

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6546099号  
(P6546099)

(45) 発行日 令和1年7月17日(2019.7.17)

(24) 登録日 令和1年6月28日(2019.6.28)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/054 (2010.01)	HO 1 M 10/054
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505

請求項の数 20 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-561558 (P2015-561558)
(86) (22) 出願日	平成26年3月4日(2014.3.4)
(65) 公表番号	特表2016-515287 (P2016-515287A)
(43) 公表日	平成28年5月26日(2016.5.26)
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/020392
(87) 国際公開番号	W02014/138110
(87) 国際公開日	平成26年9月12日(2014.9.12)
審査請求日	平成28年12月6日(2016.12.6)
(31) 優先権主張番号	61/772, 306
(32) 優先日	平成25年3月4日(2013.3.4)
(33) 優先権主張国	米国 (US)
(31) 優先権主張番号	61/772, 356
(32) 優先日	平成25年3月4日(2013.3.4)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	516026376 フィールド アップグレーディング リミ テッド カナダ T 2 G 1 B 1、アルベルタ、カ ルガリー、 サウスイースト ファースト ストリート 1100、スイート201
(74) 代理人	100097928 弁理士 岡田 数彦
(72) 発明者	バーヴァラジュ・サイ アメリカ合衆国、84088 ユタ州、 ウエストジョーダン、 ウエスト 311 O サウス 9358

審査官 結城 佐織

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解セルにおける電極としてのアルカリ金属挿入材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極と負極液とから成る負極室と、正極と正極液とから成る正極室と、負極室と正極室とを分離するアルカリイオン伝導性固体電解質膜とから成る電気化学的電池であって、電解質膜がナトリウムイオン伝導性電解質膜およびリチウムイオン伝導性膜から選択され、(1) 負極がアルカリ金属挿入材料から成り、負極が電解質膜の第1の表面上に直接配置される及び/又は(2) 正極がアルカリ金属挿入材料から成り、アルカリ金属挿入材料が電解質膜の第2の表面上に直接配置されることを特徴とする電気化学的電池。

【請求項 2】

負極がアルカリ金属挿入材料から成り、負極が電解質膜の第1の表面上に直接配置される請求項1に記載の電気化学的電池。

10

【請求項 3】

正極液がナトリウム含有材料を含む請求項1に記載の電気化学的電池。

【請求項 4】

ナトリウム含有材料が、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  及び  $\text{NaNO}_3$  から選択される請求項3に記載の電気化学的電池。

【請求項 5】

電解質膜が  $\text{NaSICON}$  型材料から成る請求項1に記載の電気化学的電池。

【請求項 6】

電解質膜が  $\text{LiSICON}$  型材料から成る請求項1に記載の電気化学的電池。

20

## 【請求項 7】

正極液がリチウム含有材料から成る請求項 1 に記載の電気化学的電池。

## 【請求項 8】

リチウム含有材料が  $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{LiI}$  及び  $\text{LiCl}$  から選択される化合物である請求項 7 に記載の電気化学的電池。

## 【請求項 9】

正極がアルカリ金属挿入材料から成り、アルカリ金属挿入材料が電解質膜の第 2 の表面上に直接配置される請求項 1 に記載の電気化学的電池。

## 【請求項 10】

挿入材料が、炭素とナトリウム及びリチウムから選択されるアルカリ金属とから成る請求項 1 に記載の電気化学的電池。

10

## 【請求項 11】

正極液が水酸化ナトリウムから成る請求項 1 に記載の電気化学的電池。

## 【請求項 12】

アルカリ金属挿入化合物が、 $\text{Na}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Na}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_z$ 、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  及び  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  (ただし  $0.2 < x < 1$ 、 $y = 1$ 、 $1 < z < 3$ ) の一つ以上から成る請求項 1 に記載の電気化学的電池。

## 【請求項 13】

電気化学的電池がアルカリ系二次電池である請求項 1 に記載の電気化学的電池。

## 【請求項 14】

20

第 1 の炭素系アルカリ金属挿入材料のみから成る負極から成る負極室と、正極から成る正極室と、正極から負極を分離するアルカリ金属イオン伝導性固体セラミック電解質膜とから成るアルカリ金属系二次電池であって、第 1 の炭素系アルカリ金属挿入材料が  $\text{M}_x\text{C}_6$  ( $\text{M}$  は  $\text{Na}$  又は  $\text{Li}$  で、 $x < 3$ ) から成り、正極は第 1 の炭素系アルカリ金属挿入材料とは異なる第 2 のアルカリ金属挿入材料のみから成り、負極は上記電解質膜の第 1 の側と直接に接しており、正極は上記電解質膜の第 1 の側と反対側の第 2 の側に直接に接しており、電解質膜が  $\text{NaSICON}$  型材料および  $\text{LiSICON}$  型材料から選択されることを特徴とする固体アルカリ金属系二次電池。

## 【請求項 15】

$\text{M}_x\text{C}_6$  が  $\text{Na}_x\text{C}_6$  ( $x < 3$ ) から成る請求項 14 に記載の二次電池。

30

## 【請求項 16】

$\text{M}_x\text{C}_6$  が  $\text{Li}_x\text{C}_6$  ( $x < 3$ ) から成る請求項 14 に記載の二次電池。

## 【請求項 17】

第 2 のアルカリ金属挿入材料が、 $\text{Na}_x\text{NiO}$ 、 $\text{Na}_x\text{AlO}_2$ 、 $\text{Na}_x\text{FePO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}$  及び  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  (ただし、 $0.2 < x < 1$ ) から選択される請求項 14 に記載の二次電池。

## 【請求項 18】

アルカリ金属挿入化合物が、 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_z$  (ただし、 $0 < x < 3$ 、 $y = 1$ 、 $1 < z < 3$ ) から成る請求項 1 に記載の電気化学的電池。

## 【請求項 19】

40

第 2 のアルカリ金属挿入材料が、 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_z$  (ただし、 $0 < x < 3$ 、 $y = 1$ 、 $1 < z < 3$ ) から成る請求項 14 に記載の二次電池。

## 【請求項 20】

第 1 の炭素系アルカリ金属挿入材料のみから成る負極から成る負極室と、正極から成る正極室と、正極から負極を分離するアルカリ金属イオン伝導性固体セラミック電解質膜とから成るアルカリ金属系二次電池であって、第 1 の炭素系アルカリ金属挿入材料が  $\text{M}_x\text{C}_6$  ( $\text{M}$  は  $\text{Na}$  又は  $\text{Li}$  で、 $x < 3$ ) から成り、正極は第 1 の炭素系アルカリ金属挿入材料とは異なる第 2 のアルカリ金属挿入材料のみから成り、負極は上記電解質膜の第 1 の側と直接に接しており、電解質膜の第 1 の側と反対側の第 2 の側に炭素層が配置され、正極は当該炭素層に直接に接しており、電解質膜が  $\text{NaSICON}$  型材料および  $\text{LiSICON}$

50

型材料から選択されることを特徴とする固体アルカリ金属系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、2013年3月4日出願の米国仮特許出願第61/772,356号、発明の名称「電解セルにおける電極としてのアルカリ金属挿入材料」；2013年3月4日出願の米国仮特許出願第61/772,306号、発明の名称「二次電池における電極としてのアルカリ金属挿入材料」；及び2012年1月16日出願の米国仮特許出願第61/587,044号を優先権主張する2013年1月15日出願の米国特許出願第13/742,184号、発明の名称「酸陽極液の電解のための複合固体電解質」をそれぞれ優先権主張し、これらの出願のすべての開示を参照により本発明に引用する。

10

【0002】

本発明は、総括的には電解セル（電池）に関する。詳しくは、本発明は、固体アルカリイオン伝導性電解質膜とアルカリ金属挿入材料を含む少なくとも一つの電極とを含む電解セルを提供するものである。ある例において、挿入材料はナトリウム及びリチウムから選択されるアルカリ金属から成る。

【背景技術】

【0003】

アルカリイオンを選択的に輸送する固体アルカリイオン伝導性電解質膜から成る電解セル（電池）は公知である。電解セル中にアルカリイオン選択性膜を有することにより、アルカリイオンはセルの陽極液室および陰極液（電解液）室の間を透過することが出来、他の化学物質はそれぞれの固有の室内に維持される。それゆえ、アルカリイオン特有の膜を使用することを介して、効率的で、膜無しで生ずる反応よりもっと異なる反応を生み出すことが出来る電解セルを立案することが出来る。

20

【0004】

固体アルカリイオン伝導性電解質膜は、種々の理由により電解セルで使用され、例えば、これに限定されないが、イオン伝導性を有すること、イオン選択性、水不透過性、化学的安定性（耐薬品性）、電気的絶縁性および同様の理由が挙げられる。例えば、NaSICON (Na Super Ion CONducting (Na超イオン伝導)) 膜は、ナトリウムカチオンを選択的に輸送し、LiSICON (Li Super Ion CONducting (Li超イオン伝導)) 膜はリチウムカチオンを選択的に輸送する。固体アルカリイオン伝導性電解質膜の他の例としては、-アルミナ、ナトリウム伝導性ガラス等が挙げられる。

30

【0005】

固体アルカリイオン伝導性膜から成る電解セルは、幅広い種々の異なる化学種の製造および種々の化学反応を遂行に使用される。ある場合には、そのような電解セルは、アルカリ塩をそれに対応する酸に返還する。また、他の場合には、そのような電解セルは、混合アルカリ塩からアルカリ金属を分離するのに使用されてもよい。従って、そのような電解セルは、ナトリウム、リチウム、カリウム等の金属を純粋化するのに使用される。

