

(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2017-532729
(P2017-532729A)

(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)
HO 1 M 8/18 (2006.01)	HO 1 M 8/18	5 HO 1 8
HO 1 M 4/96 (2006.01)	HO 1 M 4/96	B 5 H 1 2 6
HO 1 M 8/04186 (2016.01)	HO 1 M 8/04	L 5 H 1 2 7
HO 1 M 4/88 (2006.01)	HO 1 M 4/88	Z

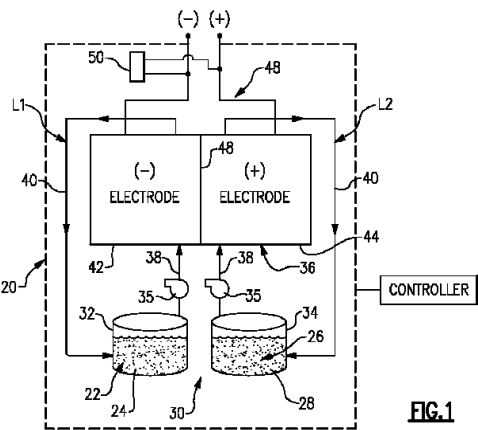
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2017-513051 (P2017-513051)	(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, ファーミ ントン, ファーム スプリングス ロード 1 0
(86) (22) 出願日	平成26年9月15日 (2014. 9. 15)	(74) 代理人	100086232 弁理士 小林 博通
(85) 翻訳文提出日	平成29年3月7日 (2017. 3. 7)	(74) 代理人	100092613 弁理士 富岡 潔
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/055565	(72) 発明者	スメルツ, アンドリュー アメリカ合衆国, コネチカット, マンチェ スター, パイン ストリート 2 1 0 最終頁に続く
(87) 国際公開番号	W02016/043692		
(87) 国際公開日	平成28年3月24日 (2016. 3. 24)		

(54) 【発明の名称】 フロー電池電極の再生

(57) 【要約】

フロー電池の電極を再生するための方法が開示される。方法は、作動充電 / 放電モードから、負の電解質液も正の電解質液もフロー電池の少なくとも1つのセルを通して循環しない非作動停止モードへのフロー電池の停止中に実行できる。方法は、少なくとも1つのセルの負の電解質液をより高い酸化状態に原位置で変換することによって、フロー電池の少なくとも1つのセルの電圧をゼロに向かって動かすことを含む。負の電解質液は、少なくとも1つのセルの電極と接触している。より高い酸化状態の負の電解質液は、少なくとも1つのセルの電極の触媒活性表面を原位置で再生するために使用される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フロー電池の電極を再生するための方法であって、

作動充電 / 放電モードから、負の電解質液も正の電解質液も前記フロー電池の少なくとも 1 つのセルを通して循環しない非作動停止モードへの前記フロー電池の停止中に、前記少なくとも 1 つのセルの前記負の電解質液をより高い酸化電位に原位置で変換することによって前記フロー電池の前記少なくとも 1 つのセルの電圧をゼロに向かって動かし、前記負の電解質液は、前記少なくとも 1 つのセルの電極と接触しており、

前記より高い電位の負の電解質液を使用して、前記電極の触媒活性表面について前記少なくとも 1 つのセルの前記電極を原位置で再生すること、
を含む、方法。

10

【請求項 2】

前記触媒活性表面が酸素含有基を有する炭素である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記フロー電池の前記少なくとも 1 つのセルの電圧をゼロに向かって動かすことは、前記少なくとも 1 つのセルを通る前記電極への前記負の電解質液の流れを中止し、前記少なくとも 1 つのセルを通して正の電解質液を流すことを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記少なくとも 1 つのセルを通る前記電極への前記負の電解質液の流れを中止することは、作動中であるときに、前記少なくとも 1 つのセルと外部貯蔵容器との間で前記負の電解質液を循環する少なくとも 1 つのポンプの動作を停止させることを含む、請求項 3 に記載の方法。

20

【請求項 5】

前記少なくとも 1 つのセルを通して前記正の電解質液を流すことは、周期的に行われる、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 6】

前記少なくとも 1 つのセルを通して前記正の電解質液を流す前に、前記少なくとも 1 つのセルの正の電解質液が少なくとも部分的に空にされる、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 7】

前記少なくとも 1 つのセルの前記負の電解質液を前記より高い酸化電位にさらに変換するために、前記より高い酸化電位の負の電解質液を有する前記少なくとも 1 つのセルの電圧を周期的に変動させることをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 8】

