

(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2017-532735

(P2017-532735A)

(43) 公表日 平成29年11月2日(2017.11.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 8/18 (2006.01)	H01M 8/18	5H018
H01M 4/90 (2006.01)	H01M 4/90 M	5H126
H01M 8/02 (2016.01)	H01M 8/02 M	
H01M 4/86 (2006.01)	H01M 4/86 B	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2017-514602 (P2017-514602)	(71) 出願人	597138069 ケース ウェスタン リザーブ ユニバー シティ アメリカ合衆国, オハイオ 44106, クリーブランド, ユークリッド アベニュー 10900
(86) (22) 出願日	平成27年9月17日 (2015.9.17)	(74) 代理人	100124039 弁理士 立花 顕治
(85) 翻訳文提出日	平成29年5月9日 (2017.5.9)	(74) 代理人	100156845 弁理士 山田 威一郎
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/050676	(74) 代理人	100179213 弁理士 山下 未知子
(87) 国際公開番号	W02016/044586	(74) 代理人	100170542 弁理士 榎田 剛
(87) 国際公開日	平成28年3月24日 (2016.3.24)		
(31) 優先権主張番号	62/051, 817		
(32) 優先日	平成26年9月17日 (2014.9.17)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅フロー電池

(57) 【要約】

銅レドックスフローセル。一態様において、本技術は、イオン源を供給する第1電解液と、第1ハーフセル内に配置された電極とを含む、第1ハーフセルを含み、そして、 Cu^{2+} および Cu^+ イオン源を供給する第2電解液と、第2ハーフセル内に配置された電極とを含む、第2ハーフセルを含み、さらに、第1ハーフセルと第2ハーフセルとの間にあるセパレータを含む、銅フロー電池を提供する。

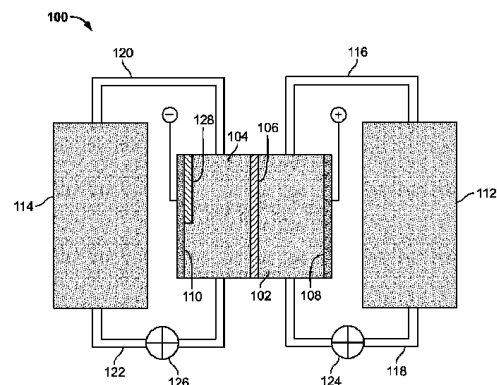


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カソードハーフセルであって、
カソードレドックス対のためのイオン源を供給する第 1 電解液と、前記カソードハーフセル内に配置された電極とを含むカソードハーフセル；

アノードハーフセルであって、

Cu^{1+} イオン源を供給する第 2 電解液と、前記アノードハーフセル内に配置された電極とを含むアノードハーフセル；および

第 1 のハーフセルと第 2 のハーフセルとの間にあるセパレータを含む、銅フローレドックスセル。

10

【請求項 2】

前記第 1 電解液が、 $Fe^{2+/3+}$ 対、 Br^-/Br_2 対、 Cl^-/Cl_2 対、 $V^{4+/5+}$ 対、 $Cu^{1+/2+}$ 対、またはそれらのうちの 2 つ以上の組み合わせに適したイオン種を供給する溶液を含む、請求項 1 に記載の銅フローレドックスセル。

【請求項 3】

前記第 1 電解液の濃度が約 0.01 M ~ 約 10 M である、請求項 1 または 2 に記載の銅フローレドックスセル。

【請求項 4】

前記第 1 電解液の pH が約 0 ~ 約 2 である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の銅フローレドックスセル。

20

【請求項 5】

前記アノードハーフセル内の電極が、導電性粒子、銅粒子、銅被覆粒子またはそれらの組み合わせを含むスラリーを含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の銅フローレドックスセル。

【請求項 6】

前記導電性粒子が、黒鉛粒子から選択される、請求項 5 に記載の銅フローレドックスセル。

【請求項 7】

前記アノードハーフセル内の電極が、銅で被覆された、黒鉛、銅、チタンまたはそれらのうちの 2 つ以上の組み合わせから選択される粒子を含む、請求項 5 または 6 に記載の銅フローレドックスセル。

30

【請求項 8】

前記導電性粒子が、約 1 ミクロン ~ 約 1500 ミクロンの粒径を有する、請求項 5 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の銅フローレドックスセル。

【請求項 9】

前記アノードハーフセル内の電極が、銅、銀、チタン、金、またはそれらのうちの 2 つ以上の組み合わせから選択される金属を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の銅フローレドックスセル。

【請求項 10】

前記第 2 電解液が Fe^{2+} および Fe^{3+} イオンの供給源を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の銅フローレドックスセル。

40

【請求項 11】

前記第 2 電解液がハロゲン化銅を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の銅フローレドックスセル。

【請求項 12】

前記第 2 電解液が臭化銅を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の銅フローレドックスセル。

【請求項 13】

臭化物イオン対銅イオンの比が約 5 : 1 またはそれ以上である、請求項 12 に記載の銅フローレドックスセル。

50

【請求項 14】

臭化物イオン対銅イオンの比が約 3.5 : 1 ~ 約 16 : 1 である、請求項 12 に記載の銅フローレドックスセル。

【請求項 15】

前記第 2 電解液の濃度が約 0.01 M ~ 約 10 M である、請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の銅フローレドックスセル。

【請求項 16】

前記第 2 電解液の pH が約 0 ~ 約 2 である、請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の銅フローレドックスセル。

【請求項 17】

エネルギー対電力の比率が約 1 ~ 約 5 である、請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の銅フローレドックスセル。

【請求項 18】

約 100 mAh / cm² ~ 約 500 mAh / cm² のメッキ容量を有する、請求項 1 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の銅フローレドックスセル。

【請求項 19】

約 85 % ~ 約 100 % のメッキ効率を有する、請求項 1 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の銅フローレドックスセル。

【請求項 20】

ワットアワー効率が約 40 % ~ 約 85 % である、請求項 1 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の銅フローレドックスセル。

【請求項 21】

前記セルの作動中、前記電解液の温度が約 0 ~ 約 60 である、請求項 1 ~ 20 のいずれか 1 項に記載の銅フローレドックスセル。

【請求項 22】

前記第 1 電解液を前記第 1 ハーフセルとの間で循環させるための、前記第 1 ハーフセルの外部にある第 1 貯蔵タンク；および

前記第 2 電解液を前記第 2 ハーフセルとの間で循環させるための、前記第 2 ハーフセルの外部にある第 2 貯蔵タンクを含む、請求項 1 ~ 21 のいずれか 1 項に記載の銅フローレドックスセル。

【請求項 23】

請求項 1 ~ 22 のいずれか 1 項に記載のレドックスフローセルを 1 つ以上含む電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、2014 年 9 月 17 日に出願された「銅フロー電池」と題する米国仮出願第 62 / 051, 817 号の利益を主張するものであり、その開示は、参照によってその全体が本明細書に援用される。

【背景技術】

【0002】

酸化還元 (レドックス) フロー電池は、化学的形態で電気エネルギーを貯蔵し、貯蔵されたエネルギーをその後に電氣的形態で自発的逆レドックス反応により分配する。レドックスフロー電池は、溶解した 1 つ以上の電気活性種を含有する電解液が、化学エネルギーを電気エネルギーへと変換する反応器セルを流れる、電気化学貯蔵装置である。逆に、電気エネルギーが化学エネルギーに変換されるように放電済の電解液を反応器セルに流すことができる。フロー電池に使用する電解液は、通常、大きな外部タンク内に収容されたイオン化金属塩からなり、印加された充電 / 放電電流に応じて両側のセルに送り込まれる。外部に貯蔵された電解液は、ポンプ送り、重力送り、または電池システムに流体を移動させるその他のあらゆる方法によって電池システムに流すことができる。フロー電池での反

