

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年10月10日(10.10.2019)

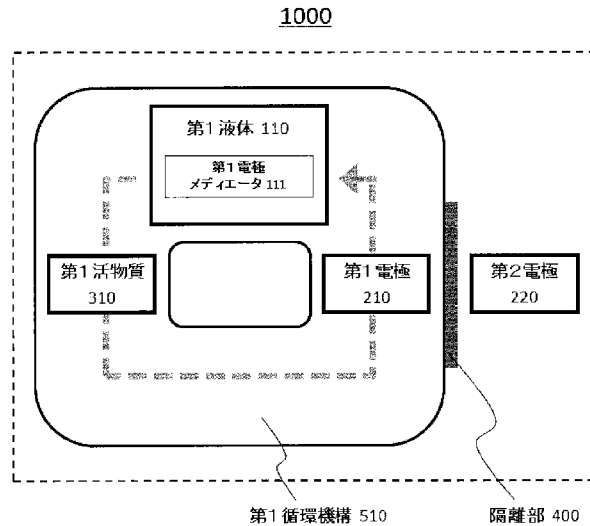


(10) 国際公開番号
WO 2019/193840 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 8/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/005064
- (22) 国際出願日: 2019年2月13日(13.02.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2018-073868 2018年4月6日(06.04.2018) JP
- (71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社(PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番6-1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 成山 穂奈美(NARIYAMA Honami).
- (74) 代理人: 鎌田 健司, 外(KAMATA Kenji et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番6-1号 パナソニックIPマネジメント株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, JO, JP, 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, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: FLOW BATTERY

(54) 発明の名称: フロー電池



- 110 First liquid
- 111 First electrode mediator
- 210 First electrode
- 220 Second electrode
- 310 First active material
- 400 Separation part
- 510 First circulation mechanism

(57) Abstract: This flow battery comprises: a first liquid containing a first electrode mediator; a first electrode; a first active material; and a first circulation mechanism that circulates the first liquid between the first electrode and the first active material, wherein the first electrode mediator contains a benzene derivative having at least one set of alkoxy groups at the para position.

[続葉有]



WO 2019/193840 A1

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約 : フロー電池は、第 1 電極メディエータを含む第 1 液体と、第 1 電極と、第 1 活物質と、前記第 1 電極と前記第 1 活物質との間で前記第 1 液体を循環させる第 1 循環機構と、を備え、前記第 1 電極メディエータは、パラ位に少なくとも一組のアルコキシ基を有するベンゼン誘導体を含む。

明 細 書

発明の名称： フロー電池

技術分野

[0001] 本開示は、フロー電池に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、レドックスメディエータを含有するエネルギー貯蔵器を有しているレドックスフロー電池システムが、開示されている。特許文献2には、酸化還元種を用いたフロー電池が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特表2014-524124号公報

特許文献2：WO2016/208123号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 高電位固体正極活物質を用いた高い放電電位を有するフロー電池の実現が望まれる。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示の一態様は、第1電極メディエータを含む第1液体と、

第1電極と、

第1活物質と、

前記第1電極と前記第1活物質との間で前記第1液体を循環させる第1循環機構と、を備え、

前記第1電極メディエータは、パラ位に少なくとも一組のアルコキシ基を有するベンゼン誘導体を含む、フロー電池を提供する。

発明の効果

[0006] 本開示の一態様によれば、高電位正極活物質を用いたフロー電池を実現で

きる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図1は、実施形態1におけるフロー電池の概略構成を示すブロック図である。

[図2]図2は、実施形態2におけるフロー電池の概略構成を示す模式図である。

[図3]図3は、実施形態3におけるフロー電池の概略構成を示すブロック図である。

[図4]図4は、実施形態4におけるフロー電池の概略構成を示す模式図である。

[図5]図5は、実施例のサイクリックボルタンメトリの測定結果を示すグラフである。

[図6A]図6Aは、比較例1のサイクリックボルタンメトリの測定結果を示すグラフである。

[図6B]図6Bは、比較例2のサイクリックボルタンメトリの測定結果を示すグラフである。

[図6C]図6Cは、比較例3のサイクリックボルタンメトリの測定結果を示すグラフである。

[図6D]図6Dは、比較例4のサイクリックボルタンメトリの測定結果を示すグラフである。

[図6E]図6Eは、比較例5のサイクリックボルタンメトリの測定結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0008] (本開示に係る一態様の概要)

本開示の第1態様は、

第1電極メディアータを含む第1液体と、

第1電極と、

第1活物質と、

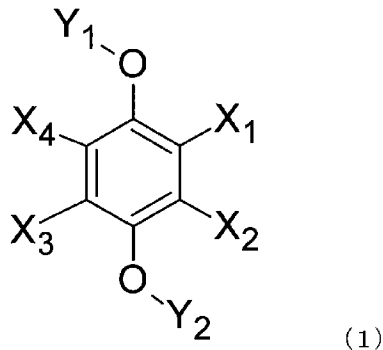
前記第1電極と前記第1活物質との間で前記第1液体を循環させる第1循環機構とを備え、

前記第1電極メディエータは、パラ位に少なくとも一組のアルコキシ基を有するベンゼン誘導体を含む、フロー電池を提供する。

[0009] 本開示の第2態様において、例えば、第1態様に係るフロー電池では、ベンゼン誘導体は、アルコキシ基を有するパラ位以外の位置に水素原子以外の原子または置換基を少なくとも一つ有する。

[0010] 本開示の第3態様において、例えば、第1または第2態様のいずれか一つに係るフロー電池では、ベンゼン誘導体は、ベンゼン誘導体は、下記一般式(1)で示されるベンゼン誘導体である。

[化1]

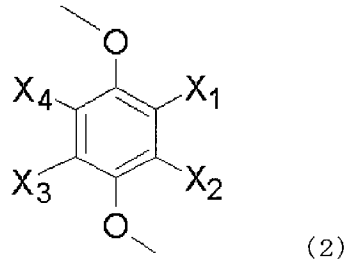


(式中、 $X_1 \sim X_4$ は、それぞれ独立して、水素、弗素、塩素、臭素、シアノ基、ニトロ基、鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基、 $-COR_1$ 、または $-N(R_2)_2$ を表し、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立して、水素、鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基、シアノ基、ニトロ基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる少なくとも1種である(ただし、 X_1 、 X_2 、 X_3 、および X_4 がすべて同時に水素である化合物を除く)。また、 Y_1 および Y_2 は、それぞれ独立して、水素、鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる少なくとも1種である。)

[0011] 本開示の第4態様において、例えば、第1～第3態様のいずれか一つに係

るフロー電池では、ベンゼン誘導体は、ベンゼン誘導体は、下記一般式（2）で示されるベンゼン誘導体である。

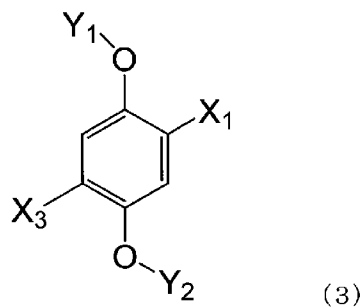
[化2]



（式中、 $X_1 \sim X_4$ は、それぞれ独立して、水素、弗素、塩素、臭素、シアノ基、ニトロ基、鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基、 $-COR_1$ 、または $-N(R_2)_2$ を表し、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立して、水素、鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基、シアノ基、ニトロ基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる少なくとも1種である（ただし、 X_1 、 X_2 、 X_3 、および X_4 がすべて同時に水素である化合物を除く）。）

[0012] 本開示の第5態様において、例えば、第1～第3態様のいずれか1つに係るフロー電池では、ベンゼン誘導体は、ベンゼン誘導体は、下記一般式（3）で示されるベンゼン誘導体である。

[化3]

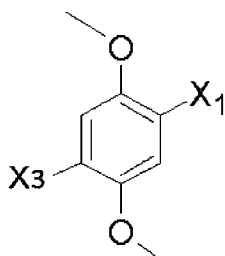


（式中、 X_1 および X_3 は、それぞれ独立して、水素、弗素、塩素、臭素、シアノ基、ニトロ基、鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基、 $-COR_1$ 、または $-N(R_2)_2$ を表し、

R_1 および R_2 は、それぞれ独立して、水素、鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基、シアノ基、ニトロ基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる少なくとも1種である（ただし、 X_1 および X_3 が同時に水素である化合物を除く）。また、 Y_1 および Y_2 は、それぞれ独立して、鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる少なくとも1種である。）

[0013] 本開示の第6態様において、例えば、第1～第3態様のいずれか1つに係るフロー電池では、ベンゼン誘導体は、ベンゼン誘導体は、下記一般式（4）で示されるベンゼン誘導体である。

[化4]



(4)

（式中、 X_1 および X_3 は、それぞれ独立して、水素、弗素、塩素、臭素、シアノ基、ニトロ基、鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基、 $-COR_1$ 、または $-N(R_2)_2$ を表し、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立して、水素、鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基、シアノ基、ニトロ基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる少なくとも1種である（ただし、 X_1 および X_3 が同時に水素である化合物を除く）。）

[0014] 本開示の第7態様において、例えば、第1～第6態様のいずれか1つに係るフロー電池では、ベンゼン誘導体は、1,4-ジ(tert-ブチル)-2,5-ジメトキシベンゼン、1,4-ジクロロ-2,5-ジメトキシベンゼン、1,4-ジフルオロ-2,5-ジメトキシベンゼン、および1,4-ジブromo-2,5-ジメトキシベンゼンからなる群より選ばれる少なくとも

1種である。

[0015] 本開示の第8態様において、例えば、第1～第7態様のいずれか1つに係るフロー電池では、

ベンゼン誘導体は、第1酸化還元電位と第2酸化還元電位とを有し、

第1活物質の平衡電位は、前記第1酸化還元電位より高く、かつ、前記第2酸化還元電位より低い。

[0016] 本開示の第9態様において、例えば、第1～第8態様のいずれか1つに係るフロー電池では、

第1液体は、第1電極側放電メディエータを、さらに含み、

ベンゼン誘導体は、酸化電位を有し、

第1活物質の平衡電位は、前記ベンゼン誘導体の前記酸化電位より低く、

第1活物質の平衡電位は、前記第1電極側放電メディエータの平衡電位より高い。

[0017] 本開示の第10態様において、例えば、第1～第9態様のいずれか1つに係るフロー電池では、

第1循環機構は、第1収容部を備え、

第1活物質と前記第1液体とは、前記第1収容部に収容され、

前記第1循環機構は、前記第1電極と前記第1収容部との間で、前記第1液体を循環させ、

前記第1収容部において前記第1活物質と前記第1液体とが接触することにより、前記第1活物質と前記第1電極メディエータと間の酸化反応と還元反応とのうちの少なくとも一方が行われる。

[0018] 本開示の第11態様において、例えば、第1～第10態様のいずれか1つに係るフロー電池では、

第1循環機構は、前記第1活物質の透過を抑制する第1透過抑制部を備え、

前記第1透過抑制部は、前記第1液体が前記第1収容部から前記第1電極に流出する経路に、設けられる。

[0019] 本開示の第12態様において、例えば、第1～第11態様のいずれか1つに係るフロー電池では、

充電メディエータと放電メディエータとを含む第2液体と、

前記第2液体に浸漬される第2電極と、

前記第2液体に浸漬される第2活物質と、

前記第1電極および前記第1液体と、前記第2電極および前記第2液体との間を隔離する隔離部と、をさらに備え、

前記充電メディエータの平衡電位は、前記第2活物質の平衡電位より低く

、

前記放電メディエータの平衡電位は、前記第2活物質の平衡電位より高い

。

[0020] 本開示の第13態様において、例えば、第12態様に係るフロー電池では

、

前記第2液体には、リチウムが溶解され、

前記第2活物質は、前記リチウムを吸蔵および放出する性質を有する物質であり、

充電時においては、前記充電メディエータは前記第2電極上において還元され、かつ、前記第2電極上において還元された前記充電メディエータは前記第2活物質により酸化されるとともに前記第2活物質は前記リチウムを吸蔵し、

放電時においては、前記リチウムを吸蔵した前記第2活物質は前記放電メディエータを還元するとともに前記第2活物質は前記リチウムを放出し、かつ、前記第2活物質により還元された前記放電メディエータは前記第2電極上において酸化される。

[0021] 本開示の第14態様において、例えば、第12態様に係るフロー電池では

、

前記充電時においては、前記放電メディエータは前記第2電極上において還元され、

前記放電時においては、前記充電メディエータは前記第2電極上において酸化される。

[0022] 本開示の第15態様において、例えば、第12～第14態様のいずれか1つに係るフロー電池では、

前記充電メディエータと前記放電メディエータとは、縮合芳香族化合物であり、

前記縮合芳香族化合物が溶解した前記第2液体は、リチウムの溶媒和電子を放出させ、前記リチウムをカチオンとして溶解する性質を有する。

[0023] 本開示の第16態様において、例えば、第12～第15態様のいずれか1つに係るフロー電池では、

前記充電メディエータは、フェナントレン、ビフェニル、オーターフェニル、トリフェニレン、およびアントラセンからなる群より選ばれる少なくとも1種である。

[0024] 本開示の第17態様において、例えば、第12～第16態様のいずれか1つに係るフロー電池では、

前記放電メディエータは、フェナントロリン、2, 2'-ビピリジル、ベンゾフェノン、trans-スチルベン、4, 4'-ビピリジル、3, 3'-ビピリジル、2, 4'-ビピリジル、2, 3'-ビピリジル、cis-スチルベン、アセトフェノン、プロピオフェノン、ブチロフェノン、バレロフェノン、およびエチレンジアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種である。

[0025] 本開示の第18態様において、例えば、第12～第17態様のいずれか1つに係るフロー電池では、

第2収容部を備える第2循環機構をさらに備え、

前記第2活物質と前記第2液体とは、前記第2収容部に、収容され、

前記第2循環機構は、前記第2電極と前記第2収容部との間で、前記第2液体を循環させ、

前記第2収容部において前記第2活物質と前記第2液体とが接触すること

により、前記第2活物質による前記充電メディエータの酸化反応と、前記第2活物質による前記放電メディエータの還元反応と、のうちの少なくとも一方が行われる。

[0026] 本開示の第19態様において、例えば、第12～第18態様のいずれか1つに係るフロー電池では、

前記第2循環機構は、前記第2活物質の透過を抑制する第2透過抑制部を備え、

前記第2透過抑制部は、前記第2液体が前記第2収容部から前記第2電極に流出する経路に、設けられる。

[0027] 上述した第1から第19態様のフロー電池によれば、パラ位に結合したアルコキシ基の非共有電子対の存在による電子供与性の共役効果によりベンゼン誘導体のカチオンラジカルが安定化され可逆に充放電を行い、より高い放電電位を有するフロー電池を実現できる。

[0028] 以下、本開示の実施形態が、図面を参照しながら、説明される。

[0029] (実施形態1)

図1は、実施形態1におけるフロー電池1000の概略構成を示すブロック図である。

[0030] 実施形態1におけるフロー電池1000は、第1液体110と、第1電極210と、第1活物質310と、第1循環機構510と、を備える。

[0031] 第1液体110は、第1電極メディエータ111が溶解した液体である。

[0032] 第1電極210は、第1液体110に浸漬される電極である。

[0033] 第1活物質310は、第1液体110に浸漬される活物質である。

[0034] 第1循環機構510は、第1電極210と第1活物質310との間で第1液体110を循環させる機構である。

[0035] 第1電極メディエータ111は、パラ位に少なくとも一組のアルコキシ基を有するベンゼン誘導体を含む。また、第1電極メディエータ111は、パラ位に少なくとも一組のアルコキシ基を有し、他位に水素原子以外の原子または置換基を少なくとも一つ含むものであってもよい。

