

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-510936

(P2016-510936A)

(43) 公表日 平成28年4月11日 (2016.4.11)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/39 (2006.01)	HO 1 M 10/39 Z	5 H O 1 1
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	5 H O 2 9
HO 1 M 4/42 (2006.01)	HO 1 M 4/42	5 H O 5 0
HO 1 M 4/46 (2006.01)	HO 1 M 4/46	
HO 1 M 4/40 (2006.01)	HO 1 M 4/40	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2015-562368 (P2015-562368)
 (86) (22) 出願日 平成26年3月14日 (2014.3.14)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年9月28日 (2015.9.28)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2014/000617
 (87) 国際公開番号 W02014/140792
 (87) 国際公開日 平成26年9月18日 (2014.9.18)
 (31) 優先権主張番号 61/781,500
 (32) 優先日 平成25年3月14日 (2013.3.14)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 596060697
 マサチューセッツ インスティテュート
 オブ テクノロジー
 アメリカ合衆国マサチューセッツ州021
 39ケンブリッジ, マサチューセッツ・ア
 ヴェニュー・77
 (71) 出願人 515009457
 トータル マーケティング サービスーズ
 フランス国 エフ-92800 プテオ,
 ラ デファンス 10, クール ミッ
 シュレ, 24
 (74) 代理人 100078282
 弁理士 山本 秀策
 (74) 代理人 100113413
 弁理士 森下 夏樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 置換塩電極を有する高アンペア数バッテリー

(57) 【要約】

電気化学電池は、第1の活性金属を含む負極、第2の活性金属を含む正極、ならびにこれらの2種の活性金属の塩、カソード金属の塩、およびアノード金属の塩を含む電解質を含む。動作中、電解質の組成は、充電モードにおいて、アノード塩の塩が減少する一方、カソード塩の塩が増大し、放電モードにおいて、アノード塩の塩が増大する一方、カソード塩の塩が減少するように変動する。この電池は、電気エネルギーを貯蔵するため、および無停電電力システムの一部としての電気エネルギーの源としての両方で動作可能である。この電池は、間欠的な再生可能エネルギー源によって生成される電気エネルギーを貯蔵するのに特に適している。

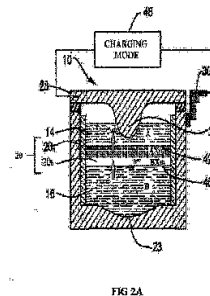


FIG 2A

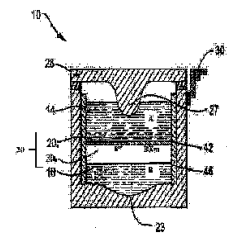


FIG 2B

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 の活性金属を含む負極を画定する第 1 の相；

前記第 1 の相から分離され、第 2 の活性金属を含む正極を画定する第 2 の相；ならびに前記第 1 の相と第 2 の相との間にあり、かつ前記第 1 の活性金属の塩および前記第 2 の活性金属の塩を含む電解質を画定する第 3 の相であって、前記第 3 の相は第 1 および第 2 の界面を画定し、前記第 1 の相は、前記第 1 の界面で前記第 3 の相と接触しており、前記第 2 の相は、前記第 2 の界面で前記第 3 の相と接触している、第 3 の相を備える電気化学電池。

【請求項 2】

前記第 2 の相が、ニッケル、鉄、銅、鉛、亜鉛、ビスマス、スズ、アルミニウム、およびこれらの組合せからなる群から選択される、請求項 1 に記載の電気化学電池。

【請求項 3】

前記第 2 の相が、ビスマス中に 20 モル % の鉛を有する合金を含む、請求項 2 に記載の電気化学電池。

【請求項 4】

前記第 1 の相が、アルカリ金属を含む、請求項 1 に記載の電気化学電池。

【請求項 5】

前記アルカリ金属が、リチウム、ナトリウム、およびこれらの組合せからなる群から選択される、請求項 4 に記載の電気化学電池。

【請求項 6】

前記第 1 の相が、アルカリ土類金属を含む、請求項 1 に記載の電池。

【請求項 7】

前記アルカリ土類金属が、マグネシウム、カルシウム、およびこれらの組合せからなる群から選択される、請求項 1 に記載の電気化学電池。

【請求項 8】

前記電解質が、前記第 1 および第 2 の活性金属の塩をさらに含み、前記第 1 および第 2 の活性金属の前記塩が、ハロゲン化物、硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩、およびこれらの組合せからなる群から選択される、請求項 1 に記載の電気化学電池。

【請求項 9】

前記ハロゲン化物が、塩化物、臭化物、ヨウ化物、およびこれらの組合せからなる群から選択される、請求項 8 に記載の電気化学電池。

【請求項 10】

前記電解質が、非活性金属の塩をさらに含む、請求項 1 に記載の電気化学電池。

【請求項 11】

前記非活性金属がカリウムである、請求項 10 に記載の電気化学電池。

【請求項 12】

$Li | PbCl_2$ 電気化学電池、 $Li | FeCl_2$ 電気化学電池、または $Li | LiBr - PbBr_2 | Pb$ 電気化学電池である、請求項 1 に記載の電気化学電池。

【請求項 13】

前記第 1、第 2、および第 3 の相が、約 700 またはそれ未満から独立に選択される熔融温度を有する、請求項 1 に記載の電気化学電池。

【請求項 14】

前記第 1、第 2、および第 3 の相が、約 200 ~ 約 300 から独立に選択される熔融温度を有する、請求項 1 に記載の電気化学電池。

【請求項 15】

前記第 1、第 2、および第 3 の相が、熔融状態にある、請求項 1 に記載の電気化学電池。

【請求項 16】

ポリマーで被覆された内壁を有する容器をさらに備える請求項 1 に記載の電気化学電池

10

20

30

40

50

であって、前記 3 つの相が前記容器内に配置されている、電気化学電池。

【請求項 17】

前記ポリマーが、ポリ（オキシエチレン）メタクリレート - g - ポリ（ジメチルシロキサン）である、請求項 16 に記載の電気化学電池。

【請求項 18】

電気エネルギーを外部回路と交換する方法であって、

請求項 1 に記載の電気化学電池を提供するステップと；

前記電気化学電池を外部回路に接続するステップと；

前記第 1 の相と前記第 3 の相との間で前記第 1 の活性金属の移動を駆動し、前記第 3 の相と前記第 2 の相との間で前記第 2 の活性金属の移動を駆動するように、前記外部回路を動作させるステップと

10

を含む、方法。

【請求項 19】

前記外部回路が、前記第 1 の活性金属を前記第 1 の相から前記第 3 の相に駆動し、前記第 2 の活性金属を前記第 3 の相から前記第 2 の相に駆動し、それによって前記電気化学電池を放電させる、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

前記外部回路が、負荷、送電線、発電所、またはこれらの組合せを備える、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 21】

20

前記発電所が、太陽、風、河川、潮、熱、またはこれらの組合せからの電気を利用する、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

前記第 1、第 2、および第 3 の相が、約 200 ~ 約 300 から独立に選択される熔融温度を有する、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 23】

前記電気化学電池を、約 500 またはそれ未満の温度で動作させる、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 24】

前記電解質が、非活性金属の塩をさらに含む、請求項 18 に記載の方法。

30

【請求項 25】

前記非活性金属がカリウムである、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 26】

第 1 の活性金属を含む負極を画定する第 1 の相；

前記第 1 の相から分離され、第 2 の活性金属を含む正極を画定する第 2 の相；

前記第 1 の活性金属の塩を含むアノード液を画定する第 3 の相であって、前記第 1 の相が、第 1 の界面で前記第 3 の相と接触している、第 3 の相；

前記第 2 の活性金属の塩を含むカソード液を画定する第 4 の相であって、前記第 2 の相が、第 2 の界面で前記第 4 の相と接触している、第 4 の相；および

前記第 3 の相と第 4 の相との間に配置され、かつ前記第 3 の相および第 4 の相と接触している選択的イオン伝導性セパレーターを備える電気化学電池。

40

【請求項 27】

第 1 の活性金属を含む負極を画定する第 1 の相；

前記第 1 の相から分離され、第 2 の活性金属を含む正極を画定する第 2 の相；

前記第 1 の相と第 2 の相との間にあり、かつ前記第 1 の活性金属の塩および前記第 2 の活性金属の塩を含む電解質を画定する第 3 の相であって、前記第 2 の相が、界面で前記第 3 の相と接触している、第 3 の相；ならびに

前記第 1 の相と第 2 の相との間に配置され、かつ前記第 1 の相および第 2 の相と接触している選択的イオン伝導性セパレーター

50

を備える電気化学電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本特許出願は、2013年3月14日に出版された米国仮特許出願第61/781,500号の利益を主張する。この米国仮特許出願の開示内容全体が、参考として本明細書に援用される。

【0002】

連邦政府による資金提供を受けた研究開発に関する陳述

10

本発明は、ARPA-Eによって授与されたDE-AR0000047の下での政府支援によって成された。米国政府は、本発明において一定の権利を有する。

【0003】

技術分野

本発明は、エネルギーのダイナミックストレージで使用するためのガルバーニ電気化学電池、より具体的には、高電流で動作するこれらのガルバーニ電池に関する。

【背景技術】

【0004】

背景

米国における電気エネルギー生成は、様々なエネルギー源、例えば、化石、核、太陽、風、および水力発電などに頼っている。化石燃料の先細りする供給の懸念に伴って、エネルギーサプライチェーンの大きな課題の一つは、供給と需要のバランスを取ることである。特に、風または太陽などのエネルギーの再生可能な供給源の固有の間欠性を管理することは、大規模でのこれらの採用を可能にするのに重要である。問題の一部は、効率的かつ対費用効果の高い方法で電気エネルギーを貯蔵することができないことである。合金化/脱合金化反応で液体金属を使用する電気化学電池が開発されているが、一般に、約1ボルトまたはそれ未満の低電圧で動作する。低コスト材料の使用を維持しながらより高い電圧の電池を可能にすると、これらのデバイスのコストが著しく低下し、これらの効率がさらに改善されるはずである。