10

20

30

40

50

応は可逆であり、電気活性材料を交換することなく電解液を再充電することができる。したがって、レドックスフロー電池のエネルギー容量は、総電解液量、例えば貯蔵タンクの大きさに関係する。レドックスフロー電池の全出力での放電時間もまた電解液量に依存し、しばしば数分から数日にまで変動する。

【 0 0 0 3 】

電気化学エネルギー変換を行う最小単位は、フロー電池、燃料電池、または二次電池のいずれの場合においても一般に「セル」と呼ばれる。直列または並列で電氣的に連結された多くのそのようなセルを一体化させてより高い電流もしくは電圧またはその両方を得る装置は、一般に「電池」と呼ばれる。本明細書中で用いる場合、用語「電池」は、単一の電気化学セルまたは電氣的に連結された複数のセルを指し得る。従来の電池と同様に、フロー電池システムにおいてセル同士を「積層」して所望の電力出力を達成し得る。それゆえ、「セル」および「電池」という用語は、本明細書中で交換可能に用いることができる。

10

【 0 0 0 4 】

電解液は外部で貯蔵されるので、フロー電池が貯蔵できるエネルギー量は主に、化学物質の溶解度とタンクの大きさによって決まる。タンクの大きさおよび貯蔵容量は容易に調整できる。真のフロー電池は、全ての化学種が電池を流れて外部タンクに貯蔵されるので、エネルギー容量および容積容量の大きさを独自に決めることができる。バナジウムレドックスフロー電池は、真のフロー電池の一例であり、近年最も注目されている。ハイブリッド型フロー電池では、金属のメッキが析出するなどにより、少なくとも1つの化学状態がスタック内に存在する。ハイブリッド型フロー電池の一例は亜鉛-臭素電池であり、亜鉛金属のメッキが析出する。これらのシステムでは、電力容量とエネルギー容量とが関連し合っており、メッキ密度はエネルギー/電力容量比率に影響を与える。

20

【 0 0 0 5 】

レドックスフロー電池は、電気エネルギーの貯蔵を必要とする多くの技術に利用できる。例えば、レドックスフロー電池は、（生産費が掛からない）夜間電力を貯蔵するために利用した後に、電力生産費がより高いかまたは電力需要が現在の生産能力を超えると時の需要ピークの間、電力を供給することができる。また、そのような電池は、グリーンエネルギー、すなわち風、太陽光、波またはその他の非従来型資源などの再生可能資源から生じたエネルギーを貯蔵するためにも利用できる。

30

【 0 0 0 6 】

電気で作動する多くの装置は、それらの電力供給が突然停止することによって悪影響を受ける。フローレドックス電池は、より高価なバックアップ発電機に代えて無停電電源として利用できる。効率的な電力貯蔵方法を用いて、停電または突然の電力不足の影響を緩和する内蔵バックアップを有する装置を構築できる。電力貯蔵装置はまた、発電所の故障の影響を軽減することもできる。

【 0 0 0 7 】

無停電電源が重要となり得る他の状況としては、限定はしないが、例えば、連続電力供給が極めて重要な建物（病院など）が挙げられる。また、そのような電池は、信頼性のある電力源を有しないため、電力供給が断続的になる国の多い発展途上国で無停電電源を提供するために利用されることもできる。レドックスフロー電池の別の可能な用途は、電気自動車である。電気自動車は、電解液の交換によって速やかに「再充電」できる。電解液は、車両とは別に再充電して再利用することができる。

40

【 発明の概要 】

【 0 0 0 8 】

本技術は、銅フロー電池を提供する。本技術の態様による銅フロー電池は、十分に高いセル電圧ならびに優れたクーロン効率および電圧効率を示す電源を提供できる。また、銅フロー電池は、バナジウムレドックスフロー電池などの従来技術に基づくレドックスフロー電池、または亜鉛フロー電池などのハイブリッド型フロー電池よりも大幅に安価な電池およびシステムを提供する。

50

【 0 0 0 9 】

一態様において、本技術は、カソードレドックス対のためのイオン源を供給する第 1 電解液と、カソードハーフセル内に配置された電極とを含むカソードハーフセル； Cu^{1+} イオン源を供給する第 2 電解液と、アノードハーフセル内に配置された電極とを含むアノードハーフセル；および第 1 ハーフセルと第 2 ハーフセルとの間にあるセパレータを含む、銅フロー電池を提供する。

【 0 0 1 0 】

一実施形態において、セルはさらに、第 1 電解液を第 1 ハーフセルとの間で循環させるための、第 1 ハーフセルの外部にある第 1 貯蔵タンク、および第 2 電解液を第 2 ハーフセルとの間で循環させるための、第 2 ハーフセルの外部にある第 2 貯蔵タンクを含む。

10

【 0 0 1 1 】

一実施形態において、本技術は、上記のレドックスフローセルを 1 つ以上含む電池を提供する。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 2 】

【 図 1 】 図 1 は、本技術の実施形態に合致するフロー電池の概略図である。

【 図 2 】 図 2 は、黒鉛電極での $\text{Cu}^{+2/0}$ および $\text{Cu}^{+2/+1/0}$ の酸化還元のカイクリックボルタモグラムである。

【 図 3 】 図 3 は、 $\text{pH} = 1$ での塩化物電解液中および硫酸塩電解液中における Cu 上での水素発生のカラフである。

20

【 図 4 】 図 4 は、 $\text{Fe} - \text{Cu}$ 塩化物電池の分極曲線のカラフである。

【 図 5 】 図 5 は、Daramic セパレータおよびナフイオン 117 セパレータを有する $\text{Cu} - \text{Fe} - \text{Cl}$ 電池の電圧効率およびクーロン効率のカラフである。

【 図 6 】 図 6 は、黒鉛電極での臭化銅電解液のカイクリックボルタモグラムである。

【 図 7 】 図 7 は、臭化銅電解液システムのカイクリックボルタモグラムである。

【 図 8 】 図 8 は、 Br^- 対 Cu^{+1} の比率の関数としての開回路電圧のカラフである。

【 図 9 】 図 9 は、様々な臭化物濃度での臭化銅システムのカイクリックボルタモグラムである。

【 図 10 】 図 10 は、スラリー電極を採用している全銅電池の定電流サイクルでのセル電位のカラフである。

30

【 発明の詳細な説明 】

【 0 0 1 3 】

図 1 は、本技術の態様に関連する使用に適した銅フローセルシステム 100 の一実施形態を示す。フローセル 100 は、セパレータ 106 によって隔てられた 2 つのハーフセル 102 および 104 を含む。ハーフセル 102 および 104 は、一方の電極の表面でアノード反応が起こり他方の電極でカソード反応が起こるように電解液に接触した電極 108 および 110 をそれぞれ含む。酸化還元反応が起こるとき、ハーフセル 102 および 104 の各々を電解液が流れる。図 1 中、カソード反応はハーフセル 102 内にて電極 108 (本明細書において正極またはカソードと呼ぶ) で起こり、アノード反応はハーフセル 104 内にて電極 110 (本明細書において負極またはアノードと呼ぶ) で起こる。

