

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6314152号  
(P6314152)

(45) 発行日 平成30年4月18日(2018.4.18)

(24) 登録日 平成30年3月30日(2018.3.30)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 M 10/39	(2006.01) HO 1 M 10/39 A
HO 1 M 4/52	(2010.01) HO 1 M 10/39 C
HO 1 M 4/38	(2006.01) HO 1 M 4/52
HO 1 M 4/58	(2010.01) HO 1 M 4/38 Z
	HO 1 M 4/58

請求項の数 29 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2015-549386 (P2015-549386)
(86) (22) 出願日	平成25年11月5日 (2013.11.5)
(65) 公表番号	特表2016-502251 (P2016-502251A)
(43) 公表日	平成28年1月21日 (2016.1.21)
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/068552
(87) 国際公開番号	W02014/099153
(87) 国際公開日	平成26年6月26日 (2014.6.26)
審査請求日	平成28年8月22日 (2016.8.22)
(31) 優先権主張番号	61/723,122
(32) 優先日	平成24年12月19日 (2012.12.19)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	517405758 フィールド アップグレーディング ュー エスエー・インク アメリカ合衆国、80202 コロラド州 、デンバー、スイート 2400、セヴン ティーンズ ストリート 1200、グリ ーンバーグ トラウリグ エルエルピー
(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、 ウェストジョーダン、ウエスト 3110 サウス 9358

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】固体アルカリイオン伝導性膜の劣化防止

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

アノードから成る負極室と、水性陰極液を保持するための正極室と、負極室と正極室との間に配置される固体アルカリイオン伝導性セラミック電解質膜とから成る電気化学的セルであって、上記正極室は陰極液と接するように配置されるカソードから成り、陰極液は、ハロゲン化物イオン、ポリハロゲン化物イオン、疑似ハロゲン化物イオン、硫化物イオン又は多硫化物イオンから成り、その濃度が 3 M を超えることを特徴とする電気化学的セル。

## 【請求項 2】

ハロゲン化物イオン、ポリハロゲン化物イオン、疑似ハロゲン化物イオン、硫化物イオン又は多硫化物イオンの濃度が 6 M を超える請求項 1 に記載の電気化学的セル。 10

## 【請求項 3】

ハロゲン化物イオン、ポリハロゲン化物イオン、疑似ハロゲン化物イオン、硫化物イオン又は多硫化物イオンの濃度が 1.5 M を超える請求項 1 に記載の電気化学的セル。

## 【請求項 4】

正極室の作動温度において、ハロゲン化物イオン、ポリハロゲン化物イオン、疑似ハロゲン化物イオン、硫化物イオン又は多硫化物イオンの濃度が 3 M からハロゲン化物イオン、ポリハロゲン化物イオン、疑似ハロゲン化物イオン、硫化物イオン又は多硫化物イオンの飽和濃度までである請求項 1 に記載の電気化学的セル。

## 【請求項 5】

ハロゲン化物イオン、ポリハロゲン化物イオン、疑似ハロゲン化物イオン、硫化物イオン又は多硫化物イオンの濃度が 6 M ~ 10 M である請求項 1 に記載の電気化学的セル。

**【請求項 6】**

ハロゲン化物イオン又は疑似ハロゲン化物イオンが、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、アジド、チオシアネート及びシアン化物から選択される請求項 1 に記載の電気化学的セル。

**【請求項 7】**

固体アルカリイオン伝導性セラミック電解質膜が、Na<sub>2</sub>SiCON 又はNa<sub>2</sub>SiCON 型材料のセラミック、Li<sub>2</sub>SiCON 又はLi<sub>2</sub>SiCON 型材料のセラミック及びK<sub>2</sub>SiCON 又はK<sub>2</sub>SiCON 型材料のセラミックから選択される材料から成る請求項 1 に記載の電気化学的セル。 10

**【請求項 8】**

電気化学的セルが溶融ナトリウム再充電型電池であり、電池が作動中アノードは固体アルカリイオン伝導性セラミック電解質膜に接触する溶融ナトリウムから成り、固体アルカリイオン伝導性セラミック電解質膜が、Na<sub>2</sub>SiCON 型ナトリウムイオン伝導性セラミック電解質膜であり、電池が作動温度 100 ~ 150 で機能する請求項 1 に記載の電気化学的セル。

**【請求項 9】**

電池が作動温度 110 ~ 130 で機能する請求項 8 に記載の電気化学的セル。 20

**【請求項 10】**

カソードがオキシ水酸化ニッケル及び水酸化ニッケルから成る請求項 8 に記載の電気化学的セル。

**【請求項 11】**

カソードが銅およびヨウ化銅から成り、陰極液がヨウ化ナトリウム又はナトリウムポリハロゲン化物から成る請求項 8 に記載の電気化学的セル。

**【請求項 12】**

カソードが硫黄および多硫化物から成り、陰極液が硫化ナトリウム又は多硫化ナトリウムから成る請求項 8 に記載の電気化学的セル。

**【請求項 13】**

電気化学的セルを準備し、電気化学的セルを作動させることから成る固体アルカリイオン伝導性セラミック電解質膜を劣化から防ぐ方法であって、電気化学的セルは、アノードから成る負極室と、水性陰極液と接触するように配置され水性陰極液を保有するためのカソードから成る正極室と、負極室と正極室との間に配置される固体アルカリイオン伝導性セラミック電解質膜とから成り、陰極液は 3 M を超える濃度のハロゲン化物イオン又は疑似ハロゲン化物イオンから成り、ハロゲン化物イオン又は疑似ハロゲン化物イオンの存在によって、固体アルカリイオン伝導性セラミック電解質膜の劣化を防ぐことを特徴とする固体アルカリイオン伝導性セラミック電解質膜を劣化から防ぐ方法。 30

**【請求項 14】**

ハロゲン化物イオン又は疑似ハロゲン化物イオンの濃度が 6 M を超える請求項 13 に記載の方法。 40

**【請求項 15】**

ハロゲン化物イオン又は疑似ハロゲン化物イオンの濃度が、3 M から正極室の作動温度におけるハロゲン化物イオン又は疑似ハロゲン化物イオンの飽和濃度までの間である請求項 13 に記載の方法。

