

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第6570509号
(P6570509)

(45) 発行日 令和1年9月4日(2019.9.4)

(24) 登録日 令和1年8月16日(2019.8.16)

(51) Int.Cl.	F I	
HO 1 M 10/39 (2006.01)	HO 1 M 10/39	D
HO 1 M 10/615 (2014.01)	HO 1 M 10/39	C
HO 1 M 10/654 (2014.01)	HO 1 M 10/39	A
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 10/615	
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 10/654	

請求項の数 17 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-501320 (P2016-501320)	(73) 特許権者	517405758
(86) (22) 出願日	平成26年3月11日 (2014.3.11)		フィールド アップグレーディング ユー
(65) 公表番号	特表2016-516274 (P2016-516274A)		エスエー・インク
(43) 公表日	平成28年6月2日 (2016.6.2)		アメリカ合衆国、80202 コロラド州
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/023698		、デンバー、スイート 2400、セヴン
(87) 国際公開番号	W02014/164883		ティーンズ ストリート 1200、グリ
(87) 国際公開日	平成26年10月9日 (2014.10.9)	(74) 代理人	100097928
審査請求日	平成28年12月6日 (2016.12.6)		弁理士 岡田 数彦
(31) 優先権主張番号	61/779,857	(72) 発明者	バーヴァラジュ・サイ
(32) 優先日	平成25年3月13日 (2013.3.13)		アメリカ合衆国、84088 ユタ州、
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		ウエストジョーダン、ウエスト 31
			10 サウス 9358
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナトリウム挿入電極を有する低温二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

100 ~ 150 の温度を有し、熔融ナトリウム金属負極から成る負極室と、110 ~ 150 の温度を有し、NaFSA (ナトリウムビス(フルオロスルホニル)アミド)のみから成る熔融正極電解質中に配置される正極から成る正極室と、熔融正極電解質から熔融ナトリウム金属負極を分離するナトリウムイオン伝導性電解質膜とから成る熔融ナトリウム二次電池であって、ナトリウムイオン伝導性電解質膜がNaSICON型材料から成り、熔融ナトリウム金属負極は放電中に電気化学的に酸化されてナトリウムイオンを放出し、再充電中に電気化学的にナトリウムイオンからナトリウム金属に還元され、正極がナトリウム挿入電極から成り、当該ナトリウム挿入電極が Na_xMnO_2 、 Na_xCrO_2 、 Na_xNiO 又は $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_z$ ($0 < x \leq 4$ 、 $y = 0 \sim 4$ 、 $z = 0 \sim 4$) から選択されるナトリウム挿入材料から成り、熔融ナトリウム金属負極がナトリウムイオン伝導性電解質膜と接触していることを特徴とする熔融ナトリウム二次電池。

【請求項 2】

NaSICON型材料が多孔質層と緻密機能層とから成る複合膜から成る請求項 1 に記載の二次電池。

【請求項 3】

作動温度が110 ~ 130 で電池が機能する請求項 1 に記載の二次電池。

【請求項 4】

ナトリウム挿入電極が Na_xMnO_2 ($0 < x \leq 1$) から成る請求項 1 に記載の二次電

池。

【請求項 5】

ナトリウム挿入電極が Na_xCrO_2 ($0 < x < 1$) から成る請求項 1 に記載の二次電池。

【請求項 6】

ナトリウム挿入電極が Na_xNiO 又は $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_z$ ($0 < x < 4$ 、 $y = 0 \sim 4$ 、 $z = 0 \sim 4$) から成る請求項 1 に記載の二次電池。

