



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201218488 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100107567

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 07 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/04 (2006.01)*
H01M10/39 (2006.01)

H01M4/40 (2006.01)

(30)優先權：2010/03/05 日本

2010-049394

(71)申請人：住友電氣工業股份有限公司 (日本) SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.
(JP)

日本

(72)發明人：酒井將一郎 SAKAI, SHOICHIRO (JP)；福永篤史 FUKUNAGA, ATSUSHI (JP)；
新田耕司 NITTA, KOJI (JP)；真嶋正利 MAJIMA, MASATOSHI (JP)；稻澤信二
INAZAWA, SHINJI (JP)

(74)代理人：林志剛

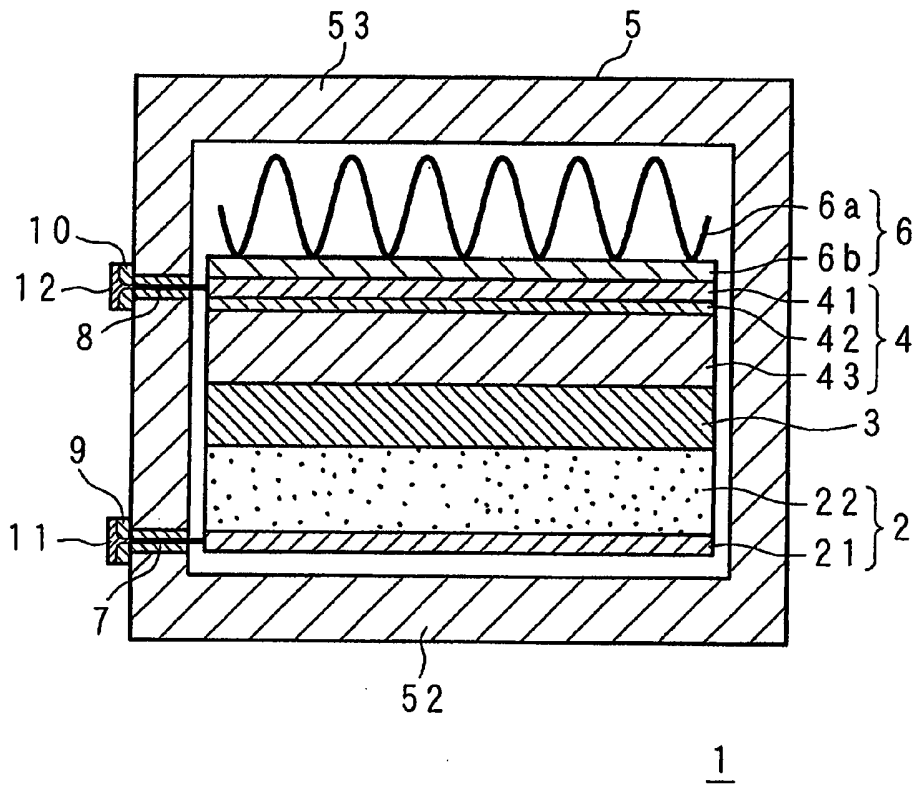
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：8 共 49 頁

(54)名稱

電池用負極先驅體材料之製造方法、電池用負極先驅體材料、及電池

(57)摘要

提供因為 Al 集電器與 Sn 電鍍皮膜之黏著性良好而薄膜化，並得到集電性良好且可抑制動作時變形及枝狀晶體之發生之負極的電池用負極先驅體材料之製造方法、該電池用負極先驅體材料、及具備該電池用負極先驅體材料做為負極之電池。熔鹽電池(1)，將由形成於 Al 製之集電器(21)之活性物質膜(22)所形成之正極(2)、由浸漬於做為電解質之熔鹽之玻璃布所構成之分隔器(3)、以及由形成於 Al 製之集電器(41)之 Zn 皮膜(42)及活性物質膜(43)所形成之負極(4)，收容於大致矩形體狀之 Al 製之外殼(5)。活性物質膜(43)吸留及放出熔鹽之 Na 離子。



- 1：熔鹽電池
- 2：正極
- 3：分隔器
- 4：負極
- 5：外殼
- 6：推壓構件
- 6a：彈簧
- 6b：壓板
- 7：導線
- 8：導線
- 9：絕緣構件
- 10：絕緣構件
- 11：正極端子
- 12：負極端子
- 21：集電器
- 22：活性物質膜
- 41：集電器
- 42：Zn 皮膜
- 43：活性物質膜
- 52：底面
- 53：上面



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201218488 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100107567

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 07 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/04 (2006.01)*

H01M4/40 (2006.01)

H01M10/39 (2006.01)

(30)優先權：2010/03/05 日本

2010-049394

(71)申請人：住友電氣工業股份有限公司 (日本) SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.

(JP)

日本

(72)發明人：酒井將一郎 SAKAI, SHOICHIRO (JP)；福永篤史 FUKUNAGA, ATSUSHI (JP)；

新田耕司 NITTA, KOJI (JP)；真嶋正利 MAJIMA, MASATOSHI (JP)；稻澤信二

INAZAWA, SHINJI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：8 共 49 頁

(54)名稱

電池用負極先驅體材料之製造方法、電池用負極先驅體材料、及電池

(57)摘要

提供因為 Al 集電器與 Sn 電鍍皮膜之黏著性良好而薄膜化，並得到集電性良好且可抑制動作時變形及枝狀晶體之發生之負極的電池用負極先驅體材料之製造方法、該電池用負極先驅體材料、及具備該電池用負極先驅體材料做為負極之電池。熔鹽電池(1)，將由形成於 Al 製之集電器(21)之活性物質膜(22)所形成之正極(2)、由浸漬於做為電解質之熔鹽之玻璃布所構成之分隔器(3)、以及由形成於 Al 製之集電器(41)之 Zn 皮膜(42)及活性物質膜(43)所形成之負極(4)，收容於大致矩形體狀之 Al 製之外殼(5)。活性物質膜(43)吸留及放出熔鹽之 Na 離子。

六、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明，係與於由鋁(以下，亦標示成 Al)所構成之集電器之表面，依序形成鋅(以下，亦標示成 Zn)皮膜、及由錫(以下，亦標示成 Sn)電鍍皮膜之電池用負極先驅體材料之製造方法、該電池用負極先驅體材料、以及具備該電池用負極先驅體材料做為負極之電池相關。

【先前技術】

近年來，持續進行 NaS(鈉硫黃)電池、及熔鹽電池等之電力貯藏型電池之開發，做為受取風力發電施設所發生之電氣能源、及設置於工廠之太陽電池模組所發生之電氣能源等來進行充電、放電之手段。

例如，於日本特開平 2-040866 號公報、及日本特開平 7-022066 號公報，揭示著：具備由熔融金屬鈉(以下，亦標示成 Na)所構成之負極活物質、由熔融 S 所構成之正極活物質、以及具 Na 離子傳導性之 β -氧化鋁固體電解質之 NaS 電池的發明。於日本特開平 2-040866 號公報，揭示著：於配設在固體電解質內之安全管的內外充填流動抵抗構件用以提高安全性之技術。此外，日本特開平 7-022066 號公報，則揭示著以容易裝卸之方式將複數 NaS 電池收容於隔熱容器的技術。

日本特許第 2916023 號公報，則揭示著：具備由熔融金屬 Na 所構成之負極活物質、由 FeCl_2 等所構成之正極

活物質、用以隔離負極活物質與正極活物質之 β -氧化鋁製之隔離板、以及含有做為熔鹽之鹼金屬 Haloalumin 酸鹽之電解質之熔鹽電池的發明。該熔鹽電池，於完全放電狀態下，以 400°C 進行16小時均熱後之最初的充電周期時，可以在不會電容降低之情形下進行正常充電。

因為由熔鹽所構成之電解質在常溫不具有離子傳導性，故熔鹽電池處於非活性狀態。電解質被加熱至特定溫度以上時，處於熔融狀態並成為良好離子傳導體，而從外部取入電力、或對外部供應電力。

熔鹽電池，只要電解質未熔融，不會產生電池反應，因此，於前述風力發電施設等，可以使用十數年以上之長期間。此外，熔鹽電池，在高溫下會產生電極反應，因此，相較於使用水溶液電解液或有機電解液之電池，具有電極反應速度速及優良之大電流放電特性。

【發明內容】

上述日本特開平 2-040866 號公報及日本特開平 7-022066 號公報之 NaS 電池時，係大致於 350°C 使用，日本特許第 2916023 號公報之熔鹽電池時，則為於 $290\sim 400^{\circ}\text{C}$ 之高溫下使用的構成。所以，使用複數該等電池來構成電力貯藏系統時，昇溫至動作溫度需要數日的時間，而有驅動該電力貯藏系統需要龐大時間的問題。其次，因為在高溫下使用，也有安全性的問題。

為了解決上述問題，針對熔鹽電池之動作溫度的低溫

化進行檢討，也針對具備主要含有做為陽離子之 Na 離子而在 90℃ 以下熔融之熔鹽的熔鹽電池進行開發。

於該熔鹽電池中，係使用金屬 Na 或碳材料做為負極之活物質。

使用金屬 Na 做為活物質之 Na 負極時，容量密度較大。然而，Na 之枝狀晶體隨著重複充放電而生長，而有分隔器被破壞進行可能發生電極間之短路等的問題。此時，充放電周期效率急速下降，進而導致電池之安全性下降。

