(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 11 月 13 日(13.11.2014)

W 画P O | P C T

(10) 国際公開番号
WO 2014/181571 A1

(51) 国際特許分類：
H01M 10/054 (2010.01) H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 10/0568 (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2014/055397

(22) 国際出願日： 2014 年 3 月 4 日 (04.03.2014)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2013-100495 2013 年 5 月 10 日 (10.05.2013) 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 (NAZAWA, 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). 今﨑 瑛子 (IMAZAKI, Eiko); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 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).

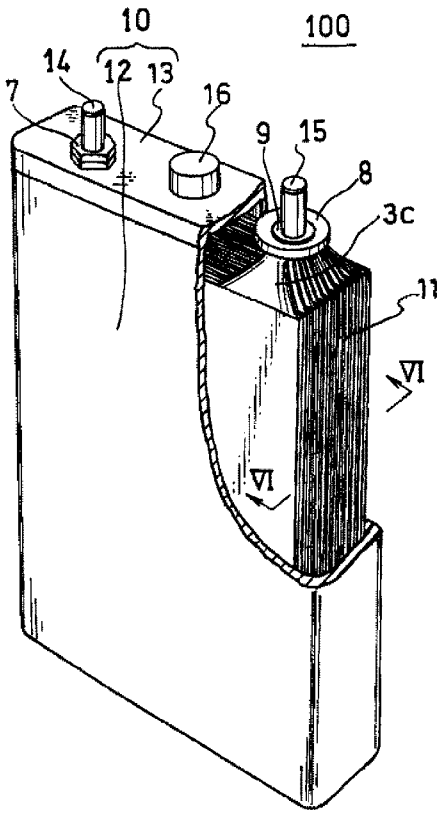
(74) 代理人：中田 元己，外 (NAKATA, Motomi et al); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP).

(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: SODIUM MOLTEN SALT BATTERY, AND MOLTEN SALT ELECTROLYTE AND IONIC LIQUID USED IN SAME

(54) 発明の名称：ナトリウム溶融塩電池およびこれに用いる溶融塩電解質またはイオン性液体



(57) Abstract: Provided is a sodium molten salt battery, which has excellent storage characteristics and charge/discharge cycle characteristics. This sodium molten salt battery comprises: a positive electrode that contains a positive electrode active material; a negative electrode that contains a negative electrode active material; and a molten salt electrolyte that contains a sodium salt and an ionic liquid in which the sodium salt is dissolved. The ionic liquid contains a salt of an anion and a pyrrolidinium cation having a methyl group and an alkyl group with 2-5 carbon atoms at the 1-position. The content of 1-methyl pyrrolidine in the molten salt electrolyte is 100 ppm by mass or less.

(57) 要約：保存特性および充放電サイクル特性に優れたナトリウム溶融塩電池を提供する。正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、ナトリウム塩およびナトリウム塩を溶解させるイオン性液体を含む溶融塩電解質と、を含み、イオン性液体が、メチル基および炭素数2～5のアルキル基を1位に有するピロリジニウムカチオンと、アニオンとの塩を含み、溶融塩電解質における1―メチルピロリジンの含有量が、質量割合で100ppm以下である、ナトリウム溶融塩電池。

WO 2014/181571 A1

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肯^: 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/く(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およびこれに用いる溶融塩電解質またはイオン性液体

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電解質を含むナトリウム溶融塩電池に関し、特に溶融塩電解質または溶融塩電解質に含まれるイオン性液体の改良に関する。

背景技術

[0002] 近年、電気エネルギーを蓄えることができる高エネルギー密度の電池として、非水電解質二次電池の需要が拡大している。非水電解質二次電池の中でも、難燃性の溶融塩電解質を用いる溶融塩電池は、熱安定性に優れるというメリットがある。特に、ナトリウムイオン伝導性を有する溶融塩電解質を用いるナトリウム溶融塩電池は、安価な原料から製造できるため、次世代二次電池として有望視されている。

[0003] 溶融塩電解質の主成分としては、有機オニウムカチオンとアニオンとの塩であるイオン性液体が有望である。例えば、特許文献１は、ピロリジニウムカチオンを始めとする様々な有機オニウムカチオン含むイオン性液体を提案している。しかし、イオン性液体の開発は、歴史が浅く、現状では様々な微量成分を不純物として含むイオン性液体が用いられている。また、不純物が溶融塩電池に及ぼす影響については、ほとんど研究が行われておらず、未知の領域となっている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１ :特開２０１２_１３４１２６号公報

発明の概要

発明が解決しょうとする課題

[0005] イオン性液体の中でも、メチル基および炭素数２～５のアルキル基を１位に有するピロリジニウムカチオンを含む塩は、耐熱性が高く、かつ低粘度であるため、溶融塩電解質の主成分として有望である。しかし、メチル基および炭素数２～５のアルキル基を１位に有するピロリジニウムカチオンを含むイオン性液体を用いると、ナトリウム溶融塩電池の保存時および充放電サイクルを繰り返す際に、電池内部でガスが発生する。これにより、充放電容量が徐々に減少する。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、メチル基および炭素数２～５のアルキル基を１位に有するピロリジニウムカチオンを含む様々なイオン性液体の不純物を分析するとともに、分析したイオン性液体を含む溶融塩電池の保存特性と充放電サイクル特性を評価した。その結果、イオン性液体には、１_メチルピロリジンが不純物として含まれていることが判明した。また、１_メチルピロリジンの濃度変化に伴って、保存特性と充放電サイクル特性が顕著に変化するという知見を得るに至った。

[0007] 本発明は、上記知見に基づき達成されたものである。

すなわち、本発明の一局面は、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、ナトリウム塩および前記ナトリウム塩を溶解させるイオン性液体を含む溶融塩電解質と、を含み、前記イオン性液体が、メチル基および炭素数２～５のアルキル基を１位に有するピロリジニウムカチオンと、アニオンとの塩を含み、前記溶融塩電解質における１―メチルピロリジンの含有量が、質量割合で１００ｐｐｍ以下である、ナトリウム溶融塩電池に関する。

[0008] また、本発明の別の局面は、ナトリウム塩および前記ナトリウム塩を溶解させるイオン性液体を含み、前記イオン性液体が、メチル基および炭素数２～５のアルキル基を１位に有するピロリジニウムカチオンと、アニオンと、の塩を含み、１―メチルピロリジンの含有量が、質量割合で１００ｐｐｍ以下である、ナトリウム溶融塩電池用溶融塩電解質に関する。

[0009] また、本発明の更に別の局面は、メチル基および炭素数２～５のアルキル基を１位に有するピロリジニウムカチオンと、アニオンと、の塩を含み、１—メチルピロリジンの含有量が、質量割合で１００ｐｐｍ以下である、ナトリウム溶融塩電池用イオン性液体に関する。

発明の効果

[001 0] 本発明によれば、ナトリウム溶融塩電池の保存特性および充放電サイクル特性が向上する。

図面の簡単な説明

[001 1] [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

[001 2] [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、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、ナトリウム塩およびナトリウム塩を溶解させるイオン性液体を含む溶融塩電解質と、を含み、イオン性液体が、メチル基および炭素数２～５のアルキル基を１位に有するピロリジニウムカチオン (以下、単にピロリジニウムカチオンとも称する）と、アニオンとの塩を含み、溶融塩電解質における１—メチルピロリジンの含有量が、質量割合で１００ｐｐｍ以下である、ナトリウム溶融塩電池に関する。

[001 3] 溶融塩電解質における１—メチルピロリジンの含有量を、質量割合で１００ｐｐｍ以下とすることで、イオン性液体を構成するピロリジニウムカチオンの分解に伴うガス発生が顕著に抑制される。これにより、ナトリウム溶融

塩電池の保存特性および充放電サイクル特性が向上する。

[0014] ピロリジニウムカチオンの中では、1_メチル_1—プロピルピロリジニウムカチオン（MPPY）が特に好ましい。MPPYは、耐熱性が高く、かつ粘度の低いイオン性液体を形成するため、溶融塩電解質の主成分として適している。