前記電圧の周期変動が + / - 400 ミリボルトの範囲内である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記電圧の周期変動が 10 分以下のサイクル周期を有する、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記少なくとも 1 つのセルの前記負の電解質液を前記より高い酸化電位にさらに変換するために、前記より高い酸化電位の負の電解質液を有する前記少なくとも 1 つのセルに外部放電電流を印加することをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 11】

フロー電池であって、

第 1 の電極、前記第 1 の電極から間隔をあけて置かれた第 2 の電極、及び前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との間に配置される電解質分離器層を含む少なくとも 1 つのセルと、
前記少なくとも 1 つのセルの外部の供給 / 貯蔵システムであって、

前記第 1 の電極と第 1 のループで流体的に連通する第 1 の容器と、

前記第 2 の電極と第 2 のループで流体的に連通する第 2 の容器であって、前記第 1 のループ及び前記第 2 のループが前記第 1 のループ及び前記第 2 のループの間の開放流体流れに関して互いから隔離されている、前記第 2 の容器と、

50

を含む、前記供給 / 貯蔵システムと、

前記少なくとも 1 つのセルの前記負の電解質液をより高い酸化状態に原位置で変換することにより前記少なくとも 1 つのセルの電圧をゼロに向かって動かすことによって、作動充電 / 放電モードから、負の電解質液も正の電解質液も前記少なくとも 1 つのセルを通して循環しない非作動停止モードへの前記フロー電池の停止中に前記第 1 の電極または前記第 2 の電極のうちの 1 つの触媒活性表面を再生するように構成されるコントローラであって、前記負の電解質液が前記第 1 の電極または前記第 2 の電極のうちの 1 つと接触し、前記より高い酸化状態の負の電解質液を使用し、前記電極の前記触媒活性表面を原位置で再生する、前記コントローラと、
を備える、前記フロー電池。

10

【請求項 1 2】

前記フロー電池の前記少なくとも 1 つのセルの電圧をゼロに向かって動かすことは、前記少なくとも 1 つのセルを通る前記電極への前記負の電解質液の流れを中止し、前記少なくとも 1 つのセルを通して正の電解質液を流すことを含む、請求項 1 1 に記載のフロー電池。

【請求項 1 3】

前記少なくとも 1 つのセルを通る前記電極への前記負の電解質液の流れを中止することは、作動中であるときに、前記第 1 のループまたは前記第 2 のループのどちらかで前記負の電解質液を循環させる少なくとも 1 つのポンプの動作を停止させることを含む、請求項 1 2 に記載のフロー電池。

20

【請求項 1 4】

前記少なくとも 1 つのセルを通して前記正の電解質液を流すことは、周期的に行われる、請求項 1 2 に記載のフロー電池。

【請求項 1 5】

前記少なくとも 1 つのセルを通して前記正の電解質液を流す前に、前記少なくとも 1 つのセルの正の電解質液が少なくとも部分的に空にされる、請求項 1 2 に記載のフロー電池。

【請求項 1 6】

前記コントローラが、前記少なくとも 1 つのセルの前記負の電解質液を前記より高い電荷の状態にさらに変換するために、前記より高い酸化状態の負の電解質液を有する前記少なくとも 1 つのセルの電圧を周期的に変動させるように構成される、請求項 1 1 に記載のフロー電池。

30

【請求項 1 7】

前記電圧の周期変動が + / - 400 ミリボルトの範囲内である、請求項 1 6 に記載のフロー電池。

【請求項 1 8】

前記電圧の周期変動が 10 分以下のサイクル周期を有する、請求項 1 7 に記載のフロー電池。

【請求項 1 9】

前記コントローラが、前記少なくとも 1 つのセルの前記負の電解質液を前記より高い電荷の状態にさらに変換するために、前記より高い酸化状態の負の電解質液を有する前記少なくとも 1 つのセルに外部放電電流を印加するように構成される、請求項 1 1 に記載のフロー電池。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

レドックスフロー電池またはレドックスフローセルとしても知られるフロー電池は、貯蔵し、需要があるときに放出することができる化学エネルギーに電気エネルギーを変換することを目的としている。一例に、フロー電池は、消費者の需要を超えるエネルギーを貯蔵し、後により大きな需要があるときにそのエネルギーを放出するために、風力システム