[0036] ベンゼン誘導体の多くは、電気化学的酸化に伴い酸化分解または重合反応などを起こし可逆な酸化還元反応を起こすことができない。しかし、アルコキシ基等を有する誘導体においては、電気化学的酸化によって失われた電子を置換基中の酸素などの非共有電子対を有する原子から電子を補うことができる。さらに、図5に示すように、その置換基の結合位置がパラ位に存在する場合には、分子の対称性が向上しカチオンが安定化されるため、安定な一段階の酸化還元反応を示す。さらにそれぞれの場合において、置換基の電子吸引力が高いほど反応電位は高電位となる。

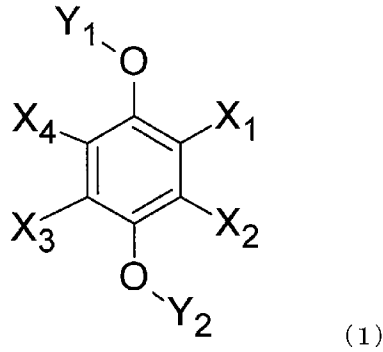
[0037] 以上の構成によれば、高い放電電位と高いエネルギー密度と長いサイクル寿命とを有するフロー電池を実現できる。すなわち、以上の構成によれば、上記ベンゼン誘導体はその酸化還元電位が4 V付近であるため、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 などの充電メディエータ、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ などの放電メディエータとして用いることができる。また、ベンゼン誘導体は1種のみで用いることもできる。したがって、平衡電位が高い活物質を第1活物質310として用いることが可能になり、より高い放電電位を有するフロー電池を実現できる。平衡電位が高い活物質は、例えば、3.8~4.5 V vs. Li/Li^+ 程度の活物質であってもよい。

[0038] また、以上の構成によれば、活物質を利用しながら、活物質そのものは循環させない構成のフロー電池を実現できる。このため、第1活物質310として、例えば、充放電反応に高容量な粉末活物質を、使用できる。これにより、高いエネルギー密度および高い容量を実現できる。

[0039] また、以上の構成によれば、粉末活物質そのものは循環させずに、第1電極メディエータ111が溶解した第1液体110のみを循環させることができる。このため、粉末活物質による配管などの詰まり等の発生を抑制できる。したがって、サイクル寿命が長いフロー電池を実現できる。

[0040] なお、実施形態1におけるフロー電池1000においては、ベンゼン誘導体は、下記一般式(1)で示されるベンゼン誘導体であってもよい。

[化5]



式中、 $X_1 \sim X_4$ は、それぞれ独立して、水素、弗素、塩素、臭素、シアノ基、ニトロ基、鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基、 $-COR_1$ 、または $-N(R_2)_2$ を表し、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立して、水素、鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基、シアノ基、ニトロ基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる少なくとも1種である。また、 Y_1 および Y_2 はそれぞれ独立して、鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる少なくとも1種である（ただし、 X_1 、 X_2 、 X_3 、および X_4 がすべて同時に水素である化合物を除く。）

[0041] 以上の構成によれば、高電位固体正極活物質を用いることができ、高い放電電圧を有するフロー電池を実現できる。なお、鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、および環状不飽和炭化水素基は、酸素、窒素、硫黄、および珪素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を含んでいてもよい。

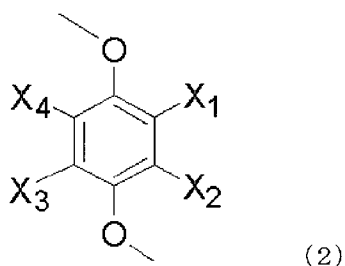
[0042] また、実施形態1におけるフロー電池1000においては、一般式(1)で表されるベンゼン誘導体において、 R_1 および R_2 は、ホウ素、窒素、酸素、弗素、珪素、磷、硫黄、塩素、臭素、およびヨウ素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素（非金属元素）を含んでもよい。 $X_1 \sim X_4$ 、 R_1 、 R_2 、 Y_1 、および Y_2 に係る鎖状飽和炭化水素基としては、炭素原子数1～10の鎖状飽和炭化水素基であってもよい。炭素原子数1～10の鎖状飽和炭化水素

基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基などが挙げられる。 $X_1 \sim X_4$ 、 R_1 、 R_2 、 Y_1 、および Y_2 に係る鎖状不飽和炭化水素基としては、炭素原子数2~6の鎖状不飽和炭化水素基であってもよい。炭素原子数2~6の鎖状不飽和炭化水素基としては、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチル-1-エテニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-メチル-1-プロペニル基、1-エチルエテニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-*n*-プロピルエテニル基、1, 1-ジメチル-2-プロペニル基、1-*i*-プロピルエテニル基、1, 2-ジメチル-1-プロペニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-メチル-1-ペンテニル基などが挙げられる。 $X_1 \sim X_4$ 、 R_1 、 R_2 、 Y_1 、および Y_2 に係る環状飽和炭化水素基としては、炭素原子数5~12の環状飽和炭化水素基であってもよい。炭素原子数5~12の環状飽和炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基などが挙げられる。 $X_1 \sim X_4$ 、 R_1 、 R_2 、 Y_1 、および Y_2 に係る環状不飽和炭化水素基としては、炭素原子数5~12の環状不飽和炭化水素基であってもよい。炭素原子数5~12の環状不飽和炭化水素基としては、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基、シクロウンデシニル基、シクロドデシニル基、シクロヘキサジエニル基、シクロオクタジエニル基、シクロドデカジエニル基、シクロドデカトリエニル基等の側鎖を有するまたは有しない脂肪族環状不飽和炭化水素基；トルエン、キシレン等の側鎖を有する芳香族炭化水素基が挙げられる。鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、および環状不飽和炭化水素基は、エーテル結合を含んでもよい。

[0043] 以上の構成によれば、パラ位に結合したアルコキシ基の非共有電子対の存在による電子供与性の共役効果によりベンゼン誘導体のカチオンラジカルが安定化され可逆に充放電を行い、より高い放電電位を有するフロー電池を実現できる。

[0044] また、実施形態1におけるフロー電池1000においては、下記一般式(2)で示されるベンゼン誘導体であってもよい。

[化6]

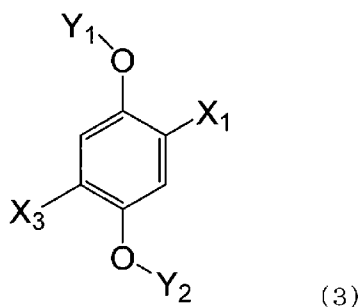


式中、 $X_1 \sim X_4$ は、それぞれ独立して、水素、弗素、塩素、臭素、シアノ基、ニトロ基、鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基、 $-COR_1$ 、または $-N(R_2)_2$ を表し、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立して、水素、鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基、シアノ基、ニトロ基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる少なくとも1種である（ただし、 X_1 、 X_2 、 X_3 、および X_4 がすべて同時に水素である化合物を除く）。 $X_1 \sim X_4$ 、 R_1 、および R_2 に係る、鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基は、一般式(1)で説明したものと同様である。

[0045] 以上の構成によれば、より高い放電電位を有するフロー電池を実現できる。

[0046] また、実施形態1におけるフロー電池1000においては、ベンゼン誘導体は、下記一般式(3)で示されるベンゼン誘導体であってもよい。

[化7]



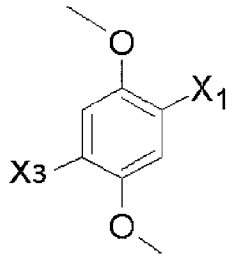
式中、 X_1 、および X_3 は、それぞれ独立して、水素、弗素、塩素、臭素、シアノ基、ニトロ基、鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基、 $-COR_1$ 、または $-N(R_2)_2$ を表し、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立して、水素、鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基、シアノ基、ニトロ基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる少なくとも1種である（ただし、 X_1 および X_3 が同時に水素である化合物を除く）。 Y_1 および Y_2 はそれぞれ独立して鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる少なくとも1種である。

[0047] 以上の構成によれば、より高い放電電位を有するフロー電池を実現できる。

[0048] また、実施形態1におけるフロー電池1000においては、一般式(3)で表されるベンゼン誘導体において、また、 R_1 および R_2 は、ホウ素、窒素、酸素、弗素、珪素、燐、硫黄、塩素、臭素、およびヨウ素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素（非金属元素）を含んでもよい。 X_1 、 X_3 、 R_1 、 R_2 、 Y_1 、および Y_2 に係る、鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基は、一般式(1)で説明したものと同様である。

[0049] また、実施形態1におけるフロー電池1000においては、ベンゼン誘導体は、下記一般式(4)で示されるベンゼン誘導体であってもよい。

[化8]



(4)

式中、 X_1 、および X_3 は、それぞれ独立して、水素、弗素、塩素、臭素、シアノ基、ニトロ基、鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基、 $-COR_1$ 、または $-N(R_2)_2$ を表し、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立して、水素、鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基、シアノ基、ニトロ基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる少なくとも1種である（ただし、 X_1 および X_3 が同時に水素である化合物を除く）。 X_1 、 X_3 、 R_1 、および R_2 に係る、鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基は、一般式(1)で説明したものと同様である。

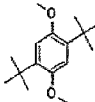
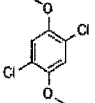
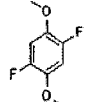
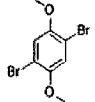
[0050] 以上の構成によれば、より高い放電電位を有するフロー電池を実現できる。

[0051] また、実施形態1におけるフロー電池1000においては、ベンゼン誘導体は、1,4-ジ(tert-ブチル)-2,5-ジメトキシベンゼン、1,4-ジクロロ-2,5-ジメトキシベンゼン、1,4-ジフルオロ-2,5-ジメトキシベンゼン、および1,4-ジブromo-2,5-ジメトキシベンゼンからなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。

[0052] 以上の構成によれば、より高い放電電位を有するフロー電池を実現できる。

[0053] 下記表1は、第1電極メディエータ111として用いられうるベンゼン誘導体の電位の測定結果を示す。

[表1]

名称	構造式	電解液	電位[V vs.Li/Li+]	
			Eox1	Ered1
1,4-ジ(tert-butyl)-2,5-ジメトキシベンゼン		1M LiBF ₄ /PC	4.03	3.96
1,4-ジクロロ-2,5-ジメトキシベンゼン			4.39	4.32
1,4-ジフルオロ-2,5-ジメトキシベンゼン			4.24	4.16
1,4-ジブロモ-2,5-ジメトキシベンゼン			4.44	4.37

[0054] 1 Mの電解質を溶媒に溶解させた電解液を準備した。電解質としては、LiBF₄を用いた。溶媒としては、プロピレンカーボネート（PC）を用いた。電解質と溶媒の組み合わせを、表1に示す。当該電解液に表1に示される各ベンゼン誘導体をそれぞれの5 mM溶解することで、表1に示される各ベンゼン誘導体に対応する電解液を得た。それぞれの電解液と対極と作用極と参照極とで、表1に示される各ベンゼン誘導体に対応する電位測定用セルを作製した。対極には、1×1 cmのPt箔を用いた。作用極には、電気化学測定用グラッシーカーボン電極（φ6 mm）を用いた。参照極には、銀線（Ag/Ag⁺）を用いた。それぞれの電位測定用セルを用いて、サイクリックボルタンメトリ（CV）測定により、表1に示される各ベンゼン誘導体の充放電電位を測定した。表1は、測定された充放電電位がリチウム金属基準で換算された電位（V vs. Li/Li⁺）を示す。

[0055] 表1より、ベンゼン誘導体は4.0～4.4（V vs. Li/Li⁺）に酸化還元電位を有する。そのため、平衡電位が充電電位である第1酸化電位より低い平衡電位を有する正極固体活物質に対する充電メディエータとして用いることができる。また、第1酸化電位と、充電電位である第1還元電位の間平衡電位を有する正極固体活物質に対しては1種で充放電メディエータとして用いることができる。この場合、1段階目の酸化電位（第1酸化電

位： E_{1ox} (V vs. Li/Li^+)) がメドイエータの充電電位となり、1 段階目の還元電位 (第1 還元電位： E_{1red} (V vs. Li/Li^+)) は、メドイエータの放電電位となる。

[0056] ベンゼン誘導体である、1, 4-ジ (tert-ブチル) -2, 5-ジメトキシベンゼン、1, 4-ジクロロ-2, 5-ジメトキシベンゼン、1, 4-ジフルオロ-2, 5-ジメトキシベンゼン、および1, 4-ジブromo-2, 5-ジメトキシベンゼンは、テトラチアフルバレンまたは従来の正極放電メドイエータと比較して、第1 酸化還元電位がおよそ0. 5 V高い。

[0057] フロー電池の放電電位は、正極側の放電メドイエータの電位により決まる。このため、高電位側に放電電位を有する、上述の実施形態1におけるベンゼン誘導体であれば、より高い放電電位を有するフロー電池を実現できる。

[0058] なお、実施形態1におけるフロー電池1000においては、第1 電極メドイエータ111は、上述の実施形態1における1種のベンゼン誘導体のみを含んでもよい。

[0059] また、実施形態1におけるフロー電池1000においては、第1 電極メドイエータ111は、上述の実施形態1におけ2種以上のベンゼン誘導体を含んでもよい。

[0060] 上述のように、実施形態1におけるベンゼン誘導体は、第1 酸化電位 E_{1ox} と第1 還元電位 E_{1red} とを有する。

[0061] このとき、第1 活物質310の平衡電位 (V vs. Li/Li^+) は、第1 酸化電位 E_{1ox} より低くてもよく、かつ、第1 還元電位 E_{1red} より高くてもよい。

[0062] 以上の構成によれば、第1 還元電位 E_{1red} より高い平衡電位を有する活物質を第1 活物質310として用いることで、実施形態1におけるベンゼン誘導体を放電メドイエータとして機能させることができる。言い換えれば、第1 還元電位 E_{1red} より貴な電位を示す活物質を第1 活物質310として用いることで、実施形態1におけるベンゼン誘導体を放電メドイエータとして機能させることができる。また、第1 酸化電位 E_{1ox} より低い平衡電位を有する活物

質を第1活物質310として用いることで、実施形態1におけるベンゼン誘導体を充電メディエータとして機能させることができる。言い換えれば、第1酸化電位 E_{1ox} より卑な電位を示す活物質を第1活物質310として用いることで、実施形態1におけるベンゼン誘導体を充電メディエータとして機能させることができる。

[0063] また、実施形態1におけるフロー電池1000においては、第1活物質310は、 $Li_xM_yO_2$ で表される金属酸化物であってもよい。ここで、Mは、Ni、Mn、およびCoからなる群より選ばれる少なくとも1種である。xおよびyは、任意の値である。当該金属酸化物は、3.8~4.4Vに平衡電位を有する。

[0064] また、実施形態1におけるフロー電池1000においては、第1活物質310は、 $LiFePO_4$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、および $LiCoO_2$ からなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。