【0006】

その利便性にもかかわらず、固体アルカリイオン伝導性膜から成る電解セルは、必ずしも欠点や課題がないわけではない。例えば、そのような電解セルは、比較的効率である。具体的には、そのようなセルは、アノード及びカソード電極間の電位低下が相対的に大きい。更に、そのような電解セルは、セルが機能している時に、電解質室中の低いpHの酸および/または陰極液室中の高いpHの塩基が発生し、セルの内容物が固体アルカリイオン伝導性膜にダメージを与え、劣化させ、それによって効率が低下し、操作不能となる原因となる。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

50

それゆえ、固体アルカリイオン伝導性膜によって分離されている陰極液室および陽極液室から成る電解セルは知られているものの、課題は今なお存在する。従って、従来の電解セルを他の電解セルに置き換え、増強することは本分野における改良となるだろう。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、概括的に、固体アルカリイオン伝導性電解質膜と、アルカリ金属挿入（インターカレーション）材料を含む少なくとも一つの電極とを含む電解セルに関する。セルはいかなる好適な構成要素から成っていてもよいが、これに限定されないある実施態様において、セルは、アノード電極を収納する陽極液室と、カソード電極を収納する陰極液室と、陽極液室および陰極液室を分離する固体ナトリウム又はリチウムイオン伝導性電解質膜を含む。セル中に、少なくとも一つのアノード又はカソードがアルカリ金属挿入材料を含み、同じく、アルカリ金属は基材（例えば、炭素、酸化ニッケル、酸化マンガン、リン酸鉄など）の中および/または基材上に挿入されている（例えば、ナトリウム又はリチウム）。

10

【0009】

これに限定されない実施態様として、本発明は、アノードナトリウム金属挿入材料から成るアノード電極を収納する陽極液室と、カソード電極を収納する陰極液室と、陽極液室および陰極液室の間に配置される固体ナトリウムイオン伝導性電解質膜とから成る電気化学的電池であって、アノードは電解質膜に接して配置される。

【0010】

20

ある実施態様において、本発明は二次電池（または再充電可能電池）の形式である。当業者にわかるように、再充電可能電池は、しばしば正極および負極を有する。明細書を通じて使用される語で、「負極」は「アノード」と互換して使用でき、「正極」は「カソード」と互換して使用でき、「負極室」は「陽極液室」と互換して使用でき、「正極室」は「陰極液室」と互換して使用できる。

【0011】

二次電池は、固体アルカリ金属イオン伝導性電解質膜およびアルカリ金属挿入材料を有する負極（アノード）から成る。記載される二次電池はいかなる好適な構成要素を含んでもよいが、これに限定されない実施態様として、電池は負極を収納する陽極液室、正極（カソード）を収納する陰極液室および正極から負極を分離する固体ナトリウム又はリチウム金属イオン伝導性電解質膜を含む。そのような実施態様において正極は、正極（例えば、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{NiOOH}$ 等）として機能すればいかなる好適な材料を含んでもよいが、ある態様において、正極は、第1の挿入材料と異なり（例えば、異なる電位）、電解質膜の第2の側に結合する第2のアルカリ金属挿入材料を任意に含んでもよい。負極はいかなる好適なアルカリ金属挿入材料を含んでもよいが、ある態様において、 $\text{M}_x\text{C}_6$ （ $\text{M}$ は $\text{Na}$ 又は $\text{Li}$ ）を含む。同様に、正極が挿入材料を含む場合、正極は、負極の挿入材料と異なる（例えば、異なる電位）いかなる好適なアルカリ金属挿入材料を含んでもよい。ある態様において、例えば、 $\text{M}_x\text{NiO}$ 、 $\text{M}_x\text{MnO}_2$ 又は $\text{M}_x\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_z$ （ $\text{M}$ は $\text{Na}$ 又は $\text{Li}$ であり、 $0.2 < x < 1$ である）を含んでもよい。

30

【0012】

40

これに限定されない実施態様において、記載される電池は、負極を収納する陽極液室を有し、負極は第1のアルカリ金属挿入材料を含む。そのような実施態様において、電池は更に正極から成る陰極液室を含み、正極は第1のアルカリ金属挿入材料と異なる第2のアルカリ金属挿入材料を含む。更に、そのような実施態様において、電池は正極から負極を分離する固体アルカリ金属イオン伝導性電解質膜を含み、第1及び第2のアルカリ金属挿入材料は電解質膜に直接接触しており、電解質膜はナトリウムイオン伝導性電解質膜およびリチウムイオン伝導性膜から選択される。

【0013】

これに限定されない実施態様において、電池は負極を収納する陽極液室を含み、負極は第1のナトリウム挿入材料（例えば、 $\text{Na}_x\text{C}_6$ 、 $x$ は約1～約3）から成る。そのよう

50

な実施態様において、電池は更に正極を収納する陰極液室を含み、正極は第1のナトリウム挿入材料と異なる電位を有する第2のナトリウム挿入材料から成る。更に、そのような実施態様において、電池は正極から負極を分離する固体ナトリウムイオン伝導性電解質膜を含み、第1及び第2のナトリウム挿入材料は電解質膜に直接接触している。

【0014】

更に、これに限定されない実施態様において、記載される発明は、第1の界面および第2の界面（実質的に第1の界面の反対側）を有する固体アルカリ金属イオン伝導性電解質膜に関するものであり、電解質膜はナトリウムイオン伝導性電解質膜およびリチウムイオン伝導性膜から選択される。このような実施態様において、第1のアルカリ金属挿入材料を含む負極は第1の界面に接続している。

10

【0015】

本発明のこれらの特性および利点は、以下の記載および添付する特許請求の範囲より更に十分に明らかになるであろう。あるいは、以下に記載される発明を実践することによりわかるであろう。

【0016】

本発明の上述のおよび他の特性ならびに利点得られ、容易に理解できるように、上述の簡単な説明より具体的な記述を添付の図面に記載されたより具体的な実施態様によって説明する。図面は大きさを表しているものではなく、本発明のある代表的な実施態様を示しているだけであり、本発明の要旨をこれに限定するわけではないことを理解すべきである。本発明は、添付の図面を使用して追加の具体例および詳細を記載、説明するものである。

20

【発明の効果】

【0017】

本発明は、固体アルカリイオン伝導性電解質膜とアルカリ金属挿入材料を含む少なくとも一つの電極とを含む電解セルを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】図1は、固体アルカリイオン伝導性電解質膜上に配置されるアノード電極を有する電解電池の代表的な実施態様の略図を示す。

【図2】図2は、アノードが電解質膜から分離されている電池の代表的な実施態様の略図を示す。

30

【図3】図3は、アノード電極およびカソード電極が電解質膜の面の互いに反対側に配置されている電池の代表的な実施態様の略図を示す。

【図4】図4は、アノード及びカソードがそれぞれ電解質膜から分離されて配置される電池の代表的な実施態様の略図を示す。

【図5】図5は、陰極液室中に溶融ナトリウムを発生させる電池の代表的な実施態様の略図を示す。

【図6】図6は、電池がそれぞれ異なるアルカリ金属挿入材料を含む負極および正極から成り、電池が放電状態である場合のアルカリ金属系二次電池の代表的な実施態様の略図を示す。

40

【図7】図7は、電池が充電状態である場合の図1に示す二次電池の代表的な実施態様の略図を示す。

【図8】図8は、電池がアルカリイオン伝導性電解質膜から分離されている正極から成り電池が放電状態である場合の二次電池の代表的な実施態様の略図を示す。

【図9】図9は、電池が電池の電解質膜に結合されている被膜を有し、電池が放電状態である場合の二次電池の代表的な実施態様の略図を示す。

【図10】図10は、電解質膜から分離された負極および正極から成り、電解質膜がカーボン被膜を含む二次電池の代表的な実施態様の略図を示す。

【図11】図11は、本発明の代表的な実施態様に従ったNaSICON膜上のカーボン被覆層の安定性を示すグラフである。

50

【図12】図12は、NaSiCON膜上のカーボン被覆の存在がNaSiCONの抵抗を増加させないことを示すグラフである。

【図13】図13は、実施例の電解電池の代表的な実施態様の略図を示し、電池の負極および正極が電解質膜から分離されており、電解質膜は図10に示される電池のカーボン被覆を含んでいない。

【発明を実施するための形態】

【0019】

この明細書を通じて参照される「ある実施態様」、「1つの実施態様」または類似の語は、実施態様に関連して記載される具体的な要旨、構成および性能が本発明の少なくとも1つの実施態様に含まれることを意味する。それ故、本明細書を通じて「ある実施態様において」、「1つの実施態様において」、「他の実施態様において」及び類似の語は、全て同じ実施態様を参照してもよく、また必ずしもそうでなくてもよい。更に、以下の記載は本発明に記載の種々の構成要素および要旨の幾つかの実施態様および実施例を参照するが、記載された実施態様および実施例の全ては、あらゆる点において単なる例示であり、如何なる方法においても本発明がこれらに限定されているわけではないと理解すべきである。

10

【0020】

更に、本発明の記載される特性、構造または性質の一つ以上の実施態様における好適な方法を結びつけてもよい。以下の記載において、本発明の実施態様の理解を通じて供給されるために提供される、例えば好適なアノード電極、カソード電極、アルカリ金属挿入材料、イオン伝導性電解質膜などの数多くの具体的詳細が供給される。当業者ならば、しかしながら、本発明を、一つ以上の具体的詳細または他の方法、構成要素、材料など無しで実践できることがわかるであろう。他の例として、よく知られた構造、材料または操作は、本発明を曖昧にするので記載しないか、具体的に記載していない。

20

【0021】

本発明のある実施態様は、固体アルカリイオン伝導性電解質膜と、アルカリ金属挿入材料を含む少なくとも1つの電極とから成る電解セルを提供する。記載されるセルはいかなる好適な構成要素から成っていてもよいが、図1はセル10の代表的な実施態様を示し、電解セル(電池)10は、アノード電極20を含む陽極液室15と、カソード電極30から成る陰極液室25と、陰極液室25から陽極液室15を分離するアルカリイオン伝導性電解質膜35と、第1の端子40と、第2の端子45とから成る。記載されるセルのより深い理解を提供するため、図1に示すセルのそれぞれの構成要素の簡単な記載のより詳しい説明を以下に行う。

