

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6335303号
(P6335303)

(45) 発行日 平成30年5月30日 (2018. 5. 30)

(24) 登録日 平成30年5月11日 (2018. 5. 11)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 12/08 (2006. 01)	HO 1 M 12/08 K
	HO 1 M 12/08 C

請求項の数 13 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2016-537399 (P2016-537399)	(73) 特許権者	516052825
(86) (22) 出願日	平成26年8月19日 (2014. 8. 19)		イーゼットエヌ インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2016-532270 (P2016-532270A)		カナダ国, オンタリオ州 エム6エス 1
(43) 公表日	平成28年10月13日 (2016. 10. 13)		エス6, トロント, 3 ウェザーベル ス
(86) 国際出願番号	PCT/IB2014/002144		トリート
(87) 国際公開番号	W02015/028887	(74) 代理人	100114775
(87) 国際公開日	平成27年3月5日 (2015. 3. 5)		弁理士 高岡 亮一
審査請求日	平成29年8月9日 (2017. 8. 9)	(74) 代理人	100121511
(31) 優先権主張番号	61/870, 104		弁理士 小田 直
(32) 優先日	平成25年8月26日 (2013. 8. 26)	(74) 代理人	100202751
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 岩堀 明代
(31) 優先権主張番号	14/462, 019	(74) 代理人	100191086
(32) 優先日	平成26年8月18日 (2014. 8. 18)		弁理士 高橋 香元
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
早期審査対象出願		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 金属に蓄電するための電気化学システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ハウジングと、
前記ハウジング内に配置される電解液と、
金属材料と、
前記電解液に少なくとも部分的に浸漬された複数の充電アノード及び複数の充電カソードと、
前記電解液に浸漬された複数の放電カソードと、並びに
前記放電カソードと隣接する複数の第1のスペースと、
を備える、電気化学セルシステムであって、

前記ハウジングは単一のコンテナであり、且つ、前記複数の充電カソード、前記複数の充電アノード、前記複数の放電カソード及び複数の放電アノードが、前記単一のコンテナの中に全て収容され、

前記充電カソード及び前記充電アノードは前記放電カソードの上にあり、
充電中に前記金属材料は電気化学的に前記充電カソード上に析出し、
前記充電カソード上に析出した前記金属材料は少なくとも断続的に取り除かれ、
前記金属材料が前記第1のスペースに位置する場合、前記金属材料は複数の放電アノードを形成し、且つ

放電中、前記金属材料は電気化学的に溶解する、電気化学セルシステム。

【請求項 2】

10

20

前記第1のスペースが満杯になった場合に、超過した金属材料を貯蔵するため前記放電カソード上に第2のスペースを更に備える、請求項1に記載の電気化学セルシステム。

【請求項3】

前記電解液の濃度を均一化するために少なくとも断続的に前記電解液を対流させる、請求項1に記載の電気化学セルシステム。

【請求項4】

前記ハウジングのうち前記電解液と接触している部分が空気を透過しない、請求項1に記載の電気化学セルシステム。

【請求項5】

前記金属材料は、亜鉛、アルミニウム、マグネシウム、リチウム、鉄、カドミウム、鉛、スズ、ビスマス、インジウム及びアンチモン又はそれら金属の合金からなる群から選択される金属を含む、請求項1に記載の電気化学セルシステム。

10

【請求項6】

前記電気化学セルシステムが、前記充電アノード及び前記放電カソードにおける電気化学反応のための化学薬品を更に含み、且つ

前記化学薬品は酸素、臭素、塩素、塩化鉄、バナジウム塩、塩化クロム、塩化チタン、及び塩化セリウムからなる群から選択される、請求項1に記載の電気化学セルシステム。

【請求項7】

拭く、又は擦る、又は振る、又は振動させる又はそれらの組合せによって前記金属材料を取り除く、請求項1に記載の電気化学セルシステム。

20

【請求項8】

前記金属材料が前記充電カソードから除去される際、前記金属材料が重力によって前記第1のスペースへ移動する、請求項1に記載の電気化学セルシステム。

【請求項9】

フィルター材料を介して前記第1のスペースと流体連通するチャンバを更に備える、請求項1に記載の電気化学セルシステム。

【請求項10】

30

前記放電カソードが、1つ以上の酸素膜電極と、前記酸素膜電極により封止されたキャビティと、前記酸素膜電極の表面を覆う1つ以上のセパレータと、並びに空気又は酸素含有ガスを前記キャビティの内と外に通すための入口及び出口と、を備える、請求項1に記載の電気化学セルシステム。

【請求項11】

充電中の前記金属材料の析出及び放電中の前記金属材料の溶解が、同時に実行される、請求項1に記載の電気化学セルシステム。

【請求項12】

ハウジングと、

前記ハウジング内に収容される電解液と、

40

前記電解液中に浸漬された1つ以上の酸素カソード及び前記酸素カソードの間にある1つ以上の第1のスペースと、

金属材料であって、前記第1のスペースに位置する場合に1つ以上の放電アノードを形成する、金属材料と、並びに

前記電解液に少なくとも部分的に浸漬された1つ以上の充電アノード及び1つ以上の充電カソードと、

を備える電気化学セルシステムであって、

前記ハウジングは単一のコンテナであって、且つ1つ以上の充電カソード、1つ以上の充電アノード、前記1つ以上の酸素カソード及び前記1つ以上の放電アノードが、前記単一のコンテナの内部に全て収容され、

50

前記金属材料は充電中に前記充電カソード上に析出し、
前記金属材料は少なくとも断続的に前記充電カソードから取り除かれ、
前記充電カソード及び充電アノードは前記酸素カソード上にあり、
前記電気化学セルシステムは、前記第1のスペースが満杯になった場合に前記金属材料を収容するため、(a)前記酸素カソードと(b)前記充電カソード及び充電アノードとの間に位置する第2のスペースを更に備え、
各前記酸素カソードは、空気又は酸素含有ガスを収容するため、1つ以上の酸素膜電極により封止されたキャビティを備え、
前記金属材料は、放電中に溶解し、且つ
前記電解液は、少なくとも断続的に対流している、
電気化学セルシステム。

10

【請求項13】

請求項1に記載の電気化学セルシステムを用いて電気を発生させ且つ貯蔵するための方法であって、前記方法は、

前記ハウジング内に収容された前記電解液に少なくとも浸漬された前記複数の充電カソード及び前記複数の充電アノードを備える充電組立体を用いて、前記金属材料の電気化学的な析出により、電気を貯蔵することと、

前記充電カソード上に析出した金属材料を取り除くことと、

前記金属材料を、前記複数の放電カソードの間にある前記複数の第1のスペースに配置することであって、それにより前記電解液に少なくとも部分的に浸漬された放電組立体を形成し、

20

前記第1のスペースにある前記金属材料は、前記複数の放電アノードを形成する、ことと、

前記第1のスペースが満杯になった場合に、前記放電組立体の上にある第2のスペースに前記金属材料を収容することと、

前記放電組立体中の前記金属材料の電気化学的な溶解によって電気を発生させることと、及び

前記ハウジング内の前記電解液を対流させることと、を含む方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】**【0001】**

優先権の主張

本願は、2013年8月26日に出願された米国特許仮出願整理番号第61/870,104号に基づく優先権を主張するものである。

【背景技術】**【0002】**

本発明は、電気エネルギー貯蔵のための電気化学技術に関し、特に、金属空気バッテリー、燃料電池、及びフローバッテリーに関する。

【0003】

40

蓄電は、太陽及び風などの再生可能エネルギー源の効果的利用のための重要な実現技術である。ほんの一瞬から約1時間までの短時間と、数時間から数十又は数百時間までの長時間との、貯蔵時間に基づく電力貯蔵用途の2つの広いカテゴリが存在する。短時間型は、通常は、電力の信頼性及び品質を保証するべく電力サポートのために用いられ、これに関して商業用途の初期段階の技術が存在する。長時間型は、低コストで発電と電気の使用との間の時間を分離する用途に必要とされる。現在は、揚水式蓄電を除いて長時間型の蓄電に関する商業的に実現可能な技術は存在していない。しかしながら、揚水式蓄電は、地質環境の制約に起因する適切な土地の利用可能性によって制限される。

【0004】

金属空気、特に、亜鉛空気電気化学システムが、低コストの大規模なエネルギー貯蔵に

50

関する有望な技術として見られている。充電可能なバッテリー、機械的に及び水力により再充電可能な燃料電池を含む亜鉛空気化学に基づくエネルギー貯蔵システムを開発する継続する試みがなされている (X. G. Zhang による総説: “Zinc Electrodes”, 及び S. Smedley and X. G. Zhang, “Zinc-Air: Hydraulic Recharge”, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Eds. Junge n Garche etc., Amsterdam: Elsevier, 2009 参照)。

【0005】

電氣的に再充電可能な亜鉛空気バッテリーは高いエネルギー密度を有する。主な技術的問題は、二機能の空気カソードの速い劣化と周期的な放電及び充電中の亜鉛アノードの形態学の有害な変化である。これらの技術的課題を解決するべく多くの開発の試みがなされている。いくつかの最近の開発は、米国特許出願、例えば、US 2010/0021303 及び US 2010/0316935 から認識することができる。

【0006】

亜鉛空気燃料電池に関して、亜鉛活性アノード材料は、燃料に似ており、電着によって生成及び再生することができる。電着による亜鉛材料の生成は、蓄電する機能を果たす。析出した金属材料は、流体の形態の電解液と共に、金属亜鉛に蓄えられたエネルギーから発電する機能を果たす燃料電池に送られる又は供給される。再生式亜鉛燃料電池は、以下の3つの基本的な理由で、経済的な長時間のエネルギー貯蔵にとって理想的である。1) エネルギーを低コストで独立して貯蔵できるように発電とエネルギー貯蔵が分離される、2) 亜鉛は、水性の電解液中で還元できる一般的な金属のうち最も高い、高いエネルギー密度を有する、及び3) 亜鉛は、低価格であり、市場での低価格金属のうちの1つである。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

再生式亜鉛空気燃料電池システムは、電力及び容量の独立したスケーリング、及び充電の途切れなしの連続した放電などの充電式バッテリーシステムを上回る多くの利点を有する。特許文献、例えば、米国特許第5434020号、第5849427号、第6,706,433号、及び米国特許出願US 2010/330437で分かるように、亜鉛燃料電池技術についての多くの開発の試みがなされている。主な技術的課題は、電気化学セルの内外への亜鉛材料の供給又は輸送中の閉塞又は目詰まりと、セル内及びセル間の材料の一樣でない分布である。確実に効率よく機能するように亜鉛空気燃料電池のこれらの技術的問題を解決する解決策を有することが不可欠である。

