

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-41237

(P2012-41237A)

(43) 公開日 平成24年3月1日(2012.3.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO 1 G 37/00 (2006.01)	CO 1 G 37/00	4 G 0 4 8
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 4/48 1 O 2	5 H 0 2 9
HO 1 M 10/39 (2006.01)	HO 1 M 10/39 D	5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2010-185401 (P2010-185401)	(71) 出願人	000002130
(22) 出願日	平成22年8月20日 (2010.8.20)		住友電気工業株式会社
			大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
		(74) 代理人	100078868
			弁理士 河野 登夫
		(72) 発明者	福永 篤史
			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
		(72) 発明者	稲澤 信二
			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
		(72) 発明者	真嶋 正利
			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

最終頁に続く

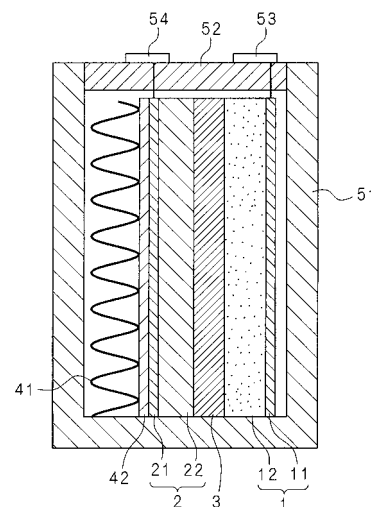
(54) 【発明の名称】 NaCrO_2 材、熔融塩電池及び NaCrO_2 材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】正極の活物質として用いた場合に熔融塩電池の放電容量を向上させる NaCrO_2 材、熔融塩電池、及び NaCrO_2 材の製造方法を提供する。

【解決手段】本発明の熔融塩電池は、 NaCrO_2 の一次粒子が集合した二次粒子からなる NaCrO_2 材を活物質とした正極1を備える。 NaCrO_2 の一次粒子の平均粒径は $0.1 \mu\text{m}$ 以下であり、二次粒子は充填率80%以下の顆粒状となっている。 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 及び NaOH の水溶液を噴霧・乾燥することにより、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ と NaOH とが反応して NaCrO_2 が生成し、 NaCrO_2 の一次粒子が集合して顆粒状になった二次粒子が作成される。熔融塩電池の充電時、正極1へ達したナトリウムイオンは顆粒状の二次粒子内を素早く拡散して一次粒子内へ侵入するので、高い放電レートでの放電容量が従来よりも向上する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

NaCrO₂ を成分とする一次粒子が集合した二次粒子からなる NaCrO₂ 材において、

前記二次粒子は顆粒状をなし、

前記二次粒子内の NaCrO₂ の充填率は 80% 以下であること

を特徴とする NaCrO₂ 材。

【請求項 2】

前記一次粒子の平均粒径は、0.1 μm 以下であること

を特徴とする請求項 1 に記載の NaCrO₂ 材。

10

【請求項 3】

熔融塩を電解質として用いた熔融塩電池において、

請求項 1 又は 2 に記載の NaCrO₂ 材を主材料とした正極を備えることを特徴とする熔融塩電池。

【請求項 4】

NaCrO₂ を成分とする一次粒子が集合した二次粒子からなる NaCrO₂ 材を製造する方法において、

Cr(OH)₃ の水溶液及び NaOH の水溶液を、噴霧後に混合されるように夫々噴霧することにより、Cr(OH)₃ の水溶液及び NaOH の水溶液が混合した霧状の水溶液中で Cr(OH)₃ 及び NaOH を反応させて NaCrO₂ を生成させ、

20

前記水溶液を乾燥させることにより、NaCrO₂ からなる一次粒子が顆粒状に集合した二次粒子を作成すること

を特徴とする NaCrO₂ 材の製造方法。

【請求項 5】

NaCrO₂ を成分とする一次粒子が集合した二次粒子からなる NaCrO₂ 材を製造する方法において、

Cr(OH)₃ 及び NaOH を溶解した水溶液を噴霧することにより、Cr(OH)₃ 及び NaOH が反応して生成した NaCrO₂ を含む霧状の水溶液を生成し、

