(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 9 月 12 日(12.09.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/136357 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/39 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/084043

(22) 国際出願日: 2013 年 12 月 19 日(19.12.2013)

(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 2013-047169 2013 年 3 月 8 日(08.03.2013) 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３３号 Osaka (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). 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). 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). 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).

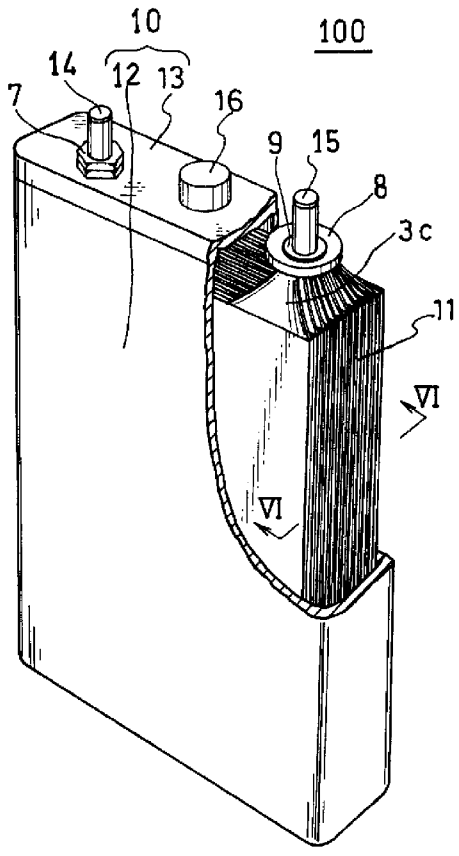
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,

[続葉有]

WO 2014/136357 A1

(54) **Title**: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR SODIUM MOLTEN SALT BATTERIES, POSITIVE ELECTRODE FOR SODIUM MOLTEN SALT BATTERIES, AND SODIUM MOLTEN SALT BATTERY

(54) 発明の名称 : ナトリウム溶融塩電池用正極活物質、ナトリウム溶融塩電池用正極およびナトリウム溶融塩電池



(57) **Abstract**: A positive electrode active material for sodium molten salt batteries, which contains a sodium-containing metal oxide that is capable of electrochemically absorbing and desorbing sodium ions, and which has a mass ratio of sodium carbonate of 500 ppm or less.

(57) 要約: 電気化学的にナトリウムイオンを吸蔵および放出可能であるナトリウム含有金属酸化物を含み、炭酸ナトリウムの質量割合が５００ｐｐｍ以下である、ナトリウム溶融塩電池用正極活物質。

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 ：

ナトリウム溶融塩電池用正極活物質、ナトリウム溶融塩電池用正極およびナトリウム溶融塩電池

技術分野

[0001] 本発明は、ナトリウムイオン伝導性を有する溶融塩を電解質として含むナトリウム溶融塩電池に関し、特にナトリウム溶融塩電池の正極活物質の改良に関する。

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、リチウムイオン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。

[0003] そこで、難燃性の溶融塩を電解質として用いる溶融塩電池の開発が進められている。溶融塩は、熱安定性に優れており、安全性の確保が比較的容易であり、かつ、高温域での継続的使用にも適している。また、溶融塩電池は、リチウム以外の安価なアルカリ金属（特にナトリウム）をカチオンとする溶融塩を電解質として使用することができるため、製造コストも安価である。

[0004] なお、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。溶融塩は、イオン伝導性を有する液体（イオン性液体）である。

[0005] ナトリウムをイオン伝導のキャリアとして利用する溶融塩電池（以下、ナトリウム溶融塩電池と称する）の正極には、正極活物質として、例えば、亜

クロム酸ナトリウムのようなナトリウム含有金属酸化物が使用されている。亜クロム酸ナトリウムは、例えば、酸化クロムと炭酸ナトリウムとを混合し、所定の温度、時間で加熱することで得られる。正極は、例えば、正極活物質と、導電性炭素材料と、バインダとを含む合剤を用いて形成できる。

[0006] ナトリウム溶融塩電池においては、電池内に過剰な水分が存在すると、電極反応に寄与しない副反応が起こることがある。副反応としては、例えば、溶融塩の加水分解反応が挙げられる。溶融塩の加水分解反応が起こると、ガスが発生したり、反応生成物が抵抗成分となって円滑な電極反応を阻害したりすることがある。そこで、溶融塩の副反応を抑制する観点から、電池内の水分量を低減するための種々の検討が行われている（例えば、特許文献１参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２０１２－１６２４１６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかし、電池内の水分量を低減するだけでは、副反応を十分に抑制することは困難である。最近の検討により、電池内の水分量が低減されることで、正極活物質に残存する炭酸ナトリウムに由来する副反応が顕在化することが判明してきている。例えば、充電により正極電位が３Ｖ程度にまで達すると、正極において、導電性炭素材料と炭酸ナトリウムとが反応して、炭酸ガスが発生する。この反応は、以下の反応式で示される。

[0009] $2Na_2CO_3+C \rightarrow 4Na^{+}+3CO_2$

[0010] 炭酸ガスが過剰に発生すると、電池内圧が上昇し、電池の信頼性の低下に繋がる。また、炭酸ナトリウムとの副反応によって導電性炭素材料が消費されると、電池特性の低下を招く。従って、電池特性および信頼性の向上の観点から、正極活物質に含まれる炭酸ナトリウムの残存量を低減することが非

常に重要である。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明の一局面は、電気化学的にナトリウムイオンを吸蔵および放出可能であるナトリウム含有金属酸化物を含み、炭酸ナトリウムの質量割合が５００ｐｐｍ以下である、ナトリウム溶融塩電池用正極活物質に関する。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、正極活物質に含まれる炭酸ナトリウムの残存量が低減されていることから、炭酸ナトリウムに由来する充放電反応に寄与しない副反応を抑制することができる。よって、優れた電池特性および信頼性を有するナトリウム溶融塩電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [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。

発明を実施するための形態

[0014] ［発明の実施形態の説明］

最初に本発明の実施形態の内容を列記して説明する。

本発明の一局面は、電気化学的にナトリウムイオンを吸蔵および放出可能であるナトリウム含有金属酸化物を含み、炭酸ナトリウムの質量割合が５００ｐｐｍ以下である、ナトリウム溶融塩電池用正極活物質に関する。このようなナトリウム溶融塩電池用正極活物質によれば、溶融塩電池に特有の環境下においても、副反応が抑制され、ナトリウム溶融塩電池の電池特性および信頼性が向上する。

[0015] ナトリウム含有金属酸化物は、一般式：$Na_{1-x}M^1_xCr_{1-y}M^2_yO_2$（$0 \leqq x \leqq 2/3$、$0 \leqq y \leqq 0.7$であり、$M^1$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る）で表される化合物であることが好ましい。このようなナトリウム含有金属酸化物を含む正極活物質は、低コストであるとともに、充放電に伴う構造変化の可逆性に優れているため、サイクル特性に特に優れたナトリウム溶融塩電池を得ることができる。