[0065] ここで、 $LiCoO_2$ の平衡電位は、3.9V vs. Li/Li^+ である。このとき、 $LiCoO_2$ の平衡電位より貴な電位に放電電位を有し、かつ、 $LiCoO_2$ の平衡電位より卑な電位に充電電位を有する化合物を、充放電メディエータである第1電極メディエータ111として使用すれば、 $LiCoO_2$ を活物質としたメディエータ型の正極を構成できる。このとき、 $LiCoO_2$ の平衡電位と第1電極メディエータ111の充放電電位との電位差がより少ないほうが、充放電エネルギー効率に優れる。例えば、第1電極メディエータ111の放電電位が $LiCoO_2$ の平衡電位より低く、かつ、 $LiCoO_2$ の平衡電位により近い場合には、フロー電池の放電電位はより高くなる。一方で、1種のメディエータのみで条件を満たせない場合には充放電を行うために複数種のメディエータを用いる必要がある。

[0066] したがって、第1活物質310として $LiCoO_2$ を用いる場合、第1電極メディエータ111の充電メディエータとして、少なくとも一種のベンゼン誘導体を用い、かつ放電メディエータとして、3.78V vs. Li/Li^+ で可逆に一段階以上の酸化還元反応を行う複素芳香環類およびシクロペン

タジエニル化合物を用いることでフロー電池の放電電位をより高くできる。充電メディエータとしてのベンゼン誘導体は、1, 4-ジ(tert-ブチル)-2, 5-ジメトキシベンゼン、1, 4-ジクロロ-2, 5-ジメトキシベンゼン、1, 4-ジフルオロ-2, 5-ジメトキシベンゼン、および1, 4-ジブromo-2, 5-ジメトキシベンゼンからなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。放電メディエータとしてのシクロペンタジエニル化合物は、1, 1'-ジブromoフェロセンなどであってもよい。この場合、正極固体活物質として3.5V付近に放電電位を有する LiFePO_4 を用いる場合と比較して、およそ0.4~0.5V程度、放電電位を高めることができる。

[0067] ベンゼン誘導体は、充電メディエータとして、用いられてもよい。この場合、正極固体活物質の平衡電位より卑な酸化還元電位を有するメディエータ種が、放電メディエータとして、用いられてもよい。

[0068] すなわち、実施形態1におけるフロー電池1000においては、第1液体110には、第1電極側放電メディエータが、さらに溶解していてもよい。言い換えれば、第1液体110は、第1電極側放電メディエータをさらに含んでもよい。

[0069] このとき、第1活物質310の平衡電位は、ベンゼン誘導体の酸化電位 E_{ox} より低くてもよい。

[0070] さらに、第1活物質310の平衡電位は、第1電極側放電メディエータの平衡電位より高くてもよい。

[0071] 以上の構成によれば、ベンゼン誘導体の酸化電位 E_{ox} より低い平衡電位を有する活物質を第1活物質310として用いることで、実施形態1におけるベンゼン誘導体を充電メディエータとして機能させることができる。言い換えれば、酸化電位 E_{ox} より卑な電位を示す活物質を第1活物質310として用いることで、実施形態1におけるベンゼン誘導体を充電メディエータとして機能させることができる。また、第1電極側放電メディエータの平衡電位より高い平衡電位を有する活物質を第1活物質310として用いることで、

第1電極側放電メディエータを放電メディエータとして機能させることができる。言い換えれば、第1電極側放電メディエータの平衡電位より卑な電位を示す活物質を第1活物質310として用いることで、第1電極側放電メディエータを放電メディエータとして機能させることができる。

[0072] 第1電極側放電メディエータとしては、テトラチアフルバレン、トリフェニルアミンなどの複素芳香環類、および／または、フェロセンなどをはじめとするシクロペンタジエニル化合物などでもよい。

[0073] ベンゼン誘導体は、放電メディエータとして用いられてもよい。この場合は、正極固体活物質の平衡電位より貴な酸化還元電位を有するメディエータ種が、充電メディエータとして、用いられてもよい。

[0074] なお、第1活物質310として、固体の活物質が用いられてもよい。固体の活物質は、例えば、粉末状の活物質であってもよい。第1活物質310を加工無しの粉末状態でタンクに充填する場合には、製造を簡便化でき、かつ、製造コストを低減できる。

[0075] また、第1活物質310として、ペレット状の活物質が用いられてもよい。ペレット状の活物質は、例えば、粉末をペレット成型した状態の活物質であってもよい。第1活物質310をペレット状でタンクに充填する場合には、製造を簡便化でき、かつ、製造コストを低減できる。

[0076] また、第1活物質310として、公知のバインダーによりペレット状に固められた活物質が用いられてもよい。バインダーは、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、などであってもよい。

[0077] なお、第1活物質310は、第1液体110に不溶性の物質であってもよい。これにより、第1液体110とともに第1電極メディエータ111は循環させるが、第1活物質310は循環させない構成のフロー電池を実現できる。

[0078] 実施形態1におけるフロー電池1000においては、第1液体110は、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、γ-ブ

チロラクトンジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、フルオロエチレンカーボネート (FEC)、およびジエチルカーボネート (DEC) からなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。また、第1液体110は、エーテル溶媒であってもよい。エーテル溶媒は、例えば、テトラヒドロフラン (THF)、2-メチルテトラヒドロフラン (2MeTHF)、ジメトキシエタン (DME)、1,3-ジオキサン (1,3DO)、4-メチル-1,3-ジオキサン (4Me1,3DO) であってもよい。

[0079] 実施形態1におけるフロー電池1000においては、第1液体110は、上述の第1液体110の材料を溶媒とした、電解質を含む電解液であってもよい。当該電解質 (塩) は、 LiBF_4 、 LiPF_6 、および $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ からなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。また、当該溶媒は、その誘電率が高く、かつ、 Li イオンとの反応性が低く、かつ、その電位窓が4V付近までであってもよい。

[0080] なお、実施形態1におけるフロー電池1000においては、第1電極210は正極であり、かつ、第2電極220は負極であってもよい。

[0081] なお、第2電極220として、相対的に電位の高い電極を用いれば、第1電極210は、負極にもなりうる。

[0082] すなわち、第1電極210は負極であり、かつ、第2電極220は正極であってもよい。

[0083] なお、実施形態1におけるフロー電池1000においては、例えば、第1液体110が第1電極210に接触することにより、第1電極メディエータ111は、第1電極210により、酸化または還元される。

[0084] 第1電極210は、第1電極メディエータ111の反応場として作用する表面を有する電極であってもよい。

[0085] この場合、第1電極210として、第1液体110に対して安定な材料が用いられうる。第1液体110に対して安定な材料は、例えば、第1液体110に不溶性の材料であってもよい。さらに、第1電極210として、電極

反応である電気化学反応に対して安定な材料が用いられうる。例えば、第1電極210として、金属、カーボン、などが用いられうる。金属は、例えば、ステンレス鋼、鉄、銅、ニッケルなどであってもよい。

[0086] 第1電極210は、その表面積を増大させた構造を有するものであってもよい。表面積を増大させた構造を有するものは、例えば、メッシュ、不織布、表面粗化処理板、焼結多孔体、などであってもよい。これによれば、第1電極210の比表面積が大きくなる。これにより、第1電極メディエータ111の酸化反応または還元反応を、より進行し易くできる。

[0087] 第2電極220は、集電体と、集電体上に設けられた活物質と、を備える構成であってもよい。これにより、例えば、高容量な活物質を用いることができる。第2電極220の活物質としては、リチウムイオンを可逆に吸蔵および放出する特性を有する化合物が用いられうる。

[0088] また、第2電極220は、リチウム金属であってもよい。第2電極220として、リチウム金属を用いた場合、金属正極としての溶解析出の制御が容易となり、かつ、高容量を実現できる。

[0089] なお、実施形態1におけるフロー電池1000は、隔離部400をさらに備えてもよい。

[0090] 隔離部400は、第1電極210および第1液体110と第2電極220との間を隔離する。

[0091] 隔離部400は、公知の二次電池に用いられる、微多孔膜および／または多孔体であってもよい。

[0092] また、隔離部400は、ガラス繊維を不織布に織り込んだガラスペーパーなどの多孔膜であってもよい。

[0093] また、隔離部400は、リチウムイオン伝導性などのイオン伝導性を有する隔膜であってもよい。例えば、隔離部400は、イオン交換樹脂膜、または、固体電解質膜、などであってもよい。イオン交換樹脂膜は、例えば、カチオン交換膜、アニオン交換膜などであってもよい。

[0094] 第1循環機構510は、第1電極210と第1活物質310との間で、第

1 液体 1 1 0 を循環させる機構である。

[0095] 以上の構成によれば、第 1 液体 1 1 0 とともに第 1 電極メディエータ 1 1 1 を、第 1 電極 2 1 0 と第 1 活物質 3 1 0 との間で、循環させることができる。これにより、各材料間の酸化反応および還元反応を、より効率的に、行うことができる。

[0096] 第 1 循環機構 5 1 0 は、例えば、配管、タンク、ポンプ、バルブ、などを備える機構であってもよい。

[0097] 第 1 循環機構 5 1 0 の具体的な一例としては、後述する実施形態 2 の構成などが、挙げられる。

[0098] <充放電プロセスの説明>

実施形態 1 におけるフロー電池 1 0 0 0 の充放電プロセスが、以下に、説明される。

[0099] なお、具体的に、下記の構成である動作例が例示されながら、充放電プロセスが説明される。

[0100] 本動作例では、第 1 電極 2 1 0 は、正極であり、カーボンブラックである。

[0101] 本動作例では、第 1 液体 1 1 0 は、第 1 電極メディエータ 1 1 1 が溶解したエーテル溶液である。

[0102] 本動作例では、第 1 電極メディエータ 1 1 1 は、上述された実施形態 1 のベンゼン誘導体（以下、dialkoxybenzene : D A B と表記される）である。

[0103] 本動作例では、第 1 活物質 3 1 0 は、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) である。

[0104] 本動作例では、第 2 電極 2 2 0 は、負極であり、リチウム金属である。

[0105] [充電プロセスの説明]

まず、充電反応が、説明される。

[0106] 第 1 電極 2 1 0 と第 2 電極 2 2 0 との間に、電圧が印加されることにより、充電が行われる。

[0107] (負極側の反応)

電圧の印加により、負極である第2電極220にフロー電池の外部から電子が供給される。これにより、負極である第2電極220では、還元反応が起こる。すなわち、負極は、充電状態となる。

[0108] 例えば、本動作例では、下記の反応が生じる。



[0109] (正極側の反応)

電圧の印加により、正極である第1電極210では、第1電極メディエータ111の酸化反応が起こる。すなわち、第1電極210の表面において、第1電極メディエータ111が酸化される。これにより、第1電極210からフロー電池の外部に電子が放出される。

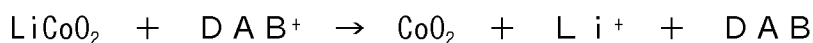
[0110] 例えば、本動作例では、下記の反応が生じる。



[0111] 第1循環機構510により、第1電極210により酸化された第1電極メディエータ111が、第1活物質310が設けられた場所まで、移動させられる。すなわち、第1循環機構510により、第1電極210により酸化された第1電極メディエータ111が、第1活物質310が設けられた場所まで、供給される。

[0112] このとき、第1電極210上において酸化された第1電極メディエータ111は、第1活物質310により還元される。すなわち、第1活物質310は、第1電極メディエータ111によって、酸化される。これにより、第1活物質310はリチウムイオンを放出する。

[0113] 例えば、本動作例では、下記の反応が生じる。



[0114] 第1循環機構510により、第1活物質310により還元された第1電極メディエータ111が、第1電極210が設けられた場所まで、移動させられる。すなわち、第1循環機構510により、第1活物質310により還元された第1電極メディエータ111が、第1電極210が設けられた場所まで、供給される。

[0115] このとき、第1電極210の表面において、第1電極メディエータ111が酸化される。

[0116] 例えば、本動作例では、下記の反応が生じる。



[0117] なお、第1活物質310から発生したリチウムイオン (Li^+) の一部は、隔離部400を通じて、第2電極220側に移動しうる。

[0118] 以上のように、第1電極メディエータ111は、循環を含めたトータル反応で見ると、変化していない。

[0119] 一方で、第1電極210と離れた場所に位置する第1活物質310が、充電状態となる。

[0120] 以上のように、第1電極210側においては、 DAB^+ が第1電極側充電メディエータとして充電メディエータの役割を果たす。

[0121] 完全充電状態では、第1液体110には DAB^+ が存在し、第1活物質310は CoO_2 となる。このとき、充電電位は、 DAB^+ への酸化電位で決定される。

[0122] 以上の充電反応は、第1活物質310が完全充電状態となる、または、第2電極220が完全充電状態となる、のどちらかに到達するまで、進行しうる。

[0123] [放電プロセスの説明]

次に、満充電からの放電反応が、説明される。

[0124] 満充電では、第1活物質310と第2電極220とは、充電状態となっている。

[0125] 放電反応では、第1電極210と第2電極220との間から、電力が取り出される。

[0126] (負極側の反応)

負極である第2電極220では、酸化反応が起こる。すなわち、負極は、放電状態となる。

[0127] これにより、第2電極220からフロー電池の外部に電子が放出される。

[0128] 例えば、本動作例では、下記の反応が生じる。



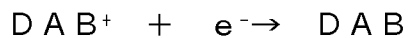
[0129] (正極側の反応)

電池の放電により、正極である第1電極210にフロー電池の外部から電子が供給される。

[0130] これにより、第1電極210上では、第1電極メディエータ111の還元反応が起こる。

[0131] すなわち、第1電極210の表面において、第1電極メディエータ111が還元される。

[0132] 例えば、本動作例では、下記の反応が生じる。



[0133] 第1循環機構510により、第1電極210により還元された第1電極メディエータ111が、第1活物質310が設けられた場所まで、移動させられる。すなわち、第1循環機構510により、第1電極210により還元された第1電極メディエータ111が、第1活物質310が設けられた場所まで、供給される。

[0134] このとき、第1電極210上において還元された第1電極メディエータ111は、第1活物質310により、酸化される。すなわち、第1活物質310は、第1電極メディエータ111により、還元される。これにより、第1活物質310は、リチウムを吸蔵する。

[0135] 例えば、本動作例では、下記の反応が生じる。

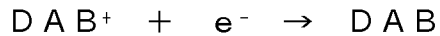


[0136] 第1循環機構510により、第1活物質310により酸化された第1電極メディエータ111が、第1電極210が設けられた場所まで、移動させられる。すなわち、第1循環機構510により、第1活物質310により酸化された第1電極メディエータ111が、第1電極210が設けられた場所まで、供給される。

[0137] このとき、第1電極210の表面において、第1電極メディエータ111

が還元される。

[0138] 例えば、本動作例では、下記の反応が生じる。



[0139] なお、リチウムイオン (Li^+) の一部は、隔離部400を通じて、第2電極220側から供給されうる。

[0140] 以上のように、第1電極メディアータ111は、循環を含めたトータル反応で見ると、変化していない。

[0141] 一方で、第1電極210と離れた場所に位置する第1活物質310が、放電状態となる。

[0142] 以上のように、第1電極210側においては、DABが第1電極側放電メディアータとして放電メディアータの役割を果たす。

[0143] 完全放電状態では、第1液体110にはDABが存在し、第1活物質310は $LiCoO_2$ となる。このとき、放電電位はDABへの還元電位で決定される。

[0144] 以上の放電反応は、第1活物質310が完全放電状態となる、または、第2電極220が完全放電状態となる、のどちらかに到達するまで、進行しうる。

[0145] (実施形態2)