【請求項 7】

更に、電池の作動温度を制御する熱管理システムを有する請求項 1 に記載の二次電池。

【請求項 8】

更に、負極室の温度を管理する熱管理システムを負極室中に有する請求項 1 に記載の二次電池。

【請求項 9】

更に、正極室の温度を管理する熱管理システムを正極室中に有する請求項 1 に記載の二次電池。

【請求項 10】

熔融ナトリウム二次電池から電位差を供給するための方法であって、当該方法は (1) ナトリウム金属負極と正極室とナトリウムイオン伝導性電解質膜とから成る熔融ナトリウム二次電池を供給する工程、および (2) ナトリウム金属負極を $100 \sim 150^\circ\text{C}$ に、正極室を $110 \sim 150^\circ\text{C}$ に加熱する工程から成り、加熱工程によりナトリウム金属負極が熔融ナトリウム金属負極となりナトリウムイオン伝導性電解質膜と接触し、熔融ナトリウム金属負極は放電中に電気化学的に酸化されてナトリウムイオンを放出し再充電中に電気化学的にナトリウムイオンからナトリウム金属に還元され、正極室は NaFSA (ナトリウムビス(フルオロスルホニル)アミド) のみから成る熔融正極電解質中に配置される正極から成り、正極はナトリウム挿入電極から成り、ナトリウムイオン伝導性電解質膜は NaSICON 型材料から成り熔融正極電解質から熔融ナトリウム金属負極を分離し、熔融ナトリウム金属負極が酸化してナトリウムイオンを放出して電池が放電することを特徴とする熔融ナトリウム二次電池から電位差を供給するための方法。

【請求項 11】

更に、熔融ナトリウム金属負極の温度を $110 \sim 130^\circ\text{C}$ に維持する工程を有する請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

更に、熔融ナトリウム金属負極と正極との間に電位差を通じ、金属負極をナトリウムイオンからナトリウム金属に電気化学的に還元することによって再充電する工程を有する請求項 10 に記載の方法。

【請求項 13】

ナトリウム挿入電極が Na_xMnO_2 ($0 < x < 1$) から成る請求項 10 に記載の方法。

【請求項 14】

ナトリウム挿入電極が Na_xCrO_2 ($0 < x < 1$) から成る請求項 10 に記載の方法。

【請求項 15】

ナトリウム挿入電極が Na_xNiO 又は $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_z$ ($0 < x < 4$ 、 $y = 0 \sim 4$ 、 $z = 0 \sim 4$) から成る請求項 10 に記載の方法。

【請求項 16】

更に、熔融ナトリウム二次電池が熱管理システムを有する請求項 10 に記載の方法。

【請求項 17】

負極室と正極室とナトリウムイオン伝導性電解質膜と熱管理システムとから成る熔融ナトリウム二次電池であって、負極室は $110 \sim 130^\circ\text{C}$ の熔融ナトリウム金属負極から成り、放電中に電気化学的に酸化されてナトリウムイオンを放出し、充電中に電気化学的に

10

20

30

40

50

ナトリウムイオンをナトリウム金属に還元し、正極室は110～130のNaFSA（ナトリウムビス（フルオロスルホニル）アミド）のみから成る熔融正極電解質中に配置される正極から成り、正極は Na_xMnO_2 、 Na_xCrO_2 、 Na_xNiO 及び $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_z$ （ $0 < x \leq 4$ 、 y は0～4、 z は0～4）から選択されるナトリウム挿入電極から成り、ナトリウムイオン伝導性電解質膜は熔融正極電解質からナトリウム金属負極を分離するNaSICON型材料から成り、熱管理システムは電池の作動温度を制御し、電池が作動中に熔融ナトリウム金属負極がナトリウムイオン伝導性電解質膜に接触することを特徴とする熔融ナトリウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本出願は、2013年3月13日出願の米国仮特許出願第61/779,857号を優先権主張する。本出願はまた、2010年11月5日出願の米国仮特許出願第61/410,812を優先権主張する2011年11月7日出願の米国一部継続出願13/290,716（発明の名称：ナトリウムイオン伝導性電解質膜を有する低温熔融ナトリウム二次電池）であり、この出願も優先権主張する。これらの出願は参照により本願に引用される。

【0002】

本発明は、概して電池に関する。より具体的には、本発明は、約100～約150の温度で作動する熔融ナトリウム系二次電池（または再充電可能な電池）を提供する。開示される二次電池は、熔融ナトリウム-FSA（ナトリウム-ビス（フルオロスルホニル）アミド）電解質中に配置される正極から熔融ナトリウム負極を分離するナトリウムイオン伝導性電解質膜を利用する。

