

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 12 月 18 日(18.12.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/199664 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/39 (2006.01) H01M 4/587 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/054152
- (22) 国際出願日: 2014 年 2 月 21 日(21.02.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-121925 2013 年 6 月 10 日(10.06.2013) JP
- (71) 出願人: 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP). 国立大学法人京都大学 (KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 福永 篤史 (FUKUNAGA, Atsushi); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内

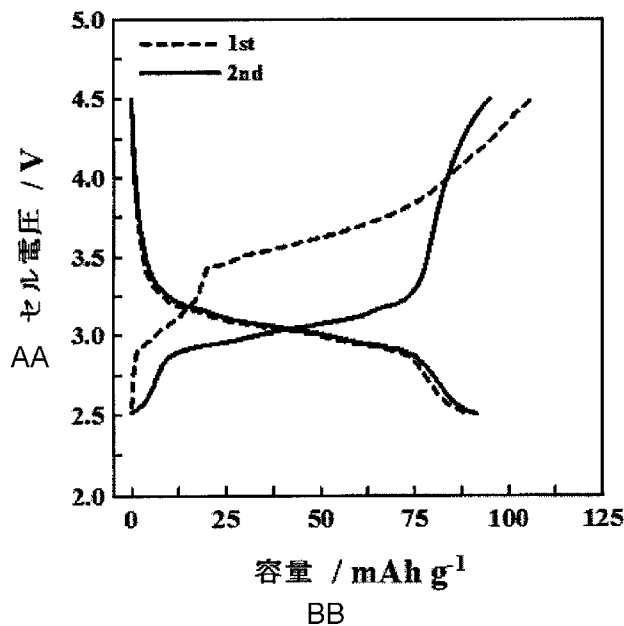
Osaka (JP). 新田 耕司 (NITTA, Koji); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 酒井 将一郎 (SAKAI, Shoichiro); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 沼田 昂真 (NUMATA, Koma); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 今 ▲崎 ▼ 瑛子 (IMAZAKI, Eiko); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 萩原 理加 (HAGIWARA, Rika); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 野平 俊之 (NOHIRA, Toshiyuki); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 松本 一彦 (MATSUMOTO, Kazuhiko); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人サンクレスト国際特許事務所 (SUNCREST PATENT AND TRADEMARK AT-

[続葉有]

(54) Title: MOLTEN SALT BATTERY

(54) 発明の名称: 溶融塩電池



AA Cell voltage (V)

BB Capacity (mAhg⁻¹)

(57) Abstract: Provided is a molten salt battery which comprises: a positive electrode that contains a positive electrode active material represented by general formula $A_{n(1-x)}M^1_{mx}Fe_{1-y}M^2_yP_2O_7$ (wherein n is 1 or 2, $0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$, A represents an alkali metal element, M^1 represents an element other than an alkali metal, and M^2 represents an element other than Fe); a negative electrode that contains a negative electrode active material; a separator that is interposed between the positive electrode and the negative electrode; and a molten salt electrolyte. The molten salt electrolyte contains 90% by mass or more of an ionic liquid that contains a salt of the element A.

(57) 要約: 一般式: $A_{n(1-x)}M^1_{mx}Fe_{1-y}M^2_yP_2O_7$ (n は、1 または 2 であり、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ であり、 A は、アルカリ金属元素であり、 M^1 は、アルカリ金属以外の元素であり、 M^2 は、Fe 以外の元素である) で表される正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータと、溶融塩電解質と、を含み、前記溶融塩電解質は、元素 A の塩を含むイオン液体を 90 質量% 以上含む、溶融塩電池である。



TORNEYS); 〒6500023 兵庫県神戸市中央区栄町
通四丁目1番11号 Hyogo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 溶融塩電池

技術分野

[0001] 本発明は、ピロリン酸塩を正極活物質として含む溶融塩電池に関し、特に高温での充放電特性に優れた溶融塩電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、電気エネルギーを蓄えることができる高エネルギー密度の電池として、非水電解質二次電池の需要が拡大している。非水電解質二次電池の中でも、正極活物質としてコバルト酸リチウムを用いるリチウムイオン二次電池は、高容量かつ高電圧であり、その実用化が進んでいる。しかし、コバルトおよびリチウムは非常に高価であるばかりでなく、リチウムイオン二次電池の多くは、過充電時に不安定になることが知られている。そこで、より安価で安定なオリビン型リン酸鉄ナトリウム（化学式 NaFePO_4 ）を用いたナトリウムイオン二次電池が注目を集めつつある。なかでも、オリビン型リン酸鉄ナトリウムよりも、鉄原子あたり2倍のナトリウムを含むピロリン酸塩 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ は、電位が高く、エネルギー密度の向上が期待できる（非特許文献1）。

[0003] 一方、熱安定性に優れる難燃性の溶融塩電解質を用いる溶融塩電池の開発も進んでいる。溶融塩電解質としては、例えば、有機カチオンとアニオンとの塩であるイオン液体が提案されている（特許文献1）。イオン液体は、イオン導電率が高く、液体温度範囲が広く、蒸気圧が低く、不燃性であることから、二次電池の電解質として有望である。また、イオン液体は、高い温度においても分解されにくいことから、イオン液体を電解質として使用した二次電池は、例えば100℃近い動作温度にて使用することができる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2006-196390号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1: E l e c t r o c h e m i s t r y C o m m u n i c a t i o n s 2 4 (2 0 1 2) 1 1 6 - 1 1 9

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 非特許文献1が示すように、ピロリン酸塩は、安全性とエネルギー密度の観点からは、非水電解質二次電池の正極活物質として有望である。一方、非水電解質二次電池の用途の拡大に伴い、常温での使用のみならず、例えば50～90℃の温度域で、高い充放電レートで充放電可能な非水電解質二次電池の開発が望まれている。しかし、ピロリン酸塩を用いる場合でも、非特許文献1のように、プロピレンカーボネートなどの有機溶媒を主成分とする電解質を用いる場合には、例えば90℃付近の温度域では、ガス発生を伴う副反応が激しく進行し、充放電が困難になる。そして、充放電レートが高くなるほど、副反応が顕著となり、ガス発生およびこれに伴う充放電容量の減少も顕著となる。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、一般式： $A_{n(1-x)}M^1_{nx}Fe_{1-y}M^2_yP_2O_7$ （ n は、1または2であり、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ であり、 A は、アルカリ金属元素であり、 M^1 は、前記元素 A 以外の元素であり、 M^2 は、 Fe 以外の元素である）で表される正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータと、熔融塩電解質と、を含み、前記熔融塩電解質は、前記元素 A の塩を含むイオン液体を90質量%以上含む、熔融塩電池である。

発明の効果

[0008] 本発明の熔融塩電池は、例えば50～90℃でも安定に充放電可能であり、かつ高い充放電レートで充放電しても高容量が得られる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の一実施形態に係る正極の正面図である。

[図2]図1のⅠⅠ－ⅠⅠ線断面図である。

[図3]本発明の一実施形態に係る負極の正面図である。

[図4]図3のⅠⅤ－ⅠⅤ線断面図である。

[図5]本発明の一実施形態に係る熔融塩電池の電池ケースの一部を切り欠いた斜視図である。

[図6]図5のⅤⅠ－ⅤⅠ線断面を概略的に示す縦断面図である。

[図7]実施例1のコイン型電池の1および2サイクル目における充放電カーブを示すグラフである。

[図8]実施例1のコイン型電池の放電容量および充電容量に対する放電容量の割合を示すグラフである。

[図9]実施例1のコイン型電池の各放電電流における放電容量を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0010] [発明の実施形態の要旨]

最初に発明の実施形態の要旨を列記して説明する。

(1) 本実施形態は、一般式： $A_{n(1-x)}M^1_{nx}Fe_{1-y}M^2_yP_2O_7$ (n は、1または2であり、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ であり、 A は、アルカリ金属元素であり、 M^1 は、元素 A 以外の元素であり、 M^2 は、 Fe 以外の元素である)で表される正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータと、熔融塩電解質と、を含み、前記熔融塩電解質は、元素 A の塩(以下、第一塩とも称する)を含むイオン液体を90質量%以上含む、熔融塩電池に関する。上記構成によれば、熔融塩電池を、例えば50～90℃でも安定に充放電可能であり、かつ高い充放電レートで充放電しても高容量が得られる。

[0011] (2) 正極活物質は、 $Na_{2-2x}M^1_{2x}Fe_{1-y}M^2_yP_2O_7$ ($0 \leq x \leq 0.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ であり、 M^1 は、ナトリウム以外の元素であり、 M^2 は、 Fe 以外の元素である)であることが好ましく、前記元素 A の塩は、ナトリ

ウム塩であることが好ましい。これにより、充放電特性に優れた熔融塩電池を安価で得ることができる。

[0012] (3) 正極活物質は、例えば $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ であることが好ましい。これにより、充放電特性に優れた熔融塩電池を、更に安価で得ることができる。また、このような正極活物質は、製造方法が簡易である。

[0013] (4) イオン液体は、一般式： $[(\text{R}^1\text{SO}_2)(\text{R}^2\text{SO}_2)]\text{N}^-$ (R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、 F または $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ であり、 $1 \leq n \leq 5$ である) で表わされるアニオンと、カチオンと、の塩（以下、第二塩とも称する）を含むことが好ましい。これにより、熔融塩電池の耐熱性やイオン伝導性がより優れたものとなる。

