

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6659691号  
(P6659691)

(45) 発行日 令和2年3月4日(2020.3.4)

(24) 登録日 令和2年2月10日(2020.2.10)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M	10/39	(2006.01)	HO 1 M	10/39	D
HO 1 M	10/054	(2010.01)	HO 1 M	10/054	
HO 1 M	2/16	(2006.01)	HO 1 M	2/16	M
HO 1 M	10/0568	(2010.01)	HO 1 M	10/0568	
HO 1 M	4/66	(2006.01)	HO 1 M	4/66	A

請求項の数 14 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-529996 (P2017-529996)  
 (86) (22) 出願日 平成27年12月1日 (2015.12.1)  
 (65) 公表番号 特表2017-536683 (P2017-536683A)  
 (43) 公表日 平成29年12月7日 (2017.12.7)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2015/063244  
 (87) 國際公開番号 WO2016/089902  
 (87) 國際公開日 平成28年6月9日 (2016.6.9)  
 審査請求日 平成30年11月30日 (2018.11.30)  
 (31) 優先権主張番号 62/087,507  
 (32) 優先日 平成26年12月4日 (2014.12.4)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 米国(US)

(73) 特許権者 517405758  
 フィールド アップグレーディング ュー  
 エスエー・インク  
 アメリカ合衆国、80202 コロラド州  
 、デンバー、スイート 2400、セヴン  
 ティーンス ストリート 1200、グリ  
 ーンバーグ トラウリグ エルエルピー  
 (74) 代理人 100097928  
 弁理士 岡田 数彦  
 (72) 発明者 バーヴァラジュ・サイ  
 アメリカ合衆国、84088 ユタ州、  
 ウエストジョーダン、ウエスト 31  
 10 サウス 9358

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ナトリウム-ハロゲン二次電池

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

溶融または固体状の金属ナトリウムから成る負極を有する負極室と、一つ以上のNaA<sub>1-X</sub><sub>4</sub>塩から成る混合溶融正極電解質中に配置され、NaXから成る正極と、液状正極溶液から負極を分離するナトリウムイオン伝導性固体電解質膜とから成るナトリウム-ハロゲン二次電池であって、負極は、放電中に電気化学的に酸化してナトリウムイオンを放出し、再充電中にナトリウムイオンを電気化学的に還元してナトリウム金属を形成し、NaXにおけるXはCl、Br及びIから選択される同一または異なるハロゲンであり、正極が、更に、追加のNaX化合物または混合NaX化合物を有し、NaA<sub>1-X</sub><sub>4</sub>塩に対するNaXのモル比率が1を超えて、ナトリウム-ハロゲン二次電池の総電池化学反応が2Na<sup>+</sup>X<sub>2</sub>→2Na<sup>+</sup>+2X<sup>-</sup>で示されることを特徴とするナトリウム-ハロゲン二次電池。  
 。

## 【請求項 2】

混合溶融正極電解質が、一般式NaA<sub>1-X</sub><sub>4</sub>-X<sup>-</sup>で示される2種の異なるNaA<sub>1-X</sub><sub>4</sub>塩の混合物であり、0<X<4であり、X<sup>-</sup>及びX<sup>-</sup>はCl、Br及びIから選択される異なるハロゲンである請求項1に記載の二次電池。

## 【請求項 3】

2種の異なるNaA<sub>1-X</sub><sub>4</sub>塩が、一般式NaA<sub>1-X</sub><sub>4</sub>及びNaA<sub>1-X</sub><sub>4</sub>で示される塩の種々のモル比から成る請求項2に記載の二次電池。

## 【請求項 4】

$\text{NaAlX}_4$  に対する  $\text{NaAlX}_4$  のモル比が、9 : 1 ~ 1 : 9 の範囲であり、対応する 値が 0.4 ~ 3.6 である請求項 3 に記載の二次電池。

【請求項 5】

追加の  $\text{NaX}$  化合物または混合  $\text{NaX}$  化合物の混合溶融塩正極電解質に対するモル比 ( $\text{NaX} : \text{NaAlX}_4 - \text{X}' - \text{X}''$ ) が、1 を超え 3 以下の範囲である請求項 3 に記載の二次電池。

【請求項 6】

二次電池の作動温度が 80 ~ 210 である請求項 1 に記載の二次電池。

【請求項 7】

電解質膜が NASICON 型材料から成る請求項 1 に記載の二次電池。 10

【請求項 8】

混合溶融塩正極電解質は、一般式  $\text{NaAlX}_4 - \text{X}' - \text{X}''$  で表される 3 種の異なる  $\text{NaAlX}_4$  塩の混合物であり、 $\text{X}'$ 、 $\text{X}''$  及び  $\text{X}'''$  は Cl、Br 及び I から選択される異なる 3 種のハロゲンを示し、 $0 < \text{X}' < 4$  であり、 $0 < \text{X}'' < 4$  であり、 $0 < \text{X}''' < 4$  である請求項 1 に記載の二次電池。

【請求項 9】

3 種の異なる  $\text{NaAlX}_4$  塩が、 $\text{NaAlCl}_4$ 、 $\text{NaAlBr}_4$  及び  $\text{NaAlI}_4$  の種々のモル比から成る請求項 8 に記載の二次電池。

【請求項 10】

追加の  $\text{NaX}$  化合物または混合  $\text{NaX}$  化合物の混合溶融塩正極電解質に対するモル比 ( $\text{NaX} : \text{NaAlX}_4 - \text{X}' - \text{X}''$ ) が 1 を超え 3 以下の範囲であり、 $0 < \text{X}' < 4$  であり、 $0 < \text{X}'' < 4$ 、 $0 < \text{X}''' < 4$  である請求項 8 に記載の二次電池。 20

【請求項 11】

追加の  $\text{NaX}$  が、正極内に固相として存在する請求項 10 に記載の二次電池。

【請求項 12】

正極が、炭素、タンゲステン、モリブデン及びチタンの少なくとも 1 つ以上から成る集電体から成る請求項 1 に記載の二次電池。

【請求項 13】

集電体が、ワイヤー、フェルト、ホイル、プレート、平行板、チューブ、メッシュー、メッシュスクリーン、発泡体の 1 つ以上から成る請求項 12 に記載の二次電池。 30

