

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2024-515794
(P2024-515794A)

(43)公表日 令和6年4月10日(2024.4.10)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 12/08 (2006.01)	H 0 1 M 12/08	5 H 0 2 8
H 0 1 M 10/26 (2006.01)	H 0 1 M 10/26	5 H 0 3 2

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全56頁)

(21)出願番号	特願2023-565929(P2023-565929)	(71)出願人	521040123 フォーム エナジー インク アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 2 1 4 3 サマービル デーン ストリート 3 0
(86)(22)出願日	令和4年4月28日(2022.4.28)	(74)代理人	110002022 弁理士法人コスモ国際特許事務所
(85)翻訳文提出日	令和5年12月13日(2023.12.13)	(72)発明者	トンプソン アネリーゼ クリスティーン アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 2 1 4 3 サマービル デーン ストリート 3 0 フォーム エナジー インク 内
(86)国際出願番号	PCT/US2022/026844	(72)発明者	ギブソン マイケル アンドリュー アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 2 1 4 3 サマービル デーン ストリート 3 0 フォーム エナジー インク 内
(87)国際公開番号	WO2022/232465		
(87)国際公開日	令和4年11月3日(2022.11.3)		
(31)優先権主張番号	63/181,757		
(32)優先日	令和3年4月29日(2021.4.29)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		
(81)指定国・地域	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,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 鉄アノード電気化学システム用電解液配合物および添加剤

(57)【要約】

種々の態様のシステム、方法、およびデバイスは、鉄ベースのアノードを有する、電池などの電気化学システムにおける電解液および／または電極への添加剤としてスズおよび／またはアンチモンを使用することを含む。いくつかの態様では、スズおよび／またはアンチモンの添加は、鉄ベースのアノードのサイクル性を改善し得る。種々の態様のシステム、方法、およびデバイスには、電池などの電気化学システムにおいて、高水酸化物濃度の電解液を使用することが含まれる。いくつかの態様では、高水酸化物濃度の電解液は、セルに貯蔵された貯蔵電荷量（すなわち、電池材料の容量）を増大する、および／または電池の過電圧を減少させる（すなわち、電圧を増加させる）場合がある。

【選択図】 図1

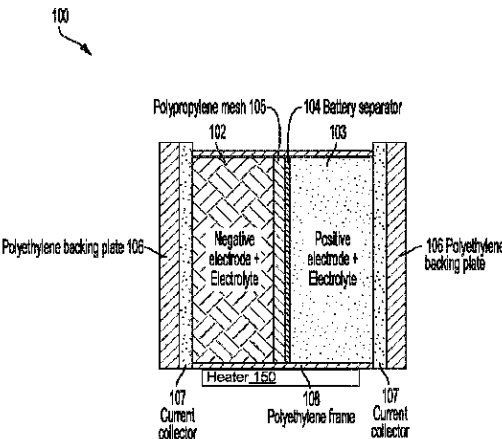


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

直接還元鉄（D R I）または別の海綿鉄粉末を含む、第 1 の電極と、
電解液と、
第 2 の電極と、

を備える電池であって、

前記第 1 の電極または前記電解液は、水素発生反応（H E R）活性が低い、かつ／または
前記第 1 の電極の充電を改善する元素を含有する添加剤を含む、電池。

【請求項 2】

前記元素は、スズおよび／またはアンチモンを含む、請求項 1 に記載の電池。

10

【請求項 3】

前記添加剤は、スズ酸ナトリウム三水和物（ $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）、金属スズ、
スズ酸カリウム三水和物（ $\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）、酸化スズ（ SnO_2 ）、円柱スズ
鉱（ $\text{Pb}_3\text{Sn}_4\text{FeSb}_2\text{S}_{14}$ ）、銅鉄スズ硫化物（ $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ ）、鉛－ス
ズ合金（60／40 Sn／Pb はんだ、63／37 Sn／Pb はんだ、テルネ I 合金
：10～20%の Sn、残部の Pb）、亜鉛－スズ合金（テルネ II 合金：10～20%
の Sn、残部の Zn）、またはスズ硫化物（ SnS または SnS_2 ）を含む、請求項 2 に
記載の電池。

【請求項 4】

前記元素は、スズを含む、請求項 2 に記載の電池。

20

【請求項 5】

前記添加剤は、前記電解液中に 0.1 mM 以上の濃度である、請求項 1～4 のいずれか
一項に記載の電池。

【請求項 6】

前記添加剤は、前記電解液中に 1 mM～110 mM の濃度である、請求項 5 に記載の電
池。

【請求項 7】

前記添加剤は、前記電解液中に 100 mM～1 M の濃度である、請求項 5 に記載の電池
。

【請求項 8】

前記添加剤は、前記電解液中に約 10 mM～約 100 mM の濃度である、請求項 5 に記
載の電池。

30

【請求項 9】

前記添加剤は、前記電解液中に約 650 mM の濃度である、請求項 5 に記載の電池。

【請求項 10】

前記添加剤は、前記電解液中に約 50 mM の濃度である、請求項 5 に記載の電池。

【請求項 11】

前記添加剤は、前記電解液中に約 670 mM の濃度である、請求項 5 に記載の電池。

【請求項 12】

前記添加剤は、前記電解液中に約 750 mM の濃度である、請求項 5 に記載の電池。

40

【請求項 13】

前記添加剤は、前記電解液中に飽和限界以下である、請求項 5 に記載の電池。

【請求項 14】

前記添加剤は、前記第 1 の電極中に、前記第 1 の電極の約 0.1 重量%～前記第 1 の電
極の約 20 重量%の量である、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の電池。

【請求項 15】

前記添加剤は、前記第 1 の電極中に約 1 重量%の量である、請求項 14 に記載の電池。

【請求項 16】

前記添加剤は、前記第 1 の電極中に約 6 重量%の量である、請求項 14 に記載の電池。

【請求項 17】

50

前記添加剤は、前記第 1 の電極中に約 1 重量%～10 重量%の量である、請求項 14 に記載の電池。

【請求項 18】

前記電解液は、水酸化リチウム (LiOH)、水酸化カリウム (KOH) および／または水酸化ナトリウム (NaOH)、ならびに任意選択で硫化ナトリウム (Na_2S) を含む、請求項 1～17 のいずれか一項に記載の電池。

【請求項 19】

前記添加剤は、前記第 2 の電極上にめっきされている、請求項 1～18 のいずれか一項に記載の電池。

【請求項 20】

前記添加剤は、前記電解液中に懸濁されたリザーバ内に配置されている、請求項 1～19 のいずれか一項に記載の電池。

【請求項 21】

前記添加剤は、アンチモンを含む、請求項 1～2 および 5～20 のいずれか一項に記載の電池。

【請求項 22】

前記電解液は、スルフィドを含む、請求項 1～21 のいずれか一項に記載の電池。

【請求項 23】

前記電解液中の前記スルフィド濃度は、0.001 M～0.5 M である、請求項 22 に記載の電池。

【請求項 24】

前記電解液は、スルフィドを含まない、請求項 1～21 のいずれか一項に記載の電池。

【請求項 25】

前記添加剤は、少なくとも部分的に固体である、請求項 1～24 のいずれか一項に記載の電池。

【請求項 26】

前記固体の表面積は、前記液体電解質相に添加剤の一定のフラックスが存在するようなレベルの反応性を提供するように、および／または前記液体電解質相中の前記添加剤濃度が選択された濃度以上に維持されるように、選択される、請求項 25 に記載の電池。

【請求項 27】

直接還元鉄 (DRI) または別の海綿鉄粉末を含む、第 1 の電極と、
水酸化物を含む電解液と、
第 2 の電極と、

を備える電池であって、

前記第 1 の電極または前記電解液は、添加剤を更に含み、前記添加剤は、スズ、鉛、またはアンチモンのうちの少なくとも 1 つを含む、
電池。

【請求項 28】

前記電解液中の総水酸化物濃度は、約 6 M 以上である、請求項 27 に記載の電池。

【請求項 29】

前記電解液中の総水酸化物濃度は、7 M を超える、請求項 27 に記載の電池。

【請求項 30】

前記電解液中の総水酸化物濃度は、7 M を超え 11 M 以下である、請求項 29 に記載の電池。

【請求項 31】

前記電解液は、6 M 超の KOH と NaOH との組合せと、0.05 M 以上の LiOH とを含む、請求項 30 に記載の電池。

【請求項 32】

前記電解液は、 KOH のモル濃度は NaOH のモル濃度よりも高く、 NaOH のモル濃度は LiOH のモル濃度よりも高くなるような、より高濃度の KOH 、 NaOH 、および

10

20

30

40

50

L i O Hを含む、請求項 3 0 に記載の電池。

【請求項 3 3】

前記電解液中の総水酸化物濃度は、7 Mを超え10 M未満である、請求項 2 7 に記載の電池。

【請求項 3 4】

前記電解液中の総水酸化物濃度は、7.5 Mを超え9.5 M未満である、請求項 2 7 に記載の電池。

【請求項 3 5】

前記電解液は、K O Hを含む、請求項 3 3 または 3 4 に記載の電池。

【請求項 3 6】

前記電解液は、少なくとも0.05 MのL i O Hを含む、請求項 2 7 ～ 3 5 のいずれか一項に記載の電池。

【請求項 3 7】

前記電解液は、K O H、N a O H、L i O H、R b O H、C s O H、F r O H、B e (O H)₂、C a (O H)₂、M g (O H)₂、S r (O H)₂、R a (O H)₂、B a (O H)₂およびこれらの混合物のうちの任意の1つ以上を含む、請求項 2 7 ～ 3 6 のいずれか一項に記載の電池。

【請求項 3 8】

前記電解液は、スルフィドを含む、請求項 2 7 ～ 3 7 のいずれか一項に記載の電池。

【請求項 3 9】

前記電解液中の前記スルフィド濃度は、0.001 M～0.5 Mである、請求項 3 8 に記載の電池。

【請求項 4 0】

前記電解液は、スルフィドを含まない、請求項 2 7 ～ 3 7 のいずれか一項に記載の電池。

【請求項 4 1】

1つまたは複数の電池のスタックを備えるバルクエネルギー貯蔵システムであって、前記1つまたは複数の電池のうちの少なくとも1つは、請求項 1 ～ 4 0 のいずれか一項に記載の電池を含む、バルクエネルギー貯蔵システム。

【請求項 4 2】

前記バルクエネルギー貯蔵システムは、長期エネルギー貯蔵（L O D E S）システムである、請求項 4 1 に記載のバルクエネルギー貯蔵システム。

【請求項 4 3】

前記L O D E Sシステムは、24時間よりも長い期間放電するように構成されている、請求項 4 2 に記載のバルクエネルギー貯蔵システム。

【請求項 4 4】

前記L O D E Sシステムは、30時間よりも長い期間放電するように構成されている、請求項 4 3 に記載のバルクエネルギー貯蔵システム。

【請求項 4 5】

前記L O D E Sシステムは、100時間よりも長い期間放電するように構成されている、請求項 4 2 に記載のバルクエネルギー貯蔵システム。

【請求項 4 6】

前記L O D E Sシステムは、150時間よりも長い期間放電するように構成されている、請求項 4 2 に記載のバルクエネルギー貯蔵システム。

【請求項 4 7】

鉄ベースの電極を有する電池を稼働する方法であって、請求項 1 ～ 2 6 のいずれか一項に記載の添加剤を前記電池に添加する工程と、請求項 2 7 ～ 4 0 のいずれか一項に記載の水酸化物を前記電池に添加する工程と、を含む、方法。

【請求項 4 8】

10

20

30

40

50

1つまたは複数の有機添加剤を前記電池の電解液に添加する工程を更に含む、請求項47に記載の方法。

【請求項49】

前記1つまたは複数の有機添加剤は、1種以上のアルキルポリグルコシドを含む、請求項48に記載の方法。

【請求項50】

前記電池の集電体にスズを組み込む工程を更に含む、請求項47～49のいずれか一項に記載の方法。

【請求項51】

海綿鉄の還元の前に、選択された添加剤を、前記海綿鉄の製造に使用される粉末混合物に組み込む工程を更に含む、請求項47～49のいずれか一項に記載の方法。

【請求項52】

HOR触媒を前記電池に添加する工程を更に含む、請求項47～51のいずれか一項に記載の方法。

【請求項53】

可溶性または準可溶性の形態で水素をトラップする工程を更に含む、請求項47～51のいずれか一項に記載の方法。

【請求項54】

スルフィドの前記正極への移行を低減するため、または前記アノードから放出されたスルフィドまたはサルフェートを消費するために、添加剤を前記アノードおよび／または電解液に添加する工程；および／または

特定のイオンの移行を妨げるために、アニオン選択膜またはセパレータを追加する工程を更に含む、請求項47～53のいずれか一項に記載の方法。

【請求項55】

前記添加剤および／またはアニオン選択膜もしくはセパレータは、リグニンおよびその誘導体、例えば、リグノスルホネートを含む、請求項54に記載の方法。

【請求項56】

電池の電解液に1つまたは複数の有機添加剤を添加する工程を含む、方法。

【請求項57】

前記1つまたは複数の有機添加剤は、1種以上のアルキルポリグルコシドを含む、請求項56に記載の方法。

【請求項58】

電池の集電体にスズを組み込む工程を含む、方法。

【請求項59】

海綿鉄の還元の前に、選択された添加剤を、前記海綿鉄の製造に使用される粉末混合物に組み込む工程と、前記製造された海綿鉄から前記電池の電極を形成する工程と、を含む、方法。

【請求項60】

HOR触媒を前記電池に添加する工程を含む、方法。

【請求項61】

可溶性または準可溶性の形態で水素をトラップする工程を含む、方法。

【請求項62】

スルフィドの正極への移行を低減するため、または前記アノードから放出されたスルフィドまたはサルフェートを消費するために、添加剤を電池のアノードおよび／または電解液に添加する工程、および／または

特定のイオンの移行を妨げるために、アニオン選択膜またはセパレータを前記電池に追加する工程、を含む、方法。

【請求項63】

10

20

30

40

50

前記添加剤および／またはアニオン選択膜もしくはセパレータは、リグニンおよびその誘導体、例えば、リグノスルホネートを含む、請求項 62 に記載の方法。

【請求項 64】

前記電解液は、1 つまたは複数の有機添加剤を含む、請求項 1 ～ 40 のいずれか一項に記載の電池および／または請求項 40 ～ 45 のいずれか一項に記載のバルクエネルギー貯蔵システム。

【請求項 65】

前記 1 つまたは複数の有機添加剤は、1 種以上のアルキルポリグルコシドを含む、請求項 64 に記載の電池および／またはバルクエネルギー貯蔵システム。

【請求項 66】

その中に組み込まれたスズを有する集電体を更に含む、請求項 1 ～ 40、64、および 65 のいずれか一項に記載の電池および／または請求項 41 ～ 46、64、および 65 のいずれか一項に記載のバルクエネルギー貯蔵システム。

【請求項 67】

前記 DRI または別の海綿鉄粉末は、前記 DRI または別の海綿鉄粉末の製造に使用された粉末混合物に組み込まれた、選択された添加剤を含む、請求項 1 ～ 40、および 64 ～ 66 のいずれか一項に記載の電池および／または請求項 41 ～ 46、および 64 ～ 66 のいずれか一項に記載のバルクエネルギー貯蔵システム。

【請求項 68】

HOR 触媒および／または水素ゲッターを更に含む、請求項 1 ～ 40、および 64 ～ 67 のいずれか一項に記載の電池および／または請求項 41 ～ 46、および 64 ～ 67 のいずれか一項に記載のバルクエネルギー貯蔵システム。

【請求項 69】

第 1 の電極および／または電解液中の添加剤であって、スルフィドの第 2 の電極への移行を低減するため、または前記第 1 の電極から放出されたスルフィドまたはサルフェートを消費するための、添加剤；および／または特定のイオンの移行を妨げるための、アニオン選択膜またはセパレータ、を更に含む、

請求項 1 ～ 40、および 64 ～ 68 のいずれか一項に記載の電池および／または請求項 41 ～ 46、および 64 ～ 68 のいずれか一項に記載のバルクエネルギー貯蔵システム。

【請求項 70】

前記添加剤および／またはアニオン選択膜もしくはセパレータは、リグニンおよびその誘導体、例えば、リグノスルホネートを含む、請求項 69 に記載の電池および／またはバルクエネルギー貯蔵システム。

【請求項 71】

前記電解液は、1 つまたは複数の有機添加剤を含む、電池および／またはバルクエネルギー貯蔵システム。

【請求項 72】

前記 1 つまたは複数の有機添加剤は、1 種以上のアルキルポリグルコシドを含む、請求項 70 に記載の電池および／またはバルクエネルギー貯蔵システム。

【請求項 73】

集電体は、そこに組み込まれたスズを有する、電池および／またはバルクエネルギー貯蔵システム。

【請求項 74】

電池および／またはバルクエネルギー貯蔵システムであって、DRI または別の海綿鉄粉末の製造に使用された粉末混合物に組み込まれた、選択された添加剤を含む、DRI または別の海綿鉄粉末を含む電極を有する、電池および／またはバルクエネルギー貯蔵システム。

【請求項 75】

HOR 触媒および／または水素ゲッターを含む、電池および／またはバルクエネルギー

10

20

30

40

50

貯蔵システム。

【請求項 76】

第1の電極および／または電解液中の添加剤であって、スルフィドの第2の電極への移行を低減するため、または前記第1の電極から放出されたスルフィドまたはサルフェートを消費するための、添加剤、および／または

特定のイオンの移行を妨げるための、アニオン選択膜またはセパレータ、を含む、電池および／またはバルクエネルギー貯蔵システム。

【請求項 77】

前記添加剤および／またはアニオン選択膜もしくはセパレータは、リグニンおよびその誘導体、例えば、リグノスルホネートを含む、請求項 76 に記載の電池および／またはバルクエネルギー貯蔵システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2021年4月29日に出願された「ELECTROLYTE FORMULATIONS AND ADDITIVES FOR IRON ANODE ELECTROCHEMICAL SYSTEMS」と題する米国特許仮出願第63／181,757号に対する優先権の利益を主張するものであり、その内容は全体が、あらゆる目的のために参照により本明細書に援用される。

【背景技術】

【0002】

エネルギー貯蔵技術は、電力網においてますます重要な役割を果たしつつある。最も基本的なレベルでは、こうしたエネルギー貯蔵資産は、配電網における発電および需要をより良好に一致させるための平滑化を提供する。エネルギー貯蔵デバイスにより実施される役務は、数ミリ秒から数年まで、複数のタイムスケールにわたって電力網に有益である。今日、数ミリ秒から数時間までのタイムスケールをサポートすることができるエネルギー貯蔵技術は存在するが、長期および超長期（まとめて、> 8時間）エネルギー貯蔵システムが必要とされている。

【0003】

鉄ベースの負極電気化学システム（または上記の別の方法の鉄ベースのアノード電気化学システム）は、電気化学的エネルギー貯蔵にとって魅力的な選択肢である。しかし、鉄ベースの負極で高い性能を達成することは、低い放電率、例えば完全充填時間が約8時間超、例えば、8時間、8時間超、8～16時間、16時間、16時間超、16～24時間、24時間、24時間超、24～30時間、30時間、30時間超などである放電率において、特に困難となり得る。直接還元鉄（「DRI」）は、DRIのコストから、鉄ベースの負極の優れた候補であるが、DRIから製造された電極は、DRIの物質特性が有望であるにもかかわらず、性能向上の実現において課題に直面する可能性がある。

【0004】

鉄ベースのアルカリ電気化学システムは、鉄およびアルカリ電解液成分の権利コストが低いことから、グリッドスケールにおける長期エネルギー貯蔵にとって魅力的な選択肢である。しかし、鉄ベースの材料は、アルカリ電解液におけるいくつかの欠点、特に水素発生反応との競合および自己放電が問題になる。さらに、グリッドスケールエネルギー貯蔵は、従来の鉄電極材料よりも低コストであり、そのため低純度となる可能性のある原材料の使用が要求される。その結果、鉄電極材料をサイクルさせること、特に金属鉄－水酸化鉄反応（ステップ1反応）が困難となり得る。ほとんどの鉄電極システムでは、このステップ1反応は、電池の高い往復効率を実現するために極めて重要となり得る。

【0005】

したがって、このシステムの性能を向上するために、鉄ベースの負極などの鉄ベースの材料を有する電気化学システムの設計および組成物を改善する必要がある。

【0006】

この「背景技術」のセクションは、本発明の実施形態に関連付けられる可能性がある当技術分野の種々の態様を紹介することを意図している。したがって、このセクションにおける上述の考察は、本発明をより良好に理解するための枠組みを提供するものであり、先行技術の承認とみなされるべきではない。

【発明の概要】

【0007】

種々の態様のシステム、方法、およびデバイスは、鉄ベースのアノードを有する、電池などの電気化学システムにおける電解液および／または電極への添加剤としてスズおよび／またはアンチモンを使用することを含む。いくつかの態様では、スズおよび／またはアンチモンは、鉄ベースのアノードのサイクル性を改善し得る。

10

【0008】

実施形態は、直接還元鉄（DRI）または別の海綿鉄粉末を含む、第1の電極と、電解液と、第2の電極と、を含む電池であって、第1の電極または電解液は、水素発生反応（HER）活性が低い、かつ／または第1の電極の充電（還元）を改善する元素を含有する添加剤を含む、電池を含み得る。いくつかの実施形態では、元素は、スズおよび／またはアンチモンを含む。

【0009】

種々の態様のシステム、方法、およびデバイスには、電池などの電気化学システムにおいて、高水酸化物濃度の電解液を使用することが含まれる。いくつかの態様では、高水酸化物濃度の電解液は、セルに貯蔵された貯蔵電荷量（すなわち、電池材料の容量）を増大する、および／または電池の過電圧を減少させる（すなわち、電圧を増加させる）場合がある。

20

【0010】

実施形態は、直接還元鉄（DRI）または別の海綿鉄粉末を含む、第1の電極と、水酸化物を含む電解液と、第2の電極と、を含む電池であって、電解液は、添加剤を更に含み、上記添加剤は、スズ、鉛、またはアンチモンのうちの少なくとも1つを含む、電池を含み得る。いくつかの実施形態では、電解液中の総水酸化物濃度は、約6 M以上であってもよい。

【0011】

種々の実施形態は、金属HER阻害剤との共添加剤として使用される、アルキルポリグルコシドを含み得る。種々の実施形態は、集電体へのスズの組み込みを含み得る。種々の実施形態は、海綿鉄へのスズの組み込みを含み得る。種々の実施形態は、電気化学セルのアノードへの添加剤としての水素酸化触媒および／または水素ゲッターを含み得る。種々の実施形態は、電解液添加剤および／またはアニオン選択膜として使用されるリグノスルホネートを含み得る。

30

【0012】

本明細書に組み込まれており、本明細書の一部を構成する添付の図面は、特許請求の範囲の例示的な実施形態を示し、上記に示されている一般的な説明および下記に示されている詳細な説明と共に、特許請求の範囲の特徴を説明する役目を果たす。

【図面の簡単な説明】

40

【0013】

【図1】本開示の種々の実施形態による電気化学セルの概略図である。

【0014】

【図2A】スズのプルベ図である。

【図2B】スズのプルベ図である。

【図2C】スズのプルベ図である。

【0015】

【図3】アンチモンのプルベ図である。

【0016】

【図4】種々の実施形態に従う、異なる水酸化物濃度を使用した、異なるDRIの種類の

50

実験結果を示すグラフである。

【0017】

【図5】KOHの溶解度と温度の関係を示す図である。

【0018】

【図6】25.0℃における $K_2Sn(OH)_6 - KOH - H_2O$ 系の相図である。

【0019】

【図7】種々の実施形態に従う、リグノスルホネート膜を含む電気化学セルの態様を示す図である。

【0020】

【図8】種々の実施形態の1つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる種々の例示的なシステムを示す図である。 10