30

【0022】

陽極液15室および陰極液25室に関し、これらの室は、電池10が意図されたように機能するのであれば、いかなる好適な形状であってもよく、他のいかなる好適な性質を有していてもよい。例えば、陽極液室および陰極液室は、チューブ状、矩形状、不規則状または他の好適な形状であってもよい。更に、2室はいかなる好適な空間的配置関係を有していてもよい。例えば、図1には陽極液室15及び陰極液室25が互いに近接している実施態様を示すが、一室(例えば、陽極液室)が他の室(例えば、陰極液室)内に(少なくとも部分的に)配置され、二室の内容物はアルカリイオン伝導性電解質膜35及び他の室壁によって分離されているような他の実施態様(図示せず)であってもよい。

40

【0023】

アノード20に関し、電池が意図するように機能すれば(例えば、所望の電気化学反応が遂行できれば)、電池10はいかなる好適なアノードから成っていてもよい。好適なアノード材料の例としては、これに限定されないが、アルカリ金属挿入材料、集電体金属(例えば、銅、アルミニウム等)、形状安定化アノード-白金/チタン(DSA)、白金メッキチタン、二酸化ルテニウム(IV)(RuO<sub>2</sub>)、タングステン、炭素および/または他の好適な公知または新規のアノード材料が挙げられる。ある実施態様において、アノードはアルカリ金属挿入材料から成る。

50

## 【0024】

アノード20が挿入材料から成る場合、電池が機能し、電池が作動中にアノード中のアルカリ金属（例えば、Na又はLi）が酸化されてアルカリイオン（ $\text{Na}^+$ 又は $\text{Li}^+$ ）を形成するのであれば、挿入材料はいかなるアルカリ金属含有材料から成っていてもよい。更に、ある実施態様において、挿入材料は電解質膜35の抵抗をほとんど増加させない（後述する）材料から成る、換言すれば、ある実施態様において、挿入材料は、アルカリイオンを電解質膜を介して容易に輸送され、陽極液室15から陰極液室25へのアルカリイオンの通過速度に悪影響をほとんど及ぼさない。

## 【0025】

ある実施態様において、アノード20は挿入材料から成り、挿入材料は基材に挿入されたナトリウム金属から成り、そのような基材としては、カーボン（例えば、グラファイト、メソポーラスカーボン、ホウ素がドーブされたダイヤモンド、炭素および/またはグラフェン）、酸化ニッケル、酸化マンガン、リン酸鉄などが挙げられる。実際に、ある実施態様において、アノード20は、 $\text{Na}_x\text{C}_6$ （ $x$ は約0～約3）、 $\text{Na}_x\text{NiO}$ 、 $\text{Na}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Na}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Na}_x\text{AlO}_2$ 、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ （ $x$ は約0.2～約1）及び/又は $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_z$ （ $x$ は約0～約3、 $y$ は約1、 $z$ は約1～約3）から成る。

## 【0026】

他の実施態様において、アノード20中の挿入材料は、基材中および/または基材上にリチウム金属が挿入（インターカレート）された材料から成り、基材としては、カーボン（例えば、グラファイト、メソポーラスカーボン、ホウ素がドーブされたダイヤモンド、炭素および/またはグラフェン）、酸化ニッケル、酸化マンガン、リン酸鉄などが挙げられる。実際に、ある実施態様において、アノード20は、 $\text{Li}_x\text{C}_6$ （ $x$ は約0～約3）、 $\text{Li}_x\text{NiO}$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ （ $x$ は約0.2～約1）及び/又は $\text{Li}_x\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_z$ （ $x$ は約0～約1、 $y$ は約1及び $z$ は約1～約1）から成る。更に、アノードはいかなる好適な形状から成っていてもよく、ある実施態様において、アノードは塗膜、ワイヤー、フェルト、プレート、チューブ、メッシュ、発泡体および/または他の好適なアノード形状から成っていてもよい。

## 【0027】

アノード20は、アルカリイオン伝導性電解質膜35（以下に説明する）に対していかなる空間的位置関係を有していてもよいが、ある実施態様において（図1に示す）、アノード20は、陽極液室15に面した膜35の第1の側50に連結されるかその上に配置される。電解質膜上にアノードの挿入材料を配置させる場合（例えば、塗膜として）、電池10に種々の特徴を付与する。ある実施態様において、挿入材料を電解質膜上に配置させることにより、アルカリイオン（例えば、 $\text{Na}^+$ 又は $\text{Li}^+$ ）を直接アノードから電解質膜（例えば、アノードとカソード30との間を電流を通じて）を介して陰極液室25に透過させることが出来る。

## 【0028】

他の実施態様において、しかしながら、図2は、アノード20が電解質膜35から分離されている実施態様を示す。そのような実施態様において、電解質膜からアノードが分離されている場合、挿入材料は任意に、全部ではないがほとんどアノードを形成するための材料から成ってもよい。ある他の実施態様において、アノードが、挿入材料に少なくとも一部被覆された基材から成る（例えば、炭素基材、ワイヤー、メッシュ、プレート、発泡体、タンゲステン等）。

## 【0029】

アノード20が挿入材料から成る場合、挿入材料は、いかなる好適な方法によって電解質膜35（図1に示すように）に結合するかその上に配置されるか、あるいはアノードの一部として形成されてもよい（図2に示すように）。実際に、ある実施態様において、アノード20の挿入材料は、化学蒸着法（CVD）、物理蒸着法（PVD）、スパッタリング法、キャスト法、パルスレーザー蒸着法、DCマグネトロンスパッタリング法、成型法

10

20

30

40

50

、押し出し法および/または他のいかなる好適な方法によって、あるいは、電解質膜上にアノードの挿入材料を配置できる又はアノードを形成可能な他の方法によって、電解質膜および/またはアノード(例えば、アノード基材)上に配置されてもよい。更に、挿入材料が基材に単層として添加される場合(例えば、電解質膜35の第1の側50、アノード20及び/又はアノード基材)、ある実施態様において、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10又はそれより多い層の挿入材料が基材に添加されてアノードを形成する。

#### 【0030】

ある実施態様において、アノードが形成されている場合(例えば、挿入材料が電解質膜35、アノード基材などの上に配置されている場合)、アノード20の挿入材料がアルカリ金属(例えば、Na又はLi)から成る。他の実施態様において、挿入材料の基材材料(例えば、炭素、酸化ニッケル、酸化マンガン、リン酸鉄など)が、基材上に(例えば、電解質膜、アノード基材など)先ず被覆され、次いでアルカリ金属は基材中に充填される。この充填はいかなる好適な方法によって行われてもよいが、ある実施態様において、充填は、挿入材料が電池10に添加される前および/またはセルが機能中に行われる。

#### 【0031】

アノード20が挿入材料から成り、挿入材料が基材上に被覆されている場合(例えば、電解質膜35の第1の側50の場合(図1に示す)、アノード20が電解質膜から分離されている場合(図2に示す)など)、電池10が機能するのであれば、挿入材料(全体として)はいかなる好適な厚さを有していてもよい。実際に、ある実施態様において、アノードの挿入材料の厚さの下限は約50 $\mu\text{m}$ 、約25 $\mu\text{m}$ 、約10 $\mu\text{m}$ 、約5 $\mu\text{m}$ 及び約1 $\mu\text{m}$ から選択される。一方、ある実施態様において、アノードの挿入材料の厚さの上限は約55 $\mu\text{m}$ 、約100 $\mu\text{m}$ 、約500 $\mu\text{m}$ 、約1mm、約5mmおよび約1cmから選択される。他の実施態様において、アノードの挿入材料の厚さは、これらのいかなる好適な組合せの範囲、または更に上記の範囲の小領域(例えば、約250 $\mu\text{m}$ ~約520 $\mu\text{m}$ )である。

#### 【0032】

アノード20に加え、ある実施態様において、陽極液室15は陽極液溶液55(図1及び図2に示す)から成る。これに関し、電池10が機能し、所望の化学反応を遂行できるのであれば、陽極液はいかなる一つ又は複数の化学種から成っていてもよい。陽極液の好適な例としては、これに限定されないが、水、ホルムアミド、メチルホルムアミド、ジメチルホルムアミド、アセトアミド、フルオロアセトアミド、1,2-プロパンジオール、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$ 及び/又は $\text{LiCl}$ から成る水性および/または非水溶液が挙げられる。実際に、ある実施態様において、電解質膜35はナトリウムイオンを選択的に輸送するように設計され、陽極液は $\text{NaI}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 及び $\text{NaNO}_3$ の水溶液から成る。対照的に、ある実施態様において、電解質膜はリチウムイオンを選択的に輸送するように設計され、陽極液は $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$ 又は $\text{LiCl}$ 水溶液から成る。

#### 【0033】

固体アルカリイオン選択性電解質膜35に説明を戻すと、電池10は、所望の電気化学反応を達成できるのであれば、いかなる固体アルカリイオン選択性電解質膜から成っていてもよい。これに関し、アルカリイオン伝導性電解質膜35材料は、これに限定されないが、 $\text{A}^+\text{-Alumina Ceramic Electrolyte Separator}$ 及びアルカリ金属 $\text{Super Ion Conductive}$ (超イオン伝導、 $\text{MeSICON}$ )材料( $\text{Me}$ はアルカリ金属を示す)が挙げられる。 $\text{MeSICON}$ 材料の例として、これに限定されないが、セラミック $\text{NaSICON}$ 型材料(これに限定されないが、いかなる公知または新規の $\text{NaSICON}$ 材料であってもよい)及び $\text{LiSICON}$ 型材料(これに限定されないが、いかなる公知または新規の $\text{LiSICON}$ 材料であってもよい)。ある実施態様において、アノード20がナトリウムを含む挿入材料から成る場合(例えば、 $\text{Na}_x\text{C}_6$ 、 $x$ は約0~約3)、電解質膜は $\text{NaSICON}$ 型材料から成る。対照的に、ある実施態様において、ア

