

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2024-528572
(P2024-528572A)

(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	10/054 (2010.01)	H O 1 M	10/054	5 H 0 2 1	
C O 1 B	25/32 (2006.01)	C O 1 B	25/32	P	5 H 0 2 9
H O 1 M	4/58 (2010.01)	H O 1 M	4/58	5 H 0 5 0	
H O 1 M	4/587(2010.01)	H O 1 M	4/587		
H O 1 M	10/0568(2010.01)	H O 1 M	10/0568		
		審査請求	未請求	予備審査請求	未請求 (全19頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願2024-500242(P2024-500242)		(71)出願人	523287012	
(86)(22)出願日	令和4年7月5日(2022.7.5)			スペシャルティ オペレーションズ フラ	
(85)翻訳文提出日	令和6年3月1日(2024.3.1)			ンス	
(86)国際出願番号	PCT/EP2022/068498			フランス国 6 9 0 0 3 リヨン, イメ	
(87)国際公開番号	WO2023/280798			ブル シレックス 2 ソルヴェイ, リュ	
(87)国際公開日	令和5年1月12日(2023.1.12)			デ キュイラシエ 9	
(31)優先権主張番号	21315123.6		(74)代理人	110002077	
(32)優先日	令和3年7月7日(2021.7.7)			園田・小林弁理士法人	
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		(72)発明者	ブライダ, マルクーダヴィド	
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA			フランス国 9 4 3 6 0 プリーシュール	
	,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(			ーマルヌ, リュ ドゥ リュテス, 2 8	
	AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A		(72)発明者	ルクレール, フロラン	
	T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR			フランス国 9 4 2 3 0 カシャン, ア	
	,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,			ヴェニュー カルノ, 1 0	
	最終頁に続く		F ターム (参考)	5H021 EE04 EE10 EE21	
				最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 ナトリウムイオン電池に遷移金属イオンを捕捉するための無機添加剤

(57)【要約】

本発明は、ヒドロキシアパタイトなどの無機遷移金属陽イオントラップを含むナトリウムイオン電池に関する。本発明はまた、正極、負極、電解質、及び当該無機遷移金属陽イオントラップを含むセパレータに関する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、
負極と、
セパレータと、
電解質組成物と、
無機遷移金属陽イオントラップと、
を含む、ナトリウムイオン電池。

【請求項 2】

前記無機遷移金属陽イオントラップが、前記遷移金属陽イオンの前記負極への移動及び前記負極での又は前記負極上でのその堆積を低減又は防止する、請求項 1 に記載のナトリウムイオン電池。

【請求項 3】

前記無機遷移金属陽イオントラップが、リン酸三カルシウム $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、リン酸八カルシウム $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$ 、ニリン酸二カルシウム $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、三リン酸カルシウム $\text{Ca}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ 、リン酸四カルシウム $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ 、アパタイト $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br})_2$ 、ヒドロキシアパタイト (HAP) 及びそれらの混合物などのリン酸カルシウムから選択される、請求項 1 又は 2 に記載のナトリウムイオン電池。

【請求項 4】

前記無機遷移金属陽イオントラップが、1.50～2.00 の範囲の Ca/P モル比を有するヒドロキシアパタイトから選択される、請求項 3 に記載のナトリウムイオン電池。

【請求項 5】

前記正極が、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3(\text{NVPF})$ を含む、請求項 1～4 のいずれか一項に記載のナトリウムイオン電池。

【請求項 6】

前記負極が、ハードカーボンを含む、請求項 1～5 のいずれか一項に記載のナトリウムイオン電池。

【請求項 7】

前記電解質組成物が、 NaPF_6 を含む、請求項 1～6 のいずれか一項に記載のナトリウムイオン電池。

【請求項 8】

前記無機遷移金属陽イオントラップが、前記カソードに組み込まれている、請求項 1～7 のいずれか一項に記載のナトリウムイオン電池。

【請求項 9】

前記無機遷移金属陽イオントラップが、前記アノードに組み込まれている、請求項 1～8 のいずれか一項に記載のナトリウムイオン電池。

【請求項 10】

前記無機遷移金属陽イオントラップが、前記電解質組成物に組み込まれている、請求項 1～9 のいずれか一項に記載のナトリウムイオン電池。

【請求項 11】

前記無機遷移金属陽イオントラップが、前記セパレータに組み込まれている、請求項 1～10 のいずれか一項に記載のナトリウムイオン電池。

【請求項 12】

遷移金属陽イオンが、 V^{2+} 、 V^{3+} 、 V^{4+} 及び V^{5+} などの V からの陽イオンを含む、請求項 1～11 のいずれか一項に記載のナトリウムイオン電池。

【請求項 13】

無機遷移金属陽イオントラップを含む正極。

【請求項 14】

無機遷移金属陽イオントラップを含む負極。

10

20

30

40

50

【請求項 15】

無機遷移金属陽イオントラップを含む電解質組成物。

【請求項 16】

無機遷移金属陽イオントラップを含むセパレータ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2021年7月7日に欧州で出願された欧州特許出願公開第21315123.6号の優先権を主張するものであり、この出願の全内容は、あらゆる目的のために参照により本明細書に組み込まれる。

10

【0002】

本発明は、ヒドロキシアパタイトなどの無機遷移金属陽イオントラップを含むナトリウムイオン電池に関する。本発明はまた、正極、負極、電解質、及び当該無機遷移金属陽イオントラップを含むセパレータに関する。

【背景技術】

【0003】

リチウムイオン電池に対する需要は、近年、携帯電話及び電気自動車などの、多種多様の電子機器への適用が進んでいる。実際に、リチウムベースの化合物は、比較的高価であり、天然リチウム源は、地球上に不均等に分布しており、少数の国に局在しているため容易に入手できない。従って、この要素の代替物が求められている。この目的のために、ナトリウムイオン電池が開発されている。これは、ナトリウムが非常に豊富であり、且つ、均質に分布しており、有利には非毒性であり、経済的に有利であるからである。

20

【0004】

ナトリウムイオン電池は、一般に、負極（アノード）と正極（カソード）との間でナトリウムイオンを可逆的に通過させることにより作動する。負極及び正極は、一般に、ナトリウムイオンを伝導するのに適した電解質組成物で浸漬された多孔質セパレータの両側に位置する。各電極は、集電体に関連付けられている。集電体は、関連するナトリウムイオンの移動のバランスをとるために電極間に電流を流すことを可能にする外部回路に接続される。