[0015] イオン性液体を構成するアニオンは、ビス（スルフォニル）イミドアニオンであることが好ましい。また、イオン性液体に溶解させるナトリウム塩は、ナトリウムイオンと、ビス（スルフォニル）イミドアニオンとの塩であることが好ましい。アニオンとして、ビス（スルフォニル）イミドアニオンを用いることで、耐熱性が高く、かつイオン伝導性の高い溶融塩電解質を得やすくなる。

[0016] 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する材料であればよい。また、負極活物質は、電気化学的にナトリウムイオンを吸蔵および放出する材料でもよく、金属ナトリウム、ナトリウム合金（Na_Sn合金など）、ナトリウムと合金化する金属（Snなど）でもよい。

[0017] 負極活物質は、例えば難黒鉛化性炭素を含む。負極活物質として難黒鉛化性炭素を用いることで、ピロリジニウムカチオンの分解に伴うガス発生が更に効果的に抑制される。

[0018] 次に、本発明の別の局面は、ナトリウム塩およびナトリウム塩を溶解させるイオン性液体を含み、イオン性液体が、メチル基および炭素数2～5のアルキル基を1位に有するピロリジニウムカチオンと、アニオンと、の塩を含み、1—メチルピロリジンの含有量が、質量割合で100ppm以下である、ナトリウム溶融塩電池用溶融塩電解質に関する。上記溶融塩電解質を用いることで、保存特性および充放電サイクル特性に優れた溶融塩電池が得られる。

[0019] また、本発明の更に別の局面は、メチル基および炭素数2～5のアルキル基を1位に有するピロリジニウムカチオンと、アニオンと、の塩を含み、1—メチルピロリジンの含有量が、質量割合で100ppm以下である、ナト

リウム溶融塩電池用イオン性液体に関する。上記イオン性液体を用いることで、保存特性および充放電サイクル特性に優れた溶融塩電池が得られる。

[0020] なお、イオン性液体は、ナトリウム塩との混合物として使用されるため、1_メチルピロリジンの濃度は希釈される。よって、イオン性液体における1—メチルピロリジンの含有量が質量割合で100ppm以下であれば、溶融塩電解質における1—メチルピロリジンの含有量も100ppm以下となる。

[0021] [発明の実施形態の詳細]

次に、本発明の実施形態の詳細について説明する。

以下、ナトリウム溶融塩電池の構成要素について詳述する。

[0022] [溶融塩電解質]

溶融塩電解質は、ナトリウム塩およびナトリウム塩を溶解させるイオン性液体を含む。

ナトリウム塩は、溶融塩電解質の溶質に相当する。イオン性液体は、ナトリウム塩を溶解させる溶媒として機能する。溶融塩電解質は、ナトリウム溶融塩電池の作動温度域で液体であればよい。

[0023] 溶融塩電解質は、耐熱性が高く、不燃性を有する点にメリットがある。よって、溶融塩電解質は、ナトリウム塩とイオン性液体以外の成分を極力含まないことが望ましい。ただし、耐熱性および不燃性を大きく損なわない量の様々な添加剤を溶融塩電解質に含ませることもできる。耐熱性および不燃性を損なわないように、溶融塩電解質の90質量%以上、更には95質量%以上が、ナトリウム塩とイオン性液体により占められていることが好ましい。

[0024] イオン性液体は、メチル基および炭素数2〜5のアルキル基を1位に有するピロリジニウムカチオンと、アニオンとの塩を含む。ここで、メチル基および炭素数2〜5のアルキル基を1位に有するピロリジニウムカチオンは、通常、1_メチルピロリジンを原料として製造される。例えば、1_メチルピロリジンと、炭素数2〜5のアルキル基を有するハロゲン化アルキル(例えば臭化プロピルや臭化プチル)との反応により、所望のピロリジニウムカ

チオンが合成される。以下は、反応式の一例である。ただし、ＰＹはピロリジン環であり、Ｘはハロゲン原子であり、ｎ＝２～５である。

[0025] $CH_{3-}PY + C_nH_{2n+1}-X \rightarrow X-\cdot[CH_{3-}PY_C_nH_{2n+1}] +$

[0026] 製造されたピロリジニウムカチオンは、例えば、有機溶媒による洗浄工程などを経て、精製される。しかし、イオン性液体には、相当量の１_メチルピロリジンが不純物として残存する。よって、イオン性液体には、不可避不純物として、１_メチルピロリジンが、例えば、質量割合で５００ｐｐｍ程度以上含まれている。

[0027] １―メチルピロリジンの含有量が、質量割合で１００ｐｐｍ以下である溶融塩電解質は、上記のように合成された１―メチルピロリジンを含むイオン性液体を、更に高度に精製することで得られる。１_メチルピロリジンの含有量が、質量割合で１００ｐｐｍ以下であるイオン性液体を用いることにより、ナトリウム塩とィォン性液体との混合物である溶融塩電解質における１―メチルピロリジンの含有量も、質量割合で１ＯＯｐｐｍ以下となる。

[0028] 合成されたピロリジニウムカチオン (例えばピロリジニウムカチオンとハロゲン化物イオンとの塩）もしくはこれを含むイオン性液体または溶融塩電解質中の１―メチルピロリジンの濃度を低減する方法は、特に限定されない。有効な方法としては、これらの液体を吸着剤で精製する方法や、再結晶によリイォン性液体を精製する方法などを例示できる。

[0029] 吸着剤としては、活性炭、活性アルミナ、ゼォライト、モレキュラーシーブなどを用いることができるが、特に限定されない。

[0030] なお、上記吸着剤には、通常、カリウム、ナトリウムなどのアルカリ金属が含まれている。従って、吸着剤を通過させたピロリジニウムカチオン、ィォン性液体もしくは溶融塩電解質は、リチウム溶融塩電池もしくはリチウムイオン二次電池には、使用することができない。カリウムイオン、ナトリウムイオンなどのアルカリ金属イオンがィォン性液体に溶出すると、リチウムイオン二次電池の充放電特性が大きく劣化するためである。例えば、ナトリウムおよびカリウムの酸化還元電位はリチウムよりも高いため、リチウムィ

オンの電池反応が阻害される。一方、ナトリウム溶融塩電池には、元来、ナトリゥムイオンが含まれるため、ナトリゥム溶融塩電池の充放電特性が劣化することはない。また、ナトリウムの酸化還元電位は、カリウムより高く、カリゥムがナトリゥム溶融塩電池の充放電特性に大きく影響することはない。

[0031] 溶融塩電解質またはイオン性液体に含まれる1—メチルピロリジンの濃度は、ガスクロマトグラフィーなどの方法により、測定することができる。

[0032] 次に、溶融塩電解質における1_メチルピロリジンの含有量を低減することにより、保存時および充放電サイクルの際に、溶融塩電池内でのガス発生量が低減する現象について考察する。

[0033] 1—メチルピロリジンが十分に除去されていないイオン性液体を常温で放置すると、数日で、溶融塩電解質の劣化による変色が観測される。劣化した溶融塩電解質を分析すると、ピロリジニゥムカチォンの分解生成物が含まれている。一方、1_メチルピロリジンが十分に除去されたイオン性液体では、上記のような溶融塩電解質の劣化による変色は観測されない。このことから、1_メチルピロリジンは、ピロリジニゥムカチオンの分解反応を促進していると考えられる。ピロリジニゥムカチオンが分解すると、溶融塩電解質の劣化を伴って、分解生成物であるガスが発生する。特に90℃以上の高温では、ピロリジニゥムカチオンの分解反応に伴う溶融塩電解質の劣化が激しくなる。

[0034] ピロリジニゥムカチオンの分解反応の詳細は不明であるが、ピロリジニゥムカチォンの分解反応は、溶融塩電解質における1—メチルピロリジンの含有量が一定量を超えると、含有量によらず継続的に進行する。このことから、1_メチルピロリジンは、ピロリジニゥムカチォンの分解反応の触媒として作用していると考えられる。