40

【 0 0 1 4 】

ハーフセル 102 および 104 中の電解液はそれぞれ貯蔵タンク 112 および 114 へとシステムを流れ、新規電解液 / 再生電解液がタンクからハーフセル内に流れ戻る。図 1 中、ハーフセル 102 内の電解液は、管 116 を通って保持タンク 112 へと流れ、タンク 112 内の電解液は、管 118 を通ってハーフセル 102 へと流れる。同様に、ハーフセル 104 内の電解液は、管 120 を通って保持タンク 114 へと流れることができ、タンク 114 からの電解液は、管 122 を通ってハーフセル 104 へと流れる。システムは、システムの電解液の流れを望みどおりに補助または制御するように構成することができ、例えば、いかなる適切なポンプまたはバルブシステムを含んでもよい。図 1 中に描かれた実施形態では、システムは、電解液をタンク 112 および 114 からそれぞれハーフ

50

セルへと送り込むためのポンプ 1 2 4 および 1 2 6 を含む。いくつかの実施形態において、保持タンクは、各セルに流れた電解液を、各セルに流れていない電解液から隔離することができる。しかしながら、放電済または部分的に放電済の電解液の混合を行うこともできる。

【0015】

電極 1 0 8 および 1 1 0 は、電気エネルギーを供給するかあるいは負荷装置または電源からの電気エネルギーを受け取るように連結され得る。負荷に含まれるその他の監視用および制御用の電子装置により、ハーフセル 1 0 2 および 1 0 4 を通る電解液の流れを制御することができる。より高い電圧を達成するために直列で、またはより大きな電流を達成するために並列で、複数のセル 1 0 0 を電氣的に連結（「積層」）することができる。

10

【0016】

ハーフセル 1 0 2 および 1 0 4 のための電解液は、各ハーフセル内で反応を実行するのに要求される適切なイオン源を供給すべく選択される。本技術によれば、負極は、 Cu^{1+} / Cu^0 レドックス対を採用する。充電の間、ハーフセル 1 0 4 内の負極 1 1 0 上に銅のメッキ（例えば、図 1 中の銅メッキ 1 2 8）が析出し、放電時には Cu^{1+} が遊離する。負極における電解液は、本明細書においてアノード電解液とも称される。アノード電解液は、限定はしないが、塩化物、臭化物、ヨウ化物、硫酸塩、硝酸塩またはそれらのうちの 2 つ以上の組み合わせを含むいかなる適切な塩であってもよい。一実施形態において、塩溶液はハロゲン化物の電解液を含む。ハロゲン化物は、塩化物、臭化物またはヨウ化物とすることができる。一実施形態において、ハロゲン化物は臭化物である。 Cu^{1+} は通常、空気に敏感であり、容易に Cu^{2+} へと酸化される。しかしながら、 Cu^{1+} は、過剰濃度のアニオンを含む電解液中で安定化することが見出された。一実施形態では、ハロゲン化物アニオンを電解液に採用する。一実施形態において、ハロゲン化物イオン対銅イオンの比は、約 5 : 1 またはそれ以上；約 6 : 1 またはそれ以上；約 7 : 1 またはそれ以上；などである。複数の実施形態において、ハロゲン化物イオン（ Br^- または Cl^- ）対 Cu^{1+} の比は、約 3 : 5 : 1 ~ 16 : 1；約 5 : 1 ~ 約 12 : 1；さらには約 7 : 1 ~ 約 10 : 1 である。さらにその他の実施形態において、ハロゲン化物イオン対 Cu^{1+} の比は、約 9 : 1 ~ 約 16 : 1；約 10 : 1 ~ 約 15 : 1；さらには約 11 : 1 ~ 約 13 : 1 である。ここで、本明細書内および特許請求の範囲内での他の箇所における場合と同様に、数値を組み合わせる新規かつ非開示の範囲を作ってもよい。

20

30

【0017】

ここで、本明細書内および特許請求の範囲内での他の箇所における場合と同様に、数値を組み合わせる新規かつ非開示の範囲を作ることができる。

【0018】

電解液は、対象イオンの塩溶液（例えば、全塩化銅溶液）または、塩溶液の混合物として提供することができる。例えば、電解液は、ハロゲン化銅塩と、ハロゲン化水素などの酸、ハロゲン化ナトリウム、ハロゲン化カリウムなどとの混合物であってもよい。銅 - ハロゲン化物システムでは、2 未満の電解液 pH、好ましくは 0 に近い pH を有すること、すなわち酸性電解液を有することが利点である。より酸性の電解液を有することによって、電解液においてより高いイオン伝導性が得られる（プロトンは水溶液中で最も移動度の大きいイオンである）。また、より酸性の電解液は、総ハロゲン化物濃度にかかわらずにハロゲン化 Cu の溶解度を向上させることも可能である。正極と合わさった場合、より酸性の電解液は、 $CuCl$ の溶解度を向上させるというさらなる利点を与える。銅システムでは通常、強酸性電解液はセルに対して何ら問題を起こさない。いくつかのセルでは、水素発生という潜在的欠点がある。

40

【0019】

負極のための銅イオンは、 Cu^{2+} イオンを含む溶液として初めに供給することができ、初めに Cu^{1+} へと変換することができる。これは、セルに電圧を印加して Cu^{2+} を Cu^{1+} に還元することによって達成できる。別の実施形態では、銅粉末をシステムに加えることができ、銅粉末が Cu^{2+} イオンと反応し、銅粉末および Cu^{2+} イオンが Cu^{1+} へと変換さ

50

れて、全て Cu^{1+} である溶液が得られる。

【0020】

Cu^{2+} イオンを供給する塩（例えば、 CuCl_2 、 CuBr_2 、 CuI_2 など）の濃度は、約 0.01 M ~ 約 10 M、約 0.05 M ~ 約 5 M、さらには約 0.1 M ~ 約 1 M であり得、 Cu^+ イオンを供給する塩（例えば、 CuCl 、 CuBr 、 CuI など）の濃度は、約 0.01 M ~ 約 10 M、約 0.05 M ~ 約 5 M、さらには約 0.1 M ~ 約 1 M であり得る。

【0021】

一実施形態において、負極側のハーフセル内の電解液は、臭化銅を含む。臭化銅の濃度は、約 0.1 M ~ 約 5 M；約 0.5 M ~ 約 2 M；約 0.7 M ~ 約 1.5 M であり得る。一実施形態において、臭化銅の濃度は約 1 M である。室温では 1 M の臭化銅は溶解度限界に近い。より高い温度では、より高い濃度の臭化銅を使用してもよい。

10

【0022】

正極は、特定の目的または意図された用途に望まれるいかなる適切なレドックス対を採用してもよい。正極に適するレドックス対の例としては、限定はしないが、 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 対、 Cl^-/Cl_2 対、 Br^-/Br_2 対、 $\text{V}^{4+/5+}$ 対、 $\text{Cu}^{1+/2+}$ 対などが挙げられる。一実施形態において、セルは全銅システムを含み、正極は $\text{Cu}^{1+/2+}$ 対を採用する。正極でのレドックス反応に使用する電解液は、所望のレドックス対に適した任意の塩溶液である。この電解液は、本明細書においてカソード電解液とも称される。一実施形態において、カソード電解液は、臭素および臭化物（ Br^- ）イオンの供給源、例えば HBr を含む。一実施形態において、カソード電解液は、塩素および塩化物（ Cl^- ）イオンの供給源、例えば HCl を含む。一実施形態において、カソード電解液は、 V^{4+} および V^{5+} イオンの供給源、例えば V_2O_5 を含む。一実施形態において、カソード電解液は、第 1 鉄（ Fe^{2+} ）および第 2 鉄（ Fe^{3+} ）イオンの供給源、例えば FeCl_3 を含む。カソード電解液のイオンを供給する塩の濃度は、約 0.01 M ~ 約 10 M、約 0.05 M ~ 約 5 M、さらには約 0.1 M ~ 1 M であり得、 Cu^+ イオンを供給する塩（例えば、 CuCl 、 CuBr 、 CuI など）の濃度は、約 0.01 M ~ 約 10 M、約 0.05 M ~ 約 5 M、さらには約 0.1 M ~ 約 1 M であり得る。