20

【発明の概要】

30

【課題を解決するための手段】

【0005】

実施形態の概要

低コストの電極および電解質を使用するガルバーニ電池が提供され、その動作は、充電の際のアノード金属タイプの塩からカソード金属タイプまたは半金属の塩への電解質中での塩の電気化学的置換、および放電の際の逆の電気化学的置換に頼っている。これらの電池は、活性金属イオン電池または活性金属イオンエネルギー貯蔵電池と本明細書で呼ばれ、金属および塩の固相または液相のいずれかをを用いて動作し得る。これらの電池は、高電圧でエネルギーを送達および貯蔵し、以前の合金化/脱合金化電池から予想される一般的な電圧/電力の2倍超の高電流密度に耐え得る。より高い化学エネルギー反応を利用することによって、活性金属イオン電池を、より幅広い対費用効果の高い金属、半金属、および塩から組み立てることができ、候補電極の選択を拡張し、より低い動作温度を潜在的に可能にすることができる。さらに、本願発明のより高い電圧は、グリッド上で使用するのに十分であり、かつ、より低い電圧の合金化/脱合金化ベースのバッテリーと同じ電力出力を有するバッテリーを形成するのにより少ない数の単位電池のより単純なシステムアセンブリーを可能にする。

40

【0006】

本発明の第1の実施形態では、2種の活性金属、第1の活性金属を有する第1の相、第2の活性金属、金属、または半金属を有する第2の相、ならびに第1の活性金属の塩および第2の活性金属または半金属の塩を有する第1の相と第2の相との間の第3の相を含む

50

電気化学的活性金属イオン電池が提供される。第1の相は、アノードを画定し、元素金属の形態のアルカリまたはアルカリ土類金属（例えばLi）、または合金相内にホストされたアルカリまたはアルカリ土類金属（例えば、Li-Mg）などの活性金属を有し、第3の相と、その二つの界面のうちの一つで接触している。第2の相は、カソードを画定し、元素金属の形態の他の活性金属もしくは半金属、またはそれらの合金（例えば、アンチモンと鉛 Sb-Pb）を有する。第2の相は、第1の相から分離しており、第3の相と、二つの界面のうちのその第2の界面で接触している。第1、第2、および第3の相は、固体（そのように設計されている場合、動作中に、または電池の製造、もしくは輸送、もしくはメンテナンス中に）であっても、液体（一般に動作中に）であっても、固体または液体状態の組合せであってもよい。アノード金属は、カソード塩に対して全く異なる化学ポテンシャルで存在し、第1の相と第2の相との間に電圧を引き起こす。

10

【0007】

別の実施形態では、電気化学的活性金属イオン電池は、使用する前などに、放電状態にあり、電解質中に少量の第2の活性金属または半金属の塩を含み得る。

【0008】

一部の実施形態では、第1の相は、元素周期表のIA族、IIA族、IIIA族、IVA族、およびIIB属のいずれか一つの金属または合金を含む。一部の実施形態では、この金属は、リチウム、ナトリウム、カリウム、バリウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、アルミニウム、ケイ素、および/または亜鉛から選択される。

20

【0009】

一部の実施形態では、第2の相は、元素周期表のIB族、IIB族、VIIIB族、IIIA族、IVA族、VA族、およびVIA族のいずれか一つの金属または半金属を含む。一部の実施形態では、この金属は、鉄、ニッケル、銅、鉄、アルミニウム、ケイ素、亜鉛、カドミウム、水銀、鉛、アンチモン、ビスマス、および/またはこれらの合金から選択される。一部の実施形態では、この金属は、鉛とアンチモンの合金である。他の実施形態では、上記合金は、ビスマス中に20モル%の鉛を含む。

【0010】

一部の実施形態では、電解質または第3の相は、フッ化物、塩化物、臭化物、および/またはヨウ化物の群から選択されるものなどのハロゲン化物塩またはその混合物を含む。一部の実施形態では、電解質は、第1の活性金属および第2の活性金属の塩をさらに含み得、これは、ハロゲン化物、硫酸塩、炭酸塩、および/または硝酸塩などの1種類、2種類、またはそれより多くの種類の塩から選択され得る。一部の実施形態では、電解質は、不活性金属の塩、例えば、四塩化アルミニウム、塩化マグネシウム、ハロゲン化カリウム、および塩の他の組合せなどをさらに含み得る。不活性塩を添加すると、第3の相の溶融温度を有利に下げ、かつ/または第1の金属塩が高度に濃縮された第1の層および第2の金属塩が高度に濃縮された第2の層への第3の相の相分離を誘導し得る混和性ギャップを導入することができる。

30

【0011】

一部の実施形態では、活性金属イオン電池は、 $Li | LiBr - PbBr_2 | Pb$ (2.1Vの電位を有する)、 $Li | PbCl_2$ (500 で約2.3Vの電位を有する)、 $Li | FeCl_2$ (約2.3Vの電位を有する)、または $Li | LiCl - LiF - LiBr - PbCl_2 | Pb - Sb$ (500 で約2.48Vの電位を有する)である。材料を適切に選択すると、電池は、約250 で動作し得る $Na | NiCl_2$ 化学の場合においてなど、低温で動作し得る。

40

【0012】

一部の実施形態では、固相または液相中でセパレーターを使用して、第3の層を二つの相、すなわち、アノード塩を含有し、カソード塩を欠く第1の上層、およびアノード塩およびカソード塩の両方を含有する第2の下層に物理的に分離することができる。セパレーターは、カソードイオンの輸送を防止しながら、電気化学的置換反応中に起こるアノードイオンのイオン伝導または陰イオンの伝導をもつばら可能にする。

50

【0013】

一部の実施形態では、セパレーターは、アノードイオンまたは活性陰イオンの伝導をさらに可能にしかつかソードイオン輸送を防止する第1の相と直接接触させて配置することができる。この場合、第3の相の相分離は必要でない場合がある。このようなセパレーターは、Naアノード化学反応のための Na^+ 伝導性ベータアルミナ、またはNASICON(商標)(Merck; $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、ナトリウム超イオン伝導体)などの伝導性セラミックのようなイオン伝導性材料から選択され得る。LISICON(商標)(Merck、 Li_4SiO_4 、固体電解質)、Liベータアルミナまたは酸化物、および他のスルフィド系ガラスを、Liベースの化学反応に対して使用することができる。適切な導体を、他のアノード候補に選択することができる。動作の温度が許す場合(300未満)、その内容が参考として本明細書に援用されるWO2000/005774に記載されたブロックコポリマー電解質などのイオン伝導性ポリマーも使用され得る。

10

【0014】

他の実施形態によれば、バッテリーは、電氣的に直列に接続され、並列に接続され、そして/または直列および並列に接続された、二つまたはそれより多くの上述した電気化学的活性金属イオン電池を含む。

【0015】

とりわけ、電気化学システムは、約30kWh未満の総容量を有し得る。他の実施形態では、電気化学システムは、約30kWh超の総容量を有し得る。

20

【0016】

一部の実施形態では、少なくとも第1および第2の相と接触した電気化学的活性金属イオン電池の内壁のいくつかは、絶縁材料で覆われている。この材料は、セラミックベースのもの、例えば、アルミナ、マグネシア、窒化ホウ素、窒化アルミニウムなどであり得る。この絶縁材料は、低温で動作する電池用の、300より低い温度で安定なポリマーであってもよい。一部の実施形態では、絶縁材料は、ポリ(オキシエチレン)メタクリレート-g-ポリ(ジメチルシロキサン)(POEM-g-PDMS)(高融点温度を有する合成絶縁ポリマー)である。

【0017】

外部回路から上述した電気化学的活性金属イオン電池内に移された電気エネルギーを貯蔵する方法も提供される。そのためには、本方法は、2種の活性金属を含む3つの相、すなわち、アノードを画定し、第1の活性金属を有する第1の相、カソードを画定し、第2の活性金属、金属、または半金属を有する第2の相、ならびに第1の活性金属および第2の活性金属の塩を有する電解質を画定する第1の相と第2の相との間の第3の相を有する少なくとも一つの電気化学的活性金属イオン電池を提供する。電解質は、少量の第2の活性金属または半金属の塩を含み得、この場合、第1の活性金属のモル量は、第2の活性金属または半金属のモル量より大きい。第1の相は、第3の相と、第3の相の二つの界面のうちの一つで接触しており、第2の相は、第3の相と、二つの界面のうちその第2の界面で接触している。

30

【0018】

一部の実施形態では、本方法は、発電所、送電線、および/または再生可能エネルギー源から変換されたエネルギーを送達する外部回路の一つまたは複数に接続された電気化学的活性金属イオン電池を含む。一部の実施形態では、本方法は、持続的または安定な電力供給装置を提供するためのシステムの一部である電気化学的活性金属イオン電池を含む。

40

【0019】

実施形態の上記の特徴は、添付の図面を参照して、以下の詳細な説明を参照することによって、より容易に理解される。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1A】図1Aは、本発明の実施形態による自己組織化エネルギー貯蔵電気化学的活性金属イオン電池を示す縦断面図である。図1Aでは、電解質は、単一の相を表し、図1B

50

では、電解質は、二つの不連続相を形成する。

【図 1 B】図 1 B は、本発明の実施形態による自己組織化エネルギー貯蔵電気化学的活性金属イオン電池を示す縦断面図である。図 1 A では、電解質は、単一の相を表し、図 1 B では、電解質は、二つの不連続相を形成する。

【0021】

【図 2】図 2 A および 2 B は、本発明の一実施形態によるエネルギー貯蔵電気化学的活性金属イオン電池の充電過程を例示する縦断面図である。図 2 A は、電池が放電されているときを示し、図 2 B は、電池が充電されているときを示す。

