

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2024-528703
(P2024-528703A)

(43)公表日 令和6年7月30日(2024.7.30)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 10/058 (2010.01)	H O 1 M 10/058	5 H O 1 7
H O 1 M 10/054 (2010.01)	H O 1 M 10/054	5 H O 2 9
H O 1 M 4/66 (2006.01)	H O 1 M 4/66	A

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全42頁)	
(21)出願番号 特願2024-503879(P2024-503879)	(71)出願人 514065058 ファラディオン リミテッド イギリス国 サウス ヨークシャー エス1 4ディビー シェフィールド ポートベロ ー 217 ジ イノベーション センター (番地無し)
(86)(22)出願日 令和4年7月22日(2022.7.22)	(74)代理人 100118902 弁理士 山本 修
(85)翻訳文提出日 令和6年3月21日(2024.3.21)	(74)代理人 100106208 弁理士 宮前 徹
(86)国際出願番号 PCT/GB2022/051933	(74)代理人 100196508 弁理士 松尾 淳一
(87)国際公開番号 WO2023/002218	(74)代理人 100120754 弁理士 松田 豊治
(87)国際公開日 令和5年1月26日(2023.1.26)	(72)発明者 バーカー, ジェレミー
(31)優先権主張番号 2110658.8	
(32)優先日 令和3年7月23日(2021.7.23)	
(33)優先権主張国・地域又は機関 英国(GB)	
(81)指定国・地域 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA, RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR, GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く	最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ナトリウムイオンセル

(57)【要約】

本発明は、約20%以下の充電状態にあるナトリウムイオンセルおよび／またはナトリウムイオンバッテリーを提供するためのプロセスに関する。ナトリウムイオンセルおよび／またはナトリウムイオンバッテリーも開示する。

【選択図】 図1

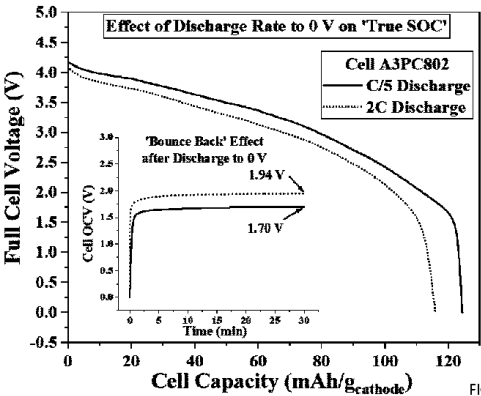


FIGURE 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

約 20% 以下の充電状態にあり、安全な貯蔵および／または輸送および／または維持が可能であるナトリウムイオンセルを提供するためのプロセスであって、

a) 正極材料を含む正極、正極集電体、負極材料を含む負極、負極集電体および電解質を含むナトリウムイオンセルであって、正極集電体および負極集電体が、 -0.1 V 未満の電圧からにおいて安定な 1 以上の導電性材料を含む、前記ナトリウムイオンセルを提供する段階；ならびに

b) 段階 a) で提供されるナトリウムイオンセルを、 $C / < 10$ の放電速度で、 -0.1 V 未満の最小セル動作電圧 (セル $V_{\min}$) まで 1 以上の放電操作に供する段階；を含む、前記プロセス。

10

【請求項 2】

段階 b) が、段階 a) で提供されたナトリウムイオンセルを -0.1 V 未満～約 -5.0 V のセル $V_{\min}$ まで放電させることを含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

段階 b) が、段階 a) で提供されたナトリウムイオンセルを -0.1 V 未満～約 -2.5 V のセル $V_{\min}$ まで放電させることを含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 4】

段階 b) が、段階 a) で提供されたナトリウムイオンセルを -0.1 V 未満～約 -1.7 V のセル $V_{\min}$ まで放電させることを含む、請求項 1 に記載のプロセス。

20

【請求項 5】

段階 a) が、約 1 V ～約 5.0 V の最大動作電圧 (セル $V_{\max}$) を付与されたナトリウムイオンセルを含む、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 6】

段階 a) が、セルの従来および／または予想される充電容量まで充電することができるナトリウムイオンセルを含む、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 7】

ナトリウムイオンセルが、約 1 V ～約 5.0 V のセル $V_{\max}$ の $\geq 80\%$ ～ 100% まで充電することができる、請求項 6 に記載のプロセス。

【請求項 8】

段階 a) が、セルの従来および／または予想される充電容量まで充電することができないナトリウムイオンセルを含む、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載のプロセス。

30

【請求項 9】

ナトリウムイオンセルが、約 1 V ～約 5.0 V のセル $V_{\max}$ の $\geq 80\%$ ～ 100% まで充電することができない、請求項 8 に記載のプロセス。

【請求項 10】

段階 a) が、1 以上の充電および放電操作に供されているナトリウムイオンセルを含む、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 11】

段階 a) がプリスティンまたは非プリスティンセルを含む、請求項 10 に記載のプロセス。

40

【請求項 12】

段階 b) での放電が、 $C / < 10 \sim C / \geq 0.1$ の放電速度においてである、請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 13】

さらに段階 c) を含む、請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載のプロセスであって、段階 c) が、ナトリウムイオンセルを 1 V 以下の電圧で維持することを含む、前記プロセス。

【請求項 14】

段階 c) が、ナトリウムイオンセルを約 -1.7 V ～約 1 V の電圧で維持することを含

50

む、請求項 13 に記載のプロセス。

【請求項 15】

段階 c) が、除去可能な短絡デバイスの使用を含む、請求項 13 または請求項 14 に記載のプロセス。

【請求項 16】

正極および／または負極の電流電極コレクターがアルミニウムを含む、請求項 1～15 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 17】

約 20% 以下の充電状態にあり、安全な貯蔵および／または輸送および／または維持が可能であるナトリウムイオンバッテリーを提供するためのプロセスであって、

a) 請求項 1 の段階 a) に従った 1 以上のナトリウムイオンセルを含むナトリウムイオンバッテリーを提供する段階；および

b) 段階 a) で提供されるナトリウムイオンバッテリーを、 $C/10$ の放電速度で、 -0.1 V 未満の最小バッテリー動作電圧 (バッテリー $V_{\min}$) まで 1 以上の放電操作に供する段階；

を含む、前記プロセス。

【請求項 18】

段階 b) が、ナトリウムイオンバッテリーを -0.1 V 未満～約 -5.0 V のバッテリー $V_{\min}$ まで放電させることを含む、請求項 17 に記載のプロセス。

【請求項 19】

段階 b) が、ナトリウムイオンバッテリーを -0.1 V 未満～約 -2.5 V のバッテリー $V_{\min}$ まで放電させることを含む、請求項 17 に記載のプロセス。

【請求項 20】

段階 b) が、ナトリウムイオンバッテリーを -0.1 V 未満～約 -1.7 V のバッテリー $V_{\min}$ まで放電させることを含む、請求項 17 に記載のプロセス。

【請求項 21】

段階 a) が、バッテリーの従来および／または予想される充電容量まで充電することができるナトリウムイオンバッテリーを含む、請求項 17～20 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 22】

ナトリウムイオンバッテリーが、バッテリー $V_{\max}$ の $\geq 80\%$ ～ 100% まで充電することができる、請求項 21 に記載のプロセス。

【請求項 23】

段階 a) が、バッテリーの従来および／または予想される充電容量まで充電することができないナトリウムイオンバッテリーを含む、請求項 17～20 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 24】

ナトリウムイオンバッテリーが、バッテリー $V_{\max}$ の $\geq 80\%$ ～ 100% まで充電することができない、請求項 23 に記載のプロセス。

【請求項 25】

段階 a) で提供される 1 以上のナトリウムイオンセルが、1 以上の充電および放電操作に供されている、請求項 17～24 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 26】

段階 a) がプリスティンまたは非プリスティンバッテリーを含む、請求項 25 に記載のプロセス。

【請求項 27】

段階 b) での放電が、 $C/10$ ～ $C/0.1$ の放電速度においてである、請求項 17～26 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 28】

さらに段階 c) を含む、請求項 17～27 のいずれか一項に記載のプロセスであって、

10

20

30

40

50

段階 c) が、ナトリウムイオンバッテリーを 1 V 以下の電圧で維持することを含む、前記プロセス。

【請求項 29】

段階 c) が、ナトリウムイオンバッテリーを約 -1.7 V ~ 約 1 V の電圧で維持することを含む、請求項 28 に記載のプロセス。

【請求項 30】

段階 c) が、除去可能な短絡デバイスの使用を含む、請求項 28 または請求項 29 に記載のプロセス。

【請求項 31】

1 以上のナトリウムイオンセルの正極および／または負極の電流電極コレクターがアルミニウムを含む、請求項 17 ~ 30 のいずれか一項に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、安全に輸送および／または貯蔵することができるナトリウムイオンセルおよび／またはナトリウムイオンバッテリー、例えば、再充電可能なナトリウムイオンセルおよび／またはナトリウムイオンバッテリーを提供するための方法に関する。本発明はまた、これらのナトリウムイオンセルの 1 以上を含むエネルギー貯蔵装置に関し、そのようなエネルギー貯蔵装置としては、例えば、バッテリー、バッテリーモジュール、バッテリーパック、電気化学デバイス、およびエレクトロクロミックデバイスが挙げられる。

【背景技術】

【0002】

ナトリウムイオンバッテリーは、現在一般的に使用されているリチウムイオンバッテリーと多くの点で類似している；それらは両方ともアノード（負極）、カソード（正極）および電解質材料を含む再利用可能な二次電池であり、両方ともエネルギーを貯蔵することができ、両方とも同様の反応メカニズムを介して充放電する。ナトリウムイオン（またはリチウムイオン）バッテリーを充電しているとき、 Na^+ （または Li^+ ）イオンはカソードから脱インターカレートし、アノードに挿入される。一方、電荷を平衡化する電子は、カソードから、充電器を含有する外部回路を通して、バッテリーのアノードへと通過する。放電中に同じプロセスが生じるが、逆方向である。

【0003】

リチウムイオンバッテリー技術は近年多くの注目を浴びており、今日使用されているほとんどの電子デバイスに好ましい携帯用バッテリーを提供している；しかしながら、リチウムは、安価な金属源ではなく、大規模用途に使用するには高価すぎると考えられている。対照的に、ナトリウムイオンバッテリー技術はまだその比較的初期段階にあるが、有利であると見なされている；ナトリウムはリチウムよりもはるかに豊富であり、一部の研究者は、これが、将来、特に、電力網上にエネルギーを貯蔵するなどの大規模な用途のために、エネルギーを貯蔵するためのより安価でより耐久性のある方法を提供すると予測している。それにもかかわらず、ナトリウムイオンバッテリーを製品化する前にやらなければならない研究は依然として多い。

【0004】

国際公開第 2016 / 027082 A1 号として公開された国際 PCT 出願は、安全な貯蔵および／または輸送が可能なナトリウムイオンセルの作製プロセスを開示している。これは、充放電されたナトリウムイオンセルを -0.1 ~ 1 V で放電させ、これにより 0 % ~ 20 % の充電状態 (SOC) にあるナトリウムイオンセルを生産することにより実施される。このプロセスは明らかに有利であるが、充電／放電されたナトリウムイオンセルの放電は低い C レートで行うことが好ましい（すなわち、C / 100 のレートがもっとも好ましい放電レートである）という意味で、いくぶん制限的である。

【0005】

疑義を避けるために、C レートとは、放電電流を、ナトリウムイオンセルが特定時間内

10

20

30

40

50

にその公称定格容量を送達するであろう理論電流引き込み(current draw)で割ったものである。

【0006】

ほとんどの状況において、商業的製造業者は、そのようなセルを調製するために100時間かけたくない。一方、商業的製造業者は、短時間（すなわち、100時間未満）にわたってプロセスを操作する場合、劣った品質のセルを調製することを望まない。場合によっては、製造業者は、セルの電気化学的性能に悪影響をもたらすプロセスを操作することを望まない。

【0007】

したがって、本発明の1つの目的は、ナトリウムイオンセルおよび／またはナトリウムイオンバッテリーを例えば約20%以下の充電状態で提供するが、比較的短時間（すなわち100時間未満）で調製することができ、好ましくはセルおよび／またはバッテリーの電気化学的性能に実質的に悪影響を与えないプロセスを提供することである。悪影響としては、例えば、セルまたはバッテリーの充電容量に関し容量が元の充電容量に低下することが挙げられる。

【0008】

考慮すべき他の要因は、セルの安全性である。

リチウムイオンセルに関し、基本的な問題は、それらの輸送および／または貯蔵が本質的に危険であることである。なぜなら、ほとんどの場合、リチウムイオンセルは、i) 完全に放電された状態で貯蔵された場合、またはii) 0ボルトまたは0ボルト付近まで放電された場合、安全ではないためである。これは、アノード（負）電極用の集電体からの銅が銅イオンとして電解質中に溶解し、その後の再充電の際に、溶解した銅イオンがセルの内部表面上に析出して導電性経路を形成するためである。これは、セルの容量を低下させるだけでなく、リチウムイオンセルの内部短絡およびその後の熱暴走の形成をもたらす。

【0009】

リチウムイオンセルを0Vまたは0V付近まで放電させること（セルが再充電されない場合であっても）は、セルの内部微細構造がその点によってすでに損なわれているので、深刻な結果をもたらす可能性がある。例えば、金属樹枝状銅の成長による内部短絡、セパレーターの機械的完全性の低下、銅集電体へのアノード付着の弱化（過放電中の銅電集電体の溶解に起因）、カソード内の多孔度の低下、およびカソード上の電気化学的活性部位の閉塞などの問題は、急速な容量損失をもたらすだけでなく、熱暴走を引き起こす可能性がある危険な温度スパイクなどの深刻な熱的危険をもたらす可能性がある。

【0010】

当然のことながら、これは、特に航空会社にとって大きな懸念事項であり、これらの安全上の懸念を低減するために、2013年に、国際民間航空機関は、リチウムベースのセルの大量航空輸送に対し非常に厳しい規制を導入し、輸送が許可されるリチウムイオンバッテリーのサイズ（ワット時定格量(watt hours rating)およびリチウム量）ならびに各委託品において許可されるバッテリーの数の両方を制御するための規則を実施した。

【0011】

したがって、リチウムイオン電池セルを取り扱うためのもっともよく知られた方法は、製造直後に、少なくとも2回または3回の充電／放電サイクルと、それに続く少なくとも約30～40%の充電段階への最終充電とを包含するプロセスによって、リチウムイオンバッテリーを確実にコンディショニングすることにより、0ボルトまたはそれ付近のあらゆる貯蔵状態を回避することである。次いで、セルは貯蔵および／または輸送の準備が整う前に、脱気され、最終的に再び密閉されなければならない。

【0012】

国際公開第2016／027082 A1号の開示内容は、リチウムイオンセルに対するナトリウムイオンセルのいくつかの明らかな利点を実証しているが、ナトリウムイオンセルをより安全にする必要性は依然として継続中である。したがって、本発明の他の目的

10

20

30

40

50

は、ナトリウムイオンセル（ハーフセルではない）および／またはナトリウムイオンバッテリーを提供するためのプロセスであって、得られるナトリウムイオンセルおよび／またはナトリウムイオンバッテリーが、当技術分野で公知の1以上のプロセスに従って生産されるナトリウムイオンセルおよび／またはナトリウムイオンバッテリーよりもさらに安全な状態で提供される、前記プロセスを提供することである。

【0013】

「Thermal Stability of High Power 26650-Type Cylindrical Na-Ion batteries」と題する最近の報告書、Chin. Phys. Lett. Vol. 38, No. 7 (2021) 076501には、完全に充電された状態での高出力26650型円筒形ナトリウムイオンセルの安全性試験結果が記載されている。試験は、(a) 外部短絡試験、(b) 過熱試験、(c) 過充電試験、(d) 過放電試験、(e) 圧潰試験、および(f) 釘刺し試験を包含する。

10

【0014】

該報告書は、層状酸化物カソードおよび硬質炭素アノードを含むナトリウムイオンセルを約-2.5Vまで放電させた後、再充電させ、4.0V~1.5Vの範囲でサイクルに供することができることを詳述している。明らかな温度変化がなく、過放電事象後に容量を回復することができるため、研究者らは、これが（過熱試験、過充電試験、圧潰試験、および釘刺し試験からの結果と共に）ナトリウムイオンバッテリーの「良好な安全性」を実証すると結論付けている。

20

【0015】

しかしながら、過放電試験に関し、研究者らは、-2.5Vまでの単一放電という意味でこの「良好な安全性」を確立したに過ぎない。-2.5Vに2回以上放電することが、ナトリウムイオンセルが煙を発生しやすいか、極度に発熱しやすいか、引火しやすいか、または爆発を起こしやすいかどうかには何らかの影響を及ぼすとは示されていない。したがって、この先行技術では、-2.5Vまで放電されたナトリウムイオンセルが貯蔵および／または輸送および／または維持に安全なものになるかどうかについて、教示されていない。