10

20

30

40

50

ノードがリチウムを含む挿入材料から成る場合（例えば、 $Li_xC_6$ ）、電解質膜は  $LiSiCON$  型材料から成る。

【0034】

カソード電極 30 に関し説明すると、電池が所望の化学反応を遂行できるのであれば、電池 10 はいかなる好適なカソード 30 材料から成っていてもよい。好適なカソード材料の例としては、これに限定されないが、電解質膜 35 の第 2 の側 60（図 2 に示す）上に配置される第 2 のアルカリ金属挿入材料、ニッケル、ステンレススチール合金、グラファイト、カーボン、チタニウム、ニッケル - コバルト - 鉄合金、（例えば、KOVAR（登録商標）合金）、電子触媒（例えば、白金）、熔融金属（例えば、熔融ナトリウム）、他の公知または新規のカソード材料、およびこれらの組合せが挙げられる。ある実施態様において、カソードはアルカリ金属挿入材料から成る。

10

【0035】

カソード 30 がアルカリ金属挿入材料から成る実施態様において、電池 10 が機能するのであれば、カソードはいかなる好適な挿入材から成っていてもよい。電解質膜 35 がナトリウムイオン選択性（例えば、 $NaSiCON$  型材料から成る）である実施態様において、カソード 30 で使用される挿入材料は、カーボン（例えば、グラファイト、メソポーラスカーボン、ホウ素がドーブされたダイヤモンド、炭素および/またはグラフェン）、酸化ニッケル、酸化マンガン、リン酸鉄などの基材にナトリウムが挿入されたものから成る。これに関し、カソードで使用できる好適なナトリウム挿入材料の例としては、これに限定されないが、 $Na_xNiO$ 、 $Na_xMnO_2$ 、 $Na_xNiO_2$ 、 $Na_xAlO_2$ 、 $Na_xCoO_2$ （ $x$  は約 0.2 ~ 約 1）及び/又は  $Na_xFe_y(PO_4)_z$ （ $x$  は約 0 ~ 約 3、 $y$  は約 1、 $z$  は約 1 ~ 約 3）が挙げられる。

20

【0036】

電解質膜 35 がリチウムを選択的に透過させる（例えば、 $LiSiCON$  型材料から成る）実施態様において、カソード 30 はリチウム挿入材料から成る。実際に、電解質膜がリチウム選択性材料から成る実施態様において、カソードは  $Li_xNiO$ 、 $Li_xMnO_2$ 、 $Li_xCoO_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ （ $x$  は約 0.2 ~ 約 1）及び/又は  $Li_xFe_y(PO_4)_z$ （ $x$  は約 0 ~ 約 3、 $y$  は約 1、 $z$  は約 1 ~ 約 3）から成る。

【0037】

カソード 30 はアルカリイオン伝導性電解質膜 35 といかなる好適な空間的關係を有していてもよいが、ある実施態様において（図 3 に示すように）、カソード 30 は、陰極液室 15 に面する膜 35 の第 2 の側 60 に結合している。そのような実施態様において、カソードの位置によって電池 10 にいくつかの利点を付与する。例えば、これに限定されないが、アノード 20 及びカソード間の電圧降下が比較的小さくして電池を作動できる効率的な方法である。他の実施態様（図 4 に示す）において、カソード 30 は電解質膜 35 から分離している。更に他の実施態様において、カソードが電解質膜と分離され、挿入材料はカソード形成するために使用される材料の全てではないにしろほとんどを形成する。更に他の実施態様において、カソードは、少なくとも一部が挿入材料によって被覆されている基材（例えば、カーボン基材、ワイヤー、メッシュ、プレート、発泡体など）から成る。

30

40

【0038】

カソード 30 がアルカリ金属挿入材料から成る場合、挿入材料は電解質膜 35（図 3 に示すように）上に接して配置されるか、結合しているか、並んでいるか、又は別に好適な方法によってカソードの一部として形成されている（図 4 に示すように）。実際に、ある実施態様において、カソード 20 の挿入材料は、例えば、電解質膜の第 2 の側 60 上のカソード基材（例えば、カーボン基材、ワイヤー、メッシュ、プレート、発泡体など）上に、一つ以上の方法（アノード 20 に関する挿入材料の形成および/または配置のための上述の方法（例えば、CVD、PVD、スパッタリング、製膜など））を介して配置される。更に、カソードが挿入材料の被膜から成る場合、挿入材料は、基材（例えば、電解質膜、カソード基材など）上にいかなる好適な層数で配置されてもよく、その層数は、これに

50

限定されないが、例えば、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10又はそれより多い層数である。

【0039】

カソード30が挿入材料から成るある実施態様において、材料が陰極液室25（例えば、電解質膜35の第2の側60、カソード基材など）の基材上に配置される際、挿入材料はアルカリ金属（例えば、Na又はLi）を含む。他の実施態様において、挿入材料の基材（例えば、酸化ニッケル、酸化マンガン、リン酸鉄など）を先ず基材上に被覆し、次いでアルカリ金属を基材の中に及び/又は基材の上に担持させる。この担持はいかなる好適な方法によっても達成できるが、これに限定されない実施態様として、この担持は、カソードが電池10に添加される前、電池を作動させるのに先立って、及び/又は電池の作動中に行われる。

10

【0040】

カソード30が挿入材料の被覆から成る場合、挿入材料の被覆（例えば、電解質膜35上、カソード基材上など）、電池10が機能するのであれば、いかなる好適な厚さであってもよい。実際に、ある実施態様において、カソードの挿入材料は約50µm、約25µm、約10µm、約5µm及び約1µm以上から選択される薄さであってもよい。ある実施態様においては、カソード挿入材料は約55µm、約100µm、約500µm、約1mm、約5mm及び約1cm以下から選択される厚さであってもよい。他の実施態様において、カソードの挿入材料は、これらの更に内側の範囲の組合せの厚さ範囲であってもよい（例えば、約250µm及び約520µmの間または約10µm及び約5mmの間）。

20

【0041】

カソード30に加えて、ある実施態様において（図4に示すように）、陰極液室25は陰極液65（又は陰極液物質）から成る。これに関し、陰極液は、電池10が所望の化学反応を生じるのであれば、いかなる好適な1つ又は複数の化学物質から成っていてもよい。陰極液65中の好適な材料の例として、これに限定されないが、熔融ナトリウム、水酸化ナトリウム、グリセロール、水、メタノール、ホウ砂、四ホウ酸ナトリウム10水塩、メタほう酸ナトリウム四水和物、ケイ酸ナトリウム、ほう酸、ホウ化水素ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸水素ナトリウム、ナトリウムグリセロール、炭酸ナトリウム、エチレン、プロピレン、イオン性液体（例えば、N-メトキシエチル-N-メチル-ピロリジニウム、プチルメチル-ピロリジニウム、プロピルメチル-ピロリジニウム、トリエチル-スルホニウム、ジエチルメチルスルホニウム、エチル-ジメチル-アンモニオ-（トリメチルアンモニオ）-ジヒドロボレート、ピロリジニウム、ピロリジニウム、4級アンモニウム、トリスルホニウム及びスルホニウム化合物など）、他の好適な液体およびこれらのいかなる好適な組合せが挙げられる。

30

【0042】

端子40及び45（図4に示すように）について参照すると、電池10は、電氣的に電池と電源（例えば、図4に示す電源70）が結合できるのであればいかなる好適な端子から成っていてもよい。これに関し、端子はいかなる好適な材料およびいかなる好適な形状やサイズから成っていてもよい。更に、電源は、アノード20及びカソード30の間に適切な量の電圧および電流を供給し、電解セルとして使用するに好適であれば、いかなる公知または新規の電源であってもよい。

40

【0043】

上記の構成要素に加え、電池10は他のいかなる好適な構成要素を任意に有していてもよい。一つの例として（図示せず）、電池は、電池が機能中に、一つ以上の室に材料を供給および/または一つ以上の室から材料を除去するための一つ以上の排出口および/または導入口を有していてもよい。他の実施提要において、図4は、電池10が任意に温度管理システム75を有する実施態様を示す。このような実施態様において、電池は、電池が好適な作動温度範囲に維持できるいかなる好適な種類の温度管理システムを有していてもよい。温度管理システムの例としては、これに限定されないが、ヒーター、クーラー、一つ以上の温度センサー及び好適な温度制御回路から成る。

50

## 【0044】

記載される電池10は、所望の化学反応を達成できる好適な方法の範囲内で変更してもよい。ある実施例において、電池のある実施態様において、アノード20及びカソード30の両方がアルカリ金属挿入材料から成る。ある実施態様において、アノードに使用される挿入材料はカソードに使用される挿入材料と異なってもよい。他の実施態様において、電池は、アノードにおいてアルカリ金属挿入材料を含み、カソードは通常のカソード材料（挿入材料の代りとして）から成る。更に他の実施態様において、電池は、カソードにおいてアルカリ金属挿入材料を含み、アノードは通常のアノード材料（挿入材料が逆である）から成る。

## 【0045】

記載される電池10が機能する方法について説明すると、電池は事実上いかなる好適な方法で機能する。ある実施態様において、図4は、電池10が機能した際、電子( $e^-$ )はアノード20（例えば、第1の端子40を介して）から流れ、Na又はLi（例えば、アノード中に存在するアルカリ金属挿入材料から）等のアルカリ金属Mは酸化されてアルカリイオン（例えば、 $Na^+$ 又は $Li^+$ ）を形成することを示す。図4は、これらのアルカリイオン( $M^+$ )がアルカリイオン伝導性電解質膜35を介して陰極液室25に輸送されることを示す。