20

【0023】

システム内の電解液は、 Br^- 対 Cu^{+1} または Cl^- 対 Cu^{+1} の比を制御するために供給されてもよい。実施形態において、ハロゲン化物イオン（ Br^- または Cl^- ）対 Cu^{+1} の比は、約 3.5 : 1 ~ 16 : 1；約 5 : 1 ~ 約 12 : 1；さらには約 7 : 1 ~ 約 10 : 1 である。さらにその他の実施形態において、ハロゲン化物イオン対 Cu^{+1} の比は、約 9 : 1 ~ 約 16 : 1；約 10 : 1 ~ 約 15 : 1；さらには約 11 : 1 ~ 約 13 : 1 である。ここで、本明細書内および特許請求の範囲内での他の箇所における場合と同様に、数値を組み合わせて新規かつ非開示の範囲を作ってもよい。

30

【0024】

臭化物電解液中での Cu^{+1} から Cu^0 への還元に関して水素発生は熱力学的には有利であるが、銅上での水素発生は動力学的に阻害される。その結果、銅の堆積 / 剥離のクーロン効率は 100 % であり；流れた電流は全て銅の反応に費やされ、本質的に水素発生には費やされない。したがって、全銅 / ハロゲン化物システムでは通常、電解液の枯渇をもたらす電極での水素発生がほとんど無いかまたは無いため、電解液の補充が不要となり得る。この結果は、電解液中のハロゲン化物、例えば臭化物イオンの濃度が高いことによるものである。

40

【0025】

しかしながら、特定の電解液中では、強酸性電解液が負極での競合反応としての水素発生（ $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ）の可能性を増大させる場合がある。水素発生が起これば、発生した水素ガスがシステムから失われ、ゆえに水素を再酸化できないことから、電池のクーロン率は 100 % 未満になるであろう。その結果、電池が不均衡になるであろう、つまり、電池の正極側と負極側とで充電状態が同じではなくなるであろう。また、水素発生が起

50

こると電解液のpHが上昇する。例えば、正極に関しては、水素発生が負極で起こると正極側電解液中に Cu^{+2} が蓄積することが予想され、電池故障を引き起こす可能性のある沈殿が生じるかもしれない、電解液および場合によっては電極を交換しなければならないであろう。したがって、水素発生を起こし得るシステムを使用する場合には、濃度を適切または有用なレベルに保つためにアノード電解液を時折補充せねばならない可能性があることが理解されよう。この実施形態では、粉末、フレークなどの形態の固形の銅が銅溶液中に添加され得る。

【0026】

一実施形態において、銅フロー電池は、負極での水素発生を低減させるための添加剤を含むアノード電解液を含む。負極（例えば電極110）での水素発生は、電池のクーロン効率を低下させ、それはワットアワー効率をも低下させる。その上、水素発生は電解液のpHの上昇をも引き起こし、その結果、電解液中の第2鉄イオンが水酸化第2鉄として沈殿する。水素発生を抑制する適切な添加剤としては、限定はしないが、例えば、ホウ酸、重金属ならびに、界面活性剤および腐食防止剤として適するような有機材料が挙げられる。クーロン効率は、黒鉛基材上に銅メッキを形成させてその後に電流が $10\mu\text{A}$ を下回るまで黒鉛から銅を剥離させることによって評価できる。クーロン効率は、メッキ剥離の間に流れたクーロンを、メッキ形成の間に流れたクーロンで割ったものに等しい。

【0027】

一実施形態において、負極側電解液は、負極での水素形成を抑制するのに適した金属添加剤を含む。負極での水素発生を抑制し得る適切な重金属の例としては、限定されないが、Pb、Bi、Mn、W、Cd、As、Sb、Sn、それらのうちの2つ以上の組み合わせなどが挙げられる。いかなる特定の理論にも拘束されないが、金属添加剤は、樹状突起のない堆積物の形成を容易にし得、銅と一緒にアノード上に共堆積し得る。放電時には、金属は銅と共に剥離し、電解液溶液に戻る。重金属添加剤は約 $0.0001\sim 0.1\text{M}$ の量で存在し得る。別の実施形態では、重金属添加剤は約 $0.001\sim 0.05\text{M}$ の量で存在し得る。さらに別の実施形態では、重金属添加剤は約 $0.01\sim 0.025\text{M}$ の量で存在し得る。

【0028】

水素発生抑制剤を含むアノード電解液のpHは約 $1\sim 6$ であり得る。溶液の作動pHは、特定の目的または意図された用途に望まれるとおりに選択され得る。一実施形態において、アノード電解液のpHは約 $2\sim 4$ である。別の実施形態において、アノード電解液のpHは約 $1\sim 1.8$ である。

【0029】

銅フロー電池において使用する電極（例えば、電極108および110）は、いかなる適切な電極材料から選択することもできる。一実施形態において、電極は黒鉛電極である。電極は、特定の目的または意図された用途に望まれる特定の形状で構成することができる。一実施形態において、電極は、実質的に平らな表面を有することができる。一実施形態において、負極は、より大きな表面積を提供すべく起伏表面または形状表面を有することができる。さらに、電極は、多孔質発泡体、格子またはメッシュとすることができる。

【0030】

セパレータ（例えば、セパレータ106）は、特定の目的または意図された用途に望まれるとおりに選択できる。一実施形態において、膜は、いかなる能動的イオン交換材料も有しない多孔質膜である。別の実施形態において、膜はイオン選択性多孔質膜である。一実施形態において、膜は、アニオン性膜とすることができる。前述のとおり、アニオン性膜は、システムがpHレベルの異なるアノード電解液およびカソード電解液を採用する場合に好適となり得、それは、電解液が混ざり合うのを防ぐために必要である。

【0031】

一実施形態において、銅フロー電池およびシステムは、負極において電力とエネルギーとを分断するために提供される。図1に示すシステムでは、貯蔵するエネルギーおよび送達する電力を、達成した銅メッキの厚みによって制限できる。電力を分断させるための一

