(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 3 月 6 日(06.03.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/034409 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/39 (2006.01) *H01M 2/16* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/071605

(22) 国際出願日: 2013 年 8 月 9 日(09.08.2013)

(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 2012-188058 2012 年 8 月 28 日(28.08.2012) 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 33 号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 井谷 瑛子 (ITANI, 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). 稲澤 信二 (INAZAWA, Shinji); 〒 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). 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). 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).

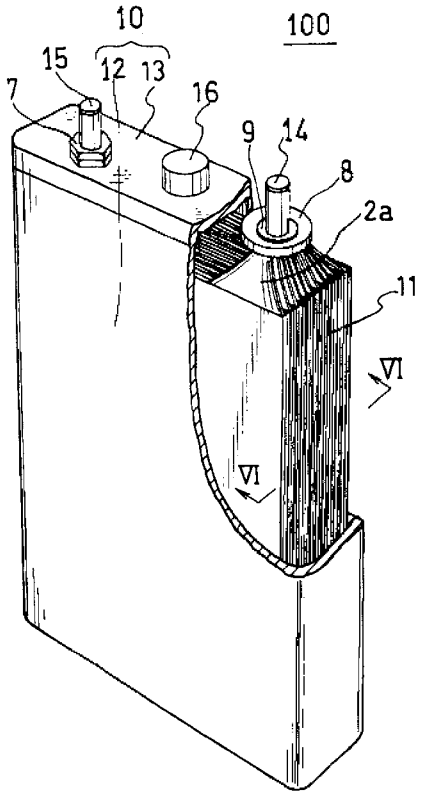
(74) 代理人: 中田 元己, 外 (NAKATA, Motomi et al.); 〒 5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP).

(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,

[続葉有]

(54) **Title**: MOLTEN SALT BATTERY, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND APPARATUS FOR PRODUCING BATTERY ELEMENT FOR MOLTEN SALT BATTERIES

(54) 発明の名称 : 溶融塩電池およびその製造方法ならびに溶融塩電池用電池要素の製造装置



(57) **Abstract**: To produce a molten salt battery which has excellent charge/discharge cycle characteristics with high productivity. This method for manufacturing a molten salt battery comprises: (i) a step for preparing at least one battery element that is selected from the group consisting of a positive electrode, a negative electrode and a separator; (ii) a step for preparing a solution that contains an electrolyte, which is in a solid state at room temperature and has sodium ion conductivity at least when melted, and a solvent which dissolves the electrolyte; (iii) a step for having the battery element hold the solution; (iv) a step for removing at least some of the solvent from the battery element that holds the solution; (v) a step for forming an electrode group, which comprises a positive electrode, a negative electrode and a separator interposed between the positive electrode and the negative electrode, after removing at least some of the solvent from the battery element; and (vi) a step for having a battery case contain the electrode group.

(57) 要約: 充放電サイクル特性に優れる溶融塩電池を、高い生産性で製造する。 溶融塩電池の製造方法は、(i) 正極、負極、およびセパレータよりなる群から選択される少なくとも 1 つの電池要素を準備する工程と、(ii) 少なくとも溶融時にナトリウムイオン伝導性を有する常温で固体の電解質と、電解質を溶解する溶媒と、を含む溶液を準備する工程と、(iii) 電池要素に、溶液を保持させる工程と、(iv) 溶液を保持した電池要素から、溶媒の少なくとも一部を除去する工程と、(v) 電池要素から溶媒の少なくとも一部を除去した後、正極、負極および正極と負極との間に介在するセパレータを含む電極群を形成する工程と、(vi) 電極群を電池ケースに収容する工程と、を具備する。

WO 2014/034409 A1

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 ：

溶融塩電池およびその製造方法ならびに溶融塩電池用電池要素の製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、ナトリウムイオン伝導性を有する常温で固体の電解質を含む溶融塩電池に関し、特にその製造方法の改良に関する。

背景技術

[0002] 近年、太陽光、風力などの自然エネルギーを電気エネルギーに変換する技術が注目を集めている。また、多くの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は、リチウムイオン二次電池が、軽量かつ高い起電力を有する点で有望である。しかし、リチウムイオン二次電池は、有機溶媒を電解質成分として用いるため、耐熱性が低いという欠点がある。また、非水電解質二次電池の市場の拡大に伴い、リチウム資源の価格も上昇しつつある。そこで、耐熱性が高く、かつ低コストでの生産が期待できる溶融塩電池の開発が進められている。

[0003] 溶融塩電池とは、溶融状態の塩（溶融塩）を電解質として含む電池の総称である。溶融塩電池の電解質として使用される塩は、常温（例えば、２５～４０℃）では固体であるが、加熱により溶融した状態ではイオン伝導性を有する液体（イオン性液体）となる。例えば、９０℃以下の融点を有する塩として、ナトリウムビス（フルオロスルフォニル）イミド（ＮａＦＳＡ）とカリウムビス（フルオロスルフォニル）イミド（ＫＦＳＡ）との混合物が開発されている（特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１１－１９２４７４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 溶融塩電池の機能を十分に発揮させるためには、電池を構成する正極、負極およびセパレータの細孔内に溶融塩（電解質）を含浸させる必要がある。しかし、このような電解質は、溶融状態であっても、比較的粘性が高いため、正極、負極およびセパレータの細孔内に含浸させることは容易ではない。

[0006] 一般的な電池の製造プロセスは、電極群の構成、電池ケースへの電極群の収容、電池ケース内の電極群への電解質の含浸、という順序で行われる。すなわち、正極と負極とを、これらの間にセパレータを介在させて、積層または捲回して電極群を構成し、電極群を電池ケースに収容し、その後、減圧環境下において、電極群への電解質の含浸が行われる。

[0007] しかし、溶融塩を電極群に含浸させるためには、塩を融点以上（例えば９０℃以上）に加熱する必要がある。さらに、溶融塩の粘度が高いことから、十分量の溶融塩が電極群に含浸されずに、電極群内における電解質の分布が不均一になることがある。この場合、充放電を繰り返すと、比較的早期に放電容量の劣化を招くことになる。

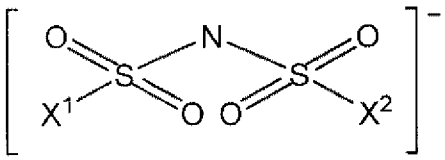
課題を解決するための手段

[0008] 以上に鑑み、本発明の一局面は、（i）正極、負極、およびセパレータよりなる群から選択される少なくとも１つの電池要素を準備する工程と、（ii）少なくとも溶融時にナトリウムイオン伝導性を有する常温で固体の電解質と、電解質を溶解する溶媒と、を含む溶液を準備する工程と、（iii）電池要素に、溶液を保持させる工程と、（iv）溶液を保持した電池要素から、溶媒の少なくとも一部を除去する工程と、（v）電池要素から溶媒の少なくとも一部を除去した後、正極、負極および正極と負極との間に介在するセパレータを含む電極群を形成する工程と、（vi）電極群を電池ケースに収容する工程と、を具備する、溶融塩電池の製造方法に関する。このような製造方法によれば、溶融塩を減圧環境下で電極群に含浸させる工程を省略することができるため、電池の製造工程を簡略化できる。また、電極群に十分量の溶融塩を均質かつ再現性よく含浸させることができるため、充放電サイクル特性に優れ

る溶融塩電池を提供できる。

電解質は、下記式（１）：

[0009] [化1]



(1)

で表され、ただし、X^1およびX^2は、それぞれ独立に、フッ素原子または炭素数１～８のパーフルオロアルキル基である、ビススルフォニルイミドアニオンと、ナトリウムイオンと、の第１塩を、少なくとも含むことが好ましい。電解質が第１塩を含むことにより、高いナトリウムイオン伝導性を確保できる。また、イオン性液体の粘度を低減して、溶融塩電池の作動性を高めることができる。

[0010] 電解質は、さらに、上記式（１）で表されるビススルフォニルイミドアニオンと、ナトリウム以外のアルカリ金属またはアルカリ土類金属のカチオンと、の第２塩を含んでもよい。電解質が第２塩を含む場合、電解質の融点をより有効に低下させることができるので、適度な温度で電池を作動させ易い。

[0011] セパレータは、ポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂、ガラス繊維、ポリアミド樹脂およびポリフェニレンサルファイド樹脂よりなる群から選択される少なくとも１種により形成することが好ましい。これらは、セパレータ材料として汎用性が高い、電解質との親和性が高く電解質を含浸し易いなどといった利点を有する。

[0012] 工程（iii）は、電池要素の表面に溶液を塗布すること、または電池要素を溶液に浸漬すること、を含んでもよい。このような方法によれば、電池要素に、より簡便に溶液を保持させることができる。