【図9】種々の実施形態の1つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる種々の例示的なシステムを示す図である。

【図10】種々の実施形態の1つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる種々の例示的なシステムを示す図である。

【図11】種々の実施形態の1つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる種々の例示的なシステムを示す図である。

【図12】種々の実施形態の1つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる種々の例示的なシステムを示す図である。

【図13】種々の実施形態の1つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる種々の例示的なシステムを示す図である。 20

【図14】種々の実施形態の1つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる種々の例示的なシステムを示す図である。

【図15】種々の実施形態の1つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる種々の例示的なシステムを示す図である。

【図16】種々の実施形態の1つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる種々の例示的なシステムを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

添付の図面を参照して種々の実施形態を詳細に説明するものとする。同じまたは類似の部品を参照するために、可能な限り、図面全体にわたって同じ参照番号を使用するものとする。特定の例および実装への言及は、例示を目的としたものであり、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。本発明の実施形態の以下の説明は、本発明をこうした実施形態に限定することを意図しておらず、むしろ当業者による本発明の製作および使用を可能にすることを意図している。別様の注記がない限り、添付の図面は、縮尺通りに描画されていない。 30

【0022】

本明細書で使用される場合、別様の記載がない限り、室温は25℃であり、標準温度および標準圧力は、25℃および1気圧である。別様の明示的な記載がない限り、すべての試験、試験結果、物理的特性、ならびに温度依存性、圧力依存性、または両方である値は、標準周囲温度および圧力で提供されている。 40

【0023】

一般に、用語「約」は、本明細書で使用される場合、別様の指定がない限り、±10%の変動または範囲、記載の値の取得に関連付けられる実験誤差または機器誤差、好ましくはこれらのうちのより大きな方を包含することを意味する。

【0024】

本明細書で使用される場合、別様の指定がない限り、本明細書の値の範囲の列挙は、範囲内に入る各々別々の値を個別に参照する簡略的な方法としての役目を果たすことが意図されているに過ぎない。本明細書にて別様に指示されていない限り、範囲内の各々個々の値は、本明細書に個々に列挙されているかの如く本明細書に組み込まれる。 50

【0025】

本明細書で使用される場合、別様の指定がない限り、用語「%」、「重量%（略称wt%）」、および「質量%」は同義的に使用され、全体の、例えば、配合物、混合物、粒子、ペレット、塊成物、材料、構造、または製品の重量のパーセンテージとしての第1の成分の重量を指す。本明細書で使用される場合、別様の指定がない限り、「容積%」および「%容積」および類似のそのような用語は、全体の、例えば、配合物、混合物、粒子、ペレット、塊成物、材料、構造、または製品の容積のパーセンテージとしての第1成分の容積を指す。

【0026】

本明細書で使用される場合、別様の指定がない限り、「モル」（略称「M」）という用語は、容積モル濃度とも呼ばれるモル濃度を指して使用され、溶液中の物質の1リットル当たりのモル数として定義される。例えば、溶液中に1mol/Lの濃度の物質は、本明細書において、1Mまたは1Mの濃度として表される。同様に、本明細書において、1ミリモル（mM）は、1リットル当たり1000分の1モルを意味して使用される。

【0027】

本発明の実施形態の主題である、または本発明の実施形態に関連付けられる新規で画期的なプロセス、材料、性能、または他の有益な特徴および特性の根底にある理論を提供または表明する必要はないことに留意されたい。それにもかかわらず、当分野の技術を更に進歩させるため、本明細書には種々の理論が提供されている。本明細書に示されている理論は、別様の明示的な記載がない限り、いかなる点でも本特許請求された発明に与えられる保護の範囲を限定、制限、または狭めるものではない。こうした理論は、本発明の利用には必要でない、または実践されない場合がある。さらに、本発明は、本発明の方法、物品、材料、デバイス、およびシステムの実施形態の機能—特徴を説明するための、新しくこれまで知られていなかった理論に結び付き得ることが理解される。そのような後に開発される理論は、本発明に与えられる保護の範囲を限定するものではない。

【0028】

本明細書に示されているシステム、設備、技術、方法、活動、および稼働の種々の実施形態は、本明細書に示されているものに加えて、種々の他の活動および他の分野で 사용할ことができる。加えて、そうした実施形態は、例えば、将来において開発され得る他の設備または活動と共に、および本明細書の教示に基づいて部分的に変更され得る既存の設備または活動と共に、使用することができる。さらに、本明細書に示されている種々の実施形態および例は、全体的にまたは部分的に、および異なる種々の組合せで、互いと共に使用することができる。したがって、本明細書の種々の実施形態で提供される構成は、互いと共に使用することができる。例えば、A、A'、およびBを有する実施形態の要素、ならびにA"、C、およびDを有する実施形態の要素は、本明細書の教示に従って、種々の組合せで、例えば、A、C、D、およびA、A"、C、およびDなど、互いと共に使用することができる。したがって、本発明に与えられる保護の範囲は、特定の実施形態、例にまたは特定の図の実施形態に示されている特定の実施形態、構成、または配置に限定されるべきではない。

【0029】

本明細書で使用される場合、別様の指定がない限り、見掛け密度とも呼ばれる「比重」という用語には、可能な限り広い意味が与えられるべきであり、一般に、構造、例えば材料の容積形状の単位容積当たりの重量を意味するものとする。この特性は、粒子の内部多孔度をその容積の一部として含むことになる。これは、他の技法の中でも、粒子表面を湿润させる低粘度流体で測定することができる。

【0030】

本明細書で使用される場合、別様の指定がない限り、真密度とも呼ばれる場合がある「実際の密度」という用語には、可能な限り広い意味が与えられるべきであり、一般に、その材料に空隙が存在しない場合、材料の単位容積当たりの重量を意味するものとする。この測定および特性は、内部多孔度を材料から本質的に排除し、例えば、材料の空隙を一切

含まない。

【0031】

したがって、多孔性発泡ボール（例えば、N e r f（登録商標）ボール）の集積を使用して、3つの密度特性間の関係性を説明することができる。入れ物を満たすボールの重量は、ボールのかさ密度であろう。

【数1】

$$\text{かさ密度} = \frac{\text{ボールの重量}}{\text{充填容器の容積}}$$

10

【0032】

ボールの球形容積当たりの単一ボールの重量は、その見掛け密度であろう。

【数2】

$$\text{見掛け密度} = \frac{1\text{つのボールの重量}}{\text{そのボールの容積}}$$

【0033】

その材料の残りの容積当たりのボールの骨格、つまり、全ての空隙容積を除去したボールを構成する材料の重量は、骨格密度であろう。

20

【数3】

$$\text{骨格密度} = \frac{\text{材料の重量}}{\text{無空隙材料の容積}}$$

【0034】

本明細書で使用される場合、別様の指定がない限り、塊成物および凝集物という用語には、可能な限り広い意味が与えられるべきであり、一般に、粉末状の粒子の集合物を意味する。

【0035】

以下の例は、本発明の本システムおよび方法の種々の実施形態を例示するために提供されている。こうした例は、例示を目的としたものであり、予言的である場合があり、限定とみなされるべきではなく、いかなる点でも本発明の範囲を限定するものではない。

30

【0036】

電池（またはセル）の材料としての、電池（またはセル）の成分としての、ならびにこれらの組合せおよびバリエーションとしての直接還元鉄（D R I）の使用に関して種々の実施形態を考察する。種々の実施形態では、D R Iは、鉄の溶融温度に到達することなく、天然のまたは加工された鉄鉱石の還元から得られる材料から生産されていてもよく、またはそのような材料であってもよい。種々の実施形態では、鉄鉱石は、タコナイトまたはマグネタイトまたはヘマタイトまたは針鉄鉱などであってもよい。種々の実施形態では、D R Iは、球形または実質的に球形であってもよいペレットの形態であってもよい。種々の実施形態では、D R Iは、多孔性であってもよく、開口および／または閉鎖内孔を含有してもよい。種々の実施形態では、D R Iは、熱間または冷間ブリケット化によって更に処理された材料を含んでいてもよい。種々の実施形態では、D R Iは、鉄鉱石ペレットを還元して、鉄金属（F e ⁰）、ウスタイト（F e O）、または鉄金属および残留酸化相を含む複合ペレットなどの、より金属性（より還元された、酸化度がより低い）材料を形成することにより生産することができる。種々の非限定的な実施形態では、D R Iは、還元鉄鉱石タコナイト、直接還元（「D R」）タコナイト、還元「溶鉱炉（B F）等級」ペレット、還元「電気アーク炉（E A F）等級」ペレット、「冷間直接還元鉄（C D R I）」ペレット、直接還元鉄（「D R I」）ペレット、ホットブリケット鉄（H B I）、または

40

50

これらの任意の組合せであってもよい。製鉄製鋼業界では、D R Iは「海綿鉄」と呼ばれることもあり、その使用は、特にインドで一般的である。

【0037】

電極材料として使用することを含む、本明細書に記載の種々の実施形態で使用するためのD R I材料の例示的な実施形態を含む、鉄材料の実施形態は、以下の表1に記載のような材料特性の1つ、2つ以上、またはすべてを有してもよい。表1を含む本明細書で使用される場合、以下の用語は、別様の明示的な記載がない限り、以下の意味を有する：「比表面積」は、単位質量当たりの材料の総表面積を意味し、多孔性構造の孔の表面積を含む；「炭素含有量」または「炭素（重量%）」は、D R Iの総質量のパーセントとしての総炭素の質量を意味する；「セメントイト含有量」または「セメントイト（重量%）」は、D R Iの総質量のパーセントとしての Fe_3C の質量を意味する；「総Fe（重量%）」は、D R Iの総質量のパーセントとしての鉄すべての質量を意味する；「金属Fe（重量%）」は、D R Iの総質量のパーセントとしての、 Fe^0 状態の鉄の質量を意味する；「金属化」は、鉄の総質量のパーセントとしての、 Fe^0 状態の鉄の質量を意味する。本明細書で使用される場合、重量パーセンテージおよび容積パーセンテージならびに見掛け密度は、別様の記載がない限り、孔に浸潤している電解液または孔内の一過性の添加物を一切除外すると理解される。

【表1】

材料特性	実施形態範囲
比表面積*	0.01~25 m ² /g
実際の密度**	4.6~7.1 g/cc
見掛け密度***	2.3~6.5 g/cc
最小d _孔 、90%容積****	10 nm~50 μm
最小d _孔 、50%表面積*****	1 nm~15 μm
総Fe（重量%）#	65~100%
金属Fe（重量%）##	46~100%
金属化（%）###	59~100%
炭素（重量%）####	0~5%
Fe^{2+} （重量%）#####	1~9%
Fe^{3+} （重量%）\$	0~25%
SiO_2 （重量%）\$\$	0~15%
フェライト（重量%、XRD）\$\$\$	22~97%
ウスタイト（ FeO 、重量%、XRD）\$\$\$\$	0~13%
針鉄鉱（ $FeOOH$ 、重量%、XRD）\$\$\$\$\$	0~23%
セメントイト（ Fe_3C 、重量%、XRD）+	<<80%

【0038】

*比表面積は、好ましくは、ブルナウアー・エメット・テラー吸着法（「BET」）により決定され、より好ましくは、BETは、ISO 9277に示されている通りである（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。メチレンブルー（MB）染色、エチレングリコールモノエチルエーテル（EGME）吸着、錯イオン吸着の動電学的分析、およびタンパク質保持（PR）法などの他の試験を使用して、BET結果と関連させることができる結果が得られることが認識されている。

【0039】

**実際の密度は、好ましくは、ヘリウム（He）比重瓶法により決定され、より好ましくはISO 12154に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。他の試験を使用して、He比重瓶法の結果と関連させることができる結果が得られることが認識されている。実際の密度は、当技術分野では「真密度」または「骨格密度」とも呼ばれる場合がある。

【0040】

***見掛け密度は、好ましくは、水に浸漬することにより決定され、より好ましくはISO 15968に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。他の試験を使用して、He比重瓶法の結果と相関させることができる結果が得られることが認識されている。多孔度は、見掛け密度の実際の密度に対する比として規定することができる。

【数4】

$$\text{多孔度} = \frac{\text{見掛け密度}}{\text{実際の密度}}$$

10

【0041】

****d_孔、90%容積は、好ましくは水銀（Hg）圧入ポロシメトリーにより決定され、より好ましくはISO 15901-1に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。ガス吸着などの他の試験を使用して、Hg圧入結果と相関させることができる結果が得られることが認識されている。d_孔、90%容積は、それよりも大きな孔直径に総孔容積の90%が存在する孔直径である。

【0042】

*****d_孔、50%表面積は、好ましくは水銀（Hg）圧入ポロシメトリーにより決定され、より好ましくはISO 15901-1に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。ガス吸着などの他の試験を使用して、Hg圧入結果と相関させることができる結果が得られることが認識されている。d_孔、50%表面積は、それよりも大きな孔直径に自由表面積の50%が存在する孔直径である。

20

【0043】

#総Fe（重量%）は、好ましくはニクロム酸塩滴定法により決定され、より好ましくは、ASTM E 246-10に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。塩化スズ（II）還元後の滴定法、塩化チタン（III）還元後の滴定法、誘導結合プラズマ（ICP）分光分析法などの他の試験を使用して、ニクロム酸塩滴定法と相関させることができる結果が得られることが認識されている。

30

【0044】

##金属Fe（重量%）は、好ましくは塩化鉄（III）滴定法により決定され、より好ましくは、ISO 16878に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。臭素-メタノール滴定法などの他の試験を使用して、塩化鉄（III）滴定法と相関させることができる結果が得られることが認識されている。

【0045】

###金属化（%）は、好ましくは、金属Feの総Feに対する比により決定され、各々は、好ましくは、前述の方法により決定される。

【0046】

####炭素（重量%）は、好ましくは、誘導炉で燃焼させた後の赤外線吸収により決定され、より好ましくは、ISO 9556に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。ASTM E 1019-18に示されているものなどの種々の燃焼および不活性ガス溶融技法などの他の試験を使用して、誘導炉で燃焼させた後の赤外線吸収と相関させることができる結果が得られることが認識されている。

40

【0047】

#####Fe²⁺（重量%）は、好ましくは滴定法により決定され、より好ましくは、ASTM D 3872-05に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。メスバウアー分光法、X線吸収分光法などの他

50

の試験を使用して、滴定法と相関させることができる結果が得られることが認識されている。

【0048】

\$Fe^{3+}\$ (重量%) は、好ましくは、総 Fe (重量%)、金属 Fe (重量%)、 Fe^{2+} (重量%)、および Fe^{3+} (重量%) 間またはこれら内の物質収支関係性により決定される。具体的には、総 Fe (重量%) = 金属 Fe (重量%) + Fe^{2+} (重量%) + Fe^{3+} (重量%) という等式は、質量保存の法則により真でなければならず、したがって、 Fe^{3+} (重量%) は、 Fe^{3+} (重量%) = 総 Fe (重量%) - 金属 Fe (重量%) - Fe^{2+} (重量%) として計算することができる。

【0049】

\$SiO_2\$ (重量%) は、好ましくは、重量測定法により決定され、より好ましくは、ISO 2598-1 に示されているように決定される (この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる)。還元モリブドケイ酸塩分光光度法、X線回折 (XRD) などの他の試験を使用して、重量測定法と相関させることができる結果が得られることが認識されている。ある特定の方法では、 SiO_2 重量% は、直接的には決定されず、むしろ Si 濃度 (中性種およびイオン種を含む) が測定され、 SiO_2 の化学量論を前提として SiO_2 重量% が計算される。つまり、Si : O のモル比は 1 : 2 であることが前提とされる。

【0050】

\$\$\$フェライト\$ (重量%、XRD) は、好ましくは、X線回折 (XRD) により決定される。

【0051】

\$\$\$\$ウスタイト (FeO、重量%、XRD) は、好ましくは、X線回折 (XRD) により決定される。

【0052】

\$\$\$\$\$針鉄鉱 (FeOOH、重量%、XRD) は、好ましくは、X線回折 (XRD) により決定される。

【0053】

+セメントait (Fe₃C、重量%、XRD) は、好ましくは、X線回折 (XRD) により決定される。

【0054】

加えて、電極材料として使用することを含む、本明細書に記載の種々の実施形態で使用するための、例えば、DRI 材料の実施形態を含む、鉄材料の実施形態は、表 1A に示されているような、以下の特性、特徴、または特色の 1 つまたは複数を有してもよい (1 つの行または 1 つの列の値は、異なる行または列の値と共に存在してもよいことに留意されたい)。

10

20

30

40

50

【表 1 A】

総Fe (重量%) ¹⁾	>60%	>70%	>80%	約83~94%
SiO ₂ (重量%) ^{1,2)}	<12%	<7.5%	1~10%	1.5~7.5%
Al ₂ O ₃ (重量%) ^{1,3)}	<10%	<5%	0.2~5%	0.3~3%
MgO (重量%) ^{1,4)}	<10%	<5%	0.1~10%	0.25~2%
CaO (重量%) ^{1,5)}	<10%	<5%	0.9~10%	0.75~2.5%
TiO ₂ (重量%) ²⁾	<10%	<2.5%	0.05~5%	0.25~1.5%
サイズ (最大断面距離、例えば、球の場合は直径)	<200μm	約50~約150μm	約2~約30μm	約4~約20μm
実際の密度 (g/cm ³) ^{2,6)}	約5	約5.8~約6.2	約4.0~約6.5	<7.8
見掛けの密度 (g/cm ³) ^{2,6,7)}	<7.8	>5	>4	3.4~3.6
かさ密度 (kg/m ³) ^{2,6,8)}	<7	>1.5	約2.4~約3.4	約1.5~約2.0
多孔度 (%) ^{2,6,9,10)}	>15%	>50%	約20%~約90%	約50%~約70%

10

20

【0055】

！総Fe (重量%) は、好ましくはニクロム酸塩滴定法により決定され、より好ましくは、ASTM E246-10に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。塩化スズ（II）還元後の滴定法、塩化チタン（II）還元後の滴定法、誘導結合プラズマ（ICP）分光分析法などの他の試験を使用して、ニクロム酸塩滴定法と関連させることができる結果が得られることが認識されている。

【0056】

！！SiO₂ (重量%) は、好ましくは、重量測定法により決定され、より好ましくは、ISO2598-1に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。還元モリブドケイ酸塩分光光度法、X線回折（XRD）などの他の試験を使用して、重量測定法と関連させることができる結果が得られることが認識されている。ある特定方法では、SiO₂ 重量%は、直接的には決定されず、むしろSi濃度（中性種およびイオン種を含む）が測定され、SiO₂の化学量論を前提としてSiO₂重量%が計算される。つまり、Si：Oのモル比は1：2であることが前提とされる。

30

【0057】

！！Al₂O₃ (重量%) は、好ましくは、フレイム原子吸光分析法により決定され、より好ましくはISO4688-1に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。X線回折（XRD）などの他の試験を使用して、フレイム原子吸光分析法と関連させることができる結果が得られることが認識されている。ある特定の方法では、Al₂O₃ 重量%は、直接的には決定されず、むしろAl濃度（中性種およびイオン種を含む）が測定され、Al₂O₃の化学量論を前提としてAl₂O₃重量%が計算される。つまり、Al：Oのモル比は2：3であることが前提とされる。

40

【0058】

！！！！MgO (重量%) は、好ましくは、フレイム原子吸光分析法により決定され、より好ましくはISO10204に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。X線回折（XRD）などの他の試験を使用して、フレイム原子吸光分析法と関連させることができる結果が得られることが認識されて

50

いる。ある特定の方法では、M g O 重量%は、直接的には決定されず、むしろM g 濃度（中性種およびイオン種を含む）が測定され、M g Oの化学量論を前提としてM g O 重量%が計算される。つまり、M g : Oのモル比は1 : 1であることが前提とされる。

【0059】

！！！！CaO（wt%）は、好ましくは、フレイム原子吸光分析法により決定され、より好ましくはISO10203に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。X線回折（XRD）などの他の試験を使用して、フレイム原子吸光分析法と関連させることができる結果が得られることが認識されている。ある特定の方法では、CaO重量%は、直接的には決定されず、むしろCa濃度（中性種およびイオン種を含む）が測定され、CaOの化学量論を前提としてCaO重量%が計算される。つまり、Ca : Oのモル比は1 : 1であることが前提とされる。

10

【0060】

&TiO₂（重量%）は、好ましくは、ジアンチピリルメタン分光光度法により決定され、より好ましくはISO4691に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。X線回折（XRD）などの他の試験を使用して、ジアンチピリルメタン分光光度法と関連させることができる結果が得られることが認識されている。ある特定の方法では、TiO₂重量%は、直接的には決定されず、むしろTi濃度（中性種およびイオン種を含む）が測定され、TiO₂の化学量論を前提としてTiO₂重量%が計算される。つまり、Ti : Oのモル比は1 : 2であることが前提とされる。

20

【0061】

&&実際の密度は、好ましくは、ヘリウム（He）比重瓶法により決定され、より好ましくはISO12154に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。他の試験を使用して、He比重瓶法の結果と関連させることができる結果が得られることが認識されている。実際の密度は、当技術分野では「真密度」または「骨格密度」とも呼ばれる場合がある。

【0062】

&&&見掛け密度は、好ましくは、水に浸漬することにより決定され、より好ましくはISO15968に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。他の試験を使用して、He比重瓶法の結果と関連させることができる結果が得られることが認識されている。

30

【0063】

&&&&かさ密度（kg/m³）は、好ましくは、その表面がすり切り一杯になるまで既知容積の入れ物に導入された試験部分の質量を測定することにより決定され、より好ましくはISO3852の方法2に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。他の試験を使用して、質量測定法の結果と関連させることができる結果が得られることが認識されている。

【0064】

&&&&&多孔度は、好ましくは、見掛け密度の実際の密度に対する比により決定される。

40

【数5】

$$\text{多孔度} = \frac{\text{見掛け密度}}{\text{実際の密度}}$$

【0065】

また、表1に示される特性は、表1Aの特性と共に、それに加えて、またはその代わりに、実施形態に存在してよい。また、こうした特性のより大きな値およびより小さな値が、種々の実施形態に存在してよい。

【0066】

50

実施形態では、ペレットの比表面積は、約 $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ ～ 約 $35 \text{ m}^2/\text{g}$ 、約 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ～ 約 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、約 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ～ 約 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、約 $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ～ 約 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、約 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ～ 約 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、約 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ～ 約 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ であってもよく、約 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きくてもよく、約 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きくてもよく、約 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であってもよく、約 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であってもよく、約 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であってもよく、ならびにこれらの組合せおよびバリエーションであってもよく、より大きな値およびより小さな値であってもよい。

【0067】

一般に、鉄鉱石ペレットは、鉄鉱石を破碎するか、粉碎するか、または製粉して、微細な粉末状の形態にすることにより生産され、次いで、粉碎操作により遊離する不純物相（いわゆる「脈石」）を除去することにより濃縮（精鉱）される。一般に、鉱石をより微細な（より小さな）粒子サイズに粉碎すると、得られる濃縮物の純度が増加する。次いで、濃縮物は、ペレット化またはボール化プロセスにより（例えば、ドラム式または円板式ペレタイザーを使用して）ペレットへと成形される。一般に、より高純度の鉱石ペレットを生産するには、より多くのエネルギー入力が必要である。鉄鉱石ペレットは、一般的に、溶鉱炉（BF）等級ペレットおよび直接還元（DR等級）（電気アーク炉（EAF）等級とも呼ばれることがある）の2つの主要な範疇で市販または販売されており、主な違いは SiO_2 の含有量であり、他の不純物相は、DR等級ペレットと比べてBF等級ペレットの方が多い。DR等級ペレットまたは供給原料の典型的で重要な仕様は、質量パーセントによる総Fe含有量が67重量%など63～69重量%の範囲であること、および質量パーセントによる SiO_2 含有量が1重量%など3重量%未満であることである。BF等級ペレットまたは供給原料の典型的で重要な仕様は、質量パーセントによる総Fe含有量が63重量%など60～67重量%の範囲であること、および質量パーセントによる SiO_2 含有量が4重量%など2～8重量%の範囲であることである。