10

20

30

40

50

実施形態では、セルを循環できる基材上で銅メッキ形成を行う。

【0032】

一実施形態において、アノードにおいて電力/エネルギーを分断するためのシステムは、スラリー電極または流動層電極を負極として採用することを含む。スラリーは、電極の導電性を電解液に付与するのに十分な粒子を含む。適切な粒子としては、例えば、炭素系粒子（例えば黒鉛粒子）、銅粒子、銅で被覆されたガラスもしくはセラミックの粒子、またはそれらのうちの2つ以上の組み合わせが挙げられる。銅被覆粒子は、コアとして導電性粒子を含むこともできる。一実施形態において、銅被覆粒子は、銅で被覆された、炭素系粒子、銅粒子またはチタン粒子を含む。銅被覆粒子は、銅メッキを含む粒子とすることができる。銅粒子および銅皮膜は時の経過とともに枯渇する可能性があるが、銅被覆粒子の使用により、導電性粒子を通してなお導電性を呈するスラリーがもたらされる。一実施形態において、スラリー電極は、電池にスラリーを送り込むのを可能にする十分な量の電解液の中に懸濁しているが、導電性のために粒子同士の接触をなおも維持している、銅粒子を含む。粒径は、所望により選択することができる。一実施形態において、粒子は、約0.01ミクロン～約1500ミクロン；約0.1ミクロン～1000ミクロン、約1ミクロン～約500ミクロン；約5ミクロン～約250ミクロン；約10ミクロン～約150ミクロン；さらには約50ミクロン～約100ミクロンの粒径を有することができる。一実施形態において、粒子は約100ミクロンの平均粒径を有する。複数の実施形態において、スラリー電極用の電極として使用する粒子は、約0.01ミクロン～約2ミクロン；約0.025ミクロン～約1.5ミクロン；さらには約0.05ミクロン～約1ミクロンの一次粒子径を有し得る。ここで、本明細書内および特許請求の範囲内での他の箇所における場合と同様に、数値を組み合わせる新規または非開示の範囲を作ることができる。いかなる特定の理論にも束縛されることなく、より大きな粒子の使用は、粒子同士の接触を少なくしてスラリーの導電性を増大させ得る。スラリー電極の使用によって、（平坦な電極上のメッキと比較して）銅のメッキ形成/溶解の過電位を最小限に抑える大きな表面積、およびより長いサイクル寿命が得られる。

10

20

【0033】

貯蔵目的では、電気化学セルの外でスラリーを脱水することが望ましい場合がある。これは、貯蔵する材料の総量および必要な電解液の総量を最小限とし、貯蔵中の銅の腐食を低減するであろう。脱水で除去した電解液は、その後に電池に入れる導電性粒子を再びスラリーに戻すために使用することができる。

30

【0034】

別の実施形態において、負極は、表面上に銅メッキが形成される材料を含むかまたはそれにより形成することができる。複数の実施形態において、負極は、表面上に銅メッキが形成される鋼製コイルを含み得る。10μmの厚みにまでメッキされた、（鋼の幅が約1.2mで長さが最大1,000mである）鋼製コイルは、90,000Ahr超の蓄電を提供し得る。コイルによる手法の他の変形を採用することができる。例えば、鋼製コイルの代わりに、金属化ポリマーフィルム上にメッキを形成することができる。ポリマーフィルムは、いかなる適切な金属、例えば、銅またはその他の不活性金属（金など）の薄層で被覆することができる。これは、大型システムの重量、複雑さおよびコストを低減できるであろう。他の実施形態において、負極は、銅、銀、チタン、金など、またはそれらのうちの2つ以上の組み合わせを含むかまたはそれらにより形成する。複数の実施形態において、負極は、銅、チタン、またはそれらの組み合わせを含む。電極は、所望の金属により形成してもよく、または所望の金属の皮膜を含む別の材料（例えば、金属で被覆した炭素系電極または黒鉛電極、所望の金属で被覆したガラスまたはセラミックなど）によって提供してもよい。銅メッキを形成できる金属を含んだ負極は、反応に適するいかなる形態で提供することもでき、当該形態として例えば、シート状もしくは平面状の構造体、起伏構造体、メッシュふるい、コイル、ワイヤ、またはそれらのうちの2つ以上の組み合わせを用いることができる。

40

【0035】

50

電力／エネルギー分断型システムは、より大きな銅フロー電池システムに特に適し得る。より小さなシステムまたは特定の用途は、電力／エネルギー分離システムを必要としない場合がある。この場合、集電体から膜に向かって減少する均一な電流分布または反応分布にふさわしい設計がなされているのであれば、黒鉛フェルトなどの負極基材が妥当であるかもしれない。

【0036】

銅フロー電池は、約1～約1000 mA/cm²の電流密度で作動することができる。一実施形態において、電池は約50～約200 mA/cm²の電流密度で作動する。別の実施形態において、電池は約100 mA/cm²の電流密度で作動する。電解液の温度は約0～約60 とすることができる。一実施形態において、槽の温度は約25 である。たとえば室温付近（例えば約25 ）で作動する場合であっても、槽の温度は作動中に上昇し得ることが理解されよう。

本技術の態様による銅フロー電池は、分離システムを用いて、エネルギー対電力の比率は約0.1～10超とすることができる。一実施形態において、エネルギー対電力の比率は約1～約4である。別の実施形態において、エネルギー対電力の比率は約1～約2である。平面基材を有するシステムのメッキ容量は、約50 mAh/cm²～約500 mAh/cm²とすることができる。一実施形態では、システムのメッキ容量は約100 mAh/cm²～約200 mAh/cm²となり得る。より大きなメッキ容量は、放電時間を長くし、その結果としてシステムのエネルギー対電力の比率を増大させる。複数の実施形態において、電池は約85%～約100%のメッキ効率を有する。

【0037】

槽のワットアワー効率は、約40～約85%とすることができる。一実施形態では、ワットアワー効率は約45～約55%である。本明細書中で用いる場合、ワットアワー効率は、セルの充放電時の電流を等しくした場合にて放電時電圧を充電時電圧で割ったものを指す。充電時電圧は、セルの充電時の動力学過電位、オーム過電位および質量輸送過電位の合計を開回路電位から差し引いたものを指す。放電時電圧は、セルの放電時の動力学過電位、オーム過電位および質量輸送過電位の合計を開回路電位から差し引いたものを指す。

【0038】

本技術の態様による銅フロー電池は、繰り返し充放電することができ、様々な用途において電力を一時的に貯蔵するための電池として適する。銅フロー電池は、限定はしないが、エネルギー伝送グリッド、発電所などの一部としての使用を含めた多種多様な用途に使用され得る。

【0039】

本明細書中で用いる場合、個々の数値を組み合わせて、付加的かつ／または非開示の範囲を作ることができる。

【0040】

本技術の態様は、以下の実施例を参照してさらに理解される。実施例は、本技術の可能な実施形態を例示するものであって、本技術または添付の特許請求の範囲を限定することを意図するものではない。

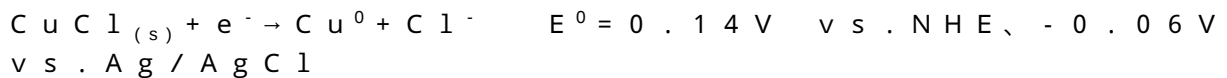
<実施例>

実施例1：塩化物および硫酸塩の電解液中の銅

【0041】

Ag/AgCl参照電極を使用して、1 MのNH₄Clおよび5 MのNaClを添加した0.5 MのCuCl₂中でメッキを行い、全ての電位はこの参照に対するものとした。塩化物および硫酸塩の電解液中の銅のサイクリックボルタモグラムの図2に示す。最も正寄りの電位では、Cuは、塩素と錯形成してCuCl₄²⁻を形成したCu⁺²として存在していた。約0.375 Vでは、Cu²⁺は塩化物錯体の形態でCu⁺に還元された。約-0.25 Vでは、Cu⁺はCu⁰に還元された。逆方向のスキャン時に、Cu⁰は-0.25 Vよりも正寄りの電位でCu⁺¹に酸化され、Cu⁺¹は、約0.375 Vよりも正寄りの電

位で Cu^{+2} に酸化された。過剰な Cl^- の存在下での Cu^{+1} から Cu^0 への還元は、下記式で与えられる「文献」値に比べて約 200 mV だけ負寄りにシフトした：



