

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-515099

(P2015-515099A)

(43) 公表日 平成27年5月21日(2015.5.21)

(51) Int.Cl.

H01M 12/08 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)

F 1

H01M 12/08
H01M 4/86

テーマコード(参考)

K 5 H018
M 5 H032

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2015-502497 (P2015-502497)
 (86) (22) 出願日 平成25年3月20日 (2013.3.20)
 (85) 翻訳文提出日 平成26年11月18日 (2014.11.18)
 (86) 國際出願番号 PCT/IB2013/052209
 (87) 國際公開番号 WO2013/144785
 (87) 國際公開日 平成25年10月3日 (2013.10.3)
 (31) 優先権主張番号 61/615901
 (32) 優先日 平成24年3月27日 (2012.3.27)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 508020155
 ビーエースエフ ソシエタス・ヨーロピ
 ア
 B A S F S E
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ
 エン (番地なし)
 D - 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e
 n, G e r m a n y
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聰明
 (72) 発明者 ガルズーフ, アルント
 ドイツ、6 7 0 6 3 ルートヴィッヒスハ
 ーフエン、エッシェンバッハシュトラーゼ
 3 6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ナトリウム-酸素電池

(57) 【要約】

本発明は、

(A) 少なくとも一種の、ナトリウムを含むアノードと
 (B) 少なくとも一種の多孔性担体を含む少なくとも一種のガス拡散電極と、
 (C) 350 g/mol 以下の分子量 M_n を有する少なくとも一種の非プロトン性グリコールジエーテルを含む液体電解質と、
 を含むナトリウム酸素電池に関する。

さらに、本発明は、本発明のナトリウム酸素電池を使用する方法と、式 $\text{Na} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_x\text{O}_2$ のナトリウムスーパーオキシドの製造方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (A) 少なくとも一種の、ナトリウムを含むアノードと
 (B) 少なくとも一種の多孔性担体を含む少なくとも一種のガス拡散電極と、
 (C) 350 g/mol 以下の分子量 M_n を有する少なくとも一種の非プロトン性グリコールジエーテルを含む液体電解質と、
 を含むナトリウム酸素電池。

【請求項 2】

前記アノード(A)のナトリウムが、金属ナトリウムであることを特徴とする請求項1に記載のナトリウム酸素電池。 10

【請求項 3】

前記ガス拡散電極(B)の多孔性担体が、少なくとも一種の導電性物質を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載のナトリウム酸素電池。

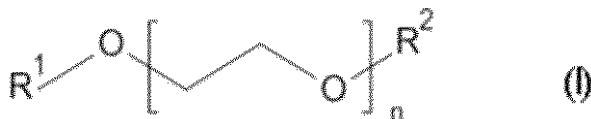
【請求項 4】

前記ガス拡散電極(B)が、電池の放電後に、ナトリウムスーパーオキシド NaO_2 、特に固体のナトリウムスーパーオキシド NaO_2 を含むことを特徴とする請求項1~3のいずれか一項に記載のナトリウム酸素電池。

【請求項 5】

前記非プロトン性グリコールジエーテルが、式(I)

【化1】



(式中、R¹、R²は、同一又は異なるものであり、それぞれ、メチル又はエチルであり、nは、1、2、3又は4である)

のポリエーテルであることを特徴とする請求項1~4のいずれか一項に記載のナトリウム酸素電池。 20

【請求項 6】

前記液体電解質は、さらに少なくとも一種のナトリウム含有導電性塩を含むことを特徴とする請求項1~5のいずれか一項に記載のナトリウム酸素電池。 30

【請求項 7】

前記液体電解質は、20で、80cP未満の粘性を有することを特徴とする請求項1~6のいずれか一項に記載のナトリウム酸素電池。

【請求項 8】

前記ナトリウム酸素電池は、再充電可能なナトリウム酸素電池であることを特徴とする請求項1~7のいずれか一項に記載のナトリウム酸素電池。

【請求項 9】

自動車、電動自転車、飛行機、船舶又は固定エネルギー蓄積装置において、請求項1~8のいずれか一項に記載のナトリウム酸素電池を使用する方法。 40

【請求項 10】

請求項1~8のいずれか一項に記載のナトリウム酸素電池の放電中に、酸素分子 O_2 が O_2^- に還元される少なくとも一種の電気化学反応段階を含む、式 NaO_2 のナトリウムスーパーオキシド、特に、式 NaO_2 の固体のナトリウムスーパーオキシドの製造方法。

【請求項 11】

- (A) 少なくとも一種のナトリウムを含むアノードと、
 (B) 少なくとも一種の多孔性担体を含む少なくとも一種のガス拡散電極と、
 (C) 350 g/mol 以下の分子量 M_n を有する少なくとも一種の非プロトン性グリコールジエーテル及び少なくとも一種のナトリウム含有導電性塩を含む液体電解質と、
 を含む電気化学電池内で、前記アノード(A)で Na が Na^+ に酸化され、前記ガス拡

