

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6204382号
(P6204382)

(45) 発行日 平成29年9月27日(2017.9.27)

(24) 登録日 平成29年9月8日(2017.9.8)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 8/18 (2006.01)	HO 1 M 8/18
HO 1 M 8/02 (2016.01)	HO 1 M 8/02 E
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 8/02 P
HO 1 M 4/96 (2006.01)	HO 1 M 4/86 B
HO 1 M 4/92 (2006.01)	HO 1 M 4/96 M

請求項の数 14 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-560318 (P2014-560318)	(73) 特許権者	514226501
(86) (22) 出願日	平成25年3月4日(2013.3.4)		ウオエス ホールディング ソシエテ ア ノニム
(65) 公表番号	特表2015-509650 (P2015-509650A)		スイス国, セアッシュー１００１ ローザ ンヌ, シュマン ドゥ モルネ 6
(43) 公表日	平成27年3月30日(2015.3.30)	(74) 代理人	100099759
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/054238		弁理士 青木 篤
(87) 国際公開番号	W02013/131838	(74) 代理人	100077517
(87) 国際公開日	平成25年9月12日(2013.9.12)		弁理士 石田 敬
審査請求日	平成28年2月24日(2016.2.24)	(74) 代理人	100087413
(31) 優先権主張番号	61/606, 712		弁理士 古賀 哲次
(32) 優先日	平成24年3月5日(2012.3.5)	(74) 代理人	100093665
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 蛭谷 厚志
		(74) 代理人	100102990
			弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素生成用レドックスフロー電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下を含む、レドックスフロー電池システム：

a．以下を含むレドックスフロー電池：

i．正（positive）電解質と、該正電解質に少なくとも部分的に浸漬された電極とを含む第 1 のコンパートメント；負（negative）電解質と、該負電解質に少なくとも部分的に浸漬された電極とを含む第 2 のコンパートメント；および該第 1 および第 2 のコンパートメントを互いに分離する膜；を有する電気化学的セル；

i i．異なる電荷の状態で、それぞれ正および負の電解質を貯蔵するための第 1 および第 2 の貯蔵タンク；

i i i．前記コンパートメントから貯蔵タンクへ、および、貯蔵タンクからコンパートメントへ、正および負の電解質をポンプ輸送するためのポンプ；および

i v．前記システムを脱酸素化して、チャージされた電解質を安定させるための不活性ガス源とインレット；

b．正電解質から化学種を酸化的に形成するため、およびレドックスフロー電池における再利用のために正電解質を再生するための第 1 の触媒床；

c．負電解質からのプロトン分子状水素ガスへ還元するため、およびレドックスフロー電池における再利用のために負電解質を再生するための第 2 の触媒床；および

d．第 1 の触媒床に正電解質を導く（directing）ためのバルブ、および第 2 の触媒床に負電解質を導く（directing）ためのバルブ。

10

20

【請求項 2】

前記正電解質が、 $\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{V}^{5+} / \text{V}^{4+}$ 、 $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+}$ 、および $\text{Br} / \text{BrO}_3^-$ から選択されるレドックス対を含む請求項 1 に記載のシステム。

【請求項 3】

前記正電解質が、レドックス対の溶解性を増大させるための添加剤を含む請求項 1 または 2 のいずれか 1 項に記載のシステム。

【請求項 4】

前記レドックス対が $\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$ であるとき、前記添加剤がメタンスルホン酸である請求項 3 に記載のシステム。

10

【請求項 5】

前記負電解質が、 $\text{V(III)} / \text{V(II)}$ 、 $\text{Ti}^{3+} / \text{Ti}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}^{2+}$ および $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ から選択されるレドックス対を含む請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のシステム。

【請求項 6】

前記膜が、イオン交換膜、またはナノフィルトレーション膜、またはアスベスト隔膜 (diaphragm) である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のシステム。

【請求項 7】

前記電極が、金属電極、カーボン・フェルト電極、および他のカーボン電極から選択される、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のシステム。

20

【請求項 8】

前記電極が、ナノ粒子触媒によって修飾されたカーボン電極である請求項 7 に記載のシステム。

【請求項 9】

前記化学種が、 O_2 である請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のシステム。

【請求項 10】

前記第 1 の触媒床への通過の前に前記正電解質と、追加的な化合物とが混合される請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のシステム。

【請求項 11】

前記追加的な化合物が、塩素を生成する塩化物、 H_2SO_4 を生成する SO_2 、または CO_2 を生成する任意の有機化合物でもある請求項 10 に記載のシステム。

30

【請求項 12】

前記第 1 の触媒床が、水を酸素へ酸化するための IrO_2 、 RuO_2 、 Mn および / 又は Co 酸化物を含む請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のシステム。

【請求項 13】

前記第 2 の触媒床が、プロトン水を水素に還元するための貴金属を含む請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のシステム。

【請求項 14】

前記電気化学的セルが、電極のバイポーラスタックを含む請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載のシステム。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気エネルギー貯蔵および水素生成のためのレドックスフロー電池システムに関する。

【背景技術】

【0002】

環境配慮型の排出 (green emissions) を与え、廃棄物を最小限とし、且つ低コスト、効率的で、且つ広範囲にわたる地理的条件に適切であり、新しく持続可能なパワー産生技術のための明確なニーズがある。このような技術は、既に広く商業化されている光電池パ

50

ネルや風力発電所を含む。光電池および風ベースの電源の広範囲にわたる使用の主要な障害 (setback) は、日光または風に対する直接的な依存のために、電気の産生が変化し易く予測できないことである。断続的なエネルギー産生は、ピーク時に需要に応じて産生することが困難な、高電流による需要 - 供給ルートを妨げる。将来的な「スマートグリッド」については、それが効率的に再生可能エネルギーを利用して、断続的な自然エネルギー産生と、グリーンエネルギー産生とを完全に統合するために、大スケールのエネルギー貯蔵のための新技術を開発する上で重要である。大スケールの貯蔵は、「負荷の平準化」、すなわち産生されるが、直ちには消費されないエネルギー、例えば、エネルギー需要がその最も低い夜間に産生される原子力エネルギーの蓄積と、高需要期の間のその利用との組合せ)のために既に有益である。