**【請求項 16】**

ハロゲン化物イオン又は疑似ハロゲン化物イオンの濃度が 3 M ~ 10 M である請求項 13 に記載の方法。

**【請求項 17】**

ハロゲン化物イオン又は疑似ハロゲン化物イオンが、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、アジド、チオシアネート及びシアン化物から選択される請求項 13 に記載 50

の方法。

**【請求項 18】**

固体アルカリイオン伝導性セラミック電解質膜が、Na<sub>2</sub>SiCON又はNa<sub>2</sub>SiCON型材料のセラミック、Li<sub>2</sub>SiCON又はLi<sub>2</sub>SiCON型材料のセラミック及びK<sub>2</sub>SiCON又はK<sub>2</sub>SiCON型材料から選択される材料から成る請求項13に記載の方法。

**【請求項 19】**

電気化学的セルが溶融ナトリウム再充電可能電池であって、アノードが、電池作動中に伝導性電解質膜に接する溶融ナトリウム金属から成り、固体アルカリイオン伝導性セラミック電解質膜がNa<sub>2</sub>SiCON型ナトリウムイオン伝導性セラミック電解質膜から成り、電池が作動温度100～150の間で機能する請求項13に記載の方法。 10

**【請求項 20】**

作動温度が110～130で電池が機能する請求項19に記載の方法。

**【請求項 21】**

カソードがオキシ水酸化ニッケル及び水酸化ニッケルから成る請求項19に記載の方法。

**【請求項 22】**

負極、正極室および固体ナトリウムイオン伝導性セラミック電解質膜から成る溶融ナトリウム二次電池であって、負極は放電中に電気化学的に酸化してナトリウムイオンを放出し、充電中にナトリウムイオンをナトリウム金属に電気化学的に還元し、正極室中の正極は水性正極溶液中に配置され、水性正極溶液のハロゲン化物イオン又は疑似ハロゲン化物イオンの濃度が3Mを超える、固体ナトリウムイオン伝導性セラミック電解質膜は液体正極溶液から負極を分離し、電池が作動中に負極は溶融し、伝導性電解質膜に接触しており、作動温度100～150で電池が機能することを特徴とする溶融ナトリウム二次電池。 20

**【請求項 23】**

ハロゲン化物イオン又は疑似ハロゲン化物イオンの濃度が6Mを超える請求項22に記載の溶融ナトリウム二次電池。

**【請求項 24】**

ハロゲン化物イオン又は疑似ハロゲン化物イオンの濃度が、6Mと、ハロゲン化物イオン又は疑似ハロゲン化物イオンの飽和濃度との間である請求項22に記載の溶融ナトリウム二次電池。

**【請求項 25】**

ハロゲン化物イオン又は疑似ハロゲン化物イオンの濃度が6M～10Mである請求項22に記載の溶融ナトリウム二次電池。 30

**【請求項 26】**

ハロゲン化物イオン又は疑似ハロゲン化物イオンが、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、アジド、チオシアネート及びシアン化物から選択される請求項22に記載の溶融ナトリウム二次電池。

**【請求項 27】**

固体ナトリウムイオン伝導性セラミック電解質膜が、セラミックNa<sub>2</sub>SiCON又はNa<sub>2</sub>SiCON型材料から選択される材料から成る請求項22に記載の溶融ナトリウム二次電池。 40

**【請求項 28】**

電池が110～130の作動温度で機能する請求項22に記載の溶融ナトリウム二次電池。

**【請求項 29】**

正極が銅およびヨウ化銅から成る請求項22に記載の溶融ナトリウム二次電池。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本願は、2012年11月6日出願の米国仮特許出願第61/723,122号（発明の名称：固体アルカリイオン伝導性膜の劣化防止）を優先権主張している（この優先権主 50

張出願は参照により本願に引用される)。

**【0002】**

本発明は、固体アルカリイオン伝導性膜を利用した電気化学的セル及びそのような膜の溶解による劣化防止方法に関する。詳しくは、本発明は、アルカリイオン伝導性電解質膜および水性陰極液(又は正極)から成る電気化学的セルの作動システム及び方法を開示する。一般に、記載されたシステム及び方法は、膜の溶解による劣化防止として働く。

**【背景技術】**

**【0003】**

アルカリイオンを選択的に透過する固体アルカリイオン伝導性膜から成る電気化学的セルは公知である。電気化学的セル中にアルカリイオン選択性膜を有することにより、電池の陽極液室(又は負極室)と陰極液(電解液)室(または正極室)との間をアルカリイオンが透過でき、その一方で他の化学物質は、それぞれの最初から属する室内に維持される。それゆえ、特別のアルカリイオン膜を使用することによって、そのような膜を持たないものと比較して、より効率的で異なる化学反応を起こす電気化学的セルを設計することが出来る。

**【0004】**

固体アルカリイオン伝導性膜は電気化学的セルに使用される理由としては、特にこれに限定されないが、イオン伝導性であり、イオン選択性であり、水不透過であり、化学的に安定であり、電気絶縁性である等の種々の理由である。その例としては、NaSICON(Na Super Ion Conducting、Na超イオン伝導)は選択的にナトリウムカチオンを、LiSICON(Li Super Ion Conducting、Li超イオン伝導)膜はリチウムカチオンを、KSiCON(K Super Ion Conducting、K超イオン伝導)膜はカリウムカチオンをそれぞれ透過する。固体アルカリイオン伝導性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。

**【0005】**

固体アルカリイオン伝導性膜から成る電気化学的セルは、種々の異なる化学物質を製造し、種々の化学反応を遂行するために使用される。電気化学的セルは、アルカリ塩を対応する酸に変換してもよい。他の場合において、そのような電気化学的セルは、アルカリ金属を混合アルカリ塩から分離するために使用される。

**【0006】**

従来の電気化学的セル10の一例を図1に示す。具体的には、図1は、NaSICON膜116によって分離されている負極室112及び正極室114から成る電気化学的セル(電池)110を示す。作動中、負極室112は、水性ナトリウム塩溶液(NaX、Xは、ナトリウムカチオンと結合でき、塩を形成するアニオンから成る)から成り、電流はアノード(陽極)118とカソード120との間を流れる。更に、図1は、電池110が作動時に、水(H<sub>2</sub>O)がアノード118において、2H<sub>2</sub>O → O<sub>2</sub> + 4H<sup>+</sup> + 4e<sup>-</sup>の反応で分離されて酸素ガス(O<sub>2</sub>)とプロトン(H<sup>+</sup>)を形成することを示す。図1は更に、陽極液(又は負極)中のナトリウム塩NaXが分離して(NaX + H<sup>+</sup> → HX + Na<sup>+</sup>)の式に従って)、(a)ナトリウムカチオン(Na<sup>+</sup>)がNaSICON膜116を介して正極室114に移送され、(b)アニオン(X<sup>-</sup>)をプロトンと結合させて最初のナトリウム塩に対応する酸(HX)を形成することを示す。