## 【0046】

電池10を作動させるための方法として、これに限定されないが、図5は、熔融ナトリウムの合成に使用される電池100のある実施態様を示す。そのような電池はいかなる好適な構成要素から成っていてもよいが、図5は、電池100が、電解質膜35（例えば、NaSICON型膜）の第1の界面50上に配置されるナトリウム挿入化合物を含むアノード20と、ナトリウム含有化合物（例えば、 $NaX$ であり、Xはナトリウムカチオンと結合してイオン性化合物を形成するアニオンであり、 $NaX$ の例として $NaS$ 、 $Na_2S$ 、 $NaI$ 、 $NaCl$ 、 $Na_2SO_4$ 、 $NaNO_3$ 等が挙げられる）を含む陽極液55と、熔融ナトリウムカソード30とから成る実施態様を示す。図5は、電池100作動中で、ナトリウム含有溶液（例えば、 $NaX$ ）がアノード20によってイオン化し、ナトリウムカチオン（例えば、 $Na^+$ ）が選択的に陰極液室25に輸送され、それらは熔融ナトリウムカソード30と結合し、一方アニオン（例えば、 $S^-$ 、 $I^-$ 、 $Cl^-$ 等）は基材を形成して沈殿し（例えば、硫黄の場合）または気泡となって（例えば、ヨウ素または塩素の場合）出て行くことを示す。

## 【0047】

記載される電池10は、いかなる好適な作動温度で機能させてもよい。換言すれば、アノード20及びカソード30の間を電流が流れる際、電池が機能するのであれば、アノードはいかなる好適な温度を有していてもよい。実際に、電極がナトリウムから成るある実施態様において、電池は、約100 未満の作動温度で、好ましくは97 未満の温度で、又はナトリウムの融点未満の温度で機能する。電極がリチウムから成るある実施態様において、電池は、約200 未満の温度で、好ましくは181 未満またはリチウムの融点未満の温度で機能する。

## 【0048】

記載される電池10の上述の利点および性質に加え、電池は幾つかの他の利点を有する。実際に、挿入材料を含み、電解質膜35に結合している一つの電極（例えば、アノード20）から成る電池10のある実施態様は、競合する電解電池と比較してより効率良く作動する（例えば、アノードとカソード30との間の電圧降下が減る）。更に、挿入材料を含む一つの電極（例えば、アノード）から成る電池のある実施態様は、上述のように熔融ナトリウム及び/又は種々の他の化合物の合成のために有用である。

## 【0049】

ある実施態様において、電池は二次電池または再充電可能電池である。当業者ならば理解できるように、二次電池は放電および再充電することが出来、本明細書は両方の状態における電池配列および方法を記載する。上述のように、種々の形態における「再充電」と

10

20

30

40

50

いう語は二回目の充電であるが、当業者ならば再充電の説明が多様であり、一回目および初期の充電またはその逆であることも理解できるであろう。それゆえ、本明細書の目的のために、「再充電」「再充電された」及び「再充電可能な」という語は、「充電」、「充電された」および「充電可能な」という語とそれぞれ互換性がある。

【0050】

いくつかの開示される実施態様は、負極としてアルカリ金属挿入材料を使用するアルカリ金属系二次電池である。記載される二次電池はいかなる好適な構成要素から成ってもよいが、図6は、第1のアルカリ金属挿入材料から成る負極120を含む陽極液室115と、正極130から成る陰極液室125と、正極130から負極120を分離するアルカリイオン伝導性電解質膜135と、第1の端子140と、第2の端子145とから成るアルカリ金属系二次電池110の代表的な実施態様を示す。記載された電池の理解をより深めるため、図6に示す電池のそれぞれの構成要素の簡単な記載を以下に詳細に説明する。以下の説明のため、電池のいくつかの実施態様がいかに機能するかの簡単な説明を記載する。

10

【0051】

電池110の種々の構成要素について説明すると、電池は(上述のように)陽極液室115及び陰極液室125から成る。これに関し、この2室は、電池110が意図したように機能するのであれば、いかなる好適な形状および性質を有していてもよい。例として、負極室および正極室は、チューブ状、矩形状、不規則形状、または他のいかなる好適な形状であってもよい。更に、2室は互いにいかなる好適な空間的關係を有していてもよい。例として、図6に示す実施態様では負極室115及び正極室125が互いに近接した配置となっているが、他の実施態様において(図示せず)、1室(例えば、負極室)の少なくとも一部が他の室(例えば、正極室)内に配置され、2室の内容物がアルカリイオン伝導性電解質膜135及び他の隔壁によって分離されたままである配置も例示される。

20

【0052】

負極120について説明すると、電池が意図されたように機能するのであれば(例えば、放電および/または再充電)、電池110はいかなる好適な負極120から成ってもよい。好適な負極材料の一例として、これに限定されないが、アルカリ金属挿入材料が挙げられる。これに関し、挿入材料は、負極が電極として機能する材料を含むいかなるアルカリ金属から成ってもよく、放電中に負極中のアルカリ金属(例えば、Na又はLi)が酸化されてアルカリイオン(Na<sup>+</sup>又はLi<sup>+</sup>)を形成し、再充電中にアルカリイオンが還元されて挿入材料に挿入される。ある実施態様において、挿入材料は、電解質膜の抵抗の増加要因にほとんどならない材料(以下に説明する)から成る。換言すれば、ある実施態様において、挿入材料はその中を容易にアルカリイオンを輸送でき、アルカリイオンが負極室115から正極室125に透過する速度に悪影響をほとんど及ぼさない。

30

【0053】

ある実施態様において、負極120中の挿入材料がナトリウム金属挿入カーボン(例えば、グラファイト、メソポーラスカーボン、ホウ素がドーブされたダイヤモンド、カーボン、及び/又はグラフェン)から成る。実際に、ある実施態様において、負極120はNa<sub>x</sub>C<sub>6</sub>、Na<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>及び/又はナトリウムが挿入された硬質炭素(xは約0~約3)から成る。

40

【0054】

他の実施態様において、負極120中の挿入材料は、リチウム金属がカーボン中および/またはカーボン上に挿入されたカーボン(例えば、グラファイト、メソポーラスカーボン、ホウ素がドーブされたダイヤモンド、カーボン、及び/又はグラフェン)から成る。実際に、ある実施態様において、負極はLi<sub>x</sub>C<sub>6</sub>(xは約0~約3)から成る。

【0055】

負極120はアルカリイオン伝導性電解質膜135(以下に説明するように)に対していかなる空間的關係を有していてもよいが、ある実施態様において、負極は、負極室115に面する膜の第1の側150(図6に示すように)上に配置されるか、結合される。電

50

解質膜に結合する負極の挿入材料を有することが電池 110 に幾つかの特性を付与させるが、ある実施態様において、電解質膜に結合する挿入材料を有することにより、アルカリイオン（例えば、 $\text{Na}^+$  又は  $\text{Li}^+$ ）は負極から直接電解質膜を介して透過し（例えば、電池が放電中に）、電解質膜から直接負極に戻る（例えば、電池が再充電中）。

【0056】

負極 120 が電解質膜 135 に結合している場合、負極はいかなる方法によって電解質膜に結合していてもよい。実際に、ある実施態様において、負極 120 の挿入材料は、電解質膜上に化学蒸着（CVD）、物理蒸着（PVD）、スパッタリング、製膜、パルスレーザー蒸着、DCマグネトロンスパッタリング及び/又は負極の挿入材料を電解質膜に結合できる他のいかなる好適な方法を介して配置される。更に、挿入材料が単層として電解質膜に追加することが出来るが、ある実施態様において、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 又はそれより大きい層数の挿入材料が電解質膜の第 1 の側 50 に追加されていてもよい。

10

【0057】

ある実施態様において、材料が電解質膜 135 に結合している場合、負極 120 の挿入材料がアルカリ金属（例えば、 $\text{Na}$  又は  $\text{Li}$ ）から成るが、他の実施態様において、挿入材料の基材材料（例えば、カーボン）が電解質膜上に最初に被覆され、更にアルカリ金属が次いで基材に担持される。この担持はいかなる好適な方法によってなされてもよいが、これに限定されない実施態様として、担持は負極の形成中、電池の作動前、および/または電池の作動中になされてもよい。

20

【0058】

負極 120 の挿入材料が電解質膜 135 に結合している場合は、挿入材料（全体として）は、電池 110 が機能するのであればいかなる好適な厚さであってもよい。実際にある実施態様において、負極の挿入材料が約  $50\ \mu\text{m}$ 、約  $25\ \mu\text{m}$ 、約  $10\ \mu\text{m}$ 、約  $5\ \mu\text{m}$  及び約  $1\ \mu\text{m}$  以上から選択される薄さであってもよい。ある実施態様においては、負極の挿入材料は約  $55\ \mu\text{m}$ 、約  $100\ \mu\text{m}$ 、約  $500\ \mu\text{m}$ 、約  $1\ \text{mm}$ 、約  $5\ \text{mm}$  及び約  $1\ \text{cm}$  以下から選択される厚さであってもよい。他の実施態様において、負極の挿入材料は、これらの更に内側の範囲の組合せの厚さ範囲であってもよい（例えば、約  $250\ \mu\text{m}$  及び約  $520\ \mu\text{m}$  の間）。

【0059】

ある実施態様において、負極 120 に加えて、負極室 115 は更に負極電解質溶液から成っていてもよい。電池 110 が機能するのであれば、負極電解質溶液はいかなる好適な化学物質からなってもよい。