[0014] (5) 負極活物質は、元素 A を含むチタン化合物および難黒鉛化性炭素よりなる群から選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。これにより、熱的安定性や電気化学的安定性により優れた熔融塩電池が得られる。

[0015] [発明の実施形態の詳細]

本発明の実施形態の具体例を以下に説明する。なお、本発明は、これらの例示に限定されるものではなく、特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

[0016] [正極]

正極は、一般式： $\text{A}_{n(1-x)}\text{M}^1_{nx}\text{Fe}_{1-y}\text{M}^2_y\text{P}_2\text{O}_7$ (n は、1 または 2 であり、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ である。ここで、 A は、アルカリ金属元素であり、 M^1 は、元素 A 以外の元素であり、 M^2 は、 Fe 以外の元素である) で表される正極活物質（以下、ピロリン酸鉄 A 塩とも称する）を含む。ピロリン酸鉄 A 塩は、ピロリン酸構造を含み、酸化還元中心として、少なくとも鉄原子を含んでいる。 n は、1 または 2 であればよいが、 $n = 2$ であることが、高容量を得る観点からは好ましい。 $n = 2$ のとき、充放電に伴い、鉄原子の価数は、2 価と 3 価の間で変化する。

[0017] ピロリン酸鉄 A 塩は、三斜晶型の結晶構造を有していると考えられる。溶

融塩電解質中において、このような結晶構造の内部では、元素Aの拡散の自由度が非常に高くなると考えられる。また、その傾向は、温度が高くなるほど大きくなると考えられる。一方、熔融塩電解質は、高温でも安定であり、副反応による分解を生じない。よって、熔融塩電池を、例えば50～90℃で充放電する場合でも、ガス発生が抑制されるとともに、高い充放電レートで充放電しても高容量が得られる。なお、プロピレンカーボネートなどの有機溶媒を主成分とする電解質を用いる場合には、高温での電池の充放電は極めて困難である。

[0018] 元素Aは、アルカリ金属元素であり、具体的には、ナトリウム、リチウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムなどが例示できる。なかでも、ナトリウムであることが、充放電特性に優れた熔融塩電池を安価で得ることができる点で、好ましい。

[0019] 元素M¹は、元素A以外の元素であり、例えば、元素A以外のアルカリ金属元素が挙げられる。元素Aが、例えばナトリウムの場合、元素M¹は、カリウム、セシウムおよびリチウムよりなる群から選択される少なくとも1種を含み得る。元素M¹は、元素Aが占めるサイトと結晶学的に等価なサイトを占める元素である。

[0020] 元素M²は、Fe以外の元素であり、具体的には、Cr、Mn、NiおよびCoなどが挙げられる。なかでも、充放電の可逆性がよい点で、Mnが好ましい。元素M²は、1種を単独で含んでもよく、複数種を含んでもよい。元素M²は、Feが占めるサイトと結晶学的に等価なサイトを占める元素である。

[0021] nは、1または2であり、n=2であることが好ましい。xは、 $0 \leq x \leq 0.5$ を満たす数であり、 $0 \leq x \leq 0.1$ であることが好ましい。xが大きくなりすぎると、正極活物質の容量が低下する傾向がある。yは、 $0 \leq y \leq 0.5$ を満たす数であり、 $0 \leq y \leq 0.1$ であることが好ましい。yが大きくなりすぎると、充放電の可逆性が低下する傾向がある。なお、一般式： $A_n(1-x)M^{1}_{nx}Fe_{1-y}M^{2}_yP_2O_7$ で表される正極活物質は、1種を単独で用いてもよく、複数種を組み合わせ用いてもよい。例えば、n=1のピロリン

酸鉄A塩と $n = 2$ のピロリン酸鉄A塩とを併用してもよい。

[0022] 好ましいピロリン酸鉄A塩は、一般式 $\text{Na}_{2-2x}\text{M}^1_{2x}\text{Fe}_{1-y}\text{M}^2_y\text{P}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ であり、 M^1 は、ナトリウム以外の元素であり、 M^2 は、 Fe 以外の元素である)で表わされる。このとき、熔融塩電解質は、ナトリウム塩を含むイオン液体を90質量%以上含んでいる。なかでも、ピロリン酸鉄A塩は、 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ であることが好ましい。これにより、充放電特性に優れた熔融塩電池を、更に安価で得ることができる。また、このような正極活物質は、製造方法が簡易である。

[0023] 正極活物質としては、ピロリン酸鉄A塩以外の電気化学的にアルカリ金属イオンを吸蔵および放出する材料であるアルカリ金属含有金属酸化物を含んでもよい。例えば、ナトリウム含有金属酸化物としては、亜クロム酸ナトリウム(NaCrO_2)、鉄マンガン酸ナトリウム($\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ など)、 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 NaVPO_4F 、 NaCoPO_4 、 NaNiPO_4 、 NaMnPO_4 、 $\text{NaMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{NaMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ などが挙げられる。アルカリ金属含有金属酸化物を1種または複数種、併用してもよい。

[0024] 正極活物質の平均粒径は、 $2\mu\text{m}$ 以上、 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。このような粒径範囲であれば、均質な正極活物質層を形成しやすく、電極反応もスムーズに進行しやすい。なお、平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置により得られる体積粒度分布におけるメディアン径である。

[0025] 図1は、本発明の一実施形態に係る正極の正面図であり、図2は図1のI-I線断面図である。

熔融塩電池用の正極2は、正極集電体2aおよび正極集電体2aに付着した正極活物質層2bを含む。正極活物質層2bは、正極活物質を必須成分として含み、任意成分として導電性炭素材料、結着剤等を含んでもよい。

[0026] 正極に含ませる導電性炭素材料としては、黒鉛、カーボンブラック、炭素繊維などが挙げられる。導電性炭素材料のうちでは、少量使用で十分な導電経路を形成しやすいことから、カーボンブラックが特に好ましい。カーボン

ブラックの例としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、サーマルブラック等を挙げることができる。導電性炭素材料の量は、正極活物質 100 質量部あたり、2～15 質量部が好ましく、3～8 質量部がより好ましい。

[0027] 結着剤は、正極活物質同士を結合させるとともに、正極活物質を正極集電体に固定する役割を果たす。結着剤としては、フッ素樹脂、ポリアミド、ポリアミド、ポリアミドアミド等を用いることができる。フッ素樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン (P V D F)、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E)、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体等を用いることができる。結着剤の量は、正極活物質 100 質量部あたり、1～10 質量部が好ましく、3～5 質量部がより好ましい。

[0028] 正極集電体 2 a としては、金属箔、金属繊維製の不織布、金属多孔体シートなどが用いられる。正極集電体を構成する金属としては、正極電位で安定であることから、アルミニウムやアルミニウム合金が好ましいが、特に限定されない。アルミニウム合金を用いる場合、アルミニウム以外の金属成分（例えば F e、S i、N i、M n など）は 0.5 質量%以下であることが好ましい。正極集電体となる金属箔の厚さは、例えば 10～50 μ m であり、金属繊維の不織布や金属多孔体シートの厚さは、例えば 100～600 μ m である。正極集電体 2 a には、集電用の正極リード片 2 c を形成してもよい。正極リード片 2 c は、図 1 に示すように、正極集電体と一体に形成してもよく、別途形成したリード片を溶接などで正極集電体に接続してもよい。

[0029] [溶融塩電解質]

溶融塩電解質は、元素 A の塩（第一塩）を含むイオン液体を 90 質量%以上含む。イオン液体は、溶融塩電池の作動温度域で液体であればよい。溶融塩電解質は、耐熱性が高く、不燃性を有する点にメリットがある。よって、溶融塩電解質は、イオン液体以外の成分を極力含まないことが望ましい。ただし、耐熱性および不燃性を大きく損なわない量の様々な添加剤や有機溶媒

を熔融塩電解質に含ませることもできる。耐熱性および不燃性を損なわないように、熔融塩電解質の95～100質量%が、第一塩を含むイオン液体により占められていることが好ましい。

[0030] 第一塩は、元素Aであるアルカリ金属元素のカチオンと、アニオンとの塩である。アニオンとしては、多原子アニオンが好ましく、例えば、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 $[(\text{R}^1\text{SO}_2)(\text{R}^2\text{SO}_2)]\text{N}^-$ (R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、Fまたは $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ であり、 $1 \leq n \leq 5$ である)で表わされるアニオン(以下、ビス(スルホニル)アミドアニオンとも称する)などが例示できる。なかでも、ビス(スルホニル)アミドアニオンであることが、熔融塩電池の耐熱性やイオン伝導性の点で、好ましい。

[0031] ビス(スルホニル)アミドアニオンには、具体的には、ビス(フルオロスルホニル)アミドアニオン、(フルオロスルホニル)(パーフルオロアルキルスルホニル)アミドアニオン、およびビス(パーフルオロアルキルスルホニル)アミドアニオン(PFSA^- : bis(pentafluoroethylsulfonyl)imide anion)が含まれる。パーフルオロアルキル基の炭素数は、例えば1～5であり、1～2が好ましく、1がより好ましい。これらのアニオンは、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせ使用できる。

[0032] なかでも、ビス(スルホニル)アミドアニオンのうち、ビス(フルオロスルホニル)アミドアニオン(FSA^- : bis(fluorosulfonyl)amide anion); ビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミドアニオン(TFSA^- : bis(trifluoromethylsulfonyl)amide anion)、ビス(ペンタフルオロエチルスルホニル)アミドアニオン、(フルオロスルホニル)(トリフルオロメチルスルホニル)アミドアニオンなどが好ましい。