前記水溶液を乾燥させることにより、NaCrO₂ からなる一次粒子が顆粒状に集合した二次粒子を作成すること

30

を特徴とする NaCrO₂ 材の製造方法。

【請求項 6】

前記 Cr(OH)₃ の水溶液のモル濃度よりも前記 NaOH の水溶液のモル濃度を高くしておき、

前記二次粒子を水洗することにより、残留した NaOH を除去すること

を特徴とする請求項 4 に記載の NaCrO₂ 材の製造方法。

【請求項 7】

前記 Cr(OH)₃ 及び NaOH を溶解した水溶液中で Cr(OH)₃ のモル濃度よりも NaOH のモル濃度を高くしておき、

前記二次粒子を水洗することにより、残留した NaOH を除去すること

40

を特徴とする請求項 5 に記載の NaCrO₂ 材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電解質として熔融塩を用いた熔融塩電池の電極の活物質として用いる NaCrO₂ 材、熔融塩電池及び NaCrO₂ 材の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、太陽光又は風力等の自然エネルギーの利用が進められている。自然エネルギーを利用して発電を行った場合は発電量が変動し易いので、発電した電力を供給するためには

50

、蓄電池を用いた充電・放電により、供給電力を平準化することが必要となる。このため、自然エネルギーの利用を促進させるためには、高エネルギー密度・高効率の蓄電池が不可欠である。このような蓄電池として、特許文献1に開示されたナトリウム－硫黄電池がある。ナトリウム－硫黄電池では、ナトリウムイオンが伝導イオンとなっている。他の高エネルギー密度・高効率の蓄電池として、電解質に溶融塩を用いた溶融塩電池がある。ナトリウムイオンを伝導イオンとした溶融塩電池では、充電時、ナトリウムイオンが負極側から正極側へ移動し、ナトリウムイオンは正極に吸収される。このような溶融塩電池には、正極活物質に亜クロム酸ナトリウム (NaCrO_2) を用いたものがある。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0003】

【特許文献1】特開2007-273297号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従来、 NaCrO_2 材は焼成により作成していた。より詳しくは、原材料の炭酸ナトリウム (NaCO_3) と酸化クロム (III) (Cr_2O_3) との粉末を混合し、アルゴン雰囲気中で850～900℃の温度で5～7時間焼成する。 NaCrO_2 は、粒径0.2～0.4 μm 程度の粒子として生成する。生成した NaCrO_2 の粒子を、以下、一次粒子と言う。 NaCrO_2 の一次粒子は凝集し、凝集した一次粒子はより大きな粒子を形成する。凝集した一次粒子が形成する粒子を、以下、二次粒子と言う。二次粒子をボールミルで粉砕することにより二次粒子の粒径を調整した後、二次粒子を正極の材料とする。従来の方法で作成した NaCrO_2 材を正極の活物質として用いた溶融塩電池は、放電容量が小さく、特に高い放電レートで放電を行う際に放電容量が低下するという問題がある。

20

【0005】

本発明は、斯かる事情に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、正極の活物質の一次粒子及び二次粒子の形状をイオンが吸収され易い形状とすることによって、正極の活物質として用いた場合に溶融塩電池の放電容量を向上させる NaCrO_2 材、溶融塩電池、及び NaCrO_2 材の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

30

【0006】

本発明に係る NaCrO_2 材は、 NaCrO_2 を成分とする一次粒子が集合した二次粒子からなる NaCrO_2 材において、前記二次粒子は顆粒状をなし、前記二次粒子内の NaCrO_2 の充填率は80%以下であることを特徴とする。

【0007】

本発明に係る NaCrO_2 材は、前記一次粒子の平均粒径が0.1 μm 以下であることを特徴とする。

【0008】

本発明に係る溶融塩電池は、溶融塩を電解質として用いた溶融塩電池において、本発明における NaCrO_2 材を主材料とした正極を備えることを特徴とする。

40

【0009】

本発明に係る NaCrO_2 材の製造方法は、 NaCrO_2 を成分とする一次粒子が集合した二次粒子からなる NaCrO_2 材を製造する方法において、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ の水溶液及び NaOH の水溶液を、噴霧後に混合されるように夫々噴霧することにより、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ の水溶液及び NaOH の水溶液が混合した霧状の水溶液中で $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 及び NaOH を反応させて NaCrO_2 を生成させ、前記水溶液を乾燥させることにより、 NaCrO_2 からなる一次粒子が顆粒状に集合した二次粒子を作成することを特徴とする。

【0010】

本発明に係る NaCrO_2 材の製造方法は、 NaCrO_2 を成分とする一次粒子が集合した二次粒子からなる NaCrO_2 材を製造する方法において、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 及び Na

50

OHを溶解した水溶液を噴霧することにより、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 及び NaOH が反応して生成した NaCrO_2 を含む霧状の水溶液を生成し、前記水溶液を乾燥させることにより、 NaCrO_2 からなる一次粒子が顆粒状に集合した二次粒子を作成することを特徴とする。

