(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
2015 年 1 月 29 日(29.01.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/011978 A1

(51) 国際特許分類:
*H01M 4/02* (2006.01) *H01M 4/587* (2010.01)
*H01M 4/04* (2006.01) *H01M 10/39* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/063687

(22) 国際出願日: 2014 年 5 月 23 日(23.05.2014)

(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 2013-155665 2013 年 7 月 26 日(26.07.2013) 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: 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). 今▲崎▼ 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). 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).

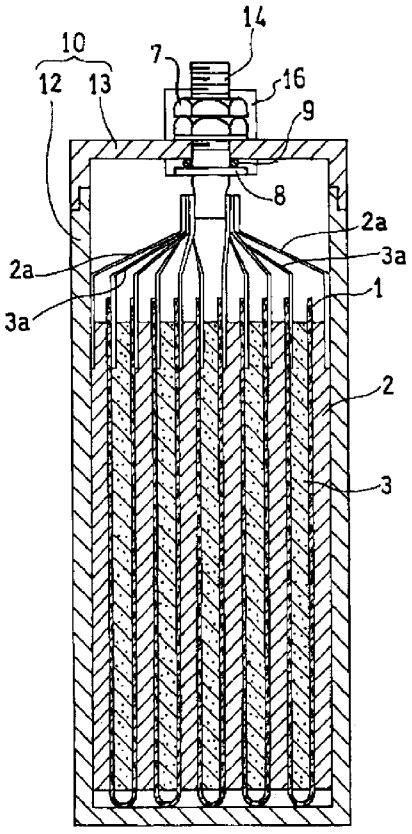
(74) 代理人: 中田 元己, 外 (NAKATA, Motomi et al.); 〒 5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目１番３号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP).

(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, 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,

[続葉有]

(54) **Title**: NEGATIVE ELECTRODE FOR SODIUM MOLTEN SALT BATTERY, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND SODIUM MOLTEN SALT BATTERY

(54) 発明の名称 : ナトリウム溶融塩電池用負極およびその製造方法、ならびにナトリウム溶融塩電池




(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide: a negative electrode for sodium molten salt batteries with which it is possible to suppress the decomposition of a molten salt electrolyte on the surface of the negative electrode (or on the surface of each negative-electrode active material particle), and with which it is possible to suppress degradation in cycle characteristics; a method for producing said negative electrode; and a sodium molten salt battery. The present invention relates to a negative electrode for sodium molten salt batteries that comprises a negative-electrode charge collector, and a negative-electrode mixture layer formed on the surface of the negative-electrode charge collector. The negative-electrode mixture layer includes negative-electrode active material particles, and a coating formed on the surface of each negative-electrode active material particle. The negative-electrode active material particles include hard carbon. The coating includes a sodium sulfide.

(57) 要約: 本発明は、負極表面（または負極活物質粒子の表面）での溶融塩電解質の分解を抑制できるとともに、サイクル特性の低下を抑制できるナトリウム溶融塩電池用負極およびその製造方法、ならびにナトリウム溶融塩電池を提供することを目的にしている。 本発明は、負極集電体と、前記負極集電体の表面に形成された負極合剤層とを含み、前記負極合剤層は、負極活物質粒子と、前記負極活物質粒子の表面に形成された被膜とを含み、前記負極活物質粒子はハードカーボンを含み、前記被膜はナトリウム硫化物を含むナトリウム溶融塩電池用負極等に関する。

WO 2015/011978 A1

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負極およびその製造方法、ならびにナトリウム溶融塩電池

## 技術分野

[0001] 本発明は、ナトリウム溶融塩電池用負極およびその製造方法、ならびにナトリウム溶融塩電池に関する。

## 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、有機溶媒を含む有機電解液を用いるため、耐熱性が低いことに加え、電極表面（または電極活物質粒子の表面）で電解質が分解し易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。

[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] 溶融塩を含む電解質（溶融塩電解質）は、有機電解液に比べて熱安定性が高いものの、常温では固体であるものも多く、電池の作動温度が高くなり易い。例えば、ナトリウム溶融塩電池で溶融塩電解質として使用されるナトリウムイオンとビス（フルオロスルホニル）アミドアニオン（ＦＳＡ$^-$：ｂｉｓ（ｆｌｕｏｒｏｓｕｌｆｏｎｙｌ）ａｍｉｄｅ　ａｎｉｏｎ））との塩（Ｎ