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

電解質組成物中の正極からの遷移金属陽イオンの溶解は、アルカリイオン電池技術、特にナトリウムイオン電池技術において多種多様な高電圧電極材料が遭遇する問題である。この現象は、アノード側での陽イオンの移動及びそのSEI構造との干渉のために有害である。選択された陽イオンの溶解度を低下させるための電解質改質、又は活物質の表面の改質又はセパレータとしてのイオン選択性膜の使用などの、偶発事故対策を必要とすることは、主な注目点である。

【0006】

国際公開第2021/073467A1号パンフレットは、正極活物質が低価不活性遷移金属 Li^+ でドーブされているナトリウムイオン電池を開示している。充放電時に、電解液中の有効成分が Li^+ イオンと相互作用して安定なカソード電解質界面（CEI）膜を形成し、正極活物質の他の遷移金属イオンの溶解を抑制する。

40

【0007】

米国特許出願公開第2019/296305A1号明細書は、非水電解質リチウム電池の金属吸着に適した陽イオン交換体を開示している。

【0008】

ナトリウムイオン電池では、正極材料の性質に応じて、異なる遷移金属陽イオンが溶解すると予想される。単なる一例として、バナジウム陽イオン（ V^{2+} 、 V^{3+} 、 V^{4+} 又は V^{5+} ）の溶解は、一般に、フルオロリン酸ナトリウム（NVPF）／ハードカーボン

50

セルのサイクル中に観察され、負極に堆積することによって電池性能を低下させる。

【0009】

ナトリウムイオン電池の正極からの遷移金属陽イオンの溶解を防止する必要がある。正極から負極への当該遷移金属陽イオンの移動を防止する必要もある。最後に、固体電解質相間界面（SEI）構造に有害な負極上の当該遷移金属陽イオンの堆積を防止する必要がある。

【0010】

これらの全ての必要性及び他の必要性は、

- － 正極と、
- － 負極と、
- － セパレータと、
- － 電解質組成物と、
- － 無機遷移金属陽イオントラップと、

を含むナトリウムイオン電池を提供することにより満たされる。

【0011】

定義

本明細書の全体にわたり、文脈上他の意味に解すべき場合を除いて、用語「含む（comprise）」若しくは「包含する（include）」又は「含む（comprises）」、「含んでいる（comprising）」、「包含する（includes）」、「包含している（including）」などの変形は、述べられた要素若しくは方法工程又は要素若しくは方法工程の群の包含を意味するが、任意の他の要素若しくは方法工程又は要素若しくは方法工程の群の排除を意味しないと理解されるであろう。好ましい実施形態によれば、用語「含む」及び「包含する」並びにそれらの変形は、「のみからなる」を意味する。

【0012】

本明細書において用いる場合、単数形「1つの（a）」、「1つの（an）」及び「その（the）」は、文脈がそうでないと明確に示さない限り、複数態様を包含する。用語「及び／又は」は、意味「及び」、「又は」及びまたこの用語と関係した要素の他の可能な組合せを全て包含する。

【0013】

用語「～」は、限界点を含むと理解されるべきである。

【0014】

比、濃度、量及び他の数値データは、本明細書では、範囲形式で示され得る。そのような範囲形式は、単に便宜上及び簡潔さのために用いられること並びに範囲の限界点として明示的に列挙された数値を包含するのみならず、各数値及び部分範囲が明示的に列挙されるかのように、その範囲内に包含される個々の数値又は部分範囲を全て包含すると柔軟に解釈されるべきであることが理解されるべきである。例えば、約120℃～約150℃の温度範囲は、約120℃～約150℃の明示的に列挙された限界点のみならず、125℃～145℃、130℃～150℃等などの部分範囲並びに例えば122.2℃、140.6℃及び141.3℃などの明記された範囲内の小数点数などの個々の量も包含すると解釈されるべきである。

【0015】

用語「電解質」は、特に、それを通してイオン、例えばNa⁺を移動させるが、それを通して電子を伝導させない材料を指す。電解質は、電解質を通してイオン、例えばNa⁺を伝導させる一方、電池のカソードとアノードとを電氣的に絶縁するのに有用である。

【0016】

本明細書で用いる場合、用語「カソード」及び「アノード」は、電池の電極を指す。Na二次電池における充電サイクル中、Naイオンは、カソードから離れ、電解質を通してアノードに移動する。充電サイクル中、電子は、カソードから離れ、外部回路を通してアノードに移動する。Na二次電池における放電サイクル中、Naイオンは、電解質を通し

10

20

30

40

50

て及びアノードからカソードの方に移動する。放電サイクル中、電子は、アノードから離れ、外部回路を通してカソードに移動する。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明は、

- － 正極と、
- － 負極と、
- － セパレータと、
- － 電解質組成物と、
- － 無機遷移金属陽イオントラップと、

10

を含むナトリウムイオン電池に関し、

無機遷移金属陽イオントラップは、当該遷移金属陽イオンの負極への移動及び負極での又は負極上でのその堆積を低減又は防止する。

【0018】

第2の態様では、本発明は、正極、負極、電解質、及び当該無機遷移金属陽イオントラップを含むセパレータに関する。

【0019】

本発明に関して更に詳しくは、特許請求の範囲を含めて、これから以下に示される。

【0020】

無機遷移金属陽イオントラップ

20

上述のように、無機遷移金属陽イオントラップは、当該遷移金属陽イオンの負極への移動及び負極での又は負極上でのその堆積を低減又は防止する。

【0021】

無機遷移金属陽イオントラップは、一般に、リン酸カルシウムから選択される。いくつかの実施形態では、無機遷移金属陽イオントラップは、リン酸三カルシウム $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、リン酸八カルシウム $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$ 、ニリン酸二カルシウム $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、三リン酸カルシウム $\text{Ca}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ 、リン酸四カルシウム $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ 、アパタイト $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br})_2$ 、ヒドロキシアパタイト (HAP) 及びそれらの混合物から選択される。

【0022】

30

いかなる理論にも束縛されるものではないが、リン酸カルシウムは、金属陽イオンの形態又は金属陽イオン含有化合物の形態の様々な遷移金属種に対する効果的なトラップであると考えられる。リン酸カルシウム骨格の $\text{Ca}(\text{I})$ 又は $\text{Ca}(\text{II})$ イオンのいずれかの置換を含むイオン交換、表面錯形成、及び新たに形成された安定なリン酸含有相の溶解－沈殿などの2つ以上の金属捕捉機構を予想することができる。