【0022】

【図 3】図 3 A および 3 B は、本発明の一実施形態による活性金属イオンエネルギー貯蔵電池の放電過程を例示する縦断面図である。図 3 A は、電池が充電されているときを示し、図 3 B は、電池が放電されているときを示す。

【0023】

【図 4 A】図 4 A は、本発明の一実施形態によるエネルギー貯蔵電気化学的活性金属イオン電池（電解質の中央にセパレーターを有する）の充電過程を例示する縦断面図である。

【0024】

【図 4 B】図 4 B は、本発明の一実施形態によるエネルギー貯蔵電気化学的活性金属イオン電池（アノードと直接接触したセパレーターを有する）の充電過程を例示する縦断面図である。

【0025】

【図 5】図 5 A ~ 5 C は、1 個の電池（図 5 A）、直列に接続された活性金属イオン電池のアレイ（図 5 B）、および直列および並列の両方で接続されたこれらの電池のアレイ（図 5 C）を備えるシステムの描写である。

【0026】

【図 6】図 6 は、名目上 20 Ah で合金化 / 脱合金化 $\text{Li} | \text{Li} - \text{塩} | \text{Li} - \text{Pb} - \text{Sb}$ 電池の充電および放電を循環させながら、経時的な電流密度、電圧、および容量のグラフである。グラフの左の円で囲まれた領域は、電池が本発明の一実施形態によるモードで動作しているときを示す。グラフの残りの部分は、より低い電圧の合金化 - 脱合金化モードで動作している電池を表示する。

【0027】

【図 7】図 7 は、図 6 の円で囲まれた領域のグラフである。

【0028】

【図 8】図 8 は、電池が本発明の一実施形態によるモードで動作しているときの、様々な電流密度における $\text{Li} / \text{LiBr} - \text{PbBr}_2 / \text{Pb}$ 置換塩電池 (displacement salt cell) の経時的な電流および電圧サイクリングプロファイルのグラフである。

【0029】

【図 9】図 9 は、電池が本発明の一実施形態によるモードで動作しているときの、様々な電流密度における $\text{Li} | \text{LiBr} - \text{PbBr}_2 | \text{Pb}$ 置換塩電池の充電（上の線）および放電（下の線）電圧プロファイル対容量のグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0030】

特定の実施形態の詳細な説明

本発明の実施形態による新しい置換塩反応システムは、エネルギーおよび電圧出力が一般に低い（1 V 未満）、以前の合金化 / 脱合金化液体金属電気化学電池からの注目すべき脱却を象徴する。本発明の実施形態では、貯蔵されるエネルギーは、電解質中のカソード塩 B X m （例えば、 PbBr_2 ）によるアノード塩 A X n （例えば、 LiBr ）の熱力学的に不都合な置換の差異に頼っている。アノード金属 A は、好ましくは弱電気陰性であり、例えば、ハロゲン化物のような陰イオンとより強いイオン結合を形成する傾向がある。アノード金属として、アルカリおよびアルカリ土類金属（例えば、 Li 、 Na 、 Ca 、 M

10

20

30

40

50

g、Sr、Baなど)の合金または元素を挙げることができるが、より強電気陰性の金属、例えば、Al、Si、またはZnなども、アノードまたは合金化剤として考慮され得る。カソード金属Bは、強電気陰性の金属または半金属(例えば、Pb、Sb、Bi、Sn、Alなど)、および遷移金属(例えば、Fe、Ni、Cu、Cr、Znなど)の中で選択され得、これらは、例えば、ハロゲン化物などのような陰イオンとより弱い結合を形成する傾向がある。

【0031】

A^{n+} 伝導性 AX_n の塩または混合物、例えば、ハロゲン化物もしくはこれらの混合物(この場合 $X = F, Cl, Br, I$)、硫酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機塩(酢酸塩)、塩素酸塩、および/またはホウ酸塩などは、 A^{n+} のイオン伝導体およびアノード反応物リザーバーとして機能を果たし得る(アノード液とも呼ばれる)。最後に、カソード塩、 BX_m (カソード液とも呼ばれる)、例えば、ハロゲン化物、または硫酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機塩(酢酸塩)、塩素酸塩、および/もしくはホウ酸塩の混合物などは、反応物として機能を果たし得、電池が充電される際に生成され、電解質中でBはAと置き換わる。アノード液/電解質/カソード液の組成は、塩の適切な組合せを含む。カソード液のアノードとの直接反応を回避するかまたは最小限にするために、一実施形態では、不混和相を使用する混合物を使用することができ、例えば、クロロアルミン酸塩を有する混合物は、様々なシステムの液体/液体混和性ギャップを示す。この場合、カソード液は、アノード液との混合を防止され、不混和性に基づいて電池の底部に自己偏析する。

10

20

【0032】

本明細書において使用する場合、用語「バッテリー」は、正極、負極、および電解質を有する個々の電気化学的活性金属イオン電池または電池ユニット、および電気化学電池のアレイを有する構成を包含し得る。

【0033】

図1Aを参照すると、一般に、デバイス(例えば、電気化学電池またはバッテリー)は、金属または半金属元素Bを含む正極16、および金属A、例えば、アルカリ金属またはアルカリ土類金属などを有する負極14を有する。これらの電極は、電解質20全体にわたってエネルギーを効率的に貯蔵および送達するように協同する。これらの電極および電解質は、好ましくは、動作中に液相中にあるが、一部の実施形態では、活性材料のいくつかは、固相中にあってもよい(例えば、Bが遷移金属であるとき)。活性材料も、使用中でもなく輸送用でもない場合、固相中にあり得る。他の実施形態では、デバイスは、固相-液相混合物である。様々な実施形態の詳細を以下に論じる。

30

【0034】

図1Aおよび1Bに示したように、電気化学電池10は、導電性であり得る容器22内に閉じ込められた電子伝導層14、16、およびイオン伝導層20を含み得、絶縁内側シース24を任意選択で含み得る。シース24は、このような容器が伝導性材料から作製されたものであるとき、容器22を通じた負極14と正極16との間の電気伝導による短絡を防止する。容器22は、導電性であり得る蓋26によって覆われている。電気絶縁シール29は、容器22から蓋26を電氣的に隔離して容器22内に溶融成分および蒸気を閉じ込める。負極14と接触している蓋26の一部は、負極集電体27として機能し、これを通じて電子が、蓋26と接触している負端子28によって外部の供給源またはシンク(図示せず)に移動し得る。

40

【0035】

正極16と接触している容器22の一部は、正極集電体23として機能し、これを通じて電子が、容器22に接続された正端子30によって外部の供給源または負荷に移動し得る。負端子28および正端子30は、バッテリーを形成するために、一つの電池ユニットの負端子28を別の電池ユニット10の正端子30に接続することによって個々の電池ユニットを直列に配列するのを促進するように配向している。電池を並列に配列するために、端子28は互いに接続されている場合もあり、端子30は、互いに接続されている場合もある。

50

【 0 0 3 6 】

活性金属イオン電池 10 はまた、1) 充電および放電、または 2) 温度変化によって生じる 3 相系における全体的な体積変化に適応するように負極 14 を覆っている不活性ガス層 32 を有し得る。任意選択で、蓋 26 またはシール 29 は、安全圧力バルブ (図示せず) を組み込む。

【 0 0 3 7 】

容器 22 ならびに蓋 26 はそれぞれ、要求される導電率 (そのように要求されるとき) 、機械的強度、ならびに液体電極 14 と 16 および電解質 20 による化学攻撃に対する耐性を有する材料から形成される。電極の組成に応じて、軟鋼などの慣例的な材料が容器 22 および蓋 26 に適した材料であり得る。任意選択のシース 24 は、電気絶縁材料から形成されてよく、電極 14 および 16 ならびに電解質 20 (任意選択で層 20 a および 20 b を有する) に対して耐食性であるべきである。例えば、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、アルミナ、および / またはマグネシアが、任意選択のシース 24 に適した材料である。本明細書に記載の電池の可能な低動作温度に起因して、ポリ (オキシエチレン) メタクリレート - g - ポリ (ジメチルシロキサン) (P O E M - g - P D M S) のような高温耐性ポリマーなどの他の材料が有利には代用され得る。同じことがシール 29 材料にも当てはまる。代わりに、各電極 14 および 16 を対応する正端子および負端子に接続する集電体 27、23 を除いて、容器全体がポリマーから作製されてもよい。

10

【 0 0 3 8 】

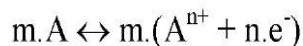
活性金属イオンエネルギー貯蔵電池 10 の動作中、電解質 20 中の活性金属陽イオンの比は変動する。電解質の組成は、第 1 の活性金属塩 $A X_n$ が支配的であるもの (放電状態) から第 2 の活性金属塩 $B X_m$ が支配的である組成 (充電状態) に変化する。電解質の塩組成の変化は、電極 - 電解質界面 42 および 46 で同時に起こる以下の反応によって制御される。

20

【 0 0 3 9 】

アノード / 電解質 :

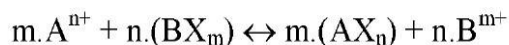
【 化 1 】



【 0 0 4 0 】

電解質 / カソード液 :

【 化 2 】

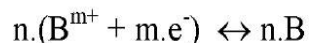


30

【 0 0 4 1 】

カソード液 / カソード :

【 化 3 】



【 0 0 4 2 】

図 1 B を参照すると、第 1 および第 2 の活性金属の塩 $A X_n$ および $B X_m$ を分離すると、電池の漏れ電流を有利には最小限にする場合があり、すなわち、第 2 の陽イオン B^+ が界面 42 で金属 A と直接反応し、電子と再結合してアノード側でその金属形態を回復する場合である。他方の塩中の陽イオンの一つの、もしくは非活性金属陽イオンの塩の低溶解性、または電解質組成の慎重な選択によって誘導される完全な不混和性は、二つの陽イオンの間で望ましい勾配または不連続相の分離をもたらし得、第 1 の活性金属陽イオン A^+ の塩の層が 20 a と示されたアノード | 電解質界面 (アノード液としても公知) で蓄積し、一方第 2 の活性金属陽イオン B^+ の塩の層が 20 b として示されたカソード | 電解質界面 (カソード液としても公知) で蓄積する。例えば、カソードの固体塩、例えば、 $NiCl_2$ または $FeCl_2$ などは、 $AlCl_4$ (200 ~ 300 で溶融する) などの非活性