20

【背景技術】

【0003】

電池は、周知のように種々の用途のための電気エネルギーを貯蔵および放出するために使われる。電気エネルギーを生み出すために、電池は、代表的には化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換する。通常、単電池は、外部回路に通じている以外は電氣的に絶縁された2つの半セルから成る1つ以上のガルバニ電池を含むものである。放電中は、電気化学的還元が正極で起こり、一方電気化学的酸化が電池の負極で起こる。電池中の正極および負極は互いに物理的に接触していないが、それらは、通常、少なくとも1つの（又はそれ以上）イオン電導性および電気絶縁性で、固体状態、液体状態またはそれらの組合せの状態では電解質によって化学的には接続されている。外部電極または外部負荷が、負極に接続されている端子と正極に接続されている端子とに接続されると、電池は外部回路を通じて電子を流し、イオンは電解質を通じて移動する。

30

【0004】

電池は種々の方法に分類される。例えば、完全に一回の放電のみの電池は、一次電池または一次セルと言われる。それに対し、放電および充電を一度以上繰り返せる電池は、二次電池または二次セルと言われる。複数回充放電出来るセルまたは電池の性能はそれぞれの充電および放電サイクルのファラデー効率による。

40

【0005】

ナトリウム系の再充電可能な電池は種々の材料および構成から成るが、多くは（全てではないが）、高ファラデー効率を必要とするナトリウム電池は、固体セラミック一次電解質膜などの固体一次電解質セパレーターを使用する。固体セラミック一次電解質膜を使用する主な利点は、その電池のファラデー効果が100%に達することである。確かに、ほとんどの他の電池の電池構成、電極溶液は経時的に内部混合でき、それによりファラデー効率が低くなり、電池容量が失われる。

【0006】

高いファラデー効率を必要とするナトリウム電池に使用される一次電解質セパレーターは、しばしばイオン電導性ポリマー、イオン電導性液体またはゲルを内包した多孔質材料

50

、または緻密セラミックから成る。これに関し、現在商業的に入手できる多くの再充電可能ナトリウム電池は、熔融ナトリウム金属負極、ナトリウム - アルミナセラミック電解質セパレーター及び熔融硫黄および炭素複合体を含む熔融正極（ナトリウム / 硫黄電池と呼ばれる）から成る電池、あるいは熔融 NiCl_2 、 NaCl 及び NaAlCl_4 （ZEBRA 電池と呼ばれる）から成る電池が挙げられる。これらの従来の高温ナトリウム系充電式電池は、比較的高い比エネルギー密度を有するものの、電力密度はそれほど大きくないために、そのような再充電可能電池は、一般に高い比エネルギーを要求されるが高い電力を通常必要としないある特殊な用途、例えば定常電源や無停電電源などに使用される。

【0007】

従来のナトリウム系充電式電池に関して利点があるにもかかわらず、そのような電池は重大な欠点も有る。ある例において、ナトリウム - アルミナセラミック電解質セパレーターは、一般的に、約 270 を超える温度においてより伝導性であり、熔融ナトリウムによる濡れ性がより良好であるため、及び / 又は、熔融正極が熔融状態を維持できるのに、通常比較的高い温度（例えば、約 170 又は 180 の温度）を必要とするため、多くの従来式ナトリウム系充電式電池は約 270 よりも高い温度で作動し、重大な熱管理問題および熱密封問題に曝される。例えば、あるナトリウム系充電式電池は、電池からの熱消散または比較的高い作動温度における負極および正極の維持が困難である。他の例では、あるナトリウム系電池の比較的高い作動温度によって重大な安全性の問題を生じる。更に他の例では、あるナトリウム系電池の比較的高い作動温度が、そのような高い温度に耐え、作動可能な構成部材を必要とする。従って、そのような部材は比較的高価である。更に他の例では、ある従来のナトリウム系電池を比較的高い温度に加熱するために比較的大きなエネルギーを必要とするため、そのような電池は作動にコストがかかり、エネルギー的に非効率である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

それゆえ、熔融ナトリウム系再充電電池は得られるものの、前述に述べたようにそのような電池についての更なる改良が存在する。従って、本技術分野における従来の熔融ナトリウム系再充電電池を向上させること又は他の熔融ナトリウム系再充電電池に置き換えることなどの改良が望まれている。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、約 100 ~ 約 150 の温度で機能する熔融ナトリウム二次電池（または再充電可能電池）を提供する。記載される熔融ナトリウム二次電池は、いかなる好適な構成要素を含んでもよいが、これに限定されないある実施態様において、電池は、ナトリウム金属負極と、熔融ナトリウム - FSA 電解質中のナトリウム挿入材料から成る正極を含む正極室とを含む。記載される二次電池は、ナトリウム挿入電極から熔融ナトリウム負極を物理的に分離するナトリウムイオン伝導性電解質膜を利用する。