ａＦＳＡ）は、融点が１０６℃である。そのため、ＮａＦＳＡを単独で溶融塩電解質として使用する場合には、電池の作動温度はＮａＦＳＡの融点以上の温度にする必要がある。

[0005] 溶融塩電池の作動温度を下げるために、ＮａＦＳＡに、カリウムイオンとＦＳＡ⁻との塩（ＫＦＳＡ）を添加したり、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－エチル－１－メチルピロリジニウムカチオンなどの有機カチオンを添加したりすることが提案されている（特許文献１）。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 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

[0007] 電池において、電極表面で電解質が分解すると、ガスが発生したり、副生成物が生成したりして、サイクル特性の低下を招く。そのため、有機電解液を用いた非水電解質二次電池では、有機電解液にフルオロエチレンカーボネートなどの添加剤を添加して、電極での有機電解液の分解を抑制している。これによりサイクル特性が低下するのを抑制することができる。

[0008] 溶融塩電解質は有機電解液に比較すると、耐熱性が高く、電極表面で分解し難い。しかし、場合によっては、電極表面での溶融塩電解質の分解が問題となり、サイクル特性が低下する場合がある。ナトリウム溶融塩電池では、負極表面に金属ナトリウムが析出することがある。また、金属ナトリウムは活性が極めて高いため、溶融塩電解質を分解させる副反応が起こる場合がある。しかし、溶融塩電池では、電極表面での電解質の分解を抑制するための手段はほとんど検討されていない。また、電池の作動温度が高いため、有機電解液の場合とは異なり、電極表面での溶融塩電解質の分解を抑制する添加

剤の種類が限られる。つまり、有機電解液を用いる非水電解質二次電池における、電極表面での有機電解液の分解を抑制する手段を、そのまま溶融塩電池に適用することは困難である。

[0009] 最近では、溶融塩電池の作動温度を下げる目的で、特許文献１のように、有機カチオンを含む溶融塩電解質を用いることがある。溶融塩電解質に有機カチオンを用いると、溶融塩電池の作動温度を、例えば、２０～７０℃程度とすることも可能である。ところが、有機カチオンは、ナトリウムイオンやカリウムイオンなどの無機カチオンに比べると、耐熱性が低く、負極表面において分解され易くなる。そのため、有機カチオンを含む溶融塩電解質を用いると、サイクル特性が低下し易い。

[0010] そこで、負極表面（または負極活物質粒子の表面）での溶融塩電解質の分解を抑制できるとともに、サイクル特性の低下を抑制できるナトリウム溶融塩電池用負極およびその製造方法、ならびにナトリウム溶融塩電池を提供する。

## 課題を解決するための手段

[0011] 本発明の一局面は、負極集電体と、前記負極集電体の表面に形成された負極合剤層とを含み、前記負極合剤層は、負極活物質粒子と、前記負極活物質粒子の表面に形成された被膜とを含み、前記負極活物質粒子はハードカーボンを含み、前記被膜はナトリウム硫化物（ｓｏｄｉｕｍ－ｃｏｎｔａｉｎｉｎｇ　ｓｕｌｆｉｄｅ）を含むナトリウム溶融塩電池用負極に関する。

[0012] 本発明の他の一局面は、負極集電体の表面に、ハードカーボンを含む負極活物質粒子を含む負極合剤層を形成する工程Ａ、および前記負極集電体の表面に形成された前記負極合剤層を、第１カチオンであるナトリウムイオンとビススルホニルアミドアニオンとの第１塩を少なくとも含む溶融塩電解質中、２０～１２０℃の温度で、金属ナトリウムに対して０．１～０．５Ｖの電位下で１０～６０分間保持することにより、前記負極活物質粒子の表面にナトリウム硫化物を含む被膜を形成する工程Ｂ、を含むナトリウム溶融塩電極用負極の製造方法に関する。

[0013] 本発明のさらに他の局面は、正極と、上記の負極と、前記正極および前記負極の間に介在するセパレータと、ナトリウムイオン伝導性を有する溶融塩電解質とを含む、ナトリウム溶融塩電池に関する。

## 発明の効果

[0014] 本発明の上記の局面によれば、負極（または負極活物質粒子）表面での溶融塩電解質の分解を抑制できるとともに、サイクル特性の低下を抑制できるナトリウム溶融塩電池用負極およびその製造方法、ならびにナトリウム溶融塩電池を提供できる。

## 図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の一実施形態に係るナトリウム溶融塩電池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