[0016] また、本発明の他の局面は、正極集電体および正極集電体に付着した正極活物質層を含み、正極活物質層が、上記の正極活物質と、導電性炭素材料とを含む、ナトリウム溶融塩電池用正極に関する。このような正極によれば、炭酸ナトリウムと導電性炭素材料との副反応が十分に抑制されるため、サイクル特性および信頼性に優れたナトリウム溶融塩電池を得ることができる。

[0017] 上記のナトリウム溶融塩電池用正極に含まれる炭酸ナトリウムの質量割合についても、５００ｐｐｍ以下であることが好ましい。正極に含まれる炭酸ナトリウムの質量割合を５００ｐｐｍ以下に制限することで、副反応を抑制する効果を得やすくなる。

[0018] また、正極に含まれる水分の質量割合は２００ｐｐｍ以下であることが好ましい。これにより、電池内の水分量が低減され、ナトリウム溶融塩電池のイオン伝導を担うキャリアであるナトリウムイオンと水分との反応が抑制される。したがって、炭酸ナトリウムを低減することによるガス発生を抑制する効果が顕著となる。

[0019] 本発明の更に他の局面は、正極、負極、正極と負極との間に介在するセパレータおよび電解質を含み、電解質が、少なくともナトリウムイオンを含む溶融塩であり、正極が、上記のナトリウム溶融塩電池用正極である、ナトリウム溶融塩電池に関する。

[0020] 電解質に含まれるナトリウムイオン濃度が、電解質に含まれるカチオンの２モル％以上、更には５モル％以上を占めている場合、炭酸ガスが発生しやすくなる傾向がある。この原因は、必ずしも明確ではないが、電解質として溶融塩を用いる電池の作動温度が比較的高くなることが関連しているものと

推測される。

[0021] 具体的には、ナトリウムイオン濃度が高くなると、微小なナトリウムデンドライト（金属ナトリウム）が生成しやすくなり、ナトリウムと導電性炭素材料との副反応が促進されるものと推測される。また、電池の作動温度が比較的高くなると、副反応が更に促進されるものと考えられる。従って、電解質に含まれるカチオンの２モル％以上、更には５モル％以上がナトリウムイオンで占めている場合には、正極活物質に含まれる炭酸ナトリウムの質量割合を５００ｐｐｍ以下とすることが特に重要となる。

[0022] 本発明の一実施の形態において、ナトリウム溶融塩電池の設計容量は、１０Ａｈ以上である。本発明に係る正極活物質は、炭酸ナトリウムの残存量が十分に低減されているため、ガス発生の影響を受けやすい比較的大型のナトリウム溶融塩電池においても、優れたサイクル特性および信頼性が得られる。

[0023] ［発明の実施形態の詳細］

本発明の一局面は、ナトリウムをイオン伝導のキャリアとして利用するナトリウム溶融塩電池に用いられる正極活物質を包含する。ただし、正極活物質は、電気化学的にナトリウムイオンを吸蔵および放出可能であるナトリウム含有金属酸化物を含む。

[0024] ナトリウム含有金属酸化物は、例えば、炭酸ナトリウムと金属酸化物とを混合し、所定の条件で加熱することで得られる。このとき、生成物であるナトリウム含有金属酸化物には、通常、原料の炭酸ナトリウムが相当量残存する。しかし、充電によって正極電位が３Ｖ程度に達すると、正極活物質に残存する炭酸ナトリウムと、正極に導電材として含まれる導電性炭素材料との副反応により、炭酸ガスが発生する。また、ナトリウム溶融塩電池の一般的な使用温度である９０℃前後の環境下においては、副反応が顕在化しやすい。正極活物質に含まれる炭酸ナトリウムの残存量が過剰であるほど、副反応の影響が大きくなり、電池特性や信頼性の低下に繋がる。

[0025] そこで、本発明では、ナトリウム溶融塩電池用正極活物質における炭酸ナ

トリウムの残存量を５００ｐｐｍ以下にまで低減している。このような正極活物質を用いた溶融塩電池は、副反応が顕在化しやすいナトリウム溶融塩電池に特有の使用環境下においても、優れた電池特性および信頼性を示す。正極活物質における炭酸ナトリウムの質量割合は、電池特性および信頼性の更なる向上の観点から、１００ｐｐｍ以下まで低減されることがより好ましい。

[0026] 正極活物質に残存する炭酸ナトリウムの質量割合は、例えばイオンクロマトグラフ法により求めることができる。

具体的には、イオン交換水と正極活物質とを混合し、正極活物質に含まれる炭酸ナトリウムをイオン交換水に溶解させて測定用試料を得る。その後、測定用試料における炭酸イオン（CO_3^{2-}）濃度をイオンクロマトグラフィにより測定することで、正極活物質に残存する炭酸ナトリウムの質量割合を求めることができる。

[0027] ナトリウム含有金属酸化物は、ナトリウムイオンが挿入、脱離可能な層間隔を有する層状構造を有することが好ましい。このようなナトリウム含有金属酸化物としては、例えば、亜クロム酸ナトリウム（$NaCrO_2$）を用いることができる。亜クロム酸ナトリウムは、ＣｒまたはＮａの一部が他元素で置換されていてもよく、例えば、一般式：$Na_{1-x}M^1_xCr_{1-y}M^2_yO_2$（$0 \leqq x \leqq 2/3$、$0 \leqq y \leqq 0.7$、$M^1$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る）で表される化合物であることが好ましい。上記の一般式において、ｘは、$0 \leqq x \leqq 0.5$を満たすことがより好ましく、M^1およびM^2は、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種であることが好ましい。なお、M^1はＮａサイト、M^2はＣｒサイトを占める元素である。

[0028] また、ナトリウム含有金属酸化物として、鉄マンガン酸ナトリウム（$Na_{2/3}Fe_{1/3}Mn_{2/3}O_2$など）を用いることもできる。鉄マンガン酸ナトリウムのＦｅ、ＭｎまたはＮａの一部は、他元素で置換されていてもよい。例えば、一般式：$Na_{2/3-x}M^3_xFe_{1/3-y}Mn_{2/3-z}M^4_{y+z}O_2$（$-1/3 \leqq x \leqq 2/3$、$0 \leqq y \leqq$

１／３、０≦ｚ≦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る）で表される化合物であることが好ましい。上記の一般式において、ｘは、０≦ｘ≦１／３を満たすことがより好ましい。M^3は、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種であることが好ましく、M^4は、Ｎｉ、ＣｏおよびＡｌよりなる群から選択される少なくとも１種であることが好ましい。なお、M^3はＮａサイト、M^4はＦｅまたはＭｎサイトを占める元素である。

[0029] また、ナトリウム含有金属酸化物として、Na_2FePO_4F、$NaVPO_4F$、$NaCoPO_4$、$NaNiPO_4$、$NaMnPO_4$、$NaMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$、$NaMn_{0.5}Ni_{0.5}O_2$などを用いることもできる。