30

【0060】

前述のように、電池 110 もまた固体アルカリイオン選択電解質膜 135 から成る。これに関し、アルカリイオン伝導性電解質膜 135 材料は、これに限定されないが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -アルミナセラミック電解質セパレーター、アルカリ金属 Super Ion Conductive (MeSICON) 材料 (Me はアルカリ金属) などから成る。MeSICON 材料の例としては、これに限定されないが、セラミック NaSICON 型材料 (これに限定されないが、好適な公知または新規の NaSICON 材料を含む) 及び LiSICON 型材料 (これに限定されないが、好適な公知または新規の LiSICON 材料を含む)。ある実施態様において、負極 120 がナトリウムを含む挿入材料 (例えば、 $\text{Na}_x\text{C}_6$ 、 $x$  は約  $0 \sim 3$ ) から成る場合、電解質膜は NaSICON 型材料から成る。対照的に、ある実施態様において、負極が挿入材料がリチウムから成る場合 (例えば、 $\text{Li}_x\text{C}_6$ )、電解質膜は LiSICON 型材料から成る。

40

【0061】

正極 130 に関し、電池 110 は、電池が意図されたように充電、放電できるのであれば、いかなる好適な正極 130 からなってもよい。好適な正極の例としては、これに限定されないが、電解質膜 135 の第 2 の側 155 (図 6 に示すように) に結合している第 2 のアルカリ金属挿入材料および電解質膜と分離されている電極材料が挙げられる。

50

## 【0062】

正極130が電解質膜135の第2の側155と結合している第2のアルカリ金属挿入材料から成る実施態様において、電池が機能し、負極120に使用される第1の挿入材料と異なるのであれば、(例えば、異なる電位を有する)、正極はいかなる好適な挿入材料から成っていてもよい。従って、ある実施態様において、記載される電池110が固体状態再充電可能電池から成っていてもよい。

## 【0063】

ある実施態様において、負極120がナトリウム挿入材料(例えば、 $\text{Na}_x\text{C}_6$ )から成る場合、正極130に使用される第2の挿入材料もまたナトリウムから成る。これに関し、正極に使用される好適なナトリウム挿入材料の例としては、これに限定されないが、 $\text{Na}_x\text{NiO}$ 、 $\text{Na}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Na}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Na}_x\text{AlO}_2$ 、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ( $x$ は約0.2~約1)及び/又は $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_z$ ( $x$ は約0~約3、 $y$ は約1、 $z$ は約1~約3)が挙げられる。実際に、ある実施態様において、負極は $\text{Na}_x\text{C}_6$ から成り、正極は $\text{Na}_x\text{MnO}_2$ から成る。

10

## 【0064】

ある実施態様において、負極120がリチウム挿入材料(例えば、 $\text{Li}_x\text{C}_6$ )から成る場合、正極130は、第1の挿入材料と異なる第2のリチウム挿入材料から成る。実際に、ある実施態様において、負極がリチウム挿入材料(例えば、 $\text{Li}_x\text{C}_6$ )から成る場合、正極は、 $\text{Li}_x\text{NiO}$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ( $x$ は約0.2~約1)及び/又は $\text{Li}_x\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_z$ ( $x$ は約0~約3、 $y$ は約1、 $z$ は約1~約3)から成る。実際に、ある実施態様において、負極は $\text{Li}_x\text{C}_6$ から成り、正極は $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ から成る。

20

## 【0065】

正極130が第2のアルカリ金属挿入材料を有し、そのような材料が電解質膜135の第2の側155に結合している場合、正極は、いかなる好適な方法によって電解質膜に結合してもよい。ある実施態様において、正極130の挿入材料は、負極120の第1の挿入材料を電解質膜の第1の側150に結合させるのに使用した一つ以上の方(例えば、CVD、PVD、スパッタリング、製膜など)によって電解質膜上に配置される。更に、第2の挿入材料は、いかなる好適な層の数で、これに限定されないが、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10又はそれよりも多く、電解質膜の第2の側の上に配置されてもよい。

30

## 【0066】

ある実施態様において、正極130の挿入材料が電解質膜135の第2の側155に結合している場合、正極130の挿入材料がアルカリ金属(例えば、 $\text{Na}$ 又は $\text{Li}$ )から成り、他の実施態様において、第2の挿入材料の基材(例えば、酸化ニッケル、酸化マンガ、リン酸鉄など)が電解質膜上に最初に被覆され、次いでアルカリ金属が基材中および/または基材上に担持される。この担持はいかなる好適な方法によってなされてもよいが、これに限定されない実施態様において、この担持は正極の組立中、電池の作動前および/または電池の作動中に行われる。

## 【0067】

正極130の第2の挿入材料が電解質膜135に結合している場合、挿入材料は、電池110が機能するのであればいかなる好適な厚さであってもよい。実際にある実施態様において、正極の挿入材料が約50 $\mu\text{m}$ 、約25 $\mu\text{m}$ 、約10 $\mu\text{m}$ 、約5 $\mu\text{m}$ 及び約1 $\mu\text{m}$ 以上から選択される薄さであってもよい。ある実施態様においては、正極の挿入材料は約55 $\mu\text{m}$ 、約100 $\mu\text{m}$ 、約500 $\mu\text{m}$ 、約1mm、約5mm及び約1cm以下から選択される厚さであってもよい他の実施態様において、正極の第2の挿入材料は、これらの更に内側の範囲の組合せの厚さ範囲であってもよい(例えば、約250 $\mu\text{m}$ 及び約520 $\mu\text{m}$ の間または約10 $\mu\text{m}$ ~約5mmの間)。

40

## 【0068】

ある実施態様において、正極130としての第2のアルカリ金属挿入材料を使用する代

50

りに、記載される電池は、電池が充電および放電できるのであれば、実際に他のいかなる公知または新規の正極材料から成っていてもよい。実際に、ある実施態様において、正極は、正極が電解質膜 135 から分離されるようなワイヤー、フェルト、プレート、チューブ、メッシュ、発泡体および/または他の好適な正極形状から成っていてもよい。更に、ある実施態様において、正極は、これに限定されないが、ニッケル発泡体、電池の作動温度にて溶融しないナトリウム複合体（これに限定されないが、ナトリウム/硫黄材料を含む）、水酸化ニッケル ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ )（例えば、電池が少なくとも部分的に放電されている場合）、オキシ水酸化ニッケル ( $\text{NiOOH}$ )（例えば、電池が少なくとも部分的に受電されている場合）および/または他の好適な材料から選択される材料から成る。

【0069】

正極 130 が第 2 の挿入材料を有しないある実施態様に従い、図 8 は、正極室 125 が正極電解質 152 から成ることを示す。ある実施態様において、電池 110 が意図するように機能するのであれば、正極電解質はいかなる好適なアルカリイオン伝導性材料から成っていてもよい。正極電解質 152 好適な材料におけるある実施例としては、これに限定されないが、水酸化ナトリウム、グリセロール、水、ホウ砂、四ホウ酸ナトリウム 10 水塩、メタほう酸ナトリウム四水和物、ケイ酸ナトリウム、ほう酸、ホウ化水素ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸水素ナトリウム、ナトリウムグリセロール、炭酸ナトリウム、エチレン、プロピレン、イオン性液体（例えば、N-メトキシエチル-N-メチル-ピロリジニウム、ブチルメチル-ピロリジニウム、プロピルメチル-ピロリジニウム、トリエチル-スルホニウム、ジエチルメチルスルホニウム、エチル-ジメチル-アンモニオ-（トリメチルアンモニオ）-ジヒドロボレート、ピロリジニウム、ピロリジニウム、4 級アンモニウム、4 級ホスホニウム、トリスルホニウム及びスルホニウム化合物など）、他の好適な液体およびこれらのいかなる好適な組合せが挙げられる。

【0070】

端子 140 及び 145（図 8 に示す）について参照すると、電池 10 は、電池が外部回路（これに限定されないが、一つ以上の他の電池）と電気的に接続されるのであればいかなる好適な端子を有していてもよい。これに関し、端子は、いかなる好適な材料および好適な大きさ並びに形状から成っていてもよい。

【0071】

上述の構成要素に加え、電池 110 は他のいかなる好適な構成要素を任意に有していてもよい。これに限定されない記載によれば、図 8 は、電池 110 は任意に温度管理システム 160 を有する実施態様を示す。このような実施態様において、電池は、電池が好適な作動温度範囲に維持できるいかなる好適な種類の温度管理システムを有していてもよい。温度管理システムの例としては、これに限定されないが、ヒーター、クーラー、一つ以上の温度センサー及び好適な温度制御回路から成る。

【0072】

記載される電池 110 は、電池が充電および放電できるのであれば、いかなる好適な方法によって改変されてもよい。そのような改変のある例として、図 9 は、被覆層 165 が電解質膜 135 の第 2 の側 155 上に配置されるある実施態様を示す。この実施例において、被覆層はいかなる好適な機能を達成してもよく、その機能としては、これに限定されないが、正極電解質溶液 152 の構成要素（例えば、塩基性物質から電解質膜 135 を保護したり、膜の作動寿命を増大させたりする。被覆層はいかなる好適な材料から成っていてもよいが、ある実施態様において、被覆層は、カーボン、挿入材料（例えば、 $\text{Na}_x\text{NiO}$ 、 $\text{Na}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_z$ 、 $\text{Na}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Na}_x\text{AlO}_2$ 、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_z$ ）、酸化ニッケル、酸化マンガン、リン酸鉄またはこれらの組合せ）から成る。実際に、ある実施態様において、保護層はカーボンから成る。

【0073】

電池 110 が、電解質膜 135 の第 2 の側 155 上に被覆層 165 を有する場合、被覆層は、電池が所望に機能するのであればいかなる好適な厚さであってもよい。実際にある

