

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6005142号
(P6005142)

(45) 発行日 平成28年10月12日 (2016. 10. 12)

(24) 登録日 平成28年9月16日 (2016. 9. 16)

(51) Int. Cl.	F I	
HO 1 M 10/05 (2010. 01)	HO 1 M 10/05	
HO 1 M 10/0568 (2010. 01)	HO 1 M 10/0568	
HO 1 M 4/38 (2006. 01)	HO 1 M 4/38	Z
HO 1 M 4/48 (2010. 01)	HO 1 M 4/48	
HO 1 M 4/58 (2010. 01)	HO 1 M 4/58	

請求項の数 12 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-510410 (P2014-510410)	(73) 特許権者	508011511
(86) (22) 出願日	平成24年5月8日 (2012. 5. 8)		セラマテック・インク
(65) 公表番号	特表2014-517460 (P2014-517460A)		アメリカ合衆国、84119 ユタ州、ソ
(43) 公表日	平成26年7月17日 (2014. 7. 17)		ルトレイクシティ、サウス 900 ウ
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/036959		エスト 2425
(87) 国際公開番号	W02012/154750	(74) 代理人	100097928
(87) 国際公開日	平成24年11月15日 (2012. 11. 15)		弁理士 岡田 数彦
審査請求日	平成27年2月10日 (2015. 2. 10)	(72) 発明者	ゴードン・ジョン
(31) 優先権主張番号	61/484, 406		アメリカ合衆国、84103 ユタ州、ソ
(32) 優先日	平成23年5月10日 (2011. 5. 10)		ルトレイクシティ、ノーステラスヒルズ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ドライブ 958
(31) 優先権主張番号	13/364, 169	(72) 発明者	バーヴァラジュ・サイ
(32) 優先日	平成24年2月1日 (2012. 2. 1)		アメリカ合衆国、84088 ユタ州、
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ウェストジョーダン、ウエスト 311
			0 サウス 9358

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ金属伝導性セラミックセパレーターを使用したアルカリ金属イオン電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第1の金属から成る第1電極と、第2電極と、第1電極および第2電極の間に配置されるアルカリイオン伝導性で非多孔性のセパレーターと、第1電極に接する第1電解質と、第2電極に接する第2電解質とから成る電池であって、第1の金属は、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム又はベリリウムから成り、第1の金属は電池の放電中に電気化学的に酸化されて第1の金属イオンとなり、第2電極は電池の放電中に第1の金属によって電気化学的に還元可能な物質から成り、第1電解質は、第1の金属と反応しない第1の溶媒と、電荷キャリアーとして働くアルカリ金属イオンから成るアルカリ金属塩とから成り、アルカリ金属塩は第1の溶媒に少なくとも部分的に溶解し、第2電解質は第2の溶媒から成り、第2の溶媒は、還元可能な物質が電気化学的に還元される際に生じる塩を少なくとも部分的に溶解でき、電池が水を含まないことを特徴とする電池。

【請求項 2】

セパレーターが、固体アルカリ金属イオン伝導性物質であり、アルカリ金属が Na、K 又は Li である請求項 1 に記載の電池。

【請求項 3】

セパレーターが、ガラスセパレーター材料、電気化学的絶縁材セパレーター材料、セラミックセパレーター材料およびアルカリイオン選択性ポリマーがアルカリイオン伝導性セラミック固体電解質材料に積層されているアルカリイオン伝導性セラミック/ポリマー層から成る複合膜から選択される請求項 1 に記載の電池。

【請求項 4】

第 2 電極が S 又は I_2 から成る請求項 1 に記載の電池。

【請求項 5】

第 2 電極が、 MnO_2 、 AgO 、 Ag_2O 、 FeS_2 、 $NiOOH$ 、 $NiCl_2$ 、 HgO 、 CdO 又は Cu_2O の 1 つから成る請求項 1 に記載の電池。

【請求項 6】

第 1 電解質と第 2 電解質が同一である請求項 1 に記載の電池。

【請求項 7】

電池を充電する方法であって、電池が金属 A から成る第 1 電極と、金属 A により電気化学的に還元可能な物質から成る第 2 電極と、第 1 電極および第 2 電極の間に配置されるアルカリイオン伝導性で非多孔性のセパレーターと、第 1 電極に接する第 1 電解質と、第 2 電極に接する第 2 電解質とから成り、第 1 電解質は、金属 A と反応しない第 1 極性溶媒と、アルカリ金属イオンから成る第 1 のアルカリ金属塩とから成り、第 1 のアルカリ金属塩は少なくとも部分的に当該第 1 の極性溶媒に溶解し、第 2 電解質は、第 2 電極の還元で形成される第 2 のアルカリ金属塩を少なくとも部分的に溶解できる第 2 の溶媒から成り、上記方法は、第 1 電極および第 2 電極に充電電位差を印加して第 1 電極に反応を生じさせる工程から成り、第 1 電極に生じる反応は、A が 2 価金属であれば $AX_2 + 2Me^+ + 2e^- \rightarrow A + 2MeX$ であり、A が 3 価金属であれば $AX_3 + 3Me^+ + 3e^- \rightarrow A + 3MeX$ であり、充電電位差を印加することによって第 2 電極において酸化反応を生じさせ、アルカリ金属イオン Me^+ を第 2 の溶媒から放出させ、アルカリイオン伝導性セパレーターを通過して第 2 電極から第 1 電極に Me^+ イオンを伝導させ、金属 A がアルミニウム、マグネシウム、カルシウム又はベリリウムから成り、電池が水を含まないことを特徴とする電池を充電する方法。

【請求項 8】

セパレーターが固体アルカリ金属イオン伝導性物質であり、アルカリ金属が Na、K 又は Li である請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