【0011】

本発明に係る NaCrO_2 材の製造方法は、前記 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ の水溶液のモル濃度よりも前記 NaOH の水溶液のモル濃度を高くしておき、前記二次粒子を水洗することにより、残留した NaOH を除去することを特徴とする。

【0012】

本発明に係る NaCrO_2 材の製造方法は、前記 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 及び NaOH を溶解した水溶液中で $\text{Cr}(\text{OH})_3$ のモル濃度よりも NaOH のモル濃度を高くしておき、前記二次粒子を水洗することにより、残留した NaOH を除去することを特徴とする。

【0013】

本発明においては、 NaCrO_2 材は、 NaCrO_2 の一次粒子が集合した充填率80%以下の顆粒状の二次粒子からなり、溶融塩電池はこの NaCrO_2 材を主材料とする正極を備える。溶融塩電池の充電時、正極へ達したナトリウムイオンは顆粒状の二次粒子内を空隙を通過して素早く拡散する。

【0014】

また本発明においては、 NaCrO_2 材に含まれる一次粒子の平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以下となっている。 NaCrO_2 の一次粒子の粒径が小さく、一次粒子の表面積が大きいので、溶融塩電池の充電時、ナトリウムイオンが一次粒子内へ侵入し易くなる。

【0015】

また本発明においては、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 及び NaOH の水溶液からスプレードライ法により顆粒状の二次粒子を作成することによって、 NaCrO_2 材を製造する。

【0016】

また本発明においては、 NaCrO_2 を作成するための水溶液中で $\text{Cr}(\text{OH})_3$ の物質質量よりも NaOH の物質質量を多くすることにより、安定的に NaCrO_2 を作成する。

【発明の効果】

【0017】

本発明にあっては、溶融塩電池は、充電時に正極で NaCrO_2 の二次粒子内でナトリウムイオンが拡散する抵抗が小さくなり、ナトリウムイオンが正極で吸収され易くなるので、放電容量が向上し、更に、高い放電レートでも放電容量の低下が抑制される等、本発明は優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明の溶融塩電池の構成例を示す模式的断面図である。

【図2】 NaCrO_2 の二次粒子の模式的断面図である。

【図3】スプレードライ法により NaCrO_2 材を製造する装置の模式的断面図である。

【図4】 NaCrO_2 材を製造した実施例において、乾燥室内の温度と NaCrO_2 の一次粒子の平均粒径及び NaCrO_2 の収率との関係を示す図表である。

【図5】溶融塩電池を作成した実施例において、放電容量を測定した結果を示す図表である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下本発明をその実施の形態を示す図面に基づき具体的に説明する。

図1は、本発明の溶融塩電池の構成例を示す模式的断面図である。図1には、溶融塩電池を縦に切断した模式的断面図を示している。溶融塩電池は、上面が開口した直方体の箱状の電池容器51内に、正極1、セパレータ3及び負極2を並べて配置し、電池容器51に蓋部52を冠着して構成されている。正極1及び負極2は矩形平板状に形成されており、セパレータ3はシート状に形成されている。セパレータ3は正極1及び負極2の間に介

10

20

30

40

50

装されている。正極 1、セパレータ 3 及び負極 2 は、重ねられ、電池容器 5 1 の底面に対して縦に配置されている。

【0020】

負極 2 と電池容器 5 1 の内側壁との間には、波板状の金属からなるバネ 4 1 が配されている。バネ 4 1 は、アルミニウム合金からなり非可撓性を有する平板状の押え板 4 2 を付勢して負極 2 をセパレータ 3 及び正極 1 側へ押圧させる。正極 1 は、バネ 4 1 の反作用により、バネ 4 1 とは逆側の内側壁からセパレータ 3 及び負極 2 側へ押圧される。バネ 4 1 は、金属製のスプリング等に限定されず、例えばゴム等の弾性体であってもよい。充放電により正極 1 又は負極 2 が膨脹又は収縮した場合は、バネ 4 1 の伸縮によって正極 1 又は負極 2 の体積変化が吸収される。

10

【0021】

負極 2 は、アルミニウムからなる矩形板状の負極集電体 2 1 上に、錫等の負極活物質を含む負極材 2 2 をメッキによって形成してある。負極活物質は錫に限定されず、例えば、錫を金属ナトリウム、炭素、珪素又はインジウムに置き換えてもよい。負極集電体 2 1 上に負極材 2 2 をメッキする際には、ジンケート処理として下地に亜鉛をメッキした後に錫メッキを施すようにしてある。負極材 2 2 は、例えば負極活物質の粉末に結着剤を含ませて負極集電体 2 1 上に塗布することによって形成してもよい。セパレータ 3 は、ケイ酸ガラス又は樹脂等の絶縁性の材料で、内部に電解質を保持でき、またナトリウムイオンが通過できるような形状に形成されている。セパレータ 3 は、例えばガラスクロス又は多孔質の形状に形成された樹脂である。