[0016] ［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。

本発明の一実施形態は、（１）負極集電体と、前記負極集電体の表面に形成された負極合剤層とを含み、前記負極合剤層は、負極活物質粒子と、前記負極活物質粒子の表面に形成された被膜とを含み、前記負極活物質粒子はハードカーボンを含み、前記被膜はナトリウム硫化物を含むナトリウム溶融塩電池用負極に関する。負極活物質粒子の表面にナトリウム硫化物を含む被膜が形成されていることで、負極活物質粒子の表面または負極表面での溶融塩電解質の分解を抑制できる。溶融塩電解質の分解が抑制されるため、繰り返し安定に充放電を行うことができる。よって、サイクル特性の低下を抑制できる。上記被膜は、いわゆる固体電解質界面（ＳＥＩ：Ｓｏｌｉｄ　Ｅｌｅｃｔｒｏｌｙｔｅ　Ｉｎｔｅｒｆａｃｅ）として機能していると考えられる。

[0017] ここで、溶融塩電池とは、溶融塩（溶融状態の塩（イオン液体））を電解質として含む電池の総称である。溶融塩電解質とは、溶融塩を含む電解質を意味する。ナトリウム溶融塩電池とは、ナトリウムイオン伝導性を示す溶融

塩を電解質として含み、ナトリウムイオンが、充放電反応に関与する電荷のキャリアとなるものを言う。なお、イオン液体は、アニオンとカチオンとで構成される液体である。

[0018] （２）前記被膜の平均厚みは１０～５００ｎｍであることが好ましい。被膜の平均厚みがこのような範囲である場合、溶融塩電解質の分解を抑制する効果が大きく、かつ負極の抵抗が大きくなるのを抑制できる。

[0019] （３）前記ハードカーボンは硫黄を含み、前記負極合剤層中の硫黄の含有量は０．０５質量％以上であることが好ましい。ハードカーボンが硫黄を含むことで、負極活物質粒子の表面に、ナトリウム硫化物を含む被膜がさらに形成され易くなる。負極合剤層中の硫黄の含有量を高めやすくなるため、溶融塩電解質の分解を抑制し易い。

[0020] （４）前記ハードカーボンはメルカプト基を含むことが好ましい。メルカプト基は、例えば、ハードカーボンを硫化水素と接触させることによりハードカーボンに導入することができる。ハードカーボンにメルカプト基を導入した場合、ナトリウム硫化物を含む被膜が負極活物質粒子の表面に形成された後も、ハードカーボン中にメルカプト基が残存していることがある。つまり、十分な含有量のメルカプト基を含むハードカーボンを用いることで、負極活物質粒子の表面に、安定な被膜が容易に形成され易い。

[0021] （５）本発明の他の一実施形態は、負極集電体の表面に、ハードカーボンを含む負極活物質粒子を含む負極合剤層を形成する工程Ａ、および前記負極集電体の表面に形成された前記負極合剤層を、第１カチオンであるナトリウムイオンとビススルホニルアミドアニオン（第１アニオン）との第１塩を少なくとも含む溶融塩電解質中、２０～１２０℃の温度で、金属ナトリウムに対して０．１～０．５Ｖの電位下で１０～６０分間保持することにより、前記負極活物質粒子の表面にナトリウム硫化物を含む被膜を形成する工程Ｂ、を含むナトリウム溶融塩電極用負極の製造方法に関する。このような条件において、負極合剤層を上記溶融塩電解質中で保持することで、負極活物質粒子の表面にナトリウム硫化物を含む被膜を容易に形成することができる。こ

のような被膜が形成されることで、負極活物質粒子または負極の表面での溶融塩電解質の分解を抑制でき、これにより、ナトリウム溶融塩電池におけるサイクル特性の低下を抑制できる。

[0022] （６）好ましい態様において、前記溶融塩電解質は、さらに、ナトリウムイオン以外の第２カチオンと、ビススルホニルアミドアニオン（第２アニオン）との第２塩を含む。溶融塩電解質が、第１塩と第２塩とを含むことで、溶融塩電解質の融点が低くなるため安定な被膜を形成し易くなる。