電池を放電する方法であって、電池が金属 A から成る第 1 電極と、金属 A により電気化学的に還元可能な物質から成る第 2 電極と、第 1 電極および第 2 電極の間に配置されるアルカリイオン伝導性で非多孔性のセパレーターと、第 1 電極に接する第 1 電解質と、第 2 電極に接する第 2 電解質とから成り、第 1 電解質は、金属 A と反応しない第 1 の極性溶媒と、アルカリ金属イオンを有し、少なくとも部分的に当該極性溶媒に溶解する第 1 のアルカリ金属塩とから成り、第 2 電解質は、第 2 電極の還元で形成される第 2 のアルカリ金属塩を少なくとも部分的に溶解できる第 2 の溶媒から成り、上記方法は、第 1 電極および第 2 電極間に電位差を発生させて第 1 電極に反応を起こさせる工程から成り、第 1 電極に生じる反応が、A が 2 価金属であれば： $A + 2MeX \rightarrow AX_2 + 2Me^+ + 2e^-$ ；及び A が 3 価金属であれば： $A + 3MeX \rightarrow AX_3 + 3Me^+ + 3e^-$ であり、第 2 電極において電位差の発生が還元を生じさせ、アルカリ金属イオン Me^+ と塩を生じるアニオンを生じ、 Me^+ イオンを、アルカリイオン伝導性セパレーターを通過して第 1 電極から第 2 電極に伝導させ、金属 A がアルミニウム、マグネシウム、カルシウム又はベリリウムから成り、電池が水を含まないことを特徴とする電池を放電する方法。

【請求項 10】

再充電可能な電池における樹枝状結晶の形成を抑制する方法であって、第 1 の金属から成る第 1 電極と第 1 の金属によって電気化学的に還元可能な物質から成る第 2 電極とを有する電池を得る工程と、アルカリイオン伝導性で非多孔性のセパレーターを第 1 電極および第 2 電極間に配置する工程とから成り、第 1 の金属は、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム又はベリリウムから成り、第 1 電極に接する第 1 電解質は、第 1 の金属と反応しない第 1 の極性溶媒と、第 1 の極性溶媒に少なくとも部分的に溶解しアルカリイオンを有するアルカリ金属塩とから成り、第 2 電極に接する第 2 電解質は、第 2 電極の還元により形成されるアルカリ塩を少なくとも部分的に溶解する第 2 の溶媒から成り、電池が水を

10

20

30

40

50

含まないことを特徴とする再充電可能な電池における樹枝状結晶の形成を抑制する方法。

【請求項 1 1】

第 1 電解質と第 2 電解質が同一である請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 2】

第 1 電解質の一部として使用される溶媒がイオン性液体から成る請求項 1 0 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

2011年5月10日出願の、発明の名称「アルカリ金属伝導性セラミックセパレーターを使用したアルカリ金属イオン電池」である米国仮特許出願第61/484,406を優先権主張するものである。 10

【0002】

本願は、2008年1月30日出願の米国一部継続出願第12/022,381号、発明の名称「アルカリイオン伝導性セラミックセパレーターを使用した電池」に基づくものである。

【0003】

本願は更に、2012年2月1日出願の米国一部継続出願第13/364,169号、すなわち米国特許第8,012,621号の一部継続出願に基づくものである。

【0004】

これらの本願に係る出願書類は参照により、明確に本願に引用される。 20

【0005】

本発明は電池に関する。詳しくは、本発明は、金属がセパレーターを通過して輸送させる点が、電極において酸化/還元する物質と異なる新しいタイプの電池に関する。

【背景技術】

【0006】

我々の社会は、コンピューター、携帯電話、携帯音楽プレーヤー、照明装置および数多くの他の電気機器などの多種多様な装置に電気を供給するための電池に頼るようになってきている。それにもかかわらず、電池技術の更なる開発の必要性が今なお続いている。例えば、自動車の電気供給や、風力、太陽光または他のエネルギー技術における負荷平準化を付与する経済的な電池の必要性が今なお重要である。更に、「情報化時代」は、より軽量、より高エネルギー、より放電時間が長い、よりサイクル数が向上、より小さな特注デザイン等を供給できるような携帯エネルギー源の需要が高まっている。これらの技術的進歩を達成するために、技術者は、安全性が、電力密度、コストおよび他の必要な特性を維持しながら、より高エネルギー密度な電池の開発を行い続けている。 30

【0007】

Joshiらにより出願された米国特許第8,012,621号明細書(特許文献1)には、現在開発中の電池技術の例が記載されている(この米国特許は上述の通り、本願に特に参照によって引用されるものである)。米国特許第8,012,621号明細書には、負極が金属水素化物であり、正極がオキシ水酸化ニッケル電極である電池セルが記載されている。正極室と負極室の両方において、水溶媒中に溶解するアルカリ金属水酸化物から成るアルカリ電解質が存在する。この米国特許は、電極室を分離するための実質的に非多孔性のアルカリ金属イオン伝導性セラミック膜を開示する。この特許において、「実質的に非多孔性」とは、膜の断面の少なくとも一部において、膜の透過の主たる経路が、膜の孔よりもむしろ格子構造や透過チャンネルを介しなければならないような透過孔をほとんど或いは全く有さないことである。 40

【0008】

この特許に記載の電池の動作中では、電池の充電/再充電中にアルカリカチオンは電荷を運ぶ(電極における反応の一部として使用される水酸基イオンよりもむしろ)。このシステムの利点は、1つの電極から他への好ましくない化学種の移動を抑制することである 50

。この特許では、その結果、クーロン効率を改良し、充放電サイクル及び貯蔵の間の自己放電が無視できるほどに改良される。

【0009】

更に、米国特許出願第12/022,381号明細書(特許文献2:この出願は米国特許出願公開第2009/0189567号明細書として公開されており、上述の通り、本願に特に参照によって引用されるものである)には、他の電池技術の形態が示されている。米国特許出願第12/022,381号明細書には、多数の異なる正極材料(例えばMnO₂、AgO、Ag₂O、NiOOH、O₂、HgO、CdO、Cu₂O等)と共に亜鉛負極が使用されている電池セルが記載されている。これらの全ての出願において、アルカリ電解質がセルの両サイド(両極室)で使用されており、それゆえ、このアルカリ電解質は水系材料であることは当然に理解される。この系はアノードとカソードを分離する非多孔性膜を有する利点を提供し、その結果、高いクーロン効率と自己放電の抑制が出来る。