ナトリウム含有金属酸化物は、１種を単独で用いてもよく、複数種を組み合わせて用いてもよい。

[0030] 正極活物質の粒子の平均粒径（体積粒度分布の累積体積５０％における粒径Ｄ50）は、２μｍ以上、２０μｍ以下であることが好ましい。このような正極活物質は、原料の反応性が高く、残存する炭酸ナトリウムの量をより低減しやすい。平均粒径Ｄ50は、例えば、レーザ回折式の粒度分布測定装置を用いて、レーザ回折散乱法によって測定される値であり、以下も同様である。

[0031] 以下、ナトリウム溶融塩電池用正極活物質の製造法の一例について説明する。

炭酸ナトリウムと、所要の金属を含む金属化合物（酸化物、水酸化物等）とを混合する。得られる正極活物質における炭酸ナトリウムの残存量を十分に低減する観点から、炭酸ナトリウムと金属化合物との原料混合物において、金属化合物の量を、化学量論量より０～３モル％大きくすることが望ましい。原料混合物を、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気中で、所定の条件で加熱することで、ナトリウム含有金属酸化物を含む正極活物質が得られる。不活性雰囲気の圧力は、８．１×10^4Ｐａ～１．２×10^5Ｐａ（０．８ａｔｍ～１．２ａｔｍ）が好ましく、９．１×10^4Ｐａ～１．１×10^5Ｐａ（０．

９ａｔｍ～１．１ａｔｍ）がより好ましい。例えば、加熱温度は８５０℃～９５０℃であることが好ましく、８５０℃～９００℃がより好ましい。加熱時間は３時間～２０時間が好ましく、５時間～１０時間がより好ましい。

[0032] 金属化合物の平均粒径Ｄ50は、０．０５μｍ以上、５μｍ以下であることが好ましく、０．１μｍ以上、３μｍ以下であることがより好ましい。このような金属化合物は反応性が高く、正極活物質の生成反応において、より多くの炭酸ナトリウムが消費されやすい。

したがって、正極活物質に残存する炭酸ナトリウムの量をより低減しやすい。

[0033] 炭酸ナトリウムの平均粒径Ｄ50は、０．０５μｍ以上、５μｍ以下であることが好ましく、０．１μｍ以上、３μｍ以下であることがより好ましい。このような炭酸ナトリウムは反応性が高く、正極活物質の生成反応において、その多くが消費されやすい。したがって、正極活物質に残存する炭酸ナトリウムの量をより低減しやすい。

[0034] 次に、ナトリウム含有金属酸化物の一種である亜クロム酸ナトリウムを含む正極活物質を例に、その製造法をより詳細に説明する。

亜クロム酸ナトリウム（$NaCrO_2$）を含む正極活物質は、化学量論量基準で、炭酸ナトリウム量より酸化クロムを０～３モル％、更に好ましくは０．５モル％～１モル％過剰に含む原料混合物を、所定の条件で加熱することで得られる。なお、過剰分の酸化クロムは、未反応のまま正極活物質中に存在することとなるが、電池特性にはほとんど影響しない。

[0035] すなわち、原料混合物は、ナトリウム１モルに対してクロムを１モル～１．０３モル、更に好ましくは１．００５モル～１．０１モル含むことが好ましい。原料混合物におけるクロムの量に応じて、温度や時間などの条件を制御して原料混合物を加熱することで、炭酸ナトリウムの質量割合が５００ｐｐｍ以下である正極活物質を得ることができる。

[0036] 次に、ナトリウム溶融塩電池およびナトリウム溶融塩電池用正極の各構成要素について具体的に説明する。

［正極］

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。

ナトリウム溶融塩電池用正極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。

[0037] 正極に含まれる水分の質量割合は２００ｐｐｍ以下であることが望ましい。例えば、正極を９０℃～２００℃の温度で、２時間～２４時間減圧乾燥させることで、正極の水分の質量割合を２００ｐｐｍ以下にまで低減することができる。乾燥雰囲気の圧力は、例えば１０Ｐａ以下であり、好ましくは１Ｐａ以下に制御される。

[0038] このような方法は、簡易であり、製造コストを増大させない点で有利である。処理雰囲気を減圧環境とする前に、処理雰囲気の空気を予め不活性ガス（例えば窒素、ヘリウム、アルゴン）や露点温度－５０℃以下のドライエアーに置換しておくことで、より効果的に正極から水分を除去することができる。

[0039] 正極に含まれる水分の質量割合は、カールフィッシャー法により測定される水分量である。また、正極の水分量は、正極集電体と正極活物質層との合計における水分量である。

具体的には、試料である正極を、陰極液とともに、水分量測定装置のセルに投入し、水分を測定する。陰極液には、アルコール、塩基、二酸化硫黄、ヨウ化物イオンなどが含まれている。カールフィッシャー法は、容量滴定法と電量滴定法とに分類されるが、ここでは、分析精度の高い電量滴定法を採用する。また、水分量測定機器には、市販のカールフィッシャー水分計（例えば京都電子工業（株）製のＭＫＣ－６１０）を用いることができる。

[0040] 正極に含まれる水分の質量割合は、窒素雰囲気中で、新鮮な陰極液で満たされた水分量測定装置のセルに試料を投入して測定する。試料の重量は、例

えば０．０５ｇ～５ｇの範囲内とすればよい。

[0041] 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。導電性炭素材料は、良好な導電経路を確保しやすいものの、正極活物質に残存する炭酸ナトリウムとの間での副反応の原因となる。しかし、本発明においては、炭酸ナトリウムの残存量を大きく低減しているため、副反応を十分に抑制しつつ、良好な導電性を確保することができる。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質量部～１５質量部が好ましく、３質量部～８質量部がより好ましい。

[0042] 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、ポリイミド、ポリアミドイ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（ＰＶＤＦ）、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－ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン－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質量部～１０質量部が好ましく、３質量部～５質量部がより好ましい。

[0043] 通常、正極活物質に含まれる炭酸ナトリウムの質量割合を５００ｐｐｍ以下に制限することで、正極全体に含まれる炭酸ナトリウムの質量割合も５００ｐｐｍに制限される。ただし、導電性炭素材料または結着剤が微量の炭酸ナトリウムを含有している場合、正極全体に含まれる炭酸ナトリウム量はその分多くなる。このような場合でも、正極に含まれる炭酸ナトリウムの質量割合を５００ｐｐｍに制限することが、副反応を効果的に抑制する観点から望ましい。

[0044] 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。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Ｆｅ、Ｓｉ、Ｎｉ、Ｍｎ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１０μｍ～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１００μｍ～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。

[0045] ［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。

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。

負極活物質層３ｂには、例えば、ナトリウム、ナトリウム合金またはナトリウムと合金化可能な金属を用いることができる。このような負極は、例えば、第１金属により形成された負極集電体と、負極集電体の表面の少なくとも一部を被覆する第２金属とを含む。ここで、第１金属は、ナトリウムと合金化しない金属であり、第２金属は、ナトリウムと合金化する金属である。

[0046] 負極に含まれる水分の質量割合は３００ｐｐｍ以下であることが望ましい。例えば、負極を９０℃～２００℃の温度で、２時間～２４時間減圧乾燥させることで、負極の水分の質量割合を３００ｐｐｍ以下にまで低減することができる。乾燥雰囲気の圧力は、例えば１０Ｐａ以下であり、好ましくは１Ｐａ以下に制御される。正極と同様に、処理雰囲気の空気を予め不活性ガスや露点温度－５０℃以下のドライエアーに置換しておくことで、より効果的に水分を除去できる。