**【0007】**

上述の電気化学的セルは、他のアルカリ金属および陽極液中で使用されるアルカリ塩に対応する酸と共に使用するために改変されていてもよい。更に、水酸基形成および付随する正極室114内のpHの上昇する結果生じるような他の電気化学的反応があつてもよい。そのような電気化学的セル内の高いpHの陰極液は欠点を有する。例えば、その1つとして、約10を超えるような高いpHは、NaSICON膜などのある種のアルカリイオン伝導性セラミック膜に、溶解による構造的な劣化をもたらす。従って、電気化学的セル110が作動して正極室114内に塩基が製造されると、電池110の効率が低下し、操

10

20

30

40

50

作不能になる。他の欠点としては、正極室 114 内で製造された塩基が NaSICON 膜などのアルカリイオン伝導性膜に実際にダメージを与え、それによりその作動寿命が短くなる。

#### 【0008】

電池は、種々の用途のために電気エネルギーを蓄え、放出するために使用される電気化学的セルの類である。電気エネルギーを生み出すために、電池は、典型的には、化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する。一般的に、単電池は一つ以上のガルバニ電池であり、電池それが、外部回路に通じている以外は電気的に絶縁された 2 つの半電池から成る。放電中は、電池の正極において電気化学的還元が起こり、電池の負極において電気化学的酸化が起こる。電池の正極および負極は物理的にお互い接触してはいないが、それらは一般的に、固体、液体またはそれらの組合せの状態の少なくとも 1 つ（またはより多く）のイオン伝導性および電気絶縁性の電解質によって化学的に接觸している。外部回路または負荷と、負極と接続している端子および正極と接続している端子と接続されると、電池は電子を外部回路に通じて送り出し、イオンは電解質を通じて移動する。

#### 【0009】

電池は種々の形式に分類できる。例えば、1 回のみ完全に放電する電池は、一次電池または一次セルと呼ばれる。対照的に、放電および再充電を 1 回を超えて出来る電池は、二次電池または二次セルと呼ばれる。複数回の充電および放電されるセル又は電池の性能は、それぞれの充放電サイクルのファラデー効率による。

#### 【0010】

ナトリウム及びリチウム系の再充電可能電池は、固体アルカリイオン伝導性膜などの固体を主とする電解質セパレーターを使用する。固体イオン伝導性電解質膜の使用における主たる利点は、電池のファラデー効率が 100 % に近づくことである。確かに、他の全ての電池の設計のほとんどにおいて、電池中の電極溶液は時間が経つにつれ内部混合し、それによってファラデー効率が低下し、電池容量の低下の原因となる。

#### 【0011】

それゆえ、溶融ナトリウム系再充電可能電池は入手可能であるが、約 100 °C を超える温度で作動させなければいけない。そのような温度において、固体アルカリイオン伝導性膜は、アルカリイオン伝導性電解質膜に対して化学的に反応性の高い陰極液溶液に曝されるため、溶解による劣化を受けやすくなる。

#### 【0012】

更に、他の従来の電池において、電気化学的セルは、アルカリイオン伝導性電解質膜に化学的に反応し得るような溶融塩を使用して作動させてもよい。

#### 【0013】

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た正極室および負極室から成る電気化学的電池は公知であるが、上記の問題点を含む課題が今なお存在する。従って、溶解による劣化などを含む好ましくない化学反応から固体アルカリイオン伝導性膜を保護し、それにより構造的安定とアルカリイオン伝導性を維持することは、この技術分野において改良に値するものである。

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0014】

本発明は、溶解による劣化から固体アルカリイオン伝導性電解質材料を保護するためのシステム及び方法を提供する。開示される本発明は、アルカリイオン伝導性電解質膜を有する電気化学的セルにおいて、アルカリイオン伝導性電解質膜材料を攻撃、劣化、溶解、腐食したり、効率を低下させ、適切な機能に悪影響を及ぼすような状況下で有利に実施される。より詳しくは、本発明は、固体アルカリイオン伝導性膜および水性陰極液から成る電気化学的セルを作動するためのシステム及び方法を開示する。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0015】

10

20

30

40

50

ある実施態様において、これに限定されないが、電気化学的セルは、アノードから成る負極室およびカソードから成る正極室を含む。正極室は、陰極液と接する水性陰極液を保持する。陰極液は、高濃度のハロゲン化物イオン、ポリハロゲン化物イオン、疑似ハロゲン化物イオン、硫化物イオン又は多硫化物イオンから成る。固体アルカリイオン伝導性膜は、負極室および正極室の間に配置される。高濃度のハロゲン化物イオン、ポリハロゲン化物イオン、疑似ハロゲン化物イオン、硫化物イオン又は多硫化物イオンの存在は、固体アルカリイオン伝導性膜の溶解による劣化を実質的に減少させることが観測される。

#### 【0016】

ある実施態様において、これに限定されないが、ハロゲン化物イオン、ポリハロゲン化物イオン、疑似ハロゲン化物イオン、硫化物イオン又は多硫化物イオンの濃度は1.5Mを超える。これに限定されない実施態様において、ハロゲン化物イオン、ポリハロゲン化物イオン、疑似ハロゲン化物イオン、硫化物イオン又は多硫化物イオンの濃度は6Mを超える。これに限定されない実施態様において、ハロゲン化物イオン、ポリハロゲン化物イオン、疑似ハロゲン化物イオン、硫化物イオン又は多硫化物イオンの濃度は、3Mと、正極室の作動温度におけるハロゲン化物イオン、ポリハロゲン化物イオン、疑似ハロゲン化物イオン、硫化物イオン又は多硫化物イオンの飽和濃度との間である。更に、他の限定されない実施態様において、ハロゲン化物イオン、ポリハロゲン化物イオン、疑似ハロゲン化物イオン、硫化物イオン又は多硫化物イオンの濃度は6M～10Mである。