10

20

30

40

50

散電極（B）で酸素分子O₂がO₂⁻に還元される少なくとも一種の電気化学反応段階を有する、式NaO₂のナトリウムスーパーオキシド、特に式NaO₂の固体のナトリウムスーパーオキシドの製造方法。

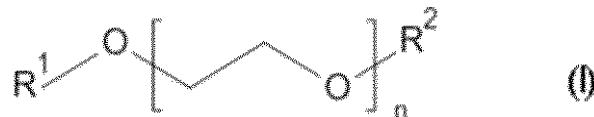
【請求項12】

前記ガス拡散電極（B）の前記多孔性担体が、少なくとも一種の導電性物質を含むことを特徴とする請求項11に記載の方法。

【請求項13】

前記非プロトン性グリコールジエーテルが、式I

【化2】



（式中、R¹、R²は、同一又は異なるものであり、それぞれメチル又はエチルであり、nは、1、2、3又は4である）

のポリエーテルであることを特徴とする請求項11又は12に記載の方法。

【請求項14】

前記液体電解質が、20℃で80cP未満の粘性を有することを特徴とする請求項11～13のいずれか一項に記載の方法。

【請求項15】

前記電気化学反応段階が、0℃から最大40℃までの範囲の温度で行われることを特徴とする請求項11～14のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、

(A) 少なくとも一種の、ナトリウムを含むアノードと

(B) 少なくとも一種の多孔性担体を含む少なくとも一種のガス拡散電極と、

(C) 350g/mol以下の分子量M_nを有する少なくとも一種の非プロトン性グリコールジエーテルを含む液体電解質と、

を含むナトリウム酸素電池に関する。

【0002】

さらに、本発明は、本発明のナトリウム酸素電池を使用する方法と、式NaO₂のナトリウムスーパーオキシドの製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

二次電池、蓄電池又は再充電可能な電池は、それによって、電気エネルギーが発生後に蓄えられることができ、必要なときに使用されることができる、いくつかの実施形態にすぎない。非常に良好な電力密度のおかげで、最近では、水を基礎とした二次電池から離れ、電気電池中の電荷輸送がリチウムイオンによって達成される電池の開発への動きがあった。

【0004】

しかしながら、カーボンアノードと金属オキシドを基礎とするカソードを有する、従来のリチウムイオン蓄電池のエネルギー密度は限られている。リチウム-硫黄電池、特にアルカリ金属-酸素電池によって、エネルギー密度に関する新たな展望が開けた。具体的な実施形態の一つにおいては、リチウム又はナトリウムのようなアルカリ金属は、オキシド又はペルオキシドを形成するために、すなわち、Li₂O又はLi₂O₂を形成するために、非水電解液中において、大気中の酸素で酸化される。放出されるエネルギーは、電気化学的に使用される。この種の電池は、放電で形成されるアルカリ金属イオンの還元によって再充電され得る。この目的のためには、カソードとしてのガス拡散電極（GDEs）

10

20

30

40

50

)の使用が知られている。ガス拡散電極は、多孔性であり、二官能性作用を有する。アルカリ - 金属 - 空気電池は、放電中における大気中の酸素のオキシド又はペルオキシドイオンへの還元と、充電中におけるオキシド又はペルオキシドイオンの酸素への酸化を可能にしなければならない。この目的のためには、例えば、微粉末炭素からなるキャリア物質上に、ガス拡散電極を配置することが知られており、前記のキャリア物質は、酸素還元又は酸素発生の触媒のための一種以上の触媒を含んでいる。P e l e d 等は、“ J . P o w e r S o u r c e s ” (196号、2011年、6835～6840ページ)において、リチウム - 空気電池とナトリウム - 空気電池を比較している。彼らは、金属リチウムアノードを液体ナトリウムによって交換し、ナトリウムの融点(97.8)より上で、ナトリウム - 酸素電池を動作させることを提案している。

10

【0005】

S un等は、“ E l e c t r o c h e m i s t r y C o m m u n i c a t i o n s ” (16号、2012年、22～25ページ)において、室温での、非水電解液を用いるナトリウム - 酸素電池の電気化学的特性について記載している。エチレンカルボネート及びジメチルカルボネートの混合物が溶媒として使用された。N a₂O₂、N a₂C O₃及びN aO C O - Rは、有機カルボネートの分解を示すカソード側で放出される生成物として知られている。筆者は、中間体としてのナトリウムスーパーオキシドの理論的な形成と、酸素O₂のナトリウムペルオキシドN a₂O₂への還元中のその分解について推測している。

20

【0006】

G B 1 1 3 6 8 2 3には、ビピリジルの存在下で、液体アンモニア中のナトリウム溶液の酸素化によるナトリウムスーパーオキシドの形成について記載されている。

【0007】

前掲の先行技術から公知の全てのナトリウム - 酸素又はナトリウム - 空気電池及びそれらの構成要素は、以下の特性(室温での操作性、減少された過電圧で再充電中の酸素 - 発生反応、減少された過電圧で放電中の酸素還元、耐化学薬品性、電気化学的耐食性、機械的安定性及び電気化学電池又は電池の寿命)の少なくとも一種に関して、まだ改善され得る。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0008】