Na 之融點為 98℃，為了抑制 Na 之枝狀晶體的生長，針對將電池之動作溫度設定成較低之例如 (Na 之融點 -10)℃ 之 88℃ 前後來進行檢討。然而，此時，因為 Na 隨著溫度上昇而開始軟化，Na 負極產生變形而導致充放電周期效率 (容量維持率) 降低，進而縮短充放電周期壽命，亦即，有充放電周期特性變差的問題。

其次，使用碳材料做為負極之活物質的碳負極時，因為 Na 離子會進入碳之層間，雖然無 Na 之枝狀晶體突破分隔器之疑慮而較為安全，但有容量小之問題。

所以，利用碳電極可以追求高容量化，故期望能針對以電池動作時之表面硬度高於 Na 負極之表面硬度來抑制枝狀晶體之發生之電池用負極的開發。

如以上所示，使用 Na 做為負極活物質時，因為 Na 之融點為較低之 98℃，故容易隨著溫度上昇而軟化，故考慮以與 Sn 之合金化來提高硬度。此時，首先，於集電

器上形成 Sn 層，藉由充電來供應 Na 而成爲 Na-Sn 合金。從集電器之輕量、集電性良好之觀點而言，應使用 Al 製者。此處，於 Al 集電器疊層 Sn 箔做爲活物質層時，與 Al 集電器之黏著性較差，而有難以薄膜化的問題。其次，以電鍍於 Al 集電器上形成 Sn 皮膜時，因爲 Sn 對 Al 之黏著力較低，難以於 Al 集電器上形成 Sn 皮膜，使用電池而重複充放電時，有黏著力更爲降低之問題。此外，將混合著 Sn 粉末與黏合劑之調合劑塗佈於集電器來進行成膜時，有隨著充放電而產生粉塵化，進而從集電器脫落而導致集電性降低的問題。

有鑑於上述情形，本發明之目的係在提供一種：因爲 Al 集電器與 Sn 電鍍皮膜之黏著性良好，故可薄膜化，進而得到集電性良好，且可抑制動作時之變形及枝狀晶體之發生之負極的電池用負極先驅體材料之製造方法、該電池用負極先驅體材料、及具備由該電池用負極先驅體材料所形成之負極的電池。

第 1 發明之電池用負極先驅體材料之製造方法的特徵，係具有：於由鋁所構成之集電器之表面，進行鋅置換電鍍，來形成鋅皮膜之工程；及於所形成之鋅皮膜之表面，進行錫電鍍，來形成錫電鍍皮膜之錫電鍍工程。

於鋁集電器之表面形成有氧化膜，於該表面形成有錫電鍍皮膜時，容易剝離。本發明時，於鋁集電器上進行鋅置換電鍍。因爲鋅置換電鍍係一邊除去氧化膜一邊進行電鍍，故可在突破氧化膜之狀態下形成鋅皮膜，而於該鋅皮

膜上形成黏著性良好之錫電鍍皮膜。亦即，因為鋅置換電鍍液係強鹼性，於氧化膜之溶解的進行而使基底之鋁露出之時點，鋅離子從鋁奪取電子而析出，進而使鋁溶解而形成良好之錫電鍍皮膜。

所以，因為黏著性良好，隨著以電鍍來進行成膜而實現薄膜化。

其次，吸留鈉離子而合金化時，表面硬度高於鈉負極，可以抑制動作時之變形及枝狀晶體之發生，而得到比碳負極更為高容量之良好負極(錫負極)。

第 2 發明之電池用負極先驅體材料之製造方法的特徵，係於第 1 發明之前述錫電鍍工程後，含有使鋅擴散於前述集電器側之工程。

本發明時，因為使鋅擴散於集電器側，而抑制鋅之露出所導致之以鋅為基礎所發生之充放電、及溶析之鋅所導致之枝狀晶體的發生。所以，可良好地使用電池。

第 3 發明之電池用負極先驅體材料之製造方法的特徵，係於第 1 或第 2 發明之前述錫電鍍工程所形成之錫電鍍皮膜的膜厚為 $0.5\mu\text{m}$ 以上、 $600\mu\text{m}$ 以下。

本發明時，因為以 $0.5\mu\text{m}$ 以上、 $600\mu\text{m}$ 以下之任一膜厚來形成錫電鍍皮膜，當做負極使用時，得到期望之容量，抑制因為體積變化而膨脹所導致之破裂所造成的短路。

第 4 發明之電池用負極先驅體材料之製造方法的特徵，係第 1 至第 3 發明之任一之前述錫電鍍工程所形成之

錫電鍍皮膜之晶粒徑，為 $1\mu\text{m}$ 以下。

本發明時，因為晶粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以下，故錫電鍍皮膜吸留熔鹽之陽離子時與之體積變化較小。所以，抑制充放電周期壽命的縮短。

第 5 發明之電池用負極先驅體材料之製造方法的特徵，係第 1 至第 4 發明之任一之前述錫電鍍工程所形成之錫電鍍皮膜，與膜厚之最大值或最小值之平均值之差，相對於平均值之比率為 20% 以內。

前述比率為 20% 以內，擴大負極之平面面積時，充放電深度之誤差增大(負極之平面方向之各部分的取入或取出之電氣量的誤差變大)，而抑制充放電周期壽命之劣化。此外，於局部之深度較深的部分(厚度較厚之部分)，亦可抑制 Na 等之枝狀晶體的發生所導致的短路。

第 6 發明之電池用負極先驅體材料的特徵，係於由鋁所構成之集電器之表面，含有鋅皮膜、及覆蓋該鋅皮膜之錫電鍍皮膜。

本發明時，集電器與錫電鍍皮膜之黏著性良好。以往，鋅因為發生枝狀晶體，而無法做為電極材料來使用，使鋅擴散於集電器側可抑制枝狀晶體的發生，故可當做電極來使用。

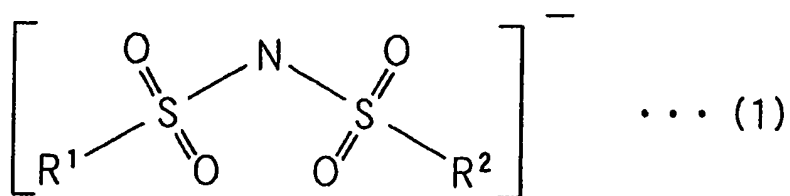
第 7 發明之電池的特徵，係具備由第 6 發明之電池用負極先驅體材料所構成之負極、正極、以及含有含鈉離子之陽離子之熔鹽的電解質。

本發明時，因為負極之鋁集電器與錫電鍍皮膜(活性

物質膜)之黏著性良好，而且，不會發生如使用錫粉末進行成膜時之隨著充放電而粉塵化、從集電器脫落而使集電性降低之情形，故可確保集電性。其次，因為負極不會軟化變形而維持形狀，故電池具有良好充放電周期特性，抑制鈉之枝狀晶體所導致之分隔器的破壞，而有良好安全性。此外，使負極之中間層之鋅擴散於鋁集電器側，鋅之枝狀晶體的發生、及以鋅為基礎之充放電獲得抑制，故可將含鋅之負極先驅體材料良好地運用於電池。

第 8 發明之電池的特徵，係第 7 發明之前述熔鹽，含有下述式(1)所示之陰離子，前述陽離子更含有鈉以外之鹼金屬之陽離子之至少 1 種及/或鹼土金屬之陽離子之至少 1 種。

【化 1】



(前述式(1)中， R^1 及 R^2 係表示氟原子或氟烷基。 R^1 及 R^2 可以相同亦可不同。)

依據本發明，於熔鹽之融點較低、動作溫度較低之電池時，負極之鋁集電器與錫電鍍皮膜之黏著性良好，故可具有良好之充放電周期特性及安全性。

依據本發明，因為鋁集電器與錫電鍍皮膜之黏著性良好，故可薄膜化，而得到動作時之變形及枝狀晶體之發生

獲得抑制之錫負極。其次，因為確保集電性並維持負極之形狀，故電池具有良好之充放電周期特性，枝狀晶體所導致之分隔器的破壞獲得抑制，而有良好之安全性。

【實施方式】

以下，依據其實施形態，針對本發明進行具體說明。

1.電池用負極先驅體材料(以下，亦稱為負極先驅體材料)

本發明之負極先驅體材料，係於由 Al 所構成之集電器(基材)之表面，具備以鋅置換所形成之 Zn 皮膜、及於該 Zn 皮膜上由 Sn 電鍍所形成之 Sn 皮膜(活性物質膜)。

集電器，可以使用箔或多孔金屬及不織布等之三次元多孔體之形態。多孔體，例如，三角柱狀之骨格為具有三次元連續氣孔者。

因為 Sn 係活物質，重量容量密度及體積容量密度較高，可得到高容量之負極，且於進行與 Na 之合金化時，較容易處理。

電鍍，係以於 Al 製之集電器電化學地析出 Sn 之電鍍、或化學還原地析出 Sn 之無電解電鍍來實施。

以下，針對負極先驅體材料之製造方法進行說明。

首先，進行前處理，執行以鹼性之蝕刻處理液除去集電器所具有之氧化膜的軟蝕刻處理。

其次，使用硝酸執行剝黑膜[黑膜(溶解殘渣)除去]處理。

水洗後，對除去氧化膜之集電器表面，使用鋅酸鹽處理液進行鋅酸鹽處理(鋅置換電鍍)，來形成 Zn 皮膜。此處，亦可進行一次 Zn 皮膜之剝離處理，然而再進行鋅酸鹽處理。此時，可以形成更緻密且薄之 Zn 皮膜，並提高與集電器之黏著性而抑制 Zn 之溶析。