以下、実施形態2が説明される。なお、上述の実施形態1と重複する説明は、適宜、省略される。

[0146] 図2は、実施形態2におけるフロー電池2000の概略構成を例示的に示す模式図である。

[0147] 実施形態2におけるフロー電池2000は、上述の実施形態1におけるフロー電池1000の構成に加えて、下記の構成を備える。

[0148] 実施形態2におけるフロー電池2000においては、第1循環機構510は、第1収容部511を備える。

[0149] 第1活物質310と第1液体110とは、第1収容部511に、収容される。

- [0150] 第1循環機構510は、第1電極210と第1収容部511との間で、第1液体110を循環させる。
- [0151] 第1収容部511において第1活物質310と第1液体110とが接触することにより、第1活物質310による第1電極メディエータ111の酸化反応と還元反応とのうちの少なくとも一方が行われる。
- [0152] 以上の構成によれば、第1収容部511において、第1液体110と第1活物質310とを、接触させることができる。これにより、例えば、第1液体110と第1活物質310との接触面積を、より大きくできる。また、第1液体110と第1活物質310との接触時間を、より長くできる。このため、第1活物質310による第1電極メディエータ111の酸化反応および還元反応を、より効率的に、行うことができる。
- [0153] なお、実施形態2においては、第1収容部511は、例えば、タンクであってもよい。
- [0154] また、第1収容部511は、例えば、充填された第1活物質310の隙間に、第1電極メディエータ111が溶解した第1液体110を、収容していてもよい。
- [0155] また、第1収容部511は、例えば、充填された第1活物質310の隙間に、第1電極メディエータ111が溶解した第1液体110を、収容していてもよい。
- [0156] また、図2に示されるように、実施形態2におけるフロー電池2000は、電気化学反応部600と、正極端子211と、負極端子221と、をさらに備えてもよい。
- [0157] 電気化学反応部600は、隔離部400により、正極室610と負極室620とに、分離されている。
- [0158] 正極室610には、正極となる電極が、配置される。図2では、正極室610には、第1電極210が、配置される。
- [0159] 正極端子211は、正極となる電極に、接続される。
- [0160] 負極室620には、負極となる電極が、配置される。図2では、負極室6

- 20には、第2電極220が、配置される。
- [0161] 負極端子221は、負極となる電極に、接続される。
- [0162] 正極端子211と負極端子221とは、例えば、充放電装置に接続される。充放電装置により、正極端子211と負極端子221との間に電圧が印加される、または、正極端子211と負極端子221との間から電力が取り出される。
- [0163] また、図2に示されるように、実施形態2におけるフロー電池2000においては、第1循環機構510は、配管513と、配管514と、ポンプ515と、を備えてもよい。
- [0164] 配管513の一端は、第1収容部511の第1液体110の流出口側に、接続される。
- [0165] 配管513の別の一端は、正極室610と負極室620とのうち、第1電極210が配置される方に、接続される。図2では、配管513の別の一端は、正極室610に接続される。
- [0166] 配管514の一端は、正極室610と負極室620とのうち、第1電極210が配置される方に、接続される。図2では、配管514の一端は、正極室610に、接続される。
- [0167] 配管514の別の一端は、第1収容部511の第1液体110の流入口側に、接続される。
- [0168] ポンプ515は、例えば、配管514に設けられる。または、ポンプ515は、配管513に設けられてもよい。
- [0169] なお、実施形態2におけるフロー電池2000においては、第1循環機構510は、第1透過抑制部512を備えてもよい。
- [0170] 第1透過抑制部512は、第1活物質310の透過を抑制する。
- [0171] 第1透過抑制部512は、第1液体110が第1収容部511から第1電極210に流出する経路に、設けられる。図2では、第1透過抑制部512は、配管513に設けられる。
- [0172] 以上の構成によれば、第1活物質310が第1収容部511以外（例えば

、第1電極210側)へ流出することを抑制できる。すなわち、第1活物質310は、第1収容部511に留まる。これにより、第1活物質310そのものは循環させない構成のフロー電池を実現できる。このため、第1循環機構510の部材の内部の第1活物質310による目詰まりを防止できる。第1循環機構510の部材は、例えば、配管であってもよい。また、第1活物質310が第1電極210側に流出することによる抵抗損失の発生を防止できる。

[0173] 第1透過抑制部512は、例えば、第1収容部511と配管513との接合部に、設けられてもよい。

[0174] 第1透過抑制部512は、例えば、第1活物質310を濾過するフィルターであってもよい。このとき、フィルターは、第1活物質310の粒子の最小粒径より小さい孔を有する部材であってもよい。フィルターの材料としては、第1活物質310および第1液体110などと反応しない材料が用いられうる。フィルターは、例えば、ガラス繊維濾紙、ポリプロピレン不織布、ポリエチレン不織布、金属リチウムと反応しない金属メッシュ、など、であってもよい。

[0175] 以上の構成によれば、第1収容部511の内部において、第1液体110の流動とともに、第1活物質310の流動が生じても、第1活物質310が第1収容部511から流出することを防止できる。

[0176] 図2では、第1収容部511に収容されている第1液体110は、第1透過抑制部512と配管513とを通過して、正極室610に、供給される。

[0177] これにより、第1液体110に溶解している第1電極メディエータ111は、第1電極210により、酸化または還元される。

[0178] その後、酸化または還元された第1電極メディエータ111が溶解した第1液体110は、配管514とポンプ515とを通過して、第1収容部511に、供給される。

[0179] これにより、第1液体110に溶解している第1電極メディエータ111に対して、第1活物質310による第1電極メディエータ111の酸化反応

と還元反応とのうちの少なくとも一方が行われる。

[0180] なお、第1液体110の循環の制御は、例えば、ポンプ515により行われてもよい。すなわち、ポンプ515により、適宜、第1液体110の供給の開始、または、供給の停止、または、供給量などの調整、が行われる。

[0181] また、第1液体110の循環の制御は、ポンプ515以外の他の手段により、行われてもよい。他の手段は、例えば、バルブなどであってもよい。

[0182] なお、図2においては、一例として、第1電極210は正極であり、かつ、第2電極220は負極である。

[0183] ここで、第2電極220として、相対的に電位の高い電極を用いれば、第1電極210は、負極にもなりうる。

[0184] すなわち、第1電極210は負極であり、かつ、第2電極220は正極であってもよい。

[0185] なお、隔離部400を隔てて、正極室610側と負極室620側とで、それぞれ、異なる組成の電解液および／または溶媒が用いられてもよい。

[0186] また、正極室610側と負極室620側とで、同じ組成の電解液および／または溶媒が用いられてもよい。

[0187] (実施形態3)

以下、実施形態3が説明される。なお、上述の実施形態1または実施形態2と重複する説明は、適宜、省略される。

[0188] 実施形態3として、第1電極側および第2電極側の両方において電解液を循環させる構成が、示される。

[0189] 図3は、実施形態3におけるフロー電池3000の概略構成を例示的に示すブロック図である。

[0190] 実施形態3におけるフロー電池3000は、上述の実施形態1におけるフロー電池1000の構成に加えて、下記の構成を備える。

[0191] すなわち、実施形態3におけるフロー電池3000は、第2液体120と、第2電極220と、第2活物質320と、隔離部400と、をさらに備える。

- [0192] 第2液体120は、第2電極側充電メディエータとしての充電メディエータ121と第2電極側放電メディエータとしての放電メディエータ122とが溶解した液体である。
- [0193] 第2電極220は、第2液体120に浸漬される電極である。
- [0194] 第2活物質320は、第2液体120に浸漬される活物質である。
- [0195] 隔離部400は、第1電極210および第1液体110と第2電極220および第2液体120との間を隔離する。
- [0196] 充電メディエータ121の平衡電位は、第2活物質320の平衡電位より、低い。
- [0197] 放電メディエータ122の平衡電位は、第2活物質320の平衡電位より、高い。
- [0198] 以上の構成によれば、より高い電池電圧と、より高いエネルギー密度と、より長いサイクル寿命と、を有するフロー電池を実現できる。
- [0199] すなわち、以上の構成によれば、第2活物質320として平衡電位 ($v_{s, Li/Li^+}$) が比較的低い活物質を用いることで、放電メディエータ122として、平衡電位 ($v_{s, Li/Li^+}$) が比較的低い物質を用いることができる。第2活物質320として用いる平衡電位が比較的低い物質は、例えば、黒鉛であってもよい。放電メディエータ122として用いる平衡電位が比較的低い物質は、例えば、縮合芳香族化合物であってもよい。これにより、より電位の低いフロー電池の負極を実現できる。このため、より高い放電電圧を有するフロー電池を実現できる。
- [0200] また、以上の構成によれば、活物質を利用しながら、活物質そのものは循環させない構成のフロー電池を実現できる。このため、第2活物質320として、例えば、充放電反応に高容量な粉末活物質を、使用できる。これにより、高いエネルギー密度および高い容量を実現できる。
- [0201] また、以上の構成によれば、粉末活物質そのものは循環させずに、充電メディエータ121と放電メディエータ122とが溶解した第2液体120のみを循環させることができる。このため、粉末活物質による配管などの詰ま

り等の発生を抑制できる。したがって、サイクル寿命が長いフロー電池を実現できる。

[0202] なお、実施形態3におけるフロー電池3000においては、第2液体120には、リチウムが溶解されてもよい。

[0203] 第2活物質320は、リチウムを吸蔵および放出する性質を有する物質であってもよい。

[0204] フロー電池3000の充電時には、フロー電池3000の外部から第2電極220に電子が供給される。フロー電池3000の充電時には、充電メディエータ121は第2電極220上において還元される。さらに、フロー電池3000の充電時には、第2電極220上において還元された充電メディエータ121は第2活物質320により酸化されるとともに第2活物質320はリチウムを吸蔵してもよい。

[0205] フロー電池3000の放電時には、第2電極220からフロー電池3000の外部に電子が放出される。フロー電池3000の放電時には、リチウムを吸蔵した第2活物質320は放電メディエータ122を還元するとともに第2活物質320はリチウムを放出する。さらに、フロー電池3000の放電時には、第2活物質320により還元された放電メディエータ122は第2電極220上において酸化されてもよい。

[0206] 以上の構成によれば、第2活物質320として、例えば、リチウムおよび/またはリチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出する性質を有する活物質を、使用できる。これにより、第2活物質320の材料設計が、より容易となる。また、より高い容量を実現できる。

[0207] また、実施形態3におけるフロー電池3000の充電時には、放電メディエータ122は第2電極220上において還元されてもよい。

[0208] また、放電時には、充電メディエータ121は第2電極220上において酸化されてもよい。

[0209] 以上の構成によれば、より高いエネルギー密度およびより高い容量を実現できる。すなわち、充電時には放電メディエータ122を第2電極22

0により還元することで、放電時において第2電極220により酸化される放電メディエータ122の量を、増加できる。さらに、放電時において充電メディエータ121を第2電極220により酸化することで、充電時において第2電極220により還元される充電メディエータ121の量を、増加できる。これにより、充放電の容量を増加できる。

[0210] また、実施形態3におけるフロー電池3000においては、充電メディエータ121と放電メディエータ122とは、縮合芳香族化合物であってもよい。

[0211] 縮合芳香族化合物が溶解した第2液体120は、リチウムの溶媒和電子を放出させ、リチウムをカチオンとして溶解する性質を有する。

[0212] 以上の構成によれば、電位的に卑な性質を有する充電メディエータ121および放電メディエータ122を実現できる。縮合芳香族化合物を含む溶液は、例えば、リチウムを溶解する能力を有する。縮合芳香族化合物を含む溶液は、例えば、エーテル溶液であってもよい。リチウムは、電子を離して、カチオンとなり易い。このため、溶液中の縮合芳香族化合物に電子を渡して、カチオンとなり、当該溶液に溶解する。このとき、電子を受け取った縮合芳香族化合物は電子と溶媒和する。電子と溶媒和することで、縮合芳香族化合物は、アニオンとして振る舞う。このため、縮合芳香族化合物を含む溶液そのものがイオン伝導性を有する。ここで、縮合芳香族化合物を含む溶液中には、Li⁺カチオンと電子が当量存在する。このため、縮合芳香族化合物を含む溶液自体には、還元性の強い性質、言い換えれば、電位的に卑な性質を持たせることができる。

[0213] 例えば、縮合芳香族化合物が溶解した第2液体120にリチウムと反応しない電極を浸漬し、リチウム金属との電位を測定すれば、かなり卑な電位が観測される。観測される電位は、縮合芳香族化合物と電子の溶媒和の程度、すなわち、縮合芳香族化合物の種類によって、決定される。卑な電位を生じる縮合芳香族化合物としては、フェナントレン、ビフェニル、オーターフェニル、トリフェニレン、アントラセン、フェナントロリン、2,2'-ビピ

リジル、ベンゾフェノン、*trans*-スチルベン、4, 4'-ビピリジル、3, 3'-ビピリジル、2, 4'-ビピリジル、2, 3'-ビピリジル、*cis*-スチルベン、などが挙げられる。縮合芳香族化合物に代えて、アセトフェノン、プロピオフェノン、ブチロフェノン、バレロフェノン、エチレンジアミン、などを用いてもよい。

[0214] また、実施形態3におけるフロー電池3000においては、充電メディエータ121は、フェナントレン、ビフェニル、*o*-ターフェニル、トリフェニレン、およびアントラセンからなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。

[0215] 以上の構成によれば、電位的に卑な性質を有する充電メディエータ121を実現できる。より具体的には、特定の第2活物質320の電位 (*vs.* Li/Li^+) より卑な電位 (*vs.* Li/Li^+) を示す充電メディエータを実現できる。第2活物質320は、例えば、黒鉛であってもよい。

[0216] また、実施形態3におけるフロー電池3000においては、放電メディエータ122は、フェナントロリン、2, 2'-ビピリジル、ベンゾフェノン、*trans*-スチルベン、4, 4'-ビピリジル、3, 3'-ビピリジル、2, 4'-ビピリジル、2, 3'-ビピリジル、*cis*-スチルベン、アセトフェノン、プロピオフェノン、ブチロフェノン、バレロフェノン、およびエチレンジアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。

[0217] 以上の構成によれば、電位的に貴な性質を有する放電メディエータ122を実現できる。より具体的には、特定の第2活物質320の電位 (*vs.* Li/Li^+) より貴な電位 (*vs.* Li/Li^+) を示す放電メディエータ122を実現できる。第2活物質320は、例えば、黒鉛であってもよい。

[0218] また、実施形態3におけるフロー電池3000においては、放電メディエータ122は、2, 2'-ビピリジル、*trans*-スチルベン、2, 4'-ビピリジル、2, 3'-ビピリジル、*cis*-スチルベン、プロピオフェノン、ブチロフェノン、バレロフェノン、およびエチレンジアミンからなる

群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。

[0219] 以上の構成によれば、放電メディエータ122の平衡電位 ($v.s. Li/Li^+$) を比較的低くできる。これにより、より電位の低いフロー電池の負極を実現できる。このため、より高い放電電圧を有するフロー電池を実現できる。

[0220] また、実施形態3におけるフロー電池3000においては、第2液体120は、エーテル溶液であってもよい。

[0221] 以上の構成によれば、第2液体120として、充電メディエータ121および放電メディエータ122を含んだ電解液を実現できる。すなわち、充電メディエータ121および放電メディエータ122の溶媒が電子導電性を持たないエーテル溶液であるため、当該エーテル溶液自体が電解液としての性質を有することができる。

