

(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  
2014年12月4日(04.12.2014)



(10) 国際公開番号  
WO 2014/192253 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01M 10/39 (2006.01) H01M 4/40 (2006.01)  
H01M 4/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/002664
- (22) 国際出願日: 2014年5月21日(21.05.2014)
- (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 2013-110972 2013年5月27日(27.05.2013) JP
- (72) 発明者; および
- (71) 出願人: 大川 宏(OHKAWA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒4700114 愛知県日進市南ヶ丘三丁目13番地8 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 大川 宏(OHKAWA, Hiroshi); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目2番5号 Aichi (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, 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, 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.

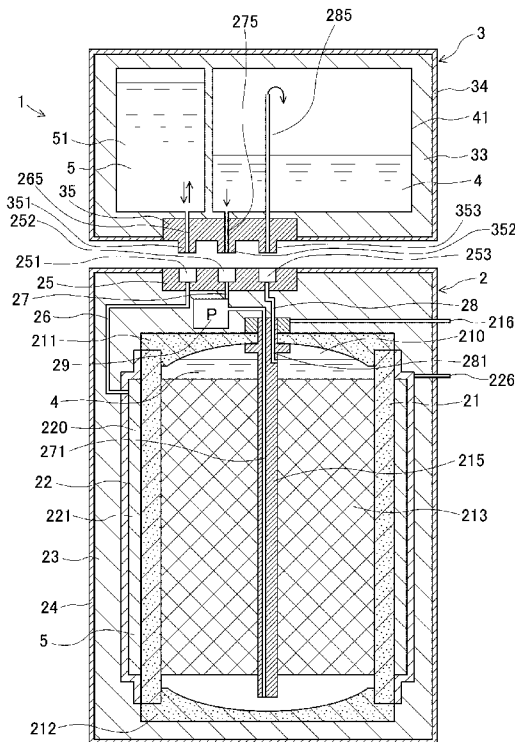
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: FUEL-TYPE SOLID ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 燃料型固体電解質二次電池



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a secondary battery capable of promptly continuing discharge. This secondary battery is a solid electrolyte secondary battery having: a battery main body having a positive electrode active material, a negative electrode active material, a positive electrode chamber, a negative electrode chamber, and a wall-shaped solid electrolyte; a negative electrode active material container; and a positive electrode active material container. The secondary battery is configured such that at least the positive electrode active material container is detachable from the battery main body. The battery main body discharging can be continuous, as a result of the removal from the battery main body (2), and replacement, of the charged negative electrode active material container and positive electrode active material container, in a similar manner to fuel cassettes.

(57) 要約: 本発明は、放電を速やかに継続できる二次電池を提供することを目的とする。この二次電池は、正極活物質と、負極活物質と、正極室と、負極室と、壁状の固体電解質とを有する電池本体と、負極活物質容器と、正極活物質容器とを有する固体電解質二次電池であって、少なくとも前記正極活物質容器は前記電池本体と着脱可能に構成されている。充電した負極活物質容器、正極活物質容器を燃料カセットのように電池本体に着脱して交換することにより、電池本体の放電を継続できる。

WO 2014/192253 A1

## 明 細 書

発明の名称：燃料型固体電解質二次電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、電気自動車等に用いられる固体電解質二次電池に関する。

### 背景技術

[0002] 大電力量を貯蔵可能な二次電池としてナトリウム硫黄電池が注目されている。ナトリウム硫黄電池は、正極活物質である溶融硫黄が収納された正極室と、負極活物質である溶融ナトリウムが収納された負極室と、前記正極室と前記負極室の間に位置して溶融硫黄と溶融ナトリウムを隔離し、ナトリウムイオンに対し透過性を有する $\beta$ アルミナ等の材質よりなる壁状の固体電解質とから構成されている。このナトリウム硫黄電池は、 $290\sim 350^{\circ}\text{C}$ の動作温度に加熱された状態で、負極室内の溶融ナトリウムがナトリウムイオンとなって固体電解質を透過して正極室内の硫黄と反応し、多硫化ナトリウムを生成して放電が行われる。また、充電の際は、放電時とは逆の反応が進み、多硫化ナトリウムが分解され、ナトリウム及び硫黄が生成される。

[0003] ナトリウム硫黄電池を含む新しいタイプの二次電池として、PCT/JP2011/003022号公報に開示された二次電池が知られている。この電池は正極活物質と、負極活物質と、前記正極活物質の一部が収納された正極室と、前記負極活物質の一部が収納された負極室と、前記正極室と前記負極室の間に位置して前記正極活物質と前記負極活物質を隔離しかつ前記負極活物質に対して伝導性を有する壁状の固体電解質とを有する電池本体と、前記負極室と連通し前記負極活物質の一部を収納する負極活物質容器と、前記正極室と連通し前記正極活物質の一部を収納する正極活物質容器と、前記正極活物質を前記正極室と前記正極活物質容器との間で循環させるポンプ手段とを有する固体電解質二次電池である。この新しいタイプの二次電池は、放電、充電の電気化学反応を行う電池本体とは別に、反応物質である正極活物質及び負極活物質の一部をそれぞれ収納する正極活物質容器及び負極活物質