[0023] （７）前記第２カチオンは有機カチオンであることが好ましい。有機カチオンを含む溶融塩電解質を用いることで、溶融塩電池の作動温度を低く（例えば、２０～７０℃程度と）することも可能である。有機カチオンは、ナトリウムイオンやカリウムイオンなどの無機カチオンに比べると、耐熱性が低いことに加え、負極表面で分解され易い。そのため、有機カチオンを含む溶融塩電解質を用いると、サイクル特性が低下し易い。しかし、負極活物質粒子の表面にナトリウム硫化物を含む被膜が形成されていることで、有機カチオンを含む溶融塩電解質を用いる場合でも、溶融塩電解質の分解を抑制することができる。

[0024] （８）前記溶融塩電解質はさらにアルカンスルホン酸を含むことが好ましい。また、（９）前記アルカンスルホン酸はメタンスルホン酸を含むことが好ましい。溶融塩電解質がメタンスルホン酸などのアルカンスルホン酸を含む場合、ナトリウム硫化物を含む被膜がさらに形成され易くなる。

[0025] （１０）前記溶融塩電解質中の前記アルカンスルホン酸の含有量は、０．５～１０質量％であることが好ましい。アルカンスルホン酸の含有量がこのような範囲である場合、負極活物質粒子の表面に適度な被膜が形成され易い。よって、負極表面の電気抵抗の増加を抑制しながら、負極活物質粒子または負極の表面での溶融塩電解質の分解をより効果的に抑制できる。

[0026] （１１）好ましい態様では、前記工程Ａは、前記ハードカーボンと硫化水素とを接触させることにより、前記ハードカーボンにメルカプト基を導入する工程ａ１を含む。このような態様では、負極活物質粒子の表面にナトリウ

ム硫化物を含む被膜をさらに容易に形成することができる。

[0027] （１２）好ましい態様では、前記工程Ｂの前に、前記負極合剤層と硫化水素とを接触させることにより、前記ハードカーボンにメルカプト基を導入する工程Ｃを含むことができる。このような態様によっても、負極活物質粒子の表面に、ナトリウム硫化物を含む被膜を容易に形成することができる。

[0028] （１３）本発明のさらに他の一実施形態は、正極と、上記（１）に記載の負極と、前記正極および前記負極の間に介在するセパレータと、ナトリウムイオン伝導性を有する溶融塩電解質とを含む、ナトリウム溶融塩電池に関する。このナトリウム溶融塩電池では、負極活物質粒子の表面にナトリウム硫化物を含む被膜が形成されているため、負極活物質粒子の表面または負極表面での溶融塩電解質の分解を抑制でき、これにより、サイクル特性の低下を抑制できる。

[0029] ［発明の実施形態の詳細］

本発明の実施形態に係る溶融塩電池の具体例を、適宜図面を参照しつつ以下に説明する。なお、本発明はこれらの例示に限定されるものではなく、添付の特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内での全ての変更が含まれることが意図される。

[0030] （負極）

本発明の一実施形態に係るナトリウム溶融塩電池用負極は、負極集電体と、負極集電体の表面に形成された負極合剤層とを含む。

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。

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１００～１０００μｍである。

[0031] 負極合剤層は、負極活物質粒子と、負極活物質粒子の表面に形成された被

膜とを含む。

負極活物質粒子は、ハードカーボンを含み、被膜は、ナトリウム硫化物を含む。負極合剤層は、任意成分として、結着剤、導電助剤などを含んでもよい。負極合剤層は、負極集電体の一方の表面に形成していてもよく、両方の表面に形成してもよい。

[0032] 負極活物質であるハードカーボンは、炭素網面が層状に重なりあった黒鉛型結晶構造を有する黒鉛とは異なり、炭素網面が三次元的にずれた状態で重なりあった乱層構造を有する。ハードカーボンは、高温（例えば、３０００℃）での加熱処理によっても、乱層構造から黒鉛構造への転換が起こらず、黒鉛結晶子の発達が見られない。そのため、ハードカーボンは、難黒鉛化性炭素（ｎｏｎ－ｇｒａｐｈｉｔｉｚａｂｌｅ　ｃａｒｂｏｎ）とも称される。

[0033] 炭素質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、炭素質材料の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質材料の平均面間隔$d_{002}$は０．３３７ｎｍ未満と小さいが、乱層構造を有するハードカーボンの平均面間隔$d_{002}$は大きく、例えば、０．３７ｎｍ以上、好ましくは０．３８ｎｍ以上である。ハードカーボンの平均面間隔$d_{002}$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。ハードカーボンの平均面間隔$d_{002}$は、例えば、０．３７～０．４２ｎｍ、好ましくは０．３８～０．４ｎｍであってもよい。