[0222] エーテルとしては、テトラヒドロフラン (THF)、2-メチルテトラヒドロフラン (2MeTHF)、ジメトキシエタン (DME)、1,3-ジオキサン (1,3DO)、4-メチル-1,3-ジオキサン (4Me1,3DO)、などが用いられうる。

[0223] また、実施形態3におけるフロー電池3000においては、第2活物質320は、黒鉛であってもよい。

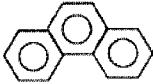
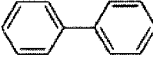
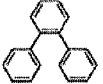

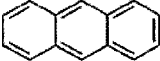
[0224] 以上の構成によれば、第2活物質320の平衡電位 ($v.s. Li/Li^+$) を比較的低くできる。このため、放電メディエータ122として、平衡電位 ($v.s. Li/Li^+$) が比較的低い物質を用いることができる。放電メディエータ122として用いることができる、平衡電位が比較的低い物質は、例えば、縮合芳香族化合物であってもよい。これにより、より電位の低いフロー電池の負極を実現できる。このため、高い放電電圧を有するフロー電池を実現できる。

[0225] なお、実施形態3においては、第2活物質320として、リチウムを吸蔵した黒鉛、すなわち、充電時に生成される黒鉛層間化合物の組成は、 $C_{24}Li$ 、 $C_{18}Li$ 、 $C_{12}Li$ 、 C_6Li 、のうちの少なくとも1つであってもよい。

[0226] 第2活物質320として、黒鉛(C₆Li)を用いた場合、リチウムと反応して完全に還元されて充電される。すなわち、リチウムを吸蔵してC₆Liとなる。このとき、このC₆Liの電位は、0.2V vs. Li/Li⁺程度である。このため、C₆Liの電位より卑な電位を示す縮合芳香族化合物を充電メディーエータとして使用し、C₆Liの電位より貴な電位を示す縮合芳香族化合物を放電メディーエータとして使用すれば、メディーエータ型の負極を構成できる。

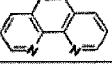
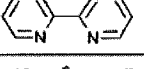
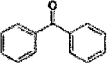
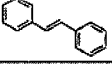
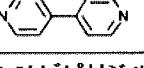
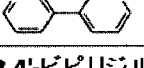
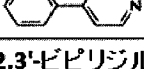
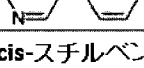
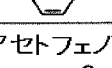
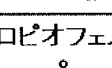
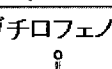
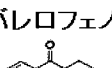

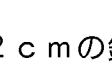
[0227] 表2は、充電メディーエータ121として用いられうる化合物の電位を示す。

[0228] [表2]

化合物	モル濃度 (M)	電位 (V vs. Li/Li ⁺)
フェナントレン 	1	0.03
ビフェニル 	1	0
0-ターフェニル 	1	0.15
トリフェニレン 	0.1	0.01
アントラセン 	0.1	0.05

[0229] 表3は、放電メディーエータ122として用いられうる化合物の電位を示す。

[表3]

化合物	モル濃度 (M)	電位 (V vs. Li/Li+)
フェナントロリン 	0.1	1.78
2,2'-ビピリジル 	1	0.4
ベンゾフェノン 	1	0.78
trans-スチルベン 	0.5	0.3
4,4'-ビピリジル 	0.1	1.22
3,3'-ビピリジル 	0.1	2.5
2,4'-ビピリジル 	0.1	0.54
2,3'-ビピリジル 	0.1	0.58
cis-スチルベン 	0.1	0.43
アセトフェノン 	0.1	1.29
プロピオフェノン 	0.1	0.42
ブチロフェノン 	0.1	0.3
パレロフェノン 	0.1	0.31
エチレンジアミン 	0.1	0.36

[0230] 2×2 cmの銅箔をポリプロピレン製微多孔性セパレータで包んだものの全体を、多量のリチウム金属箔で包む。これに、銅箔とリチウム金属にタブ

を取り付ける。その後、これに、ラミネート外装を取り付ける。これに、表2と表3とに示される各モル濃度 (M) で化合物を溶かした 2 Me T H F を注液した後、ラミネート外装を熱融着して密閉する。以上により、化合物ごとに電位測定用セルが作製される。表2と表3は、この電位測定用セルを用いてリチウム金属基準で測定される電位 (V v s . L i / L i +) を示す。なお、この測定ではエーテルとして 2 Me T H F が使用されうるが、他のエーテルも同様に使用可能である。

- [0231] 充電メディアータ 1 2 1 の場合は、 C_6Li 中の Li を溶解させる能力がない。一方、放電メディアータ 1 2 2 の場合は、 C_6Li 中の Li を溶解させる能力がある。この能力差は、これらのリチウム金属溶液の電位と C_6Li の電位との差から、説明できる。すなわち、 C_6Li の電位 (約 0.2 V v s . L i / L i +) より貴なものは、 C_6Li 中の Li を溶解させる能力がある。一方で、 C_6Li の電位より卑なものは、 C_6Li 中の Li を溶解させる能力がない。
- [0232] したがって、 C_6Li より電位が卑なものを充電メディアータ 1 2 1 として使用できる。また、 C_6Li より電位が貴なものを放電メディアータ 1 2 2 として使用できる。
- [0233] なお、化合物としては、第2活物質 3 2 0 との電位差が少ないほうが、充放電エネルギー効率により優れる。したがって、第2活物質 3 2 0 として黒鉛 (C_6Li) を用いる場合には、充電メディアータ 1 2 1 としては、フェナントレン、トリフェニレンまたはビフェニルを用いてもよい。また、放電メディアータ 1 2 2 としては、*trans*-スチルベン、ブチロフェノン、バレロフェノンまたはエチレンジアミンを用いてもよい。これにより、充放電エネルギー効率をより高めることができる。
- [0234] なお、エーテルとしては、黒鉛に Li イオンとともに共挿入されないエーテルを用いてもよい。これにより、黒鉛にエーテルが共挿入されず、容量密度をより向上できる。
- [0235] なお、第2活物質 3 2 0 として、固体の活物質が用いられてもよい。固体

の活物質は、例えば、粉末状の活物質であってもよい。第2活物質320を加工無しの粉末状態でタンクに充填する場合には、製造を簡便化でき、かつ、製造コストを低減できる。

[0236] また、第2活物質320として、ペレット状の活物質が用いられてもよい。ペレット状の活物質は、例えば、粉末をペレット成型した状態の活物質であってもよい。第2活物質320をペレット状でタンクに充填する場合には、製造を簡便化でき、かつ、製造コストを低減できる。

[0237] また、第2活物質320として、公知のバインダーによりペレット状に固められた活物質が用いられてもよい。バインダーは、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、などであってもよい。

[0238] なお、第2活物質320は、第2液体120に不溶性の物質であってもよい。これにより、第2液体120とともに充電メディエータ121と放電メディエータ122とは循環させるが、第2活物質320は循環させない構成のフロー電池を実現できる。

[0239] なお、実施形態3におけるフロー電池3000においては、第2電極220は負極であり、かつ、第1電極210は正極であってもよい。

[0240] なお、第1電極210側として、相対的に電位の低い電極構造を用いれば、第2電極220側は、正極にもなりうる。

[0241] すなわち、第2電極220は正極であり、かつ、第1電極210は負極であってもよい。

[0242] なお、実施形態3におけるフロー電池3000においては、例えば、第2液体120が第2電極220に接触することにより、充電メディエータ121と放電メディエータ122とは、第2電極220により、酸化または還元される。すなわち、例えば、第2液体120が第2活物質320に接触することにより、第2活物質320による放電メディエータ122の還元反応が生じる、または、第2活物質320による充電メディエータ121の酸化反応が生じる。

- [0243] 第2電極220は、充電メディエータ121と放電メディエータ122の反応場として作用する表面を有する電極であってもよい。
- [0244] この場合、第2電極220として、第2液体120に対して安定な材料が用いられうる。第2液体120に対して安定な材料は、第2液体120に不溶性である材料であってもよい。さらに、第2電極220として、電極反応である電気化学反応に対して安定な材料が用いられうる。例えば、第2電極220として、金属、カーボン、などが用いられうる。金属は、例えば、ステンレス鋼、鉄、銅、ニッケル、などであってもよい。
- [0245] 第2電極220は、その表面積を増大させた構造を有するものであってもよい。表面積を増大させた構造を有するものは、例えば、メッシュ、不織布、表面粗化処理板、焼結多孔体、などであってもよい。これによれば、第2電極220の比表面積が大きくなる。これにより、充電メディエータ121と放電メディエータ122の酸化反応または還元反応を、より進行し易くできる。
- [0246] なお、実施形態3におけるフロー電池3000は、第2循環機構520をさらに備えてもよい。
- [0247] 第2循環機構520は、第2電極220と第2活物質320との間で、第2液体120を循環させる機構である。
- [0248] 以上の構成によれば、第2液体120とともに充電メディエータ121および放電メディエータ122を、第2電極220と第2活物質320との間で、循環させることができる。これにより、各材料間の酸化反応および還元反応を、より効率的に、行うことができる。
- [0249] 第2循環機構520は、例えば、配管、タンク、ポンプ、バルブ、などを備える機構であってもよい。
- [0250] 第2循環機構520の具体的な一例としては、後述する実施形態4の構成などが挙げられる。
- [0251] <充放電プロセスの説明>
実施形態3におけるフロー電池3000の充放電プロセスが、以下に、説

明される。

[0252] なお、具体的に、下記の構成である動作例が例示されながら、充放電プロセスが説明される。

[0253] 本動作例では、第1電極210は、正極であり、カーボンブラックである。

[0254] また、本動作例では、第1液体110は、第1電極メディーエータ111が溶解したエーテル溶液である。

[0255] また、本動作例では、第1電極メディーエータ111は、上述された実施形態1のベンゼン誘導体（以下、dialkoxybenzene：DABと表記される）である。

[0256] また、本動作例では、第1活物質310は、リン酸鉄リチウム（LiCoO₂）である。

[0257] また、本動作例では、第2電極220は、負極であり、ステンレス鋼である。

[0258] また、本動作例では、第2液体120は、充電メディーエータ121と放電メディーエータ122とが溶解したエーテル溶液である。

[0259] また、本動作例では、第2電極220側の充電メディーエータ121は、1種の化合物（以下、ChMdと表記される）である。

[0260] また、本動作例では、第2電極220側の放電メディーエータ122は、1種の化合物（以下、DchMdと表記される）である。

[0261] また、本動作例では、第2活物質320は、黒鉛（C₆Li）である。

[0262] また、本動作例では、隔離部400は、リチウムイオン伝導性の固体電解質膜である。

[0263] [充電プロセスの説明]

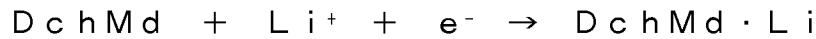
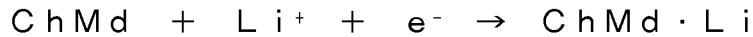
まず、充電反応が、説明される。

[0264] 第1電極210と第2電極220との間に、電圧が印加されることにより、充電が行われる。

[0265] （負極側の反応）

電圧の印加により、負極である第2電極220にフロー電池の外部から電子が供給される。これにより、第2電極220上では、充電メディエータ121と放電メディエータ122との還元反応が起こる。

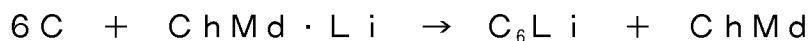
[0266] 例えば、本動作例では、下記の反応が生じる。



[0267] 第2循環機構520により、第2電極220により還元された充電メディエータ121が、第2活物質320が設けられた場所まで、移動させられる。すなわち、第2循環機構520により、第2電極220により還元された充電メディエータ121が、第2活物質320が設けられた場所まで、供給される。

[0268] このとき、第2電極220上において還元された充電メディエータ121は第2活物質320により酸化される。すなわち、第2活物質320は、充電メディエータ121によって、還元される。これにより、第2活物質320はリチウムを吸蔵して、 C_6Li となる。

[0269] 例えば、本動作例では、下記の反応が生じる。



[0270] 第2循環機構520により、第2活物質320により酸化された充電メディエータ121が、第2電極220が設けられた場所まで、移動させられる。すなわち、第2循環機構520により、第2活物質320により酸化された充電メディエータ121が、第2電極220が設けられた場所まで、供給される。

[0271] 以上のように、充電メディエータ121は、循環を含めたトータル反応で見ると、変化していない。

[0272] 一方で、第2電極220と離れた場所に位置する第2活物質320、充電状態となる。

[0273] (正極側の反応)

電圧の印加により、正極である第1電極210では、第1電極メディエー

タ 1 1 1 の酸化反応が起こる。すなわち、第 1 電極 2 1 0 の表面において、第 1 電極メディエータ 1 1 1 が酸化される。これにより、第 1 電極 2 1 0 からフロー電池の外部に電子が放出される。

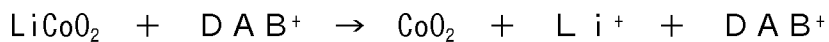
[0274] 例えば、本動作例では、下記の反応が生じる。



[0275] 第 1 循環機構 5 1 0 により、第 1 電極 2 1 0 により酸化された第 1 電極メディエータ 1 1 1 が、第 1 活物質 3 1 0 が設けられた場所まで、移動させられる。すなわち、第 1 循環機構 5 1 0 により、第 1 電極 2 1 0 により酸化された第 1 電極メディエータ 1 1 1 が、第 1 活物質 3 1 0 が設けられた場所まで、供給される。

[0276] このとき、第 1 電極 2 1 0 上において酸化された第 1 電極メディエータ 1 1 1 は、第 1 活物質 3 1 0 により還元される。すなわち、第 1 活物質 3 1 0 は、第 1 電極メディエータ 1 1 1 によって、酸化される。これにより、第 1 活物質 3 1 0 はリチウムを放出する。

[0277] 例えば、本動作例では、下記の反応が生じる。



[0278] 第 1 循環機構 5 1 0 により、第 1 活物質 3 1 0 により還元された第 1 電極メディエータ 1 1 1 が、第 1 電極 2 1 0 が設けられた場所まで、移動させられる。すなわち、第 1 循環機構 5 1 0 により、第 1 活物質 3 1 0 により還元された第 1 電極メディエータ 1 1 1 が、第 1 電極 2 1 0 が設けられた場所まで、供給される。

[0279] このとき、第 1 電極 2 1 0 の表面において、第 1 電極メディエータ 1 1 1 が酸化される。

[0280] 例えば、本動作例では、下記の反応が生じる。



[0281] なお、発生したリチウムイオン (Li^+) の一部は、隔離部 4 0 0 を通じて、第 2 電極 2 2 0 側に移動しうる。

[0282] 以上のように、第 1 電極メディエータ 1 1 1 は、循環を含めたトータル反

応で見ると、変化していない。

[0283] 一方で、第1電極210と離れた場所に位置する第1活物質310が、充電状態となる。

[0284] 以上のように、第1電極210側においては、DAB⁺が第1電極側充電メディエータとして充電メディエータの役割を果たす。

[0285] 完全充電状態では、第1液体110にはDAB⁺が存在し、第1活物質310はLiCoO₂となる。このとき、充電電位は、DAB⁺への酸化電位で決定される。

[0286] 以上の充電反応は、第1活物質310が完全充電状態となる、または、第2活物質320が完全充電状態となる、のどちらかに到達するまで、進行しうる。

[0287] [放電プロセスの説明]