50

等の再生可能エネルギーシステムと使用され得る。

【背景技術】

【0002】

典型的なフロー電池は、イオン交換膜等の分離器を含んでよい電解質層によって分離される負の電極及び正の電極を有するレドックスフローセルを含む。電気化学的に可逆の酸化還元反応を促進させるために、負の流体電解質液（陽極液と呼ばれることもある）は負の電極に送られ、正の流体電解質液（陰極液と呼ばれることがある）は正の電極に送られる。充電時、供給される電気エネルギーは、一方の電解質液の中で化学還元反応を、他方の電解質液の中で酸化反応を引き起こす。分離器は電解質液が自由にかつ急速に混合するのを妨げるが、選択されたイオンが通過して酸化還元反応を完了するのを許す。放電時、液体電解質に含まれる化学エネルギーは逆の反応で放出され、電気エネルギーは電極から引き出すことができる。フロー電池は、とりわけ、可逆電気化学反応に関与する反応物質を含む外部で供給される流体電解質溶液の使用によって他の電気化学装置から区別される。

10

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0003】

本開示の例に従ってフロー電池の炭素電極を再生するための方法は、作動充電／放電モードから、負の電解質液も正の電解質液もフロー電池の少なくとも1つのセルを通して循環しない非作動停止モードへのフロー電池の停止中に、少なくとも1つのセルの負の電解質液をより高い酸化電位に原位置で変換することによってフロー電池の少なくとも1つのセルの電圧をゼロに向けて動かすことを含む。負の電解質液は少なくとも1つのセルの電極と接触し、より高い電位の負の電解質液を使用して、電極の触媒活性表面に関して少なくとも1つのセルの電極を原位置で再生する。

20

【0004】

上述の実施形態の追加の実施形態では、触媒活性表面は酸素含有基を有する。

【0005】

上述の実施形態のいずれかの追加の実施形態では、フロー電池の少なくとも1つのセルの電圧をゼロに向かって動かすことは、少なくとも1つのセルを通る電極への負の電解質液の流れを中止すること、及び少なくとも1つのセルを通して正の電解質液を流すことを含む。

30

【0006】

上述の実施形態のいずれかの追加の実施形態では、少なくとも1つのセルを通る電極への負の電解質液の流れを中止することは、作動中であるとき、少なくとも1つのセルと外部貯蔵容器との間で負の電解質液を循環させる少なくとも1つのポンプの動作を停止させることを含む。

【0007】

上述の実施形態のいずれかの追加の実施形態では、少なくとも1つのセルを通して正の電解質液を流すことは周期的である。

【0008】

上記実施形態のいずれかの追加の実施形態では、少なくとも1つのセルを通して正の電解質液を流すことに、少なくとも1つのセルの正の電解質液を少なくとも部分的に空にすることが先行する。

40

【0009】

上述の実施形態のいずれかの追加の実施形態は、少なくとも1つのセルの負の電解質液をより高い酸化電位にさらに変換するためにより高い酸化電位の負の電解質液を有する少なくとも1つのセルの電圧を周期的に変動させることを含む。

【0010】

上記実施形態のいずれかの追加の実施形態では、電圧の周期変動は+/-400ミリボルトの範囲内である。

50

【 0 0 1 1 】

上述の実施形態のいずれかの追加の実施形態では、電圧の周期変動は 10 分以下のサイクル周期を有する。

【 0 0 1 2 】

本開示の例に係るフロー電池は、第 1 の電極、第 1 の電極から間隔をあけて置かれた第 2 の電極、及び第 1 の電極と第 2 の電極の間に配置される電解質分離器層を含む少なくとも 1 つのセルを含む。少なくとも 1 つのセルの外部の供給 / 貯蔵システムは、第 1 の電極と第 1 のループで流体的に連通する第 1 の容器、第 2 の電極と第 2 のループで流体的に連通する第 2 の容器を含む。第 1 のループ及び第 2 のループは、第 1 のループと第 2 のループの間の開かれた流体の流れに関して互いから隔離される。コントローラは、少なくとも 1 つのセルの負の電解質液をより高い酸化状態へ原位置で変換することにより少なくとも 1 つのセルの電圧をゼロに動かすことによって、作動充電 / 放電モードから、負の電解質液も正の電解質液も少なくとも 1 つのセルを循環しない非作動停止モードへのフロー電池の停止中に第 1 の電極または第 2 の電極のうちの 1 つの触媒活性表面を再生するように構成される。負の電解質液は第 1 の電極または第 2 の電極のうちの 1 つと接触し、より高い酸化状態の負の電解質液を使用して、電極の触媒活性表面を原位置で再生する。