[0035] また、金属ナトリウムの共存下で、ガス発生が顕著になる傾向がある。よって、溶融塩電池内では、分解反応の少なくとも一部は、金属ナトリウムが関与するホフマン (Ｈｏｆｍａｎｎ) 分解反応として進行している可能性が

ある。

[0036] 溶融塩電解質における１―メチルピロリジンの含有量は、１００ｐｐｍ以下であればよい。１００ｐｐｍ程度の含有量であれは、ピロリジニゥムカチオンの分解反応は大きく抑制されるため、ガス発生が溶融塩電池の性能を大きく阻害することはない。ただし、１_メチルピロリジンの含有量は、少ないほど好ましい。例えば１―メチルピロリジンの含有量を１ＯＯｐｐｍ以下、更には５０ｐｐｍ以下とすることで、ピロリジニゥムカチオンの分解は、更に顕著に抑制される。

[0037] イオン性液体を構成するァニオンは、ホウ酸ァニオン、リン酸ァニオン、イミドアニオンなどの様々なァニオンであり得る。ホウ酸ァニオンとしては、テトラフルォロホウ酸ァニオンが挙げられ、リン酸ァニオンとしては、ヘキサフルォロリン酸ァニオンが挙げられ、イミドアニオンとしては、ビス（スルフォニル）イミドアニオンが挙げられるが、これらに限定されない。これらのうちでは、ビス(スルフォニル）イミドアニオンが好ましい。ビス（スルフォニル）イミドアニオンを用いることで、耐熱性が高く、かつイオン伝導性の高い溶融塩電解質を得ることが容易となる。

[0038] ―方、ビス(スルフォニル）イミドアニオンは、ピロリジニゥムカチオンの活性を高めて分解反応を促進する側面を有する。従って、イオン性液体が、ピロリジニゥムカチオンとビス(スルフォニル）イミドアニオンとの塩である場合、ガス発生量を低減するには、溶融塩電解質に含まれる１－メチルピロリジンの含有量を低減することが特に重要となる。

[0039] イオン性液体に溶解させるナトリウム塩は、ホウ酸ァニオン、リン酸ァニオン、イミドアニオンなどの様々なァニオンと、ナトリウムイオンとの塩であり得る。ここでも、イミドアニオンとしては、ビス(スルフォニル）イミドアニオンが好ましい。ナトリウムイオンとビス(スルフォニル）イミドアニオンとの塩を用いることで、耐熱性が高く、かつイオン伝導性の高い溶融塩電解質を得ることが容易となる。

[0040] 溶融塩電解質に含まれるナトリゥムイオン濃度（ナトリゥム塩が一価の塩

であれば、ナトリウム塩濃度と同義）は、溶融塩電解質に含まれるカチオンの２モル％以上であることが好ましく、５モル％以上であることが更に好ましく、８モル％以上であることが特に好ましい。このような溶融塩電解質は、優れたナトリウムイオン伝導性を有し、高レートの電流で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。また、ナトリウムイオン濃度は、溶融塩電解質に含まれるカチオンの３０モル％以下であることが好ましく、２０モル％以下であることが更に好ましく、１５モル％以下であることが特に好ましい。

このような溶融塩電解質は、イオン性液体の含有量が多く、低粘度であり、高レートの電流で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。

[0041] 上記のナトリウムイオン濃度の好ましい上限と下限は、任意に組み合わせて、好ましい範囲を設定することができる。例えば、ナトリウムイオン濃度の好ましい範囲は、２～２０モル％でもあり得るし、５～１５モル％でもあり得る。

[0042] メチル基および炭素数２～５のアルキル基を１位に有するピロリジニウムカチオンの具体例としては、１―メチル＿１―エチルピロリジニウムカチオン、１＿メチル＿１＿プロピルピロリジニウムカチオン（MPPY+:1-methyl-1-propylpyrrolidinium cation）、１―メチル＿１―ブチルピロリジニウムカチオン（MBPY+:1-butyl-1-methylpyrrolidinium cation）、１―メチル－１―ペンチルピロリジニウムカチオンなどが挙げられる。これらのうちでは、特に電気化学的安定性が高いことから、ＭＰＰＹ+、ＭＢＰＹ+などが好ましい。

[0043] イオン性液体は、メチル基および炭素数２～５のアルキル基を１位に有するピロリジニウムカチオンとアニオンとの塩以外の、有機オニウムカチオンとアニオンとの塩（以下、第二成分とも称する）を含むこともできる。ただし、１―メチルピロリジンの含有量を低減することによるガス発生抑制の効果は、イオン性液体の３０質量％以上が、メチル基および炭素数２～５のア

ルキル基を1位に有するピロリジニウムカチオンとアニオンとの塩である場合に顕著となる。従って、本発明は、イオン性液体の30質量%以上、更には50質量%以上が、メチル基および炭素数2～5のアルキル基を1位に有するピロリジニウムカチオンとアニオンとの塩である場合に特に有効である。

[0044] 第二成分を構成する有機オニウムカチオンとしては、上記ピロリジニウムカチオン以外の窒素含有オニウムカチオン；イオウ含有オニウムカチオン；リン含有オニウムカチオンなどが例示できる。これらのうちでは、特に窒素含有オニウムカチオンが好ましく、脂肪族アミン、脂環族アミンや芳香族アミンに由来するカチオン（第4級アンモニウムカチオンなど）の他、上記ピロリジニウムカチオン以外の窒素含有ヘテロ環を有する有機オニウムカチオン（つまり、環状アミンに由来するカチオン）などが用いられる。

[0045] 第4級アンモニウムカチオンとしては、例えば、エチルトリメチルアンモニウムカチオン、ヘキシルトリメチルアンモニウムカチオン、エチルトリメチルアンモニウムカチオン（TEA+：ethyltrimethylammonium cation）、メチルトリエチルアンモニウムカチオン（TEMA+：methyltriethylammonium cation）などのテトラアルキルアンモニウムカチオン（テトラC_{1-10}アルキルアンモニウムカチオンなど）などが例示できる。

[0046] イオウ含有オニウムカチオンとしては、第3級スルホニウムカチオン、例えば、トリメチルスルホニウムカチオン、トリヘキシルスルホニウムカチオン、ジプチルエチルスルホニウムカチオンなどのトリアルキルスルホニウムカチオン（例えば、トリ○$_{1-10}$アルキルスルホニウムカチオンなど）などが例示できる。

[0047] リン含有オニウムカチオンとしては、第4級ホスホニウムカチオン、例えば、テトラメチルホスホニウムカチオン、テトラエチルホスホニウムカチオン、テトラオクチルホスホニウムカチオンなどのテトラアルキルホスホニウムカチオン（例えば、テトラ○$_{1-10}$アルキルホスホニウムカチオン）；トリエチル（メトキシメチル）ホスホニウムカチオン、ジエチルメチル（メトキシ

メチル）ホスホニウムカチオン、トリヘキシル（メトキシエチル）ホスホニウムカチオンなどのアルキル（アルコキシアルキル）ホスホニウムカチオン（例えば、トリ○$_{1-10}$アルキル（○$_{1-5}$アルコキシ○$_{1-5}$アルキル）ホスホニウムカチオンなど）などが挙げられる。なお、アルキル（アルコキシアルキル）ホスホニウムカチオンにおいて、リン原子に結合したアルキル基およびアルコキシアルキル基の合計個数は、4個であり、アルコキシアルキル基の個数は、好ましくは1または2個である。

[0048] 窒素含有ヘテロ環骨格としては、イミダゾリン、イミダゾール、ピリジン、ピペリジンなど、環の構成原子として1または2個の窒素原子を有する5～8員ヘテロ環；モルホリンなど、環の構成原子として1または2個の窒素原子と他のヘテロ原子（酸素原子、イオウ原子など）とを有する5～8員ヘテロ環が例示できる。