【0016】

さらに、研究者らは、ナトリウムイオンセルの容量は「過放電事象後に回復することができる」と主張しているが、元の放電容量が過放電事象によってどの程度影響を受けたかは明らかではない。したがって、研究者らは、過放電事象がナトリウムイオンセルの元の充電容量または予想充電容量に及ぼすいかなる種類の影響も確立していない。

30

【0017】

最後に、彼らの実験データには充電／放電のCレートが明記されていないので、放電を高速または低速で実行しなければならないか否かはこの報告からは不明である。したがって、彼らが記載する単一の過放電プロセスの結果として、充電のすべてまたは実質的にすべて（80~100%）が実際に消散されたかどうかは、明らかではない。セルにおける充電は、ゆっくりとした放電なしには完全または実質的に消散されず、研究者らは充電／放電のCレートを明記していないので、放電プロセス後に実際にセルに残存する充電の程度、具体的にはこれが20%以下であるかどうかは、不明であると予想される。

40

【0018】

したがって、本発明は、公知の技術の上記欠点の1以上を軽減または排除することを目的とする。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0019】

【特許文献1】 国際公開第2016／027082 A1号

【非特許文献】

【0020】

50

【非特許文献1】「Thermal Stability of High Power 26650-Type Cylindrical Na-Ion batteries」、Chin. Phys. Lett. Vol. 38, No. 7 (2021) 076501

【発明の概要】

【0021】

一観点において、本発明は、約20%以下の充電状態にあり、好ましくは安全な貯蔵および／または輸送および／または維持が可能であるナトリウムイオンセルを提供するためのプロセスであって、以下の段階：

a) 正極材料を含む正極、正極集電体、負極材料を含む負極、負極集電体および電解質を含むことが好ましい、ナトリウムイオンセルを提供する段階；ならびに

b) 段階a) で提供されるナトリウムイオンセルを、好ましくは $C < 10$ の放電速度で、 -0.1 V 未満の最小セル動作電圧（すなわち、セル $V_{\min}$ ）まで1以上の放電操作に供する段階；

を含む、前記プロセスを提供する。

【0022】

本明細書で使用される場合、「充電状態」という語句は、そのもっとも広い意味で解釈され、「瞬間的充電状態」または「真の充電状態」のいずれかを意味することが意図される。「充電状態」は正であることができ、または以下に定義されるように、負であることができる。

【0023】

本明細書で使用される場合、「瞬間的充電状態」という語句は、 $V = 0$ と $V_{\max}$ （例えば、 4.3 V ）との間の容量比として測定電圧で利用可能な容量を意味することが意図され、電流を引き込んで測定される。本発明による $V_{\min}$ は -0.1 V 未満の電圧を有するので、われわれは、本明細書において、 $V_{\min}$ と $V = 0$ との間にゼロでない容量が存在する場合、「負の」瞬間的充電状態が存在すると定義する。これは、本明細書に開示される実施例において観察され、説明される。

【0024】

本明細書で使用される場合、「真の充電状態」という語句は、 $V = 0$ と $V_{\max}$ （例えば、 4.3 V ）との間の容量比として、開回路電圧（OCV）で利用可能であり、電流を引き込むことなく測定される容量を意味することが意図される。したがって、OCVは実際の充電状態の「真の」表示を提供し、より低いOCVは、より低い充電状態の表示である。しかしながら、OCVが負の値である場合、セルまたはバッテリーに損傷が生じている可能性があり、これは明らかに望ましくない。

【0025】

本明細書で使用される場合、「過放電」という用語は、 -0.1 V 未満まで放電することを意味する。

本発明のプロセスの段階a) で提供されるナトリウムイオンセルは、段階b) の前に、1以上の充電および放電（すなわち、充電／放電）操作を包含するコンディショニングプロセス（「フォーメーション」プロセスとしても知られる）に供されていることが好ましい。すなわち、それらは、あらかじめ充電されているナトリウムイオンセルである。段階a) で提供されるナトリウムイオンセルは、段階b) の前に、2回または3回の充電および放電操作と、所望によりこれに続く脱ガスとを包含するコンディショニングプロセスに供されていることができる。

【0026】

本開示の目的に関し、セルは、コンディショニングプロセスに供されているが、その後、適用デバイスと共に使用されていない場合、「プリスティン(pristine)」と記載される。同様に、セルは、コンディショニングプロセスに供された後、適用デバイスと共に使用されている場合、「非プリスティン」と記載される。適用デバイスは、セルまたはバッテリーを活用する任意のデバイスである。電気自動車または携帯電話は、適用デバイスの一例である。

【0027】

したがって、段階b)における「ナトリウムイオンセルの放電」に関与する行為は、段階b)が、コンディショニングプロセスに供されているが、その後、適用デバイスと共に使用されていないナトリウムイオンセル（「プリステインセル」）に対して実施されるかどうか、または、段階b)が、コンディショニングプロセスに供された後、適用デバイスと共に使用されているナトリウムイオンセル（「非プリステインセル」）に対して実施されるかどうかにかかわらず、実質的に同じである。

【0028】

段階b)が、コンディショニングプロセスに供されたが、その後、まだ適用デバイスと共に使用されていないナトリウムセル（「プリステインセル」）に対して実施される場合、段階b)は段階a)の直後に好都合に実施することができる。

10

【0029】

本発明のプロセスの段階a)で提供されるナトリウムイオンセルはコンディショニングプロセスに供されていることができるので、段階b)は、充電されたプリステイン状態、放電されたプリステイン状態、充電された非プリステイン状態、または充電されていない非プリステイン状態にあるナトリウムイオンセルに対して行うことができる。

【0030】

疑義を避けるために述べると、セルが -0.1 V 未満の電圧である場合は銅溶解反応が生じるため、本発明のプロセスをプリステインおよび／または非プリステインリチウムイオンセルに対して実施することは不可能である。

20

【0031】

段階a)における「ナトリウムイオンセルを提供すること」に関与する行為は、ナトリウムイオンセルを構築することを包含することができる。したがって、段階a)は、正極材料を含む正極、正極集電体、負極材料を含む負極、負極集電体、および電解質を含むナトリウムイオンセルを構築することを包含することができる。あるいは、本発明の段階a)は、単に、予め構築されたナトリウムイオンセルを提供および／または供給することを含むことができる。したがって、段階a)は、ナトリウムイオンセルの任意のそのような構築および／または作製を含んでも含まなくてもよい。

【0032】

本発明のプロセスの段階b)は、段階a)で提供されたナトリウムイオンセルの充電を消散させるため、 20% 以下の充電状態にあるナトリウムイオンセルがもたらされる。得られるナトリウムイオンセルは、好ましくは約 -20% ～約 20% 、さらに好ましくは約 -10% ～約 10% の充電状態にある。理想的には、本発明のプロセスは、約 -5% ～約 20% 、さらに理想的には約 -5% ～約 10% の充電状態にあるナトリウムイオンセルを提供する。

30

【0033】

本発明のプロセスの段階b)は、段階a)で提供されたナトリウムイオンセルを -0.1 V 未満の電圧（セル $V_{\min}$ ）まで放電させることを包含する。理想的には、これは、 -0.1 V 未満～約 -5 V 、所望により -0.1 V 未満～約 -2.5 V 、所望により -0.1 V 未満～約 -2.0 V 、好ましくは -0.1 V 未満～約 -1.7 V である。これらの電圧（セル $V_{\min}$ ）範囲は、 $C/\leq 5 \sim C/\geq 0.1$ 、非常に好ましくは $C/\leq 2 \sim C/\geq 0.5$ の放電速度において特に望ましい。

40

【0034】

段階b)が、セルの従来および／または予想される充電容量まで充電することができるナトリウムイオンセルで実施される場合、終点（例えば、 -2.5 V または -1.7 V ）を有することが特に望ましい。一態様において、本発明の段階b)は、段階a)で提供されたナトリウムイオンセルを、 -0.1 V 未満～約 -1.5 V 、所望により -0.1 V 未満～約 -1.0 V の電圧（セル $V_{\min}$ ）まで放電させることを包含する。

【0035】

本発明の段階b)は、段階a)で提供されたナトリウムイオンセルを、好ましくは -0

50

・5 V未満～約-5 V、より好ましくは-0.5 V未満～約-2.5 V、さらにより好ましくは-0.5 V未満～約-2.1 V、もっとも好ましくは-0.5 V未満～約-1.7 Vの電圧（セルV_{min}）まで放電させることを包含する。これらの電圧（セルV_{min}）範囲は、 $C/\leq 5 \sim C/\geq 0.1$ 、非常に好ましくは $C/\leq 2 \sim C/\geq 0.5$ の放電速度において特に望ましい。

【0036】

一態様において、本発明の段階b)は、段階a)で提供されるナトリウムイオンセルを、-0.1 V未満、所望により約-0.2 V以下、所望により約-0.5 V以下、所望により約-0.9 V以下、所望により約-1.0 V以下、所望により約-1.4 V以下、および所望により約-1.6 V以下の電圧（セルV_{min}）まで放電させることを包含する。

10

【0037】

上記のように、本発明の望ましい目的は、得られるナトリウムイオンセルおよび／またはナトリウムイオンバッテリーが、当技術分野で公知の1以上のプロセスに従って生産されるナトリウムイオンセルおよび／またはナトリウムイオンバッテリーよりも安全な状態にあるプロセスを提供することである。「より安全な状態」という語句は、得られるナトリウムイオンセルおよび／またはナトリウムイオンバッテリーの充電状態が、-0.1 V以上の電圧（セルV_{min}）まで放電された比較ナトリウムイオンセルおよび／またはナトリウムバッテリーよりも低いことを意味する。したがって、本発明に起因する効果、特に、段階b)でナトリウムイオンセルを-0.1 V未満の電圧（セルV_{min}）まで放電させることに起因する効果は、得られるナトリウムイオンセルからの充電状態が、比較ナトリウムイオンセルを-0.1 V以上の電圧（セルV_{min}）まで放電させた場合よりも低いことである。これは、-0.1 V未満の電圧（セルV_{min}）まで放電されたナトリウムイオンセルに残存する充電のパーセンテージが、-0.1 V以上の電圧（セルV_{min}）まで放電された比較セルに残存する充電のパーセンテージよりも低いためである。したがって、本発明は、-0.1 V以上の電圧（セルV_{min}）まで放電させたナトリウムイオンセルよりも安全な状態にあるナトリウムイオンセルを提供する。さらに、本発明のプロセスから得られるナトリウムイオンセルは、驚くべきことに、比較可能なリチウムイオンセルを-0.1 V未満の電圧（セルV_{min}）まで放電させることに関連する火災および爆発のリスクをもたらしさない。したがって、そのような得られるナトリウムイオンセルは、驚くべきことに、安全な貯蔵および／または安全な輸送および／または安全な維持が可能である。さらに、得られるナトリウムイオンセルの推定寿命はまた、リチウムイオンセルよりも長いと予想される。これは、そのようなナトリウムイオンセルが、従来または予想される充電容量に影響を及ぼすことなく、-0.1 V未満の電圧（セルV_{min}）までの放電に耐えることができるためである。

20

30

【0038】

段階a)で提供されるナトリウムイオンセルは、理想的には、例えば製造業者によって付与された、セルの電気化学に基づく最大動作セル電圧（セルV_{max}）を有する。段階a)で提供されるナトリウムイオンセル（プリスティンまたは非プリスティン）は、好ましくは約1.0 V～約5.0 V、理想的には3.0 V～4.5 Vの付与されたセルV_{max}を有する。例えば、本発明のプロセスの段階a)で提供される非常に好ましいナトリウムイオンセルは、アルカリ金属含有酸化物ベースの（カソード）化学を使用し、したがって、約4.0 V～約4.5 V、理想的には約4.0 V～約4.3 VのセルV_{max}を有することができる。あるいは、本発明のプロセスの段階a)で提供されるナトリウムイオンセルは、プルシアンブルー類似体（プルシアンホワイトも含む）またはリン酸塩ベースの（カソード）化学を使用することができ、したがって、約3.0 V～約3.9 VのセルV_{max}を有することができる。

40

【0039】

好ましくは、段階a)は、セルの従来および／または予想される充電容量まで充電することができるナトリウムイオンセルを含む。本明細書で使用される場合、「セルの従来お

50

よび／または予想される充電容量まで充電することができるナトリウムイオンセル」は、セル V_{max} の $\geq 50\% \sim 100\%$ 、好ましくは $\geq 80\% \sim 100\%$ まで充電することができるセルを意味することが意図される。

【0040】

セルの従来および／または予想される充電容量まで充電することができるナトリウムイオンセルは、プリスティンナトリウムイオンセルであることができることは、理解されるであろう。したがって、そのようなナトリウムイオンセルは、そのセル V_{max} の $\geq 90\% \sim 100\%$ まで充電可能であることができる。

【0041】

セルの従来および／または予想される充電容量まで充電することができるナトリウムイオンセルは、非プリスティンナトリウムイオンセルであってもよいことも、理解されるであろう。ナトリウムイオンセルの寿命の間、セル V_{max} からの変動が生じることがあり、これは、使用中（例えば、適用デバイスと共に使用されるとき）のナトリウムイオンセルの老化中にもっとも顕著であり得る。したがって、そのようなナトリウムイオンセルは、そのセル V_{max} の $\geq 50\% \sim 100\%$ まで充電可能であることができる。

【0042】

本発明、特に、段階 a) が、セルの従来および／または予想される充電容量まで充電することができるナトリウムイオンセルを含むことが好ましい態様に起因するさらなる効果は、得られるナトリウムイオンセルの電気化学的性能が実質的に影響を受けないことである。さらに、長期間の貯蔵ならびにそれらの従来および／または予想される充電容量までの充電の後、得られるナトリウムイオンセルは、0 V のセル V_{min} から、その従来および／または予想される充電容量まで、例えば、無制限に、または少なくとも 100 回より多く、または少なくとも 20 回より多く、やはりセルの従来の充電容量に対していかなる損害も引き起こすことなく、サイクルを繰り返すことができる。さらに、0 V のセル V_{min} から、約 1.0 V ～ 約 5.0 V（好ましくは、約 3.0 V ～ 約 4.5 V）のセル V_{max} へのサイクルは、やはりセルの充電容量に影響を及ぼすことなく、少なくとも 30 分間、所望により少なくとも 1 時間、所望により少なくとも 4 時間、所望により少なくとも 8 時間、所望により少なくとも 12 時間、所望により少なくとも 24 時間、および所望により少なくとも 96 時間の休止期間を各サイクル間の 0 V のセル V_{min} またはその付近で用い、実施することができる。

【0043】

一態様において、段階 a) は、「デッドセル (dead cell)」または「欠陥セル」としても知られる、セルの従来および／または予想される充電容量まで充電することができないナトリウムイオンセルを含む。本明細書で使用される場合、これは、例えば製造業者によって付与された、セルの電気化学に基づくセル V_{max} の $\geq 50\% \sim 100\%$ 、好ましくは $\geq 80\% \sim 100\%$ まで充電することができないナトリウムイオンセルを意味することを意図する。

【0044】

セルの従来および／または予想される充電容量まで充電することができないナトリウムイオンセルは、プリスティンナトリウムイオンセルであることができることは、理解されるであろう。したがって、そのようなセルは、セル V_{max} の $\geq 50\% \sim 100\%$ 、好ましくは $\geq 80\% \sim 100\%$ まで充電することができない可能性がある。

【0045】

セルの従来および／または予想される充電容量まで充電することができないナトリウムイオンセルは、非プリスティンナトリウムイオンセルであることができることも、理解されるであろう。したがって、そのようなセルは、セル V_{max} の $\geq 50\% \sim 100\%$ 、好ましくは $\geq 80\% \sim 100\%$ まで充電することができない可能性がある。

【0046】

本発明、特に、段階 a) が、セルの従来および／または予想される充電容量まで充電することができないナトリウムイオンセルを含む態様において生じるさらなる効果は、得ら

れるナトリウムイオンセルが、セル中に（存在する場合は）残存する充電のパーセンテージがより低いため、より安全な状態にあることである。したがって、そのようなナトリウムイオンセルは、安全な貯蔵および／または安全な輸送および／または安全な維持、ならびに／あるいは適切な場合には安全な破壊が可能である。