[0034] リチウムイオン電池では、負極に黒鉛が使用されているが、リチウムイオンは、黒鉛中に含まれる黒鉛型結晶構造（具体的には、炭素網面の層状構造（いわゆるグラフェン構造））の層間に挿入される。ハードカーボンは、乱層構造を有し、ハードカーボン中の黒鉛型結晶構造の比率は小さい。ハードカーボンにナトリウムイオンが吸蔵される場合、ナトリウムイオンは、ハードカーボンの乱層構造内（具体的には、黒鉛型結晶構造の層間以外の部分）に入り込んだり、ハードカーボンに吸着されたりすることにより、ハードカ

ーボンに吸蔵される。黒鉛型結晶構造が発達した活物質では、多くのナトリウムイオンが充放電時に層状構造の層間に出入りするため、充放電に伴う活物質の体積変化が大きくなり、充放電を繰り返すと活物質の劣化が顕著になる。

[0035] リチウムイオン二次電池では、多くのリチウムイオンが充放電時に黒鉛の層状構造の層間に出入りすることに加え、層状構造の割合が多いため、充放電に伴う活物質の体積変化が大きくなり、充放電を繰り返すと活物質の劣化が顕著になる。ところが、ナトリウム溶融塩電池では、ナトリウムイオンは、黒鉛型結晶構造の層間以外の部分（例えば、乱層構造内に形成される空隙など）に挿入されたり、ハードカーボンに吸着されたりすることで、ハードカーボンに吸蔵される。そのため、ハードカーボンでは、ナトリウムイオンの挿入および脱離に伴う応力が緩和されて、充放電時の体積変化が小さくなり、充放電を繰り返しても劣化を抑制できる。

[0036] ハードカーボンの構造については、様々なモデルが提案されているが、乱層構造内には、炭素網面が三次元的にずれて重なり合うことで、上記のように空隙が形成されていると考えられている。そのため、炭素網面が層状に密に積層した状態の結晶構造を有する黒鉛に比べて、ハードカーボンは平均比重が低い。黒鉛の平均比重は２．１～２．２５ｇ／ｃｍ$^3$程度であるが、ハードカーボンの平均比重は、例えば、１．７ｇ／ｃｍ$^3$以下であり、好ましくは１．４～１．７ｇ／ｃｍ$^3$または１．５～１．７ｇ／ｃｍ$^3$である。ハードカーボンがこのような平均比重を有することで、充放電時のナトリウムイオンの吸蔵および放出に伴う体積変化を小さくすることができ、活物質の劣化が効果的に抑制されることになる。

[0037] ハードカーボンは、例えば、原料を固相で炭素化することで得られる炭素質材料を包含する。固相で炭素化が起こる原料は、固形の有機物であり、具体的には、糖類、樹脂（フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂；ポリ塩化ビニリデンなどの熱可塑性樹脂など）などが挙げられる。糖類には、糖鎖が比較的短い糖類（単糖類またはオリゴ糖類、例えば、砂糖など）の他、セルロー

ス類などの多糖類［例えば、セルロースまたはその誘導体（セルロースエステル、セルロースエーテルなど）；木材、果実殻（ヤシ殻など）などのセルロースを含む材料など］などが挙げられる。なお、ガラス状カーボンもハードカーボンに含まれる。ハードカーボンは、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせてもよい。

[0038] 負極活物質は、ハードカーボンを含む限り特に制限されず、ハードカーボン以外のナトリウムイオンを可逆的に吸蔵および放出する材料を含んでもよい。負極活物質中のハードカーボンの含有量は、例えば、９０質量％以上であり、９５質量％以上であることが好ましい。また、負極活物質として、ハードカーボンのみを使用することも好ましい。

[0039] 負極活物質粒子（例えば、ハードカーボン粒子）の平均粒子径（体積粒度分布における累積体積５０％における粒子径）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粒子の充填性を高め、かつ電解質との副反応を抑制する観点から望ましい。

[0040] 本発明の一実施形態において、負極活物質として硫黄を含むハードカーボンを用いることが好ましい。このようなハードカーボンを用いる場合、負極活物質粒子の表面にナトリウム硫化物を含む被膜を形成し易くなる。