【0068】

ある特定の実施形態では、DRIは、「溶鉱炉」ペレットの還元により生産することができ、その場合、得られるDRIは、下記の表2に記載のような材料特性を有してもよい。ペレットの生産に必要な入力エネルギーがより少なく、これは完成品のコストがより低いことであると言い換えられるため、還元BF等級DRIの使用が有利であり得る。

【表2】

材料特性	実施形態範囲
比表面積*	$0.21 \sim 25 \text{ m}^2/\text{g}$
実際の密度**	$5.5 \sim 6.7 \text{ g/cc}$
見掛け密度***	$3.1 \sim 4.8 \text{ g/cc}$
最小d _{孔, 90%容積} ****	$50 \text{ nm} \sim 50 \mu\text{m}$
最小d _{孔, 50%表面積} *****	$1 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$
総Fe（重量%）#	$81.8 \sim 89.2\%$
金属Fe（重量%）##	$68.7 \sim 83.2\%$
金属化（%）###	$84 \sim 95\%$
炭素（重量%）####	$0.03 \sim 0.35\%$
Fe^{2+} （重量%）#####	$2 \sim 8.7\%$
Fe^{3+} （重量%）\$	$0.9 \sim 5.2\%$
SiO_2 （重量%）\$\$	$3 \sim 7\%$
フェライト（重量%、XRD）\$\$\$	$80 \sim 96\%$
ウスタイト（FeO、重量%、XRD）\$\$\$\$	$2 \sim 13\%$
針鉄鉱（FeOOH、重量%、XRD）\$\$\$\$\$	$0 \sim 11\%$
セメントライト（Fe ₃ C、重量%、XRD）*	$0 \sim 80\%$

【0069】

*比表面積は、好ましくは、ブルナウアー・エメット・テラー吸着法（「BET」）により決定され、より好ましくは、BETは、ISO 9277に示されている通りである（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。メチレンブルー（MB）染色、エチレングリコールモノエチルエーテル（EGME）吸着、錯イオン吸着の動電学的

分析、およびタンパク質保持（P R）法などの他の試験を使用して、B E T 結果と関連させることができる結果が得られることが認識されている。

【0070】

＊＊実際の密度は、好ましくは、ヘリウム（H e）比重瓶法により決定され、より好ましくはI S O 1 2 1 5 4に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。他の試験を使用して、H e 比重瓶法の結果と関連させることができる結果が得られることが認識されている。実際の密度は、当技術分野では「真密度」または「骨格密度」とも呼ばれる場合がある。

【0071】

＊＊＊見掛け密度は、好ましくは、水に浸漬することにより決定され、より好ましくはI S O 1 5 9 6 8に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。他の試験を使用して、H e 比重瓶法の結果と関連させることができる結果が得られることが認識されている。多孔度は、見掛け密度の実際の密度に対する比として規定することができる。

【数6】

$$\text{多孔度} = \frac{\text{見掛け密度}}{\text{実際の密度}}$$

【0072】

＊＊＊＊d 孔、90%容積は、好ましくは水銀（H g）圧入ポロシメトリーにより決定され、より好ましくはI S O 1 5 9 0 1 - 1に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。ガス吸着などの他の試験を使用して、H g 圧入結果と関連させることができる結果が得られることが認識されている。d 孔、90%容積は、それよりも大きな孔直径に総孔容積の90%が存在する孔直径である。

【0073】

＊＊＊＊＊d 孔、50%表面積は、好ましくは水銀（H g）圧入ポロシメトリーにより決定され、より好ましくはI S O 1 5 9 0 1 - 1に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。ガス吸着などの他の試験を使用して、H g 圧入結果と関連させることができる結果が得られることが認識されている。d 孔、50%表面積は、それよりも大きな孔直径に自由表面積の50%が存在する孔直径である。

【0074】

総F e（重量%）は、好ましくはニクロム酸塩滴定法により決定され、より好ましくは、A S T M E 2 4 6 - 1 0に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。塩化スズ（I I）還元後の滴定法、塩化チタン（I I I）還元後の滴定法、誘導結合プラズマ（I C P）分光分析法などの他の試験を使用して、ニクロム酸塩滴定法と関連させることができる結果が得られることが認識されている。

【0075】

金属F e（重量%）は、好ましくは塩化鉄（I I I）滴定法により決定され、より好ましくは、I S O 1 6 8 7 8に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。臭素-メタノール滴定法などの他の試験を使用して、塩化鉄（I I I）滴定法と関連させることができる結果が得られることが認識されている。

【0076】

金属化（%）は、好ましくは、金属F eの総F eに対する比により決定され、各々は、好ましくは、前述の方法により決定される。

【0077】

炭素（重量%）は、好ましくは、誘導炉で燃焼させた後の赤外線吸収により決

10

20

30

40

50

定され、より好ましくは、ISO 9556に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。ASTM E 1019-18に示されているものなどの種々の燃焼および不活性ガス溶融技法などの他の試験を使用して、誘導炉で燃焼させた後の赤外線吸収と関連させることができる結果が得られることが認識されている。

【0078】

Fe^{2+} （重量%）は、好ましくは滴定法により決定され、より好ましくは、ASTM D 3872-05に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。メスバウアー分光法、X線吸収分光法などの他の試験を使用して、滴定法と関連させることができる結果が得られることが認識されている。

10

【0079】

Fe^{3+} （重量%）は、好ましくは、総 Fe （重量%）、金属 Fe （重量%）、 Fe^{2+} （重量%）、および Fe^{3+} （重量%）間またはこれら内の物質収支関係性により決定される。具体的には、総 Fe （重量%）＝金属 Fe （重量%）＋ Fe^{2+} （重量%）＋ Fe^{3+} （重量%）という等式は、質量保存の法則により真でなければならず、したがって、 Fe^{3+} （重量%）は、 Fe^{3+} （重量%）＝総 Fe （重量%）－金属 Fe （重量%）－ Fe^{2+} （重量%）として計算することができる。

【0080】

\$\$ SiO_2 （重量%）は、好ましくは、重量測定法により決定され、より好ましくは、ISO 2598-1に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。還元モリブドケイ酸塩分光光度法、X線回折（XRD）などの他の試験を使用して、重量測定法と関連させることができる結果が得られることが認識されている。ある特定の方法では、 SiO_2 重量%は、直接的には決定されず、むしろ Si 濃度（中性種およびイオン種を含む）が測定され、 SiO_2 の化学量論を前提として SiO_2 重量%が計算される。つまり、 $\text{Si}:\text{O}$ のモル比は1:2であることが前提とされる。

20

【0081】

\$\$\$ フェライト（重量%、XRD）は、好ましくは、X線回折（XRD）により決定される。

30

【0082】

\$\$\$\$ ウスタイト（ FeO 、重量%、XRD）は、好ましくは、X線回折（XRD）により決定される。

【0083】

\$\$\$\$\$ 針鉄鉱（ FeOOH 、重量%、XRD）は、好ましくは、X線回折（XRD）により決定される。

【0084】

+ セメントナイト（ Fe_3C 、重量%、XRD）は、好ましくは、X線回折（XRD）により決定される。

【0085】

また、表2に示されている特性は、表1および／または表1Aの特性と共に、それに加えて、またはその代わりに、実施形態に存在してもよい。また、こうした特性のより大きな値およびより小さな値が、種々の実施形態に存在してよい。

40

【0086】

ある特定の実施形態では、DRIは、DR等級ペレットの還元により生産することができ、その場合、得られるDRIは、下記の表3に記載のような材料特性を有してもよい。ペレット中の Fe 含有量がより高く、それにより電池のエネルギー密度が増加するため、還元DR等級DRIの使用が有利であり得る。

50

【表 3】

材料特性	実施形態範囲
比表面積*	受領時では0.1～0.7m ² /g、またはプレ充電工程実施後では0.19～2.5m ² /g
実際の密度**	4.6～7.1g/cc
見掛け密度***	2.3～5.7g/cc
最小d _{孔、90%容積} ****	50nm～50μm
最小d _{孔、50%表面積} *****	1nm～10μm
総Fe（重量%）#	80～94%
金属Fe（重量%）##	64～94%
金属化（%）###	80～100%
炭素（重量%）####	0～5%
Fe ²⁺ （重量%）#####	0～8%
Fe ³⁺ （重量%）\$	0～10%
SiO ₂ （重量%）\$\$	1～4%
フェライト（重量%、XRD）\$\$\$	22～80%
ウスタイト（FeO、重量%、XRD）\$\$\$\$	0～13%
針鉄鉱（FeOOH、重量%、XRD）\$\$\$\$\$	0～23%
セメントイト（Fe ₃ C、重量%、XRD）+	<<80%

10

【0087】

* 比表面積は、好ましくは、ブルナウアー・エメット・テラー吸着法（「BET」）により決定され、より好ましくは、BETは、ISO9277に示されている通りである（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。メチレンブルー（MB）染色、エチレングリコールモノエチルエーテル（EGME）吸着、錯イオン吸着の動電学的分析、およびタンパク質保持（PR）法などの他の試験を使用して、BET結果と相関させることができる結果が得られることが認識されている。

20

【0088】

** 実際の密度は、好ましくは、ヘリウム（He）比重瓶法により決定され、より好ましくはISO12154に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。他の試験を使用して、He比重瓶法の結果と相関させることができる結果が得られることが認識されている。実際の密度は、当技術分野では「真密度」または「骨格密度」とも呼ばれる場合がある。

【0089】

*** 見掛け密度は、好ましくは、水に浸漬することにより決定され、より好ましくはISO15968に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。他の試験を使用して、He比重瓶法の結果と相関させることができる結果が得られることが認識されている。多孔度は、見掛け密度の実際の密度に対する比として規定することができる。

30

【数7】

多孔度 =
$$\frac{\text{見掛け密度}}{\text{実際の密度}}$$

40

【0090】

**** d_{孔、90%容積}は、好ましくは水銀（Hg）圧入ポロシメトリーにより決定され、より好ましくはISO15901-1に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。ガス吸着などの他の試験を使用して、Hg圧入結果と相関させることができる結果が得られることが認識されている。d_{孔、90%容積}は、それよりも大きな孔直径に総孔容積の90%が存在する孔直径である。

【0091】

***** d_{孔、50%表面積}は、好ましくは水銀（Hg）圧入ポロシメトリーにより決定され、より好ましくはISO15901-1に示されているように決定される（この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる）。ガス吸着などの他の試験を使用し

50

て、Hg 圧入結果と相関させることができる結果が得られることが認識されている。d 孔、50%表面積は、それよりも大きな孔直径に自由表面積の50%が存在する孔直径である。

【0092】

総 Fe (重量%) は、好ましくはニクロム酸塩滴定法により決定され、より好ましくは、ASTM E 246-10 に示されているように決定される (この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる)。塩化スズ (II) 還元後の滴定法、塩化チタン (II) 還元後の滴定法、誘導結合プラズマ (ICP) 分光分析法などの他の試験を使用して、ニクロム酸塩滴定法と相関させることができる結果が得られることが認識されている。

10

【0093】

金属 Fe (重量%) は、好ましくは塩化鉄 (II) 滴定法により決定され、より好ましくは、ISO 16878 に示されているように決定される (この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる)。臭素-メタノール滴定法などの他の試験を使用して、塩化鉄 (II) 滴定法と相関させることができる結果が得られることが認識されている。

【0094】

金属化 (%) は、好ましくは、金属 Fe の総 Fe に対する比により決定され、各々は、好ましくは、前述の方法により決定される。

【0095】

炭素 (重量%) は、好ましくは、誘導炉で燃焼させた後の赤外線吸収により決定され、より好ましくは、ISO 9556 に示されているように決定される (この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる)。ASTM E 1019-18 に示されているものなどの種々の燃焼および不活性ガス溶融技法などの他の試験を使用して、誘導炉で燃焼させた後の赤外線吸収と相関させることができる結果が得られることが認識されている。

20

【0096】

Fe²⁺ (重量%) は、好ましくは滴定法により決定され、より好ましくは、ASTM D 3872-05 に示されているように決定される (この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる)。メスバウアー分光法、X 線吸収分光法などの他の試験を使用して、滴定法と相関させることができる結果が得られることが認識されている。

30

【0097】

\$ Fe³⁺ (重量%) は、好ましくは、総 Fe (重量%)、金属 Fe (重量%)、Fe²⁺ (重量%)、および Fe³⁺ (重量%) 間またはこれら内の物質収支関係性により決定される。具体的には、総 Fe (重量%) = 金属 Fe (重量%) + Fe²⁺ (重量%) + Fe³⁺ (重量%) という等式は、質量保存の法則により真でなければならず、したがって、Fe³⁺ (重量%) は、Fe³⁺ (重量%) = 総 Fe (重量%) - 金属 Fe (重量%) - Fe²⁺ (重量%) として計算することができる。

【0098】

\$ \$ SiO₂ (重量%) は、好ましくは、重量測定法により決定され、より好ましくは、ISO 2598-1 に示されているように決定される (この文献の開示は全体が参照により本明細書に組み込まれる)。還元モリブドケイ酸塩分光光度法、X 線回折 (XRD) などの他の試験を使用して、重量測定法と相関させることができる結果が得られることが認識されている。ある特定の方法では、SiO₂ 重量% は、直接的には決定されず、むしろ Si 濃度 (中性種およびイオン種を含む) が測定され、SiO₂ の化学量論を前提として SiO₂ 重量% が計算される。つまり、Si : O のモル比は 1 : 2 であることが前提とされる。

40

【0099】

\$ \$ \$ フェライト (重量%、XRD) は、好ましくは、X 線回折 (XRD) により決定

50

される。

【0100】

\$\$\$ウスタイト (FeO、重量%、XRD) は、好ましくは、X線回折 (XRD) により決定される。

【0101】

\$\$\$\$針鉄鉱 (FeOOH、重量%、XRD) は、好ましくは、X線回折 (XRD) により決定される。

【0102】

+セメントタイト (Fe₃C、重量%、XRD) は、好ましくは、X線回折 (XRD) により決定される。

【0103】

また、表3に示される特性は、表1、表1A、および／または表2の特性と共に、それに加えて、またはその代わりに、実施形態に存在してもよい。また、こうした特性のより大きな値およびより小さな値が、種々の実施形態に存在してよい。

【0104】

電池などの電気化学セルは、電気化学電位の差を利用して正極と負極との間に電圧差を発生させることにより電気化学エネルギーを蓄積する。電極が導電性要素によって接続されている場合、この電圧差は電流を生み出す。電池では、負極と正極とは、外部および内部の抵抗要素により直列に接続されている。一般に、外部要素は電子を伝導し、内部要素（電解液）はイオンを伝導する。負極と正極の間では電荷の不均衡が許されないため、この2つの流れがイオンと電子とを同じ速度で供給する必要がある。動作中、電子電流を利用して外部デバイスを駆動できる。充電式電池は対向電圧差を加えることで充電可能になり、この対向電圧差は、運転中に放電している電池とは逆方向に流れる電流とイオン流を操作する。

【0105】

本発明の実施形態は、長期および超長期低コストエネルギー貯蔵のための装置、システム、および方法を含む。本明細書では、「長期」および／または「超長期」は、8時間のエネルギー貯蔵期間、8時間～20時間の範囲のエネルギー貯蔵期間、20時間のエネルギー貯蔵期間、20時間～24時間の範囲のエネルギー貯蔵期間、24時間のエネルギー貯蔵期間、24時間～1週間の範囲のエネルギー貯蔵期間、1週間～1年の範囲のエネルギー貯蔵期間（例えば、数日から数週間、数か月まで）など、8時間以上のエネルギー貯蔵期間を指し得る。換言すれば、「長期」および／または「超長期」エネルギー貯蔵セルとは、数日、数週間、または数シーズンにわたってエネルギーを貯蔵するように構成し得る電気化学セルを指す。例えば、電気化学セルは、日光が豊富であり太陽光発電が電力網必要性を上回る夏季月間中に太陽電池で発電されるエネルギーを貯蔵し、日光が、電力網必要性を満たすのに不十分であり得る冬季月間中に、貯蔵されたエネルギーを放電するように構成されていてもよい。

【0106】

一般に、実施形態では、長期エネルギー貯蔵セルは、長期電気化学セルであってもよい。一般に、この長期電気化学セルは、以下の場合に、発電システムで発電された電気を蓄えることができる：(i) その発電のための動力源または燃料が、入手可能であり、豊富であり、安価であり、ならびにこれらの組合せおよびバリエーションである場合；(ii) 配電網、顧客、または他のユーザーの電力必要性または電気需要が、発電システムにより発電される電気の量よりも少ない場合、そのような電力を配電網、顧客、または他のユーザーに提供するために支払われる価格が、そのような電力を発電するための経済的に効率的な地点を下回る場合（例えば、発電コストが、電気の市場価格を超える場合）、ならびにこれらの組合せおよびバリエーションである場合；ならびに(iii) (i) および(ii)の組合せおよびバリエーションならびにその他の理由。次いで、長期電気化学セルに貯蔵されたこの電気を、経済的であるかまたは別様に必要とされる時点で、配電網、顧客、または他のユーザーに分配することができる。例えば、電気化学セルは、日光が豊

10

20

30

40

50

富であり太陽光発電が電力網必要性を上回る夏季月間中に太陽電池で発電されるエネルギーを貯蔵し、日光が、電力網必要性を満たすのに不十分となり得る冬季月間中に、貯蔵されたエネルギーを放電するように構成されていてもよい。

【0107】

他の実施形態によれば、本発明は、約8時間未満の短い持続時間でエネルギーを貯蔵するための装置、システム、および方法を含む。例えば、電気化学セルは、正午において太陽光発生が電力網必要性を上回る日中サイクル中に太陽光セルにより発生したエネルギーを貯蔵し、太陽光が電力網必要性を満たすのに不十分であると思われる夕方以降に貯蔵エネルギーを放出するように構成してもよい。他の例として、上記発明には、電力網により供給される電気が、必要とされる放電時間が数分から数日まで様々である家庭、商業ビル、工場、病院、またはデータセンターの施設において不足した場合のバックアップ電源として使用するエネルギー貯蔵が含まれる。

【0108】

いくつかの実施形態では、電気化学セルは負極、正極、電解液、および正極と負極との間に配置したセパレータを備える（例えば、図1に示す）。図1は、セパレータ104により正極および電解液103から隔てられた負極および電解液102を含む、電池などの電気化学セル100の例を示す。セパレータ104は、セル100のポリプロピレンメッシュ105およびポリエチレンフレーム108により支持してもよい。集電体107は、負極102および正極103のそれぞれに取り付け、ポリエチレン製のバックアッププレート106により支持してもよい。いくつかの実施形態では、電気化学セル100の温度は、セル100の周囲の絶縁および／またはヒーター150などにより、制御されてもよい。例えば、ヒーター150は、セル100および／またはセルの特定要素、例えば、電解液102、103の温度を上げ得る。図1の電気化学セル100の構成は、種々の実施形態による1つの電気化学セル構成の例にすぎず、限定することを意図するものではない。その他の構成、例えば、異なる種類のメッシュを有するおよび／またはポリプロピレンメッシュ105なしの電気化学セル、異なる種類のフレームを有するおよび／またはポリエチレンフレーム108なしの電気化学セル、異なる種類の集電体を有するおよび／または集電体なしの電気化学セル、異なる種類のバックアッププレートを有するおよび／またはポリエチレンバックアッププレート106なしの電気化学セル、異なる種類の絶縁体を有するおよび／または絶縁体なしの電気化学セル、異なる種類のヒーターを有するおよび／またはヒーター150なしの電気化学セルは、図1に示す電気化学セル100の構成例に代わりとなり得、その他の構成は、種々の実施形態に従う。

【0109】

いくつかの実施形態では、図1の複数の電気化学セル100は、電気的に直列に接続されてスタックを形成してもよい。特定の他の実施形態では、複数の電気化学セル100を電気的に並列に接続してもよい。特定の他の実施形態では、複数の電気化学セル100は、流す電流と電圧を好ましく組み合わせるために、直列－並列混合電気構成で接続する。

【0110】

種々の実施形態によれば、負極は、ペレット化した鉄保有化合物、ブリケット化した鉄保有化合物、プレスした鉄保有化合物、または焼結した鉄保有化合物から成る。そのような鉄保有化合物は、高度に還元された（より金属性の）鉄から高度に酸化された（よりイオン性の）鉄までの範囲の、1つまたは複数の形態の鉄を含んでもよい。種々の実施形態では、ペレットは、酸化鉄、水酸化鉄、硫化鉄、炭化鉄、またはこれらの組合せなど、種々の鉄化合物を含んでもよい。種々の実施形態では、上記負極は、様々な形状を有する焼結鉄塊成物であってもよい。いくつかの実施形態では、焼結鉄電極を形成するための供給原料材料として、アトマイズ鉄粉または海綿鉄粉を使用できる。いくつかの実施形態では、グリーン体は、ポリマーまたは無機粘土状材料などの結合剤を更に含んでもよい。種々の実施形態では、塊成焼結鉄ペレットは、連続供給焼成炉（continuous feed calcining furnace）、バッチ供給焼成炉（batch feed calcining furnace）、高炉、回転焼成炉、回転炉床などの炉

10

20

30

40

50

で形成することができる。種々の実施形態では、ペレットは、直接還元鉄（DRI）として当業者に知られている還元および／もしくは焼結鉄保有前駆体、ならびに／またはその副産物材料の形態を含んでいてもよい。種々の実施形態は、ペレットを電気化学セルに導入する前に、電氣的、電気化学的、機械的、化学的、および／または熱的プロセスを使用して、DRIペレットを含むペレットを加工することを含んでいてもよい。

【0111】

種々の実施形態によると、図1のセル100などの電気化学セルは、負極（アノードとも呼ばれる）、正極（カソードとも呼ばれる）、および電解液を含む。負極は鉄材料であってもよい。電解液は、水溶液であってもよい。ある特定の実施形態では、電解液はアルカリ溶液（ $\text{pH} > 10$ ）であってもよい。ある特定の実施形態では、電解液はほぼ中性の溶液（ $10 > \text{pH} > 4$ ）であってもよい。

10

【0112】

一例において、アルカリ電解液中で放電および酸化が起こったときの負極での半電池反応は：ステップ1） $\text{Fe} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$ ；およびステップ2） $3\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ である。ステップ1では、負極を形成する鉄の表面上に水酸化鉄が形成され得る。ステップ2では、水酸化鉄が更に酸化されてマグネタイトが形成される。放電時に正味容積の増加があり、これは負極の多孔度に取り込まれる。この例の負極反応による金属鉄に基づく理論容量は、ステップ1において 960mAh/g Fe 、ステップ2において 320mAh/g Fe である。

【0113】

鉄ベースの電極（Feアノードとも呼ばれる）は、水素（ H_2 ）発生と競合するため、再充電が困難である。水素発生は、電子が、より還元度の高い鉄保有負極に貯蔵されずに H_2 へと向けられることから、電池の再充電につながらない副反応である。さらに、電子がアノードを通して移動する能力は、充放電反応を妨げる場合もある。電子がアノードを通して移動するための経路がない、または限られる場合、アノードの充放電の効率が低下する場合がある。鉄ベースの電極の再充電を妨げ得るもう1つの問題は、孔の目詰まりである。場合によっては、鉄ベースのアノードの表面積を増やす方法が、アノードの孔の目詰まりも招く可能性がある。アノードの孔が目詰まりすると、イオンがアノードに出入りできず、アノードを再充電できない。Feアノードの再充電の困難さと相まって、この目詰まりが、比放電容量の大幅な損失を招く。