【0010】

一般的に、ナトリウム負極は所定量のナトリウム金属から成る。これに関し、電池を作動している時、金属負極が液体または熔融状態である。ナトリウム負極はいかなる好適なナトリウムの種類で成っていてもよく、これに限定されないが純粋なナトリウム試料またはナトリウムアロイから成り、これに限定されないある実施態様において、負極は実質的に純粋なナトリウム試料から成る。

【0011】

正極室中の正極は、電池が意図したように機能するのであれば、いかなる好適な材料から成っていてもよい。実際に、これに限定されない実施態様において、正極はナトリウム挿入材料から成る。ナトリウム挿入材料の例としては、これに限定されないが、 Na_xMnO_2 、 Na_xCrO_2 、 Na_xNiO 及び $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_z$ （ x 、 y 及び z は

0 ~ 約 4) が挙げられる。ある実施態様において、ナトリウム挿入材料は、 Na_xMnO_2 、 Na_xCrO_2 又は Na_xNiO (x は 0 ~ 1) を含む。

【0012】

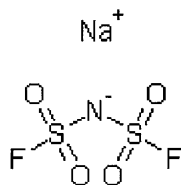
正極は更に、集電体を有していてもよく、集電体は、ワイヤー、フェルト、メッシュ、プレート、チューブ、発泡体または他の好適な形状であってもよい。

【0013】

正極室は、熔融ナトリウム - FSA (ナトリウム - ビス (フルオロスルホニル) アミド) 電解質から成り、この電解質は電解質膜から及び電解質膜へのナトリウムイオンの伝導が可能であり、電池に意図された機能を付与することができる。Na - FSA は以下の構造式を有する。

【0014】

【化 1】



【0015】

Na - FSA は、代表的な熔融ナトリウム二次電池の作動温度において熔融する約 107 の融点を持ち、約 50 - 100 mS / cm² の伝導度を有する。

【0016】

ナトリウムイオン伝導性電解質膜は、ナトリウムイオンを選択的に輸送し、電池の作動温度において安定であり、熔融ナトリウム及び熔融ナトリウム - FSA 電解質と接触しても安定であり、電池が意図されたように機能するのであれば、いかなる膜から成っていてもよい (いかなる好適なセパレーターとしても参照される)。実際に、ある実施態様において、これに限定されないが、電解質膜が NaSICON 型膜から成る。

【0017】

電解質膜が NaSICON 型膜から成る場合、これに限定されないが、複合 NaSICON 膜を含むいかなる種類の好適な NaSICON 型膜から成っていてもよい。これに関し、これに限定されない例示によれば、膜は、緻密 NaSICON 層と多孔性 NaSICON 層とを含むいかなる公知または新規の複合 NaSICON 膜から成っていてもよい。

【0018】

記載される二次電池はいかなる好適な作動温度で作動させてもよい。実際に、これに限定されない実施態様において、電池は、約 100 以上、約 110 以上、約 120 以上および約 130 以上から選択される電池温度で機能 (例えば、放電および再充電) する。これに限定されない実施態様において、電池は、約 150 未満、約 140 未満および約 130 未満から選択される温度で機能する。実際に、これに限定されない実施態様において、電池が機能している時に、負極の温度は約 120 ± 約 10 である。これに限定されないある実施態様において、電池が機能している時に、正極の温度はナトリウム - FSA 電解質を熔融するのに十分な温度である。そのような温度は、一般的には約 107 を超える温度である。正極の温度は、約 120 ± 約 10 である。ある実施態様において、電池は約 1 psi ~ 約 30 psi の範囲の加圧下で作動させてもよい。ある実施態様において、電池は約 1 psi ~ 約 30 psi の範囲の加圧下で作動させてもよい。ある実施態様において、電池は約 10 psi ~ 約 15 psi の範囲の加圧下で作動させてもよい。