10

【 0 0 0 3 】

レドックスフロー電池 (RFB) は、大スケールのエネルギー貯蔵のために提案されてきた。RFBは、特定の地理的場所、または広範囲 (extensive) のメンテナンスを必要とせず、それらは長い寿命の、簡単な実装 (implementation) を有し、且つ、それらは充放電マイクロサイクルに抵抗する。RFBの主要な欠点は、エネルギー貯蔵容量が活性電解質の溶解性で決定されること、および、そのために、通常は大きなタンクが必要とされることである。それらは、負荷の水準化、風力発電所および光電池パネルに適用することができる [Ponce de Leon, C. Frias - フェラー、A. ゴンザレス - ガルシア、J. Szanto, D. A., およびウォルシュ, F. C., (2006)、「エネルギー転換のためのレドックス・フローセル」(Redox flow cells for energy conversion), Journal of Power Sources, 160: 716 - 732]。RFBは、該電池の2つの半電池 (half cells) が、それぞれ、レドックス種と支持電解質とから構成される溶液を含む貯蔵タンクに接続しているシステムである。該セル (cell) の充電および放電の間、イオン交換膜は、イオン移動および電気連続性を許容しつつ、半電池を分離する。充電の間、負極性が与えられた電極はカソードであり、その中でレドックス種が還元される電解質は、カソード電解質 (catholyte) と称される。これに対応して、正の半電池は、アノード、およびアノード電解質 (anolyte) と称される電解質を有する。ポンプは、それらのそれぞれの貯蔵タンクから、電気化学的セルへ電解質を移動させ、更に再び貯蔵タンクに電解質を移動させるために用いられる。このシステムの鍵は、適当なレドックス種を選ぶことにある。一般的に、レドックス対および電極は、電池のより高い電圧およびエネルギー効率を可能とするように、可逆的に近い (close-to reversible) 動力学を達成するために選ばれる。

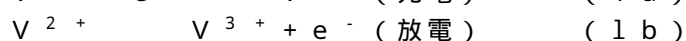
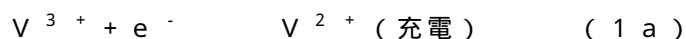
20

30

【 0 0 0 4 】

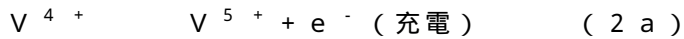
1973年における最初のRFBの研究以来、カソード電解質およびアノード電解質において種々のレドックス種が用いられて来た (バルトロツィ、M. (1989)、「レドックスフロー電池の開発 歴史的書誌学」(Development of redox flow batteries. A historical bibliography), Journal of Power Sources 27: 219 - 234)、従って、広範囲にわたるRFBが特許されて来た [例えば、米国特許第 4, 882, 241号、第 4, 469, 760号]。それが両方の半電池においてバナジウム種で動作するため (カソード側のレドックス対 $V(III)/V(II)$ と、アノード側のレドックス対 $V(V)/V(IV)$)、バナジウム・レドックスフロー電池 (VRFB) は特別のケースである [米国特許第 4, 786, 567号]。それは、膜を通してのカチオンのクロス拡散がサイクル電流効率に悪影響を及ぼさず、より長い電池寿命を与えるという利点を有する。VRFBは電源に接続されているときに充電され、電氣的負荷に接続されているときに放出する。進行中のプロセスに関係なく、電解液は半電池によって一方向に流れ、それでも生じる電気化学反応は異なる。対応する反応は以下の通りである： カソードにおいて：

40



アノードにおいて：

50



【0005】

それらのRFB発明以来、特にオール・バナジウムRFBは、種々のシステムに適用されて来た。例えば、それらは成功裏に風力タービンに接続され、太陽電池板に結合され[米国特許第6,005,183号]、生物燃料で動作する燃料電池に変換され[米国特許第5,660,940号]、負荷平準化装置用のスタックに組み入れられ[米国特許第7,820,321号]、両方の分解された電解質を電気化学的に再生したシステムに接続された[米国特許第4,956,244号]。

【0006】

水素ガスは、エネルギー産生および消費マネジメントにおいてますます重要になっており、それが電気産生のためのクリーンな燃料として使用可能であるため、エネルギー貯蔵のための潜在的な手段と考えられている。実際に、燃料電池においては、 H_2 および O_2 ガスは反応して、唯一の生成物として電気および水しか産生しない。水素を得るための支配的な方法は、蒸気メタンまたは石炭改質ガス化、およびニッケル電極上のアルカリ水電気分解である[http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/doe_h2_production.pdf]。最初の2つのプロセスには、 CO_2 を放出させる欠点があり、開回路腐食によりニッケル電極が速く分解するため、電気分解は断続的に適用することができない。したがって、 H_2 産生のために、より長い寿命によるより持続可能なシステムが必要とされ、いくつかの選択肢は、既に開発中である[http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/roadmap_manufacturing_hydrogen_economy.pdf]。

【0007】

水素放出の研究における1つの主要な側面は、該反応に触媒作用を及ぼすことであるが、しかし、現在まで知られている最も効果的な触媒はプラチナである。プラチナは希少であり高価で、したがって、これに代わる、より低コストで、大量にあり、安定して、同等に効果的な触媒を研究するように、メーカーおよび研究者を駆り立てている。そのような触媒の1つは、硫化モリブデンであり、それは H_2 放出の効果的な触媒であることが報告されて来た。この触媒が主に精油所(refinery)産業で水素化脱硫反応において用いられて来たが、現在では、水素産生反応の触媒作用のために注目されている。[Merki, D., Fierro, S., Vrubel, H., およびHu, X.L. (2011), 「水中の電気化学的水素生成の触媒としての硫化アモルファス・モリブデン膜」(Amorphous molybdenum sulphide films as catalysts of electrochemical hydrogen production in water), 1262~1267 Chemical Science 2(7); Li, Y., ワング, H., Xie L., リャン, Y., フォン, G. およびダイ, H. (2011) 「グラフェン上で成長する MoS_2 ナノ粒子; 水素放出反応の先端の触媒」(MoS_2 nanoparticles grown on graphene; an advanced catalyst for hydrogen evolution reaction), Journal of American Society, 133(19)7296-7299]。この不均一な触媒は、二酸化ケイ素の上に堆積させることができる[リヴェラ-ムーニョ, E., アロンゾ, G., Siadati, M. H. およびChianelli, R. R. (2004); HDS反応用のシリカゲル支持、金属活性化 MoS_2 触媒(Silica gel-supported metal-promoted MoS_2 catalyst for HDS reactions), Catalysis Letters, 94(3-4): 199-204; G., ヨウ(Xiong), C., Lu, C. およびチェン, Z. (2011); 「テンプレートとして二酸化ケイ素ソルを用いる多孔性二硫化モリブデン材料の直接的な合成」(Direct synthesis of porous molybdenum disulfide materials using silica sol as template), Journal of Porous Materials, 18: 673-676]、それが生成物から分離される必要がある場合には、例えば、固定型、または流動化型の触媒床が使用される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】米国特許第4,882,241号公報

10

20

30

40

50

【特許文献2】米国特許第4,469,760号公報

【特許文献3】米国特許第6,005,183号公報

【0009】

【特許文献4】米国特許第5,660,940号公報

【特許文献5】米国特許第7,820,321号公報

【特許文献6】米国特許第4,956,244号公報

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】Ponce de Leon, C. Frias - フェラー、A. ゴンザレス - ガルシア、J. Szanto, D. A.、およびウォルシュ、F. C.、(2006)、「Redox flow cells for energy conversion」、Journal of Power Sources、160:716-732

10

【非特許文献2】バルトロツィ、M. (1989)、「Development of redox flow batteries. A historical bibliography」、Journal of Power Sources 27:219-234

【非特許文献3】http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/doe_h2_production.pdf

【0011】

【非特許文献4】http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/roadmap_manufacturing_hydrogen_economy.pdf