【特許文献1】G B 1 1 3 6 8 2 3

【特許文献2】W O 2 0 1 1 / 1 4 8 3 5 7

【特許文献3】W O 2 0 0 7 / 0 6 5 8 9 9 A 1

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】P e l e d 等 “ J . P o w e r S o u r c e s ” (196号、2011年、6835～6840ページ)

【非特許文献2】S un等 “ E l e c t r o c h e m i s t r y C o m m u n i c a t i o n s ” (16号、2012年、22～25ページ)

40

【非特許文献3】D I N E N I S O 9 2 7 3

【非特許文献4】D I N 5 1 5 6 2 - 1

【非特許文献5】B o s c h 等 “ P h y s . K o n d e n s M a t t e r ” (16号1973年、107～112ページ)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

また、本発明の目的は、ナトリウム - 酸素又はナトリウム - 空気電池におけるこの最初の還元生成物の酸素分子の可能性及び特性を研究するために、ナトリウムスーパーオキシドの形成のための単純な方法を提供することであった。

50

【課題を解決するための手段】

【0011】

したがって、冒頭で定義されたナトリウム酸素電池は、また、本発明の電池として以下に記載される電池であることがわかる。

【0012】

本発明の電池は、

- (A) 少なくとも一種の、ナトリウムを含むアノードと
- (B) 少なくとも一種の多孔性担体を含む少なくとも一種のガス拡散電極と、
- (C) 350 g/mol 以下の分子量 M_n を有する少なくとも一種の非プロトン性グリコールジエーテルを含む液体電解質と、を含む。

10

【0013】

本発明において、放電中に正味の負電荷が発生する電極はアノードと呼ばれる。

【0014】

本発明のナトリウム酸素電池はナトリウムを含む少なくとも一種のアノードを有する。本発明においては、ナトリウムを含むこのアノードは、略してアノード(A)とも呼ばれる。

20

【0015】

アノード(A)のナトリウムは、酸化状態がゼロである。酸化状態がゼロのナトリウムの出所は、金属ナトリウム、ナトリウムアマルガム、ナトリウム-スズ-合金、ナトリウム-ケイ素-合金及び金属ナトリウムとハードカーボン及び/又はソフトカーボンとの層間化合物、好ましくは金属ナトリウムからなる群から選択され得る。

20

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明の実施形態の一つにおいては、本発明のナトリウム酸素電池は、アノード(A)のナトリウムが金属ナトリウムであることを特徴とする。

【0017】

さらに、アノード(A)は、さらに、例えば、金属線、金属グリッド、金属網、エキスピンドメタル又は金属箔又は金属シートの形態で構成されてもよい出力導体などのそれ自身通常の構成要素を有してもよい。好適な出力導体は、アノード(A)のナトリウムの性質によって当業者により選択される。

30

【0018】

本発明の実施形態の一つにおいては、アノード(A)は、出力導体がない厚みに基づいて、 $15 \sim 1000\mu\text{m}$ 、好ましくは $30 \sim 100\mu\text{m}$ の範囲の厚さを有する。

【0019】

本発明において、放電中に正味の正電荷が発生する電極は、カソードと呼ばれる。酸素分子 O_2 が、放電中に酸化剤として使用される、本発明の電気化学電池のカソードは、ガス拡散電極である。酸化性ガスに対して、特に酸素分子 O_2 に対して透過性があるガス拡散電極が知られている。

【0020】

本発明の電気化学電池は、少なくとも一種の多孔性担体を含む少なくとも一種のガス拡散電極を有する。本発明においては、このガス拡散電極は、略して、電極(B)又はガス拡散電極(B)とも呼ばれる。

40

【0021】

ガス拡散電極の多孔性担体は、例えば、金属網及び炭素、特に活性炭素からなるガス拡散媒体、並びに金属網上の炭素などの、高圧をかけないでさえもこれを通って、酸素又は空気が拡散し得るような物質又は構成物である。ガス透過性は、例えば、紙又は板紙のガス透過性の測定に類似するガーレー法によって、又はDIN EN ISO 9273に記載の“平面通気性”によって測定され得る。

【0022】

本発明の実施形態の一つにおいては、酸素、空気又は大気中の酸素は、電極(B)の多

50

孔性担体を通って、基本的に妨げられずに流れることができる。

【0023】

好ましくは、ガス拡散電極の多孔性担体は、電流を通す材料又は構成物である。好ましくは、少なくとも一種の導電性物質を含むような材料又は構成物である。

【0024】

本発明の実施形態の一つにおいては、本発明のナトリウム酸素電池は、ガス拡散電極(B)の多孔性担体が、少なくとも一種の導電性物質を含むことを特徴とする。

【0025】

本発明の好ましい実施形態においては、電極(B)の多孔性担体は、標準的な動作において、すなわち、充電の過程で、及び放電の過程で、電気化学電池の中で進行する反応については化学的に不活性である。

10

【0026】

本発明の実施形態の一つにおいては、電極(B)の多孔性担体は、好ましくは見かけ上のBET表面積と呼ばれる、 $0.5 \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の内部のBET表面積を有する。