【0047】

上記のように、本発明の他の望ましい目的は、例えば20%以下の充電状態にあるナトリウムイオンセルおよび／またはナトリウムイオンバッテリーを提供するためのプロセスであって、比較的短時間（すなわち、100時間未満）で提供することができるプロセスを提供することである。低い放電速度（ $C/20$ または $C/100$ ）は、すべてまたは実質的にすべての充電が消散したナトリウムイオンセルをもたらす可能性がより高いが、従来技術の方法は、ナトリウムイオンセルが $-0.1V$ 以上の電圧（セル V_{min} ）まで放電されるべきであることを教示しているに過ぎない。したがって、ナトリウムイオンセルから充電のすべてまたは実質的にすべてを高い放電速度（ $C/ < 10$ ）で消散させ、このようにして、より短時間で20%以下の充電状態にあるナトリウムイオンセルを得ることは、非常に有益である。

10

【0048】

本発明の段階b)においてナトリウムイオンセルを放電させる好ましい方法は、ナトリウムイオンセルが $-0.1V$ 未満の電圧（セル V_{min} ）を示すまで $C/ < 10$ の放電速度で一定の電流を引き込むことである。 $C/ < 10$ の放電速度は、放電電流が10時間未満でナトリウムイオンセル全体を放電させることを意味する。当業者なら理解するように、 $C/ < 10$ の放電充電速度は、 $> 0.1C$ （すなわち、 $1 \div 10$ 時間未満 $= > 0.1C$ ）として表すこともできる。

20

【0049】

一態様において、本発明の段階b)で実施される放電は、 $C/ < 10$ （すなわち、 $0.1C$ より大きい（ $> 0.1C$ ））～約4000C、所望により約 $C/ < 10$ ～約1000C、所望により約 $C/ < 10$ ～約500C、所望により約 $C/ < 10$ ～約200C、所望により約 $C/ < 10$ ～約150C、および所望により約 $C/ < 10$ ～約50Cの放電速度においてである。

【0050】

一態様において、本発明の段階b)で実施される放電は、 $C/ < 10 \sim C/ \geq 0.1$ （10C）、所望により $C/ < 10 \sim C/ \geq 0.33$ （3C）、さらに所望により $C/ < 10 \sim C/ \geq 0.5$ （2C）の放電速度においてである。

30

【0051】

したがって、 $C/ < 10 \sim C/ \geq 0.1$ （10C）の放電速度は、放電電流が6分以上（すなわち、 $C/ \geq 0.1 \times 60$ 分=6分）～10時間未満（すなわち、 $C/ < 10$ ）の期間にナトリウムイオンセル全体を放電することを意味する。

【0052】

この好ましい方法の利点は、上記したように段階b)のセルを $-0.1V$ 未満の電圧（セル V_{min} ）まで安全に放電させることができるので、より高い放電速度を使用して、得られるナトリウムイオンセルから充電のすべて、または実質的にすべてを、より短時間で消散させることができることである。さらに、 $C/ < 10$ の放電速度で $-0.1V$ 未満の電圧（セル V_{min} ）まで放電させた得られたナトリウムイオンセルの充電状態は、0V（すなわち、 $-0.1V$ 以上）の電圧（セル V_{min} ）まで放電させた比較ナトリウムイオンセルよりも0%に近いことが見出された。

40

【0053】

一態様において、本発明の段階b)で実施される放電は、 $C/ \leq 8$ 、所望により $C/ \leq 6$ 、所望により $C/ \leq 4$ 、所望により $C/ \leq 2$ 、所望により $C/ \leq 1$ 、および所望により $C/ \leq 0.5$ の放電速度においてである。

【0054】

一態様において、本発明の段階b)で実施される放電は、 $C/ < 10 \sim C/ \geq 2$ の放電

50

速度においてである。

本発明の段階b)で実施される放電は、好ましくは $C/\leq 5 \sim C/\geq 0.1$ 、より好ましくは $C/\leq 5 \sim C/\geq 0.5$ の放電速度においてである。本発明の段階b)で実施される放電は、非常に好ましくは $C/\leq 2 \sim C/\geq 0.1$ 、もっとも好ましくは $C/\leq 2 \sim C/\geq 0.5$ の放電速度においてである。上記のように、 $C/\leq 2 \sim C/\geq 0.5$ の放電速度は、放電電流が30分以上（すなわち、 $C/\geq 0.5 \times 60 \text{分} = 30 \text{分以上}$ ）～2時間以下（すなわち、 $C/\leq 2$ ）の期間にナトリウムイオンセル全体を放電させることを意味する。

【0055】

一態様において、本発明の段階b)で実施される放電は、 $C/2$ 、および所望により $C/0.5$ （ $2C$ ）の放電速度である。

段階a)が、従来および/または予想される充電容量まで充電することができるナトリウムイオンセルを含む態様において、本発明の段階b)は、好ましくは $C/<10 \sim C/\geq 0.1$ （ $10C$ ）、所望により $C/<10 \sim C/\geq 0.33$ （ $3C$ ）、さらに所望により $C/<10 \sim C/\geq 0.5$ （ $2C$ ）の放電速度で実施される。このような態様では、 $C/\leq 5 \sim C/\geq 0.1$ の放電速度が好ましく、 $C/\leq 2 \sim C/\geq 0.5$ が非常に好ましい。

【0056】

段階a)が、従来および/または予想される充電容量まで充電することができないナトリウムイオンセルを含む態様において、本発明の段階b)は、好ましくは約 $12C$ 以上の放電速度（ $C/\leq 0.083$ としても表される）で実施される。したがって、 $12C$ 以上の放電速度は、放電電流が5分以内でナトリウムイオンセル全体を放電させることを意味する。

【0057】

段階a)が、従来および/または予想される充電容量まで充電することができないナトリウムイオンセルを含む態様において、本発明の段階b)は、好ましくは約 $12C$ 以上～約 $4000C$ 以下、所望により約 $12C$ 以上～約 $1000C$ 以下、所望により約 $12C$ 以上～約 $500C$ 以下、所望により約 $12C$ 以上～約 $200C$ 以下、所望により $12C$ 以上～約 $150C$ 以下の放電速度で実施される。

【0058】

段階a)が、従来および/または予想される充電容量まで充電することができ、アルカリ金属含有酸化物を含む正極材料を含むナトリウムイオンセルを含む態様において、本発明の段階b)は、 $C/\leq 5 \sim C/\geq 0.1$ 、非常に好ましくは $C/\leq 2 \sim C/\geq 0.5$ の好ましい放電速度で実施することができる。

【0059】

一態様において、本発明のプロセスはさらに、ナトリウムイオンを $1V$ 以下の電圧で維持することを含む段階c)を包含することができる。したがって、段階a)で提供されるナトリウムイオンセルは、ナトリウムイオンセルのセル V_{min} （本明細書で定義される）を上回る電圧で維持されることができる。段階c)は、段階b)の直後に行うことができる。

【0060】

本発明の望ましい目的は、約 20% 以下の可能な限り低いパーセンテージの充電を有するナトリウムイオンセルを生産することである。したがって、有利には、段階c)は、ナトリウムイオンセルから残存する充電を消散させるのに有用であり、したがって、約 $-20\% \sim 20\%$ 、好ましくは $-10\% \sim 10\%$ の範囲内の可能な限り低いパーセンテージの充電を伴う得られるナトリウムイオンセルを提供することができる。理想的には、約 $-5\% \sim 20\%$ 、さらに理想的には約 $-5\% \sim 10\%$ の範囲内である。

【0061】

本発明のプロセスから得られるナトリウムイオンセルは長期間安定であると仮定すると、段階c)は、ある期間、例えば、1分以上にわたり実施することができる。段階c)は

10

20

30

40

50

、長期間、例えば、少なくとも30分間、所望により少なくとも1時間、所望により少なくとも4時間、所望により少なくとも8時間、および所望により少なくとも24時間にわたり、実施することができる。

【0062】

一態様において、段階c)は、ナトリウムイオンセルを、1V以下、所望により0.5V以下、所望により0V、所望により0V以下、所望により-0.1V以下、および所望により-0.1V未満の電圧で維持することを含む。一態様において、段階c)は、ナトリウムイオンセルを、約1V～約-5.0V、好ましくは約1V～約-2.5V、さらに好ましくは約1V～約-2.0V、より好ましくは約1V～約-1.70Vの電圧で維持することを含む。段階c)は、ナトリウムイオンセルを約1V～約0Vの電圧で維持することを含むこともできる。

10

【0063】

一態様において、段階c)は、以下に記載するような除去可能な短絡デバイスを使用して、ナトリウムイオンセルを上記電圧で維持することを含むことができる。あるいは、または追加的に、本プロセスはさらに段階d)を含むことができ、段階d)は、以下に記載するような除去可能な短絡デバイスを除去することを含む。

【0064】

一態様において、本発明のプロセスは、コンディショニングサイクルを実施する初期段階を含有することができる。すなわち、本発明は、約20%以下の充電状態にあり、好ましくは安全な貯蔵および／または輸送および／または維持が可能であるナトリウムイオンセルを提供するためのプロセスであって、以下の段階：

20

a) ナトリウムイオンセルに対してコンディショニングサイクルを実施する段階、該ナトリウムイオンセルは、正極材料を含む正極、正極集電体、負極材料を含む負極、負極集電体、および電解質を含むことが好ましい；ならびに

b) 段階a)において提供されたナトリウムイオンセルを、好ましくは $C/10$ の放電速度で、-0.1V未満の電圧（すなわち、セル V_{min} ）まで1以上の放電操作に供する段階；

を含む、前記プロセスを提供する。

【0065】

上記のように、コンディショニングサイクルは、典型的には1以上の充電および放電操作（または他で先に定義したように）である。

30

上記段階a)のような典型的なコンディショニングサイクルは、以下：

i) 充電操作に供されていないナトリウムイオンセルを提供する段階であって、該ナトリウムイオンセルが、正極材料を含む正極、正極集電体、負極材料を含む負極、負極集電体および電解質を含むことが好ましい、前記段階；

ii) 前記ナトリウムイオンセルを第1の電圧から第2の電圧まで充電する段階であって、該第2の電圧が約2V～約4.5Vであり、該充電が約 $C/2$ ～約 $C/50$ の速度で実施され、所望により、該第2の電圧が、約5分～約10時間にわたり、または前記セルの電流値が $C/5$ ～ $C/100$ に相当する電流値に低下するまで維持される、前記段階；

iii) 前記ナトリウムイオンセルを第2の電圧から第3の電圧まで放電させる段階であって、該第3の電圧が約0V～3Vであり、該放電が約 $C/2$ ～約 $C/50$ の速度で実施される、前記段階；および

40

iv) 所望により、段階ii)およびiii)を1回以上繰り返す段階；を含むことができる。

【0066】

第1の電圧は、第2の電圧よりも低い。所望により、第1の電圧は-0.5V以上である。理想的には、それは-0.35V～1Vである。充電／放電速度は典型的には $C/10$ などの速度であるが、 $C/2$ 、 $C/5$ 、または $C/50$ であってもよい。理想的には、それは $C/5$ ～約 $C/10$ である。

【0067】

50

当業者であれば、異なるコンディショニングサイクルを使用することもできることも知っているであろう。例えば、段階 i i) は、代替的に、前記ナトリウムイオンセルを第 1 の電圧から第 2 の電圧まで充電し、その第 2 の電圧（例えば、1.5 V）を一定時間（例えば、30 分もしくは 30 時間；または 30 分～30 時間）維持することを含むことができる。そのような代替的な段階 i i) は、コンディショニングサイクルとして単独で実施することができ、または上記の段階 i i i) と併せて用いることができる。さらに、コンディショニングプロセスは、段階 i i) と段階 i i i) の間に、および／または段階 i i i) の後のさらなる段階として、セルを 0～4.2 V の間の 1 以上の充電／放電操作に供することを含むさらなる段階を、包含することもできる。

【0068】

コンディショニングプロセスの目的は、電極と電解質との間の表面に安定な界面を形成することである。特に、文献において「固体電解質界面」（SEI）と称されるアノード上の安定な界面層、または「カソード電解質界面」（CEI）と称されるカソード上の安定な界面層の形成は、このコンディショニングプロセスの主な目的の 1 つである。当業者なら、前記界面層を形成するプロセスにおいて、望ましくないガス発生（界面層を形成するプロセスにおける反応生成物）が起こり得ることを知っているであろう。したがって、コンディショニングプロセスの後、所望による段階は、このガス発生を除去した後、（必要に応じて）セルを再封止するためのものであり、再封止は、用いるセルのタイプに依存する（例えば、当業者なら、再封止がパウチセルには必要であり得るが、プリズムまたは円筒形セルには必ずしも必要でないことを知っている）。

【0069】

他の観点において、本発明は、本発明のプロセスに従ったナトリウムイオンセルを提供する。

他の観点において、本発明は、本発明のプロセスに従った 1 以上のナトリウムイオンセルを含むエネルギー貯蔵デバイスを提供する。

【0070】

他の観点において、本発明は、約 20 % 以下の充電状態にあり、好ましくは安全な貯蔵および／または輸送および／または維持が可能であるナトリウムイオンバッテリーを提供するためのプロセスであって、該プロセスが、2 以上のナトリウムイオンセルを含むナトリウムイオンバッテリーを提供する段階を含み、2 以上のナトリウムイオンセルの各々が、本発明のプロセスに従ったナトリウムイオンセルである、前記プロセスを提供する。

【0071】

他の観点において、本発明は、約 20 % 以下の充電状態にあり、好ましくは安全な貯蔵および／または輸送および／または維持が可能であるナトリウムイオンバッテリーを提供するためのプロセスであって、以下の段階：

a) ナトリウムイオンバッテリーを提供する段階、該ナトリウムイオンバッテリーは、正極材料を含む正極、正極集電体、負極材料を含む負極、負極集電体および電解質を含む 1 以上のナトリウムイオンセルを含むことが好ましい；ならびに

b) 段階 a) で提供されるナトリウムイオンバッテリーを、好ましくは $C < 10$ の放電速度で、 -0.1 V 未満の最小バッテリー動作電圧（すなわち、バッテリー V_{min} ）まで 1 以上の放電操作に供する段階；

を含む、前記プロセスを提供する。

【0072】

本発明のプロセスの段階 a) でナトリウムイオンバッテリーを提供するために用いられる 1 以上のナトリウムイオンセルはすべて、段階 b) の前に、1 以上の充電および放電操作を包含するコンディショニングプロセス（「フォーメーション」プロセスとしても知られる）に供されていることが好ましい。すなわち、1 以上のナトリウムイオンセルはすべて、あらかじめ充電されているナトリウムイオンセルである。段階 a) でナトリウムイオンバッテリーを提供するために用いられる 1 以上のナトリウムイオンセルはすべて、段階 b) の前に、2 回または 3 回の充電および放電操作と、所望によりこれに続く脱ガスとを

包含するコンディショニングプロセスに供されていることができる。このようなコンディショニングプロセスは、上記の通りであることができる。

【0073】

本開示の目的に関し、バッテリーは、バッテリーを形成するナトリウムイオンセルのすべてがコンディショニングプロセスに供されているが、その後、そのようなセルがいずれも適用デバイスと共に使用されていない場合、「プリステイン」と記載される。バッテリーは、バッテリーを形成するナトリウムイオンセルのすべてがコンディショニングプロセスに供された後、そのようなセルの1以上が続いて適用デバイスと共に使用されている場合、「非プリステイン」と記載される。適用デバイスは、セルまたはバッテリーを活用する任意のデバイスである。電気自動車または携帯電話は、適用デバイスの一例である。

10

【0074】

したがって、段階b)における「ナトリウムイオンバッテリーの放電」に関与する行為は、段階b)が「プリステイン」ナトリウムイオンバッテリーに対して実施されるかどうか、または、段階b)が「非プリステイン」ナトリウムイオンバッテリーに対して実施されるかどうかにかかわらず、実質的に同じである。

【0075】

段階b)が「プリステイン」ナトリウムイオンバッテリーに対して実施される場合、段階b)は段階a)の直後に好都合に実施することができる。

段階a)で提供されるナトリウムイオンバッテリーは、好ましくはそれぞれコンディショニングプロセスに供されているセルを含有するので、段階b)は、充電されたプリステイン状態、放電されたプリステイン状態、充電された非プリステイン状態、または充電されていない非プリステイン状態にあるナトリウムイオンバッテリーに対して行うことができる。

20

【0076】

疑義を避けるために述べると、セルが -0.1 V 未満の電圧である場合は銅溶解反応が生じるため、本発明のプロセスをプリステインおよび／または非プリステインリチウムイオンバッテリーに対して実施することは不可能である。

【0077】

段階a)における「ナトリウムイオンバッテリーを提供すること」に関与する行為は、ナトリウムイオンバッテリーを構築することを包含することができる。したがって、段階a)は、正極材料を含む正極、正極集電体、負極材料を含む負極、負極集電体、および電解質を含む1以上のナトリウムイオンセルを含むナトリウムイオンバッテリーを構築することを、含むことができる。他の態様において、本発明の段階a)は、単に、予め構築されたナトリウムイオンバッテリーを提供および／または供給することを含むことができる。したがって、段階a)は、ナトリウムイオンバッテリーの任意のそのような構築および／または作製を含んでも含まなくてもよい。