40

50

金属塩中で限られた溶解度を有する。

【0043】

例示的な実施形態では、電極14および16ならびに電解質20（任意選択で層20aおよび20bを有する）は、構築物の単純性および経済性、ロバスト性、ならびに電気エネルギーの迅速かつ効率的な受領および送達と適合した化学的ならびに物理的性質を確立するように構成される。したがって、上述したように、電極14および16の化学組成は、電極14と16との間に電圧を生成する各活性金属を組み込むように連係させて（conjunctively）配合される。

【0044】

溶融相が望まれる場合、正極金属を合金化して適当な溶融温度を実現することが可能である。これは、金属の高融点温度にもかかわらず、魅力的な電圧を有する金属の使用を可能にし得る。例えば、Pb-Bi合金を使用することができ、理由は、その共晶組成物が200で溶融するためである。正極金属の合金化は、液体金属合金の融点を下げるために有利には使用され得る（例えば、アンチモンは、631で溶融し、一方、鉛-アンチモン共晶合金は、253で溶融する）。電極材料組成を最適化すると、さらなる動作温度低減によって追加のコスト削減がもたらされ得る。

10

【0045】

これはひいては、活性金属イオン電池がより低い温度で動作し、かつ/またはより効率的に動作することを可能にする。さらに、より低い温度で動作する電池は、より少ない腐食および電池の動作寿命の潜在的な延長を経験するはずである。さらに、動作温度がより低いと、ポリマーを使用する場合など、より低いコストの二次材料およびアセンブリーが可能になり得る。

20

【0046】

電極14および16のための追加の元素を選択するとき、多数の要因が重要である。例えば、その要因としては、とりわけ、電極14および16中の化学平衡および溶液熱力学、電解質20とのそれらの相互作用、それらの相対密度、融点、および沸点が挙げられる。

【0047】

述べたように、正極16は、1種または複数種の元素を含み得る。二元または高次組成の正極16は、活性金属イオン電池10がより低い温度で動作することを可能にする物理的性質を有し得る。正極16中の活性金属と合金化するのに適切であり得る元素として、元素周期表のIB族、IIB族、IIIA族、VA族、VIA族、およびVIIA族の元素、例えば、鉄、ニッケル、銅、鉄、アルミニウム、亜鉛、カドミウム、水銀、鉛、アンチモン、および/またはビスマスなどが挙げられる。

30

【0048】

電極14および16ならびに電解質20の組成は、すべての液体の動作が、相対的に低温、例えば、約500またはそれ未満など、例えば、約200から300の間などで達成され得るように配合され得る。電池成分の揮発、構造的な弱さ、補助材料の化学攻撃、ならびに電極14と16および電解質20の流動性を維持するのに要求されるパワーなどの困難は、動作温度が低下するにつれてより管理できるものとなり、電池10を動作させるコストを低減する。

40

【0049】

最も広く使用される電解質は、300超の共晶溶融温度を有する金属-ハロゲン化物塩混合物である。低温で動作するシステムについて、水酸化物系電解質は、いくつかの主要な理由で特に興味深いものである。例えば、水酸化ナトリウム塩は、いくつかの他のナトリウム塩と深い共晶を形成する。これらとしては、例えば、NaOH-NaBr（260）、NaOH-NaI（230）、NaOH-NaNO₃（250）、NaOH-Na₂SO₄（294）、およびNaOH-Na₂CO₃（286）が挙げられる。第2に、溶融した水酸化ナトリウムは、1.0~1.5 S/cm²の範囲内の非常に高いイオン伝導率を有し、これは、システムの高電流密度を可能にする。第3に、純粋なナ

50

トリウム金属は、その自己の水酸化物溶融塩と安定である。純粋なナトリウムはまた、ポリ(オキシエチレン)メタクリレート - g - ポリ(ジメチルシロキサン)(POEM - g - PDMS)のようなポリマーコンポーネントと安定であり、これは、脆性のセラミックの代わりに電池の絶縁材料としての使用に対して利用可能となる。

【0050】

電極14および16ならびに電解質20は、これらの密度が活性金属イオン電池10内のこれらの機能に従って順序付けられるようにさらに配合され得る。負極14 | 電解質20 | 正極16の順序で図1Aに示したように増大するか、または低下するそれぞれの密度を有する様々な実施形態は、溶融すると自発的に自己組織化して例示された垂直積層層状構造になり得、より単純な製造をもたらし得る。自己組織化が好都合でない場合では、層の垂直の配列を、多孔質の垂直の壁、または膜を有する容器内で組み立てて層を分離してもよい。他のタイプの容器も当技術分野で広く公知である。

10

【0051】

図2Aおよび2Bを参照すると、例示的な活性金属イオン電池10は、活性金属を輸送することによって、例えば、放電の際に第1の活性金属をアノードから電解質中に、かつ第2の活性金属を電解質からカソード中に輸送すること、および放電の際に逆に輸送することによってエネルギーを受領または送達する。両方の活性金属の陽イオンを含む液体電解質20は、電極から電解質中への活性金属のイオン輸送を可能にし、逆の場合も同様である。

20

【0052】

例示的な電気化学的活性金属イオン電池は、好ましくは、カソードとして第2の活性金属を最初に添加することによって放電状態で構築される。次いで、電解質、活性アノード金属の塩が添加され、または任意選択で、2種の活性金属塩の混合物が、混合物内でより大きい量を表す第1の活性金属の塩とともに添加される。次いで負極集電体が設置され、電池が、アルゴンで満たされた試験ベッセル内で動作温度に加熱される。空気中での迅速なアセンブリーも可能であり得るが、ただし、適切な乾燥手順が最初の操作の前に行われる。

【0053】

図2A ~ 2Bは、充電中の活性金属イオン電池10の機能を例示する。図2Aは、無荷電または放電状態の電池10を示す。充電の前に、電解質20は、活性アノード金属 A^{n+} の陽イオン、または活性金属 A^{n+} および B^{m+} の両方の陽イオン(例えば、第1の活性金属 A^{n+} の陽イオンのモル量は、第2の活性金属 B^{m+} の陽イオンのモル量より大きい場合がある)を含有する。例えば、 $A^{n+} : B^{m+}$ によって表されるこれらの陽イオンの部分は、最初に約1M : 1 ~ 約1 : 100であり得る。負極14は、活性金属 - 電解質界面42で電解質20に遭遇する。対応する様式では、正極16は、別個の活性金属 - 電解質界面46で電解質20に遭遇する。以下に示し、論じるように、これらの界面は、充電および放電中に動く。言い換えれば、正極16は、負極14の体積の減少または増大に相関してそれぞれ増大または減少する体積を有する。

30

【0054】

具体的には、図2Aは、活性金属イオン電池10のコンポーネントに対する充電過程の効果を示す。充電を開始するために、端子28および30は、外部充電回路48に接続されており、この回路は、活性金属塩 A^{n+} を駆動し、この塩は、負極 | 電解質界面42で活性金属Aに変換される。活性陽イオンおよび電子は、界面42で遭遇し、還元半電池反応 $A^{n+} + ne^- \rightarrow A$ で消費される。充電中、電子流は、外部回路から負極集電体27を通して負極14中に、かつ活性金属 - 電解質界面42に進む。半電池反応で作り出される中性活性金属原子Aは、負極14に生じる。活性金属Aが負極14に蓄積するにつれて、活性金属 - 電解質界面42は動いて、負極集電体27からさらに離れる。その一方で、活性金属Bは、正極 | 電解質界面46で陽イオン B^{m+} として正極16から電解質20中に駆動される。合金 - 電解質界面46で、正極中の活性金属Bの原子は、半電池反応 $B^{m+} + me^- \rightarrow B$ で酸化される。活性陽イオン B^{m+} が電解質20に入るにつれて、電子

40

50

は、解放されて正極集電体 2 3 を通って外部充電回路 4 8 に移動する。活性金属原子 B が酸化されると正極 1 6 が縮まり、電解質界面 4 6 は、正極集電体 2 3 に向かって動く。

【 0 0 5 5 】

図 2 B は、その最終的な充電状態に近い活性金属イオン電池 1 0 を示す。充電により、第 1 の活性金属塩 A^{n+} の原子の喪失および第 2 の活性金属塩 B^{m+} の増大によって、少なくとも電解質 2 0 の組成が変化している。負極 1 4 の厚さは、正極 1 6 を犠牲にして成長している。電解質層 2 0 は、第 1 と第 2 の活性金属塩との間の密度の差異に起因して体積が変化している。

【 0 0 5 6 】

溶融した活性金属電極 1 4 中に堆積した活性金属は、貯蔵された電気エネルギーを表し、これは、外部電気路が二つの電極 1 4 および 1 6 に連結しておらず、アノード界面 4 2 でのカソード塩の再結合が最小限にされる限り、実質的に無制限に残り続け得る。上記電池を、電池 1 0 中の半電池反応が電極 1 4、1 6 においてかつ電解質 2 0 中で液相生成物を優先的に生成する温度で動作させる。液相電極 1 4、1 6 は、優れた電流能力および寿命期待値を有するが、固体電極も実行可能なオプションであり得る。電極 1 4 および 1 6 ならびに電解質 2 0 は、その液体状態のままである一方、活性金属および活性陽イオンは、電気化学的経路を介して充電および放電に利用可能である。この可逆性は、活性金属イオン電池をエネルギー貯蔵用バッテリーで使用するのに適したものにする。