[0033] 第一塩の具体例としては、元素Aがナトリウムである場合、ナトリウムイオンと FSA^- との塩($\text{Na} \cdot \text{FSA}$)やナトリウムイオンと TFSA^- との塩($\text{Na} \cdot \text{TFSA}$)などが挙げられる。

[0034] イオン液体は、熔融塩電池の作動温度または用途により、90質量%以上が第一塩だけで構成されてよい場合もある。ただし、イオン液体は、第一塩以外の塩との混合物であることが好ましい。これにより、イオン液体の融点、更には熔融塩電解質の融点を低くすることができる。

[0035] すなわち、イオン液体は、第一塩以外の塩として、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- またはビス（スルホニル）アミドアニオンなどのアニオンと、カチオンと、の塩（第二塩）を含むことが好ましい。これにより、熔融塩電池の耐熱性やイオン伝導性がより優れたものとなる。なかでも、ビス（スルホニル）アミドアニオンであることが好ましい。ビス（スルホニル）アミドアニオンの具体例としては、先に挙げた化合物が同じく例示できる。

[0036] 第二塩のカチオンとしては、有機カチオンや、元素A以外のアルカリ金属カチオンが挙げられる。有機カチオンとしては、窒素含有カチオン；イオウ含有カチオン；リン含有カチオンなどが例示できる。窒素含有カチオンとしては、脂肪族アミン、脂環族アミンや芳香族アミンに由来するカチオン（例えば、第4級アンモニウムカチオンなど）の他、窒素含有ヘテロ環を有する有機カチオン（つまり、環状アミンに由来するカチオン）などが例示できる。

[0037] 第4級アンモニウムカチオンとしては、例えば、テトラメチルアンモニウムカチオン、エチルトリメチルアンモニウムカチオン、ヘキシルトリメチルアンモニウムカチオン、エチルトリメチルアンモニウムカチオン（ TEA^+ : `ethyltrimethylammonium cation`）、メチルトリエチルアンモニウムカチオン（ TEMA^+ : `methyltriethylammonium cation`）などのテトラアルキルアンモニウムカチオン（テトラ C_{1-10} アルキルアンモニウムカチオンなど）などが例示できる。

[0038] イオウ含有カチオンとしては、第3級スルホニウムカチオン、例えば、トリメチルスルホニウムカチオン、トリヘキシルスルホニウムカチオン、ジブチルエチルスルホニウムカチオンなどのトリアルキルスルホニウムカチオン

(例えば、トリC₁₋₁₀アルキルスルホニウムカチオンなど)などが例示できる。

[0039] リン含有カチオンとしては、第4級ホスホニウムカチオン、例えば、テトラメチルホスホニウムカチオン、テトラエチルホスホニウムカチオン、テトラオクチルホスホニウムカチオンなどのテトラアルキルホスホニウムカチオン(例えば、テトラC₁₋₁₀アルキルホスホニウムカチオン)；トリエチル(メトキシメチル)ホスホニウムカチオン、ジエチルメチル(メトキシメチル)ホスホニウムカチオン、トリヘキシル(メトキシエチル)ホスホニウムカチオンなどのアルキル(アルコキシアリル)ホスホニウムカチオン(例えば、トリC₁₋₁₀アルキル(C₁₋₅アルコキシC₁₋₅アルキル)ホスホニウムカチオンなど)などが挙げられる。なお、アルキル(アルコキシアリル)ホスホニウムカチオンにおいて、リン原子に結合したアルキル基およびアルコキシアリル基の合計個数は、4個であり、アルコキシアリル基の個数は、好ましくは1または2個である。

[0040] なお、第4級アンモニウムカチオンの窒素原子、第3級スルホニウムカチオンのイオウ原子、または第4級ホスホニウムカチオンのリン原子に結合したアルキル基の炭素数は、1～8が好ましく、1～4がさらに好ましく、1、2または3であるのが特に好ましい。

[0041] ここで、有機カチオンは、窒素含有ヘテロ環を有する有機カチオンであることが好ましい。窒素含有ヘテロ環を有する有機カチオンを具備するイオン液体は、耐熱性が高く、かつ粘度が低いため、熔融塩電解質として有望である。有機カチオンの窒素含有ヘテロ環骨格としては、ピロリジン、イミダゾリン、イミダゾール、ピリジン、ピペリジンなど、環の構成原子として1または2個の窒素原子を有する5～8員ヘテロ環；モルホリンなど、環の構成原子として1または2個の窒素原子と他のヘテロ原子(酸素原子、イオウ原子など)とを有する5～8員ヘテロ環が例示できる。

[0042] なお、環の構成原子である窒素原子は、アルキル基などの有機基を置換基として有していてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロ

ピル基、イソプロピル基などの炭素数が1～10個のアルキル基が例示できる。アルキル基の炭素数は、1～8が好ましく、1～4がさらに好ましく、1、2または3であるのが特に好ましい。

- [0043] 窒素含有ヘテロ環を有する有機カチオンの中でも、ピロリジン骨格を有する有機カチオンは、特に耐熱性が高く、製造コストも小さく、熔融塩電解質として有望である。ピロリジン骨格を有する有機カチオンは、ピロリジン環を構成する1つの窒素原子に、2つの上記アルキル基を有することが好ましい。ピリジン骨格を有する有機カチオンは、ピリジン環を構成する1つの窒素原子に、1つの上記アルキル基を有することが好ましい。また、イミダゾリン骨格を有する有機カチオンは、イミダゾリン環を構成する2つの窒素原子に、それぞれ、1つの上記アルキル基を有することが好ましい。
- [0044] ピロリジン骨格を有する有機カチオンの具体例としては、1, 1-ジメチルピロリジニウムカチオン、1, 1-ジエチルピロリジニウムカチオン、1-エチル-1-メチルピロリジニウムカチオン、1-メチル-1-プロピルピロリジニウムカチオン (MPPY⁺: 1-methyl-1-propyl pyrrolidinium cation)、1-メチル-1-ブチルピロリジニウムカチオン (MBPY⁺: 1-butyl-1-methyl pyrrolidinium cation)、1-エチル-1-プロピルピロリジニウムカチオンなどが挙げられる。これらのうちでは、特に電気化学的安定性が高いことから、MPPY⁺、MBPY⁺などの、メチル基と、炭素数2～4のアルキル基とを有するピロリジニウムカチオンが好ましい。
- [0045] ピリジン骨格を有する有機カチオンの具体例としては、1-メチルピリジニウムカチオン、1-エチルピリジニウムカチオン、1-プロピルピリジニウムカチオンなどの1-アルキルピリジニウムカチオンが挙げられる。これらのうち、炭素数1～4のアルキル基を有するピリジニウムカチオンが好ましい。
- [0046] イミダゾリン骨格を有する有機カチオンの具体例としては、1, 3-ジメチルイミダゾリウムカチオン、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチ

オン (EMI⁺: 1-ethyl-3-methylimidazolium cation)、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムカチオン、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン (BMI⁺: 1-butyl-3-methylimidazolium cation)、1-エチル-3-プロピルイミダゾリウムカチオン、1-ブチル-3-エチルイミダゾリウムカチオンなどが挙げられる。これらのうち、EMI⁺、BMI⁺などのメチル基と炭素数2～4のアルキル基とを有するイミダゾリウムカチオンが好ましい。

[0047] 熔融塩電解質が、第一塩と第二塩との混合物を90質量%以上含み、第二塩が、有機カチオンとアニオンとの塩である場合、熔融塩電解質に含まれる元素Aの濃度（第一塩が一価の塩であれば、第一塩の濃度と同義）は、熔融塩電解質に含まれるカチオンの2モル%以上であることが好ましく、5モル%以上であることが更に好ましく、8モル%以上であることが特に好ましい。また、元素Aの濃度は、熔融塩電解質に含まれるカチオンの30モル%以下であることが好ましく、20モル%以下であることが更に好ましく、15モル%以下であることが特に好ましい。このような熔融塩電解質は、第二塩の含有率が高く、低粘度であり、特に高レートの電流で充放電を行う場合に、高容量を達成する上で有利である。元素Aの濃度の好ましい上限と下限は、任意に組み合わせて、好ましい範囲を設定することができる。例えば、熔融塩電解質に含まれるカチオン全体に対する元素Aの濃度の好ましい範囲は、2～20モル%でもあり得るし、5～15モル%でもあり得る。

[0048] 熔融塩電解質の融点、粘度およびイオン伝導性のバランスを考慮すると、第一塩と有機カチオンとアニオンとの塩である第二塩とのモル比（第一塩／第二塩）は、例えば2／98～20／80であればよく、5／95～15／85であることが好ましい。

[0049] 第二塩のカチオンとして用いられる元素A以外のアルカリ金属カチオンとしては、ナトリウム、リチウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムなどが例示できる。例えば、元素Aがナトリウムイオンである場合、第二塩のカ

