

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7619945号

(P7619945)

(45)発行日 令和7年1月22日(2025.1.22)

(24)登録日 令和7年1月14日(2025.1.14)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 8/18 (2006.01)

H 0 1 M 8/18

H 0 1 M 8/02 (2016.01)

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/04186(2016.01)

H 0 1 M 8/04

M

C 0 7 F 17/02 (2006.01)

C 0 7 F 17/02

請求項の数 18 (全28頁)

(21)出願番号 特願2021-530905(P2021-530905)

(86)(22)出願日 令和1年11月27日(2019.11.27)

(65)公表番号 特表2022-513156(P2022-513156
A)

(43)公表日 令和4年2月7日(2022.2.7)

(86)国際出願番号 PCT/EP2019/000323

(87)国際公開番号 WO2020/108787

(87)国際公開日 令和2年6月4日(2020.6.4)

審査請求日 令和4年11月22日(2022.11.22)

(31)優先権主張番号 102018009362.0

(32)優先日 平成30年11月29日(2018.11.29)

(33)優先権主張国・地域又は機関
ドイツ(DE)

(73)特許権者 503093420

フリードリヒーシャーユニバーシタッ
ト イエナドイツ連邦共和国 0 7 7 4 3 イエナ
フルステングラーベン 1

(74)代理人 100069556

弁理士 江崎 光史

(74)代理人 100111486

弁理士 鍛冶澤 實

(74)代理人 100139527

弁理士 上西 克礼

(74)代理人 100164781

弁理士 虎山 一郎

(74)代理人 100221981

弁理士 石田 大成

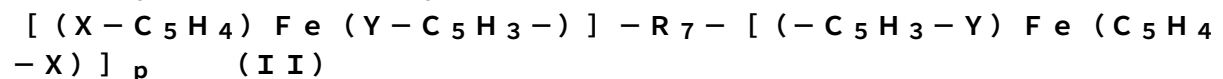
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水性電解質、酸化還元フロー電池とその使用

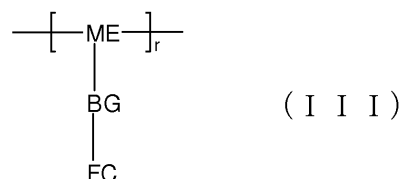
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(I)または(II)の酸化還元活性化合物、または、式(III)の繰り返し構造単位を有し、任意に、可溶化モノマーに由来するさらなる構造単位を有するオリゴマーまたはポリマーの酸化還元活性化合物を含む、少なくとも30℃の温度を有する水性電解質溶液であって、



【化1】



ここで、

Xは、式 $-(C_nH_{2n})-FG$ または式 $-(C_nH_{2n})-Sp-(C_nH_{2n})-FG$ の基であり、

Yは、水素または式 $-(C_nH_{2n})-FG$ または式 $-(C_nH_{2n})-Sp-(C_nH_{2n})$

) -FGの基を意味し、

FGは、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{OR}_1$ 、 $-\text{SR}_1$ 、 $-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_o-\text{OR}_2$ 、 $-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_o-\text{NR}_3\text{R}_4\text{R}_5^+(\text{A n}^{m-})_1/m$ 、 $-\text{COR}_2$ 、 $-\text{COO}^-(\text{K a t}^{m+})_1/m$ 、 $-\text{SO}_3^-(\text{K a t}^{m+})_1/m$ 、 $-\text{SO}_4^-(\text{K a t}^{m+})_1/m$ 、 $-\text{SO}_4\text{R}_2$ 、 $-\text{PO}_4^{2-}(\text{K a t}^{m+})_2/m$ 、 $-\text{PO}_4(\text{R}_2)_2$ 、 $-\text{PO}_3^{2-}(\text{K a t}^{m+})_2/m$ 、 $-\text{PO}_3(\text{R}_2)_2$ 、 $-\text{NR}_3\text{R}_4\text{R}_5^+(\text{A n}^{m-})_1/m$ 、 $-\text{N}^+\text{R}_3\text{R}_4-\text{C}_t\text{H}_{2t}-\text{SO}_3^-$ または、 $-\text{NR}_2-\text{SO}_2-\text{R}_3$ から選択される官能基であり、
Br g pは、式(I)の部分と分子の残り部分を結合させる二価の結合架橋基であり、
Spは、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ または $-\text{SO}_2-$ であり、

R₁は、C₁-C₄アルキルであり、

R₂は、水素またはC₁-C₄アルキルであり、

R₃、R₄およびR₅は、互いに独立して水素またはアルキルを意味し、

K a tは、m価のカチオンであり、

A nは、m価のアニオンであり、

mは、1~4の整数であり、

nは、2~4の整数であり、

tは、2~5の整数であり、および

oは、1~50の整数、好ましくは3~20であり、

R₇は2~4価の有機基であり、

pは1~4の整数であり、

MEは、重合性モノマーに由来する繰返し構造単位であり、

B Gは、共有結合または架橋基であり、

F Cは式(X'-G₄H₄)F e(Y-C₅H₃-Z)の基を表し、

Zは、水素であり、

X'は、式-(G₁H_{2n})-Br g p-の基であり、

Br g pは、式(I)の部分と分子の残り部分を結合させる二価の結合架橋基であり、

rは2~150の整数である、

前記水性電解質溶液。

【請求項2】

30~90℃、好ましくは30~50℃の温度を有することを特徴とする、請求項1に記載の水性電解質溶液。

【請求項3】

少なくとも1つの伝導性塩を含むことを特徴とする、請求項1~2の少なくとも1項に記載の水性電解質溶液。

【請求項4】

充電状態が90%未満であることを特徴とする、請求項1~3の少なくとも1項に記載の水性電解質溶液。

【請求項5】

Yが水素であり、mが1または2であることを特徴とする、請求項1~4の少なくとも1項に記載の水性電解質溶液。

【請求項6】

FGが $-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_o-\text{OR}_2$ 、 $-\text{COR}_2$ 、 $-\text{COO}^-(\text{K a t}^{m+})_1/m$ 、 $-\text{SO}_3^-(\text{K a t}^{m+})_1/m$ 、 $-\text{SO}_4^-(\text{K a t}^{m+})_1/m$ 、 $-\text{PO}_4^{2-}(\text{K a t}^{m+})_2/m$ 、または $-\text{PO}_3^{2-}(\text{K a t}^{m+})_2/m$ から選択される官能基であることを特徴とする、請求項1~5の少なくとも1項に記載の水性電解質溶液

【請求項7】

K a tが、水素カチオン、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオンまたはアンモニウムカチオン、特に水素カチオン、ナトリウムカチオン、カリウムカチオン、マグネシウムカチオンまたはカルシウムカチオン、または第四級アンモニウムカチオンであることを特徴とする請求項1~6の少なくとも1項に記載の水性電解質溶液。

【請求項 8】

A_n が、ハロゲン化物イオン、水酸化物イオン、リン酸イオン、硫酸イオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオンまたはテトラフルオロホウ酸イオンの群から選択されることを特徴とする請求項 1～7 の少なくとも 1 項に記載の水性電解質溶液。

【請求項 9】

ME がポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリスチレン、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレンイミンまたはポリビニルエーテルの群から選択されるポリマー骨格であり、好ましくはポリマー骨格は式 (I) の 5～100 個の基を有することを特徴とする請求項 1～8 の少なくとも 1 項に記載の水性電解質溶液。

【請求項 10】

n が 2 であることを特徴とする、請求項 1～9 の少なくとも 1 項に記載の水性電解質溶液。

【請求項 11】

酸化還元活性化合物が式 (I) の化合物であり、

X は、式 $-(C_nH_{2n})-OH$ 、または式 $-(C_nH_{2n})-S-(C_nH_{2n})-FG$ の基であり、

Y が水素であり、

かつ、

FG および n が、請求項 1 の記載のとおり定義される、請求項 1～10 の少なくとも 1 項に記載の水性電解質溶液。

【請求項 12】

カソライトおよびアノライトのための 2 つの電極チャンバーを有する反応電池を含み、その各々は少なくとも 1 つの液体貯蔵装置に接続され、電極チャンバーは膜によって隔てられており、電極を備え、各々が、水性電解質溶媒中に溶解または分散した液体形態の酸化還元活性成分および、任意にそれに溶解した伝導性塩、および、場合によってさらなる添加物を含む電解質溶液で満たされている、電気エネルギーを貯蔵するための酸化還元フロー電池であって、

アノライトが水溶性の酸化還元活性成分を含み、電極チャンバー内のカソライトが請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載の水性電解質溶液を含むことを特徴とする、前記酸化還元フロー電池。

【請求項 13】

アノライトが、酸化還元活性成分として分子中に 1 つ以上のピピリジイル基を有する化合物を含むことを特徴とする、請求項 12 に記載の酸化還元フロー電池。

【請求項 14】

カソライトとアノライトのための電極チャンバーが、カソライト中で酸化還元カップルに対して不透過性の半透膜によって分離され、アノライトが酸化還元活性成分として亜鉛塩を含むことを特徴とする、請求項 13 に記載の酸化還元フロー電池。

【請求項 15】

電解質溶液のための電極チャンバーを有する反応電池を含み、少なくとも 1 つの液体貯蔵装置に接続され、電極チャンバーがカソードおよびアノードを備え、かつ、水性電解質溶媒中に溶解または分散した液体形態の酸化還元活性成分および、任意にそれに溶解した伝導性塩、および、場合によってさらなる添加物を含む電解質溶液で満たされている、電気エネルギーを貯蔵するための酸化還元フロー電池であって、

電解質溶液が、請求項 1～11 の少なくとも 1 項に記載の水性電解質溶液および、さらなる酸化還元活性成分として、亜鉛塩を含むことを特徴とする、前記酸化還元フロー電池。

【請求項 16】

酸化還元対亜鉛 (II) / 亜鉛 (0) を有する亜鉛固体アノードを含むことを特徴とする、請求項 15 に記載の酸化還元フロー電池。

【請求項 17】

カソライトまたはカソライトとアノライトの充電状態が 90 % 未満であることを特徴とする、請求項 12～16 の少なくとも 1 項に記載の酸化還元フロー電池。

10

20

30

40

50

【請求項 18】

固定用および移動用の電気エネルギーを貯蔵するための、特に、緊急電源のための定常貯蔵、ピーク負荷補償、再生可能なエネルギー源、特に、太陽光発電、水力発電、風力発電、又はガス発電、石炭発電、バイオマス発電、潮力発電、および、海洋発電からの電気エネルギーの中間貯蔵のための請求項 12～17 の少なくとも 1 項に記載の酸化還元フロー電池の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水性電解質およびこの水性電解質を含む酸化還元フロー電池に関する。レッドクスフロー電池（以下 RFB）としても知られる酸化還元フロー電池は、電気化学的酸化還元反応に基づいて電気エネルギーを貯蔵するために用いられる。酸化還元フロー電池には、1つのチャンバーまたは2つの極性に特異的なチャンバー（ハーフセル）が膜で隔てられており、液体で満たされていて、任意の大きさの1つまたは複数の別々のタンクからのポンプによって供給される。それぞれの液体には、酸化還元活性物質と無機または有機塩（伝導性添加物）が溶解した水が含まれている。伝導性添加物そのものも酸化還元活性をもつことがある。