【非特許文献5】Merki, D., Fierro, S., Vrubel, H.、およびHu, X.L. (2011)、「Amorphous molybdenum sulphide films as catalysts of electrochemical hydrogen production in water」、1262~1267 Chemical Science 2(7)

20

【非特許文献6】Li, Y.、ワング、H.、Xie L.、リャン、Y.、フォン、G.、およびダイ、H. (2011)「MoS₂ nanoparticles grown on graphene; an advanced catalyst for hydrogen evolution reaction」、Journal of American Society、133(19)7296-7299

【0012】

【非特許文献7】リヴェラ - ムーニョ、E.、アロンゾ、G.、Siadati, M. H.、およびChianelli, R. R. (2004)；「Silica gel-supported metal-promoted MoS₂ catalyst for HDS reactions」、Catalysis Letters、94(3-4):199-204

30

【非特許文献8】G.、ユウ(Xiong)、C.、Lu、C.、およびチェン、Z. (2011)；「Direct synthesis of porous molybdenum disulfide materials using silica sol as template」、Journal of Porous Materials、18:673-676

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、RFBの充電された電解質に保管された多量の (considerable) 化学エネルギーを利用することを試みる。

【課題を解決するための手段】

【0014】

40

RFBは、還元および酸化生成物 (H₂ および O₂ を含む) を生成する化学反応によるレドックス種の再生のための触媒床と結合され、これにより、RFBの従来の特質を保持しつつ、最大エネルギー貯蔵 (すなわち、低いエネルギー需要) の間における、代替燃料源を創成する。

【0015】

本発明は、このようにRFBの長所を、カソードのリザーバにおける水素、またはアノードのリザーバにおける酸素または酸化生成物 (例えば、廃水処理のために) の生成と結合させる。更に、このシステムは、RFBにおける最も重大な欠点のうちの1つ (それは、今日では利用可能な貯蔵手段と比較した際の、その低いエネルギー密度である) を回避する方法を提示する。デュアル回路 (dual-circuit) 型RFBは、このように、放電時の

50

再生可能な (renewably sourced) または低コストのエネルギーの配送 (delivery)、且つ最大充電時の代替燃料の生成のための貯蔵プラットフォームを提供する。このシステムは、それによりエネルギー過剰が保存可能な２つの手段（その第１はＲＦＢにおける化学エネルギーの蓄積を介して、および第２には水素の形成およびそれに続く貯蔵を介して）を導く。水素および酸素の生成の場合、本発明は、レドックスメディエータ (mediator) を介する、間接的な水の電気分解と、触媒反応を実行している。

【００１６】

本発明は、請求項１に従うＲＦＢシステムを提供する。本発明のオプションの特徴は、従属する請求項に記載される。

【００１７】

本発明は、システムに封入された (enclosed) 触媒床を用いる、グリッドまたは再生可能なエネルギー源からのオーバーフローエネルギーの水素（とおそらく酸素）への転換と、ＲＦＢの電解質における化学エネルギー貯蔵を可能にする。水素が有望なクリーンな化学エネルギーのキャリアと考えられており、したがって、それが従来のＲＦＢと相補的なエネルギー貯蔵の手段であることは周知である。触媒床のＲＦＢへの追加は、したがって、より高い貯蔵容量を可能とし、且つ、それは２つの理由により有利である。第１には、オフピークの期間（一定のエネルギー発生率の場合に）の間に、より多くの電気を１個のインストールに貯蔵できることであり、第２には、電力消費レートがその発生レートより高い時に、より多くの電気を、ピーク時の期間の間に、ネットワークに注入できることである。

【００１８】

水素貯蔵タンクの増大に有利なようにＲＦＢ貯蔵タンクのサイズが低減される場合に、このシステムは、水素を主に生成する方法として認識する (envisaged) こともできる。更にまた、ＲＦＢの個々の電解質のための少なくとも２つの貯蔵タンクを用いることにより、このシステムは、必要に応じて、連続システムに変えることができるであろう。

【００１９】

ＲＦＢは、２つの循環する液体電解質（それらのうちの個々がレドックス対を含み、且つ、各自が、貯蔵タンクと電気化学的セルの間に循環する (cycling)）に基づいて作動する。両方の液体の間の唯一の電氣的接続は、外部電気回路以外は、イオン交換膜であり、それは電気化学的セルの２つのチャンバを分離する。レドックス種の主要な機能は、充電プロセスの間に電子を受容し（還元、カソード）且つ供与し（酸化、アノード）；逆に、放電プロセスの間に、電子を供与し（酸化、カソード）、または受容する（還元、アノード）することである。より詳しくは、全バナジウム・レドックスフロー電池 (VRFB) に対しては、反応 1 a、1 b、2 a および 2 b を参照のこと。

【００２０】

本発明において、レドックス対の機能は、電子キャリアの役割に拡張される。充電プロセスの間に形成される両方の種は、他の化学種に対して / または該化学種から、１個の電子を供与する（カソード電解質）か、または受容する（アノード電解質）ことができる（特に特定の触媒の存在下においては、VRFB の特定の場で、反応 3 および 4 に従って）。

カソード電解質において：



アノード電解質において：



【００２１】

これらの一電子交換プロセスは、初期電気化学種（放出された状態）を再生させ、それは電気化学的セルに逆に (back) 導かれて、充電プロセスを繰り返す。反応 3 および 4 の結果として、メディエータレドックス対は、電子（例えばカソード電解質における H^{+} ）を受容するか、または電子（例えばアノード電解質の H_2O ）を供与するであろう化学種に、強く関連する。実際に、いくつかの化学種は、他のものより容易に、電子を受容する

10

20

30

40

50

か、または供与する。電子を供与するか、または受容するこの能力は、化学種の標準的な還元電位 E^0_{red} によって定量化される。異なる種、カソード性またはアノード性のメディエータ、および化学的ドナーとアクセプターに対する標準還元電位は、表 1 で与えられる。

【 0 0 2 2 】

【表 1】

カソード性 メディエータ	E^0_{red} / V	アノード性 メディエータ	E^0_{red} / V	化学種	E^0_{red} / V
Ti^{3+}/Ti^{2+}	-0.37	VO^{2+}/VO_2^+	1.00	H^+/H_2	0
V^{3+}/V^{2+}	-0.255	MnO_4^- / Mn^{2+}	1.51	O_2/H_2O	1.23
Cr^{3+}/Cr^{2+}	-0.41	Mn^{3+}/Mn^{2+}	1.54	glycerol	ca. 0.8
Zn^{2+}/Zn	-0.76	Ce^{4+}/Ce^{3+}	1.61*	Cl_2/Cl^-	1.36
		Co^{3+}/Co^{2+}	1.83	SO_4^{2-}/SO_2	-0.17
		BrO_3^-/Br^-	1.42		