30

【0078】

本発明のプロセスの段階b)は、段階a)で提供されたナトリウムイオンバッテリーの充電を消散させるため、20%以下の充電状態にあるナトリウムイオンバッテリーがもたらされる。得られるナトリウムイオンバッテリーは、好ましくは約 -20% ～約 20% 、さらに好ましくは約 -10% ～約 10% の充電状態にある。理想的には、本発明のプロセスは、約 -5% ～約 20% 、さらに理想的には約 -5% ～約 10% の充電状態にあるナトリウムイオンバッテリーを提供する。

40

【0079】

本発明のプロセスの段階b)は、段階a)で提供されたナトリウムイオンバッテリーを -0.1 V 未満の電圧(セル $V_{\min}$)まで放電させることを包含する。理想的には、これは、 -0.1 V 未満～約 -5 V 、所望により -0.1 V 未満～約 -2.5 V 、所望により -0.1 V 未満～約 -2.0 V 、好ましくは -0.1 V 未満～約 -1.7 V である。これらの電圧(セル $V_{\min}$)範囲は、 $C/\leq 5 \sim C/\geq 0.1$ 、非常に好ましくは $C/\leq 2 \sim C/\geq 0.5$ の放電速度において特に望ましい。

50

【0080】

段階b)が、セルの従来および／または予想される充電容量まで充電することができるナトリウムイオンバッテリーで実施される場合、終点（例えば、2.5 Vまたは-1.7 V）を有することが特に望ましい。一態様において、本発明の段階b)は、段階a)で提供されたナトリウムイオンバッテリーを、-0.1 V未満～約-1.5 V、所望により-0.1 V未満～約-1.0 Vの電圧（バッテリーVmin）まで放電させることを包含する。

【0081】

本発明の段階b)は、段階a)で提供されたナトリウムイオンバッテリーを、好ましくは-0.5 V未満～約-5 V、より好ましくは-0.5 V未満～約-2.5 V、さらにより好ましくは-0.5 V未満～約-2.1 V、もっとも好ましくは-0.5 V未満～約-1.7 Vの電圧（バッテリーVmin）まで放電させることを包含する。これらの電圧（バッテリーVmin）範囲は、 $C/\leq 5 \sim C/\geq 0.1$ 、非常に好ましくは $C/\leq 2 \sim C/\geq 0.5$ の放電速度において特に望ましい。

【0082】

一態様において、本発明の段階b)は、段階a)で提供されるナトリウムイオンバッテリーを、-0.1 V未満、所望により約-0.2 V以下、所望により約-0.5 V以下、所望により約-0.9 V以下、所望により約-1.0 V以下、所望により約-1.4 V以下、および所望により約-1.6 V以下の電圧（バッテリーVmin）まで放電させることを包含する。

【0083】

上記のように、本発明の望ましい目的は、得られるナトリウムイオンセルおよび／またはナトリウムイオンバッテリーが、当技術分野で公知の1以上のプロセスに従って生産されるナトリウムイオンセルおよび／またはナトリウムイオンバッテリーよりも安全な状態にあるプロセスを提供することである。「より安全な状態」という語句は、得られるナトリウムイオンセルおよび／またはナトリウムイオンバッテリーの充電状態が、-0.1 V以上の電圧（セルVmin）まで放電された比較ナトリウムイオンセルおよび／またはナトリウムイオンバッテリーよりも低いことを意味する。したがって、本発明に起因する効果、特に、段階b)でナトリウムイオンバッテリーを-0.1 V未満の電圧（バッテリーVmin）まで放電させることに起因する効果は、得られるナトリウムイオンバッテリーからの充電状態が、比較ナトリウムイオンバッテリーを-0.1 V以上の電圧（バッテリーVmin）まで放電させた場合よりも低いことである。これは、-0.1 V未満の電圧（バッテリーVmin）まで放電されたナトリウムイオンバッテリーに残存する充電のパーセンテージが、-0.1 V以上の電圧（バッテリーVmin）まで放電された比較バッテリーに残存する充電のパーセンテージよりも低いためである。したがって、本発明は、-0.1 V以上の電圧（バッテリーVmin）まで放電させたナトリウムイオンバッテリーよりも安全な状態にあるナトリウムイオンバッテリーを提供する。さらに、本発明のプロセスから得られるナトリウムイオンバッテリーは、驚くべきことに、比較可能なリチウムイオンバッテリーを-0.1 V未満の電圧（バッテリーVmin）まで放電させることに関連する火災および爆発のリスクをもたらさない。したがって、そのような得られるナトリウムイオンバッテリーは、驚くべきことに、安全な貯蔵および／または安全な輸送および／または安全な維持が可能である。さらに、得られるナトリウムイオンバッテリーの推定寿命はまた、そのようなナトリウムイオンバッテリーは従来または予想される充電容量に影響を及ぼすことなく-0.1 V未満の電圧（セルVmin）までの放電に耐えることができるため、リチウムイオンセルよりも長いと予想される。

【0084】

段階a)で提供されるナトリウムイオンバッテリーは、理想的には、例えば製造業者によって付与された、バッテリーの電気化学に基づく最大動作セル電圧（バッテリーVmax）を有する。さらに、ナトリウムイオンバッテリーを提供するために用いられるナトリウムイオンセルはそれぞれ、理想的には、例えば製造業者によって付与された、セルの電

気化学に基づく最大動作セル電圧（セル V_{max} ）を有することができる。ナトリウムイオンバッテリーを提供するために用いられる 1 以上のナトリウムイオンセルはそれぞれ、好ましくは約 1.0 V～約 5.0 V、理想的には 3.0 V～4.5 V のセル V_{max} が付与されている。例えば、非常に好ましいナトリウムイオンセルは、アルカリ金属含有酸化物ベースの（カソード）化学を使用し、したがって、約 4.0 V～約 4.5 V、理想的には約 4.0 V～約 4.3 V のセル V_{max} を有することができる。あるいは、ナトリウムイオンセルは、プルシアンブルー類似体（プルシアンホワイトも含む）またはリン酸塩ベースの（カソード）化学を使用することができ、したがって、約 3.0 V～約 3.9 V のセル V_{max} を有することができる。

【0085】

好ましくは、段階 a) は、バッテリーの従来および／または予想される充電容量まで充電することができるナトリウムイオンバッテリーを含む。本明細書で使用される場合、これは、そのバッテリー V_{max} の $\geq 50\%$ ～ 100% 、好ましくは $\geq 80\%$ ～ 100% まで充電することができるナトリウムバッテリーを意味することが意図される。

【0086】

バッテリーの従来および／または予想される充電容量まで充電することができるナトリウムイオンバッテリーは、プリスティンナトリウムイオンバッテリーであることができることは、理解されるであろう。したがって、そのようなナトリウムイオンバッテリーは、そのバッテリー V_{max} の $\geq 90\%$ ～ 100% まで充電可能であることができる。バッテリーの従来および／または予想される充電容量まで充電することができるナトリウムイオンバッテリーは、非プリスティンナトリウムイオンバッテリーであることができることも、理解されるであろう。ナトリウムイオンバッテリーの寿命の間、バッテリー V_{max} からの変動が生じることがあり、これは、使用中のナトリウムイオンバッテリーの老化中にもっとも顕著であり得る。したがって、そのようなナトリウムイオンバッテリーは、そのバッテリー V_{max} の $\geq 50\%$ ～ 100% まで充電可能であることができる。

【0087】

本発明、特に、段階 a) が、バッテリーの従来および／または予想される充電容量まで充電することができるナトリウムイオンバッテリーを含むことが好ましい態様に起因するさらなる効果は、得られるナトリウムイオンバッテリーの電気化学的性能が実質的に影響を受けないことである。

【0088】

一態様において、段階 a) は、「デッドセル」または「欠陥セル」としても知られる、バッテリーの従来および／または予想される充電容量まで充電することができないナトリウムイオンバッテリーを含む。本明細書で使用される場合、これは、例えば製造業者によって付与された、バッテリーの電気化学に基づくバッテリー V_{max} の $\geq 50\%$ ～ 100% 、好ましくは $\geq 80\%$ ～ 100% まで充電することができないナトリウムイオンバッテリーを意味することを意図する。

【0089】

セルの従来および／または予想される充電容量まで充電することができないナトリウムイオンバッテリーは、プリスティンナトリウムイオンバッテリーであることができることは、理解されるであろう。したがって、そのようなナトリウムイオンバッテリーは、バッテリー V_{max} の $\geq 50\%$ ～ 100% 、好ましくは $\geq 80\%$ ～ 100% まで充電することができない可能性がある。

【0090】

バッテリーの従来および／または予想される充電容量まで充電することができないナトリウムイオンバッテリーは、非プリスティンナトリウムイオンバッテリーであることができることも、理解されるであろう。したがって、そのようなナトリウムイオンバッテリーは、バッテリー V_{max} の $\geq 50\%$ ～ 100% 、好ましくは $\geq 80\%$ ～ 100% まで充電することができない可能性がある。

【0091】

本発明、特に、段階 a) が、バッテリーの従来および／または予想される充電容量まで充電することができないナトリウムイオンバッテリーを含む態様において生じるさらなる効果は、得られるナトリウムイオンバッテリーが、バッテリー中に（存在する場合は）残存する充電のパーセンテージがより低いため、より安全な状態にあることである。したがって、そのようなナトリウムイオンバッテリーは、安全な貯蔵および／または安全な維持および／または安全な輸送、ならびに／あるいは適切な場合には安全な破壊が可能である。

【0092】

好ましくは、段階 a) は、2 以上のナトリウムイオンセル（本明細書に定義されるもの、特にアルカリ金属含有酸化物ベースの（カソード）化学を使用するものなど）を含むナトリウムイオンバッテリーを提供することを含む。2 以上のセルは同じセル電圧プロファイル、好ましくは、同じ公称セル電圧プロファイルを有することができ、同じ電気化学的設計を有することができる。本明細書で使用される「同じセル電圧プロファイル」または「同じセル公称電圧プロファイル」という用語は、同じ電圧対容量の関連性を意味する。上記のように、2 以上のセルの各々は、約 1.0 V～約 5.0 V、理想的には 3.0 V～4.5 V のセル V_{max} を有することができる。同様に上記のように、2 以上のセルはすべて、段階 b) の前に、1 以上の充電および放電操作を包含するコンディショニングプロセス（「フォーメーション」プロセスとしても知られる）に供されていてもよい。

【0093】

一態様において、段階 a) は、並列または直列構成のナトリウムイオンバッテリーを含む。

上記のように、本発明の他の望ましい目的は、例えば 20 % 以下の充電状態にあるナトリウムイオンセルおよび／またはナトリウムイオンバッテリーを提供するためのプロセスであって、比較的短時間（すなわち、100 時間未満）で提供することができるプロセスを提供することである。低い放電速度（ $C/20$ または $C/100$ ）は、すべてまたは実質的にすべての充電が消散したナトリウムイオンバッテリーをもたらす可能性がより高いが、従来技術の方法は、ナトリウムイオンバッテリーが -0.1 V 以上の電圧（セル V_{min} ）まで放電されるべきであることを教示しているに過ぎない。したがって、ナトリウムイオンバッテリーから充電のすべてまたは実質的にすべてを高い放電速度（ $C/<10$ ）で消散させ、このようにして、より短時間で 20 % 以下の充電状態にあるナトリウムイオンバッテリーを得ることは、非常に有益である。

【0094】

本発明の段階 b) においてナトリウムイオンバッテリーを放電させる好ましい方法は、ナトリウムイオンバッテリーが -0.1 V 未満の電圧を示すまで $C/<10$ の放電速度で一定の電流を引き込むことである。 $C/<10$ の放電速度は、放電電流が 10 時間未満でナトリウムイオンバッテリー全体を放電させることを意味する。当業者なら理解するように、 $C/<10$ の放電充電速度は、 $>0.1 C$ （すなわち、 $1 \div 10$ 時間未満 $= >0.1 C$ ）として表すこともできる。

【0095】

一態様において、本発明の段階 b) で実施される放電は、 $C/<10 \sim$ 約 4000 C、所望により約 $C/<10 \sim$ 約 1000 C、所望により約 $C/<10 \sim$ 約 500 C、所望により約 $C/<10 \sim$ 約 200 C、所望により約 $C/<10 \sim$ 約 150 C、および所望により約 $C/<10 \sim$ 約 50 C の放電速度においてである。

【0096】

一態様において、本発明の段階 b) で実施される放電は、 $C/<10 \sim C/\geq 0.1$ （10 C）、所望により $C/<10 \sim C/\geq 0.33$ （3 C）、さらに所望により $C/<10 \sim C/\geq 0.5$ （2 C）の放電速度においてである。

【0097】

したがって、 $C/<10 \sim C/\geq 0.1$ （10 C）の放電速度は、放電電流が 6 分以上（すなわち、 $C/\geq 0.1 \times 60$ 分 $=$ 6 分以上） $\sim$ 10 時間未満（すなわち、 $C/<10$

）の期間にナトリウムイオンバッテリー全体を放電させることを意味する。

【0098】

この好ましい方法の利点は、上記したように段階b)のバッテリーを -0.1 V 未満の電圧（バッテリー $V_{\min}$ ）まで安全に放電させることができるので、より高い放電速度を使用して、得られるナトリウムイオンバッテリーから充電のすべて、または実質的にすべてを、より短時間で消散させることができることである。さらに、 $C/ < 10$ の放電速度で -0.1 V 未満の電圧まで放電させた得られたナトリウムイオンバッテリーの充電状態は、 0 V （すなわち、 -0.1 V 以上）の電圧まで放電させた比較ナトリウムイオンバッテリーよりも 0% に近いことが見出された。

【0099】

一態様において、本発明の段階b)で実施される放電は、 $C/ \leq 8$ 、所望により $C/ \leq 6$ 、所望により $C/ \leq 4$ 、所望により $C/ \leq 2$ 、所望により $C/ \leq 1$ 、および所望により $C/ \leq 0.5$ の放電速度においてである。

【0100】

一態様において、本発明の段階b)で実施される放電は、 $C/ < 10 \sim C/ \geq 2$ の放電速度においてである。

本発明の段階b)で実施される放電は、好ましくは $C/ \leq 5 \sim C/ \geq 0.1$ 、より好ましくは $C/ \leq 5 \sim C/ \geq 0.5$ の放電速度においてである。本発明の段階b)で実施される放電は、非常に好ましくは $C/ \leq 2 \sim C/ \geq 0.1$ 、もっとも好ましくは $C/ \leq 2 \sim C/ \geq 0.5$ の放電速度においてである。上記のように、 $C/ \leq 2 \sim C/ \geq 0.5$ の放電速度は、放電電流が30分以上（すなわち、 $C/ \geq 0.5 \times 60\text{分} = 30\text{分以上}$ ） ~ 2 時間以下（すなわち、 $C/ \leq 2$ ）の期間にナトリウムイオンバッテリー全体を放電させることを意味する。

【0101】

一態様において、本発明の段階b)で実施される放電は、 $C/ 2$ 、および所望により $C/ 0.5$ の放電速度においてである。

段階a)が、従来および／または予想される充電容量まで充電することができるナトリウムイオンバッテリーを含む態様において、本発明の段階b)は、好ましくは $C/ < 10 \sim C/ \geq 0.1$ （ 10 C ）、所望により $C/ < 10 \sim C/ \geq 0.33$ （ 3 C ）、さらに所望により $C/ < 10 \sim C/ \geq 0.5$ （ 2 C ）の放電速度で実施される。このような態様では、 $C/ \leq 5 \sim C/ \geq 0.1$ の放電速度が好ましく、 $C/ \leq 2 \sim C/ \geq 0.5$ が非常に好ましい。

【0102】

段階a)が、従来および／または予想される充電容量まで充電することができないナトリウムイオンバッテリーを含む態様において、本発明の段階b)は、好ましくは 12 C 以上の放電速度（ $C/ \leq 0.083$ としても表される）で実施される。したがって、 12 C 以上の放電速度は、放電電流が5分以内でナトリウムイオンセル全体を放電させることを意味する。

【0103】

段階a)が、従来および／または予想される充電容量まで充電することができないナトリウムイオンバッテリーを含む態様において、本発明の段階b)は、好ましくは約 12 C 以上 $\sim$ 約 4000 C 以下、所望により約 12 C 以上 $\sim$ 約 1000 C 以下、所望により約 12 C 以上 $\sim$ 約 500 C 以下、所望により約 12 C 以上 $\sim$ 約 200 C 以下、所望により 12 C 以上 $\sim$ 約 150 C 以下の放電速度で実施される。