負極に含まれる水分の質量割合は、試料として負極を用いること以外、正極と同様にしてカールフィッシャー法により測定すればよい。

[0047] 第１金属により形成された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。第１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、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１０μｍ～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１００μｍ～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。

[0048] 第２金属としては、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、溶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。第２金属により形成された負極活物質層の厚さは、例えば０．０５μｍ～１μｍ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。

[0049] 好ましい負極の一形態としては、アルミニウムまたはアルミニウム合金（第１金属）により形成された負極集電体と、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（第２金属）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。

[0050] 第２金属による負極活物質層は、例えば、第２金属のシートを負極集電体に貼り付けたり、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、第２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、第２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。

[0051] また、負極活物質層３ｂは、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質量部～１０質量部が好ましく、３質量部～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質量部～１５質量部が好ましく、５質量部～１０質量部がより好ましい。

[0052] 負極合剤層を構成する負極活物質としては、熱的安定性や電気化学的安定性の観点から、ナトリウム含有チタン化合物、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。ナトリウム含有チタン化合物としては、チタン酸ナトリウムが好ましく、より具体的には、$Na_2Ti_3O_7$および$Na_4Ti_5O_{12}$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、$Na_{2-x}M^5_xTi_{3-y}M^6_yO_7$（$0 \leqq x \leqq 3/2$、$0 \leqq y \leqq 8/3$、$M^5$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）や、$Na_{4-x}M^7_xTi_{5-y}M^8_yO_{12}$（$0 \leqq x \leqq 11/3$、$0 \leqq y \leqq 14/3$、$M^7$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）などを用いることもできる。ナトリウム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て用いてもよい。ナトリウム含有チタン化合物は、難黒鉛化性炭素と組み合わせて用いてもよい。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。

[0053] 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３μｍ～２０μｍであればよく、５μｍ～１５μｍ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１m^2／ｇ～１０m^2／ｇであればよく、３m^2／ｇ～８m^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て用いてもよい。

[0054] ［電解質（溶融塩）］

電解質（溶融塩）としては、電池の作動温度域（好ましくは９０℃以下、更に好ましくは７０℃以下）でイオン性液体となる塩が使用される。溶融塩は、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少なくとも含む。

[0055] 電解質に含まれるナトリウムイオン濃度は、電解質に含まれるカチオンの２モル％以上、更には５モル％以上を占めていることが好ましい。このような電解質は、優れたナトリウムイオン伝導性を有し、高電流による充放電を行う場合でも、高容量を達成することが容易となる。

[0056] 溶融塩としては、例えば、Ｎ（SO_2X^1）（SO_2X^2）・Ｍ（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のフルオロアルキル基であり、Ｍはアルカリ金属または窒素含有ヘテロ環を有する有機カチオンである）で表される化合物を用いることができる。この場合、Ｎ（SO_2X^1）（SO_2X^2）・Ｍは、少なくともＮ（SO_2X^1）（SO_2X^2）・Ｎａを含む。

[0057] ナトリウム溶融塩電池において、正極と負極との間にはセパレータが介在しており、セパレータの空隙内には溶融塩が含浸されている。電池作製前の溶融塩に含まれる水分量は、例えば質量比で１００ｐｐｍ以下、更には５０

ｐｐｍ以下、特に１０ｐｐｍ以下とすることが好ましい。このような溶融塩と、それぞれが十分に水分量を低減した正極、負極およびセパレータとを用いることで、ナトリウム溶融塩電池内に含まれる水分量（正極、負極およびセパレータに由来する水分を含む）を、十分に小さく低減することができる。

[0058] X^1およびX^2で表されるフルオロアルキル基においては、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。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。炭素数を１～８とすることで、電解質の融点の上昇を抑制することができ、低粘度のイオン性液体を得るのに有利となる。特に低粘度のイオン性液体を得る観点からは、パーフルオロアルキル基の炭素数は、１～３が好ましく、１または２であるのが更に好ましい。具体的には、X^1およびX^2は、それぞれ独立に、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であればよい。

[0059] また、Ｎ（SO_2X^1）（SO_2X^2）で表されるビススルフォニルア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）アミドアニオン（ＦＳＡ$^-$）；ビス（トリフルオロメチルスルフォニル）アミドアニオン（ＴＦＳＡ$^-$）、ビス（ペンタフルオロエチルスルフォニル）アミドアニオン、フルオロスルフォニルトリフルオロメチルスルフォニルアミドアニオン（Ｎ（FSO_2）（CF_3SO_2））などが挙げられる。

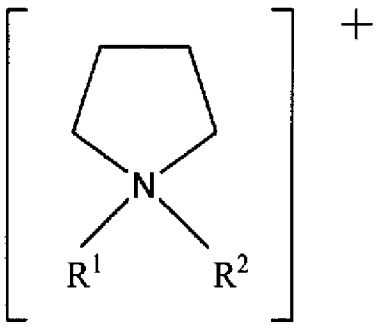
[0060] Ｍで示されるナトリウム以外のアルカリ金属としては、カリウム、リチウム、ルビジウムおよびセシウムが挙げられる。これらのうちでは、カリウムが好ましい。

[0061] Ｍで示される窒素含有ヘテロ環を有する有機カチオンとしては、ピロリジニウム骨格、イミダゾリウム骨格、ピリジニウム骨格、ピペリジニウム骨格等を有するカチオンを用いることができる。これらの中でも、ピロリジニウ

ム骨格を有するカチオンは、融点の低い溶融塩を形成することができ、かつ高温でも安定である点で好ましい。

[0062] ピロリジニウム骨格を有する有機カチオンは、例えば、一般式（１）：

[0063] [化1]



で表される。ただし、R^1およびR^2は、それぞれ独立に、炭素数１～８のアルキル基である。炭素数を１～８とすることで、電解質の融点の上昇を抑制することができ、低粘度のイオン性液体を得るのに有利となる。特に低粘度のイオン性液体を得る観点からは、アルキル基の炭素数は、１～３が好ましく、１または２であるのが更に好ましい。具体的には、R^1およびR^2は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基などであればよい。

[0064] ピロリジニウム骨格を有する有機カチオンの具体例としては、メチルプロピルピロリジニウムカチオン、エチルプロピルピロリジニウムカチオン、メチルエチルピロリジニウムカチオン、ジメチルピロリジニウムカチオン、ジエチルピロリジニウムカチオンなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、複数種を組み合わせて用いてもよい。これらのうちでは、特に熱的安定性および電気化学的安定性が高いことから、メチルプロピルピロリジニウムカチオン（$Py13^+$）が好ましい。

[0065] 溶融塩の具体例としては、ナトリウムイオンとFSA^-との塩（ＮａＦＳＡ）、ナトリウムイオンと$TFSA^-$との塩（ＮａＴＦＳＡ）、$Py13^+$とFSA^-との塩（Ｐｙ１３ＦＳＡ）、$Py13^+$と$TFSA^-$との塩（Ｐｙ１３ＴＦＳＡ）などが挙げられる。

