

(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2014-530476

(P2014-530476A)

(43) 公表日 平成26年11月17日(2014.11.17)

(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 8/02 (2006.01)	HO 1 M 8/02 R	
	HO 1 M 8/02 E	
	HO 1 M 8/02 Y	
	HO 1 M 8/02 B	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)		

(21) 出願番号 特願2014-537119 (P2014-537119)
 (86) (22) 出願日 平成24年10月11日 (2012.10.11)
 (85) 翻訳文提出日 平成26年5月26日 (2014.5.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/059632
 (87) 国際公開番号 W02013/059056
 (87) 国際公開日 平成25年4月25日 (2013.4.25)
 (31) 優先権主張番号 13/274,495
 (32) 優先日 平成23年10月17日 (2011.10.17)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 596134851
 ロッキード・マーチン・コーポレーション
 アメリカ合衆国、メリーランド州 208
 17、ベセスダ、ロックレッジ・ドライブ
 6801
 (74) 代理人 100117787
 弁理士 勝沼 宏仁
 (74) 代理人 100082991
 弁理士 佐藤 泰和
 (74) 代理人 100103263
 弁理士 川崎 康
 (74) 代理人 100107582
 弁理士 関根 毅
 (74) 代理人 100118843
 弁理士 赤岡 明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高表面積フロー電池電極

(57) 【要約】

フローセル電池は、少なくとも一つのアノードコンパートメントと、少なくとも一つのカソードコンパートメントとを含み、各アノードコンパートメントと各カソードコンパートメントの間にある分離膜を有する。

各アノードコンパートメントとカソードコンパートメントは、双極板と、液状電解質と、少なくとも双極板表面における炭素ナノ材料を含み、液状電解質は炭素ナノ材料のまわりを流れる。

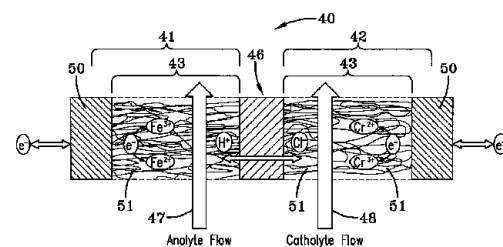


FIG-2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも一つのアノードコンパートメントと、
少なくとも一つのカソードコンパートメントと、
各前記アノードコンパートメントと前記カソードコンパートメントとの間にある分離膜と、を備え、

各前記アノードコンパートメントと前記カソードコンパートメントは、双極板と、液状電解質と、少なくとも前記双極板の表面に設けられた炭素ナノ材料とを備え、前記液状電解質は、前記双極板の少なくとも一つ側面の近傍に位置する前記炭素ナノ材料のまわりを流れる、フロー電池。

10

【請求項 2】

前記双極板の少なくとも一つの側面は、埋め込み型の流れパターンを与えるように複数の流路を有する、請求項 1 に記載の電池。

【請求項 3】

前記複数の流路は、前記炭素ナノ材料で覆われている、請求項 2 に記載の電池。

【請求項 4】

前記炭素ナノ材料は、前記双極板に対して実質的に垂直である、請求項 3 に記載の電池

。

【請求項 5】

前記アノードコンパートメントの電極機能、カソードコンパートメントの電極機能、あるいは、その両方は、前記双極板に統合されている、請求項 1 に記載の電池。

20

【請求項 6】

前記双極板は、前記炭素ナノ材料に覆われていることを特徴とする請求項 5 に記載の電池。

【請求項 7】

前記炭素ナノ材料は、前記双極板に対して実質的に垂直である、請求項 6 に記載の電池

。

【請求項 8】

前記炭素ナノ材料は、流れパターンを形成するためにパターン内に置かれている、請求項 1 に記載の電池。

30

【請求項 9】

前記アノードコンパートメントおよび前記カソードコンパートメント内の前記炭素ナノ材料は、前記双極板と前記隣接する分離膜との間において少なくとも部分的に延びている、請求項 1 に記載の電池。

【請求項 10】

前記アノードコンパートメントおよび前記カソードコンパートメント内の前記炭素ナノ材料は、多孔質カーボンフェルト材料の全体に置かれている、請求項 9 に記載の電池。

【請求項 11】

前記多孔質カーボンフェルト材料は、複数のカーボンフィラメントを備え、前記炭素ナノ材料は、前記複数のフィラメントから実質的に放射状に延びている、請求項 10 に記載の電池。

40

【請求項 12】

フロー電池用のフロー電池電極であって、前記フロー電池電極は、フロー電池のアノード又はカソードコンパートメントのいずれかに保持され、前記コンパートメントは、電解物質が流れる流路に隣接する双極板を含み、

前記フロー電池電極は、前記双極板に隣接する多孔質炭素ナノ材料構造を備え、前記多孔質炭素ナノ材料構造は、織られた又は不織のフィラメント、あるいは、それらの組み合わせを備える、フロー電池電極。