20

【0022】

セパレータ 3 には、電解質である溶融塩を含浸させてある。本実施の形態では、電解質として F S A (ビスフルオロスルフォニルアミド) 又は T F S A (ビストリフルオロメチルスルフォニルアミド) 系アニオンと、ナトリウム及び／又はカリウムのカチオンとからなる溶融塩を用いる。なお、F S A は F S I (ビスフルオロスルフォニルイミド) と呼ばれることもあり、また T F S A は T F S I (ビストリフルオロメチルスルフォニルイミド) と呼ばれることもある。溶融塩が溶融する温度範囲では、溶融塩は、正極 1 等からのナトリウムイオンが含まれる電解液となる。即ち、本発明の溶融塩電池は、ナトリウムイオンを含む溶融塩を電解液として用いる溶融塩電池である。

【0023】

正極 1 は、アルミニウムからなる矩形板状の正極集電体 1 1 上に、正極活物質である N a C r O₂ 材とバインダとを含む正極材 1 2 を塗布して形成してある。なお、正極集電体 1 1 は、アルミニウムに限定されず、例えばステンレス鋼又はニッケルであってもよい。正極材 1 2 には、正極活物質として N a C r O₂ 材が含まれる。N a C r O₂ 材は、N a C r O₂ の微結晶又は多結晶である一次粒子が集合した顆粒状の二次粒子からなる。

30

【0024】

図 2 は、N a C r O₂ の二次粒子の模式的断面図である。図 2 A は、本発明における N a C r O₂ の二次粒子を示す。多数の一次粒子が集合して二次粒子を形成している。一次粒子は、N a C r O₂ を成分としており、水等の除去しきれない不純物を含む可能性がある。図 2 A 中には、二次粒子の外形を破線で示している。本発明における N a C r O₂ 材の二次粒子は、一次粒子が集合した顆粒の形態となっており、内部に空隙を含む。二次粒子内の一次粒子は互いに接触し、接触点で結合している。二次粒子における N a C r O₂ の充填率は 100 % よりも低い。充填率は、二次粒子の体積中で N a C r O₂ の一次粒子が占める割合である。具体的には、充填率は下記の式で算出される。

40

充填率 = (平均一次粒子体積 × 平均一次粒子個数) / 平均二次粒子体積

【0025】

平均一次粒子体積及び平均二次粒子体積は、一次粒子及び二次粒子の体積の平均であり、平均一次粒子個数は、二次粒子中に含まれる一次粒子の個数の平均である。平均二次粒子体積及び平均一次粒子個数は顕微鏡画像の観察により計測される。平均一次粒子体積は、一次粒子の平均粒径より算出される。ここで、平均粒径は、d 5 0 (50 % 累積粒度径

50

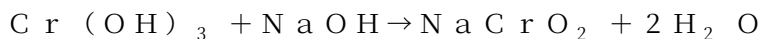
とする。d 50 は、粒度分布において累積度数が 50 % になる粒径を示す。一次粒子の平均粒径は、光散乱式の粒度分布計で測定される。本実施の形態においては、動的光散乱式の粒度分布計（具体的には日機装株式会社製 nanotrac UPA-EX150）を用いて一次粒子及び二次粒子の粒径を測定した。

【0026】

二次粒子の体積中で一次粒子以外の部分は、空隙となっている。各一次粒子の直径は、有効数字 1 桁で 0.1 μm 以下となっている。後述するように、二次粒子の充填率は、40 % 以上 80 % 以下である。図 2 B は、焼成により生成した従来の二次粒子を示す。従来の一次粒子の粒径は 0.2 ~ 0.4 μm 程度である。従来の二次粒子の内部は一次粒子でほぼ充填されており、充填率は 100 % に近い。図 2 A に示すように、本発明における NaCrO₂ の一次粒子は従来に比べて直径が小さく、二次粒子は従来に比べて内部に空隙が多く、充填率は低い。本発明における NaCrO₂ 材は、図 2 A に示す如き二次粒子を多数含んでなる。正極材 12 は、図 2 A に示す如き二次粒子を多数含んだ NaCrO₂ 材をバインダで固めた構成となっている。

【0027】

本発明では、水酸化クロム (III) (Cr(OH)₃) と水酸化ナトリウム (NaOH) とを原料として、スプレードライ法により本発明の NaCrO₂ 材を作成する。本発明では、下記の化学反応式に従った化学反応により NaCrO₂ を作成する。