【背景技術】

【0002】

RFBはその優れた拡張性のために、様々な性能および容量の需要に応える定置型エネルギー貯蔵装置として特に適している。例えば、再生可能なエネルギーの緩衝システムとして、民間（例えば、一戸建てや集合住宅）および産業部門（例えば、風力および太陽力発電所）の両方である。したがって、それらはパワーグリッドの安定性を確保し、分散エネルギー供給のために大きな可能性を秘めている。しかし、移動用途（電動車、トラック、船舶）も考えられる。

【0003】

既存の RFB は電気化学的エネルギー貯蔵である。電極に電位を設定するのに必要な物質は、粒子状に発生する液体、溶解したまたは粒子状の酸化還元活性種であり、電気化学反応器での充電あるいは放電過程でそれぞれの他の酸化還元レベルに変換される。そのために、電解質溶液（カソライト（カソード液）、アノライト（アノード液））をポンペから取り出し、電極に能動的に送り出す。陽極（アノード）と陰極（カソード）の区画は、通常プロトンに対して高い選択性を示す半透膜によって反応器内で隔てられている。電解質液が送り出されている間は、電流を流すことができる。そして、充電の工程は単にその工程の逆である。これは、RFBに貯蔵できるエネルギー量が貯蔵タンクのサイズに正比例することを意味する。しかし、取り出せる電力は電気化学反応器の大きさの関数である。

【0004】

RFBには、燃料電池にほぼ相当する複雑なシステム技術がある。個々の反応器の通常のサイズは、およそ 2～50 kW の範囲にある。反応器はモジュール方式で非常に容易に組み合わせることができ、タンクサイズはほとんどどのサイズにも適応できる。

【0005】

多種多様な酸化還元活性化学化合物が、RFBのような蓄電池または電池に使用するために、すでに提案されている。先行技術の概観は、例えば、Feng Pan und Q uing Wang の論文、Molecules 2015、20、20499–20517 “Redox Species of Redox Flow Batteries: A Review” または、Winsberg et al の論文 Angew. Chem. 2017、36、686–711 に見いだされる。これによれば、RFB はカソライトとしてフェロセンを含むことが既に知られている。

【0006】

フェロセン、ビス（ η^5 -シクロペンタジエニル）鉄（II）、 $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ は黄橙色の化合物で、有機溶媒に溶けやすく、水にやや溶けにくい。フェロセンは

10

20

30

40

50

親化合物であり、メタロセンの最も重要な代表種の1つであり、例えば、塩化鉄（II）とシクロペンタジエニルナトリウムとを反応させて製造する。フェロセンは芳香族的な性質があるため、求電子置換反応が起こりやすく、さまざまな方法で官能化できる。水性電解質に用いるためには、極性基を組み込んでフェロセンを官能化する必要がある。フェロセンの官能化については、A. Salmonによる論文“Synthese und Elektrochemie funktioneller Ferrocenyl- und Multiferrocenyl-Verbindungen”、Bielefeld（2001）に示されている。

【0007】

電解質中に官能化フェロセンを含むRFBもWO2018/032003A1およびUS2018/0072669A1から知られている。

【0008】

これまでのところ、文献においては、RFBは主に室温で用いられてきた。文献では、高温、例えば40～50℃での試験はほとんど参照されておらず、高温でのフェロセン（誘導体）を含む水性電解質の挙動に関する体系的な研究はない。市販のバナジウムRFB（以下、「V-RFB」）からは、電解質が不可逆的に障害されるため、40℃以上の温度で問題を引き起こすことが知られている。

【0009】

したがって、V-RFBは適用温度が限られているか、複雑な冷却が必要とおなる。例えばインドの携帯電話基地局上のディーゼル発電機の代替などの、特定の用途には、このようにV-RFBは使用できない。HClを含む特殊な電解質が、V-RFB用に開発された。V-RFBは温度安定性が高く、そのため40℃以上の温度で、ときには約50～60℃まで温度まで対応できる（US2012/0077067A1参照）。しかしながら、これらの電解質は非常に腐食性が高い。他のRFB系はこれらの比較的高い温度の開示はない。

【0010】

特に、有機酸化還元活性化合物を含むRFBは、これまでこれらの高温では使用されていなかった。さらに複雑な要因は、有機酸化還元活性化合物を含む多くの電解質が高温では安定でないことである。これに関連して、多くの有機酸化還元活性物質の安定性は、これまで室温でも誤って評価されていたことにも注意すべきである（M. -A. Goulet, M. J. Aziz, J. Electrochem. Soc. 2018, 165, A1466-A1477）。これまでに実施された充電／放電試験では電解質の経年劣化に関する情報は得られていない。有機酸化還元活性化合物としてN、N、N-2、2、6、6-ヘプタメチルピペリジニルオキシ-4-塩化アンモニウム（TEMPTMA）を含むRFBもこれらの分解過程により影響を受ける。高温では、副反応が加速され、RFBの容量が急速に失われる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【文献】WO2018/032003A1

【文献】US2018/0072669A1

【文献】US2012/0077067A1

【非特許文献】

【0012】

【文献】Molecules 2015, 20, 20499-20517 “Redox Species of Redox Flow Batteries: A Review”

【文献】Angew. Chem. 2017, 36, 686-711

【文献】M. J. Aziz, J. Electrochem. Soc. 2018, 165, A1466-A1477

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

ここで、驚くべきことに、官能化フェロセン誘導体が高温で高い安定性を有することが見出されている。これらの酸化還元活性化合物は、高温で安定な水性電解質溶液（電解質水溶液）の生産を可能にする。さらに、これらの酸化還元活性化合物は、高温で操作できるRFBの製造を可能にする。高温の電解質は、高温環境でRFBを作動させるとき、例えば、熱帯や亜熱帯地域での動作させる場合、および／または高温で電解質溶液を貯蔵する場合、および／または電極チャンバー内での充電／放電過程で高出力の処理する場合、に生じる可能性がある。

【0014】

2～4個の炭素原子を有するスパーサーを介してシクロペンタジエニル環に結合している可溶化基で官能化したフェロセンは、適切な温度安定性で水溶性の所望の組合せを達成できることが見いだされた。また、シクロペンタジエニル環を可溶化基またはC1スパーサーで直接置換したフェロセンは、所望の安定性を示さないことが示されている。

【0015】

本発明による電解質を使用することに、有機酸化還元活性化合物を有するRFBは「高温」での使用を可能にする。このようにして、追加の冷却を必要とせずに、RFBの新規の適応分野を開発することができる。

【0016】

本発明は、高温下においても、電池又は蓄積器の動作に十分な安定性を有し、酸化還元活性を有するフェロセン誘導体を含む水性電解質を提供することを課題とする。

【0017】

本発明の他の課題は、使用する電解質が大きく分解されることなく、高温で操作することができる酸化還元フロー電池を提供することである。

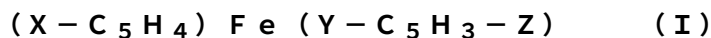
【課題を解決するための手段】

【0018】

この課題は、請求項1に記載の水性電解質溶液を提供することによって達成される。

【0019】

本発明は、式(I)の少なくとも1つの酸化還元活性部分を有する化合物を含む、少なくとも30℃の温度を有する水性電解質溶液に関し、



Xは、式 $-(C_nH_{2n})-FG$ または式 $-(C_nH_{2n})-Sp-(C_nH_{2n})-FG$ または式 $-(C_nH_{2n})-Brgrp-$ の部分であり、

Yは、水素または式 $-(C_nH_{2n})-FG$ または式 $-(C_nH_{2n})-Sp-(C_nH_{2n})-FG$ の部分の意味し、

Zは、水素、または、式(I)の部分と分子の残り部分と結合する共有結合であり、

FGは、 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-NO_3$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-OR_1$ 、 $-SR_1$ 、 $-(O-CH_2-CH_2)_o-OR_2$ 、 $-(O-CH_2-CH_2)_o-NR_3R_4R_5^+(An^{m-})_1/m$ 、 $-COR_2$ 、 $-COO^-(Kat^{m+})_1/m$ 、 $-COOR_2$ 、 $-SO_3^-(Kat^{m+})_1/m$ 、 $-SO_3R_2$ 、 $-SO_4^-(Kat^{m+})_1/m$ 、 $-SO_4R_2$ 、 $-PO_4^{2-}(Kat^{m+})_2/m$ 、 $-PO_4(R_2)_2$ 、 $-PO_3^{2-}(Kat^{m+})_2/m$ 、 $-PO_3(R_2)_2$ 、 $-NR_3R_4R_5^+(An^{m-})_1/m$ 、 $-N^+R_3R_4-C_tH_{2t}-SO_3^-$ または、 $-NR_2-SO_2-R_3$ から選択される基であり

Brgrpは、式(I)の部分と分子の残り部分を結合させる二価の結合架橋基であり、

Spは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ または $-SO_2-$ であり、

R₁は、C₁-C₄アルキル、好ましくはメチルであり、

R₂は、水素またはC₁-C₄アルキルであり、好ましくは水素またはメチルであり、特に水素であり、

R₃、R₄およびR₅は、独立して水素またはアルキルであり、好ましくはC₁-C₄アルキル、メチル、プロピルまたはアルキルであり、好ましくはC₁-C₄アルキルであり、

10

20

30

40

50

K a t は、m 価の無機または有機カチオンであり、
A n は、m 価の無機または有機アニオンであり、
m は、1 ～ 4 の整数であり、
n は、2 ～ 4 の整数であり、
t は、2 ～ 5 の整数であり、および
o は、1 ～ 50 の整数、好ましくは 3 ～ 20 である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明による電解質溶液に使用される酸化還元活性化合物は、低分子量有機分子、オリゴマーまたはポリマーであり得る。これらの分子は、電解質溶液中に溶解されるか、例えば分散体、マイクロゲルまたはナノゲルとして分散または懸濁された粒子として存在することができる。酸化還元活性化合物は、Z が水素を示すか、あるいは共有結合 Z を介して残りの分子の部分に連結した式 (I) の部分を少なくとも 1 個含む。

【0021】

好ましくは、本発明による電解質溶液中使用される式 (I) の部分を含む酸化還元活性化合物は、水溶性であるとよい。しかし、水中で分散可能な化合物であってもよい。

【0022】

本明細書中において、化合物の水溶性は、25℃での水 1 l 中の化合物の少なくとも 1 g の溶解度を意味する。

【0023】

本明細書中において、低分子量分子は、モノマーに由来する繰り返し構造単位を有せず、かつ少なくとも 1 個、好ましくは 1 個～6 個、特に好ましくは 1 個～4 個、特に 1 個～3 個、および非常に好ましくは含まれる 1 つまたは 2 つの式 (I) の部分を有する化合物を意味するものとして理解されるべきである。