【0023】

いくつかの実施形態では、無機遷移金属陽イオントラップは、ヒドロキシアパタイト (HAP) から選択される。HAPは、モル Ca/P 比が1.67 (化学量論比) の一般式 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$ であるが、他の金属陽イオンが部分的に Ca^{2+} を置換することができる。他の陰イオン種が部分的にリン酸及び／又はヒドロキシル陰イオンを置換することができる非常に柔軟な構造を有する。これらの可能な置換の結果として、 Ca/P 比が変化する可能性があり、 Ca/P 比は、典型的には、製造法に応じて1.50～2.08の範囲である。例えば、炭酸基は、リン酸基及び／又はヒドロキシル基を置換して炭酸化ヒドロキシアパタイトを形成することによって、ヒドロキシアパタイト構造に挿入することができる。従って、リン酸基を置換する場合、炭酸基は、 Ca/P 比が1.67を超えるHAPに寄与する。

40

【0024】

いくつかの実施形態では、無機遷移金属陽イオントラップは、1.50～2.00の範囲の Ca/P 比を有するヒドロキシアパタイトから選択される。

【0025】

50

いくつかの好ましい実施形態では、無機遷移金属陽イオントラップは、1.50～1.80の範囲のCa/P比を有するヒドロキシアパタイトから選択される。

【0026】

いくつかのより好ましい実施形態では、無機遷移金属陽イオントラップは、1.50～1.67の範囲のCa/P比を有するヒドロキシアパタイトから選択される。

【0027】

いくつかの更により好ましい実施形態では、無機遷移金属陽イオントラップは、1.60のモルCa/P比を有するヒドロキシアパタイトである。

【0028】

様々な品質の天然由来HAPは、魚の骨、牛の骨（大量のHAPを含む）などの骨の焼成及び処理後に回収される。主な不純物は炭素及び炭酸カルシウムであり、そのような天然由来のHAPは骨炭と呼ばれる。骨炭のCa/P比は一般に1.67未満である。異なるグレードの骨炭が存在し、いくつかは焼成後に後処理を受けて不純物量を減少させる。

10

【0029】

合成HAPは、一般に乾式、湿式及び高温法に分類されるいくつかの方法によって合成することができる。

【0030】

乾式法としては、固相合成及び機械化学的合成が挙げられる。

【0031】

固相反応は、加熱による混合固体反応物の分解反応を意味し、新しい固体及びガスを生成する。HAPを調製するための固相法は、一般に、粉碎及び焼成されるカルシウム及びリン酸塩を含有する化学前駆体を含む。HAP合成は、例えばCaOとP₂O₅、CaHPO₄とCaO、Ca₃(PO₄)₂とCa(OH)₂、CaHPO₄とCaCO₃、又はCaCO₃とNH₄H₂PO₄との間の高温（約1000℃）での反応によって行うことができる。

20

【0032】

機械化学的合成は、反応物質の摩砕及び粉碎による圧縮、剪断又は摩擦によって化学反応を誘導するものである。HAP合成は、例えばCaO及びP₂O₅、Ca₃(PO₄)₂及びCa(OH)₂、Ca₂P₂O₇及びCaCO₃又はCaHPO₄・2H₂O、尿素及びCaCO₃を含む機械化学法によって行うことができる。

30

【0033】

湿式化学的製造法は、沈殿法によって、例えば9を超えるpHで、水酸化物の希薄溶液／懸濁液への酸の添加によって水酸化カルシウム及びオルトリン酸を反応させることによって実施することができる。ヒドロキシアパタイトは、硝酸カルシウム又は塩化カルシウムと、リン酸水素二アンモニウムと、pH調整剤としての水酸化アンモニウムとの反応中の沈殿によっても回収される。9未満のpHでの処理により、カルシウム欠乏ヒドロキシアパタイト、すなわち化学量論比1.67未満のCa/P比を有するカルシウム欠乏ヒドロキシアパタイトの生成がもたらされる可能性がある。回収された沈殿粉末は、一般に、化学量論的ヒドロキシアパタイトを得るために400℃～600℃以上で焼成される。沈殿による合成HAPの形態学的特性（形状及びサイズ）、化学量論、比表面積及び結晶化度は、温度、時間、試薬添加速度、焼成、pH、並びに様々な試薬の使用及びそれらの純度などの合成パラメータによって大きく影響される。

40

【0034】

別の湿式化学的製造法は、水熱法と呼ばれる。HAPを合成するための水熱法は、カルシウム及びリン酸塩前駆体を含む水性媒体中で反応を刺激するために高温及び高压を使用する。水熱法は、例えば高温及び高压でCaCO₃、Ca(OH)₂又はCa(NO₃)₂・4H₂O及び(NH₄)₂(HPO₄)を使用して実施することができる。一般に、カルシウム源、リン酸源及び／又はアルカリ源の量は、生成物のCa/P比を制御するように設定される。

【0035】

50

H A P は、燃焼噴霧熱分解技術を含む高温法によっても調製することができる。

【0036】

燃焼法は、水相中の酸化剤と有機燃料との間の急速な発熱及び自己持続的な酸化還元反応を使用する。単なる一例として、硝酸カルシウム又は酢酸カルシウム及びリン酸水素二アンモニウムをそれぞれカルシウム源及びリン酸塩源として使用することができ、クエン酸、コハク酸及び尿素を燃料として使用することができる。燃焼法は、一般に他の相不純物を伴う高結晶性H A Pを生成することができる。

【0037】

噴霧熱分解は、前駆体溶液を電気炉のホットゾーンの火炎に噴霧することからなる。前駆体は、例えば $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及び $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ； $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ （酢酸カルシウム）及び $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ； $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 及び HNO_3 ； $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及び H_3PO_4 又は $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 及び $(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4$ である。H A P 相は、一般に他のリン酸カルシウム相を伴う噴霧熱分解によって生成することができる。

【0038】

H A P は、その製造方法に応じて、結晶性、非晶質又は部分結晶性であってもよい。H A P が結晶性である場合、結晶は、棒状又は小板などの異なる形状を有し得る。結晶の形態は、H A P に異なる特性を付与し得る。