容器を持つ。これら正極活物質容器及び負極活物質容器に正極活物質及び負極活物質を収納することによりこの二次電池の放電容量を増大させることができる。

[0004] ナトリウム硫黄電池を含む新しいタイプの二次電池として、PCT/JP2011/002914号公報が知られている。この二次電池は電池本体に収納されている負極活物質の量を少なくし、大部分の負極活物質を負極活物質収納容器に収納するものである。電池本体には少量の負極活物質しか存在しないために、電池本体が損傷して電池本体に収納されている負極活物質と正極活物質が直接接触して化学反応しても反応する量が少なく発生する熱量が少なくなる。このために電池本体の損傷といった場合にも大きな事故にはならない。このように、この電池は安全性に優れている。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0005] 特許文献1：PCT/JP2011/003022号公報  
特許文献2：PCT/JP2011/002914号公報

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] 従来の二次電池は、放電した後に充電を行う必要がある。当然のことに充電時には電池本来の放電用には使用できない。この二次電池が電気自動車の二次電池として組み込まれていた時には、この電気自動車は二次電池の充電が終わるまで自動車として走行使用できない。

[0007] 本発明は、電池本体の放電を速やかに継続できる二次電池を提供することを目的とする。より具体的には、本発明は、燃料容器の交換のように、放電して化学エネルギーを放出した正極活物質容器及び負極活物質容器を、充電して化学エネルギーが再生された正極活物質容器及び負極活物質容器と交換することにより、電池本体の放電を可能とする二次電池を提供することを目的とする。さらには、本発明は、放電して化学エネルギーを放出した正極活

物質容器及び負極活物質容器を再充電することを含むシステム及び方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明の燃料型固体電解質二次電池は、正極活物質と、負極活物質と、前記正極活物質の一部が収納された正極室と、前記負極活物質の一部が収納された負極室と、前記正極室と前記負極室の間に位置して前記正極活物質と前記負極活物質を隔離しかつ前記負極活物質に対して伝導性を有する壁状の固体電解質とを有する電池本体と、前記負極室と連通し前記負極活物質の一部を収納する負極活物質容器と、前記負極活物質を前記負極室と前記負極活物質容器との間で受け渡す授受手段と、前記正極室と連通し前記正極活物質の一部を収納する正極活物質容器と、前記正極活物質を前記正極室と前記正極活物質容器との間で循環させる循環通路手段とを有する固体電解質二次電池であって、前記正極活物質容器は前記電池本体と着脱可能に構成されていることを特徴とする。

[0009] この二次電池は放電した正極活物質容器を電池本体から分離し、充電した別の正極活物質容器を電池本体に組み込むことで、電池本体のさらなる放電が可能となる。なお、放電した負極活物質容器も正極活物質容器と共に着脱自在とするのが好ましい。負極活物質は放電により消費されるために、放電により負極活物質容器中の負極活物質は減少する。この減少は、例えば、ガソリンのように負極活物質容器に負極活物質を注入することでも対処できる。

[0010] 放電した正極活物質容器あるいは正極活物質容器と負極活物質容器は、電灯線等に連結された別の電池本体に組み込み電灯線等からの充電で再充電ができる。

[0011] 本発明の燃料型固体電解質二次電池は、正極活物質と負極活物質と電池本体と負極活物質容器と正極活物質容器と授受手段と循環通路手段とを主な構成要素とする。正極活物質は、硫黄に代表される負極活物質と反応して化合物を形成する物質をいう。負極活物質は、ナトリウムに代表される金属等の

物質で、リチウム、カリウム等も候補となる。

[0012] 電池本体は一部の正極活物質が収納された正極室と、一部の負極活物質が収納された負極室と、これら正極室と負極室の間に位置して正極活物質と負極活物質を隔離しかつ負極活物質に対して伝導性を有する壁状の固体電解質とを有する。壁状の固体電解質とは、 $\beta$ アルミナ、 $\beta''$ アルミナ等のセラミックス等の材質からなるものであって、正極活物質と負極活物質を隔離して負極活物質を透過させる隔壁として働くものをいう。従って、固体電解質の形状は特に限定はなく、内部空間に正極活物質が収納される正極室と負極活物質が収納される負極室とをもつ容器形状体であってもよい。

[0013] 負極活物質容器は負極室に収納されていない残りの大部分の負極活物質を収納する容器である。授受手段は負極活物質を負極室と負極活物質容器は電池本体との間で送受するものである。負極活物質容器から負極室への負極活物質の移動は、電池本体の放電による負極室からの負極活物質の消費による減少を補うもので、重力とかガス圧により負極活物質が負極活物質容器から負極室に送られる。なお、電池本体を充電する場合には、放電とは逆の流れになる。すなわち充電により負極室に負極活物質が生成し、この生成圧力により負極活物質が負極室から負極型物質容器に戻される。

[0014] 正極活物質容器は正極室に収納されていない残りの大部分の正極活物質を収納する容器である。循環通路手段は正極活物質を正極負極活物質容器と電池本体の正極室との間で循環移送するものである。なお正極室には放電に伴い負極活物質が入り込み、正極活物質と反応して反応生成物が形成される。従って、正極室及び正極活物質容器は正極活物質と共に反応生成物を含むものとなる。説明を容易にするため、正極室と正極活物質容器との間で移動する物質を正極活物質として説明する。なお、電池本体の放電、充電により正極室内の反応生成物の量が増減する。この増減により正極室と正極活物質容器との間の正極活物質の移動が起こる。この移動はポンプ手段による移動に比較して少ない。このため反応生成物の量の増減による移動についての説明は省略する場合もある。

[0015] 本発明の燃料型固体電解質二次電池は正極活物質容器が電池本体と着脱可能に構成されている。このため放電した正極活物質容器を電池本体から分離し、別の予め充電した正極活物質容器を電池本体に着けることができる。電池本体は充電されている正極活物質容器の活物質を受け、放電が可能となる。取り外した正極活物質容器は別の例えば充電専用の電池本体に取り付け、充電することができる。充電した活物質容器は放電した活物質容器と交換して使用する。