其次，將形成著 Zn 皮膜之集電器浸漬於用以注入電鍍液之電鍍槽來執行 Sn 電鍍，而形成 Sn 電鍍皮膜(Sn 電鍍工程)。

以下，係以電鍍來形成 Sn 電鍍皮膜時之電鍍條件的一實例。

- 電鍍液之組成

SnSO_4 : 40 g/dm^3

H_2SO_4 : 100 g/dm^3

甲酚磺酸 : 50 g/dm^3

甲醛(37%) : 5 ml/dm^3

光澤劑

- pH : 4.8

- 溫度 : $20 \sim 30^\circ\text{C}$

- 電流密度 : 2 A/dm^2

- 陽極 : Sn

- 處理時間 : 600 秒 (Sn 電鍍皮膜之膜厚為大致 $10 \mu\text{m}$ 時)

亦可以於形成 Sn 電鍍皮膜前，於 Zn 皮膜上形成 Ni 電鍍皮膜。

以下，係形成 Ni 電鍍皮膜時之電鍍條件之一實例。

- 電鍍液之組成

硫酸鎳：240 g/L

氯化鎳：45 g/L

硼酸：30 g/L

- pH：4.5

- 溫度：50℃

- 電流密度：3 A/dm²

- 處理時間：330 秒(膜厚大致 3 μm 時)

藉由形成該 Ni 電鍍皮膜做為中間層，進行 Sn 電鍍時，可以使用酸性或鹼性之電鍍液。未形成 Ni 電鍍皮膜，使用酸性或鹼性之電鍍液時，Zn 溶析至電鍍液。

上述 Sn 電鍍工程時，應以為 0.5 μm 以上、600 μm 以下之任一膜厚的方式來形成 Sn 電鍍皮膜。膜厚，係以控制集電器浸漬於電鍍液之時間等來調製。

前述膜厚為 0.5 μm 以上、600 μm 以下時，可得到做為負極使用時所期望之電極容量，且可抑制因為體積變化而膨脹所導致之 Sn 電鍍皮膜之破裂短路。其次，吸留 Na 離子而合金化時，表面硬度高於 Na 負極。為了進一步抑制破裂，膜厚為 0.5 μm 以上、400 μm 以下更佳，為了進一步提高充放電之容量維持率，膜厚最好為 0.5 μm 以上、100 μm 以下。其次，為了抑制放電電壓之降低(參照第 4 圖之資料)，膜厚最好為 1 μm 以上、20 μm 以下，為了提升

容量維持率，使負極之表面硬度上昇效果更為良好，膜厚最好為 $5\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以下。

此外，Sn 電鍍工程時，應以晶粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以下之方式來形成 Sn 電鍍皮膜。晶粒徑，可以由電鍍液之組成、溫度等條件之制御來調整。

前述晶粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以下時，可以抑制 Sn 電鍍皮膜吸留 Na 離子時之體積變化較大所導致之充放電周期壽命的縮短。

此外，電鍍工程時，應以與膜厚之最大值或最小值之平均值之差相對於平均值在比率 20% 以內，來形成 Sn 電鍍皮膜。

前述比率在 20% 以內時，可以抑制負極之平面面積增大時，充放電深度之誤差變大所導致之充放電周期壽命劣化。此外，亦可抑制局部較深度深部分之所發生之 Na 枝狀晶體所導致的短路。例如，Sn 電鍍皮膜之膜厚平均值為 $10\mu\text{m}$ 時，膜厚應為 $10\mu\text{m} \pm 2\mu\text{m}$ ，膜厚之平均值為 $600\mu\text{m}$ 時，膜厚應為 $600\mu\text{m} \pm 30\mu\text{m}$ 。

最後之處理，應為使 Zn 擴散於集電器側之 Zn 擴散工程。該 Zn 擴散工程，例如，係執行溫度 200°C 以上、 400 以下、30 秒至 5 分鐘程度之熱處理。此外，對應 Zn 皮膜之厚度，處理溫度亦可以為 400°C 以上。此外，亦可使負極先驅體材料之集電器側與表面側產生電位差，來使 Zn 擴散於集電器側。

亦可省略該 Zn 擴散工程，然而，因為進行熱處理

時，可以使 Zn 擴散於基材側，可以抑制以 Zn 為基礎之充放電而提高電池之充放電周期特性，亦可抑制枝狀晶體之發生而提高安全性。其次，可以將含 Zn 之負極先驅體材料良好地應用於電池。

此外，亦可具有遮蔽集電器之一部分來形成配線圖案之工程。本發明時，因為係利用電鍍來進行成膜，於板狀之集電器亦容易形成活性物質膜，而且容易直接於集電器表面，配合電池之形狀等，形成以將電力取出至外部或從外部取入電力為目的之配線圖案，可以容易構成梳狀電池等。

本發明之負極先驅體材料之製造，集電器為長條形之材料時，可以 RtoR(Roll-to-Roll)來形成 Zn 皮膜及 Sn 電鍍皮膜。RtoR，係指從捲取滾輪捲出供應捲成滾輪形狀之長條形板狀之集電器用基材，實施電鍍加工後，進行捲取並提供給下一工程之加工形態。本發明時，因為係以電鍍來進行成膜，故容易於板狀之基材形成活性物質膜，以 RtoR 進行成膜時，可提高生產性。

由以上之工程，可以得到於 Al 集電器形成有 Sn 電鍍皮膜之負極先驅體材料。

於 Al 集電器之表面形成有氧化膜，來進行上述之軟蝕刻處理時，與於集電器表面形成有 Sn 電鍍皮膜時相同，都容易剝離 Sn 電鍍皮膜。

本發明時，因為於軟蝕刻處理以外，尚於 Al 集電器上進行鋅置換電鍍，故可以形成對 Zn 皮膜上有良好黏著

性之 Sn 電鍍皮膜，而使 Sn 電鍍皮膜與 Al 集電器有良好之黏著性。

其次，因為以電鍍形成活性物質膜，即使集電器為箔、多孔體之任一，與集電器之黏著性亦良好，而可薄膜化，進而膜厚成為均一。使用多孔體做為集電器時，可以高能源密度化、高容量化，相較於在平板狀之集電器上進行 Sn 電鍍皮膜之成膜時，不只是面方向，而可以於全方位進行成膜，故可提高對 Sn 電鍍皮膜之集電器的黏著性。

此外，例如，以 Sn 粉末做為活物質使用之負極，可以抑制隨著充放電而產生之粉塵化、從集電器脫落而使集電性降低的情形。

所以，可以得到動作時之變形及枝狀晶體之發生獲得抑制，並以碳負極得到高容量之良好 Sn 負極。

2.電池

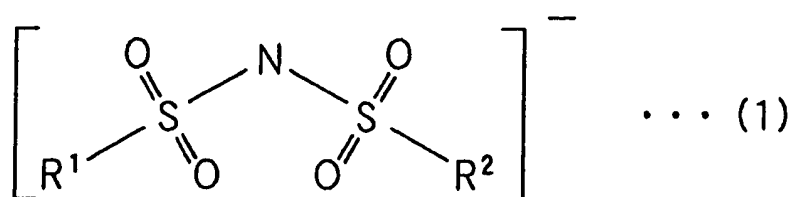
本發明之電池的特徵，係具備：由本發明之負極先驅體材料所構成之負極；正極；以及具有含 Na 離子之陽離子之熔鹽的電解質。

本發明時，負極之集電器與 Sn 電鍍皮膜(活性物質膜)之黏著性良好，而且，不會有如使用 Sn 粉末進行成膜時之隨著充放電而粉塵化、從集電器脫落而使集電性降低的問題，可確保集電性，並得到良好之充放電周期特性。此外，因為動作時，係負極之 Sn 吸留 Na 離子而合金化，故負極之表面硬度較高，而可抑制負極之軟化變形，進行

抑制充放電周期效率降低而充放電周期壽命縮短的情形。其次，因為可以抑制重複充放電所導致之枝狀晶體生長，故可抑制分隔器被破壞而於電極間發生短路之情形，進而有良好之安全性。此外，使負極中間層之 Zn 擴散於 Al 集電器側，可以抑制 Zn 之枝狀晶體的發生、及以 Zn 為基礎之充放電，故可以良好地應用含 Zn 之負極先驅體材料。

本發明之電池，熔鹽含有以下述式(1)所表示之陰離子，陽離子，則只要含有 Na 以外之鹼金屬之陽離子之至少 1 種及 / 或鹼土金屬之陽離子之至少 1 種即可。

【化2】



(前述式(1)中， R^1 及 R^2 係表示氟原子或氟烷基。 R^1 及 R^2 可以為相同或不同。)

陰離子，應係 R^1 及 R^2 為 F 之雙(氟磺酰基)亞胺(bis(fluorosulfonyl)imide)離子(以下，亦稱為 FSI 離子)、及 / 或 R^1 及 R^2 為 CF_3 之雙(三氟甲基磺基)亞胺(bis(trifluoromethylsulfonyl)imide)離子(以下，亦稱為 TFSI 離子)。此外，該陰離子，嚴格而言，並非亞胺離子，現在，因為該稱呼已被廣泛使用，故本專利說明書亦使用其慣用名稱。