20

30

【0114】

種々の実施形態では、鉛（Pb）、スズ（Sn）、アンチモン（Sb）、銅（Cu）、銀（Ag）、金（Au）などの1つまたは複数の添加剤が、電気化学セルに添加されてもよい。種々の実施形態に従う1つまたは複数の添加剤の添加は、鉄ベースの負極（Feアノード）の充電を改善し得る。種々の実施形態では、1つまたは複数の添加剤は、その金属形態の水素発生反応（HER）性が低い元素を含み得る。種々の実施形態では、1つまたは複数の添加剤が添加される電気化学セルは、1つまたは複数の水酸化物を含む電解液を含み得る。種々の実施形態では、1つまたは複数の添加剤が添加される電気化学セルは、水酸化物を含まない電解液を含み得る。

【0115】

種々の実施形態では、水素発生反応（HER）活性の低い金属（例えば、鉛（Pb）、スズ（Sn）、アンチモン（Sb）など）のような、水素発生を抑制する添加剤を電気化学セルに添加し、それによって鉄ベースの負極（Feアノード）の充電が改善され得る。種々の実施形態では、水素発生反応（HER）活性が低い金属（例えば、鉛（Pb）、スズ（Sn）、アンチモン（Sb）など）のような、水素発生を抑制する添加剤を、電気化学セルの電解液および／またはアノードに添加してもよい。

40

【0116】

水素発生反応（HER）活性が低い添加剤は、鉄のHER活性を基準にして定義できる。第1の例では、水素発生反応（HER）交換電流密度が鉄のそれよりも低い添加剤を、水素発生反応（HER）活性が低い添加剤とみなすことができる。第2の例では、HER

50

活性が低い添加剤を含むセルは、HER活性が低い添加剤を含まないセルと比較して（例えば、水素発生速度の *in situ* 検出により測定して）、セル内での水素発生速度が低い。第3の例では、HER活性が低い添加剤を含むセルは、所与の充電状態において、HER活性が低い添加剤を含まない同等のセルよりも水素発生が少ない。一連の例では、有意に低いHER活性は、HER活性の50%以上の低減であってもよい。さらなる一連の例では、有意に低い水素発生は、HER活性の10%以上の低減であってもよい。

【0117】

HER活性が低い添加剤はまた、鉄アノード含有セルのクーロン効率によっても定義され得る。HER活性が低い添加剤は、セルのクーロン効率を、アノード材料のみを含有するセルのクーロン効率よりも高くする。有意に高いクーロン効率は、アノード材料のみを含有するセルよりも $\geq 5\%$ 高い効率であってもよい。種々の実施形態では、HER活性が低い添加剤は、固体形態（例えば、金属形態）および／または液体形態で電気化学セルに添加されてもよい。

【0118】

種々の実施形態では、鉄アノードにおける高導電性金属（スズ（Sn）、銅（Cu）、銀（Ag）、金（Au））またはその誘導体などの導電性ネットワークを改善する添加剤を電気化学セルに添加し、それによって鉄ベースの負極（Feアノード）の充電を改善してもよい。種々の実施形態では、鉄における高導電性金属（スズ（Sn）、銅（Cu）、銀（Ag）、金（Au））またはその誘導体などの導電性ネットワークを改善する添加剤を電気化学セルの電解液および／またはアノードに添加してもよい。高導電性金属は、125ナノオーム・メートル（ $n\Omega \cdot m$ ）未満の電気抵抗を有する金属元素であり得る。

【0119】

種々の実施形態では、スズ（Sn）および／またはスズ含有化合物が、例えば電解液中に、電極の一部として、電気化学セルのリザーバとしてなどで電気化学セル中に包含されても（例えば、添加される、存在するなど）よい。スズおよび／またはスズ含有化合物の包含は、鉄アノードにおける水素発生を低減し、それによって、鉄電極のより効率的な再充電を促進できる。すなわち、再充電時に、ステップ1反応容量がより多く逆転され、より多くの金属鉄が充電状態で得られる。これは、その後の放電ステップにおいて、より大きなステップ1反応容量をもたらす。特定の科学的解釈または特定の稼働理論に束縛されるものではないが、水素発生過電圧の増大は、鉄アノード上へのスズの堆積の結果生じ、スズが存在しないHER活性と比較して、鉄アノードのHER活性低下をもたらす可能性があると考えられている。HER活性の低下は、合金化、表面相の形成、またはスズの鉄アノード材料との錯体形成からも生じ得る。作用機序に関係なく、スズを含むセルの上記利点は、スズが存在しない場合の充電効率と比較して、鉄アノードの充電効率が増大することである。スズはアルカリ溶液（ $pH > 10$ ）電解液への溶解度が高い場合があり、スズおよび／またはスズ含有化合物を電解液に含めると、鉄アノードをめっきする電解液にスズが含まれる可能性がある。例えば、図6は、 $K_2Sn(OH)_6 - KOH - H_2O$ システムの25.0℃における相図である。図6の黒丸は溶液組成を表し、暗色の丸は湿潤残留物組成を表す。図6に示すように、25.0℃における最大溶解度は、6MのKOHについては0.272M $K_2Sn(OH)_6$ であり、10~13M OHについては6mM $K_2Sn(OH)_6$ に近い。鉄アノード上にスズが堆積すると、ステップ1反応容量、すなわち、 $Fe + 2OH^- \leftrightarrow Fe(OH)_2 + 2e^-$ が増大し、これは新たな相である $FeSnO_x$ の形成に起因する可能性があり、鉄アノードの再充電の改善を可能にし得る。この鉄アノードへのスズの包含は、二次的な高電位反応、すなわち、 $FeSn + nOH^- \leftrightarrow FeSnO_x + ne^-$ を引き起こす可能性もあり、より効率的な、または変化した充電機序により、全高電位放電容量が改善される。スズおよび／またはスズ含有化合物の包含は、電気化学セルにおける鉄アノードのサイクル性を改善し得る。種々の実施形態では、スズおよび／またはスズ含有化合物としては、金属スズ、スズ酸塩、および／または任意の他のスズ源が挙げられる。具体例として、金属スズ（Sn）、スズ酸ナトリウム三水和物（ $Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ ）、スズ酸カリウム三水和物（ K_2SnO

$3 \cdot 3H_2O$)、酸化スズ (SnO_2)、円柱スズ鉱 ($Pb_3Sn_4FeSb_2S_{14}$)、銅鉄スズ硫化物 (Cu_2FeSnS_4)、鉛—スズ合金 (60/40 Sn/Pb はんだ、63/37 Sn/Pb はんだ、テルネ I 合金：10～20%の Sn、残部の Pb)、亜鉛—スズ合金 (テルネ II 合金：10～20% Sn、残部の Zn)、またはスズ硫化物 (SnS または SnS_2) が、電気化学セル中、例えば、電解液および／または電極中に含まれてもよい。種々の実施形態では、スズ源は固体供給源であってもよく、スズおよび／またはスズの可溶性供給源であってもよい。図 2A～2C は、スズのプルベ図である。

【0120】

種々の実施形態では、スズおよび／またはスズ含有化合物は、電気化学セルの電解液の一部として含んでもよい。例えば、スズおよび／またはスズ含有化合物は、添加されたスズおよび／またはスズ含有化合物が、約 0.1 ミリモル (mM) ～スズおよび／またはスズ含有化合物の飽和限界で電解液中に存在するような量で、電解液に添加されてもよい。具体例として、スズおよび／またはスズ含有化合物は、電解液中に、0.1 mM、0.1 mM～10 mM、0.1 mM～100 mM (または 0.1 M)、10 mM、10 mM～100 mM (または 0.1 M)、10 mM～50 mM、50 mM、50 mM～100 mM (または 0.1 M)、100 mM (または 0.1 M)、100 mM (または 0.1 M)～1 M、1 M、100 mM (または 0.1 M)～750 mM (または 0.75 M)、750 mM (または 0.75 M)、100 mM (または 0.1 M)～500 mM (または 0.5 M)、500 mM (または 0.5 M)、100 mM (または 0.1 M)～600 mM (または 0.6 M)、600 mM (または 0.6 M)、100 mM (または 0.1 M)～670 mM (または 0.67 M)、670 mM (または 0.67 M)、500 mM (または 0.5 M)～670 mM (または 0.67 M)、600 mM (または 0.6 M)～670 mM (または 0.67 M)、650 mM (または 0.65 M)～670 mM (または 0.67 M)、650 mM (または 0.65 M)、0.1 mM～電解液におけるスズおよび／またはスズ含有化合物の飽和限界、10 mM～電解液におけるスズおよび／またはスズ含有化合物の飽和限界、50 mM～電解液におけるスズおよび／またはスズ含有化合物の飽和限界、100 mM (または 0.1 M)～電解液におけるスズおよび／またはスズ含有化合物の飽和限界、500 mM (または 0.5 M)～電解液におけるスズおよび／またはスズ含有化合物の飽和限界、600 mM (または 0.6 M)～電解液におけるスズおよび／またはスズ含有化合物の飽和限界、650 mM (または 0.65 M)～電解液におけるスズおよび／またはスズ含有化合物の飽和限界、650 mM (または 0.65 M)～電解液におけるスズおよび／またはスズ含有化合物の飽和限界、670 mM (または 0.67 M)～電解液におけるスズおよび／またはスズ含有化合物の飽和限界、750 mM (または 0.75 M)～電解液におけるスズおよび／またはスズ含有化合物の飽和限界、電解液におけるスズおよび／またはスズ含有化合物の飽和限界未満、電解液におけるスズおよび／またはスズ含有化合物の飽和限界などの濃度で存在し得る。更なる例として、スズおよび／またはスズ含有化合物は、添加されたスズおよび／またはスズ含有化合物が、電解液の約 0.01 重量%～約 20 重量%となるような量で電解液に添加されてもよい。具体例として、スズおよび／またはスズ含有化合物は、電解液中に 0.01 重量%、0.01 重量%～0.1 重量%、0.1 重量%、0.01 重量%～5 重量%、0.1 重量%～5 重量%、0.1 重量%～20 重量%、5 重量%、5 重量%～20 重量%、20 重量%などで存在し得る。

【0121】

種々の実施形態では、スズおよび／またはスズ含有化合物は、電気化学セルのアノードの一部として包含されてもよい。例えば、スズおよび／またはスズ含有化合物は、アノード用の鉄源と混合される、アノードの表面上に堆積される、アノードの床に組み込まれるなどして、アノードに組み込まれてもよい。例として、スズおよび／またはスズ含有化合物は、添加されたスズおよび／またはスズ含有化合物が、アノードの乾燥質量を基準にして約 0.1 重量%～約 20 重量%となるような量でアノードに添加されてもよい (この重

10

20

30

40

50

量%の数値には電解液は含まれない)。具体例として、スズおよび／またはスズ含有化合物は、アノード内に、0.1重量%、0.1重量%～6重量%、0.1重量%～1重量%、約1重量%、約1重量%～約3重量%、約3重量%、約3重量%～約6重量%、約1重量%～約6重量%、約6重量%、6重量%～20重量%、0.1重量%～5重量%、0.1重量%～0.5重量%、約0.5重量%、0.5重量%～5重量%、約5重量%、5重量%～6重量%、5重量%～7重量%、6重量%～7重量%、約7重量%、約20重量%などの量で存在し得る。さらに、スズおよび／またはスズ含有化合物は、アノードに組み込まれたスズの量が、アノードの活物質重量を基準にして（例えば、アノードの鉄活物質重量を基準にして）、約0.044重量%のスズ～約20重量%のスズ、例えば、約0.044重量%のスズ、0.044重量%のスズ～0.1重量%のスズ、約0.1重量%のスズ、0.1重量%のスズ～6重量%のスズ、0.1重量%のスズ～1重量%のスズ、約1重量%のスズ、約1重量%のスズ～約3重量%のスズ、約3重量%のスズ、約3重量%のスズ～約6重量%のスズ、約1重量%のスズ～約6重量%のスズ、約6重量%のスズ、6重量%のスズ～20重量%のスズ、0.1重量%のスズ～5重量%のスズ、約5重量%のスズ、5重量%のスズ～6重量%のスズ、5重量%のスズ～7重量%のスズ、6重量%のスズ～7重量%スズ、約7重量%のスズ、6重量%のスズ～10重量%のスズ、約10重量%のスズ、10重量%のスズ～20重量%のスズ、約20重量%のスズなどとなる量でアノードに添加されてもよい。

10

【0122】

種々の実施形態では、スズ酸ナトリウム三水和物 ($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、スズ酸カリウム三水和物 ($\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) などのスズ酸塩が、電気化学セルに添加されてもよく、電気化学セル内に存在してもよい。種々の実施形態では、スズ酸ナトリウム三水和物 ($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、スズ酸カリウム三水和物 ($\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) などのスズ酸塩が、電池などの電気化学セルのFeアノードまたは電解液中に、約0.1重量%～約20重量%の量で添加されてもよく、または存在してもよい。例として、スズ酸ナトリウム三水和物 ($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、スズ酸カリウム三水和物 ($\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) などのスズ酸塩が、電池などの電気化学セルのFeアノードまたは電解液中に、約0.1重量%、約0.1重量%～約15重量%、約15重量%、約15重量%～約20重量%、約20重量%などの量で添加されてもよく、または存在してもよい。

20

30

【0123】

ある実験では、0.1Mのスズ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) を、6M水酸化カリウムをベースとする電解液に溶解して、アノードに組み込むためのスズの供給源を用意した。具体的には、スズ酸ナトリウムを溶解した後、スズ酸ナトリウムが添加された電解液の組成は、5.95M KOH、0.05M LiOH、0.007M Na_2S 、および0.1M $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ であり、実験は、スズがアノードに組み込まれた、吸着された、または共存することを示した。セルは、総容量、ステップ1容量の向上、電圧効率 (v o l t a i c e f f i c i e n c y) の向上を示し、これは、サイクル全体 (20+サイクル) にわたる往復効率の延長をもたらす。種々の実施形態では、KOHに加えてまたはKOHの代わりにNaOHを電解液の一部として使用することによって電解液組成を調整するとき、同様のレベルの性能を達成するために、水酸化カリウムベースの電解液において上記重量%から得られるモル濃度と同様のモル濃度を使用してもよい。他の実験は、硫化物 (スルフィド) がアノードまたは電気化学セルに含まれ得る場合、 Na_2S などの硫化物が電解液に含まれる必要がないことを示した。このような実験では、スズ酸ナトリウムを溶解した後、スズ酸ナトリウムが添加され、アノードまたは他の電極と接触する前の電解液の組成は、5.95M KOH、0.05M LiOH、および0.04M $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ であった。

40

【0124】

別の実験では、5重量%スズ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (鉄活物質に対して2.22重量% Snを表す) を、試験の前に、アノードへの鉄源と混合した。具体

50

的には、スズ酸ナトリウムを溶解した後、スズ酸ナトリウムを添加した電解液の組成は、 5.95 M KOH 、 0.05 M LiOH 、 $0.01\text{ M Na}_2\text{S}$ 、 $5\text{ 重量}\%\text{ Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{ H}_2\text{O}$ であり、実験は、総容量およびステップ1容量の増大に加えて、スズがアノードに組み込まれたことを示した。

【0125】

いくつかの実施形態では、酸化スズ (SnO_2) は、 $0.01\text{ 重量}\%\sim 20\text{ 重量}\%$ の濃度で電解液に溶解されてもよい。いくつかの態様では、 SnO_2 源は、錫石鉱石であってもよい。いくつかの態様では、 SnO_2 源は、採掘された錫石鉱石に対して、精錬および／または精製された SnO_2 であってもよい。

【0126】

いくつかの実施形態では、円柱スズ鉱 ($\text{Pb}_3\text{Sn}_4\text{FeSb}_2\text{S}_{14}$) が電解液および／または電極に添加されてもよい。

【0127】

いくつかの実施形態では、銅鉄スズ硫化物 ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$) が電解液および／または電極に添加されてもよい。

【0128】

いくつかの実施形態では、金属スズが電解液および／または電極に添加されてもよい。

【0129】

いくつかの実施形態では、スズ硫化物 (SnS または SnS_2) が電解液および／または電極に添加されてもよい。

【0130】

スズまたはスズ含有化合物が固体である特定の実施形態では、固体の比表面積 (ブルナー・エメット・テラーガス吸着法で測定、 m^2/g) は、液相へ入る一定流束のスズが存在するような特定レベルの反応性をもたらすように、または液体電解質相中のスズ濃度を特定の臨界濃度以上に維持するように、最適化され得る。

【0131】

いくつかの実施形態では、鉄負極に使用するための電解液はスズ含有イオンを含有してもよい。特定のタイプのイオンまたはスズ含有イオンは、溶液の pH および電位に基づいて変動し得る。アルカリ電解液中では、スズイオンは、 SnO_3^{2-} または Sn(OH)_6^{2-} であり得る。いくつかの実施形態では、スズ含有イオンの濃度は、溶液中に溶解したスズが負極の活物質の鉄の重量の $0.01\sim 20$ パーセントとなるように選択されてもよい。

【0132】

種々の実施形態では、スズおよび／またはスズ含有化合物は、鉄アノードへのスズの組み込みを生じる任意の好適な方法で電気化学セルに含まれてもよい。例として、スズおよび／またはスズ含有化合物は、電気化学セルへの添加剤の添加に関して論じられた種々の方法のいずれかで、電気化学セルに供給されてもよい。

【0133】

いくつかの実施形態では、スズおよび／またはスズ含有化合物は、例えば無電解堆積によって、電気化学セルのアノードおよび／またはカソード上に堆積されてもよい。いくつかの実施形態では、スズリザーバが電気化学セルに設けられてもよい。スズリザーバにより、溶解度限界で許容されるよりも多くのスズを電気化学セルに添加することができる。いくつかの実施形態では、スズリザーバは、スズ含有可溶性イオン種の形成により、スズの溶解を促進するために、酸化電位の供給源に接続されてもよい。いくつかの実施形態では、スズおよび／またはスズ含有化合物は、電解液中で過飽和であってもよい。いくつかの実施形態では、スズおよび／またはスズ含有化合物は、ホイル、ロッド、または他の形状因子として電解液中に配置されてもよく、時間の経過とともに電解液に溶解し得る。ある特定の実施形態では、よりプラスの (よりアノード性の) 電位で保持された電極は、最初にスズコーティングされる場合がある。非限定例として、鉄-空気電池では、正極の空気電極が最初にスズでコーティングされ、スズ種が正の電極から溶液へと電氣的に追い払

10

20

30

40

50

われる。ある特定の実施形態では、この空気電極は、酸素発生反応（OER）電極であってもよい。スズ（またはスズ含有）コーティングは、例えば、「ホットディップ」などとして当業者に公知のプロセスによって塗布されてもよい。スズコーティング電極を、アルカリ電解液と接触させながら、最初にアノード電位まで分極したとき、スズ種は電気化学的に溶液中に溶解し、電解液中にスタネートを生成する。種々の実施形態では、スズコーティングは、酸化表面の任意の部分に塗布できる。いくつかの実施形態では、OER電極および／または酸素還元反応（ORR）電極に付着したブロックまたは他の形状の構造のスズが存在し、このブロックまたは他の形状の構造のスズは、腐食により消え、それによってスズを電解液に添加する。

【0134】

種々の実施形態では、電気化学セルの稼働に伴い、スズおよび／またはスズ含有化合物が電気化学セルに添加されてもよい。例えば、スズおよび／またはスズ含有化合物のインサートを電気化学セル中に配置してもよく、追加のスズおよび／またはスズ含有化合物をポンプ輸送および／または他の方法で電気化学セルに添加してもよく、かつ／または選択したモル量および／または重量%のスズおよび／またはスズ含有化合物が電解液および／または電極中に維持されるように、他の方法でスズおよび／またはスズ含有化合物を添加してもよい。

【0135】

種々の実施形態では、アンチモン（Sb）および／またはアンチモン含有化合物が、例えば電解液中に、電極の一部として、電気化学セルのリザーバとしてなどで電気化学セル中に包含されても（例えば、添加される、存在するなど）よい。アンチモンおよび／またはアンチモン含有化合物は、上述のスズおよび／またはスズ含有化合物に置換されてもよく、かつ同様の方法で操作して鉄アノードをコーティングし、HER反応を低減または停止させることで電気化学セルの充電／再充電の向上に役立ち得る。図3は、アンチモンのプルベ図である。

【0136】

種々の実施形態は、鉄ベースのアノードを有する、電池などの電気化学システムにおける電解液および／または電極への添加剤として、スズ含有化合物および／またはアンチモン含有化合物を使用することを含む。様々な実施形態において、スタネートの添加は、全容量、ステップ1容量、クーロン効率、電圧効率、鉄ベースアノードのサイクル性を改善し得る。

【0137】

種々の実施形態には、高水酸化物濃度の電解液、例えば、水酸化物濃度が約6M以上（例えば、約6M、6M、約6M以上、約6M～約7M、6M～7M、約7M以上、約7M～約11M、約7M～約10M、約7.5M～約9.5M、7.5Mを超え9.5M未満など）の電解液を有する鉄アノードを含む電気化学セルが含まれ得る。高水酸化物濃度の電解液は、より良好なステップ1反応、すなわち、 $\text{Fe} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$ を可能にし得る。種々の実施形態には、鉄アノード電池などの鉄電極電気化学セルのための、高水酸化物濃度、例えば、約6M以上（例えば、約6M、6M、約6M以上、約6M～約7M、6M～7M、約7M以上、約7M～約11M、約7M～約10M、約7.5M～約9.5M、7.5Mを超え9.5M未満など）の水酸化物濃度を有する高濃縮アルカリ電解液が含まれ得る。種々の実施形態では、電解液中の水酸化物は、KOH、NaOH、LiOH、RbOH、CsOH、FrOH、Be(OH)₂、Ca(OH)₂、Mg(OH)₂、Sr(OH)₂、Ra(OH)₂、Ba(OH)₂およびこれらの混合物のうちの任意の1つまたは複数を含み得る。種々の実施形態では、KOH、NaOH、およびLiOHは[KOH] > [NaOH] > [LiOH]の比で組み合わせられる。種々の実施形態は、概ね4M KOH、2M NaOH、0.05M LiOH、またはこれらのその他の組合せを含み得る。種々の実施形態では、KOH、NaOH、およびLiOHは、[NaOH] > [KOH] > [LiOH]の比で組み合わせられる。種々の実施形態は、概ね4M NaOH、2M KOH、0.05M LiOH、またはこれらのその他

10

20

30

40

50

の組合せを含み得る。

【0138】

従来、鉄ベースの電池は約16時間を超えて稼働されておらず、4～12時間の持続時間が一般的である。言い換えれば、従来、鉄ベースの電池は約16時間を超えて放電モードで稼働し、放電モード時間として4～12時間が一般的である。したがって、従来、鉄ベースの電池は、比較的高い放電レートで試験されており、例えば従来の鉄ベースの電池の全容量を放電する時間は1時間～8時間である。こうした比較的短い従来の放電時間と、従来の試験の比較的高い放電レートは、24時間超、24時間～30時間、30時間超、30時間～100時間、100時間超、100時間～150時間、150時間超などの長い放電時間の影響を未調査の鉄ベースの電気化学セルに与えた。特に、電解液中に約6M以上の水酸化物を有する水酸化物電解液などの高水酸化物電解液の影響は、24時間超、24時間～30時間、30時間超、30時間～100時間、100時間超、100時間～150時間、150時間超などの長い放電時間を有する鉄ベースの電気化学セルについては過去に調査されていない。