[0049] 環の構成原子である窒素原子は、アルキル基などの有機基を置換基として有していてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基などの炭素数が1～10個のアルキル基が例示できる。アルキル基の炭素数は、1～8が好ましく、1～4がさらに好ましく、1、2または3であるのが特に好ましい。

[0050] ピリジン骨格を有する有機オニウムカチオンの具体例としては、1－メチルピリジニウムカチオン、1－エチルピリジニウムカチオン、1－プロピルピリジニウムカチオンなどの1－アルキルピリジニウムカチオンが挙げられる。これらのうち、炭素数1～4のアルキル基を有するピリジニウムカチオンが好ましい。

[0051] イミダゾリン骨格を有する有機オニウムカチオンの具体例としては、1，3－ジメチルイミダゾリウムカチオン、1－エチル－3－メチルイミダゾリウムカチオン（EMI+：1-ethyl-3-methylimidazolium cation）、1－メチル－3－プロピルイミダゾリウムカチオン、1－ブチル－3－メチルイミダゾリウムカチオン（BMI+：1-butyl-3-methylimidazolium cation）、1-エチル－3－プロピルイミダゾリウムカチオン、1－ブチル－3－エチルイ

ミダゾリウムカチオンなどが挙げられる。これらのうち、ＥＭＩ+、ＢＭＩ+などのメチル基と炭素数２～４のアルキル基とを有するイミダゾリゥムカチォンが好ましい。

[0052] イオン性液体は、ナトリウム以外のアルカリ金属カチオンと、ビス（スルフォニル）イミドアニオンなどのァニオンとの塩を含んでもよい。このようなアルカリ金属カチオンとしては、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。

[0053] 第二成分を構成するァニオンとしては、ホウ酸ァニオン、リン酸ァニオン、イミドアニオンなどの様々なァニオンが挙げられるが、ここでも、ビス（スルフォニル）イミドアニオンが好ましい。

[0054] イオン性液体やナトリウム塩のァニオンを構成するビス（スルフォニル）イミドアニオンとしては、例えば、ビス（フルォロスルフォニル）イミドアニオン［（Ｎ（Ｓ〇$_2$Ｆ）$_2$-）］、（フルォロスルフォニル）（パーフルォロアルキルスルフォニル）イミドアニォン［（フルォロスルフォニル）（トリフルォロメチルスルフォニル）イミドァニオン（（ＦＳ〇$_2$）（ＣＦ$_3$Ｓ〇$_2$）Ｎ-）など］、ビス（パーフルォロアルキルスルフォニル）イミドアニオン［ビス（トリフルォロメチルスルフォニル）イミドアニオン（Ｎ（Ｓ〇$_2$ＣＦ$_3$）$_2$-）、ビス（ペンタフルォロエチルスルフォニル）イミドアニオン（Ｎ（Ｓ〇$_2$Ｃ$_2$Ｆ$_5$）$_2$-）など］などが挙げられる。パーフルォロアルキル基の炭素数は、例えば、１～１０、好ましくは１～８、さらに好ましくは１～４、特に１、２または３である。これらのァニオンは、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせて使用できる。

[0055] ビス（スルフォニル）イミドアニオンの中では、特にビス（フルォロスルフォニル）イミドアニオン（ＦＳＩ- :bis(fluorosulfonyl)imide anion）；ビス（トリフルォロメチルスルフォニル）ィミドアニオン（ＴＦＳＩ- :bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion）、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（ＰＦＳＩ- :bis(pentafluoroethylsulfonyl)imide anion）、（フルォロスルフォニル）（トリフルォロメチルスルフォニル）

イミドアニオンなどのビス（パーフルオロアルキルスルフォニル）イミドアニオンなどが好ましい。

[0056] 溶融塩電解質の具体例としては、ナトリウム塩としてナトリウムイオンとＦＳＩ-との塩（Ｎａ・ＦＳＩ）を含み、イオン性液体としてＭＰＰＹ+とＦＳＩ-との塩（ＭＰＰＹ・ＦＳＩ）を含む溶融塩電解質や、ナトリウム塩としてナトリウムイオンとＴＦＳＩ-との塩（Ｎａ・ＴＦＳＩ）を含み、イオン性液体としてＭＰＰＹ+とＴＦＳＩ-との塩（ＭＰＰＹ・ＴＦＳＩ）を含む溶融塩電解質などが挙げられる。

[0057] 溶融塩電解質の融点、粘度およびイオン伝導性のバランスを考慮すると、ナトリウム塩とイオン性液体とのモル比（ナトリウム塩／イオン性液体）は、例えば2/ ９８～２０/ ８０であればよく、5/ ９５～１５/ ８５であることが好ましい。

[0058] [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。

[0059] 正極活物質としては、ナトリウム含有金属酸化物を用いることが好ましい。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。ナトリウム含有金属酸化物の粒子の平均粒径（体積粒度分布の累積体積５０％における粒径Ｄ50）は、２斗m以上、２０μｍ以下であることが好ましい。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。

[0060] 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Ｎ

aの一部が他元素で置換されていてもよく、例えば、一般式：$Na_{a\,i-x}Mi_xCr$，$_yM2_yO_2$（$0 \leq x \leq 2/3$、$0 \leq y \leq 0.7$、MおよびM2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、MiおよびM2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、MiはNaサイト、M2はCrサイトを占める元素である。

[0061] 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：$Na_{2/3-x}M^3_xFe_{1/3-y}Mn_{2/3-z}M^4_{y+z}O_2$（$0 \leq x \leq 2/3$、$0 \leq y \leq 1/3$、$0 \leq z \leq 1/3$、M3およびM4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、$0 \leqq x \leqq 1/3$を満たすことがより好ましい。M3及びM4は、例えば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、M3はNaサイト、M4はFeまたはMnサイトを占める元素である。

[0062] 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。

[0063] 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するために用いられる。導電性炭素材料のうちでは、少量使用で十分な導電経路を形成しやすいことから、カーボンブラックが特に好ましい。カーボンブラックの例としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、サーマルブラック等を挙げることができる。

導電性炭素材料の量は、正極活物質100質量部あたり、2～15質量部が好ましく、3～8質量部がより好ましい。

[0064] 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)、ポリテトラフルォロエチレン (ＰＴＦＥ)、テトラフルォロエチレンーヘキサフルォロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンーヘキサフルォロプロピレン共重合体等を用いることができる。結着剤の量は、正極活物質１００質量部あたり、１～１０質量部が好ましく、３～５質量部がより好ましい。

[0065] 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。

[0066] [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、金属ナトリウム、ナトリウム合金、ナトリウムと合金化する金属を用いることができる。なお、溶融塩電解質に含まれる１―メチルピロリジンの含有量は１００ｐｐｍ以下であるため、金属ナトリウム等の存在下でもピロリジニウムカチオンのホフマン分解は顕著に抑制される。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、ナトリゥムと合金化する金属である。

[0067] 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、アルミ二ウム、アルミ二ゥム合金、銅、銅合金、二ッケル、二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、アルミ二ウムやアルミ二ウム合金が好ましい。アルミ二ウム合金は、例えば、正極集電体として例示したものと同様のアルミ二ゥム合金を用いてもよい。負極集電体となる金属箔の厚さは、例えば１０〜５０μｍであり、金属繊維の不織布や金属多孔体シートの厚さは、例えば１００〜６００μｍである。負極集電体３ａには、集電用のリード片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。

[0068] 第２金属としては、亜鉛、亜鉛合金、錫、錫合金、ケィ素、ケィ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０．０５〜１斗ｍが好適である。なお、亜鉛合金または錫合金における亜鉛または錫以外の金属成分（例えばＦｅ、Ｎｉ、Ｓｉ、Ｍｎなど）は０．５質量％以下とすることが好ましい。

[0069] 好ましい負極の一形態としては、アルミ二ウムまたはアルミ二ウム合金（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。