#### 【0017】

ここでハロゲン化物イオンとして使用されるものは、塩化物イオン、臭化物イオン及びヨウ化物イオンから選択される。ポリハロゲン化物イオンは $X^{-n+1}$ (X=I、Br、Cl; n=2、4、6、···)で表される。ここで多硫化物イオンとして使用されるものは、一般式 $S^{2-n+1}$ で表される。ここで疑似ハロゲン化物イオンとして使用されるものは、アジド、チオシアネート及びシアン化物から選択される。他の公知の疑似ハロゲン化物イオンもまた使用できる。

#### 【0018】

固体アルカリイオン伝導性膜材料としては、これに限定されないが、alkali Metal Super Ion Conductive(アルカリ金属超イオン伝導、MeSICON)材料が挙げられ、「Me」はアルカリ金属を意味する。MeSICON材料としては、これに限定されないが、セラミックのNaSICON、NaSICON型材料、LiSICON、LiSICON型材料、KSICON及びKSICON型材料が例示される。

#### 【0019】

ある実施態様において、これに限定されないが、電気化学的セルは溶融ナトリウム再充電可能電池であり、アノードは、電池作動時にアルカリイオン伝導性電解質膜に接触する溶融ナトリウム金属から成る。そのような場合、アルカリイオン伝導性膜はNaSICON又はNaSICON型ナトリウムイオン伝導性膜から成る。ある実施態様において、これに限定されないが、溶融ナトリウム再充電可能電池は、作動温度約100～約150で機能する。ある実施態様において、これに限定されないが、電池は、作動温度約110～約130で機能する。溶融ナトリウム再充電可能電池のある実施態様において、これに限定されないが、カソードはオキシ水酸化ニッケル(NiOOH)及び水酸化ニッケル(Ni(OH)<sub>2</sub>)から成る。ある実施態様において、これに限定されないが、正極は銅およびヨウ化銅から成り、陰極液はヨウ化ナトリウムから成る。

#### 【0020】

本発明は、固体アルカリイオン伝導性電解質材料を溶解による劣化から保護する方法を提供する。ある実施態様において、これに限定されないが、その方法は、上述の電気化学的セルを得て作動される工程から成り、ハロゲン化物イオン、ハロゲン化物イオン錯体、疑似ハロゲン化物イオン、硫化物イオン又は多硫化物イオンの存在により、固体アルカリイオン伝導性膜を劣化から保護する。

#### 【0021】

10

20

30

40

50

本発明の要旨および利点は、以下の記載および添付の特許請求の範囲から十分に明らかになり、あるいは以下の本発明の実践により習得できるであろう。

#### 【0022】

上述および本発明の他の要旨および利点を得る方法をより容易に理解するために、上述の本発明の簡単な説明のより詳しい記載を、添付の図面に基づいた具体的な実施態様を参照して説明する。添付の図面においてスケールは考慮されておらず、本発明の代表的な実施態様を描写したにすぎず、本発明を限定するためのもの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、更に具体的部分および詳細を説明する。

#### 【発明の効果】

#### 【0023】

本発明の溶解による劣化から固体アルカリイオン伝導性電解質材料を保護するためのシステム及び方法は、アルカリイオン伝導性電解質膜を有する電気化学的セルにおいて、アルカリイオン伝導性電解質膜材料を攻撃、劣化、溶解、腐食したり、効率を低下させ、適切な機能に悪影響を及ぼすような状況下で有利に実施される。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0024】

【図1】図1は、代表的な従来の電気化学的電池の略図を示す。

【図2】図2は、電池が放電状態にある溶融ナトリウム二次電池の代表的な実施態様の略図を示す。

【図3】図3は、電池が再充電状態にある溶融ナトリウム二次電池の代表的な実施態様の略図を示す。

【図4】図4は、50重量%NaOH中100における種々のNaSICON材料の重量減少パーセントのグラフを示す。

【図5】図5は、50重量%NaOH中100で9週を超えて使用した種々のNaSICON材料の1週間あたりの重量減少パーセントのグラフを示す。

【図6】図6は、3つの異なるハロゲン化ナトリウム溶液中100で9週を超えて使用した種々のNaSICON材料の1週間あたりの重量減少パーセントのグラフを示す。

【図7】図7は、図4に示している異なるハロゲン化ナトリウム溶液でのNaSICON材料の1週間あたりの平均重量減少パーセントのグラフを示す。

【図8】図8は、4つの異なるヨウ化ナトリウム溶液中120で9週を超えて使用したNaSICON材料の1週間あたりの重量減少パーセントのグラフを示す。

【図9】図9は、NaSICON膜および10MのNaI陰極液を有する溶融ナトリウム二次電池の種々の充電/放電サイクルと電池電位とのグラフを示す。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0025】

本明細書を通じて参照される「一つの実施態様」、「ある実施態様」または類似の語は、実施態様と関連して記載される特定の要旨、構造または性質が、本発明の実施態様の少なくとも一つに含まれていることを意味する。それゆえ、本明細書を通じて「一つの実施態様において」、「ある実施態様において」および類似の語句は、必ずしも全ての同じ実施態様を参照する必要もない。更に、以下の記載は、記載される本発明の種々の要旨および構成要素のいくつかの実施態様および実施例を参照するものであるが、記載される実施態様および実施例の全てに考慮され、あらゆる点で例示のみであり、いかなる方法においても限定されない。

#### 【0026】

更に、本発明の記載される要旨、構造または性質は、一つ以上の実施態様をいかなる方法によって組合せてもよい。以下の記載において、電気化学的セルおよびその要旨、ハロゲン化物または疑似ハロゲン化物イオン等の好適な例のように多数の具体的な詳細が与えられているが、それらは本発明の実施態様の十分な理解を提供するためのものである。当業者ならば、一つ以上の具体的詳細がなくても、又は他の方法、構成要素、材料などを伴つても本発明を実施してもよいことは理解し得るであろう。他の例では、本発明の要旨を

10

20

30

40

50

曖昧にすることを避けるために、公知の構造、材料操作などは図示せず、説明していない。

#### 【0027】

当業者に理解されているように、二次電池は放電および充電を行うことが出来、この明細書において、両状態のための電池配列や方法が記載されている。様々な種類の用語「再充電」は2回目の充電という意味を暗示するが、当業者ならば、再充電に関する議論は多様であり、1回目または初期充電さらにその逆にも適用されることは理解できるであろう。それゆえ、この明細書において、「再充電する」、「再充電された」及び「再充電可能」の用語は、「充電する」、「充電された」及び「充電可能」とそれぞれ置き換えられる。