【0028】

図 3 は、スプレードライ法により NaCrO₂ 材を製造する装置の模式的断面図である。図中 61 は乾燥室であり、乾燥室 61 には、乾燥室 61 内へ液体を噴霧するノズル 62 及び 63 が設けられている。乾燥室 61 は、内部に温風を吹き込む等の方法により、内部の雰囲気乾燥した一定温度の雰囲気に保つようになっており、噴霧された液体を乾燥させる。ノズル 62 には、Cr(OH)₃ 水溶液が入った容器が連結されている。Cr(OH)₃ 水溶液には、Cr(OH)₃ を水に溶解させるための酸又はアルカリを添加しておいてもよい。また Cr(OH)₃ 水溶液はコロイド溶液であってもよい。ノズル 63 には、NaOH 水溶液が入った容器が連結している。

【0029】

乾燥室 61 内の同一空間に対して、ノズル 62 は Cr(OH)₃ 水溶液を噴霧し、ノズル 63 は NaOH 水溶液を噴霧する。同一空間内に噴霧された Cr(OH)₃ 水溶液と NaOH 水溶液とは、乾燥室 61 内で霧状になって混合し、混合した霧状の水溶液中で前述の化学反応により Cr(OH)₃ と NaOH とが反応し、NaCrO₂ が生成する。このときの化学反応を順調に行わせるために、霧状の水溶液中で Cr(OH)₃ の物質質量 (モル) よりも NaOH の物質質量 (モル) が多くなるように、Cr(OH)₃ 水溶液及び NaOH 水溶液のモル濃度並びにノズル 62 及び 63 での噴霧量が調整される。例えば、Cr(OH)₃ 水溶液のモル濃度よりも NaOH 水溶液のモル濃度を高くしておき、Cr(OH)₃ 水溶液及び NaOH 水溶液の噴霧量をほぼ同量に調整する。霧状の水溶液が乾燥室 61 内で乾燥されることにより、水溶液中で生成した NaCrO₂ の一次粒子が析出する。更に、乾燥室 61 内での水溶液の乾燥が進行することにより、析出した NaCrO₂ の一次粒子が互いに付着し、顆粒状の二次粒子が作成される。作成された NaCrO₂ の二次粒子は、乾燥室 61 内を落下し、回収される。回収した NaCrO₂ の二次粒子を水洗することにより、二次粒子に残留した NaOH を除去する。NaOH を除去した二次粒子を再度乾燥させることにより、NaCrO₂ を成分とした一次粒子が集合した二次粒子を多数含んだ NaCrO₂ 材が得られる。

【0030】

作成した NaCrO₂ 材とバインダとを混合した正極材 12 を正極集電体 11 上に塗布することにより、正極 1 を製造する。正極 1 を製造した後は、正極 1、セパレータ 3、負極 2、押え板 42 及びバネ 41 を電池容器 51 内に配置する。電池容器 51 内では、正極 1 の正極材 12 と負極 2 の負極材 22 とを向かい合わせにし、正極 1 と負極 2 との間にセ

パレータ 3 を介装する。また負極 2 の両面の内、セパレータ 3 が位置する側の面とは逆の面側にバネ 4 1 を配置し、負極 2 とバネ 4 1 との間に押え板 4 2 を配置する。電池容器 5 1 の内側は、正極 1 と負極 2 との短絡を防止するために、絶縁性の樹脂で被覆する等の方法により絶縁性の構造となっている。

【0031】

蓋部 5 2 の外側には、外部に接続するための正極端子 5 3 及び負極端子 5 4 が設けられている。正極端子 5 3 と負極端子 5 4 との間は絶縁されており、また蓋部 5 2 の電池容器 5 1 内に対向する部分も絶縁皮膜等によって絶縁されている。正極集電体 1 1 の一端部は、正極端子 5 3 にリード線で接続され、負極集電体 2 1 の一端部は、負極端子 5 4 にリード線で接続される。リード線は、蓋部 5 2 から絶縁してある。蓋部 5 2 は、絶縁性の接着剤を用いて電池容器 5 1 に接着する等の方法により、電池容器 5 1 から絶縁した状態で電池容器 5 1 に冠着される。以上のようにして、本実施の形態に係る熔融塩電池は製造される。

【0032】

熔融塩電池は、熔融塩が熔融する温度範囲で二次電池として機能する。本実施の形態においては、80℃以上の温度で、熔融塩は熔融して電解液となり、熔融塩電池は二次電池として動作する。放電時には、ナトリウムイオンが電解液中を負極 2 から正極 1 へ移動し、ナトリウムイオンは正極活物質に吸収される。