10

【0139】

発明者は、実験を通じて、特定のアノード材料で約6M未満の水酸化物濃度は、この特定のアノード材料で、より高い水酸化物濃度、例えば、約6M、6M、または6M超の水酸化物濃度よりも低い性能をもたらすことを見出した。発明者は、より低い純度（したがって低コスト）の材料を使用し、より低い速度でサイクルしたときに、水酸化物含有量が、先行文献から予想されるよりも、はるかに強い影響を性能に与えることを特に見出した。したがって、長期的な超低コストのグリッドスケールエネルギー貯蔵という事業環境において、高い水酸化物含量は、電池性能に対して独自で予想外の利点を有し、セルに貯蔵された電荷の貯蔵量（すなわち、電池材料の容量）の増加に有用であるだけでなく、電池の過電圧を有用に低減する（すなわち、電圧を上げる）。高い水酸化物濃度、例えば約6M以上の水酸化物濃度は、低水酸化物の電解液よりも低導電率、高粘度、高コストの電解液をもたらすことから、直感的に推進されない。発明者は、24～30時間を超える持続時間において、水酸化物含量は電池容量に対して非常に強い影響を有し、好ましい水酸化物濃度は電解液中に7M超である。最大約11Mの水酸化物濃度を試験し、これらの非常に高い濃度でも性能が向上した。水酸化物濃度の上限は溶解度限界であり、これはKOHについて図5に表示されている。溶解度限界は温度依存性であり、電池のような電気化学セルは、より高い稼働温度を達成し、より高い水酸化物溶解度を達成するために絶縁および／または他の方法で加熱されてもよい。いくつかの実施形態では、固体水酸化物の過剰供給を得るために溶解度限界を超えることは、電解液中の副反応が水酸化物の純損失をもたらすときに、出来るだけ高濃度の水酸化物を維持するために有益となり得る。種々の実施形態では、水酸化物の補充は、電池の寿命全体を通して電解液に水酸化物塩を投入することによっても達成され得る。

20

30

【0140】

種々の実施形態は、鉄負極（鉄アノードとも呼ばれる）と、7Mを越える総水酸化物濃度を有する電解液とを有する、電池などの電気化学セルを含み得る。いくつかの実施形態では、電解液は、総水酸化物濃度が7Mを超え、電解液中の水酸化物の溶解度限界以上であってもよい。いくつかの実施形態では、総水酸化物濃度は7Mを超え、その中に6M超のKOH+NaOHおよび0.05M超のLiOHを含む。いくつかの実施形態では、電解液は、11M以下の総水酸化物濃度をその中に有し得る。いくつかの実施形態では、電解液は、11M以下の総水酸化物濃度を有し、その中に1M以下のLiOHおよび10M以下のKOHを含む。いくつかの実施形態では、電解液がKOHベースの場合、総水酸化物濃度は7Mを超えて10M未満となり得る。いくつかの実施形態では、電解液がKOHベースの場合、総水酸化物濃度は7.5Mを超えて9.5M未満となり得る。

40

【0141】

いくつかの実施形態では、スルフィドは、電解液中に追加の添加剤として、0.001M～0.5Mのスルフィド濃度で、典型的には硫化ナトリウムとして含まれてもよい。硫

50

化カリウムなど、他の塩を使用して、電解液にスルフィドを添加してもよい。いくつかの実施形態では、電解液に追加のスルフィドを添加しなくてもよい。例えば、電解液は、その中にスルフィドを有さなくてもよい。いくつかの実施形態では、スルフィドは、アノードへの添加剤の形態など、電気化学セルの他の態様で存在してもよい。一例として、スルフィドまたはスルフィド含有化合物は、電解液にスルフィドが含まれていない場合にアノードへの添加剤であってもよい。種々の実施形態では、性能向上が当該技術分野で公知のその他の電解液添加剤または鉄電極も電解液に使用してもよい。種々の実施形態では、電解液の溶媒は概して水であり、好ましくは高純度の水、例えば、脱イオン水であってもよい。

【0142】

図4は、種々の実施形態に従う、異なる水酸化物濃度を使用した、異なるDRIの種類の実験結果を示すグラフである。異なる水酸化物電解液濃度におけるアノードハーフセルを用いたサイクリングにより、複数の異なる低純度鉄材料において、電解液中に6Mの水酸化物で、それより高い水酸化物濃度（例えば7M以上の水酸化物濃度）よりも低い性能を生じることが確認された（図4で「DRIの種類」として表示、具体的には図4で「1」、「2」、「3」、および「4」と標識された4つの異なる低純度鉄材料）。より具体的には、電解液水酸化物含有量の増加は、次の鉄酸化反応、すなわちステップ1反応 $\text{Fe} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$ によって達成される容量増加をもたらすことが見出された。ステップ1反応により達成される容量を増やすことで、電池に貯蔵される総エネルギーが増加するだけでなく、セルの電圧効率が増加し、全体的な往復効率の増加をもたらす。

【0143】

種々の実施形態は、電池などの電気化学システムにおける、7モル（M）以上の水酸化物濃度などの高水酸化物濃度の電解液の使用を含む。種々の実施形態では、7M以上の水酸化物濃度などの高水酸化物濃度の電解液は、セルに貯蔵された電荷量（すなわち、電池材料の容量）を増加する、クーロン効率を改善する（すなわち、副反応で浪費されるのではなく、意図する充電製品に貯蔵される電子の割合を増加する）、および／または電池の過電圧を低減する（すなわち、電圧を増加する）可能性がある。

【0144】

種々の実施形態では、アルキルポリグルコシドが、金属HER阻害剤との共添加剤として使用されてもよい。

【0145】

様々な指標全体、とりわけアクセス容量およびクーロン効率性能を最適化するために種々の添加剤が電池に使用される。優れたHER阻害剤であるいくつかの分類の添加剤はまた、対象電極と同じまたは類似の電位ウィンドウで電気化学的に活性となり得る（例えば、金属HER阻害剤または導電性添加剤）。これらの添加剤は可逆的に電極に堆積することができることから、電極の微細構造は時間の経過とともに変化し、樹枝状結晶または不動態化膜を形成し、これはセルをショートさせる、または他の故障を引き起こす可能性がある。

【0146】

種々の実施形態では、アルキルポリグルコシド（APG）として知られる化合物の分類などの有機添加剤を使用して、金属イオンの化学的または電気化学的堆積を制御して、樹枝状結晶の形成を防ぐ、または電極の表面上の特定の構造を発生および維持することができる。APGは、グルコースおよび脂肪族アルコールに由来する有機界面活性剤である。APGのアルコール官能基は、水溶液への溶解度を改善し得る。APGの分子は、鉄表面に吸着し、添加剤の表面への堆積速度を制限し、表面への均一で制御された堆積物の形成を促進すると考えられている。いくつかの実施形態では、APGが挙げられるがこれらに限定されない有機添加剤が、追加添加剤として電解液に含まれてもよい。いくつかの実施形態では、有機添加剤は、最初の充電（すなわち、セルへの「投与」）の後に電解液に含まれてもよい。いくつかの実施形態では、有機添加剤は、直鎖アルキルベンゼンスルホネ

10

20

30

40

50

ート、リグニンスルホネート、脂肪族アルコールエトキシレート、および／またはアルキルフェノールエトキシレートが挙げられるがこれらに限定されない、他の界面活性剤化学品を含んでもよい。

【0147】

種々の実施形態は、集電体へのスズの組み込みを含み得る。

【0148】

酸化鉄還元の効率を改善するために、水素の発生を遅らせる、または鉄電極上でのHER活性を低下させる添加剤を使用してもよい。これらの添加剤は、対象の電極との相互作用および効果を最大にするために、種々の方法で、および異なるフォームファクターで、組み込まれてもよい。種々の実施形態では、HER活性を低下させる添加剤を、集電体に組み込んでよい。

10

【0149】

種々の実施形態は、スズまたは他の金属／種を集電体に組み込むことを含み得る。種々の実施形態では、集電体に組み込まれる金属／種は、HER阻害金属／種またはHER活性を低下させる金属／種であってもよい。いくつかの実施形態では、スズを含むがこれに限定されない金属／種は、集電体上にめっきされる。いくつかの実施形態では、スズを含むがこれに限定されない金属／種は、電解液に溶解したときに0.1M以下のスズまたは他のHER阻害剤の量を提供するのに十分な厚さの層で集電体上にめっきされる。いくつかの実施形態では、スズを含むがこれに限定されない金属／種は、アノードと接触する集電体の片側または両側に高温スズディップによってコーティングされる。いくつかの実施形態では、スズを含むがこれに限定されない金属／種は、集電体上に電気めっきされる。いくつかの実施形態では、集電体は、ステンレス鋼、炭素鋼、またはニッケルである。いくつかの実施形態では、スズおよび鉛を含むがこれに限定されない金属／種の混合物が使用される。

20

【0150】

種々の実施形態は、海綿鉄へのスズの組み込みを含み得る。

【0151】

スズは、鉄負極を用いた電気化学エネルギー貯蔵システムにおける性能向上添加剤となり得る。スズ含有添加剤のより均質な組み込みは、鉄電極の性能を向上すると予想される。低コストの鉄海綿ベースの材料は、スズを組み込んだ状態では製造できず、不均質な組み込みにより、これらの材料の性能を制限する可能性がある。同様に、スルフィド添加剤は、 Na_2S 、 FeS 、 SnS 、 SnS_2 、 MnS 、および ZnS を含む、鉄負極の性能を向上することが明らかにされている。任意の固体状態の添加剤を海綿鉄前駆体に均質に組み込むことは、特に費用効果の高い方法では困難となり得る。

30

【0152】

種々の実施形態では、海綿鉄の還元の前に、所望の添加剤を、海綿鉄の製造に使用される粉末混合物に組み込んでよい。種々の実施形態では、添加剤は、所望の状態最終製品に到達するような方法で（留去または添加剤の機能損失を不可逆的に引き起こす方法での状態変化ではなく）組み込まれてよい。

【0153】

いくつかの実施形態では、錫石鉱石濃縮物または他のいくつかの酸化スズ源、例えば SnO_2 を、直接還元鉄(DRI)の作製に使用するために鉄鉱石濃縮物に組み込んでよく、その結果、酸化スズ源が燃焼ステップ中に蒸発せず、その後酸化鉄と共還元されて、還元プロセス完了後にスズ含有海綿を生成する。いくつかの実施形態では、ナトリウム、亜鉛、または硫化マンガンに酸化鉄粉末を添加し、酸化鉄粉末は還元されて硫化ナトリウム、硫化亜鉛、または硫化マンガンを含有する海綿状酸化鉄を形成する。いくつかの実施形態では、複数の所望の固体状態の添加剤、例えば、円柱スズ鉱($\text{PbSn}_4\text{FeSb}_2\text{S}_{14}$)を含有する材料、または材料の組合せが、還元前に鉄鉱石濃縮物に組み込まれる。いくつかの実施形態では、スズまたは他の所望の固体状態の添加剤が、還元前に鉄鉱石濃縮物に組み込まれる。

40

50

【0154】

様々な実施形態では、固体状態の添加剤が電解液に可溶である場合、固体状態の添加剤は鉄電極の気孔率を増加させるための孔形成剤であってもよい。一例では、鉄負極用の電解液に溶解するスズベースの添加剤を提供することができる。このような場合、添加剤は一度に複数の設計上の役割を果たす。

【0155】

種々の実施形態は、水素酸化触媒および／または水素ゲッターを、電気化学セルのアノードへの添加剤として含み得る。

【0156】

電気化学的エネルギー貯蔵（ESS）の稼働中、ESSの電極は、電気化学的還元および酸化反応に参与する。水素は、プロトン性電解液または負極（negative）で生成される水性電解液からのESSの還元反応で生じ得る生成物である。いくつかの実施形態では、電解液の電気分解による水素の発生が望ましい場合がある（例えば、アノード液が可溶性水素化生成物を含むフロー電池において）。しかし、金属空気電池のような他の実施形態では、水素の発生（例えば、金属negativeの充電中の）は、ESSの稼働と健康に望ましくない影響を与える可能性がある。

【0157】

充電中の金属negativeにおける水素発生の第1の望ましくない結果は、水素気泡の形成である可能性がある。電解液内に気泡が形成されると、電解液とnegative表面との間の接触を制限することにより、ESSの性能に悪影響を及ぼす可能性がある。電解液とnegative表面との間の接触を制限すると、ESSの速度性能が制限されること、およびnegative表面の電流分布（ホットスポット）に不均質性が生じることなど、ノックオンの悪影響が生じる可能性がある。水素ガスの生成は圧力上昇をもたらす可能性があり、例えば密閉区画室または準密閉区画室で構成されているESSでは、区画室は、さらに還元金属negative（鉄negative）を含む。さらに、圧力の上昇は、区画室内で漏洩を引き起こすこと、またはESS内で制御されていない燃焼または還元副反応の燃料源となることによって、ESSの安全性と健康に悪影響を及ぼす可能性がある。

【0158】

充電中の金属negativeでの水素発生の第2の望ましくない結果は、電荷が寄生副生成物に変換されることであり、これは例えばESSの効率を低下させ、生産的な充放電に役に立たない。

【0159】

様々な実施形態は、水素の発生に起因する悪影響を軽減する可能性がある。いくつかの実施形態では、水素発生から生じる悪影響は、水素を可溶性または準可溶性の形でトラップするための分子水素ゲッターを包含することによって軽減される場合がある。ゲッターは、脱気装置、吸収装置、またはスカベンジャーであってもよい。可逆的ゲッターの例としては、ジルコニウム、マグネシウム-ニッケル合金、AB5ランタノイド-ニッケル合金、グラファイト材料（グラファイト、グラフェン、低次元炭素材料）、フェニルプロパルギルエーテル、二量化フェニルプロパルギルエーテルが挙げられる。さらに、不可逆的ゲッターは、可逆的ゲッターと組み合わせて、または可逆的ゲッターの代わりに、種々の実施形態で使用され得る。様々な実施形態では、ゲッターは電解液と接触する表面であり得る。様々な実施形態では、ゲッターはアノード複合体に混合された充填剤であり得る。様々な実施形態では、ゲッターは電解液の分子成分であり得る。ゲッターの目的は、H₂を封鎖すること—気泡を抑制する（機械的／表面遮断効果）こと、H₂を隔離して、燃焼反応でまたは副反応で燃料として消費されるのを防止すること、ESSの可逆容量までHORを添加する際に水素が消費されるように水素を捕捉することであってもよい。

【0160】

いくつかの実施形態では、水素発生に起因する悪影響は、HOR触媒を含めることによって軽減される可能性がある。触媒の目的は、放電時の生産的酸化（HOR）における水素の消費を可能にし、ESSの可逆容量を増やし、クーロン効率を改善することで（さら

10

20

30

40

50

に、ESSシステムの往復エネルギー効率を向上させることで）可能である。

【0161】

種々の実施形態は、電解液添加剤および／またはアニオン選択膜として使用されるリグノスルホネートを含み得る。

【0162】

電気化学セル内でのサイクル中またはカレンダーエージング中に鉄アノードからスルフィドが不可逆的に失われることは、時間の経過とともに鉄アノードのアクセス容量が失われる主な原因の1つである。鉄系電池のアノードまたは電解液にスルフィドを添加してアノード材料を活性化してもよい。充電中に鉄を還元すると、ある程度の量のスルフィドが放出されることがある。鉄表面から放出された後、スルフィドは正極に移動し、急速かつ不可逆的に酸化される。電位が印加されていない場合でも、十分に正の開回路電位を持つ電極または酸化剤（酸素など）が存在すると、酸化がなおも起こる可能性がある。この酸化は、電解液中および正極へのサルフェートなどの酸化硫黄種の蓄積を招く。特定の電解液では、サルフェートはアルカリ硫酸塩として沈殿し、化学吸着または物理吸着によって細孔を目詰まりさせることによって、または電解液中の沈殿物の蓄積によって電極表面への拡散経路を物理的にブロックすることによって、電極の活性領域を閉塞する。

10

【0163】

種々の実施形態では、アノードまたは電解液に添加剤を添加して、正極へのスルフィドの移動を減少させること、またはアノードから放出されたスルフィドまたはサルフェートを消費することができる。様々な実施形態では、アニオン選択膜またはセパレータを負極と正極の間に導入して、特定のイオンの移動を妨げる（または更に妨げる）ことができる。

20

【0164】

種々の実施形態では、リグニンおよびその誘導体、例えばリグノスルホネートを、電解液中の添加剤として、膜の一部として、および／または鉄アノードを含有する電池のスルフィドシンクとして、使用できる。苛性溶液中では、リグニンはスルフィドおよびその酸化副生成物と反応してリグノスルホネートを生成し、正極に到達する前にスルフィドと反応することで、正極へのスルフィドの移動を妨げる可能性がある。次いで、得られるリグノスルホネートは、電解液中の不純物をキレートさせ、潜在的に有害な化学物質またはイオンがいずれかの電極と相互作用するのを防止する。種々の実施形態では、リグノスルホネートはアノードへの電氣的接続、アノードに隣接する透過性容器、および／または電解液中でシステムに組み込むことができる。

30

【0165】

いくつかの実施形態では、リグニン、リグノスルホネート、またはこの2つの混合物は、サイクル前、サイクルの直前、サイクル中に、0.1容積%～10容積%の範囲で、電解質溶液に直接添加されてもよい（例えば、5.95M KOH、0.05M LiOH、0.01M Na₂S）。いくつかの実施形態では、ナトリウムリグノスルホネートを含むがこれらに限定されないリグノスルホネート型添加剤が、追加添加剤として、0.1容積%～10容積%の濃度で電解液に含まれてもよい。いくつかの実施形態では、リグノスルホネート型は、0.1容積%～1容積%の濃度で含まれてもよい。いくつかの実施形態では、リグノスルホネート型添加剤は、1容積%～10容積%の濃度で含まれてもよい。いくつかの実施形態では、リグノスルホネート型添加剤は、ある期間のフォーメーションサイクル（すなわち、セルへの「投与」）の後に電解液に含まれてもよい。いくつかの実施形態では、リグノスルホネート型添加剤は、溶液中のスルフィドが特定の閾値（例えば、 $<1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ または $<1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ ）よりも低いと判断された後で、電解液に含まれてもよい。いくつかの実施形態では、リグノスルホネート型添加剤は、他の官能化スルホン酸が挙げられるがこれに限定されない、他の化学品を含んでもよい。

40

【0166】

いくつかの実施形態では、リグニン、リグノスルホネート、またはこの2つの混合物が、アノードに直接添加されてもよい。いくつかの実施形態では、ナトリウムリグノスルホ

50

ネットが挙げられるがこれに限定されないリグノスルホネート型添加剤が、添加剤としてアノードに直接含まれてもよい。いくつかの実施形態では、リグノスルホネート型は、添加剤としてアノードに直接含まれてもよい。いくつかの実施形態では、リグノスルホネート型添加剤は、添加剤としてアノードに含まれてもよい。いくつかの実施形態では、リグノスルホネート型添加剤は、電極へと組み立てられる前にアノードに含まれてもよい。いくつかの実施形態では、リグノスルホネート型添加剤は、形成後にアノードの外側に組み込まれてもよい。

【0167】

種々の実施形態では、リグニン、リグノスルホネート、またはこの2つの混合物は、電気化学セル内に配置された膜にコーティングされてもよい。図7は、種々の実施形態に従う、リグノスルホネート膜を含む電気化学セルの態様を示す。いくつかの実施形態では、リグニン、リグノスルホネート、またはこの2つの混合物は、膜（例えば、セルロース、Celgardなど）の上にコーティングされてもよく、それが次に、Fe負極とNi正極との間に配置される。次いで、スルフィドを含有する電解質溶液（例えば、5.95M KOH、0.05M LiOH、0.01M Na₂S）をセルに満たし、普通にサイクルしてもよい。いくつかの実施形態では、リグニン、リグノスルホネート、またはこの2つの混合物は、膜（例えば、セルロース、Celgardなど）の上にコーティングされ、それが次に、スルフィド源を含有するFe負極とNi正極との間に配置される。その後、スルフィドを含まない電解質溶液（5.95M KOH、0.05M LiOHなど）をセルに満たし、普通にサイクルしてもよい。いくつかの実施形態では、リグニン、リグノスルホネート、またはこの2つの混合物は、膜（例えば、セルロース、Celgardなど）の上にコーティングされ、それが次に、スルフィド源を含有するFe負極とNi正極との間に配置される。次いで、スルフィドを含有する電解質溶液（例えば、5.95M KOH、0.05M LiOH、0.01M Na₂S）をセルに満たし、普通にサイクルしてもよい。

【0168】

種々の実施形態は、長期エネルギー貯蔵（LODES）システム、短期エネルギー貯蔵（SDES）システムなどの、バルクエネルギー貯蔵システムで使用するためのデバイスおよび／または方法を提供することができる。一例として、種々の実施形態は、LODESシステム用の電池などの、バルクエネルギー貯蔵システム用の電池を提供することができる。再生可能なエネルギー源は、益々普及しつつあり、費用効果が高くなりつつある。しかしながら、多数の再生可能なエネルギー源は、再生可能なエネルギー源の採用を妨げる断続性問題に直面する。再生可能なエネルギー源には断続的傾向があることの影響は、再生可能なエネルギー源を、LODESシステム、SDESシステムなどのバルクエネルギー貯蔵システムと対にすることにより軽減することができる。複合型発電、送電、貯蔵システム（例えば、バルクエネルギー貯蔵システムと対になっている再生可能発電源、ならびに発電プラントおよび／またはバルクエネルギー貯蔵システムのいずれかにおける送電設備を有する発電プラント）の採用を支援するため、本明細書に記載されている種々の実施形態デバイスおよび方法など、そのような複合型発電、送電、および貯蔵システムの設計および稼動を支援するためのデバイスおよび方法が必要とされる。

【0169】

複合型発電、送電、および貯蔵システムは、1つまたは複数の発電源（例えば、1つまたは複数の再生可能発電源、1つまたは複数の非再生可能発電源、再生可能発電源および非再生可能発電源の組合せなど）、1つまたは複数の送電設備、および1つまたは複数のバルクエネルギー貯蔵システムを含む発電プラントであってもよい。発電プラントおよび／またはバルクエネルギー貯蔵システムのいずれかにおける送電設備は、発電および貯蔵システムと共に同時最適化される場合もあり、または発電および貯蔵システムの設計および稼動に制約を課す場合もある。複合型発電、送電、および貯蔵システムは、種々の設計および稼動上の制約下で、種々の出力目標を満たすように構成することができる。

【0170】

図 8～16 は、種々の実施形態の 1 つまたは複数の態様を、LODES システム、SDES システムなどのバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用できる種々の例示的なシステムを示す。例えば、図 1～16 を参照して本明細書に記載されている種々の実施形態を、LODES システム、SDES システムなどのバルクエネルギー貯蔵システム用の電池として使用することができ、および／または本明細書に記載の種々の電極を、バルクエネルギー貯蔵システムの部品として使用することができる。本明細書で使用される場合、「LODES システム」という用語は、24 時間の持続時間、24 時間～50 時間の持続期間、50 時間よりも長い持続期間、24 時間～150 時間の持続期間、150 時間よりも長い持続期間、24 時間～200 時間の持続期間、200 時間よりも長い持続期間、24 時間～500 時間の持続期間、500 時間よりも長い持続期間など、24 時間（h）またはそれよりも長い定格持続時間（エネルギー／電力比）を有することができるように構成されたバルクエネルギー貯蔵システムを意味する。