10

#### 【0028】

本発明は、固体アルカリイオン伝導性電解質材料を溶解による劣化から防ぐためのシステム及び方法を提供するものである。固体アルカリイオン伝導性膜材料を、特に高温において高濃度にハロゲン化物イオン又は疑似ハロゲン化物イオンを含む溶液に曝露した際、腐食や溶解を最小限にすることが出来ることを見出した。ここで使用される高温とは、室温を超える温度を意味する。これに限定されない実施態様において、高温とは、40を超える温度である。これに限定されない実施態様において、高温とは、60を超える温度である。これに限定されない他の実施態様において、高温とは、80を超える温度である。これに限定されない他の実施態様において、高温とは、100を超える温度である。

20

#### 【0029】

ここで使用されるハロゲン化物イオンは、塩素、臭素およびヨウ素から選択される。ここで使用される疑似ハロゲン化物イオンは、アジド、チオシアネート及びシアン化物から選択される。他の公知の疑似ハロゲン化物イオンも使用できる。

#### 【0030】

これに限定されない実施態様において、ハロゲン化物イオン又は疑似ハロゲン化物イオンの濃度は3Mを超える。これに限定されない実施態様において、ハロゲン化物イオン又は疑似ハロゲン化物イオンの濃度は6Mを超える。これに限定されない実施態様において、ハロゲン化物イオン又は疑似ハロゲン化物イオンの濃度は3Mと正極室の作動温度におけるハロゲン化物イオン又は疑似ハロゲン化物イオンの飽和濃度との間である。これに限定されない他の実施態様において、ハロゲン化物イオン又は疑似ハロゲン化物イオンの濃度は6M~10Mである。

30

#### 【0031】

固体アルカリイオン伝導性膜材料としては、これに限定されないが、アルカリ金属超伝導(MeSiCON)材料(Meはアルカリ金属を示す)が挙げられ、MeSiCON材料の例としては、これに限定されないが、NaSiCON及びNaSiCON型材料、LiSiCON及びLiSiCON型材料、KSiCON及びKSiCON型材料などのセラミックが挙げられる。

#### 【0032】

本発明のこれに限定されない実施態様において、溶融ナトリウム二次電池は作動温度が約100から約150の間で機能する。記載される電池は、いかなる好適な構成要素から成っていてもよく、図2は、金属ナトリウム負極220から成る負極室215と、液体正極溶液235中に配置される正極230から成る正極室225と、正極溶液から負極を分離するナトリウムイオン伝導性電解質膜240と、第1の端子245と、第2の端子250とから成る溶融ナトリウム二次電池210の代表的な実施態様を示す。電池210のより理解を深めるために、電池がいかに機能するかを簡単に説明する。以下の説明において、図2に示す電池のそれぞれの構成要素について詳細に説明する。

40

#### 【0033】

溶融ナトリウム二次電池210が機能する方法に説明を戻すと、電池はほとんどの好適な方法によって機能する。一つの例として、図2は、電池210が放電している際は、負

50

極 220（例えば、第1の端子 245 を介して）から電子（ $e^-$ ）が流れ、ナトリウムは負極 220 から酸化されてナトリウムイオン（ $Na^+$ ）を形成することを示す。図2は、このナトリウムイオンは、それぞれナトリウム負極 220 から、ナトリウムイオン伝導性膜 240 を介して正極溶液 235 に移動する。

#### 【0034】

対照的に、図3は、二次電池 210 が再充電している時に、電子（ $e^-$ ）が外部電源（図示せず）からナトリウム負極 220 に流れ、電池 10 が放電していた時に生じる化学反応（図1に示すように）が逆となることを示す。具体的には、図3は、電池 210 が再充電している時に、ナトリウムイオン（ $Na^+$ ）がそれぞれ正極溶液 235 から電解質膜 240 を介して負極 220 に移動し、ナトリウムイオンが還元されてナトリウム金属（ $Na$ ）を形成することを示す。  
10

#### 【0035】

電池 210 の種々の構成要素を参照すると、電池は、上述のように、負極室 215 及び正極室 225 から成る。これに関し、この二つの室は、電池 210 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を有していてもよく、他の好適な性質を有していてもよい。負極室および正極室の形状の例として、チューブ状、長方形（矩形）状または他の好適な形状が挙げられる。更に、これらの2室は、互いにいかなる好適な空間的関係を有してもよい。例えば、図3において負極 215 及び正極室 225 は互いに近接して配置されているように示されるが、他の実施態様（図示せず）、例えば、二室の内容物が電解質膜 40 及び他の区画壁によって分離されたままで、一方の室（例えば負極室）が少なくとも部分的に他方の室内（例えば正極室）に配置されてもよい。  
20

#### 【0036】

負極 220 に関して説明すると、電池 210 が意図されたように機能するのであれば（例えば放電および充電の機能）、電池 210 はいかなる好適なナトリウム負極 220 から成っていてもよい。ナトリウム負極材料の好適な例としては、これに限定されないが、実質的に純粋なナトリウム又は他の好適なナトリウム含有負極材料から成るナトリウムアロイが挙げられる。ある実施態様において、負極は、所定量の実質的に純粋なナトリウムから成るまたはのみから成る。そのような実施態様において、純粋なナトリウムの融点は 98 であることから、ナトリウム負極はそれより高い温度で溶融する。

#### 【0037】

正極 230 に関して説明すると、電池 210 は、電池が意図するように充電および放電が出来るのであれば、いかなる好適な正極から成っていてもよい。例えば、正極は、ナトリウム系再充電可能電池システムにおいて好適に使用される実際の正極材料から成る。ある実施態様において、正極は、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る。これに限定されない実施態様において、正極はニッケル発泡体、水酸化ニッケル（ $Ni(OH)_2$ ）、オキシ水酸化ニッケル（ $NiOOH$ ）、硫黄複合物、塩化硫黄（ $SCl_2$ ）等のハロゲン化硫黄および／または他の好適な材料から成る。更に、これらの材料を共存させたり、組み合わせて使用してもよい。これに限定されない他の実施態様において、正極は銅およびヨウ化銅から成り、陰極液はヨウ化ナトリウムから成る。  
40