【0024】

本明細書中において、オリゴマー分子は、モノマーから誘導され、それぞれが式 (I) の部分を有する 2 ～ 10 個の繰り返し構造単位を有する化合物を意味すると理解されるべきである。式 (I) の部分はスペーサーを介してオリゴマー構造に結合することもできる。

【0025】

本明細書中において、ポリマー分子は、モノマーに由来し、かつ各々が式 (I) の部分を有する 10 以上、好ましくは 11 ～ 50 以上の繰り返し構造単位を有する化合物を意味すると理解される。式 (I) の部分はスペーサーを介してポリマー骨格構造に結合することもできる。

【0026】

好ましい実施態様において、本発明による電解質溶液は、分子中に 1 ～ 6 個、好ましくは 1 ～ 4 個、特に 1 ～ 3 個、および非常に好ましくは 1 ～ 2 個の式 (I) の部分を有する酸化還元活性成分を含む。

【0027】

好ましく使用される低分子量、オリゴマーおよび高分子酸化還元活性化合物の例を以下に挙げる。

【0028】

本発明において電解質中に使用される式 (I) の少なくとも 1 つの部分を含む酸化還元活性化合物のモル質量は、広い範囲内で変動し得る。モル質量が 150 ～ 80、000 g / mol の範囲にあり、好ましくは 250 ～ 50、000 g / mol の範囲にあり、特に好ましくは 500 ～ 20、000 g / mol の範囲にある式 (I) の部分を含む酸化還元活性化合物である。

【0029】

本発明により使用される電解質の粘度は、典型的には 1 mPa s ～ 10³ mPa s の範囲にあり、特に好ましくは 1 ～ 10² mPa s であり、非常に好ましくは 1 ～ 20 mPa s (回転粘度計、プレート／プレートを用いて 25℃で測定) である。

10

20

30

40

50

【0030】

本発明により使用される酸化還元活性化合物は、少なくとも1つのシクロペンタジエニル環上に少なくとも1つの基Xが存在することを特徴とする。基Xは、スペーサーとして2～4個の炭素原子および溶解度付与基FGを有するアルキレン基、または、スペーサーとして2～4個の炭素原子および溶解度付与基FGを有するアルキレンーオキシドーアルキレン基、またはスペーサーとして2～4個の炭素原子および溶解度付与基FGを有するアルキレンースルフィドーアルキレン基、または、または式(I)の部分をもつアルキレンスペーサーから成る。

【0031】

架橋基Spは酸素、硫黄または $-SO-$ または $-SO_2-$ 、特に $-O-$ である。

10

【0032】

アルキレンスペーサーは、式 $-CH_2-CH(CH_3)-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ または、特に $-(CH_2)_2-$ の部分であり得る。

【0033】

アルキレンーオキシドーアルキレンスペーサーは、式 $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)-$ 、 $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-O-(CH_2)_4-$ または、特に $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ の部分であることができる。

【0034】

アルキレンースルフィドーアルキレンスペーサーは、式 $-CH_2-CH(CH_3)-S-CH_2-CH(CH_3)-$ 、 $-(CH_2)_3-S-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-S-(CH_2)_4-$ または、特に $-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-$ の部分であることができる。

20

【0035】

FG基は上記で詳細に記載した。

【0036】

二価の架橋基Br gpは、式(I)の部分をもつ分子の残りの部分、例えばポリマー骨格(主鎖)と結合させる任意の二価の残基であり得る。架橋基Br gpの例は、アルキレン、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-NR_2-$ 、 $-CO-NR_2-$ および $-SO_2NR_2-$ である。

30

【0037】

本発明に係る酸化還元活性化合物中の式(I)の部分は、X基に加えて、シクロペンタジエニル環上において、式 $-(C_nH_{2n})-FG$ または式 $-(C_nH_{2n})-Sp-(C_nH_{2n})-FG$ (部分Y)のさらなる部分を含むことができる。しかし、Yは水素が好ましい。

【0038】

本発明による電解質溶液は、水、または水と有機溶媒、ならびに前記酸化還元活性化合物、および任意にそれに溶解されたさらなる物質を含む。これらの物質は、電池の充電や放電の際の電荷のバランスをとるために使用されるか、電池の安定性や性能パラメータに好影響を及ぼす。電荷バランスを担う物質は、伝導性添加物または伝導性塩と呼ばれ、安定性または性能パラメータに好影響を及ぼす物質は、補助添加物と呼ばれる。

40

【0039】

電解質溶媒の例は、アルコール(例えば、エタノール)、炭酸エステル(例えば、プロピレンカーボネート)、ニトリル(例えば、アセトニトリル)、アミド(例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド)、スルホキシド(例えば、ジメチルスルホキシド)、ケトン(例えば、アセトン)、ラクトン(例えば、 γ -ブチロラクトン)、ラクタム(例えば、N-メチル-2-ピロリドン)、ニトロ化合物(例えば、ニトロメタン)、エーテル(例えば、テトラヒドロフラン)、塩素化炭化水素(例えば、ジクロロメタン)、カルボン酸(例えば、ギ酸、酢酸)、無機酸(例えば、硫酸、ハロゲン化水素またはハロゲン化水素酸)である。好ましくは、水と炭酸エステル(炭酸プロピレンなど)、また

50

はニトリル（アセトニトリルなど）との混合物が好ましい。特に水が好ましい。

【0040】

重要な添加剤は通常有機塩または無機塩である。アニオンを含む塩の例としては、ハロゲン化物イオン（例えば、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン）、水酸化物イオン、無機酸のアニオン（例えば、リン酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、過塩素酸イオン、塩素酸イオン、ヘキサフルオロアンチモンイオン、ヘキサフルオロアルセネートイオン、シアン化物イオンなど）、または有機酸のアニオン（例えば、酢酸イオン、ギ酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、ペンタフルオロエタンスルホン酸イオン、ノナフルオロブタンスルホン酸イオン、酪酸イオン、クエン酸イオン、フマル酸イオン、グルタル酸イオン、乳酸イオン、リンゴ酸イオン、マロン酸イオン、シュウ酸イオン、ピルビン酸イオン、酒石酸イオンなど）からなる群から選択される。特に好ましくは、塩化物イオン、フッ化物イオン、水酸化物イオン、リン酸塩イオン、硫酸塩イオン、過塩素酸塩イオン、ヘキサフルオロリン酸塩イオン、テトラフルオロホウ酸塩イオン；さらに、水素イオン (H^+)、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のカチオン（例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム）、亜鉛、鉄、からなる群から選択されるカチオン、並びに、置換または無置換のアンモニウムカチオン（例えば、テトラブチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム）であり、置換基は一般にアルキル基であってもよい。水素イオン、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンおよびこれらの混合物が特に好ましい。特に伝導性塩であり： $NaCl$ 、 KCl 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $NaBF_4$ 、 $NaPF_6$ 、 $NaClO_4$ 、 $NaOH$ 、 KOH 、 Na_3PO_4 、 K_3PO_4 、 Na_2SO_4 、 $NaSO_3CF_3$ 、 $LiSO_3CF_3$ 、 $(CH_3)_4NOH$ 、 $n-Bu_4NOH$ 、 $(CH_3)_4NCl$ 、 $n-Bu_4NCl$ 、 $(CH_3)_4NBr$ 、 $n-Bu_4NBr$ 、 $n-Bu_4NPF_6$ 、 $n-Bu_4NBF_4$ 、 $n-Bu_4NClO_4$ 、 NH_4Cl およびこれらの混合物であり、ここで、 $n-Bu$ は n -ブチル基を表す。

【0041】

本発明において特に好ましい電解質溶液は、ハロゲン化物イオン、水酸化物イオン、リン酸イオン、硫酸イオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオンまたはテトラフルオロホウ酸イオンの群から選択されるアニオンを含む伝導性添加剤を含み、特にこれらのアニオンと、水素イオン、アルカリイオンまたはアルカリ土類金属カチオン、ならびに置換または非置換アンモニウムカチオンから選択されるカチオンから選択される伝導性添加物を含む。

【0042】

補助添加剤の例は、界面活性剤、粘度改質剤、殺虫剤、緩衝剤、安定剤、触媒、伝導性添加剤、不凍剤、温度安定剤および／または発泡体ブレーカーである。

【0043】

界面活性剤としては、非イオン性、アニオン性、カチオン性または両性であり得る。非イオン性界面活性剤（例えば、ポリアルキレングリコールエーテル、脂肪アルコールプロポキシレート、アルキルグルコシド、アルキルポリグルコシド、オクチルフェノールエトキシレート、ノニルフェノールエトキシレート、サポニン、リン脂質）が特に好ましい。

【0044】

緩衝液の例は、炭酸-重炭酸塩緩衝液、炭酸-ケイ酸塩緩衝液、酢酸-酢酸塩緩衝液、リン酸緩衝液、アンモニア緩衝液、クエン酸またはクエン酸塩緩衝液、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン、4-（2-ヒドロキシエチル）-1-ピペラジンエタンスルホン酸、4-（2-ヒドロキシエチル）-ピペラジン-1-プロパンスルホン酸、2-（ N -モルホリノ）エタンスルホン酸、バルビタール酢酸緩衝液である。

【0045】

本発明による電解質溶液は高温である。電解質溶液が使用される場合、これらは電池または蓄電装置の特定の領域、例えば、充電および／または放電過程の間、および／または

電解質溶液が外部貯蔵装置に貯蔵されている場合にのみに生じる可能性がある。

【0046】

30～90℃、好ましくは30～50℃、特に40～50℃の温度を有する水性電解質溶液が好ましい。

【0047】

少なくとも1つの伝導性塩を含む水性電解質溶液も好ましい。

【0048】

少なくとも1種の伝導性塩を含む水性電解質溶液、特に高濃度塩溶液（ブライン）に含まれる塩が好ましい。

【0049】

本発明による水性電解質溶液中の電導塩の濃度は、特に14質量%～飽和限界までが好ましい。飽和塩溶液がしばしば使用され、一部の塩は沈殿している。

【0050】

本発明による特に好ましい電解質溶液は、90%未満の充電状態を有し、特に、80%までの充電状態を有し、非常に好ましくは70～80%である。これらの電解質溶液は、電解質中に式（I）の部分を含少なくとも1つ含む酸化還元活性化合物の温度安定性が特に良好であることを特徴とする。当然に、充電状態100%の電解質溶液も可能である。

【0051】

SOC（充電状態）は、電解質溶液またはこの電解質溶液を含む電池の充電状態に特性値である。充電状態の値は、名目値に関連して電解質溶液または電池のまだ利用可能な容量を示している。充電状態は、完全に充電された状態に対するパーセンテージで与えられる。

【0052】

充電状態は、例えば、開放回路電圧（VOC）によって決定することができる。開放回路電圧は充電状態に依存し、これは充電状態が増すにつれて増加する。セル電圧は「開放回路」で測定される。すなわち、外部負荷なしに与えられた充電状態から生じるセル電圧である。

