

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 1 区分

【発行日】平成 24 年 5 月 17 日 (2012.5.17)

【公表番号】特表 2011-519122 (P2011-519122A)

【公表日】平成 23 年 6 月 30 日 (2011.6.30)

【年通号数】公開・登録公報 2011-026

【出願番号】特願 2011-503204 (P2011-503204)

【国際特許分類】

H 0 1 M 10/36 (2010.01)

H 0 1 M 4/50 (2010.01)

H 0 1 M 4/505 (2010.01)

H 0 1 M 4/58 (2010.01)

H 0 1 M 4/485 (2010.01)

H 0 1 M 4/525 (2010.01)

H 0 1 M 4/66 (2006.01)

H 0 1 M 4/62 (2006.01)

H 0 1 M 4/02 (2006.01)

【 F I 】

H 0 1 M 10/00 3 0 1 A

H 0 1 M 4/50 1 0 1

H 0 1 M 4/50 1 0 2

H 0 1 M 4/58 1 0 1

H 0 1 M 4/48 1 0 2

H 0 1 M 4/52 1 0 2

H 0 1 M 4/66 A

H 0 1 M 4/62 Z

H 0 1 M 4/02 3 0 1

【手続補正書】

【提出日】平成 24 年 3 月 23 日 (2012.3.23)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アノード電極と、ナトリウムカチオンを可逆的に挿入できるカソード電極と、セパレータと、ナトリウムカチオンを含む水性電解質とを含むハイブリッド水性二次エネルギー貯蔵装置であって、前記装置の初期のカソード電極活物質は、前記装置の初期充電中にアルカリ金属イオンを脱離するアルカリ金属を含むカソード電極活物質を含むハイブリッド水性二次エネルギー貯蔵装置。

【請求項 2】

請求項 1 記載の装置において、

前記アノード電極は、前記アノード電極の表面上のアルカリ金属カチオンの可逆的な非ファラデ反応により電荷を蓄積する二重層キャパシタ電極、または前記アノード電極の表面上のアルカリ金属カチオンとの部分的な電荷移動により表面相互作用が起こる擬似容量電極を含み、

前記カソード電極活物質は、立方晶スピネル型マンガン酸リチウム材料を得てから、初

期充電中に前記リチウムの少なくとも一部を除去して λ - MnO_2 型材料を形成することで形成されるドーブされたまたはドーブされていない立方晶スピネル λ - MnO_2 型材料を含み、

前記電解質は、ナトリウムを含む塩と一緒にカリウム、カルシウムまたはマグネシウムを含む塩またはこれらの組み合わせを水に溶媒和したものの含むが、最初はリチウムイオンを含まない装置。

【請求項 3】

アノード電極と、カソード電極と、セパレータと、ナトリウムを含む水性電解質とを含むハイブリッド水性エネルギー貯蔵装置を作動させる方法であって、前記装置の初期充電中にカソード電極活物質からアルカリイオンを脱離するステップと、放電サイクル中にナトリウムイオンを前記カソード電極活物質に可逆的に挿入するステップと、その後の充電サイクル中に前記カソード電極活物質からナトリウムイオンを脱離するステップとを含む方法。

【請求項 4】

請求項 3 記載の方法において、

前記カソード電極活物質は式 $A_x M_y O_z$ を有し、式中、 A は Na を含み、 M は 1 種または複数種の任意の遷移金属を含み、 O は酸素であり、 x は使用前には $0 \sim 1$ の範囲であり、使用中には $0 \sim 10$ の範囲であり、 y は $1.5 \sim 2.5$ の範囲であり、 z は $3.5 \sim 4.5$ の範囲であり、

A は使用中には Na を、前記装置の初期充電の前には Li を含み、前記カソード電極活物質は、立方晶スピネル型マンガン酸リチウム材料を得てから、前記装置の初期充電中に前記リチウムの少なくとも一部を除去して立方晶スピネル λ -マンガナート材料を形成することで形成される方法。

【請求項 5】

請求項 3 記載の方法において、

電荷を含む電気化学二重層が装置の充電中にアノード電極の表面近くに形成され、この電気化学二重層の荷電活性種は、 Na イオン、 K イオン、 Ca イオン、 Li イオンまたはこれらの組み合わせを含む方法。

【請求項 6】

請求項 3 記載の方法において、

装置の充電中に擬似容量アノード電極の表面近くで部分的な電荷移動による相互作用が起こり、この部分的な電荷移動による相互作用における荷電活性種は、 Na イオン、 K イオン、 Ca イオン、 Li イオンまたはこれらの組み合わせを含む方法。

【請求項 7】

アノード電極と、ナトリウムカチオン、カリウムカチオン、カルシウムカチオンまたはマグネシウムカチオンの少なくとも 1 種を可逆的に挿入できるカソード電極と、セパレータと、ナトリウムカチオン、カリウムカチオン、カルシウムカチオンまたはマグネシウムカチオンの少なくとも 1 種を含む水性電解質とを含むハイブリッド水性二次エネルギー貯蔵装置であって、カソード電極活物質が立方晶スピネル λ -マンガナートを含むハイブリッド水性二次エネルギー貯蔵装置。

【請求項 8】

ハイブリッド水性二次エネルギー貯蔵装置を作製する方法であって、

アノード電極と、ナトリウムカチオンを可逆的に挿入できるカソード電極と、セパレータと、ナトリウムカチオンを含む水性電解質とを含み、カソード電極活物質が立方晶スピネルマンガン酸リチウムを含む前記エネルギー貯蔵装置を得るステップと、

前記装置の初期充電中に前記リチウムの少なくとも一部を除去して立方晶スピネル λ -マンガナートカソード電極活物質を形成するステップと、

を含む方法。

【請求項 9】

請求項 8 記載の方法において、

前記アノード電極は、アルカリ金属カチオンの可逆的な非ファラデ反応により前記アノード電極の表面上に電荷を蓄積する二重層キャパシタ電極を含み、

前記立方晶スピネル λ -マンガナートは使用前には式 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Al}_z\text{O}_4$ を有し、式中、 $0 < x < 1$ 、 $0 < z < 1$ であり、使用中には式 $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{Mn}_{2-z}\text{Al}_z\text{O}_4$ を有し、式中、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y < 1$ および $0 < z < 1$ であり、

前記アノード電極は、多孔性の活性炭、グラファイト、メソポーラスカーボン、カーボンナノチューブ、乱層炭素、Ti酸化物材料、V酸化物材料、オリビン型リン酸塩材料、メソポーラスセラミック材料またはこれらの複合体を含み、

前記電解質は、 Na_2SO_4 、 NaNO_3 、 NaClO_4 、 Na_3PO_4 、 Na_2CO_3 、 NaCl 、 NaOH またはこれらの組み合わせを含む方法。

【請求項 10】

アノード電極と、カリウムカチオン、カルシウムカチオンまたはマグネシウムカチオンを可逆的に挿入できるカソード電極と、セパレータと、カリウムカチオン、カルシウムカチオンまたはマグネシウムカチオンを含む水性電解質とを含むハイブリッド水性二次エネルギー貯蔵装置であって、前記装置の初期のカソード電極活物質は、前記装置の初期充電中にアルカリ金属イオンを脱離するアルカリを含むカソード電極活物質を含むハイブリッド水性二次エネルギー貯蔵装置。