[0013] 溶媒は、ケトン、アルコールおよびニトリルよりなる群から選択される少なくとも１種を含むことが好ましい。このような溶媒を用いることにより、

電解質を溶解し易く、電解質の濃度を調整し易くなる。そのため、電池要素に、溶液を含浸させ易く、また、十分な量の電解質を保持させ易い。

[0014] 溶液中の電解質の含有量は、溶媒１００質量部に対して、４０～７０質量部であることが好ましい。溶液中の電解質の含有量がこのような範囲である場合、電池要素に、溶液を含浸させ易い上、十分な量の電解質を保持させ易い。

工程（iv）は、溶液を保持した電池要素を減圧下で加熱すること、を含んでもよい。この場合、溶媒の除去をより効率よく行うことができる。

[0015] 本発明の別の局面は、充放電の繰り返しに伴う容量劣化が起りにくい溶融塩電池、より具体的には、正極と、負極と、正極と負極との間に介在するセパレータと、少なくとも溶融時にナトリウムイオン伝導性を有する常温で固体の電解質と、正極、負極、セパレータおよび電解質を収容する電池ケースと、を具備し、仕上げ充放電が完了した状態で、充放電サイクルを繰り返した場合に、１サイクル目の放電容量に対する２０サイクル目の放電容量の割合が、９０％以上である、溶融塩電池に関する。このような溶融塩電池では、電池を作動可能な状態にした場合に、十分な量の電解質を溶融塩電池内に充填することができるとともに、電解質を、電極群全体に亘り均一に含浸させることができる。そのため、電池反応を均一かつ安定して行うことができる。また、充放電を繰り返したときの電池容量の低下を大きく抑制できる。

[0016] 本発明のさらに別の局面は、少なくとも溶融時にナトリウムイオン伝導性を有する常温で固体の電解質と、電解質を溶解する溶媒と、を含む溶液を収容する溶液貯蔵部と、溶液を、正極、負極、およびセパレータよりなる群から選択される少なくとも１つの電池要素に保持させる溶液供給装置と、溶液を保持させた電池要素から溶媒を除去する除去装置と、を具備する、溶融塩電池用電池要素の製造装置に関する。このような製造装置では、溶融塩電池の作動に十分な量の溶融塩を、電池要素に簡便に保持させることができる。このような電池要素を用いると、電池の製造工程を簡略化できる。また、電極群に十分量の溶融塩を均質かつ再現性よく含浸させることができるため、

充放電サイクル特性に優れる溶融塩電池を提供できる。

[0017] 溶液供給装置は、溶液貯蔵部に電池要素を送り、溶液貯蔵部内の溶液中に電池要素を浸漬した後、電池要素を溶液から回収する機構を有することが好ましい。また、溶液供給装置は、溶液貯蔵部から溶液の供給を受け、供給された溶液を電池要素の表面に塗工する機構を有することも好ましい。これらの場合、電池要素に、溶液をより効率よく含浸させることができ、ひいては、電池要素に電解質をより有効に保持させることができる。

[0018] 除去装置は、電池要素を収容する収容部、収容部内を減圧するポンプおよび電池要素を加熱するヒーターを具備してもよい。この場合、電池要素に含浸させた溶液から、溶液中の含まれる溶媒を、より効率よく除去することができる。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、溶融塩を電池ケース内の電極群に注液し、減圧環境下にて電極群に含浸させる工程を省くことが可能となる。よって、電池の製造工程を大幅に簡略化することができる。また、電極群に十分量の溶融塩を均質かつ再現性よく含浸させることが可能であり、優れた充放電サイクル特性を有する溶融塩電池が得られる。

図面の簡単な説明

[0020] [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溶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]本発明の一実施形態に係る溶融塩電池用電池要素の製造装置を概略的に示す模式図である。

[図8]本発明の他の一実施形態に係る溶融塩電池用電池要素の製造装置を概略

的に示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0021] 本発明では、少なくとも溶融時にナトリウムイオン伝導性を有する常温で固体の電解質を含む溶液を用いて、電極群の形成前に、電池要素に電解質を保持させる。電解質を含む溶液は、溶融塩とは異なり、粘度が極めて低い。しかも、組み立てられた電極群ではなく、その構成要素である電池要素に予め電解質を保持させる。そのため、電池要素に、簡便かつ速やかに電解質を保持させることができる。

[0022] 多くの溶融塩は、粘度が高いので、従来の方法により、電池ケース内の電極群に注液しても、電極群に、均質かつ効率よく含浸させることが難しい。そのため、溶融塩を、電池ケース内の電極群に注液した後、減圧環境下にて電極群に含浸させている。しかし、このような方法では、含浸にかなりの長期間を要する。また、減圧環境下で電極群への溶融塩の含浸を行っても、溶融塩の粘度が高いため、電極群に十分量の溶融塩を均質かつ再現性よく含浸させることが難しい。電極群において、電解質が含浸されていない部分が生じると、電池容量が低下したり、抵抗が増大したりすることになる。

[0023] それに対し、本発明では、電解質を含む溶液を用いて、電極群の形成前に、電池要素に電解質を保持させる。そのため、従来の電解質を含浸させるための煩雑な工程を省くことができるので、電池の製造工程を大幅に簡略化することができる。これにより、製造効率を高めることができるとともに、製造コストを低減できる。

[0024] また、使用する電解質を含む溶液の粘度は、溶融塩の粘度に比べて極めて低い。よって、電池要素、ひいては電極群に、十分な量の溶融塩を均質かつ再現性よく含浸させることができる。そのため、充放電を繰り返した場合に、放電容量が劣化するのを抑制でき、これにより、優れた充放電サイクル特性を有する溶融塩電池を得ることができる。結果として、溶融塩電池の性能および品質を安定化することができる。

[0025] 以下、溶融塩電池の各構成要素について、より具体的に説明する。

［溶融塩電池］

溶融塩電池は、正極と、負極と、正極と負極との間に介在するセパレータと、少なくとも溶融時にナトリウムイオン伝導性を有する常温で固体の電解質と、これらを収容する電池ケースと、を具備する。

以下、溶融塩電池の各構成要素について、より具体的に説明する。

［0026］ （正極）

正極としては、例えば、電気化学的にナトリウムイオンを吸蔵および放出可能な正極などが使用される。

正極は、正極集電体および正極集電体に固定化された正極活物質を含み、任意成分として、結着剤、導電剤などを含んでもよい。正極活物質としては、熱的安定性および電気化学的安定性の観点から、ナトリウム含有遷移金属化合物が好ましく用いられる。

［0027］ 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II－II線断面図である。

正極２は、正極集電体２ａおよび正極集電体２ａに固定化された正極合剤２ｂを含む。

正極合剤２ｂは、例えば、正極活物質、結着剤および導電剤を含む。

［0028］ 正極集電体２ａ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。正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。正極集電体２ａには、集電用のリード片２ｃを形成してもよい。リード片２ｃ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］ 正極活物質として使用されるナトリウム含有遷移金属化合物としては、ナトリウムが層間に出入り可能な層状構造を有する化合物が好ましいが、特に限定されない。

ナトリウム含有遷移金属化合物は、例えば、クロム酸ナトリウム（$NaCrO_2$など）および鉄マンガン酸ナトリウム（$Na_{2/3}Fe_{1/3}Mn_{2/3}O_2$など）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。

[0030] また、クロム酸ナトリウムのＣｒまたはＮａの一部を他元素で置換してもよく、鉄マンガン酸ナトリウムのＦｅ、ＭｎまたはＮａの一部を他元素で置換してもよい。例えば、$Na_{1-x}M^1_xCr_{1-y}M^2_yO_2$（$0 \leqq x \leqq 2/3$、$0 \leqq y \leqq 2/3$、$M^1$および$M^2$は、それぞれ独立にＣｒおよびＮａ以外の金属元素であって、例えば、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、ＦｅおよびＡｌよりなる群から選択される少なくとも１種である）や、$Na_{2/3-x}M^3_xFe_{1/3-y}Mn_{2/3-z}M^4_{y+z}O_2$（$0 \leqq x \leqq 1/3$、$0 \leqq y \leqq 1/3$、$0 \leqq z \leqq 1/3$、$M^3$および$M^4$は、それぞれ独立にＦｅ、ＭｎおよびＮａ以外の金属元素であって、例えばＮｉ、Ｃｏ、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）などを用いることもできる。正極活物質は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

なお、M^1およびM^3はＮａサイト、M^2はＣｒサイト、M^4はＦｅまたはＭｎサイトを占める元素である。

[0031] 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、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、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、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）などのフッ素樹脂；芳香族ポリアミドなどのポリアミド樹脂；ポリイミド（芳香族ポリイミドなど）、ポリアミドイミドなどのポリイミド樹脂などが例示できる。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。