10

【0171】

図 8 は、種々の実施形態の 1 つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる例示的なシステムを示す。具体的な例として、種々の実施形態の 1 つまたは複数の態様が組み込まれたバルクエネルギー貯蔵システムは、LODES システム 2404 であってもよい。一例として、LODES システム 2404 は、本明細書に記載されている種々の実施形態電池、本明細書に記載されている種々の電極などを含んでいてもよい。LODES システム 2404 は、風力発電基地 2402 および 1 つまたは複数の送電設備 2406 と電気的に接続されていてもよい。風力発電基地 2402 は、送電設備 2406 と電気的に接続されていてもよい。送電設備 2406 は、配電網 2408 と電気的に接続されていてもよい。風力発電基地 2402 は、電力を発電することができ、風力発電基地 2402 は、発電した電力を LODES システム 2404 および／または送電設備 2406 に出力することができる。LODES システム 2404 は、風力発電基地 2402 および／または送電設備 2406 から受け取った電力を貯蔵することができる。LODES システム 2404 は、貯蔵された電力を送電設備 2406 に出力することができる。送電設備 2406 は、風力発電基地 2402 および LODES システム 2404 の一方または両方から受け取った電力を配電網 2408 に出力することができ、および／または配電網 2408 から電力を受け取り、その電力を LODES システム 2404 に出力することができる。風力発電基地 2402、LODES システム 2404、および送電設備 2406 は一緒になって、複合型発電、送電、および貯蔵システムであってもよい発電プラント 2400 を構成することができる。風力発電基地 2402 により発電された電力は、送電設備 2406 を介して配電網 2408 に直接送給されてもよく、またはまず LODES システム 2404 に貯蔵されてもよい。ある特定の場合では、配電網 2408 に供給される電力は、全部が風力発電基地 2402 から送られてもよく、全部が LODES システム 2404 から送られてもよく、または風力発電基地 2402 および LODES システム 2404 の組合せから送られてもよい。複合型風力発電基地 2402 および LODES システム 2404 発電プラント 2400 からの電力の配電は、所定の長期（複数日または更に複数年）スケジュールに従って制御してもよく、または前日（24 時間前通知）市場に従って制御してもよく、または 1 時間前市場に従って制御してもよく、またはリアルタイム価格設定シグナルに応じて制御してもよい。

20

30

40

【0172】

発電プラント 2400 の稼働の 1 つの例として、LODES システム 2404 を使用して、風力発電基地 2402 により生産された電力を再整形し、「安定」させることができる。1 つのそのような例では、風力発電基地 2402 は、260 メガワット（MW）のピーク発電出力（容量）および 41 % の設備利用率（CF）を有してもよい。LODES システム 2404 は、106 MW の電力定格（容量）、150 時間（h）の定格持続時間（エネルギー／電力比）、および 15,900 メガワット時（MWh）の定格エネルギーを有してもよい。別のそのような例では、風力発電基地 2402 は、300 MW のピーク発電出力（容量）および 41 % の設備利用率（CF）を有してもよい。LODES システム

50

2404は、106MWの電力定格（容量）、200時間の定格持続時間（エネルギー／電力比）、および21,200MWhの定格エネルギーを有してもよい。別のそのような例では、風力発電基地2402は、176MWのピーク発電出力（容量）および53%の設備利用率（CF）を有してもよい。LODESシステム2404は、88MWの電力定格（容量）、150時間の定格持続時間（エネルギー／電力比）、および13,200MWhの定格エネルギーを有してもよい。別のそのような例では、風力発電基地2402は、277MWのピーク発電出力（容量）および41%の設備利用率（CF）を有してもよい。LODESシステム2404は、97MWの電力定格（容量）、50時間の定格持続時間（エネルギー／電力比）、および4,850MWhの定格エネルギーを有してもよい。別のそのような例では、風力発電基地2402は、315MWのピーク発電出力（容量）および41%の設備利用率（CF）を有してもよい。LODESシステム2404は、110MWの電力定格（容量）、25時間の定格持続時間（エネルギー／電力比）、および2,750MWhの定格エネルギーを有してもよい。

10

20

30

40

50

【0173】

図9は、種々の実施形態の1つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる例示的なシステムを示す。具体的な例として、種々の実施形態の1つまたは複数の態様が組み込まれたバルクエネルギー貯蔵システムは、LODESシステム2404であってもよい。一例として、LODESシステム2404は、本明細書に記載されている種々の実施形態電池、本明細書に記載されている種々の電極などを含んでいてもよい。図9のシステムは、光起電力（PV）基地2502が風力発電基地2402の代わりに使用されていてもよいことを除いて、図8のシステムと同様であってもよい。LODESシステム2404は、PV基地2502および1つまたは複数の送電設備2406と電気的に接続されていてもよい。PV基地2502は、送電設備2406と電気的に接続されていてもよい。送電設備2406は、配電網2408と電気的に接続されていてもよい。PV基地2502は、電力を発電することができ、PV基地2502は、発電した電力をLODESシステム2404および／または送電設備2406に出力することができる。LODESシステム2404は、PV基地2502および／または送電設備2406から受け取った電力を貯蔵することができる。LODESシステム2404は、貯蔵された電力を送電設備2406に出力することができる。送電設備2406は、PV基地2502およびLODESシステム2404の一方または両方から受け取った電力を配電網2408に出力することができ、および／または配電網2408から電力を受け取り、その電力をLODESシステム2404に出力することができる。PV基地2502、LODESシステム2404、および送電設備2406は一緒になって、複合型発電、送電、および貯蔵システムであってもよい発電プラント2500を構成することができる。PV基地2502により発電された電力は、送電設備2406を介して配電網2408に直接送給されもよく、またはまずLODESシステム2404に貯蔵されてもよい。ある特定の場合では、配電網2408に供給される電力は、全部がPV基地2502から送られてもよく、全部がLODESシステム2404から送られてもよく、またはPV基地2502およびLODESシステム2404の組合せから送られてもよい。複合型PV基地2502およびLODESシステム2404発電プラント2500からの電力の配電は、所定の長期（複数日または更に複数年）スケジュールに従って制御してもよく、または前日（24時間前通知）市場に従って制御してもよく、または1時間前市場に従って制御してもよく、またはリアルタイム価格設定シグナルに応じて制御してもよい。

【0174】

発電プラント2500の稼働の1つの例として、LODESシステム2404を使用して、PV基地2502により生産された電力を再整形し、「安定」させることができる。1つのそのような例では、PV基地2502は、490MWのピーク発電出力（容量）および24%の設備利用率（CF）を有してもよい。LODESシステム2404は、340MWの電力定格（容量）、150時間の定格持続時間（エネルギー／電力比）、および51,000MWhの定格エネルギーを有してもよい。別のそのような例では、PV基地

2502は、680MWのピーク発電出力（容量）および24%の設備利用率（CF）を有してもよい。LODESシステム2404は、410MWの電力定格（容量）、200時間の定格持続時間（エネルギー／電力比）、および82,000MWhの定格エネルギーを有してもよい。別のそのような例では、PV基地2502は、330MWのピーク発電出力（容量）および31%の設備利用率（CF）を有してもよい。LODESシステム2404は、215MWの電力定格（容量）、150時間の定格持続時間（エネルギー／電力比）、および32,250MWhの定格エネルギーを有してもよい。別のそのような例では、PV基地2502は、510MWのピーク発電出力（容量）および24%の設備利用率（CF）を有してもよい。LODESシステム2404は、380MWの電力定格（容量）、50時間の定格持続時間（エネルギー／電力比）、および19,000MWhの定格エネルギーを有してもよい。別のそのような例では、PV基地2502は、630MWのピーク発電出力（容量）および24%の設備利用率（CF）を有してもよい。LODESシステム2404は、380MWの電力定格（容量）、25時間の定格持続時間（エネルギー／電力比）、および9,500MWhの定格エネルギーを有してもよい。

【0175】

図10は、種々の実施形態の1つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる例示的なシステムを示す。具体的な例として、種々の実施形態の1つまたは複数の態様が組み込まれたバルクエネルギー貯蔵システムは、LODESシステム2404であってもよい。一例として、LODESシステム2404は、本明細書に記載されている種々の実施形態電池、本明細書に記載されている種々の電極などを含んでもよい。図10のシステムは、風力発電基地2402および光起電力（PV）基地2502が両方とも、発電プラント2600において一緒に作動する発電装置であってもよいことを除いて、図8および図9のシステムと類似していてもよい。PV基地2502、風力発電基地2402、LODESシステム2404、および送電設備2406は一緒になって、複合型発電、送電、および貯蔵システムであってもよい発電プラント2600を構成することができる。PV基地2502および／または風力発電基地2402により発電された電力は、送電設備2406を介して配電網2408に直接送給されもよく、またはまずLODESシステム2404に貯蔵されてもよい。ある特定の場合では、配電網2408に供給される電力は、全部がPV基地2502から送られてもよく、全部が風力発電基地2402から送られてもよく、全部がLODESシステム2404から送られてもよく、またはPV基地2502、風力発電基地2402、およびLODESシステム2404の組合せから送られてもよい。複合型風力発電基地2402、PV基地2502、およびLODESシステム2404発電プラント2600からの電力の配電は、所定の長期（複数日または更に複数年）スケジュールに従って制御してもよく、または前日（24時間前通知）市場に従って制御してもよく、または1時間前市場に従って制御してもよく、またはリアルタイム価格設定シグナルに応じて制御してもよい。

【0176】

発電プラント2600の稼働の1つの例として、LODESシステム2404を使用して、風力発電基地2402およびPV基地2502により生産された電力を再整形し、「安定」させることができる。1つのそのような例では、風力発電基地2402は、126MWのピーク発電出力（容量）および41%の設備利用率（CF）を有してもよく、PV基地2502は、126MWのピーク発電出力（容量）および24%の設備利用率（CF）を有してもよい。LODESシステム2404は、63MWの電力定格（容量）、150時間の定格持続時間（エネルギー／電力比）、および9,450MWhの定格エネルギーを有してもよい。別のそのような例では、風力発電基地2402は、170MWのピーク発電出力（容量）および41%の設備利用率（CF）を有してもよく、PV基地2502は、110MWのピーク発電出力（容量）および24%の設備利用率（CF）を有してもよい。LODESシステム2404は、57MWの電力定格（容量）、200時間の定格持続時間（エネルギー／電力比）、および11,400MWhの定格エネルギーを有してもよい。別のそのような例では、風力発電基地2402は、105MWのピーク発電出

力（容量）および51%の設備利用率（CF）を有してもよく、PV基地2502は、70MWのピーク発電出力（容量）および31%の設備利用率（CF）を有してもよい。LODESシステム2404は、61MWの電力定格（容量）、150時間の定格持続時間（エネルギー／電力比）、および9,150MWhの定格エネルギーを有してもよい。別のそのような例では、風力発電基地2402は、135MWのピーク発電出力（容量）および41%の設備利用率（CF）を有してもよく、PV基地2502は、90MWのピーク発電出力（容量）および24%の設備利用率（CF）を有してもよい。LODESシステム2404は、68MWの電力定格（容量）、50時間の定格持続時間（エネルギー／電力比）、および3,400MWhの定格エネルギーを有してもよい。別のそのような例では、風力発電基地2402は、144MWのピーク発電出力（容量）および41%の設備利用率（CF）を有してもよく、PV基地2502は、96MWのピーク発電出力（容量）および24%の設備利用率（CF）を有してもよい。LODESシステム2404は、72MWの電力定格（容量）、25時間の定格持続時間（エネルギー／電力比）、および1,800MWhの定格エネルギーを有してもよい。

10

20

30

40

50

【0177】

図11は、種々の実施形態の1つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる例示的なシステムを示す。具体的な例として、種々の実施形態の1つまたは複数の態様が組み込まれたバルクエネルギー貯蔵システムは、LODESシステム2404であってもよい。一例として、LODESシステム2404は、本明細書に記載されている種々の実施形態電池、本明細書に記載されている種々の電極などを含んでもよい。LODESシステム2404は、1つまたは複数の送電設備2406と電氣的に接続されていてもよい。このようにして、LODESシステム2404は、「スタンドアロン」様式で稼動して、市場価格付近でエネルギーをサヤ取り売買（arbitrator）すること、および／または送電制約を回避することができる。LODESシステム2404は、1つまたは複数の送電設備2406と電氣的に接続されていてもよい。送電設備2406は、配電網2408と電氣的に接続されていてもよい。LODESシステム2404は、送電設備2406から受け取った電力を貯蔵することができる。LODESシステム2404は、貯蔵された電力を送電設備2406に出力することができる。送電設備2406は、LODESシステム2404から受け取った電力を配電網2408に出力することができ、および／または配電網2408から電力を受け取り、その電力をLODESシステム2404に出力することができる。

【0178】

LODESシステム2404および送電設備2406は一緒になって、発電プラント900を構成することができる。一例として、発電プラント900は、電力消費に近い、送電制約の下流に位置していてもよい。そのような例示的な下流に位置する発電プラント2700では、LODESシステム2404は、24時間から500時間の持続時間を有してもよく、送電容量が顧客に役務を提供するのに十分でない時点でピーク電力消費をサポートするために、1年に1回または複数回の完全放電を起こしてもよい。加えて、そのような例示的な下流に位置する発電プラント2700では、LODESシステム2404は、夜間電気価格と昼間電気価格との差をサヤ取り売買し、顧客への電気役務の全体的なコストを削減するために、数回の浅い放電（毎日またはより高い頻度で）を起こしてもよい。さらなる例として、発電プラント2700は、発電に近い、送電制約の上流に位置していてもよい。そのような例示的な上流に位置する発電プラント2700では、LODESシステム2404は、24時間～500時間の持続時間を有してもよく、顧客に電気を分配するのに送電容量が十分ではない時点で過剰発電を吸収するために、1年に1回または複数回の完全充電を起こしてもよい。加えて、そのような例示的な上流に位置する発電プラント2700では、LODESシステム2404は、夜間電気価格と昼間電気価格との差をサヤ取り売買し、発電設備の出力の価値を最大化するために、数回の浅い充放電を（毎日またはより高い頻度で）起こしてもよい。

【0179】

図12は、種々の実施形態の1つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる例示的なシステムを示す。具体的な例として、種々の実施形態の1つまたは複数の態様が組み込まれたバルクエネルギー貯蔵システムは、LODESシステム2404であってもよい。一例として、LODESシステム2404は、本明細書に記載されている種々の実施形態電池、本明細書に記載されている種々の電極などを含んでいてもよい。LODESシステム2404は、データセンター、工場などの商業および産業（C&I）顧客2802と電氣的に接続されていてもよい。LODESシステム2404は、1つまたは複数の送電設備2406と電氣的に接続されていてもよい。送電設備2406は、配電網2408と電氣的に接続されていてもよい。送電設備2406は、配電網2408から電力を受け取り、その電力をLODESシステム2404に出力することができる。LODESシステム2404は、送電設備2406から受け取った電力を貯蔵することができる。LODESシステム2404は、貯蔵された電力をC&I顧客2802に出力することができる。このようにして、LODESシステム2404は、配電網2408から購入した電力を再整形して、C&I顧客2802の消費パターンに一致させるように稼動することができる。

10

20

30

40

50

【0180】

LODESシステム2404および送電設備2406は一緒になって、発電プラント2800を構成することができる。一例として、発電プラント2800は、電気消費の近く、すなわち、配電網2408とC&I顧客2802との間など、C&I顧客2802の近くに位置してもよい。そのような例では、LODESシステム2404は、24時間～500時間の持続時間を有してもよく、電力がより安価である時点で市場から電力を購入し、それによりLODESシステム2404を充電してもよい。次いで、LODESシステム2404は、市場価格が高価な時点で放電してC&I顧客2802に電力を提供し、したがってC&I顧客2802の市場購入を相殺することができる。代替的な構成として、発電プラント2800は、配電網2408とC&I顧客2802との間に位置するのではなく、PV基地、風力発電基地などの再生可能資源と再生可能資源に接続されていてもよい送電設備2406との間に位置していてもよい。そのような代替的な例では、LODESシステム2404は、24時間～500時間の持続時間を有してもよく、LODESシステム2404は、再生可能出力が利用可能であり得る時点で充電されてもよい。次いで、LODESシステム2404は、C&I顧客2802電力需要の部分または全部をカバーするように放電して、C&I顧客2802に再生可能な発電された電気を提供することができる。

【0181】

図13は、種々の実施形態の1つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる例示的なシステムを示す。具体的な例として、種々の実施形態の1つまたは複数の態様が組み込まれたバルクエネルギー貯蔵システムは、LODESシステム2404であってもよい。一例として、LODESシステム2404は、本明細書に記載されている種々の実施形態電池、本明細書に記載されている種々の電極などを含んでいてもよい。LODESシステム2404は、風力発電基地2402および1つまたは複数の送電設備2406と電氣的に接続されていてもよい。風力発電基地2402は、送電設備2406と電氣的に接続されていてもよい。送電設備2406は、C&I顧客2802と電氣的に接続されていてもよい。風力発電基地2402は、電力を発電することができ、風力発電基地2402は、発電した電力をLODESシステム2404および／または送電設備2406に出力することができる。LODESシステム2404は、風力発電基地2402から受け取った電力を貯蔵することができる。

【0182】

LODESシステム2404は、貯蔵された電力を送電設備2406に出力することができる。送電設備2406は、風力発電基地2402およびLODESシステム2404の一方または両方から受け取った電力をC&I顧客2802に出力することができる。風力発電基地2402、LODESシステム2404、および送電設備2406は一緒にな

って、複合型発電、送電、および貯蔵システムであってもよい発電プラント2900を構成することができる。風力発電基地2402により発電された電力は、送電設備2406を介してC&I顧客2802に直接送給されてもよく、またはまずLODESシステム2404に貯蔵されてもよい。ある特定の場合では、C&I顧客2802に供給される電力は、全部が風力発電基地2402から送られてもよく、全部がLODESシステム2404から送られてもよく、または風力発電基地2402およびLODESシステム2404の組合せから送られてもよい。LODESシステム2404を使用して、風力発電基地2402により発電された電気を再整形して、C&I顧客2802の消費パターンに一致させてもよい。1つのそのような例では、LODESシステム2404は、24時間～500時間の持続時間を有してもよく、風力発電基地2402による再生可能発電がC&I顧客2802負荷を超えた場合、充電してもよい。次いで、風力発電基地2402による再生可能発電がC&I顧客2802負荷を下回った場合、C&I顧客2802電気消費の一部または全部を相殺する安定的な再生可能プロファイルをC&I顧客2802に提供するように、LODESシステム2404を放電してもよい。

10

【0183】

図14は、種々の実施形態の1つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる例示的なシステムを示す。具体的な例として、種々の実施形態の1つまたは複数の態様が組み込まれたバルクエネルギー貯蔵システムは、LODESシステム2404であってもよい。一例として、LODESシステム2404は、本明細書に記載されている種々の実施形態電池、本明細書に記載されている種々の電極などを含んでいてもよい。LODESシステム2404は、大量の再生可能発電をマイクログリッドに統合し、例えば、PV基地2502および風力発電基地2402による再生可能発電の出力を、例えば、火力発電プラント3002（例えば、ガスプラント、石炭プラント、ディーゼル発電装置セット等、または火力発電法の組合せ）による既存の火力発電と調和させ、利用可能率が高い場合は再生可能発電および火力発電がC&I顧客2802負荷を供給するのに使用される発電プラント3000の一部であってもよい。発電プラント3000および火力発電プラント3002により構成されるマイクログリッドなどのマイクログリッドは、90%またはそれよりも高い利用可能率を提供することができる。PV基地2502および／または風力発電基地2402により発電された電力は、C&I顧客2802に直接送給されてもよく、またはまずLODESシステム2404に貯蔵されてもよい。

20

30

【0184】

ある特定の場合では、C&I顧客2802に供給される電力は、全部がPV基地2502から送られてもよく、全部が風力発電基地2402から送られてもよく、全部がLODESシステム2404から送られてもよく、全部が火力発電プラント3002から送られてもよく、またはPV基地2502、風力発電基地2402、LODESシステム2404、および／もしくは火力発電プラント3002の任意の組合せから送られてもよい。一例として、発電プラント3000のLODESシステム2404は、24時間～500時間の持続時間を有してもよい。具体的な例として、C&I顧客2802負荷は、ピークが100MWであってもよく、LODESシステム2404は、電力定格が14MWおよび持続時間が150時間であってもよく、天然ガスのコストは、\$6/100万英熱量(MMBTU)であってもよく、再生可能占有率は58%であってもよい。別の具体的な例として、C&I顧客2802負荷は、ピークが100MWであってもよく、LODESシステム2404は、電力定格が25MWおよび持続時間が150時間であってもよく、天然ガスのコストは、\$8/100万英熱量(MMBTU)であってもよく、再生可能占有率は65%であってもよい。

40

【0185】

図15は、種々の実施形態の1つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる例示的なシステムを示す。具体的な例として、種々の実施形態の1つまたは複数の態様が組み込まれたバルクエネルギー貯蔵システムは、LOD

50

E Sシステム2404であってもよい。一例として、L O D E Sシステム2404は、本明細書に記載されている種々の実施形態電池、本明細書に記載されている種々の電極などを含んでいてもよい。L O D E Sシステム2404を使用すると、原子力発電プラント3102（または、火力、バイオマスなどの他の柔軟性のない発電施設、ならびに／または1時間で定格電力の50%未満のランブ速度および80%またはそれよりも高い設備利用率を有する任意の他のタイプの発電プラント）を強化して、複合型L O D E Sシステム2404および原子力発電プラント3102により構成される発電プラント3100の複合出力に柔軟性を加えることができる。原子力発電プラント3102は、高い設備利用率および最高効率点で稼動することができ、L O D E Sシステム2404は、顧客電気消費および／または電気の市場価格を一致させるように原子力発電プラント3102の出力を効果的に再整形するように充放電することができる。例として、発電プラント3100のL O D E Sシステム2404は、24時間～500時間の持続時間を有してもよい。1つの具体的な例では、原子力発電プラント3102は、1,000MWの定格出力を有してもよく、原子力発電プラント3102は、電気の市場価格の下落のため、長期間の最小安定発電または操業停止さえも強制される場合がある。L O D E Sシステム2404は、市場価格の下落時の施設操業停止を回避し、充電することができ、その後、L O D E Sシステム2404は、市場価格の高騰時に放電し、総出力発電を増大することができる。

10

【0186】

図16は、種々の実施形態の1つまたは複数の態様をバルクエネルギー貯蔵システムの一部として使用することができる例示的なシステムを示す。具体的な例として、種々の実施形態の1つまたは複数の態様が組み込まれたバルクエネルギー貯蔵システムは、L O D E Sシステム2404であってもよい。一例として、L O D E Sシステム2404は、本明細書に記載されている種々の実施形態電池、本明細書に記載されている種々の電極などを含んでいてもよい。L O D E Sシステム2404は、S D E Sシステム3202と連携して稼動することができる。L O D E Sシステム2404およびS D E Sシステム3202は一緒になって、発電プラント3200を構成してもよい。一例として、L O D E Sシステム2404およびS D E Sシステム3202は、同時最適化することができ、それによりL O D E Sシステム2404は、複数日変動（例えば、市場価格、再生可能発電、電気消費など複数日変動）にわたる長期バックアップおよび／またはブリッジングを含む種々の役務を提供することができる。S D E Sシステム3202は、日中変動（例えば、市場価格、再生可能発電、電気消費などの日中変動）にわたる迅速な補助役務（例えば、電圧制御、周波数調整など）および／またはブリッジングを含む種々の役務を提供することができる。S D E Sシステム3202は、10時間未満の持続時間および80%よりも大きな往復効率を有してもよい。L O D E Sシステム2404は、24時間～500時間の持続時間および40%よりも大きな往復効率を有してもよい。1つのそのような例では、L O D E Sシステム2404は、150時間の持続時間を有してもよく、最大で1週間の再生可能発電不足について顧客電気消費をサポートすることができる。また、L O D E Sシステム2404は、日中の発電不足事象中の顧客の電気消費をサポートして、S D E Sシステム3202の容量を強化することができる。さらに、S D E Sシステム3202は、日中の発電不足事象中に顧客に供給し、電力調整ならびに電圧制御および周波数調整などの品質役務を提供することができる。