[0070] 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。気相法やめつき法によれば、薄く均一な負極活物質層を形成することができる。

[0071] また、負極活物質層3bは、電気化学的にナトリウムイオンを吸蔵および放出する負極活物質を必須成分として含み、任意成分として結着剤、導電材等を含む合剤層であってもよい。負極に用いる結着剤および導電材としても、正極の構成要素として例示した材料を用いることができる。結着剤の量は、負極活物質100質量部あたり、1～10質量部が好ましく、3～5質量部がより好ましい。導電材の量は、負極活物質100質量部あたり、5～15質量部が好ましく、5～10質量部がより好ましい。

[0072] 電気化学的にナトリウムイオンを吸蔵および放出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 :non-graphitizable carbon）等が好ましく用いられる。

[0073] 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、$Na_{2-x}M^5_xTi_{3-y}M^6_yO_7$（$0 \leq x \leq 3/2$、$0 \leq y \leq 8/3$、MsおよびMs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、$Na_{4-x}M^7_xTi_{5-y}Ms_yO_{12}$（$0 \leq x \leq 11/3$、$0 \leq y \leq 14/3$、$M^7$およびMs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

$_{M7}$はＮａサイト、ＭｓおよびＭｓはＴｉサイトを占める元素である。

[0074] 難黒鉛化性炭素とは、不活性雰囲気中、高温（例えば、３０００℃）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。

[0075] 難黒鉛化性炭素の平均粒径（体積粒度分布の累積体積５０％における粒径Ｄ50）は、例えば３～２０μｍであればよく、５～１５μｍ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１～１０m^2／ｇであればよく、３～８m^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。

[0076] 炭素材料における黒鉛型結晶構造の発達の程度の指標の１つとして、炭素材料のＸ線回折（ＸＲＤ）スペクトルで測定される（００２）面の平均面間隔d_{002}が使用されている。一般に、黒鉛に分類される炭素材料の平均面間隔d_{002}は０．３３７ｎｍ未満と小さいが、乱層構造を有する難黒鉛化性炭素の平均面間隔d_{002}は大きく、例えば、０．３７ｎｍ以上である。難黒鉛化性炭素の平均面間隔d_{002}の上限は、特に制限されないが、平均面間隔d_{002}を、例えば、０．４２ｎｍ以下とすることができる。難黒鉛化性炭素の平均面間隔d_{002}は、例えば、０．３７～０．４２ｎｍであり、０．３８～０．４ｎｍであってもよい。

[0077] 上記の中でも、負極活物質は、難黒鉛化性炭素やナトリウム含有チタン化合物を含むことが好ましい。合剤層に含ませる負極活物質の８０質量％以上、好ましくは１００質量％を難黒鉛化性炭素やナトリウム含有チタン化合物とすることで、ピロリジニウムカチオンの分解に伴うガス発生が更に効果的

に抑制される。難黒鉛化性炭素やナトリウム含有チタン化合物は、電気化学的にナトリゥムイオンを可逆的に吸蔵するとともに放出するため、負極における金属ナトリウムの析出が起りにくし。よって、ピロリジニゥムカチオンのホフマン分解反応が更に進行しにくくなると考えられる。

[0078] [セパレータ]

正極と負極との間には、セパレータを配置することができる。セパレータの材質は、電池の使用温度を考慮して選択すればよいが、溶融塩電解質との副反応を抑制する観点からは、ガラス繊維、シリカ含有ポリオレフイン、フッ素樹脂、アルミナ、ポリフエ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インやアルミナは、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。

[0079] セパレータの厚さは、１０μｍ〜５００μｍ、更には２０〜５０μｍ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。

[0080] [電極群]

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

[0081] 次に、本発明の一実施形態に係るナトリゥム溶融塩電池の構造について説

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ナトリウム溶融塩電池１００の斜視図であり、図６は、図５におけるVI—VI線断面を概略的に示す縦断面図である。

[0082] 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に溶融塩電解質を注液し、電極群１１を構成するセパレータ１、正極２および負極３の空隙に溶融塩電解質を含浸させる工程が行われる。あるいは、溶融塩電解質に電極群を含浸し、その後、溶融塩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。

[0083] 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。

[0084] 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。

[0085] 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

し。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。

[0086] 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。

[0087] [実施例]

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

[0088] まず、イオン性液体と１_メチルピロリジン含有量との関係を調べた。

(イオン性液体の検討)

《比較例１》

市販の１—メチル—１—プロピルピロリジニウム・ビス (フルオロスルフォニル)イミド (ＭＰＰＹ・ＦＳＩ：イオン性液体Ａ１)を準備した。イオン性液体Ａ１の１—メチルピロリジンの含有量をガスクロマトグラフィーで分析したところ、１２０ｐｐｍであった。

[0089] 《比較例２》

市販の１—メチル—１—プチルピロリジニウム・ビス (フルオロスルフォニル)イミド (ＭＢＰＹ・ＦＳＩ：イオン性液体Ａ２)を準備した。イオン性液体Ａ２の１_メチルピロリジンの含有量をガスクロマトグラフィーで分析したところ、１９０ｐｐｍであった。

[0090] 《実施例１～３》

市販のＭＰＰＹ・ＦＳＩ(イオン性液体Ａ１)を、ゼオライト (和光純薬

工業 (株)製のＨＳ—３２０）を充填したカラムに通して十分に精製した。ただし、カラムの長さを調整して、イオン性液体に含まれる１_メチルピロリジンの濃度を変化させた。これにより、１_メチルピロリジンの含有量が質量割合で１０ｐｐｍ未満のイオン性液体Ｂ１（実施例１）、５０ｐｐｍのイオン性液体Ｂ２（実施例２）および９８ｐｐｍのイオン性液体Ｂ３（実施例３）を調製した。

[0091] 《実施例４～６》

市販のＭＢＰＹ・ＦＳＩ（イオン性液体Ａ２）を、ゼオライト (和光純薬工業 (株)製のＨＳ—３２０）を充填したカラムに通して十分に精製した。ただし、カラムの長さを調整して、イオン性液体に含まれる１_メチルピロリジンの濃度を変化させた。これにより、１_メチルピロリジンの含有量が質量割合で１０ｐｐｍ未満のイオン性液体Ｂ４（実施例４）、５０ｐｐｍのイオン性液体Ｂ５（実施例５）および９８ｐｐｍのイオン性液体Ｂ６（実施例６）を調製した。

[0092] [評価１]

実施例１～６および比較例１、２のイオン性液体を９０℃の恒温室内に２４時間保存し、保存前後のイオン性液体の変色の度合いを調べた。実施例１～３および比較例１の結果を表１に示す。実施例４～６および比較例２の結果を表２に示す。

[0093] [表1]

	比較例１	実施例１	実施例２	実施例３
イオン性液体	Ａ１	Ｂ１	Ｂ２	Ｂ３
1-ﾒﾁﾙﾋﾟﾛﾘｼﾞﾝの含有量	120ppm	<10ppm	50ppm	98ppm
変色度合い	激しい	変色なし	変色なし	変色なし

[0094]

[表2]

	比較例２	実施例４	実施例５	実施例６
イオン性液体	Ａ２	Ｂ４	Ｂ５	Ｂ６
1-ﾒﾁﾙﾋﾟﾛﾘｼﾞﾝの含有量	190ppm	<10ppm	50ppm	98ppm
変色度合い	激しい	変色なし	変色なし	変色なし

[0095] 表１、２の結果より、イオン性液体だけを放置した場合でも、１_メチルピロリジンの含有量が１００ｐｐｍを超える場合には、ピロリジニウムカチオンの分解が進行することが理解できる。一方、１_メチルピロリジンの含有量を１００ｐｐｍ以下とすることで、ピロリジニウムカチオンの分解が顕著に抑制されることも理解できる。

[0096] 次に、溶融塩電解質と１—メチルピロリジン含有量との関係を調べた。

(溶融塩電解質の検討)