10

20

30

40

50

実施態様において、被覆層が約50 μm、約25 μm、約10 μm、約5 μm及び約1 μm以上から選択される薄さであってもよい。ある実施態様においては、被覆層は約55 μm、約100 μm、約500 μm、約1mm、約5mm及び約1cm以下から選択される厚さであってもよい。他の実施態様において、被覆層は、これらの更に内側の範囲の組合せの厚さ範囲であってもよい(例えば、約250 μm～約500 μmの間または約10 μm～約5mmの間)。

#### 【0074】

記載される二次電池110が機能する方法に関し、実際上いかなる好適な方法で電池は機能してもよい。ある実施態様において、図6は、電池110が放電している際、電子( $e^-$ )が負極120(例えば、第1の端子140を介して)から流れ、負極中のNa又はLi等のアルカリ金属Mは酸化されてアルカリイオン(例えば、 $Na^+$ 又は $Li^+$ )を形成することを示す。図6は、これらのアルカリイオン( $M^+$ )が負極120からアルカリイオン伝導性電解質膜135を介して正極室125(例えば、正極130及び/又は正極電解質溶液152中に)に移送されることを示す。例えば、負極が $Na_xC_6$ 及び正極が $Na_xMnO_2$ から成る電池のある実施態様において、電池が放電中に、負極はナトリウムイオンを正極に与える。

10

#### 【0075】

対照的な実施態様において、図7は、記載される二次電池110が再充電され、電子( $e^-$ )が充電器などの外部電源(図示せず)から負極120に(例えば、第1の端子140を介して)流れ、電池が放電の際に起こる化学反応(図6に示す)と逆反応が生じることを示す。具体的には、図7は、電池110が再充電中に、アルカリイオン( $Na^+$ 又は $Li^+$ )が正極室125(例えば、正極130から)からアルカリイオン伝導性電解質膜135を介して負極120に移送され、アルカリイオンが還元され、負極120の中または上に再挿入されることを示す。例えば、電池が $Na_xC_6$ から成る負極および $Na_xMnO_2$ から成る正極から成るある実施態様において、電池の充電中に正極はナトリウムイオンを負極に与える。

20

#### 【0076】

ある実施態様において、これに限定されないが、電池110における正極30の半分の反応(充電が前に行われる)は、 $LiCoO_2 \rightarrow Li_{1-n}CoO_2 + nLi^+ + ne^-$ であり、負極120の半分の反応は、 $nLi^+ + ne^- + C \rightarrow Li_nC$ である。

30

#### 【0077】

記載される電池110は、いかなる好適な作動温度で機能してもよい。換言すれば、電池が放電および/または再充電する際、負極120は固体として残存できるいかなる好適な温度であってもよい。実際に、ある実施態様において、電極がナトリウムからなる場合、電池は約100 °Cの温度よりも低い温度で機能し、より具体的には97 °C未満またはナトリウムの融点未満で機能する。他の実施態様において、電極がリチウムからなる場合、電池は約200 °Cの温度よりも低い温度で機能し、より具体的には181 °C未満またはリチウムの融点未満で機能する。

#### 【0078】

上述の記載される電池110の利点および性能に加え、電池は幾つかの他の有利な性能を有する。ある実施態様において、電池が作動中に固体であるアルカリ金属挿入材料(例えば、 $Na_xC_6$ 又は $Li_xC_6$ )から負極120が成るため、ある電池の実施態様において、電池は比較的低い温度で機能する。そのため、そのような電池の実施態様は、電池が機能している間、加熱および/または電池から浪費される熱のエネルギーの必要がほとんど無い。更に、電池は、溶融負極から成る従来の再充電電池よりも低い温度で作動するため、電池は危険性もより少なく扱いやすい。更に他の実施態様において、ある電池の実施態様は複数回再充電可能であるため、電池が機能中に危険な化学物質を放出せず、必要とされる熱エネルギーが従来の電池に比べて少なく、そのような電池の実施態様は、環境に優しいものである。

40

#### 【実施例】

50

## 【0079】

以下の実施例は、挿入材料として機能する（または機能するように改変される）カーボン層に膜が被覆されている場合の電解質膜35の機能性を示す。これらの実施例は例示の目的のみであって、以下の実施例は包括的ではなく、本発明に従って実施できる多くの実施態様を除外するものではないということを理解すべきである。

## 【0080】

実施例1：

この実施例において、電解セル（例えば、再充電可能電池）200は図10中のそれと類似の構成要素を含んで構成される。具体例に、電池10は、エチレングリコール及びNaI（38重量%濃度）を含む負極電解質溶液215に接触するニッケルワイヤーアノード210を収納する陽極液室205を含むことにより構成される。更に、電池は、ホウ砂を重量30%濃度で含む水性溶液から成る正極電解質溶液230中に配置されるオキシ水酸化ニッケルカソード225を収納するカソード室220を含むことにより構成される。更に、図10は、カソード225に面するカーボン層240を有するNaSICON膜235を有する電池200を示す。更に、図10は、200が第1の端子245、第2の端子250及び白金（符号255）から成ることを示す。

10

## 【0081】

図11のグラフは、電池200が90で3週間を超えて放電および充電をした際に、カーボン層240がホウ砂溶液230中で実質的に安定に維持できることを示す。

## 【0082】

図12は更に、図10の電池200作動時を図13の電池300（図10の電池200と同じ組立であるが、カーボン層240を欠いている）と比較（電気化学的インピーダンス分光法（EIS）による）した際、カーボン層240を有する図10の電池200は、カーボン層を欠いている図13の電池300よりも高い抵抗を有さないことを示す。これに関し、線305は未被覆NaSICON235を有する電池300中の電極のEIS測定を示し、線310は未被覆NaSICON235を有する電池300中の電極および膜235のEIS測定を示し、線315は被覆NaSICON235を有する電池200中の電極のEIS測定を示し、線320は未被覆NaSICON235を有する電池200中の電極および膜235のEIS測定を示す。従って、図12は予想に反して、電池200中のカーボン被膜240は電池の機能に悪影響をほとんど及ぼさないことを示す。従って、基材（例えば、炭素）を有するアルカリ金属挿入材料から成る電極（例えば、アノード20及び/又はカソード30）は電池の機能に悪影響をほとんど及ぼさないと理論付けることが出来る。

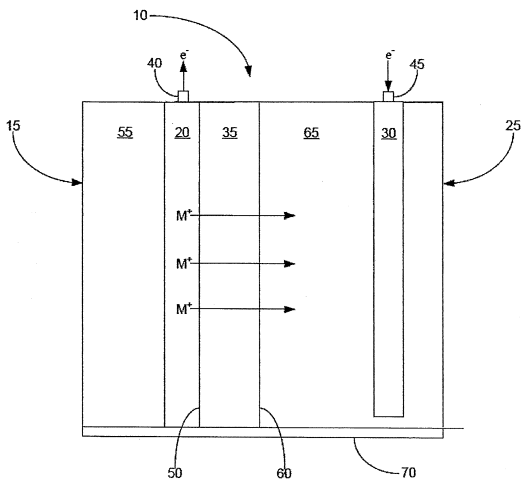
20

30

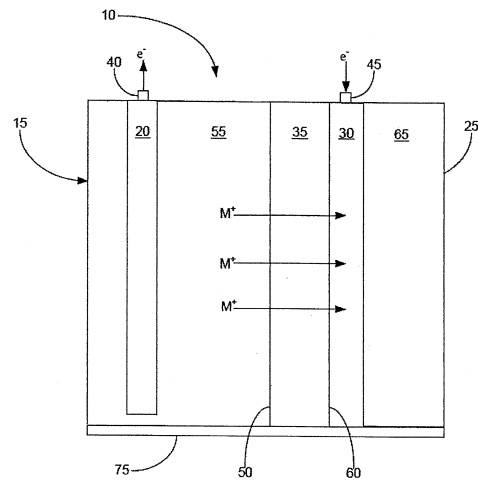
## 【0083】

本発明の具体的な実施態様および実施例が示され、記載されたが、本発明の要旨を逸脱しない範囲で数多くの変更が可能であり、本発明の範囲は添付の特許請求の範囲によってのみ限定されるものである。