【0033】

図 4 は、 NaCrO_2 材を製造した実施例において、乾燥室 6 1 内の温度と NaCrO_2 の一次粒子の平均粒径及び NaCrO_2 の収率との関係を示す図表である。 NaCrO_2 の一次粒子の平均粒径は、前述の粒度分布計により測定した。乾燥室 6 1 内の温度を 50℃にした場合は、 NaCrO_2 の一次粒子の平均粒径は 0.5 μm となり、乾燥室 6 1 内の温度を 60℃にした場合は、一次粒子の平均粒径は 0.2 μm となった。どちらの場合も、 NaCrO_2 の一次粒子は肥大し、平均粒径は 0.1 μm を超過しており、本発明には不適である。乾燥室 6 1 内の温度を 70℃にした場合は、 NaCrO_2 の一次粒子の平均粒径は 0.09 μm となり、乾燥室 6 1 内の温度を 80℃にした場合は、一次粒子の平均粒径は 0.08 μm となった。このように、 NaCrO_2 の一次粒子の平均粒径を 0.1 μm 以下とするためには、乾燥室 6 1 内の温度を 70℃以上にする必要がある。また、乾燥室 6 1 内の温度を 70℃にした場合は、 NaCrO_2 の収率は 97% となり、乾燥室 6 1 内の温度を 80℃にした場合は、 NaCrO_2 の収率は 40% となった。従って、 NaCrO_2 の収率の低下を抑制するためには、乾燥室 6 1 内の温度は 70℃以上 80℃未満であることがより望ましい。

【0034】

図 5 は、熔融塩電池を作成した実施例において、放電容量を測定した結果を示す図表である。図 5 中には、従来の熔融塩電池の例と、本発明の NaCrO_2 材を正極活物質とした熔融塩電池の 13 個の例とを示す。従来の熔融塩電池の例では、焼成により NaCrO_2 を作成した。本発明の NaCrO_2 材を正極活物質とした熔融塩電池の 13 個の例は、夫々に、 NaCrO_2 材を製造する際の $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 水溶液及び NaOH 水溶液のモル濃度を異ならせたものである。放電容量は、0.5 C、1 C、2 C 及び 4 C の 4 種類の放電レートについて測定した。1 C は 1 時間で放電が終了するような放電レートを示し、2 C は、1 C の倍の放電レート、即ち 30 分で放電が終了するような放電レートを示す。また、 NaCrO_2 材を製造する際には、粒径が 20 μm を超過する二次粒子を篩で除去した。

【0035】

No. 10 の例では、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 水溶液及び NaOH 水溶液のモル濃度を共に 1 モル/L とすることによって、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ と NaOH との物質量を同一にした。この結果、 NaOH が不足し、 NaCrO_2 を作成できなかった。他の例では、全て NaOH の物質量を $\text{Cr}(\text{OH})_3$ よりも多くしてある。 NaCrO_2 を安定に作成するためには、 NaOH の物質量を $\text{Cr}(\text{OH})_3$ よりも多くすることが必要であることが明らかである

。

【0036】

従来例では、本発明の例に比べて、一次粒子及び二次粒子の平均粒径が非常に大きい。このため、二次粒子内の NaCrO_2 の充填率は90%と非常に高くなり、二次粒子の形状は空隙が少ない過密状態となっている。No. 4及びNo. 13の実施例でも、二次粒子の平均粒径が比較的大きく、充填率が高く、二次粒子の形状は過密状態となっている。またNo. 1及びNo. 5の実施例では、二次粒子の平均粒径が極端に小さく、充填率も10%台と極端に低く、二次粒子の形状は微紛の状態となっている。その他の実施例では、概ね、一次粒子の平均粒径は有効数字1桁で0.1 μm 以下、二次粒子の平均粒径は5 μm 以下、二次粒子内の NaCrO_2 の充填率は40～80%となっており、二次粒子の形状は顆粒状になっている。

10

【0037】

本発明の例では、従来例に比べて、放電容量が1.5倍以上となっている。 NaCrO_2 の一次粒子の平均粒径が、従来例で0.4 μm であるのに対し、本発明の例では有効数字1桁で0.1 μm 以下であるので、本発明では、一次粒子の表面積が大きくなり、ナトリウムイオンが一次粒子内へ侵入し易くなったと考えられる。