【請求項 14】

負極を有する負極室と正極とナトリウムイオン伝導性固体電解質膜とから成るナトリウム - ハロゲン二次電池であって、負極は溶融状態の金属ナトリウムから成り、放電中に負極は電気化学的に酸化されてナトリウムイオンを放出し、再充電中にナトリウムイオンが電気化学的に還元されてナトリウム金属を形成し、正極は、一つ以上の  $\text{NaAlX}_4$  塩から成る混合溶融正極電解質中に配置される  $\text{NaI}$  から成り、 $\text{X}$  は Cl、Br 及び I から選択される同一または異なるハロゲンであり、正極が、更に、追加の  $\text{NaI}$  を有し、 $\text{NaAlX}_4$  塩に対する  $\text{NaI}$  のモル比率が 1 を超え、ナトリウムイオン伝導性固体電解質膜は液体正極溶液から負極を分離し、ナトリウム - ハロゲン二次電池の総電池化学反応が  $2 \text{Na} + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{Na}^+ + 2 \text{I}^-$  で示されることを特徴とするナトリウム - ハロゲン二次電池。 40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2014年12月4日出願の米国仮特許出願第 62/087,507 (発明の名称: ナトリウム - ハロゲン二次電池) を優先権主張する。本出願は、更に、2013 年 10 月 9 日出願の米国仮特許出願第 61/888,933 (発明の名称: NASICON 膜系  $\text{I}_2$  電池) を優先権主張する、2014 年 10 月 9 日出願の米国一部継続出願第 14/511,031 号 (発明の名称: ナトリウム - ハロゲン二次電池) である。本出願は

、更に、2012年9月6日出願の米国仮特許出願第61/697,608号（発明の名称：ナトリウム-ハロゲン電池）、2013年3月12日出願の米国仮特許出願第61/777,967号（発明の名称：ナトリウム-ハロゲン二次電池）、2013年3月14日出願の米国仮特許出願第61/781,530（発明の名称：ナトリウム-ハロゲン二次フローセル）及び2012年12月12日出願の米国仮特許出願第61/736,444（発明の名称：臭素または臭化物電極およびナトリウム選択膜を有する電池）を優先権主張する、2013年9月6日出願の米国一部継続出願の第14/019,651号（発明の名称：ナトリウム-ハロゲン電池）。これらの先行出願は参照により引用される。

#### 【0002】

<連邦政府の資金による研究の明示>

10

本発明は、サンディア国立研究所による契約番号第1189875号により、政府援助を受けて成されたものである。政府は本発明における所定の権利を有する。

#### 【0003】

本発明は、ナトリウムイオン伝導性電解質膜と、1つ以上のナトリウムハロゲン化アルミニン酸塩とハロゲン化ナトリウムナトリウムとから成る正極電解質とを有する中温作動ナトリウム-ハロゲン二次電池（又は再充電可能電池）に関する。ある実施態様において、本発明の電池システムは、比較的低融点を有するナトリウムハロゲン化アルミニン酸塩の共晶混合物の溶融体を利用する。

#### 【背景技術】

#### 【0004】

20

電池は、種々の使用のための電気エネルギーを貯蔵し、放出するのに使用するデバイスとして知られている。電気エネルギーを生み出すために、電池は、代表的には化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する。一般に、単電池は1つ以上のガルバニー電池を含み、それぞの電池は、外部開路を通じる以外は電気的に絶縁された2つの半電池から作られる。放電中に、電気化学的還元が電池の正極で生じ、一方で負極では電気化学的参加が生じる。電池の正極および負極は、物理的に互いに接触できないが、これらの電極は、一般に少なくとも1種（またはそれ以上）のイオン伝導性で電気的に絶縁性の電解質（1種または複数）により、固体または液体状態あるいはそれらの組合せにおいて化学的に接続される。外部回路または負荷が負極の端子と正極の端子とに接続されると、イオンは電解質を移動しながら、電池は電子を外部回路に流す。

30

#### 【0005】

電池は種々の作動法により分類される。例えば、ただ一度だけ完全に放電するような電池は、一次電池または一次セルと呼ばれる。対照的に、放電および再充電を1回以上行う電池は二次電池または二次セルと呼ばれる。セルまたは電池の複数回の充放電特性は、それぞれの充放電サイクルのファラデー効率による。

#### 【0006】

ナトリウム系再充電可能電池は、種々の材料および設計から成るが、ほとんどの場合、ただし、全部ではないかも知れないが、高いファラデー効率を要求するナトリウム電池は、固体セラミック一次電解質膜のような固体一次電解質セパレーターを使用する。このような固体セラミック一次電解質膜を使用する主たる利点は、電池のファラデー効率を100%近くまで達成できるということである。実際に、ほとんどの他の電池において、電池の電極溶液の設計では、時間と共に混合してしまい、ファラデー効率が低下し、電池容量の損失が起る。

40

#### 【0007】

高いファラデー効率を必要とするナトリウム電池に使用される一次電解質セパレーターは、しばしばイオン伝導性ポリマー、イオン伝導性液体やゲルを浸透する多孔質材料または緻密セラミックから成る。これに関し、ほとんどの場合、ただし、全部ではないかも知れないが、商業的に入手可能な再充電可能ナトリウム電池は、溶融ナトリウム金属負極、ナトリウム' - アルミナセラミック電解質セパレーター及び溶融硫黄およびカーボン複合体を含む溶融正極から成る（ナトリウム/硫黄電池と呼ばれる）。これらの従来の高

50

温作動ナトリウム系再充電可能電池は、比較的高い比エネルギー密度を有すが電力密度は少なく限られているため、そのような再充電可能電池は、固定充電装置や無停電電源などの高い比エネルギー密度が必要とされ、高い電力密度が必要とされないある種の特別な応用分野に利用される。