[0032] 導電剤としては、例えば、黒鉛、カーボンブラック、炭素繊維などの炭素質導電剤が挙げられる。これらのうちでは、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。導電剤の量は、正極活物質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。

[0033] 正極合剤の層（正極活物質層）は、例えば、正極活物質、結着剤および導電剤を、分散媒に分散させたペーストを、正極集電体の表面に塗布し、乾燥し、必要により圧延することにより形成できる。分散媒としては、アセトンなどのケトン；テトラヒドロフランなどのエーテル；アセトニトリルなどのニトリル；ジメチルアセトアミドなどのアミド；Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）などが例示できる。これらの分散媒は、一種を単独で使用してもよく、二種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0034] （負極）

負極としては、例えば、ナトリウム負極の他、電気化学的にナトリウムイオンを吸蔵および放出可能な負極、ナトリウムと合金化可能な材料を含む負極などが使用される。

負極は、負極集電体および負極集電体に固定化された負極活物質を含み、任意成分として、結着剤、導電剤などを含んでもよい。負極活物質は、正極に用いられるナトリウム含有遷移金属化合物よりも卑な電位で、ナトリウムイオンを溶出し、かつナトリウムを析出したり、ナトリウムイオンを吸蔵および放出したり、ナトリウムと合金化および脱合金化したりすることが可能な材料である。

[0035] 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。

負極３は、負極集電体３ａおよび負極集電体３ａに固定化された負極活物質層３ｂを含む。負極活物質層は、例えば、負極活物質だけで形成してもよく、負極活物質および結着剤を含み、任意成分として、導電剤などを含む負極合剤で形成してもよい。

[0036] 負極集電体としては、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。負極集電体を構成する金属としては、ナトリウムと合金化せず、負極電位で安定であることから、銅、銅合金、ニッケル、ニッケル合金、アルミニウム、アルミニウム合金などが好ましいが、特に限定されない

。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、集電用のリード片３ｃを形成してもよい。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。

[0037] 負極活物質としては、ナトリウム、チタン、亜鉛、インジウム、スズ、ケイ素などの金属またはその合金、もしくはその化合物；炭素質材料などが例示できる。なお、合金は、これらの金属以外に、さらに他のアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属などを含んでもよい。金属化合物としては、チタン酸ナトリウムなどのナトリウム含有チタン化合物が例示できる。炭素質材料としては、易黒鉛化性炭素（ソフトカーボン）、難黒鉛化性炭素（ハードカーボン）などが例示できる。負極活物質は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0038] 負極活物質が金属や合金などである場合、負極活物質層は、メッキ、蒸着、スパッタリングなどの方法により、負極集電体に金属または合金の被膜を形成することにより得ることができる。

[0039] また、負極合剤を用いれば、負極活物質の種類によらず、負極活物質層を形成できる。

負極合剤で形成される負極活物質層において、結着剤は、負極活物質同士を結合させるとともに、負極活物質を負極集電体に固定する役割を果たす。このような結着剤としては、正極合剤に使用される結着剤として例示したものと同様のものが使用できる。負極電位でも安定で、還元分解されない観点から、結着剤として、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂などを用いてもよい。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。

[0040] 負極にも、負極活物質の種類によって、正極と同様に、カーボンブラックなどの導電剤を含有させてもよい。金属や合金、ハードカーボンなどを負極活物質として用いる場合には、負極活物質により比較的高い導電性が得られ

易いため、特に、導電剤を用いなくても、十分な導電性を得ることができる。一方、ナトリウム含有チタン化合物などの金属化合物を負極活物質として用いる場合には、十分な導電性を確保するために、導電剤を用いてもよい。導電剤の量は、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。

[0041] 負極合剤の層（負極活物質層）は、例えば、負極活物質、結着剤、および必要により導電剤を、分散媒に分散させたペーストを、負極集電体の表面に塗布し、乾燥し、必要により圧延することにより形成できる。分散媒としては、正極活物質層について例示したものと同様のものが使用できる。

[0042] （セパレータ）

セパレータは、正極と負極とを物理的に隔絶して、内部短絡を防止する役割を果たす。

セパレータは、多孔質材料からなり、その空隙には電解質が含浸され、電池反応を確保するために、ナトリウムイオン透過性を有する。

[0043] セパレータとしては、例えば、樹脂製の微多孔膜の他、不織布などが使用できる。セパレータは、微多孔膜や不織布の層だけで形成してもよく、組成や形態の異なる複数の層の積層体で形成してもよい。積層体としては、組成の異なる複数の樹脂多孔層を有する積層体、微多孔膜の層と不織布の層とを有する積層体などが例示できる。

[0044] セパレータの材質は、電池の使用温度を考慮して選択できる。微多孔膜や不織布を形成する繊維に含まれる樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレン共重合体などのポリオレフィン樹脂；ＰＴＥＦ、ＰＶＤＦなどのフッ素樹脂；ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンサルファイドケトンなどのポリフェニレンサルファイド樹脂；芳香族ポリアミド樹脂（アラミド樹脂など）などのポリアミド樹脂；ポリイミド樹脂などが例示できる。これらの樹脂は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、不織布を形成する繊維は、ガラス繊維などの無機繊維であってもよい。セパレータは、ポリオレフィン樹脂

、フッ素樹脂、ガラス繊維、ポリアミド樹脂およびポリフェニレンサルファイド樹脂よりなる群から選択される少なくとも１種で形成するのが好ましい。

[0045] セパレータは、電解質に対する濡れ性を高めるために、無機フィラーを含んでもよい。

無機フィラーとしては、シリカ、アルミナ、ゼオライト、チタニアなどのセラミックス；タルク、マイカ、ウォラストナイトなどが例示できる。無機フィラーは、粒子状または繊維状が好ましい。セパレータ中の無機フィラーの含有量は、例えば、１０～９０質量%、好ましくは２０～８０質量%である。特に、樹脂製の多孔膜が、無機フィラーを含むことが好ましい。セパレータが無機フィラーを含むと、耐熱性を高めることもできる。

[0046] なお、セパレータの電解質に対する濡れ性が低いと、電解質の含浸性が低くなり、電解質を均一に含浸させることが難しい。例えば、ＰＴＦＥなどのフッ素樹脂を用いたセパレータは、電解質に対する濡れ性が低いため、溶融状態の電解質を含浸させる従来の方法では、電解質を均一に含浸させることが極めて困難である。一方、本発明では、電解質の溶液を用いて、電解質をセパレータなどの電池要素に保持させる。よって、セパレータが、ＰＴＦＥなどの濡れ性の低い樹脂を含む場合でも、均一かつ速やかに電解質を含浸させることができる。

[0047] セパレータの厚さは、特に限定されないが、例えば１０～７０μｍであればよく、２０～５０μｍであることが好ましい。

[0048] （電解質）

電解質としては、融点以上の温度で溶融して、イオン性液体となるが、常温（例えば、２５～４０℃）では固体の塩が使用される。

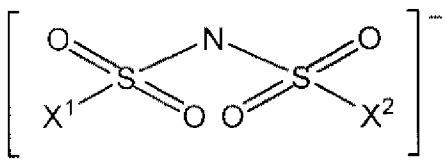
電解質は、少なくとも溶融時にナトリウムイオン伝導性を有する。電解質は、溶融状態においては、高いナトリウムイオン伝導性を示す。そのため、電解質は、少なくとも、カチオンとして、溶融塩電池内において電荷のキャリアとなるナトリウムイオンを含む塩（第１塩）を含む。このような第１塩

としては、例えば、ビススルフォニルイミドアニオンを含むアニオンと、ナトリウムイオンとの塩が使用できる。なお、第１塩は、カチオンとして、ナトリウムイオンだけを含んでもよく、ナトリウムイオンと、他のカチオンを含む複塩であってもよい。

[0049] ビススルフォニルイミドアニオンとしては、ビススルフォニルイミド骨格を有し、スルフォニル基にフッ素原子を有する構造のアニオンが例示できる。フッ素原子を有するスルフォニル基としては、例えば、フルオロスルフォニル基の他、フルオロアルキル基を有するスルフォニル基が挙げられる。フルオロアルキル基は、アルキル基の一部の水素原子が、フッ素原子で置き換わっていてもよく、全ての水素原子がフッ素原子で置き換わったパーフルオロアルキル基であってもよい。フッ素原子を有するスルフォニル基としては、フルオロスルフォニル基、パーフルオロアルキルスルフォニル基が好ましい。

このようなビススルフォニルイミドアニオンとしては、具体的には、下記式（１）：

[0050] [化2]



(1)