10

【 0 0 1 3 】

上述の実施形態のいずれかの追加の実施形態では、フロー電池の少なくとも 1 つのセルの電圧をゼロに向かって動かすことは、少なくとも 1 つのセルを通る電極への負の電解質液の流れを中止すること、及び少なくとも 1 つのセルを通して正の電解質液を流すことを含む。

20

【 0 0 1 4 】

上記実施形態のいずれかの追加の実施形態では、少なくとも 1 つのセルを通る電極への負の電解質液の流れを中止することは、作動中であるときに、第 1 のループまたは第 2 のループのどちらかで負の電解質液を循環させる少なくとも 1 つのポンプの動作を停止させることを含む。

【 0 0 1 5 】

上述の実施形態のいずれかの追加の実施形態では、少なくとも 1 つのセルを通して正の電解質液を流すことは周期的である。

【 0 0 1 6 】

上記実施形態のいずれかの追加の実施形態では、少なくとも 1 つのセルを通して正の電解質液を流すことに、少なくとも 1 つのセルの正の電解質液を少なくとも部分的に空にすることが先行する。

30

【 0 0 1 7 】

上記実施形態のいずれかの追加の実施形態では、コントローラは、少なくとも 1 つのセルの負の電解質液をより高い電荷の状態にさらに変換するためにより高い酸化状態の負の電解質液を有する少なくとも 1 つのセルの電圧を周期的に変動させるように構成される。

【 0 0 1 8 】

上述の実施形態のいずれかの追加の実施形態では、電圧の周期変動は + / - 400 ミリボルトの範囲内である。

40

【 0 0 1 9 】

上記実施形態のいずれかの追加の実施形態では、電圧の周期変動は 10 分以下のサイクル周期を有する。

【 0 0 2 0 】

本開示の多様な特徴及び優位点は、以下の発明を実施するための形態から当業者に明らかになる。発明を実施するための形態に添付する図面は以下の通り簡単に説明できる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 1 】

【 図 1 】フロー電池の電極を再生するための方法を実行するように構成されるコントローラを有する例のフロー電池を示す図である。

50

【発明を実施するための形態】

【0022】

図1は、電気エネルギーを選択的に貯蔵し、排出するための例のフロー電池20の部分を概略で示す。一例に、フロー電池20は、再生可能エネルギーシステムで生成される電気エネルギーを、より大きい需要がある後の時点まで貯蔵される化学エネルギーに変換するために使用でき、また、より大きい需要がある後の時点ではフロー電池20は化学エネルギーを電気エネルギーに変換して戻すために使用できる。フロー電池20は例えば配電網に電気エネルギーを供給できる。説明されるように、開示されているフロー電池20は、炭素電極の原位置での再生によって高いセル性能を維持することに関して耐久性が強化された特徴を含む。

10

【0023】

フロー電池20は、少なくとも1つの電気化学的活性種28を有する追加の流体電解質液26に関して酸化還元対で機能する少なくとも1つの電気化学的活性種24を有する流体電解質液22を含む。例えば、電気化学的活性種24/28はバナジウムまたは鉄ベースのものである。電気化学的活性種24/28は、水溶液または1-5M硫酸等の酸性水溶液等であるが、これに限定されるものではない選択された液体溶液中の複数の可逆酸化状態を有する元素のイオンを含むことがある。いくつかの例では、複数の酸性状態は、例えばバナジウム、鉄、マンガン、クロム、亜鉛、モリブデン、及びその組合せを含むが、これに限定されるものではない遷移金属、ならびに硫黄、セリウム、鉛、スズ、チタン、ゲルマニウム、及びその組合せを含むが、これに限定されるものではない他の元素のための非ゼロ酸化状態である。いくつかの例では、複数の酸化状態は、元素がゼロ酸化状態の選択された液体溶液中で容易に溶解できる場合にゼロ酸化状態を含むことがある。係る元素は臭素、塩素、及びその組合せ等のハロゲンを含むことがある。また、電気化学的活性種24/28はキノン等の電気化学的に可逆の反応を経る基を含有する有機分子であることもあるだろう。実施形態では、流体電解質液22及び26は、電気化学的活性種24/28の1つまたは複数を含む溶液である。第1の流体電解質液22（例えば、負の電解質液）及び第2の流体電解質液26（例えば、正の電解質液）は、第1の容器及び第2の容器32/34を含む供給/貯蔵システム30に入れられる。