【0027】

本発明の実施形態の一つにおいては、電極(B)の多孔性担体は、例えば、ニッケル網又はタンタル網などの金属網から選択される。金属網は、粗くても細かくてもよい。

【0028】

本発明の他の実施形態においては、電極(B)の多孔性担体は、例えば、炭素繊維又は例えは、タンタルフィラメント、ステンレス鋼フィラメント又はニッケルフィラメント等の金属フィラメントを含む炭素からなるマット、フェルト並びに繊維性不織布等の導電性繊物から選択される。

20

【0029】

本発明の実施形態の一つにおいては、電極(B)の多孔性担体又は導電性物質は、例えは、WC、Mo₂C、Mo₂N、TiN、ZrN又はTaC等の活性炭素、アルミニウムをドープした酸化亜鉛、アンチモンをドープした酸化スズ、フッ素をドープした二酸化スズ、及び多孔性カーバイド又はニトリドからなる群から選択される。

【0030】

本発明の他の実施形態においては、電極(B)は、炭素、特に、WO₂011/148357の4ページ、21行から5ページの25行までに記載されているような少なくとも60%のsp²混成の炭素原子を含む多形体中の炭素を含む。好ましくは、この炭素は、0.1~100μm、好ましくは2~20μmの範囲の直径を有する粒子の形態である。粒子の直径は、体積平均として測定される二次粒子の平均直径を意味するものと理解される。

30

【0031】

本発明の実施形態の一つにおいては、本発明のナトリウム酸素電池は、ガス拡散電極(B)の多孔性担体が、グラファイト、活性炭素、カーボンブラック、炭素繊維、カーボンナノチューブ、グラフェン又は上記物質の少なくとも二種の混合物、特に炭素繊維のような、少なくとも一種の炭素質の導電性物質を含むことを特徴とする。

40

【0032】

本発明の好ましい実施形態においては、ガス拡散電極(B)は、放電中に、酸素を、スーパーオキシド、ペルオキシド又はオキシドイオンのような酸化物種に還元することが可能である少なくとも一つの触媒と、充電中に、負に帯電した酸化物種を酸素に酸化することが可能である少なくとも一つの触媒を含む。両方の反応のために同一の触媒を使用し、又は両方の反応のために異なる触媒を使用することが可能である。

【0033】

好適な触媒は、特に、コバルトオキシド、ニッケルオキシド、鉄オキシド、クロムオキシド、タンクステンオキシド及び貴金属も、特に銀などの、特に混合オキシドである。好ましい実施形態においては、酸素の還元に対して触媒として機能する触媒と、WO₂0

50

07 / 065899 A 1 の 7 ページの 14 行から 8 ページの 27 行に記載されているような二元機能触媒の触媒の組み合わせが使用される。酸素酸化と酸素還元の両方に対し触媒作用を及ぼす好ましい触媒は、 La_2O_3 である。好ましい酸素の還元用の触媒は、 MnO_2 、 KMnO_4 、 MnSO_4 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 、 Co 、 CoO 、 Fe 、 Pt 、 Pd 、 Ag_2O 、 Ag 、スピネル及びペロブスカイトである。特に好ましい放電触媒は、銀(Ag)であり、特に、 $0.1 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有する粉末としての銀(Ag)である。特に好ましい充電触媒は、 $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ である。

【0034】

酸素分子 O_2 は、ガス拡散電極で本発明のナトリウム酸素電池の放電中に減少される。必要な酸素分子 O_2 は、例えば 99.9% より高い純度又は一種以上の追加のガス、好ましくは化学的に不活性なガスで希釈された、高純度のガスの形態で使用され得る。希釈された酸素の好ましい形態は、空気である。

10

【0035】

本発明の特に好ましい実施形態においては、電極(B)の多孔性担体は、酸素分子の還元を可能にする触媒を含まない。

【0036】

本発明の実施形態の一つにおいては、ガス拡散電極(B)は、電池の放電後に、ナトリウムスーパーオキシド NaO_2 、特に固体のナトリウムスーパーオキシド NaO_2 を含む。

20

【0037】

本発明の実施形態の一つにおいては、本発明のナトリウム酸素電池は、電池の放電後、ガス拡散電極(B)の多孔性担体が、ナトリウムスーパーオキシド NaO_2 、特に固体のナトリウムスーパーオキシド NaO_2 を含むことを特徴とする。固体のナトリウムスーパーオキシドは、アモルファス又は結晶質でもよい。好ましくは、固体のナトリウムスーパーオキシドは、結晶質である。さらに、カソード(B)は、さらに、例えば、金属線、金属グリッド、金属網、エキスバンドメタル又は金属箔又は金属シート(その中で好適な金属はステンレス鋼である)の形態で構成されてもよい出力導体などのそれ自体通常の構成要素を有してもよい。

【0038】

本発明のナトリウム酸素電池は、 350 g/mol 以下の分子量 M_n を有する少なくとも一種の非プロトン性グリコールジエーテルを含む液体電解質を有する。本発明においては、液体電解質はまた、略して、液体電解質(C)又は電解質(C)と呼ばれる。