【0019】

本発明のこれらの特徴および利点は、以下の記載および特許請求の範囲で更に明らかに、あるいは以下に示すように本発明を実践することにより明らかになる。

【 0 0 2 0 】

本発明の上述のおよび他の特性ならびに利点得られ、容易に理解できるように、上述の簡単な説明より具体的な記述を添付の図面に記載されたより具体的な実施態様によって説明する。図面は大きさを表しているものではなく、本発明のある代表的な実施態様を示しているだけであり、本発明の要旨をこれに限定するわけ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追加の具体例および詳細を記載、説明するものである。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 1 】

本発明は、熔融ナトリウム - F S A (ナトリウム - ビス (フルオロスルホニル) アミド) 電解質中に配置される正極から熔融ナトリウム負極を分離するナトリウムイオン伝導性電解質膜を利用した、約 1 0 0 ~ 約 1 5 0 の温度で作動する熔融ナトリウム系二次電池 (または再充電可能な電池) を提供する。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 2 】

【 図 1 】 図 1 は、電池が放電中の熔融ナトリウム二次電池代表的な実施態様を示す。

【 0 0 2 3 】

【 図 2 】 図 2 は、電池が再充電中の熔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。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 4 】

この明細書を通じて参照される「ある実施態様」、「1つの実施態様」または類似の語は、実施態様に関連して記載される具体的な要旨、構成および性能が本発明の少なくとも1つの実施態様に含まれることを意味する。それ故、本明細書を通じて「ある実施態様において」、「1つの実施態様において」、「他の実施態様において」及び類似の語は、全て同じ実施態様を参照してもよく、また必ずしもそうでなくてもよい。更に、以下の記載は本発明に記載の種々の構成要素および要旨の幾つかの実施態様および実施例を参照するが、記載された実施態様および実施例の全ては、あらゆる点において単なる例示であり、如何なる方法においても本発明がこれらに限定されているわけではないと理解すべきである。

【 0 0 2 5 】

本発明の記載される特性、構造または性質の一つ以上の実施態様における好適な方法を結びつけてもよい。以下の記載において、本発明の実施態様の理解を通じて供給されるために提供される、例えば好適なナトリウム負極、正極材料、液体正極電解質溶液、ナトリウムイオン伝導性電解質膜などの数多くの具体的詳細が供給される。当業者ならば、しかしながら、本発明を、一つ以上の具体的詳細または他の方法、構成要素、材料など無しで実践できることがわかるであろう。他の例として、よく知られた構造、材料または操作は、本発明を曖昧にするので記載しないか、具体的に記載していない。

【 0 0 2 6 】

上述のように、二次電池は放電および再充電することが出来、本明細書は両方の状態における電池配列および方法を記載する。種々の形態における「再充電」という語は二回目の充電であるが、当業者ならば再充電の説明が多様であり、一回目および初期の充電またはその逆であることも理解できるであろう。それゆえ、本明細書の目的のために、「再充電」「再充電された」及び「再充電可能な」という語は、「充電」、「充電された」および「充電可能な」という語とそれぞれ互換性がある。

【 0 0 2 7 】

本発明は、約 1 0 0 ~ 約 1 5 0 の作動温度で機能する熔融ナトリウム二次電池を提供する。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いが、図 1 に、ナトリウム金属負極 2 0 を含む負極室 1 5 と正極から成る正極室 2 5 とから成る熔融ナトリウム二次電池 1 0 の代表的な実施態様を示す。正極は、集電体 3 0 と、熔融ナトリウム -

F S A (ナトリウム - ビス (フルオロスルホニル) アミド) 電解質 3 5 中に配置されるナトリウム挿入電極材料 “ A ” とを含む。ナトリウムイオン伝導性電解質膜 4 0 は、正極および正極電解質 3 5 から負極を分離し、第 1 の端子 4 5 と第 2 の端子 5 0 とを分離する。電池 1 0 の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。以下の説明では、図 1 に示すそれぞれの電池の構成要素を更に詳しく説明する。