硫酸塩電解液中では、下記式に示す Cu^{+2} から Cu^0 の反応のみが起こった：



【0042】

図3に、塩化物および硫酸塩の電解液中 $\text{pH} = 1$ における銅上での水素発生を示す。図3に示すデータは、塩化物電解液中での Cu^{+1} から Cu^0 への還元に関して水素発生は熱力学的には有利であるが、銅上での水素発生は動学的に阻害される、ということを示している。その結果、銅の堆積／剥離のクーロン効率は 100% であった、つまり、流れた全ての電流は銅の反応に費やされ、本質的に水素発生には費やされなかった。この結果は、電解液中の塩化物イオンの濃度が高いことによるものである。図2において、 Cu^{+1} から Cu^0 への反応は、 Ag/AgCl に対して -0.25 V よりも負寄りの電位において認められた。図3において、硫酸塩電解液中では -0.25 V で顕著な水素発生電流（約 0.5 mA/cm^2 ）があるにもかかわらず、塩化物電解液中ではこの電位での水素発生電流は本質的にゼロであった。 $\text{pH} 1$ の電解液中での水素発生の熱力学的電位は、 Ag/AgCl （3 M の Cl^- ）参照電極に対して -0.25 V であった。

実施例2：銅－鉄塩化物セル

【0043】

実施例2の両側のセルの初期電解液濃度は、 FeCl_2 が 0.5 M、 CuCl_2 が 0.5 M であり、 HCl が 1 M、 KCl が 2 M であった。 pH を下げるために、電解液中には銅イオンの 10 倍量の塩化物イオンが存在していた。セルには2種類のセパレータ、すなわち、ナフィオン（登録商標）117 および、微多孔質セパレータである Daramic（登録商標）175 S L I Flat sheet 膜を使用した。 Cu^{+1} から Cu^0 へと変換する前に負極側において全ての Cu^{2+} を Cu^{+1} へと還元するために、初めにセルを 0.7 V に保った。この時点で Cu^{+1} 濃度は 0.5 M であったが、過剰に存在する Cl^- イオンおよび pH ゆえに、 CuCl は沈殿しなかった。

【0044】

図4および図5に、負極側の $\text{Cu}^{+1/0}$ 対および正極側の $\text{Fe}^{2+/3+}$ 対を用いる試作電池についての結果を示す。セル面積は 5 cm^2 であり、電極は、濡れ性を向上させるためにフェントン試薬で前処理したカーボンフェルト（厚み 1/8 インチ）であった。電解液の流速を 30 ml / 分にして「貫流」構成を用いた。

【0045】

図4は、充電状態のセル電位の変動を示しており、セルを充電するときには 0.75 V であり、セルを放電したときには 0.625 V であった。Daramic セパレータを有するセルは、全体抵抗ははるかに低かった。インピーダンス解析から、より低い抵抗は主としてセパレータのイオン抵抗（Daramic は約 0.1 オーム、ナフィオン膜は約 0.4 オーム）によるものであることが示された。両セルにおける電極の分極は類似していた。

【0046】

図5に、 100 mA/cm^2 での1時間の充電／放電サイクルから導き出された結果を示す。1 V の充電カットオフおよび 0.25 V の放電カットオフを用いた。1時間の満充電／放電時間（ 100 mAh/cm^2 ）では、負極側電解液中の Cu^{+1} イオン濃度は 0.5 ~ 0.25 M の間で変動した。負極側電解液の2倍量の正極側電解液を使用した。その結果、 Cu^{2+} から Cu^{+1} へと変換する初回の還元が完了した後の正極側電解液は、 Fe^{2+} が 0.375 M であり、 Fe^{3+} が 0.125 M であった。充電後、これらの濃度が逆転した（ Fe^{2+} が 0.125 M、 Fe^{3+} が 0.375 M）。Daramic セパレータを有するセルは、ナフィオンを有する場合に比べて電圧効率が図3と一致してはるかに高かった

(45 % に対して 80 %)。しかし、クーロン効率は D a r a m i c の場合の方が低かった (ナフィオン 117 が 100 % であるのに対して 80 %)。セパレータとしてナフィオンを使用して観測されたクーロン効率は、負極電位での水素発生が無視できるほどであることを裏付けている。D a r a m i c に関するクーロン効率の結果は、多孔質の D a r a m i c セパレータが、非多孔質のカチオン伝導膜であるナフィオンよりもはるかに速くイオンを一方のセルから他方のセルへと拡散させる、という事実と一致している。セルの正極側から負極側への Fe^{3+} および Cu^{2+} のイオン交差、ならびに負極側から正極側への Cu^{1+} の交差は全て、クーロン効率の低下に寄与する。D a r a m i c セパレータを有するセルの W h r 効率は、ナフィオン 117 を使用するセルのそれが 45 % であるのに比べてより高い 65 % であった。

10

実施例 3 : 銅 - 臭化物セル

【 0047 】

図 6 は、図 2 の塩化物システムと同様の様式で作用する臭化物システムを示す。この実施例では、6 M の NaBr と 0.5 M の CuBr_2 とを含む電解液とともに黒鉛作用電極を使用した。臭化物システムの銅メッキ電位は、塩化物システムの場合と本質的に同じであった。臭化物電解液中では、塩化物電解液中での場合よりも正寄りの電位 (0.375 V に対して約 0.55 V) で $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^{1+}$ レドックスが起こる。臭化電解液においてさらに正寄りの電位では Br_2 が生成した。臭素 / 臭化物反応を正極側の対として用いた場合、セル電位は 1 V であった。

実施例 4 : 銅 - 臭化物セル

20

【 0048 】

銅 - 臭化物システムを運転して、臭化物イオン対銅 (I) の比率 ($\text{Br}^- / \text{Cu}^{+1}$) が電池の開回路電圧 (O C V) に与える影響を評価した。図 7 は、2 M の NaBr 、4 M の HBr および 0.5 M の CuBr を含む Cu / Br システムのサイクリックボルタモグラムを示す。サイクルは 10 mV / s のスキャン速度で 5 サイクル行ったが、その最後のサイクルのみを示す。1 M の HBr 、2 M の HBr および 3 M の HBr を使用して同様のサイクルを行った。(図 7 に示すような) 様々なシステムのサイクリックボルタモグラムからおおよその O C V を決定した。 $\text{Cu}^{1+ / 2+}$ 反応の 2 つのピーク電位の平均を反応のおおよその標準電位と見なし、正方向に進む掃引時のゼロ交差を用いて $\text{Cu}^{0 / 1+}$ 反応の標準電位を概算した。O C V を $\text{Br}^- / \text{Cu}^{+1}$ の関数として図 8 に示す。 $\text{Br}^- / \text{Cu}^{+1}$ 比率が高いほど、おおよその O C V が高くなる、ということがわかる。これらの試験は、4 M の NaBr 、1 M の HBr および 2 M の Cu^{+1} の電解液組成を有する電池の O C V が、6 M の NaBr 、1 M の HBr 、2 M の Cu^{+1} の電解液または 5 M の NaBr 、1 M の HBr 、2 M の Cu^{+1} によって達成される O C V ほどには高くないことを示している。結果として、電解液のコストとセルの O C V との間で検討すべき妥協点が存在し得る。