[0066] 溶融塩の融点は、低い方が好ましい。溶融塩の融点を低下させる観点からは、２種以上の塩の混合物を用いるのが好ましい。例えば、ナトリウムと、ビススルフォニルアミドアニオンとの第１塩を用いる場合、ナトリウム以外のカチオンと、ビススルフォニルアミドアニオンとの第２塩と併用することが好ましい。第１塩および第２塩を形成するビススルフォニルアミドアニオンは、同じであっても異なってもよい。

[0067] 第１塩として、ＮａＦＳＡ、ＮａＴＦＳＡなどを用いる場合、第２塩としては、カリウムイオンとFSA^-との塩（ＫＦＳＡ）、カリウムと$TFSA^-$との塩（ＫＴＦＳＡ）などが好ましい。より具体的には、ＮａＦＳＡとＫＦＳＡとの混合物や、ＮａＴＦＳＡとＫＴＦＳＡとの混合物を用いることが好ましい。この場合、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であることが更に好ましい。

[0068] 第１塩としてＰｙ１３の塩を用いる場合、そのような塩は融点が低く、常温でも低粘度である。ただし、ナトリウム塩、カリウム塩などを第２塩として併用することにより、更に低融点となる。第１塩として、Ｐｙ１３ＦＳＡ、Ｐｙ１３ＴＦＳＡなどを用いる場合、第２塩としては、ＮａＦＳＡ、ＮａＴＦＳＡなどが好ましい。より具体的には、Ｐｙ１３ＦＳＡとＮａＦＳＡとの混合物や、Ｐｙ１３ＴＦＳＡとＮａＴＦＳＡとの混合物を用いることが好ましい。この場合、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１塩と第２塩とのモル比（第１塩／第２塩）は、例えば９８／２～８０／２０であればよく、９５／５～８５／１５であることが好ましい。

[0069] 電解質には、溶融塩以外に、様々な添加剤を含ませることができる。ただし、イオン伝導性や熱安定性を確保する観点から、電池内に充填される電解質の９０質量％～１００質量％、更には９５質量％～１００質量％が溶融塩により占められていることが好ましい。

[0070] ［セパレータ］

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、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、溶融塩に含まれるフッ素に対する耐性に優れている。

[0071] セパレータの水分量は、例えば質量比で１０ｐｐｍ～２００ｐｐｍであることが好ましい。このような水分量を有するセパレータは、例えば、９０℃以上（より好ましくは９０℃～３００℃）の乾燥温度で、１０Ｐａ以下、好ましくは１Ｐａ以下、より好ましくは０．４Ｐａ以下の減圧環境中で、乾燥することで得られる。正極や負極と同様に、処理雰囲気の空気を予め不活性ガスや露点温度－５０℃以下のドライエアーに置換しておくことで、より効果的に水分を除去できる。セパレータに含まれる水分の質量割合は、試料としてセパレータを用いること以外、正極および負極と同様にしてカールフィッシャー法により測定すればよい。

[0072] セパレータの厚さは、１０μｍ～５００μｍ、更には２０μｍ～５０μｍ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。

[0073] ［電極群］

溶融塩電池は、上記の正極と負極を含む電極群および電解質を、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。

[0074] 次に、本発明の一実施形態に係るナトリウム溶融塩電池の構造について説明する。ナトリウム溶融塩電池は、正極、負極、正極と負極との間に介在するセパレータおよび電解質を含む。電解質は、少なくともナトリウムイオンを含む溶融塩からなる。なかでも、設計容量が１０Ａｈ以上である比較的大型のナトリウム溶融塩電池は、ガス発生の影響を受けやすいことから、本発明に係る正極活物質を用いることにより、副反応を抑制することが非常に有効である。また、本発明に係る正極活物質は、例えば３３Ａｈ以下、特に１５Ａｈ～３０Ａｈの設計容量を有する比較的大容量のナトリウム溶融塩電池に用いるのに特に有効である。

[0075] ナトリウム溶融塩電池の一実施形態について、図面を参照しながら説明する。ただし、本発明に係るナトリウム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。

[0076] 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。その後、容器本体１２に溶融状態の電解質を注液し、電極群１１を構成するセパレータ１、正極２および負極３の空隙に電解質を含浸させる工程が行われる。あるいは、加熱された溶融状態の電解質（溶融塩）に電極群を含浸し、その後、電解質を含んだ状態の電極群を容器本体１２に収容してもよい。

[0077] 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。

[0078] 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。

[0079] 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。

[0080] 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。

[0081] 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。

実施例

[0082] 《実施例１》

（正極活物質の調製）

平均粒径Ｄ50が２．０μｍの炭酸ナトリウム（Na_2CO_3）と、平均粒径Ｄ50が１．５μｍの酸化クロム（Cr_2O_3）とを、ナトリウムとクロムのモル比が１：１．０１となる量で混合した。得られた混合物を、窒素雰囲気中、９００℃で８時間加熱して、亜クロム酸ナトリウム（$NaCrO_2$）を含む正極活物質を得た。

[0083]（炭酸ナトリウム量の測定）

次に、以下の方法で正極活物質に含まれる炭酸ナトリウムの質量割合を求めた。

所定量のイオン交換水と、得られた正極活物質とを混合して、測定用試料を得た。測定用試料における炭酸イオン（CO_3^{2-}）濃度を、イオンクロマトグラフ（日本ダイオネクス株式会社製のイオンクロマトグラフ分析装置：ＩＣＳ－３０００）により求めたところ、測定できなかった。したがって、正極活物質に含まれる炭酸ナトリウムの質量割合は、測定限界である１ｐｐｍ未満であることがわかった。

[0084]（正極の作製）

得られた正極活物質に対して粉砕、分級を行い、平均粒径を１０μｍとした。平均粒径１０μｍの正極活物質８５質量部、アセチレンブラック（導電性炭素材料）１０質量部およびポリフッ化ビニリデン（結着剤）５質量部を、分散媒であるＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）に分散させ、正極ペーストを調製した。得られた正極ペーストを、厚さ２０μｍのアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥させ、圧延し、所定の寸法に裁断して、両面に厚さ８０μｍの正極活物質層を有する正極を作製した。正極の寸法は、幅４６ｍｍ、長さ４６ｍｍ、総厚１８０μｍとした。

[0085]（負極の作製）

厚さ２０μｍのアルミニウム箔の両面に、厚さ１００μｍのナトリウム金属を貼り付けた。アルミニウム箔には、アルミニウム製の負極リードを溶接した。

[0086]（セパレータ）

厚さ５０μｍ、空隙率９０％のポリオレフィン製のセパレータを準備した。セパレータは、５０×５０ｍｍの寸法に裁断した。

[0087]（電解質）

ナトリウムビス（フルオロスルフォニル）アミド（ＮａＦＳＡ）とカリウムビス（フルオロスルフォニル）アミド（ＫＦＳＡ）とのモル比５６：４４の混合物からなる電解質を調製した。この電解質（溶融塩）の融点は６１℃である。