【 0 0 5 7 】

図 3 A ~ 3 B は、活性金属イオン電池 1 0 の放電を例示する。図 3 A は、充電状態の活性金属イオン電池 1 0 を示し、活性金属イオン電池の端子 2 8 および 3 0 は、外部負荷 4 9 (図 3 B に示した) に接続されており、それにより放電が開始される。放電の前に、電解質 2 0 は、活性金属の両方の陽イオン A^{n+} および B^{m+} を含有する (例えば、第 1 の活性金属の陽イオン A^{n+} のモル量は、第 2 の活性金属の陽イオン B^{m+} のモル量より小さい)。例えば、これらの陽イオンの部分は、最初に 1 0 0 % の B^{m+} またはそれ未満の B^{m+} からであり得る。電子流は、正極集電体 2 3 および正極 1 6 を通って正極 - 電解質界面 4 6 に進む。第 2 の活性金属陽イオン B^{m+} は、電解質 2 0 から界面 4 6 に向かってマイグレートする。活性陽イオン B^{m+} および電子は、還元半電池反応 $B^{m+} + m e^{-}$ B で界面 4 6 において消費される。活性金属イオン B^{m+} が還元されると正極 1 6 が増大し、活性金属 - 電解質界面 4 6 が動いて正極集電体 2 3 から離れる。中性の活性の第 1

の金属原子 A は、負極から負極 - 電解質界面 4 2 における電解質中にマイグレートし、第 1 の活性金属塩 A^{n+} を生成し、これは、電解質 2 0 中に生じる。活性金属 A^{n+} が電解質 2 0 中に蓄積するにつれて、負極 - 電解質界面 4 2 が動いて負極集電体 2 7 により近くなる。負極 - 電解質界面 4 2 において、負極 1 4 中の第 1 の活性金属 A の原子は、半電池反応 $A \rightarrow A^{n+} + n e^{-}$ で酸化される。生成された活性陽イオンは、電解質 2 0 に入り、解放された電子は、負極集電体 2 7 を通って外部負荷 4 9 に移動する。

【 0 0 5 8 】

図 3 B は、その最終的な放電状態に近い活性金属イオン電池 1 0 を示す。放電により、第 1 の活性金属塩 $A X_n$ の増大および第 2 の活性金属塩 $B X_m$ の減少に起因して少なくとも電解質 2 0 の組成が変化している。正極 1 6 の厚さは、負極 1 4 の厚さを犠牲にして成長している。

【 0 0 5 9 】

図 2 A ~ 2 B および 3 A ~ 3 B の充電および放電シーケンスは、使用中の活性金属イオン電池 1 0 の予想される例を表す。代替の実施形態では、十分に放電されるとき、負極 1 4 全体が完全に使用され得る、すなわち、負極 1 4 を作っている液体塊全体が電解質 2 0 までマイグレートされる場合がある。他の代替の実施形態では、十分に充電されるとき、正極 1 6 全体が完全に使用される場合がある、すなわち、正極 1 6 を構成している液体塊全体が電解質 2 0 までマイグレートされる場合がある。さらに、一部の実施形態は、固相電極 1 4 および 1 6 ならびに / または固相電解質 2 0 を有する電池 1 0 をインプリメントすることができる。固相電極は、電池 1 0 の出荷に好都合であり得る。他の実施形態は、

10

20

30

40

50

アノードから B^{m+} が豊富なゾーン 20b を相分離するために、界面 20 に位置するかまたは電解質 20 中に位置するイオン選択性セパレーターも含み得る。

【0060】

活性金属イオン電池 10 のエネルギー容量は、第 1 および第 2 の活性金属のそれぞれの塩に関して第 1 および第 2 の活性金属のそれぞれの量のうちのより小さい方によって制限され得る。エネルギー容量は、電極 14 および 16 ならびに電解質 20 中の材料の量をスケールアップすることによって増強され得る。

【0061】

図 4A を参照すると、別の実施形態では、金属膜を伝導性セパレーター 18 として使用して、遍歴イオンを選択的に輸送し、したがってカソード液がアノードに接触するのを防止することができる。例えば、伝導性セパレーター 18 は、電解質 20 内に十分に収められ得、したがってカソードおよびアノードの両方から電子的に絶縁され得、一タイプの陽イオンのみの輸送を可能にするセパレーターとして機能を果たし得る。このようなシステムの一例は、 Li/Li 塩/ Pb (金属膜)/ Li 塩 + Zn 塩/ Zn である。金属膜は、それがカソード液に対して安定であるように選択される。

10

【0062】

図 4B を参照すると、別の実施形態では、選択的イオン伝導体を、電解質 20a および 20b の二つの相間のセパレーター 18 として使用することができる。このセパレーターは、置換反応で起こるアノードイオンまたは陰イオンを選択的に輸送し、第 3 の相のカソード塩を含有する相とカソード塩を含まない相への相分離を増強し、可能にする。

20

【0063】

選択的イオン伝導体は、アノードに出入りするアノードイオンを選択的に輸送するのに使用され得る。選択されたセパレーターは、アノードと直接接触しており、アノードと電解質の物理的接触を防止し、そして、単にアノードイオン活性塩陰イオンの輸送を可能にするだけである。電解質が、この場合に単一相を形成することが可能であってもよい。

【0064】

固体または液体電解質は、反応で起こる第 1 の金属のイオン輸送または塩陰イオンの輸送を可能にしながら第 1 の活性金属 (アノード) をカソード液から物理的に分離するのにも使用され得る。例えば、 Na^+ 伝導性ベータアルミナまたは $NASICON$ (商標) を、適切な電解質/セパレーターとして使用することができる。他のアルカリまたはアルカリ土類金属も、適切な固体イオン伝導体とともに使用され得る (例えば、 Li に対しては、 $LISICON$ (商標)、 Li ベータアルミナまたは酸化物、および他のスルフィド系ガラスなどが使用され得る)。動作の温度が許す場合 (300 未満)、ポリマー電解質も使用され得る。

30

【0065】

一部の実施形態では、図 1A、1B、4A、または 4B に示したタイプの活性金属イオン電池 10 は、以下の方法でより良好な使用可能電圧のバッテリーを作製するのに使用される。図 5A は、図 1A、1B、4A、または 4B に示した構成タイプの電池 10 の透視図を示す。活性金属イオン電池 10 は、例えば、各片の長さが 10cm の立方体である。図 5B は、直列に接続された四つのこのような電池 10 から形成された直線的なアセンブリ 80 を示す。図 5C では、四つの直線的なアセンブリ 80 が連結されて、直列かつ並列に接続された 16 個の電池のアレイ 82 が形成されており、図中、充電中の電子の方向は、矢印 84 によって示されている。例えば、六つのアセンブリと一緒に組み立てられた、各電池が 2V を有する、直列に接続された四つの電池のアレイを有する一つのアセンブリは、8V を出力するバッテリーを生じる。このようなアレイは、例えば、六つ高く積層し、電氣的に連結してモジュールにすることによって、48V の程度の開路電圧を有するバッテリーを作り出すことができる。十分な量の電池および十分なサイズで、バッテリーは、充電および放電中の非効率な点を使用することによって自己加熱することができる。

40

【0066】

50

活性金属イオン電池 10 (図 1 A、1 B、4 A、4 B、もしくは 5 A) またはバッテリー 80 もしくは 82 (図 5 B および 5 C) は、電気を迅速に受領および発送することができ、したがって、供給 - 需要ミスマッチを克服することができる。エネルギー貯蔵活性金属イオン電池は、地理的な位置に対する制限なく、北極の寒さおよび砂漠の暑さなどの極端な温度で動作することができ、モバイル構造で実現可能である。

【0067】

電力容量は、大きい、例えば、10 ユニット当たり 1 メガワット (MW) の程度である場合があり、住宅用途で使用するための様々な中規模容量から、産業用途および電力管理用途における様々な大規模容量まで適応するためにスケラブルであり得る。活性金属イオンエネルギー貯蔵電池の容量を拡張して、これを数メガワットの程度の大規模用途の要件に適応させるのに、いくつかの手法が可能である。一手法では、電極 14 および 16 ならびに対応する電解質 20 の嵩を増大させ、したがって電池内での移動に利用可能な活性材料の嵩を増大させることによって、スケラビリティを単一の大きい活性金属イオンエネルギー貯蔵電池に活用することができる。別の手法では、直列に接続された多くのより小さい活性金属イオン電池を含むバッテリーが、大規模システムを供給するのに必要な電力電気設備 (power electronics) とより実用的に一体化したより高いバッテリー電圧を付与することができる。さらに別の手法では、個々の電池の機能不全に起因した障害に対するロバスト性を増大させるために、電池のアレイを直列および並列接続で相互接続することができる。

10

【0068】

活性金属イオンエネルギー貯蔵電池の一つの潜在的な使用は、大規模発電機においてである。エネルギー需要の日周的変動は、プラント効率を低減し、したがって、最適出力レベルでの休みの無いジェネレーター稼働を妨げることによって排出を増大させる。1 MW 超の電力容量を有する高容量電気エネルギー貯蔵装置は、負荷平準化を可能にすることができ、これは、低需要期間中にジェネレーターからの電力を貯蔵デバイスにダウンロードし、次いで、より高い需要の時間中にグリッドに電力をアップロードし、発電所がより少ない電力スパイクを伴ったより一定のレベルで稼働することを可能にすることによって行われる。

20

【0069】

活性金属イオンエネルギー貯蔵電池の第 2 の潜在的な使用は、再生可能エネルギー源変換器においてである。供給の変動性は、再生可能源によって生成される電力の管理を挑戦的なものにする。風および太陽エネルギーなどの源は、間欠的にのみ生成する。適切な電力貯蔵がないと、風が吹くのを止めたかまたは空が曇った場合に動作するように待機した追加の発電機が必要である。過剰の発電機の形態での十分に利用されない資本は最終的に、再生可能エネルギー源の配置の規模を制限し得る。再生可能エネルギー源と併せて使用される信頼できる高容量電気貯蔵デバイスは、献身的な負荷平準化をもたらすはずであり、したがってグリッドでの再生可能エネルギー源のインプリメンテーションを支持するはずである。このような組合せはまた、遠隔のオフグリッド位置、例えば、燃料の定期的な送達が困難であり得る位置でのジェネレーターの代替として間欠的な再生可能エネルギー源を使用することを支持するはずである。