チオンは、カリウムイオン、セシウムイオン、リチウムイオンなどである。

カチオンは、一種を単独で使用してもよく、二種以上を用いてもよい。

[0050] 熔融塩電解質が、第一塩と第二塩との混合物を90質量%以上含み、第二塩が、元素A以外のアルカリ金属カチオンとアニオンとの塩である場合、熔融塩電解質に含まれる元素Aの濃度（第一塩が一価の塩であれば、第一塩の濃度と同義）は、熔融塩電解質に含まれるカチオンの30モル%以上であることが好ましく、40モル%以上であることが更に好ましい。また、元素Aの濃度は、熔融塩電解質に含まれるカチオンの70モル%以下であることが好ましく、60モル%以下であることが更に好ましい。このような熔融塩電解質は、優れたイオン伝導性を有し、高レートで充放電を行う場合に、高容量を達成することが容易となる。元素Aの濃度の好ましい上限と下限は、任意に組み合わせて、好ましい範囲を設定することができる。例えば、熔融塩電解質に含まれるカチオン全体に占める元素Aの濃度の好ましい範囲は、30～70モル%でもあり得るし、40～60モル%でもあり得る。

[0051] より具体的には、第一塩がナトリウム塩、第二塩がカリウム塩である場合、第一塩／第二塩のモル比は、電解質の融点、粘度およびイオン伝導性のバランスを考慮すると、例えば、45／55～65／35であることが好ましく、50／50～60／40であることがさらに好ましい。

[0052] 第二塩の具体例としては、MPPY⁺とFSA⁻との塩（MPPY・FSA）やMPPY⁺とTFSA⁻との塩（MPPY・TFSA）、カリウムイオンとFSA⁻との塩（K・FSA）、カリウムビス（トリフルオロメチルスルホン）アミド（K・TFSA）などのカリウムイオンとPFSA⁻との塩（K・PFSA）などが挙げられる。

[0053] 熔融塩電解質の具体例としては、

（i）第一塩として、ナトリウムイオンとFSA⁻との塩（Na・FSA）を含み、第二塩として、MPPY⁺とFSA⁻との塩（MPPY・FSA）を含む熔融塩電解質、

（ii）第一塩として、ナトリウムイオンとTFSA⁻との塩（Na・TF

S A) を含み、第二塩として、M P P Y⁺と T F S A⁻との塩 (M P P Y · T F S A) を含む熔融塩電解質、

(i i i) 第一塩として、ナトリウムイオンと F S A⁻との塩 (N a · F S A) を含み、第二塩として、カリウムイオンと F S A⁻との塩 (K · F S A) を含む熔融塩電解質、

(i v) 第一塩として、ナトリウムイオンと T F S A⁻との塩 (N a · T F S A) を含み、第二塩として、カリウムイオンと T F S A⁻との塩 (K · T F S A) を含む熔融塩電解質などが挙げられる。

[0054] なお、イオン液体を構成する塩の種類は、1～2種に限られない。イオン液体は、3種以上の塩を含んでもよい。例えば、熔融塩電解質は、第一塩と第二塩と第三塩との混合物を90質量%以上含んでもよく、熔融塩電解質は、第一塩～第三塩を含む4種以上の塩の混合物でもよい。

[0055] [負極]

図3は、本発明の一実施形態に係る負極の正面図であり、図4は図3のⅠⅤ－ⅠⅤ線断面図である。

[0056] 負極3は、負極集電体3aおよび負極集電体3aに付着した負極活物質層3bを含む。

負極集電体3aとしては、金属箔、金属繊維製の不織布、金属多孔体シートなどが用いられる。前記金属としては、ナトリウムと合金化しない金属を使用することができる。なかでも負極電位で安定であることから、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、銅合金、ニッケル、ニッケル合金などが好ましい。これらのうち、軽量性に優れる点では、アルミニウムやアルミニウム合金が好ましい。アルミニウム合金は、例えば、正極集電体として例示したものと同様のアルミニウム合金を用いてもよい。負極集電体となる金属箔の厚さは、例えば10～50μmであり、金属繊維の不織布や金属多孔体シートの厚さは、例えば100～600μmである。負極集電体3aには、集電用の負極リード片3cを形成してもよい。負極リード片3cは、図3に示すように、負極集電体と一体に形成してもよく、別途形成したリード片を溶接

などで負極集電体に接続してもよい。

[0057] 負極活物質層 3 b には、負極活物質としてアルカリ金属と合金化する金属や、電気化学的にアルカリ金属カチオンを吸蔵および放出する材料を使用することができる。例えば、ナトリウムと合金化する金属としては、金属ナトリウム、ナトリウム合金、亜鉛、亜鉛合金、錫、錫合金、ケイ素、ケイ素合金などを挙げることができる。これらのうち、熔融塩に対する濡れ性が良好である点において、亜鉛や亜鉛合金が好ましい。前記負極活物質層の厚さは、例えば $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ が好適である。なお、亜鉛合金または錫合金における亜鉛または錫以外の金属成分（例えば Fe、Ni、Si、Mn など）は 0.5 質量% 以下とすることが好ましい。

[0058] これらの材料を用いる場合、負極活物質層 3 b は、例えば、金属のシートを負極集電体 3 a に貼り付けたり、圧着したりすることにより得ることができる。また、真空蒸着法、スパッタリング法などの気相法により、金属をガス化させて負極集電体に付着させてもよく、あるいは、めっき法などの電気化学的方法により、金属の微粒子を負極集電体に付着させてもよい。気相法やめっき法によれば、薄く均一な負極活物質層を形成することができる。

[0059] また、電気化学的にアルカリ金属カチオンを吸蔵および放出する材料としては、熱的安定性や電気化学的安定性の観点から、元素 A 含有チタン化合物、難黒鉛化性炭素（ハードカーボン）等が好ましく用いられる。元素 A 含有チタン化合物としては、チタン酸アルカリ金属塩が好ましい。ナトリウムイオンの移動により充放電を行うナトリウム熔融電池の場合には、具体的には、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ および $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ よりなる群から選択される少なくとも 1 種を用いることが好ましい。また、チタン酸ナトリウムの Ti または Na の一部を他元素で置換してもよい。例えば、 $\text{Na}_{2-x}\text{M}^5_x\text{Ti}_{3-y}\text{M}^6_y\text{O}_7$ を用いることができる。ここで、 $0 \leq x \leq 3/2$ 、 $0 \leq y \leq 8/3$ である。 M^5 および M^6 は、それぞれ独立に Ti および Na 以外の金属元素であって、例えば Ni、Co、Mn、Fe、Al および Cr よりなる群から選択される少なくとも 1 種である。また、 $\text{Na}_{4-x}\text{M}^7_x\text{Ti}_{5-y}\text{M}^8_y\text{O}_{12}$ を用いること

ができる。ここで、 $0 \leq x \leq 11/3$ 、 $0 \leq y \leq 14/3$ である。 M^7 および M^8 は、それぞれ独立にTiおよびNa以外の金属元素であって、例えばNi、Co、Mn、Fe、AlおよびCrよりなる群から選択される少なくとも1種である。元素A含有チタン化合物は、1種を単独で用いてもよく、複数種を組み合わせ用いてもよい。元素A含有チタン化合物は、難黒鉛化性炭素と組み合わせ用いてもよい。なお、 M^5 および M^7 はNaサイト、 M^6 および M^8 はTiサイトを占める元素である。

[0060] 難黒鉛化性炭素とは、不活性雰囲気中で加熱しても黒鉛構造が発達しない炭素材料であり、微小な黒鉛の結晶がランダムな方向に配置され、結晶層と結晶層との間にナノオーダーの空隙を有する材料をいう。代表的なアルカリ金属であるナトリウムイオンの直径は、0.95オングストロームであることから、空隙の大きさは、これより十分に大きいことが好ましい。難黒鉛化性炭素の平均粒径（体積粒度分布の累積体積50%における粒径D50）は、例えば3～20 μm であればよく、5～15 μm であることが、負極における負極活物質の充填性を高め、かつ電解質（溶融塩）との副反応を抑制する観点から望ましい。また、難黒鉛化性炭素の比表面積は、ナトリウムイオンの受け入れ性を確保するとともに、電解質との副反応を抑制する観点から、例えば1～10 m^2/g であればよく、3～8 m^2/g であることが好ましい。難黒鉛化性炭素は、1種を単独で用いてもよく、複数種を組み合わせ用いてもよい。

[0061] なお、負極活物質層3bは、前記負極活物質を必須成分として含み、任意成分として結着剤、導電材等を含む合剤層であってもよい。負極に用いる結着剤および導電材としても、正極の構成要素として例示した材料を用いることができる。結着剤の量は、負極活物質100質量部あたり、1～10質量部が好ましく、3～5質量部がより好ましい。導電材の量は、負極活物質100質量部あたり、5～15質量部が好ましく、5～10質量部がより好ましい。

[0062] 好ましい負極3の一形態としては、アルミニウムまたはアルミニウム合金

により形成された負極集電体 3 a と、負極集電体の表面の少なくとも一部を被覆する亜鉛、亜鉛合金、錫または錫合金により形成された負極活物質層 3 b とを具備する負極を例示することができる。このような負極は、高容量であり、長期間に亘って劣化しにくい。

[0063] [セパレータ]

正極と負極との間には、セパレータを配置することができる。セパレータの材質は、電池の使用温度を考慮して選択すればよいが、熔融塩電解質との副反応を抑制する観点からは、ガラス繊維、シリカ含有ポリオレフィン、フッ素樹脂、アルミナ、ポリフェニレンサルファイト（PPS）などを用いることが好ましい。なかでもガラス繊維の不織布は、安価であり、耐熱性も高い点で好ましい。また、シリカ含有ポリオレフィンやアルミナは、耐熱性に優れる点で好ましい。また、フッ素樹脂や PPS は、耐熱性と耐腐食性の点で好ましい。特に PPS は、熔融塩に含まれるフッ素に対する耐性に優れている。