20

30

40

【0187】

様々な実施形態の態様の様々な例を以下の段落に記載する。

【0188】

実施例1．電池であって、鉄を含む第1の電極と、電解液と、第2の電極と、を含み、第1の電極または電解液は添加剤を含む、電池。実施例2．上記添加剤は、水素発生反応（H E R）活性が低い、および／または第1の電極の充電を改善する、元素を含有する、実施例1に記載の電池。実施例3．鉄は、直接還元鉄（D R I）および／または別の海綿鉄粉末を含む、実施例1または2に記載の電池。実施例4．元素は、スズおよび／またはアンチモンを含む、実施例1～3のいずれかに記載の電池。実施例5．添加剤は、スズ酸

50

ナトリウム三水和物 ($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、金属スズ、スズ酸カリウム三水和物 ($\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、酸化スズ (SnO_2)、円柱スズ鉛 ($\text{Pb}_3\text{Sn}_4\text{FeSb}_2\text{S}_{14}$)、銅鉄スズ硫化物 ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$)、鉛-スズ合金 (60/40 Sn/Pb はんだ、63/37 Sn/Pb はんだ、テルネ I 合金: 10~20% の Sn、残部の Pb)、亜鉛-スズ合金 (テルネ II 合金: 10~20% の Sn、残部の Zn)、またはスズ硫化物 (SnS または SnS_2) を含む、実施例 4 に記載の電池。実施例 6. 添加剤は、電解液中に 0.1 mM 以上の濃度である、実施例 1~5 のいずれかに記載の電池。実施例 7. 添加剤は、電解液中に約 10 mM の濃度である、実施例 6 に記載の電池。実施例 8. 添加剤は、電解液中に約 100 mM の濃度である、実施例 6 に記載の電池。実施例 9. 添加剤は、電解液中に約 10 mM~約 100 mM の濃度である、実施例 6 に記載の電池。実施例 10. 添加剤は、電解液中に約 650 mM の濃度である、または添加剤は、電解液中に約 50 mM の濃度である、実施例 6 に記載の電池。実施例 11. 添加剤は、電解液中に約 670 mM の濃度である、実施例 6 に記載の電池。実施例 12. 添加剤は、電解液中に約 750 mM の濃度である、実施例 6 に記載の電池。実施例 13. 添加剤は、電解液中で飽和限界以下である、実施例 6 に記載の電池。実施例 14. 添加剤は、第 1 の電極中に、第 1 の電極の約 0.1 重量%~第 1 の電極の約 20 重量%の量である、実施例 1~5 のいずれかに記載の電池。実施例 15. 添加剤は、第 1 の電極中に約 1 重量%の量である、実施例 14 に記載の電池。実施例 16. 添加剤は、第 1 の電極中に約 6 重量%の量である、実施例 14 に記載の電池。実施例 17. 添加剤は、第 1 の電極中に約 1 重量%~10 重量%の量である、実施例 14 に記載の電池。実施例 18. 電解液は、水酸化リチウム (LiOH)、水酸化カリウム (KOH) および/または水酸化ナトリウム (NaOH)、ならびに任意選択で硫化ナトリウム (Na_2S) を含む、実施例 1~17 のいずれかに記載の電池。実施例 19. 添加剤は、第 2 の電極上にめっきされている、実施例 1~18 のいずれかに記載の電池。実施例 20. 添加剤は、上記電解液中に懸濁されたリザーバ内に配置されている、実施例 1~19 のいずれかに記載の電池。実施例 21. 添加剤は、アンチモンを含む、実施例 1~3 および 18~20 のいずれかに記載の電池。実施例 22. 電解液が 1 つ以上の水酸化物を含み、電解液中の水酸化物の総濃度が約 6 M 以上である、実施例 1~21 のいずれかに記載の電池。実施例 23. 電解液が 1 つ以上の水酸化物を含み、電解液中の水酸化物の総濃度は 7 M を超える、実施例 1~21 のいずれかに記載の電池。実施例 24. 電解液中の総水酸化物濃度は、7 M を超え 11 M 以下である、実施例 23 に記載の電池。実施例 25. 電解液は、6 M 超の KOH と NaOH との組合せと、0.05 M 以上の LiOH とを含む、実施例 24 に記載の電池。実施例 26. 電解液は、 KOH のモル濃度は NaOH のモル濃度よりも高く、 NaOH のモル濃度は LiOH のモル濃度よりも高くなるような、より高濃度の KOH 、 NaOH 、および LiOH を含む、実施例 24 に記載の電池。実施例 27. 電解液中の総水酸化物濃度は、7 M を超え 10 M 未満である、実施例 23 に記載の電池。実施例 28. 電解液中の総水酸化物濃度は、7.5 M を超え 9.5 M 未満である、例えば項 23 に記載の電池。実施例 29. 電解液は KOH を含む、実施例 27 または 28 に記載の電池。実施例 30. 電解液は、少なくとも 0.05 M の LiOH を含む、実施例 22~29 のいずれかに記載の電池。実施例 31. 電解液は、 KOH 、 NaOH 、 LiOH 、 RbOH 、 CsOH 、 FrOH 、 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ra}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ およびこれらの混合物のうちの任意の 1 つ以上を含む、実施例 22~30 のいずれかに記載の電池。実施例 32. 電解液は、スルフィドを含む、実施例 22~31 のいずれかに記載の電池。実施例 33. 電解液中のスルフィド濃度は、0.001 M~0.5 M である、実施例 32 に記載の電池。実施例 34. 電解液は、スルフィドを含まない、実施例 21~30 のいずれかに記載の電池。実施例 35. 添加剤は、少なくとも部分的に固体である、実施例 1~34 のいずれかに記載の電池。実施例 36. 固体の表面積は、液体電解質相に添加剤の一定のフラックスが存在するようなレベルの反応性を提供するように、および/または液体電解質相中の添加剤濃度が選択された濃度以上に維持されるように、選択される、実施例 35 に記載の電池。

10

20

30

40

50

【0189】

実施例37．鉄を含む第1の電極と、電解液と、第2の電極と、を含む電池であって、電解液は1つまたは複数の水酸化物を含む、電池。

【0190】

実施例38．鉄は、直接還元鉄（DRI）または別の海綿鉄粉末である、実施例37に記載の電池。

【0191】

実施例39．直接還元鉄（DRI）または別の海綿鉄粉末を含む、第1の電極と、水酸化物を含む電解液と、第2の電極と、を含む電池であって、第1の電極または電解液は、添加剤を更に含み、上記添加剤は、スズ、鉛、またはアンチモンのうちの少なくとも1つを含む、電池。

10

【0192】

実施例40．電解液中の総水酸化物濃度は、約6M以上である、実施例37～39のいずれかに記載の電池。実施例41．電解液中の総水酸化物濃度は、7Mを超える、実施例37～39のいずれかに記載の電池。電解液中の総水酸化物濃度は、7Mを超え11M以下である、実施例41に記載の電池。実施例43．電解液は、6M超のKOHとNaOHとの組合せと、0.05M以上のLiOHとを含む、実施例42に記載の電池。実施例44．電解液は、KOHのモル濃度はNaOHのモル濃度よりも高く、NaOHのモル濃度はLiOHのモル濃度よりも高くなるような、より高濃度のKOH、NaOH、およびLiOHを含む、実施例42に記載の電池。実施例45．電解液中の総水酸化物濃度は、7Mを超え10M未満である、実施例37～39のいずれかに記載の電池。実施例46．電解液中の総水酸化物濃度は、7.5Mを超え9.5M未満である、実施例37～39のいずれかに記載の電池。実施例47．電解液はKOHを含む、実施例45または46に記載の電池。実施例48．電解液は、少なくとも0.05MのLiOHを含む、実施例37～47のいずれかに記載の電池。実施例49．電解液は、KOH、NaOH、LiOH、RbOH、CsOH、FrOH、Be(OH)₂、Ca(OH)₂、Mg(OH)₂、Sr(OH)₂、Ra(OH)₂、Ba(OH)₂およびこれらの混合物のうちの任意の1つ以上を含む、実施例37～48のいずれかに記載の電池。実施例50．電解液は、スルフィドを含む、実施例37～49のいずれかに記載の電池。実施例51．電解液中のスルフィド濃度は、0.001M～0.5Mである、実施例50に記載の電池。実施例52．電解液は、スルフィドを含まない、実施例37～49のいずれかに記載の電池。

20

30

【0193】

実施例53．1つまたは複数の電池のスタックを備えるバルクエネルギー貯蔵システムであって、1つまたは複数の電池のうちの少なくとも1つは、実施例1～52のいずれかに記載の電池を含む、バルクエネルギー貯蔵システム。実施例54．バルクエネルギー貯蔵システムは、長期エネルギー貯蔵（LODES）システムである、実施例53に記載のバルクエネルギー貯蔵システム。実施例55．LODESシステムは、24時間よりも長い期間放電するように構成されている、実施例54に記載のバルクエネルギー貯蔵システム。実施例56．LODESシステムは、30時間よりも長い期間放電するように構成されている、実施例55に記載のバルクエネルギー貯蔵システム。実施例57．LODESシステムは、100時間よりも長い期間放電するように構成されている、実施例55に記載のバルクエネルギー貯蔵システム。実施例58．LODESシステムは、150時間よりも長い期間放電するように構成されている、実施例55に記載のバルクエネルギー貯蔵システム。

40

【0194】

実施例59．鉄ベースの電極を有する電池を稼働する方法であって、実施例1～36のいずれかに記載の添加剤を電池に添加する工程；および／または実施例37～52のいずれかに記載の水酸化物を電池に添加する工程、を含む、方法。実施例60．鉄ベースの電極は、DRIまたは別の海綿鉄粉末を含む、実施例59に記載の方法。実施例61．1つまたは複数の有機添加剤を電池の電解液に添加する工程を更に含む、実施例59に記載の

50

方法。実施例 62. 1つまたは複数の有機添加剤は、1種以上のアルキルポリグルコシドを含む、実施例 61 に記載の方法。実施例 63. 電池の集電体にスズを組み込む工程を更に含む、実施例 59～62 のいずれかに記載の方法。実施例 64. 海綿鉄の還元の前に、選択された添加剤を、海綿鉄の製造に使用される粉末混合物に組み込む工程を更に含む、実施例 59～62 のいずれかに記載の方法。実施例 65. HOR 触媒を電池に添加する工程を更に含む、実施例 59～64 のいずれかに記載の方法。実施例 66. 可溶性または準可溶性の形態で水素をトラップする工程を更に含む、実施例 59～65 のいずれかに記載の方法。実施例 67. スルフィドの正極への移行を低減するため、またはアノードから放出されたスルフィドまたはサルフェートを消費するために、添加剤をアノードおよび／または電解液に添加する工程；および／または特定のイオンの移行を妨げるために、アニオン選択膜またはセパレータを追加する工程、を更に含む、実施例 59～66 のいずれかに記載の方法。実施例 68. 添加剤および／またはアニオン選択膜もしくはセパレータは、リグニンおよびその誘導体、例えば、リグノスルホネートを含む、実施例 67 に記載の方法。

10

【0195】

実施例 69. 電池の電解液に 1つまたは複数の有機添加剤を添加する工程を含む、方法。実施例 70. 1つまたは複数の有機添加剤は、1種以上のアルキルポリグルコシドを含む、実施例 69 に記載の方法。

【0196】

実施例 71. 電池の集電体にスズを組み込む工程を含む、方法。

20

【0197】

実施例 72. 海綿鉄の還元の前に、選択された添加剤を、海綿鉄の製造に使用される粉末混合物に組み込む工程と、製造された海綿鉄から電池の電極を形成する工程と、を含む、方法。

【0198】

実施例 73. HOR 触媒を電池に添加する工程を含む、方法。

【0199】

実施例 74. 可溶性または準可溶性の形態で水素をトラップする工程を含む、方法。

【0200】

実施例 75. スルフィドの正極への移行を低減するため、またはアノードから放出されたスルフィドまたはサルフェートを消費するために、添加剤を電池のアノードおよび／または電解液に添加する工程；および／または特定のイオンの移行を妨げるために、アニオン選択膜またはセパレータを電池に追加する工程、を含む、方法。実施例 76. 添加剤および／またはアニオン選択膜もしくはセパレータは、リグニンおよびその誘導体、例えば、リグノスルホネートを含む、請求項 75 に記載の方法。

30

【0201】

実施例 77. 電解液は、1つまたは複数の有機添加剤を含む、実施例 1～52 のいずれかに記載の電池、および／または実施例 53～58 のいずれかに記載のバルクエネルギー貯蔵システム。実施例 78. 1つまたは複数の有機添加剤は、1種以上のアルキルポリグルコシドを含む、実施例 77 に記載の電池および／またはバルクエネルギー貯蔵システム。

40

【0202】

実施例 79. その中に組み込まれたスズを有する集電体を更に含む、実施例 1～52、77、および 78 のいずれかに記載の電池、および／または実施例 53～58、77、および 78 のいずれかに記載のバルクエネルギー貯蔵システム。

【0203】

実施例 80. DRI または別の海綿鉄粉末は、DRI または別の海綿鉄粉末の製造に使用された粉末混合物に組み込まれた、選択された添加剤を含む、実施例 1～52、および 77～79 のいずれかに記載の電池、および／または実施例 53～58、および 77～79 のいずれかに記載のバルクエネルギー貯蔵システム。

50

【0204】

実施例81．HOR触媒および／または水素ゲッターを更に含む、実施例1～52、および77～80のいずれかに記載の電池、および／または実施例53～58、および77～80のいずれかに記載のバルクエネルギー貯蔵システム。

【0205】

実施例82．第1の電極および／または電解液中の添加剤であって、スルフィドの第2の電極への移行を低減するため、または第1の電極から放出されたスルフィドまたはサルフェートを消費するための、添加剤；および／または特定のイオンの移行を妨げるための、アニオン選択膜またはセパレータ、を更に含む、実施例1～52、および77～81のいずれかに記載の電池、および／または実施例53～58、および77～81のいずれかに記載のバルクエネルギー貯蔵システム。実施例83．添加剤および／またはアニオン選択膜もしくはセパレータは、リグニンおよびその誘導体、例えば、リグノスルホネートを含む、実施例82に記載の電池および／またはバルクエネルギー貯蔵システム。

10

【0206】

実施例84．電解液は、1つまたは複数の有機添加剤を含む、電池および／またはバルクエネルギー貯蔵システム。実施例85．1つまたは複数の有機添加剤は、1種以上のアルキルポリグルコシドを含む、実施例84に記載の電池および／またはバルクエネルギー貯蔵システム。

【0207】

実施例86．集電体は、そこに組み込まれたスズを有する、電池および／またはバルクエネルギー貯蔵システム。

20

【0208】

実施例87．電池および／またはバルクエネルギー貯蔵システムであって、DRIまたは別の海綿鉄粉末の製造に使用された粉末混合物に組み込まれた、選択された添加剤を含む、DRIまたは別の海綿鉄粉末を含む電極を有する、電池および／またはバルクエネルギー貯蔵システム。

【0209】

実施例88．HOR触媒および／または水素ゲッターを含む、電池および／またはバルクエネルギー貯蔵システム。

【0210】

実施例89．電池および／またはバルクエネルギー貯蔵システムであって、第1の電極および／または電解液中の添加剤であって、スルフィドの第2の電極への移行を低減するため、または第1の電極から放出されたスルフィドまたはサルフェートを消費するための、添加剤；および／または特定のイオンの移行を妨げるための、アニオン選択膜またはセパレータを含む、電池および／またはバルクエネルギー貯蔵システム。実施例90．添加剤および／またはアニオン選択膜もしくはセパレータは、リグニンおよびその誘導体、例えば、リグノスルホネートを含む、実施例89に記載の電池および／またはバルクエネルギー貯蔵システム。

30

【0211】

上述の方法に関する記載は、説明のための例として提供されているに過ぎず、種々の実施形態のステップが、提示されている順序で実施されなければならないことを要求または示唆することを意図するものではない。当業者であれば理解することになるが、上述の実施形態におけるステップの順序は、任意の順序で実施することができる。「その後」、「次いで」、「次に」などの単語は、必ずしもステップの順序を限定することを意図したものではなく、こうした単語は、方法の記載にわたって読者をガイドするために使用されている場合がある。さらに、例えば、冠詞「a」、「an」、または「the」を使用した、単数形の特許請求要素への言及はすべて、要素を単数形に限定するものとして解釈されるべきではない。

40

【0212】

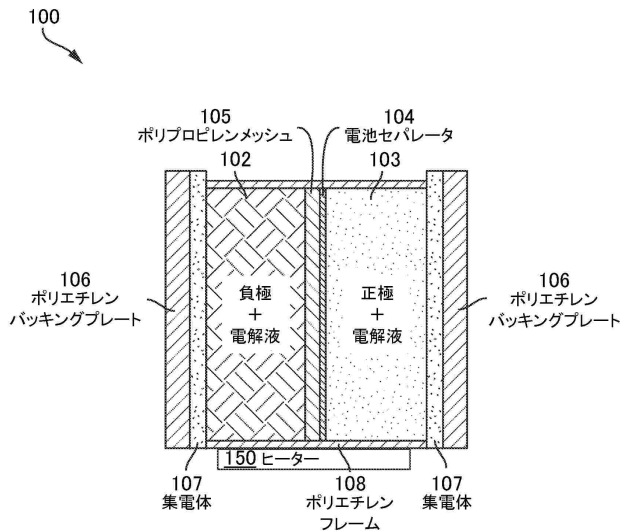
開示された実施形態の上述の記載は、当業者であれば誰でも、記載された実施形態を製

50

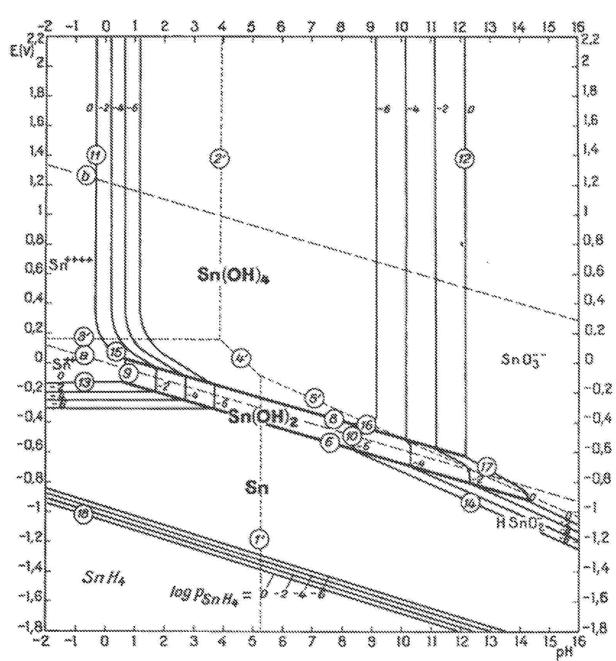
造または使用することが出来るように提供される。これらの実施形態に対する種々の改変は、当業者であれば直ちに明らかになり、本明細書で規定されている基本原理は、本開示の範囲から逸脱することなく他の実施形態に適用することができる。従って、本発明は、本明細書で示される実施形態に限定されることを意図しておらず、以下の特許請求の範囲、並びに本明細書で開示される原理および新規特徴と一致する最も幅広い範囲が与えられるべきである。

【図面】

【図 1】

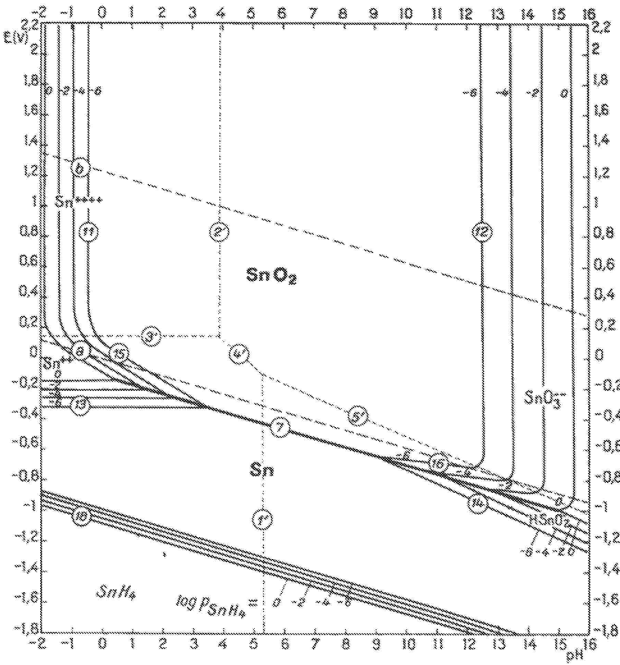


【図 2 A】



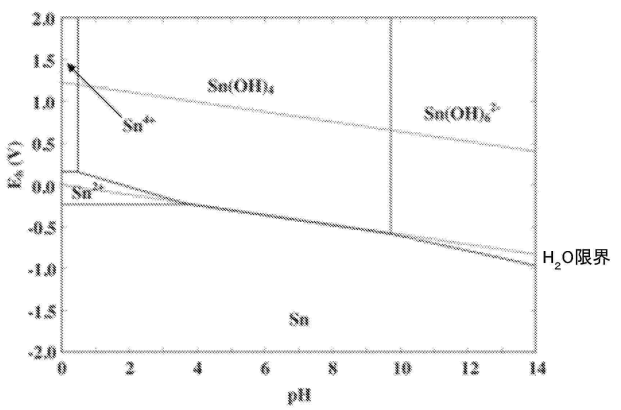
25℃におけるスズ-水系の電位-pH平衡状態図
[水酸化物Sn(OH)₂およびSn(OH)₄を検討]

【図 2 B】



25°Cにおけるスズ-水系の電位-pH平衡状態図
[水酸化物SnOおよびSnO₂を検討]