【 0 0 2 8 】

熔融ナトリウム二次電池 1 0 が機能する方法について説明すると、電池は実際にいかなる好適な方法で機能する。1つの例として、図 1 に示すように、電池が 1 0 放電中には、電子 (e^-) が負極 2 0 から (例えば、第 1 の端子 4 5 を介して) 流れ、負極 2 0 からナトリウムが酸化されてナトリウムイオン (Na^+) を形成する。図 1 は、これらのナトリウムイオンがそれぞれ、ナトリウム負極 2 0 からナトリウムイオン伝導性膜 4 0 を介して正極電解質 3 5 に輸送されることを示す。

10

【 0 0 2 9 】

対照的な例として、図 2 に示すように、二次電池 1 0 が再充電中には、電子 (e^-) が充電器などの外部電源 (図示せず) からナトリウム負極 2 0 に流れ、電池 1 0 が放電時に生じる化学反応 (図 1 に示すような) と逆になる。具体的には、図 2 は、電池 1 0 が再充電中に、ナトリウムイオン (Na^+) がそれぞれ電解質膜 4 0 を介して正極電解質 3 5 から負極 2 0 に輸送され、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。

【 0 0 3 0 】

20

電池 1 0 の種々の構成要素について参照すると、上述のように、電池は負極室 1 5 及び正極室 2 5 から成る。これに関し、この 2 室は、電池 1 0 が意図されたように機能するのであれば、如何なる好適な形状から成っていてもよく、他の如何なる好適な性質を有していてもよい。その例として、負極室および正極室は、チューブ状、矩形状または他のいかなる好適な形状であってもよい。更に、この 2 室は互いにいかなる好適な空間的關係を有していてもよい。例えば、図 2 は、負極室 1 5 及び正極室 2 5 が互いに近接されて配置されていることを示しているが、他の実施態様 (図示せず) において、これら 2 室の内容物が電解質膜 4 0 及び他の区画壁によって分離されながら、片方の室 (例えば、負極室) が、少なくとも部分的に他の室 (例えば、正極室) 内に配置されていてもよい。

【 0 0 3 1 】

30

負極 2 0 について参照すると、電池 1 0 が意図されたように機能する (例えば、放電および充電) のであれば、電池 1 0 はいかなる好適なナトリウム負極 2 0 を有していてもよい。好適なナトリウム負極材料の例としては、これに限定されないが、実質的に純粋なナトリウム試料および他の好適なナトリウム含有負極材料を含むナトリウムアロイが挙げられる。ある実施態様において、しかしながら、負極は、実質的に純粋なナトリウムの所定量から、またはそれのみから成る。ある実施態様において、純粋なナトリウムの融点は 9 8 付近であるため、温度を超えるとナトリウム負極は熔融する。

【 0 0 3 2 】

正極集電体 3 0 について参照すると、正極室 2 5 は、電池が意図されたように充電および放電ができ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、事実上、図 1 及び図 2 で熔融ナトリウム - F S A 電解質 3 5 中の “ A ” として示されるナトリウム挿入材料と組合せた如何なる集電体 3 0 から成っていてもよい。

40

【 0 0 3 3 】

ある実施態様において、正極集電体は、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/または好適な集電形状から成る。あるこれに限定されない実施態様において、ナトリウム挿入材料 (“ A ”) は、 $Na_x MnO_2$ 、 $Na_x CrO_2$ 、 $Na_x NiO$ 及び $Na_x Fe_y (PO_4)_z$ (x 、 y 及び z は 0 ~ 約 4) から選択される。ある実施態様において、ナトリウム挿入材料は $Na_x MnO_2$ 、 $Na_x CrO_2$ 、 $Na_x NiO$ (x は 0 ~ 1)。

【 0 0 3 4 】

50

あるこれに限定されない実施態様において、電池 10 の放電中の負極および正極ならびに総合的な反応は以下に示される。

【0035】

負極： $x \text{Na} \rightarrow x \text{Na}^+ + x \text{e}^-$

【0036】

正極： $A + x \text{e}^- \rightarrow A^{x-}$

【0037】

総反応： $x \text{Na} + A \rightarrow \text{Na}_x \text{A}$

【0038】

従って、記載される電池 10 のある実施態様において、少なくとも理論的には、常温常圧において約 $3.2 \text{V} \pm 0.5 \text{V}$ の電位を生み出すことが出来る。