（X^1およびX^2は、それぞれ独立に、フッ素原子または炭素数１～８のパーフルオロアルキル基である。）

で表されるアニオンが挙げられる。

[0051] X^1およびX^2で表されるパーフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基などが例示できる。イオン性液体の粘度を低減する観点から、X^1およびX^2のうち少なくとも一方は、パーフルオロアルキル基であるのが好ましく、X^1およびX^2の双方が、パーフルオロアルキル基であるのがさらに好ましい。また、イオン性液

体の粘度を低減する観点からは、パーフルオロアルキル基の炭素数は、好ましくは１～３であり、１または２であるのがさらに好ましい。

[0052] ビススルフォニルイミドアニオンの具体例としては、ビスフルオロスルフォニルイミドアニオン（ＦＳＡ$^-$）；ビス（トリフルオロメチルスルフォニル）イミドアニオン（ＴＦＳＡ$^-$）、ビス（ペンタフルオロエチルスルフォニル）イミドアニオン、フルオロトリフルオロメチルスルフォニルイミドアニオン（（ＦＳＯ$_2$）（ＣＦ$_3$ＳＯ$_2$）Ｎ$^-$）などのビス（パーフルオロアルキルスルフォニル）イミドアニオン（ＰＦＳＡ$^-$）が挙げられる。

[0053] 第１塩としては、ナトリウムイオンとＦＳＡ$^-$との塩（ＮａＦＳＡ）、ナトリウムビス（トリフルオロメチルスルフォニル）イミド（ＮａＴＦＳＡ）などのナトリウムイオンとＰＦＳＡ$^-$との塩（ＮａＰＦＳＡ）などが好ましい。

[0054] 電解質は、融点以上の温度で溶融して、イオン性液体となり、ナトリウムイオン伝導性を示すことにより、溶融塩電池を作動させることができる。コストおよび使用環境を考慮して、適度な温度で電池を作動させる観点から、電解質の融点は、低い方が好ましい。電解質の融点を低下させるために、二種以上の塩の混合物を電解質として用いるのが好ましい。

[0055] 具体的には、電解質は、第１塩に加え、さらに、ビススルフォニルイミドアニオンを含むアニオンと、ナトリウムイオン以外の他のカチオンとの塩（第２塩）を含むことが好ましい。第２塩を形成するビススルフォニルイミドアニオンとしては、前記第１塩について例示したものと同様のものが挙げられる。

[0056] 他のカチオンとしては、無機カチオン［ナトリウムイオン以外のアルカリ金属カチオン（リチウムイオン、カリウムイオンなど）、アルカリ土類金属カチオン（マグネシウムイオン、カルシウムイオンなど）、遷移金属カチオンなどの金属カチオン；アンモニウムカチオンなど］；ピリジニウムカチオン、ピロリジニウムカチオンなどの有機カチオンなどが例示できる。他のカチオンは、一種を単独で使用してもよく、二種以上を用いてもよい。他のカチオンのうち、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオンなどが好

ましい。

[0057] 第２塩としては、カリウムイオンとＦＳＡ-との塩（ＫＦＳＡ）、カリウムビス（トリフルオロメチルスルフォニル）イミド（ＫＴＦＳＡ）などのカリウムイオンとＰＦＳＡ-との塩（ＫＰＦＳＡ）などが好ましい。

[0058] 第１塩と第２塩とのモル比（第１塩／第２塩）は、電解質の融点、粘度およびナトリウムイオン伝導性のバランスを考慮すると、例えば、４０／６０～７０／３０であり、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。

[0059] 電解質は、溶融状態の粘度が高いため、従来の方法により、溶融状態の電解質を、電極群を収容した電池ケース内に注液しても、電極群に均一に含浸させることは難しい。電解質が均一に含浸されていない状態で充放電を繰り返すと、電池容量が低下し易い。そのため、従来の方法で、電解質を充填した溶融塩電池では、仕上げ充放電が完了した状態で、充放電を繰り返した場合に、１サイクル目の放電容量に対する２０サイクル目の放電容量の割合は８０％未満になることが通常であり、放電容量の低下を抑制できない。

[0060] ところが、本発明では、電解質の溶液を用いて、電池要素に電解質を保持させる。これにより、溶融塩電池が作動可能な状態にした場合に、十分な量の電解質を溶融塩電池内に充填することができるとともに、電解質を、電極群全体に亘り均一に含浸させることができる。そのため、本発明の溶融塩電池では、電池反応を均一かつ安定して行うことができる。また、充放電を繰り返したときの電池容量の低下を大きく抑制できる。具体的には、本発明の溶融塩電池では、仕上げ充放電が完了した状態で、充放電を繰り返した場合に、１サイクル目の放電容量に対する２０サイクル目の放電容量の割合が、９０％以上、好ましくは９５％以上または９７％以上である。

[0061] なお、溶融塩電池は、初回放電容量（１サイクル目の放電容量）にばらつきが見られることがあるため、容量が安定するまで、充放電を繰り返す。このときの充放電を仕上げ充放電という。仕上げ充放電は、通常、５サイクル以下であり、より少ないことが好ましく、例えば、３サイクル以下であって

もよい。

従来の方法により溶融状態の電解質を電極群に含浸させた溶融塩電池では、電解質を、電極群全体に均一に含浸させることが難しいため、仕上げ充放電に要する充放電サイクル数も多くなる。これに対し、本発明では、電解質を、電極群に均一に含浸させることができるため、仕上げ充放電に要する充放電サイクル数を低減できる。

[0062] 溶融塩電池を作製する段階では、電解質は、正極、負極およびセパレータからなる群より選択される少なくとも１つの電池要素に保持させればよく、少なくともセパレータに保持されるのが好ましい。ただし、作製した溶融塩電池、特に、作動させる状態にした溶融塩電池では、ナトリウムイオン伝導性を確保する必要があるため、電解質は、上記の電池要素の全てに含浸された状態となる。上記の電池要素のうち少なくとも１つに予め電解質を保持させ、電極群を形成し、電池ケースに収容した後などに、電解質を電池ケース内にさらに添加してもよい。

[0063] （電極群）

溶融塩電池は、正極と、負極と、これらの間に介在するセパレータと、電解質とを、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。

[0064] 次に、図面を参照しながら、本発明の一実施形態に係る溶融塩電池の構造について説明する。ただし、本発明の溶融塩電池の構造は、下記構造に限定されるものではない。

[0065] 図５は、電池ケースの一部を切り欠いた溶融塩電池の斜視図であり、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。

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。

[0066] 溶融塩電池１００を組み立てる際には、まず、正極、負極およびセパレータからなる群より選択される少なくとも一種の電池要素に、電解質の溶液を塗布または含浸などにより保持させ、溶液を保持した電池要素から、溶液に含まれる溶媒の少なくとも一部を除去することにより、電池要素に電解質を保持させる。そして、少なくともいずれかの電池要素に電解質を保持した状態で、正極、負極およびこれらの間に介在するセパレータを積層または捲回することにより電極群１１が構成され、電池ケース１０の容器本体１２に挿入される。その後、溶融塩電池１００を加熱して、電解質を溶融状態にし、電極群１１を構成するセパレータ１、正極２および負極３の空隙に含浸させる。なお、電解質を溶融状態にする工程は、電池ケース１０の封口前に行ってもよく、封口後に行ってもよい。電極群１１を電池ケース１０に収容した後、電池ケース１０内に溶融した電解質を追加してもよい。

[0067] 溶融塩電池１００において、蓋部１３の一方側寄りには、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と絶縁された状態で蓋部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、電子ケース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。

[0068] 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。

[0069] 各正極２の一端部には、正極リード片２ａを形成してもよい。複数の正極

２の正極リード片２ａ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３ａを形成してもよい。複数の負極３の負極リード片３ａ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２ａの束と負極リード片３ａ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。

[0070] 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、鍔部８が設けられており、ナット７の回転により、鍔部８が、蓋部１３の内面に、ワッシャ９を介して固定される。

[0071] [溶融塩電池の製造方法]

本発明において、溶融塩電池は、具体的には、

（i）正極、負極、およびセパレータよりなる群から選択される少なくとも１つの電池要素を準備し、

（ii）電解質と、電解質を溶解する溶媒と、を含む溶液を準備し、

（iii）電池要素に、溶液を保持させ、

（iv）溶液を保持した電池要素から、溶媒の少なくとも一部を除去し、

（v）電池要素から溶媒の少なくとも一部を除去した後、正極、負極および正極と負極との間に介在するセパレータを含む電極群を形成し、

（vi）電極群を電池ケースに収容する、ことにより製造できる。

[0072] 工程（i）において、各電池要素としては、既述のものが使用でき、市販品を使用してもよく、公知の方法により作製してもよい。

本発明では、溶融塩電池を組み立てる前、具体的には、電極群を組み立てる前に、電解質の溶液を用いて、予め電池要素に電解質を保持させる。その

ための電解質の溶液を、工程（ｉｉ）で準備する。

[0073] 電解質の溶液は、電解質を溶媒に溶解させることにより準備できる。

電解質は、水分により分解される場合があるため、溶媒としては、電解質を溶解可能な非水系の有機溶媒、特に極性有機溶媒が好ましい。極性有機溶媒は、プロトン性および非プロトン性のいずれであってもよい。このような溶媒としては、例えば、２５℃において、１００質量部の溶媒に溶解する電解質の量が、例えば、５０質量部以上、好ましくは６０質量部以上のものを使用できる。