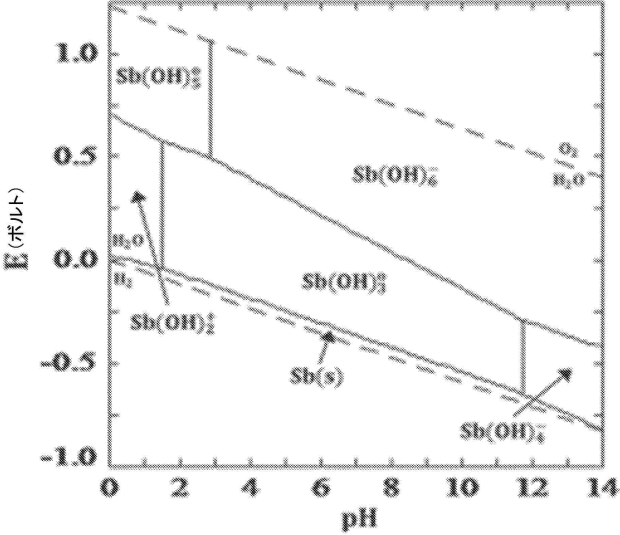
【図 2 C】



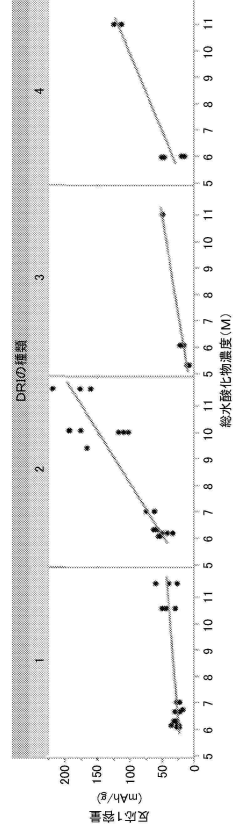
10

20

【図 3】



【図 4】

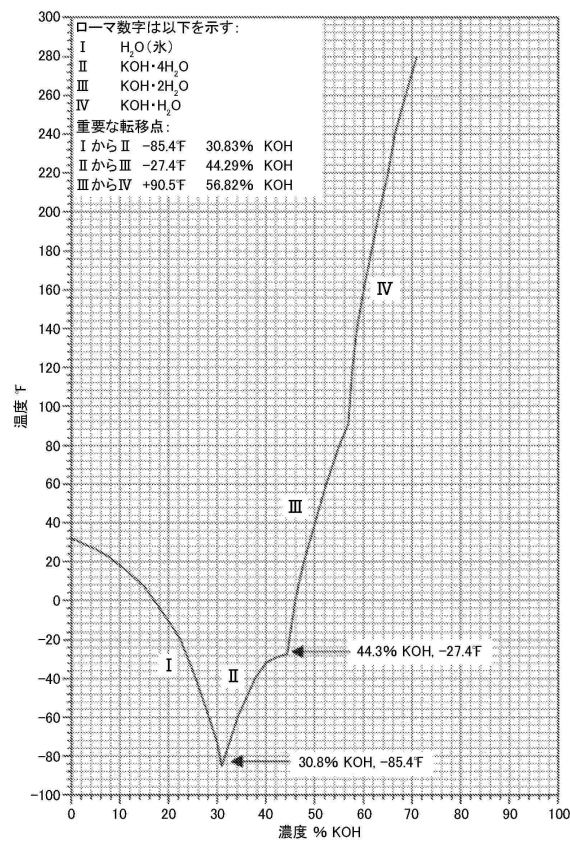


30

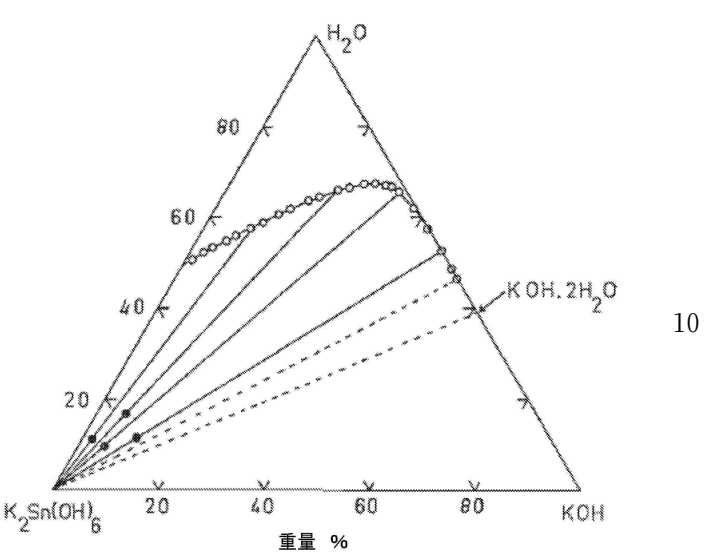
40

50

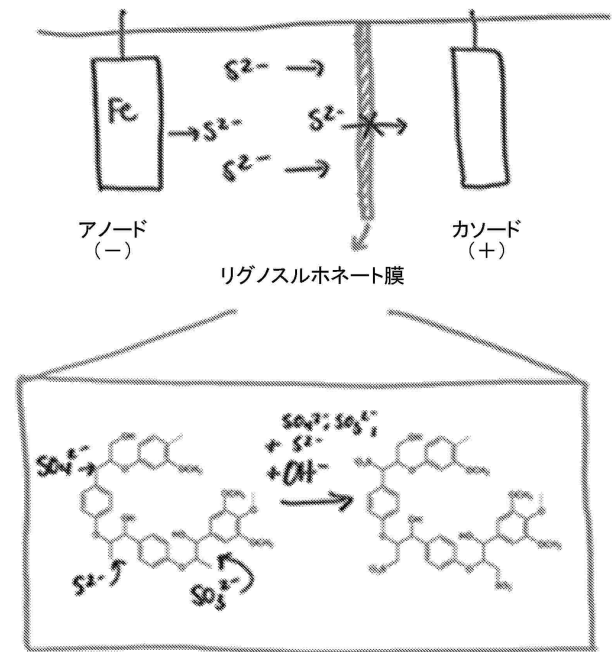
【図 5】



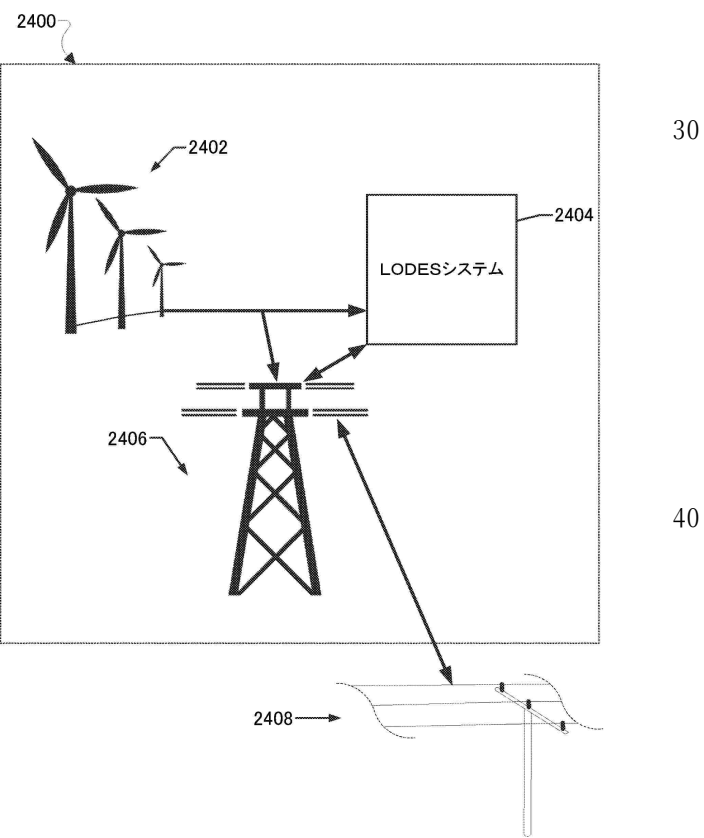
【図 6】



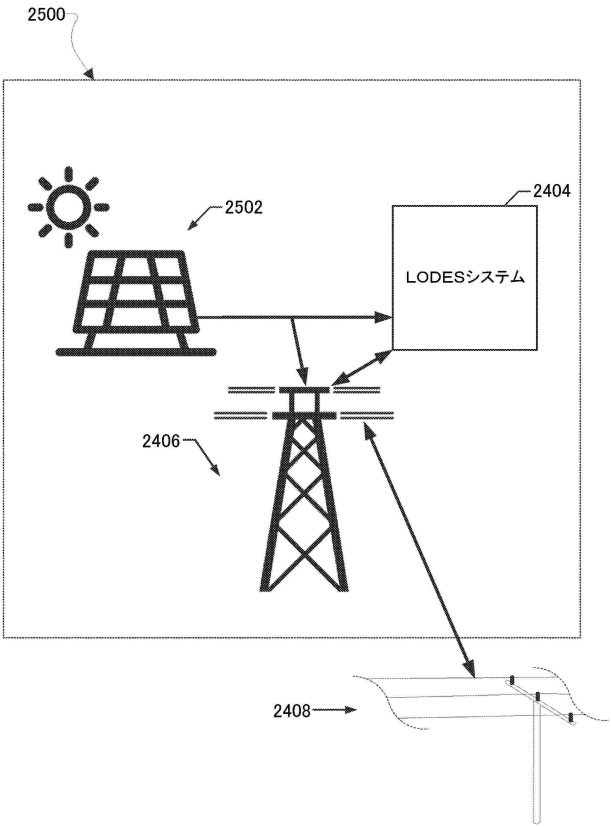
【図 7】



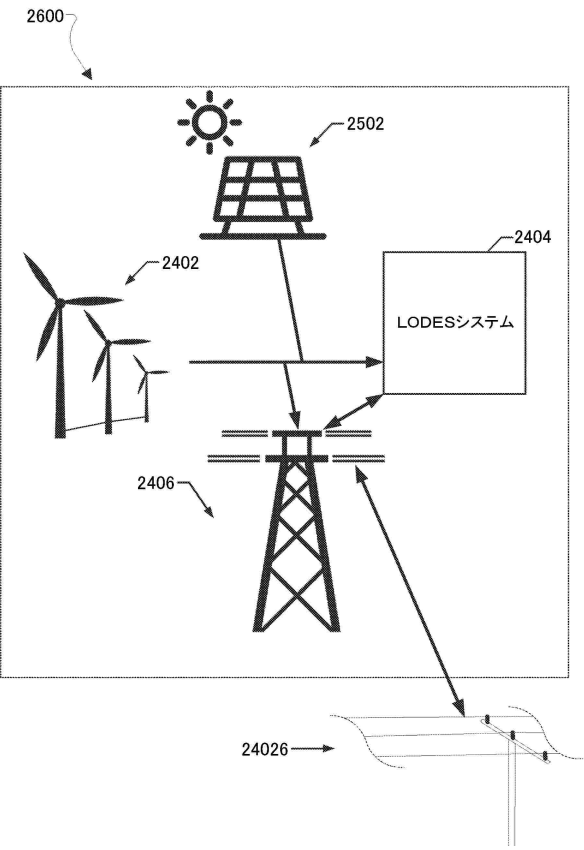
【図 8】



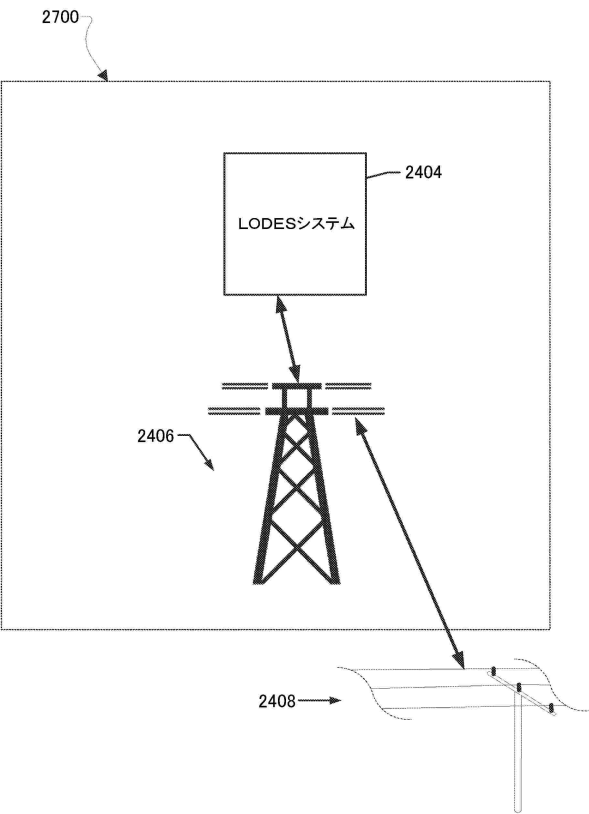
【図 9】



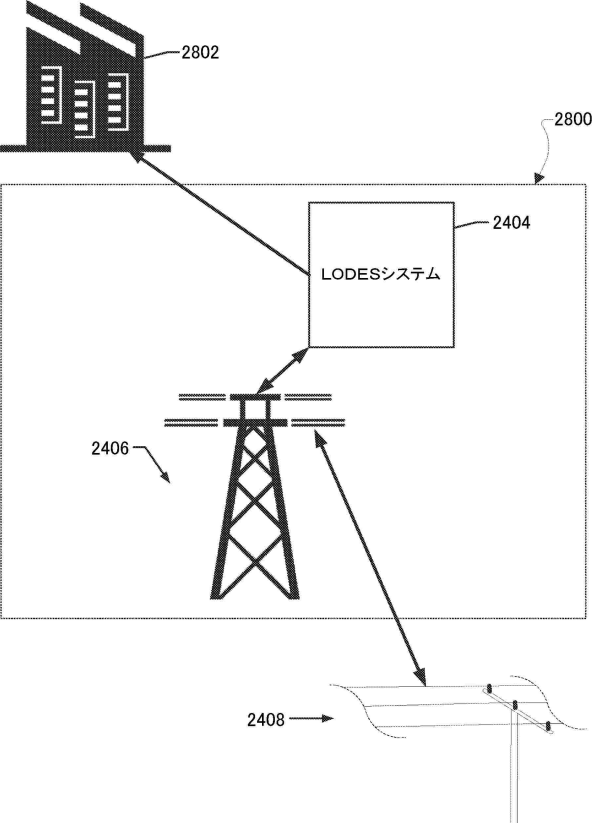
【図 10】



【図 11】



【図 12】



10

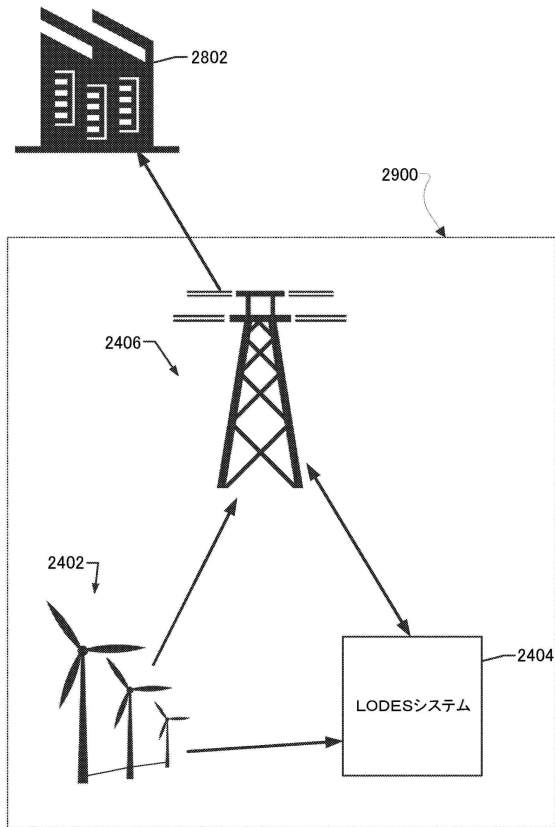
20

30

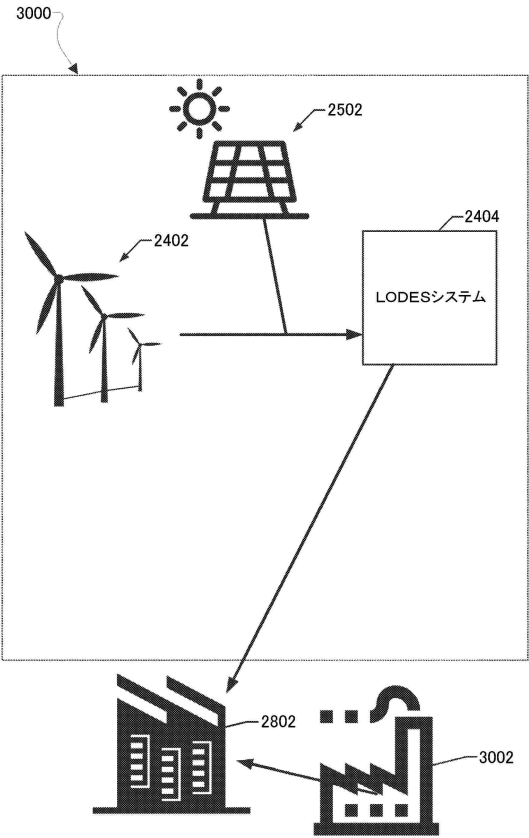
40

50

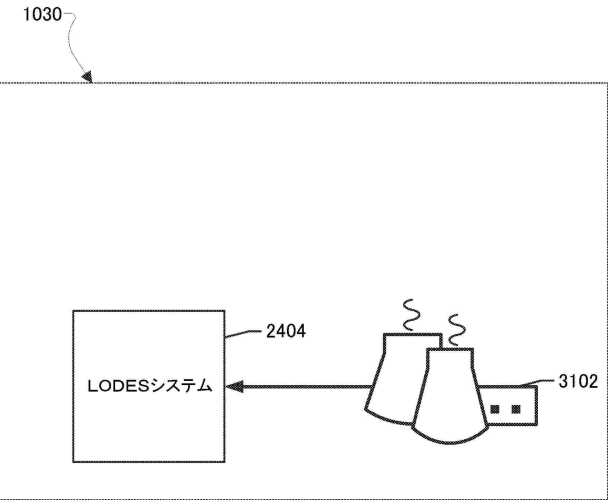
【図 1 3】



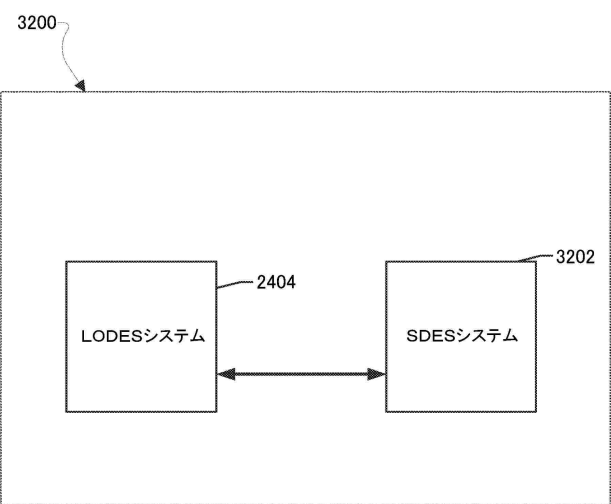
【図 1 4】



【図 1 5】



【図 1 6】



10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2022/026844
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 10/26(2006.01); H01M 8/18(2006.01); H01M 4/24(2006.01); H01M 50/429(2021.01) 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 10/26(2006.01); C01G 3/12(2006.01); C01G 53/11(2006.01); H01M 10/48(2006.01); H01M 4/02(2006.01); H01M 4/04(2006.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/38(2006.01); H01M 4/505(2010.01); H01M 4/62(2006.01) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: directed reduced iron, sponge iron, battery, hydrogen evolution reaction, DRI		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2021-0028452 A1 (FORM ENERGY INC.) 28 January 2021 (2021-01-28) claims 1-4, 11; paragraphs [0101], [0112], [0181], [0300], [0301], [0329], [0330]	1-17,27-35,59,74
A	US 2020-0036002 A1 (FORM ENERGY INC.) 30 January 2020 (2020-01-30) the entire document	1-17,27-35,59,74
A	US 2021-0028457 A1 (FORM ENERGY INC.) 28 January 2021 (2021-01-28) the entire document	1-17,27-35,59,74
A	US 8480932 B2 (TAKEUCHI, T. et al.) 09 July 2013 (2013-07-09) the entire document	1-17,27-35,59,74
A	EP 3322003 A1 (KOBEL STEEL, LTD.) 16 May 2018 (2018-05-16) the entire document	1-17,27-35,59,74
☐ 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 21 September 2022		Date of mailing of the international search report 21 September 2022
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer KIM, Yeon Kyung Telephone No. +82-42-481-3325

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2019)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2022/026844

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.: **23,26,39,42-46,48,49,55,65,70**
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:
Claims 23,26,39,42-46,48,49,55,65,70 are regarded to be unclear because they refer to claims which do not comply with PCT Rule 6.4(a).
3. ☒ Claims Nos.: **18-22, 24, 25, 36-38, 40, 41, 47, 50-54, 64, 66-69**
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:

Group I, claims 1-55, 59, 64-70, 74, directed to a battery comprising a first electrode, an electrolyte and a second electrode, wherein the first electrode or the electrolyte includes an additive.

Group II, claims 56, 57, 71, 72, directed to a method comprising adding one or more organic additives to an electrolyte of a battery.

Group III, claims 58, 73, directed to a method comprising incorporating tin into a current collector of a battery.

Group IV, claims 60, 75, directed to a method comprising adding a HOR catalyst to the battery.

Group V, claim 61, directed to a method comprising trapping hydrogen in a soluble or quasi-soluble form.

Group VI, claims 62, 63, 76, 77, directed to a method comprising adding additives to an anode and/or electrolyte of a battery to reduce migration of sulfide to a positive electrode or consume the sulfide or sulfate released from the anode; and/or adding anion-selective membranes or separators to the battery to impede migration of specific ions.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2022/026844

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

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.: **1-55, 59, 64-70, 74**

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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/US2022/026844

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2021-0028452	A1	28 January 2021	AU	2020-322436	A1	04 February 2021
				AU	2020-323485	A1	04 February 2021
				AU	2020-323485	A8	04 February 2021
				EP	4004997	A1	01 June 2022
				EP	4005006	A1	01 June 2022
				KR	10-2022-0078562	A	10 June 2022
				KR	10-2022-0110168	A	05 August 2022
				US	2021-0028457	A1	28 January 2021
				WO	2021-021681	A1	04 February 2021
				WO	2021-021685	A1	04 February 2021
				WO	2021-236347	A2	25 November 2021
				WO	2021-236347	A3	03 February 2022
US	2020-0036002	A1	30 January 2020	AU	2019-310592	A1	21 January 2021
				BR	112021000258	A2	20 April 2021
				CA	3105128	A1	30 January 2020
				CN	112805851	A	14 May 2021
				EP	3830888	A1	09 June 2021
				JP	2021-533552	A	02 December 2021
				KR	10-2021-0027538	A	10 March 2021
				WO	2020-023912	A1	30 January 2020
US	2021-0028457	A1	28 January 2021	US	2021-0028452	A1	28 January 2021
				WO	2021-021681	A1	04 February 2021
				WO	2021-021685	A1	04 February 2021
US	8480932	B2	09 July 2013	JP	2009-215127	A	24 September 2009
				JP	5126834	B2	23 January 2013
				US	2011-0037037	A1	17 February 2011
				WO	2009-113460	A1	17 September 2009
EP	3322003	A1	16 May 2018	CN	107735885	A	23 February 2018
				JP	2017-092019	A	25 May 2017
				JP	2020-074293	A	14 May 2020
				JP	6935659	B2	15 September 2021
				US	2018-0219220	A1	02 August 2018
				WO	2017-006666	A1	12 January 2017

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2019)

10

20

30

40

50

フロントページの続き

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,N
E,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,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JM,JO,J
P,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,N
A,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,
TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

- (72)発明者 ウッドフォード ウィリアム ヘンリー
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 02143 サマービル デーン ストリート 30 フォーム
エナジー インク 内
- (72)発明者 アイゼナハ レベッカ マリー
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 02143 サマービル デーン ストリート 30 フォーム
エナジー インク 内
- (72)発明者 ニューハウス ジョセリン マリー
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 02143 サマービル デーン ストリート 30 フォーム
エナジー インク 内
- (72)発明者 パーキンス ニコラス リード
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 02143 サマービル デーン ストリート 30 フォーム
エナジー インク 内
- (72)発明者 テイラー オリビア クレア
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 02143 サマービル デーン ストリート 30 フォーム
エナジー インク 内
- (72)発明者 シュローダー ケル ウィリアム
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 02143 サマービル デーン ストリート 30 フォーム
エナジー インク 内
- (72)発明者 トーマス アリエ カレン
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 02143 サマービル デーン ストリート 30 フォーム
エナジー インク 内

F ターム (参考) 5H028 AA06 EE01 EE02 FF02 HH03
5H032 AA02 AS01 AS11 CC11 CC16 EE01 HH02