【請求項 13】

前記織られた多孔質炭素ナノ材料構造は、二次元の織られたパターン、三次元の織られ

50

たパターン、又は、二次元の織られたパターンおよび三次元の織られたパターンの組み合わせ、を用いて織られている、請求項 1 2 に記載の電極。

【請求項 1 4】

前記不織の多孔質炭素ナノ材料構造は、ハイドロエンタングルメント、静電植毛、標準植毛、乾式堆積方法、湿式堆積方法、ステッチボンディング、および、これらの組み合わせからなる群から選択された方法で生成される、請求項 1 2 に記載の電極。

【請求項 1 5】

前記フィラメントは、金属、金属酸化物、カーボン、ガラス、ポリマー、金属化されたカーボン、金属化されたガラス、金属化されたポリマー、および、これらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 2 に記載の電極。

10

【請求項 1 6】

前記多孔質炭素ナノ材料構造は、炭素ナノ材料の注入前に最初に製造される、請求項 1 5 に記載の電極。

【請求項 1 7】

前記炭素ナノ材料は、直接成長によって、又は、カーボンナノ構造分散に浸漬することによって、前記多孔質炭素ナノ材料構造に注入される、請求項 1 6 に記載の電極。

【請求項 1 8】

前記フィラメントには、すくなくとも部分的に炭素ナノ材料が注入される、請求項 1 2 に記載の電極。

【請求項 1 9】

20

前記炭素ナノ材料構造は、直接成長によって、又は、カーボンナノ構造分散に浸漬することによって、前記フィラメントに注入される、請求項 1 8 に記載の電極。

【請求項 2 0】

前記多孔構造は、フィラメント注入されたカーボンナノ構造から製造される、請求項 1 8 に記載の電極。

【請求項 2 1】

フローセル電池を構成する方法あり、
少なくとも一つのアノードコンパートメントを設け、
少なくとも一つのカソードコンパートメントを設け、
少なくとも一つのアノードコンパートメントの各々と、少なくとも一つのカソードコンパートメントの各々との間に分離膜を配置し、

30

双極板と、少なくとも前記双極板の表面に配置された炭素ナノ材料とを備える各前記コンパートメントを設けることを具備し、各前記コンパートメントは流路を有し、ナノ材料のまわりを液状電解質が流れるように前記炭素ナノ材料が前記流路内へ延びている、方法。

【請求項 2 2】

炭素繊維上に前記カーボンナノチューブ材料を形成し、
前記炭素繊維を切断し、
前記双極板の少なくとも一つの側面に隣接して位置づけられた不織のフェルトを形成すること、
を更に具備する、請求項 2 1 に記載の方法。

40

【請求項 2 3】

カーボンフェルトを形成し、
前記カーボンフェルト上に前記炭素ナノ材料を形成し、
前記双極板の少なくとも一つの側面に隣接して前記カーボンフェルトを配置すること、
を更に具備する、請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 4】

前記炭素ナノ材料を三次元構造に形成すること、
を更に具備する、請求項 2 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

50

【関連出願の参照】

【0001】

本出願は、2011年10月17日に出願された米国特許出願第13／274,495号の優先権を主張し、参照によりそれら全体が本明細書に組み込まれる。

【技術分野】

【0002】

一般に、本発明は大規模（1KWh-many MWh）電気エネルギー貯蔵装置に関する。より詳細には、本発明はフロー電池の形態における再充電可能な電池に関する。特に、本発明はフロー電池と潜在的に他のタイプの電池に用いられる改良された電極形態に関する。

【背景技術】

【0003】

グリーンエネルギー源と再生可能エネルギー源を用いることへの要求として、これらの間欠（intermittent）タイプのエネルギー源を電力系統に組み入れることがある。間欠タイプのエネルギー源は、これに制限されないが、風、太陽、光発電、そして波力を含む。例えば、もし風がない場合には、風力タービンは電気エネルギーを生成しない。しかし、それらがエネルギーを生成する場合には、電力送電網は生産された大量のエネルギーを常に扱うことができるとは限らない。エネルギー貯蔵装置に接続された送電網は、これらの間欠タイプの再生可能エネルギー源からの余剰エネルギーを保存することを可能にでき、そして貯蔵したエネルギーが必要な場合に、送電網に送出することを可能にできる。再生可能エネルギー源と送電網のエネルギー貯蔵との組み合わせは、エネルギーの自給を補助し、排出物と再生可能エネルギー源を減らせる。送電集中の緩和と、エネルギー価格のアービトラージ（arbitrage）を低減すること、電力送電網の全体の質の改善をするためにも電力送電網に用いる信頼できるエネルギー貯蔵装置への要求がある。