【0039】

本発明に適したH A P は、結晶性、非晶質又は部分結晶性であってもよい。結晶性H A P で良好な結果が得られた。一般に、本発明に適したH A P は、 $40\text{m}^2/\text{g} \sim 200\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $40\text{m}^2/\text{g} \sim 180\text{m}^2/\text{g}$ の範囲のBET比表面積を有する。一般に、本発明に適したH A P は、 $5\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ の範囲、好ましくは $5 \sim 60\mu\text{m}$ の範囲のレーザー回折によって測定されるD50サイズを有する。 $166\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積及び $45\mu\text{m}$ のD50サイズを有する結晶性H A P で良好な結果が得られた。

【0040】

加えて、本発明に適したヒドロキシアパタイトの合成の例は、国際公開第15173437号パンフレットに見出すことができる。

【0041】

正極

本発明によるナトリウムイオン電池は、ナトリウムイオン電池のセル電圧及び容量ひいてはエネルギー密度を決定し、ナトリウムイオン伝導性材料、少なくとも1つの電子伝導性材料及び場合によりバインダーである、電気化学的に活性なカソード材料を含む正極又はカソードを含む。

【0042】

電気化学的に活性なカソード材料は、一般に、Na系層状遷移金属酸化物、プルシアンブルー類似体及びポリアニオン型材料から選択される。

【0043】

いくつかの実施形態では、電気化学的に活性なカソード材料は、酸素層の積層順序に応じてO3、P2、及びP3型として分類されるNa系層状遷移金属酸化物である。P2型構造は、一般に、一般式 Na_xMO_2 （式中、Mは、Co、Mnなどの遷移金属イオンを表し、xは $2/3$ である）に回答する。

【0044】

いくつかの実施形態では、電気化学的に活性なカソード材料は、 $\text{Na}_{0.81}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.79} \square_{0.21}$ 、 $\text{NaFe}_2(\text{CN})_6$ 、 $\text{Na}_{1.63}\text{Fe}_{1.89}(\text{CN})_6$ 、 $\text{Na}_{1.72}\text{MnFe}(\text{CN})_6$ 、 $\text{Na}_{1.76}\text{Ni}_{0.12}\text{Mn}_{0.88}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.98}$ 、 $\text{Na}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}(\text{CN})_6$ （ $0 \leq x \leq 1$ 、例えば $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ ）などの、 $0 \leq x \leq 2$ 及び $0 \leq y < 1$ を有する、Aはアルカリ金属イオン、PはN配位遷移金属イオン、RはC配位遷移金属イオン、 $\square$ は $[\text{R}(\text{CN})_6]$ 空孔を有する、一般式 $\text{A}_x\text{P}[\text{R}(\text{CN})_6]_{1-y} \square_y \cdot m\text{H}_2\text{O}$ のプルシアンブルー類

10

20

30

40

50

似体 (PBA) である。

【0045】

いくつかの他の実施形態では、電気化学的に活性なカソード材料は、一連の四面体陰イオン単位 (XO_4)ⁿ⁻ 及びそれらの誘導体 ($\text{X}_m\text{O}_{3m+1}$)ⁿ⁻ を有する、一般式 $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{XO}_4)_n$ (式中、 $\text{X}=\text{S}, \text{P}, \text{Si}, \text{As}, \text{Mo}$ 及び W であり、 M は遷移金属である) のポリアニオン型材料である。このうち、 NaFePO_4 、 $\text{Na}_{0.7}\text{FePO}_4$ 、又は NaMnPO_4 などのリン酸塩 NaMPO_4 ；一般式 $\text{Na}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ の NASICON 型構造のナトリウム (sodium) (ナトリウム (sodium)) 超イオン伝導体 (式中、 $1 \leq x \leq 4$ であり、 $\text{M}=\text{V}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Zr}$ などであり； $\text{X}=\text{P}, \text{S}, \text{Si}, \text{Se}, \text{Mo}$ などである)、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP)、 $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ などの単一遷移金属型； $\text{Na}_2\text{VTi}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{FeV}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{MnZr}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{MnTi}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (NFPP) などの二元遷移金属型；ピロリン酸塩 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_{4-x}\text{Fe}_{2+x/2}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($2/3 \leq x \leq 7/8$)、例えば $\text{Na}_{3.12}\text{Fe}_{2.44}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 又は $\text{Na}_{3.32}\text{Fe}_{2.34}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 、 $\text{Na}_2(\text{VO})\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_7\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ ；フルオロリン酸塩 NaVPO_4F 、 $\text{Na}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$ ($0 \leq x \leq 1$)、例えば $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$ 又は $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (NVPF)； NaMSO_4F ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) などのフルオロ硫酸塩；一般式 $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ の混合リン酸塩／ピロリン酸塩 (M は遷移金属を表す)、例えば、 $\text{Na}_4\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 、 $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 、 $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 、 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (NFPP)、 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4(\text{PO}_4)$ ； $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_{2+2x}\text{Co}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_{2+2x}\text{Mn}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) などの硫酸塩；一般式 Na_2MSiO_4 ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ 及び Ni) のケイ酸塩である。

【0046】

いくつかの好ましい実施形態では、電気化学的に活性なカソード材料は、好ましくは NaVPO_4F 、 $\text{Na}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$ ($0 \leq x \leq 1$)、例えば $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$ 又は $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (NVPF) からなるリストから選択されるフルオロリン酸塩である。

【0047】

電気化学的に活性なカソード材料が $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (NVPF) である場合、良好な結果が得られた。分子式 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ の NVPF 化合物では、バナジウムは +III 酸化状態で存在する。NVPF は、部分酸化され得る。この場合に、生成物は、また +IV 酸化状態でバナジウムの存在によって並びに酸素原子によるフッ素原子の部分置き換えによって特徴付けられる。部分酸化 NVPF は、式 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}\text{O}_x$ (x は、0~2 の整数である) で表され得る。これらの電気化学的に活性なカソード材料は、ヘテロ元素 ($\text{Fe}, \text{Ti}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zr}$ など) でドーピングすることができる。

【0048】

正極はまた、炭素繊維、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン及びこれらの類似体から選択され得る少なくとも 1 つの電子伝導性材料を含む。導電性材料の例は、Alfa Aesar によって販売される、Super P カーボン、例えば H30253 である。正極は、場合により、有利にはポリマーであり得るバインダーを含む。バインダーは、有利には、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン又はフッ化ビニリデンと、例えば、ヘキサフルオロプロピレンなどの、少なくとも 1 種のモノマーとのコポリマー、カルボキシメチルセルロースに由来するポリマー、多糖類及び、特にス