[0064] セパレータの厚さは、 $10\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ 、更には $20\sim 50\mu\text{m}$ であることが好ましい。この範囲の厚さであれば、内部短絡を有効に防止でき、かつ電極群に占めるセパレータの容積占有率を低く抑えることができるため、高い容量密度を得ることができるからである。

[0065] [電極群]

熔融塩電池は、上記の正極と負極を含む電極群および熔融塩電解質を、電池ケースに収容した状態で用いられる。電極群は、正極と負極とを、これらの間にセパレータを介在させて積層または捲回することにより形成される。このとき、金属製の電池ケースを用いるとともに、正極および負極の一方を電池ケースと導通させることにより、電池ケースの一部を第 1 外部端子として利用することができる。一方、正極および負極の他方は、電池ケースと絶縁された状態で電池ケース外に導出された第 2 外部端子と、リード片などを用いて接続される。

[0066] 次に、本発明の一実施形態に係る熔融塩電池（ナトリウム熔融塩電池）の

構造について説明する。ただし、本発明に係る溶融塩電池の構造は、以下の構造に限定されるものではない。

図5は、電池ケースの一部を切り欠いた溶融塩電池100の斜視図であり、図6は、図5におけるVⅠ－VⅠ線断面を概略的に示す縦断面図である。

[0067] 溶融塩電池100は、積層型の電極群11、電解質（図示せず）およびこれらを収容する角型のアルミニウム製の電池ケース10を具備する。電池ケース10は、上部が開口した有底の容器本体12と、上部開口を塞ぐ蓋部13とで構成されている。溶融塩電池100を組み立てる際には、まず、電極群11が構成され、電池ケース10の容器本体12に挿入される。

[0068] その後、容器本体12に溶融塩電解質を注液し、電極群11を構成するセパレータ1、正極2および負極3の空隙に溶融塩電解質を含浸させる工程が行われる。あるいは、溶融塩電解質に電極群11を含浸させ、その後、溶融塩電解質を含んだ状態の電極群11を容器本体12に収容してもよい。

[0069] 蓋部13の一方側寄りには、電池ケース10と絶縁された状態で蓋部13を貫通する外部正極端子14が設けられ、蓋部13の他方側寄りの位置には、電池ケース10と導通した状態で蓋部13を貫通する外部負極端子15が設けられている。蓋部13の中央には、電池ケース10の内圧が上昇したときに内部で発生したガスを放出するための安全弁16が設けられている。

[0070] 積層型の電極群11は、いずれも矩形のシート状である、複数の正極2と複数の負極3およびこれらの間に介在する複数のセパレータ1により構成されている。図6では、セパレータ1は、正極2を包囲するように袋状に形成されているが、セパレータの形態は特に限定されない。複数の正極2と複数の負極3は、電極群11内で積層方向に交互に配置される。

[0071] 各正極2の一端部には、正極リード片2cを形成してもよい。複数の正極2の正極リード片2cを束ねるとともに、電池ケース10の蓋部13に設けられた外部正極端子14に接続することにより、複数の正極2が並列に接続される。同様に、各負極3の一端部には、負極リード片3cを形成してもよい。複数の負極3の負極リード片3cを束ねるとともに、電池ケース10の

蓋部 13 に設けられた外部負極端子 15 に接続することにより、複数の負極 3 が並列に接続される。正極リード片 2c の束と負極リード片 3c の束は、互いの接触を避けるように、電極群 11 の一端面の左右に、間隔を空けて配置することが望ましい。

[0072] 外部正極端子 14 および外部負極端子 15 は、いずれも柱状であり、少なくとも外部に露出する部分が螺子溝を有する。各端子の螺子溝にはナット 7 が嵌められ、ナット 7 を回転することにより蓋部 13 に対してナット 7 が固定される。各端子の電池ケース内部に収容される部分には、鰐部 8 が設けられており、ナット 7 の回転により、鰐部 8 が、蓋部 13 の内面に、ワッシャ 9 を介して固定される。

[0073] [実施例]

次に、実施例に基づいて、本発明をより具体的に説明する。ただし、以下の実施例は、本発明を限定するものではない。

[0074] 《実施例 1》

(正極活物質の合成)

Na_2CO_3 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ をアセトン中で 8 時間遊星ボールミルにより混合した。得られた混合物を、アルゴン中で 6 時間、 300°C の条件下で熱処理した後、 600°C で 12 時間焼成し、 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ を得た。

[0075] (正極の作製)

平均粒子径 $5\mu\text{m}$ の $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ (正極活物質) 85 質量部、アセチレンブラック (導電剤) 10 質量部および PTFE (結着剤) 5 質量部を、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に分散させて、正極ペーストを調製した。得られた正極ペーストを、厚さ $50\mu\text{m}$ のアルミニウムメッシュの両面に塗布し、十分に乾燥させ、圧延して、両面に厚さ $50\mu\text{m}$ の正極合剤層を有する総厚 $100\mu\text{m}$ の正極を作製した。正極は、直径 14mm のコイン型に打ち抜いた。

[0076] (負極の作製)

金属ナトリウムディスク（アルドリッチ社製、厚さ $200\mu\text{m}$ ）をニッケル集電体に圧着して、総厚 $700\mu\text{m}$ の負極を作製した。負極は、直径 12mm のコイン型に打ち抜いた。

[0077] （セパレータ）

ガラスマイクロファイバー（ワットマン社製、グレードGF/A、厚さ $60\mu\text{m}$ ）製のセパレータを準備した。

[0078] （溶融塩電解質）

ナトリウム・ビス（フルオロスルホニル）アミド（ $\text{Na} \cdot \text{FSA}$ ）と、カリウム・ビス（フルオロスルホニル）アミド（ $\text{K} \cdot \text{FSA}$ ）とのモル比（ $\text{Na} \cdot \text{FSA} : \text{K} \cdot \text{FSA}$ ）が $56 : 44$ の混合物からなる溶融塩電解質を調製した。

[0079] （溶融塩電池の組み立て）

コイン型の正極、負極およびセパレータを、 0.3Pa の減圧下で、 90°C 以上で加熱して十分に乾燥させた。その後、浅底の円筒型のAl/SUSクラッド製容器に、コイン型の負極を載置し、その上にコイン型のセパレータを介してコイン型の正極を載置し、所定量の溶融塩電解質を容器内に注液した。その後、周縁に絶縁ガスケットを具備する浅底の円筒型のAl/SUSクラッド製封口板で、容器の開口を封口した。これにより、容器底面と封口板との間で、負極、セパレータおよび正極からなる電極群に圧力を印加し、部材間の接触を確保した。こうして、設計容量 1.5mAh のコイン型電池（ハーフセル）を作製した。

[0080] 《比較例1》

電解質として、 NaClO_4 を 1mol/L の濃度で含むプロピレンカーボネート溶液を使用したこと以外、実施例1と同様にして、コイン型電池を作製した。

[0081] [評価1]

実施例1および比較例1のコイン型電池を恒温室内で 90°C になるまで加熱した。温度が安定した状態で、以下の（1）～（2）の条件を1サイクル

として充放電を行った。実施例1のコイン型電池の1および2サイクル目における充放電カーブを図7に示す。

[0082] (1) 90℃、電流密度10mA/g (0.1C相当の電流値)、充電終止電圧4.5Vまで充電

(2) 90℃、電流密度10mA/g (0.1C相当の電流値)、放電終止電圧2.5Vまで放電

[0083] グラフからは、90℃という環境下においても、安定して充放電されていることがわかる。なお、比較例1のコイン型電池においては、電解質が分解してガスが発生し、充放電することができなかった。

[0084] [評価2]

電流密度を100mA/g (1C相当の電流値)としたこと以外は、評価1と同様の条件で1000サイクルの充放電を行い、実施例1のコイン型電池の各サイクルの放電容量および充電容量に対する放電容量の割合(クーロン効率)を求めた。結果を図8に示す。1000サイクル後においても、放電容量は71mAh/gであった。これは、1サイクル目の放電容量(78mAh/g)の91%であり、容量維持率が非常に高いことを示している。また、クーロン効率は、1000サイクルの間、常に99.9%以上の値を示していた。

[0085] [評価3]

実施例1のコイン型電池の電流密度5mA/g、500mA/g (5C相当)、1000mA/g (10C相当)、2000mA/g (20C相当)および4000mA/g (40C相当)における90℃での放電容量を測定した。結果を図9に示す。電流密度5mA/gで約90mAh/gの容量、電流密度500mA/gで約80mAh/gの容量、電流密度2000mA/gで約60mAh/gの高い放電容量を示した。