次に、満充電からの放電反応が、説明される。

[0288] 満充電では、第1活物質310と第2活物質320とは、充電状態となっている。

[0289] 放電反応では、第1電極210と第2電極220との間から、電力が取り出される。

[0290] (負極側の反応)

電池の放電により、負極である第2電極220上では、充電メディエータ121と放電メディエータ122との酸化反応が起こる。これにより、第2電極220からフロー電池の外部に電子が放出される。

[0291] 例えば、本動作例では、下記の反応が生じる。

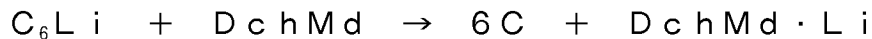


[0292] 第2循環機構520により、第2電極220により酸化された放電メディエータ122が、第2活物質320が設けられた場所まで、移動させられる。すなわち、第2循環機構520により、第2電極220により酸化された放電メディエータ122が、第2活物質320が設けられた場所まで、供給

される。

[0293] このとき、第2電極220上において酸化された放電メディエータ122は第2活物質320により還元される。すなわち、第2活物質320は、放電メディエータ122によって、酸化される。これにより、第2活物質320はリチウムを放出する。

[0294] 例えば、本動作例では、下記の反応が生じる。



[0295] 第2循環機構520により、第2活物質320により還元された放電メディエータ122が、第2電極220が設けられた場所まで、移動させられる。すなわち、第2循環機構520により、第2活物質320により還元された放電メディエータ122が、第2電極220が設けられた場所まで、供給される。

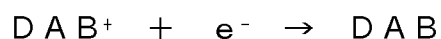
[0296] 以上のように、放電メディエータ122は、循環を含めたトータル反応で見ると、変化していない。

[0297] 一方で、第2電極220と離れた場所に位置する第2活物質320が、放電状態となる。

[0298] (正極側の反応)

電池の放電により、正極である第1電極210にフロー電池の外部から電子が供給される。これにより、第1電極210上では、第1電極メディエータ111の還元反応が起こる。すなわち、第1電極210の表面において、第1電極メディエータ111が還元される。

[0299] 例えば、本動作例では、下記の反応が生じる。



[0300] 第1循環機構510により、第1電極210により還元された第1電極メディエータ111が、第1活物質310が設けられた場所まで、移動させられる。すなわち、第1循環機構510により、第1電極210により還元された第1電極メディエータ111が、第1活物質310が設けられた場所まで、供給される。

[0301] このとき、第1電極210上において還元された第1電極メディエータ111は、第1活物質310により、酸化される。すなわち、第1活物質310は、第1電極メディエータ111により、還元される。これにより、第1活物質310は、リチウムを吸蔵する。

[0302] 例えば、本動作例では、下記の反応が生じる。



[0303] 第1循環機構510により、第1活物質310により酸化された第1電極メディエータ111が、第1電極210が設けられた場所まで、移動させられる。すなわち、第1循環機構510により、第1活物質310により酸化された第1電極メディエータ111が、第1電極210が設けられた場所まで、供給される。

[0304] このとき、第1電極210の表面において、第1電極メディエータ111が還元される。

[0305] 例えば、本動作例では、下記の反応が生じる。



[0306] なお、リチウムイオン (Li^+) の一部は、隔離部400を通じて、第2電極220側から供給されうる。

[0307] 以上のように、第1電極メディエータ111は、循環を含めたトータル反応で見ると、変化していない。

[0308] 一方で、第1電極210と離れた場所に位置する第1活物質310が、放電状態となる。

[0309] 以上のように、第1電極210側においては、DABが第1電極側放電メディエータとして放電メディエータの役割を果たす。

[0310] 完全放電状態では、第1液体110にはDABが存在し、第1活物質310は LiCoO_2 となる。このとき、放電電位は、DABへの還元電位で決定される。

[0311] 以上の放電反応は、第1活物質310が完全放電状態となる、または、第2活物質320が完全放電状態となる、のどちらかに到達するまで、進行し

うる。

[0312] <エネルギー密度の推算>

実施形態3におけるフロー電池3000のエネルギー密度の推算結果が、以下に、説明される。

[0313] 表4は、実施形態3におけるフロー電池3000のエネルギー密度の推算結果を示す。

[0314] [表4]

正極充電メディエータ	1,4-ジ(tert-butyl)-2,5-ジメトキシベンゼン	1,4-ジプロポ-2,5-ジメトキシベンゼン	1,4-ジフルオロ-2,5-ジメトキシベンゼン	1,4-ジプロペ-2,5-ジメトキシベンゼン	TF (参考)
正極充電メディエータ電位 (V vs Li/Li ⁺)	4.03	4.39	4.24	4.44	3.64
正極放電メディエータ電位 (V vs Li/Li ⁺)	3.78	3.78	3.78	3.78	3.29
負極充電メディエータ電位 (V vs Li/Li ⁺)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
負極放電メディエータ電位 (V vs Li/Li ⁺)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.3
フロー電池充電電圧 (V)	4.00	4.36	4.21	4.41	3.61
フロー電池放電電圧 (V)	3.48	3.48	3.48	3.48	2.99
フロー電池理論容量密度(Ah/L)	837.00	837.00	837.00	837.00	353.52
フロー電池理論エネルギー密度(Wh/L)	2912.76	2912.76	2912.76	2912.76	1055.95
発電要素体積充填率	0.60	0.60	0.60	0.60	0.6
フロー電池エネルギー密度(Wh/L)	1747.66	1747.66	1747.66	1747.66	633.57

負極：黒鉛、正極：LiCoO2
 正極充電メディエータ：パラ位アルコキシ基置換ベンゼン誘導体 (4.3~4.4、正極放電メディエータ：1,1'-ジプロペフェン (3.78V)とする
 負極充電メディエータ：フエントロン (0.03V)、負極放電メディエータ：スチルベン (0.3V)として試算
 ※TFの場合には正極固体活物質にLiFePO4を使用

[0315] 表4は、上述の表1に示される各ベンゼン誘導体を第1電極メディエータ

111の充電メディエータとして用い、一段階酸化還元反応を示す正極充電メディエータの場合は正極放電メディエータとして2, 2'-ビチオフェンなどを用いた場合で、かつ、実施形態3におけるフロー電池3000の上述の動作例の条件で、かつ、充電メディエータ121がフェナントレンであり、かつ、放電メディエータ122がtrans-スチルベンである場合のエネルギー密度の推算結果を示す。なお、表4において、発電要素体積充填率は、比率を表す。例えば、発電要素体積充填率が0.60とは60%であることを意味する。

- [0316] また、表4において、第1電極メディエータ111、すなわち、正極充電メディエータとしてテトラチアフルバレンを用いる計算例においては、正極固体活物質は LiFePO_4 であり、かつ、1, 1'-ジブロモフェロセンは用いていない。テトラチアフルバレン(TTF)は正極放電メディエータとしても機能するためである。
- [0317] 表4に示される通り、1, 4-ジ(tert-ブチル)-2, 5-ジメトキシベンゼンなど充電メディエータとして、放電メディエータとして1, 1'-ジブロモフェロセンのようなシクロペンタジエニル化合物を第1電極メディエータ111として用いた場合にはエネルギー密度が 1747Wh/L 程度のフロー電池を実現できる。
- [0318] これらに対して、バナジウムを利用する従来のフロー電池の理論エネルギー密度は、 38Wh/L 程度である。この結果から、従来のフロー電池と比較して、本開示のフロー電池の理論エネルギー密度は、格段に高いことがわかる。
- [0319] また、表4に示される通り、テトラチアフルバレンを第1電極メディエータ111として用いる場合には、正極固体活物質として LiFePO_4 を用いるためにエネルギー密度が 633Wh/L 程度のフロー電池となる。この結果から、テトラチアフルバレンまたはその誘導体などを用いる場合と比較して、ベンゼン誘導体を用いたフロー電池の理論エネルギー密度は、より高いことがわかる。

[0320] (実施形態4)

以下、実施形態4が説明される。なお、上述の実施形態1から3のいずれかと重複する説明は、適宜、省略される。

[0321] 図4は、実施形態4におけるフロー電池4000の概略構成を例示的に示す模式図である。

[0322] 実施形態4におけるフロー電池4000は、上述の実施形態3におけるフロー電池3000の構成に加えて、下記の構成を備える。

[0323] まず、実施形態4におけるフロー電池4000は、上述の実施形態2において示された第1循環機構510の構成を備える。

[0324] さらに、実施形態4におけるフロー電池4000は、上述の実施形態2において示された、電気化学反応部600と、正極端子211と、負極端子221と、を備える。

[0325] さらに、実施形態4におけるフロー電池4000は、第2循環機構520を備える。

[0326] 第2循環機構520は、第2収容部521を備える。

[0327] 第2活物質320と第2液体120とは、第2収容部521に、収容される。

[0328] 第2循環機構520は、第2電極220と第2収容部521との間で、第2液体120を循環させる。

[0329] 第2収容部521において第2活物質320と第2液体120とが接触することにより、第2活物質320による充電メディエータ121の酸化反応と、第2活物質320による放電メディエータ122の還元反応と、のうちの少なくとも一方が行われる。

[0330] 以上の構成によれば、第2収容部521において、第2液体120と第2活物質320とを、接触させることができる。これにより、例えば、第2液体120と第2活物質320との接触面積を、より大きくできる。また、第2液体120と第2活物質320との接触時間を、より長くできる。このため、第2活物質320による充電メディエータ121の酸化反応と、第2活

物質 3 2 0 による放電メディエータ 1 2 2 の還元反応を、より効率的に、行うことができる。

[0331] なお、実施形態 4 においては、第 2 収容部 5 2 1 は、例えば、タンクであってもよい。

[0332] また、第 2 収容部 5 2 1 は、例えば、充填された第 2 活物質 3 2 0 の隙間に、充電メディエータ 1 2 1 と放電メディエータ 1 2 2 とが溶解した第 2 液体 1 2 0 を、収容していてもよい。

[0333] また、図 4 に示されるように、実施形態 4 におけるフロー電池 4 0 0 0 においては、第 2 循環機構 5 2 0 は、配管 5 2 3 と、配管 5 2 4 と、ポンプ 5 2 5 と、を備えてもよい。

[0334] 配管 5 2 4 の一端は、正極室 6 1 0 と負極室 6 2 0 とのうち、第 2 電極 2 2 0 が配置される方に、接続される。図 4 では、配管 5 2 4 の一端は、負極室 6 2 0 に、接続される。

[0335] 配管 5 2 4 の別の一端は、第 2 収容部 5 2 1 の第 2 液体 1 2 0 の流入口側に、接続される。

[0336] 配管 5 2 3 の一端は、第 2 収容部 5 2 1 の第 2 液体 1 2 0 の流出口側に、接続される。

[0337] 配管 5 2 3 の別の一端は、正極室 6 1 0 と負極室 6 2 0 とのうち、第 2 電極 2 2 0 が配置される方に、接続される。図 4 では、配管 5 2 3 の別の一端は、負極室 6 2 0 に、接続される。

[0338] ポンプ 5 2 5 は、例えば、配管 5 2 4 に設けられる。または、ポンプ 5 2 5 は、配管 5 2 3 に設けられてもよい。

[0339] なお、実施形態 4 におけるフロー電池 4 0 0 0 においては、第 2 循環機構 5 2 0 は、第 2 透過抑制部 5 2 2 を備えてもよい。

[0340] 第 2 透過抑制部 5 2 2 は、第 2 活物質 3 2 0 の透過を抑制する。

[0341] 第 2 透過抑制部 5 2 2 は、第 2 液体 1 2 0 が第 2 収容部 5 2 1 から第 2 電極 2 2 0 に流出する経路に、設けられる。図 4 では、第 2 透過抑制部 5 2 2 は、配管 5 2 3 に、設けられる。

- [0342] 以上の構成によれば、第2活物質320が第2収容部521以外（例えば、第2電極220側）へ流出することを抑制できる。すなわち、第2活物質320は、第2収容部521に留まる。これにより、第2活物質320そのものは循環させない構成のフロー電池を実現できる。このため、第2循環機構520の部材の内部の第2活物質320による目詰まりを防止できる。また、第2活物質320が第2電極220側に流出することによる抵抗損失の発生を防止できる。第2循環機構520の部材は、例えば、配管であってもよい。
- [0343] 第2透過抑制部522は、例えば、第2収容部521と配管523との接合部に、設けられてもよい。
- [0344] 第2透過抑制部522は、例えば、第2活物質320を濾過するフィルターであってもよい。このとき、フィルターは、第2活物質320の粒子の最小粒径より小さい孔を有する部材であってもよい。フィルターの材料としては、第2活物質320および第2液体120などと反応しない材料が用いられる。フィルターは、例えば、ガラス繊維濾紙、ポリプロピレン不織布、ポリエチレン不織布、金属リチウムと反応しない金属メッシュ、など、であってもよい。
- [0345] 以上の構成によれば、第2収容部521の内部において、第2液体120の流動とともに、第2活物質320の流動が生じても、第2活物質320が第2収容部521から流出することを防止できる。
- [0346] 図4では、第2収容部521に収容されている第2液体120は、第2透過抑制部522と配管523とを通過して、負極室620に、供給される。
- [0347] これにより、第2液体120に溶解している充電メディエータ121と放電メディエータ122とは、第2電極220により、酸化または還元される。
- [0348] その後、酸化または還元された充電メディエータ121と放電メディエータ122とが溶解した第2液体120は、配管524とポンプ525とを通過して、第2収容部521に、供給される。

- [0349] これにより、第2液体120に溶解している充電メディエータ121と放電メディエータ122に対して、第2活物質320による充電メディエータ121の酸化反応と、第2活物質320による放電メディエータ122の還元反応と、のうちの少なくとも一方が行われる。
- [0350] なお、第2液体120の循環の制御は、例えば、ポンプ525により行われてもよい。すなわち、ポンプ525により、適宜、第2液体120の供給の開始、または、供給の停止、または、供給量などの調整、が行われる。
- [0351] また、第2液体120の循環の制御は、ポンプ525以外の他の手段により、行われてもよい。他の手段は、例えば、バルブなどであってもよい。
- [0352] なお、図4においては、一例として、第1電極210は正極であり、かつ、第2電極220は負極である。
- [0353] ここで、第1電極210側として、相対的に電位の低い電極構造を用いれば、第2電極220側は、正極にもなりうる。
- [0354] すなわち、第2電極220は正極であり、かつ、第1電極210は負極であってもよい。
- [0355] なお、本開示のベンゼン誘導体であれば、従来のテトラチアフルバレン誘導体などをメディエータとして、 LiFePO_4 を正極固体活物質として用いたフロー電池と比較して、より高い放電電位とより高いエネルギー密度とを有するフロー電池を実現できる。
- [0356] なお、上述の実施形態1から4のそれぞれに記載の構成は、適宜、互いに、組み合わせられてもよい。

実施例

- [0357] 次に、実施例を挙げて本開示に係るフロー電池をさらに具体的に説明するが、本開示はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。
- [0358] [実施例1～4]
- 1Mの電解質を溶媒に溶解させた電解液を準備した。電解質としては、 LiBF_4 を用いた。溶媒としては、プロピレンカーボネート(PC)を用いた。当該電解液に表1に示される各ベンゼン誘導体をそれぞれの5mM溶解す