10

【0039】

更に、正極 30 が $\text{Na}_x \text{MnO}_2$ 挿入材料から成り、負極 20 がナトリウムから成り、正極電解質 35 が熔融ナトリウム - FSA から成る電池の放電中および充電中に生じる総反応の例を以下に示す。

【0040】

(放電) $x \text{Na} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Na}_x \text{MnO}_2$

【0041】

(充電) $\text{Na}_x \text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}_2 + x \text{Na}$

【0042】

20

熔融ナトリウム - FSA 正極電解質 35 について参照すると、正極電解質は良好なナトリウムイオン伝導性を有し、電池 10 を意図したように機能させることがわかった。電解質膜 40 よりも高いナトリウムイオン伝導性を有することが正極電解質に意図されている。熔融ナトリウム - FSA の伝導度は、約 50mS/cm ~ 約 100mS/cm である。NaSICON の伝導度は、約 20 ~ 約 50mS/cm である。NaSICON の伝導度はまた、約 30mS/cm ~ 約 45mS/cm である。

【0043】

ナトリウムイオン伝導性電解質膜 40 について参照すると、膜は、ナトリウムイオンを選択的に輸送し、熔融ナトリウム負極および正極電解質と共に電池 10 が機能するのであれば、いかなる好適な材料から成っていてもよい。ある実施態様において、電解質膜は NaSICON 型 (sodium Super Ion CONductive (ナトリウム超イオン伝導)) 材料から成る。ある実施態様において、NaSICON 型材料は、記載される電池 10 に好適に使用されるいかなる公知または新規の NaSICON 型材料から成っていてもよい。NaSICON 型組成物の例としては、これに限定されないが、 $\text{Na}_3 \text{Zr}_2 \text{Si}_2 \text{PO}_{12}$ 、 $\text{Na}_{1+x} \text{Si}_x \text{Zr}_2 \text{P}_{3-x} \text{O}_{12}$ (x は $1.6 \sim 2.4$ から選択される)、 Y がドーブされた NaSICON ($\text{Na}_{1+x+y} \text{Zr}_{2-y} \text{Y}_y \text{Si}_x \text{P}_{3-x} \text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_{1+x} \text{Zr}_{2-y} \text{Y}_y \text{Si}_x \text{P}_{3-x} \text{O}_{12-y}$ ($x=2$ 、 $y=0.12$) 及び Fe がドーブされた NaSICON ($\text{Na}_3 \text{Zr}_2 / 3 \text{Fe}_4 / 3 \text{P}_3 \text{O}_{12}$) が挙げられる。実際に、ある実施態様において、NaSICON 型膜が $\text{Na}_3 \text{Si}_2 \text{Zr}_2 \text{PO}_{12}$ から成る。更に他の実施態様において、NaSICON 型膜が公知または新規の複合材料、サーメット担持 NaSICON 膜から成る。そのような実施態様において、複合 NaSICON 膜は、いかなる好適な構成要素、例えばこれに限定されないが、 $\text{NiO} / \text{NaSICON}$ 又は他の好適なサーメット層から成る多孔質 NaSICON サーメット層と、緻密 NaSICON 層とから成る。他の実施態様において、NaSICON 膜は単斜晶セラミックから成る。

30

40

【0044】

電池電解質膜 40 が NaSICON 型材料から成る場合、NaSICON 型材料は電池 10 に幾つかの有用な特性を付与する。一例としては、そのような膜は選択的にナトリウムイオンを透過させながら、負極 20 及び正極電解質 35 の混合を防ぐため、そのような膜は、電池容量の減衰を最小とし、常温において相対的に安定した電池寿命を有すること

50

に役立つ。

【0045】

端子45及び50について参照すると、電池10は、これに限定されないが、一つ以上の電池などの外部回路と電氣的に接続できるのであればいかなる好適な端子を有してもよい。これに関し、端子は、いかなる好適な材料、いかなる好適な大きさ及びいかなる好適な形状から成っていてもよい。

【0046】

上記の構成要素に加え、電池10は任意に他のいかなる好適な構成要素を有していてもよい。これに限定されない説明として、図2に熱管理システム55、60を有する電池10の実施態様を示す。個々の熱管理システムは、負極室および正極室と関連している。これとは別に、単独の熱管理システムは、一つの室だけに配置される。そのような実施態様において、電池は、好適な作動温度範囲内に電池を維持できるよういかなる好適な熱管理システムを有していてもよい。そのような熱管理システムのある例としては、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及び適切な温度制御回路を含む。