【0053】

Yが水素でmが1または2である式（I）の酸化還元活性部分を少なくとも1つ有する化合物を含む水性電解質溶液も好ましい。

【0054】

さらに好ましくは、FGが $-(O-CH_2-CH_2)_o-OR_2$ 、 $-COR_2$ 、 $-COO-(Kat^m)^{1/m}$ 、 $-SO_3^-(Kat^m)^{1/m}$ 、 $-SO_4^-(Kat^m)^{1/m}$ 、 $-PO_4^{2-}(Kat^m)^{2/m}$ 、 $-PO_3^{2-}(Kat^m)^{2/m}$ または $-NR_3R_4R_5^+(An^m)^{1/m}$ から選択される官能基である、式（I）の少なくとも1つの酸化還元活性部分を有する化合物を含有する水性電解液である。

【0055】

好ましいカチオンKatは、水素カチオン、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオンまたはアンモニウムカチオン、特に水素カチオン、ナトリウム、カリウム、マグネシウムまたはカルシウムカチオン、または第四級アンモニウムカチオンである。

【0056】

好ましいアニオンAnは、ハロゲン化物イオン、水酸化物イオン、リン酸イオン、硫酸イオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオンまたはテトラフルオロホウ酸イオンの群から選択される。

【0057】

特に好ましい水性電解質溶液は、式（I）の酸化還元活性部分を少なくとも1つ有する化合物を含み、ここで、Zは共有結合基であり、式（I）の部分をポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリスチレン、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレンイミンまたはポリビニルエーテルの群から選択されるポリマー骨格に結合させ、ポリマー骨格は式（I）の5～100個の基を有することが好ましい。

10

20

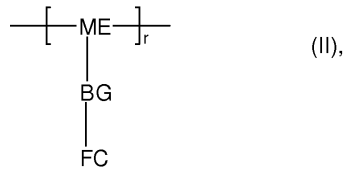
30

40

50

【0058】

非常に好ましい水性電解質溶液は、式（ⅠⅠ）の繰返し構造単位を有し、任意に、可溶化モノマーに由来するさらなる構造単位を有するオリゴマーまたはポリマーを含む【化1】



ここで、

MEは、重合性モノマーに由来する繰返し構造単位であり、

BGは、共有結合または架橋基であり、

FCは式 $(X - C_5H_4)Fe(Y - C_5H_3 - Z)$ の部分であり、

X、YおよびZは、上記で定義された意味を有し、

rは2～150の整数、好ましくは2～80の整数、非常に好ましくは8～40の整数である。

【0059】

繰返し構造単位MEおよびBGは、上記式（Ⅰ）の酸化還元活性単位を複数単位含むオリゴマーまたはポリマーの骨格を形成する。

【0060】

オリゴマーまたはポリマーの骨格を形成することができる物質のクラスの例は、エチレン性不飽和カルボン酸またはそのエステルもしくはアミド由来のポリマー、例えば、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリメタクリルアミドまたはポリアクリルアミドであり、エチレン性不飽和アリール化合物由来のポリマー、例えば、ポリスチレンであり、飽和カルボン酸のビニルエステルから得られるポリマーやその誘導体、例えば、ポリ酢酸ビニルやポリビニルアルコールなどであり、オレフィンや二環式・多環式オレフィン由来のポリマー、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリノルボルネンなどであり、イミド形成テトラカルボン酸とジアミン由来のポリイミド、天然由来のポリマーとその化学修飾誘導体由来のポリマー、例えば、セルロースやセルロースエーテル、並びに、ポリウレタン、ポリビニルエーテル、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリアルキレングリコールとその誘導体、例えば、そのエーテル、例えば、ポリエチレングリコールまたはポリエチレングリコールメチルエーテル、ポリ-7-オキサノルボルネン、ポリシロキサン、またはポリアルキレンイミンとその誘導体、例えばそのアミン、例えば、ポリエチレンイミンまたはN, N, N', N'-テトラメチル-ポリエチレンイミンなどである。

【0061】

以下に、上記のクラスの物質のいくつかについての構造単位MEと架橋基BGの組合せの例を示す。

10

20

30

40

50

【化 2】

ポリメタクリレート	BG = $-\text{COO}-$	ME = $\left[\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} \right]$	
ポリアクリレート	BG = $-\text{COO}-$	ME = $\left[\text{CH}_2 - \underset{ }{\text{CH}} \right]$	
ポリメタクリルアミド	BG = $-\text{CONH}-$	ME = $\left[\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} \right]$	
ポリアクリルアミド	BG = $-\text{CONH}-$	ME = $\left[\text{CH}_2 - \underset{ }{\text{CH}} \right]$	10
ポリスチレン	BG = 共有結合 C-C結合または $-\text{CH}_2-$ または $-\text{NH}-$	ME = $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}} \right]$	
ポリ酢酸ビニル	BG = 共有結合 C-C結合	ME = $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}} \right]$	20
ポリエチレン	BG = 共有結合 C-C結合	ME = $\left[\text{CH}_2 - \underset{ }{\text{CH}} \right]$	
ポリプロピレン	BG = 共有結合 C-C結合	ME = $\left[\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}} \right]$	
ポリビニルエーテル	BG = $-\text{O}-$	ME = $\left[\text{CH}_2 - \underset{ }{\text{CH}} \right]$	
ポリエチレンジイミン	BG = 共有結合 N-C結合	ME = $\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{ }{\text{N}} \right]$	30

【0062】

オリゴマーまたはポリマーの骨格（主鎖）を形成する物質の特に好ましいクラスは、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリメタクリルアミド、ポリアクリルアミド、ポリスチレン、ポリエチレンジイミンおよびポリビニルエーテルである。

【0063】

式（I）の酸化還元活性単位はポリマー骨格に共有結合している。

【0064】

酸化還元活性成分を含むポリマーは線状ポリマーの形をとることもあれば、くし形および星形ポリマー、 dendrimer、ラダーポリマー、環状ポリマー、ポリカテナンおよびポリロタキサンであることもできる。

【0065】

くし形および星形ポリマー、 dendrimer、ラダーポリマー、環状ポリマー、ポリカテナンおよびポリロタキサンの使用が好まれる。これらのタイプは溶解度が高く、得られた溶液の粘度は対応する線状ポリマーの粘度よりも一般的に低いことを特徴とする。

【0066】

本発明により使用される酸化還元活性成分を含むポリマーの溶解性は、エチレングリコール、メタクリル酸、アクリル酸またはスチレンスルホン酸などとの共重合または官能化によりさらに改善することができる。

【0067】

10

20

30

40

50

好ましい可溶化モノマーは、ビニルアルコール、酢酸ビニル、メチルビニルエーテル、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸エチルエステル、メタクリル酸アミド、アクリル酸アミド、ビニルスルホネート、ビニルホスホン酸またはスチレンスルホネートである。

【0068】

本発明により使用される酸化還元活性化合物は、通常の方法により製造することができる。オリゴマーおよびポリマーは、通常の重合プロセスを用いて製造することができる。例としては、バルク重合、溶液重合または乳化または懸濁重合が挙げられる。これらの手順は当業者に周知されている。

【0069】

式(I)の1つ以上の部分を含む低分子量化合物は、典型的に以下の構造を有する

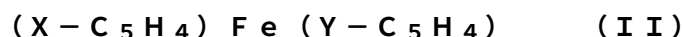


ここでXとYは、上記で定義された意味を持ち、

Rは水素または単結合または多結合有機部分であり、任意にさらなる $(X-C_5H_4)Fe(Y-C_5H_3-)$ 部分を含み得る。

【0070】

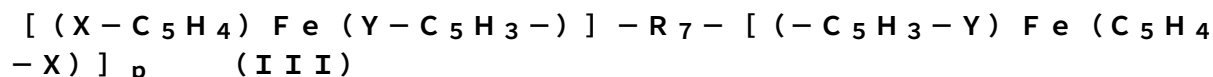
非常に好ましくは、水性電解質溶液は酸化還元活性化合物として式(II)の化合物を含む



ここで、XとYは上記で定義した意味を有する。

【0071】

さらに、特に好ましい水性電解質溶液は酸化還元活性化合物として式(III)の化合物を含む



ここで、XとYは上記で定義したとおりであり、

R_7 は2～4個の有機基であり、

pは1～4の整数である。

【0072】

2～4個の有機基としての R_7 は、2、3、4個の共有結合を介して分子の残り部分と結合する有機部分を意味すると理解されている。

【0073】

二個の有機部分の例としては、アルキレン、アルキレンオキシ、ポリ(アルキレンオキシ)、アルキレンスルフィド、ポリ(アルキレンスルフィド)、アルキレンアミノ、ポリ(アルキレンアミノ)、シクロアルキレン、アリーレン、アラルキレンまたはヘテロシクリレンがあげられる。

【0074】

アルキレン基は、分岐または非分岐のいずれかであり得る。アルキレン基は、典型的には、1～20個の炭素原子、好ましくは2～4個の炭素原子を含む。アルキレン基の例は、メチレン、エチレン、プロピレンおよびブチレンである。アルキレン基は、任意に、例えば、カルボキシル基またはスルホン酸基、カルボキシルエステルまたはスルホン酸エステル基、カルボキシルアミドまたはスルホン酸アミド基、ヒドロキシル基またはアミノ基、またはハロゲン原子で置換することができる。

【0075】

アルキレンオキシおよびポリ(アルキレンオキシ)基は、分岐および非分岐アルキレン基の両方を含むことができる。アルキレンオキシまたはポリ(アルキレンオキシ)基中に生じるアルキレン基は、典型的には2～4個の炭素原子、好ましくは2～3個の炭素原子を含む。ポリ(アルキレンオキシ)基の繰返し構造単位の数、広い範囲で変動する。繰返し構造単位の典型的な数は2～50である。アルキレンオキシ基の例は、エチレンオキシ、プロピレンオキシおよびブチレンオキシである。ポリ(アルキレンオキシ)基の例

10

20

30

40

50

は、ポリ（エチレンオキシ）、ポリ（プロピレンオキシ）およびポリ（ブチレンオキシ）である。

【0076】

アルキレンアミノ基とポリ（アルキレンアミノ）基は分枝鎖と非分枝鎖の両方のアルキレン基を含むことができる。アルキレンアミノまたはポリ（アルキレンアミノ）基中に生じるアルキレン基は、典型的には2～4個の炭素原子、好ましくは2～3個の炭素原子を含む。ポリ（アルキレンアミノ）基の繰返し構造単位の数、広い範囲で変動する。繰返し構造単位の典型的な数は2～50である。繰返し構造単位の典型的な数は2～50である。アルキレンアミノ基の例は、エチレンアミノ、プロピレンアミノおよびブチレンアミノである。ポリ（アルキレンアミノ）基の例は、ポリ（エチレンアミノ）、ポリ（プロピレンアミノ）およびポリ（ブチレンアミノ）である。