30

【0039】

非プロトン性溶媒の特性は、水素結合がなく、酸素原子又は窒素原子に結合された酸性の水素がないこと、そして、イオンを安定化させることができることである。

【0040】

非プロトン性グリコールジエーテルの分子量 M_n は、 88 g/mol から 350 g/mol の範囲の中である。

【0041】

非プロトン性グリコールジエーテルの非限定的な例は、モノ - 又はオリゴアルキレングリコールジエーテル、好ましくは、モノ - 又はオリゴ - $\text{C}_1 - \text{C}_4$ - アルキレングリコールジエーテル、特にモノ - 又はオリゴエチレングリコールジエーテルである。好ましい非プロトン性グリコールジエーテルは、エチレンオキシドモノマー又はプロピレンオキシドモノマー又はこれらの二つのモノマーの混合物を原料とする。特に好ましい非プロトン性グリコールジエーテルは、エチレンオキシドモノマーを原料とする。

40

【0042】

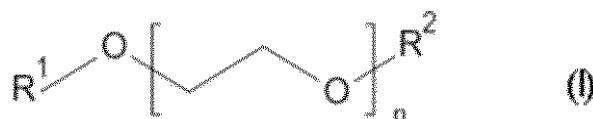
非プロトン性グリコールジエーテルは、好ましくは、アルキル基で二重にキャップされ、特に好ましくは、メチル又はエチル基でキャップされ、特に 2 つのメチル基でキャップされる。

【0043】

50

本発明の実施形態の一つにおいては、本発明のナトリウム酸素電池は、非プロトン性グリコールジエーテルが式 I

【化 1】



(式中、R¹、R²は同一又は異なるものであり、それぞれメチル又はエチル、好ましくはメチルであり、nは1、2、3又は4、好ましくは2又は3、特に2である。) のポリエーテルであることを特徴とする。

10

【0 0 4 4】

350 g / mol 以下の分子量M_nを有する少なくとも一種の非プロトン性グリコールジエーテルを含む液体電解質(C)は、また、例えば、ジグリムとトリグリムの混合物、又はジグリムとトリグリムとテトラグリムの混合物などの、前記の非プロトン性グリコールジエーテルの混合物を含んでもよい。

【0 0 4 5】

本発明の実施形態の一つにおいては、本発明のナトリウム酸素電池の電解質(C)は、50質量% ~ 99.5質量%、好ましくは80質量% ~ 95質量%の範囲の350 g / mol 以下の分子量M_nを有する非プロトン性グリコールジエーテルの合計を含む。

20

【0 0 4 6】

本発明のナトリウム酸素電池の液体電解質(C)は、好ましくは、いわゆる水がない状態で、すなわち、例えば、カールフィッシュ滴定によって測定され得るように、1 ppm ~ 0.1質量%の範囲の水含有量で使用される。

【0 0 4 7】

本発明の実施形態に一つにおいては、本発明のナトリウム酸素電池は、液体電解質(C)が、追加的に少なくとも一種のナトリウム含有導電性塩を含むことを特徴とする。

【0 0 4 8】

好適なナトリウム含有導電性塩の例は、NaPF₆、NaBF₄、NaClO₄、NaAsF₆、NaCF₃SO₃、NaC(C_nF_{2n+1}SO₂)₃、ナトリウムビス-(オキサラト)ボレート、ナトリウムジフルオロ(オキサラト)ボレート、NaN(C_nF_{2n+1}SO₂)₂(nは1~20の範囲の整数である)、NaN(SO₂F)₂、Na₂SiF₆、NaSbF₆、NaAlCl₄及び、一般式(C_nF_{2n+1}SO₂)_mXNaの塩

30

(mは次のように定義される：

m = 1のとき、Xは酸素及び硫黄から選択され、

m = 2のとき、Xは窒素及びリンから選択され、及び

m = 3のとき、Xは炭素及びケイ素から選択される)

等のナトリウムイミドである。

【0 0 4 9】

好ましい導電性塩は、NaCF₃SO₃、NaC(CF₃SO₂)₃、NaN(CF₃SO₂)₂、NaPF₆、NaBF₄、NaClO₄から選択され、特に好ましいのは、NaPF₆及びNaCF₃SO₃である。

40

【0 0 5 0】

少なくとも一種のナトリウム含有導電性塩を含む液体電解質(C)は、また、例えば、NaCF₃SO₃と(C₄F₉SO₂)ONaの混合物等の前記ナトリウム含有導電性塩の混合物を含んでもよい。

【0 0 5 1】

本発明のナトリウム酸素電池の液体電解質(C)は、好ましくは、0.5質量% ~ 20質量%、好ましくは4質量% ~ 15質量%の範囲のナトリウム含有導電性塩の合計を含む。