20

【0024】

流体電解質液22/26は、それぞれのフィードライン38を通してフロー電池20の少なくとも1つのセル36にポンプ35によって循環され、戻り配管40を介してセル36から容器32/34に返される。理解できるように、流れを制御するためにフロー電池20の構成部品の入口/出口にあるバルブ（不図示）だけではなく、必要な場合には追加ポンプ35も使用できる。フィードライン38及び戻り配管40はそれぞれのループL1/L2の容器32/34を第1の電極及び第2の電極42/44に接続する。複数のセル36は、ループL1/L2の中でスタックとして提供できる。

30

【0025】

1つまたは複数のセル36はそれぞれ第1の電極42、第1の電極42から間隔をあけて置かれた第2の電極44、及び第1の電極42と第2の電極44の間に配置された電解質分離器層46を含む。例えば、電極42/44は、カーボン紙または炭素フェルト等の多孔性炭素構造である。また、電極は、例えば金属酸化物等、触媒活性である追加材料を含んでもよい。一般に、1つまたは複数のセル36は、電極42/44に流れフィールドチャネルを通して流体電解質液22/26を送るためのバイポーラ板、マニホールド等を含むことがある。ただし、他の構成が使用できることが理解されるべきである。例えば、1つまたは複数のセル36は、代わりに、流体電解質液22/26が流れフィールドチャネルを使用することなく電極42/44の中に直接的に注ぎ込まれる流水式操作のために構成できる。

40

【0026】

電解質分離器層46は、流体電解質液22/26が自由にかつ急速に混合するのを妨げるが、電極42/44を電氣的に絶縁しつつ、選択されたイオンが通過して酸化還元反応

50

を完了するのを許す、イオン交換膜、微多孔ポリマー膜、または炭化ケイ素 (SiC) 等の材料の電気絶縁微多孔基質であることがあるが、これに限定されるものではない。この点で、ルーブル 1 / 2 は、充電状態、放電状態、及び停止状態等の通常の動作中に互いから隔離される。

【0027】

流体電解質液 22 / 26 は、電気エネルギーを化学エネルギーに変換する、または逆反応で、化学エネルギーを排出される電気エネルギーに変換するかのどちらかのために作動充電 / 放電モードの間に 1 つまたは複数のセル 36 に送られ、1 つまたは複数のセル 36 を通って循環する。電気エネルギーは、電極 42 / 44 と電氣的に結合される電気回路 48 を通して 1 つまたは複数のセル 36 に、及び 1 つまたは複数のセル 36 から伝えられる。

10

【0028】

また、フロー電池 20 は作動充電 / 放電モードから、流体電解質液 22 / 26 のどちらもセル 36 を通って循環しない完全停止モードに移行することもできる。例えば、完全停止モードでは、流体電解質液 22 / 26 はセル 36 から空にされる、又はセル 36 に残されるが、循環しない、のどちらかである。この点で、フロー電池 20 は、本明細書でさらに詳細に説明される、作動充電 / 放電モードからの停止、非作動停止モードからの起動、及び 1 つまたは複数のセル 36 の選択的再生を含むフロー電池 20 の操作を制御するように構成されるマイクロプロセッサ等のハードウェア、ソフトウェア、または両方を有するコントローラも含む。

20

【0029】

負の第 1 の電極 42 に存在する触媒活性表面種は減衰し、したがって性能にマイナスに働く及び / またはフロー電池 20 の寿命を削減することがある。例えば、第 1 の電極 42 の表面上の酸素含有基が、通常は触媒として機能して第 1 の電気化学的活性種 24 との電気化学反応を引き起こす炭素をベースにした電極は、作動充電 / 放電モードでフロー電池 20 の動作中に化学還元反応を通して減衰することがある。特に組み合わせられて減衰に影響することがあるいくつかの要因がある。電極 42 / 44 のそれぞれでの半電池電位はフロー電池 20 の動作中に異なることがある。半電池電位は、開回路で (つまり、セルが通電していない状態で) 測定された半電池電位に影響を与える活性種の相対濃度の変化に起因して変化することがあり、半電池電位は動作電流を含むさまざまな要因に起因して動作中に変わる。動作中に測定された半電池電位と、開回路で測定された半電池電位との差は、本明細書では電極過電圧として定義される。したがって、負の電極は、充電動作中負の過電圧を経験し、放電中正の過電圧を経験する。特に、第 1 の電極 42 での半電池電位又は過電圧が減衰の場合の閾値電位よりもより負である場合、第 1 の電極 42 が減衰することがある。これらの閾値電位は電極材料に存在する触媒活性種に依存するが、閾値半電池電位は約 - 400 mV SHE であり、閾値過電圧は通常 - 200 mV となる。特定の反応に制限されていないが、これらの電極減衰の仕組みは、低局所電位で発生する傾向がある、酸化還元反応の反応速度を強化することがある炭素電極上での酸化物種の電気化学還元等の反応を含むだろう。