[0074] このような溶媒としては、電解質の塩の種類に応じて適宜選択でき、例えば、アルコール（メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノールなどのアルカノールなど）；アセトン、エチルメチルケトンなどのケトン；アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリルなどが例示できる。溶媒は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの溶媒のうち、特に、低級のもの、具体的には、C_{1-3}アルカノール、ジC_{1-2}アルキルケトン、C_{2-4}ニトリルなどが好ましい。

[0075] 溶液中の電解質の含有量は、溶媒１００質量部に対して、例えば、４０～７０質量部であり、好ましくは５０～７０質量部であり、さらに好ましくは６０～７０質量部である。

電解質の含有量がこのような範囲である場合、十分な量の電解質を電池要素に効果的に保持させることができるので、電解質を溶融状態としたときに、電極群全体に電解質を含浸させやすい。

[0076] 溶液の粘度は、２５℃において、例えば、５０ｍＰａ・ｓ以下、好ましくは２０ｍＰａ・ｓ以下、さらに好ましくは１０ｍＰａ・ｓ以下である。溶液の粘度がこのような範囲である場合、必要十分な量の電解質を、電池要素に速やかに保持させ易いため有利である。

なお、上記粘度の下限は、特に制限されず、溶媒、電解質などの種類に応じて、例えば、０．２ｍＰａ・ｓ以上、好ましくは０．３ｍＰａ・ｓ以上であってもよい。

溶液には、必要に応じて、溶融塩電池の電解質に含有させる公知の添加剤を添加してもよい。添加剤の量は、電解質１００質量部に対して、例えば、１０質量部以下、好ましくは３～８質量部である。

[0077] 工程（iii）では、電池要素に、溶液を接触させることにより、電解質を保持させる。

溶液の電池要素への接触は、例えば、溶液を電池要素の表面に塗布したり、電池要素を溶液に浸漬したりすることにより行うことができる。溶液の塗布は、コーターなどにより塗布したり、スプレーしたりすることにより行うことができる。

[0078] 電池要素のうち、溶液を、少なくともセパレータに保持させることが好ましい。セパレータのみに電解質を保持させる場合でも、例えば、セパレータに、溶融塩電池に必要な量の電解質を含む溶液を含浸させ、溶媒を除去し、電極群を形成する際または電極群を形成した後に、加熱下で加圧しながら、電解質をセパレータから正極および負極に移動させることができる。

電池要素のうち、溶液を、正極、負極およびセパレータの全ての電池要素に保持させることがさらに好ましい。全ての電池要素に保持させると、溶融塩電池に必要な量の電解質の確保が容易になる。

[0079] 工程（iv）では、工程（v）での電極群の形成を容易に行うため、溶液を保持した電池要素から、溶媒の少なくとも一部を除去する。溶媒の除去により、電解質が電池要素に一時的に固定される。

溶媒は、電解質を電池要素に固定して、電極群の形成を容易にする程度に除去すればよい。例えば、溶液に含まれる溶媒の、例えば、３質量％以下、好ましくは１質量％以下になるまで除去される。

[0080] 溶媒の除去は、常圧下で行ってもよく、減圧下で行うこともできる。また、溶媒の除去は、必要に応じて、加熱下で行ってもよい。溶媒の除去を効率よく行うためには、溶液を保持した電池要素を、減圧下で加熱することにより行うことが好ましい。

電池要素の加熱温度は、溶媒および／または電解質の種類に応じて適宜設

定でき、例えば、６０～１００℃、好ましくは８０～１００℃、さらに好ましくは９０～１００℃である。

[0081] 工程（v）では、正極、負極およびセパレータを積層または捲回することにより、電極群を形成し、得られた電極群を、工程（vi）において、電池ケースに収容する。電極群の形成および溶融塩電池の組み立ては、既述のようにして行うことができる。

[0082] 電極群を電池ケースに収容した後、または溶融塩電池を組み立てた後の適当な段階で、電池要素に保持させた電解質を、融点以上に加熱して溶融させ、溶融した電解質を電極群全体に含浸させ、その分布を均質化させる。溶融した電解質は粘性が高いが、本発明では、電池要素に予め保持させておくため、格段に効率よく電極群全体に電解質を均一に含浸させることができる。

[0083] ［溶融塩電池用電池要素の製造装置］

溶融塩電池用電池要素の製造装置は、電解質の溶液を用いて、電解質を電池要素に保持させることができる限り、製造装置に含まれる装置や機構は特に制限されない。よって、以下の装置は一例に過ぎない。

具体的には、電池要素の製造装置は、電解質と溶媒を含む溶液を収容する溶液貯蔵部と、溶液を電池要素に保持させる溶液供給装置と、溶液を保持させた電池要素から溶媒を除去する除去装置と、を具備する。

[0084] 溶液貯蔵部としては、溶液を収容できる限り特に制限されず、例えば、タンクなどの貯蔵槽が挙げられる。

溶液供給装置は、溶液を電池要素に接触させることができる構成を有していればよい。

具体的には、溶液供給装置は、例えば、溶液を電池要素の表面に塗工する装置や機構、電池要素を溶液に浸漬して回収する装置や機構などを備えていることが好ましい。

[0085] 好ましい態様では、溶液供給装置は、溶液貯蔵部から溶液の供給を受け、供給された溶液を電池要素の表面に塗工する機構を有する。このような機構としては、溶液をブレードなどによりコーティングする塗布機構、溶液を噴

霧するためのスプレー機構などが例示できる。これらの機構では、溶液は、例えば、溶液貯蔵部から、パイプを通して供給される。

[0086] 図７は、本発明の一実施形態に係る溶融塩電池用電池要素の製造装置を概略的に示す模式図である。図７では、溶融塩電池用電池要素の製造装置は、溶液を噴霧するためのスプレー機構を備える。具体的には、製造装置は、セパレータなどの電池要素２１の表面に、電解質を含む溶液２５を噴霧するためのスプレー機構２４と、溶液２５を噴霧した後、溶液に含まれる溶媒を除去するための除去装置２３とを備えている。スプレー機構２４は、溶液２５を収容するための溶液貯蔵部２６ａと、溶液貯蔵部２６ａから供給される溶液２５を電池要素２１に噴霧するためのノズル２４ａと、ノズル２４ａに溶液貯蔵部２６ａから溶液２５を供給するためのパイプ２４ｂとを備えている。

[0087] 除去装置２３は、溶液２５に含まれる溶媒を除去するため、電池要素２１を加熱するためのヒーター２３ａと、除去装置２３内を減圧するためのポンプ２３ｂとを具備する。

図７の製造装置では、電池要素２１は、ロール状に巻回された状態で電池要素２１を収容する供給リール２２ａから巻き出され、スプレー機構２４のノズル２４ａの下部に供給され、ノズル２４ａから電解質を含む溶液２５が噴霧される。溶液２５の噴霧により溶液２５を保持した電池要素２１は、除去装置２３に供給され、除去装置２３内で、溶液２５に含まれる溶媒の少なくとも一部が除去される。そして、溶媒が除去され、電解質が保持された電池要素２１は、回収リール２２ｂに回収される。

[0088] 別の好ましい態様では、溶液供給装置は、溶液貯蔵部に電池要素を送り、溶液貯蔵部内の溶液中に電池要素を浸漬した後、電池要素を溶液から回収する機構を有する。

図８は、本発明の他の一実施形態に係る溶融塩電池用電池要素の製造装置を概略的に示す模式図である。図８の製造装置は、電池要素２１を、電解質を含む溶液２５中に浸漬するための溶液貯蔵部２６ｂを具備する。このよう

な製造装置では、電池要素２１は、供給リール２２ａから巻き出され、溶液貯蔵部２６内に収容された電解質の溶液２５に浸漬された状態で設置されたロール２２ｃに供給される。ロール２２ｃを介して溶液貯蔵部２６に供給された電池要素２１は、溶液２５に浸漬された後、溶液２５から取り出され、ロール２２ｄを介して、除去装置２３に搬送される。除去装置２３内で溶媒が除去された電池要素２１は、除去装置２３から搬出され、回収リール２２ｂに巻き取られる。