[0016] 本発明の燃料型固体電解質二次電池において、負極活物質容器も正極活物質容器と同じく電池本体と着脱可能に構成されていることが好ましい。また前記授受手段は管継手を持つ通路部材で構成されていることが好ましい。通路部材とは負極活物質の通路を形成するもので、負極活物質が通ることのできるひと続きの内部空間をいう。例えば、パイプの軸芯空間、ブロック材の内部空間を流路とすることができる。この通路部材では放電時には負極活物質容器から負極室に負極活物質が流れ、逆に充電時には負極室から負極活物質容器に負極活物質が流れる。

[0017] 管継手とはパイプ等の継手を意味する。後に具体的に説明する。

[0018] 前記循環通路手段は、正極室から正極活物質容器へ正極活物質を送る着脱自在の管継手を持つ第1通路と、正極活物質容器から正極室へ正極活物質を送る着脱自在の管継手を持つ第2通路と、正極活物質を移送するポンプ手段とを備えるものとするのが好ましい。第1通路及び第2通路は共にパイプ等で形成できる。ポンプ手段は正極活物質を正極室と正極活物質容器との間で強制循環させる手段である。ポンプ手段として、ダイヤフラム、シリンダ、プロペラ等を用いたポンプを使用できる。ポンプ手段の役割は特許文献1に記載のポンプ手段と同じである。すなわち、放電あるいは充電により正極室内の正極活物質の反応生成物の量が増大あるいは減少する。このため正極室内の正極活物質に対する反応生成物の割合は正極活物質容器内の正極活物質に対する反応生成物の割合と異なる。ポンプ手段は正極室内と正極活物質容器内との間の反応生成物の割合の異なりを少なくするものである。

- [0019] これまで説明した正極活物質、負極活物質、電池本体、負極活物質容器、正極活物質容器、授受手段、循環通路手段及びポンプ手段は従来から知られているもので、特許文献1のそれらと同じものでもよい。
- [0020] 前記循環通路手段の第1通路と第2通路の一方の通路の入口は、正極室の上部に配設されかつ出口は正極活物質容器の上部に配設され、第1通路と前記第2通路の他方の通路の入口は正極活物質容器の下部に配設されかつ出口は正極室の下部に配設されるのが好ましい。これにより、正極室内および正極活物質容器内で正極活物質がより均質に流れ淀む部分が少なくなる。これにより正極室内及び正極活物質容器内の正極活物質のより一層の均質性が高まる。
- [0021] 本発明においては、ポンプ手段を制御する制御手段を備えることが好ましい。制御手段は、例えば、電池の充放電反応に応じて、ポンプ手段の稼動状態を制御することによって、正極活物質が移動する量や速度を調節するものである。制御手段は、例えば、演算及び制御を行う演算部の他、記憶部、入出力部等を有する電子制御装置であって、流量センサ等の計測器の計測結果に基づいて、上記制御を行うものを用いることができる。なお、制御手段はポンプ手段の制御と共に電池本体、正極活物質容器及び負極活物質容器に設けられる温度調整装置の制御をおこなえるものとすることもできる。
- [0022] 前記固体電解質は、少なくとも一個の正極室と、正極室の壁面に沿い壁面より間隔を隔て断面が正極室より小面積の複数個の負極室とをもつ容器形状体とすることができる。ここで、固体電解質の容器形状体とは、固体電解質の内壁面で区画される空間を収容空間とする形状のものを意味する。容器形状体の内壁面で区画される空間に蓋及び底、又は蓋もしくは底を設ければ密閉区間となり液体収納空間、すなわち正極室及び負極室、となる。なお、正極室及び負極室は、共に軸方向に並んで延びる孔状とするのもよい。また、孔状の正極室及び負極室を持つ容器形状体は、外形が柱形状体とするのもよい。ここで、柱形状体とは、一軸方向に延びている形状をいう。具体的には、外周形状が円形、楕円形、三角形、四角形等任意の形状とするのも

できる。柱形状体は、軸方向に延びる少なくとも1個の正極室を持つものでもよい。正極室の断面形状は、円形、楕円形、三角形、四角形等任意の形状とすることができる。この柱形状体は、軸方向に延びているため形状が単純で製造が容易となる。

[0023] また負極室は、軸方向に延び正極室の壁面に沿いかつこの壁面より間隔を隔てて配置され断面が正極室の断面より小面積の空間として柱形状体内部に形成されたものでもよい。具体的には、複数個の負極室が正極室の周囲に複数個形成される。各負極室と正極室との間隙の部分が主として電解質として機能する。

[0024] 本発明では、固体電解質の容器形状体の外側面に当接され、この外周面を押す付勢部材をもつものとすることができる。この付勢部材は、例えば、耐熱性を有する炭素繊維、ガラス繊維などを圧縮してより薄いマット状にしたものとすることができる。この付勢部材を固体電解質の容器形状体の少なくとも一部の外側面に当接することで、容器形状体をその中心側に向かって弾性的に加圧する。そのため、万一、容器形状体が破損して亀裂が生じたとしても、その加圧の力が亀裂部分を閉じる方向に押さえ込む。従って、亀裂が生じる前の容器形状体の形状を維持することができ、亀裂から負極活物質が漏れ出すことを抑制できる。したがって、付勢部材を設けることで、容器形状体の亀裂の発生が抑えられ、負極活物質と正極活物質の混合を防止することができる。他の付勢部材としてバンドを挙げることができる。バンドが締め付ける力を付勢力として用いるものである。