【0038】

また従来例では、放電レートが上昇するに従って、放電容量が大幅に減少する。同様に、 NaCrO_2 の二次粒子の形状が過密状態となったNo. 4及びNo. 13の実施例でも、放電レートが上昇するに従って放電容量が大幅に減少し、放電レート4Cのときには0.5Cのときに比べて放電容量は半分程度となった。 NaCrO_2 の二次粒子の形状が過密状態である場合は、ナトリウムイオンが二次粒子の表面から侵入して内部へ拡散する抵抗が大きく、二次粒子が短時間でナトリウムイオンを吸収することが困難であるので、特に高い放電レートで放電容量が低下する。これに対し、 NaCrO_2 の二次粒子の形状が顆粒状である実施例では、放電容量が大きく、高い放電レートでも放電容量の低下は小さい。 NaCrO_2 の二次粒子の形状が顆粒状であるので、ナトリウムイオンは二次粒子内の空隙を通して二次粒子内に素早く拡散し、一次粒子内へ進入する。このため、ナトリウムイオンが NaCrO_2 の二次粒子の内部へ拡散する抵抗が小さく、高い放電レートでも放電容量の低下が抑制され则认为られる。

20

【0039】

NaCrO_2 の二次粒子の形状が微紛の状態となったNo. 1及びNo. 5の実施例では、従来例に比べて放電容量が大きい。しかし、充放電を繰り返す内、微紛状態の NaCrO_2 が正極1から脱落し、溶融電池内で短絡が発生した。正極1からの NaCrO_2 の脱落を防止し、溶融塩電池の動作を安定化するためには、 NaCrO_2 の二次粒子の平均粒径は1 μm 以上であることが望ましい。また、本発明の例では、 NaCrO_2 の二次粒子の充填率が40～80%の場合に二次粒子の形状が顆粒状になる。二次粒子の充填率が40%より小さい場合は、一次粒子が集合した顆粒状の二次粒子が形成され難く、二次粒子からなる NaCrO_2 材が生成されずに NaCrO_2 は粉末状になる。また二次粒子の充填率が80%より大きい場合は、二次粒子内の空隙が少なくなり、二次粒子内は過密状態になる。従って、二次粒子内の NaCrO_2 の充填率は40～80%であるのが望ましい。

30

40

【0040】

以上詳述した如く、本実施の形態においては、スプレードライ法により、平均粒径0.1 μm 以下の NaCrO_2 の一次粒子が集合した充填率80%以下の顆粒状の二次粒子からなる NaCrO_2 材を製造する。また、溶融塩電池は、製造した NaCrO_2 材を正極活物質とした正極1を備える。溶融塩電池の充電時、正極1へ達したナトリウムイオンは顆粒状の二次粒子内を空隙を通して素早く拡散するので、拡散の抵抗が小さくなる。従って、溶融塩電池の放電容量が向上し、更に、高い放電レートでも放電容量の低下が抑制される。この結果、高い放電レートでの放電容量が従来よりも向上する。また NaCrO_2 の一次粒子の平均粒径が0.1 μm 以下と小さいので、一次粒子の表面積が大きくなり、

50

ナトリウムイオンが一次粒子内へ侵入し易くなった結果、熔融塩電池の放電容量がより向上する。

【0041】

なお、本実施の形態においては、スプレードライ法により NaCrO_2 材を製造する際、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 水溶液と NaOH 水溶液とを個別に噴霧する形態を示したが、本発明の NaCrO_2 材の製造方法は、これに限るものではない。本発明では、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 及び NaOH の両方を溶解させた水溶液を噴霧することによってスプレードライ法を実行してもよい。このとき、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ と NaOH とが反応する前の水溶液を噴霧してもよく、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ と NaOH とが反応して NaCrO_2 が生成した水溶液を攪拌した上で噴霧してもよい。どちらの場合でも、噴霧により、 NaCrO_2 が含まれる霧状の水溶液が生成され、霧状の水溶液の乾燥により、顆粒状の二次粒子からなる NaCrO_2 材が製造される。このとき、水溶液中で $\text{Cr}(\text{OH})_3$ のモル濃度よりも NaOH のモル濃度を高くしておき、 NaCrO_2 の二次粒子を水洗することにより残留した NaOH を除去する。

10

【0042】

また、熔融塩電池の形状は直方体の形状に限るものではなく、その他の形状であってもよい。例えば、負極 2 の形状を円柱状にし、負極 2 の周囲に円筒状のセパレータ 3 及び正極 1 を備えることにより、熔融塩電池の形状を円柱状にしてもよい。また、本実施の形態においては、電解質として FSA 又は TFSa 系アニオンとナトリウム及び／又はカリウムのカチオンとからなる熔融塩を用い、 80°C 以上の温度で動作する熔融塩電池の例を示したが、本発明の熔融塩電池は、電解質としてその他の熔融塩を用いた形態であってもよい。電解質としてその他の熔融塩を用いた熔融塩電池は、熔融塩が熔融する温度以上で動作する。