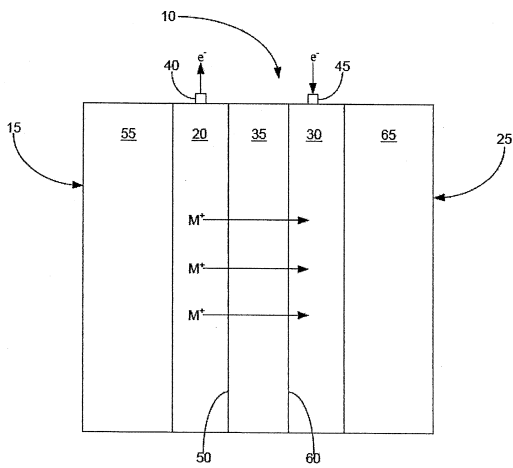
【図 1】



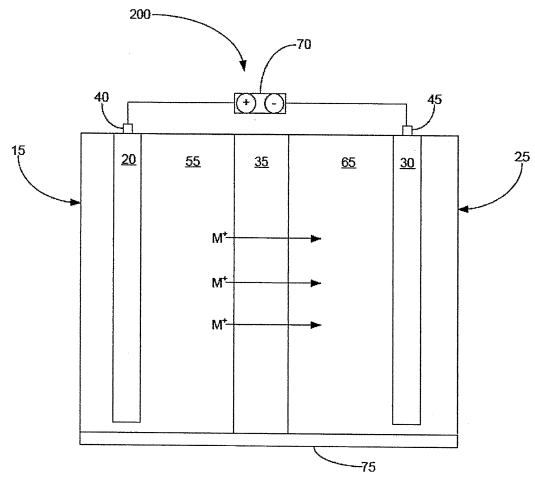
【図 2】



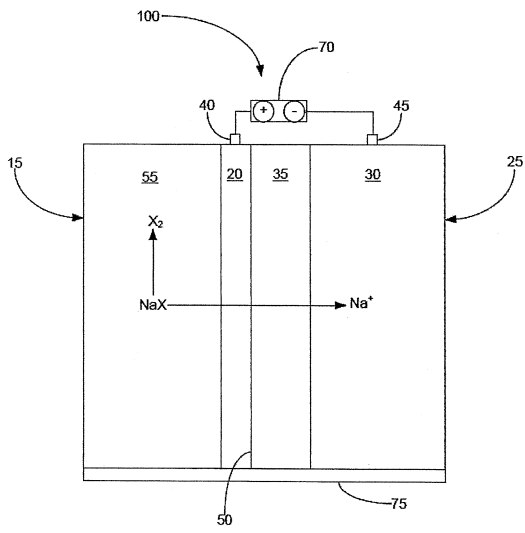
【図 3】



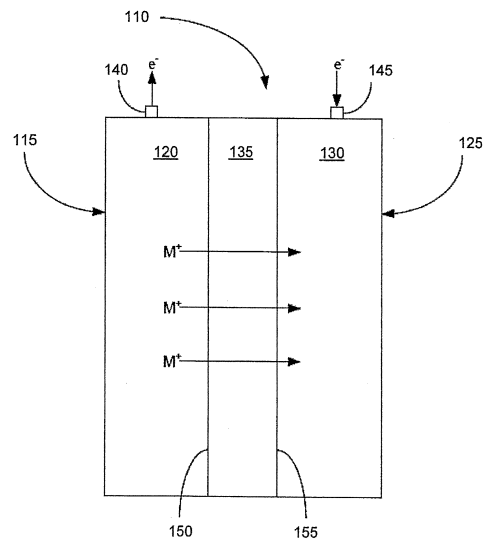
【図 4】



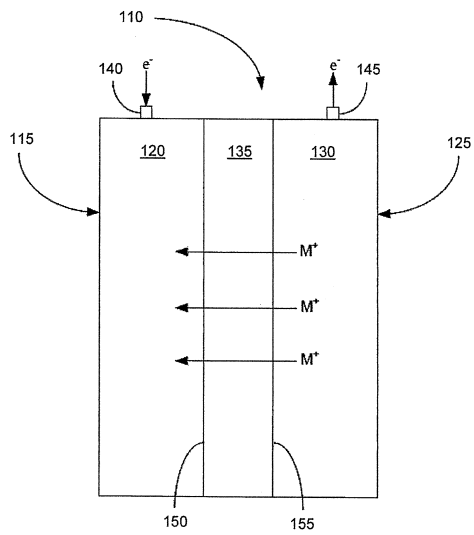
【 図 5 】



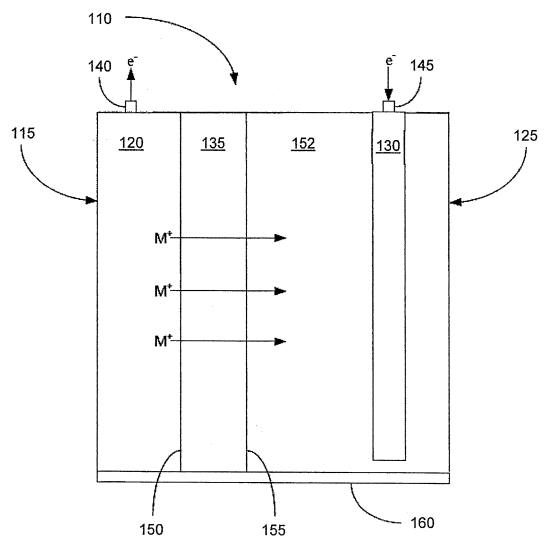
【 図 6 】



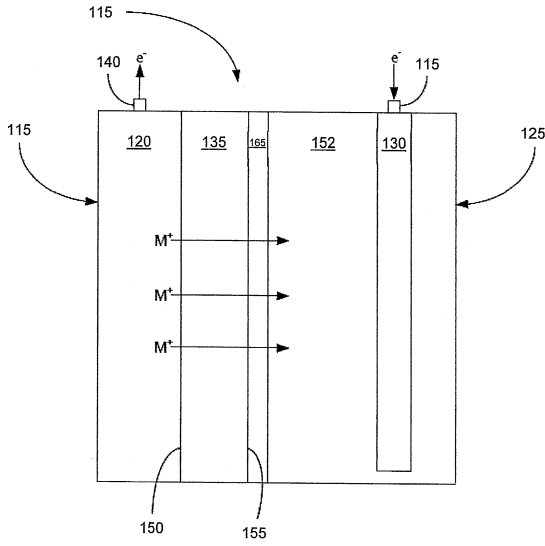
【 図 7 】



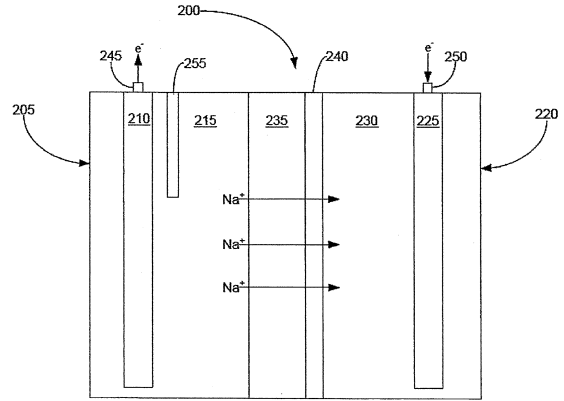
【 図 8 】



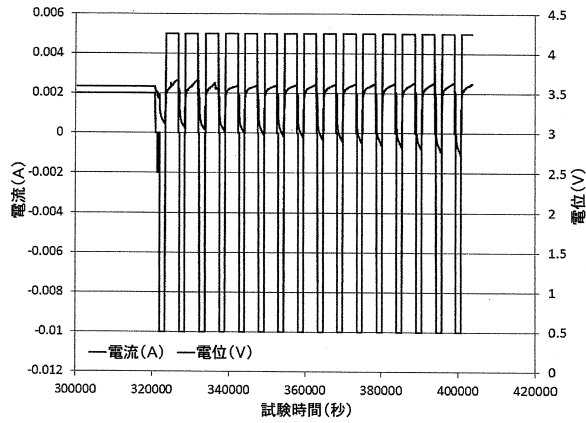
【図9】



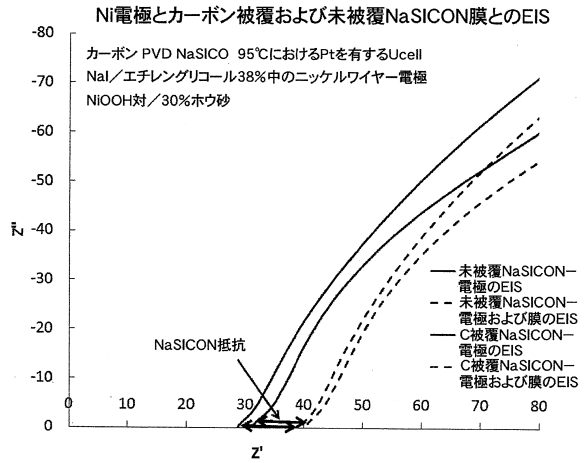
【図10】



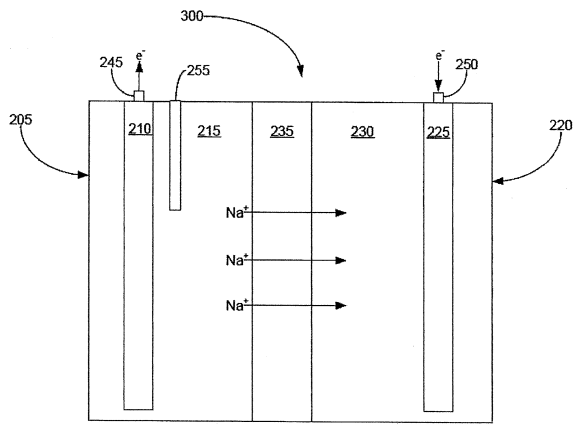
【図11】



【図12】



【 図 1 3 】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I	
	H 0 1 M	4/58	(2010.01)	H 0 1 M 4/58
	H 0 1 M	4/587	(2010.01)	H 0 1 M 4/587

(56) 参考文献 特開 2 0 0 5 - 0 6 3 9 5 8 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 0 - 2 4 5 0 2 4 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 5 - 1 6 6 3 2 5 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 9 - 3 0 1 7 2 7 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 9 - 1 8 1 9 2 0 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 2 - 2 1 2 6 4 8 ( J P , A )  
 特表 2 0 0 7 - 5 2 4 2 0 4 ( J P , A )  
 米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 1 7 5 2 6 7 ( U S , A 1 )  
 特開 2 0 1 0 - 1 7 6 9 4 1 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 1 - 2 2 8 1 6 2 ( J P , A )  
 国際公開第 2 0 1 0 / 0 7 3 9 7 8 ( W O , A 1 )  
 特開 2 0 1 0 - 2 8 7 4 1 4 ( J P , A )  
 米国特許出願公開第 2 0 1 1 / 0 1 0 4 5 2 6 ( U S , A 1 )  
 特開平 0 9 - 1 6 7 6 3 4 ( J P , A )

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)

H 0 1 M	1 0 / 0 5 4
H 0 1 M	4 / 5 0 5
H 0 1 M	4 / 5 2 5
H 0 1 M	4 / 5 8
H 0 1 M	4 / 5 8 7
H 0 1 M	1 0 / 0 5 2
H 0 1 M	1 0 / 0 5 6 2