【0008】

金属レドックスフローバッテリー、特に亜鉛レドックスフローバッテリーは、低コストのエネルギー貯蔵の可能性を有すると考えられている別の技術システムである。文献: Progress in Flow Battery Research and Development (M. Skylas-Kazacos et al., Journal of The Electrochemical Society, Vol. 158 (8) R55-R79), 2011、US 2013/0252062 A1、米国特許第8293390号、及び米国特許第5607788号に示すように、臭素、セリウム、及び鉄のレドックス対が、亜鉛レドックスフローバッテリー技術の開発のために用いられている。同様に、鉄レドックスフローバッテリーも、US 20140065460 A1で開示されるように検討されている。しかしながら、金属レドックスフローバッテリーの現在の設計では、バッテリーの容量は、金属アノードの厚さによって制限される。金属レドックスフローバッテリーの容量が金属アノードの厚さによって制限されず、したがって、エネルギー容量を発電から独立してスケール変更することができれば有利であろう。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の好ましい実施形態のこれらの及び他の特徴は、添付図への参照がなされる以下の詳細な説明でより明らかとなるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1a】同じハウジング内で充電組立体が放電組立体よりも上にある、本発明の実施形態に係る電気化学セルの基本要素及び構造の概略図である。

【図1b】充電組立体のワイパーを動かすためのギヤ機構の概略図である。

【図1c】放電組立体の酸素カソードの構造の概略的な斜視断面図である。

【図1d】放電組立体の酸素カソードの可能な構造のうちのいくつかの概略的な斜視図である。

10

【図2a】電解液及び析出した金属材料を含む電気化学セルの基本要素及び構造の概略図である（図1に示されたのと同じであるが、簡単にするためにいくつかの要素が省略されている）。

【図2b】充電組立体のカソードが金属析出のための複数の個別の活性表面領域を有する、電気化学セルシステムの概略図である。

【図2c】金属の析出のための複数の個別の領域を有する充電カソードの概略図である。

【図2d】線A-Aに沿って見た図2cのカソードの概略図である。

【図2e】電極が円筒形の形状である、充電組立体の概略図である。

【図2f】放電組立体のアノードスペースに攪拌機構を有する電気化学システムの概略図である。

20

【図2g】放電組立体の酸素カソード間にバッフルを有する電気化学システムの概略図である。

【図3a】図1の線C-Cに沿った平面から見た電気化学セルの基本要素及び構造の概略図である。

【図3b】放電組立体の端子及び導線と、セルコンテナの側部を通して配置される酸素カソードへの空気の入出口の概略図である。

【図4】図1の線B-Bに沿った平面からの電気化学セルの要素及び構造の概略図である。

【図5】図1の線A-Aに沿った平面からの電気化学セルの基本要素及び構造の概略図である。

30

【図6】同じコンテナ内で充電組立体が放電組立体の横にある電気化学セルの概略図である。

【図7】各セルが図1に示される基本要素及び構造を有する、1つのコンテナに複数のセルを有する電気化学システムの概略図である。

【図8a】図1に示される構造と同じ構造を有するとともに、放電組立体の下にチャンバを有する、電気化学セルの1つの側部から見た概略図である。

【図8b】図1に示される構造と同じ構造を有するとともに、放電組立体の下にチャンバを有する、図8aに例示される側部に対して直角をなして見た電気化学セルの概略図である。

40

【図8c】酸素カソード間にバッフルを有する実施形態の概略図である。

【図8d】酸素カソードの個々の対間のスペースを通る金属材料を通る電解液の循環のための複数のチャンバを有する実施形態の概略図である。

【図8e】酸素カソード間に配置されるチューブを有する実施形態の概略図であり、チューブはその長さに沿って電解液を通すための複数の穴を有する。

【図9a】放電組立体の横にチャンバを有する電気化学セルの概略図である。

【図9b】放電組立体の横に延長されるチャンバを下に有する電気化学セルの概略図である。

【図10】余った電解液を収容するための別個のタンクを有する図8に示された電気化学セルの概略図である。

50

【図 1 1】各セルの下にチャンバを有する 1 つのコンテナの中の複数のセルの概略図であり、各セルに 1 つだけの充電カソード及び 1 つだけの酸素電極が存在する（図 1 及び図 8 などの他の図に例示されるパイプ、伝導要素、モータなどの種々の構成要素は明確にするために省略される）。

【図 1 2 a】単一のコンテナの中に 1 つの酸素電極と一对の充電電極を有するセルの概略図である。

【図 1 2 b】セルコンテナの側部上に設置される一对の充電電極と 2 つの酸素電極を有するセルの概略図である。

【図 1 3】エネルギー貯蔵及び生成のための複数のセルを有する電気化学システムの実施形態の概略図である。

【図 1 4 a】同時の充電及び放電のパワープロファイルの概略図である。

【図 1 4 b】交番する充電及び放電のパワープロファイルの概略図である。

【図 1 5】充電中に変化する入力パワー及び放電中に一定の出力パワーを有する、同時の充電及び放電のパワープロファイルの概略図である。

【図 1 6 a】充電組立体を収容するセルの概略図である。

【図 1 6 b】放電組立体を収容するセルの概略図である。

【図 1 6 c】充電組立体の下に電解液のためのチャンバが存在し、放電酸素カソードが三角形の形状である、放電セルの概略図である。

【図 1 7 a】放電セルの組が充電セルと一体化される実施形態の概略図である。

【図 1 7 b】放電セルの複数の組が充電ユニットと一体化される実施形態の概略図である

。【図 1 8】（a）金属析出物が充電セルで生成され、（b）貯蔵コンテナに貯蔵され、（c）異なる場所に存在する放電セルに輸送されてもよい、電気化学セルシステムの動作の概略図である。

【図 1 9】正極に関する酸化剤が臭素などの液体形態である、本発明の実施形態に係る電気化学セルの基本要素及び構造の概略図である。

【図 2 0】図 1 9 に示される平面及び方向 E-E から見た電気化学セルの基本要素及び構造の概略図である。

【図 2 1】ポンプによって電気化学セルの内外に循環される液体反応物を貯蔵するための外部タンクを有する図 1 9 に示された電気化学システムの実施形態の概略図である。

【図 2 2】正極に関与した反応の液体反応物を収容するためのセルコンテナでの区画を有する電気化学システムの実施形態の概略図である。

【図 2 3】充電及び放電中に測定される試作品試験セルに関する時間の関数としての電流及び電圧の図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明は、金属に蓄電するための電気化学システム、装置、及び方法を提供する。本発明の一般的な態様によれば、電気化学セルシステムは、金属析出のための充電組立体又は装置と、金属溶解のための放電組立体又は装置と、金属を収容するための手段とを備える。電気化学システムは、充電組立体、放電組立体、電解液、及び金属材料を収容する手段をさらに備える。充電組立体及び放電組立体は、いくつかの方法で収容することができ、電気エネルギー貯蔵に関係する種々のタイプの充電機能及び放電機能のために動作することができる。

【0012】

本発明の別の一般的な態様では、本発明は、発電及び蓄電するための方法であって、金属電着によって充電組立体で金属材料を生成することと、金属材料のための貯蔵設備と、電気を発生させるために放電組立体で金属材料を溶解させることを含む、方法を提供する。この方法は、金属材料及び電解液を輸送又は移動するための手段と、充電組立体、放電組立体、電解液、及び金属材料を収容する手段をさらに備える。

【0013】

本発明の一態様では、電気化学システムの放電組立体は、少なくとも1つのカソードと、アノードとしての金属材料を収容するためのカソードに隣接するスペースを備える。カソードとアノードは、放電プロセスが起こる電極対を形成する。アノードを収容するためのスペースはまた、少なくとも1つの放電カソードの下スペース、又はカソードとハウジングの内面との間のスペース、又は複数のカソードが存在する場合にカソード間のスペースとして説明することができる。

【0014】

本発明の別の態様では、電気化学セルシステムの充電組立体は、カソードの表面上の金属材料の電着のための少なくとも1つのアノード及びカソード対と、カソード上で析出した金属材料を取り除く又は除去する機構からなる。

10

【0015】

本発明の別の態様では、電気化学セルシステムは、2組のレドックス反応を含み、1つの組は金属に関係し、別の組は流体又は気体反応物に関係する。金属の酸化反応及び還元反応は、充電組立体のカソード及び放電組立体のアノードである負極上で起こり、流体又は気体反応物の酸化及び還元反応は、充電組立体のアノード及び放電組立体のカソードである正極上で起こる。

【0016】

一実施形態では、放電組立体及び充電組立体は、セルを形成するために同一の電解液中で単一のコンテナの中に収納される。放電組立体は、充電組立体の下に又は充電組立体の側部に存在することができる。充電組立体での析出から形成された金属材料は、充電組立体が放電組立体よりも上にある場合に重力によって、又はそれらが隣り合わせに存在する場合にポンプなどの機械的手段によって、放電組立体のアノードスペース又はアノード床に輸送又は移動される。放電した金属材料は、拡散及び対流による電解液の濃度均一化を通じて、放電組立体から充電組立体に輸送又は移動される電解液中で溶解される。放電組立体のアノードスペースが満たされるときに余った金属材料を収容するためのスペース又は上部空間が、放電組立体よりも上にある。

20

【0017】

別の態様では、システムは、例えば、放電組立体に近接したチャンバ、又は酸素カソード間のアノード床を通した電解液の循環のためのアノード床の下チューブ、金属材料の充填密度及び一様性を改善するためのアノード床における攪拌機構、金属材料を酸素カソードの表面の方に誘導するのを助けるためのアノード床の下バッフルの態様をさらに備えてもよい。

30

【0018】

別の実施形態では、複数の放電組立体及び複数の充電組立体が、コンテナに複数のセルを形成するためにコンテナの複数の区画に収容される。

【0019】

別の実施形態では、充電組立体及び放電組立体は、充電セル及び放電セルを形成する別個のコンテナに存在する。金属材料及び電解液は、ポンプなどの機械的手段によって充電セルと放電セルとの間で輸送される。1つ以上の充電セルが、1つ以上の放電セルに近接して存在し、パイプで接続されてもよく、代替的に、充電セル及び放電セルは、異なる場所に離ればなれに存在してもよい。独立した放電セルは、モータィブ又はバックアップ電源としての用途で用いることができる。独立した充電セルは、風及び太陽などの一次エネルギー源の近くの定位置に存在することができる。析出金属材料が、充電セルで生成され、収容され、異なる場所に存在する放電セルに輸送される。