実施例

[0089] 以下、本発明を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0090] 実施例１

（１）正極の作製

$NaCrO_2$（正極活物質）９０質量部、アセチレンブラック（導電剤）５質量部およびＰＶＤＦ（結着剤）５質量部を、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、アルミニウム箔（縦１０ｃｍ×横１０ｃｍ、厚さ２０μｍ）の両面に塗布し、十分に乾燥させ、圧延して、両面に厚さ１５μｍの正極合剤層を有する総厚５０μｍの正極を１０枚作製した。なお、正極の一辺の一方側端部には、集電用のリード片を形成した。

[0091] （２）負極の作製

負極集電体としてのアルミニウム箔（縦１０ｃｍ×横１０ｃｍ、厚さ２０μｍ）の両面に、亜鉛をスパッタリングし、各表面に厚さ１３０ｎｍの亜鉛膜（負極活物質層）を有する負極を９枚作製した。また、負極集電体の片面のみに負極活物質層を形成する以外は、上記と同様にして、２枚の負極を作製した。なお、負極の一辺の一方側端部には、集電用のリード片を形成した。

[0092] （３）電極群の作製

電解質として、合計３質量部のＮａＦＳＡおよびＫＦＳＡを、５質量部の

メタノールに溶解させて溶液を作製した。ＮａＦＳＡとＫＦＳＡとは、５６：４４のモル比で使用した。

溶液を、正極および負極、ならびにセパレータとしてのポリオレフィン微多孔膜のそれぞれの両面に塗布し、次いで、減圧下、１００℃で加熱することにより、メタノールを除去した。正極、負極およびセパレータに保持された電解質の総量は、１７０ｇであった。

[0093] 正極と、負極との間に、セパレータを介在させて、正極リード片同士および負極リード片同士が重なり、かつ正極リード片の束と負極リード片の束とが左右対象な位置に配置されるように積層し、電極群を作製した。電極群の一方の端部には、片面のみに負極活物質層を有する負極を、その負極活物質層が正極と対向するように配置した。また、電極群の他方の端部にも、片面のみに負極活物質層を有する負極を、その負極活物質層が正極と対向するように配置した。

[0094] （４）溶融塩電池の組み立て

上記（３）で得られた電極群を、アルミニウムラミネートフィルム製の電池ケースに収容し、密閉して、公称容量２．６Ａｈの溶融塩電池を完成させた。また、同様にして、さらに９個の溶融塩電池を作製した。

[0095] 次のようにして、作製した溶融塩電池の仕上げ充放電を行った。溶融塩電池を、９０℃になるまで加熱し、時間率０．２Ｃレートの電流値で３．２Ｖになるまで定電流充電し、３．２Ｖで定電圧充電を行った。そして、時間率０．２Ｃレートの電流値で、２．７Ｖになるまで放電を行った。このときの電池の放電容量を測定し、測定値が安定しない場合（または放電容量が低い場合）には、安定するまで、上記の充放電サイクル（仕上げ充放電サイクル）を繰り返した。

[0096] ［評価］

（１）放電容量および容量維持率

仕上げ充放電後の溶融塩電池を、９０℃で、仕上げ充放電と同じ充放電条件で１回充放電し、このときの電池の放電容量（初回放電容量、つまり、１

サイクル目の放電容量）を測定した。さらに上記の充放電サイクルを２０回繰り返し、電池の放電容量を測定し、２０サイクル目の容量維持率を算出した。

[0097] （２）電解質の含浸性

作製した電池を解体し、電解質の含浸状態を目視で確認した。

[0098] 比較例１

正極、負極およびセパレータのいずれにも電解質を含む溶液を塗布しない以外は、実施例１と同様にして電極群を形成し、電池ケースに収容した。

電解質としてのＮａＦＳＡおよびＫＦＳＡを５６：４４のモル比で混合し、９０℃で加熱することにより溶融塩を得た。電解質としての溶融塩を、電池ケース内に注液し、減圧環境下（１０～２０Ｐａ）にて、電極群に含浸させた。実施例１と同量の電解質を、電池ケース内に注液するまでに要した時間は、約１６８時間であった。

溶融塩を注液した後、電池ケースを密閉することにより、公称容量２．６Ａｈの溶融塩電池を作製した。得られた溶融塩電池を用いて、実施例１と同様に評価を行った。なお、初回放電容量は、実施例１の１０個の溶融塩電池について、初回放電容量の平均を１００％とした比率（％）で表した。

実施例および比較例の結果を表１に示す。

[0099] [表1]

	初回放電容量（％）	仕上げ充放電に要したサイクル数	容量維持率（％）
実施例１	１００	1	９９
比較例１	５０～７２	5	７６

[0100] 表１から明らかなように、比較例１では、初回放電容量が５０～７２％と低く、容量が安定するまでに要した仕上げ充放電サイクル数は５サイクルであった。これに対して、実施例１では、初回から、高い放電容量が得られ、仕上げ充放電に要するサイクル数は１回に過ぎなかった。また、比較例１では、２０サイクルの充放電を繰り返した後には、７６％にまで容量維持率が

低下した。これに対し、実施例１では、２０サイクルの充放電を繰り返した後でも、９９％の高い容量維持率が得られた。

[0101] また、溶融塩電池を解体して、電解質の含浸性を確認した結果、実施例１では、電池要素全体に含浸されていた。これに対し、比較例１では、電池要素に含浸されていない領域が存在した。実施例１と比較例１とのこのような電解質の含浸性の違いが、表１に示されるような放電容量や容量維持率の違いに結びつくと考えられる。

[0102] 実施例２～４

電解質を含む溶液を、正極、負極およびセパレータのうち、１つだけの両面に塗布する以外は、実施例１と同様にして、溶融塩電池を作製し、電池の評価を行った。なお、溶液の塗布量は、それぞれ、正極、負極およびセパレータのうちの１つにおける電解質の保持量が、実施例１で、正極、負極およびセパレータに保持させた電解質の総量と同じになるようにした。

その結果、これらの実施例でも、実施例１と同様の結果が得られた。

産業上の利用可能性

[0103] 本発明では、溶融した粘度の高い電解質を電極群に含浸させる工程を省略することができるため、高い生産性で溶融塩電池を製造できる。本発明の溶融塩電池は、電解質が均一に含浸されているため、充放電サイクル特性に優れる。そのため、溶融塩電池は、例えば、夜間電力貯蔵などの電力貯蔵用電源や、電気自動車用バッテリーなどとして有用である。

符号の説明

[0104] １００：溶融塩電池、１：セパレータ、２：正極、２ａ：正極リード片、３：負極、３ａ：負極リード片、７：ナット、８：鍔部、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

２１：電池要素、２２ａ：供給リール、２２ｂ：回収リール、２２ｃ、２２ｄ：ロール、２３：除去装置、２３ａ：ヒーター、２３ｂ：ポンプ、２４：スプレー機構、２４ａ：ノズル、２４ｂ：パイプ、２５：電解質を含む溶液

、２６ａ，２６ｂ：溶液貯蔵部

請求の範囲

[請求項1] （i）正極、負極、およびセパレータよりなる群から選択される少なくとも１つの電池要素を準備する工程と、

（ii）少なくとも溶融時にナトリウムイオン伝導性を有する常温で固体の電解質と、前記電解質を溶解する溶媒と、を含む溶液を準備する工程と、

（iii）前記電池要素に、前記溶液を保持させる工程と、

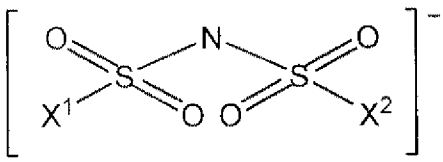
（iv）前記溶液を保持した電池要素から、前記溶媒の少なくとも一部を除去する工程と、

（v）前記電池要素から前記溶媒の少なくとも一部を除去した後、前記正極、前記負極、および前記正極と前記負極との間に介在する前記セパレータを含む電極群を形成する工程と、

（vi）前記電極群を電池ケースに収容する工程と、を具備する、溶融塩電池の製造方法。

[請求項2] 前記電解質が、下記式（１）：

[化1]



(1)

で表され、ただし、X^1およびX^2は、それぞれ独立に、フッ素原子または炭素数１～８のパーフルオロアルキル基である、ビススルフォニルイミドアニオンと、

ナトリウムイオンと、の第１塩を、少なくとも含む、請求項１記載の溶融塩電池の製造方法。

[請求項3] 前記電解質が、さらに、前記式（１）で表されるビススルフォニルイミドアニオンと、ナトリウム以外のアルカリ金属またはアルカリ土類金属のカチオンと、の第２塩を含む、請求項２記載の溶融塩電池の

製造方法。

[請求項4] 前記セパレータは、ポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂、ガラス繊維、ポリアミド樹脂およびポリフェニレンサルファイド樹脂よりなる群から選択される少なくとも１種により形成されている、請求項１～３のいずれか１項に記載の溶融塩電池の製造方法。