10

20

【 0 0 2 3 】

* HNO_3 中の電位。 E^0 は、酸性媒体および濃度に強く依存している。

表 1：いくつかのカソード性およびアノード性のメディエータおよびいくつかの化学種に対する標準的な還元電位。

【 0 0 2 4 】

選択されたカソード性およびアノード性のレドックス種に依存して、電解質の再生のために、種々の化学反応を選択することができる。上述したように、本発明の目的のうちの 1 つは、水素を生成することである。化学種は、このように強い酸である可能性があり、その中において、プロトン（電解質中で分離されている）は、 H_2 ガスに還元される可能性がある。水素の形成に適したカソード側のための電子ドナーと考えられるレドックス対のいくつかは、表 1 に示される。アノードの側の反応は、特異性がより低く、水の酸化から有機または無機合成物（例えば、表 1 にリストされたアノード性のレドックスメディエータのうちの 1 つを利用する水汚染物質（pollutant））の酸化の範囲内で変動する可能性がある。酸素の産生は、水素と並んで（alongside）水素燃料電池のために必要ともされるため、望ましい場合もある。酸素への水の酸化もプロトンを提供し、それは、水素生成によって減少を防止している RFB に対して再導入することができる。塩素は多くの有機および無機合成物の合成において必要とされる化合物であり、且つその加水分解生成物は水の殺菌を伴うため、塩化物の塩素への酸化も興味深い。廃水処理のフレイムにおける有機化合物の酸化は、他の可能性である。実際に、 $KMnO_4^-$ は有機汚染物質のための良好な酸化剤として知られ、廃水処理において使用される他の酸化剤と比較して、有毒な副産物を生成せず、安価である [Guan、X. H.、He、D.、Ma、J. およびチェン（Chen）、G. H.（2010）. 微細汚染物質酸化における過マンガン酸塩の使用（Application of permanganate in the oxidation of micro pollutants）; ミニレビュー. Frontiers of Environmental Science & Engineering in China、4（4）：405 - 413]。最終的には、外部リアクタ中における有毒な SO_2 ガスの良性の（benign） SO_4^{2-} への酸化、およびプロトンは、外回路においてアノード電解質を用いて潜在

30

40

50

的に酸化できるであろう他の化学種である。これは、ちょうど - 0.17 V の低いレドックス電位と、カソード電解質反応に対処するためのプロトン再生のために、特に興味がある。

【図面の簡単な説明】

【0025】

本発明を、例証としてのみ添付の下記図面を参照しつつ、更に詳細に説明する。

【0026】

【図1】図1は、本発明の態様に従うレドックスフロー電池システムを模式的に表す。

【0027】

【図2】図2は、図1のシステムにおけるカソード電解質からの水素の放出を示すガスクロマトグラフィー (GC) 測定である。

10

【0028】

【図3】図3は、図1におけるカソード電解質からの水素の触媒的放出前後の、100 mM の $V(II)$ および $V(III)$ に対して得られる UV / 可視スペクトルのオーバーレイである。

【0029】

【図4】図4は、図3に示されるそれらと比較可能な (comparable) UV / 可視スペクトルを用いて得られる、時間に関して減少する $V(II)$ 濃度をモニターしているプロットである。

【0030】

20

【図5】図5は、溶液中の $V(II)$ の量に対して GC 分析から得られる、產生された水素を示す触媒的転化 (conversion) のプロットである。

【0031】

【図6】図6は、図1のシステムにおいてアノード電解質から得られる酸素の放出を示す GC 測定である。

【0032】

【図7】図7は、両方ともメタンスルホン酸の存在下における硫酸および硝酸中の $Ce(III) / (IV)$ レドックス対に対する2つの周期的電極電位-電流曲線 (voltammogram) のオーバーレイである。

【0033】

30

【図8】図8は、溶液の $Ce(IV)$ の量 (ガスクロマトグラフィーで測定される) に対して、生成される酸素のモル数を示す触媒転化プロットである。

【発明を実施するための形態】

【0034】

異なる配置 (arrangement) を、この RFB 水素発生装置のために考慮することができるが、ただ1つの配置を特に以下の説明において論じる。それは、水素と酸素のみの生成に関連する。

【0035】

図1は、触媒床と組み合わされた RFB のための配置を表す。中心部は、電気化学的セル1であり、それはイオン膜2、および2個のカーボン・フェルト電極3を含む。該電極は、両方の半電池キャビティを満たす (fill) ことができる。外部電源4または電気的負荷5への接続は、その上でフェルト電極3がプレスされているところの、電流コレクタに接続されているサイト6において示される。ポンプ7は、それらのそれぞれの貯蔵タンク (またはリザーバ) 9 から、電気化学的セル1へ両方の電解質8を移動させ、そこで、それらは電極に接触する。気密性管10を介して、電解液は、次いで、それぞれの貯蔵タンクへ逆流する (flow back)。窒素またはアルゴン等の不活性ガスは、インレット19を介して、タンク20から供給することができる。圧力の増強がないことを確実にするために、不活性ガスは、アウトレット21を介してタンクを出ることができる。ここに、これは「内部回路」 (internal circuit) と称される。

40

【0036】

50

例えばUV/可視分光法によって決定されるように、両方のレドックス種が完全に転化されたとき、ある部分(a portion)は、リザーバまたは電池から触媒カラム11へと流用する(diverted)ことができ、且つ、水素ガス12および酸素ガス13の形成に至り、それらは適当なガス貯蔵タンク14、15で集めることができる。触媒床を通過した後に、個々の電解質は、触媒粒子を分離するためにフィルタ(例えば、フリットガラス16)を通過し、放電された形で、それらそれぞれの貯蔵タンクに戻る。電解液の流れを導くために、バルブ17が使用される。これは、「外部回路」と称されるものである。

【0037】

第1のステップは、充電プロセスの間に、完全に両方のメディエータを電解質8内にコンバートさせることである。これを達成するために必要なエネルギーは、オフピーク時間に従来の電気グリッドから、または、理想的には、太陽のまたは風力を用いることにより再生可能エネルギー源から供給することができる。完全な転化の後、ユーザーには2個の選択肢がある。それらは、エネルギー消費システム(グリッドを介する)の電氣的負荷5を介する、RFBの古典的な放電、またはH₂およびO₂を産生する触媒カラム11を介する両方のメディエータの移動である。触媒作用による化学還元(カソード側)と、触媒作用による化学酸化(アノードの側)の反応の間に、電気化学的メディエータは再生され、且つ、充電プロセスを繰り返すことができる。