40

【0020】

さらなる実施形態として、分離された充電セル及び放電セルに加えて、金属材料及び電解液はまた、電極を収容しない分離されたコンテナ又はリザーバの中に収容することができ、したがって、低コストの貯蔵及び輸送のために有益である。

【0021】

本発明の好ましい実施形態では、負極上の反応のための金属は垂鉛であり、正極上の反

50

応のための反応物は酸素である。この実施形態の機能は実験的に実証されており、結果は本明細書で開示される。

【0022】

好ましい実施形態の一態様では、酸素カソードは、空気又は酸素含有ガスを通すためのキャビティを内部に有する構造であり、その外面は電解液の中で露出される。酸素カソードは、放電組立体から独立して除去することができる。この構造は、フレーム及び膜電極によって画定されるキャビティと、キャビティの内外への酸素又は空気の通過のための入口及び出口とを形成するために、酸素膜電極で覆われたフレームからなってもよい。酸素カソードの形状は、平面、円形、三角形、卵形などであってもよい。

【0023】

10

好ましい実施形態の別の態様では、正極上のレドックス反応の反応物は、鉄、セリウム、臭素、塩素、クロム、バナジウム、及び他の要素と関連付けられてもよく、そのレドックス反応は、亜鉛のポテンシャルに対して正のポテンシャルを有する。

【0024】

本発明の別の態様では、電気化学システムは、充電組立体での電着から生成される燃料としての金属材料が放電組立体の正極間のスペースに装填され（又は燃料供給され、又は送られ、又は移動され）、放電した材料が拡散及び対流を通じて放電組立体から運び出される、再生式金属燃料電池である。

【0025】

本発明の別の態様では、電気化学システムは、正極の反応が充電組立体及び放電組立体の正極を通して流れる流体又は気体の形態のレドックス対を含むフローバッテリーと類似している。

20

【0026】

本発明のさらなる態様では、電気化学システムは、材料を送ることによって連続的に及び需要に応じて発電することができる発電機又は反応器又はプラントと類似しており、放電した材料は同じシステムで再生することができ、結果的にエネルギー貯蔵をもたらす。

【0027】

本発明は、本質的には、活性材料が電極の構造に恒久的に固定されるバッテリーのように電極構造に拘束されない金属材料に蓄電することに関係する。本発明の基本原理は、異なる化学、セル構造、及び動作を有する電気化学エネルギー貯蔵システムの設計を可能にする一般的な適用可能性を有する。これは、多くの可能性のある用途に関して他のエネルギー貯蔵技術を上回る多くの利点を有する。

30

【0028】

本発明の電気化学システムは、電力貯蔵のために金属材料を用いるその固有の利点に起因して、バッテリーで実現可能ではない、種々のエネルギー貯蔵用途に用いられてもよい。従来のバッテリーとは異なる本発明の1つの特定の特徴は、システムが、連続した安定した電力を切れ目のない状態で提供するのに用いられ得るように、同じ時点で電気エネルギー貯蔵及び電源として用いられてもよいことである。電気化学システムのセルは、電極の構造の外部に活性材料を収容することができるので、このシステムを用いるエネルギー貯蔵容量を、低コストで融通性をもって変化させることができる。また、別個の充電設備及び放電設備を有する実施形態は、分散型電源での用途に用いられてもよい。さらに、簡素なプラスチックコンテナでの電極及び他の構成要素なしの金属材料だけの貯蔵は、低コストでの長期にわたる電力貯蔵を可能にする。

40

【0029】

詳細な説明

本発明の原理に係る電気化学セルの例示的な実施形態は、電気化学反応の対として空気中の酸素の、及び金属の、酸化及び還元を使用し、その基本要素及び構造が、図1～図5に例示される。図1aは、電解液及び金属を有さない電気化学セルの概略図である。図2aは、電解液及び析出した金属材料を有する図1aに示される電気化学セルの概略図である。図3a、図4、及び図5は、図1aに示されたのとは異なる断面及び方向から見た概

50

略図である。

【0030】

図1a及び図2aに示すように、電気化学セル100は、充電組立体200（破線で大まかに囲まれている）、放電組立体300（破線で大まかに囲まれている）、電解液400、コンテナ110、及び以下のパラグラフで説明されることになるいくつかの補助構成要素を含む。

【0031】

充電組立体200は、放電組立体よりも上のコンテナ110の上部区域に存在する。充電組立体は、放電組立体よりも上のスペース102（第2のスペース）内にある。充電組立体は、少なくとも1つ又は複数の充電カソード230及びアノード220からなる（簡単にするために2つだけのカソードと3つだけのアノードが図面に例示される）。充電カソードと充電アノードは、さらに後述されることになる放電組立体300のレイアウトに適合するように適切に離間される。充電組立体のカソード及びアノードは、水平バー271及び272上に物理的に固定される。バー271は、例えばねじ又は孔に限定されない取付部270を通じてコンテナ110上に固定される。カソード及びアノードは、代替的に、セルコンテナ110上に直接設置されてもよい。カソードは、電解液中で安定であり、かつ、析出した金属材料への低い付着性を有する、例えばマグネシウムに限定されない、導電性材料231で構成される。カソードの縁は、縁上の金属析出を防ぐために、例えばポリマー材料に限定されない、絶縁材232によって覆われる。バリエーションとして、カソードは、個別の金属析出物を生成するために、図2bに例示されるように複数の個別の活性表面領域を備えてもよい。図2c及び図2dは、絶縁材232によって分離される個別の析出領域231を有するこうしたカソードの例を示す。

【0032】

図1aに例示される実施形態では、充電組立体の電極のレイアウトは放電組立体の電極と平行である。代替的に、これは、充電組立体の電極が放電組立体の電極に対して垂直である又は或る他の角度をなすように構造化されてもよい。

【0033】

析出した金属材料を除去するための機構は、シャフト250上に設置されたワイパー260を含み、シャフト250は、充電組立体の中央を通して2つのエンドプレート210及び210aで水平方向に位置決めされる。シャフト250の回転する動きは、図1bに例示されるようにウォームギヤ要素240、ギヤ241、ギヤシャフト242、及び支持ベース取付部243を有するウォームギヤ機構を通じてモータ280で可能にされる。ギヤ241は、エンドプレート210上に設置された取付部243上でシャフト250及びギヤ240上に設置される。シャフト250は、好ましくは、摩擦抵抗を最小にするためにカソード及びアノードと物理的に接触せず、カソード及びアノードの中央の穴はシャフトの直径よりも大きい。代替的に、回転するワイパーの代わりに、水平方向か又は垂直方向に動くワイパーが、金属析出物をカソード表面から取り除くのに用いられてもよい。さらなる代替として、カソードを、固定されるワイパーに対して動かすことができる。さらなる代替の実施形態は、金属析出物を除去するために充電カソードを振る又は振動させるなどの他の機構を含んでもよい。

【0034】

代替的な実施形態として、充電組立体のカソードとアノードの対は、図2eに例示されるように円筒形の形状とすることができる。電極対1000に関して、電流導線1014を有する円筒形カソード1012は、電流導線1013を有する円筒形アノード1011の外側にある。動作時に、金属析出物をワイパー1015で周期的に除去することができる。平面形状の充電カソードと同様に、円筒形の形状の充電カソードも金属析出のための個別の活性表面領域を有することができる。

【0035】

充電動作中に、図2aで例示されるように、電解液中の金属がカソードの表面上で還元されて金属析出物501を形成する。析出物がカソード表面上で成長する際に、それらは

、ワイパー 260 によって表面から周期的に取り除かれ、重力によって充電組立体の下
の放電組立体 300 の酸素カソード間の第 1 のスペース 101 (アノード床) へ下方に運ば
れる。金属析出物は、第 1 のスペースを満たした後で放電組立体よりも上の可変の高さに
第 2 のスペース 102 内へ堆積する場合がある。第 1 のスペースはまた、酸素カソードの
上縁よりも下のスペース、又は酸素カソードの形状が図 1 d に示すように非平面である場
合には酸素カソードとコンテナの内面との間のスペースとして説明されてもよい。

【0036】

充電組立体のカソードの電流は、カソードの導線 291 及びバス 292 を介して端子 2
90 に伝導される。アノードの電流は、アノードの導線 296 及びバス 297 を介して端
子 295 に伝導される。電解液の中に浸漬される導線 291 の一部は、導線上の金属析出
を防ぐためにポリマーコーティング又はフィルムなどの絶縁材 291a (図 2 c 及び図 2
d に示される) で覆われる。

10

【0037】

図 1 a に示される実施形態に関して、充電組立体の下に存在する放電組立体 300 は、
充電組立体から落下した析出金属材料 501 からなるアノード 500 (放電アノード) を
収容するための図 1 a 及び図 1 b で例示される第 1 のスペース 101 を有する 1 つ又は複
数の酸素カソード 301 (放電カソード) を備える。アノードよりも上の第 2 のスペース
内の堆積物 502 は、アノード床 (第 1 のスペース) 内の金属材料を超過した金属材料で
ある。アノードの電流は、セル 100 の底部上のアノード電流コレクタ 330 (図 1 a 参
照) 及びアノード床の側部上のアノード電流コレクタ 331 (図 3 参照) によって収集さ
れ、水平バス 332 及び導線 333 を通じて頂部にあるセルの外部の端子 334 (図 1 a
及び図 3 参照) に伝導される。アノード電流コレクタは、銅又は他の金属合金で作製す
ることができ、サイズ及び形状を変えてもよく、アノードスペース内の異なる場所に配置し
てもよい。酸素カソードの電流は、個々の酸素カソードの電気導線 321、バス 320、
及び導線 322 を介してコンテナの上部の端子 323 に伝導される。電解液中に沈められ
るカソードの電流伝導要素、すなわち 320、321、及び 322 のすべての表面領域は
、カソードと金属材料との接触の可能性を防ぐために絶縁材で覆われる。代替的に、放電
組立体の電気導線は、図 3 a に例示されるようにセルコンテナの側部上の端子に接続され
てもよい。

20

【0038】

放電組立体のアノード電極 (負極) は、図 1 a の実施形態で、第 1 のスペース内のアノ
ード床でのすべての金属材料が連続体であるときに 1 つのアノードからなると考えられて
もよく、アノード床が金属材料によって部分的にのみ満たされるときに複数のアノードか
らなると考えられてもよい。