産業上の利用可能性

[0086] 本発明に係る熔融塩電池は、充放電サイクル特性に優れることから、長期的な信頼性が求められる用途、例えば、家庭用または工業用の大型電力貯蔵

装置、電気自動車、ハイブリッド自動車などの電源として有用である。

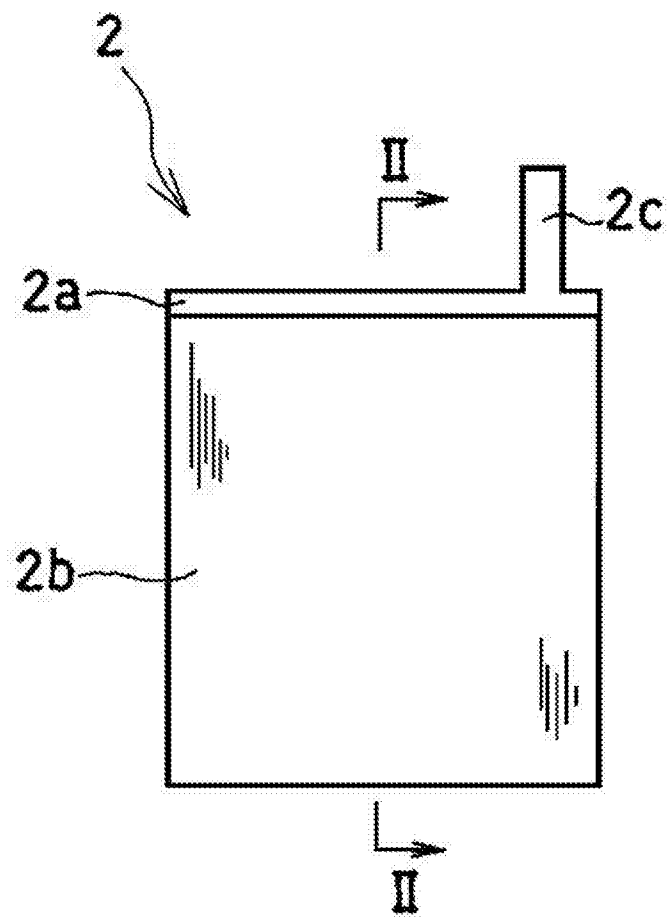
符号の説明

- [0087] 1 : セパレータ
- 2 : 正極
- 2 a : 正極集電体
- 2 b : 正極活物質層
- 2 c : 正極リード片
- 3 : 負極
- 3 a : 負極集電体
- 3 b : 負極活物質層
- 3 c : 負極リード片
- 7 : ナット
- 8 : 鰐部
- 9 : ワッシャ
- 10 : 電池ケース
- 11 : 電極群
- 12 : 容器本体
- 13 : 蓋部
- 14 : 外部正極端子
- 15 : 外部負極端子
- 16 : 安全弁
- 100 : 熔融塩電池

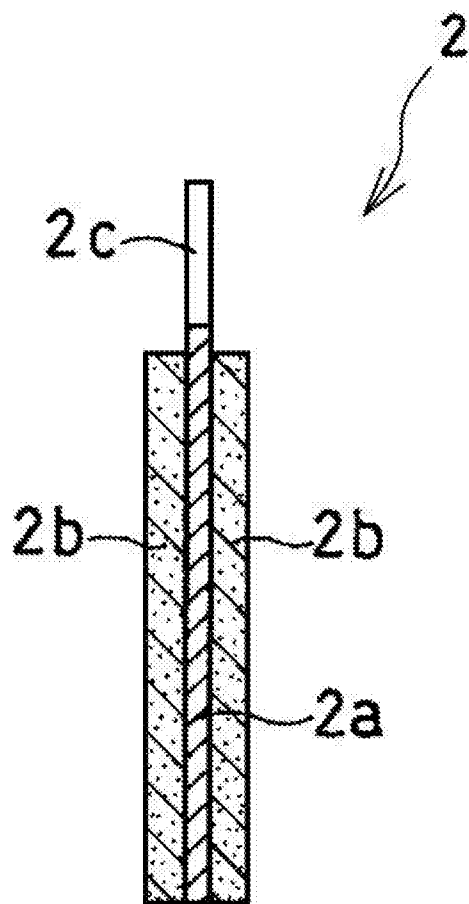
請求の範囲

- [請求項1] 一般式： $A_{n(1-x)}M^1_{nx}Fe_{1-y}M^2_yP_2O_7$ （ n は、1または2であり、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ であり、 A は、アルカリ金属元素であり、 M^1 は、前記元素 A 以外の元素であり、 M^2 は、 Fe 以外の元素である）で表される正極活物質を含む正極と、
負極活物質を含む負極と、
前記正極と前記負極との間に介在するセパレータと、
熔融塩電解質と、を含み、
前記熔融塩電解質は、前記元素 A の塩を含むイオン液体を90質量%以上含む、熔融塩電池。
- [請求項2] 前記正極活物質が、 $Na_{2-2x}M^1_{2x}Fe_{1-y}M^2_yP_2O_7$ （ $0 \leq x \leq 0.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ であり、 M^1 は、ナトリウム以外の元素であり、 M^2 は、 Fe 以外の元素である）であり、
前記元素 A の塩がナトリウム塩である、請求項1に記載の熔融塩電池。
- [請求項3] 前記正極活物質が、 $Na_2FeP_2O_7$ である、請求項2に記載の熔融塩電池。
- [請求項4] 前記イオン液体が、一般式： $[(R^1SO_2)(R^2SO_2)]N^-$ （ R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、 F または C_nF_{2n+1} であり、 $1 \leq n \leq 5$ である）で表わされるアニオンと、カチオンと、の塩を含む、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の熔融塩電池。
- [請求項5] 前記負極活物質が、前記元素 A を含むチタン化合物および難黒鉛化性炭素よりなる群から選択される少なくとも1種である、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の熔融塩電池。

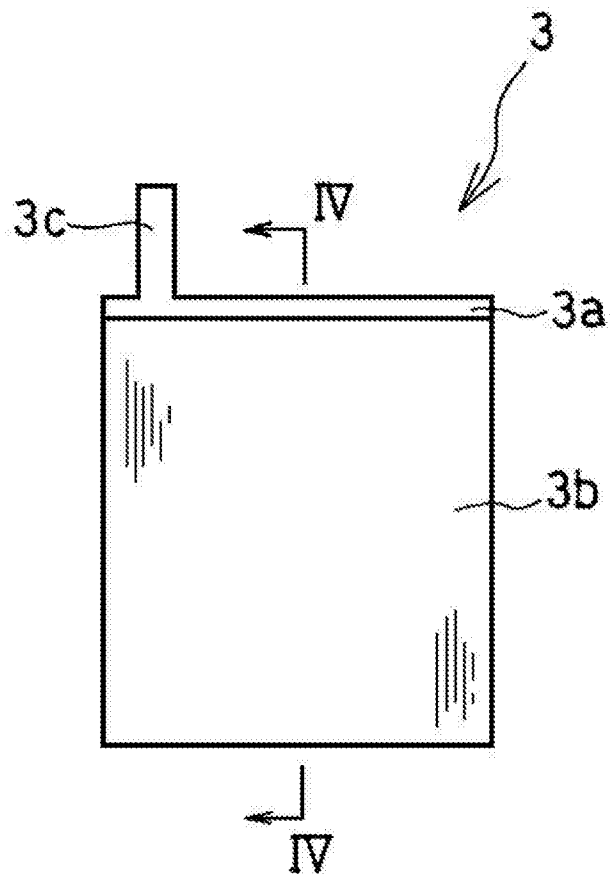
[図1]



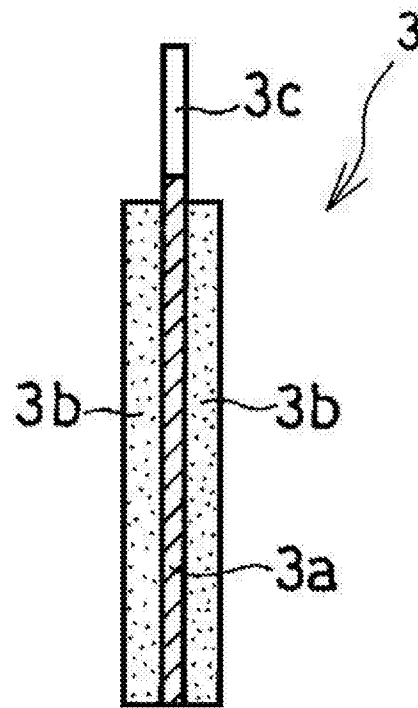
[図2]



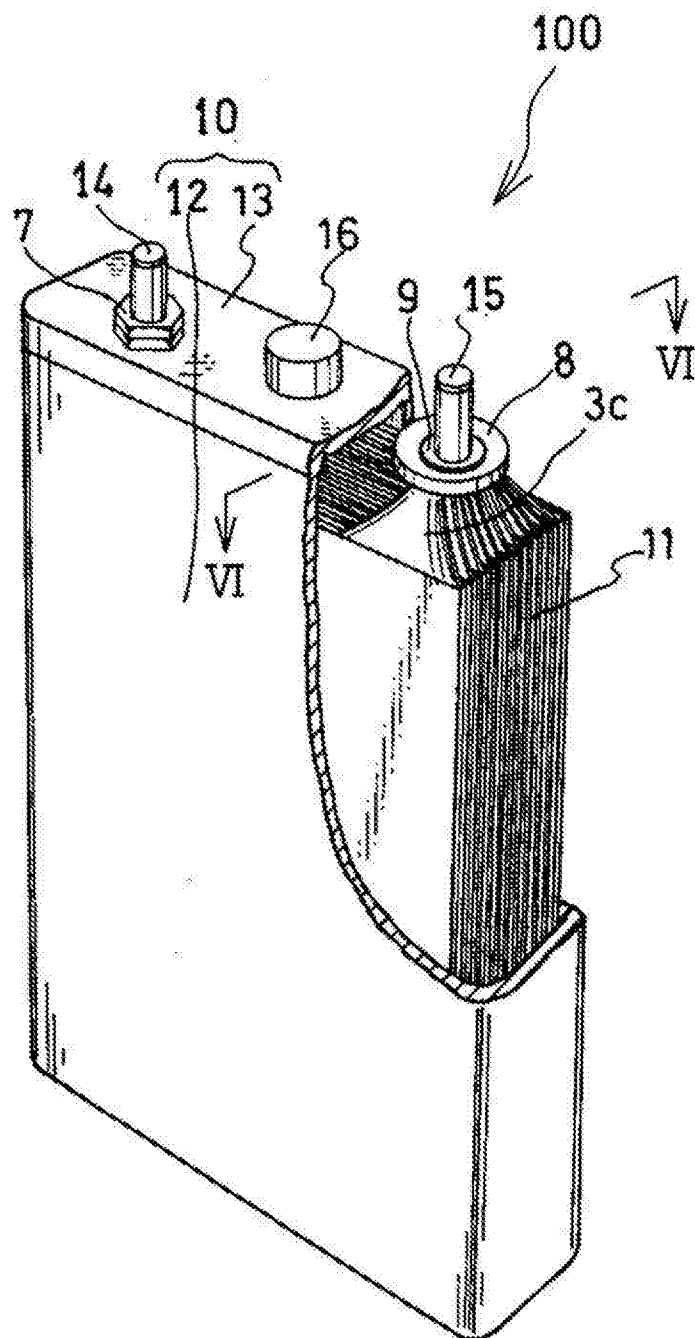
[図3]