[0025] 本発明の電池本体に温度調整手段を設けると共に断熱材を介して第一保護容器に保持されるものとするのが好ましい。さらに、負極活物質容器と正極活物質容器とは互いに電気絶縁状態で断熱材を介して前記第一保護容器と異なる第二保護容器に保持されるのが好ましい。本発明に係る負極活物質も正極活物質も共に液体であることが必要である。ナトリウムと硫黄とを活物質として用いる場合には、電池本体、負極活物質容器及び正極活物質容器共に290～350℃に保つ必要がある。このためにヒータ等の温度調整手段、

断熱材及び保護用の容器を設けるものとするのが好ましい。

[0026] 電池本体と負極活物質容器及び正極活物質容器とが距離を隔てて配置されるときには、授受手段及び第1通路、第2通路共に長いものとなり、これらにも温度調整手段、断熱材及び保護用のカバー等を設けるものとするのが好ましい。

### 図面の簡単な説明

[0027] [図1]本発明の実施形態のナトリウム硫黄電池の縦断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0028] (実施態様の説明)

以下、本発明の二次電池の実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

### 実施例

[0029] 本発明の実施例のナトリウム硫黄電池1の縦断面図を図1に示す。このナトリウム硫黄電池1は、電池本体2とこの電池本体2と着脱自在な交換容器3とからなる。図1では電池本体2と交換容器3とは分離した状態を示している。

[0030] 電池本体2は、正極室210を形成する円筒状の $\beta$ アルミナで形成された隔壁21とこの隔壁21の上下端に一体的に接合された $\alpha$ アルミナ製の上蓋211と下蓋212とを持つ。電池本体2はさらに隔壁21の外周面側に負極室220を形成する金属箔で形成された筒状の外殻体22と負極室220内に保持された多孔質シート状のスペーサ221とを持つ。電池本体2は、さらに、上蓋211と下蓋212及び外殻体22を覆う第1断熱材23、この第1断熱材23を収納する金属製の第1ハウジング24、この第1ハウジング24に固定された第1継手部25、第1パイプ26、第2パイプ27、第3パイプ28及びポンプ29を持つ。

[0031] 外殻体22は円筒状で、その上端部分が隔壁21の外周面の上端部分に液密的に接合され、その下端部分が隔壁21の外周面の下端部分に液密的に接合されている。隔壁21の外周面と外殻体22の内周面とで区画された薄い

筒状の封鎖空間が負極室 220 となる。負極室 220 内にはスペーサ 221 が保持され、負極室 220 の空間を保っている。負極室 220 には熔融ナトリウム 5 で満たされている。熔融ナトリウム 5 は多孔性のスペーサ 221 の孔内にも入り込み隔壁 21 の外周面を濡らす状態で存在する。

[0032] 正極室 210 には炭素繊維フェルトからなる集電体 213 と一部の熔融硫黄 4 とが収納されている。上蓋 211 の中心部分に上下に貫通する貫通孔が形成され、この貫通孔に電極棒 215 の上端部が液密的に固定されている。電極棒 215 の下方は正極室 210 の軸心に沿って延び、集電体 213 の中央部を貫通し、正極室 210 の下方に達している。電極棒 215 は共にその上端面に開口する第 1 通孔 271 及び第 2 通孔 281 をもつ。第 1 通孔 271 の上端開口は第 2 パイプ 27 に連結され、下端開口は電極棒 215 の下端に開口している。第 2 通孔 281 の上端開口は第 3 パイプ 28 に連結され、下端開口は電極棒 215 の上端部分の外周面に開口している。

[0033] 第 1 パイプ 26 は本発明の授受手段の一部を構成するもので、金属管で形成されている。第 1 パイプ 26 は負極室 220 と第 1 継手部 25 の第 1 ソケット 251 とを連結している。第 2 パイプ 27 は、本発明の第 1 通路の一部を構成し、電極棒 215 の第 1 通孔 271 を介して正極室 210 の下方部分と第 1 継手部 25 の第 2 ソケット 252 とを連結している。なお、ポンプ 29 は第 2 パイプ 27 に設けられている。第 3 パイプ 28 は、本発明の第 2 通路の一部を構成し、電極棒 215 の第 2 通孔 281 を介して正極室 210 の上方部分と第 1 継手部 25 の第 3 ソケット 253 とを連結している。

[0034] 第 1 断熱材 23 はセラミック繊維を集積したもので第 1 ハウジング 24 内に保持されている。第 1 ハウジング 24 は強度的にも、熱にも強いもので、鋼板等で形成され、外部からの衝撃等から内部の電池部分を保護する保護缶として機能する。

正極端子 216 は電極棒 215 の上端に一端が固定され、他端は電気絶縁的に第 1 ハウジング 24 の外側に出ている。負極端子 226 は外殻体 22 に一端が固定され、他端は電気絶縁的に第 1 ハウジング 24 の外側に出ている。