チレン／ブタジエンゴムタイプの、ラテックスから選択される。バインダーは、好ましくは、フッ化ビニリデンと、例えば、ヘキサフルオロプロピレンなどの、少なくとも1種のコモノマーとのコポリマーである。バインダーは、例えば、S o l v a yによって販売されるS o l e f（登録商標）5130グレードであってもよい。

【0049】

正極組成物は、70.0重量％～97.0重量％の電気化学的に活性なカソード材料、1.5重量％～15.0重量％の電子伝導性材料及び1.5重量％～15.0重量％のバインダーを含み得る。

【0050】

負極

本発明によるナトリウムイオン電池は、好適な電気化学的に活性なアノード材料、場合により1つの電子伝導性材料、及び場合によりバインダーを含む負極又はアノードを含む。

【0051】

一般に、電気化学的に活性なアノード材料は、炭素系材料、変換／合金化化合物及び合金化化合物から選択される。

【0052】

いくつかの他の実施形態では、電気化学的に活性なアノード材料は、膨張黒鉛、液体若しくは気相熱分解から得ることができる黒鉛化炭素であるソフトカーボン、又はセルローズ、木炭、石炭、糖の固相熱分解によって形成された難黒鉛化炭素であるハードカーボンなどの非黒鉛化炭素、又はカーボンナノチューブ、グラフェン若しくはカーボンナノファイバーなどのカーボンナノ材料、及び有機金属骨格（MOF）系炭素材料から選択される炭素系材料である。

【0053】

いくつかの他の実施形態では、電気化学的に活性なアノード材料は、金属酸化物又は硫化物を化学変換によって何らかの新しい化合物に変換する変換／合金化材料である。適切な金属酸化物は、 Fe_3O_4 、 SnO_2 、 SnO 、 CuO 、 Co_3O_4 、 MoO_3 、 MnO_2 、 TiO_2 、 NiO 、 MnO である。適切な金属硫化物は、 MoS_2 、 ZnS 、 SnS_2 、 FeS 、 CuS 、 Sb_2S_3 、 Co_3S_4 、 NiS 、 MoS 、 WS_2 であり、適切な金属セレン化物は、 Sb_3Se_3 、 MoSe_2 、 FeSe_2 、 ZnSe 、 NiSe である。適切な金属リン化物は、 Se_4P_4 、 Sn_4P_3 、 CoP 、 FeP 、 MoP 、 CuP_2 である。

【0054】

いくつかの他の実施形態では、電気化学的に活性なアノード材料は、ナトリウムと合金を形成することができる元素である合金材料である。適切な合金材料は、一般に、Si、Ge、Sn、Pb、P、Sb、Bi及びそれらの混合物などの第14族及び第15族の元素から選択される。当該合金材料は、Co、Ni、Zn、Mo、Cu、Ti、Te又はFなどの不活性元素と混合されてもよい。

【0055】

いくつかの他の実施形態では、電気化学的に活性なアノード材料は、共役カルボキシラート有機化合物、シッフ塩基ポリマー、ポリアミド、ポリキノン又は共役ポリマーなどの有機材料である。

【0056】

電気化学的に活性なアノード材料がハードカーボンである場合、良好な結果が得られた。

【0057】

電気化学的に活性なカソード材料が $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ （NVPF）であり、電気化学的に活性なアノード材料がハードカーボンである場合、良好な結果が得られた。

【0058】

導電性材料は、炭素繊維、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン及び

10

20

30

40

50

それらの類似体から選択され得る。導電性材料の例は、Alfa Aesarによって販売される、Super Pカーボン、例えばH30253である。バインダーは、有利には、ポリマーであり得る。バインダーは、有利には、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン又はフッ化ビニリデンと、例えば、ヘキサフルオロプロピレンなどの、少なくとも1種のコモノマーとのコポリマー、カルボキシメチルセルロース（CMC）に由来するポリマー、多糖類、及び特にスチレン／ブタジエンゴム（SBR）タイプの、ラテックスから選択される。バインダーは、好ましくは、フッ化ビニリデンと、例えば、ヘキサフルオロプロピレンなどの、少なくとも1種のコモノマーとのコポリマーである。バインダーは、例えば、Solvayによって販売されるSolef（登録商標）5130グレードであってもよい。

10

【0059】

負極組成物は、70.0重量%～98.0重量%の電気化学的に活性なアノード材料、0.0重量%～15.0重量%の電子伝導性材料及び1重量%～15.0重量%のバインダーを含み得る。

【0060】

セパレータ

ナトリウムイオン電池に有用なセパレータは、一般に、ポリプロピレン、ポリエチレン、PVDF、金属酸化物（ SiO_2 、 Al_2O_3 ）被覆ポリプロピレン又はポリエチレン、改質酢酸セルロース又は不織布マットを含む高多孔性ポリマー膜からなる。ガラス繊維不織布マット及びチタン酸バリウム系ポリマーセラミック膜も使用することができる。

20

【0061】

ガラス繊維不織布セパレータ（Whatman（登録商標）GF6）を用いて得られた良好な結果。

【0062】

電気化学的に活性なカソード材料が $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ （NVPF）であり、電気化学的に活性なアノード材料がハードカーボン及びガラス繊維不織布セパレータ（Whatman（登録商標）GF6）である場合、良好な結果が得られた。

【0063】

電解質組成物

電解質組成物は、多孔質セパレータを通るイオン輸送を促進するカソードとアノードとの間の接触媒体である。電解質組成物は、電気的絶縁を提供しながら、電荷移動反応に十分なイオンを含有している。電解質組成物は、液体、ゲル又は固体のいずれであってもよい。

30

【0064】

いくつかの実施形態では、電解質組成物は液体であり、有機溶媒に溶解した塩を含む。単なる一例として、適切な塩は、 NaBF_4 、トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム（ NaTF ）、ナトリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（ NaTFSI ）、ナトリウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ NaFSI ）、ナトリウム4,5-ジシアノー2-（トリフルオロメチル）イミダゾール（ NaTDI ）、 NaPF_6 、 NaClO_4 又はこれらの混合物である。 NaPF_6 を含む電解質組成物で良好な結果が得られた。