【0038】

図1に従う実験室スケールのシステムにおいて用いられる電極は、空気中で(in air)400、4hで最初に処理された、5mm厚さのカーボン・フェルト片(piece)(SIGRACET(登録商標)、SGLグループ、ドイツ)であった。Li、L、キム、Sら(2011)「大スケールのエネルギー貯蔵のための高エネルギー密度を有する、安定なバナジウム・レドックス・フロー電池」(A Stable Vanadium Redox-Flow Battery with High Energy Density for Large-scale Energy Storage) Advanced Energy Materials、1:394-400に従う、この前処理は、電極における親水性および電気化学的活性を増大させるためのものであった。気泡が電極の中にトラップされる可能性があり、且つ電極の効率を大幅に低下させる可能性があるため、高い疎水性は、問題となる場合がある。電極活性表面積は、電池の仕様に強く関係があり、意図された電流および電力のレンジによって、そのディメンジョンを決定する必要がある。ここでは、両方の電極のために、2.5cm²の幾何学的面積カーボン・フェルト片が使用された。電流コレクタは、アノードにおいてプラチナ・ワイヤーであり、カソードにおいてグラファイト・ロッドであるか、または、カソードおよびアノードにおける電流コレクタとしての、2枚のホウ素ドーパされたダイヤモンド・プレートであった。単極の電気化学的セルのみがテストされたが、大スケールのレドックスフロー電池においては、二極式の電極スタックでも使用可能であった。更に、代替的な現在の電流コレクションシステムを使用することができる。本発明のセットアップにおいて、ポリエチレン(PE)で約1.5cm³の2個のチャンバから成っている(consisted of)電気化学的セルであって、両方の電極は膜によってのみ分離され、導電性(conductivity)を改善するために、それらが電流コレクタに対してわずかに圧縮されていた。オーミック損失(例えば、カソードとアノードの間の大きな距離のために)、またはバイパス電流(二極式電極の場合)が電池を充電するために必要な電圧を高める可能性があり、それによりその全体的な効率を下げるという点で、電気化学的セルの設計は、RFB効率のために重要である。

【0039】

イオン交換充填多孔膜、パーフルオロ化膜およびアニオン交換膜等の種々のイオン選択性膜(ないしイオン交換膜)が、RFB類のために使用される(Li、X、チャン(Zhang)、H. Mai、Z、チャン、H.およびVankellecom I.(2011)。バナジウム・レドックスフロー電池(VRB)用途のためのイオン交換膜(Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRB) applications). Energy and Environmental Science 4(4)(1147-1160)。この文献によれば、3つの基準が、膜の選択のために関連する；すなわち、膜のイオン導電性、イオン選択性および化学安定性。本発明にお

10

20

30

40

50

いては、最適なイオン導電性および選択性を有しないにもかかわらず、ナフイオン (Nafion) N 1 1 7 (Ion Power Inc., ニューキャッスル、D E、U S) 膜が使用された。最初の使用の前に、膜はの 3 % (重量) の H_2O_2 中で 1 h、次いで、1 M の HNO_3 中で 8 0、2 h 処理され、脱イオン水で少なくとも 3 回、洗浄された。膜の選択は、電池の効率および機能のための主要な (central) 問題である。レドックスメディエータカチオンが膜 (横断流; crosscurrents) を通過することができるならば、該効率は、長期的に見て、著しく (strongly) 減少する可能性があり、且つ、電解質の寿命は短くなる。更には、膜のより高い抵抗率 (resistivity) が、充電プロセスの間印加されるべき電圧を増大させ、且つ、従来の R F B 放電の間に、低い電圧しか得られない。更にまた、それがイオン移動の方向を規定する (dictate) ため、アニオンまたはカチオン膜の選択は重要である。これらのイオンの一部がガスに変化してシステムから除去されるため、これはシステムが機能するために決定的 (crucial) である場合がある。これにより、定期的な電解質の補償を必要となる。最後に、使用される膜のタイプに従って、種々の電解質組成物を両側に用いることができる。本発明の (present) システムにおいては、電解質を補充するために純水の追加必要とされるのみである。

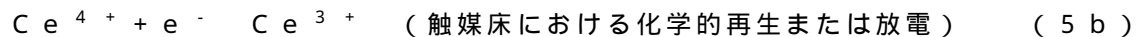
10

【 0 0 4 0 】

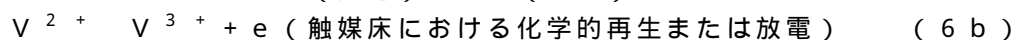
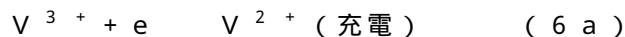
電解質の組成は、本発明の他の「カギ」となる側面であり：それは、している R F B 電気化学的電池の機能とキャパシティ、および触媒床の効率と中毒性 (poisoning) に影響する。主要なパラメータは、メディエータレドックス対、およびそれらのそれぞれの濃度 (支持電解質) およびその濃度、p H、およびと両方の電解質のボリュームである。更に、システムの脱酸素化は、特にカソード側のために考慮される必要がある。上述したように、メディエータレドックス対の選択は、触媒床中において起こるであろう反応に、および、それらの電極反応の可逆性に基づく。酸素および水素の生成のために、例えば、我々はセリウム - バナジウム・レドックスフロー電池 (C e - V R F B) を用い、且つ、充電反応は反応 5 a と 6 a によって与えられ、且つ、放電または化学的再生半反応が、反応 5 b と 6 b による。

20

アノード電解質において：



カソード電解質において：



30

【 0 0 4 1 】

この特定の R F B 配置は、2 0 0 2 年以降いくつかの著者によって研究されて来た (例えば、Paulenova, A., クリーガー, S.E., Navratil, J. D. およびウェイ, Y. (2 0 0 2). 「Redox potentials and kinetics of the Ce(IV) / Ce(III) redox reaction and solubility of cerium sulfates in sulfuric acid solutions」、Journal of Power Sources 1 0 9: 4 3 1 - 4 3 8; レオン (Leung), P.K., Ponce de Leon, C, Low, C.T.J., およびWalsh, F.C. (2 0 1 1). 「Ce(III)/Ce(IV) in methanesulfonic acid as the positive half cell of a redox flow battery」、Electrochimica Acta 5 6: 2 1 4 5 - 2 1 5 3]。セリウム (I V) / (I I I) 対は、酸性媒体の性質と濃度に非常に敏感であり、 $HCl < H_2SO_4 < HNO_3 < HClO_4$ の順序でレドックス電位を 1 M の酸中において + 1 . 2 8 V から + 1 . 7 0 V まで増大させる (Binnemans K, Application of Tetravalent Cerium Compounds in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, Vol 3 6, 2 0 0 6)。セリウム対の可逆性は、酸にも非常に依存しており、スルフェートリガンドの可逆性を相当に (considerably) 減少させ、C e (I V) 状態を安定させる。

40

【 0 0 4 2 】

本発明のシステムにおいて、使用される当初の塩類は、 VCl_3 および $Ce_2(SO_4)_3$ または $Ce(NO_3)_6(NH_4)_2$ であり、それらの濃度範囲は、それぞれ、0 .