《比較例３》

ナトリウム・ビス (フルオロスルフォニル)イミド (Ｎａ・ＦＳＩ)と、１—メチルピロリジンを質量割合で１２０ｐｐｍ含むＭＰＰＹ・ＦＳＩ(イオン性液体Ａ１)とのモル比１０ :９０の混合物からなる溶融塩電解質Ａ１を調製した。

[0097] 《比較例４》

ナトリウム・ビス (フルオロスルフォニル)イミド (Ｎａ・ＦＳＩ)と、１—メチルピロリジンを質量割合で１９０ｐｐｍ含むＭＢＰＹ・ＦＳＩ(イオン性液体Ａ２)とのモル比１０：９０の混合物からなる溶融塩電解質Ａ２を調製した。

[0098] 《実施例７～９》

ナトリウム・ビス (フルオロスルフォニル)イミド (Ｎａ・ＦＳＩ)と、１—メチルピロリジンを質量割合で１０ｐｐｍ未満、５０ｐｐｍｍまたは９８ｐｐｍ含むＭＰＰＹ・ＦＳＩ(イオン性液体Ｂ１、Ｂ２またはＢ３)とのモル比１０ :９０の混合物からなる溶融塩電解質Ｂ１(実施例７)、Ｂ２(

実施例８）およびＢ３（実施例９）を調製した。

[0099] 《実施例１０～１２》

ナトリウム・ビス（フルオロスルフォニル）イミド（Ｎａ．ＦＳＩ）と、１―メチルピロリジンを質量割合で１０ｐｐｍ未満、５０ｐｐｍまたは９８ｐｐｍ含むＭＢＰＹ・ＦＳＩ（イオン性液体Ｂ４、Ｂ５またはＢ６）とのモル比１０：９０の混合物からなる溶融塩電解質Ｂ４（実施例１０）、Ｂ５（実施例１１）およびＢ６（実施例１２）を調製した。

[0100] [評価２]

実施例７～１２および比較例３、４の溶融塩電解質を９０℃の恒温室内に２４時間保存し、保存前後の溶融塩電解質の変色の度合いを調べた。実施例７～９および比較例３の結果を表３に示す。実施例１０～１２および比較例４の結果を表４に示す。

[0101] [表3]

	比較例３	実施例７	実施例８	実施例９
溶融塩電解質	Ａ１	Ｂ１	Ｂ２	Ｂ３
1-ﾒﾁﾙﾋﾟﾛﾘｼﾞﾝの含有量	120ppm	<10ppm	50ppm	98ppm
変色度合い	激しい	変色なし	変色なし	変色なし

[0102] [表4]

	比較例４	実施例 10	実施例 11	実施例 12
溶融塩電解質	Ａ２	Ｂ４	Ｂ５	Ｂ６
1-ﾒﾁﾙﾋﾟﾛﾘｼﾞﾝの含有量	190ppm	<10ppm	50ppm	98ppm
変色度合い	激しい	変色なし	変色なし	変色なし

[0103] 表３、４の結果より、イオン性液体をナトリウム塩と混合した場合にも、イオン性液体だけを放置した場合と同様の現象がみられることが理解できる。

[0104] 《比較例５》

（正極の作製）

平均粒径１０μｍのＮａＣｒ０$_2$（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２０斗ｍのアルミニウム箔の片面に塗布し、乾燥させ、圧延し、所定の寸法に裁断して、厚さ８０斗ｍの正極活物質層を有する正極を作製した。正極は、直径１２ｍｍのコイン型または３０ｍｍＸ６０ｍｍの矩形に打ち抜いた。

[01 05] （負極の作製）

平均粒子径９μｍ、比表面積６ｍ2／$_g$、真密度１．５２ｇ／ｃｍ3の難黒鉛化性炭素（負極活物質）９２質量％およびポリイミド（結着剤）８質量部を、Ｎ—メチル＿２＿ピロリドン（ＮＭＰ）に分散させて、負極ペーストを調製した。得られた負極ペーストを、厚さ１８斗ｍの銅箔の片面に塗布し、十分に乾燥させ、圧延して、厚さ３０斗ｍの負極合剤層を有する総厚４８斗ｍの負極を作製した。負極は、直径１４ｍｍのコイン型または３２ｍｍＸ６２ｍｍの矩形に打ち抜いた。

[01 06] （セパレータ）

厚さ５０斗ｍ、空隙率９０％のポリオレフィン製のセパレータを準備した。セパレータも、直径１６ｍｍのコイン型または３４ｍｍＸ６４ｍｍの矩形に打ち抜いた。

[01 07] （コイン型ナトリゥム溶融塩電池の作製）

コイン型の正極、負極およびセパレータを、０．３Ｐａの減圧下で、９０℃以上で加熱して十分に乾燥させた。その後、浅底の円筒型のＳＵＳ／Ａｌクラッド製容器に、コイン型の正極を載置し、その上にコイン型のセパレータを介してコイン型の負極を載置し、所定量の溶融塩電解質Ａ１を容器内に注液した。その後、周縁に絶縁ガスケットを具備する浅底の円筒型のＳＵＳ製封口板で、容器の開口を封口した。これにより、容器底面と封口板との間で、正極、セパレータおよび負極からなる電極群に圧力を印加し、部材間の接触を確保した。こうして、設計容量１．５ｍＡｈのコイン型ナトリウム溶

融塩電池Ａ１を作製した。

[01 08] （矩形ナトリウム溶融塩電池の作製）

矩形の正極、負極およびセパレータを、０．３Ｐａの減圧下で、９０℃以上で加熱して十分に乾燥させた。その後、正極と負極にそれぞれリード片を接続し、正極と負極とをセパレータを介して対向配置し、平坦な電極群を形成した。次に、バリア層としてアルミニウム箔を具備するラミネートフィルムの袋体の容器に、電極群を収容し、所定量の溶融塩電解質Ａ１を容器内に注液した。その後、減圧雰囲気中で、袋体の入口を溶着させて密閉した。ただし、容器の溶着部分からリード片をそれぞれ導出させた。次に、電極群を厚さ方向に加圧し、部材間の接触を確保した。こうして、設計容量２４ｍＡｈの矩形ナトリウム溶融塩電池Ａ１を作製した。

[01 09] 《実施例１３～１５》

溶融塩電解質Ａ１の代わりに、溶融塩電解質Ｂ１、Ｂ２またはＢ３を用いたこと以外、比較例５と同様に、コイン型または矩形のナトリウム溶融塩電池Ｂ１（実施例１３）、Ｂ２（実施例１４）およびＢ３（実施例１５）をそれぞれ作製した。

[01 10] 《比較例６》

溶融塩電解質Ａ１の代わりに溶融塩電解質Ａ２を用いたこと以外、比較例５と同様に、コイン型または矩形のナトリウム溶融塩電池Ａ２を作製した。

[01 11] 《実施例１６～１８》

溶融塩電解質Ａ１の代わりに、溶融塩電解質Ｂ４、Ｂ５またはＢ６を用いたこと以外、比較例５と同様に、コイン型または矩形のナトリウム溶融塩電池Ｂ４（実施例１６）、Ｂ５（実施例１７）およびＢ６（実施例１８）をそれぞれ作製した。

[01 12] [評価３]

実施例１３～１８および比較例５、６のコイン型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、１００サイクルの充放電を行い、１

サイクル目の放電容量に対する５０サイクル目または１００サイクル目の放電容量の割合 (容量維持率) を求めた。

C01 13] （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

[01 14] 実施例１３ー１５および比較例５の容量維持率の結果を表５に示す。また、実施例１６ー１８および比較例６の容量維持率の結果を表６に示す。

[01 15] [表5]

	比較例５	実施例 13	実施例 14	実施例 15
溶融塩電池	Ａ１	Ｂ１	Ｂ２	Ｂ３
1-ﾒﾁﾙﾋﾟﾛﾘｼﾞﾝの含有量	120ppm	<10ppm	50ppm	98ppm
容量維持率	８８％	９９％	９７％	９７％