將該熔鹽當做電池之電解質使用時，可得到能源密度高、動作溫度低之電池，可使該電池，具有良好之充放電周期特性及安全性。

熔鹽，可以使用 1 種或 2 種以上之含有 FSI 離子或 TFSI 離子做為陰離子且含有鹼金屬或鹼土金屬之 M 之離子做為陽離子之熔鹽 MFSI 之單鹽、及 MTFSI 之單鹽。

含有 2 種以上之熔鹽之單鹽時，因為相較於單鹽之融點，融點明顯較低，電池之動作溫度明顯下降，故應含有 2 種以上之單鹽。

鹼金屬，除了 Na 以外，可以從由 K、Li、Rb、及 Cs 所構成之群組所選取之至少 1 種來選擇。

鹼土金屬與，可以從由 Ca、Be、Mg、Sr、及 Ba 所構成之群組所選取之至少 1 種來使用。

熔鹽 MFSI 之單鹽，除了 NaFSI 以外，可以從由 KFSI、LiFSI、RbFSI、CsFSI、 $\text{Ca}(\text{FSI})_2$ 、 $\text{Be}(\text{FSI})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{FSI})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{FSI})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{FSI})_2$ 所構成之群組所選取之至少 1 種來使用。

熔鹽 MTFSI 之單鹽，除了 NaTFSI 以外，可以從由 KTFSI、LiTFSI、RbTFSI、CsTFSI、 $\text{Ca}(\text{TFSI})_2$ 、 $\text{Be}(\text{TFSI})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{TFSI})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{TFSI})_2$ 所構成之群組所選取之至少 1 種來使用。

從降低電池之動作溫度的觀點而言，熔鹽，應為由 NaFSI 與 KFSI 之混合物所構成之二元系熔鹽(以下，亦稱為 NaFSI-KFSI 熔鹽)。

NaFSI-KFSI 熔鹽之 K 陽離子與 Na 陽離子之莫耳比 $[(K \text{ 陽離子之莫耳數}) / (K \text{ 陽離子之莫耳數} + Na \text{ 陽離子之莫耳數})]$ 應為 0.4 以上、0.7 以下，最好為 0.5 以上、0.6 以下。前述莫耳比為 0.4 以上、0.7 以下時，尤其是，0.5 以上、0.6 以下時，電池之動作溫度可以為 90℃ 以下之低溫。

其次，以降低電池之動作溫度的觀點而言，熔鹽之組成，應為接近 2 種以上之熔鹽之共晶的組成(共晶組成)，最好為共晶組成。

電解質，除了上述之熔鹽以外，亦可含有有機陽離子。此時，可以提高電解質之導電率，並降低動作溫度。

有機陽離子，例如，1-乙基-3-甲基咪唑陽離子等之烷基咪唑系陽離子、N-乙基-N-甲基吡咯啉陽離子等之甲基吡啶鎗系陽離子、1-甲基-吡啶鎗陽離子等之甲基吡啶鎗系陽離子、triethyl-hexylammonium 陽離子等之 4 級銨系陽離子等。

正極與，例如，以黏合劑固定金屬或金屬化合物、與導電助劑之構成的電極。

金屬或金屬化合物，例如，只要可添加熔鹽之 M 者即可，其中，以下述式(2)所表示之金屬或金屬化合物為佳。此時，可以得到充放電周期特性優良、高能源密度之電池。



(M1 表示 Fe、Ti、Cr 或 Mn 中之任 1 種，M2 表示

PO_4 或 S ， M_3 表示 F 或 O 。 $0 \leq x \leq 2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 2$ 、 $0 \leq w \leq 3$ ， $x+y>0$ 、且 $z+w>0$ 。）

前述式(2)所表示之金屬化合物，例如，從由 NaCrO_2 、 TiS_2 、 NaMnF_3 、 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 NaVPO_4F 及 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 所構成之群組所選取至少 1 種。

其中，又以 NaCrO_2 為佳。此時，可以得到充放電周期特性優良、高能源密度之電池。

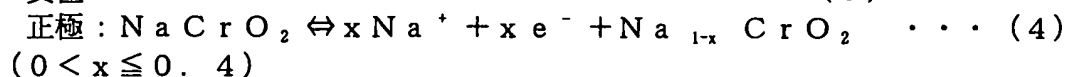
導電助劑，只要為具有導電性的材質即可，其中，又以乙炔碳為佳。此時，可以得到充放電周期特性優良、高能源密度之電池。

正極之導電助劑含有率，應為正極之 40 質量%以下，最好為 5 質量%以上、20 質量%以下。前述含有率為 40 質量%以下時，尤其是，5 質量%以上、20 質量%以下時，可以得到充放電周期特性優良、高能源密度之電池。正極具有導電性時，正極亦可不含有導電助劑。

黏合劑，只要可以將金屬或金屬化合物、與導電助劑固定於集電器即可，其中，以聚四氟乙烯(PTFE)為佳。金屬化合物為 NaCrO_2 、導電助劑為乙炔碳時，PTFE 可以牢固地進行固定。

正極之黏合劑含有率，應為 40 質量%以下，最好為 1 質量%以上、10 質量%以下。前述含有率為 40 質量%以下時，尤其是，1 質量%以上、10 質量%以下時，正極之導電性良好，且可以牢固地固定金屬或金屬化合物、與導電助劑。正極不一定要含有黏合劑。

具有以上構成之電池，由下述之式(3)及(4)之電極反應來進行充放電。電池充電時，Na 離子被從正極抽離，移動至分隔器內並吸留於負極而合金化，電池放電時，Na 離子被從負極抽離，移動至分隔器內而吸留於正極。



此處，x 超過 0.4 時，Na 之吸留及放出將無法可逆。

傳統之熔鹽電池時，通常，相對於正極容量 1，將負極容量設計成 1.2 程度，放大負極之尺寸並增大厚度，本發明之電池時，即使 Sn 電鍍皮膜之膜厚為如上所述之較小的 $0.5\mu\text{m}$ ，電池也可良好動作。所以，可以提高設計之自由度，也可提高相對負極容量之正極容量的比率。

[實施例]

以下，利用良好實施例針對本發明進行說明，本發明，並未受限於本實施例，在未變更其主旨之範圍，可以進行適度變更來實施。

1. 負極先驅體材料

本發明實施例之負極先驅體材料，係以如下所示之方式製作。

首先，對集電器用之 Al 版(Al 箔)之表面，利用鹼性之蝕刻液(商品名稱：「TOPALSOFT 108」，奧野製藥株式會社製)執行蝕刻處理，除去氧化膜。該處理，係以水將「TOPALSOFT 108」稀釋成濃度 50g/L ，再將 Al 板於

溫度 50℃、時間 30 秒之條件下浸漬於該水溶液。

其次，對 Al 板表面，利用濃度 40%之硝酸執行剝黑膜處理。該處理，係於溫度 25℃、時間 50 秒之條件下實施。此外，剝黑膜，係以水將剝黑膜液(商品名稱：「TOPDESMUT N-20」，奧野製藥株式會社製)稀釋成濃度 70~150ml/L，再於溫度 10~30℃、時間 10~60 秒之條件下，浸漬 Al 板。

水洗後，對 Al 板表面，利用鋅酸鹽處理液(商品名稱：「SUBSTER-Zn-1」，奧野製藥株式會社製)執行鋅酸鹽處理(鋅置換電鍍)，來形成 Zn 皮膜。該處理，係以水將「SUBSTER-Zn-1」稀釋成濃度 180ml/L，再於溫度 20℃、時間 30 秒之條件下，浸漬 Al 板來實施。藉此，得到膜厚為 50~100nm 之 Zn 皮膜。

實施 2 次鋅酸鹽處理時，利用「62%硝酸」執行 Zn 皮膜之剝離處理。Zn 皮膜之剝離處理，係以水將「62%硝酸」稀釋成濃度 500~600ml/L，再於溫度 15~30℃、時間 20~60 秒之條件下，浸漬 Al 板來實施。其次，再度執行鋅酸鹽處理。

此外，將形成有 Zn 皮膜之 Al 板浸漬於注入著以下組成之電鍍液的電鍍槽來實施 Sn 電鍍。以電鍍方式實施。

電鍍之條件如以下所示。

- 電鍍液

「UTB NV-Tin15」(石原藥品株式會社製)：

100g/L

「 UTB NB-CD 」 (石原藥品株式會社製) :
150 g/L

「 UTB NB-RZ 」 (石原藥品株式會社製) :
30 ml/L

「 UTB NB-TR 」 (石原藥品株式會社製) :
200 g/L

利用氨調製成 pH4.8。

- 溫度：25℃
- 電流密度：2 A/dm²
- 陽極：Sn
- 處理時間：600 秒 (Sn 電鍍皮膜之膜厚為 10 μm 之實施例 1 時)

最後，以溫度 350℃ 執行 2 分鐘之熱處理。

藉由以上之工程，到於 Al 集電器形成著 Sn 電鍍皮膜之負極先驅體材料。

[實施例 1]

藉由上述負極先驅體材料之製作方法，於厚度為 20 μm 之 Al 箔製集電器上，形成厚度為 50 nm 之 Zn 皮膜，此外，利用 Sn 電鍍形成厚度為 10 μm 之 Sn 電鍍皮膜來製作實施例 1 之負極先驅體材料。Sn 電鍍皮膜之膜厚為 10 μm ± 2 μm。

[實施例 2]

除了 Sn 電鍍皮膜之厚度為 $1\mu\text{m}$ 以外，其餘與實施例 1 相同，製作實施例 2 之負極先驅體材料。

[實施例 3]