[0041] 負極活物質粒子の表面に形成される被膜は、ナトリウム硫化物を含む。負極合剤層中のナトリウム硫化物の含有量は、負極合剤層中の硫黄の含有量を指標として推定することができる。負極合剤層中の硫黄の含有量は、例えば、０．０５質量％以上であり、好ましくは０．１質量％以上であり、さらに好ましくは０．４質量％以上である。また、負極合剤層中の硫黄の含有量は、例えば、１０質量％以下、好ましくは５質量％以下である。これらの下限値と上限値とは任意に組み合わせることができる。なお、この硫黄の含有量は、負極合剤層１ｇに含まれる硫黄の含有量を、硫黄がどのような形態で含まれているかに拘わらず、硫黄原子のモル量に換算して表したものである。

[0042] 負極合剤層中の硫黄の含有量が上記のような範囲である場合、ナトリウム硫化物を含む安定な被膜が得られ易い。ナトリウム硫化物を含む適度な被膜

が形成されるため、溶融塩電解質の分解を抑制しながらも、負極の抵抗が必要以上に大きくなるのを抑制できる点で、より効果的である。前記負極合剤層またはハードカーボン中の硫黄の含有量は、例えば、燃焼赤外分光法により求めることができる。

[0043] ハードカーボンにおいて、硫黄は、硫黄含有官能基の形態で含まれていることが好ましい。硫黄含有官能基は、ハードカーボンに結合した状態でハードカーボンに含まれていてもよい。また、硫黄含有官能基は、ハードカーボンと結合していない状態で、ハードカーボンに含まれていてもよい（つまり、ハードカーボン中に硫黄含有基を有する成分が残存した状態であってもよい）。硫黄含有官能基としては、特に制限されず、例えば、メルカプト基（－ＳＨ）、チオカルボニル基（＞Ｃ＝Ｓ）、チオカルボキシル基（－Ｃ（＝Ｏ）－ＳＨ）、ジチオカルボキシル基（－Ｃ（＝Ｓ）－ＳＨ）などが挙げられる。ハードカーボンは、これらの硫黄含有官能基を一種含んでいてもよく、二種以上含んでいてもよい。

ハードカーボンは、少なくともメルカプト基の形態で硫黄を含むことが好ましい。

[0044] 負極合剤層中（またはハードカーボン中）の硫黄の含有量は、例えば、ハードカーボンの原料に硫黄含有量が多いものを使用したり、硫黄が導入され易い条件（例えば、硫黄含有ガス雰囲気下）でハードカーボンを製造したりすることにより調整することができる。

また、ハードカーボンを、硫化水素などの硫黄含有ガスと接触させることにより、ハードカーボンに、メルカプト基などの硫黄含有官能基を導入することで、負極合剤層中（またはハードカーボン中）の硫黄の含有量を調整することもできる。

[0045] 負極合剤層に使用される結着剤は、活物質の粒子同士を結合させるとともに、活物質を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、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、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素樹脂；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；スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）などのスチレンゴム、ブタジエンゴムなどのゴム状ポリマー；カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）またはその塩（Ｎａ塩など）などのセルロース誘導体（セルロースエーテルなど）などが例示できる。

結着剤の量は、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。

[0046] 導電助剤としては、例えば、カーボンブラック、炭素繊維などの炭素質導電助剤；金属繊維などが挙げられる。導電助剤の量は、活物質１００質量部あたり、例えば、０．１～１５質量部の範囲から適宜選択でき、０．３～１０質量部であってもよい。

[0047] 負極活物質としてハードカーボンを用いるとともに、有機電解液を用いるナトリウムイオン二次電池では、負極表面で、有機電解液が分解し易く、サイクル特性が低下し易い。

このようなナトリウムイオン二次電池では、有機電解液の分解を抑制するため、フルオロエチレンカーボネートなどのフッ素含有添加剤を有機電解液に添加して、負極表面にフッ素を含む被膜を形成している。しかし、このような添加剤を使用しても、サイクル特性を大きく向上させることは難しい。

[0048] 有機溶媒を含む有機電解液を用いる場合ほど顕著ではないものの、ナトリウム溶融塩電池の負極活物質粒子や負極の表面でも、負極活物質と溶融塩電解質との副反応が起こることで、サイクル特性が低下する。また、負極表面に金属ナトリウムが析出すると、析出した金属ナトリウムと溶融塩電解質との副反応により、サイクル特性が低下することがある。