30

40

【0070】

活性金属イオンエネルギー貯蔵電池の第 3 の潜在的な使用は、送電線の支持においてである。送電および分配システムは、一般に、貯蔵容量をまったく有さない。したがってグリッドは、即時の需要を満たさなければならない。送電線上の負荷がその容量に近づくにつれて、これは、その効率を低下させる大きな抵抗損を招く。さらに、生じる抵抗加熱は、システムコンポーネントを溶融し、送電線障害を引き起こし得る。負荷中心で供給を上昇させるのに利用可能な、要求される電力容量 (数十 MW) のポータブルジェネレーターは、うるさく、汚染性であり得、定期的な燃料補給を必要とし得る。送電線が容量限界に到達する際の送電線のアップグレードまたは取り替えは、非常に高価であり、時間がかかり、公衆の反対にしばしば遭遇する。

50

【 0 0 7 1 】

負荷中心付近に位置するモバイル活性金属イオンエネルギー貯蔵ユニットは、一日のピーク時間中に送電線によって運ばれるエネルギーの一部を供給することができ、したがって上記線の負荷需要を緩和することができる。理想的には、貯蔵ユニットは、一般に500 MWの程度である線の容量のかなりの部分、例えば、少なくとも2%~20%を提供する。このようなユニットは、送電線アップグレードの必要性を遅らせることができる。代わりに、ポータブル活性金属イオンエネルギー貯蔵ユニットは、システム障害後の緊急電力を供給するために、または新しい線の建設中に電力送達を維持するために配置され得る。次いで貯蔵ユニットは、もはや必要でなくなったとき、新しい場所に移転させることができる。

10

【 0 0 7 2 】

負荷中心からの分配システムは、はるかにより低い負荷においてであるが、同様の問題を被り、そして、ポータブル電力貯蔵ユニットを使用して同様に組み込まれ得る。電気の一定供給を必要とする商業的および住宅消費者は、停電に対して特に脆弱である。補助ジェネレーターは、フル出力レベルに到達するのに時間を要するので、バックアップに理想的なものではない。これらの消費者は、グリッド電源障害の場合に電気の連続性を提供するように構成されたバックアップ電力システムまたは無停電電力システム(「UPS」)から利益を受ける。電力が遮断されたときに放電するように構成された充電済み活性金属イオンエネルギー貯蔵ユニットは、その必要性を満たすことができる。最後に、電圧の不規則に感受性である設備は、電圧低下または送達される電力の他の不一致に悪影響を受け得る。所望の電力レベルからの逸脱を排除するために放電するように構成された充電済み金属エネルギー貯蔵ユニットの形態でのUPSは、高電力品質を保証するためのグリッドと設備との間のバッファとして作用することができる。

20

【 0 0 7 3 】

多くの大規模なインプリメンテーションは、約30 kWh超の容量を有することが予想される。30 kWh未満の容量の活性金属イオンエネルギー貯蔵電池は、小さい商業的または住宅レベルでインプリメントされてよく、この場合、ソーラーパネルまたは個々の風力タービンなどのエネルギー源が、電池を充電するのに使用され得る。このようなシステムは、商業的または住宅設備のエネルギーの必要性を支える電気の連続的源を提供するはずである。これらのタイプのシステムは、電力線を用いた電気のインポートが途方もないかまたは実行可能でないグリッドを離れた遠隔の位置で有利には使用され得る。もちろん、このようなシステムは、様々な他の環境、例えば、都市部または都市部周辺環境などにおいて使用され得、この環境では、家庭が、提案されたデバイスで局所的な電力生産と需要を管理することによって、屋上光起電力アレイによって生成される電力を自己消費することができる。

30

【 0 0 7 4 】

したがって、活性金属イオンエネルギー貯蔵電池は、低コストの豊富な金属を使用しながら高い能力を実現することができる。本明細書で論じた様々な組合せでの第1および第2の活性金属ならびに電解質の選択により、自己組織化電池が可能になり、低コスト製造が可能になる。

40

【 実施例 】

【 0 0 7 5 】

実施例 1

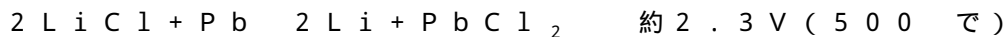
活性金属イオン電池を、Liアノード、LiCl-LiF-LiBr溶融塩電解質、およびPb-Sbカソードを用いて組み立て、500 で動作させた。電池を、上限電圧を課さないで275 mA/cm²で強制的に充電した。得られた挙動を図6中の円で囲まれた領域内に示し、図7に詳細に示す。電池が2.48 V(9.5 Ah)の電圧プラトーで最初に充電されたことが分かる。電池は、充電状態で引き続いて静止し、2.28 Vの静止電位で平衡化した。275 mA/cm²で放電すると、2 V(3.8 Ah)の平均放電電圧を記録した。図7では、二つの特定の知見を築くことができる。i) 9.5 Ahの容

50

量が 2.48 V で充電され； i_i) 3.8 Ah の容量が約 2 V で引き続いて放電された。したがって、予想外の第 2 の機構、本明細書に記載の置換塩反応により、約 2 V というのはるかに高い電位で電池の充電および放電が可能になる。

【0076】

十分に高い値の印加電圧で、熔融塩電解質の分解（例えば、電気分解）に起因して電流が流れると考えられる。Li - ハロゲン化物の場合について、この分解電位は、3 V 超（例えば、 $2\text{LiCl} \rightarrow 2\text{Li} + \text{Cl}_2$ （気体）では 3.6 V）の程度である。しかし本明細書に記載するように、電解質分解の前に、置換反応により、約 2 V で Li 塩電解質が金属カソードと反応してカソード液またはカソード塩を形成することが可能になる。例えば、カソード金属候補として、カソードに由来する Pb および / または Sb、ならびにカソード容器、例えば、ステンレス鋼 304 容器に由来する Fe、Cr、Mn、および / または Ni を挙げることができる。一例として Pb を使用して、反応のギブズ自由エネルギーを計算し、このような置換反応の対応する電池電圧を推定することができる（ $V = G / nF$ ；式中、 n は、反応に関与する電子の数であり、 F はファラデー定数である）。以下の実施例において、Li が、Pb によって LiCl から置き換えられて PbCl_2 塩を形成する場合、約 2.3 V の電池電位が予想される（充電中）。



電池が放電する場合、逆反応が起こる（Pb が、Li によって PbCl_2 から置き換えられてカソード中で Pb を再生し、一方で、LiCl が電解質中で再生される）。充電すると、供給される化学エネルギーにより、最も不都合な PbCl_2 塩が形成される。

【0077】

実施例 2

活性金属イオン電池を、Li アノード、LiBr 熔融塩電解質、および Pb カソードを用いて組み立て、600 °C で動作させた。電池を、 $100 \text{ mA} / \text{cm}^2 \sim 240 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の範囲の様々な電流密度で充電し、放電させた。図 8 および 9 には、対応する充電および放電電圧プロファイルが表示されている。実証したように、 Pb^{2+} による LiBr の置換反応は、2.1 V という平衡電池電圧を可能にし、一方で、対応する Li / Pb 合金化 / 脱合金化電池は、単なる 0.6 V のシステムをもたらす。示したように、デバイスは、高電流密度能力を有し、最適化の状態で 86 % のクーロン効率に到達する。

【0078】

上述した本発明の実施形態は、単に例示的であることが意図されており、多数の変更および改変が当業者に明らかとなる。すべてのこのような変更および改変は、任意の添付の請求項で定義される本発明の範囲内であることが意図されている。