- [0035] 第1継手部25は、3個の第1ソケット251、第2ソケット252、第3ソケット253の3個のソケットを持つ集合継手である。この第1継手部25は後に説明する第2継手部35と液密的に着脱自在のものである。電池本体2は以上の構成を持つ。
- [0036] 交換容器3は図1に示すように電池本体2と分離した別体として構成されている。交換容器3は熔融ナトリウム5の一部を収納するナトリウム容器51、熔融硫黄4の一部を収納する硫黄容器41、第2断熱材33、第2ハウジング34及び第2継手部35を有する。
- [0037] ナトリウム容器51は金属製で、本ナトリウム硫黄電池1の持つほぼ全ての熔融ナトリウム5を収納できる容積を有する。ナトリウム容器51は通常減圧下で使用する。封入ガスとしては窒素ガスが好ましい。硫黄容器41も金属製で、本ナトリウム硫黄電池1の持つほぼ全ての熔融ナトリウム5及び熔融硫黄を収納する容積を持つ。放電の完了時にはナトリウム5は多硫化ソーダとして硫黄容器4に收容される。硫黄容器4も通常減圧下で使用する。封入ガスとしては窒素ガスが好ましい。なお、ナトリウム容器51と硫黄容器41は電気絶縁状態に維持されている。
- [0038] 第2継手部35は、3個の第1プラグ351、第2プラグ352、第3プラグ353の3個のプラグを持つ集合継手である。この第2継手部35は前に説明した第1継手部と1組の集合管継手を構成する。第2継手部35の3個の第1プラグ351、第2プラグ352、第3プラグ353は第1継手部25の3個の第1ソケット251、第2ソケット252、第3ソケット253とそれぞれ液密的に係合する。1個のプラグとこれに係合するソケットからなる管継手は、例えば特開2009-97114号公報に開示されている流体継手を用いるのが好ましい。開示されている流体継手は、プラグとソケットが離れ分離している状態では、両プラグとソケットは可動弁により通路が閉じ、プラグとソケットに係合している状態では両可動弁が開き、プラグの通路とソケットの通路が連通する。この流体継手はプラグとソケットが離れ分離している状態でもプラグとソケットに係合している状態でも外部とは

液密にシールされ、液体の漏れはない。

- [0039] 交換容器3において、第2継手部35の第1プラグ351は第4パイプ265を介してナトリウム容器51の底部に連通している、第2プラグ352は第5パイプ275を介して硫黄容器41の底部に連通している。第3プラグ353は第6パイプ285を介して硫黄容器41の底部を貫通し、硫黄容器41の内部空間の上方部に開口している。なお、第1プラグ351及び第4パイプ265は第2プラグ352、第3プラグ353、第5パイプ275及び第6パイプ285と電気絶縁状態に維持されている。
- [0040] 交換容器3の第2断熱材33は電池本体2の第1断熱材23と同じセラミック繊維を集積したもので第2ハウジング34内に保持されている。第2ハウジング34も第1ハウジング24と同じ強度的にも、熱にも強いもので、外部からの衝撃等から内部のナトリウム容器51及び硫黄容器41を保護する保護缶として機能する。
- [0041] 第2継手部35は第2ハウジング34の下面に固定され、第2継手部35の3個の第1プラグ351、第2プラグ352及び第3プラグ353は第2ハウジング34の底面から突出している。
- [0042] 本実施例の二次電池は図面に表示していないものとして、電池本体2及び交換容器3共にヒータ、温度センサを含む温度調節手段、ポンプ29の作動を管理する制御部等を含む。
- [0043] 本実施例の二次電池は図示しない温度調節装置により予め作動温度である290℃～350℃に加熱される。すなわち、外部の電源を用い、温度調節装置を起動して電池本体2の正極室210、負極室220を形成する電池機能部分及び交換容器3のナトリウム容器51、硫黄容器41を含む部分を作動温度に加熱する。作動温度に加熱する際、電池本体2と交換容器3とは分離した状態でも、結合した状態のいずれでもよい。
- [0044] 電池本体2と交換容器3とが作動温度にあるときに電池本体2と交換容器3とを結合する。すなわち、電池本体2の第1継手部25と交換容器3の第2継手部35とを結合する。これにより第2継手部35の3個の第1プラグ

351、第2プラグ352、第3プラグ353は第1継手部25の3個の第1ソケット251、第2ソケット252、第3ソケット253とそれぞれ液密的に係合する。

[0045] 負極室220は第1パイプ26、第1ソケット251、第1プラグ351、第4パイプ265を介してナトリウム容器51と連通する。この状態で、ナトリウム容器51に封入された窒素ガスの圧力でナトリウム容器51内の熔融ナトリウム5は下方に押され、第4パイプ265、第1プラグ351、第1ソケット251、第1パイプ26を通過して負極室220に至り、負極室220の空間を埋める。すなわち、熔融ナトリウム5は負極室220に収納されているスペーサ221の細孔に入り込むとともに隔壁21の外周面を濡らし覆う。負極室220を形成する外殻体22は金属箔で形成されているため、外殻体22は外気圧により押される。負極室220内の圧力はナトリウム容器51と接続しているため減圧下にある。このため負極室220はその容積を少なくする方向に押され、スペーサ221により負極室220の空間（容積）が維持される。

[0046] 正極室210と硫黄容器41の間には2つの通路が連通する。その1つは、ポンプ29を持つ通路で、硫黄容器41の底部の開口から第5パイプ275、第2プラグ352、第2ソケット252、ポンプ29を持つ第2パイプ27、第1通孔271を介して正極室210の下方部分に延びる通路である。他の1つは、正極室210の上方部分に開口する第2通孔281、第3パイプ28、第3ソケット252、第3プラグ353、第6パイプ285を介して硫黄容器41の上方部分に延びる通路である。

[0047] この状態で、正極端子216及び負極端子226が外部負荷を介して結ばれると、図示しない制御部によりポンプ29が駆動され熔融硫黄4が硫黄容器41の底部から正極室210の底部に送られる。そして正極室210の上方部分から正極室210内の熔融硫黄4が第2通路に押し出され、硫黄容器41の上方部分に送られる。このようにポンプ29の駆動により、熔融硫黄4は硫黄容器41の底部より正極室210の下方部分へ至り、正極室210