【0104】

段階a)が、従来および／または予想される充電容量まで充電ことができ、アルカリ金属含有酸化物を含む正極材料を有する1以上のセルを含むナトリウムイオンバッテリーを含む態様において、本発明の段階b)は、 $C/ \leq 5 \sim C/ \geq 0.1$ 、非常に好ましくは $C/ \leq 2 \sim C/ \geq 0.5$ の好ましい放電速度で実施することができる。

【0105】

一態様において、本発明のプロセスはさらに、ナトリウムイオンバッテリーを1 V以下の電圧で好ましくは1分以上にわたり維持することを含む段階c)を包含することができる。したがって、ナトリウムイオンバッテリーは、ナトリウムイオンバッテリーのバッテリー V_{min} （本明細書で定義される）を上回る電圧で維持されることができる。段階c)は、段階b)の直後に行うことができる。

【0106】

本発明の望ましい目的は、約20%以下の可能な限り低いパーセンテージの充電を有するナトリウムイオンバッテリーを生産することである。したがって、有利には、段階c)は、ナトリウムイオンバッテリーから残存する充電を消散させるのに有用であり、したがって、約-20%~20%、好ましくは-10%~10%の範囲内の可能な限り低いパーセンテージの充電を伴う得られるナトリウムイオンバッテリーを提供することができる。理想的には、約-5%~約20%、さらに理想的には約-5%~約10%の範囲内である。

10

【0107】

本発明のプロセスから得られるナトリウムイオンバッテリーは長期間安定であると仮定すると、段階c)は、ある期間、例えば、1分以上にわたり実施することができる。段階c)は、長期間、例えば、少なくとも30分間、所望により少なくとも1時間、所望により少なくとも4時間、所望により少なくとも8時間、および所望により少なくとも24時間にわたり、実施することができる。

【0108】

20

一態様において、段階c)は、ナトリウムイオンバッテリーを、1 V以下、所望により0.5 V以下、所望により0 V、所望により0 V以下、所望により-0.1 V以下、および所望により-0.1 V未満の電圧で維持することを含む。一態様において、段階c)は、ナトリウムイオンバッテリーを、約1 V~約-5.0 V、好ましくは約1 V~約-2.5 V、さらに好ましくは約1 V~約-2.0 V、より好ましくは約1 V~約-1.70 Vの電圧で維持することを含む。段階c)は、ナトリウムイオンバッテリーを約1 V~約0 Vの電圧で維持することを含むこともできる。

【0109】

一態様において、段階c)は、以下に記載するような除去可能な短絡デバイスを使用して、ナトリウムイオンバッテリーを上記電圧で維持することを含むことができる。あるいは、または追加的に、本プロセスはさらに段階d)を含むことができ、段階d)は、以下に記載するような除去可能な短絡デバイスを除去することを含む。

30

【0110】

他の観点において、本発明は、本発明のプロセスによるナトリウムバッテリーを提供する。

他の観点において、本発明は、好ましくはセルの従来または予想される充電容量まで充電することが可能または不可能であり、好ましくは安全な貯蔵および／または輸送および／または維持に好適であり、正極材料を含む正極と、正極集電体と、負極材料を含む負極と、負極集電体と、電解質とを含むナトリウムイオンセルであって、該ナトリウムイオンセルが20%以下の充電状態にあり、該ナトリウムイオンセルが-0.1 V未満の電圧（すなわち、セル V_{min} ）に維持される、前記ナトリウムイオンセルを提供する。

40

【0111】

他の観点において、本発明は、好ましくはセルの従来または予想される充電容量まで充電することが可能または不可能であり、好ましくは安全な貯蔵および／または輸送および／または維持に好適であり、正極材料を含む正極と、正極集電体と、負極材料を含む負極と、負極集電体と、電解質とを含むナトリウムイオンセルであって、該ナトリウムイオンセルが20%以下の充電状態にあり、正極と負極の間の電位差が-0.1 V未満である、前記ナトリウムイオンセルを提供する。

【0112】

一態様において、ナトリウムイオンセルはプリスティンおよび／または非プリスティン

50

セルである。

一態様において、ナトリウムイオンセルは、約 -20% ～約 20% 、さらに好ましくは約 -10% ～約 10% の充電状態にある。理想的には、ナトリウムイオンセルは、約 -5% ～約 20% 、さらに理想的には約 -5% ～約 10% の充電状態にある。

【0113】

一態様において、ナトリウムイオンセルは、約 -0.2 V 以下、所望により約 -0.5 V 以下、所望により約 -0.9 V 以下、所望により約 -1.0 V 以下、所望により約 -1.4 V 以下、および所望により約 -1.6 V 以下の電圧（セル V_{min} ）を有するか、またはその電圧に維持される。

【0114】

一態様において、ナトリウムイオンセルは、 -0.1 V 未満～約 -5.0 V 、所望により -0.1 V 未満～約 -2.5 V 、および所望により -0.1 V 未満～約 -1.0 V の電圧（セル V_{min} ）を有するか、またはその電圧に維持される。

【0115】

電圧（セル V_{min} ）は、以下に説明されるように、除去可能な短絡デバイスを使用して維持することができる。

他の観点において、本発明は、好ましくはバッテリーの従来または予想される充電容量まで充電することが可能または不可能であり、好ましくは安全な貯蔵および／または輸送および／または維持に好適であり、正極材料を含む正極と、正極集電体と、負極材料を含む負極と、負極集電体と、電解質とを含む1以上のナトリウムイオンセルを含むナトリウムイオンバッテリーであって、該ナトリウムイオンセルが 20% 以下の充電状態にあり、該ナトリウムイオンバッテリーが -0.1 V 未満の電圧（バッテリー V_{min} ）に維持される、前記ナトリウムイオンバッテリーを提供する。

【0116】

他の観点において、本発明は、好ましくはバッテリーの従来または予想される充電容量まで充電することが可能または不可能であり、好ましくは安全な貯蔵および／または輸送および／または維持に好適であり、正極材料を含む正極と、正極集電体と、負極材料を含む負極と、負極集電体と、電解質とを含む1以上のナトリウムイオンセルを含むナトリウムイオンバッテリーであって、該ナトリウムイオンセルが 20% 以下の充電状態にあり、正極と負極の間の電位差が -0.1 V 未満である、前記ナトリウムイオンバッテリーを提供する。

【0117】

一態様において、ナトリウムイオンバッテリーはプリスティンおよび／または非プリスティンバッテリーである。

一態様において、ナトリウムイオンセルは、約 -20% ～約 20% 、さらに好ましくは約 -10% ～約 10% の充電状態にある。理想的には、ナトリウムイオンセルは、約 -5% ～約 20% 、さらに理想的には約 -5% ～約 10% の充電状態にある。

【0118】

一態様において、ナトリウムイオンバッテリーは、約 -0.2 V 以下、所望により約 -0.5 V 以下、所望により約 -0.9 V 以下、所望により約 -1.0 V 以下、所望により約 -1.4 V 以下、および所望により約 -1.6 V 以下の電圧（バッテリー V_{min} ）を有するか、またはその電圧に維持される。

【0119】

一態様において、ナトリウムイオンバッテリーは、 -0.1 V 未満～約 -5.0 V 、所望により -0.1 V 未満～約 -2.5 V 、および所望により -0.1 V 未満～約 -1.0 V の電圧（バッテリー V_{min} ）を有するか、またはその電圧に維持される。

【0120】

電圧（バッテリー V_{min} ）は、以下に説明されるように、除去可能な短絡デバイスを使用して維持することができる。

他の観点において、本発明は、貯蔵および／または輸送される、上記のようなナトリウ

10

20

30

40

50

ムイオンセル、および／または上記のような本発明のプロセスに従って生産されたナトリウムイオンセルを提供する。

【0121】

他の観点において、本発明は、貯蔵および／または輸送される、上記のようなナトリウムイオンバッテリー、および／または上記のような本発明のプロセスに従って生産されたナトリウムイオンバッテリーを提供する。

【0122】

他の観点において、本発明は、上記のような1以上のナトリウムイオンセルを含むナトリウムイオンバッテリー、および／または上記のような本発明のプロセスに従って生産された1以上のナトリウムイオンセルを含むナトリウムイオンバッテリーの貯蔵および／または輸送および／または維持を提供する。

10

【0123】

他の観点において、本発明は、ナトリウムイオンセルおよび／またはエネルギー貯蔵デバイスの貯蔵および／または輸送および／または維持を提供し、該エネルギー貯蔵デバイスは、上記のような1以上のナトリウムイオンセル、および／または上記のような本発明のプロセスに従って生産された1以上のナトリウムイオンセルを含む。

【0124】

他の観点において、本発明は、本発明のプロセスに従った、および／または上記のようなナトリウムイオンセルを1以上含む、エネルギー貯蔵デバイスを提供する。

本発明のエネルギー貯蔵デバイスは、上記のようなナトリウムイオンセルを1以上含む、これらのエネルギー貯蔵デバイスの例としては、バッテリー、バッテリーモジュール、バッテリーパック、電気化学デバイス、およびエレクトロクロミックデバイスが挙げられる。本発明による好ましいエネルギー貯蔵デバイスでは、これら1以上のナトリウムイオンセルの一部またはすべてが直列に接続される。

20

【0125】

好ましくは、上記の観点のいずれかによる本発明はまた、ナトリウムイオンセルおよび／またはエネルギー貯蔵デバイス（本明細書に記載するようなナトリウムイオンバッテリーなど）を提供し、該エネルギー貯蔵デバイスは、1以上のナトリウムイオンセルのうちの少なくとも1つにおいて、例えばカソード電極とアノード電極の間に、除去可能な短絡デバイスを含む。好ましくは、除去可能な短絡デバイスは、カソード電極およびアノード電極の端子に接続される。

30

【0126】

短絡デバイスの除去は、カソード電極とアノード電極の間の接続を遮断することを含む任意の手順を包含し、したがって、短絡デバイスの除去は、ナトリウムイオンセルまたはエネルギー貯蔵デバイスから短絡デバイスを物理的に除去することを包含する必要はなく、代替配列では、電極間の接続を、ナトリウムイオンセルまたはエネルギー貯蔵デバイスから短絡デバイスを物理的に除去することなく、遮断することができる。

【0127】

短絡デバイスは、ナトリウムイオンセルまたはエネルギー貯蔵デバイスが貯蔵および／または輸送および／または維持されている間に、ナトリウムイオンセルの1以上における電気エネルギーの量が20%以下（または上記の好ましい範囲で定義されるように）に維持される、すなわち、セルが非常に安全な状態にあることを確実にするために、カソード電極とアノード電極の間に物理的および／または電氣的短絡（電気伝導性を提供する低インピーダンスまたは低抵抗接続）を好都合に提供する。

40

【0128】

短絡デバイスは、内部または外部の手動または自動デバイスであることができ、トリガー式またはラッチ式でインダクタンスまたは抵抗およびそれらの組合せを使用するなど、当技術分野で公知のいくつかの異なる短絡デバイスのうちの1つであり得る。それは、能動的または受動的であり得る。物理的デバイスと同様に、短絡デバイスは電子デバイスであることができる。

50

【0129】

好ましくは、短絡デバイスは、おそらく短絡デバイスの少なくとも一部がナトリウムイオンセルまたはエネルギー貯蔵デバイスの外部にあることによって、容易に除去可能であり、その結果、短絡デバイスは使用前にナトリウムイオンセルまたはエネルギー貯蔵デバイスから除去することができる。

【0130】

好ましい構成において、短絡デバイスは、セルハウジングまたはパッケージングの外側に配置され、正極タブと負極タブとの間の低インピーダンス／抵抗短絡であり、これらのタブは、ハウジングまたはパッケージングの内側の正電極および負電極に接続される。

【0131】

さらに、エネルギー貯蔵デバイスでは、その中で使用される個々のナトリウムイオンセルの一部またはすべてが短絡されてもよく、あるいはエネルギー貯蔵デバイス（例えば、ナトリウムイオンバッテリー）全体が短絡されてもよいことが予想される。また、除去可能な短絡デバイスは、ナトリウムイオンセル／エネルギー貯蔵デバイスを1回より多く短絡するために再利用されてもよく、または他のナトリウムイオンセルもしくはエネルギー貯蔵デバイスを短絡するために再利用されてもよいことも予想される。除去可能な短絡デバイスは、短絡タブ、または、例えば、ナトリウムイオンセルのうちの1以上においてアノードとカソードの間の接続を提供する、導電性ゲルもしくは他の導電性材料など、任意の好都合な手段によって提供されてもよい。

【0132】

典型的には、本発明のナトリウムイオンセル（本発明のナトリウムイオンバッテリーで使用されるナトリウムイオンセルを含む）は、正極材料を含む正極、正極集電体、負極材料を含む負極、負極集電体および電解質を含む。

【0133】

好ましくは、本発明のナトリウムイオンセルは非対称である。「非対称」という語句は、正極活物質が負極活物質と同じではないことを意味する。

適した負極（活物質）材料としては、非晶質炭素、硬質炭素、軟質炭素、ケイ素、および任意の他の材料、例えば、リン、スズ、ゲルマニウムまたはアンチモンなどの合金化金属、 Sb_2O_3 、 Fe_2O_3 など、転化（および／または合金化反応）を介してナトリウムを貯蔵する材料、いくつかのチタン酸塩／チタン酸ナトリウムなどが挙げられ、これらの構造は、充電／放電中にナトリウムイオンの挿入／除去が可能になるように適合されている。これらの適した負極材料は、単独で、または互いに組み合わせて、使用することができる。硬質炭素は特に有利であり、好ましい。

【0134】

有利には、負極集電体および正極集電体は、 $-0.1V$ 未満（または本明細書に記載の好ましい電圧範囲内）の電圧において、および／または20%以下、所望により約20%～約20%、好ましくは約10%～約10%の条件下で安定である、1以上の導電性材料を含む。理想的には、約5%～約20%、さらに理想的には約5%～約10%（または本明細書に記載の好ましい充電範囲内）である。この文脈における「安定である」とは、特定の条件下（例えば、 $-0.1V$ 未満）で1以上の導電性材料がナトリウムと反応せず、またはナトリウムとの固溶体を形成しないことを意味する。本明細書で定義される「固溶体」は、主成分および微量成分を含有する固体混合物であって、微量成分が主成分の結晶格子内に均一に分布しているものである。例えば、ナトリウムは、これらの条件下でアルミニウムと固溶体を形成しない。

【0135】

1以上の導電性材料は、ナトリウムと合金化および／または他の方法で反応しないことが好ましい。当業者なら、アルミニウムがナトリウムと合金化しないことを一般的な知識から理解するであろう。しかしながら、粒界効果を達成するために、ナトリウムがアルミニウム中に不純物として存在すること、またはナトリウムがアルミニウム中に非常に低い濃度（例えば、0.015%）で改質剤として使用されることが可能である。しかしなが

10

20

30

40

50

ら、これは、アルミニウムがナトリウムと合金化しないという本明細書の理解を変えるものではない。

【0136】

一態様において、1以上の導電性材料は、純粋な形態で、不純な形態で、合金として、または混合物として、単独で、またはさまざまな量の1以上の他の元素との組み合わせで、存在することができる。

【0137】

さらに好ましくは、1以上の導電性材料のうちの少なくとも1つは、工業用グレードまたは家庭用グレード材料などの低グレード材料を包含する。有利には、1以上の導電性材料は、好ましくは、銅、アルミニウム、およびチタンから選択される1以上の金属、もっとも好ましくはアルミニウムを含むことができる。

10

【0138】

負極集電体、正極集電体、または負極集電体および正極集電体の両方は、アルミニウムまたはアルミニウム合金（例えば、アルミニウムと、Mg、Mn、Cr、Zn、Si、Fe、およびNiのうちの1以上との合金）を含むことができる。非常に好ましくは、負極集電体および正極集電体は両方とも、アルミニウム集電体を含む。有利には、同じ組成の導電性材料が、正極集電体および負極集電体の両方に選択される。さらに、正極集電体および負極集電体の両方のための1以上の導電性材料のうちの少なくとも1つは、アルミニウムを、純粋な形態で、不純な形態で、合金として、または混合物として、単独で、またはさまざまな量の1以上の他の元素と組み合わせ、含むことが特に好ましい。

20

【0139】

本出願人は、驚くべきことに、例えば不純な供給源または家庭用の供給源からの低グレードのアルミニウムを、一方または両方の集電体の導電性材料として、またはその中に使用することが可能であり、これにより明らかに重要な商業的利点が達成されることを見出した。さらに、動作電極電位において、低グレードのアルミニウム中の不純物（例えば、亜鉛または銅）はカソード防食下にあり、したがって、電解質相中に溶解しない。これは、現在使用されているリチウムイオンバッテリーおよびナトリウムイオンバッテリー用のカソード集電体に使用される高純度アルミニウムの通常の要件とは対照的である。