40

【0065】

更に例として、適切な有機溶媒は、エチレンカルボナート、プロピレンカルボナート、ビニレンカルボナート又はビニルエチレンカルボナートなどの非フッ素化環状カルボナート、フルオロエチレンカルボナートなどのフッ素化環状カルボナート、メチルエチルカルボナート、ジエチルカルボナート又はジメチルカルボナートなどの非フッ素化非環状カルボナート及びそれらの混合物である。網羅的ではないが、電解質組成物は、ジグリム、トリグリム、フッ素化カルボナート、フッ素化エーテル、フッ化水素化エーテル又はフッ素化エステルなどのいくつかの他の溶媒を含んでもよい。

【0066】

50

エチレンカルボナートとジメチルカルボナートとの混合物を含む電解質組成物で良好な結果が得られた。

【0067】

電気化学的に活性なカソード材料が $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (NVPF) であり、電気化学的に活性なアノード材料がハードカーボン、ガラス繊維不織布セパレータ (Whattman (登録商標) GF6) であり、電解質組成物が NaPF_6 と、エチレンカルボナートとジメチルカルボナートとの混合物である場合、良好な結果が得られた。

【0068】

無機遷移金属陽イオントラップの組み込み

本発明による無機遷移金属陽イオントラップは、カソード、アノード、セパレータ、電解質組成物、又はそれらの任意の組合せにおいてナトリウムイオン電池に組み込むことができる。

【0069】

いくつかの実施形態では、無機遷移金属陽イオントラップは、当業者に公知の任意の手段によってカソードに組み込まれる。例えば、電子伝導性材料及び場合によりバインダーを添加する前に、遷移金属陽イオントラップを電気化学的に活性なカソード材料と適時に混合することによって、組み込むことができる。更に例として、ヒドロキシアパタイトは、電子伝導性材料及び場合によりバインダーを添加する前に、電気化学的に活性なカソード材料と適時に混合することができる。ヒドロキシアパタイトは、プラネタリーミキサーで電気化学的に活性なカソード材料を添加する前に、NMPのような処理溶媒と混合することによって組み込むこともできる。

【0070】

いくつかの実施形態では、無機遷移金属陽イオントラップは、当業者に公知の任意の手段によってアノードに組み込まれる。例えば、電子伝導性材料及び場合によりバインダーを添加する前に、無機遷移金属陽イオントラップを電気化学的に活性なアノード材料と適時に混合することによって、組み込むことができる。更に例として、ヒドロキシアパタイトは、場合により電子伝導性材料及び場合によりバインダーを添加する前に、電気化学的に活性なアノード材料と適時に混合することができる。ヒドロキシアパタイトは、プラネタリーミキサーで電気化学的に活性なカソード材料を添加する前に、NMPのような処理溶媒と混合することによって組み込むこともできる。

【0071】

いくつかの他の実施形態では、無機遷移金属陽イオントラップは、当業者に公知の任意の手段によってセパレータに組み込まれる。例えば、セパレータを無機遷移金属陽イオントラップの水性懸濁液でコーティングし、更に乾燥させることによってである。更に例として、ヒドロキシアパタイトをセパレータにコーティングすることによって、ヒドロキシアパタイトをセパレータに組み込むことができる。アルミナをコーティングするために使用され、当業者に知られている方法を使用して、このコーティングを行うことができる。ヒドロキシアパタイトは、単独で、ポリマーで、又はポリマー及びアルミナなどの追加の無機材料でコーティングすることができる。

【0072】

いくつかの他の実施形態では、無機遷移金属陽イオントラップは、電解質組成物中に当該遷移金属陽イオントラップの懸濁液を添加することによってナトリウムイオン電池に組み込まれる。例えば、ヒドロキシアパタイトは、その粉末を溶媒と混合し、次いでナトリウム塩を添加することによって、又は粉末を配合された電解質と混合することによって、電解質組成物に添加することができる。

【0073】

更にいくつかの他の実施形態では、無機遷移金属陽イオントラップは、カソード及びセパレータのナトリウムイオン電池に組み込まれる。

【0074】

更にいくつかの他の実施形態では、無機遷移金属陽イオントラップは、カソード、アノ

10

20

30

40

50

ード及びセパレータのナトリウムイオン電池に組み込まれる。

【0075】

いくつかの他の実施形態では、無機遷移金属陽イオントラップは、カソード、アノード、電解質組成物中の懸濁液及びセパレータのナトリウムイオン電池に組み込まれる。

【0076】

ナトリウムイオン電池に組み込まれる無機遷移金属陽イオントラップの量は、一般に、電気化学的に活性なカソード材料の0.01重量%~10重量%に相当する。

【0077】

一般に、ナトリウムイオン電池に組み込まれるHAPの量は、電気化学的に活性なカソード材料（例えば、NVPF）の0.01重量%~20重量%、好ましくは0.1重量%~5重量%に相当する。

【0078】

遷移金属陽イオン

電気化学的に活性なカソード材料の上記の説明によれば、電解質組成物中の電気化学的に活性なカソード材料から溶解されやすい遷移金属陽イオンは、一般に、 Mn^{4+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Mo^{6+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 V^{2+} 、 V^{3+} 、 V^{4+} 、 V^{5+} 及びそれらの組合せからなるリストから選択される。

【0079】

好ましくは、電解質組成物中の電気化学的に活性なカソード材料から溶解されやすい遷移金属陽イオンは、 Mn^{4+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 V^{2+} 、 V^{3+} 、 V^{4+} 、 V^{5+} 及びそれらの組合せからなるリストから選択される。

【0080】

より好ましくは、電解質組成物中の電気化学的に活性なカソード材料から溶解されやすい遷移金属陽イオンは、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 V^{2+} 、 V^{3+} 、 V^{4+} 、 V^{5+} 及びそれらの組合せからなるリストから選択される。

【0081】

更により好ましくは、電解質組成物中の電気化学的に活性なカソード材料から溶解されやすい遷移金属陽イオンは、 V^{2+} 、 V^{3+} 、 V^{4+} 、 V^{5+} 及びそれらの組合せからなるリストから選択される。