30

【0039】

電気化学システムの放電組立体はまた、図 2 f に示すように、アノードでの金属材料の
より高い充填密度及びより良好な分布のために放電アノードに挿入される、例えばロッド
又はバーであってもよい、攪拌機構 601 を備えてもよい。攪拌機構は、延長部 602 を
通じてホイッピング機構 280 に動力を与える同じモータによって、又は代替的に、モー
タ、圧縮空気、又は圧縮流体などの独立した動力源によって動力を与えることができる。
攪拌機構は、特定の設計に応じて、直線運動、角運動、回転運動、又は振動運動を発生さ
せてもよい。放電組立体は、図 2 g に示すように、放電中に材料が下方に移動する際に金
属材料をカソードの表面の方に誘導するために、酸素カソード間にバッフル 603 をさら
に備えてもよい。バッフルは、プラスチック材料又は金属などの導電性材料で作製されて
もよく、導電性材料で作製されるときには、放電アノードの電流コレクタとして役立つ場
合がある。

40

【0040】

図 1 a に示される実施形態の放電組立体の酸素カソード 301 は、図 1 c に例示される
ようにキャビティ 302 を有する平面構造である。酸素カソードは、空気を透過すること
ができるが水を透過することはできない 2 つの膜酸素電極 303 で覆われた、フレーム 3

50

06を備える。酸素カソードの表面は、カソードとアノードの直接接触を防ぐためにセパレータ304で覆われる。酸素カソードは、代替的に、図1dに示される例では、非平面構造であってもよい。カソード内のキャビティ302は、酸素の還元を可能にするために空気又は酸素又は酸素を含有するガスを保持するためのものである。キャビティは、空気又はガスの通過を可能にする入口及び出口以外は完全に封止される。空気は、図3に示されるように、電気化学セルの外部に存在する空気ポンプ（図面には示されない）によって入口312、マニホールド311、及びチューブ310を経由して酸素カソードのキャビティに供給され、キャビティからチューブ310a、マニホールド311a、及びコンテナ110の上部の出口312aを経由して出ていく。チューブ310及び310aと電気導線321（図1cに示される）は、構造を簡単にするために一緒に束ねられる又は単一の要素にされることが有益な場合がある。代替的に、空気又は酸素は、図3bに示すように入口313及び出口313aを経由してセルコンテナの側部を通して酸素カソードに伝導されてもよい。酸素膜電極303は、周囲の電解液からの圧力下での膜電極の降伏を防ぐために、波形ボード305（図1c参照）で支持される。

10

【0041】

こうした設計の酸素カソードは、放電組立体他のカソードに影響を及ぼさずに個々の酸素カソードの独立した除去を可能にする利点を有し、したがって、必要とされるときに好都合なカソードの交換又はセルコンテナの洗浄を可能にする。これはまた、放電組立体に複数のカソードが存在するときに1つの酸素カソードで電解液の漏れが起こるときにシステムの放電機能を維持する利点を有する。

20

【0042】

セルコンテナ110（又はタンク）は、プラスチック材料で作製することができる。好ましくは、コンテナは、セルの外部に電解液が漏れる可能性がないように、電解液の表面401（図6参照）よりも下に存在する穴及びギャップなどの不連続性を有さない、1つの連続するプラスチック材料で作製される。これは、セルコンテナの側部が空気電極によって覆われる、電解液の漏れやすい、金属空気セルの従来の設計を上回る特定の利点である。システムの動作中に生成される主に酸素を含有する霧の中に電解液を保持するために、コンテナのカバー120上に、フィルタ420（図1a参照）を有するガス出口が存在する。副反応としてシステムの動作中に生成される場合がある少量の水素の再結合のために、フィルタ420内に配置される触媒材料が存在してもよい。カバー120上に、電気伝導のための端子、空気入口及び出口、モータ又は空気ポンプなどの他の要素が存在してもよい。コンテナ110の寸法及び形状は、充電組立体及び放電組立体の実設計に従って決定される。セルの充電組立体及び放電組立体の構造に影響を及ぼさずにスペース102（第2のスペース）を変化させるためにセルコンテナの高さを変化させることができる。充電組立体と放電組立体との間の体積を変化させる、この第2のスペースの融通性のある変化は、セルの製造及びコストへのほんのわずかな影響を有する、エネルギー貯蔵容量の変化を可能にする。金属材料を第2のスペース内に収容して放電組立体よりも上に堆積物502（図2a参照）を形成することができるので、セルは、大きい貯蔵容量又は長いランタイムを有することができる。

30

【0043】

セルの放電動作中に、金属析出物が溶解される際にアノード500が消費され、電解液中に溶解した金属が、拡散及び対流により電解液と共にアノードスペースの外に運ばれ、充電組立体に戻る。固体アノード材料が消費される際にアノードよりも上の堆積物502の材料がアノードスペースに落下し、これはアノードの電気化学挙動を維持する。

40

【0044】

代替的な実施形態は、図6に例示されるように充電組立体と放電組立体を隣り合わせに収納することである。充電組立体の区画と放電組立体の区画は、電解液が両方の区画で共有されるように、電解液を透過することができ、電解液の通過を可能にするが、固体金属材料を透過することができない、ディバイダ111によって分離される。充電組立体側で形成された金属析出物は、ポンプ1201によってパイプ1202及び1203を通して

50

放電組立体側に移動される。図 6 に例示される実施形態では、充電組立体の電極は放電組立体の電極と平行である。代替的に、これは、充電組立体の電極が放電組立体の電極に対して垂直であるか又は或る他の角度をなすように構造化されてもよい。

【0045】

別の代替的な実施形態は、図 7 に例示されるように単一のコンテナの中に 1 つよりも多いセルを有することであり、この場合、1 つのコンテナの中に 3 つのセルが収容される。セル 1、セル 2、及びセル 3 は、それぞれ充電組立体及び放電組立体を備え、それぞれセル間に電気化学的干渉が存在しないように電解液を透過できない壁 112 によって分離される。この実施形態でのセルは、コンテナの中に収容されるシステムのより高い電圧を与えるために、直列に接続することができる。この実施形態はまた、セルの充電組立体のカソード上の析出物の除去に必要とされるモーション機構を、モーション伝達装置 281 及びシャフト 282 を通じて共有する利点を有する場合がある。同構成は、電解液が通過又は越えることができる壁によって分離された複数の区画を有する 1 つだけのセルであってもよい。

【0046】

代替的な実施形態は、システム内で電解液を循環させる機構を備えることである。電解液を循環させるための 1 つの機構は、第 1 のスペースに近接した、隣接する、隣の、又は近いチャンバを追加することである。図 8 a 及び図 8 b は、放電組立体よりも下にチャンバ 103 を有する電気化学システムの実施形態を示す。チャンバは、有孔プレート 1102 によって支持されるセパレータ又はフィルタ材料 1101 によって放電組立体の第 1 のスペースから分離される。動作時に、電解液を、ポンプ 1105 によってパイプ 1104 及び 1106 を介して第 1 のスペース、第 2 のスペース、及びチャンバの間でいずれかの方向に循環させることができる（図 8 a では、1007 及び 1007 a で示される流れの方向は、第 2 のスペースから第 1 のスペースを経由してチャンバへ向かう）。代替的に、図 8 d に示すように、壁 606 によって分離される複数のチャンバが存在し、各チャンバは、電解液がマニホールド 607、チューブ 608、及びポンプ 1005 を通じて酸素カソードの各対間のアノード領域を通して循環することができるように、一对の放電カソードに対応する。さらなるバリエーションとして、個々のチャンバの代わりに、対応するアノードスペースに関する電解液の循環は、図 8 e に例示されるように各アノード床に配置されるその長さに沿って穴 610 を有するパイプ 609 を用いて達成することができる。

【0047】

強制対流としての電解液の循環は、セル内の異なる場所での電解液の濃度均一化のプロセスを助けることができ、特に高い電流密度での電気化学システムの性能を改善することができる。高い電流密度で、金属濃度は、充電中に充電組立体のカソード表面付近で減少する場合があります、放電中に放電組立体の酸素カソード間のアノードスペース内で高濃度になる場合がある。電解液の循環は、充電組立体のカソード表面付近の金属濃度の増加を助け、放電組立体の溶解した金属を除去することができる。

【0048】

さらなるバリエーションとして、図 8 c に示すように、第 1 のスペースとチャンバとを分離する酸素カソード間のバッフル 604 が存在する。電解液は、バッフルの下端のギャップ 605 を通して第 1 のスペースとチャンバとの間で循環することができ、これは、溶解した亜鉛の濃度がより高い放電カソード表面のより近くに電解液流路を有する恩恵を有する。

【0049】

チャンバ 103 はまた、図 9 a に例示されるように第 1 のスペース及び第 2 のスペースの横に位置決めされてもよく、この場合、チャンバは、電解液の通過が許される、放電組立体の横の領域のうちの一区域以外は、壁 112 によって第 1 のスペース及び第 2 のスペースから分離される。代替的に、チャンバはまた、図 9 b に例示されるように側部に延長されてもよく、チャンバの比較的大きいサイズは、拡張された貯蔵容量のためにより多くの電解液が望ましいときに有利なことがある。

【0050】

実施形態のさらなるバリエーションが図10に例示され、この場合、さらなる随意的なエネルギー貯蔵容量のために余った電解液を貯蔵するべく、独立した取り外し可能なタンク110aが、パイプ1008並びにジョイント1009及び1010でセルコンテナ110と接続される。タンク110a及びセルコンテナ110の中の電解液は、ポンプ1105によってパイプ1104及び1106を介して循環させることができる。

【0051】

電解液の循環を有する実施形態はまた、図11に例示されるように単一のコンテナの中に複数のセルが配置されるシステムで用いることができる。図11では、充電組立体に1つだけのカソードが存在し、放電組立体に1つだけの酸素カソードが存在する。

10

【0052】

図12a（ポンプ、パイプ、及びアノード電流コレクタを含む他の構成要素は、簡単にするために省略される）に例示されるように、コンテナ110の中に1つだけの充電カソード及び1つだけの充電アノードと、1つだけの酸素カソードを有するシステムも可能である。さらなるバリエーションとして、単一のセルが、図12bによって例示されるようにコンテナ110の側部開口部上に設置される2つだけの酸素電極303を有してもよく、これは、空気をシステムに送り込む必要なしに空気中の酸素の直接アクセスを可能にする。

【0053】

電気化学セルシステムでの反応に関する活性金属は、亜鉛、アルミニウム、マグネシウム、鉛、及び鉄、及びそれらの合金であってもよい。金属又は合金は、水素副反応又は金属析出物の形態学を制御するために、インジウム、ビスマス、スズ、ガリウム、アンチモン、カルシウム、及びカドミウムなどの他の元素とさらに合金化されてもよい。