内を、より具体的には集電体 2 1 3 の間隙を縫って、上方に流れ、正極室 2 1 0 の上方部分より硫黄容器 4 1 の上方部分に送られる。このように熔融硫黄 4 は硫黄容器 4 1 と正極室 2 1 0 との間を循環する。

[0048] 正極端子 2 1 6 及び負極端子 2 2 6 が外部負荷を介して結ばれると放電が始まる。負極室 2 2 0 のナトリウム 5 が隔壁 2 1 をナトリウムイオンとして通り、正極室 2 1 0 に到達する。正極室 2 1 0 ではナトリウムイオンは集電体 2 1 3 に電子を渡し、硫黄 4 と反応して多硫化ナトリウムを形成する。多硫化ナトリウムは熔融硫黄 4 に溶解し、正極室 2 2 0 内の多硫化ナトリウムの濃度は放電量に比例して高くなる。正極室 2 1 0 と硫黄容器 4 1 との間で熔融硫黄 4 が循環しているから、放電により生成した多硫化ナトリウムも正極室 2 1 0 と硫黄容器 4 1 との間を循環し、多硫化ナトリウムの濃度は熔融硫黄 4 の循環により均一化される。

[0049] 一方、負極室 2 2 0 では放電によりナトリウム 5 が隔壁を通過した分が失われるため、負極室 2 2 0 内は減圧され、ナトリウム容器 5 1 内の圧力が相対的に高くなる。この圧力差によりナトリウム容器 5 1 内のナトリウム 5 が第 1 パイプ 2 6 等を介して負極室 2 2 0 に送られる。従って、放電と共にナトリウム容器 5 1 内のナトリウム 5 は減少する。なお、放電により正極室 2 1 0 内では多硫化ナトリウムが生成するため、生成した多硫化ナトリウムだけ熔融硫黄 4 の量が増えることになり、増えた分は硫黄容器 4 1 に蓄えられ、硫黄容器 4 1 内の熔融硫黄 4 の液面が高くなる。所定量の放電でナトリウム容器 5 1 内の熔融ナトリウム 5 の量が所定の最少量となり、逆に硫黄容器 4 1 内の熔融硫黄 4 量が所定の最大量となり、最大放電量に達する。制御部は最大放電量に達すると放電を止め、ポンプ 2 9 の稼働も停止する。これで、このナトリウム硫黄電池の作動が止まる。

[0050] 最大放電量に達した状態で、このナトリウム硫黄電池を外部電源で充電することができる。また、本ナトリウム硫黄電池の放電した交換容器 3 を既に充電された別の交換容器と交換して、再び電池本体 2 を放電に使用できる。交換容器 3 を交換する方法は、電池本体 2 が放電も充電もしておらず、ポン

プ29も作動していないことを確認する。その後、第1継手部25と第2継手部35とを分離し、放電した交換容器3を電池本体2より分離する。この後、充電が完了している別の交換容器を前に説明したように電池本体2に結合する。これにより、電池本体2は再び放電に使用できる。交換容器3の交換で電池本体2がさらに放電できるのが本実施態様のナトリウム硫黄電池の効果である。

[0051] 放電した交換容器は、例えば駐車場等に設けられている別の電池本体に結合し、充電を行うことにより交換容器を充電完了の交換容器とすることができる。放電した交換容器を別の電池本体で充電できるのも本実施態様のナトリウム硫黄電池の効果である。

[0052] 図1のナトリウム硫黄電池1を用いて充電を説明する。なお、図1の交換容器3は充電完了時の状態のもので、放電完了時の交換容器3のナトリウム容器51内の溶融ナトリウム5の液面は底部に近い低い位置にある。硫黄容器41も充電完了時の状態のもので、放電完了時の硫黄容器41内の溶融硫黄4の液面は上方の高い位置にある。

[0053] この状態で、正極端子216及び負極端子226が外部電源に結ばれると、図示しない制御部によりポンプ29が駆動され溶融硫黄4が硫黄容器41の底部から正極室210の底部に送られる。そして正極室210の上方部分から正極室210内の溶融硫黄4が第2通路に押し出され、硫黄容器41の上方部分に送られる。このようにポンプ29の駆動により、溶融硫黄4は硫黄容器41の底部より正極室210の下方部分へ至り、正極室210内を上方に流れ、正極室210の上方部分より硫黄容器41の上方部分に送られる。このように溶融硫黄4は硫黄容器41と正極室210との間を循環する。

[0054] 同時に正極端子216及び負極端子226が外部電源と結ばれると充電が始まる。正極室210の溶融硫黄4中に溶解している多硫化ナトリウムが集電体213から電子を受け硫黄とナトリウムイオンとに分かれ、ナトリウムイオンは隔壁21を通り、負極室220に到達し、電子とナトリウムとになる。電子は外部電源に流れ、生成したナトリウムは負極室220の内圧を高

め、高い圧力によりナトリウムをナトリウム容器51内に送る。正極室210内で充電により多硫化ナトリウムが減少し硫黄が生成する。正極室210と硫黄容器41とはポンプ29、第2パイプ27、第3パイプ28等で熔融硫黄4を循環しているため、硫黄容器41内の熔融硫黄4も正極室210内の熔融硫黄4も均一化され、共に熔融硫黄4中の多硫化ナトリウムが減少し硫黄が増大する。容積的には失われる多硫化ナトリウムの容積より生成する硫黄の容積が小さいため熔融硫黄4の容積が少なくなり、硫黄容器41内の熔融硫黄4の液面は低くなる。