【0082】

本発明の別の目的は、前述の無機遷移金属陽イオントラップを含む正極を開示することである。本発明の正極は、前述の正極の全ての特徴を有することができる。

【0083】

本発明の更に別の目的は、前述の無機遷移金属陽イオントラップを含む負極を開示することである。本発明の負極は、前述の負極の全ての特徴を有することができる。

【0084】

本発明の別の目的は、前述の無機遷移金属陽イオントラップを含む電解質組成物を開示することである。本発明の電解質組成物は、前述の電解質組成物の全ての特徴を有することができる。

【0085】

最後に、本発明の別の目的は、前述の無機遷移金属陽イオントラップを含むセパレータを開示することである。本発明のセパレータは、前述のセパレータの全ての特徴を有することができる。

【0086】

参照により本明細書に援用される任意の特許、特許出願及び刊行物の開示が、ある用語を不明確にし得る程度まで本出願の記載と矛盾する場合、本記載が優先するものとする。

【実施例】

【0087】

10

20

30

40

50

材料

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (NVPF) を、国際公開第 2020025638 A 1 号パンフレットの実施例 1 に従って Solvay によって合成した。

【0088】

PVDF は、Solvay Specialty Polymers から入手し、グレード Solef (登録商標) 5130 であった。

【0089】

NaPF_6 は、Sigma Aldrich から入手した (純度 > 99%) 。

【0090】

エチレンカルボナート (EC) 及びジメチルカルボナート (DMC) は、Sigma Aldrich から購入した (純度 > 99%) 。

【0091】

ヒドロキシアパタイトは、Solvay Soda Ash & Derivatives によって提供され、グレード Capterall (登録商標) (D50: $45\mu\text{m}$; 比表面積 $166\text{m}^2/\text{g}$; $\text{Ca}/\text{P}=1.6$) であった。前述のように、本発明に適したヒドロキシアパタイトの合成の例は、国際公開第 15173437 号パンフレットに見出すことができる。

【0092】

ヒドロキシアパタイトの多孔性特性を、真空下、 110°C で一晚 (約 16 時間) の熱処理後に決定した。BET 比表面積は、Micromeritics ASAP2020 機でのガス吸着によって決定した。分析の前に、 $4\sim 5\mu\text{bar}$ の安定した真空が達成されるまで、サンプル ($0.7\sim 1\text{g}$) を真空下、 110°C で前処理する。測定は、ISO 9277:2010 規格 (ガス吸着による固体の比表面積の決定-BET 法) に従って、体積測定法により 77°K で吸着剤ガスとして窒素を使用して行った。BET 比表面積は、約 0.05 から 0.20 まで変化する相対圧力 (P/P_0) 範囲で計算した。

【0093】

ヒドロキシアパタイトの粒度測定は、水中に懸濁させた粒子について、Beckman Coulter LS230 レーザー回折式粒度分析計 (波長 750nm のレーザー) を用いて、フラウンホーファー回折理論 ($10\mu\text{m}$ を超える粒子) 及びミー散乱理論 ($10\mu\text{m}$ 未満の粒子) に基づく粒度分布計算を使用して行い、粒子は球形であるとみなした。平均直径 D50 は、粒子の 50 重量% が当該値未満の直径を有するような直径である。

【0094】

電極:

正極は、NVPF ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$) と、カーボンブラック及び PVDF とを、それぞれ 94:3:3 の重量比で、 $12\text{mg}/\text{cm}^2$ の負荷で配合したものであった。カソードにはアルミニウム集電体 (厚さ $20\mu\text{m}$) を使用した。

【0095】

ハードカーボン (HC) 電極は、ハードカーボンと、カーボンブラック及び PVDF とを、それぞれ 94:3:3 の重量比で、 $6\text{mg}/\text{cm}^2$ の負荷で配合したものであった。アノードにはアルミニウム集電体 (厚さ $20\mu\text{m}$) も使用した。電極をそれぞれ直径 14mm 及び直径 16mm で打ち抜き、グローブボックス ($\text{H}_2\text{O}<10\text{ppm}$ 、 $\text{O}_2<5\text{ppm}$) で使用する前に真空下で 120°C の Buchi オープンで 12 時間乾燥させた。

【0096】

電解質の調製:

EC:DMC 中の 1 モル/L の NaPF_6 溶液 (重量比で 1:1) を、 15mL の Nalgene バイアル中に 0.84g の NaPF_6 (白色粉末) を導入し、次いで 5mL (5.95g) の EC:DMC (重量比で 1:1) を導入することによってグローブボックス中で調製した。塩が完全に溶解するまで溶液を手動で攪拌した。

【0097】

10

20

30

40

50

コインセルの実装：

8個のCR2032inoxコインセルを、以下の成分を使用してグローブボックス ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$ 、 $\text{O}_2 < 5 \text{ ppm}$) 中で調製した：

- ・1つのステンレス鋼スペーサ (厚さ0.5 mm)、
- ・1つのNVPF電極 (直径14 mm)、
- ・1つのガラス繊維セパレータ (直径16 mm、厚さ250 μm)、
- ・1つのHC電極 (直径16 mm)、
- ・1つのステンレス鋼スペーサ (厚さ1 mm)、
- ・1つのスプリング (厚さ1.4 mm)。

【0098】

コインセルを、EC：DMC (重量比で1：1) 電解液中の130 μL の1モル/Lの NaPF_6 で満たし、過剰の電解質を封止前に除去した。

【0099】

NVPF電極を、2032 (直径20 mm×厚さ3.2 mm) ボタンセル構造で、ハードカーボン (HC) 負極に面して、完全セル構成に組み立てた。ボタンセルは、NVPF正極、HC負極、100 μL の電解質、1 mmの厚さのステンレス鋼電流スペーサ、1.4 mmの厚さのリング状スプリング、250 μm の厚さのガラス繊維セパレータ及びセルの硬質ケーシング (シールと連結した2つの中空ピース) からなっていた。これらの要素を、硬質ケーシングの内側でスプリングによる圧力下に保ち、その後、システムの漏れ防止を保証するために圧着された。

【0100】

サイクル条件：

OCVで12時間後、セルをBiologic MPG 2ポテンシostat上で室温にて2 V～4.25 VのC/10レート (1Cは128 mA/g NVPFである) で5回サイクルし、次いで4.25 Vまで同じCレートでチャージした。チャージしたセルのOCVは、最後の充電後に全て4.10 Vを超えていた。