20

【0054】

電解液は、塩化物、硫酸塩、リン酸塩、塩酸、硫酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及び水酸化リチウムの溶液を含むがこれらに限定されない可溶性の化学薬品で作製された水性溶液であってもよい。

【0055】

活性金属及び電解液に応じて、充電組立体のカソードの導電性材料231は、グラファイト、カーボン、マグネシウム、アルミニウム、ステンレス鋼、チタン、及びジルコニウムであってもよい。絶縁材232は、プラスチック又はセラミックスであってもよい。充電組立体のアノード220は、カーボン、グラファイト、ステンレス鋼、スチール、チタン合金、ジルコニウム合金、及びニッケル合金で作製されてもよい。

30

【0056】

好ましい実施形態では、活性金属は亜鉛である。カソード基板、すなわち、充電組立体での亜鉛析出のための導電性材料231は、マグネシウム、チタン、ジルコニウム、タンタル、グラファイト、及びクロムを含むがこれらに限定されない金属又は合金で作製されてもよい。充電組立体220のアノードは、スチール、カーボン、グラファイト、ステンレス鋼、チタン、及びニッケル合金を含むがこれらに限定されない金属及び合金で作製されてもよい。電解液は、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、又は水酸化リチウムの水性溶液であってもよく、好ましくは水酸化カリウムである。水酸化カリウム溶液の濃度は、10～45%の範囲であってもよい。亜鉛は、濃カリウム溶液中での高い溶解度を有し、35% KOHで約1モルであり、通常の溶解度の2～3倍の過飽和溶液を形成することができ、溶液中のポテンシャルエネルギーの高含有量の貯蔵を可能にする。亜鉛金属材料は、アルミニウム、マグネシウム、スズ、ビスマス、インジウム、ガリウム、鉛、アンチモン、及びカドミウムを含むがこれらに限定されない1つ以上の他の元素と合金化されてもよい。

40

【0057】

好ましい活性金属として、亜鉛は、低い平衡電位、良好な電気化学的可逆性、速い反応速度、水素反応に関する大きい過電圧、良好な導電性、低い当量、高い比エネルギー、高

50

い体積エネルギー密度、存在度、低いコスト、低い毒性、及び取り扱いの容易さを含む技術的特質と経済的特質の固有の組を有する (X. G. Zhang, Corrosion and Electrochemistry of Zinc, Springer and Zinc Electrodes, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Elsevier)。これらの特質は、亜鉛を、200年前の電池の発明以来の電気化学電源に関する好ましいアノード材料にする。

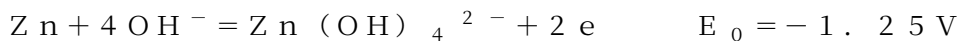
【0058】

良好な電気化学的可逆性と速い反応速度は、亜鉛が、その平衡電位付近ですぐに溶解及び析出できることを意味する。水素反応に関する大きい過電圧は、亜鉛が、水性溶液中で安定であり、析出中の電流効率が低いことを意味する。

10

【0059】

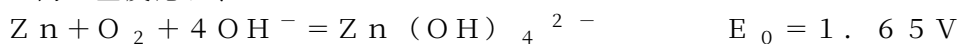
亜鉛酸素セルでは、次式に従って、放電中に亜鉛が溶解して亜鉛イオンを形成し、充電中に亜鉛イオンが還元されて金属析出物を形成する。



同時に、次式に従って、放電中に酸素が還元され、充電中にヒドロキシルイオンが酸化される。



セル内の全反応は、



20

である。

【0060】

本発明の実施形態では、亜鉛金属が充電組立体のカソード上で析出される。析出した金属亜鉛材料は、ワイパーなどの機械的手段を通じて周期的にカソードの表面から取り除かれる。亜鉛析出のためのカソード基板材料は、その上の金属析出物がワイパーによって容易に除去され得るマグネシウム、チタン、ジルコニウム、タンタル、及びそれらの合金、又はこれらの金属又は合金で被覆された導電性基板であってもよい。好ましい実施形態として、亜鉛析出のためのカソードは、マグネシウム又はその合金で作製される。

【0061】

特定の実施形態では、亜鉛析出のためのカソード230は、導電性材料231で作製された複数の個別の活性表面を備える。金属が析出する個別の表面は、図2c及び図2dに示すように絶縁材232によって分離される。こうした電極上で析出した材料は、放電組立体のアノードスペース内により一様に分布することができる。

30

【0062】

本発明の電気化学セルシステムは、図13に例示されるように個々のセルを一緒に接続することによって可変の貯蔵容量及び電力容量を有する電力貯蔵システム及び電源として用いることができ、この場合、セルの群は直列に接続される。個々のセル又は直列セルの群はまた、出力電圧及び電流などの設計要件に応じて並列に接続することができる。本発明の1つの特定の新規な特徴は、システムを同じ時点で電気エネルギー貯蔵及び電源として用いることができることであり、すなわち同時の又は並行した充電及び放電が可能であり、これは従来の電池では可能ではない。図14a及び図14bは、それぞれ充電プロフィールと放電プロフィールを示し、充電と放電は、図14aでは時間と共に連続しているが、図14bでは時間と共に交番する。本発明のシステムは、両方のプロフィールで機能することができ、一方、対照的に、従来の電池は、交番する充電プロフィール及び放電プロフィールでのみ機能することができる。

40

【0063】

同時の充電及び放電は、従来の電池では可能ではない多くの可能性のある用途に用いることができる。例えば、本発明のシステムは、図15に例示されるように、太陽又は風力などの不安定なパワーを安定なパワーに連続的に変換することを可能にする。さらに、これは、十分に充電されると放電される必要がある従来の電池とは異なり、途切れ

50

なしに風及び太陽などのエネルギー源の十分な利用を可能にする。

【0064】

本発明のバリエーションとして、電気化学システムはまた、図16a及び図16bに例示されるように、独立した充電セル及び放電セルのために充電組立体と放電組立体とを別々のコンテナの中に配置するように設計することができる。独立した放電セル及び独立した充電セルは、同じコンテナの中に充電組立体と放電組立体とを有する実施形態では実現可能ではない、様々な可能な用途を提供する。変化した実施形態として、放電だけのセル（充電組立体なし）は、図16cに例示されるように電解液の循環のために放電組立体に近接したチャンバを有する。同様に、この実施形態での三角形に形状設定された酸素カソード301aの使用は、放電した材料の除去をより容易にし、その内容物は、コンテナを横向き又は逆さまにすることによって注ぎ出されてもよい。

10

【0065】

一実施形態では、図17aに示すように、放電ユニットのうちの1つ以上（それぞれセルの群を有してもよい）を、1つ又は複数のセルからなってもよい充電ユニット（中央に集められた金属析出物として見る事ができる）と一体化することができる。充電ユニット100bの中の金属材料及び電解液と、放電セル100aの中の放電した材料は、パイプ及びポンプ710、711、720、721、730、及び731を通じてリザーバ100cを経由して運ぶことができる。1つ以上の放電セルを有してもよい充電ユニット100Bからの充電された材料も、図17bに例示されるように放電ユニットの複数の列にポンプで送ることができる。中央に集められた析出物又は電気めっきは、金属精錬産業での電解採取プラントと類似した大規模システムの操業上の恩恵をもたらす場合があり、大規模なエネルギー貯蔵用のプラントとして見られてもよい。

20

【0066】

別の実施形態では、充電ユニット及び放電ユニットは、例えば、図18a、図18c（経路1）に概念的に例示されるように、特定の用途のために異なる場所に存在することができる。放電ユニットは、バックアップ電源又は車両などのモバイルデバイス用の電源として用いることができる。十分に放電した後の放電ユニットは、放電した材料を除去するために充電ユニットの場所に戻し、新たな金属材料を再充填することができる。放電した材料の容易な除去のために、放電セルの酸素カソードは、図1d及び図16cに示すように三角形の形状などにテーパされてもよい。代替的に、放電ユニットを往復輸送する代わりに、充電及び放電した材料だけが、充電場所と放電場所との間でコンテナ100cを用いて輸送される（図18a、図18b、及び図18cの経路2）。電極及び関連する構成要素を伴わないコンテナの中の活性材料だけの輸送は、複雑さ及び輸送コストを大いに低減することができる。

30

【0067】

活性材料だけを収容するのに簡素なコンテナを用いるオプションはまた、エネルギーを長時間、すなわち数日間、数週間、又はさらには数カ月間にわたって経済的に貯蔵することを可能にする。低コストのコンテナ（例えばプラスチックで作製される）の中での低コストの材料（例えば、亜鉛及びKOH溶液）だけの貯蔵は、一般に複雑な構造を有するバッテリーなどの他のタイプのエネルギー貯蔵を上回る大きなコストの利点を有することは明らかである。長時間（数日間、数週間、又は数カ月間）にわたる大規模な蓄電は、社会の電気の大部分が太陽及び風などの天候依存のエネルギー源によって生成されるときに将来的に不可欠となる可能性があるため、この可能性のある用途は、再生可能エネルギーの将来の成長に対して大きな意味を有する場合がある。

40

【0068】

放電組立体だけを有するセルはまた、電着されない、すなわち、冶金学的手段又は機械的手段によって生産される材料を用いるオプションを有することができる。亜鉛の場合、溶射又は鋳造によって生産される亜鉛粉末又は亜鉛ペレットなどの微粒子材料を、放電だけのセルでの放電セルの活性アノード材料として用いることができる。これは、セルに新たなアノード材料及び電解液を機械的に充填又は装填し、放電後に放電した材料を除去す

50

る（注ぎ出す又はポンプで送り出す）ことによって動作されてもよい。三角形の酸素カソード（図1dに示される）からなる放電セルの実施形態は、放電セルの効果的な装填及び空にすることを可能にする。さらに、こうした放電だけのセルは、水性溶液中で電気化学的に還元されるのに適していない金属の使用を可能にする。特に、放電組立体だけを有するセルの実施形態は、亜鉛よりもはるかに高いエネルギー密度を有するが水性溶液中で効果的に還元することができないアルミニウム及びマグネシウムの使用を可能にする。動作時に、粉末又はペレットなどの微粒子の形態のアノード材料を、電解液と共に、別々に、又は混合して、放電セルに装填することができる。放電後の電解液は、セルからポンプで送り出す又は注ぎ出すことができ、セルは、新たな材料及び電解液を加える準備ができた状態となる。アルミニウム又はマグネシウムを用いるこの実施形態は、高いエネルギー密度が重要な要件であるモバイル電源としての用途で利点を有する。