10

【0010】

同時に、上記の特許文献において、全て水性(アルカリ性)電解質を使用している。しかしながら、水性電解質と相溶性を持たない負極および正極材料候補がある。これらの水性非相溶電極材料は、サイクル性、エネルギー密度および単位エネルギー当りのコストに対して有利な点を提供する。例えば、マグネシウムは比較的低コストであり、大きな負の還元電位を有する高密度エネルギー電極材料である(水素と比較して)。実際、マグネシウム電極の使用により、より高い還元電位を有する多くの電極候補と相まって、単位エネルギー当りのコストは非常に低く出来る。しかしながら、マグネシウムは水と反応してしまうため、相溶性が無い。アルミニウムは、マグネシウムと同様に低コスト電極材料として有利な他の候補材料である。しかしながら、これもまたアルカリ/水系電解質と相溶性を持たない。それゆえ、上述のシステムにおいては、マグネシウム及びアルミニウムを電極材料として使用できない。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】米国特許第8,012,621号明細書

【特許文献2】米国特許出願公開第2009/0189567号明細書

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

従って、産業界において、水性電解質を必要とせず、マグネシウム及びアルミニウム等を電極材料として使用できる新しいタイプの電池の要求が高まっている。そのような装置をここに開示する。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の実施態様は、膜を通過して移送される電荷キャリアーが、電極表面において形成/反応されるカチオンとは異なるカチオンであるように設計される。膜を透過して移動し、反応において含まれる化学種と異なるカチオン種を有することにより、膜を貫く樹枝状結晶が形成するような電池の傾向を低減する。電池の再充電で負極において金属が形成された際、金属を形成するために使用されるカチオンが、膜を透過して移送されたカチオンよりもむしろ電解質に溶解した塩から誘導されるものである。

40

【0014】

例えば、本発明の実施態様では、マグネシウム又はアルミニウム電極がナトリウム伝導性膜(例えばNASICON膜など)と共に使用される。このシステムにおいて、電解液(電解質)内のナトリウムイオンは電荷キャリアーとして働き、膜を通過して移送される。これらのナトリウムイオンは、電解質溶液に溶解する(少なくとも部分的に)アルカリ金属塩からのものである。このアルカリ金属塩の例としては、塩化ナトリウム、水酸化ナ

50

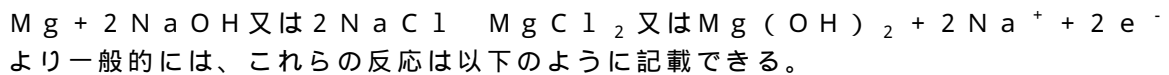
トリウム、ナトリウムトリフラート等またはこれらの組合せである。この電解質溶液は溶媒を含んでもよい。溶媒としては、マグネシウム/アルミニウムと反応しない種々の極性有機溶媒のいずれかであってもよく、プロパノール、エチレングリコール、グリセリン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル又はこれらの溶媒の組合せ等が挙げられる。また、イオン性液体として、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロフォスフェート(BMIM- PF_6)又はトリオクチルメチルアンモニウムビス(トリフルオロメチル-スルフォニル)イミドが使用できる。電池の放電中に、電極表面上のマグネシウム/アルミニウム金属が酸化するために、マグネシウム/アルミニウムハロゲン化物またはマグネシウム/アルミニウム水酸化物またはマグネシウム/アルミニウムトリフラートが形成する。このプロセスの一部として、電解質溶液からのナトリウムイオンは膜を通過して移送される。再充電反応中に逆の化学反応が起る。膜を通過させてマグネシウム/アルミニウムイオンを移送させるよりも、そのようなマグネシウム/アルミニウムイオンは負極室(電解質溶液内)のあらゆる場所に分散する。ナトリウムイオンが膜を通過して移送される(マグネシウム/アルミニウムイオンは移送されない)ので、樹枝状結晶の形成の可能性を低減できる。電極材料および溶媒に安定な、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)等のポリマーを添加することにより、樹枝状結晶の形成が更に最小となり防ぐことが出来る。

10

【0015】

負極または第1電極における放電反応の例(例としてマグネシウムを使用する)を以下に示す。放電反応中に、金属が酸化されてイオン状態となる。

20



【0016】

$A + 2MeX \rightarrow AX_2 + 2Me^+ + 2e^-$ (Aは2価の金属)又は
 $A + MeX \rightarrow AX + Me^+ + e^-$ (Aは1価の金属)又は
 $A + 3MeX \rightarrow AX_3 + 3Me^+ + 3e^-$ (Aは3価の金属)である。

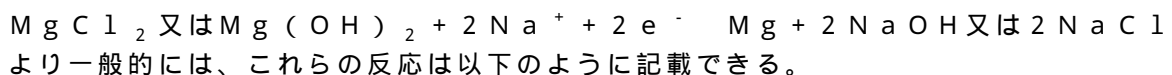
【0017】

Aが2価の金属の場合、この金属は第1電極において、酸化により2価のカチオンを形成する(Mg、Ca、Zn又はBe等)。Aが1価の金属の場合、この金属は第1電極において、酸化により1価のカチオンを形成する(Li、Na及びK等)。Aが3価の金属の場合、この金属は第1電極において、酸化により3価のカチオンを形成する(Al等)。Meはアルカリ金属であり、MeXはアルカリ金属塩であり、Me⁺は膜を介して伝導するアルカリ金属イオンであり、Xはハロゲンイオン、水酸化物イオン等のアニオンである。