[0049] 本発明の一実施形態では、負極活物質粒子の表面に形成された被膜はナトリウム硫化物を含む。このような被膜の存在により、負極活物質粒子の表面や負極表面で溶融塩電解質が分解するのを抑制でき、サイクル特性を大きく向上できる。その理由は定かではないが、ナトリウム硫化物を含む被膜は、フッ素を含む被膜に比べると、Ｎａ１モル当たりの体積が大きくなり易いた

め、ピンホールのような欠陥が生じにくく安定であると考えられる。そのため、ナトリウム硫化物を含む被膜の存在により、溶融塩電解質の分解を効果的に抑制できると推測される。

[0050] なお、負極活物質粒子の表面におけるナトリウム硫化物の生成は、例えば、Ｘ線光電子分光分析法（ＸＰＳ：Ｘ－ｒａｙ Ｐｈｏｔｏｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）で、Ｎａ－Ｓ結合の結合エネルギーを測定することにより確認することができる。

ナトリウム硫化物は、ハードカーボンが有する硫黄含有官能基のＳに、Ｎａが結合することにより形成されたものであってもよい、また、ハードカーボンに結合していない、ナトリウム硫化物の状態で被膜に含まれていてもよい。

[0051] 被膜の平均厚みは、例えば、１０ｎｍ以上、好ましくは２０ｎｍ以上、さらに好ましくは５０ｎｍ以上である。また、被膜の平均厚みは、例えば、５００ｎｍ以下、好ましくは２００ｎｍ以下、さらに好ましくは１５０ｎｍ以下または１００ｎｍ以下である。これらの下限値と上限値とは任意に組み合わせることができる。被膜の平均厚みは、例えば、１０～５００ｎｍ、２０～５００ｎｍ、または５０～５００ｎｍであってもよい。被膜の平均厚みがこのような範囲である場合、負極の抵抗が必要以上に増加するのを抑制しながら、負極活物質粒子の表面や負極表面での溶融塩電解質の分解をより効果的に抑制できる。

[0052] 被膜の厚みは、例えば、イオンエッチングを併用したオージェ電子分光分析のデプスプロファイル分析により測定することができる。負極表面において、任意の複数箇所（例えば、１０箇所）の被膜の厚みを測定し、平均化することにより、被膜の平均厚みを算出することができる。なお、被膜の厚みを測定する際には、被膜が大気に暴露しないように、トランスファーベッセルを用いて分析することが望ましい。

[0053] （負極の製造方法）

上記負極は、負極集電体の表面に負極合剤層を形成する工程Ａ、および負

極集電体の表面に形成された負極合剤層を、所定の溶融塩電解質中、所定の条件で保持することにより、ナトリウム硫化物を含む被膜を形成する工程Ｂを経ることにより得ることができる。

[0054] （工程Ａ）

工程Ａにおいて、負極合剤層は、例えば、負極活物質粒子を含む負極合剤ペーストを、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。

負極合剤ペーストは、負極活物質粒子、並びに任意成分としての結着剤および導電助剤を、分散媒に分散させることにより得られる。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。

[0055] 使用される負極活物質粒子は、負極活物質としてハードカーボンを含む。ハードカーボンとしては、硫黄を含むハードカーボンを使用することもできる。

ハードカーボン中の硫黄の含有量は、上述のように、例えば、ハードカーボンの原料に硫黄含有量が多いものを使用したり、硫黄が導入され易い条件でハードカーボンを製造したり、ハードカーボンを硫黄含有ガス（硫化水素など）と接触させたりすることで、調節することができる。そのため、工程Ａは、ハードカーボンと硫化水素とを接触させることにより、ハードカーボンに硫黄を導入する工程ａ１を含むことができる。

[0056] （工程ａ１）

工程ａ１では、ハードカーボン（具体的には、ハードカーボンを含む負極活物質粒子）を、硫化水素ガスに暴露することで、ハードカーボンの硫黄含有量を増加させることができる。硫化水素としては、硫化水素のみを含むガスを用いてもよく、硫化水素と不活性ガス（例えば、アルゴンガスなど）との混合ガスを使用してもよい。

工程ａ１は、例えば、大気圧下または加圧下で行うことができる。工程ａ１の温度は特に制限されず、適宜選択できる。工程ａ１の温度は、例えば、２０～４０℃程度であってもよい。