[0088]（ナトリウム溶融塩電池の作製）

正極、負極およびセパレータを、０．３Ｐａの減圧下で、９０℃以上で加熱して乾燥させた。乾燥は、正極および負極の水分量が、それぞれ５０ｐｐｍおよび３０ｐｐｍになり、セパレータの水分量が１００ｐｐｍになるまで行った。

[0089] 正極、負極およびセパレータの水分量は、それぞれ５ｇを測定試料として、水分量測定装置（京都電子工業株式会社製のＭＫＣ－６１０）を用いてカールフィッシャー法（電量滴定法）により測定した。

[0090] 一方、溶融塩に、露点温度－５０℃以下の雰囲気中で、固体状のナトリウムを、溶融塩１００質量部あたり１０質量部浸漬し、９０℃で攪拌した。その結果、溶融塩の水分量は１ｐｐｍ未満に低減した。

[0091] 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し、電極群を作製した。得られた電極群をアルミニウム製のケースに収容し、ケース内に電解質を注液して、設計容量５００ｍＡｈのナトリウム溶融塩電池を作製した。

[0092]［評価］

（ｉ）サイクル特性

得られたナトリウム溶融塩電池を恒温室内で９０℃になるまで加熱し、温度が安定した状態で、以下の（１）～（３）の条件を１サイクルとして、１０００サイクル充放電を行い、１サイクル目の放電容量に対する１０００サイクル目の放電容量（容量維持率）を求めた。結果を表１に示す。

（１）充電電流０．２Ｃで、充電終止電圧３．５Ｖまで充電

（２）３．５Ｖの定電圧で終止電流０．０１Ｃまで充電

（３）放電電流０．２Ｃで、放電終止電圧２．５Ｖまで放電

[0093] （ii）ガス発生の有無の評価

（i）のサイクル特性評価後の電池の厚さを、ダイヤルゲージを用いて測定した。この厚さを、サイクル特性評価前の電池の厚さと比較することにより、ガスによる電池膨れの有無を確認した。なお、電池膨れが初期厚さの３％未満であるとき、電池膨れ「なし」と判断し、電池膨れが初期厚さの３％以上であるとき、電池膨れ「あり」と判断した。

[0094] 《実施例２》

正極活物質の調製において、炭酸ナトリウムと酸化クロムとを、ナトリウムとクロムのモル比が１：１となる量で混合したこと以外、実施例１と同様にして、正極活物質を調製した。得られた正極活物質に含まれる炭酸ナトリウムの質量割合は、１００ｐｐｍであった。

[0095] 《実施例３》

正極活物質の調製において、加熱時間を５時間としたこと以外、実施例２と同様にして、正極活物質を調製した。得られた正極活物質に含まれる炭酸ナトリウムの質量割合は、４００ｐｐｍであった。

[0096] 《実施例４》

正極活物質の調製において、加熱時間を５時間としたこと以外、実施例１と同様にして、正極活物質を調製した。得られた正極活物質に含まれる炭酸ナトリウムの質量割合は、２００ｐｐｍであった。

[0097] 《実施例５》

正極活物質の調製において、加熱温度を８５０℃としたこと以外、実施例１と同様にして、正極活物質を調製した。得られた正極活物質に含まれる炭酸ナトリウムの質量割合は、５００ｐｐｍであった。

[0098] 《比較例１》

正極活物質の調製において、加熱温度を８５０℃とし、加熱時間を５時間

としたこと以外、実施例２と同様にして、正極活物質を調製した。得られた正極活物質に含まれる炭酸ナトリウムの質量割合は、０．１％（１０００ｐｐｍ）であった。

[0099] 《比較例２》

正極活物質の調製において、炭酸ナトリウムと酸化クロムとを、ナトリウムとクロムのモル比が１：０．９９となる量で混合したこと以外、実施例１と同様にして、正極活物質を調製した。得られた正極活物質に含まれる炭酸ナトリウムの質量割合は、９００ｐｐｍであった。

[0100] 《比較例３》

正極活物質の調製において、加熱温度を８５０℃としたこと以外、実施例２と同様にして、正極活物質を調製した。得られた正極活物質に含まれる炭酸ナトリウムの質量割合は、６００ｐｐｍであった。

[0101] 上記の正極活物質を用いたこと以外、実施例１と同様にして各ナトリウム溶融塩電池を作製し、同様の評価を行った。結果を表１に示す。

[0102] [表1]

	混合比(モル比)		加熱条件		正極活物質におけるNa_2CO_3の質量割合	ガスによる電池膨れ	サイクル特性 1000サイクル後の容量維持率
	Na_2CO_3	Cr_2O_3	温度	時間			
実施例1	1.00	1.01	900℃	8h	N.D.	なし	90%
実施例2	1.00	1.00	900℃	8h	100ppm	なし	89%
実施例3	1.00	1.00	900℃	5h	400ppm	なし	86%
実施例4	1.00	1.01	900℃	5h	200ppm	なし	88%
実施例5	1.00	1.01	850℃	8h	500ppm	なし	84%
比較例1	1.00	1.00	850℃	5h	0.1%	あり	60%
比較例2	1.00	0.99	900℃	8h	900ppm	あり	68%
比較例3	1.00	1.00	850℃	8h	600ppm	あり	75%

[0103] 表１より、正極活物質に含まれる炭酸ナトリウムの質量割合が５００ｐｐｍ以下である実施例１～５のナトリウム溶融塩電池は、いずれも電池膨れがみられなかった。また、実施例１～５の電池は、いずれも優れたサイクル特性を示した。これは、炭酸ナトリウムの質量割合を低減したことで、炭酸ナ

トリウムに由来する副反応が十分に抑制されたためであると考えられる。

[0104] 一方、正極活物質に含まれる炭酸ナトリウムの質量割合が５００ｐｐｍを超える比較例１～３のナトリウム溶融塩電池は、いずれも多量の炭酸ガスが発生したことによると思われる、電池の膨れが確認された。また、比較例１～３の電池は、いずれも、実施例１～５の電池に比べて容量維持率が大きく低下していた。これは、正極に含まれる導電性炭素材料が、正極活物質に残存する炭酸ナトリウムと反応して失われ、十分な導電経路を確保できなくなったためと考えられる。

産業上の利用可能性

[0105] 本発明に係るナトリウム溶融塩電池用正極活物質によれば、炭酸ナトリウムと導電性炭素材料の副反応に由来する炭酸ガスの発生が抑制されるため、優れたサイクル特性および信頼性を有するナトリウム溶融塩電池を提供することができる。本発明に係るナトリウム溶融塩電池は、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

[0106] １：セパレータ

２：正極

２ａ：正極集電体

２ｂ：正極活物質層

２ｃ：正極リード片

３：負極

３ａ：負極集電体

３ｂ：負極活物質層

３ｃ：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

１００：溶融塩電池

請求の範囲

[請求項1] 電気化学的にナトリウムイオンを吸蔵および放出可能であるナトリウム含有金属酸化物を含み、炭酸ナトリウムの質量割合が５００ｐｐｍ以下である、ナトリウム溶融塩電池用正極活物質。