【0004】

グリッドストレージの創造と改良のための実行可能な解決策であると、フロー電池は考えられている。フロー電池は、低コストでかつ有効なエネルギー貯蔵モジュールを潜在的に提供できる。それらは独立に動作でき、再生可能な液体である反応物質を用いることで適切なエネルギーとパワーの定格出力を提供でき、低サイクルの効果と長寿命を有する。フロー電池は、マイクロ送電網への用途、又は小電力システムと関係する用途や、バックアップ電力供給として使用する用途も他に有する。しかし、これらのシステムの価格は広い範囲に展開することを妨げている。システム価格の主な部分は、フロー電池の積層セルと、アノード液およびカソード液に関連されたものである。大体、蓄積コストはセルスタックを介して生じる電流密度に制限される。より高い電流密度は、セルスタックでより多くのパワーを生じるようにでき、そしてワットあたりのコストを効率的に低減できる。低表面積の電極技術における現在の状態では、電流密度をより高めることは、運用コストを増加させる高エネルギーロスへと繋がってしまう。このように、電極は、電気活性表面積をより多く有することが必要である一方、価格については依然として何とか最小化しようとしている。現在のフロー電池システムは、カーボンフェルトのような炭素系の材料を電極に用いている。

【0005】

図1を参照すると、符号10で示される公知のフロー電池の一般的な構成が示される。フロー電池10は単一セル構造で与えられているが、当業者は、複数のセルがスタック内に組み込まれ得ること、並びに、多数スタックを採用できることを理解するであろう。いずれにしても、フロー電池は、両方とも電極とされるアノード12とカソード14とを含む。アノード液タンク16およびカソード液タンク18は、それぞれの液状材を、アノード液の流領域（flow area）22およびカソード液の流領域（flow area）24を介して流す。隔離膜20は、アノード液の流領域22をカソード液の流領域24から隔て、且つその二つの流領域間のイオン交換を許す。それぞれの流路（channel）をこれらの材料が流れるときに、酸化還元反応により電力が生じる。酸化還元反応では、図で電球として描かれている外部の電氣的負荷26を介して電子が流入する。

【0006】

当業者は、フロー電池が再蓄電可能な電池であり、フロー電池では、一又は複数の不溶解な電気活性種を有するアノード液とカソード液が化学エネルギーを電気に直接変換する電気化学セルを介して流れる、ということを理解するであろう。フロー電池は、外部の電力源を電極に印加したときに電解質液が流領域を介して逆流することによって、再充電でき、電気の生成反応を効果的に反転できる。フロー電池は、電解質における活性種の反応が反応物質の外部貯蔵を許し、それによりパワーとエネルギー密度の仕様を独立にスケールアップできる、という利点を有する。さらに、反応物を外部で貯蔵することができることは、他の一次及び二次電池システムで観察された自己放電を回避する。このように、エネルギーは、負荷において必要とされるまで、アノード液およびカソード液のタンクに効果的に貯蔵される。

10

【0007】

多様な化学物質が、フローセル電池の動作に用いられる。特に、異なるタイプのアノード液物質およびカソード液物質が用いられ得る。例えば、亜鉛-臭素システムを用いることができ、セルスタックの中で亜鉛メッキが保持される。これらの構成のタイプは、高効率且つ低コストの反応物質を用いる。バナジウム酸化還元反応の技術も用いることができる。この技術は、高効率であるが低電流密度を提供する。物質間の相互汚染リスクは極めて少ないが、バナジウムは高価な物質であり五酸化物質は危険であると考えられているのでもはや使えない。もう一つのタイプのフロー電池はクロムイオンを用いる。低コストの反応物質の利用にその利点があるが、亜鉛-臭素又はバナジウムを用いた酸化還元反応の装置と比較して小型のシステムのみ現在適用されている。フロー電池の構成で用いられる追加の化学結合がある。

20

【0008】

フロー電池はカーボンフェルト電極を標準的に使用する。この種の構成は、炭素電極が標準的なアノード溶液やカソード溶液と化学的に互換性があることと、比較的大きな表面積を有し伝導性が良いことで、利点を有する。カーボンフェルトは、多数の反応場所をもたらし、分離した構成要素として、双極板と膜分離部との間に挟まれるか、配置される。双極板は、典型的には、固体炭素又は導電性高分子材料である。カーボンフェルトは双極板と直接接触する。電極に用いられる他の材料は、炭素又は黒鉛粒子であり双極板に直接埋め込まれる。カーボンフェルト電極の重大な欠点は、所望の電流密度を制限していることである。特に、電気密度は、表面積と電気活性反応場所の密度の欠如によって制限されると考えられている。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

それゆえ、より高密度な反応場所を可能にするために、改良した表面領域を有する電極を用い、それにより、高いパワー出力の貯蔵および生成能力を有するフロー電池技術が求められている。システムレベルのコストを最小化するように改良された電極を提供することも求められている。

【課題を解決するための手段】

40

【0010】

進むにつれ明らかになるが、高表面積を有するフロー電池の電極を提供することが本発明の最初の一面である。

【0011】

もう一つの本発明の一面は、フロー電池を提供することであり、少なくとも一つのアノードコンパートメント (anode compartment) と、少なくとも一つのカソードコンパートメント (cathode compartment) と、各アノードコンパートメントとカソードコンパートメントとの間にある分離膜とを備え、