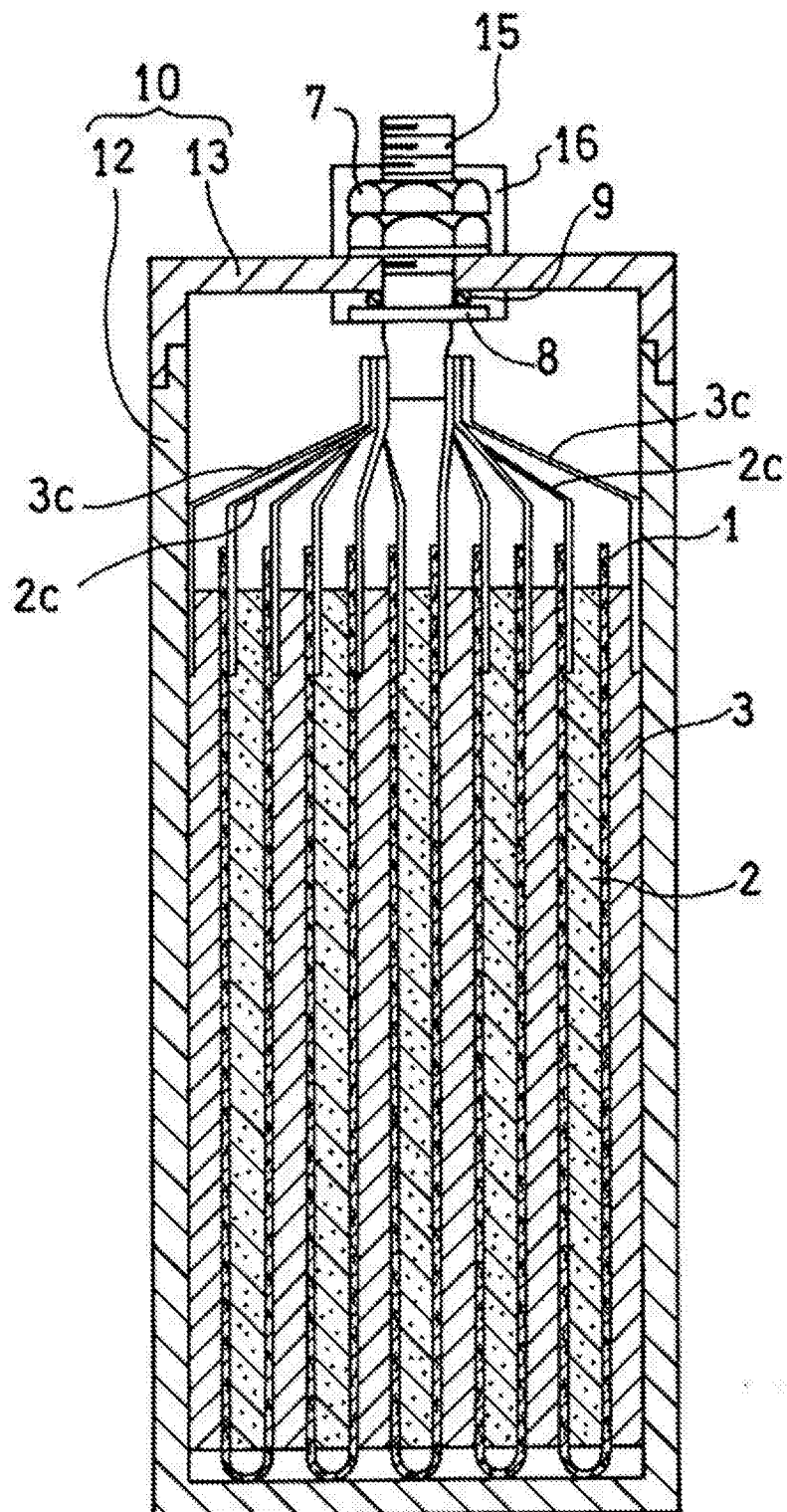
[図4]



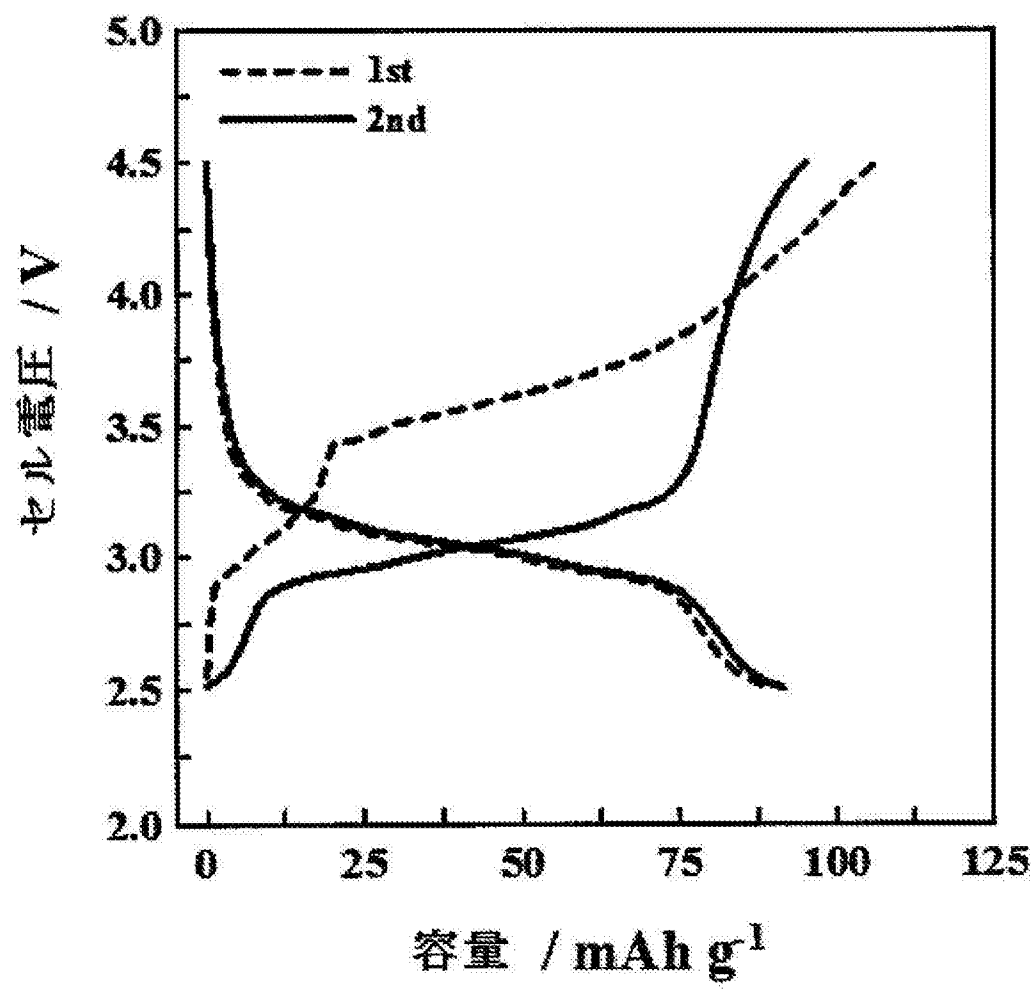
[図5]