10

【0077】

シクロアルキレン基は典型的には5、6または7個の環状炭素原子を含み、それぞれが互いに独立に置換され得る。置換基の例はアルキル基または2つのアルキル基であり、それらが結合している環炭素とともにさらに環を形成することができる。シクロアルキレン基の例はシクロヘキシレンである。シクロアルキレン基は、任意に、例えばカルボキシル基またはスルホン酸基、カルボキシルエステルまたはスルホン酸エステル基、カルボキシルアミドまたはスルホン酸アミド基、ヒドロキシル基またはアミノ基、またはハロゲン原子で置換することができる。

【0078】

アリーレン基は典型的には5～14個の炭素原子を含む環状芳香族基で、それぞれが互いに独立に置換され得る。アリーレン基の例としては、*o*-フェニレン、*m*-フェニレン、*p*-フェニル、*o*-ビフェニリル、*m*-ビフェニリル、*p*-ビフェニリル、1-ナフチル、2-ナフチル、1-アントリル、2-アントリル、9-アントリル、1-フェナントリル、2-フェナントリル、3-フェナントリル、4-フェナントリルまたは9-フェナントリルである。アリーレン基は、任意に、例えばカルボキシル基またはスルホン酸基、カルボキシルエステルまたはスルホン酸エステル基、カルボキシルアミドまたはスルホン酸アミド基、ヒドロキシル基またはアミノ基、またはハロゲン原子で置換され得る。置換基のさらなる例はアルキル基または2つのアルキル基であり、それらが結合している環炭素とともにさらに環を形成することができる。

20

【0079】

ヘテロシクリレン基は典型的に4～10個の環状炭素原子と少なくとも1個の環状ヘテロ原子をもつ環状基で、それぞれが独立に置換されていてもよい。ヘテロ原子の例は、酸素、窒素、リン、ホウ素、セレンまたは硫黄であげられる。ヘテロシクリレン基の例は、フランジイル、チオフェンジイル、ピロルジイルまたはイミダゾールジイルである。ヘテロシクリレン基は芳香族であることが好ましい。ヘテロシクリル基は、任意にカルボキシル基またはスルホン酸基、カルボキシルエステルまたはスルホン酸エステル基、カルボキシルアミドまたはスルホン酸アミド基、ヒドロキシル基またはアミノ基、またはハロゲン原子で置換することができる。置換基のさらなる例としては、アルキル基、すなわち2つのアルキル基があり、それらが結合している環炭素とともにさらに環を形成することができる。

30

【0080】

アラルキレン基は、典型的には、1つまたは2つのアルキル基が共有結合するアリール基である。アラルキル基はアリール部分とそのアルキル部分を介して、あるいは2つのアルキル部分を介して、分子の残り部分と共有結合することができる。アラルキレン基は芳香環上で、たとえばアルキル基やハロゲン原子で置換できる。アラルキレン基の例はベンジレンまたはジメチルフェニレン（キシリレン）である。

40

【0081】

三価の有機部分としてのR₇の例は、アルキルトリイル、アルコキシトリイル、トリスーポリ（アルキルエノキシ）、トリスーポリ（アルキレンアミノ）、シクロアルキルトリ

50

イル、アリールトリイル、アラルキルトリイルまたはヘテロシルトリイルである。これらの部分はすでに詳しく述べた二重結合部分に相当し、これらが2つの共有結合ではなく3つの共有結合で分子の残り部分に結合しているという違いがある。

【0082】

四価の有機部分としての R_7 の例は、アルキルクォータニル、アルコキシクォータニル、クォータポリ（アルキレンオキシ）、クォータポリ（アルキレンアミノ）、シクロアルキルクォータニル、アリルクォータニル、アラルキルクォータニル、またはヘテロシクリルクォータニルである。これらの基はすでに詳しく述べた二重結合部分に相当し、この部分が2つの共有結合の代わりに4つの共有結合により分子の残り部分につながっているという違いがある。

10

【0083】

n が2である式（I）の少なくとも1つの酸化還元活性部分を有する化合物を含有する水性電解質溶液が非常に特に好ましい。

【0084】

これらの化合物は、水溶性と温度安定性の組合せが特に優れている。さらに、このような化合物は、フェロセンのシクロペンタジエニル環をブチルリチウムで処理した後、エチレンオキシドと反応させるか、またはビニルフェロセンとチオール誘導体とを反応させることにより、特に容易に合成できる。

【0085】

さらなる実施態様において、本発明は、電気エネルギーを貯蔵するための第1のタイプの酸化還元フロー電池に関するものであり、カソライトおよびアノライトのための2つの電極チャンバーを有する反応電池を含み、その各々は少なくとも1つの液体貯蔵装置に接続され、電極チャンバーは膜によって隔てられており、電極を備え、各々が、水性電解質溶媒中に溶解または分散した液体形態の酸化還元活性成分および、任意にそれに溶解した伝導性塩、および、任意に他の添加物を含む電解質溶液で満たされている。この酸化還元フロー電池は、アノライトが水溶性の酸化還元活性成分を含み、電極チャンバー内のカソライトが上記の定義に従って水性電解質溶液を含むという特徴がある。

20

【0086】

電極チャンバー内の電解質溶液は、酸素の拡散を最小限にするためにパラフィン油でコーティングすることができる。

30

【0087】

この第1のタイプの好ましい酸化還元フロー電池はまた、液体貯蔵装置（複数）において上記の定義に従った水性電解質溶液を含む。

【0088】

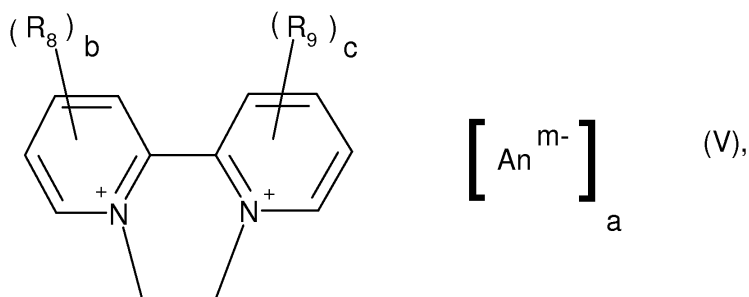
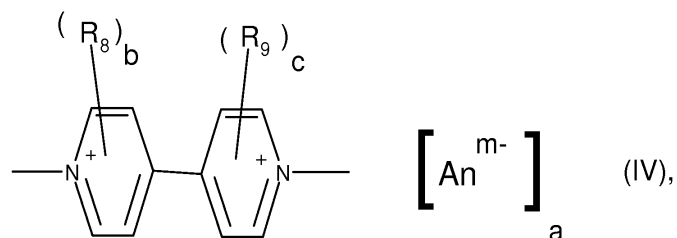
この第1のタイプの好ましい酸化還元フロー電池は、アノライトが酸化還元活性成分として分子中に1つ以上のビピリジイル基を含む化合物を含む。

【0089】

これらは、典型的には、分子内に式（IV）または式（V）の少なくとも1つの酸化還元活性部分を含む化合物であり、好ましくは1～6つ、特に非常に好ましくは1～3つの基、および極めて好ましくは1～2つの分子式（IV）または分子内の式（V）の部分を含む化合物である

40

【化 3】



ここで、式ⅠⅤ及びⅤの構造中の窒素原子から伸びる線は、式ⅠⅤ及びⅤの構造を分子の他の部分に連結する共有結合を表し、

R_8 および R_9 は、互いに独立して、アルキル、アルコキシ、ハロアルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、ヘテロシクリル、ハロゲン、ヒドロキシ、アミノ、ニトロまたはシアノであり、

An は、 m 価の無機又は有機アニオンを意味し、

b および c は互いに独立して、 $0 \sim 4$ の整数、好ましくは 0 、 1 又は 2 、特に 0 であり、 m は $1 \sim 4$ の整数であり、

a は値 $2/m$ を有する数字である。

【0090】

酸化還元活性成分として分子中に1つ以上のピリジイル基を含む化合物は、低分子量有機分子、オリゴマーまたはポリマーであり得る。これらは好ましくは、共有結合を介して分子の残り部分に結合されている式(ⅠⅤ)または式(Ⅴ)の少なくとも1つの部分を含む。

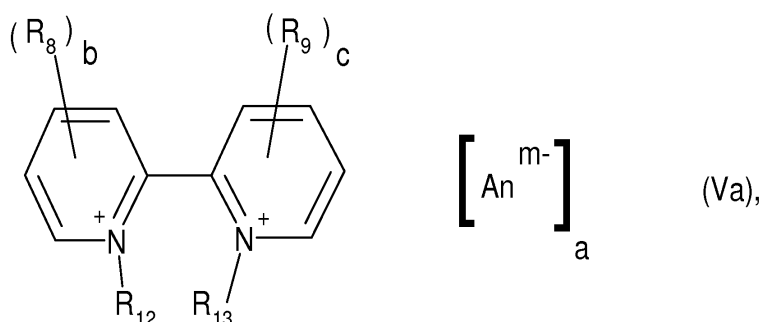
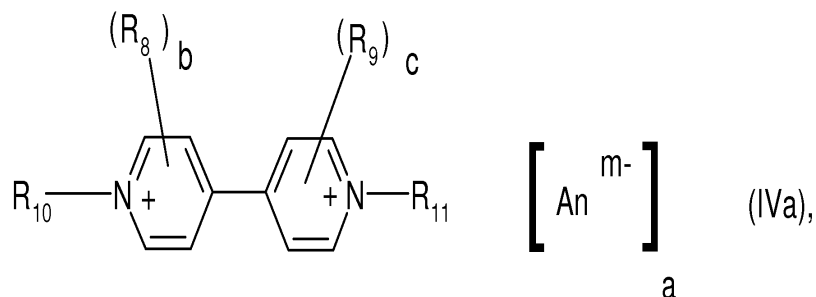
【0091】

式(ⅠⅤ)または式(Ⅴ)の部分を含む酸化還元活性化合物は水溶性であることが好ましい。しかし、それらは水中で分散可能な化合物であってもよい。

【0092】

アノライト中で優先的に使用される酸化還元活性成分は、式ⅠⅤaまたはⅤaの化合物である

【化 4】



ここで、

R_8 、 R_9 、 An 、 a 、 b 、 c および m は上記で定義した意味を持ち、

R_{10} および R_{11} は、互いに独立して、水素、カルボン酸エステル、カルボキサミド、カルボン酸、スルホン酸またはアミノ基で任意に置換されたアルキル、例えば、置換された2-トリアルキルアンモニウムエチル基、

カルボン酸エステル、カルボン酸アミド、カルボン酸、スルホン酸またはアミノ基で任意に置換されたシクロアルキル、または、

カルボン酸エステル、カルボン酸アミド、カルボン酸、スルホン酸またはアミノ基で任意に置換されたアリール、

または

カルボン酸エステル、カルボン酸アミド、カルボン酸、スルホン酸またはアミノ基で任意に置換されたアラルキルを意味し、

特に C_1-C_6 アルキル、

カルボン酸エステル基で置換された C_1-C_6 アルキル、カルボン酸アミド基で置換された C_1-C_6 アルキル、カルボン酸基で置換された C_1-C_6 アルキル、スルホン酸基で置換された C_1-C_6 アルキル、またはアミノ基で置換された C_1-C_6 アルキルであり、非常に好ましくはプロピオネート、イソブチオネート、エチルまたはメチルであり、