#### 【0008】

従来のナトリウム系再充電可能電池は有利な点を有すにもかかわらず大きな欠点もある。その1つとして、ナトリウム - アルミナセラミック電解質セパレーターは、約270℃を超えるような温度においてより伝導性が高くなり、溶融ナトリウムに対する濡れ性がよくなるため、及び/又は、溶融正極が溶融状態を維持するために比較的高い温度を必要とする（例えば、約170℃又は180℃を超える温度）ために、多くの従来のナトリウム系再充電可能電池は約270℃を超える高温で作動し、それにより重大な熱管理問題や熱気密問題が生じる。例えば、あるナトリウム系再充電可能電池は、電池からの熱を消散することや、負極および正極を比較的高温の作動温度に維持することが困難である。他には、ナトリウム系再充電可能電池の比較的高温の作動温度は、重大な安全性の問題が生じる。更に他には、ナトリウム系再充電可能電池の比較的高温の作動温度は、それに耐性があり、高温で作動可能な構成要素が必要である。そのような構成要素は高価である。更に他には、従来のナトリウム系電池を比較的高い作動温度に加熱するために比較的大きなエネルギーが必要であるため、そのような電池は作動が高価であり、エネルギー効率が悪い。

10

#### 【発明の概要】

20

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

それ故、溶融ナトリウム系再充電電池可能な電池は入手できるものの、上述の問題に対する挑戦が存在する。従って、この分野における改良、更に、従来のナトリウム系再充電可能電池を、中温で効率的に作動する新たなナトリウム系再充電可能電池に置換え�ことが求められている。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0010】

ナトリウム - ハロゲン二次電池の例は、本出願人による米国特許出願第14/019,651号（米国特許出願公開第2014/0065456号、発明の名称：ナトリウム - ハロゲン二次電池）にも記載されている。本発明の二次電池は、液体正極溶液中に配置される集電体を収納する正極室を有する。好適な正極溶液材料の例としては、ジメチルスルホキシド、NMF（N-メチルホルムアミド）等の有機溶媒やイオン液体が挙げられる。

30

#### 【0011】

本発明は、本出願人が米国でファミリーで出願しているナトリウム - ハロゲン二次電池に開示される正極溶液を改良するものである。より具体的には、本発明において、溶融ハロゲン化アルミニン酸塩電解質中でナトリウムハロゲン化物から成る正極電解質を使用する。ある実施態様において、電池システムは、比較的低融点のナトリウムハロゲン化アルミニン酸塩の溶融共晶混合物を使用する。

#### 【0012】

40

ナトリウムイオン伝導性固体電解質は、負極と正極とを分離する。ある実施態様において、これに限定されないが、ナトリウムイオン伝導性固体電解質はNASICON電解質材料から成る。NASICON電解質材料は電池の作動温度において高いナトリウム伝導性を有する。

#### 【0013】

ある実施態様において、これに限定されないが、電池は80～210℃の温度範囲で作動する。

#### 【0014】

本発明のある実施態様において、これに限定されないが、再充電可能ナトリウム - ハロゲン電池は、溶融状態の金属ナトリウムから成る負極を有する。他の実施態様において、

50

負極は固体状の金属ナトリウムから成っていてもよい。正極はNaXから成り、XはCl、Br及びIから選択されるハロゲンである。正極は、AlX<sub>3</sub>から成る溶融塩正極電解質中に配置される。ある実施態様において、正極電解質は少なくとも2種のAlX<sub>3</sub>塩の混合物であり、それらは式NaAlX<sub>4</sub>-X<sub>2</sub>で表され、0 < < 4であり、X<sub>2</sub>及びX<sub>3</sub>はCl、Br及びIから選択される異なるハロゲンである。

#### 【0015】

混合溶融塩正極電解質は、一般式NaAlX<sub>4</sub>及びNaAlX<sub>2</sub>で示され、種々のモル比の少なくとも2種の塩から成り、ここでX<sub>2</sub>及びX<sub>3</sub>はCl、Br及びIから選択される異なるハロゲンである。ある実施態様において、これに限定されないが、NaAlX<sub>2</sub>に対するNaAlX<sub>4</sub>のモル比は、9:1~1:9の範囲であり、対応する値は0.4~3.6の範囲である。 10

#### 【0016】

正極は、更に、NaX化合物または混合NaX化合物を有していてもよく、そのモル比は、混合溶融塩正極電解質に対して、NaX:NaAlX<sub>4</sub>-X<sub>2</sub>=1:1~3:1の範囲である。過剰のNaXは、正極電解質を高い塩基性にする。電池の作動温度において、正極および混合溶融塩正極電解質は、溶融液体または2相混合物となっており、混合溶融塩正極電解質の大部分が液相であり、追加したNaX化合物または混合NaX化合物が固相である。

#### 【0017】

他の実施態様において、正極は混合溶融塩正極電解質中に配置され、混合溶融塩正極電解質は、一般式NaAlX<sub>4</sub>-d-vX<sub>2</sub>-dX<sub>3</sub>-vで表される異なる3種のAlX<sub>3</sub>塩から成り、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>及びX<sub>4</sub>はCl、Br及びIから選択される異なる3種のハロゲンを示し、0 < < 4であり、0 < v < 4であり、0 < d+v < 4である。混合溶融塩正極電解質は、NaAlCl<sub>4</sub>、NaAlBr<sub>4</sub>及びNaAlI<sub>4</sub>が種々のモル比から成る。 20

#### 【0018】

本発明で使用するナトリウムハロゲン化アルミニ酸溶融塩は、比較的低い温度で高い伝導性を有するため、ナトリウム-ハロゲン電池の高い効率と可逆性を可能にする。本実施態様のこれらの要旨および利点は、以下の説明および特許請求の範囲により十分に明らかになるであろう。 30

#### 【0019】

本発明の上述のおよび他の要旨ならびに利点が得られる方法を容易に理解できるよう、上述の簡単な説明より具体的な記述を添付の図面に記載されたより具体的な実施態様によって説明する。図面は本発明のある代表的な実施態様を示しているだけであり、本発明の要旨をこれに限定するわけではないことを理解すべきである。本発明は、添付の図面を使用して追加の具体例および詳細を記載、説明するものである。

#### 【発明の効果】

#### 【0020】

本発明のナトリウム系再充電可能電池は、中温で効率的に作動する。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0021】