ることで、表1に示される各ベンゼン誘導体に対応する電解液を得た。それぞれの電解液と対極と作用極と参照極とで、表1に示される各ベンゼン誘導体に対応する電位測定用セルを作製した。対極には、 $1 \times 1 \text{ cm}$ のPt箔を用いた。作用極には、電気化学測定用グラッシーカーボン電極 ($\phi 6 \text{ mm}$)を用いた。参照極には、銀線 (Ag / Ag^+)を用いた。それぞれの電位測定用セルを用いて、サイクリックボルタンメトリ (CV) 測定を行った。結果を図5に示す。図5から、パラ位に結合したアルコキシ基の非共有電子対の存在による電子供与性の共役効果によりベンゼン誘導体のカチオンラジカルが安定化され可逆に充放電を行うことができることが確認された。

[0359] [比較例1～5]

比較例1として、第1電極メディエータとして用いられる化合物を、1, 3-ジメトキシベンゼンに変更した以外は、実施例1と同様にして、サイクリックボルタンメトリの測定を行った。結果を図6Aに示す。比較例2として、第1電極メディエータとして用いられる化合物を、1, 4-ジメトキシベンゼンに変更した以外は、実施例1と同様にして、サイクリックボルタンメトリの測定を行った。結果を図6Bに示す。比較例3として、第1電極メディエータとして用いられる化合物を、1-ブロモ-2, 5-ジメトキシベンゼンに変更した以外は、実施例1と同様にして、サイクリックボルタンメトリの測定を行った。結果を図6Cに示す。比較例4として、第1電極メディエータとして用いられる化合物を、1-ブロモ-2, 4-ジメトキシベンゼンに変更した以外は、実施例1と同様にして、サイクリックボルタンメトリの測定を行った。結果を図6Dに示す。比較例5として、第1電極メディエータとして用いられる化合物を、1-ブロモ-3, 4-ジメトキシベンゼンに変更した以外は、実施例1と同様にして、サイクリックボルタンメトリの測定を行った。結果を図6Eに示す。

産業上の利用可能性

[0360] 本開示のフロー電池は、例えば、蓄電デバイスまたは蓄電システムとして使用できる。

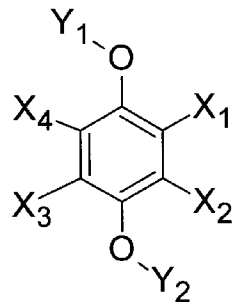
符号の説明

- [0361] 1 1 0 第1液体
1 1 1 第1電極メディアエータ
1 2 0 第2液体
1 2 1 充電メディアエータ
1 2 2 放電メディアエータ
2 1 0 第1電極
2 1 1 正極端子
2 2 0 第2電極
2 2 1 負極端子
3 1 0 第1活物質
3 2 0 第2活物質
4 0 0 隔離部
5 1 0 第1循環機構
5 1 1 第1収容部
5 1 2 第1透過抑制部
5 1 3、5 1 4、5 2 3、5 2 4 配管
5 1 5、5 2 5 ポンプ
5 2 0 第2循環機構
5 2 1 第2収容部
5 2 2 第2透過抑制部
6 0 0 電気化学反応部
6 1 0 正極室
6 2 0 負極室
1 0 0 0、2 0 0 0、3 0 0 0、4 0 0 0 フロー電池

請求の範囲

- [請求項1] 第1電極メディエータを含む第1液体と、
第1電極と、
第1活物質と、
前記第1電極と前記第1活物質との間で前記第1液体を循環させる
第1循環機構とを備え、
前記第1電極メディエータは、パラ位に少なくとも一組のアルコキシ
シ基を有するベンゼン誘導体を含む、フロー電池。
- [請求項2] 前記ベンゼン誘導体は、アルコキシ基を有するパラ位以外の位置に
水素原子以外の原子または置換基を少なくとも一つ有する、請求項1
に記載のフロー電池。
- [請求項3] 前記ベンゼン誘導体は、下記一般式(1)で示されるベンゼン誘導
体である、請求項1または2に記載のフロー電池。

[化1]



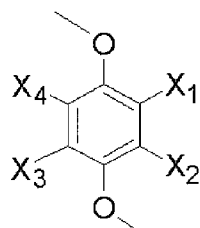
(1)

(式中、X₁~X₄は、それぞれ独立して、水素、弗素、塩素、臭素、シアノ基、ニトロ基、鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基、-COR₁、または-N(R₂)₂を表し、R₁およびR₂は、それぞれ独立して、水素、鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基、シアノ基、ニトロ基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる少なくとも1種である(ただし、X₁、X₂、X₃、およびX₄がすべて同時に水素である化合物を除く)。また、Y₁

および Y_2 は、それぞれ独立して、水素、鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる少なくとも1種である。)

[請求項4] 前記ベンゼン誘導体は、下記一般式(2)で示されるベンゼン誘導体である、請求項1から3のいずれか1項に記載のフロー電池。

[化2]

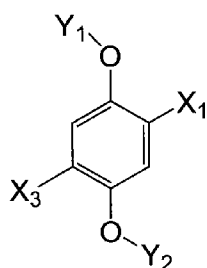


(2)

(式中、 $X_1 \sim X_4$ は、それぞれ独立して、水素、弗素、塩素、臭素、シアノ基、ニトロ基、鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基、 $-COR_1$ 、または $-N(R_2)_2$ を表し、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立して、水素、鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基、シアノ基、ニトロ基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる少なくとも1種である(ただし、 X_1 、 X_2 、 X_3 、および X_4 がすべて同時に水素である化合物を除く)。)

[請求項5] 前記ベンゼン誘導体は、下記一般式(3)で示されるベンゼン誘導体である、請求項1から3のいずれか1項に記載のフロー電池。

[化3]



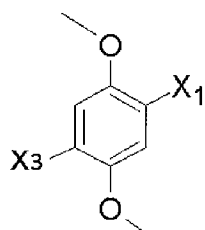
(3)

(式中、 X_1 および X_3 は、それぞれ独立して、水素、弗素、塩素、

臭素、シアノ基、ニトロ基、鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基、 $-COR_1$ 、または $-N(R_2)_2$ を表し、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立して、水素、鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基、シアノ基、ニトロ基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる少なくとも1種である（ただし、 X_1 および X_3 が同時に水素である化合物を除く）。また、 Y_1 および Y_2 は、それぞれ独立して、鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる少なくとも1種である。）

[請求項6] 前記ベンゼン誘導体は、下記一般式(4)で示されるベンゼン誘導体である、請求項1から3のいずれか1項に記載のフロー電池。

[化4]



(4)

(式中、 X_1 および X_3 は、それぞれ独立して、水素、弗素、塩素、臭素、シアノ基、ニトロ基、鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基、 $-COR_1$ 、または $-N(R_2)_2$ を表し、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立して、水素、鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基、シアノ基、ニトロ基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる少なくとも1種である（ただし、 X_1 および X_3 が同時に水素である化合物を除く）。)

[請求項7] 前記ベンゼン誘導体は、1,4-ジ(tert-ブチル)-2,5-ジメトキシベンゼン、1,4-ジクロロ-2,5-ジメトキシベンゼン、1,4-ジフルオロ-2,5-ジメトキシベンゼン、および1

, 4-ジブロモ-2, 5-ジメトキシベンゼンからなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項1から6のいずれか1項に記載のフロー電池。

[請求項8] 前記ベンゼン誘導体は、第1酸化還元電位と第2酸化還元電位とを有し、

前記第1活物質の平衡電位は、前記第1酸化還元電位より高く、かつ、前記第2酸化還元電位より低い、請求項1から7のいずれか1項に記載のフロー電池。

[請求項9] 前記第1液体は、第1電極側放電メディエータを、さらに含み、前記ベンゼン誘導体は、酸化電位を有し、

前記第1活物質の平衡電位は、前記ベンゼン誘導体の前記酸化電位より低く、

前記第1活物質の平衡電位は、前記第1電極側放電メディエータの平衡電位より高い、請求項1から8のいずれか1項に記載のフロー電池。

[請求項10] 前記第1循環機構は、第1収容部を備え、

前記第1活物質と前記第1液体とは、前記第1収容部に収容され、

前記第1循環機構は、前記第1電極と前記第1収容部との間で、前記第1液体を循環させ、

前記第1収容部において前記第1活物質と前記第1液体とが接触することにより、前記第1活物質と前記第1電極メディエータと間の酸化反応と還元反応とのうちの少なくとも一方が行われる、請求項1から9のいずれか1項に記載のフロー電池。

[請求項11] 前記第1循環機構は、前記第1活物質の透過を抑制する第1透過抑制部を備え、

前記第1透過抑制部は、前記第1液体が前記第1収容部から前記第1電極に流出する経路に、設けられる、請求項1から10のいずれか1項に記載のフロー電池。

- [請求項12] 充電メディエータと放電メディエータとを含む第2液体と、
前記第2液体に浸漬される第2電極と、
前記第2液体に浸漬される第2活物質と、
前記第1電極および前記第1液体と、前記第2電極および前記第2液体との間を隔離する隔離部と、をさらに備え、
前記充電メディエータの平衡電位は、前記第2活物質の平衡電位より低く、
前記放電メディエータの平衡電位は、前記第2活物質の平衡電位より高い、請求項1から11のいずれか1項に記載のフロー電池。
- [請求項13] 前記第2液体には、リチウムが溶解され、
前記第2活物質は、前記リチウムを吸蔵および放出する性質を有する物質であり、
充電時においては、前記充電メディエータは前記第2電極上において還元され、かつ、前記第2電極上において還元された前記充電メディエータは前記第2活物質により酸化されるとともに前記第2活物質は前記リチウムを吸蔵し、
放電時においては、前記リチウムを吸蔵した前記第2活物質は前記放電メディエータを還元するとともに前記第2活物質は前記リチウムを放出し、かつ、前記第2活物質により還元された前記放電メディエータは前記第2電極上において酸化される、請求項12に記載のフロー電池。
- [請求項14] 前記充電時においては、前記放電メディエータは前記第2電極上において還元され、
前記放電時においては、前記充電メディエータは前記第2電極上において酸化される、請求項12に記載のフロー電池。
- [請求項15] 前記充電メディエータと前記放電メディエータとは、縮合芳香族化合物であり、
前記縮合芳香族化合物が溶解した前記第2液体は、リチウムの溶媒

和電子を放出させ、前記リチウムをカチオンとして溶解する性質を有する、請求項12から14のいずれか1項に記載のフロー電池。

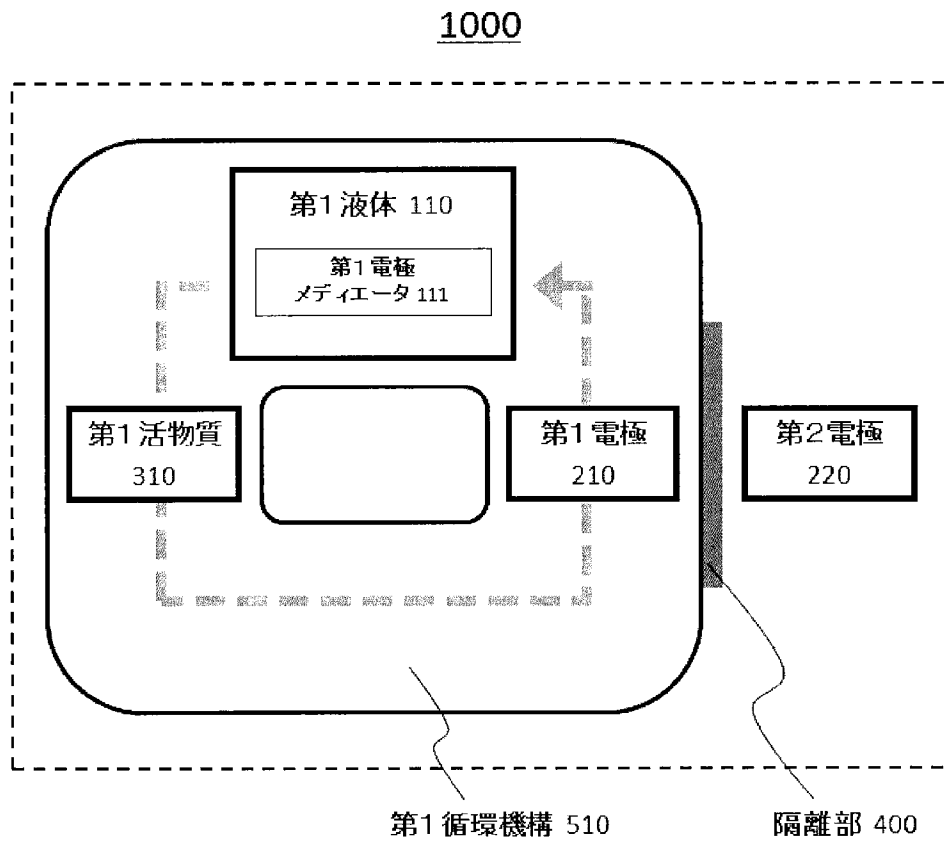
[請求項16] 前記充電メディエータは、フェナントレン、ビフェニル、オーターフェニル、トリフェニレン、およびアントラセンからなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項12から15のいずれか1項に記載のフロー電池。

[請求項17] 前記放電メディエータは、フェナントロリン、2, 2'-ビピリジル、ベンゾフェノン、trans-スチルベン、4, 4'-ビピリジル、3, 3'-ビピリジル、2, 4'-ビピリジル、2, 3'-ビピリジル、cis-スチルベン、アセトフェノン、プロピオフェノン、ブチロフェノン、バレロフェノン、およびエチレンジアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項12から16のいずれか1項に記載のフロー電池。

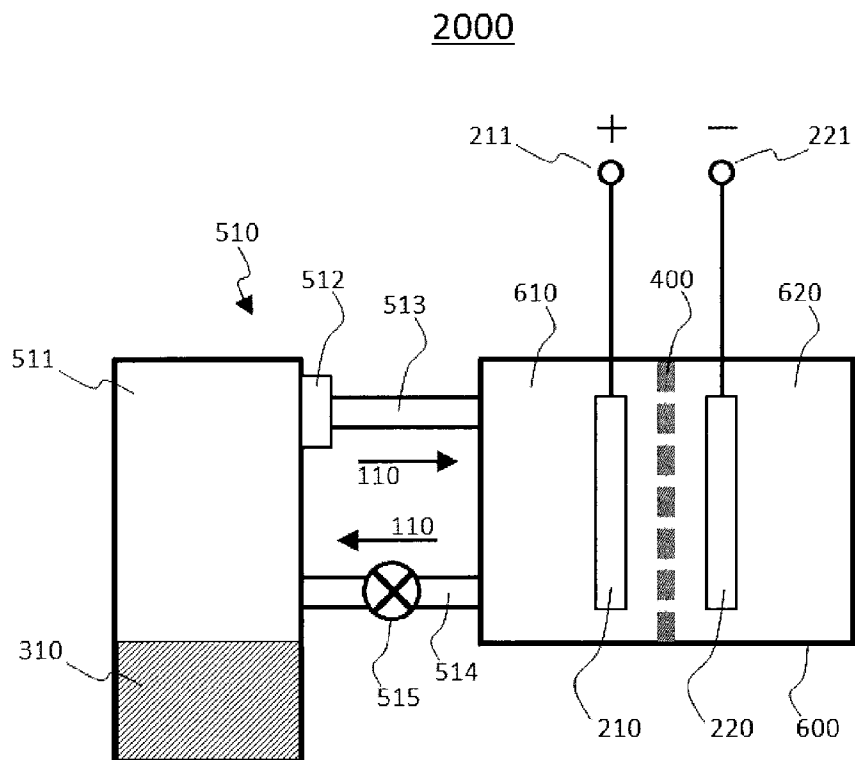
[請求項18] 第2収容部を備える第2循環機構をさらに備え、
前記第2活物質と前記第2液体とは、前記第2収容部に、收容され、
前記第2循環機構は、前記第2電極と前記第2収容部との間で、前記第2液体を循環させ、
前記第2収容部において前記第2活物質と前記第2液体とが接触することにより、前記第2活物質による前記充電メディエータの酸化反応と、前記第2活物質による前記放電メディエータの還元反応と、のうちの少なくとも一方が行われる、請求項12から17のいずれか1項に記載のフロー電池。