[請求項2] 前記ナトリウム含有金属酸化物が、一般式：$Na_{1-x}M^1_xCr_{1-y}M^2_yO_2$（$0 \leqq x \leqq 2/3$、$0 \leqq y \leqq 0.7$であり、$M^1$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る）で表される化合物である、請求項１に記載のナトリウム溶融塩電池用正極活物質。

[請求項3] 正極集電体および前記正極集電体に付着した正極活物質層を含み、

前記正極活物質層が、請求項１または請求項２に記載の正極活物質と、導電性炭素材料とを含む、ナトリウム溶融塩電池用正極。

[請求項4] 前記正極に含まれる炭酸ナトリウムの質量割合が５００ｐｐｍ以下である、請求項３に記載のナトリウム溶融塩電池用正極。

[請求項5] 前記正極に含まれる水分の質量割合が２００ｐｐｍ以下である、請求項３または請求項４に記載のナトリウム溶融塩電池用正極。

[請求項6] 正極、負極、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータおよび電解質を含み、

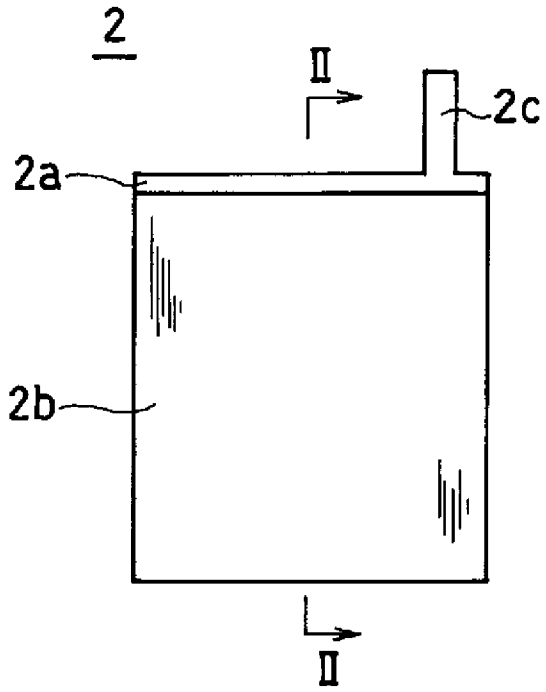
前記電解質が、少なくともナトリウムイオンを含む溶融塩であり、

前記正極が、請求項３～請求項５のいずれか１項に記載のナトリウム溶融塩電池用正極である、ナトリウム溶融塩電池。

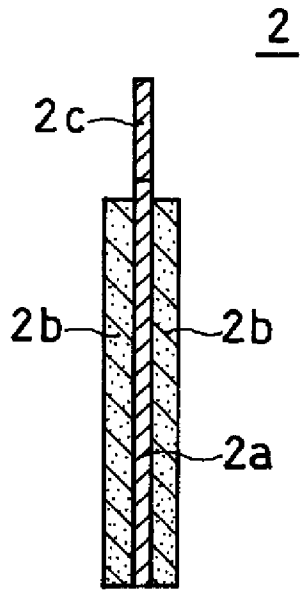
[請求項7] 前記電解質に含まれる前記ナトリウムイオンの濃度が、前記電解質に含まれるカチオンの２モル％以上を占めている、請求項６に記載のナトリウム溶融塩電池。

[請求項8] 設計容量が、１０Ａｈ以上である、請求項６または請求項７に記載のナトリウム溶融塩電池。

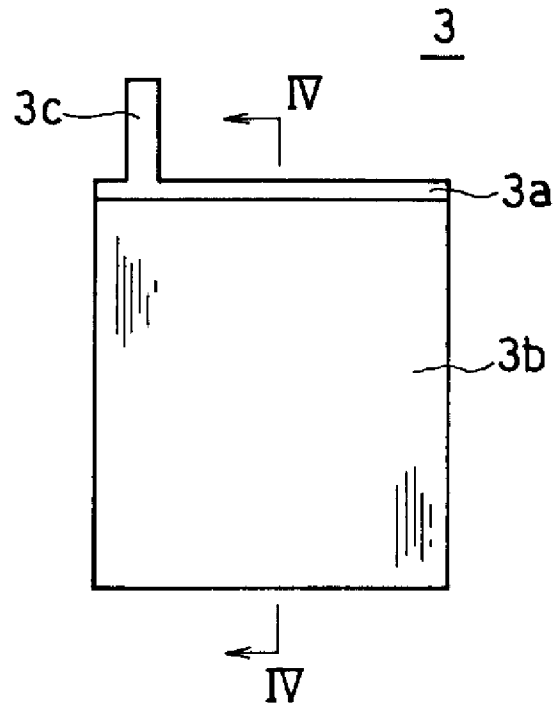
[図1]



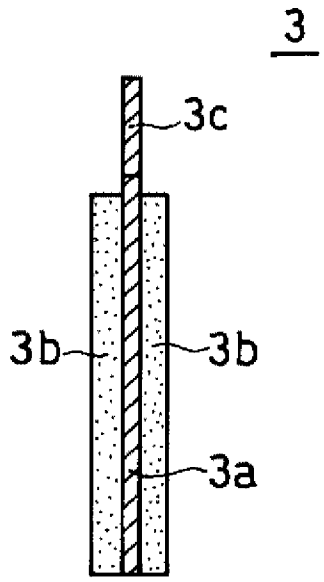
[図2]



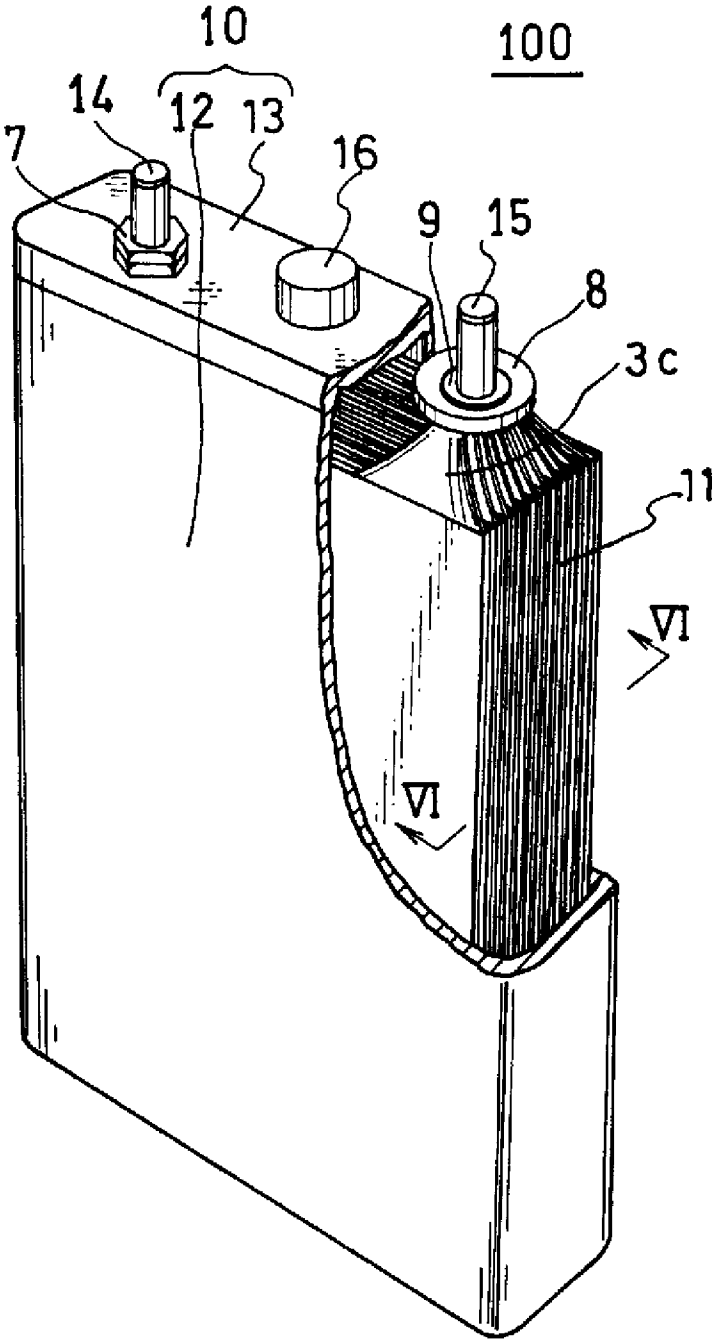
[図3]