【図1】図1は、電池が放電プロセス中の溶融ナトリウム-ハロゲン二次電池の代表的な実施態様の模式図を示す。

【図2】図2は、電池が再充電プロセス中の溶融ナトリウム-ハロゲン二次電池の代表的な実施態様の模式図を示す。

【図3】図3Aは電池化学反応1に従った正極集電体における電位反応を、図3Bは電池化学反応2に従った正極集電体における他の電位反応をそれぞれ示す。

【図4】図4は、温度を関数として、溶融塩電解質中および有機溶媒中のNaIの伝導度を比較したグラフである。

【図5A】図5Aは、AlCl<sub>3</sub>中にNaIを含むナトリウム-ヨウ素二次電池において 50

、 $\text{NaI} : \text{AlCl}_3$  の比率による酸性でのヨウ化物の酸化を比較したグラフである。

【図5B】図5Bは、 $\text{AlCl}_3$ 中に $\text{NaI}$ を含むナトリウム-ヨウ素二次電池において、 $\text{NaI} : \text{AlCl}_3$  の比率による塩基性および酸性でのヨウ化物の酸化を比較したグラフである。

【図6】図6は、実施例3に記載の対称形電池の作動における電流対電圧を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0022】

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

10

【0023】

更に、記載される要旨、構造または特性は、一つ以上の実施態様においていかなる好適な方法で結びつけてもよい。以下の記載において、本発明の実施態様の理解を通じて提供されるナトリウム系負極、液体正極溶液、集電体、ナトリウムイオン伝導性電解質膜などの数多くの具体的な詳細が提供される。当業者ならば、一つ以上の具体的な詳細または他の方法、構成要素、材料など無しで、本発明を実践できることがわかるであろう。他の実施態様において、よく知られた構造、材料または操作は、本発明を曖昧にするので記載しないか、具体的に記載していない。

20

【0024】

上述のように、二次電池は放電され再充電され、本明細書ではその両方の状態での電池配列および方法が記載される。その種々の形式において「再充電する」という語は2回目の充電を意味するが、1回目の又は最初の充電という意味にも有効で適用できる（あるいはその逆にも）と当業者は理解すべきである。それ故、この明細書では、「再充電する」、「再充電された」及び「再充電可能な」という語は、「充電する」、「充電された」及び「充電可能な」という語にそれぞれ置換えることが出来る。

30

【0025】

本発明の実施態様において、溶融状態または固体状態のナトリウム負極と、1つ以上のハロゲン化アルミニン酸塩から成る溶融正極電解質中に配置されるハロゲン化ナトリウム正極とから成るナトリウム-ハロゲン二次電池を提供する。ある実施態様において、二次電池は、比較的低融点を有するナトリウムハロゲン化アルミニン酸塩の溶融共晶混合物を利用する。本発明の電池はいかなる好適な構成要素から成ることが出来るが、図1はナトリウム二次電池10の代表的な実施態様を示し、二次電池10は、ナトリウム金属負極20を有する負極室15と、ハロゲン化ナトリウム正極を有する正極室25とから成る。正極は、一つ以上の溶融ハロゲン化アルミニン酸塩（ $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{AlBr}_3$ 及び $\text{AlI}_3$ ）から成る正極電解質35中に配置される集電体30から成る。ナトリウムイオン伝導性電解質膜40は、正極および正極電解質35から負極を分離する。ナトリウムイオン伝導性電解質膜40は、第2の端子50から第1の端子45を分離する。開示される電池10をより理解しやすいうように、電池が以下に作動するかについて以下に簡単に説明する。以下の簡単な説明の後に、図1に示される電池のそれぞれの構成要素はその後に詳しく説明する。

40

【0026】

ナトリウム二次電池10の作動方法に関し、電池はいかなる好適な実際の方法で作動させてもよい。一例として、図1は、電池10が放電し、電子（ $e^-$ ）が負極20（例えば、第1の端子45を介して）から流れ、ナトリウムが負極20から酸化されてナトリウム

50

イオン ( $\text{Na}^+$ ) を形成することを示す。図 1 は、これらのナトリウムイオンがナトリウムイオン伝導性膜 40 を介してナトリウム負極 20 から正極電解質 35 に移送されることを示す。

【0027】

対照的な例として、図 2 は、二次電池 10 が再充電され、電子 ( $e^-$ ) が充電器などの外部電源 (図示せず) からナトリウム負極 20 に流れ、電池 10 が放電する際 (図 1 に示す) とは逆の化学反応が生じることを示す。具体的には、図 2 は、電池 10 が再充電中、ナトリウムイオン ( $\text{Na}^+$ ) が電解質膜 40 を介して正極電解質 35 から負極 20 に移送され、ナトリウムイオンは還元されてナトリウム金属 ( $\text{Na}$ ) を形成する。

【0028】

電池 10 の種々の室について説明すると、上述の電池は、負極室 15 と正極室 25 とかから成る。これに関し、この 2 室は、電池 10 が所望に機能するように、いかなる形状であってもよく、また、いかなる他の特性を有していてもよい。例として、負極室および正極室は、チューブ状、矩形状または他のいかなる好適な形状であってもよい。更に、これら 2 室は、互いにいかなる空間的配置関係を有していてもよい。例えば、図 2 に示す態様は、負極室 15 及び正極室 25 が互いに近接した配置であるが、他の実施態様において (図示せず)、電解質膜 40 及び他の隔壁によって 2 室の内容物が分離されながら、1 室 (例えば負極室) の少なくとも 1 部が、他の室 (例えば正極室) 内に配置されている。

【0029】

負極 20 について説明すると、電池 10 が所望に機能する (例えば放電および再充電) のであれば、電池 10 はいかなる好適なナトリウム負極 20 を有していてもよい。好適なナトリウム負極材料の例としては、これに限定されないが、実質的に純粋なナトリウム、他の好適なナトリウム含有負極材料とのナトリウムアロイが挙げられる。ある実施態様において、負極は、実質的に純粋な所定量のナトリウムから、またはそれのみから成る。そのような実施態様において、純粋なナトリウムの融点が 98 付近であるため、ナトリウム負極はその温度より上で融解する。