R_{12} および R_{13} は、独立して、互いに独立して、水素、カルボン酸エステル、カルボキサミド、カルボン酸、スルホン酸またはアミノ基で任意に置換されたアルキル、例えば、置換された2-トリアルキルアンモニウムエチル基、

カルボン酸エステル、カルボン酸アミド、カルボン酸、スルホン酸またはアミノ基で任意に置換されたシクロアルキル、または、

カルボン酸エステル、カルボン酸アミド、カルボン酸、スルホン酸またはアミノ基で任意に置換されたアリール、

または

カルボン酸エステル、カルボン酸アミド、カルボン酸、スルホン酸またはアミノ基で任意に置換されたアラルキルを意味し、

特に C_1-C_6 アルキル、

または2つの部分 R_{12} および R_{13} は、一緒になって C_1-C_3 アルキレン基を形成し、

特に C_1-C_6 アルキル、

カルボン酸エステル基で置換された C_1-C_6 アルキル、カルボン酸アミド基で置換され

た C_1-C_6 アルキル、カルボン酸基で置換された C_1-C_6 アルキル、スルホン酸基で置換された C_1-C_6 アルキル、またはアミノ基で置換された C_1-C_6 アルキルであり、またはこれらが一緒になってエチレンを表し、非常に好ましくはプロピオネート、イソブチオネート、エチルまたはメチル、またはこれらが一緒になってエチレンを表す。

【0093】

特に好ましい化合物の例は、 N, N' -ジ- C_4 -アルキルビピリジルカチオン、 N, N' -ジメチルビピリジルハライド、例えば、 N, N' -ジメチルビピリジルクロリドなどのような電荷バランスのための任意のアニオンである。

【0094】

第1のタイプの好ましい酸化還元フロー電池は、少なくとも 30°C 、好ましくは $30\sim 90^\circ\text{C}$ 、および特に $30\sim 50^\circ\text{C}$ の温度を有する水性電解質溶液を含み、これは、式 (I V) または式 (V) の部分の少なくとも1つを含む酸化還元活性化合物を含む。

【0095】

この第一のタイプの更に好ましい酸化還元フロー電池では、カソライトおよびアノライト用の電極チャンバーは、カソライト中の酸化還元カップルに不透過性の半透膜によって分離され、アノライトは酸化還元活性成分として亜鉛塩を含む。

【0096】

さらなる実施形態では、本発明はまた、電解質溶液のための電極チャンバーを有する反応電池を含む電気エネルギーを貯蔵するための第2のタイプの酸化還元流動電池に関するものであり、これは少なくとも1つの液体貯蔵装置に接続され、電極チャンバーはカソードおよびアノードを備えており、かつ、水性電解質溶媒中に溶解または分散した液体形態の酸化還元活性成分および、任意にそれに溶解した伝導性塩、および、可能ならさらなる添加物を含む電解質溶液で満たされている。この酸化還元フロー電池は、電解質溶液が上記の定義に従う水性電解質溶液を含み、亜鉛塩がさらなる酸化還元活性成分であるという特徴がある。

【0097】

この第2のタイプの酸化還元流動電池は、一つの液体貯蔵装置しか有さないこと、および反応電池をアノードおよびカソードに分離するために膜を使用しする必要がない点によって特徴付けられる。

【0098】

この第2タイプの好ましい酸化還元フロー電池はまた、液体貯蔵装置において上記の定義に従った水性電解質溶液を含む。

【0099】

好ましくは、この第2タイプの酸化還元流動電池は、酸化還元対である亜鉛 (II) / 亜鉛 (0) を有する亜鉛固体アノードが用いられる。

【0100】

第1タイプと第2タイプの酸化還元フロー電池に対する亜鉛塩の例は、塩化亜鉛、フッ化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、硝酸亜鉛、亜硝酸亜鉛、炭酸水素亜鉛、硫酸亜鉛、過塩素酸亜鉛、テトラフルオロホウ酸亜鉛およびヘキサフルオロリン酸亜鉛である。無機陰イオンをもつ亜鉛塩に加えて、有機陰イオンをもつ亜鉛塩、例えば酢酸亜鉛、シュウ酸亜鉛またはギ酸亜鉛も用いることができる。

【0101】

第2のタイプおよび本発明による第1のタイプの酸化還元フロー電池の好ましい実施形態において、亜鉛は酸化還元活性アノード材料として使用される。特に注目すべきは、電池内で亜鉛が想定できる異なる物理的状態である。

【0102】

充電過程で、電解質に溶解した亜鉛 (II) カチオンは、アノード表面の元素亜鉛 (0) に還元される。このためには2個の電子が吸収されなければならない。活性物質亜鉛は溶解形態と固体形態の両方で電池中に見出される。

【0103】

10

20

30

40

50

亜鉛固体アノードは、金属電極として永久的に存在することができ、または亜鉛陽イオンの還元を介して、チャンバー内の電気伝導表面上の電池の充電過程においてその場で形成され得る。亜鉛カチオンは、主として活性物質として機能することができるが、二次的には、伝導性添加剤として、または、伝導性添加剤混合物の一部として機能することもできる。

【0104】

充電過程で、電解質に溶解した亜鉛（II）カチオンは、アノード表面の元素亜鉛（0）に還元される。アノードは、任意の電気伝導性材料、好ましくは金属、特に亜鉛または亜鉛の合金から成ることができる。2つの電子を吸収することにより、金属亜鉛が電極表面に沈着する。反対の場合、金属亜鉛は2つの電子を亜鉛イオンに放出することによって電極表面から移動し、亜鉛イオンはアノライトに蓄積する。

10

【0105】

本発明による特に好ましい酸化還元流動電池は、亜鉛（II）／亜鉛（0）の酸化還元対を有する亜鉛固体アノードを有する。

【0106】

従来の有機酸化還元フロー電池と比較して、生産コストの削減されたことである。亜鉛アノードは、既知の有機アノードよりも製造コスト効率ははるかに高い。一方、酸化還元対、亜鉛（II）／亜鉛（0）は、酸素に対する感受性など外部環境影響に対して非常に良好な安定性を特徴とする。従来のシステムは酸素のない状態に保たなければならない。これは電池の構築を著しく複雑にし、稼働コストを増大させる。亜鉛アノードを使用することにより、これを完全に払拭することができる。

20

【0107】

また、亜鉛は水性媒体中の過電圧が非常に高く、したがって極めて高い電位窓を可能にする。電位窓は、酸化還元対の位置により、電気化学電圧系列の領域において、酸化還元活性種、伝導性添加物、電解質、または電池全体の他の任意の成分の望ましくない副反応または分解なしに、カソードとアノードの間に到達できる電圧（電位範囲）として理解されるべきである。従来の水系フラックス電池は、1.2V前後の電位窓に限定されている。これを超えると、水素ガスが発生することになる。亜鉛アノードを用いることにより、電位窓を2V以上に拡大することができる。これにより、電池（セル）あたりの電氣的出力（電力量）がかなり増加する。亜鉛は水素に比べて過電圧が非常に高いので、2Vの高電圧にもかかわらず、アノードに水素がなく、電池を安全に作動させることができる。

30

【0108】

用語「電池」は、この記述との関連において、その最も広い意味で使用される。これは、単一の再荷電可能な電気化学セル（電池）であってもよいし、いくつかのこのような電気化学セル（電池）の組合せであってもよい。

【0109】

本発明の特に好ましい酸化還元フロー電池は、90%未満のカソライトまたはカソライトおよびアノライトの充電状態を有し、特に80%まで、非常に好ましくは70~80%である。これらの酸化還元フロー電池は電解質の特に良好な温度安定性、特に電解質中に式（I）の部分を少なくとも1個含む酸化還元活性化化合物の温度安定性が特に優れていることが特徴である。充電状態は前述のように測定される。もちろん、本発明によるRFB中のカソード液またはカソード液およびアノード液の充電状態も100%とすることができる。

40

【0110】

上述の構成要素に加えて、本発明による酸化還元フロー電池は、そのような電池に慣習的な他の要素または構成要素も含むことができる。

【0111】

本発明による酸化還元フロー電池では、選択された酸化還元活性成分がチャンバー（複数）中に存在し、溶解、液体または分散形態でチャンバー（複数）中に存在する。

【0112】

50

酸化還元活性成分の酸化還元電位は、例えばサイクリックボルタンメトリーによって測定できる。この方法は当業者に知られている（Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, “Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications”, 2001, 2nd edition, John Wiley & Sons; Richard G. Compton, Craig E. Banks, “Understanding Voltammetry”, 2010, 2nd edition, Imperial College Pressを参照）。

【0113】

本発明による第1のタイプの酸化還元フロー電池は、半透膜または微孔膜を含む。これは次のような機能を果たす

- ・アノードとカソードの区画の分離
- ・カソライト中およびアノライト中の酸化還元活性成分の保持、すなわちカソードおよびアノード活性物質の保持
- ・電荷のバランスをとる電解質の伝導塩の透過性、すなわち、伝導塩の陰イオンおよび／または陽イオン、あるいは電解質全般に含まれる電荷担体の透過性。

【0114】

膜はサイズ排除膜、例えば、透析膜であり得るが、イオン選択膜でもあり得る。膜は、酸化還元活性フェロセン化合物がアノード区画への通過を防ぎ、アノード液の酸化還元活性成分がカソード区画への通過を防ぐ。溶解した亜鉛（II）カチオンの通過は、膜によって阻害される必要はないが、阻害されることもある。

【0115】

膜の材料は、用途に応じて、プラスチック、セラミック、ガラス、金属または繊維シートからなることができる。材料の例は、有機ポリマー、セルロースまたは修飾セルロース、例えばセルロースエーテルまたはセルロースエステル、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、ポリフェニレンオキシド、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレンおよびそれらの誘導体、またはさらにセラミックス、ガラスまたはフェルトである。複数の材料（複合体）からなる膜も可能である。

【0116】

膜およびそれによって得られた酸化還元フロー電池は、様々な形態で使うことができる。この例は、フラット膜、ポケットフィルターデザインおよびワイドモジュールである。これらの実施形態は、当業者に公知である。フラット膜が好ましい。

【0117】

本発明により使用される膜の厚さは、広い範囲内で変動し得る。典型的な厚さは0.1 μm ～5 mmの範囲にあり、特に好ましくは10 μm ～200 μm の間である。

【0118】

上記の酸化還元活性成分、電解質および任意に膜に加えて、本発明による酸化還元フロー電池は、好ましくは以下のさらなる成分を含む。

- ・輸送手段、例えば、ポンプ等、ならびに酸化還元活性成分の輸送および貯蔵のためのタンクおよびチューブ
- ・電極、好ましくは、グラファイト、グラファイトフリース、グラファイトペーパー、カーボンナノチューブカーペット、活性炭、カーボンブラックまたはグラフェンから構成される電極、
- ・任意に電流伝導体、例えばグラファイトまたは金属からなる電流伝導体