[01 16] [表6]

	比較例６	実施例 16	実施例 17	実施例 18
溶融塩電池	Ａ２	Ｂ４	Ｂ５	Ｂ６
1-ﾒﾁﾙﾋﾟﾛﾘｼﾞﾝの含有量	190ppm	<10ppm	50ppm	98ppm
容量維持率	８５％	９９％	９８％	９７％

[01 17] 表５、６より、溶融塩電解質に含まれる１_メチルピロリジンの含有量が１００ｐｐｍ以下の場合に、容量維持率が大きく向上することが理解できる。

[01 18] [評価４]

実施例１３ー１８および比較例５、６の矩形のナトリウム溶融塩電池の充放電を１０００サイクル繰り返し、１サイクル目の電池厚みに対する３００サイクル目の電池厚みの増加率を求めた。

[01 19]

[表7]

	比較例5	実施例13	実施例14	実施例15
溶融塩電池	A1	B1	B2	B3
1-メチルピロリジンの含有量	120ppm	<10ppm	50ppm	98ppm
厚み増加率	10%	2%	4%	5%

[01 20] [表8]

	比較例6	実施例16	実施例17	実施例18
溶融塩電池	A2	B4	B5	B6
1-メチルピロリジンの含有量	190ppm	<10ppm	50ppm	98ppm
厚み増加率	13%	1%	4%	5%

[01 21] 表7、8より、溶融塩電解質に含まれる1—メチルピロリジンの含有量が100ppm以下の場合に、ガス発生を抑制する顕著な効果が得られることが理解できる。

産業上の利用可能性

[01 22] 本発明に係るナトリウム溶融塩電池は、保存特性および充放電サイクル特性に優れることから、長期的な信頼性が求められる用途、例えば、家庭用または工業用の大型電力貯蔵装置、電気自動車、ハイブリッド自動車などの電源として有用である。

符号の説明

[01 23] 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] 正極活物質を含む正極と、

負極活物質を含む負極と、

ナトリウム塩および前記ナトリウム塩を溶解させるイオン性液体を含む溶融塩電解質と、を含み、

前記イオン性液体が、メチル基および炭素数2～5のアルキル基を1位に有するピロリジニウムカチオンと、アニオンとの塩を含み、

前記溶融塩電解質における1—メチルピロリジンの含有量が、質量割合で100ppm以下である、ナトリウム溶融塩電池。

[請求項2] 前記ピロリジニウムカチオンが、1_メチル_1_プロピルピロリジニウムカチオンである、請求項1に記載のナトリウム溶融塩電池。

[請求項3] 前記アニオンが、ビス (スルフォニル) イミドアニオンである、請求項1または2に記載のナトリウム溶融塩電池。

[請求項4] 前記ナトリウム塩が、ナトリウムイオンと、ビス (スルフォニル) イミドアニオンと、の塩である、請求項1～3のいずれか1項に記載のナトリウム溶融塩電池。

[請求項5] 前記負極活物質が、難黒鉛化性炭素を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載のナトリウム溶融塩電池。

[請求項6] ナトリウム塩および前記ナトリウム塩を溶解させるイオン性液体を含み、

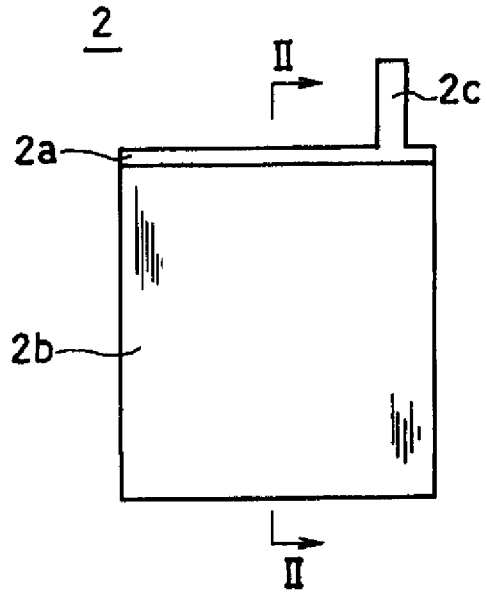
前記イオン性液体が、メチル基および炭素数2～5のアルキル基を1位に有するピロリジニウムカチオンと、アニオンと、の塩を含み、

1—メチルピロリジンの含有量が、質量割合で100ppm以下である、ナトリウム溶融塩電池用溶融塩電解質。

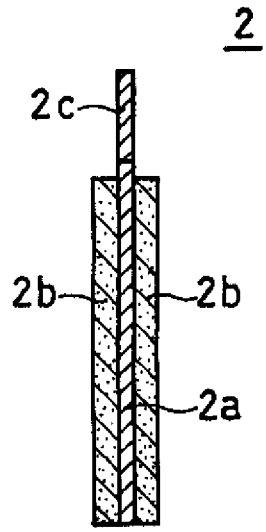
[請求項7] メチル基および炭素数2～5のアルキル基を1位に有するピロリジニウムカチオンと、アニオンと、の塩を含み、

1—メチルピロリジンの含有量が、質量割合で100ppm以下である、ナトリウム溶融塩電池用イオン性液体。

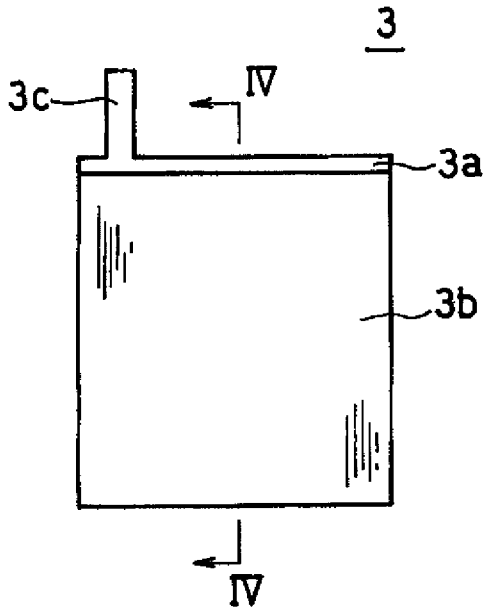
[図1]



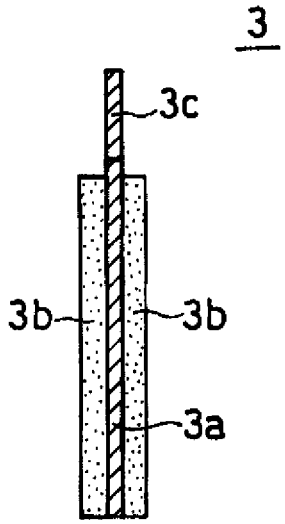
[図2]