10

20

30

【図 1 A】

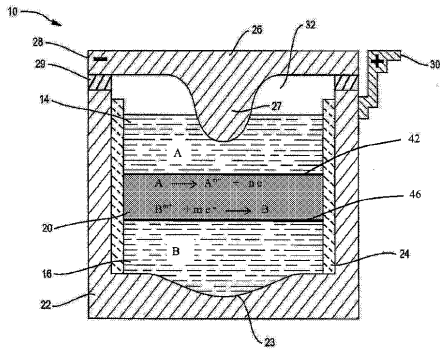


FIG. 1A

【図 1 B】

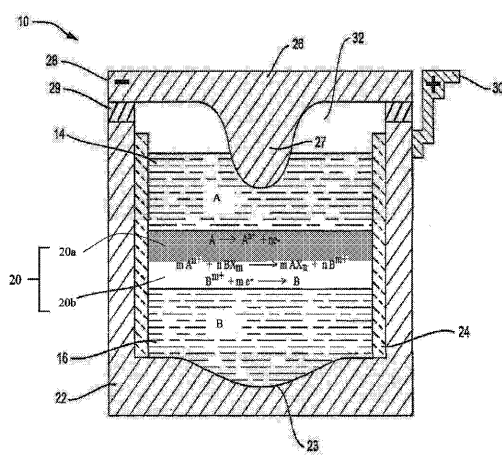


FIG. 1B

【図 4 A】

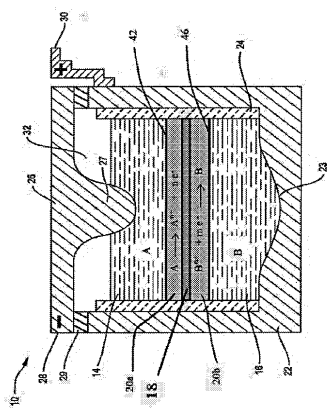


FIG. 4A

【図 4 B】

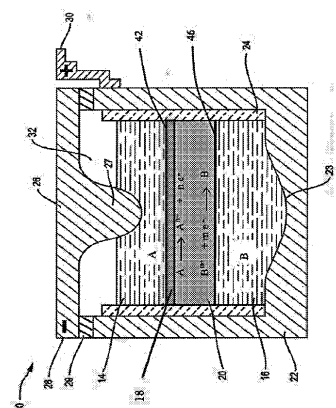


FIG. 4B

【図 5 A】

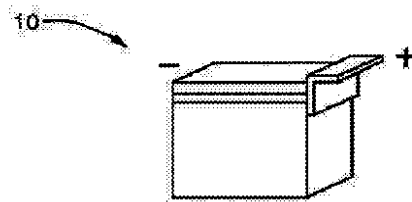


FIG. 5A

【 図 5 B 】

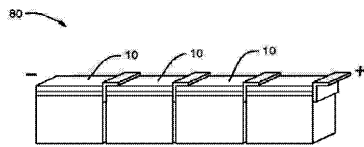


FIG. 5B

【 図 5 C 】

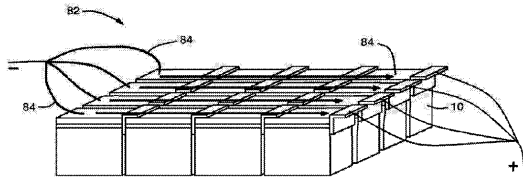


FIG. 5C

【図 2】

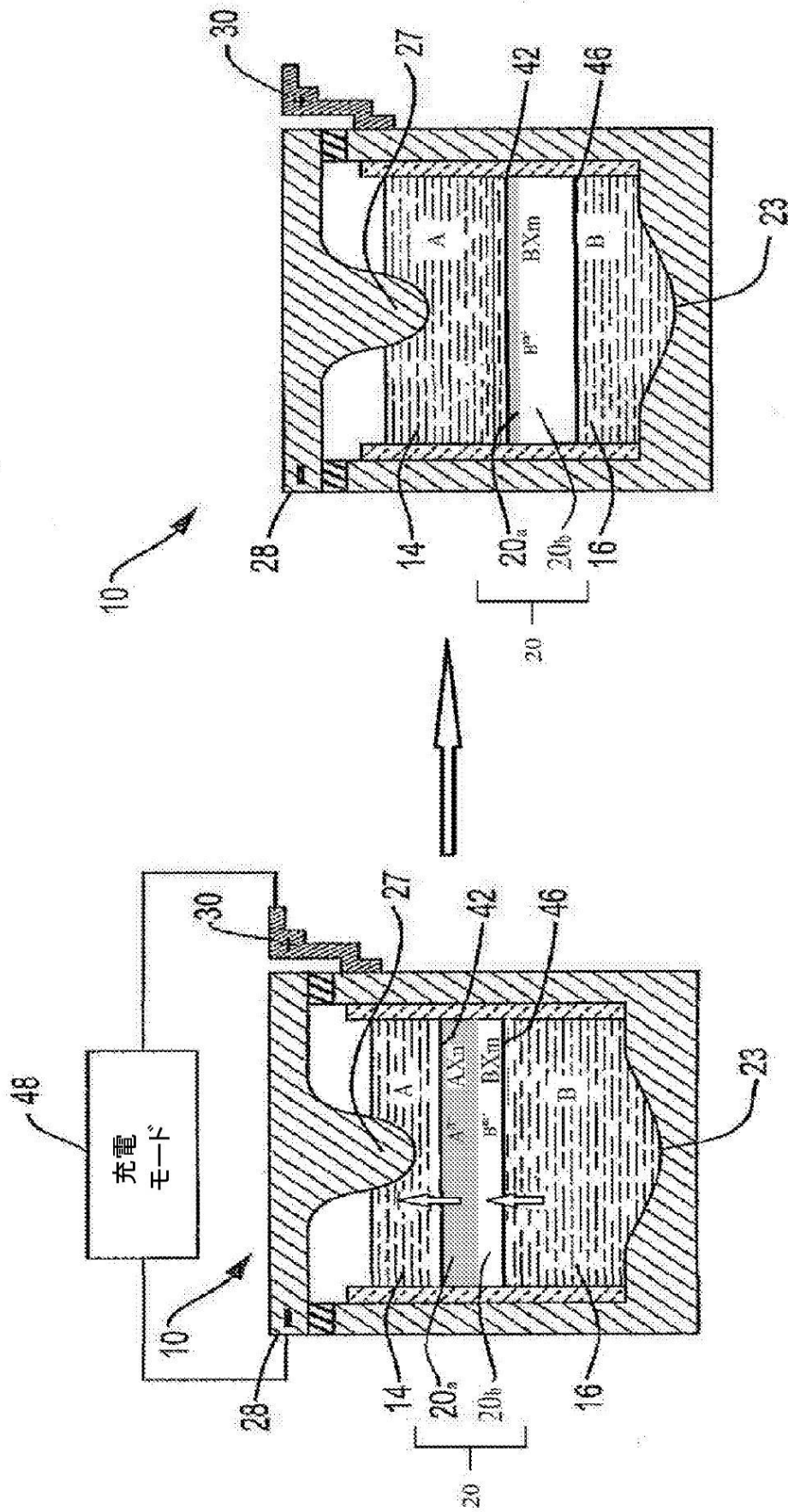


FIG 2A

FIG 2B

[illegible]

FIG 3A

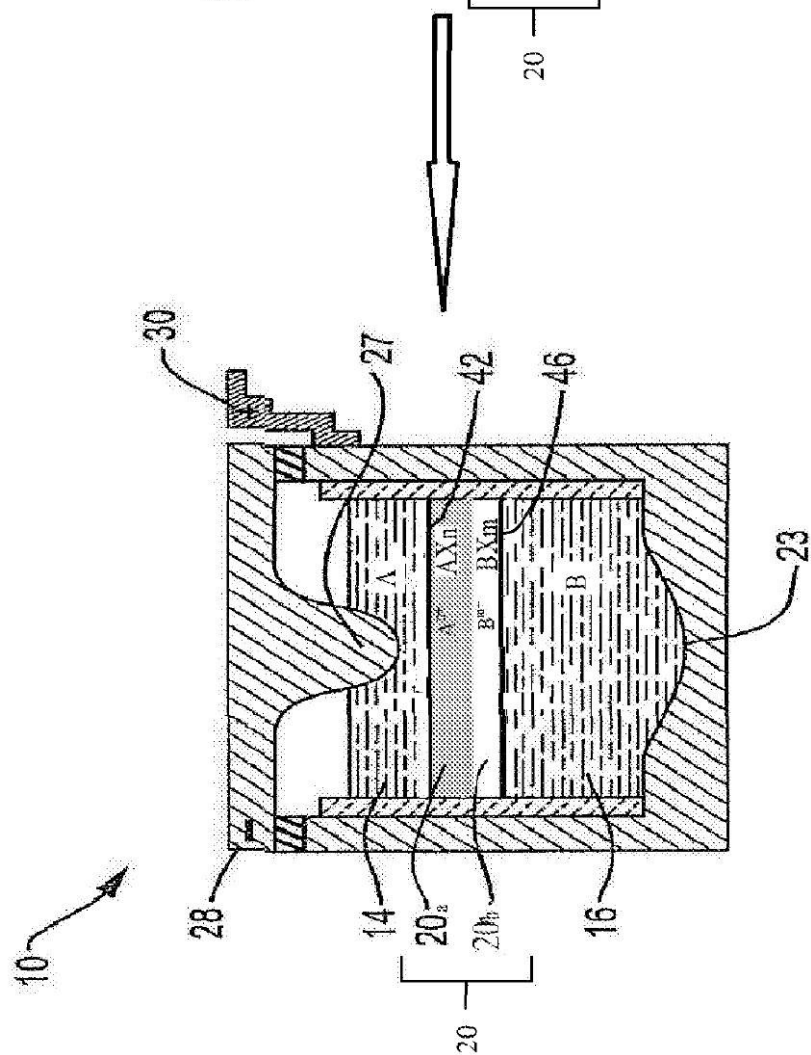
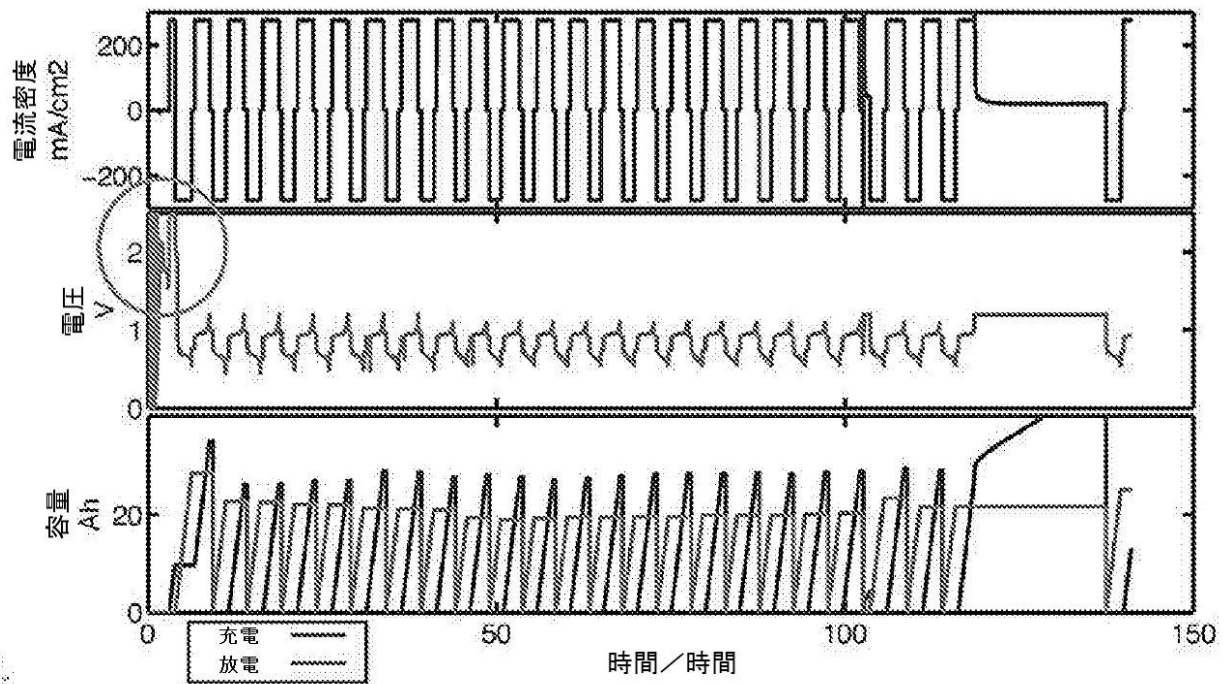