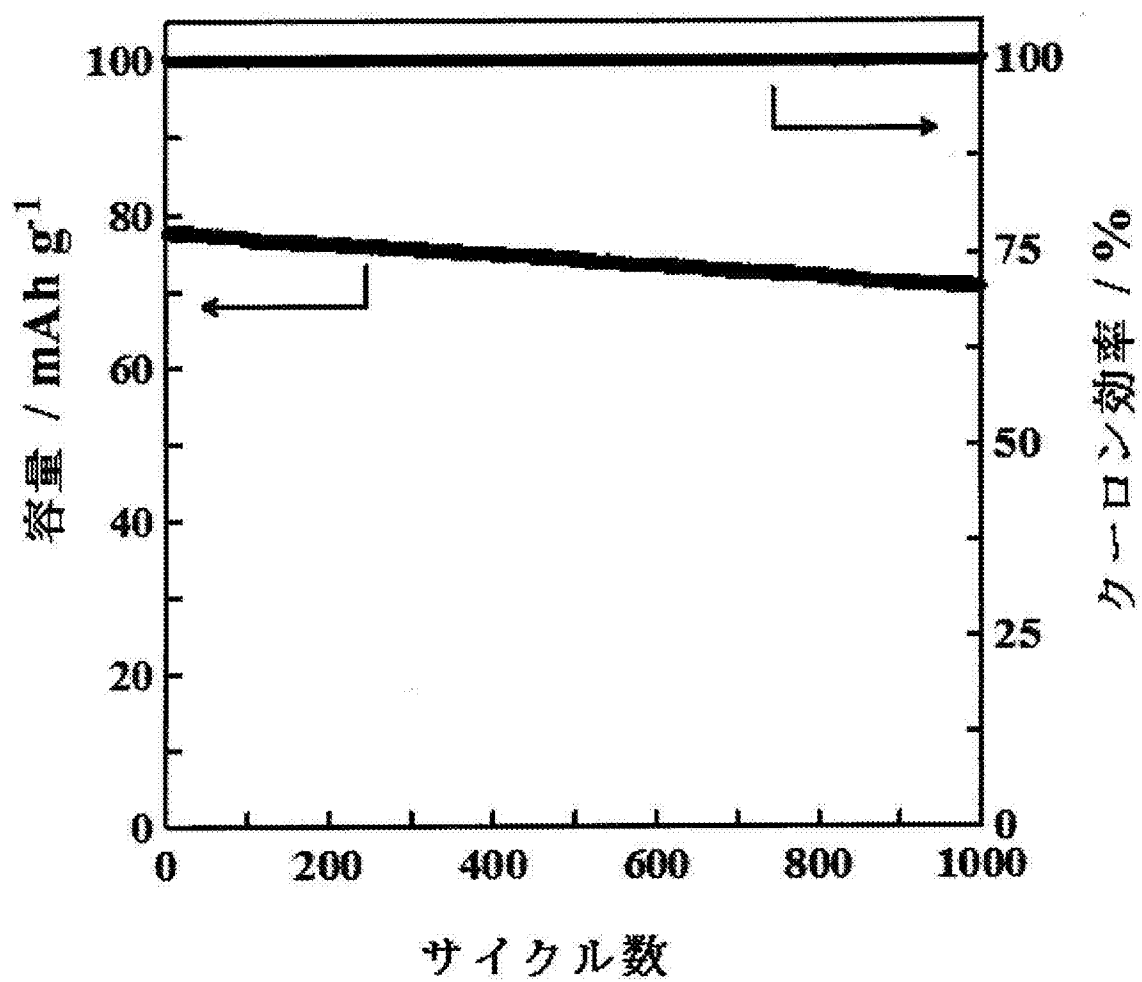
[図6]



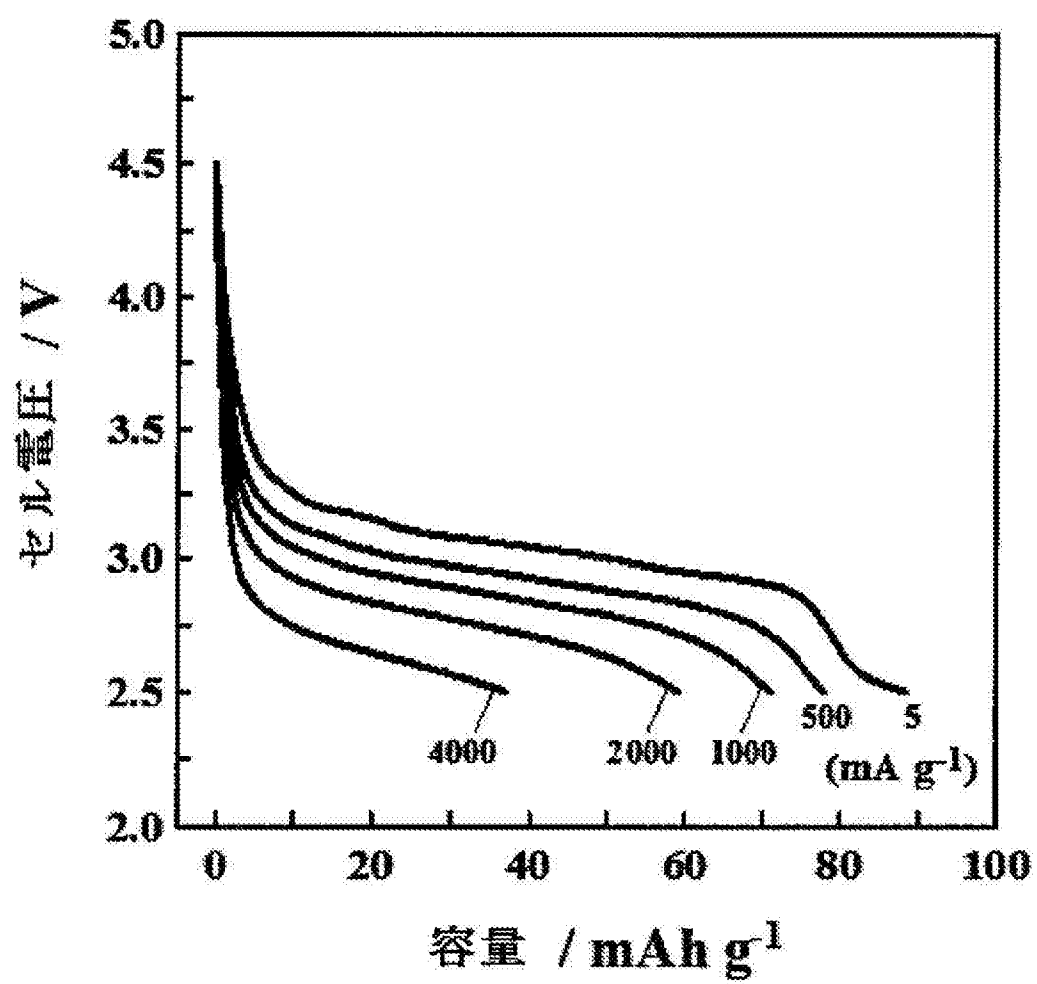
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054152

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/39(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M10/054(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i

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)

H01M10/39, H01M4/02, H01M4/485, H01M4/58, H01M4/587, H01M10/054, H01M10/0568, H01M10/0569

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Science Direct

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2013-084521 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 09 May 2013 (09.05.2013), paragraphs [0001], [0036] to [0057] (Family: none)	1, 4, 5 1, 4, 5 2, 3
Y A	Atsushi Watarai et al., A rechargeable lithium metal battery operating at intermediate temperatures using molten alkali bis (trifluoromethylsulfonyl)amide mixture as an electrolyte, Journal of Power Sources, 2008.05. 27, 183(2008), pp.724-729	1, 4, 5 2, 3
A	WO 2013/035572 A1 (The University of Tokyo), 14 March 2013 (14.03.2013), embodiments 1, 4 (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 May, 2014 (12.05.14)

Date of mailing of the international search report
20 May, 2014 (20.05.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054152

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Prabeer Barpanda et al., Sodium iron pyrophosphate: A novel 3.0 V iron-based cathode for sodium-ion batteries, Electrochemistry Communications, 2012.09.10, 24(2012), pp.116-119	1-5
A	JP 2012-186160 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 27 September 2012 (27.09.2012), paragraph [0047] (Family: none)	1-5
A	JP 2009-067644 A (Kyoto University), 02 April 2009 (02.04.2009), entire text (Family: none)	1-5
P,X	Chih-Yao Chen et al., Pyrophosphate $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ as a low-cost and high-performance positive electrode material for sodium secondary batteries utilizing an inorganic ionic liquid, Journal of Power Sources, 2013.08.17, 246(2014), pp.783-787	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/39(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/58(2010.01)i,
H01M4/587(2010.01)i, H01M10/054(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/39, H01M4/02, H01M4/485, H01M4/58, H01M4/587, H01M10/054, H01M10/0568, H01M10/0569

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Science Direct

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2013-084521 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2013.05.09, [0001], [0036]-[0057]（ファミリーなし）	1, 4, 5 1, 4, 5 2, 3
Y A	Atsushi Watarai et al., A rechargeable lithium metal battery operating at intermediate temperatures using molten alkali bis(trifluoromethylsulfonyl)amide mixture as an electrolyte, Journal of Power Sources, 2008.05.27, 183(2008), pp.724-729	1, 4, 5 2, 3

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 2 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 0 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

吉田 安子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

4 4 9 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2013/035572 A1 (国立大学法人東京大学) 2013.03.14, 実施態様 1, 4 (ファミリーなし)	1-5
A	Prabeer Barpanda et al., Sodium iron pyrophosphate: A novel 3.0 V iron-based cathode for sodium-ion batteries, Electrochemistry Communications, 2012.09.10, 24(2012), pp.116-119	1-5
A	JP 2012-186160 A (住友電気工業株式会社) 2012.09.27, [0047] (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2009-067644 A (国立大学法人京都大学) 2009.04.02, 全文 (ファミリーなし)	1-5
P, X	Chih-Yao Chen et al., Pyrophosphate $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ as a low-cost and high-performance positive electrode material for sodium secondary batteries utilizing an inorganic ionic liquid, Journal of Power Sources, 2013.08.17, 246(2014), pp.783-787	1-5