【0140】

家庭用グレードのアルミニウム（例えば、「キッチンホイル」、「スズホイル」または「オープンホイル」として販売されている）は、アルミニウム含有率が92～100%未満、例えば、アルミニウム含有率が92～99%であるアルミニウム材料を包含する。不純アルミニウムは、92%未満のアルミニウムを含有する可能性がある。

30

【0141】

したがって、本発明は、ナトリウムイオンセルそれ自体、および／またはエネルギー貯蔵デバイス（例えば、本明細書で定義するようなナトリウムイオンバッテリー）で 사용되는ようなナトリウムイオンセルであって、1以上の負極材料および負極集電体を有する負極と、1以上の正極材料および正極集電体を有する正極とを含み、1以上の正極集電体および／または負極集電体が、 -0.1 V 未満の範囲（または本明細書に記載の好ましい電圧または充電範囲内）で安定である1以上の導電性材料を含む、前記ナトリウムイオンセルを提供する。

40

【0142】

有利には、1以上の導電性材料は、特定の条件下（例えば、 -0.1 V 未満）でナトリウムと固溶体を形成しない。好ましくは、1以上の導電性材料は、ナトリウムと合金化および／または他の方法で反応しない。1以上の導電性材料は、1以上の金属を含むことができる。これらは、純粋な形態で、不純な形態で、合金として、または混合物として、単独で、またはさまざまな量の1以上の他の元素との組み合わせで、存在することができる。特に好ましくは、1以上の集電体は、銅、アルミニウム、およびチタンから選択される1以上の金属、もっとも好ましくはアルミニウムを含む。

【0143】

50

本出願人は、本発明のナトリウムイオンセルが、それ自体で、またはエネルギー貯蔵デバイスの一部として使用される場合、正極集電体および負極集電体のうちの少なくとも１つ、好ましくは負極集電体が炭素コーティングを含む場合に特に有利であることを見出した。これは、活性負極材料と負極集電体との間のより良好な付着などの利点をもたらす、ひいてはより低い接触抵抗をもたらす。炭素コーティングを含む集電体はまた、速度性能を改善することが見出され、これは、電流が迅速に充電／放電されることを可能にする。同様の利点は、ナトリウムイオンセルが、炭素コーティングを含む正極集電体を包含する場合に得られる。炭素コーティングを含む負極集電体に加え、炭素コーティングを含む正極集電体を包含するナトリウムイオンセルは、特に電氣的に効率的である。

【０１４４】

炭素コーティングを含む集電体は、 -0.1 V 未満で安定な１以上の炭素コーティングされた材料を含むことが好ましい。炭素コーティングされた材料は、炭素コーティングされた金属（金属は導電性であってもよいが、炭素コーティングが導電性を提供するので、それ自体導電性である必要はない）を包含することが好ましい。炭素コーティングは、選択された材料（導電性材料を提供するために使用されるもの）に、噴霧コーティング、溶液流延、浸漬などの任意の適した技術を使用して施用することができる。あるいは、適した炭素コーティングされた材料は、市販されていることができる。炭素コーティングされた金属、例えば、炭素コーティングされた銅、および／または炭素コーティングされたアルミニウムおよび／または炭素コーティングされたチタンが好ましく、Showa Denko Inc. により供給されるグレード：SDXの炭素コーティングされたアルミニウムが特に好ましい。炭素コーティングされた低グレードのアルミニウム（例えば、不純な供給源または家庭用供給源からのもの）は極めて好ましい。上記のように、炭素コーティングされた低グレードのアルミニウムは生産コストが安く、低グレードのアルミニウム中に存在する不純物は、浸出することなく、またはセル性能の問題を引き起こすこともない。

【０１４５】

本発明のナトリウムイオンセル（本発明のナトリウムイオンバッテリーに使用されるナトリウムイオンセルを含む）に使用される負極および正極（活物質）材料は、充電および放電中にナトリウムイオンをインターカレートおよびデインターカレート（挿入および除去）することができる任意の材料である。

【０１４６】

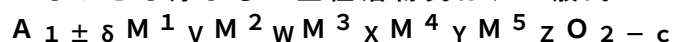
正極は、アルカリ金属を挿入および抽出することができ、好ましくは、酸化物ベースの材料、ポリアニオン性材料、およびプルシアンブルー類似体ベースの材料（プルシアンホワイト材料も含む）から選択される、１以上の正極活物質を含むことが好ましい。

【０１４７】

特に好ましくは、１以上の正極活物質は、アルカリ金属含有酸化物ベースの材料およびアルカリ金属含有ポリアニオン材料から選択される１以上を含み、該アルカリ金属は、ナトリウムおよび／またはカリウム、好ましくはナトリウムから選択される１以上のアルカリ金属であり、所望によりリチウムと組み合わせてもよい。特定の正極活物質は微量アルカリ金属構成要素としてリチウムを含有し、すなわち、リチウムの量は、総アルカリ金属含量の５０重量％未満、好ましくは１０重量％未満、理想的には５重量％未満である。

【０１４８】

もっとも好ましい正極活物質は、一般式：



〔式中：

Aは、ナトリウム、カリウムおよびリチウムから選択される１以上のアルカリ金属、好ましくはナトリウムであり；

M^1 は、酸化状態＋２の１以上のレドックス活性金属を含み、

M^2 は、０より大きく＋４以下の酸化状態の金属を含み；

M^3 は、酸化状態＋２の金属を含み；

10

20

30

40

50

M^4 は、0 より大きく +4 以下の酸化状態の金属を含み；

M^5 は、酸化状態 +3 の金属を含み；

ここで、

$0 \leq \delta \leq 1$ であり；

$V > 0$ であり；

$W \geq 0$ であり；

$X \geq 0$ であり；

$Y \geq 0$ であり；

W および Y の少なくとも一方は > 0 であり、

$Z \geq 0$ であり；

C は $0 \leq c < 2$ の範囲にあり、

V 、 W 、 X 、 Y 、 Z および C は、電気化学的中性を維持するように選択される】。

【0149】

理想的には、金属 M^2 は、1 以上の遷移金属を含み、好ましくはマンガン、チタンおよびジルコニウムから選択され； M^3 は、好ましくはマグネシウム、カルシウム、銅、スズ、亜鉛およびコバルトから選択される 1 以上であり； M^4 は、好ましくはマンガン、チタンおよびジルコニウムから選択される 1 以上の遷移金属を含み；そして M^5 は、好ましくはアルミニウム、鉄、コバルト、スズ、モリブデン、クロム、バナジウム、スカンジウムおよびイットリウムから選択される 1 以上である。

【0150】

特に好ましいカソード電極活物質は、ニッケル酸塩ベースの材料および／またはニッケルを含まない層状酸化物（例えば、鉄、銅およびマンガンベースの層状酸化物）である。

任意の結晶質構造を有する正極活物質を使用することができるが、好ましくは、構造は O_3 または P_2 またはその誘導体であり、具体的には、正極活物質が、相の混合物を含む、すなわち、いくつかの異なる結晶形態から構成される不均一な構造を有することも可能である。例えば、正極活物質は、 O_3 相と P_2 相との混合物中に、上記で詳述した一般式を有する化合物を含む。 O_3 相： P_2 相の比は、好ましくは $1 \sim 99 : 99 \sim 1$ である。

【0151】

非常に好ましい正極活物質は、ナトリウムおよび／またはカリウム含有遷移金属含有化合物を含み、ナトリウム遷移金属ニッケル酸塩化合物が特に好ましい。特に好ましい例としては、アルカリ金属層状酸化物、単相および混合相 O_3 、 P_2 および P_3 アルカリ金属層状酸化物、アルカリ金属含有ポリアニオン材料、オキシメタレート、プルシンプール類似体およびプルシアンホワイト類似体が挙げられる。具体例としては、 $O_3 / P_2 - A_0 . 833 Ni_0 . 317 Mn_0 . 467 Mg_0 . 1 Ti_0 . 117 O_2$ 、 $O_3 - A_0 . 95 Ni_0 . 3167 Mn_0 . 3167 Mg_0 . 1583 Ti_0 . 2083 O_2$ 、 P_2 型 $A_2 / 3 Ni_1 / 3 Mn_1 / 2 Ti_1 / 6 O_2$ 、 $P_2 - A_2 / 3 (Fe_1 / 2 Mn_1 / 2) O_2$ 、 $P' 2 - A_2 / 3 MnO_2$ 、 P_3 または $P_2 - A_0 . 67 Mn_0 . 67 Ni_0 . 33 O_2$ 、 $A_3 V_2 (PO_4)_3$ 、 $AVPO_4 F$ 、 $AVPO_4 F$ 、 $A_3 V_2 (PO_4)_3$ 、 $A_3 V_2 (PO_4)_2 F_3$ 、 $A_3 V_2 (PO_4)_2 F_3$ 、 $A_x Fe_y Mn_z (CN)_6 \cdot nH_2O$ ($0 \leq x, y, z \leq 2$ ； $0 \leq n \leq 10$)、 O_3 、 P_2 および／または $P_3 - A_x Mn_y Ni_z O_2$ ($0 \leq x \leq 1$ および $0 \leq y, z \leq 1$) が挙げられる。 $A_2 Fe_2 (SO_4)_3$ 、 $A_2 Ni_2 SbO_6$ および $A_3 Ni_2 SbO_6$ [式中、これらの化合物中の「A」は、Li、Na および K から選択される 1 以上のアルカリ金属であり、好ましくは Na および／または K であり、もっとも好ましくは Na である]。

【0152】

有利には、本発明によるナトリウムイオンセル（本発明のナトリウムイオンバッテリーで使用されるナトリウムイオンセルを含む）は任意の形態にある電解質を使用することができ、すなわち、固体、液体またはゲル組成物を使用することができる。国際公開第 2020/240290 A1 号に記載されているものなど、非水性電解質は、特に好ましい場合がある。

10

20

30

40

50

【0153】

電解質は、テトラフルオロホウ酸ナトリウム (NaBF_4) および／またはヘキサフルオロリン酸ナトリウム (NaPF_6) など、1以上のナトリウム含有塩を包含することができる。

【0154】

電解質は、 NaTFSI などの1以上のフルオロスルホニル含有塩を包含することができる。

好適な例としては、以下が挙げられる：1) 液体電解質、例えば、エチレンカーボネート (EC)、ジエチルカーボネート (DEC)、プロピレンカーボネート (PC) (好ましくは、1:2:1重量／重量比のEC:DEC:PC混合物として)、ガンマブチロラクトン (GBL) スルホネート、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ジオキソラン、およびそれらの混合物から選択される1以上の溶媒中の、 $>0 \sim 10$ モルのアルカリ金属塩、例えば、 NaPF_6 、 NaBF_4 、ナトリウムビス(オキサレート) (NaBOB)、ナトリウムトリフレート (NaOTf)、 NaTFSI 、 NaFSI 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiBOB 、 LiClO_4 、 LiFSi 、 Li -トリフレートおよびそれらの混合物、すべて、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテル、1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル 2, 2, 2-トリフルオロエチルエーテルまたは1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル 2, 2, 2-トリフルオロエチルエーテルなどのさまざまなタイプのヒドロフルオロエーテルのような希釈剤を含む／含まない。2) 単独または互いに併用して使用される以下のマトリックス材料のいずれか1つに基づくゲル電解質；または、3) 固体電解質、例えば、 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ などのNASICON型、 Na_3PS_4 もしくは Na_3SbS_4 などの硫化物系、 $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}-\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ などの水素化物系、または $\text{Na}_2\text{O} \cdot (8-11) \text{Al}_2\text{O}_3$ などの β -アルミナ系もしくは $\text{Na}_2\text{O} \cdot (5-7) \text{Al}_2\text{O}_3$ などの関連する β' -アルミナ系。

【0155】

1, 3-プロパンジオール環状硫酸塩 (PCS)、P123界面活性剤、トリス(トリメチルシリル)ホスファイト (TMSP)、トリス(トリメチルシリル)ボレート (TMSB)、1-プロペン 1, 3-スルトン、1, 3-プロパンスルトンなどの公知の電解質添加剤も、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン (PVDF-HFP)、ポリ(メチルメタクリレート) (PMMA)、ナトリウムカルボキシメチルセルロース (CMC) およびスチレン-ブタジエンゴム (SBR) などのバインダーと同様に、電解質に包含されることができる。

【0156】

本明細書で使用される場合、「ナトリウムイオンセル」という語句は、任意の電気化学セルを意味するものとして解釈されるべきであり、好適な例としては(本発明はこれらの例に限定されないが)、非水性ナトリウムイオンセル、水性ナトリウムイオンセル、ナトリウム空気セル、ナトリウム酸素セル、再充電可能なナトリウム金属ベースのセル、およびアノードを含まないナトリウムセルが挙げられる。そのような電気化学セルは、任意の小規模または大規模エネルギー貯蔵デバイス、例えば、限定されるものではないが、バッテリー、バッテリーモジュール、バッテリーパック、電気化学デバイス、およびエレクトロクロミックデバイスにおいて利用されることができる。バッテリー、バッテリーモジュール、およびバッテリーパックは、典型的には1以上のナトリウムイオンセルを含み、これらのナトリウムイオンセルの一部またはすべては、直列に接続されることができる。

【図面の簡単な説明】

【0157】

ここで、本発明を、以下の図面を参照して説明する：

【図1】図1は、実施例1に記載するように、 $C/5$ の速度および $2C$ の速度で4.2から0Vまで放電させたフルナトリウムイオンセル (A3PC802) の放電プロファイルを示す。

10

20

30

40

50

【図2】図2は、実施例2に記載するように、 $C/2$ の速度で4.2から0Vまで放電させたフルナトリウムイオンセル（A3PC798）と、2Cの速度で4.2から-2Vまで放電させたフルナトリウムイオンセル（A3PC798）の放電プロファイルを示す。

【図3】図3は、実施例3に記載するように、 $C/2$ の速度で4.2から0Vまで放電させたフルナトリウムイオンセル（A3PC800）と、2Cの速度で4.2から-1.58Vまで放電させたフルナトリウムイオンセル（A3PC802）の放電プロファイルを示す。

【図4】図4は、実施例3に記載するように、2Cの速度で4.2から0Vまで放電させたフルナトリウムイオンセル（A3PC802）と、2Cの速度で4.2から-1.58Vまで放電させたフルナトリウムイオンセル（A3PC802）の放電プロファイルを示す。

【図5】図5は、実施例4に記載するように、 $C/2$ の速度で、4.2から定格容量の約2.5倍（0Vに送達することができる容量に関して）まで放電させたフルナトリウムイオンセル（A3PC765）の放電プロファイルを示す。

【図6】図6は、実施例4に記載するように、図5の放電後に、 $C/2$ の速度で4.2から0Vまで放電させたフルナトリウムイオンセル（A3PC765）の放電プロファイルを示す。

【発明を実施するための形態】

【0158】

電気化学的結果

Naイオン電気化学試験セルは、以下のように構成される：

正極は、活物質（ドープされたニッケル酸塩含有 $O_3/P_2Na_{0.833}Ni_{0.317}Mn_{0.467}Mg_{0.1}Ti_{0.117}O_2$ ）、導電性炭素、バインダーおよび溶媒のスラリーを基材上に溶液流延することによって調製する。使用する導電性炭素は、Timcal Limitedから市販されている。バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVdF）を使用し、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を採用する。炭素コーティングされたアルミニウムホイル上にスラリーを流延し、溶媒の大部分が蒸発して電極フィルムが形成するまで加熱する。次いで、電極を約120℃の動的真空下で乾燥させる。電極フィルムは、重量パーセントで表した以下の成分を含有していた：89%の活物質、5%の導電性炭素、および6%のPVdFバインダー。

【0159】

負極は、硬質炭素活物質（例えば、Kuraray Corporationから市販されているもの）、導電性炭素、バインダーおよび溶媒のスラリーを基材上に溶液流延することによって調製する。使用する導電性炭素は、例えばTimcal Limitedから市販されている。バインダーとしてPVdFを使用し（具体例において特記されない限り）、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を採用する。炭素コーティングされたアルミニウムホイル上にスラリーを流延し、溶媒の大部分が蒸発して電極フィルムが形成するまで加熱する。次いで、電極を約120℃の動的真空下でさらに乾燥させる。負極フィルムは、重量パーセントで表した以下の成分を含有する：88%の活物質（硬質炭素）、3%の導電性炭素、および9%のPVdFバインダー。

【0160】

負極および／または正極集電体として使用される炭素コーティングされたアルミニウム材料は、Showa Denko Incによって供給されるSDXTM材料、またはARMORによって供給されるEn'Safe（登録商標）集電体である。

パウチセルを作製するための一般的手順

ナトリウムイオンパウチセルを、活物質電極、セパレーターおよび電解質を使用して構築し；アルミニウムタブを電極のそれぞれに接続し、セルを、ポリマーコーティングされたアルミニウムパウチに入れた。本明細書で使用される3電極Naイオンパウチセルは、正方形の負極（4.8cm²）および正方形の正極（4.0cm²）を含み、これらは、2層のポリオレフィンセパレーター（Asahi KaseiのND525グレードまた