#### 【0038】

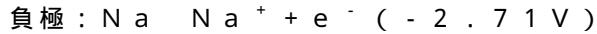
例えば、好適な正極材料は、オキシ水酸化ニッケル（ $NiOOH$ ）（例えば、電池が少なくとも一部充電されている場合）および水酸化ニッケル（ $Ni(OH)_2$ ）（例えば、電池が少なくとも一部放電されている場合）である。ある実施態様において、しかしながら、正極はオキシ水酸化ニッケル（ $NiOOH$ ）電極から成る。オキシ水酸化ニッケル電極は、満充電の際でも、ある量の水酸化ニッケルを含んでいることを理解すべきである。これに限定されない実施態様において、正極は銅およびヨウ化銅から成り、陰極液はヨウ化ナトリウムから成る。

#### 【0039】

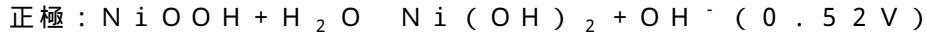
これに限定されない実施態様において、正極 230 がオキシ水酸化ニッケル（ $NiOO$   
50

H) 電極から成り、負極220がナトリウムからなり、正極溶液235(以下で説明するが)が水溶液から成る場合、電池210が放電する際の負極および正極における反応ならびに全体の反応は以下のように示される。

## 【0040】



## 【0041】



## 【0042】



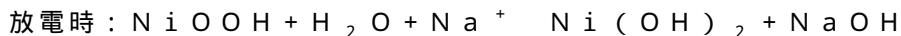
## 【0043】

従って、電池210の上記の実施態様では、常温常圧において少なくとも理論的には約3.2V±0.5Vの電位を生み出すことが出来る。

## 【0044】

さらに、全体の反応のある例として、正極230がオキシ水酸化ニッケル(NiOOH)電極から成り、負極220がナトリウムから成り、正極溶液235(以下で説明する)が水溶液から成る場合の放電および充電における反応は以下のように示される。

## 【0045】



## 【0046】



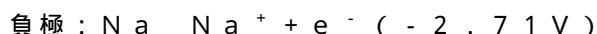
## 【0047】

これに限定されない他の実施態様において、陰極液はヨウ化ナトリウムから成る。

## 【0048】

これに限定されない実施態様において、正極230が銅およびヨウ化銅から成り、負極220がナトリウムから成り、正極溶液235がヨウ化ナトリウムから成る場合、電池210が放電時の負極および正極で起こる反応ならびに全体の反応は、以下のように示される。

## 【0049】



## 【0050】



## 【0051】



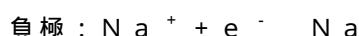
## 【0052】

従って、電池210の上記の実施態様では、常温常圧において少なくとも理論的には約2.5V±0.5Vの電位を生み出すことが出来る。

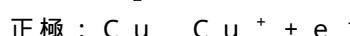
## 【0053】

正極230が銅およびヨウ化銅電極から成り、負極220がナトリウムから成り、正極溶液235がヨウ化ナトリウムから成る場合の、電池が充電中に生じる全体の総反応式は以下のように示される。

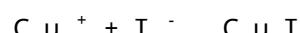
## 【0054】



## 【0055】



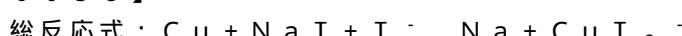
## 【0056】



## 【0057】



## 【0058】



10

20

40

50

**【0059】**

端子 245 及び 250 について説明すると、電池 210 は、外部回路と電池が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く、外部回路は、これに限定されないが、一つ以上の電池であってもよい。これに関し、端子はいかなる好適な材料、形状大きさから成っていてもよい。

**【0060】**

上述の構成要素に加えて、電池 210 は他の好適な構成要素を任意で加えてもよい。この図に限定されないが、図 2 及び図 3 は電池 210 が加熱制御システム 255 を有する実施態様を示す。そのような実施態様において、好適な作動温度範囲内に電池を維持することが出来るのであれば、電池はいかなる好適な種類の加熱制御システムを有してもよい。そのような加熱制御システムの例としては、これに限定されないが、ヒーター、一つ以上の温度センサーおよび適切な温度制御回路から成る。10

**【0061】**

ここに記載された電池 210 はいかなる好適な作動温度で作動してもよい。換言すれば、電池が放電および／または充電されている際、ナトリウム負極はいかなる好適な温度を取り得る。実際に、ある実施態様において、約 120 、約 130 及び約 150 から選択される温度と同じ高さの温度（高い温度として）で電池は機能できる。更に、そのような実施態様において、約 120 、約 115 、約 110 及び約 100 から選択される温度（低い温度として）で電池は機能できる。実際に、ある実施態様において、電池に作動時に、負極の温度は約 100 ~ 約 150 である。他の実施態様において、約 100 ~ 約 130 の間で電池は機能する。更に他の実施態様において、電池が作動時に、負極の温度は約 120 ± 約 10 である。20

**【実施例】****【0062】**

以下の実施例は、本発明の要旨の範囲内の種々の実施態様を示すために記載されるものである。これらは単なる例示であって、本発明に従って実施される多くの実施態様の総合的な又は包括的な緒例ではないことを理解すべきである。

**【0063】****実施例 1 :**

13 種の異なる NaSICON 及び NaSICON 型材料（セラマテック インク社製、ソルトレークシティ、ユタ州）を 100 の 50 重量% NaOH 溶液中に配置した。試料を引き上げ溶解による重量ロスを測定した。試料は、約 6.5 重量% から 50 重量% を超える範囲で重量ロスが認められた。結果を図 4 に示す。30

**【0064】****実施例 2 :**

4 種の異なる構成の NaSICON 材料を 100 の 50 重量% NaOH 溶液中に 9 週間配置し、溶解による重量ロスを測定した。それぞれの構成材料に対し 3 サンプルのそれぞれの重量を各週ごとに測定した。

**【0065】**

それぞれの異なる構成材料に対し、3 サンプルずつ 4 点化学天秤上で予め計量し、重量を記録した。そして、50 重量% NaOH 溶液を含むプラスチック容器内にサンプルを配置し、ねじ式蓋で密閉した。溶液とサンプルを有する容器は、100 にセットされたオープン内に入れられ、一週間その中に保持された。一週間後、サンプルは溶液から引き出され、水で十分にすすいだ。サンプルは、蒸留水の超音波浴中で超音波照射を行い、次いで、100 で 1 時間乾燥した。乾燥後、サンプルの重量を同じ天秤を使用して測定した。それぞれのサンプルの新たな重量を記録した。1 週ごとの重量ロスを % ロスとして計算した。各種材料のそれぞれ 3 サンプルの平均を取り、図 5 に示すデータが得られた。40