FIG 3B

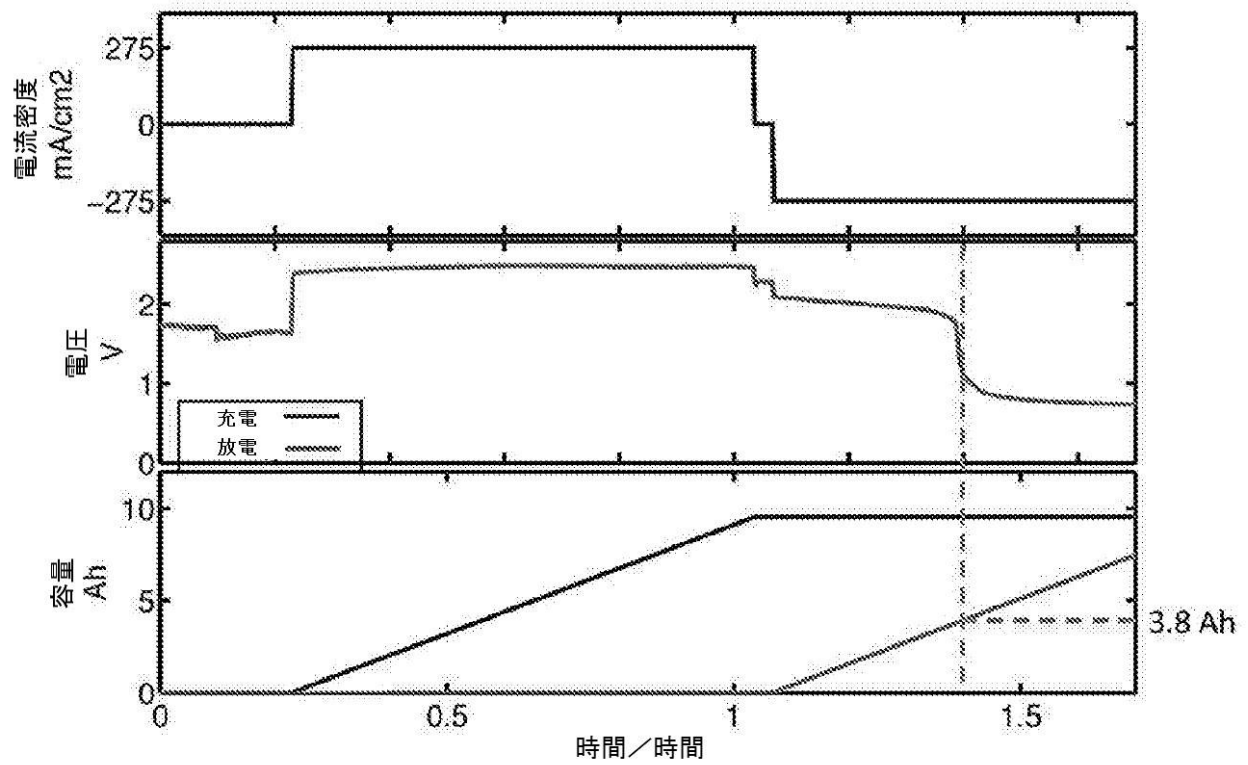
【 図 6 】

FIG. 6



【 図 7 】

FIG. 7



【 図 8 】

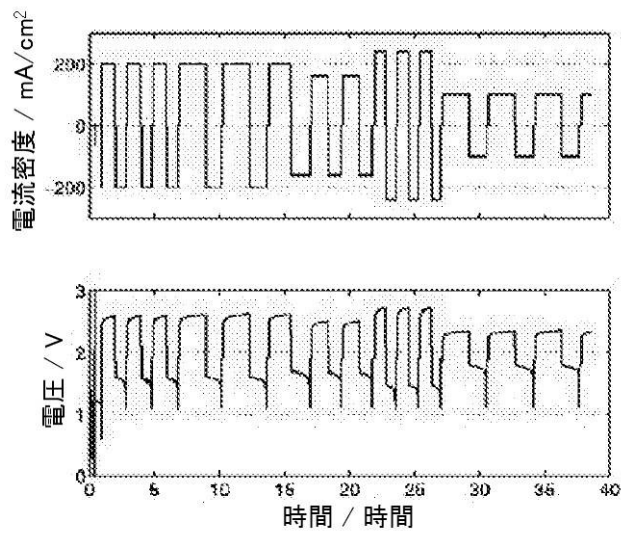


FIG. 8

【 図 9 】

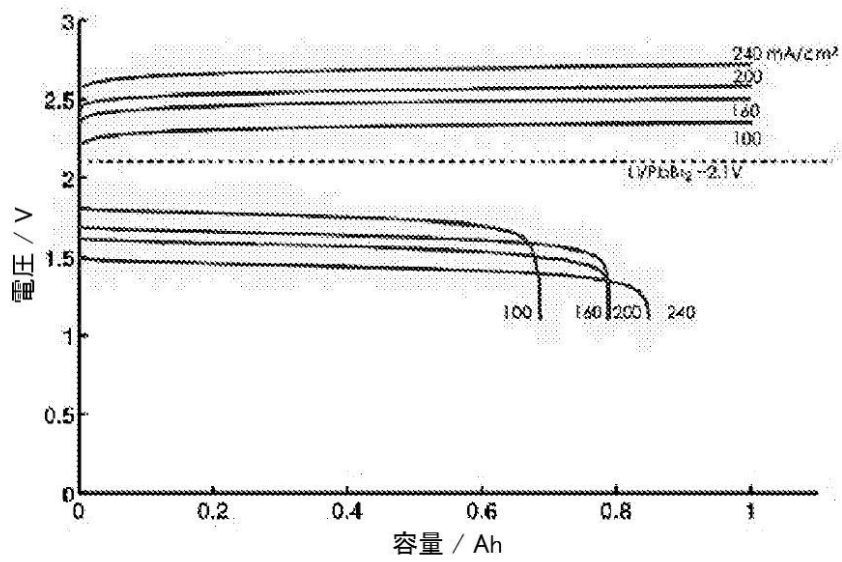


FIG. 9

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2014/000617

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M10/39 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) EP0-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HOJONG KIM ET AL: "Liquid Metal Batteries: Past, Present, and Future", CHEMICAL REVIEWS, vol. 113, no. 3, 13 March 2013 (2013-03-13), pages 2075-2099, XP055131721, ISSN: 0009-2665, DOI: 10.1021/cr300205k figures 1-3 tables 1-2, 6, 10, 12, 14, 15 page 2076, left-hand column, line 4 - line 6 page 2077, paragraph 1.3 page 2084, paragraph 3.1.3 page 2086, left-hand column	1-15, 18-25
A	----- -/--	16,17
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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		Date of mailing of the international search report
29 July 2014		15/10/2014
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
		Letilly, Marika

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2014/000617**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-25

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2014/000617

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>SADOWAY D R ED - MOSELEY P T ET AL: "Block and graft copolymer electrolytes for high-performance, solid-state, lithium batteries", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, vol. 129, no. 1, 15 April 2004 (2004-04-15), pages 1-3, XP004502221, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2003.11.016 paragraph [0003]; figure 1 -----</p>	16,17

International Application No. PCT/IB2014/000617

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-25

The first invention is directed towards an electrochemical cell comprising:
a first phase defining a negative electrode comprising a first active metal;
a second phase separated from the first phase and defining a positive electrode comprising a second active metal; and
a third phase between the first and second phases and defining an electrolyte comprising a salt of the first active metal and a salt of the second active metal, the third phase defining first and second interfaces, the first phase being in contact with the third phase at the first interface and the second phase being in contact with the third phase at the second interface.

2. claims: 26, 27

The second invention is directed towards:
- an electrochemical cell comprising: a first phase defining a negative electrode comprising a first active metal; a second phase separated from the first phase and defining a positive electrode comprising a second active metal; a third phase defining an anolyte comprising a salt of the first active metal, the first phase being in contact with the third phase at a first interface; a fourth phase defining a catholyte comprising a salt of the second active metal, the second phase being in contact with the fourth phase at a second interface; and a selective ion conductive separator disposed between, and in contact with, the third and fourth phases.
or
- an electrochemical cell comprising: a first phase defining a negative electrode comprising a first active metal; a second phase separated from the first phase and defining a positive electrode comprising a second active metal; a third phase between the first and second phases and defining an electrolyte comprising a salt of the first active metal and a salt of the second active metal, the second phase being in contact with the third phase at an interface; and a selective ion conductive separator disposed between and in contact with the first and second phases.

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 2/02 (2006.01)	H 0 1 M 10/39	D
	H 0 1 M 2/02	Z
	H 0 1 M 10/39	C

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,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,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,NE,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,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,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,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(72)発明者 チャン, ブライス エイチ・ブイ.

アメリカ合衆国 マサチューセッツ 0 2 1 1 5, ボストン, ブラックウッド ストリート
1 5, アpartment 4

(72)発明者 サドウェイ, ドナルド アール.

アメリカ合衆国 マサチューセッツ 0 2 1 4 1, ケンブリッジ, ベント ストリート 2 4
3, ユニット 2

F ターム(参考) 5H011 AA01 AA02 CC02 CC06 CC10

5H029 AJ01 AK01 AK11 AL11 AM09 DJ02 EJ01 EJ05 EJ12 HJ02

HJ12 HJ14

5H050 AA01 BA19 CA10 CA17 CB11 GA10 HA02 HA14