50

5 Mおよび3 Mの間(上記Li、X.(2011))、および0.5 Mおよび2 Mの間(上記レオン、P.K.(2011))である。濃度がより高くなるほど、RFBのエネルギー密度は、より高くなる。高濃度溶液中のセリウム種の溶解性は、問題を含む場合がある(上記、Paulenovaら(2002))が、添加剤(それは溶解性を増大させる)は、例えば電解質、例えばメタンスルホン酸(上記、レオン(2011)米国特許番号7,270,911 B2)に加えることができる。支持電解質はしばしば酸であり、大部分の刊行物において、0.1および2 Mの間の濃度における H_2SO_4 である(上記、Li、X.(2011); Rychcik, M. およびSkylas-Kazacos, M. (1988) Characteristics of a new all-vanadium redox flow battery. Journal of Power Sources 22: 59-67)。異なる酸におけるCe(IV)の還元電位における変動のために、硝酸は、こ

10

ここで使用されるCe-V RFBの電解質でもある。しかしながら、標準水素電極(SHE)に対する0.96 Vにおける、 NO_3^- のNOへの還元のため、この酸はアノード電解質のみにて用いられる。支持電解質は、両方の電極で発生する電界における電気化学種の移動により、オーミック損失を減少させる機能を有し、それはそれらの望ましい酸化状態においてレドックス種を保持することもでき、且つ異なるメディエータのより良好な溶解性を与えることもできる。 N_2 またはArによるシステムの脱酸素化は、カソード電解質におけるV(II)イオンの安定性のために必要である。電解質タンク上に配置される不活性ガス入口(inlet)は、内部および外部回路の両方の脱酸素化を与える。

【0043】

電解質8に関する、触媒床11の必要条件(requirements)を考慮して、酸の濃度は、水素の生成反応効率に強く影響を及ぼすが、水の化学的酸化の効率にも影響を及ぼす可能性がある。更に、むしろ厳しい(harsh)酸性またはアルカリ性の条件での両方の触媒の安定性は、同様に考慮される必要がある。更にまた、効率的なシステムは、触媒毒性の副産物が電極で産生しないこと、および逆に、電極毒性(electrode-poisoning)の化合物が触媒床において生成されないことを保証する必要がある。両方のレドックスメディエータの濃度は、電気化学的セルを設計する際に、考慮すべき他の要因であり;それらの濃度が高いならば、触媒の量は適応される(adapted)必要がある。

20

【0044】

例えば、レップ(Lepp)らの米国特許第7,740,977 B2において述べられたように、種々の配置が存在するが、本明細書においては、個々の電解質8のため1個の貯蔵タンク9のみが示されている。それらのサイズは、電池の貯蔵容量の必要条件に依存する。電気化学的セルおよび貯蔵タンクの両方にタイトに結びつけられたテフロン(登録商標)ベースのパイプによって、それらは、電気化学的セルに接続されている。ポンプは、貯蔵タンクから電気化学的セルに電解液をポンピングし、且つ、貯蔵タンクへ戻すために用いられる。ポンプの主要な特性は、それが駆動することができる流量であり、それは、その消費電力に関連する。ポンプの流量は、意図された電極の電流密度、および触媒床を通る適切な流れ(反応の動力学に依存する)に従って設計される必要がある。ポンプを供給するエネルギーは、システムの全体的な効率を増大させるために、できる限り低くすべきである。予備(preliminary)システムにおいては、蠕動(peristaltic)ポンプが使用され、電気化学的セル1を介して10 ml/分、および触媒チャンバ11を介して0.1 ml/分の流量で作動した。

30

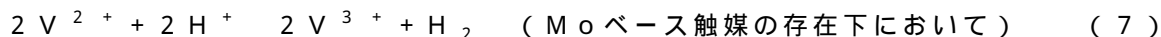
40

【0045】

触媒床11は、以下の通りに組み立てられる: ガラスカラム(例えばクロマトグラフィー・カラム)中、触媒ドープされた二酸化ケイ素またはカーボン粒子と、電解質とを分離する目的で、フリットは配置される。水素または酸素コレクタは該カラムの上部アパーチュアに存在し、ガスは次いで水素14または酸素15貯蔵タンクに保存される。触媒の選択は、メディエータの化学転化の効率、および産生されるガスを規定する。触媒の選択性および触媒活性は、デュアル回路RFBにおける可能な応用の前に、検討される必要がある2個の重要な側面である。

【0046】

H₂ 産生のための文献において見いだされる種々の触媒において、モリブデン・ベースの触媒類が、本発明のシステムにおいて評価され、テストされた。より詳しくは、MoS₂、MoS₃ および Mo₂C が研究された。ガスクロマトグラフィー (GC) の結果は、モリブデン・ベースの触媒が、H₂ (ピーク 21、図 2) のかなりの (significant) 量を産生することを示し、そこで、V (II) は電子ドナーであり、且つ、硫酸プロトンが電子アクセプターである。水素生成の全体的な化学反応は、以下の通りである：



【0047】

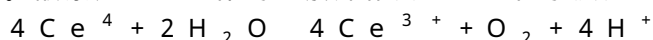
この反応は、UV / 可視分光測定法を使用して定量的にモニターすることが、それにおいて、V (II) 32 (図 3) に対して可視スペクトル中で観察される第 2 の、低 (lower) エネルギーのピークは、Mo 触媒との反応の間、時間に関して定量化される。V (II) 濃度が時間に対してプロットすることができるため (図 4)、反応速度に関する動的な情報は、分光測光法のデータで確認することができる。図 4 中のプロットは、V (II) およびプロトンの間の触媒反応のための見掛け (apparent) 速度定数が、V (II) 濃度に関して擬一次であることを与えた。反応速度はプロトン濃度および触媒量によって異なっていたが、見掛け速度定数 (k_{app}) は、 $5.88 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ であると決定された。

【0048】

V (III) から V (II) および H₂ への種々の濃度の、転化に関する反応効率も、ガスクロマトグラフィーを使用してモニターすることができる。その結果は図 5 に示され、V (II) から H₂ ガスへは、実験誤差内で 100 % の変換効率を示す。

【0049】

水の酸化に対して、IrO₂ ナノ粒子は、この反応に対する周知の触媒的性質、および酸性の pH における IrO₂ ナノ粒子のうち安定性のために選択された。いくつかの予備試験は、電子アクセプターとしての Ce (IV) の存在下、1 M の H₂SO₄ 中で、且つ、中性の溶液 (すなわち純水) 中で多少 (somewhat) 成功していた。1 M の HNO₃ 中のセリウム (IV) 硝酸アンモニウム (CAN) により、触媒作用による水の酸化は相当に (significantly) ベターであり、目にみえて酸素の豊富な量を発生させ、黄色の Ce (IV) を無色の Ce (III) に速やかに転化させる。図 6 は、密封されたガラスバイアル中における Ce (IV) と IrO₂ の反応の間に、発生した酸素に対する GC 結果を示す。酸素産生の全体的な触媒作用による化学反応は、以下の通りである：



【0050】

硫酸中において Ce (IV) / (III) レドックス対が熱力学的に水を酸化できるが、水の酸化の固有の動力学的規制は、熱力学的に示唆される 1.23 V より高い実際の酸化電位の傾向がある (Koper, M. T. M. (2011) Thermodynamic theory of multi-electron transfer reactions: Implications for electrocatalysis Journal of Electroanalytical Chemistry 660: 254-260)。それ自体では、1 M の H₂SO₄ 中における Ce (IV) 還元電位は、水を酸化させるためには、あまりに低くそうである (SHE に対して 1.44 V) が、1 M の HNO₃ 中における還元電位は、SHE に対して 1.61 V である。セリウム溶液のサイクリックボルタンメトリーは、硫酸 71 と硝酸 72 中でグラファイトポリマー電極において得られ、レドックス電位のシフトは図 7 において明らかである。セリウム対のための相当にベターな可逆性は、メタンスルホン酸も使用される際に、硫酸および硝酸で得られる。従って、ここに記述されるように IrO₂ 触媒と Ce (IV) / (III) レドックス対を使用するとき、アノード電解質としての硝酸と、カソード電解質としての硫酸の使用は、水素および酸素発生のためのデュアル触媒システムを動作させるために必要である。