10

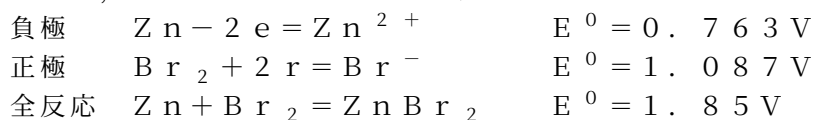
【0069】

図19及び図20は、酸素のような気体形態ではなく液体形態の反応物の使用を可能にする本発明の別の実施形態の概略図を示す。この実施形態に用いるのに適している場合があるレドックス対は、 $\text{Br}_2/\text{Br}^{2-}$ 、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 、 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 、及び亜鉛のポテンシャルに対して正のポテンシャルを有する他のレドックス対を含む。レドックス対の化学薬品は、適切な電解液に十分な量で溶解することができ、したがって、流体の形態で輸送することができる。

【0070】

特定の実施形態として、例えば、正極上の反応のためのレドックス対は臭素に基づいており、金属材料は亜鉛である、すなわち、これは亜鉛と臭素の化学である。この実施形態の反応は、以下のように表すことができる（P. C. Butler et al, Zinc/Bromine Batteries in Handbook of Batteries, McGraw Hill）：

20



【0071】

亜鉛臭素反応を用いる電気化学システムは、2つの電解液、すなわち、 ZnBr を含有する負極用の電解液と、 Br_2/Br^- を含有する正極用の電解液からなる。2つの電解液は、亜鉛と臭素の直接反応を防ぐために物理的に分離される。負極用の電解液は、セルコンテナ110の内部に貯蔵される。図21に例示されるように、正極用の電解液は、タンク900の中に貯蔵され、ポンプ及びパイプ912及び922でセルの内外に循環される。正極用の電解液の電解液タンクのサイズは、接続するセルの数及びセルの容量に応じて変えてもよい。

30

【0072】

図19及び図20に例示される実施形態に関して、充電中に、亜鉛が充電組立体のカソード上で析出し、一方、アノードチャンバ363を通して流れる電解液中の臭素イオンが電極361上で還元される。放電中に、放電組立体で亜鉛が亜鉛イオンへ酸化され、一方、放電組立体のカソードのチャンバ353を通して流れる正極用の電解液中の臭素が電極351上で還元される。負極用の電解液と正極用の電解液を分離するために、セパレータ又はイオン選択性膜352及び362が、充電組立体のアノードの表面及び放電組立体のカソードの表面を覆う。正極用の電解液は、マニホールド（375）、入口（378）、及び出口（378a）を経由して充電組立体のアノードを通して循環され、マニホールド（371）、入口（373）、及び出口（373a）を経由して放電組立体のカソードを通して循環される。2組の入口及び出口が、パイプ（931、931a、932、及び932a）及び弁（912及び922）を介して電解液コンテナ900に接続される。代替的な実施形態として、図22に例示されるように、セルコンテナ上に区画104を追加することによって、臭素を含有する正極用の電解液を各セルのために収容することができる。亜鉛臭素系に関して特に例示されないが、正極の反応物として酸素を含む系に関して説明及

40

50

び例示されるすべての代替的な実施形態及び可能なバリエーションは、亜鉛臭素系にも適用可能な場合があることに留意されたい。

【0073】

正極の反応として臭素のレドックス反応を用いる本発明の実施形態は、容量が亜鉛電極の厚さによって制限される亜鉛臭素フローバッテリーの現在の設計を上回る大きな利点を有する。本発明の電気化学システムの充電容量及び放電容量は、充電組立体のカソード上の析出物の厚さによっても放電組立体のアノードの厚さによっても制限されない。本発明に伴う別の利点は、動作が金属析出物の形態学の影響を受けないことであり、これは充電中のカソード上の亜鉛金属材料の一樣でない析出物の形成を可能にし、一樣でない析出物の形成は、現在の設計の亜鉛臭素バッテリーにとって有害である。

10

【0074】

本発明は、少なくとも、1) 閉塞又は目詰まりなしに金属材料を個々のセルに給送すること及び放電した材料をセルから除去することに関係して困難な問題を解決すること、2) 酸素カソードが、空気の通過を許す空気カートリッジなどの内蔵型の構成要素として構築されることを可能にし、放電組立体から独立して除去できることを含む、金属燃料電池の従来技術を上回る顕著な利点を有する。したがって、これは、セルの完全性に影響を及ぼさずにサービス及びメンテナンスのための個々の空気カソードの好都合な除去を可能にし、3) コンテナ内部の電解液と接触する状態ですべての要素を収容するために単一の連続するプラスチック材料で作製されたコンテナの使用を可能にし、これは、セルから電解液が漏れ出る可能性をなくす。従来のバッテリーと比較して、本発明の電気化学システムは、1) 同時の充電機能及び放電機能を果たすことができる、2) 大容量、及び融通性のある低コストの容量スケールリングを可能にする、3) 充電及び放電が異なる場所で行われることを可能にする、及び4) 活性材料（電極なし）を簡素なプラスチックコンテナの中で貯蔵することができるので、低コストで長時間にわたるエネルギー貯蔵を可能にするという利点を有する。本発明は、1) 太陽及び風などの再生可能エネルギーの経済的な貯蔵、2) 配電網の安定性及び効率の改善、3) オフグリッド又はマイクログリッドの分散型の電源システム用の貯蔵装置として、4) バックアップ電源又はUPS電源として、5) モバイル用途の電源として、及び6) 緊急事態用の及び悪天候に起因する再生可能エネルギー源からの電気供給の途切れが存在するときの状況のためのバックアップ長期蓄電を含むがこれらに限定されない広範囲の用途で用いることができる可能性がある。

20

30

【0075】

本発明の作動原理及び機能が以下の実施例でさらに実証される。本明細書に記載される実施例及びそれらの特定の詳細は、単なる例示のために提示され、本発明の請求項に対する制限と解釈されるべきではない。

【0076】

実施例

セルは、図2bに概略的に例示される実施形態に従って構築された。Plexiglasで作製されたセルコンテナは、長さ24cm、幅13cm、及び高さ50cmの内寸を有する。充電組立体は、1つのカソードと2つのアノードを有するものであった。アノードは、厚さ1mmのステンレス鋼のフラットシートであった。カソードの活性表面は、5mmの不活性ゾーンによって分離された5mm×5mmの複数の個別の活性表面領域を有する純マグネシウムで作製された。不活性ゾーンとカソードの縁はエポキシ樹脂で被覆された。カソードの寸法は21cm×21cmであった。個別の活性領域の総数は2つの側部に関して632であり、カソードの総面積は158cm²であった。カソードとアノードとの間の距離は1cmであった。充電組立体は、プラスチック材料Acetalで作製されたバーでセルコンテナ上に設置され、組立体の上縁はコンテナの上部から6cmである。ワイパーはプラスチック材料Derinで作製された。ワイパーは、ステンレス鋼で作製された水平ドラフト上に設置され、これは、セルコンテナの上部に設置されるモータに接続された一組の駆動ウォームギヤに機械的に接合された。

40

【0077】

50

放電組立体は、2つのアノードスペースを形成するために2.5cm離間された3つの空気カソードを有するものであった。中央のカソードは両表面に膜酸素電極を有し、一方、2つの端カソード上には1つだけの膜電極が存在した。カソードは、22cm×12cm×1cmの寸法を有し、カソード内に20cm×10cm×0.9cmのキャビティが封止された。カソードの各側部上の活性表面領域は200cm²である。カソードは、Plexiglasで作製されたフレームを有し、膜酸素電極は、フレーム上に接着された。膜酸素電極は米国ニューヨーク州のReveo Inc. から得られた。膜酸素電極は、電流伝導体として役立つべくセルの外部につながるステンレス鋼のストリップに機械的に接合された。酸素カソード及びステンレスストリップの表面は、セパレータ材料（米国ノースカロライナ州のFreudenberg Nonwovens L. P.によって生産されたFS2227E）で覆われた。カソードの各端に開口部が存在し、開口部に、空気ポンプで供給された空気を通すためのビニルチューブが接合された。銅ストリップは、その一部が放電組立体の各アノードスペースの下部に横たわり、亜鉛アノードの電流コレクタとして役立つ。電解液は、0.5Mの酸化亜鉛を含有する34%のKOHであった。放電組立体のアノードスペースは亜鉛析出物で満たされた。

10

【0078】

セルは、バッテリテスト機器を用いてテストされた。図23は、充電及び放電の10時間サイクルが2回の結果を示す。この例は、本発明の電気化学セルシステムが実施に至るまで還元できることを実証した。

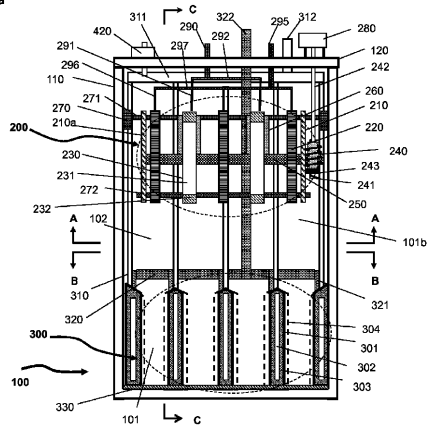
【0079】

20

上記の説明及び例示される実施形態は、本発明の基本構造原理及び機能原理を例示するために提供されており、限定すると解釈されるものではない。本開示を調査する当業者には、本発明の精神及び範囲から逸脱することなく構造、部分、要素、材料、構成、及び機能における種々の可能な組合せ、変化、及び修正がすぐに分かることは明らかである。したがって、本明細書の教示からすぐに想起することができるような修正及び均等物も、以下の請求項で定められる本発明の範囲内に入ると考えられるべきである。