10

20

30

40

50

はCelgard（登録商標）2500グレードなど）か、または1層のポリオレフィンセパレーターおよび1層のガラス繊維（Whatman GF/Aグレード）セパレーターのいずれかによって分離され、その間に第3のNa参照電極が挿入される。次いで、適切な Na^+ ベースの電解質をセル（国際特許出願公開第2020/240209 A1号に記載されているタイプのものなど）に加える。その後、セルアセンブリーを、電気化学的試験の準備が整ったAl積層パウチ材料内に真空下で気密封止する。

セル試験

セルは、定電流サイクル技術（完全に充電された状態で定電圧、本明細書では4.2 Vを印加する）を使用して、以下のように試験される。

【0161】

セルは、所定の電流密度において、予め設定された電圧限界の間でサイクルに供する。Maccor Inc.（Tulsa、オクラホマ州、米国）からの市販のバッテリーサイクラーを使用する。充電すると、カソード活物質からアルカリイオンが抽出される。放電中に、アルカリイオンはカソード活物質中に再挿入される。以下の実施例において、 $\pm C/10$ または $\pm C/5$ （以下に詳述する）のいずれかにおける4.2~0 Vの間の第1のサイクルは、コンディショニング/フォーメーションサイクルの一例である。

【実施例】

【0162】

実施例1（本発明によるものではない）

セルの「真のSOC」に対する、4.2 Vから0 Vまででの異なる放電速度の影響

4.2 Vから0 Vまで放電時の30分休止期間後に、ナトリウムイオンセルの真のSOCに対する異なる放電速度の影響を試験するために実験を行った。

【0163】

単一セル（A3PC802）を、上記の一般的手順に従って調製した。1つの放電ではセルを $C/5$ （0.2 Cまたは5時間放電）の速度で4.2から0 Vまで放電させ、他の放電ではセルを2 C（ $C/0.5$ または30分放電）の速度で4.2 Vから0 Vまで放電させた。

【0164】

図1に示す結果によって例示されるように、0 Vで送達される mAh/g cathode 単位での比容量（カソード中の活物質質量に基づく重量）は、 $C/5$ の速度で行われた同じ放電と比較して、2 Cの速度でより低かったことを観察することができる。

【0165】

この（速度論的）効果は、より速い放電速度（すなわち、2 Cの速度）に比べ、より遅い放電速度（すなわち、 $C/5$ の速度）において、より多くの Na^+ がアノードからカソードに挿入される可能性があることに起因する。

【0166】

しかしながら、この実験において特に興味深いことは、0 Vまでの放電操作直後の開回路条件下での30分休止期間の最後に、セルの開回路電圧を観察することであった（すなわち、定電流放電事象）。この電圧は、「跳ね返り(bounce back)」開回路電圧（OCV）とよぶことができる。

【0167】

図1の挿入図によって示されるように、「跳ね返り」OCVは、2 Cの速度で0 Vまで放電されたセルの方が、 $C/5$ の速度で0 Vまで放電されたセルよりも大きかった。したがって、 $C/5$ の速度で0 Vまで放電されたセルの真のSOCは、2 Cの速度で0 Vまで放電されたセルの真のSOCよりも低いことが分かった（すなわち、それぞれ1.70 V対1.94 V）。

【0168】

したがって、1.70 Vの方が0 Vに近いので、 $C/5$ の速度で0 Vまで放電されたセルは、2 Vの速度で0 Vに放電された比較セルよりも安全な状態を達成するのに有利であると結論付けることができる。言い換えれば、 $C/5$ の速度で0 Vまで放電されたセルは

10

20

30

40

50

、2 C の速度で 0 V まで放電されたセルよりも低い真の SOC を有する。

実施例 2（本発明による）

ナトリウムイオンセルの真の SOC に対する過放電の効果

以下の表 1 は、4.2 V から 0 V または過放電電圧まで放電させた 3 電極セルのいくつかの関連するサイクル測定基準を示す。これらのセルを以下のようなサイクルに供した：
サイクル 1 = $\pm C / 10$ （コンディショニング／フォーメーションサイクル）。

サイクル 2～5： $\pm C / 2$ で 4.2～0 V、0 V までの 5 回目の放電（D5）後に 30 分間休止。30 分休止期間は、セルの電圧の「跳ね返り」作用を測定するためのものである。

サイクル 6～9： $\pm C / 2$ で 4.2～過放電、各過放電事象の後に 30 分休止。

サイクル 10～13：過放電サイクル後のサイクル安定性の比較のために、ふたたび $\pm C / 2$ で 4.2～0 V。

【0169】

表 1 の主要な測定基準は以下の通りである：

D6 Overdisch V：これは、過放電状態の終了時のフルセルの電圧を示す。

D6-D5 Cap：ちょうど 0 V まで放電された場合と比較して、負の電圧まで過放電されたときに Na イオンセルから得ることができる容量増大を示す。

D5-D6 OCV：これは、D5（0 V まで）および D6（過放電 V まで）の放電事象後の 30 分休止後のセルの OCV を比較している。負の値は、「真の SOC」が過放電事象中に低下したことを示す。

【0170】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1 ±C/2の速度におけるナトリウムイオンセルのさまざまな負電圧への過放電の効果の比較

セル	C/A	D5 Cap (mAh/g _{cathode})	D6 Cap (mAh/g _{cathode})	D6 カソード、 アノード 電位 (V vs Na/Na ⁺)	D6 Overdisch V (V)	D6 – D5 Cap (mAh/g _{cathode})	D5 OCV (V)	D6 OCV (V)	D5 – D6 OCV (mV)	D9 Cap (mAh/g _{cathode})	D10 Cap (mAh/g _{cathode})
A3PC794	2.17	121.89	122.94	1.56, 2.10	-0.54	1.05	1.764	1.727	-36.7	122.44	120.89
A3PC795	2.19	121.12	123.16	1.47, 2.50	-1.04	2.04	1.772	1.706	-66.1	122.51	120.10
A3PC796	2.16	121.83	125.12	2.08, 3.50	-1.42	3.28	1.769	1.667	-101.4	124.25	120.92
A3PC797	2.22	122.07	125.61	1.77, 3.45	-1.68	3.63	1.753	1.641	-112.1	124.72	121.27
A3PC798	2.16	121.76	127.30	1.59, 3.60	-2.01	5.54	1.771	1.605	-166	124.92	119.26
A3PC799	1.63	121.40	123.29	1.69, 2.70	-1.01	1.89	1.831	1.777	-54.3	122.00	119.90
A3PC800	1.87	123.07	124.80	1.78, 2.80	-1.02	1.72	1.83	1.775	-54.6	123.58	121.62

【0171】

上記表1に示す結果によって示されるように、各場合について、±C／2の速度での0Vまでの放電操作後の30分休止期間後に観察される電圧（D5、8列目）を、±C／2での上記過放電電圧（6列目）までの放電操作後の30分休止期間後に観察される電圧（D6、9列目）から差し引くことにより、負電圧が観察された（10列目）。したがって、各セルの真のSOCは、セルを－0.1V未満の電圧まで放電した結果、低下することが見出された。

【0172】

したがって、本発明に起因する、特に、ナトリウムイオンセルを－0.1V未満の電圧

10

20

30

40

まで放電させることから生じる効果は、得られるナトリウムイオンセルからの真の充電状態が、比較ナトリウムイオンセルを -0.1 V 以上の電圧まで（すなわち、 0 V の電圧まで）放電させた場合よりも低いことである。

【0173】

さらに、過放電事象後にセルを 4.2 V から 0 V まで放電させる場合、容量値（D10、12列目）は、過放電事象前の容量値（D5、3列目）と比較して、容量低下が極めて少ないことを示す。さらに、各セルの4回の過放電サイクルの間、容量値は極めて類似していた（D6、4列目、およびD9、11列目の比較によってわかる）。したがって、明らかに、 -0.1 V 未満の電圧までセルを放電させることは、セル性能の実質的な劣化を引き起こさない。表1の3電極ナトリウムイオンセルに基づく結果は、例えば、任意の商業的用途で使用される2電極ナトリウムイオンセルにも直接移転可能であり、したがって、同じ結論を下すことができる。

10

【0174】

図2は、表1に示したセルA3PC798のD5およびD6放電サイクルプロファイルを示す。挿入図は、開回路条件下での30分休止期間にわたるOCV「跳ね返り」作用を示す。セルA3PC798の -2.01 V までの過放電（表1、6列目）は、 $5.54\text{ mA h/g cathode}$ の容量増大をもたらした（表1、7列目）、過放電事象後のセルの「真のSOC」は約 0.166 V 低かったことが分かる。さらに、表1のD6（4列目）およびD9（11列目）の容量値の精査から、ナトリウムイオンセルが、 -1 V またはさらに -2 V などの負電圧まで過放電された場合、安定したサイクルを示すことが分かる（これらは3電極セルであるため、表1は、過放電D6サイクルの最後のカソードおよびアノードの電位も提供する）。

20

【0175】

非常に有利には、各場合について、セルを 4.2 V から過放電電圧まで放電させることによって達成される容量（4列目）から、セルを 4.2 V から 0 V まで放電させることによって達成される容量（3列目）を差し引くと、セル容量の増大、すなわち、約 $1\sim 5.5\text{ mA h/g cathode}$ が観察され（7列目）、これは、セル容量の約 $1\sim 4.6\%$ である。言い換えると、各々の過放電セルの $V_{\min}$ において（電流が依然として引き込まれている場合）、これらのセルは、約 $-1\sim -4.6\%$ SOCの負の瞬間的SOC値を示した。例：A3PC798の場合： $(5.54/121.76) \times 100\% = -4.55\% \text{ SOC}$

30

したがって、本発明に起因する、特に、ナトリウムイオンセルを -0.1 V 未満の電圧まで放電させることから生じる別の効果は、得られるナトリウムイオンセルからの容量が、比較ナトリウムイオンセルを -0.1 V 以上の電圧まで（すなわち、 0 V の電圧まで）放電させた場合よりも大きいことである。

【0176】

本出願人は、この容量の増大が、アノードに存在していたが、ナトリウムイオンセルの通常の動作ウィンドウ（例えば、 $4.2\sim 0\text{ V}$ ）内に「接近する」ことができなかった Na^+ に起因することを理解する。したがって、本発明によるセルを過放電させる（すなわち、 -0.1 V 未満の電圧まで）ことによって、今度はこれらの Na^+ がアノードからカソードへと往復させられ、したがって、可逆容量に寄与する。

40

【0177】

このように、本発明に起因する、特に、ナトリウムイオンセルを -0.1 V 未満の電圧まで放電させることから生じる更なる効果は、負の充電状態を達成することができる点である。本発明の以前は接近することができなかったセル容量は、今や本発明により接近可能である。

【0178】

したがって、本出願人は、驚くべきことに、ナトリウムイオンセルを -0.1 V 未満の電圧まで放電させることによって、セルがより安全になり、続いてサイクル安定性などのセル性能が損なわれないことを発見した。さらなるセル容量への接近もまた、本発明に従

50

って達成される。

実施例 3 (本発明による)

ナトリウムイオンセルに対する放電速度の検討

この実験の目的は、ナトリウムイオンセルを、より速い放電速度でより低い「真の SOC」に達するようにすることができるかどうかを決定することであった。これらの 3 電極セルを以下のようなサイクルに供した：

サイクル 1 = $\pm C / 5$ (コンディショニング / フォーメーションサイクル)。

サイクル 2 ~ 4 : $\pm C / 2$ (充電) / $-2 C$ (放電) で 4.2 ~ 0 V、0 V までの各放電サイクル後に 30 分休止。30 分休止期間は、セルの電圧の「跳ね返り」作用を測定するためのものである。

サイクル 5 ~ 7 : $\pm C / 2$ (充電) / $-2 C$ (放電) で 4.2 ~ 過放電、各過放電事象の後に 30 分休止。これらのサイクルからのデータを用いて、過放電事象後の緩和状態 (開回路条件) におけるセルの OCV を、0 V での放電後の 30 分休止後の OCV と比較することができる。過放電後のより低い OCV は、過放電後にセルの「真の SOC」が低下するという証拠を提供する。

サイクル 8 ~ 10 : 過放電サイクル後のサイクル安定性を比較するために、ふたたび $+C / 2$ (充電) / $-2 C$ (放電) で 4.2 ~ 0 V (各放電サイクル後に 30 分休止)。

【0179】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2 2Cの速度におけるNaイオンセルのさまざまな負電圧への過放電の効果の比較

セル	C/A	D4 Cap (mAh/g _{cathode})	D5 Cap (mAh/g _{cathode})	D5 カソード、 アノード 電位 (V vs Na/Na ⁺)	D5 Overdisch V (V)	D5 - D4 Cap (mAh/g _{cathode})	D4 OCV (V)	D5 OCV (V)	D4 - D5 OCV (mV)	D7 Cap (mAh/g _{cathode})	D8 Cap (mAh/g _{cathode})
A3PC801	2.39	114.53	117.00	2.08, 3.51	-1.43	2.48	1.988	1.908	-80.0	116.06	112.94
A3PC802	1.92	115.83	120.05	2.07, 3.65	-1.58	4.22	1.943	1.831	-112	119.32	115.43
A3PC803	1.93	114.77	118.19	2.36, 3.80	-1.44	3.42	1.973	1.878	-95.9	117.44	114.12

【0180】

表 2 の精査から、表 1 に示した結果と同様に、ナトリウムイオンセルを - 0 . 1 V 未満の電圧まで放電させると、- 0 . 1 V 以上の電圧まで（すなわち、0 V の電圧まで）放電させた比較のナトリウムイオンセルよりも低い真の充電状態を有するナトリウムイオンセルがもたらされると、再度結論付けることができる。これは、10 列目の各セルで負の電圧が観測されることによって証明される。この値は、同様に、上記過放電電圧（6 列目）までの放電操作後の 30 分休止期間後に観察される電圧（D 5、9 列目）から、0 V までの放電操作後の 30 分休止期間後に観察される電圧（D 4、8 列目）を差し引くことにより計算した。

【0181】

しかしながら、表1に示した結果と表2に示した結果との違いは、表1のセルが $C/2$ ($0.5C$ または2時間)の速度で放電され、表2のセルが $2C$ ($C/0.5$ または30分)の速度で放電されたことである。したがって、表2のセルは、表1で放電させたセルよりも4倍速く放電された。

【0182】

$2C$ の速度での過放電事象後にセルを $4.2V$ から $0V$ まで放電させる場合、容量値(D8、12列目)は、過放電事象前の容量値(D4、3列目)と比較して、容量低下が極めて少ないことを示す。さらに、各セルの3回の過放電サイクルの間、容量値は極めて類似していた(D5、4列目、およびD7、11列目の比較によってわかる)。したがって、明らかに、 $C/2$ (例えば、 $2C$)の速度で $-0.1V$ 未満の電圧までセルを放電させることは、セル性能の実質的な劣化を引き起こさない。これは、安全なセルを迅速に調製できることを意味するため、特に有利である。

10

【0183】

表2の3電極ナトリウムイオンセルに基づく結果は、例えば、任意の商業的用途に使用される2電極ナトリウムイオンセルにも直接移転可能であり、したがって、同じ結論を下すことができる。

【0184】

さらに、表1と表2との間で類似のセル設計(C/A 物質収支など)のナトリウムイオンセルを比較することによって、過放電電圧までのより速い放電速度の適用を、さらに理解することができる。

20

【0185】

一例として、図3で、 $C/2$ の放電速度で $4.2V$ から $0V$ まで放電させたナトリウムイオンセル(表1に示すセルA3PC800:112、3分で完全放電)と、 $2C$ の放電速度で $4.2V$ から $-1.58V$ まで放電させた比較ナトリウムイオンセル(表2のセルA3PC802:ちょうど27.7分で完全放電)を比較する。

【0186】

$0V$ では、A3PC802が、実施例1で示された速度論的效果により、A3PC800よりも低い容量を示すことが予想された。

しかしながら、驚くべきことに、A3PC802を $2C$ の放電速度で $-1.58V$ まで放電させた場合、得られた容量は、 $C/2$ の放電速度で $0V$ まで放電させたA3PC800の容量に匹敵していた: A3PC800-123.07mAh/gカソード(表1、3列目)、A3PC802-120.05mAh/gカソード(表2、4列目)。

30

【0187】

しかしながら、特に驚くべきことに、図3の挿入図に示されるように、セルA3PC802の「真のSOC」(すなわち、30分間後に $1.831V$ -表2、9列目)は、セルA3PC800のそれ(すなわち、30分間後に $1.83V$ -表1、8列目)と同等であった。