[0055] 充電が続くと正極室210内及び硫黄室41内の硫黄が増加し多硫化ナトリウムが減少し、硫黄容器41内の熔融硫黄4の液面は低くなる。逆に、負極室220内及びナトリウム容器51内のナトリウム5が増大し、ナトリウム容器51内の熔融ナトリウム5の液面は高くなる。そして図1の交換容器3に示した充電完了状態になる。充電が完了した交換容器は再び他の電池本体に結合して使用できる。なお、充電した交換容器は内部に設けた温度調節装置あるいは他の温度調節装置で作動温度の290℃～350℃に保持するのが好ましい。

[0056] 本実施例のナトリウム硫黄電池1では、放電及び充電を分けて説明したが、交換容器3を交換せずに放電及び充電を行うこともできる。

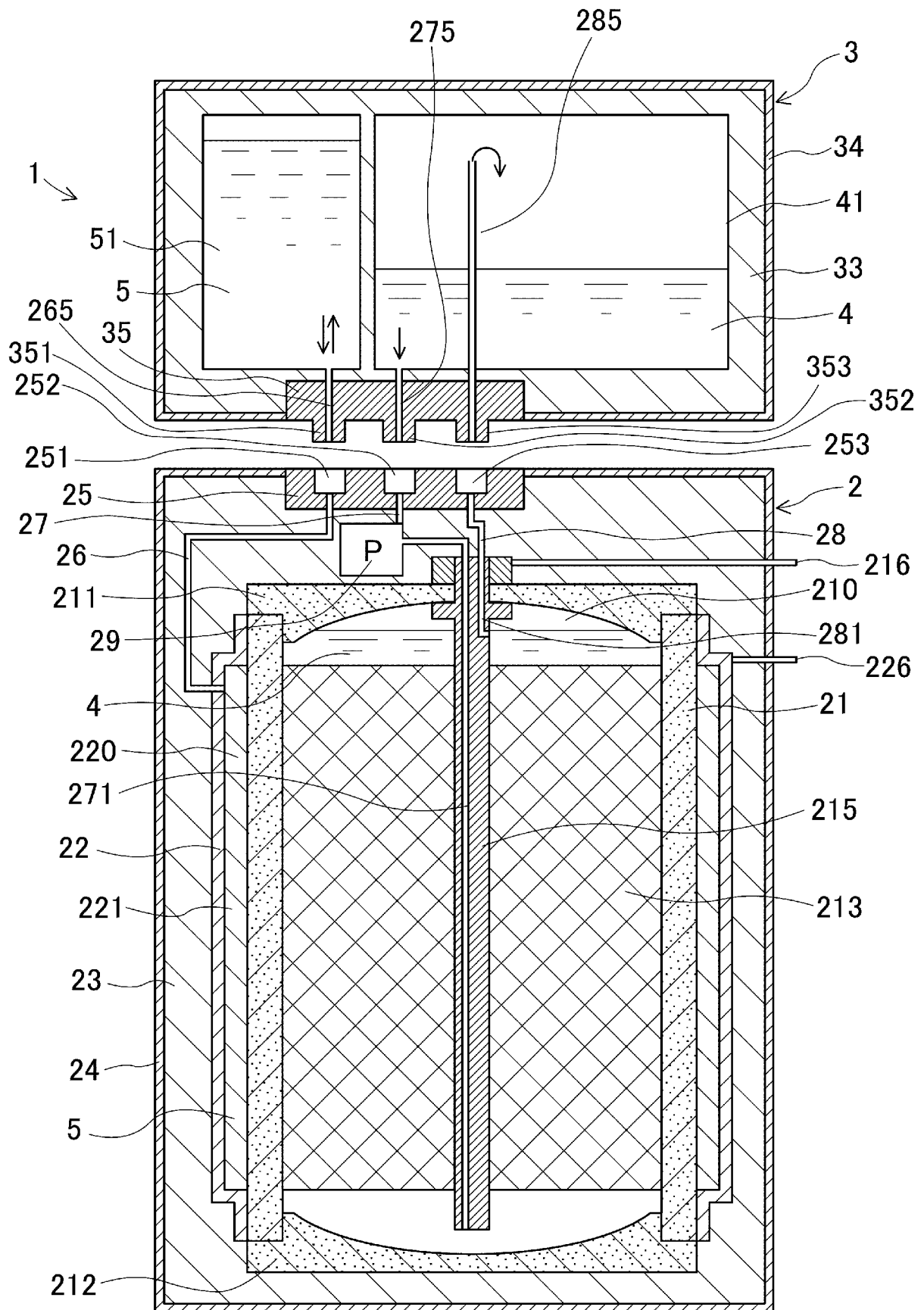
[0057] また、本実施態様のナトリウム硫黄電池1では、電池反応に供される熔融ナトリウム5及び熔融硫黄4の大部分は、それぞれナトリウム容器51及び硫黄容器41に収納され、実際に電池反応が行われる電池本体2の内部では、反応に供される一部の熔融ナトリウム5と一部の熔融硫黄4しか収納されていない。すなわち、活物質を収納するスペースと活物質が反応するスペースを分離独立して設けている。このように機能分化をすることによって、安全性の高いナトリウム硫黄電池を実現することができかつ、大きな電池容量を確保しつつ大きな出力が得られ、電池性能を向上させることができる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 正極活物質と、負極活物質と、前記正極活物質の一部が収納された正極室と、前記負極活物質の一部が収納された負極室と、前記正極室と前記負極室の間に位置して前記正極活物質と前記負極活物質を隔離しかつ前記負極活物質に対して伝導性を有する壁状の固体電解質とを有する電池本体と、前記負極室と連通し前記負極活物質の一部を収納する負極活物質容器と、前記負極活物質を前記負極室と前記負極活物質容器との間で受け渡す授受手段と、前記正極室と連通し前記正極活物質の一部を収納する正極活物質容器と、前記正極活物質を前記正極室と前記正極活物質容器との間で循環させる循環通路手段とを有する固体電解質二次電池であって、
- 前記正極活物質容器は前記電池本体と着脱可能に構成されていることを特徴とする燃料型固体電解質二次電池。
- [請求項2] 前記負極活物質容器は前記電池本体と着脱可能に構成され、かつ前記授受手段は着脱自在の管継手を持つ通路部材で構成されている請求項1記載の燃料型固体電解質二次電池。
- [請求項3] 前記循環通路手段は、前記正極室から正極活物質容器へ前記正極活物質を送る着脱自在の管継手を持つ第1通路と、前記正極活物質容器から前記正極室へ前記正極活物質を送る着脱自在の管継手を持つ第2通路と、前記正極活物質を移送するポンプ手段とを備える請求項1または2記載の燃料型固体電解質二次電池。
- [請求項4] 前記管継手は着座した状態で通路を開き脱座した状態で通路を閉じる液密継手である請求項3に記載の燃料型固体電解質二次電池。
- [請求項5] 前記第1通路と前記第2通路の一方の通路の入口は、前記正極室の上部に配設されかつ出口は前記正極活物質容器の上部に配設され、前記第1通路と前記第2通路の他方の通路の入口は、前記正極活物質容器の下部に配設されかつ出口は前記正極室の下部に配設される請求項4記載の燃料型固体電解質二次電池。