50

【0052】

好ましくは350g/mol以下の分子量M_nを有する少なくとも一種の非プロトン性グリコールジエーテルと少なくとも一種のナトリウム含有導電性塩を含む、液体電解質(C)は、また、DMSO、イオン性液体又は、15-クラウン-5のようなクラウンエーテルのようなさらなる成分を含んでもよい。

【0053】

液体電解質(C)は、好ましくは、-30～50の範囲の温度で液体である。十分なイオン導電性を与えるために、液体電解質は好ましくは、20で100cP未満の粘性を有する。

【0054】

本発明の実施形態の一つにおいては、本発明のナトリウム酸素電池は、液体電解質が20で80cP未満、好ましくは40cP未満の粘性、特に、20で0.2cP～20cPの範囲の粘性を有することを特徴とする。

10

【0055】

cP(センチポアズ)で表される粘性は、動粘度である。液体の動粘度は、動粘度に液体密度をかけて算出される。動粘度は、ウベローデ型粘度計によってDIN51562-1に従って測定される。

【0056】

本発明の実施形態の一つにおいては、本発明のナトリウム酸素電池は、電極を機械的に分離する一種以上のセパレータを有する。好適なセパレータは、ポリマーフィルム、特に、金属ナトリウムに対して、酸素及びNaO₂又はNa₂O₂のようなリチウムオキシド種に対して、及び電解質の成分に対して反応性が無い多孔性ポリマーフィルムである。特に好適なセパレータ用材料は、ポリオレフィン、特にフィルム状の多孔性ポリエチレン及びフィルム状の多孔性ポリプロピレンである。

20

【0057】

ポリオレフィンから製造され、特にポリエチレン又はポリプロピレンから製造されるセパレータは、35%～45%の範囲の多孔性を有してもよい。好適な孔径は、例えば、30～500nmの範囲である。

【0058】

本発明の他の実施形態においては、無機粒子で満たされたPET不織布から製造されるセパレータでもよい。そのようなセパレータは、40%～55%の範囲の多孔性を有してもよい。好適な孔径は、例えば、80～750nmの範囲である。

30

【0059】

本発明の他の実施形態においては、選択されるセパレータは、ガラス纖維不織布及びセラミック纖維不織布等の無機不織布から製造されるセパレータでもよい。

【0060】

本発明の他の実施形態においては、選択されるセパレータは、ベータ-アルミナ又はNASICON(Na₃Zr₂Si₂PO₁₂)のようなナトリウムイオンに対して透過性がある、無機物質の薄層から製造されるセパレータでもよい。

40

【0061】

本発明のナトリウム酸素電池の放電中、ナトリウムスーパーオキシドNaO₂は、ガス拡散電極(B)で形成される。形成されたスーパーオキシドイオンは、電池の充電中に酸素分子に酸化され得る。

【0062】

本発明の実施形態の一つにおいては、本発明のナトリウム酸素電池は、ナトリウム酸素電池が再充電可能なナトリウム酸素電池であることを特徴とする。

【0063】

本発明のナトリウム酸素電池は、特に、高い容量、向上した機械的安定性、充電が繰り返された後でさえも有する高い性能、向上した低い過電圧での充放電率、及び/又は非常に長くなった電池の寿命が顕著である。本発明の電気電池は、自動車、電動自転車、飛行

50

機、船舶又は固定エネルギー蓄積装置における使用に非常に好適である。本発明の電気電池は、また、コンピュータ、特に、ラップトップ、電話、補聴器若しくは、例えば、建設部門からは、特に、ドリル、電動ねじ回し又は電動タッカーなどの電動ツール等の携帯モバイル装置における使用に好適である。モバイル及び固定のアプリケーションにおけるそのような使用は、本発明の主題のさらなる部分を形成する。

【0064】

本発明はさらに、上記のように、自動車、電動自転車、飛行機、船舶又は固定エネルギー蓄積装置において本発明のナトリウム酸素電池を使用する方法を提供する。

【0065】

上記のような本発明のナトリウム酸素電池は、本発明の電池の放電中に、式 NaO_2 のナトリウムスーパーオキシド、特に式 NaO_2 の固体のナトリウムスーパーオキシドを製造するために使用され得る。

10

【0066】

本発明は、さらに、上記のような本発明のナトリウム酸素電池の放電中に、酸素分子 O_2 が O_2^- に還元される少なくとも一種の電気化学反応段階を有する、式 NaO_2 のナトリウムスーパーオキシド、特に式 NaO_2 の固体のナトリウムスーパーオキシドの製造方法を提供する。本発明のナトリウム酸素電池の成分、特に、アノード(A)、ガス拡散電極(B)及び液体電解質(C)は、それぞれ上記で定義された通りであり、特にまた、その好ましい実施形態についてそれぞれ上記で定義された通りである。

【0067】

20

同様に、本発明はまた、

(A) 少なくとも一種のナトリウムを含むアノードと、

(B) 少なくとも一種の多孔性担体を含む少なくとも一種のガス拡散電極と、

(C) 350 g/mol以下の分子量 M_n を有する少なくとも一種の非プロトン性グリコールジエーテル及び少なくとも一種のナトリウム含有導電性塩を含む液体電解質と、