20

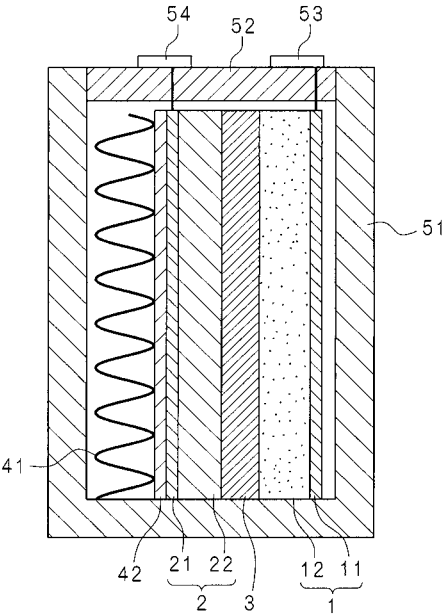
【符号の説明】

【0043】

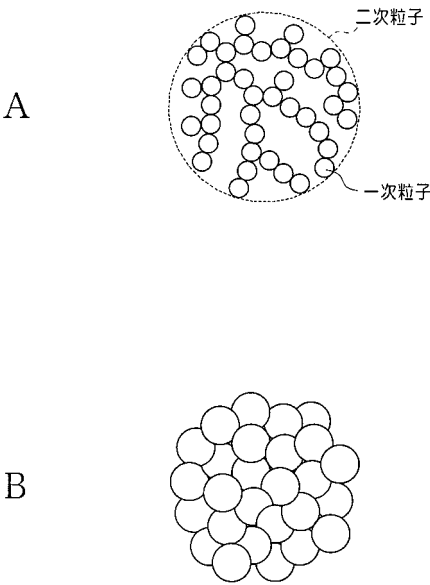
- 1 正極
- 12 正極材
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 41 バネ
- 51 電池容器
- 52 蓋部
- 61 乾燥室
- 62、63 ノズル

30

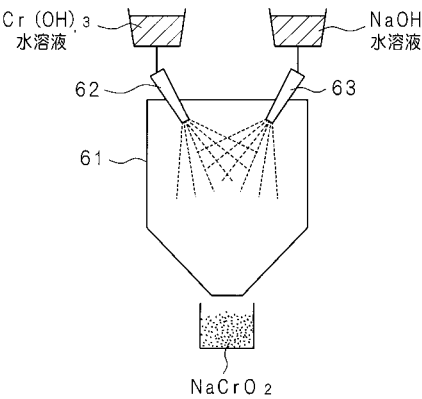
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 5】

No.	一次粒子 平均粒径 (μm)	二次粒子		放電容量 (mAh/g)				
				放電レート				
				0.5C	1C	2C	4C	
従来	0.4	8	過密	90	74	60	47	35
1	0.07	0.3	微粉	15	135	130	124	118
2	0.07	0.9	顆粒状	50	135	130	121	113
3	0.07	1.6	顆粒状	70	133	122	103	97
4	0.07	2.7	過密	85	117	107	90	60
5	0.09	0.4	微粉	10	135	123	120	115
6	0.09	1.5	顆粒状	40	132	120	113	108
7	0.09	1.8	顆粒状	55	130	116	105	96
8	0.09	2.3	顆粒状	70	127	112	99	88
9	0.09	3.9	顆粒状	80	120	106	92	71
10	-	-	-	-	-	-	-	-
11	0.12	1.7	顆粒状	40	130	115	107	101
12	0.12	3.5	顆粒状	65	122	109	93	80
13	0.12	5.4	過密	90	115	100	75	58

【図 4】

温度 ($^{\circ}\text{C}$)	一次粒子の 平均粒径 (μm)	収率 (%)	備考
50	0.5	100	粒子肥大
60	0.2	100	粒子肥大
70	0.09	97	未反応物 3%
80	0.08	40	未反応物 60%

フロントページの続き

(72)発明者 山口 篤
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

(72)発明者 新田 耕司
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

(72)発明者 酒井 将一郎
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

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB02 AC06 AD04 AE05
5H029 AJ03 AK03 AL11 AM09 BJ04 BJ12 CJ02 CJ14 DJ16 HJ05
HJ09 HJ10
5H050 AA08 BA19 CA07 CB11 FA17 GA06 HA05 HA09 HA10