【0030】

正極集電体 30 について説明すると、電池が所望に充放電できるのであれば、正極室 25 はいかなる好適な正極から成っていてもよい。例えば、正極は、1 つ以上のナトリウムハロゲン化アルミニン酸塩から成る正極電解質 35 中の、図 1 及び 2 に総称的に「X」で示すハロゲンと組合せて実際にいかなる集電体 30 から成っていてもよい。電池 10 が所望に機能するのであれば、集電体 30 は、正極室 25 中のいかなる好適な場所に配置されていてもよい。

【0031】

集電体 30 について説明すると、電池が所望に充放電できるのであれば、電池 10 はいかなる好適な集電体を有していてもよい。例えば、集電体は、ナトリウム系再充電可能電池システムにおいて好適に使用される実際の集電体形状から成っていてもよい。ある実施態様において、集電体は、ワイヤー、フェルト、ホイル、プレート、平行板、チューブ、メッシュ、メッシュスクリーン、発泡体および / または他の好適な集電体構造の少なくとも 1 つから成る。発泡体は、これに限定されないが、金属発泡体やカーボン発泡体が挙げられることは当業者には明らかである。実際に、ある実施態様において、集電体は、一つ以上のメッシュ及び金属発泡体などの比較的大きな表面積を有する形状から成る。

【0032】

集電体 30 は、電池 10 が所望に機能するのであれば、いかなる好適な材料から成っていてもよい。これに関し、好適な集電体材料の例としては、これに限定されないが、タンゲステン、ステンレススチール、炭素、モリブデン、チタン、白金、銅、ニッケル、亜鉛、ナトリウム挿入材料 (例えば、 $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  等)、ニッケル発泡体、ニッケル、硫黄複合体、ハロゲン化硫黄 (例えば、塩化スルフリル等) および / または他の好適な材料が挙げられる。更に、これらの材料は、共存または組合せて存在させてもよい。ある実施態様において、集電体は、タンゲステン、炭素、モリブデン、チタンの少なくとも 1 つ以上

10

20

30

40

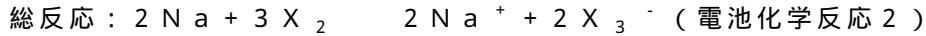
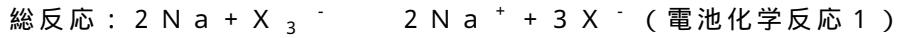
50

から成る。

【0033】

ある実施態様において、これに限定されないが、電池10の放電時に、負極20で生じる反応、正極/集電体30で生じる反応、および総反応は2つのステップから成る。これら2つの電位差反応は、以下に示し、また図示するように電池化学反応1(電池の再充電に関しスキーム図を図3A示す)及び電池化学反応2(電池の再充電に関しスキーム図を図3B示す)である。これらの反応は多段反応の個々のステップとして観測されたり、又は、電池の条件によっては、一つのステップが他のステップより好ましく観測される。

【0034】

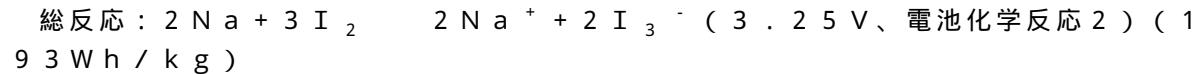
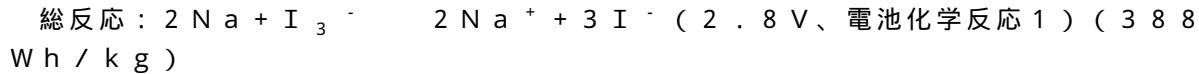
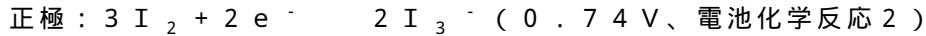
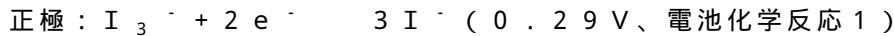


ここで、Xはヨウ素、臭素または塩素である。

【0035】

Xがヨウ素の場合、電池10は以下の化学反応を生じ、理論電圧(V対SHE(標準水素電極))及び理論比エネルギー(Wh/kg)は以下の通りである。

【0036】



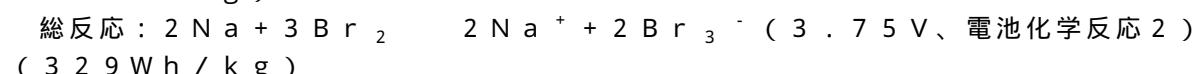
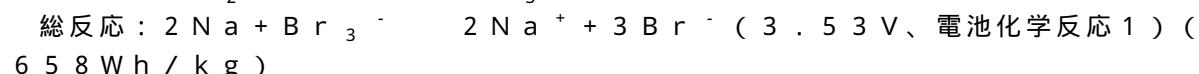
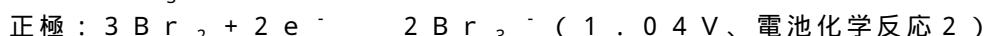
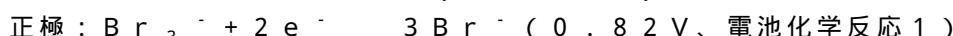
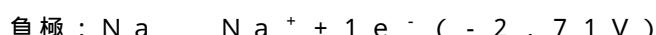
【0037】

Xがヨウ素の場合、正極における充電反応は、(1)ヨウ化物(I<sup>-</sup>)から3ヨウ化物(I<sub>3</sub><sup>-</sup>)と、(2)3ヨウ化物(I<sub>3</sub><sup>-</sup>)からヨウ素(I<sub>2</sub>)の2つのステップが生じる。同様に、正極における放電反応は、(1)ヨウ素(I<sub>2</sub>)から3ヨウ化物(I<sub>3</sub><sup>-</sup>)と、(2)3ヨウ化物(I<sub>3</sub><sup>-</sup>)からヨウ化物(I<sup>-</sup>)の2つのステップが生じる。交互に、充電および放電は、上記の電池化学反応を組合せを使用する。 30