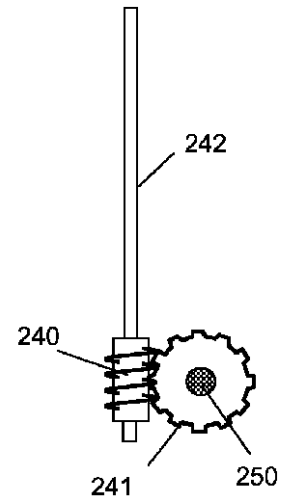
【図 1 a】

Figure 1a



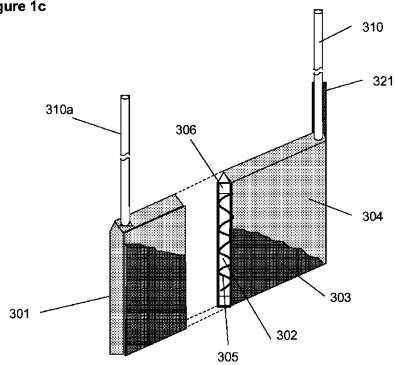
【図 1 b】

Figure 1b



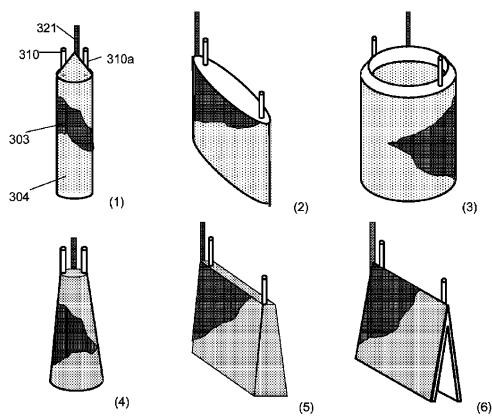
【図 1 c】

Figure 1c



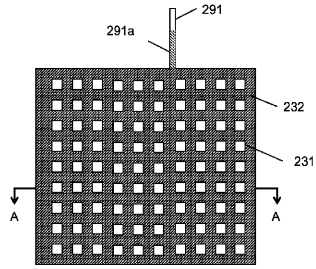
【図 1 d】

Figure 1d



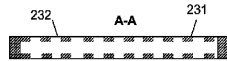
【図 2 c】

Figure 2c



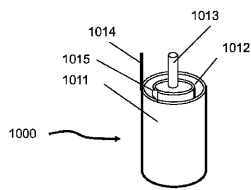
【図 2 d】

Figure 2d



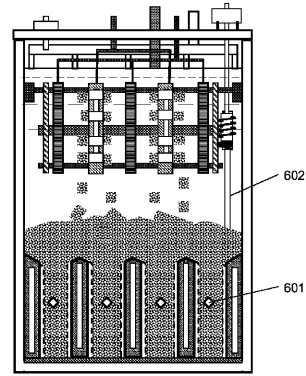
【図 2 e】

Figure 2e



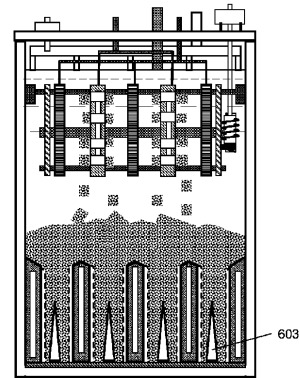
【図 2 f】

Figure 2f



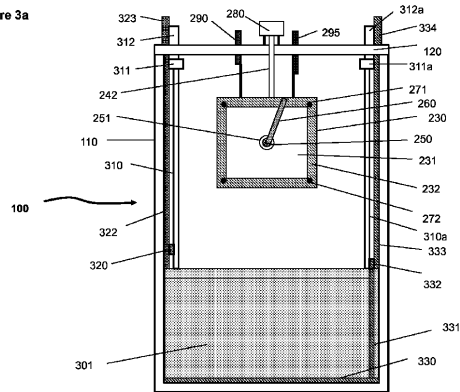
【図 2 g】

Figure 2g



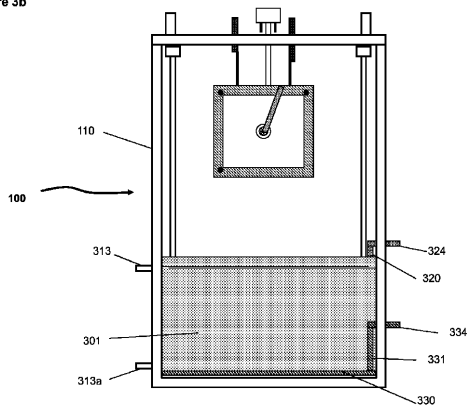
【図 3 a】

Figure 3a



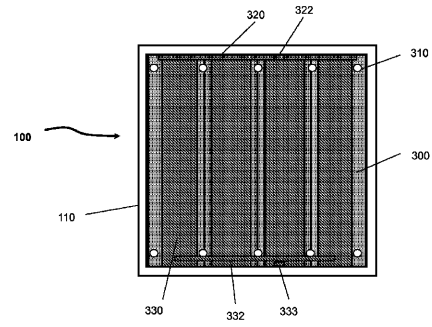
【図 3 b】

Figure 3b



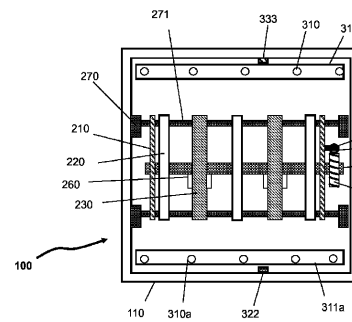
【図 4】

Figure 4



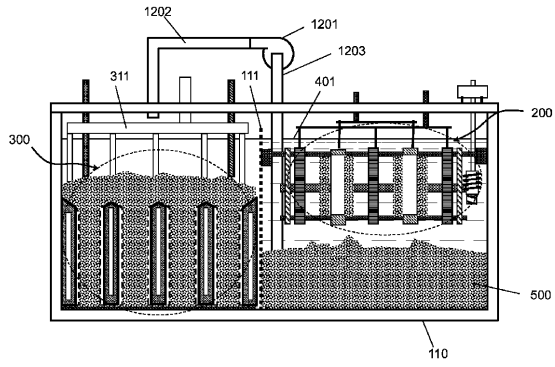
【図 5】

Figure 5



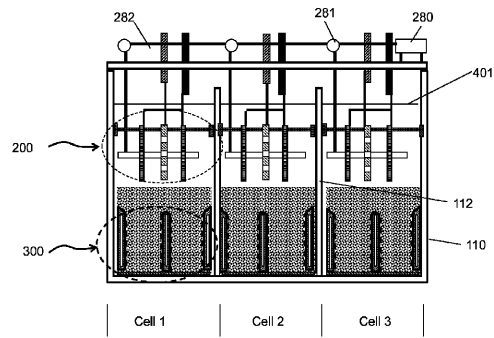
【図 6】

Figure 6



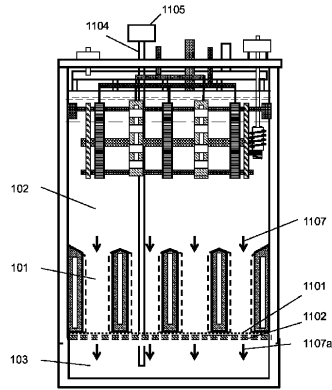
【図 7】

Figure 7



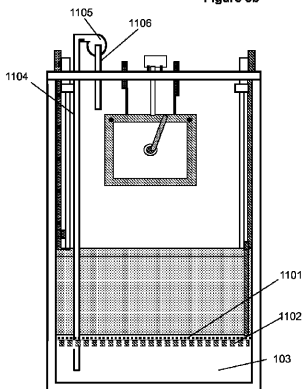
【図 8 a】

Figure 8a



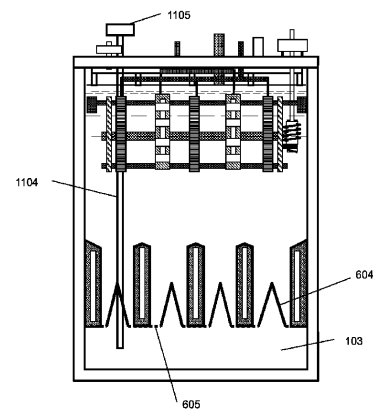
【図 8 b】

Figure 8b



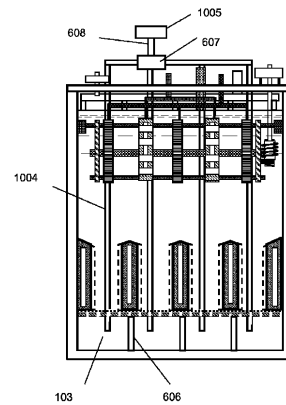
【図 8 c】

Figure 8c



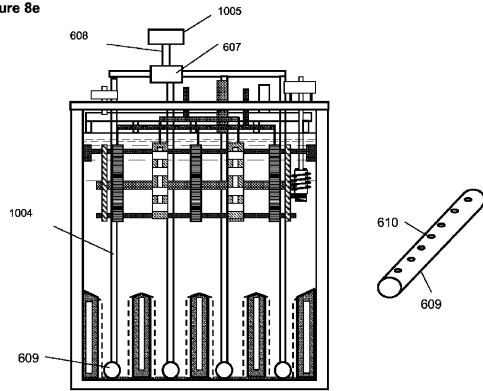
【図 8 d】

Figure 8d



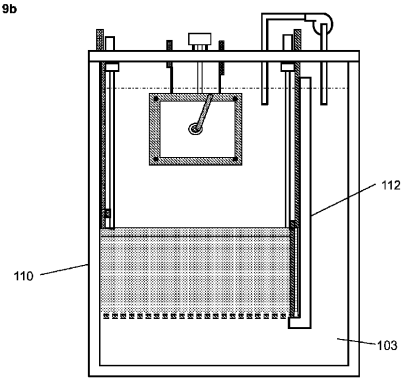
【図 8 e】

Figure 8e



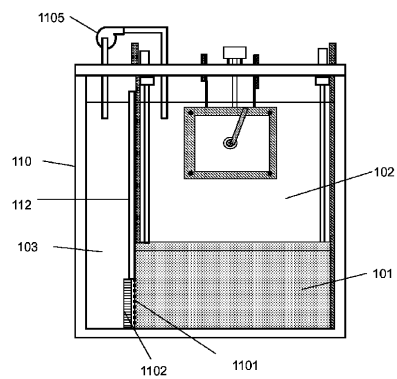
【図 9 b】

Figure 9b



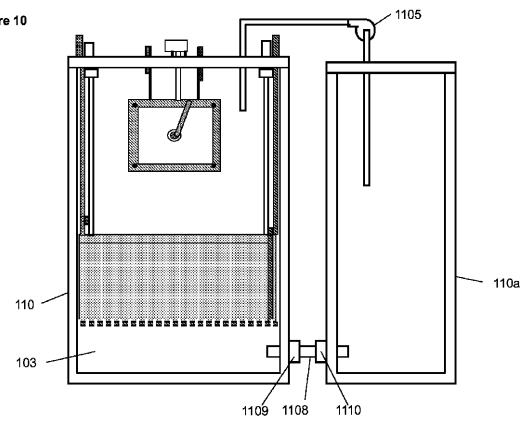
【図 9 a】

Figure 9a

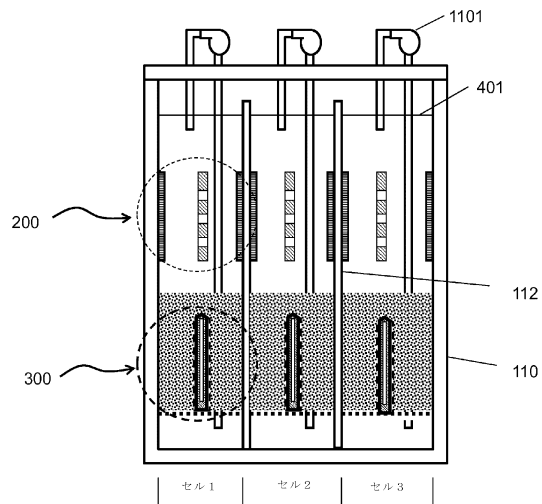