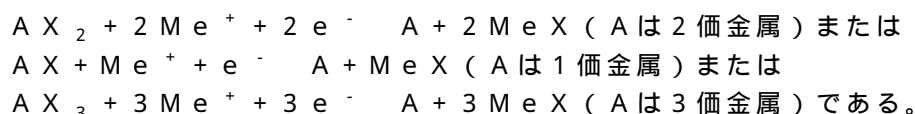
30

【0018】

負極または第1電極における再充電反応の例(例としてマグネシウムを使用する)を以下に示す。再充電反応中に、金属が再生される。



【0019】

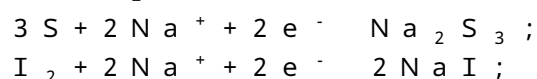


40

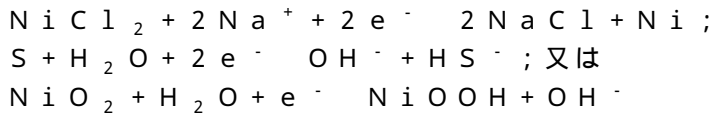
【0020】

もちろん、電解質電池内には、第1電極と共に使用される正極または第2電極が必要である。種々の異なる材料が第2電極として使用でき、硫黄、要素、塩化物などが例示される。放電中、以下のいくつかの反応が生じる。

【0021】



50



【0022】

上記1～3番目に記載した第2電極反応は、水の存在を必要としない。従って、これらの反応のために、極性有機溶媒またはイオン性液体が、形成する塩（例えば Na_2S_3 、 NaI 又は NaCl ）を少なくとも部分的に溶解するために使用される。そのような溶媒の例としては、塩を効果的に溶解しながら水系でないエチレングリコール及びN-メチルフォルムアミド、ジメチルスルホキシド等が挙げられる、上記4～5番目の電極反応において、水が溶媒として使用されてもよい。実際に、そのような反応において、水が反応物質として使用され、電極において生じる化学反応の一部として水酸基イオンが平成する。もちろん、 MnO_2 、 AgO 、 Ag_2O 、 O_2 、 CdO 、 Cu_2O 、 FeS_2 等を含む他の多くの電極材料を正極または第2電極として使用してもよい。

10

【0023】

本発明の実施態様は、電池においてマグネシウム及び/又はアルミニウムを使用することに関して進歩性を付与する。例えば、マグネシウムを使用する電池は、マグネシウムイオンがしばしばカソード（陽極）において生じ損ねるために、使用が困難であった。具体的には、マグネシウムイオンはカソード溶媒と相溶性が悪いために、望ましくない化合物をカソードにおいて形成し、及び/又は、電極または膜などに付着させたり（埋め込まれたり）する。しかしながら、本発明の実施態様において、カソードにおいてマグネシウムイオンよりもむしろナトリウムイオンを使用するシステムに基本的に転換したために、カソードにおけるマグネシウムイオンの付着を困難なものとしている。換言すれば、マグネシウムイオンではなくナトリウムイオンが膜を通過して移送され、カソードにおいて反応する。それゆえ、カソードはマグネシウムイオンから分離されており、これにより、カソードにおいてマグネシウムイオン使用することに伴う不具合および/または問題を低減することが出来る。

20

【発明の効果】

【0024】

本発明の電池は、クーロン効率が改良され、充放電サイクル及び貯蔵の間の自己放電が無視できるほどに改良される。

30

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】図1は、電池の実施態様の配線図である。

【図2】図2は、マグネシウムを第1電極に使用し、硫黄を第2電極に使用した電池の実施態様の配線図である。

【図3】図3は、アルミニウムを第1電極に使用し、硫黄を第2電極に使用した電池の実施態様の配線図である。

【図4】図4は、1つの電極が $\text{Zn}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ であり、他の電極が $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ である電池の電圧と時間との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

40

【0026】

図1を参照すると、本発明の実施態様の電池100の配線図が示されている。図1に示すように、電池100は、第1電極104及び第2電極108を含む。第1電極104は第1室114の中に格納され、第2電極108は第2室118の中に格納される。第1室114及び第2室118は、セパレーター120によって分離される。本技術分野ではよく知られているように、第1電極104及び第2電極108は電源126に接続されている。電源に接続した際、電池100に充電または再充電の操作が行われる。当業者であれば、放電（すなわち電圧を生み出す）又は充電（すなわちシステムを再充電するために電圧を受容する）するために、電池100を如何に構築するか分かるであろう。

【0027】

50

電池100で使用されるセパレーター120は、アルカリイオン伝導性で実質的に非多孔性セパレーター120であり、第1電極104と第2電極108との間に配置される。ここで、「実質的に非多孔性」という語は、セパレーター120の断面の少なくとも1部において、膜の透過の主たる経路が、膜の孔よりもむしろ格子構造や透過チャンネルを介しなければならないように透過孔をほとんど或いは全く有さないことである。セパレーター120が「アルカリイオン伝導性」であるため、アルカリ金属イオン（例えば、ナトリウムイオン、リチウムイオン、カリウムイオン等）はセパレーター120を介して透過する。換言すれば、アルカリ金属イオンは、第1室114から第2室118にセパレーター120を介して移送される（逆もまた同様）。一般的に、セパレーター120は、ある特定のアルカリ金属イオンが膜を横切って透過するように特別に設計されている「特定のアルカリイオン伝導体」である（例えば、特にセパレーター120を横切ってナトリウムイオンを移送する、特にセパレーターを横切ってリチウムイオンを移送する等）。