【0038】

Xが臭素の場合、電池10は以下の化学反応を生じ、理論電圧(V対SHE)及び理論比エネルギー(Wh/kg)は以下の通りである。

【0039】



【0040】

(1)臭化物(I<sup>-</sup>)から3臭化物(I<sub>3</sub><sup>-</sup>)と、(2)3臭化物(I<sub>3</sub><sup>-</sup>)から臭素(I<sub>2</sub>)の2つのステップが生じる。同様に、正極における放電反応は、(1)臭素(I<sub>2</sub>)から3臭化物(I<sub>3</sub><sup>-</sup>)と、(2)3臭化物(I<sub>3</sub><sup>-</sup>)から臭化物(I<sup>-</sup>)の2つのステップが生じる。交互に、充電および放電は、上記の電池化学反応を組合せを使用する。当業者ならば、正極電池化学反応が以下の反応を含むことは明らかであろう。

【0041】

正極:  $X_2 + 2e^- \rightarrow 2X^-$  (電池化学反応 3)

総電池化学反応は以下の通りである。

総反応:  $2Na + X_2 \rightarrow 2Na^+ + 2X^-$  (電池化学反応 3)

【0042】

ナトリウムイオン伝導性電解質膜40について説明すると、この膜は、ナトリウムイオンを選択的に透過し、正極電解質35と共に電池10が機能するのであれば、いかなる好適な材料から成っていてもよい。ある実施態様において、電解質膜はNASICON型(Sodium Super Ion Conductive(ナトリウム超イオン伝導))材料から成る。電解質膜がNASICON型材料から成る場合、NASICON型材料は、電池10に好適に使用できるのであれば、いかなる公知または新規のNASICON型材料から成っていてもよい。NASICON型組成物の好適な例としては、これに限定されないが、 $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ 、 $Na_{1+x}Si_xZr_2P_{3-x}O_{12}$ ( $x$ は約1.6～約2.4)、Yドープ化NASICON( $Na_{1+x+y}Zr_{2-y}Y_ySi_xP_{3-x}O_{12-y}$ ( $x=2$ 、 $y=0.12$ ))、 $Na_{1-x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ ( $x$ は約0～約3、ある場合において約2～約2.5)及びFeドープ化NASICON( $Na_3Zr_2/3Fe_4/3P_3O_{12}$ )が挙げられる。実際に、ある実施態様において、NASICON型膜は $Na_3Si_2Zr_2PO_{12}$ から成る。他の実施態様において、NASICON型膜は、1つ以上のNaSELECT(登録商標)材料(Ceramatec, Inc社製、ソルトレークシティー、ユタ州)から成る。

【0043】

正極は、 $NaX$ から成り、ここで $X$ はCl、Br及びIから選択されるハロゲンである。正極は、好ましくは $NaI$ から成る。正極は、 $AlX_3$ から成る溶融塩正極電解質中に配置される。以下に示す $NaAlX_4$ を形成するように、 $NaX$ 及び $AlX_3$ を組合せてよい。

【0044】

$NaX + AlX_3 \rightarrow AlX_4$

【0045】

ある実施態様において、正極は、少なくとも2種の $AlX_3$ 塩の混合物と組合せる。正極および正極電解質の組合せは、一般式 $NaAlX'_4 - X''$ で示され、ここで $0 < X' < 4$ であり、 $X'$ 及び $X''$ はCl、Br及びIから選択される異なるハロゲンである。

【0046】

混合溶融塩正極電解質は、種々のモル比の一般式 $NaAlX'_4$ 及び $NaAlX''_4$ で示される少なくとも2種の塩から成り、ここで $X'$ 及び $X''$ は、Cl、Br及びIから選択される異なるハロゲンである。ある実施態様において、これに限定されないが、 $NaAlX'_4$ に対する $NaAlX''_4$ のモル比は、9:1～1:9であり、対応する値は、0.4～3.6である。正極が、更に追加の $NaX$ 化合物または混合 $NaX$ 化合物から成る場合、混合溶融塩正極電解質に対するそのモル比は、 $NaX : NaAlX'_4 - X'' = 1 : 1 \sim 3 : 1$ の範囲である。過剰の $NaX$ は、正極電解質を高い塩基性にする。電池の作動温度において、正極および混合溶融塩正極電解質は、溶融液体または2相混合物となっており、混合溶融塩正極電解質の大部分が液相であり、追加した $NaX$ 化合物または混合 $NaX$ 化合物が固相である。

【0047】

以下の表1に、これに限定されないが、 $NaAlX_4$ を形成する $NaX$ 及び $AlX_3$ の組合せの例を示す。

【0048】

【表1】

Na X / Al X <sub>3</sub>	Al Cl <sub>3</sub>	Al Br <sub>3</sub>	Al I <sub>3</sub>
Na Cl	Na Al Cl <sub>4</sub>	Na Al Br <sub>3</sub> Cl	Na Al I <sub>3</sub> Cl
Na Br	Na Al Cl <sub>3</sub> Br	Na Al Br <sub>4</sub>	Na Al I <sub>3</sub> Br
Na I	Na Al Cl <sub>3</sub> I	Na Al Br <sub>3</sub> I	Na Al I <sub>4</sub>

10

## 【0049】

他の実施態様において、正極は、一般式  $NaAlX_{4-d-v}X^{d+v}$  で示される少なくとも3種の塩から成る混合溶融塩正極電解質中に配置される。ここで、X<sup>d</sup>、X<sup>v</sup>及びX<sup>d+v</sup>は、Cl、Br及びIから選択される異なる3種のハロゲンであり、0 < d < 4であり、0 < v < 4であり、0 < d + v < 4である。混合溶融塩正極電解質は、種々のモル比のNaAlCl<sub>4</sub>、NaAlBr<sub>4</sub>及びNaAlI<sub>4</sub>から成る。