除了 Sn 電鍍皮膜之厚度為 $4\mu\text{m}$ 以外，其餘與實施例 1 相同，製作實施例 3 之負極先驅體材料。

[實施例 4]

除了 Sn 電鍍皮膜之厚度為 $100\mu\text{m}$ 以外，其餘與實施例 1 相同，製作實施例 4 之負極先驅體材料。

[實施例 5]

除了 Sn 電鍍皮膜之厚度為 $400\mu\text{m}$ 以外，其餘與實施例 1 相同，製作實施例 5 之負極先驅體材料。

[實施例 6]

除了 Sn 電鍍皮膜之厚度為 $600\mu\text{m}$ 以外，其餘與實施例 1 相同，製作實施例 6 之負極先驅體材料。

[實施例 7]

除了 Sn 電鍍皮膜之厚度為 $800\mu\text{m}$ 以外，其餘與實施例 1 相同，製作實施例 7 之負極先驅體材料。

[比較例 1～3]

係傳統之物，準備：於由厚度為 $20\mu\text{m}$ 之 Al 板所構成之集電器上，形成厚度為 $10\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 之 Na 皮膜之比較例 1~3 的負極先驅體材料。

2. 熔鹽電池

其次，針對做為本發明實施例之電池的熔鹽電池進行說明。

[實施例 8]

第 1 圖，係本發明實施例 8 之熔鹽電池 1 的縱剖面圖。

熔鹽電池 1，係由將：於 Al 製之集電器 21 形成有活性物質膜 22 之正極 2；浸漬著由熔鹽所構成之電解質之玻璃布所構成之分隔器 3；及使用實施例 1 之負極先驅體材料於 Al 製之集電器 41 形成有 Zn 皮膜 42 及活性物質膜 43 之負極 4；收容於大致為矩形體狀之 Al 製外殼 5 而形成。活性物質膜 43，負極先驅體材料之 Sn 電鍍皮膜與 Na 形成合金化。由正極 2、分隔器 3、及負極 4 來構成發電要素。

於外殼 5 之上面 53 與負極 4 之間，配設著由波板狀金屬所構成之推壓構件 6 之彈簧 6a。彈簧 6a 之構成上，係由鋁合金所構成，彈推不具可撓性之平板狀壓板 6b 而將負極 4 朝下方推壓，並利用其反作用，將正極 2 從外殼 5 底面 52 朝上方推壓。

集電器 21 及集電器 41 之一端部，分別以導線 7、8

連結至突設於外殼 5 之一側面外側的正極端子 11、負極端子 12。前述導線 7、8，係插通於貫設在前述一側面之中空絕緣構件 9、10。

該熔鹽電池 1 時，藉由配設於負極 4 側之彈簧所產生的推壓力、及來自外殼 5 底面 52 之反作用力，將發電要素朝上下推壓，正極 2 及負極 4 之充放電導致上下方向產生伸縮時，相對於分隔器 3 之來自正極 2 及負極 4 的推壓力大致保持一定。所以，正極 2 及負極 4 之 Na 離子的吸留及放出相對安定而使充放電呈現安定，同時，也抑制使用時之發電要素之膨脹。

熔鹽電池 1 不一定要具備推壓構件 6，然而，基於上述理由，以具備者為佳。其次，推壓構件 6，並未限定為具備彈簧 6a 者。

構成上述熔鹽電池 1 之負極 4 以外之發電要素，以如下之方式來製作。

(1)電解質

做為含浸於分隔器 3 之電解質的熔鹽，係以下述方式來調製。

使用經過真空乾燥之市販之 KFSI(第一工業製藥(股)製)。

NaFSI，係以下述方式來製作。

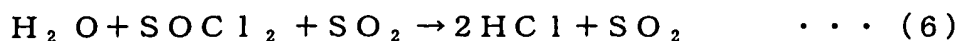
首先，於氬環境之手套無菌箱中，分別以同莫耳之方式進行 KFSI(第一工業製藥(股)製)與 NaClO₄(Aldrich 公司製：純度 98%)之秤量後，使 KFSI 與 NaClO₄ 溶解於乙

腓，進行 30 分鐘之攪拌混合，使其進行下述式(5)之反應。



其次，以減壓過濾除去沈殿之 KClO_4 。其後，將殘餘之溶液置入 Pyrex(登錄商標)製之真空容器，利用真空泵以 333K 進行 2 日之真空吸引，除去乙腓。

其次，將亞硫醯氯添加至殘餘物質並進行 3 小時攪拌，以下述式(6)之反應除去水份。



其後，以二氯甲烷進行 3 次洗淨，除去亞硫醯氯後，將殘留物質置入 PFA 管內，利用真空泵以 323K 進行 2 日之真空吸引，除去二氯甲烷。結果，分別得到白色粉末之 NaFSI。

其次，於氬環境之手套無菌箱內，分別如上面所述，以莫耳比為 0.45 : 0.55 之方式進行所得 NaFSI 粉末、與前述 KFSI 粉末之秤量，並進行混合製作混合粉末後，將混合粉末加熱至融點 57℃ 以上，製作 NaFSI-KFSI 之熔鹽。

熔鹽之量由負極之厚度及外殼 5 之空間等來決定，以 0.1ml/cm² 以上、1ml/cm² 以下為佳。

(2)正極

正極 2 之活物質，係將 Na_2CO_3 (和光純藥工業(股)製)與 Cr_2O_3 (和光純藥工業(股)製)以莫耳比 1 : 1 混合後，形成丸狀，於氬氣流中，以 1223K 之溫度進行 5 小時燒

結，得到 NaCrO_2 。

將如以上所得到之 NaCrO_2 、乙炔碳、及 PTFE 以質量比 80 : 15 : 5 拌和後，以滾壓壓縮成形於集電器 21 而得到正極 2。

正極 2 之集電器 21 之厚度為 $20\mu\text{m}$ ，沖壓後之活性物質膜 22 之厚度為 $50\mu\text{m}$ ， NaCrO_2 之附著量大致為 $0.1\text{g}/\text{cm}^2$ 。

(3) 分隔器

於氬環境之手套無菌箱內，將玻璃布浸漬於如上述所製作之 NaFSI-KFSI 熔鹽中，而得到含浸著 NaFSI-KFSI 熔鹽之分隔器 3。

[實施例 9～14]

使用實施例 2～7 之負極先驅體材料，與實施例 8 之熔鹽電池 1 相同，分別製作實施例 9～14 之熔鹽電池。

[比較例 4～6]

與實施例 8 之熔鹽電池 1 相同，使用比較例 1～3 之負極先驅體材料，分別製作比較例 4～6 之熔鹽電池。

3. 性能評估

以下，針對本實施例之熔鹽電池之性能評估進行說明。

[充放電周期試驗(1)]

針對使用實施例 1 之負極先驅體材料之實施例 8 的熔鹽電池 1、及比較例 4 之熔鹽電池，實施充放電周期試驗(1)。試驗，係於溫度 90℃、充放電率 0.5C 之條件下，重複實施熔鹽電池之充放電，求取周期數與容量維持率之關係。容量維持率(%)，係以 $[(\text{各周期之放電容量})/(\text{初期容量}) \times 100]$ 來計算。

第 2 圖，係實施例 8 及比較例 4 之周期數與容量維持率的關係圖。橫軸係周期數，縱軸係容量維持率(%)。

由第 2 圖可以得知，負極 4 具有 Zn 皮膜 42 及活性物質膜 43 之實施例 8 的熔鹽電池 1，於第 100 周期仍有高容量維持率，相對於此，傳統低溫型熔鹽電池之比較例 4 的熔鹽電池，容量維持率大幅降低，第 50 周期之容量維持率為零。

[充放電周期試驗(2)]

針對改變活性物質膜之厚度的實施例 8~13、比較例 4~6 之熔鹽電池，求取進行 50 次重複充放電時之容量維持率，實施充放電周期試驗(2)。試驗，係於溫度 90℃、充放電率 0.5C 之條件下實施。

第 3 圖，係各實施例及比較例之活性物質膜之膜厚與容量維持率的關係圖。橫軸係膜厚(μm)，縱軸係 50 周期後之容量維持率(%)。

由第 3 圖可以得知，具有 Zn 皮膜及活性物質膜之實施例的熔鹽電池，活性物質膜之厚度為 600 μm 時，亦具

有夠高之容量維持率，相對於此，具有 Na 皮膜之比較例的熔鹽電池，隨著 Na 皮膜厚度的增大，容量維持率大幅降低， $10\mu\text{m}$ 時，容量維持率為零而無法使用。所以，本實施例之電池，即使厚度較厚時，也具有良好之充放電周期特性，而確認到可實現大容量之電極。

[充放電周期試驗(3)]

針對使用活性物質膜之厚度為 $100\mu\text{m}$ 之實施例 4 之負極先驅體材料之實施例 11 的熔鹽電池，實施充放電周期試驗(3)。試驗，係於溫度 90°C 、充放電率 0.5C 之條件下，重複實施 20 次熔鹽電池之充放電，測定容量與電壓。

第 4 圖，係實施例 11 之熔鹽電池之經過 1 周期、2 周期、5 周期、10 周期、15 周期、及 20 周期時之容量與電壓的關係圖(充放電曲線)。第 4 圖中，橫軸係容量(mAh/g)，縱軸係電壓(V)。向上之圖形為充電曲線，向下之圖形為放電曲線。

如第 4 圖所示，15 周期以後之放電時，放電電壓降低。

[Sn 電鍍皮膜之 Na 及 Sn 的分佈]