30

【0030】

さらに、第 2 の流体電解質液 26 と比較すると、負の第 1 の流体電極 22 の活性種は (例えば拡散によって) 電解質分離器層 46 を通過し、第 2 の流体電解質液 26 の中に混合するより高い傾向を有する。経時的に、第 1 の流体電解質液 22 の活性種の量は減少し、第 2 の流体電解質液 26 の量は増加する。第 1 の電極 42 で局所的に利用可能な第 1 の流体電解質液 22 の活性種の減少量は、このようにして全体的な電気化学反応の制限要因になる。これは第 1 の電極でより負の過電圧を促進する。第 1 の電極 42 での半電池電位又は過電圧が閾値過電圧よりもより負であるとき、減衰反応が発生することがある。以下により詳細に説明されるように、フロー電池 20 は、負の電極での電位をより正の電位に増加することによって、第 1 の電極 42 に存在する触媒活性種を原位置で再生するための特徴を含む。

40

50

【 0 0 3 1 】

一例では、コントローラは、第 1 の電極 4 2 の触媒活性種を再生するための方法を選択的に実行するよう作動する。方法の「選択的な」実行は、減衰または減衰の閾値レベルを示してよい 1 つまたは複数の要因に応じて方法を実行するようにプログラミングされるコントローラの能力を指す。例えば係る要因は、時間、充電 / 放電のサイクル、減衰を引き起こすことに関連付けられた事象、またはその組合せを含むことがあるが、これに限定されるものではない。

【 0 0 3 2 】

方法は、作動充電 / 放電モードから非作動停止モードへのフロー電池 2 0 の移行中に実行される。例えば、いくつかの例では第 2 の流体電解質液（例えば、正の電解質液）は再生プロセスに先立ってまたは再生プロセスの一部として完全にまたは部分的に空にすることができるが、方法は流体電解質液 2 2 / 2 6 の両方の 1 つまたは複数のセル 3 6 を完全に空にするまたは充填する前に実施される。

10

【 0 0 3 3 】

方法は、1 つまたは複数のセル 3 6 の循環していない第 1 流体電解質液 2 2（例えば、負の電解質液）の活性種を原位置でより高い酸化電位の種に変換することによってフロー電池 2 0 の 1 つまたは複数のセル 3 6 の電圧をゼロに向かって動かすことを含む。第 1 の流体電解質液 2 2（例えば、負の電解質液）は、少なくともなんらかの減衰を有する第 1 の電極 4 2 の炭素と接触している。第 1 の流体電解質液 2 2 のより高い酸化電位は次いで、第 1 の電極 4 2 の触媒活性種を原位置で再生するために使用される。例えば、酸素含有種が触媒活性種である炭素専用電極では、これらの酸素含有種は十分に高い正の電位の炭素表面で再生できる。すなわち、より高い酸化電位に変換された負の電解質液は、炭素表面を酸化し、酸素含有基の数を増加するために酸化剤として働く。

20

【 0 0 3 4 】

ゼロ電圧は、電極 4 2 / 4 4 の間のセル電圧差である。例えば、基準に対するセル電圧差はゼロまたはゼロ近くであってよいが、各電極 4 2 / 4 4 の半電池電位はゼロではないことがある。例えば、フロー電池 2 0 では、ゼロのまたはゼロに近いセル電圧差で、半電池電位は 1 V S H E 以上であってよい。本明細書に使用されるように、ゼロのセル電圧差は、それぞれのセル 3 6 ごとに 4 0 0 m V 未満及び好ましくは 2 0 0 m V [M L P 1] 未満の差を含む。