10

【0028】

ある実施態様において、セパレーター120が、実質的に非多孔性で電氣的絶縁セラミックセパレーター材料から成る。他の実施態様において、セパレーター120が、実質的に非多孔性ガラスセパレーター物質から成る。他の実施態様において、セパレーター120が、 $Me_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ ($0.1 < x < 3$ 、MeはNa、K又はLiである)で示される物質から成る。他の実施態様において、セパレーター120が、式： $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ ($0.1 < x < 3$)で示される物質から成る。他の実施態様において、セパレーター120が、式： $Me_5RESi_4O_{12}$ (MeはNa、K又はLiであり、REはY、Nd、Dy、Sm又はその混合物)で示される物質から成る。他の実施態様において、セパレーター120が、式： $(Me_5RESi_4O_{12})_1 \cdot (RE_2O_3 \cdot 2SiO_2)$ (MeはNa、K又はLiであり、REはNd、Dy、Sm又はその混合物、 \cdot は化学量論からの偏差量を示す)で示される非化学量論アルカリ欠乏物質から成るように設計される。更に、他の実施態様において、セパレーター120は、式： $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ 又は $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ で示される材料から成るように設計される。セパレーター120を構成するのに使用される具体的な材料に係らず、このセパレーター120は、平板一体化構造、チューブ状一体化構造、ハニカム状一体化構造または前述に支持された構造を有する。更なる実施態様において、セパレーター120は、積層アルカリイオン伝導性セラミック/ポリマー複合膜から成る。このセラミック/ポリマー複合膜は、アルカリイオン伝導性セラミック固体電解質材料上に、アルカリイオン選択制御ポリマー層が積層されている構成から成る。更なる実施態様において、セパレーター120は、米国、ユタ州、ソルトレークシティー所在のCeramatec, Inc.社から入手出来るNaSICON、KSICON又はLiSICON膜であるように設計される。他のアルカリイオン伝導性で実質的に非多孔性セパレーターもまた、本発明の実施態様で使用できる。

20

30

【0029】

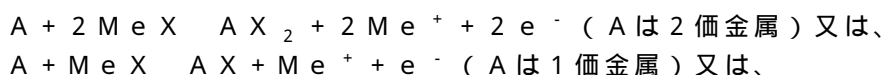
ある実施態様において、セパレーター120が、ガラスセパレーター材料、電気化学的絶縁材セパレーター材料、セラミックセパレーター材料およびアルカリイオン選択性ポリマーがアルカリイオン伝導性セラミック固体電解質材料に積層されているアルカリイオン伝導性セラミック/ポリマー層から成る複合膜から選択される。

40

【0030】

第1及び第2電極104及び108を示す。第1電極104は金属から成る。この金属は金属“A”104aとして示す。この金属は、例えばマグネシウム又はアルミニウムである。より一般的には、この金属はLi、Na、Mg、Al、Zn、Ca、Fe、Zn、Be又はKである。電池100の放電時において、第1電極104における金属は、金属状態からイオン状態に変換される。この反応は以下に示される。

【0031】



50

$A + 3 MeX \rightarrow AX_3 + 3 Me^+ + 3 e^-$ (Aは3価金属である。

【0032】

例えば、金属がマグネシウムの場合、放電反応は以下に示される。

$Mg + 2 NaOH$ 又は $2 NaCl \rightarrow MgCl_2$ 又は $Mg(OH)_2 + 2 Na^+ + 2 e^-$

【0033】

上述のように、電池100は再充電可能である。この再充電反応において、金属は以下に示すように再生される。

$AX_2 + 2 Me^+ + e^- \rightarrow A + 2 MeX$ (Aは2価金属) 又は、

$AX + Me^+ + e^- \rightarrow A + MeX$ (Aは1価金属) 又は、

$AX_3 + 3 Me^+ + e^- \rightarrow A + 3 MeX$ (Aは3価金属) である。

10

【0034】

例えば、金属がマグネシウムの場合、この再充電反応は以下に示される。

$MgCl_2$ 又は $Mg(OH)_2 + 2 Na^+ + 2 e^- \rightarrow Mg + 2 NaOH$ 又は $2 NaCl$

【0035】

ここに記載されるように、第1電極104の充電/放電反応は、金属104aのイオンを製造または消費する。これらのイオンは第1室114に存在する(“A”イオン142と示す)。より具体的には、図1に示すように、第1電解質134が第1室114内に存在し(第1電極104に近接)、第1電極104の反応で製造/消費されたイオンは、第1電解質134の一部を構成する。第1電解質134は第1電極104と接する。

【0036】

20

第1電解質134はまた、図1でMeX144と示される一定量のアルカリ金属塩を含む。このアルカリ金属塩は、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属トリフラート等である。もちろん、このMeXは、実際にはMe⁺イオンとX⁻イオンとに解離している。従って、より明確にするために、図1では、Me⁺イオン144a及びX⁻イオン144bとしても記載してある。ここで説明するように、アルカリ金属Me⁺は、放電反応中に(矢印150として示されるように)セパレーター120を通過して第2室118に伝導されていてもよい。

【0037】

第1電解質134は、更に極性溶媒などの溶媒154を含む。塩MeX144及びイオン142、144a、144bは、少なくとも部分的に溶媒154に可溶である。ある実施態様において、溶媒は金属イオン(“A”イオン)と反応しないように選択される。ある実施態様において、溶媒は、プロパノール、エチレングリコール、グリセリン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル又はこれらの混合物である。また、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロフォスフェート(BMIM-PF₆)又はトリオクチルメチルアンモニウムビス(トリフルオロメチル-スルホニル)イミド等のイオン性液体も溶媒154として使用できる。

30

【0038】

第2電極108について説明する。第2電極108は、第1電極104の金属によって電気化学的に還元される(放電中に)ことが出来る酸化された物質から成る。第2電極108としては、種々の異なる物質が使用できる。例えば、ある実施態様において、第2電極は、MnO₂; AgO; Ag₂O; FeS₂; O₂; NiOOH; NiCl₂; HgO; CdO; 及びCu₂Oの1つ以上の物質が使用されて形成される。