針對實施例 11 之熔鹽電池，以利用能量色散 X 射線光譜儀之能量色散 X 射線光譜法(EDS: Energy Dispersive X-ray Spectrometry)，實施第 1 周期、第 14 周期、及第

15 周期之活性物質膜 43 之表面、內側、及最內層之元素分析。

第 5A 圖～第 5C 圖，係依元素分析之結果所得到之實施例 11 之熔鹽電池之經過 1 周期、14 周期、15 周期時之 Sn 電鍍皮膜的層構造模式圖。第 5A 圖係經過 1 周期時、第 5B 圖係經過 14 周期時、第 5C 圖係經過 15 周期時之活性物質膜 43 的層構造。圖中，與第 1 圖相同之部分，賦序相同符號。

如第 5A 圖～第 5C 圖所示，第 1 周期時，含有較多 Sn 之 Sn 富層 44 形成於集電器 41 側，而含有較多 Na 之 Na 富層 45 形成於表面(分隔器側)。第 14 周期時，Na 擴散至活性物質膜 43。第 15 周期時，表面側有較多之 Sn，內側處於 Na 擴散之狀態，集電器 41 側有較多之 Na。

由第 4 圖及第 5A 圖～第 5C 圖可以得知，重複充放電時，Na 擴散至集電器 41 側，15 周期以後，放電時，Na 離子被從表面抽離且擴散至集電器 41 側，而使表面有較多之 Sn，因此，因為 Sn 的影響而導致放電電壓降低。

第 6 圖，係使用活性物質膜 43 之厚度為 $1\mu\text{m}$ 之實施例 2 之負極先驅體材料之實施例 9 之熔鹽電池之經過 15 周期時的層構造模式圖。

實施例 9 之熔鹽電池時，相較於實施例 11 之熔鹽電池，因為厚度較薄，Sn 均一地擴散至活性物質膜 43，表面有較多之 Sn，故可抑制放電電壓的降低。

由第 2 圖至第 6 圖之結果可以得知，只要對應電池之

使用條件(期望容量、充放電率、負極之表面積)等來決定負極先驅體材料之 Sn 電鍍皮膜的厚度，對應負極容量來決定正極之容量即可。

[破裂頻率之測定]

針對使用 Sn 電鍍皮膜之厚度為 $400\mu\text{m}$ 、 $600\mu\text{m}$ 、 $800\mu\text{m}$ 之實施例 5、6、7 之負極先驅體材料之實施例 12、13、14 的熔鹽電池，求取破裂頻率。破裂頻率，係針對各實施例之各 20 個熔鹽電池，重複 50 次充放電，以目視來確認活性物質膜的龜裂，以有 1 處發生龜裂之熔鹽電池個數來表示。

第 7 圖，係求取各實施例之破裂頻率的結果圖。

由第 7 圖可以得知，活性物質膜之厚度為 $400\mu\text{m}$ 之實施例 5 的電極，破裂頻率較小，隨著 $600\mu\text{m}$ 、 $800\mu\text{m}$ 之增大，破裂頻率變大。

[熱處理效果之確認]

針對實施例 3 之負極先驅體材料，於熱處理之前後，以輝光放電發光分光分析(GD-OES)測定厚度方向之 Al 濃度、及 Zn 濃度。

第 8A 圖及第 8B 圖，係熱處理前後之負極先驅體材料之層厚與 Al 濃度及 Zn 濃度的關係圖，第 8A 圖係層厚與 Al 濃度的關係圖，第 8B 圖係層厚與 Zn 濃度的關係圖。層厚，係以負極先驅體材料之 Sn 電鍍皮膜之表面為

零時之厚度方向的深度來表示。

由第 8A 圖及第 8B 圖可以得知，加熱處理使 Zn 擴散至集電器側。所以，確認到以 Zn 為基礎之充放電獲得抑制，且枝狀晶體之發生獲得確認。

由以上可以確認到，以本發明之負極先驅體材料做為負極使用時，Al 集電器與 Sn 電鍍皮膜(活性物質膜)之黏著性良好，故可薄膜化，確保集電性，且 90℃ 等之動作溫度下，負極之表面硬度較高，維持負極之形狀，故本發明之電池，具有良好之充放電周期特性且安全性良好。

此外，本實施例之構成時，係將 1 組之由正極 2、分隔器 3、及負極 4 所構成之發電要素收容於外殼 5 之熔鹽電池 1，然而，亦可介由分隔器 3 來疊層正極 2 及負極 4 並將其收容於外殼 5。

此外，正極 2 雖然配設於下方，然而，亦可將正極 2 配設於上方，而以上下倒置之方式收容於外殼 5。此外，發電要素亦可不採用橫置而採用縱置方式。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係本發明之實施例 8 之熔鹽電池的縱剖面圖。

第 2 圖係實施例 8 及比較例 4 之周期數與容量維持率的關係圖。

第 3 圖係各實施例及比較例之活性物質膜之膜厚與容量維持率的關係圖。

第 4 圖係實施例 11 之熔鹽電池之各周期經過時之容

量與電壓的關係圖。

第 5A 圖係依元素分析之結果所得到之實施例 11 之熔鹽電池之 1 周期經過時之 Sn 電鍍皮膜的層構造膜式圖。

第 5B 圖係依元素分析之結果所得到之實施例 11 之熔鹽電池之 14 周期經過時之 Sn 電鍍皮膜的層構造膜式圖。

第 5C 圖係依元素分析之結果所得到之實施例 11 之熔鹽電池之 15 周期經過時之 Sn 電鍍皮膜的層構造膜式圖。

第 6 圖係實施例 9 之熔鹽電池之 15 周期經過時的層構造膜式圖。

第 7 圖係各實施例與破裂頻率的關係圖。

第 8A 圖係熱處理前後之負極先驅體材料之層厚與 Al 濃度的關係圖。

第 8B 圖係熱處理前後之負極先驅體材料之層厚與 Zn 濃度的關係圖。

【主要元件符號說明】

- 1：熔鹽電池
- 2：正極
- 3：分隔器
- 4：負極
- 5：外殼
- 6：推壓構件
- 6a：彈簧

6b : 壓板

7、8 : 導線

9、10 : 絕緣構件

11 : 正極端子

12 : 負極端子

21、41 : 集電器

22 : 活性物質膜

41 : 集電器

42 : Zn 皮膜

43 : 活性物質膜

44 : Sn 富層

45 : Na 富層

52 : 底面

53 : 上面

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100107567

※申請日：100 年 03 月 07 日

※IPC 分類：

H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/40
H01M 10/39

一、發明名稱：(中文／英文)

電池用負極先驅體材料之製造方法、電池用負極先驅體材料、及電池

二、中文發明摘要：

提供因為 Al 集電器與 Sn 電鍍皮膜之黏著性良好而薄膜化，並得到集電性良好且可抑制動作時變形及枝狀晶體之發生之負極的電池用負極先驅體材料之製造方法、該電池用負極先驅體材料、及具備該電池用負極先驅體材料做為負極之電池。

熔鹽電池(1)，將由形成於 Al 製之集電器(21)之活性物質膜(22)所形成之正極(2)、由浸漬於做為電解質之熔鹽之玻璃布所構成之分隔器(3)、以及由形成於 Al 製之集電器(41)之 Zn 皮膜(42)及活性物質膜(43)所形成之負極(4)，收容於大致矩形體狀之 Al 製之外殼(5)。活性物質膜(43)吸留及放出熔鹽之 Na 離子。

201218488

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍

1. 一種電池用負極先驅體材料之製造方法，其特徵為含有：

於由鋁所構成之集電器表面進行鋅置換電鍍、用以形成鋅皮膜之工程；及

於所形成之鋅皮膜表面進行錫電鍍、用以形成錫電鍍皮膜之錫電鍍工程。

2. 如申請專利範圍第 1 項所記載之電池用負極先驅體材料之製造方法，其中

具有：於前述錫電鍍工程之後，使鋅擴散至前述集電器側之工程。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所記載之電池用負極先驅體材料之製造方法，其中

由前述錫電鍍工程所形成之錫電鍍皮膜之膜厚為 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上、 $600\ \mu\text{m}$ 以下。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所記載之電池用負極先驅體材料之製造方法，其中

由前述錫電鍍工程所形成之錫電鍍皮膜之晶粒徑為 $1\ \mu\text{m}$ 以下。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所記載之電池用負極先驅體材料之製造方法，其中