を含む電気化学電池内で、前記アノード(A)でNaが Na^+ に酸化され、前記ガス拡散電極(B)で酸素分子 O_2 が O_2^- に還元される少なくとも一種の電気化学反応段階を有する、式 NaO_2 のナトリウムスーパーオキシド、特に式 NaO_2 の固体のナトリウムスーパーオキシドの製造方法を提供する。

【0068】

30

本発明の実施形態の一つにおいては、本発明の、式 NaO_2 のナトリウムスーパーオキシドの製造方法は、少なくとも一種の電気化学反応段階が行われる電気化学電池が、上記の本発明のナトリウム酸素電池であることを特徴とする。

【0069】

電気化学電池の成分、特に本発明のナトリウム酸素電池、特に、アノード(A)、ガス拡散電極(B)及び液体電解質(C)は、それぞれ上記で定義された通りであり、特にまたその好ましい実施形態について上記で定義された通りである。

【0070】

40

本発明の実施形態の一つにおいては、本発明の、式 NaO_2 のナトリウムスーパーオキシドの製造方法は、ガス拡散電極(B)の多孔性担体が、少なくとも一種の導電性物質、好ましくは、少なくとも一種の導電性炭素質物質、特に炭素纖維を含む物質を有することを特徴とする。

【0071】

液体電解質(C)は、350 g/mol以下の分子量 M_n を有する少なくとも一種の非プロトン性グリコールジエーテルと、少なくとも一種のナトリウム含有導電性塩を有する。好ましい非プロトン性グリコールジエーテル及び好ましいナトリウム含有導電性塩は上で記載されている。

【0072】

本発明の実施形態の一つにおいては、本発明の、式 NaO_2 のナトリウムスーパーオキシドの製造方法は、非プロトン性グリコールジエーテルが式I

50

【化2】



(式中、R¹、R²は同一又は異なるものであり、それぞれメチル又はエチル、好ましくはメチルであり、nは、1，2，3又は4、好ましくは2又は3、特に2である)のポリエーテルであることを特徴とする。

【0073】

好ましい、本発明のナトリウム酸素電池の液体電解質の粘性の範囲は、上で記載されている。この範囲は、また本発明のナトリウムスーパーオキシド製造方法においても好ましい。

【0074】

本発明の他の実施形態においては、式NaO₂のナトリウムスーパーオキシドの製造方法は、液体電解質が、20において80cP未満、好ましくは40cP未満の粘性、特に0.2cP～20cPの範囲の粘性を有することを特徴とする。

【0075】

好ましくは、式NaO₂のナトリウムスーパーオキシドの製造方法の電気化学反応段階は、-30～50の間の範囲の温度、特に好ましくは0～40の間で行われる。

【0076】

本発明の他の実施形態においては、本発明の式NaO₂のナトリウムスーパーオキシドの製造方法は、電気化学反応段階が、0から最大40の範囲の温度で行われることを特徴とする。

【0077】

電気化学電池においては、式NaO₂のナトリウムスーパーオキシドは、液体電解質内で溶解されてもよく、放電中にガス拡散電極で直接、結晶化する。ナトリウムスーパーオキシドは、電気化学電池の分解後に、機械的方法によって、ガス拡散電極から固体の形態で、特に結晶形態で分離されてもよい。他の選択肢は、ガス拡散電極の周りの液体電解質から、例えば、結晶化によるナトリウムスーパーオキシドの分離である。液体電解質からのナトリウムスーパーオキシドの分離は、バッチ式で、又は連続的に行われてもよい。例えば、連続的方法において、そのような方法での放電中に、ナトリウムスーパーオキシドを含む液体電解質が除去されている間に、新しい液体電解質が、カソード領域に追加されることで、電池中の電解質の全容積が一定に保たれる。

【実施例】

【0078】

本発明は以下に続く実施例によって説明されるが、それは本発明を制限するものではない。

特に明記しない限り、%の数字は、質量%に関する。

【0079】

I. 本発明の電気化学電池の製造及び試験

I.1 電池の組立て

使用した電池のハードウェアは、アノードとして、ナトリウム金属箔(厚さ: 500μm)、セパレータとして、ガラスマイクロ纖維フィルター(GF/A, Whatman製)及びカソードの多孔質担体として、炭素纖維から製造されたガス拡散層(炭素纖維の不織布；面積重量: 95g/m²; 0.025MPaでの厚さ: 210μm; 炭素纖維の平均直径: 10μm; Quintech製フロイデンベルクガス拡散層H2315として市販されている)からなる修正した1/4インチのスウェージロックデザインであった。追加の触媒は使用しなかった。平均カソード面積、厚さ及び質量は、それぞれ1.13cm²、210μm及び11mgである。ジエチレンギリコールジメチルエーテル(C₆H₁₄O₃、DEGDME)、(無水、99.5% Sigma Aldrich製)が電解