**【0066】****実施例 3 :**

3 種の異なる構成の NaSICON 材料を、異なるハロゲン化ナトリウム（6M の Na

10

20

30

40

50

I、53重量%のNaBr、25重量%のNaCl)の100の溶液中に9週間配置し、溶解による重量ロスを測定した。それぞれの構成材料に対し3サンプルのそれぞれの重量を各週ごとに測定した。

#### 【0067】

それぞれの異なる構成材料に対し、3サンプルずつ4点化学天秤上で予め計量し、重量を記録した。そして、それぞれのハロゲン化ナトリウム溶液を含むプラスチック容器内にサンプルを配置し、ねじ式蓋で密閉した。溶液とサンプルを有する容器は、100にセットされたオープン内に入れられ、一週間その中に保持された。一週間後、サンプルは溶液から引き出され、水で十分にすすいだ。サンプルは、蒸留水の超音波浴中で超音波照射を行い、次いで、100で1時間乾燥した。乾燥後、サンプルの重量を同じ天秤を使用して測定した。それぞれのサンプルの新たな重量を記録した。1週ごとの重量ロスを%ロスとして計算した。各種材料のそれぞれ3サンプルの平均を取り、図6に示すデータが得られた。異なるハロゲン化ナトリウム溶液中のサンプルの重量%ロスの週平均を図7に示す。

#### 【0068】

実施例4：

4種の異なる構成のNaSiCON材料を、異なるヨウ化ナトリウム(10MのNaI、6MのNaI及び3Mのヨウ素、6MのNaI、6MのNaI及び20重量%ホウ砂)の120の溶液中に9週間配置し、溶解による重量ロスを測定した。6MのNaI及び3Mのヨウ素は、ヨウ化ナトリウム塩を蒸留水に溶解し、次いで3Mのヨウ素結晶を溶液に添加して塩溶液中のヨウ素含有量を増加させる試みにより作成した。それぞれの構成材料に対し3サンプルのそれぞれの重量を各週ごとに測定した。

#### 【0069】

それぞれの異なる構成材料に対し、3サンプルずつ4点化学天秤上で予め計量し、重量を記録した。そして、それぞれのヨウ化ナトリウム溶液を含むプラスチック容器内にサンプルを配置し、ねじ式蓋で密閉した。溶液とサンプルを有する容器は、120にセットされたオープン内に入れられ、一週間その中に保持された。一週間後、サンプルは溶液から引き出され、水で十分にすすいだ。サンプルは、蒸留水の超音波浴中で超音波照射を行い、次いで、120で1時間乾燥した。乾燥後、サンプルの重量を同じ天秤を使用して測定した。それぞれのサンプルの新たな重量を記録した。1週ごとの重量ロスを%ロスとして計算した。ヨウ化ナトリウムに対する各種材料のそれぞれ3サンプルの平均を取り、図8に示すデータが得られた。

#### 【0070】

実施例5：

溶融ナトリウム二次電池(電池)を調製し、作動させた。負極(アノード)は溶融ナトリウムであり、正極(カソード)は銅線およびヨウ化銅であった。NaSiCONナトリウムイオン伝導性電解質膜から成る1.4cmのディスクを負極と正極との間に配置した。正極溶液(または陰極液)は、10MのNaI中に2MのCuIを3mL含んでいる。電池は、約330時間を超えて43充電/放電サイクル被験された。電池は120の温度で作動させた。放電電圧は約2.15Vであった。図9は、種々の充電/放電サイクルに対する電池電圧のグラフを示す。理論にとらわれるわけではないが、充電サイクル中、CuIは過剰のヨウ素イオンとCuI<sub>2</sub><sup>-</sup>錯体を形成することにより溶解する。放電サイクル中、カソード上に銅メッキされる。二次電池の作動後、NaSiCON電解質は、溶解による顕著な劣化を被っていない。

#### 【0071】

本発明の具体的な実施態様および実施例を図示し、説明したが、本発明の要旨を逸脱しない範囲において数多くの改変が可能である。本発明の要旨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。