30

【 0 0 3 5 】

1 つまたは複数のセル 3 6 の第 1 の流体電解質液 2 2 のより高い酸化電位への変換は、分離器 4 6 を通る電解質液の入れ替えによって達成されてよい。バナジウムベースの流体電解質液 2 2 / 2 6 の一例では、完全に平衡状態の平均酸化状態は、電気化学的活性種 2 4 / 2 8 として（4 及び 5 の酸化状態でのバナジウム種の原子価は必ずしも 4 + 及び 5 + ではないが、 $V(i i) / V(i i i)$ 及び $V(i v) / V(v)$ として示すこともできる） $V 2 + / V 3 +$ 及び $V 4 + / V 5 +$ の使用に基づいて + 3 . 5 である。例えば、電解質溶液が含水硫酸である場合、次いで $V(i v) / V(v)$ 種はそれぞれ $V O 2 +$ 及び $V O 2 +$ として存在する。

【 0 0 3 6 】

電圧をゼロに向かって動かすために、コントローラは 1 つまたは複数のセル 3 6 を通る第 1 の流体電解質液 2 2 の流れを中止し、1 つまたは複数のセル 3 6 を通る第 2 の流体電解質液 2 6（例えば、正の電解質液）を循環させる（つまり、流す）。第 1 の流体電解質液 2 2 の流れを中止するために、コントローラはループ L 1 のポンプ 3 5 の動作を停止させる。一方、ループ L 2 のポンプは第 2 の流体電解質液 2 6 を循環させるために作動中のままとなる、または起動される。分離器 4 6 を通る電解質液の入れ替えによって、第 1 の流体電解質液 2 2 は動かされる。つまり、酸化電位が正（第 2 の流体 2 6）の電解質液に類似する平衡に向かって変換される。第 2 の流体電解質液 2 6 の循環はより高い速度で変換を推進することを容易にして、再生プロセスの時間を削減する。このようにして、第 1 の流体電解質液 2 2 の $V(i i) / V(i i i)$ は、より強い酸化効果のために $V(i v)$

40

50

) / V (v) に向かって、及び好ましくは V (v) に向かって動かされる。

【 0 0 3 7 】

追加の例では、第 1 の流体電解質液 2 2 の流れは停止され、1 つまたは複数のセル 3 6 を通る第 2 の流体電解質液 2 6 の流れは続行されるが、外部電気回路 4 8 は電流が流れるのを可能にするために閉じることができる。外部回路を短絡することができる、または所望される電流を得るために一定の抵抗器もしくは可変抵抗器もしくは負荷を使用することができ、このことは通常の動作中に電池を放電することと基本的に同じである。代わりに、定電流または定電圧はコントローラによって印加できる。この外部放電電流が、負の電気化学的活性種 2 4 を酸化させ、それによってセルに留まる第 1 の流体電解質液 2 2 が所望されるより高い酸化電位状態に向かって動かされるために必要とされる時間を減少する。追加の例では、1 つまたは複数のセル 3 6 を通る第 2 の流体電解質液 2 6 の流れは周期的である。例えば、コントローラは周期的にループ L 2 のポンプ 3 5 を断続的に運転させる。ポンプ 3 5 の断続的な運転は、例えば全体的なエネルギー消費を削減する。

10

【 0 0 3 8 】

追加の例では、1 つまたは複数のセル 3 6 を通して第 2 の流体電解質液 2 6 を循環させる前に、コントローラは第 2 の流体電解質液 2 6 の 1 つまたは複数のセル 3 6 を少なくとも部分的に空にするまたは枯渇させる。このようにして、(電荷の状態に関して) 完全にまたは実質的に完全に充電された第 2 の流体電解質液 2 6 は再生のために 1 つまたは複数のセル 3 6 を通って循環できる。完全にまたは実質的に完全に充電された第 2 の流体電解質液 2 6 は、より強い酸化効果のために第 1 の流体電解質液 2 2 を最高の酸化電位に動かすことを容易にする。

20

【 0 0 3 9 】

追加の例では、第 1 の流体電解質液 2 2 は、外部双方向電源 5 0 を使用し、ブーストプロセスでより正の電位にさらに変換できる。ブーストプロセスの間、コントローラはポンプ 3 5 の動作を停止させる。少なくともループ L 1 のポンプ 3 5 は、上述された例からすでに動作を停止されてよい。コントローラは、外部電源 5 0 を通して、1 つまたは複数のセル 3 6 に循環電圧を印加する。例えば、電圧の周期変動は + / - 4 0 0 ミリボルトの範囲内である、または追加の例では + / - 2 0 0 ミリボルトの範囲内である。より高い電圧は、炭素の二酸化炭素への変換等の炭素との有害な副次的影響を引き起こす、またはシステム内の水の電気分解を引き起こすことがある。例えば、炭素は 0 . 4 V S H E を超える電圧で反応して二酸化炭素を形成する。ただし、この反応の速度は遅い。約 1 . 2 V S H E を超える電圧で、水の電気分解が発生することがある。