30

【 0049 】

低い $\text{Br}^- / \text{Cu}^{+1}$ 比率では、第 2 の $\text{Cu}^{1+ / 2+}$ 酸化ピークが現れる。これは、多数の臭化銅 (I) 錯体が存在することを示している。図 9 は、 HBr が 1 M、 CuBr が 0.5 M の溶液について、 Br^- 濃度を変えるために NaBr の濃度を漸増させた場合のサイクリックボルタモグラムを示す。臭化物含有率が低いと第 2 の酸化 $\text{Cu}^{1+ / 2+}$ ピークはより低い電位で形成されると見受けられる。このように、より高い $\text{Br}^- / \text{Cu}^{+1}$ 比率を用いることによって、より低い電圧で反応する錯体の形成を回避し得る。しかし、それと同時に、電解液の量およびコストを低く抑えるためには高濃度の銅 (I) を使用すべきである。塩化物について同様の結果が予想され ; 高比率は開回路電位を高くし、低い電圧で反応する錯体の形成を防止するはずである。

40

実施例 5 : スラリー電極を有する銅 - 臭化物システム

【 0050 】

炭素スラリー負極を有する銅 - 臭化物電解液システムを使用して、全銅電池の定電流サイクルを行った。電解液組成は、 NaBr が 4 M、 HBr が 1 M、 CuBr が 1 M であった。図 10 は、150 mA / cm^2 で多数サイクルの充放電の定電流サイクルの結果を示

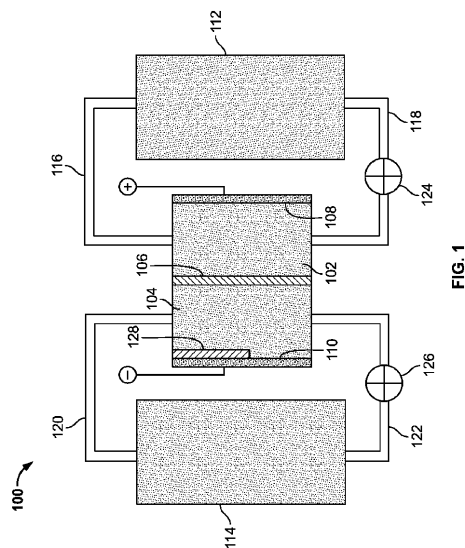
50

す。スラリー電極について10サイクル分のサイクルを行ったことを示している。

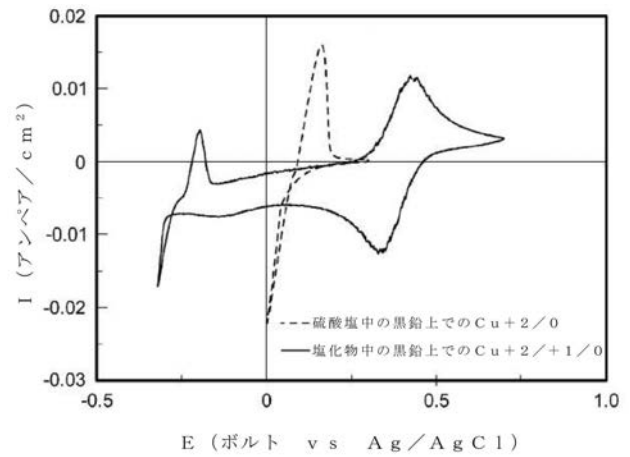
【0051】

銅フロー電池の態様を特定の実施形態に関して示し、説明してきたが、当業者は本明細書を読み理解して均等物および改変を考案し得る、ということが理解される。本技術は、全てのそのような均等物および改変を包含する。