- [請求項6] 前記ポンプ手段を制御する制御手段を備える請求項4記載の燃料型固体電解質二次電池。
- [請求項7] 前記電池本体は温度調整手段を持つと共に断熱材を介して第一保護容器に保持され、前記負極活物質容器と前記正極活物質容器とは互いに電気絶縁状態で断熱材を介して前記第一保護容器と異なる第二保護容器に保持されている請求項4記載の燃料型固体電解質二次電池。
- [請求項8] 前記正極活物質は硫黄であり、前記負極活物質はナトリウムである請求項7記載の燃料型固体電解質二次電池。

[図1]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2014/002664

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
H01M10/39(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/40(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)  
H01M10/39, H01M4/38, H01M4/40

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/148631 A1 (Hiroshi OKAWA), 01 December 2011 (01.12.2011), entire text & US 2013/0065102 A1 & EP 2579379 A1 & CN 102906929 A & KR 10-2013-0040921 A	1-8
Y	WO 2011/152028 A1 (Hiroshi OKAWA), 08 December 2011 (08.12.2011), entire text & US 2013/0065098 A1 & EP 2579380 A1 & CN 102906930 A & KR 10-2013-0040946 A	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 01 August, 2014 (01.08.14)	Date of mailing of the international search report 12 August, 2014 (12.08.14)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/002664

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 50-33420 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 31 March 1975 (31.03.1975), claims; drawings & US 3915741 A                      & GB 1474272 A & CA 1015400 A	1-8
Y	JP 50-38030 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 09 April 1975 (09.04.1975), claims; drawings & US 3915741 A                      & GB 1474272 A & CA 1015400 A	1-8
Y	JP 59-151777 A (Hitachi, Ltd.), 30 August 1984 (30.08.1984), claims; Summary of the Invention; fig. 1 & US 4578325 A                      & EP 116960 A1 & DE 3466326 D	1-8
A	JP 2003-68356 A (Hitachi, Ltd.), 07 March 2003 (07.03.2003), claim 1 (Family: none)	1-8
A	JP 2005-149773 A (Hitachi, Ltd.), 09 June 2005 (09.06.2005), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 63-62165 A (Hitachi, Ltd.), 18 March 1988 (18.03.1988), entire text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. H01M10/39(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/40(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. H01M10/39, H01M4/38, H01M4/40

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 1971-2014年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2014年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2014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）

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
Y	WO 2011/148631 A1 (大川宏) 2011.12.01, 全文 & US 2013/0065102 A1 & EP 2579379 A1 & CN 102906929 A & KR 10-2013-0040921 A	1-8
Y	WO 2011/152028 A1 (大川宏) 2011.12.08, 全文 & US 2013/0065098 A1 & EP 2579380 A1 & CN 102906930 A & KR 10-2013-0040946 A	1-8
Y	JP 50-33420 A (株式会社豊田中央研究所) 1975.03.31, 特許請求の範囲、図面 & US 3915741 A & GB 1474272 A & CA 1015400 A	1-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。  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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 01.08.2014	国際調査報告の発送日 12.08.2014
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） 結城 佐織 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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
Y	JP 50-38030 A (株式会社豊田中央研究所) 1975.04.09, 特許請求の 範囲、図面 & US 3915741 A & GB 1474272 A & CA 1015400 A	1-8
Y	JP 59-151777 A (株式会社日立製作所) 1984.08.30, 特許請求の範 囲、発明の概要、第1図 & US 4578325 A & EP 116960 A1 & DE 3466326 D	1-8
A	JP 2003-68356 A (株式会社日立製作所) 2003.03.07, 請求項1 (フ ァミリーなし)	1-8
A	JP 2005-149773 A (株式会社日立製作所) 2005.06.09, 全文 (フ ァミリーなし)	1-8
A	JP 63-62165 A (株式会社日立製作所) 1988.03.18, 全文 (フ ァミリーなし)	1-8