40

【0039】

第2電解質138もまた、第2室118内に存在する(第2電極108に近接)。第2電解質138は第2電極108に接する。この第2電解質138は、電気化学的還元反応の一部として生成する還元物質162(図1中で還元物質162と示す)に少なくとも部分的に溶解する。そのような還元物質162の溶解を容易にするために、第2電解質138は、溶媒158(極性溶媒など)から成る。ある実施態様において、第2電解質138は、第1電解質134を構成するのに使用されるものと同じ物質/化合物から成る。しかしながら、他の実施態様において、第1電解質134と第2電解質138は異なる物質/

50

化合物から成っていてもよい。第2溶媒158として使用されるこの化合物の例としては、プロパノール、エチレングリコール、グリセリン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル又はこれらの混合物が挙げられる。また、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロフォスフェート(BMIM- PF_6)又はトリオクチルメチルアンモニウムビス(トリフルオロメチル-スルホニル)イミド等のイオン性液体も溶媒158として使用できる。

【0040】

第2電解質138は、更に所定量のアルカリ金属イオン(Me^+)144aを含んでいてもよい。これらの144aは、セパレーター120を通過して伝導されてもよい(例えば、再充電反応において、還元物質162が第2電極108上で酸化されてアルカリ金属イオンが形成される)。セパレーター120を介したイオン144aの伝導は、矢印155で示される。

10

【0041】

ある実施態様において、第1電極104の“A”金属104aとして使用される金属は、アルカリ金属でなくてもよい。例えば、“A”金属104aはマグネシウムの又はアルミニウムでもよい。そのような実施態様において、電池100の充電/放電中に製造/消費される“A”イオン142は、セパレーター120を通過して移送されないイオンである。むしろ、アルカリ金属イオン144aがセパレーター120を通過して移送される。そのようなアルカリ金属イオン144aは、充電または放電中に電極104及び108で反応しない。電極におけるセパレーター120を通過して流れるアルカリ金属とは異なる物質を有することは、樹枝状結晶の形成を制限し、減少できる点で有利である。すなわち、電極において酸化/還元される物質は、他の室に「流れる」ことがないので、そのような物質がセパレーター120を突き抜けるような樹枝状結晶を形成する可能性を実質的に低減および/または除去できる。

20

【0042】

図2には、他の例である電池200を示す。電池200は図1の電池100と類似する。しかしながら、図1と図2との違いは、電池200には、電池セルとして使用される材料の具体例が付与されている点である。具体的に、図2の実施態様において、第1電極104として使用される金属“A”はマグネシウムであり、アルカリ金属塩144はNaCl又はNaOHである(換言すれば、電極に使用される金属は、Mg金属104aである)。アルカリ金属イオン144aはナトリウムイオンであり、イオン144bは OH^- イオン又は Cl^- イオンである。Mg²⁺イオン142は、第1電極104における酸化反応から形成される。セパレーター120は、セパレーター120を通過してナトリウムイオンを伝導させることができる物質であり、例えば、米国、ユタ州、ソルトレークシティのセラマテック・インク社より入手できるNaSICON膜が挙げられる(このシステムにおいて、 $2Na^+$ イオンはNaSICON膜を通過して移送され、常にMg²⁺イオンが形成される)。溶媒154は、NaOH又はNaCl(更に Na^+ 、 OH^- 、 Cl^- 及びMg²⁺イオン)が少なくとも部分的に溶媒中に溶解するように選択される。

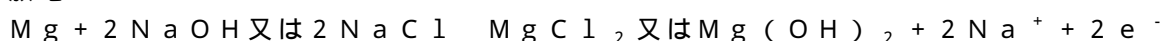
30

【0043】

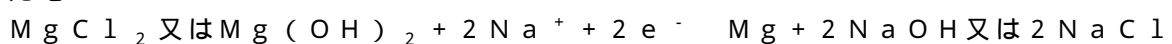
このMgシステムの放電および充電反応は以下のようにまとめられる。

40

放電:



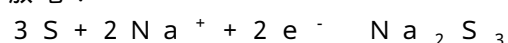
充電:



【0044】

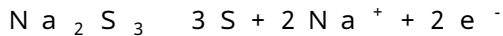
第2電極108に関し、この電極108は、以下の反応式に従って反応する硫黄電極であってよい。

放電:



充電:

50



【0045】

この実施態様において、マグネシウムの金属の酸化によって形成される「還元物質」は、 Na_2S_3 162である。溶媒溶媒158としては、形成される Na_2S_3 を少なくとも部分的に溶解できるものが選択される。

【0046】

この具体的な電池200は顕著な効果を発揮する。例えば、Mg金属の使用は、この物質が非常に安価であり好ましく、更に良好な電位と電池特性を提供する。更に、このシステムにおいて水が不要（又はわずかの水で十分）のため、Mgを電池200に使用できる。更に、第1電極104の酸化によって形成される Mg^{2+} イオンは、セパレーター120を通過して移送されず、むしろ、ナトリウムイオン144aがNaSICON膜を通過して移送される。

10

【0047】

更に、図2に示す電池200は、顕著な電位を供給する。例えば、放電中に電位1.77Vを得ることが出来る（関与する化学種の濃度にもよるが）。

【0048】

図3に関し、他の例の電池300を示す。電池300は図2の電池200と類似する。しかしながら、図3の実施態様において、第1電極104に使用される“A”金属はアルミニウムであり、アルカリ金属塩144が NaCl 又は NaOH である（換言すれば、第1電極の金属がAl金属104aである）。第1電解質134中にAlイオン142が存在する。それゆえ、イオン144bは OH^- イオン又は Cl^- イオンの何れかである。Al³⁺イオンは電極104から形成される。アルカリ金属イオン144aはナトリウムイオンである。セパレーター120は、セパレーター120を通過してナトリウムイオンを伝導させることが出来る物質であり、例えば、米国、ユタ州、ソルトレークシティのセラマテック・インク社より入手できるNaSICON膜が挙げられる（このシステムにおいて、放電反応中、 3Na^+ イオンはNaSICON膜を通過して移送され、常にAl³⁺イオンが形成される）。溶媒154は、 NaOH 又は NaCl （更に Na^+ 、 OH^- 、 Cl^- 及びAl³⁺イオン）が少なくとも部分的に溶媒中に溶解するように選択される。