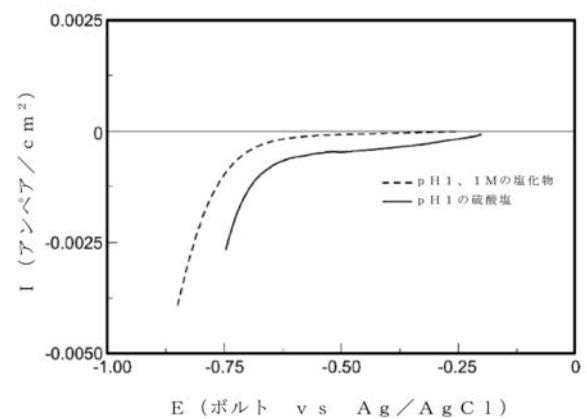
【図1】



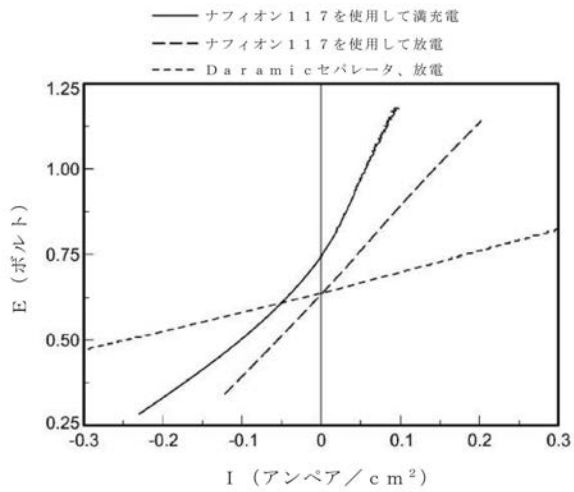
【図2】



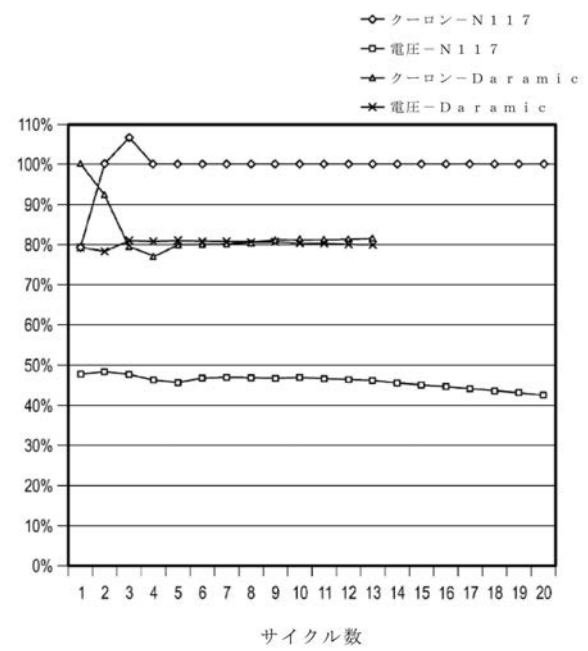
【図3】



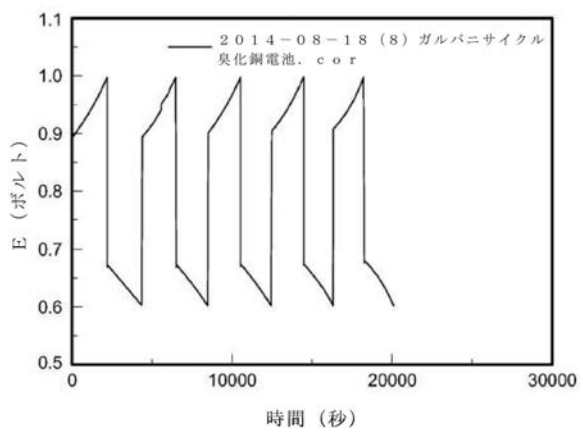
【図 4】



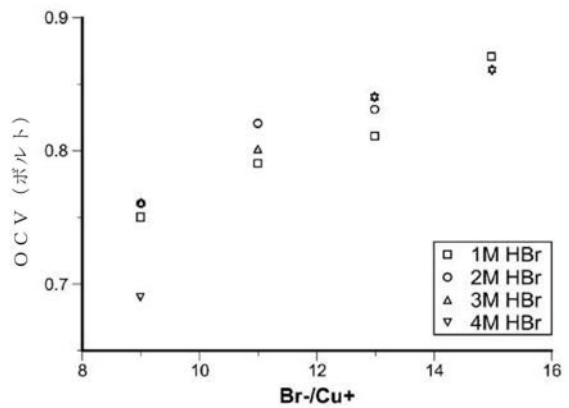
【図 5】



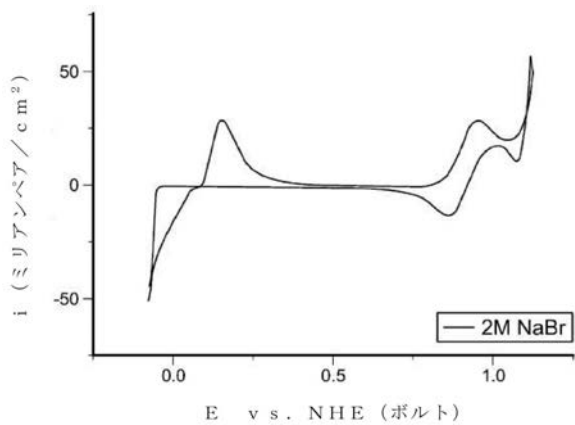
【図 6】



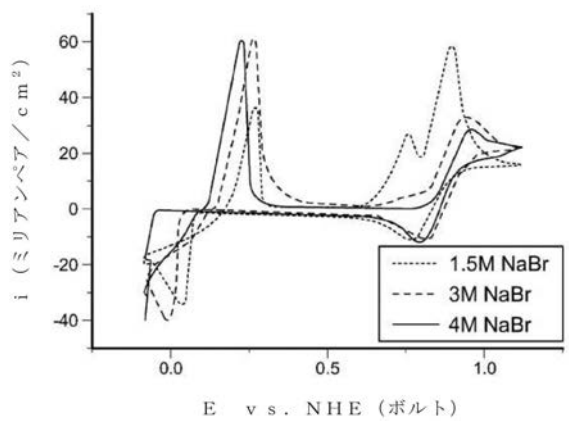
【図 8】



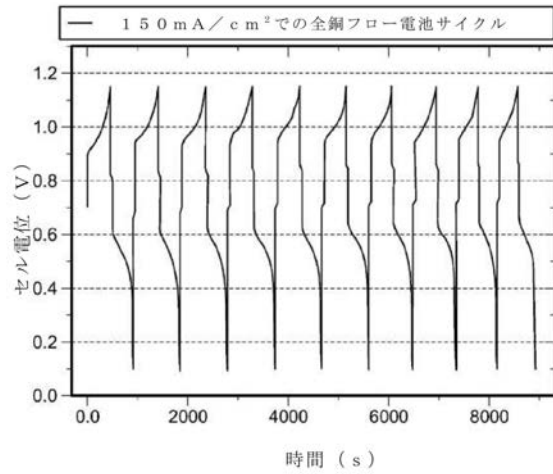
【図 7】



【図 9】



【図 10】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 15/50676															
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - H01M 8/18, H01M 8/20, H01M 8/04, H01M 2/40 (2015.01) CPC - H01M 8/188, H01M 8/18, Y02E 60/528, H01M 8/20, H01M 8/04, H01M 2/40 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 8/18, H01M 8/20, H01M 8/04, H01M 2/40 (2015.01) CPC- H01M 8/188, H01M 8/18, Y02E 60/528, H01M 8/20, H01M 8/04, H01M 2/40 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched IPC(8)- H01M 8/18, H01M 8/20, H01M 8/04, H01M 2/40 CPC- H01M 8/188, H01M 8/18, Y02E 60/528, H01M 8/20, H01M 8/04, H01M 2/40; USPC- 429/418 (keyword limited) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Patbase; Google, Google Patent, Freepatentsonline Search terms used: flow cell battery redox couple half cell electrolyte copper vanadium halogen chlorine bromine																	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category*</th> <th style="width: 60%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width: 30%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>SANZ et al., "Description and performance of a novel aqueous all-copper redox flow battery." Journal of Power Sources 268 (2014) 121-128, 12 June 2014 (12.06.2014), pg 122-123</td> <td>1-3</td> </tr> <tr> <td>X, P</td> <td>WO 2015/136158 A1 (AALTO UNIVERSITY FOUNDATION) 17 September 2015 (17.09.2015), pg 3, ln 17-pg 4, ln 13; claims 1, 2, 11</td> <td>1-3</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2012/161917 A1 (LUO et al.) 29 November 2012 (29.11.2012), entire document</td> <td>1-3</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2005/0244707 A1 (SKYLLAS-KAZACOS et al.) 03 November 2005 (03.11.2005), entire document</td> <td>1-3</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	SANZ et al., "Description and performance of a novel aqueous all-copper redox flow battery." Journal of Power Sources 268 (2014) 121-128, 12 June 2014 (12.06.2014), pg 122-123	1-3	X, P	WO 2015/136158 A1 (AALTO UNIVERSITY FOUNDATION) 17 September 2015 (17.09.2015), pg 3, ln 17-pg 4, ln 13; claims 1, 2, 11	1-3	A	WO 2012/161917 A1 (LUO et al.) 29 November 2012 (29.11.2012), entire document	1-3	A	US 2005/0244707 A1 (SKYLLAS-KAZACOS et al.) 03 November 2005 (03.11.2005), entire document	1-3
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X	SANZ et al., "Description and performance of a novel aqueous all-copper redox flow battery." Journal of Power Sources 268 (2014) 121-128, 12 June 2014 (12.06.2014), pg 122-123	1-3															
X, P	WO 2015/136158 A1 (AALTO UNIVERSITY FOUNDATION) 17 September 2015 (17.09.2015), pg 3, ln 17-pg 4, ln 13; claims 1, 2, 11	1-3															
A	WO 2012/161917 A1 (LUO et al.) 29 November 2012 (29.11.2012), entire document	1-3															
A	US 2005/0244707 A1 (SKYLLAS-KAZACOS et al.) 03 November 2005 (03.11.2005), entire document	1-3															
☐ 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 12 November 2015 (12.11.2015)		Date of mailing of the international search report 30 JUN 2016															
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. 571-273-8300		Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774															

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 15/50676

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☒ Claims Nos.: 4-23
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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, KM, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 ウェインライト ジェシー

アメリカ合衆国 4 4 0 9 4 オハイオ州 ウィロビー ヒルズ エディ ロード 3 0 2 8 0

(72)発明者 サヴィネル ロバート

アメリカ合衆国 4 4 1 3 9 オハイオ州 ソロン ブランブル レーン 3 4 5 0 4

(72)発明者 ホーソーン クリスタ

アメリカ合衆国 4 4 1 0 6 オハイオ州 クリーブランド ハイッ サウス オーバールック
ロード 2 3 3 1

(72)発明者 シンクレア ニコラス

アメリカ合衆国 4 4 0 0 1 オハイオ州 アマースト ノース リッジ ロード 4 9 3 6 6

(72)発明者 ペテキ タイラー

アメリカ合衆国 4 4 1 0 6 オハイオ州 クリーブランド ハイッ アpartment 3 ユー
クリッド ハイッ ブールバード 2 5 8 5

(72)発明者 フロイント エリザベス

アメリカ合衆国 4 4 1 2 0 オハイオ州 シェーカー ハイッ アpartment 2 0 6 フェ
アヒル ロード 1 2 7 0 0

Fターム(参考) 5H018 AA08 AS02 EE02 EE06 HH01 HH05

5H126 AA03 BB10 JJ05 JJ08