【0101】

セルの分解：

チャージしたコインセルを、Hohsen分解ツールを使用してグローブボックス内で開き、NVPF電極を回収した。

【0102】

NVPF電極からのバナジウムの溶解：

8つのチャージしたNVPF電極を回収し、EC：DMC (重量比で1：1) 電解液 (30 mLのNalgeneバイアル中の溶媒20 mL (23.59 g) 中の3.365 gの NaPF_6) 中の1モル/Lの NaPF_6 20 mLに浸漬した。30 mLの密封したNalgeneバイアルをパラフィルムで密封し、55℃のグローブボックス外のオーブンに7日間入れた。このエージング工程の後、質量変化は検出されず、電解質は緑色に変化した。

【0103】

HAP分散液の調製：

カレンダーエージング後、バイアルをグローブボックス中で開き、エージングした電解質を8つのNalgeneバイアル (それぞれ2.5 mL) に分けた。2つを参照として保持し、異なる量のヒドロキシアパタイト (Solvay Soda Ash & Derivativesによって提供されるSolvay Capterall (登録商標)) を表1に従って他に添加した。次いで、バイアルをパラフィルムで再び密封した。

【0104】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1

サンプル	電解質の質量 (g)	HAP の質量 (mg)	HAP の 重量%	残りの V (重量 ppm)
1	3.220	0	0	85
2	3.218	0	0	86
3	3.218	32	1	29
4	3.245	34	1	28
5	3.221	162	5	<2
6	3.211	163	5	<2
7	3.226	325	10	<2
8	3.214	324	10	<2

10

【 0 1 0 5 】

異なる分散液をグローブボックスから出し、室温で 2 4 時間磁気攪拌した。

20

【 0 1 0 6 】

投入方法：

ヒドロキシアパタイトの沈降後、上清をグローブボックス内で抽出した。次いで、バナジウムを I C P - O E S（誘導結合プラズマ発光分光分析）によって A n a l y t i c J e n a P Q 9 0 0 0 E l i t e に投入した。サンプルをマイクロ波（一般的な反応方法）によって無機化し、8 m L の H N O 3（6 7 %）を約 2 0 0 m g の上清に添加した。次いで、サンプルを約 3 0 m L の超純水で（質量で）希釈し、バナジウム投入のために再び（体積で）半分に希釈した。

【 0 1 0 7 】

2 9 0 . 8 8 1 ~ 2 9 2 . 4 6 4 n m のスペクトル線を使用して、0 . 0 5 / 0 . 1 / 0 . 2 / 0 . 3 m g / L 溶液で外部較正を行った。

30

【 0 1 0 8 】

バナジウム濃度を質量で報告した。各参照について 2 つの試験サンプルを行い、これらの 2 つの試験サンプルの分析は再現可能であった。不確実性を 1 0 % と評価した。

【 0 1 0 9 】

表 1 に報告された結果は、ヒドロキシアパタイトの沈降後に電解質組成物中の溶液中に残存するバナジウム種の量が、バイアル中に存在していたヒドロキシアパタイトの量に依存することを示している。従って、ヒドロキシアパタイトは、当該陽イオンが溶解している電解質組成物と接触して存在する場合、バナジウム陽イオントラップの役割を果たすことが明らかである。

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/068498

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	H01M4/58 H01M4/583 H01M10/04 H01M4/133 H01M4/136	
	H01M10/054 H01M10/24 H01M10/42 H01M4/62	
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, 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	WO 2021/073467 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO LTD [CN]) 22 April 2021 (2021-04-22)	1, 2, 6-8, 13
Y	page 2, last paragraph page 9	3-5, 9-12
X	US 2019/296305 A1 (ITO NOBUHIRO [JP] ET AL) 26 September 2019 (2019-09-26)	14-16
Y	paragraph [0016] - paragraph [0019] paragraphs [0031], [0071], [0276] paragraph [0052] paragraph [0055]	3-5, 9-12
A	US 2018/166686 A1 (KUMAKURA SHINICHI [JP] ET AL) 14 June 2018 (2018-06-14) paragraph [0060]	1-16
	----- -/-	
☒ 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		"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date		"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
"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)		"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 11 November 2022		Date of mailing of the international search report 21/11/2022
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Tylus, Urszula

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/068498

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2017/155175 A1 (HALALAY ION C [US] ET AL) 1 June 2017 (2017-06-01) paragraph [0003] -----	9-11, 14-16

1

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2022/068498

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2021073467 A1	22-04-2021	CN 112687944 A	20-04-2021
		EP 3930050 A1	29-12-2021
		US 2022115653 A1	14-04-2022
		WO 2021073467 A1	22-04-2021

US 2019296305 A1	26-09-2019	CN 110024175 A	16-07-2019
		EP 3550634 A1	09-10-2019
		JP 6810756 B2	06-01-2021
		JP WO2018100815 A1	27-06-2019
		KR 20190070354 A	20-06-2019
		TW 201822888 A	01-07-2018
		US 2019296305 A1	26-09-2019
WO 2018100815 A1	07-06-2018		

US 2018166686 A1	14-06-2018	CN 108140826 A	08-06-2018
		EP 3304624 A1	11-04-2018
		HU E051976 T2	28-04-2021
		JP 6592110 B2	16-10-2019
		JP 2018518806 A	12-07-2018
		KR 20180052565 A	18-05-2018
		PL 3304624 T3	30-11-2020
		TW 201709595 A	01-03-2017
		US 2018166686 A1	14-06-2018
WO 2016188877 A1	01-12-2016		

US 2017155175 A1	01-06-2017	CN 106816626 A	09-06-2017
		DE 102016122403 A1	01-06-2017
		US 2017155175 A1	01-06-2017

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/136(2010.01)	H O 1 M 4/136	
H O 1 M 4/62 (2006.01)	H O 1 M 4/62	Z
H O 1 M 4/133(2010.01)	H O 1 M 4/133	
H O 1 M 10/0567(2010.01)	H O 1 M 10/0567	
H O 1 M 50/434 (2021.01)	H O 1 M 50/434	

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,
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,JM,J
O,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,M
Z,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,TH,
TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

F ターム (参考) 5H029 AJ05 AK01 AL02 AL04 AL06 AL08 AL11 AM02 AM03 AM04
AM05 AM07 EJ03
5H050 AA07 BA15 CA01 CB02 CB05 CB07 CB09 CB11 DA02 DA03
DA09 EA01