由前述錫電鍍工程所形成之錫電鍍皮膜，相對於膜厚之最大值或最小值之平均值之差之平均值的比率，為 20% 以內。

6. 一種電池用負極先驅體材料，其特徵為：

於由鋁所構成之集電器表面，含有鋅皮膜、及覆蓋該鋅皮膜之錫電鍍皮膜。

7. 一種電池，其特徵為具備：

負極，由申請專利範圍第 6 項所記載之電池用負極先驅體材料所構成；

正極：以及

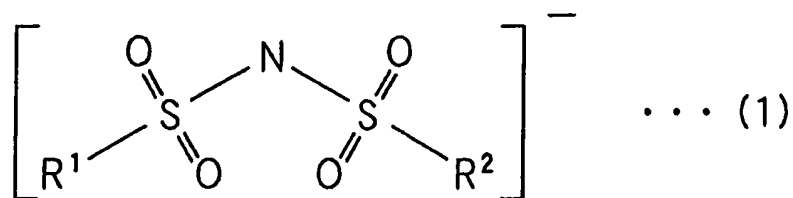
電解質，具有含有含鈉離子之陽離子的熔鹽。

8. 如申請專利範圍第 7 項所記載之電池，其中

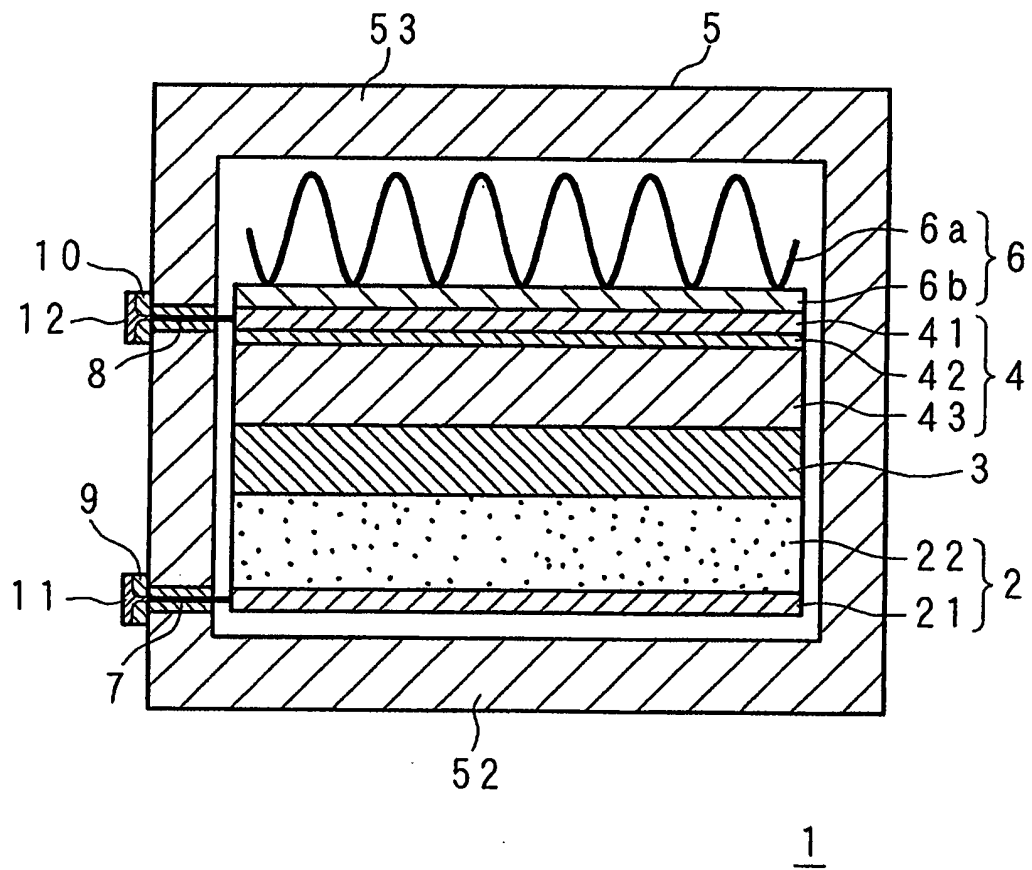
前述熔鹽，含有以下述式(1)所表示之陰離子，

前述陽離子，更含有鈉以外之鹼金屬之陽離子之至少 1 種及 / 或鹼土金屬之陽離子之至少 1 種；

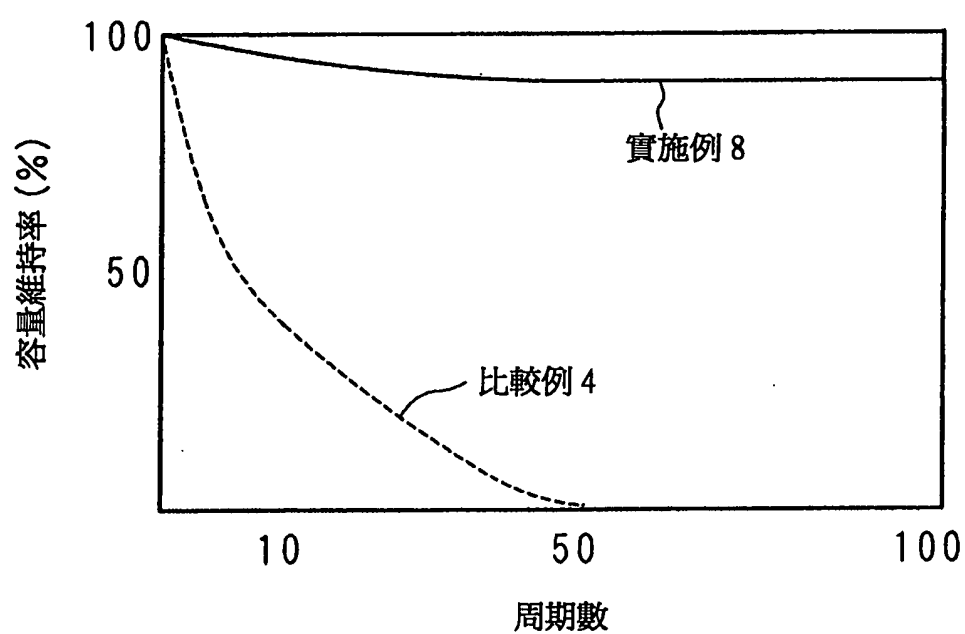
【化1】



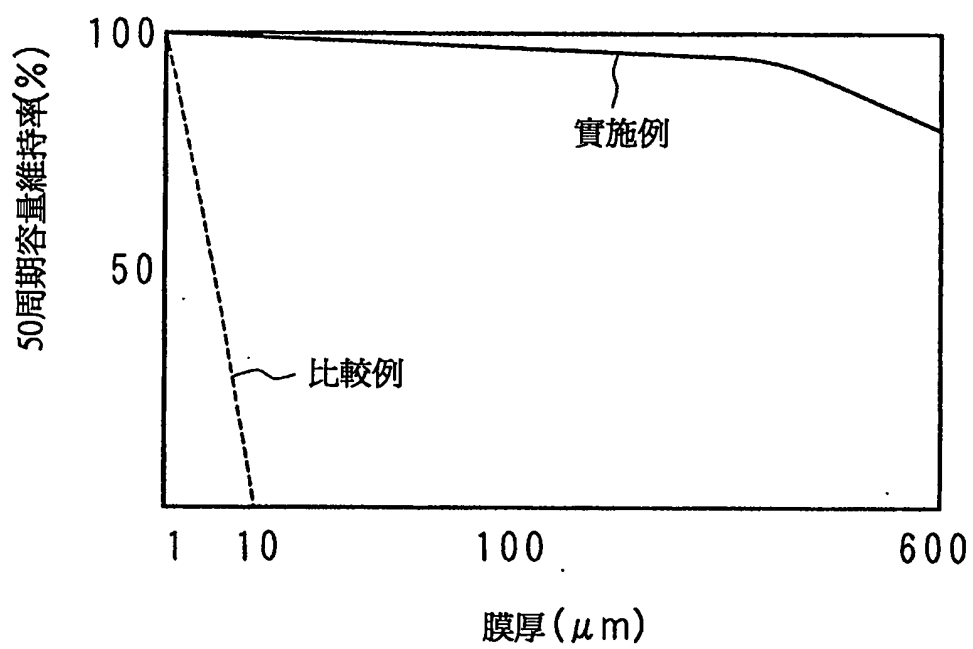
(前述式(1)中， R^1 及 R^2 係表示氟原子或氟烷基， R^1 及 R^2 可以為相同或不同)。