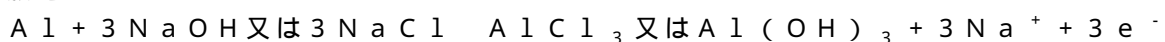
20

【0049】

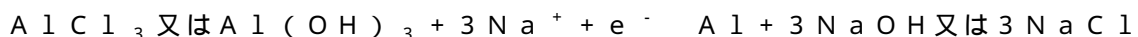
このAlシステムの放電および充電反応は以下のようにまとめられる。

30

放電：



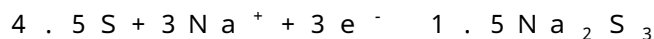
充電：



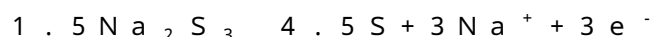
【0050】

第2電極108に関し、この電極108は、以下の反応式に従って反応する硫黄電極であつてもよい。

放電：



充電：



40

【0051】

この実施態様において、アルミニウムの金属の酸化によって形成される「還元物質」は、 Na_2S_3 162である。溶媒158としては、形成される Na_2S_3 を少なくとも部分的に溶解できるものが選択される。

【0052】

この具体的な電池300は顕著な効果を発揮する。例えば、Al金属の使用は、この物質が非常に安価であり好ましく、更に良好な電位と電池特性を提供する。更に、このシステムにおいて水が不要（又はわずかの水で十分）のため、Alを電池300に使用できる。更に、第1電極104の酸化によって形成されるAl³⁺イオンは、セパレーター12

50

0を通過して移送されず、むしろ、ナトリウムイオン144aがNaSICON膜を通過して移送される。

【0053】

更に、図3に示す電池300は、顕著な電位を供給する。例えば、放電中に電位1.05Vを得ることが出来る（関与する化学種の濃度にもよるが）。

【0054】

全ての図を共通に参照すると、本実施態様は、更に、電池の充電または放電方法を提供する。具体的には、本発明に記載される電池100、200及び300いずれかの電池を得ることである。電池の充電は、充電電位差（電圧）が電源126によって供給された際に生じる。この電位の印加は以下に示す反応を生じさせる。

【0055】

Aが2価金属であれば： $A X_2 + 2 M e^+ + 2 e^- \rightarrow A + 2 M e X$ ；

Aが3価金属であれば： $A X_3 + 3 M e^+ + 3 e^- \rightarrow A + 3 M e X$ ；及び

Aが1価金属であれば： $A X + M e^+ + e^- \rightarrow A + M e X$ である。

【0056】

更に、充電電位差の印加は、第2電極108において酸化反応を生じ、その結果、溶媒158からアルカリ金属イオン $M e^+$ を放出し、 $M e^+$ イオン144aを、アルカリイオン伝導性セパレーター120を通過して第2電極108から第1電極104に伝導させる。

【0057】

本実施態様は、更に、電池の放電方法も提供する。具体的には、本発明に記載される電池100、200及び300いずれかの電池を得ることである。電池の充電は、充電電位差（電圧）が電源126によって供給された際に生じる。放電プロセスの一部として、第1電極104において生じる以下の反応によって、少なくとも一部に、第1及び第2電極104、108間に電位差が発生する。

【0058】

Aが2価金属であれば： $A + 2 M e X \rightarrow A X_2 + 2 M e^+ + 2 e^-$ ；

Aが1価金属であれば： $A + M e X \rightarrow A X + M e^+ + e^-$ ；及び

Aが3価金属であれば： $A + 3 M e X \rightarrow A X_3 + 3 M e^+ + 3 e^-$ である。

【0059】

更に、電位差の発生は、第2電極108において還元反応を生じ、その結果、アルカリ金属イオン $M e^+$ と塩を生じるアニオンを生じ、 $M e^+$ イオンを、アルカリイオン伝導性セパレーター120を通過して第1電極104から第2電極108に伝導させる。

【0060】

更に、樹枝状結晶の形成を抑制する方法についても教示する。この方法は、電池を得る方法を含む。この電池は、本発明に記載された100、200、300のいずれかである。電池100、200、300は、金属から成る第1電極104と、金属によって電気化学的に還元可能な酸化された物質から成る第2電極108を有する。この方法は、アルカリイオン伝導性で実質的に非多孔性のセパレーター120を第1及び第2電極間に配置する工程を含む。第1電極104に接する第1電解質134は、金属と反応しない極性溶媒154と、極性溶媒154に少なくとも部分的に溶解するアルカリイオンを有する塩とから成る。第2電解質138は第2電極108に接し、第2電解質138は、第2電極の還元により形成されるアルカリ塩を少なくとも部分的に溶解する溶媒158から成る。

【0061】

図1～3のシステムに示されるように、本発明の実施態様は、マグネシウム及び/又はアルミニウム型カソードを使用する従来の電池に対して優れた利点を有する。例えば、マグネシウムイオンがカソード機能を失わせる（すなわち電池機能が失われる）ため、マグネシウムをカソードに使用した電池は実施が困難である。具体的には、マグネシウムイオンは、カソード側の溶媒と相溶性が無いいため、カソードにおいて反応して不要な化合物を形成したり、及び/又は、電極や膜などに埋め込まれたりし（内包される）システム機能