10

【0047】

記載される電池10は、いかなる好適な作動温度でも機能する。換言すれば、電池が放電および/または再充電されている時、ナトリウム負極および正極電解質はいかなる好適な温度であってもよい。負極室および正極室は同じ温度で作動してもよく、異なる温度で作動してもよい。実際に、ある実施態様において、電池は、約120、約130及び約150から選択される高さの作動温度まで機能する。更に、そのような実施態様において電池が機能している時、負極室および/または正極室の温度は、約120、約115、約110及び約100から選択される低さまでの温度である。実際、ある実施態様において、電池が機能している時、負極室および/または正極室の温度は約100～約150である。他の実施態様において、電池は約110～約130の温度で機能する。更に他の実施態様において、電池が機能している時、負極室および/または正極室の温度は約120±約10である。

20

【0048】

電池10の上述の利点に加え、記載される電池は幾つかの他の利点を有する。実施例の方法によれば、約100～約150の温度で作動可能であるが、電池10は、従来の熔融ナトリウム再充電可能な電池の作動温度よりも顕著に低い温度で作動可能である。従って、記載される電池は、電池が作動中、電池の加熱および/または熱消散のためのエネルギーを少なくすることが出来、使用や取扱いにおいても危険が少なくなり、環境に優しいものである。

30

【0049】

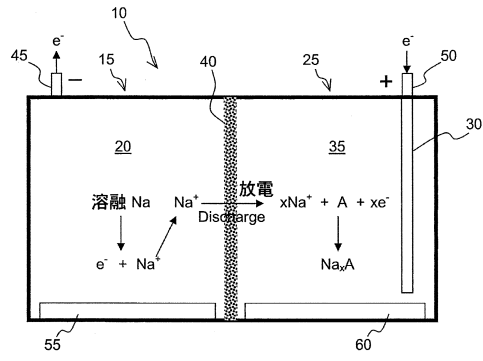
以下の実施例は、本発明の要旨内の種々の実施態様を示す。これらは、単なる例示であって、以下の実施例が、本発明に従って作成される本発明の実施態様の多くの種類の総合的または包括的なものではないことを理解すべきである。

【0050】

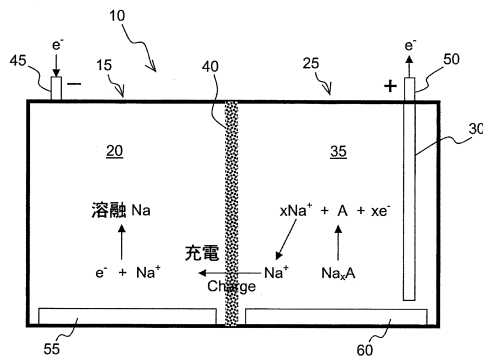
本発明の具体的な実施態様および実施例が図示され、記載されたが、本発明の要旨を逸脱しない範囲において数多くの改変が可能であり、本発明の要旨は添付の特許請求の範囲によってのみ限定される。

40

【図 1】



【図 2】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
H 0 1 M 4/525 (2010.01)		H 0 1 M 4/505
H 0 1 M 4/58 (2010.01)		H 0 1 M 4/485
		H 0 1 M 4/525
		H 0 1 M 4/58

(72)発明者 ロビンス・マシュー
 アメリカ合衆国、 8 4 0 4 5 ユタ州、 サラトガスプリングス、 アマンダレイン 1 7 3 6

審査官 松村 駿一

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 2 / 0 6 1 8 2 3 (W O , A 2)
 特開 2 0 1 1 - 1 5 9 5 9 6 (J P , A)
 特開 2 0 1 3 - 0 4 8 0 7 7 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 2 / 1 1 7 9 1 6 (W O , A 1)
 特表 2 0 1 6 - 5 1 6 2 7 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M	1 0 / 3 9
H 0 1 M	4 / 4 8 5
H 0 1 M	4 / 5 0 5
H 0 1 M	4 / 5 2 5
H 0 1 M	4 / 5 8
H 0 1 M	1 0 / 6 1 5
H 0 1 M	1 0 / 6 5 4