各アノードコンパートメントとカソードコンパートメントは、双極板と、液状電解質と、少なくとも双極板の表面に設けられた炭素ナノ材料とを備え、液状電解質は、双極板の

50

少なくとも一つの側面の近傍に位置する炭素ナノ材料のまわりを流れる。

【0012】

さらにもう一つの本発明の一面は、フロー電池に用いられるフロー電池電極であり、フロー電池のアノード又は、カソードのコンパートメントのいずれかに保持され、フロー電池電極は双極板に隣接する多孔質炭素ナノ材料の構造を備え、多孔質炭素ナノ材料の構造は、織られた (woven) 又は織られていない (不織 (non-woven)) フィラメント、又はそれらの組み合わせ構造のフィラメントを有する。

【0013】

さらなるもう一つの本発明の一面は、フロー電池を構成する方法を提供することであり、少なくとも一つのアノードコンパートメントを設け、少なくとも一つのカソードコンパートメントを設け、少なくとも一つのアノードコンパートメントの各々と、少なくとも一つのカソードコンパートメントの各々の間に分離膜を配置し、双極板と、少なくとも双極板の表面に配置された炭素ナノ材料を備える各コンパートメントを設け、ナノ材料のまわりを液状電解質が流れるようにナノ材料が流路内へ延びている。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】従来のフロー電池の模式図である。

【図2】本発明のコンセプトに従って作られたフロー電池の拡大図である。

【図3】その表面から炭素ナノ物質が延びた炭素繊維の拡大図である。

【図4】本発明のコンセプトに従った炭素ナノ物質に覆われた双極板で作られたフロー電池が遠近画法で描かれた部分図である。

【図5】本発明のコンセプトに従った炭素ナノ物質が注入されたカーボンフェルトの遠近画法で描かれた拡大図である。

【図6】本発明のコンセプトに従った炭素ナノ物質が注入されたカーボンフェルトの一つの形成方法を図的に示した模式図である。

【図7】本発明のコンセプトに従った炭素ナノ物質が注入されたカーボンフェルトのもう一つの形成方法を図的に示した模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

図2を参照して、概して符号40でセルが示されていることがわかる。セル40は単一構造として与えられてもよく、又は、互いに隣接して積層された多数構造のセルとして与えられてもよく、並びに、フロー電池として動作するために用いられてもよい。各セル40は少なくとも一つのアノードコンパートメント41と少なくとも一つのカソードコンパートメント42とを備える。多数のコンパートメントがセル40に備えられる場合に、アノードコンパートメント41はカソードコンパートメント42と交互に配置される。各コンパートメント41/42は流路43を有し、それぞれの流路はアノード又はカソードのいずれかの電極と関連付けられている。後述される内容で明らかになるが、それぞれのアノード/カソードコンパートメント41/42は、電源で生じた電気エネルギーを貯蔵可能とするため、又は電気負荷へ電子を供給可能とするために、電子の流れを可能にする電極として機能する。

【0016】

二つの流路は、各コンパートメント間の中央部、又は電極間の中央部に配置された分離膜46によって分離されている。そして、アノード液の流れ47とカソード液の流れ48との間のイオン電導を許容している。本実施形態では、分離膜46は、 H^+ 及び/又は Cl^- 種等によるイオン電流の流れを許容しており、一方で、これに限られないが、 Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , V^{2+} / V^{3+} / V^{4+} / V^{5+} , および Ce^{3+} / Ce^{4+} 等の酸化還元種の移動を阻止している。それぞれのセル40は、電氣的に伝導性のある一对の双極板50間に含まれている。特に、各コンパートメント41/42はそれぞれ一方の双極板50に付随している。双極板は双極形態 (bipolar topology) に結合された電流収集器であることは明らかである。双極板又は電流収集器は、隣接す

る流領域間でのかたまり (mass) の移動を防ぐが、それぞれのセル間の電氣的連続性を維持する。当業者は、多数セル構成の場合、双極板は複数のセル間で共有されていることを認識することであろう。双極板とそれぞれの分離膜の間に置かれているのは、多孔質材料 51 であり、各コンパートメント 41 / 42 の一部である。材料 51 は、隣接する双極板と接続しており、隣接する流路 43 を介して流れるアノード液とカソード液の酸化還元種に双極板 50 からの電子が到達可能にする触媒サイトを有する高表面積電極として機能する。