【0051】

Ce (IV) から Ce (III) および O₂ への変換効率は、メディエータの種々の濃度を用いる水の接触酸化の後において、図 8 に示される。GC サンプルは、チャージされ

10

20

30

40

50

たアノード電解質および触媒を含有するガラスのバイアルの密封されたヘッドスペースから採取された。該プロットは、 O_2 発生に対して 86 % の変換効率を示す。

【0052】

本発明の応用のために、化学反応の完了の後に、触媒は電解質から分離される必要がある。従って、種々の戦略を採用できる：ナノ粒子触媒をナノフィルターによって濾過するか、または該触媒を安価な基材（例えば、二酸化ケイ素粒子）の上に堆積させ、且つ、単純な微小孔産生フリットによって分離を行うか、あるいは、最後に、それを通して電解液が流れるような細い（thin）チューブの壁に、該触媒を強く付着させる。

【0053】

MoS_2 が使用されたとき、アルカリ性条件（モル比、 $MoS_3 : SiO_2 = 1 : 10$ ）で、それは、触媒前駆体（ MoS_3 ）およびシリカ粒子の共合成（co-synthesis）によってシリカ粒子上に堆積された（Rivera-Muñoz, E., Alonso, G., Siadati, M.H., and Chianelli, R.R. (2004). Silica gel-supported, metal-promoted MoS_2 catalysts for HDS reactions. *Catalysis Letters* 94 (3-4): 199-204)。

【0054】

IrO_2 ナノ粒子もシリカ上に堆積され、ヴァイオレット色の粉を生成した。これは、 $NaCl$ およびポリ - ジアリルジメチルアンモニウムクロリド（PDMA）の溶液中でシリカを室温で 1 h の間、攪拌することによって、最初に PDMA のカチオン層でシリカ粒子をコーティングすることで達成された。シリカ溶液は、次いで遠心分離され、脱イオンされた水で 3 回洗浄され、次いで 10 分間 80 °C の空气中で乾燥された。該 PDMA - シリカが、Hara (Hara, M., Lean, J. T., Mallouk, T. E. (2001): Photocatalytic oxidation of water by silica-supported tris (4,4'-dialkyl-2,2'-bipyridyl)ruthenium polymeric sensitizers and colloidal iridium oxide. *Chem. Mater.* 13 (12): 4668-4675) によって合成された IrO_2 ナノ粒子のサスペンションに、室温、1 時間で加えられた。個々のシリカ - 支持された触媒は、次いで、濾過または遠心分離され、使用の前に 10 分間 80 °C で乾燥された。 Mo_2C （炭化モリブデン、- 325 メッシュ、99.5 %、オールドリッチ、スイス）は、しかしながら、非常に不溶性で、且つ大部分がミクロンサイズ、およびより高度に（and above）既に粉体の形であったため、そのまま使用され受領された。

【0055】

既に述べたように、例えば電気化学的セルにおける、より効果的な転化のためのパイボラ電極、または水素および酸素の産生の効率を改善するための（必ずしも全てのメディアータが電気化学的セルの第 1 の通路内で転化されない場合）、個々の電解質のための第 2 のタンク、等の代替的な装置も検討することができる。また、メディアータを再生させる化学反応のタイプにより、化学化合物の必要条件（すなわち、膜の、レドックス対の、触媒の、貯蔵システムの選択）に、インストールをわずかに適合させることができる。

【0056】

図 2 は、還元されたカソード電解質および Mo_2C の間の反応の後の、水素の決定のための GC 測定である。ボトルは、1 M の H_2SO_4 中で、触媒量の Mo_2C （1 mg）、および 2 ml の 20 mM の $V(II)$ を含んでおり、サンプルは、1 h の反応（すなわち反応の完了）の後に採取された。第 1 のピーク 21 は、水素の生成を表し、他方で、第 2 のピーク 22 は、サンプル中の窒素ガスのためである。種々の「ブランク」実験（触媒および/または電子ドナー無しで）が、この結果を確認するために行われた。

【0057】

図 3 は、 Mo_2C の存在下、時間に関する $V(II)$ の $V(III)$ への転化のための UV / 可視スペクトルのオーバーレイである。還元されたカソード電解質は、RFB における還元の後に採取され、当初の状態においては、1 M の H_2SO_4 中に 100 mM の $V(II)$ から構成されていた。2 ml のサンプルへの 5 mg の Mo_2C の添加の後、UV / 可視スペクトルは、完了（すなわち、 $V(III)$ ）に対する 600 nm の一つのピーク

）まで、30秒おきに測定された。 $V(II)$ 32に対する第2の、低エネルギー・ピークの減少は、動力学的分析の間モニターされ、測定されるべき $V(II)$ 濃度に関して疑一次反応を与えた。

【0058】

図5は、 $V(II)$ の濃度に対する、水素の全生成のためのプロットである。式6で与えられるモル数比に基づき、プロトンの水素への化学的還元が、100%の効率で生ずる（すなわち、100mmolの $V(II)$ が、50mmolの水素を与える）。

【0059】

図6は、下記の溶液の攪拌1時間後に、酸素測定のためのGC測定を表す： IrO_2 -シリカの5mgの存在下、1Mの HNO_3 中の2mlの100mmの $Ce(IV)$ アンモニウムナイトレート。ピーク61は、 O_2 の存在を示し、ピーク62は N_2 の存在を示す。これらのピークは、「ブランクの」サンプルと比較され、そこでは、ピーク62のみが観察された。

10

【0060】

図8は、1Mの HNO_3 中の2mlの $Ce(IV)$ における $Ce(IV)$ の量の関数として、GCヘッドスペースで測定された、生成酸素の量を示す。平均転化率は86%であり、いくつかのマイナーな副反応を示す。

【0061】

例1：水素の生成

嫌気性条件の下で1hの間の磁気攪拌により、1Mの H_2SO_4 、20mmの $V(II)$ 、および3mgのシリカ支持- MoS_2 、または購入時のままの(as-bought) Mo_2C 粉を支えた($SiO_2:MoS_2$ モル比は、10:1である)を含む2mlの溶液から、水素ガスが成功裏に産生した。液体より上の雰囲気(ヘッドスペース)は、気密シリンジで採取され、GCに注入された。 Mo_2C (図2)に対する結果は、 N_2 (ピーク22)の当初の存在と比較して、 H_2 (ピーク21)の明確な存在を示す。