## 【0050】

ある実施態様において、正極電解質35は更に、一つ以上のハロゲン及び/又はハロゲン化物を有する。これに関し、ハロゲン及びハロゲン化物、同様にそれらから形成されるポリハロゲン化物および/または金属ハロゲン化物（例えば、集電体30が、銅、ニッケル、亜鉛などの金属から成る場合（以下で説明する））は、電池10が作動する際に正極として作用するよう（これに限定されないが）いかなる好適な機能をも遂行できる。好適なハロゲンの例として、臭素、ヨウ素、塩素などが上げられる。同様に、好適なハロゲン化物の例としては、臭化物イオン、ポリ臭化物イオン、ヨウ化物イオン、ポリヨウ化物イオン、塩化物イオン、ポリ塩化物イオン等が挙げられる。ハロゲン/ハライド（ハロゲン化物）は正極溶液に好適な手法で導入できる一方で、ある実施態様において、それらはNaX（XはBr、I、Cl等から選択されるとして添加される。

20

## 【0051】

端子45及び50について説明すると、電気的に電池と外部回路（例えば、これに限定されないが1つ以上の電池、図示せず）接続できるのであれば、電池10はいかなる好適な端子を有していてもよい。これに関し、端子は、いかなる好適な材料、形状、サイズから成っていてもよい。

30

## 【0052】

上述の構成要素に加えて、電池10は、任意に他の構成要素を有していてもよい。図1及び2には、これに限定されないが、電池10が熱管理システム55及び60を有する実施態様を示している。負極室および正極室に関連する、それぞれに独立した熱管理システムを有していてもよい。また、1つの熱管理システムが1方の室のみに配置されたり、電池10の外部に配置されていてもよい。そのような実施態様において、電池を好適な作動温度範囲に維持できるのであれば、電池はいかなるタイプの熱管理システムを有していてもよい。熱管理システムの例としては、これに限定されないが、ヒーター、冷却機、1つ以上の温度センサー及び適切な温度制御回路から成る。

40

## 【0053】

本発明の電池10は、いかなる好適な温度で機能する。換言すれば、電池が放電および/または再充電中に、ナトリウム負極および正極電解質が、いかなる好適な温度を有していてもよい。負極室および正極室は、同じ温度であっても、異なる温度であってもよい。実際に、ある実施態様において、電池は、約80 ~ 約210 の範囲の中庸な作動温度で機能する。他の実施態様において、電池は、約110 ~ 約180 の範囲の中庸な作動温度で機能する。更に他の実施態様において、電池の作動温度は、約150 ~ 約170 の範囲である。

## 【実施例】

50

## 【0054】

以下の実施例は、本発明の要旨の範囲内の種々の実施態様を示すものである。これらの実施例は、本発明に従って調製された本発明の数多くの実施態様の総合的または包括的な例ではないと考えるべきである。

## 【0055】

## 実施例1：

溶融塩正極電解質  $\text{AlCl}_3$  内の  $\text{NaI}$  の伝導性が、  $\text{N}$  - メチルホルムアミドを含む有機溶媒中の  $\text{NaI}$  の伝導性と比較された。溶融塩正極電解質は、一般式  $\text{NaAl}_x\text{Cl}_z$  を有するものである。図4に示すように、 120 において、溶融塩正極電解質中の  $\text{NaI}$  の伝導性は、有機溶媒系電解質の伝導性のほぼ3倍であった。溶融塩正極電解質を使用した電池は、より高い  $\text{NaI}$  のモル濃度のため、より高いエネルギー密度を有する。更に、溶融塩正極電解質を使用した電池は、有機溶媒系正極電解質溶液よりもより安全性が高い。これは、溶融ナトリウムが何らかの理由で溶融正極電解質に接触してしまった場合に、それによる化学反応が単に不燃性の塩を形成するだけであるからである。

10

## 【0056】

## 実施例2：

溶融  $\text{AlCl}_3$  中にヨウ化ナトリウムを含み、その  $\text{NaI} : \text{AlCl}_3$  比率が 60 : 40 (塩基性の電解質) である、本発明のナトリウム - ヨウ素二次電池を製造した。タンゲステンワイヤーを正極集電体として使用した。正極 / 正極電解質から溶融ナトリウム負極を分離するために、NASICONが使用された。ヨウ化物の酸化が測定され、上記の電池化学反応1及び電池化学反応2に一致する2つの酸化ピークが認められた。実験結果を図5Aに示す。酸化ピークは、可逆的に観測された。更なる試験として、溶融  $\text{AlCl}_3$  中にヨウ化ナトリウムを含み、その  $\text{NaI} : \text{AlCl}_3$  比率が 40 : 60 (酸性の電解質) についても試験した。実験結果を図5Bに示す。得られた結果は、塩基性電解質中でも、酸性の電解質中の第1ヨウ化物酸化ピークと同じような電位の第2酸化ピークが生じることを示す。酸性の電解質中の還元ピークはより高い電位が生じる。これは、電解質が酸性か塩基性かが、  $\text{I}_2$  発生の電位に影響することを示す。

20

## 【0057】

## 実施例3：

3種の対称型ナトリウム - ヨウ素二次電池を製造し、正極 / 正極電解質中の酸化 / 還元反応の可逆性を試験した。表2に記載の3種の対称型電池を製造した。

30

## 【0058】

## 【表2】

電池	対称電池1	対称電池2	対称電池3
電極			
チューブの外側	タンゲステンワイヤーを有するグラファイトフェルト	0.93g $\text{NaI}$ : 0.93g タンゲステンメッシュの周りにC/PTFEを有する	タンゲステンワイヤーを有するグラファイトフェルト
チューブの内側	タンゲステンワイヤーを有するグラファイトフェルト	グラファイトフェルトを有するタンゲステンワイヤー	0.25インチ炭素棒
電解質			
チューブの外側	51 : 49 (モル%) $\text{NaI}$ : $\text{AlCl}_3$ 中 1M $\text{I}_2$	60 : 40 (モル%) $\text{NaI}$ : $\text{AlCl}_3$	60 : 40 (モル%) $\text{NaI}$ : $\text{AlCl}_3$
チューブの内側	51 : 49 (モル%) $\text{NaI}$ : $\text{AlCl}_3$ 中 1M $\text{I}_2$	51 : 49 (モル%) $\text{NaI}$ : $\text{AlCl}_3$ 中 0.02475g $\text{I}_2$	50 : 50 (モル%) $\text{NaI}$ : $\text{AlCl}_3$