【0119】

負極は、好ましくは亜鉛を含み、また、例えば、以下の材料をよく含むことができる：ステンレス鋼、ハステロイまたは鉄-クロム-ニッケル、グラファイト、グラファイトフリース、グラファイトペーパー、カーボンナノチューブカーペット、活性炭、ススまたは

10

20

30

40

50

グラフェンを含むアロイ。

【0120】

本発明による酸化還元フロー電池は、さらなる任意選択であるが好ましい構成要素として、電流伝導体を含む。これらは、電極材料と外部電流源または電流シンクとの間の可能な限り最良の電気接触を確立することになる。

【0121】

本発明による酸化還元流動電池における電流伝導体としては、アルミニウム、アルミナ合金、アロイ、銅、ステンレス鋼、ハステロイ、鉄-クロム-ニッケルアロイ、貴金属被覆チタンまたはタンタル、特に白金および／またはイリジウムおよび／またはルテニウム酸化物被覆チタン、ニオブ、タンタル、ハフニウムまたはジルコニウムを使用することができる。

10

【0122】

電流伝導体は、電極への電流の伝達を可能にする全ての成分である。酸化還元反応は電解質と直接接触している電極（カソードとアノード）上で起こる。

【0123】

本発明による酸化還元フロー電池は、多種多様な分野で使用することができる。もっとも広い意味では、これは固定用および移動用のための電気エネルギーの貯蔵であり得る。本発明はまた、これらの目的のための酸化還元フロー電池の使用に関する。

【0124】

その応用例としては、緊急電源のための定常貯蔵、ピーク負荷補償、再生可能なエネルギー源、特に、太陽光発電、水力発電、風力発電、又はガス発電、石炭発電、バイオマス発電、潮力発電、および、海洋発電からの電気エネルギーでの使用が挙げられる。

20

【0125】

本発明による酸化還元フロー電池は、それ自体が直列または平行にして既知の方法で互いに接続することができる。

また、本発明は以下の項目を含む。

〔項目1〕

式（I）の少なくとも1つの酸化還元活性部分を有する化合物を含む、少なくとも30℃の温度を有する水性電解質溶液であって、



30

Xは、式 $-(C_nH_{2n})-FG$ または式 $-(C_nH_{2n})-Sp-(C_nH_{2n})-FG$ または式 $-(C_nH_{2n})-Brgrp$ の部分であり、

Yは、水素または式 $-(C_nH_{2n})-FG$ または式 $-(C_nH_{2n})-Sp-(C_nH_{2n})-FG$ の部分を含み、

Zは、水素、または、式（I）の部分と分子の残り部分とを結合する共有結合であり、

FGは、 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-NO_3$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-OR_1$ 、 $-SR_1$ 、 $-(O-CH_2-CH_2)_o-OR_2$ 、 $-(O-CH_2-CH_2)_o-NR_3R_4R_5^+(An^{m-})_{1/m}$ 、 $-COR_2$ 、 $-COO^-(Kat^{m+})_{1/m}$ 、 $-COOR_2$ 、 $-SO_3^-(Kat^{m+})_{1/m}$ 、 $-SO_3R_2$ 、 $-SO_4^-(Kat^{m+})_{1/m}$ 、 $-SO_4R_2$ 、 $-PO_4^{2-}(Kat^{m+})_{2/m}$ 、 $-PO_4(R_2)_2$ 、 $-PO_3^{2-}(Kat^{m+})_{2/m}$ 、 $-PO_3(R_2)_2$ 、 $-NR_3R_4R_5^+(An^{m-})_{1/m}$ 、 $-N^+R_3R_4-C_tH_{2t}-SO_3^-$ または、 $-NR_2-SO_2-R_3$ から選択される官能基でありBrgrpは、式（I）の部分と分子の残り部分を結合させる二価の結合架橋基であり、

40

Spは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ または $-SO_2-$ であり、

R₁は、C₁-C₄アルキル、

R₂は、水素またはC₁-C₄アルキルであり、

R₃、R₄およびR₅は、互いに独立して水素またはアルキルを意味し、

Katは、m価のカチオンであり、

Anは、m価のアニオンであり、

mは、1～4の整数であり、

50

n は、2～4の整数であり、
t は、2～5の整数であり、および
o は、1～50の整数、好ましくは3～20である、
前記水性電解質溶液。

〔項目2〕

30～90℃、好ましくは30～50℃の温度を有することを特徴とする、項目1に記載の水性電解質溶液。

〔項目3〕

少なくとも1つの伝導性塩を含むことを特徴とする、項目1～2の少なくとも1項に記載の水性電解質溶液。

〔項目4〕

充電状態が90%未満であることを特徴とする、項目1～3の少なくとも1項に記載の水性電解質溶液。

〔項目5〕

Yが水素であり、mが1または2であることを特徴とする、項目1～4の少なくとも1項に記載の水性電解質溶液。

〔項目6〕

FGが $-(O-CH_2-CH_2)_o-OR_2$ 、 $-COR_2$ 、 $-COO^-(Kat^{m+})_1/m$ 、 $-SO_3^-(Kat^{m+})_1/m$ 、 $-SO_4^-(Kat^{m+})_1/m$ 、 $-PO_4^{2-}(Kat^{m+})_2/m$ 、 $-PO_3^{2-}(Kat^{m+})_2/m$ または $-NR_3R_4R_5^+(An^{m-})_1/m$ から選択される官能基であることを特徴とする、項目1～5の少なくとも1項に記載の水性電解質溶液

〔項目7〕

Katが、水素カチオン、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオンまたはアンモニウムカチオン、特に水素カチオン、ナトリウムカチオン、カリウムカチオン、マグネシウムカチオンまたはカルシウムカチオン、または第四級アンモニウムカチオンであることを特徴とする項目1～6の少なくとも1項に記載の水性電解質溶液。

〔項目8〕

Anが、ハロゲン化物イオン、水酸化物イオン、リン酸イオン、硫酸イオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオンまたはテトラフルオロホウ酸イオンの群から選択されることを特徴とする項目1～7の少なくとも1項に記載の水性電解質溶液。

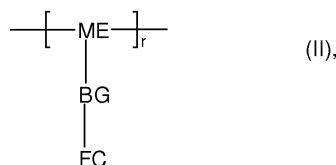
〔項目9〕

Zが共有結合基であり、式(I)の部分ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリスチレン、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレンイミンまたはポリビニルエーテルの群から選択されるポリマー骨格に結合させ、好ましくはポリマー骨格は式(I)の5～100個の基を有することを特徴とする項目1～8の少なくとも1項に記載の水性電解質溶液。

〔項目10〕

式(II)の繰返し構造単位を有し、任意に、可溶化モノマーに由来するさらなる構造単位を有するオリゴマーまたはポリマーを含むことを特徴とする、

〔化11〕



ここで、

MEは、重合性モノマーに由来する繰返し構造単位であり、

BGは、共有結合または架橋基であり、

FCは式 $(X-C_5H_4)Fe(Y-C_5H_3-Z)$ の部分を表し、

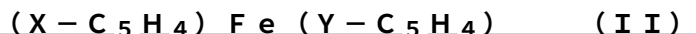
X、YおよびZは、項目1で定義された意味を有し、

rは2～150の整数である、

項目1～8の少なくとも1項に記載の水性電解質溶液。

〔項目11〕

酸化還元活性化合物が式(II)の化合物であることを特徴とする、

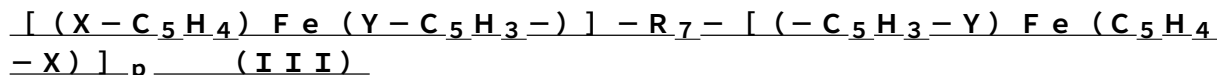


ここで、XとYは項目1で定義した意味を有する、

項目1～8の少なくとも1項に記載の水性電解質溶液。

〔項目12〕

酸化還元活性化合物が式(III)の化合物であることを特徴とする、



ここで、XとYは項目1で定義したとおりであり、

R₇は2～4価の有機基であり、

pは1～4の整数である、

項目1～8の少なくとも1項に記載の水性電解質溶液。

〔項目13〕

nが2であることを特徴とする、項目1～10の少なくとも1項に記載の水性電解質溶液。

〔項目14〕

カソライトおよびアノライトのための2つの電極チャンバーを有する反応電池を含み、その各々は少なくとも1つの液体貯蔵装置に接続され、電極チャンバーは膜によって隔てられており、電極を備え、各々が、水性電解質溶媒中に溶解または分散した液体形態の酸化還元活性成分および、任意にそれに溶解した伝導性塩、および、場合によってさらなる添加物を含む電解質溶液で満たされている、電気エネルギーを貯蔵するための酸化還元フロー電池であって、

アノライトが水溶性の酸化還元活性成分を含み、電極チャンバー内のカソライトが項目1～13のいずれか1項に記載の水性電解質溶液を含むことを特徴とする、前記酸化還元フロー電池。

〔項目15〕

アノライトが、酸化還元活性成分として分子中に1つ以上のビピリジイル基を有する化合物を含むことを特徴とする、項目14に記載の酸化還元フロー電池。

〔項目16〕

カソライトとアノライトのための電極チャンバーが、カソライト中で酸化還元カップルに対して不透過性の半透膜によって分離され、アノライトが酸化還元活性成分として亜鉛塩を含むことを特徴とする、項目14に記載の酸化還元フロー電池。

〔項目17〕

電解質溶液のための電極チャンバーを有する反応電池を含み、少なくとも1つの液体貯蔵装置に接続され、電極チャンバーがカソードおよびアノードを備え、かつ、水性電解質溶媒中に溶解または分散した液体形態の酸化還元活性成分および、任意にそれに溶解した伝導性塩、および、場合によってさらなる添加物を含む電解質溶液で満たされている、電気エネルギーを貯蔵するための酸化還元フロー電池であって、

電解質溶液が、項目1～13の少なくとも1項に記載の水性電解質溶液および、さらなる酸化還元活性成分として、亜鉛塩を含むことを特徴とする、前記酸化還元フロー電池。

〔項目18〕

酸化還元対亜鉛(II)/亜鉛(0)を有する亜鉛固体アノードを含むことを特徴とする、項目14～17の少なくとも1項に記載の酸化還元フロー電池。

〔項目19〕

カソライトまたはカソライトとアノライトの充電状態が90%未満であることを特徴とする、項目14～18の少なくとも1項に記載の酸化還元流動電池。

〔項目20〕

10

20

30

40

50

固定用および移動用の電気エネルギーを貯蔵するための、特に、緊急電源のための定常貯蔵、ピーク負荷補償、再生可能なエネルギー源、特に、太陽光発電、水力発電、風力発電、又はガス発電、石炭発電、バイオマス発電、潮力発電、および、海洋発電からの電気エネルギーの中間貯蔵のための項目 14～19 の少なくとも 1 項に記載の酸化還元フロー電池の使用。