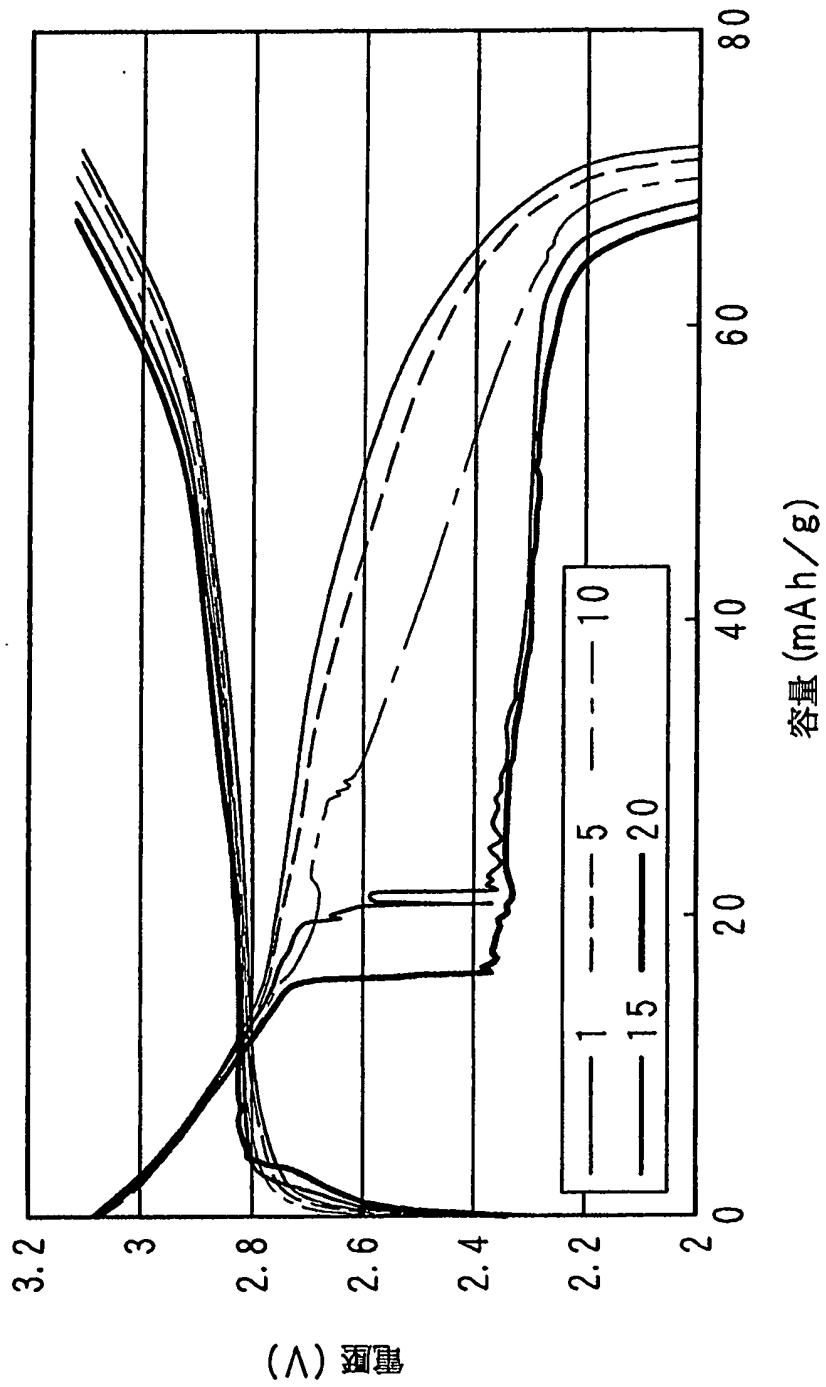
第1圖



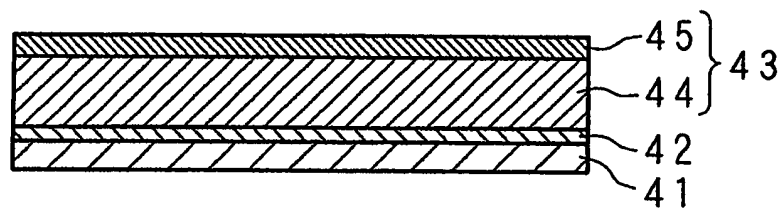
第2圖



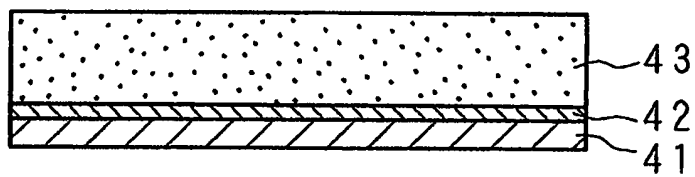
第3圖



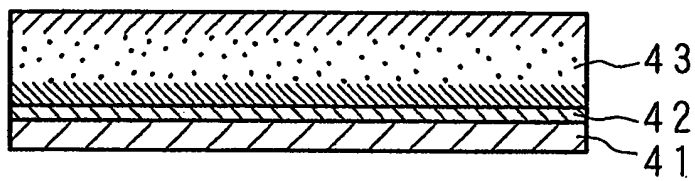
第4圖



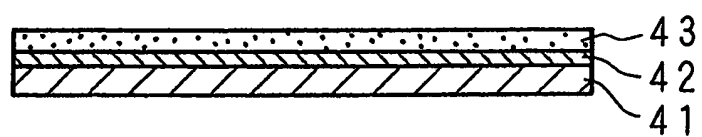
第5A圖



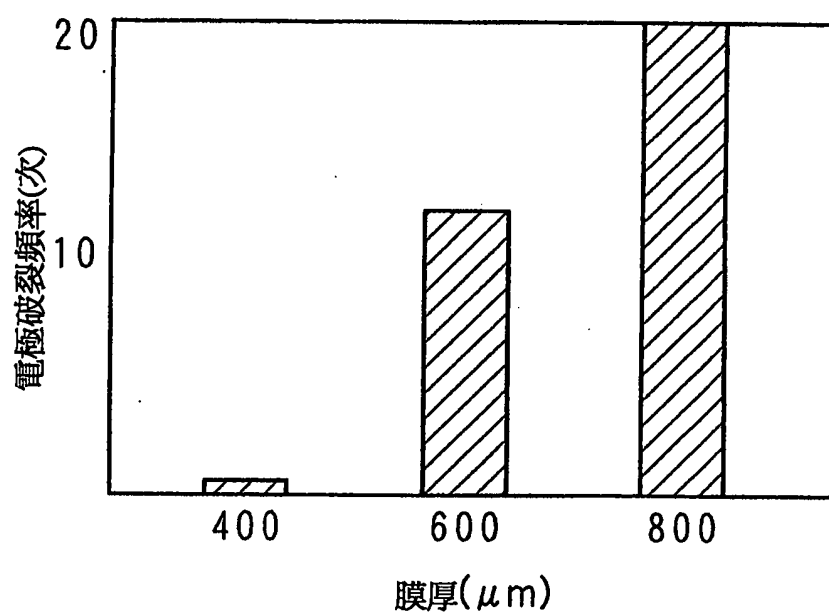
第5B圖



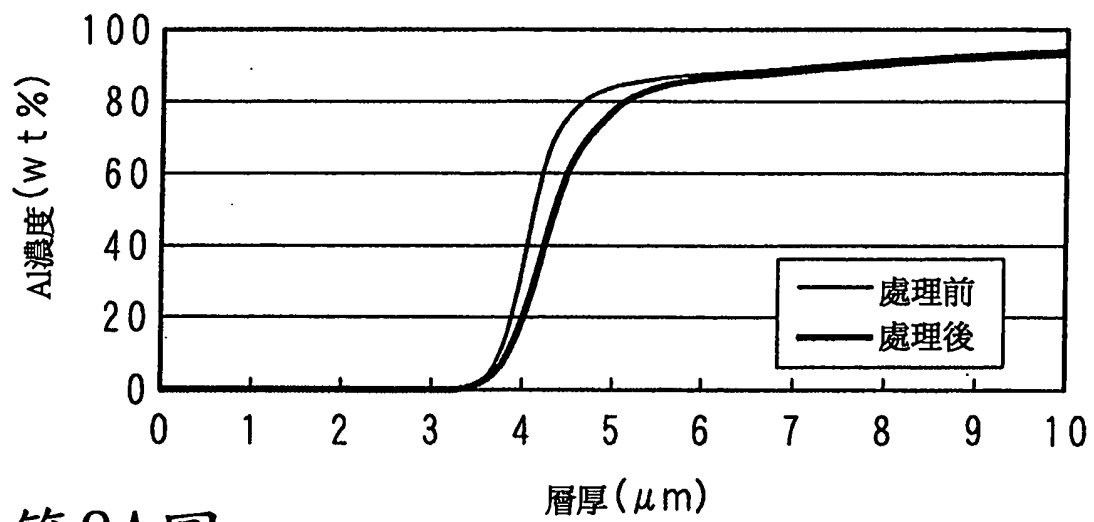
第5C圖



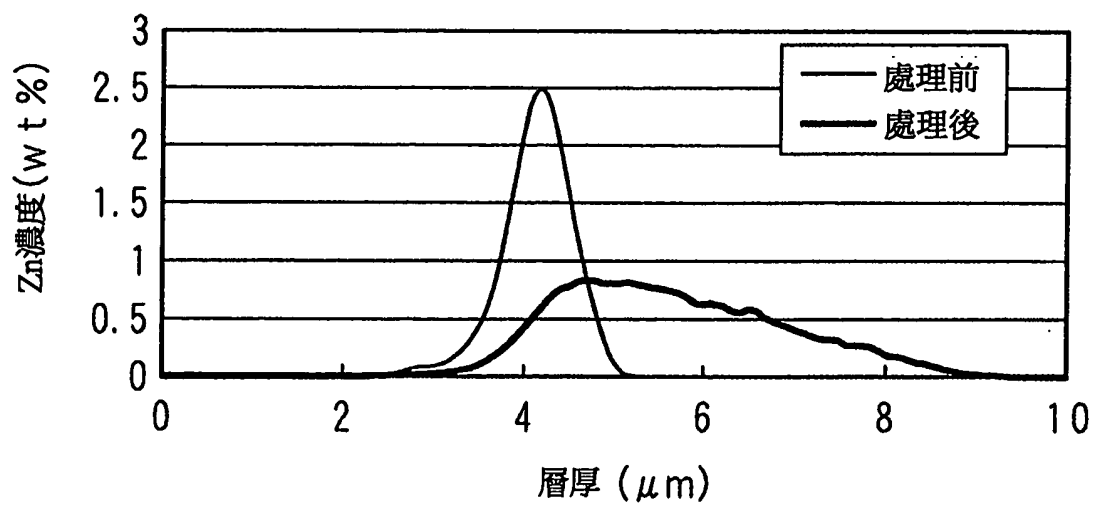
第6圖



第7圖



第8A圖



第8B圖

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

1：熔鹽電池

2：正極

3：分隔器

4：負極

5：外殼

6：推壓構件

6a：彈簧

6b：壓板

7：導線

8：導線

9：絕緣構件

10：絕緣構件

11：正極端子

12：負極端子

21：集電器

22：活性物質膜

41：集電器

42：Zn皮膜

43：活性物質膜

52：底面

53：上面

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無