40

## 【0059】

50

対称電池の電池特性を以下の表 3 に示す。

【0060】

【表 3】

電池	対称電池 1	対称電池 2	対称電池 3
作動温度	125	125	125
電気化学的インピーダンス 分光法			
抵抗 (Ω)	2.17	3.60	5.00
システム (Ω)	5.19	16.40	6.70
作動範囲			
高位電位限界 (V)	0.5	0.5	0.15
低位電位限界 (V)	-0.5	-0.5	-0.15
電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	9.1	7.2	2.0

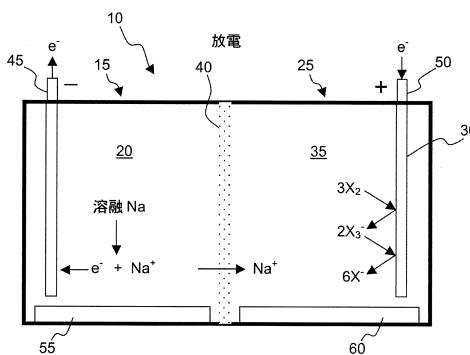
【0061】

図 6 に、対称電池の作動における電流対電圧のグラフを示す。図 6 にはほとんど或いは全くヒステリシスが無いため、正極 / 正極電解質中で生じる酸化 / 還元反応は高い可逆性を有していると結論付けられる。

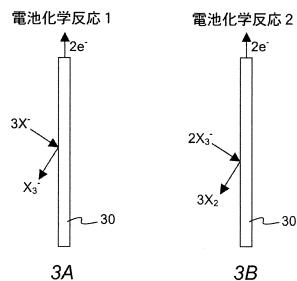
【0062】

本発明の実施態様は、本発明の基本的性質および概念から逸脱することなく他の形態で実施されてもよい。記載される実施態様および実施例は、これらに限定されるものではなく単なる例示と考えられるべきである。それ故、本発明の範囲は、上述の記載よりも特許請求の範囲によって示される。特許請求の範囲と均等の手段や範囲内での全ての変更は本発明に含まれるものとする。

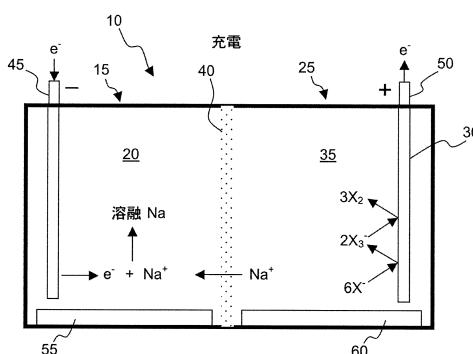
【図 1】



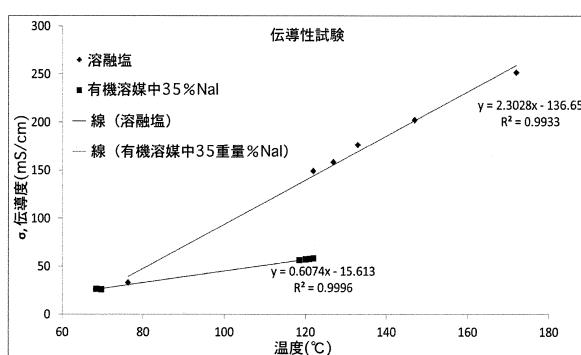
【図 3】



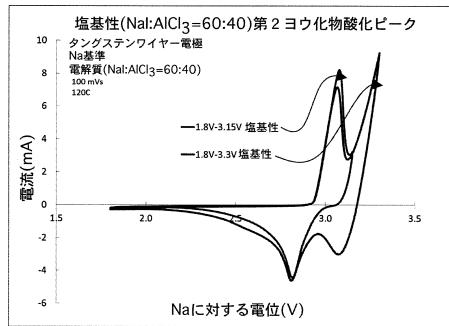
【図 2】



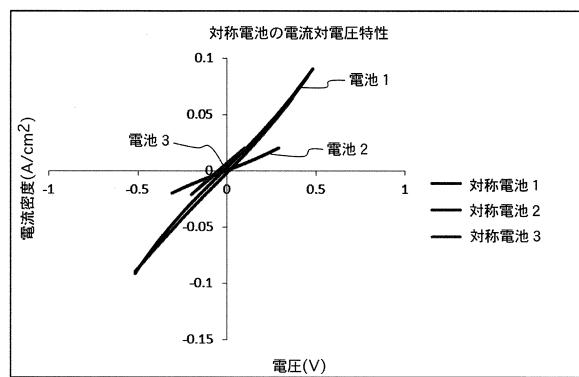
【図 4】



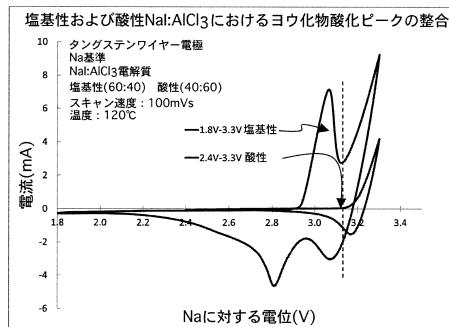
【図5A】



【図6】



【図5B】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
H 01M	4/75 (2006.01)	H 01M	4/75
H 01M	4/74 (2006.01)	H 01M	4/74
H 01M	4/70 (2006.01)	H 01M	4/70
H 01M	4/80 (2006.01)	H 01M	4/80

(72)発明者 エククレストン・アレクシス  
アメリカ合衆国、 84047 ユタ州、 ミッドベール、 ウエストトスカニービューロード  
1004 ナンバー デ-28

(72)発明者 ロビンス・マシュー  
アメリカ合衆国、 84045 ユタ州、 サラトガスプリングス、 アマンダレイン 1736

審査官 式部 玲

(56)参考文献 仏国特許発明第02115522 (F R , B 1)

特開昭51-150029 (JP, A)

特開昭58-106770 (JP, A)

特開平09-167632 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

H 01M 10 / 39

H 01M 10 / 00 - 10 / 0587

H 01M 2 / 14 - 2 / 18

H 01M 4 / 64 - 4 / 84