20

【0062】

例2：酸素の生成

酸素ガス化学生成物水の酸化の生成は、以下の実験的な条件で明らかに観察された：中隔で密封されたガラスのバイアルにおいて、RFBで産生する1Mの HNO_3 中の100mmのセリウム硝酸アンモニウム($Ce(IV)$)の2mlの溶液は、嫌気性条件の下で、且つ、1hのためにかすかに動くことの下で3mgの IrO_2/SiO_2 の存在下、反応した。空気は気密シリンジを使用して吸ってみられて、GCに注入された。結果(図6)は、 O_2 (ピーク61)と N_2 (ピーク62)(実験の背景ガス)の存在を示す。

30

【0063】

例3：1lの H_2 の生成のために電解質を必要な主要さにすることと標準状態(すなわち44.6mmolの H_2 と22.3mmolの O_2)、89.3mmolの $V(II)$ と $Ce(IV)$ の0.5lの O_2 は、必要とされる。2Mの任意の濃度のために、カソード電解質とアノード電解質は、89.3ml.量を持つ。の個々の電解質は、1Mの濃度とレドックス種の溶解性と安定性を増大させるための添加剤で酸性支持電解質(例えば H_2SO_4)も含むことができる。より主要なスケールで、Skyllas-Kazacos オール・バナジウム・レドックスフロー電池 Ryckl(1988)、上記において、の個々の電解質の80lが、1kWの電池のために使用された。開回路可能性は約25V(17のセル)であった、且つ、得られる流れは充電プロセスの間の65のAと放電プロセスの間の約40.5のAであった。

40

【 図 2 】

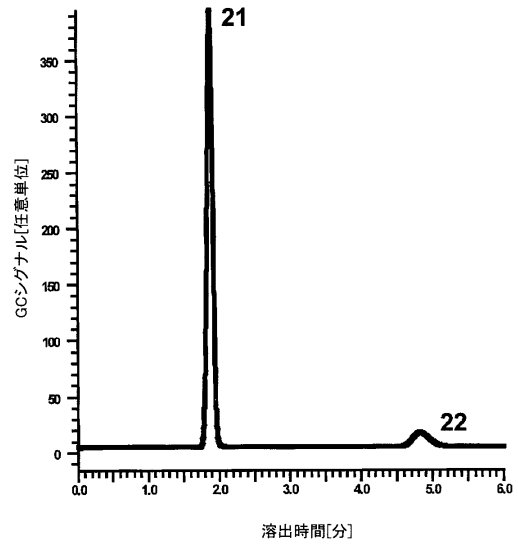


Figure 2

【 図 5 】

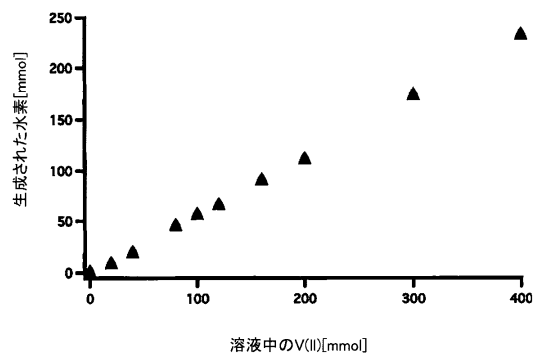


Figure 5

Figure 1 is a line graph with black triangle markers showing the concentration of V(II) in mmol/L on the y-axis (ranging from 0 to 35) against time in seconds on the x-axis (ranging from 0 to 600). The concentration starts at approximately 35 mmol/L at 0 seconds and decreases rapidly, following an exponential decay curve, reaching about 2 mmol/L after 600 seconds.

時間[秒]	V(II)濃度[mmol/L]
0	35
20	32
40	28
60	25
80	22
100	20
120	18
140	16
160	14
180	12
200	11
250	8
300	6
350	4
400	3
450	2.5
500	2
550	1.8
600	1.5

Figure 4

【図 6】

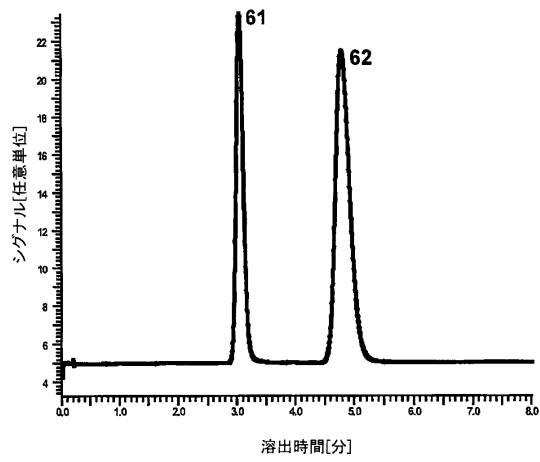


Figure 6

【図 7】

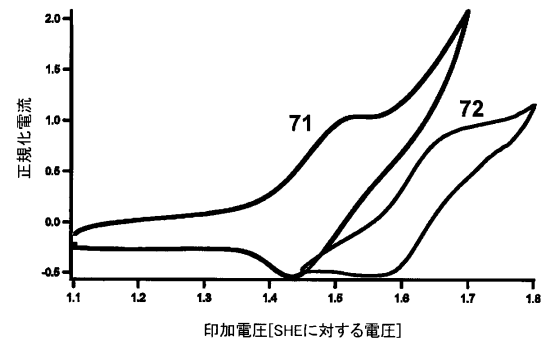


Figure 7

【図 8】

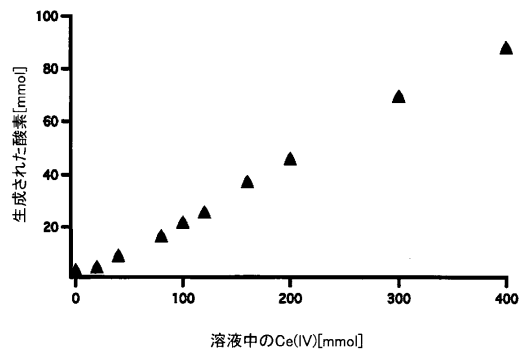


Figure 8

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 1 M 4/92

(74)代理人 100089901

弁理士 吉井 一男

(72)発明者 ベロニク アムストゥッツ

スイス国,セアッシュ - 1 0 0 7 ローザンヌ,シュマン デュ ポワ - ドゥ - ポー 1 9 ベー

(72)発明者 キャスリン エレン トグヒル

イギリス国,カーナーフォン グウィネス エルエル5 5 2エルエル,セゴンティウム ロード
サウス 1 5

(72)発明者 クリスト コムニネリ

スイス国,セアッシュ - 1 0 3 1 メックス,レ エセール 2 5

(72)発明者 フーベルト ユーグ ジロール

スイス国,セアッシュ - 1 0 8 8 ロプラツ,シュマン アン ベルニー 1 2

審査官 守安 太郎

(56)参考文献 特公昭4 8 - 0 1 5 0 6 0 (J P , B 1)

特表2 0 1 5 - 5 0 3 8 3 4 (J P , A)

特開平0 6 - 2 6 0 2 0 4 (J P , A)

特開2 0 0 1 - 0 9 3 5 6 0 (J P , A)

特開昭6 2 - 2 7 6 7 6 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 8 / 1 8