【0017】

触媒サイトの数を最大化するために、充填剤はナノ材料、特に、炭素ナノ材料で構成される。ここで、炭素ナノ材料は、これに限定されないが、カーボンナノチューブ、炭素ナノ構造、そしてこれらの任意の割合の組み合わせを含む。一般に、ここで、用語“カーボンナノチューブ”(単数形では CNT、複数形では CNTs) は、フラーレン族の多層の同軸環状になった炭素の同素体とされ、単層カーボンナノチューブ (SWNTs) と、二層カーボンナノチューブ (DWNTs) と、多層カーボンナノチューブ (MWNTs) とを含む。CNTs はフラーレン状の構造で閉塞されるか、又は開口端を有してもよい。CNTs は他の材料をカプセル状に含む形態も含む。CNTs は枝分かれ状ネットワーク、もつれ状 (entangled) ネットワーク、これらの組み合わせとしてあらわれる。炭素ナノ構造 (CNS) としての基材の上に準備された CNTs は、MWNTs、SWNTs、又は DWNTs のみからなる個別の CNT モチーフ、あるいは、これらの CNT モチーフの混成を含む CNS を含む得る。ここで、炭素ナノ構造 (CNS) は、カーボンナノチューブ (CNTs) をモノマー単位とするポリマー状の構造を備える。該 CNS は、高度に絡んだカーボンナノチューブをベースとしたウェブ状の構造を備え、この構造は、互いに組み合わせられ、枝分かれし、クロスリンクし、並びに、共通の壁面を共有する CNTs の組み合わせを含む。実際、ここで開示される炭素ナノ構造は複雑なモフォロジーを有するネットワーク状のカーボンナノチューブ (CNTs) を含む。理論と結び付けられていないが、この複雑なモフォロジーは、毎秒数ミクロンオーダの高速レートでの CNT 成長条件の下で、基材上に CNS ネットワークを形成した結果として、生じ得ることが示された。成長しかけている CNTs の近接さに繋がるこの CNT の高速成長速度が、観察される枝分かれ、交差架橋、並びに、共通壁面の共有を生じさせるのであろう。簡単のため、以後に続く議論では、基材、フィラメント、又は、繊維 (fiber) 上に置かれた CNS を互換的に CNTs として参照する。CNS ネットワークの主な構成要素を CNTs が構成するからである。炭素ナノ構造は、またナノスケールで少なくとも一次元を有する任意の炭素同素体としても言及される。ナノスケールの大きさは、0.1 nm から約 1000 nm まで範囲の任意の大きさを含む。これら構造の形成は米国特許公開公報第 2011 / 0124253 号の公報に見いだし、参照によりそれら全体が本明細書に組み込まれる。

【0018】

多孔質フィルタ材料 51 は、織られた (woven) 又は織られていない (不織の (non-woven)) 炭素、黒鉛、又は類似する材料のフィラメント (filaments) で作られるフェルト (felt) を含んでいてもよく、フェルトは、上述された炭素ナノ材料を有するか、注入されている。材料 51 は、典型的には高い耐薬品性を有し、多孔質で不活性特性を有し、良好な電気導電性を示す。幾つかの実施形態で、織られた多孔質充填材料が用いられる場合、結果として生じる構成は、二次元の織物パターン、三次元の織物パターン、あるいはこれらの組み合わせ、を用い得る。実施形態では、不織の多孔質充填材料が用いられ、これらの材料は、ハイドロエンタングルメント、静電植毛、標準植毛、乾式堆積方法、湿式堆積方法、これらの組み合わせによって生成される。幾つかの実施形態で、織られた、又は不織の材料のフィラメントには、カーボンナノチューブ、又は、炭素ナノ構造以外のナノ構造、あるいは、これらの組み合わせ (いかなる比率の組み合わせも有効) が注入されている。さらに、実施形態において、織られた、又は織られていない不織の態様で用いられるフィラメントは、金属、金属酸化物、炭素、ガラス、ポリマー、金属化された炭素、金属化されたガラス、金属化されたポリマー、又はこれらの組み合わせで構成してもよい。さ

らに加えると、ある実施形態では、直接成長で、又は、炭素ナノ構造分散に浸漬することで炭素ナノ構造がフィラメントに注入される。

【0019】

一般に、この明細書で述べられる実施例の全ては、直接又は間接に、双極板又は関連する電極を、炭素ナノ材料で能力を高められた何らかの関連材料に変更する、という低生産コスト方法の適用をもたらす。言い方を変え、炭素ナノ材料は、電流収集器又は双極板の少なくとも一つの側面の近傍に位置付けられる。これは、ナノ材料を双極板に隣接する近傍に配置し、又は直接的にナノ材料を双極板に注入するか、塗布するか、成長させる、あるいは、関連する電極に塗布することによって実現され得る。これらの多孔質炭素ナノ材料の配置、又は塗布は、カーボンフェルトと比較して、数桁ほど大きな活性表面積を提供し、それゆえ、システムを通じて電流密度を上げることができる。変更された双極板は、双極板の一つの側面と隣接する分離膜との間に十分に延びた伝導性の領域をもたらす。コスト低減を達成するための鍵は、低コストでこれらの炭素ナノ材料の変形を適用することができることにありと考えられる。当業者は、一般に、炭素ナノ材料が表面から実質的に垂直方向、又はランダムに、又は任意の角度の方向に延びるように成長すると理解する。例えば、図3で模式的に示されるように、カーボンナノチューブ53は炭素繊維54から放射状に延びていることを示している。表面から延びているナノチューブ、又は他のナノ構造の数または密度は、適切に変更してよい。加えて、ナノチューブ又は他のナノ構造は、平面、湾局面、球形、堤 (ridged)、その他のいかなる表面形状からも延びるように成長させてもよい。ナノチューブ又はナノ構造は、互いに厳密に並行にしてもよく、放射配列として形成してもよく、又は、メッシュ状に絡ませてもよい。