【図 10】

Figure 10

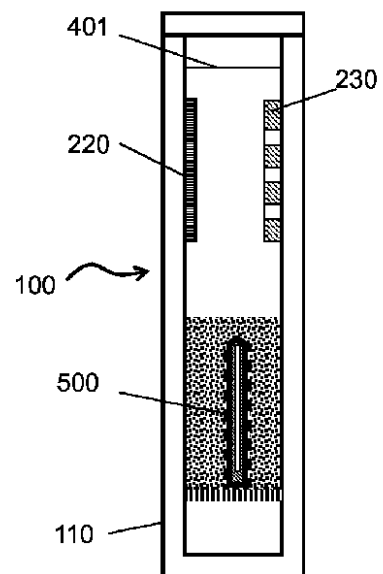


【図 11】



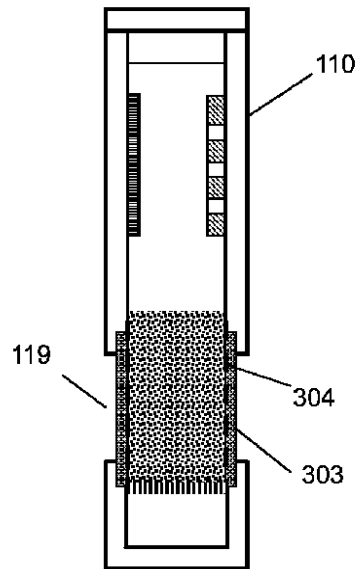
【図 12 a】

Figure 12a

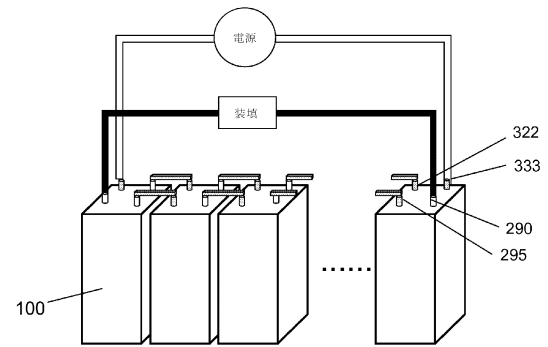


【図 1 2 b】

Figure 12b



【図 1 3】



【図 1 4】

図 1 4 a

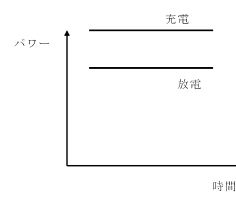
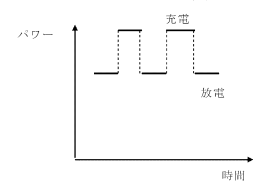
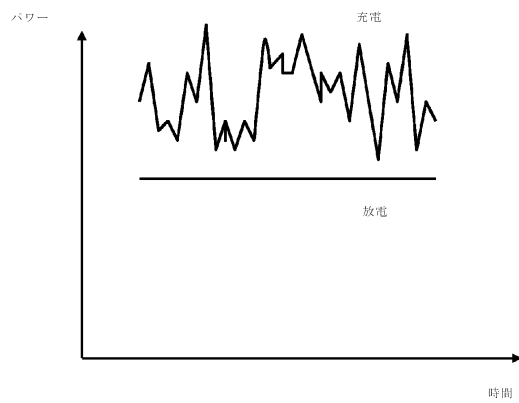


図 1 4 b

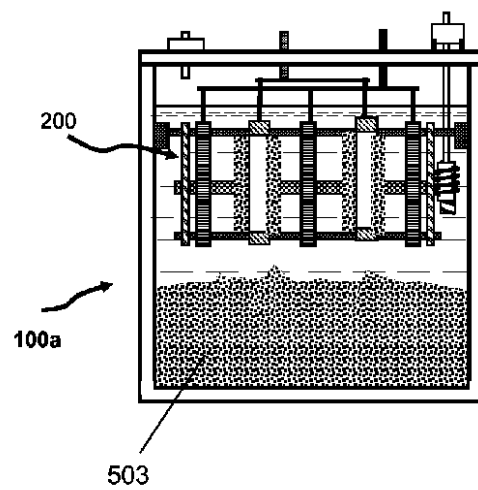


【図 1 5】



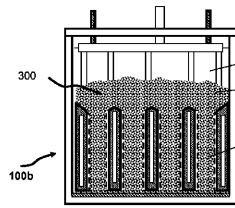
【図 1 6 a】

Figure 16a



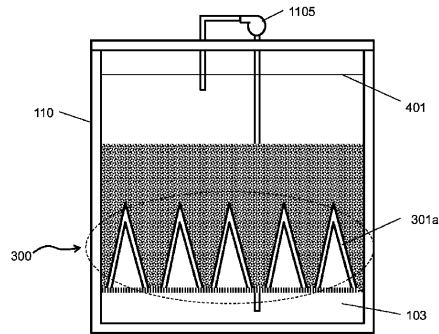
【図 16 b】

Figure 16b



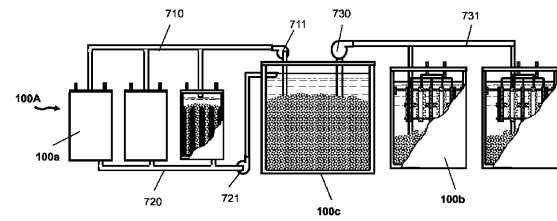
【図 16 c】

Figure 16c



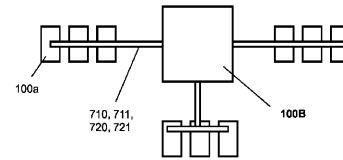
【図 17 a】

Figure 17a

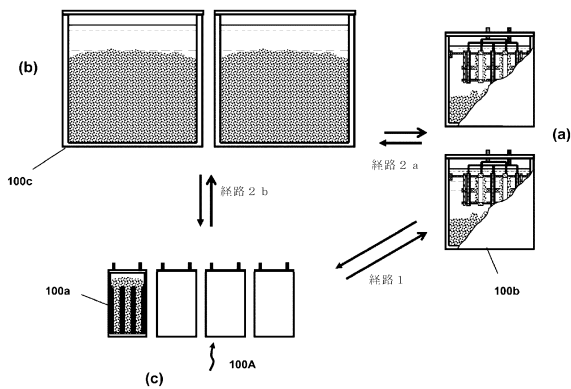


【図 17 b】

Figure 17b

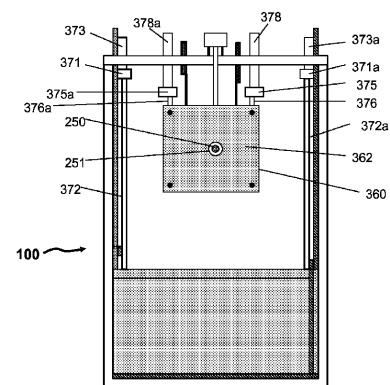


【図 18】



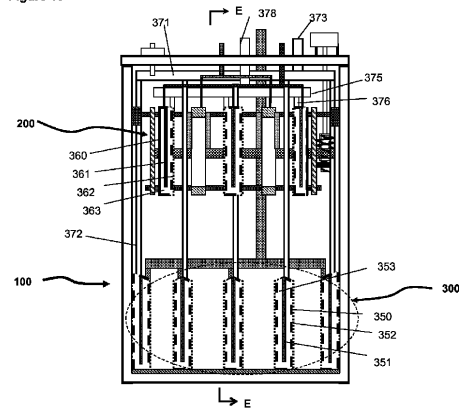
【図 20】

Figure 20



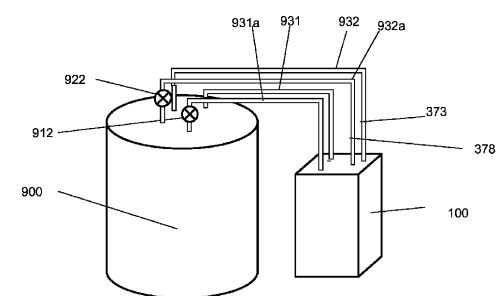
【図 19】

Figure 19



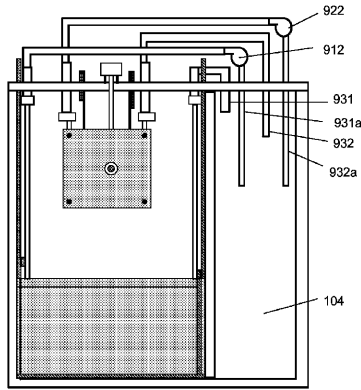
【図 21】

Figure 21

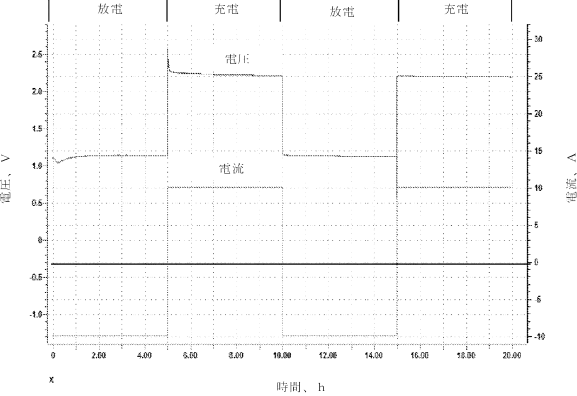


【図 2 2】

Figure 22



【図 2 3】



フロントページの続き

(72)発明者 チャン, シャオコー, グレゴリー
カナダ国, オンタリオ州 エム6エス 1エス6, トロント, 3 ウェザーベル ストリート

審査官 ▲高▼橋 真由

(56)参考文献 特表2011-527808 (JP, A)
特開昭50-074144 (JP, A)
特開昭52-023628 (JP, A)
特開2012-209020 (JP, A)
特表2010-520150 (JP, A)
特開昭61-292864 (JP, A)
米国特許出願公開第2004/0140222 (US, A1)
米国特許出願公開第2004/0053132 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 12/08