[請求項5] 前記工程（iii）が、前記電池要素の表面に前記溶液を塗布すること、または前記電池要素を前記溶液に浸漬すること、を含む、請求項１～４のいずれか１項に記載の溶融塩電池の製造方法。

[請求項6] 前記溶媒は、ケトン、アルコールおよびニトリルよりなる群から選択される少なくとも１種を含む、請求項１～５のいずれか１項に記載の溶融塩電池の製造方法。

[請求項7] 前記溶液中の前記電解質の含有量が、前記溶媒１００質量部に対して、４０～７０質量部である、請求項１～６のいずれか１項に記載の溶融塩電池の製造方法。

[請求項8] 前記工程（iv）が、前記溶液を保持した電池要素を減圧下で加熱すること、を含む、請求項１～７のいずれか１項に記載の溶融塩電池の製造方法。

[請求項9] 正極と、

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、

少なくとも溶融時にナトリウムイオン伝導性を有する常温で固体の電解質と、

前記正極、前記負極、前記セパレータおよび前記電解質を収容する電池ケースと、

を具備し、

仕上げ充放電が完了した状態で、充放電サイクルを繰り返した場合に、１サイクル目の放電容量に対する２０サイクル目の放電容量の割合が、９０％以上である、溶融塩電池。

[請求項10] 少なくとも溶融時にナトリウムイオン伝導性を有する常温で固体の電解質と、前記電解質を溶解する溶媒と、を含む溶液を収容する溶液貯蔵部と、

前記溶液を、正極、負極、およびセパレータよりなる群から選択される少なくとも１つの電池要素に保持させる溶液供給装置と、

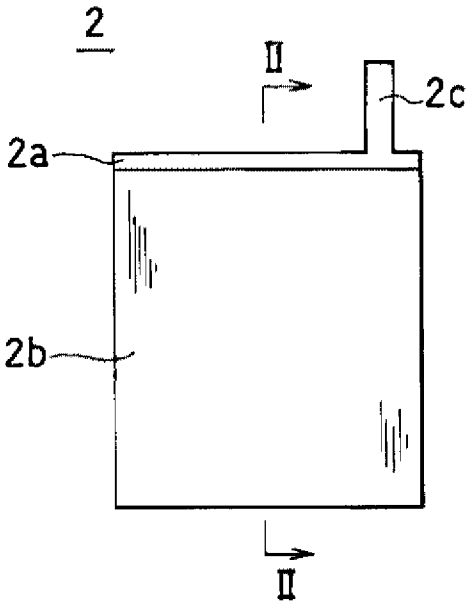
前記溶液を保持させた電池要素から前記溶媒を除去する除去装置と、を具備する、溶融塩電池用電池要素の製造装置。

[請求項11] 前記溶液供給装置は、前記溶液貯蔵部に前記電池要素を送り、前記溶液貯蔵部内の前記溶液中に前記電池要素を浸漬した後、前記電池要素を前記溶液から回収する機構を有する、請求項１０記載の溶融塩電池用電池要素の製造装置。

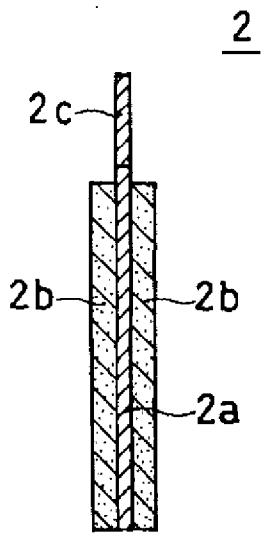
[請求項12] 前記溶液供給装置は、前記溶液貯蔵部から前記溶液の供給を受け、前記供給された前記溶液を前記電池要素の表面に塗工する機構を有する、請求項１０記載の溶融塩電池用電池要素の製造装置。

[請求項13] 前記除去装置は、前記電池要素を収容する収容部、前記収容部内を減圧するポンプおよび前記電池要素を加熱するヒーターを具備する、請求項１０～１２のいずれか１項に記載の溶融塩電池用電池要素の製造装置。

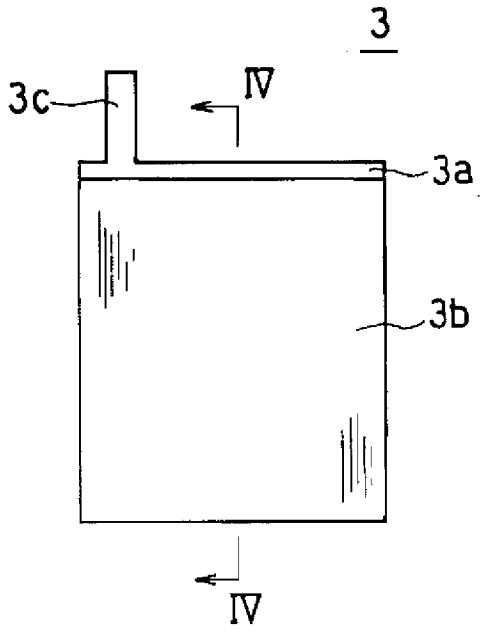
[図1]



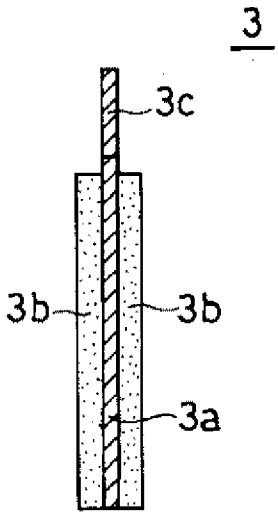
[図2]



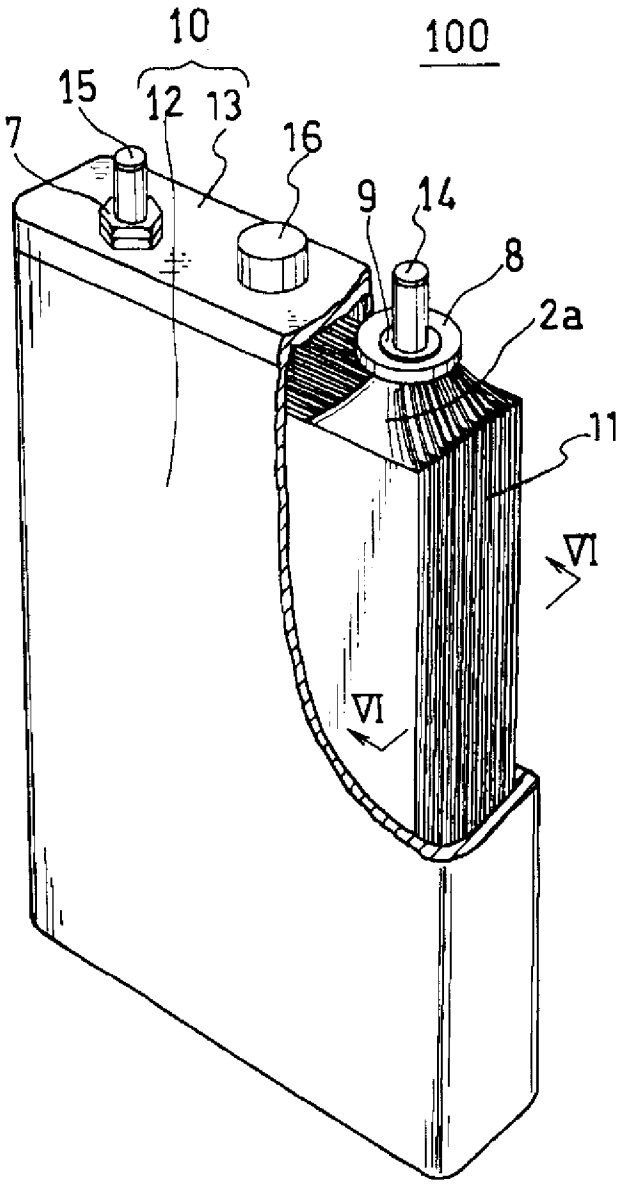
[図3]