【0020】

図4で示される第1の実施形態において、コンパートメント41/42Aは、双極板50Aを備え、双極板50Aでは、多孔質充填材料51が双極板の各側面に設けられた炭素ナノ材料の層を備えている。この実施例で、双極板50Aは、双極板50Aの一側面または両側面上に三次元構造を提供しアノード液、カソード液のいずれかがその三次元構造に隣接して流れるように、複数の流路56を備えている。多孔質充填材料51は、双極板50Aの外表面に向けて、直接的に、部分的に、又は、完全に成長させられたカーボンナノチューブ53などの炭素ナノ材料を備える。カーボンナノチューブ53は双極板の厚みより相対的にずっと小さい。この実施例では、ナノチューブは、双極板50Aから主に垂直に延び、そしてまた流路56内に向って延びるように、配列されまたは方向付けられている。他の実施例では、カーボンナノ材料は、ランダムに、又は角度を有して延びた炭素ナノ構造、定まった、又は定まっていないパターンとして延びた炭素ナノ構造でもよい。理解されるように、双極板は、複数のセルを分離する電気伝導材料であり、そして耐腐食性を有する。この実施例の変形例では、双極板は流路なしの平らな表面として、そこから実質的に垂直な方向に延びた炭素ナノ材料を有するようにしてもよい。炭素ナノ材料は双極板の表面全体を覆うか、アノード液又はカソード液の流れパターン又は経路を形成するように選択的にパターンニングされる。

【0021】

電極の機能と双極板の機能が互いに効果的に統合されているので、この実施形態は、部品であるカーボンフェルトをセルから全体的に除いた現在の技術全体に、利益をもたらす。先行技術の装置は単に双極板の両サイドにカーボンフェルトを備え、そのカーボンフェルトが反応場所を提供するが、反応場所はカーボンフェルトのあたりにランダムに配置されている。明らかな相違として、図4で示される流路56の中又は表面上のカーボンナノチューブ53又は他の炭素ナノ構造は、カソード液とアノード液が流れる表面積を大きく増加させており、これらの液はより多数の反応場所にさらされる。

【0022】

図5を参照したもう一つの実施例では、コンパートメント41/42Bは双極板50Bを有する。この実施例で、多孔質充填材料51は、フェルト70に注入された炭素ナノ材料であり、時には、注入された織物 (fabric) として参照される場合もあるが、双極板の

各側面に配置され且つそれぞれの分離膜 44 に隣接して位置付けられている。フェルトに注入された炭素ナノ材料は、先行技術のカーボンフェルトに代えてコンポートメントの中に挿入される。織物(fabric)又は繊維屑 (tow) に注入された炭素ナノ材料は、改良された化学耐性と電気伝導性をもたらし、尚且つ、先の実施例のように、高電流密度を容易に得られるように非常に大きな表面積をもたらす。

【0023】

図 5 で示される実施例で、フェルト 70 は、幾つかの方法で構成され得る。第 1 の構成方法は、図 6 で示されており、最初に炭素、黒鉛繊維、又は、フィラメント 54 を製造し、その後、カーボンナノチューブ 53 又は他の炭素ナノ構造を繊維 (fiber) 54 上に成長させる。不織の炭素ナノ材料を注入したフェルト 70 ' を形成するように、注入された繊維はその後、長い糸状 (スレッド) 又は切断された形状のいずれかとして互いに集められる。図 7 で示される第 2 の構成方法は、繊維 54 を製造して、その後それらを不織のフェルト 52 として形成する。次に、フェルトは、炭素ナノ材料を注入したフェルト 70 ' を形成するために、カーボンナノチューブ 53 又は他の炭素ナノ構造を繊維 54 上に直接的に成長させるように処理される。すでに記載されたように、フェルト 70、70 '、70 ' ' は、多くの孔と隙間を有する多孔質不織構造である。従って、炭素ナノ材料は、フェルト全体に繁茂しており、かつ、これらの部品が組み立てられたときに双極板と分離膜とに接触する。多層織物 (Multiple woven) 処理も、繊維又はフィラメントから多孔質構造電極を作るために用いられ得る。実際、炭素ナノ材料 53 を採用し織られた又は不織の三次元構造を使用できる。

【0024】

この実施例および関連する構成方法は、従来のフロー電池スタック構造のカーボンフェルトを、巨視的には同等であるが表面積の大きさを 1 又は 2 ケタほど大きくしたフェルトに置き換えられる点において有利であり、アノード液又はカソード液の反応速度を増大させ、それにより、電気化学反応で著しいエネルギー損失を招くことなく、システムの電流密度を増大させる。この実施例で、カーボンフェルトは、カーボンフェルト材料上で容易に成長させられる炭素ナノ材料との組み合わせとして提供される。

【0025】

図 4 および図 5 で示される実施例は、流れに関した活性場所の数を増やすことでより多くの酸化還元反応を起こすために、炭素ナノ材料をコーティングした双極板と熱的化学的な処理による多様な形態の炭素ナノ材料の任意の変形例とを取り扱うことによって実現してもよい。カーボンナノチューブ又はナノ構造の成長処理の変形は、多層壁の構成、長さ、密度、非対称性 (chirality)、欠陥、機能グループの追加、などのナノ材料の特徴を制御することによって、酸化還元活性、電気化学活性、電気伝導性、化学的耐性などの炭素ナノ材料の特徴を最適化可能にできることは明らかである。