[請求項19] 前記第2循環機構は、前記第2活物質の透過を抑制する第2透過抑制部を備え、
前記第2透過抑制部は、前記第2液体が前記第2収容部から前記第2電極に流出する経路に、設けられる、請求項12から18のいずれか1項に記載のフロー電池。

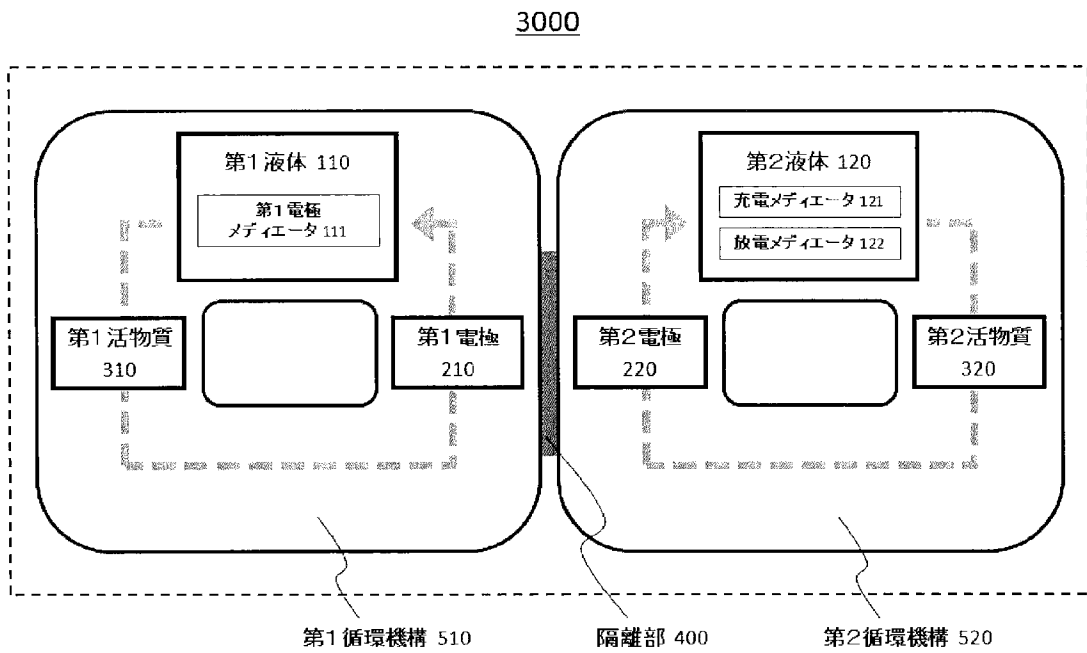
[図1]



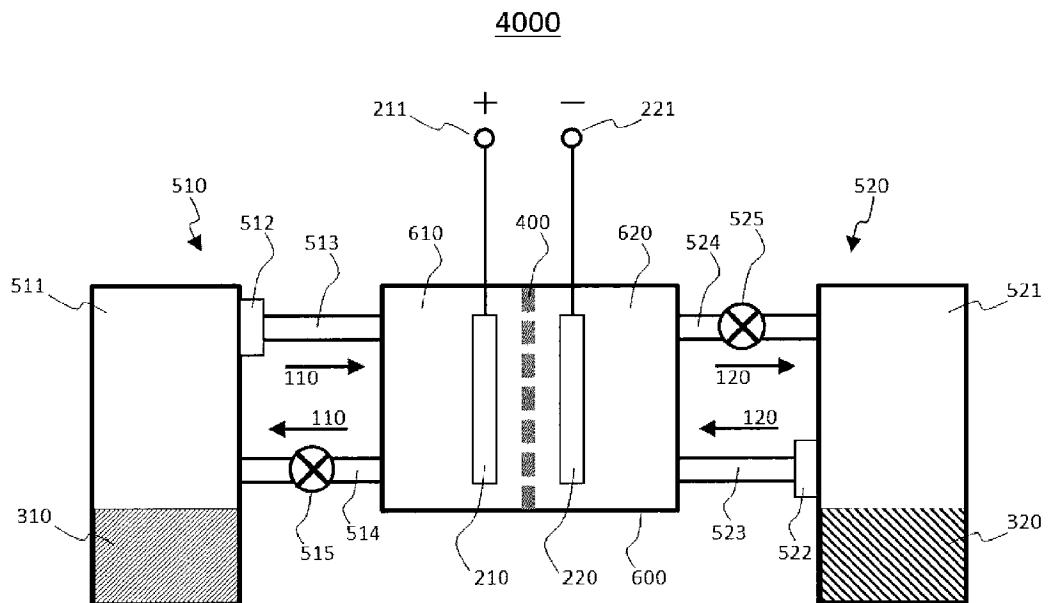
[図2]



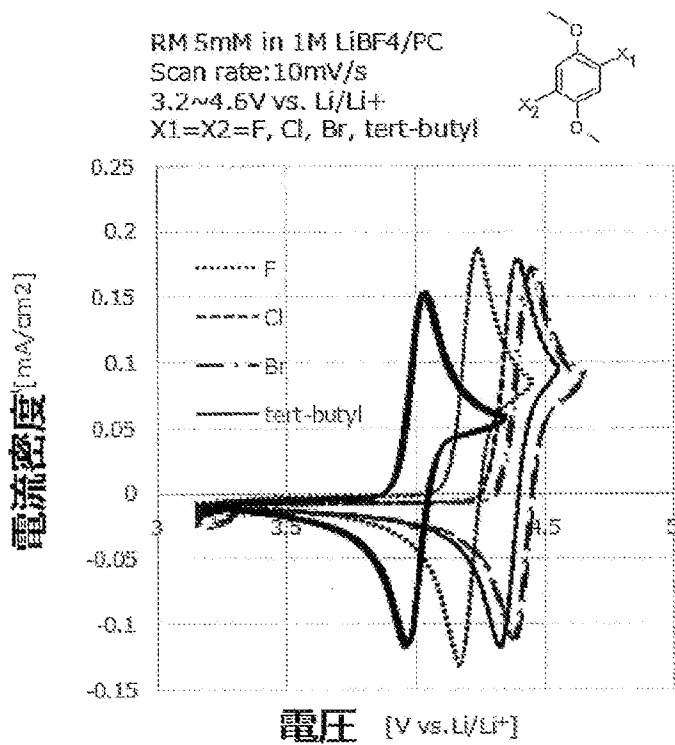
[図3]



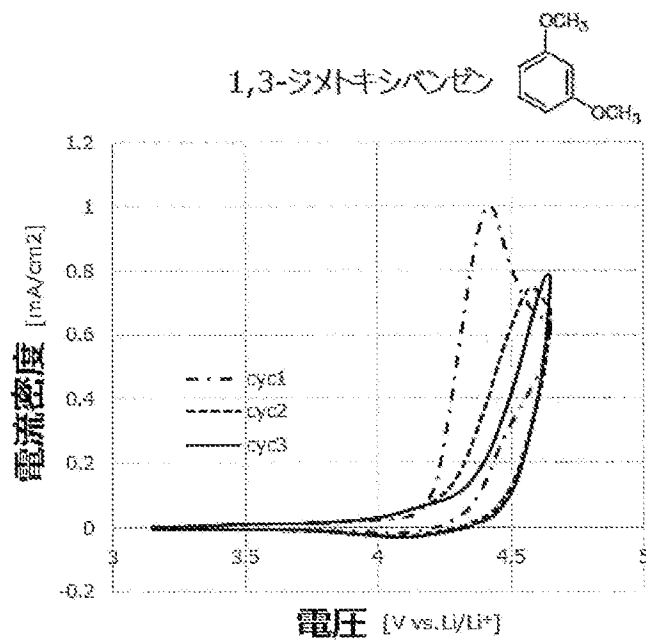
[図4]



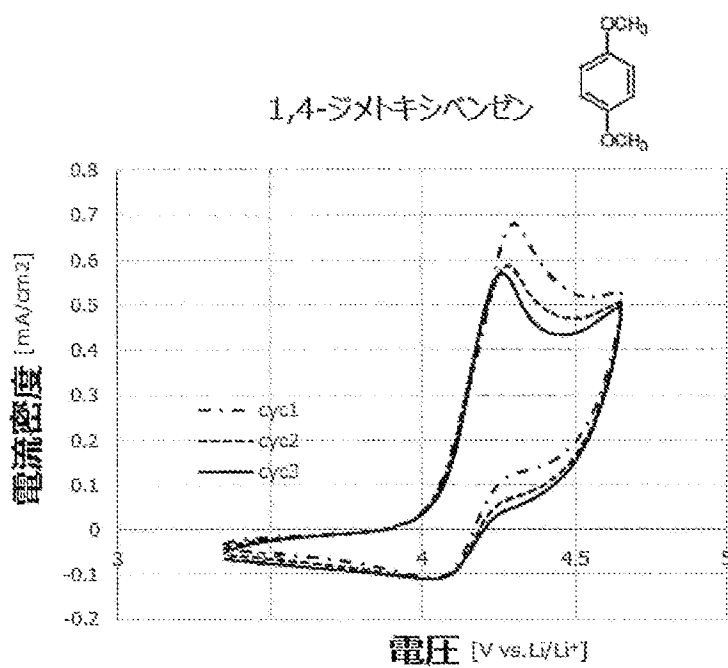
[図5]



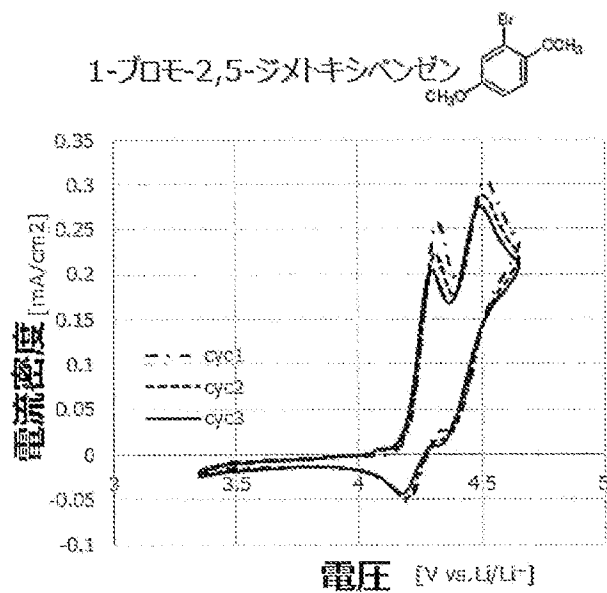
[図6A]



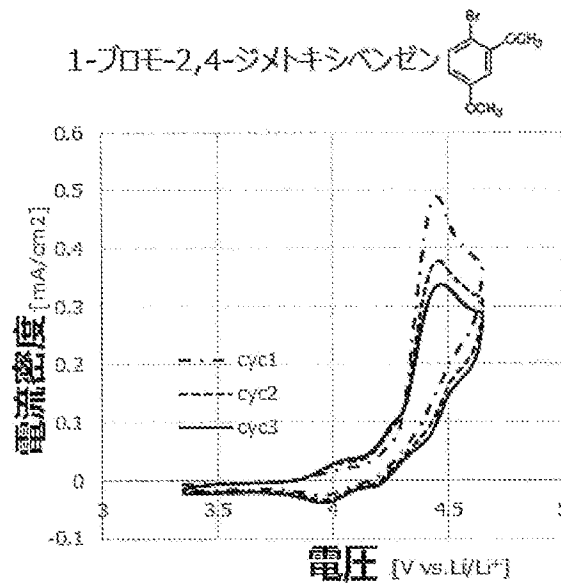
[図6B]



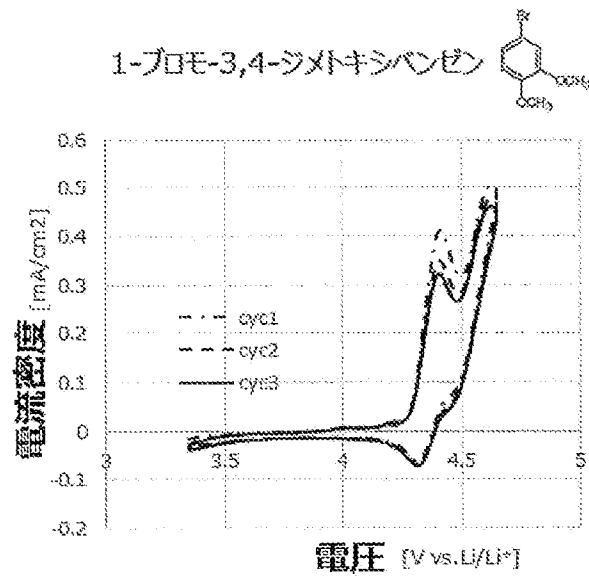
[図6C]



[図6D]



[図6E]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/005064

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01M8/18 (2006.01) i

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)

Int. Cl. H01M8/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2019
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HUANG et al. A subtractive approach to molecular engineering of dimethoxybenzene-based redox materials for nonaqueous flow batteries, Journal of Materials Chemistry A Accepted Manuscript [online], 2012 [retrieved on 01 March 2019], Retrieved from the Internet: <URL:http://www.rsc.org/materialsA> <DOI: 10.1039/x0xx00000x>, pp. 1-7	1-6, 8
Y		9-19
A		7
X	@@@ZHANG et al. Annulated Dialkoxybenzenes as Catholyte Materials for Non-aqueous Redox Flow Batteries: Achieving High Chemical Stability through Bicyclic Substitution, Advanced Energy Materials, 2017, 7, 1701272, p.1-5	1-4, 8
Y		9-19
A		7

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
- “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
04.03.2019

Date of mailing of the international search report
19.03.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP2019/005064

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2018/016249 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 25 January 2018, claims & CN 108475804 A	9-19

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M8/18(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M8/18		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2019年 日本国実用新案登録公報 1996-2019年 日本国登録実用新案公報 1994-2019年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CPlus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	HUANG et al. A subtractive approach to molecular engineering of dimethoxybenzene-based redox materials for nonaqueous flow batteries, Journal of Materials Chemistry A Accepted Manuscript [online], 2012 [retrieved on 2019.03.01], Retrieved from the Internet:<URL : http://www.rsc.org/materialsA> <DOI: 10.1039/x0xx00000x>, p. 1-7	1-6, 8 9-19 7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 04.03.2019	国際調査報告の発送日 19.03.2019	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 近藤 政克 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 9734

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	ZHANG et al. Annulated Dialkoxybenzenes as Catholyte Materials for Non-aqueous Redox Flow Batteries: Achieving High Chemical Stability through Bicyclic Substitution, Advanced Energy Materials, 2017, 7, 1701272, p. 1-5	1-4, 8 9-19 7
Y	WO 2018/016249 A1(パナソニック I P マネジメント株式会社) 2018. 01. 25, 特許請求の範囲 &CN 108475804 A	9-19