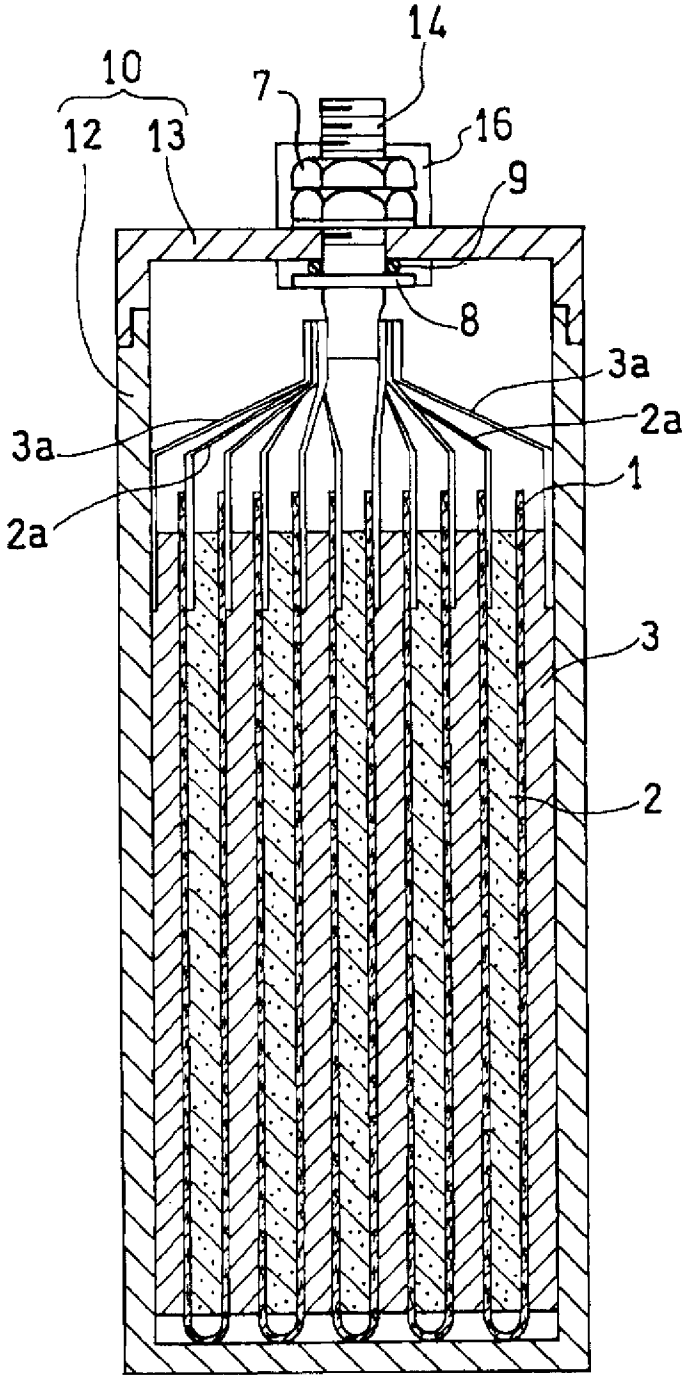
[図4]



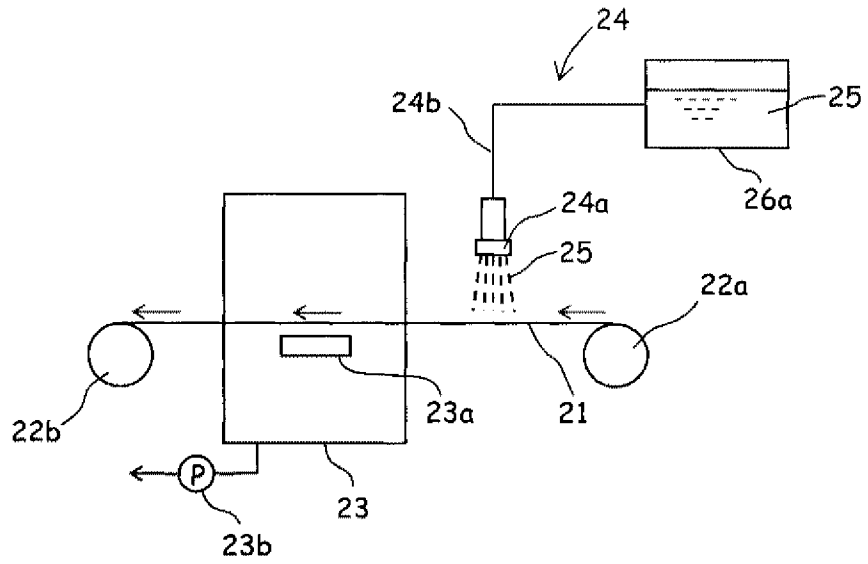
[図5]



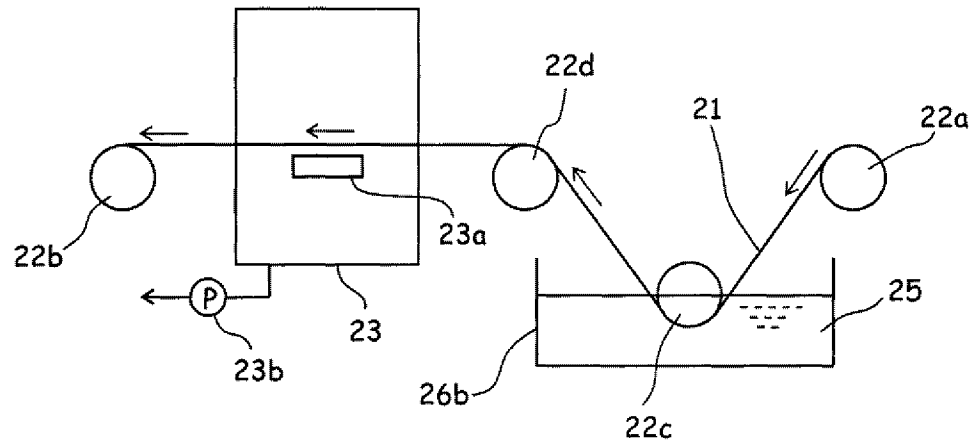
[図6]



[図7]


24
24b
25
26a
24a
25
22a
22b
23a
21
P
23
23b

[図8]


22d
21
22a
22b
23a
P
23
23b
25
26b
22c

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/071605

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/39(2006.01)i, *H01M2/16*(2006.01)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, H01M2/16

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-067644 A (Kyoto University), 02 April 2009 (02.04.2009), entire text (Family: none)	1-13
A	JP 2008-091343 A (Sony Corp.), 17 April 2008 (17.04.2008), paragraphs [0031], [0032] (Family: none)	1-13
A	JP 2005-179254 A (Kanto Denka Kogyo Co., Ltd.), 07 July 2005 (07.07.2005), entire text (Family: none)	1-13

☒ 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	Date of mailing of the international search report
20 September, 2013 (20.09.13)	01 October, 2013 (01.10.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/071605

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-022294 A (Toyota Motor Corp.), 22 January 2004 (22.01.2004), entire text (Family: none)	1-13
A	JP 10-060152 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 03 March 1998 (03.03.1998), paragraph [0009] & JP 3539570 B & US 6299653 B1 & EP 921529 A1 & WO 1997/048106 A1	1-13
A	JP 2003-197261 A (Kuraray Co., Ltd.), 11 July 2003 (11.07.2003), paragraph [0012] (Family: none)	1-13
A	JP 2007-106875 A (Nitto Denko Corp.), 26 April 2007 (26.04.2007), entire text (Family: none)	1-13
P,X	WO 2013/099816 A1 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 04 July 2013 (04.07.2013), claims 1 to 8; paragraphs [0037] to [0039] (Family: none)	1-13
P,A	WO 2013/069791 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 16 May 2013 (16.05.2013), paragraphs [0073] to [0077] (Family: none)	1-13

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０７１６０５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/39(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/39, H01M2/16

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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）

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
A	JP 2009-067644 A (国立大学京都大学) 2009.04.02, 全文（ファミリーなし）	1-13
A	JP 2008-091343 A (ソニー株式会社) 2008.04.17, 【0031】,【0032】（ファミリーなし）	1-13
A	JP 2005-179254 A (関東電化工業株式会社) 2005.07.07, 全文（ファミリーなし）	1-13

☑　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	国際調査報告の発送日
２０．０９．２０１３	０１．１０．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｘ　９２７１
冨士　美香
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

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	JP 2004-022294 A（トヨタ自動車株式会社）2004.01.22, 全文（ファミリーなし）	1-13
A	JP 10-060152 A（旭化成工業株式会社）1998.03.03, 【0009】 & JP 3539570 B & US 6299653 B1 & EP 921529 A1 & WO 1997/048106 A1	1-13
A	JP 2003-197261 A（株式会社クラレ）2003.07.11, 【0012】（ファミリーなし）	1-13
A	JP 2007-106875 A（日東電工株式会社）2007.04.26, 全文（ファミリーなし）	1-13
P，X	WO 2013/099816 A1（住友電気工業株式会社）2013.07.04, 請求の範囲1-8，［0037］-［0039］（ファミリーなし）	1-13
P，A	WO 2013/069791 A1（旭硝子株式会社）2013.05.16, 【0073】-【0077】（ファミリーなし）	1-13