10

20

30

40

50

質用の溶媒として使用した。ナトリウムトリフラート(98%、Aldrich製)を導電性塩として使用し、24時間75で真空下で乾燥した。DEGDME中のNaCF₃SO₃の0.5Mの電解質溶液を、グローブボックス中で製造した。溶媒と製造された電解質の両方を金属ナトリウム上で乾燥した。最終的な電解質の水含有量は、831KFカールフィッシュヤークロメーター(Metrohm製)で測定して20ppm未満となつた。電池中の電解質の量は85μLであり、追加の30μLを参照電極の接続のために加えた。電池の組立てを、水と酸素の含有量が1ppm未満で、アルゴンで満たされたグローブボックス(MBraun Labmaster and Jacomex製)内で行つた。

【0080】

10

I. 2 電池の試験

電池の試験は、MacCor製(4300)及びBiologics製(VMP3)からのバッテリーサイクリングシステムを使用して室温で定電流的に行つた。計測前に、電池を1.5barで10秒間、酸素(純度5.0、Praxair製)で洗浄した。酸素リザーバの全容量は、およそ6cm³であった。電圧の下限及び上限のカットオフリミットは、それぞれ1.7V vs Na/Na⁺及び3.7V vs Na/Na⁺であった。全ての測定は、2時間の開路電位の記録で開始して、電池内の平衡を確保した。放電電圧はおよそ2.2Vであった。充電中、電圧は2.3Vであった。

【0081】

20

ナトリウムスーパーオキシドは、放電されたカソードのX線回折1)によって特徴付けられた。全ての反射は、カーボンカソード、ステンレス鋼のサンプルホールダー又は番号01-077-0207のJCPDSカードによるナトリウムスーパーオキシドのいずれかに割り当てられ得る。さらに、放電生成物の単粒子をラマン顕微鏡で分析した。得られたラマンスペクトルは、Bosch等("Phys. Kondens Matter"(16号1973年、107~112ページ))によってNaO₂の単結晶と観測された156cm⁻¹において单一の特徴的な強度最大を示した。さらに、我々は、走査型電子顕微鏡で、エネルギー分散型X線分光法によって放電生成物粒子の平均的な化学組成について測定した。O:Naの比率は、1.85:1と測定された(理論上は2:1)。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/IB2013/052209
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
See extra sheet 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) IPC: H01M12/-, H01M4/-		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPODOC, WPI, CNABS, CNKI, CNTXT: cell, sodium, anode, sodium?, cell, batterie?, battery?, oxygen, air, superoxide, diffusion, electrode, glycol w diether, porpus, cathode, recharge+		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/154869 A2 (RAMOT AT TEL-AVIV UNIVERSITY LTD.), 15 December 2011 (15.12.2011) see abstract, example 1, paragraph [0003] and [00078]	1-15
Y	SUN, Qian et al., Electrochemical properties of room temperature sodium-air batteries with non-aqueous electrolyte, Electrochemistry Communications, Vol. 16, 28 December 2011, pages 22 to 25.	1-15
Y	PELED, E. et al., Parameter analysis of a practical lithium- and sodium-air electric vehicle battery, Journal of Power Sources, Vol. 196, 8 October 2010, pages 6835 to 6840.	1-15
Y	BRUCE, P.G et al., Li-O ₂ and Li-S batteries with high energy storage, Nature Materials, Vol. 11, January 2012, pages 19 to 29.	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 31 July 2013 (31.07.2013)	Date of mailing of the international search report 29 Aug. 2013 (29.08.2013)	
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer JIN, Ying Telephone No. (86-10)82245227	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/IB2013/052209
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PY	WO 2012/076229 A1 (ROBERT BOSCH GMBH), 14 June 2012 (14.06.2012) see pages 1 to 11.	1-15
PX	HARTMANN, P. et al., A rechargeable room-temperature sodium superoxide (NaO ₂) battery, Vol. 12, 2 December 2012, pages 228 to 232.	1-15

Form PCT/ISA /210 (continuation of second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/IB2013/052209

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2011/154869 A2	15.12.2011	WO 2011/154869 A3 EP 2580802 A2	12.04.2012 17.04.2013
WO 2012/076229 A1	14.06.2012	DE 102010062713 A1	14.06.2012

Form PCT/ISA.210 (patent family annex) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2013/052209

Continuation of: CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

H01M 12/06 (2006.01) i

H01M 4/38 (2006.01) i

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LK,LR,LS,LT,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,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC

(72)発明者 デュル , アンナ カタリナ

ドイツ、6 7 0 6 1 ルートヴィッヒスハーフェン、ザールラントシュトラーセ 117

(72)発明者 ヤネク , ユルゲン

ドイツ、3 5 3 9 2 ギーセン、ホルナッカーリング 6

(72)発明者 アデルヘルム , フィリップ

ドイツ、3 5 3 9 2 ギーセン、リービッヒシュトラーセ 70

(72)発明者 ハルトマン , パスカル

ドイツ、3 5 3 9 2 ギーセン、ゲオルグ - ピューヒナー - シュトラーセ 13

F ターム(参考) 5H018 AA10 AS03 DD06 EE05

5H032 AA02 AS02 AS11 BB07 BB10 EE01 EE02 EE04 HH00 HH02