30

【 0 0 4 0 】

追加の例では、循環は相対的に急速であり、1 0 分以下または 1 分以下のサイクル周期で実施できる。循環は、1 つまたは複数のセル 3 6 が作動モードと非作動モードとの間の循環から経験するだろう通常の電圧サイクルに関して急速と見なされる。循環はシステムに追加の電流を投入して、第 1 の流体電解質液 2 2 をより高いまたは最高可能酸化電位にさらに動かし、このようにして第 1 の電極 4 2 上の触媒活性種の追加のまたはより急速な酸化 (再生) を促進する。

【 0 0 4 1 】

特徴の組合せが示されている例に示されているが、本開示の多様な実施形態の利点を実現するためにそれらのうちのすべてを組み合わせることは必要とされない。言い換えると、本開示の実施形態に従って設計されたシステムは図の任意の 1 つに示される特徴のすべてまたは図に概略で示されるすべての部分を必ずしも含まない。さらに、1 つの例の実施形態の選択された特徴は、他の例の実施形態の選択された特徴と結合されてよい。

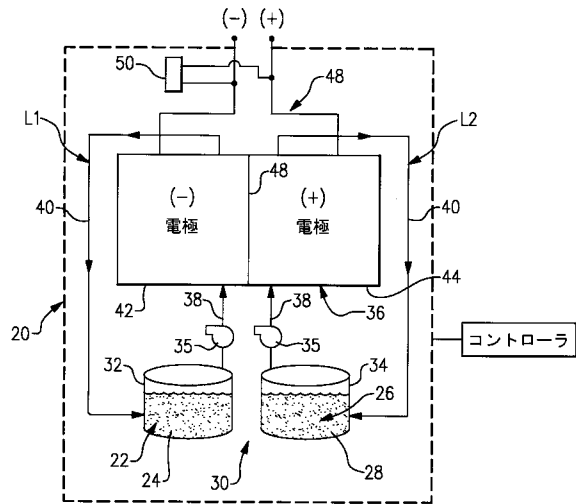
40

【 0 0 4 2 】

上記説明の性質は制限的よりむしろ例示的である。本開示の本質から必ずしも逸脱しない、開示されている実施例に対する変形形態及び変更形態が当業者に明らかになることがある。本開示に与えられる法的保護の範囲は、以下の特許請求の範囲を検討することによってのみ決定できる。

50

【図 1】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US14/55565

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - H01M 8/06, 8/18, 8/20 (2014.01) CPC - H01M 8/18, 8/184, 8/188 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) Classification(s): H01M 8/06, 8/18, 8/20 (2014.01) CPC Classification(s): H01M 8/18, 8/184, 8/188; USPC Classification(s): 429/105, 416, 418, 451 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): MicroPatent (US-G, US-A, EP-A, EP-B, WO, JP-bib, DE-C,B, DE-A, DE-T, DE-U, GB-A, FR-A); Google, Google scholar, Proquest, IEEE; Search term used: Flow battery electrode regeneration inactive carbon catalyst oxidation voltage cycling, shutdown, redox,		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6,309,532 B1 (TRAN, T. et al.) October 30, 2001; figures 3 and 5; column 9, lines 8-45; column 11, lines 1-33; column 12, lines 34-53; column 13, lines 52-67; column 14, lines 18-27; column 15, lines 31-44; column 16, line 61- column 17, line 67; column 18, lines 22-44; column 38, line 1 - column 39, line 23.	1-19
A	WO 2013/131838 A1 (AMSTUTZ, V. et al.) September 12, 2013; figure 1; paragraphs [0008, 0027, 0029-0031].	1-19
A	WO 2014/0088601 A1 (DARLING, R. et al.) June 12, 2014; figures 1-2; paragraphs [0004, 0013-0015, 0018, 0029].	1-19
☐ 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 18 November 2014 (18.11.2014)		Date of mailing of the international search report 16 DEC 2014
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: Shane Thomas PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

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 ペリー, 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

(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

Fターム(参考) 5H018 AA08 EE05

5H126 BB10 JJ06 JJ10

5H127 AA10 AC05 BA28 BA57 BA59 BB13 BB37 BB39 DC03 DC23

DC43 DC44