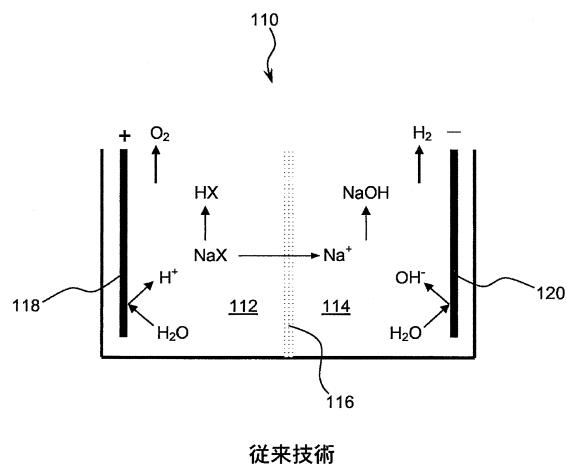
10

20

30

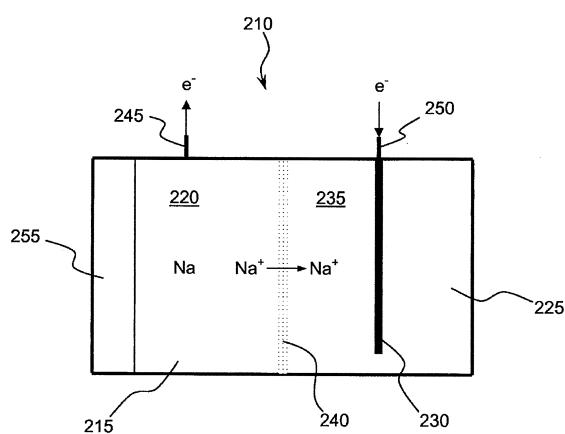
40

【図1】

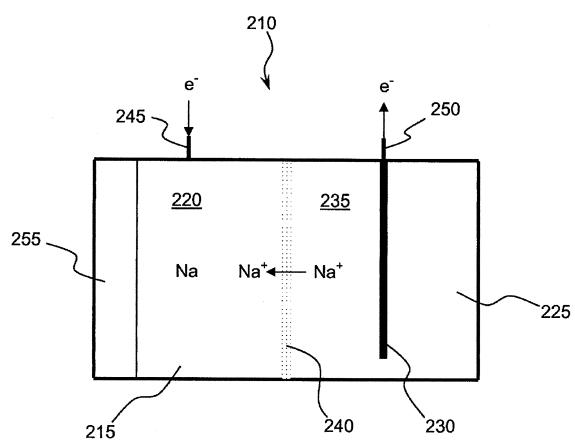


従来技術

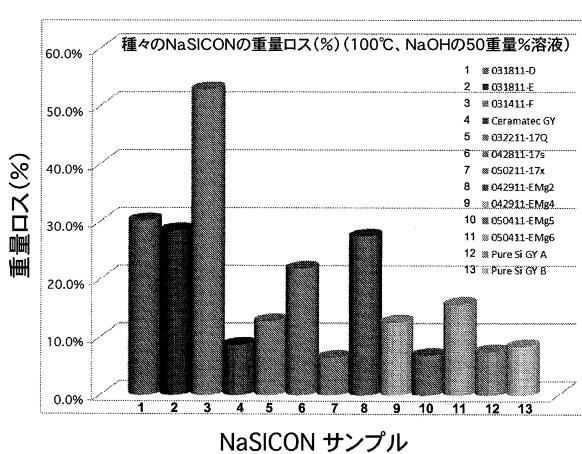
【図2】



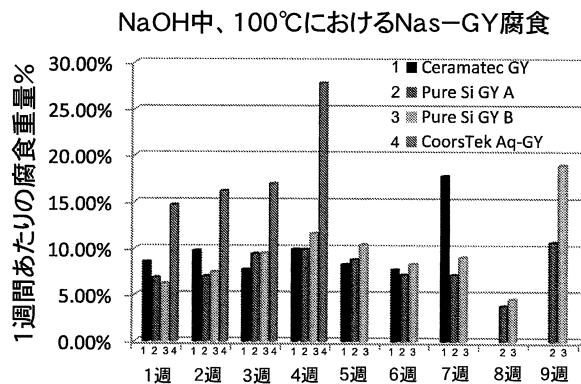
【図3】



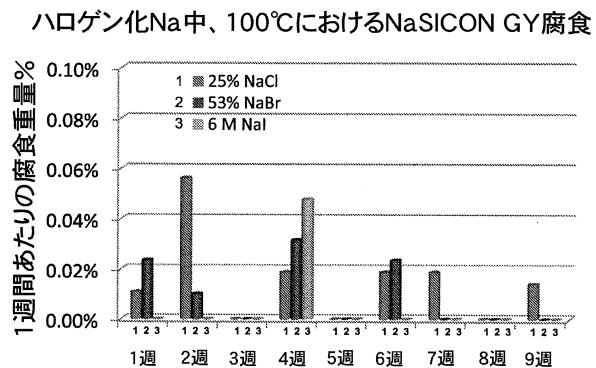
【図4】



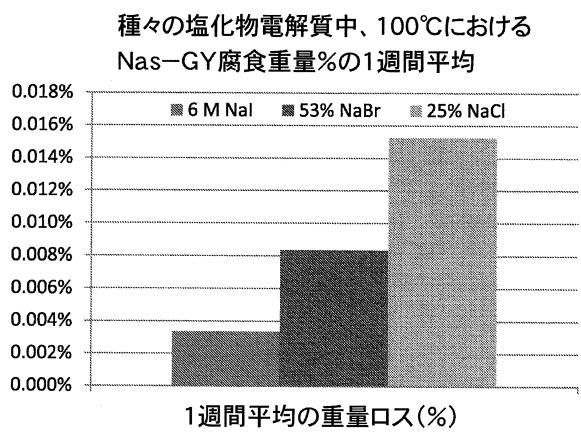
【図5】



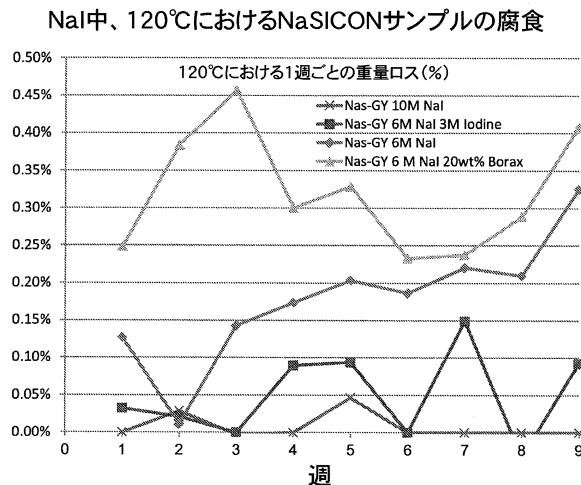
【図6】



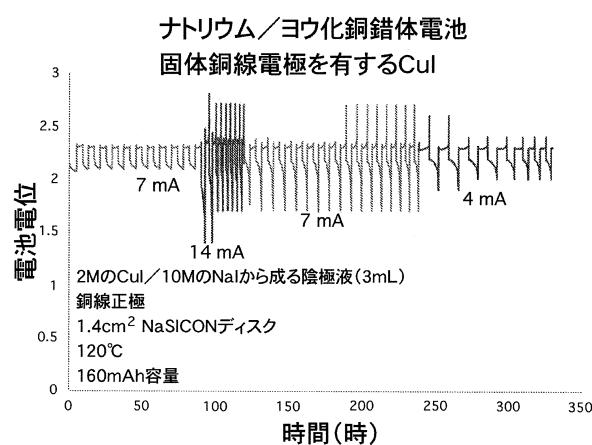
【図7】



【図8】



【図9】



---

フロントページの続き

(72)発明者 ロビンス・マシュー

アメリカ合衆国、84045 ユタ州、サラトガスプリングス、アマンダレイン 1736

(72)発明者 ボクスレー・チェット

アメリカ合衆国、84098 ユタ州、パークシティ、ナロウリーフコート 5703

審査官 宮田 透

(56)参考文献 特表平09-508490(JP,A)

特開2005-322551(JP,A)

特表2013-541825(JP,A)

米国特許第04485154(US,A)

米国特許出願公開第2008/0268327(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/00 - 10/39

H01M 6/00 - 6/22

H01M 8/18

H01M 4/36 - 4/62