0033】

活動状態の充電/放電モード不活動状態のから不活動状態の停止モードへの停止に関するさらなる一実施例では、方法 470 は、本明細書で説明したように、電極 42、44 を被覆気体で満たすことを含むことができる。

【0034】

例示した実施例には特徴の組み合わせが示されているとはいえ、本開示のさまざまな実施例の利益を実現するためには、これらの特徴の全てを組み合わせる必要はない。すなわち、本開示の実施例に従って設計されるシステムは、図面のうちのいずれか 1 つに示された特徴の全て、または図面に概略的に示された部分の全てを必ずしも備える必要はない。さらに、例示的な一実施例の選択された特徴は、他の例示的な実施例の選択された特徴と組み合わせることができる。

【0035】

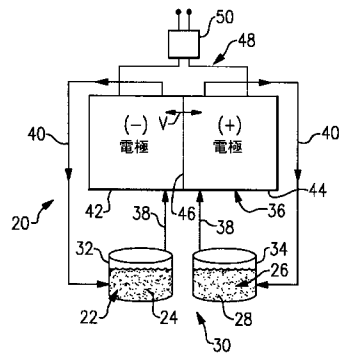
上記の説明は、本質的に限定ではなく例示である。本開示の本質から必ずしも逸脱しない、開示の実施例に対する変更および修正が、当業者には明らかとなり得る。本開示に与えられる法的保護範囲は、添付の特許請求の範囲を検討することでのみ決定可能である。

10

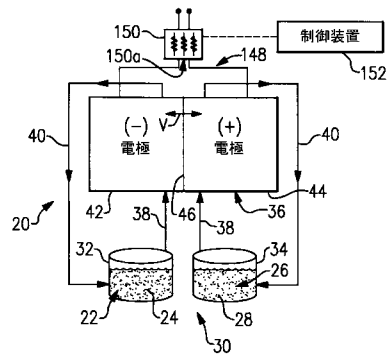
20

30

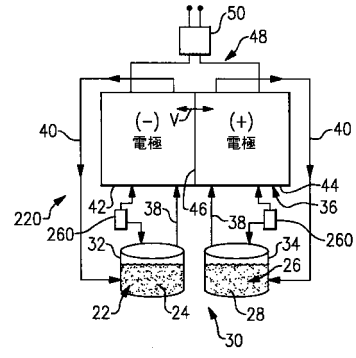
【図 1】



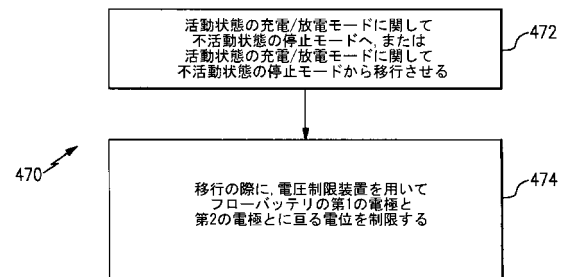
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2012/068650																																	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - H01M 4/26 (2013.01) USPC - 429/105 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																																			
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC(8) - H01M 4/26, 4/48, 6/20 (2013.01) USPC - 429/105, 90, 93, 101; 700/295, 296 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched CPC- H01M 10/48, 8/14 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) PatBase, Proquest, Orbit.com, Google Patents																																			
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>US 2011/0045332 A1 (HORNE et al) 24 February 2011 (24.02.2011) entire document</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2005/0074649 A1 (SKIBA et al) 07 April 2005 (07.04.2005) entire document</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 6,628,085 B2 (YANG) 30 September 2003 (30.09.2003) entire document</td> <td>3</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2012/0308856 A1 (HORNE et al) 06 December 2012 (06.12.2012) entire document</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 6,476,583 B2 (MCANDREWS) 05 November 2002 (05.11.2002) entire document</td> <td>6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2010/0178533 A1 (WHITEHEAD et al) 15 July 2010 (15.07.2010) entire document</td> <td>7-10, 13-15, 18-20</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2012/0306452 A1 (CHRISTENSEN et al) 06 December 2012 (06.12.2012) entire document</td> <td>17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2010/0092813 A1 (SAHU) 15 April 2010 (15.04.2010) entire document</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2012/0203392 A1 (PANDY et al) 09 August 2012 (09.08.2012) entire document</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 6,522,919 B1 (FLOWER et al) 18 February 2003 (18.02.2003) entire document</td> <td>1-20</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	US 2011/0045332 A1 (HORNE et al) 24 February 2011 (24.02.2011) entire document	1-20	Y	US 2005/0074649 A1 (SKIBA et al) 07 April 2005 (07.04.2005) entire document	1-20	Y	US 6,628,085 B2 (YANG) 30 September 2003 (30.09.2003) entire document	3	Y	US 2012/0308856 A1 (HORNE et al) 06 December 2012 (06.12.2012) entire document	4	Y	US 6,476,583 B2 (MCANDREWS) 05 November 2002 (05.11.2002) entire document	6	Y	US 2010/0178533 A1 (WHITEHEAD et al) 15 July 2010 (15.07.2010) entire document	7-10, 13-15, 18-20	Y	US 2012/0306452 A1 (CHRISTENSEN et al) 06 December 2012 (06.12.2012) entire document	17	A	US 2010/0092813 A1 (SAHU) 15 April 2010 (15.04.2010) entire document	1-20	A	US 2012/0203392 A1 (PANDY et al) 09 August 2012 (09.08.2012) entire document	1-20	A	US 6,522,919 B1 (FLOWER et al) 18 February 2003 (18.02.2003) entire document	1-20
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																																	
Y	US 2011/0045332 A1 (HORNE et al) 24 February 2011 (24.02.2011) entire document	1-20																																	
Y	US 2005/0074649 A1 (SKIBA et al) 07 April 2005 (07.04.2005) entire document	1-20																																	
Y	US 6,628,085 B2 (YANG) 30 September 2003 (30.09.2003) entire document	3																																	
Y	US 2012/0308856 A1 (HORNE et al) 06 December 2012 (06.12.2012) entire document	4																																	
Y	US 6,476,583 B2 (MCANDREWS) 05 November 2002 (05.11.2002) entire document	6																																	
Y	US 2010/0178533 A1 (WHITEHEAD et al) 15 July 2010 (15.07.2010) entire document	7-10, 13-15, 18-20																																	
Y	US 2012/0306452 A1 (CHRISTENSEN et al) 06 December 2012 (06.12.2012) entire document	17																																	
A	US 2010/0092813 A1 (SAHU) 15 April 2010 (15.04.2010) entire document	1-20																																	
A	US 2012/0203392 A1 (PANDY et al) 09 August 2012 (09.08.2012) entire document	1-20																																	
A	US 6,522,919 B1 (FLOWER et al) 18 February 2003 (18.02.2003) entire document	1-20																																	
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐																																			
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family																																			
Date of the actual completion of the international search 25 January 2013		Date of mailing of the international search report 08 FEB 2013																																	
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Blaine R. Copenheaver PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774																																	

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 8/04186 (2016.01)

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72)発明者 ベリー, マイケル エル.

アメリカ合衆国, コネチカット, グラストンベリー, メイン ストリート 1995

Fターム(参考) 5H026 AA10 RR01

5H127 AA10 AB08 AB09 AC05 BA21 BA28 BA57 BA61 BA62 BA65
BB06 BB12 BB13 BB37 BB41 BB42 BB45 DA01 DA11 DC42
DC48