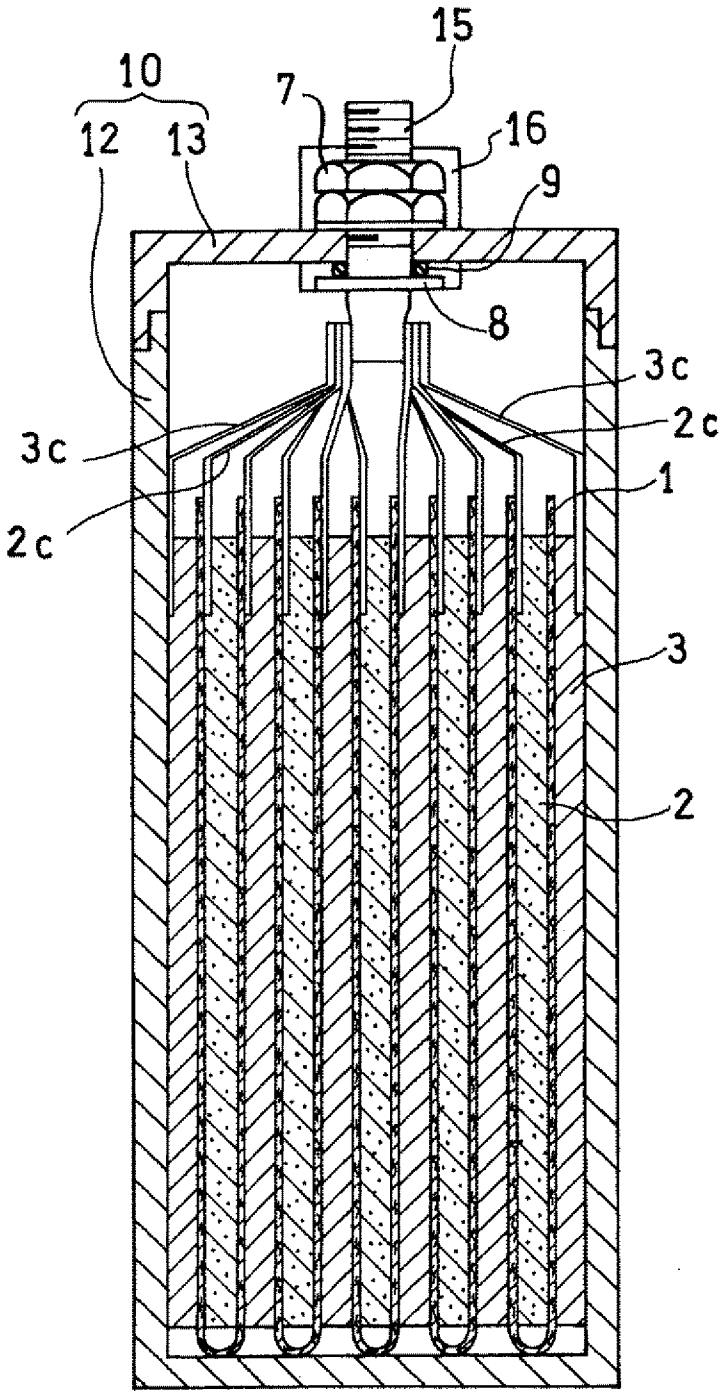
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/084043

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/39(2006.01)i, *H01M4/62*(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, H01M4/62

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2012-41237 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 01 March 2012 (01.03.2012), paragraphs [0009], [0020] to [0027] (Family: none)	1-2 3-8
Y	WO 2011/111566 A1 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 15 September 2011 (15.09.2011), paragraphs [0047] to [0049] & JP 2011-192474 A & US 2012/0129056 A1 & EP 2477269 A1 & CN 102484287 A & CA 2776741 A & KR 10-2013-0012005 A & TW 201140922 A	3-8

☒ 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
03 February, 2014 (03.02.14)	10 February, 2014 (10.02.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/084043

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 2012-248320 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 13 December 2012 (13.12.2012), entire text; all drawings (Family: none)	3-8
A	WO 2011/108716 A1 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 09 September 2011 (09.09.2011), entire text; all drawings & JP 2011-187226 A & US 2012/0208079 A1 & EP 2544267 A1 & CA 2791675 A & CN 102844910 A & KR 10-2013-0012008 A & TW 201218488 A	3-8
A	WO 2012/073653 A1 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 07 June 2012 (07.06.2012), entire text; all drawings & JP 2012-134126 A & CA 2819138 A & CN 103229345 A & TW 201232874 A	3-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０８４０４３

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, H01M4/62(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, H01M4/62

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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
X Y	JP 2012-41237 A (住友電気工業株式会社) 2012.03.01, 【0009】, 【0020】-【0027】 (ファミリーなし)	1-2 3-8
Y	WO 2011/111566 A1 (住友電気工業株式会社) 2011.09.15, [0047]-[0049] & JP 2011-192474 A & US 2012/0129056 A1 & EP 2477269 A1 & CN 102484287 A & CA 2776741 A & KR 10-2013-0012005 A & TW 201140922 A	3-8

☑　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
０３．０２．２０１４	１０．０２．２０１４

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　４１４５
小森　重樹
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 2012-248320 A (住友電気工業株式会社) 2012.12.13, 全文,全図 (ファミリーなし)	3-8
A	WO 2011/108716 A1 (住友電気工業株式会社) 2011.09.09, 全文,全図 & JP 2011-187226 A & US 2012/0208079 A1 & EP 2544267 A1 & CA 2791675 A & CN 102844910 A & KR 10-2013-0012008 A & TW 201218488 A	3-8
A	WO 2012/073653 A1 (住友電気工業株式会社) 2012.06.07, 全文,全図 & JP 2012-134126 A & CA 2819138 A & CN 103229345 A & TW 201232874 A	3-8