【0026】

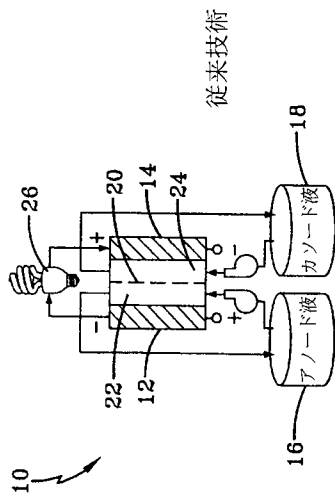
開示された構成は、炭素の表面積がカーボンフェルトおよび他の公知の先行技術の構成に対して一桁ほど又はそれ以上に増加する点で有利である。マイクロスケールおよびナノスケールの表面積のこの増加は、関連するフロー電池のアノード又はカソードの反応を起こすのに有用な場所を増大させる。これは、与えられたマクロスケールの表面積において反応が高速で起こることを可能とし、それにより、セルスタックでのより高いパワー密度を可能とし、かつ、ユニットあたりの材料コストの低減、パワーおよびエネルギーの低減によって、潜在的に低コストのシステムを可能にする。この構成は、セルおよび完成したセルスタックを、より高い往復 (round-trip) 効果で動作できるようにし、かつ、システムでの多様な過電圧 (overpotential)、抵抗性、及び／又は電氣的損失を減らすことができる。

【0027】

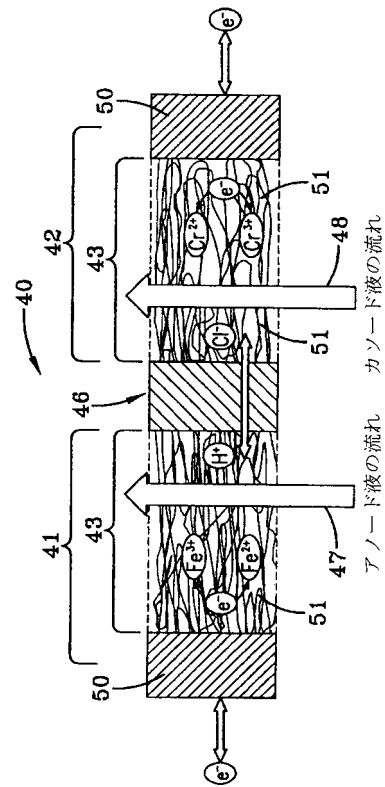
このように、発明の目的は上述された構成と方法を用いることで満たされることは明らかである。特許法令に従い、最良の形態と好ましい実施例が詳細に示され述べられたが、発明はそれに限定されないことは明らかである。したがって、発明の範囲の理解のため、