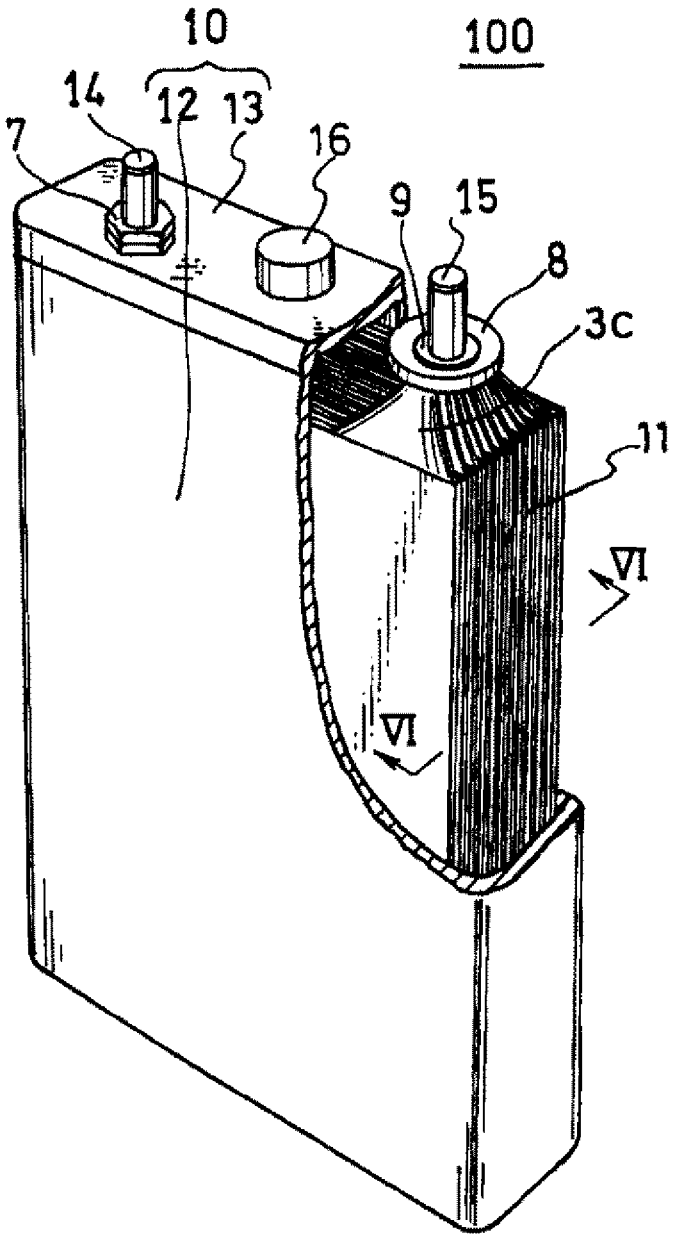
[図3]



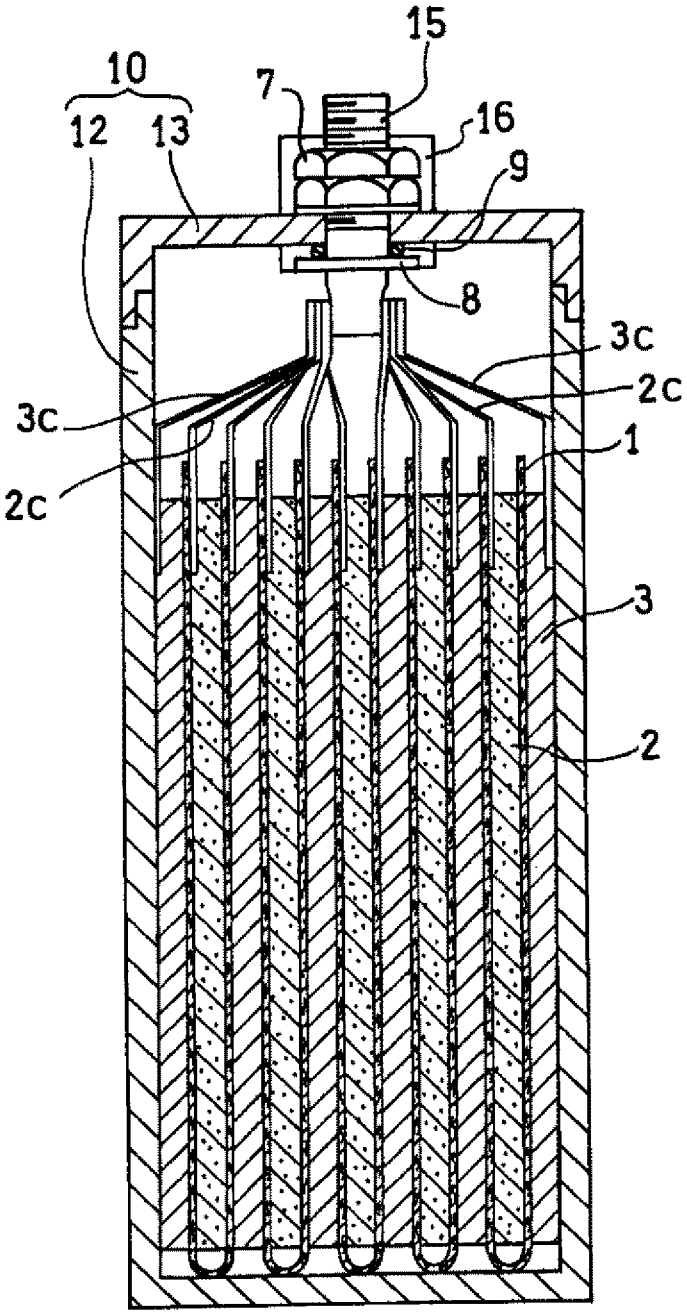
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT / JP2 014/ 055397

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M1 0/05 4(2010.01)i, H01M4 /58 7(2010.01)i, H01M1 0/05 67(2010.01)i,
H01M1 0/05 68(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M1 0/054, H01M4 /587, H01M1 0/0567, H01M1 0/0568

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 2012-134126 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 12 July 2012 (12.07.2012), paragraphs [0035], [0042], [0045] to [0047], [0065] to [0067], [0079] to [0085] & WO 2012/073653 A1	1-7 1-7
Y	JP 2008-179622 A (Nichicon Corp.), 07 August 2008 (07.08.2008), paragraphs [0032], [0033], [0041] to [0043], [0066], [0067] & US 2008/0083626 A1 & EP 2048131 A1 & WO 2008/013095 A1	1-7

☒ 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
11 April, 2014 (11.04.14)	22 April, 2014 (22.04.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT / JP2 014/ 055397

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-207675 A (Dai-Ichi Kogyo Seiya ku Co., Ltd.), 16 August 2007 (16.08.2007), paragraphs [0032] to [0040] & US 2009/0169992 Al & EP 1995817 Al & WO 2007/088677 Al	1-7
A	JP 2009-506505 A (Hydro-Quebec), 12 February 2009 (12.02.2009), claims 1, 2, 4, 5, 8 to 10 & US 2009/0123845 Al & EP 1933966 A & WO 2007/025361 Al	1-7
A	JP 2004-186246 A (Honda Motor Co., Ltd.), 02 July 2004 (02.07.2004), claim 1; paragraphs [0040], [0054] to [0061] & US 2004/0130852 Al	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５５３９７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/054 (2010. 01) i, H01M4/587 (2010. 01) i, H01M10/0567 (2010. 01) i, H01M10/0568 (2010. 01) i

Ｂ．_ 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/054,　H01M4/587,　H01M10/0567,　H01M10/0568

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－
日本国公開実用新案公報　１９７１－２
日本国実用新案登録公報　１９９６－
日本国登録実用新案公報　１９９４－2

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水	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	JP 2012-134126　A（住友電気工業株式会社）2012. 07. 12,	1-7
Y	段落【０００３５】、【００４２】、【００４５】－【００４７】、【００６５】－【００６７】、【００７９】－【００８５】 & WO 2012/073653　A1	1-7
Y	JP 2008-179622　A（ニチコン株式会社）2008. 08. 07, 段落【００３２】、【００３３】、【００４１】－【００４３】、【００６６】、【００６７】 & US 2008/0083626　A1 & EP 2048131　A1 & WO 2008/013095　A1	1-7

☑ 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
１１．０４．２０１４	２２．０４．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	
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	川村　裕二 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７	４Ｘ　３３４９

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（２００９年７月）

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
Y	JP 2007-207675 A (第一工業製薬株式会社) 2007. 08. 16, 段落 【0032】－【0040】 & US 2009/0169992 A1 & EP 1995817 A1 & WO 2007/088677 A1	1-7
A	JP 2009-506505 A (イドローケベック) 2009. 02. 12, 請求項1、2、4、5、8-10 & US 2009/0123845 A1 & EP 1933966 A & WO 2007/025361 A1	1-7
A	JP 2004-186246 A (本田技研工業株式会社) 2004. 07. 02, 請求項1、段落 【0040】、【0054】－【0061】 & US 2004/0130852 A1	1-7