10

20

30

40

50

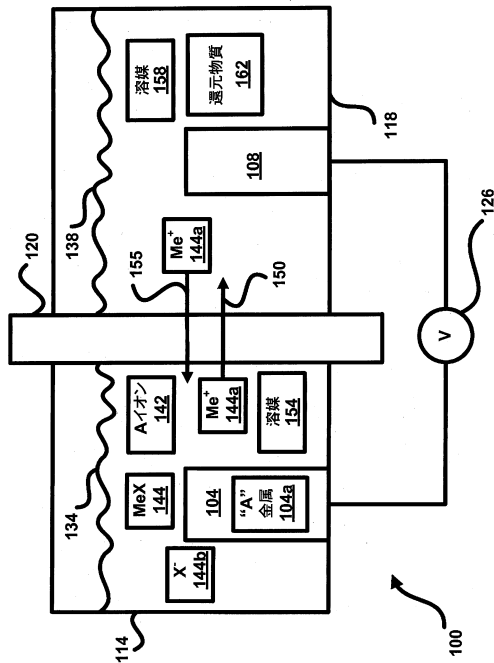
を失わせる。しかしながら、本発明の実施態様では、カソードにおいてマグネシウムイオンよりもむしろナトリウムイオンを使用するシステムを基本的に変更したことにより、カソードにおいてマグネシウムイオンが関連するその困難性に対処している。換言すれば、膜を介して移送され、カソードにおいて反応するのはナトリウムイオンであってマグネシウムイオンではない（実際に、ある実施態様において、カソードにおいてマグネシウム/マグネシウムイオンが基本的に存在しない）。それゆえ、カソード系はマグネシウムイオンから分離されておち、マグネシウムイオンがカソードと反応する可能性やカソード溶媒と非相溶であることが低減されている。従って、電池全体の不具合が少なくなる。

【実施例】

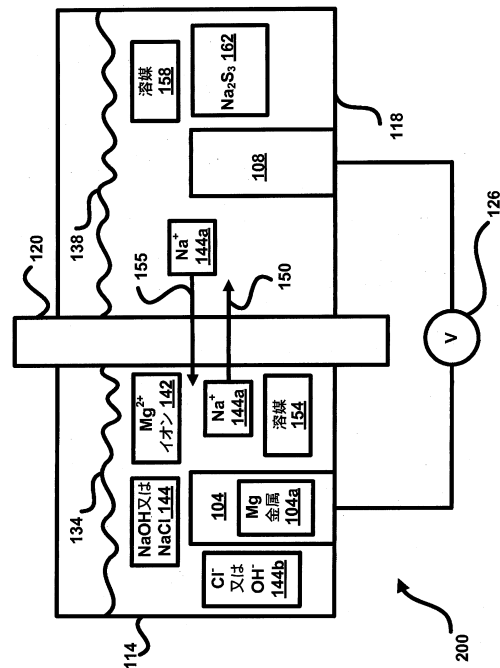
【0062】

アノードとしてZn/Zn(OH)₂アノードを水酸化ナトリウム電解液とともに使用し、カソードとして、Ni(OH)₂/NiOOHを水酸化ナトリウム電解液とともに使用した。非多孔性NaSICONナトリウムイオン伝導膜が、カソードからアノードを分離した。図4、初期放電から充電/放電プロセスを繰返した際の電池電圧/電流のサイクルプロットを示す。膜はナトリウムイオンのみ伝導性であり、イオン電流はナトリウムイオンによって運ばれるものであり、ナトリウムイオンは、アノード反応およびカソード反応のいずれにも関与しなかった。

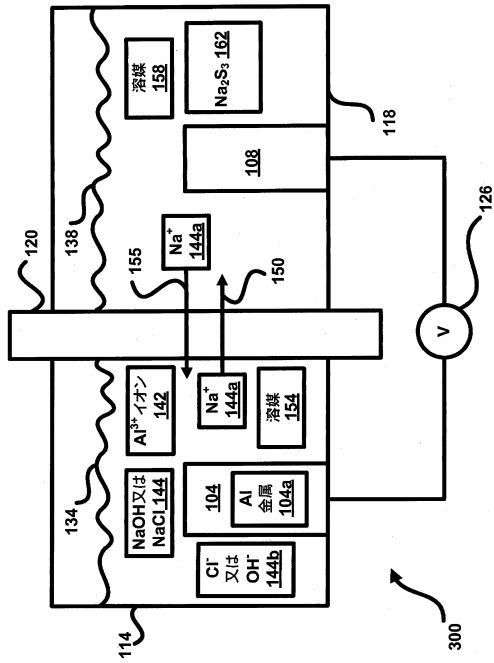
【図1】



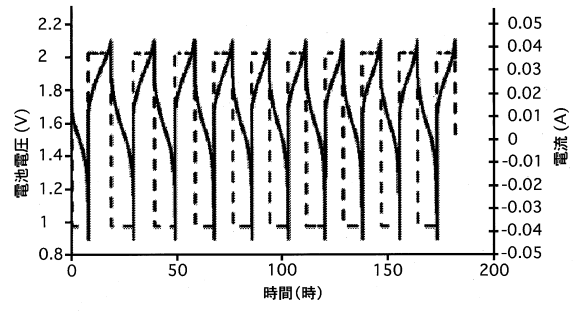
【図2】



【 図 3 】



【 図 4 】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
<i>H 0 1 M</i>	<i>2/16</i>	<i>(2006.01)</i>	H 0 1 M	2/16 F
			H 0 1 M	2/16 M
			H 0 1 M	2/16 L
			H 0 1 M	2/16 P

審査官 辻 弘輔

(56)参考文献 米国特許出願公開第2009/0189567(US,A1)
 特表平08-507637(JP,A)
 米国特許出願公開第2009/0134842(US,A1)
 特開2011-081971(JP,A)
 特開2008-300173(JP,A)
 米国特許出願公開第2011/0104526(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M	1 0 / 0 0	-	1 0 / 3 9
H 0 1 M	4 / 0 0	-	4 / 6 2
H 0 1 M	2 / 1 6		