続く請求項の記載が参照される。

【図 1】



【図 2】



【図 3】

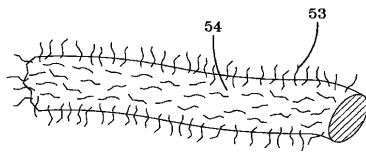


FIG-3

【図 4】

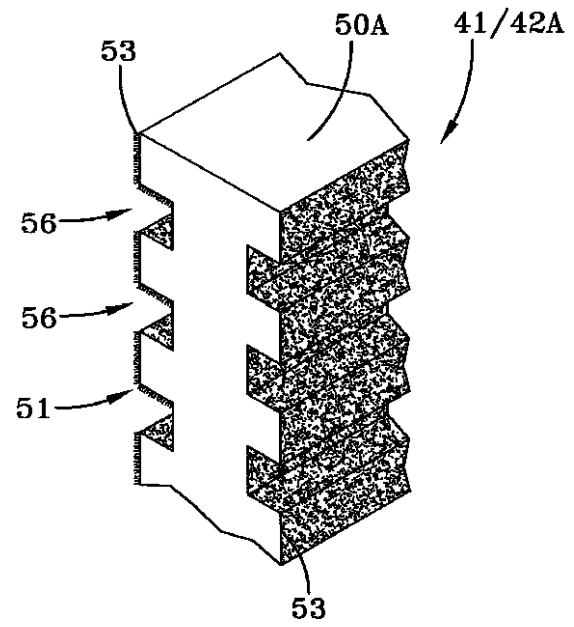


FIG-4

【図 5】

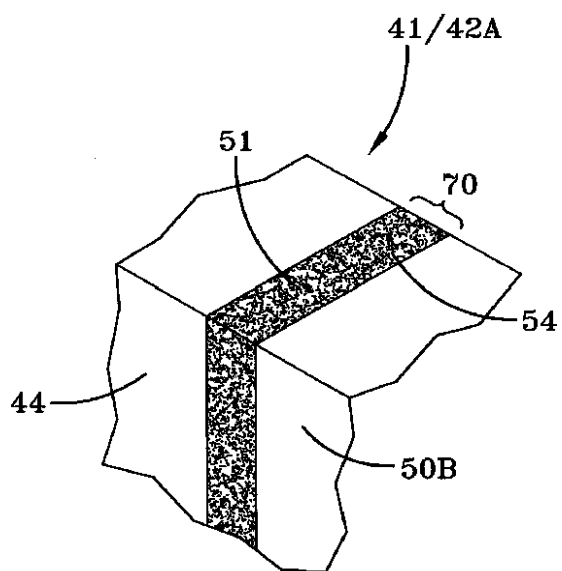


FIG-5

【図 6】

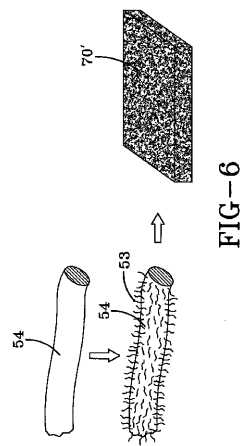
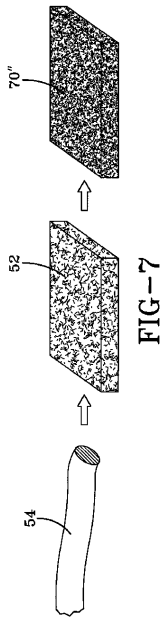


FIG-6

【 図 7 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2012/059632

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M8/02 H01M8/18 H01M4/62
ADD.

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)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2005/260473 A1 (WANG CONGHUA [US]) 24 November 2005 (2005-11-24) page 1, paragraph 0005 page 3, paragraph 0030 - paragraph 0038 figures 1, 5, 6	1-24
X	----- W0 2010/144457 A2 (SIVARAJAN RAMESH [US]) 16 December 2010 (2010-12-16)	1-9,21, 24
A	page 8, paragraph 0054 figure 3	10-20, 22,23
A	----- W0 2011/111254 A1 (SUMITOMO ELECTRIC IND LTD) 15 September 2011 (2011-09-15) abstract	1-24
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* 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

30 November 2012

Date of mailing of the international search report

06/12/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kelly, Michael

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2012/059632

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A,P	& EP 2 387 092 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES [JP]) 16 November 2011 (2011-11-16) page 7, paragraph 0043 figures 1-3 abstract -----	1-24
A	WO 2009/151639 A1 (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY [US]; A123 SYSTEMS [US]; CHIANG YET-MING) 17 December 2009 (2009-12-17) abstract page 8, paragraph 0030-0032 page 4, paragraph 0010 - page 5, paragraph 0011 figures 1-3 -----	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2012/059632

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005260473 A1	24-11-2005	CN	101124691 A	13-02-2008
		CN	101807702 A	18-08-2010
		EP	1751811 A2	14-02-2007
		EP	2442391 A1	18-04-2012
		JP	2008500707 A	10-01-2008
		KR	20070024626 A	02-03-2007
		US	2005260473 A1	24-11-2005
		US	2008299439 A1	04-12-2008
		WO	2005117174 A2	08-12-2005

WO 2010144457 A2	16-12-2010	CA	2765103 A1	16-12-2010
		EP	2441110 A2	18-04-2012
		KR	20120049223 A	16-05-2012
		US	2012219881 A1	30-08-2012
		WO	2010144457 A2	16-12-2010

WO 2011111254 A1	15-09-2011	AU	2010341425 A1	29-09-2011
		AU	2011225262 A1	04-10-2012
		CA	2748146 A1	12-09-2011
		CA	2792408 A1	15-09-2011
		CN	102341946 A	01-02-2012
		CN	102804472 A	28-11-2012
		EP	2387092 A1	16-11-2011
		JP	4835792 B2	14-12-2011
		JP	2012009448 A	12-01-2012
		KR	20110119775 A	02-11-2011
		TW	201203682 A	16-01-2012
		US	2012045680 A1	23-02-2012
		WO	2011111254 A1	15-09-2011

WO 2009151639 A1	17-12-2009	CA	2727399 A1	17-12-2009
		CN	102119461 A	06-07-2011
		EP	2297810 A1	23-03-2011
		JP	2011524074 A	25-08-2011
		KR	20110056373 A	27-05-2011
		US	2010047671 A1	25-02-2010
		WO	2009151639 A1	17-12-2009

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, 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 スティーブン、エル． シンサボー
アメリカ合衆国オハイオ州、ユニオンタウン、ブライドル、アベニュー、ノースイースト、 1 1 3 2
5

(72)発明者 グレゴリー、ペンセロ
アメリカ合衆国メリーランド州、アビンドン、メイ、アップル、コート、 4 3 5

(72)発明者 ハン、リウ
アメリカ合衆国メリーランド州、ルーザービル、ティモニアム、ソルトヒル、コート、 2 8

(72)発明者 ローレンス、ピー． ヘッツェル
アメリカ合衆国メリーランド州、フォールストン、アラマ、ドライブ、 5 2 7

Fターム(参考) 5H026 AA10 BB03 CC03 CX02 CX03 CX04 CX05 EE02 EE05 EE08
EE12 EE18