【0188】

したがって、上記のように、そして実施例2によって裏付けられるように、ナトリウムイオンセルを $-0.1V$ 未満の電圧まで安全に放電させることができるという驚くべき所見に加えて、さらに驚くべきことに、実施例3によって裏付けられるように、より速い放電速度を、得られたナトリウムイオンセルから充電のすべてまたは実質的にすべてを消散させるために安全に使用することもできる。したがって、 $2C$ の放電速度で $-0.1V$ 未満の電圧まで放電させたナトリウムイオンセルは、 $C/2$ の放電速度で $0V$ (すなわち $-0.1V$ 以上)の電圧まで放電させた比較ナトリウムイオンセルの安全性より安全であるか、または少なくとも同等に安全である。言い換えると、 $2C$ の速度で $-1.58V$ まで放電させたセルは、 $C/2$ の速度で $0V$ まで放電させたセルよりも低いか、または同等の真のSOCを有する。したがって、商業的製造業者は、例えば、貯蔵および/または輸送および/または維持するのに特に安全なセルを、長期間にわたってプロセスを実施するこ

40

50

となく調製することができる。

【0189】

いくつかのさらなる結論は、図4を参照して行うこともできる。

図4は、2Cの放電速度におけるA3PC802の4.2Vから0Vまでの放電と、同じ2Cの放電速度におけるA3PC802の4.2Vから-1.58Vまでの放電を比較したものである。

【0190】

図4に例示するように、4.2Vから0Vまでの放電による「真のSOC」は1.94Vであることが見いだされたが、4.2Vから-1.58Vまでの「真のSOC」放電は1.83Vであることが見いだされた。したがって、さらにこれらの所見により、C/2の放電速度で-0.1V未満の電圧まで放電させたナトリウムイオンセルは、0V（すなわち、-0.1V以上）の電圧まで放電させた比較ナトリウムイオンセルの安全性より安全であるか、または少なくとも同等に安全であると結論付けられる。

10

【0191】

これらの結果の意味は、ナトリウムイオンセルを迅速に安全な状態にすべき場合、ナトリウムイオンセルをちょうど0Vまで放電させるのとは対照的に、ナトリウムイオンセルを過放電電圧（負電圧）までより速い速度で放電させることが実質的に有益であることを実証するので、核心を突いている。

実施例4（本発明による）

ナトリウムイオンセルの著しい過充電に関連する危険の検討

20

実施例2および3は、ナトリウムイオンセルが、将来的セル性能を損なうことなく、-0.1V未満の電圧まで過放電される能力を有することを実証する。しかしながら、本出願人は、ナトリウムイオンセルは、状況によっては無制限に過放電させることができず、それを超えると、かなりの程度まで過放電された場合にナトリウムイオンセルの将来的性能が損なわれるような、限界があることを見出した。

【0192】

図5は、表1に示すセルA3PC794～A3PC798と同じセル設計を有するセルA3PC765の3電極サイクル曲線を示し（A3PC765のC/A物質収支は2.28であった）、セルA3PC765は、極端な過放電条件をシミュレートするために、C/2の放電速度で4.2Vからその定格容量の約2.5倍までのサイクルに供された。

30

【0193】

図に示すように、0Vを超えると、アノード電位は着実に上昇し続けた後、5.2V vs Na/Na+を超える非常に高い電位に達した：このような電位は炭酸エステル電解質の酸化安定性限界をはるかに上回っており、継続的な放電によりアノードの電位がこのような高い値にとどまったことは驚くべきことではない（継続的な電解質の分解に起因する）。

【0194】

同時に、カソード電位は着実に低下し続け、そのサイクルプロファイルは著しい混乱を伴っていた。高電位アノードで生じた酸化電解質種がカソードに移動し、そのような混乱を引き起こした可能性がある。図5の挿入図に示すように、過放電事象後に約13時間にわたりセルを静置した後、このセルのOCVを測定した。見て分かるように、極端な過放電は負の真の充電状態をもたらし、これは、極端な過放電事象後に最長16時間にわたり維持された。

40

【0195】

図6はさらに、図5の過放電事象後の、C/2の放電速度でのA3PC765の4.2Vから0Vまでサイクル曲線を表す。

図6から分かるように、A3PC765を続いてC/2の放電速度で4.2～0Vの間でサイクルに供した場合、カソードは、今度は、13.4mAh/g、すなわち、図5の過放電事象の前にC/2の放電速度で4.2～0Vの間でサイクルに供されたときに送達することができた容量（118.6mAh/g）のちょうど約11%しか、送達すること

50

ができなかった。

【0196】

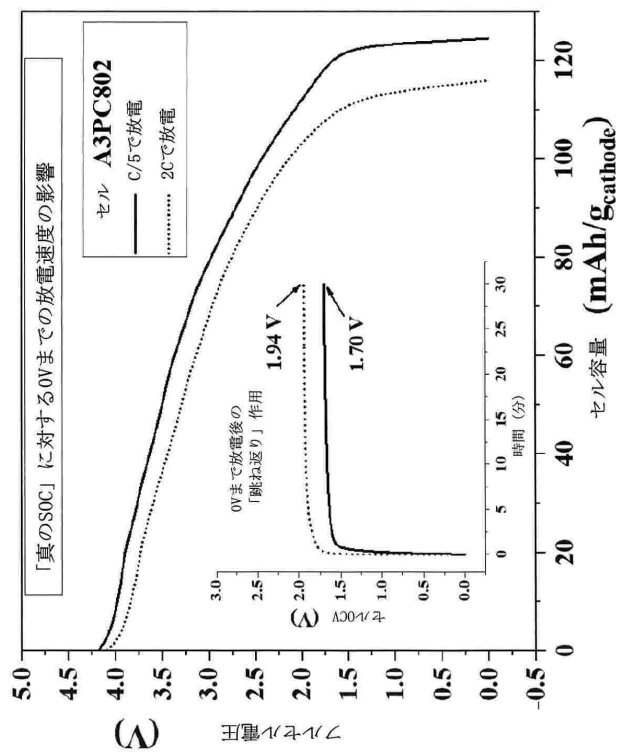
したがって、実施例4のこれらの結果により、ナトリウムイオンセルは負電圧まで過放電されることができるが、それを超えると、かなりの程度まで過放電された場合にナトリウムイオンセルの将来的性能が損なわれるような、限界があると結論付けられる。過放電限界は、例えば、本明細書に開示されるように、 -5 V 、所望により -4.5 V 、所望により -2.5 V であることができる。

【0197】

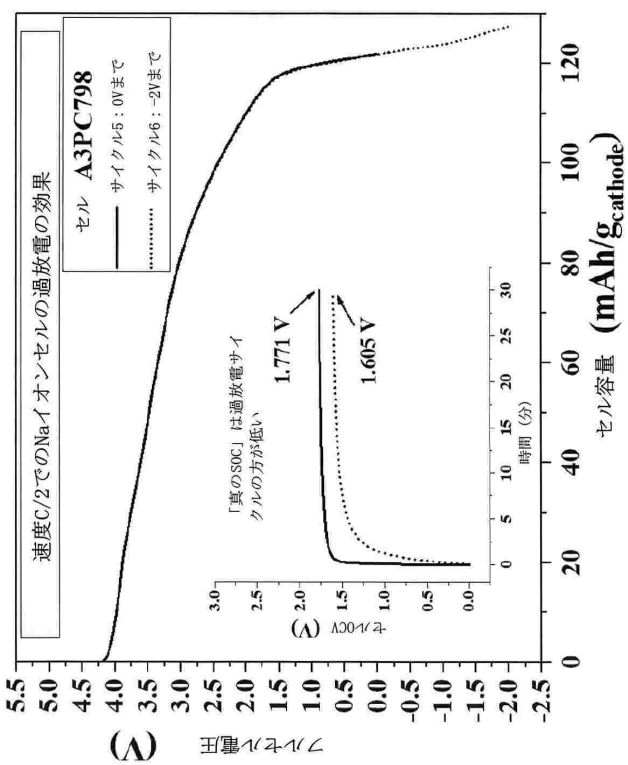
言うまでもなく、当業者なら、下限（すなわち、例えば -5 V を超える）が、異なるセル設計（例えば、その中で使用されるカソードまたはアノード活物質を含む）によって達成され得ることも理解するであろう。このような異なるセル設計は、本発明の範囲内に含まれることが意図される。

【図面】

【図1】



【図2】



10

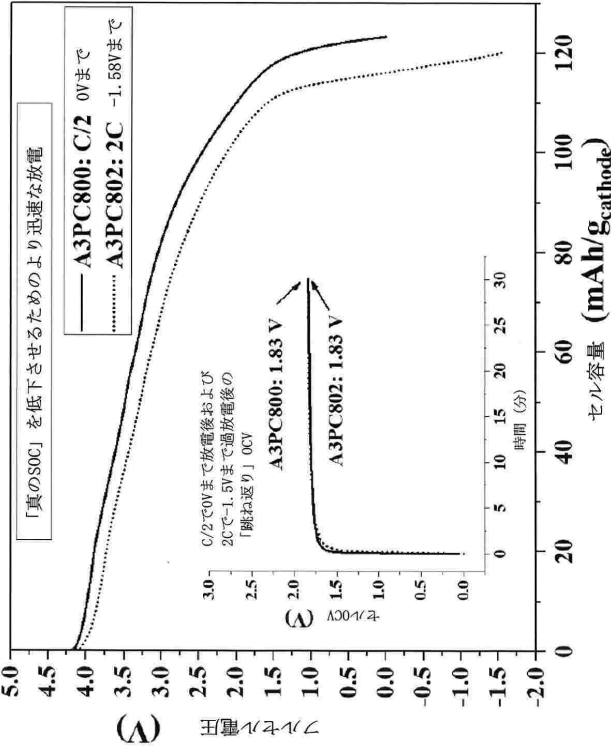
20

30

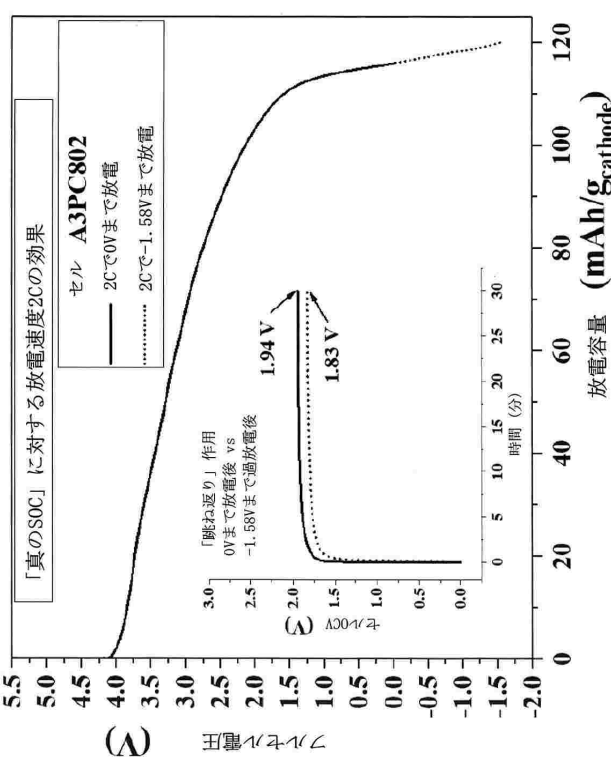
40

50

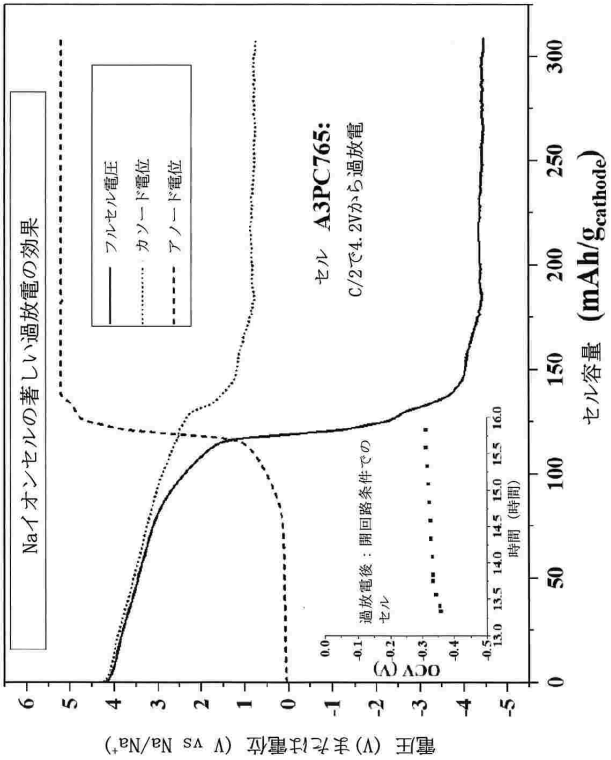
【図 3】



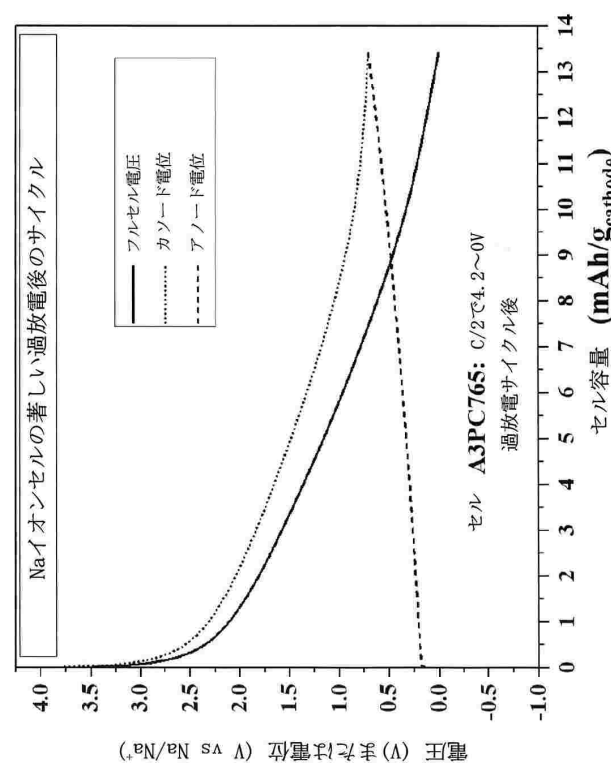
【図 4】



【図 5】



【図 6】



10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2022/051933

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M10/054 H01M10/44 H01M4/38 H01M4/131 H01M4/133 ADD.		
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) H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ZHOU QUAN ET AL: "Thermal Stability of High Power 26650-Type Cylindrical Na-Ion Batteries", CHINESE PHYSICS LETTERS , vol. 38, no. 7 3 July 2021 (2021-07-03), page 076501, XP055900183, GB ISSN: 0256-307X, DOI: 10.1088/0256-307X/38/7/076501 Retrieved from the Internet: URL:https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0256-307X/38/7/076501/pdf [retrieved on 2022-03-11] cited in the application Safety Test Results of High Power 26650-Type Cylindrical NIBs (076501-3&4); figure 2d -/--	1-31
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "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 "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 October 2022		Date of mailing of the international search report 28/10/2022
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Mugnaini, Veronica

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2022/051933

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	----- WO 2016/027082 A1 (FARADION LTD [GB]) 25 February 2016 (2016-02-25) cited in the application the whole document -----	1-31

1

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/GB2022/051933

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2016027082 A1	25-02-2016	CN 107078350 A	18-08-2017
		EP 3183768 A1	28-06-2017
		JP 2017531300 A	19-10-2017
		JP 2020145207 A	10-09-2020
		JP 2022141961 A	29-09-2022
		KR 20170044178 A	24-04-2017
		KR 20210103594 A	23-08-2021
		US 2017237270 A1	17-08-2017
		US 2022014029 A1	13-01-2022
		WO 2016027082 A1	25-02-2016

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,J
M,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,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,ST,SV,SY,T
H,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW
イギリス国 サウス ヨークシャー エス1 4ディピー シェフィールド ポートベロー 217 ジ
イノベーション センター, ファラディオン リミテッド
(72)発明者 ライト, クリストファー・ジョン
イギリス国 サウス ヨークシャー エス1 4ディピー シェフィールド ポートベロー 217 ジ
イノベーション センター, ファラディオン リミテッド
(72)発明者 ルドラ, アシシュ
イギリス国 サウス ヨークシャー エス1 4ディピー シェフィールド ポートベロー 217 ジ
イノベーション センター, ファラディオン リミテッド
F ターム (参考) 5H017 AA03 EE05 HH10
5H029 AJ12 AJ14 AK01 AK03 AL02 AL03 AL06 AL07 AL08 AL11
AM02 AM03 AM04 AM07 CJ16 HJ17 HJ18 HJ19