

【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29年1月5日 (2017.1.5)

【公表番号】特表2016-506597(P2016-506597A)

【公表日】平成28年3月3日 (2016.3.3)

【年通号数】公開・登録公報2016-013

【出願番号】特願2015-547432(P2015-547432)

【国際特許分類】

H 0 1 M 4/02 (2006.01)

H 0 1 M 4/58 (2010.01)

H 0 1 M 10/04 (2006.01)

H 0 1 M 4/583 (2010.01)

H 0 1 M 4/38 (2006.01)

H 0 1 M 4/505 (2010.01)

H 0 1 M 2/10 (2006.01)

H 0 1 G 11/06 (2013.01)

H 0 1 G 11/46 (2013.01)

【F I】

H 0 1 M 4/02 Z

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 10/04 Z

H 0 1 M 4/583

H 0 1 M 4/38 A

H 0 1 M 4/505

H 0 1 M 2/10 E

H 0 1 G 11/06

H 0 1 G 11/46

【手続補正書】

【提出日】平成28年11月16日 (2016.11.16)

【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】

複数の電氣的に接続された電気化学エネルギー貯蔵セルを含むエネルギー貯蔵装置を運転する方法であって、

各セルが、イオンインターカレーション材料と電気化学二重層容量性および／または擬似容量性材料の両方を含む負のアノード電極と、正のカソード電極と、セパレータと、水系電解質とを含み、

前記方法が、複数の電気化学エネルギー貯蔵セルを充放電するステップを含み、

前記電気化学二重層容量性および／または擬似容量性材料が、充電するステップ中に発生する水素種を除去することによって、前記イオンインターカレーション材料を腐食から保護し、

充電時に、複数の電気化学エネルギー貯蔵セルのうちの少なくとも 1 個のセルの充電によって前記少なくとも 1 個のセルのアノード電極の電荷貯蔵容量を超えると、前記少なくとも 1 個のセルのアノード電極において前記水系電解質中の水が電気分解して水素および

OH^- 種を形成し、 OH^- 種が前記アノード電極表面近傍の pH を増加させ、その pH の増加が前記水系電解質の電圧安定性窓を低下させ、それによってさらなる水素発生を抑制または抑止し、

放電時に、前記少なくとも 1 個のセルの充電時に形成された水素種が OH^- 種と結合する方法。

【請求項 2】

請求項 1 記載の方法において、

前記充放電するステップのサイクル時間が 1 時間を超え、前記充電するステップが、前記アノード電極における水の電気分解が pH 7 の条件下で開始される電圧よりも 1.5 倍、または 0.8 ボルト高い電圧で前記エネルギー貯蔵装置を含む方法。

【請求項 3】

請求項 1 記載の方法において、

前記電気化学二重層容量性および / または擬似容量性材料が活性炭を含み、前記インターカレーション材料が $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ を含み、前記活性炭の材料が前記充電するステップ中に発生する水素種を除去することによって前記 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ の材料を腐食から保護する方法。

【請求項 4】

請求項 3 記載の方法において、

前記充放電するステップ中に、前記 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ の材料が、電解質由来のアルカリ金属カチオンを可逆的にインターカレートおよびデインターカレートし、前記活性炭の材料が、アルカリ金属カチオンと部分的非ファラデ電荷移動表面相互作用を起こす一方で、過充電時に実質的な容量低下なしに少なくとも 100 サイクルにわたって水素種を貯蔵する能力も有する方法。

【請求項 5】

請求項 1 記載の方法において、

複数の電気化学エネルギー貯蔵セルを前記充放電するステップ中に 30 ~ 90 の温度に維持するステップをさらに含む方法。

【請求項 6】

請求項 1 記載の方法において、

マンガンイオンが前記充放電するステップ中に前記カソード電極から前記水系電解質中に溶解しないように、前記水系電解質が、水中で溶媒和した Na_2SO_4 、 Li_2SO_4 、 NaClO_4 、 LiClO_4 、 NaNO_3 、 LiNO_3 および MnClO_4 塩の 1 種類以上で飽和する方法。

【請求項 7】

請求項 1 記載の方法において、

前記インターカレーション材料が、 $\text{Na}_x\text{Li}_{(1-x)}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ の NASICON 材料を含み、 $0.05 \leq x \leq 1$ であり、

前記電気化学二重層容量性および / または擬似容量性材料が、表面積 $400 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の活性炭を含み、

前記充電するステップ中に、前記 NASICON 材料が、前記 NASICON 材料中に存在するアルカリ種にかかわらず、前記水系電解質におけるアルカリカチオン利用能およびインターカレーション親和性に応じて、電解質由来の Li 、 Na および K アルカリカチオンの少なくとも 1 種類をインターカレートし、その結果、 Li 、 Na および K の 1 種類以上がホスト NASICON 材料構造中にインターカレートし、存在して、 $\text{A}_2\text{Li}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ の完全充電インターカレーション材料を形成し、 A が Li 、 Na および K の 1 種類以上である方法。

【請求項 8】

請求項 1 記載の方法において、

前記アノード電極が、前記イオンインターカレーション材料と前記電気化学二重層容量性および / または擬似容量性材料の複合材を含む方法。

【請求項 9】

請求項 8 記載の方法において、

前記複合材が、 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ と活性炭のブレンドによって形成される方法。

【請求項 10】

請求項 9 記載の方法において、

前記ブレンドは、 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$: 活性炭が 0.5 : 9 ~ 9.5 : 0.5 質量比の範囲である方法。

【請求項 11】

請求項 9 記載の方法において、

前記ブレンドは、 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$: 活性炭が 1 : 9 ~ 9 : 1 質量比の範囲である方法。

【請求項 12】

請求項 9 記載の方法において、

前記ブレンドは、 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$: 活性炭が 1 : 4 ~ 4 : 1 質量比の範囲である方法。

【請求項 13】

請求項 9 記載の方法において、

前記ブレンドは、 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$: 活性炭が 2 : 3 ~ 3 : 2 質量比の範囲である方法。

【請求項 14】

請求項 8 記載の方法において、

前記複合材が、 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ とカーボンブラックと黒鉛のブレンドによって形成される方法。

【請求項 15】

請求項 1 記載の方法において、

複数の電気化学エネルギー貯蔵セルの少なくとも一部が、アノード制限電気化学エネルギー貯蔵セルを含む方法。