【0126】

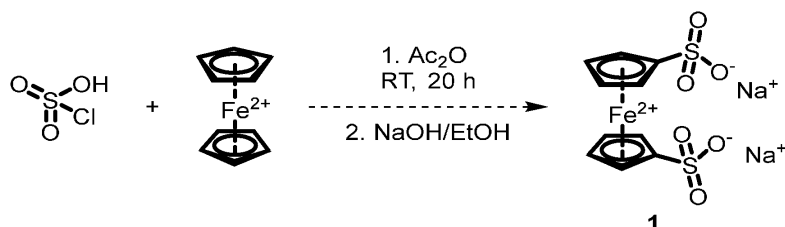
【例】

本発明を限定せずに説明する例は以下のとおりである。

【0127】

例 1：フェロセンビススルホン酸の合成

【化 5】



フェロセンビススルホン酸の合成は、文献の手順を修正し (K. Chanawano, C. Holstrom, L. A. Crandall, H. Dodge, V. N. Nemykin, R. S. Herrick, C. J. Ziegler, Dalton Trans. 2016, 45, 14320)、以下のように行った。

【0128】

フェロセン (8.00 g, 44 mmol) を無水酢酸 (100 mL) に溶解した。クロロスルホン酸 (5.7 mL, 86 mmol) をゆっくり加えた。反応混合物を室温で 20 時間アルゴン雰囲気下において攪拌した。次いで、この懸濁液をアルゴン雰囲気中でろ過した。ろ液は無水酢酸で洗浄した。その後、製品を乾燥した。乾燥品の一部 (3.46 g, 8.5 mmol) をエタノール (10 mL) に溶かした。次にエタノール (100 mL) 中 NaOH (4.0 g, 100 mmol) から新たに調製した 1 M NaOH 溶液 (10 mL) を徐々に加えた。この溶液を室温で 30 分間攪拌した。沈殿物をフィルターに集め、エタノールで洗浄した後、減圧下で乾燥させた。こうして、フェロセンビススルホン酸のナトリウム塩が黄色の固体として得られた (2.1 g, 4.7 mmol)。

【0129】

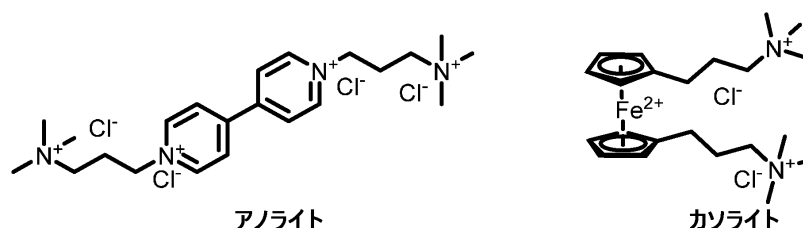
例 2 フェロセンビススルホン酸の安定性試験 (比較)

例 1 からのフェロセンをオキソン (登録商標) を用いて酸化し、“荷電”分子の安定性を調べた。電荷を帯びた電解質は、60 °C で保存した 3 日後に (空気を排除しても) 不可逆的な沈殿を示す。

【0130】

例 3 電解質溶液の温度安定性の検討

【化 6】



【0131】

電解質の製造：

カソライト (カソード液)：脱イオン水 (10 mL) 中のフェロセン誘導体 (1.77 g

、4 mmol) の400 mM溶液

アノライト (アノード液) : 脱イオン水 (10 mL) 中のピオロゲン (3.00 g、6 mmol) の600 mM溶液

【0132】

電池試験: 電解質溶液を、表面積5 cm²のFumasep FAA-3-50陰イオン交換膜により分離した。電極として黒鉛フリース付き黒鉛板を用いた。持続性のポンプが電解質溶液をチューブを通して加熱された砂浴中に置かれた貯タンクに送り込み、ハーフセルを通過させた。

【0133】

最初の3サイクルでは、101.1、100.3および100.1 mAhの充電が可能であった。これに対応して、100.6、100.5および100.4 mAhが放電された。

【0134】

約12日間の一定サイクルの後、99.4、99.3および99.3 mAhが充電され、それぞれ99.6、99.6および99.5 mAhが放電された。

【0135】

また、60℃に加熱した砂浴を用いて実験を行い、電解質の両方の貯蔵タンクを配置した。この目的のために、ほぼ19日間サイクルした溶液を使用した。99.0 mAhが充電され、24時間後に98.5 mAhが放電された。

【0136】

例3からのフェロセンは、例えば、TCI Chemicalsから商業的に得ることができる。この化合物の合成はACS Energy Lett. 2017, 2, 639-644に示されている。

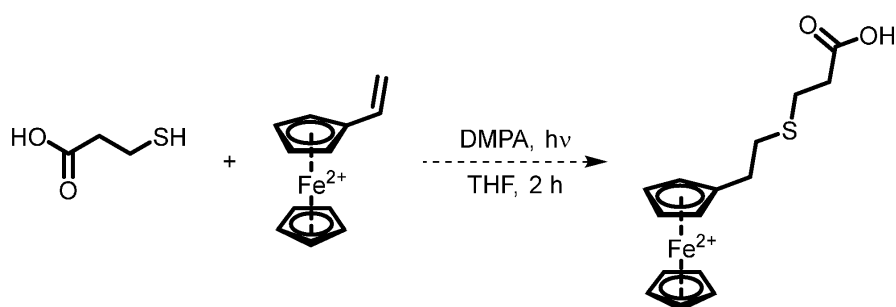
【0137】

例3からのピオロゲン誘導体の合成もまたACS Energy Lett. 2017, 2, 639-644に示されている。

【0138】

例4: 官能化フェロセンの合成

【化7】

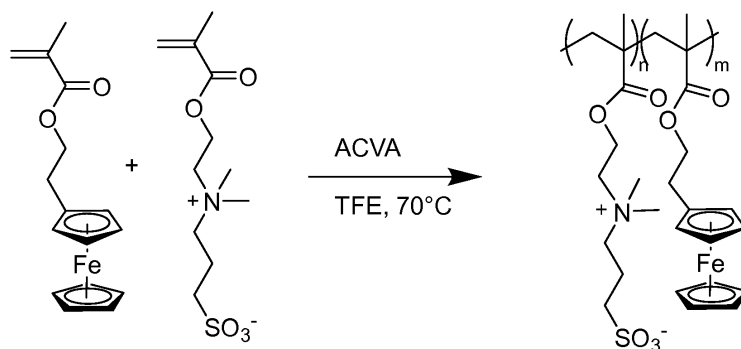


ビニルフェロセン (100 mg、0.47 mmol) をマイクロ波ガラス (5 mL) 中のテトラヒドロフラン (2 mL) に溶解した。次に、2,2-ジメトキシー-2-フェニルアセトフェノン (DMPA、3 mg、0.01 mmol) を加えた。マイクロ波ガラスに攪拌棒を入れた後、テフロンセプタムで密閉し、橙色澄明の液を15分間アルゴンで通した。次に、2-メルカプトプロパン酸 (50 μL、0.56 mmol) をマイクロシリンジで添加した。次にこの溶液を紫外線チャンバー (365 nm) 内の攪拌プレート上のビーカーに入れ、20分間照射した。その後、溶液を10分間冷却させた。計120分間照射した。溶媒を除去し、粗生成物をジクロロメタンに溶解し、カラムクロマトグラフィー (シリカ、EtOAc / ヘキサン2 / 8) により精製した。蒸留により溶媒を除去した後、粗生成物を高減圧下で乾燥した。生成物は粘性の高い橙色の油状物であった。

【0139】

例5: フェロセンポリマーの合成

【化 8】



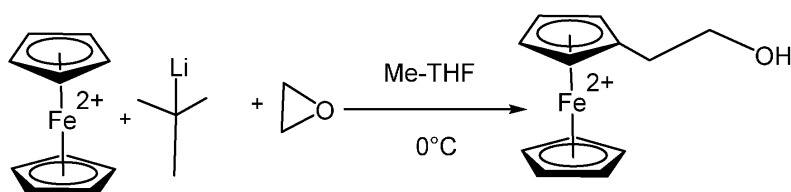
10

フェロセンモノマーとメタクリル酸スルホベタインをフリーラジカル重合によりフェロセン含有共ポリマーを生産できた。ヒドロキシエチルフェロセンとメタクリル酸クロリドとを反応させることによりフェロセンモノマーを得ることができた。

【0140】

例 6：ヒドロキシエチルフェロセンの合成

【化 9】



ヒドロキシエチルフェロセン

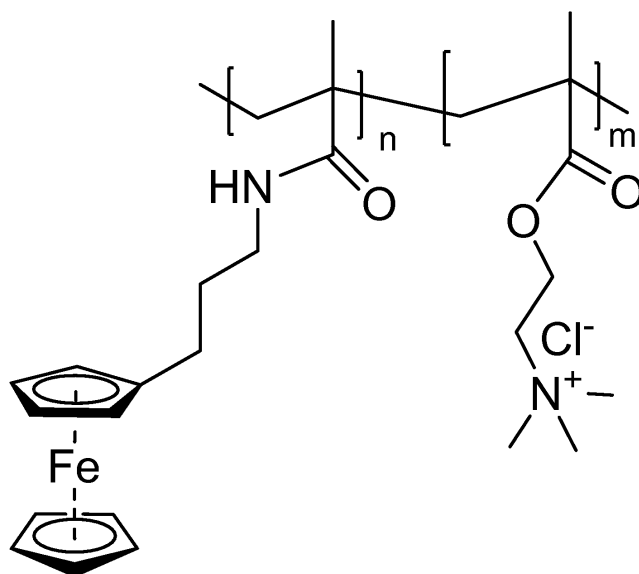
20

フェロセンをメチル THF に溶解し、tert-ブチルリチウムと反応させた。次にエチレンオキシドを添加した。次に、カラムクロマトグラフィーによる分離後に生成物を得ることができた。

【0141】

例 7：フェロセンポリマーの合成

【化 10】



40

フェロセンモノマーの組成が 10～30% である METAC ([2-(メタクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロリド)とフェロセン含有メタクリルアミドのコポリマーは、フェロセンモノマーの組成が 10～30% の METAC ([2-(メタクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロリド)とフェロセン含有メタクリ

50

ルアミドの共ポリマーは、フリーラジカル重合により分子量 10、000 g/mol (Mn) 前後で生成できる。このポリマーに基づく水性電解質は 60 °C で温度安定性があり、100 サイクルにわたって劣化（すなわち容量の低下）を示さなかった。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 シューベルト・ウルリヒ・ジグマー

ドイツ連邦共和国、07743 イェーナ、ボッツストラッセ、5

審査官 高木 康晴

(56)参考文献 米国特許出願公開第2018/0032003 (US, A1)

特開平02-083387 (JP, A)

国際公開第89/001939 (WO, A1)

米国特許出願公開第2018/0072669 (US, A1)

特開2019-141835 (JP, A)

特表2011-510465 (JP, A)

特表2009-544131 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01M 8/18

H01M 8/02

H01M 8/04

C07F 17/02