[0057] ハードカーボンは、通常、ヒドロキシル基、カルボニル基、カルボキシル基などの官能基（酸素含有基など）を含んでいる。ハードカーボンを硫化水素と接触させることで、ハードカーボンに含まれるこのような官能基が、メルカプト基などの硫黄含有官能基（上記の硫黄含有官能基など）に変換される。工程ａ１で、硫黄含有官能基がハードカーボン中に導入されることになり、これにより、ハードカーボン中の硫黄の含有量が増加する。このとき、ハードカーボン中の硫黄の含有量が、０．０５質量％以上となるように、ハードカーボンを接触させるガス中の硫化水素の濃度や供給量、硫化水素との接触時間などの条件を適宜調節することが好ましい。

[0058] また、工程ａ１を行う以外に、工程Ｂの前に、ハードカーボンにメルカプト基を導入する工程Ｃを行うことで、ハードカーボン中の硫黄の含有量を高めることもできる。

（工程Ｃ）

工程Ｃでは、工程Ａで得られた負極合剤層と、硫化水素とを接触させることにより、ハードカーボンにメルカプト基を導入することができる。

[0059] 工程Ｃでは、具体的には、工程Ａで得られた負極合剤層を、硫化水素ガスに暴露する。

硫化水素としては、硫化水素のみを含むガスを用いてもよく、硫化水素と不活性ガス（例えば、アルゴンガスなど）との混合ガスを使用してもよい。

[0060] 工程Ｃにおいても、工程ａ１の場合と同様に、負極合剤層中のハードカーボンに含まれる酸素含有官能基などの官能基が、メルカプト基などの硫黄含有官能基に変換される。その結果、ハードカーボン中の硫黄の含有量が増加する。このとき、ハードカーボン中の硫黄の含有量が、０．０５質量％以上となるように、負極合剤層を接触させるガス中の硫化水素の濃度や供給量、硫化水素との接触時間などの条件を適宜調節することが好ましい。

工程Ｃの条件は、例えば、工程ａ１についての条件と同様であってもよい。

[0061] （工程Ｂ）

工程Ｂにおいては、負極集電体の表面に形成された負極合剤層を、ナトリウムイオン（第１カチオン）とビススルホニルアミドアニオン（第１アニオン）との第１塩を少なくとも含む溶融塩電解質中、２０～１２０℃の温度で、金属ナトリウムに対して０．１～０．５Ｖの電位下で１０～６０分間保持することにより、負極活物質粒子の表面にナトリウム硫化物を含む被膜を形成する。

[0062] 溶融塩電解質中で負極合剤層を保持する際の温度は、溶融塩電解質の融点および所望する被膜の状態に応じて、適宜選択でき、２０℃以上、好ましくは３０℃以上、さらに好ましくは３５℃以上である。また、上記温度は、１２０℃以下、好ましくは８０℃以下、さらに好ましくは６０℃以下または４５℃以下である。これらの下限値と上限値とは任意に組み合わせることができる。上記温度は、例えば、３０～８０℃、３０～６０℃、または３５～４５℃であってもよい。このような温度で負極合剤層を保持することで、ピンホールのような欠陥の生成が抑制された安定な被膜が形成され易く、また、被膜の抵抗が必要以上に高くなるのを抑制し易い。

[0063] 工程Ｂでは、負極合剤層を溶融塩電解質中で保持する際に電位を所定時間印加する。このときの電位は、金属ナトリウムに対して、０．１～０．５Ｖであり、好ましくは０．２～０．４５Ｖであり、さらに好ましくは０．２～０．４Ｖである。また、電位の印加下、負極合剤層を溶融塩電解質中で保持する際の時間は、１０～６０分間、好ましくは２０～６０分間、さらに好ましくは３０～６０分間である。このような条件で、負極合剤層を溶融塩電解質中に保持することで、負極活物質粒子の表面にナトリウム硫化物を含む被膜を効果的に形成することができる。

[0064] （溶融塩電解質）

負極合剤層を保持する溶融塩電解質は、上記第１塩を含む。

（ａ）第１塩

第１塩を構成する第１アニオンであるビススルホニルアミドアニオンとしては、例えば、ビス（フルオロスルホニル）アミドアニオン［ビス（フルオロスルホニル）アミドアニオン（Ｎ（ＳＯ$_2$Ｆ）$_2^-$）など］、（フルオロスルホニル）（パーフルオロアルキルスルホニル）アミドアニオン［（フルオロスルホニル）（トリフルオロメチルスルホニル）アミドアニオン（（ＦＳＯ$_2$）（ＣＦ$_3$ＳＯ$_2$）Ｎ$^-$）など］、ビス（パーフルオロアルキルスルホニル）アミドアニオン［ビス（トリフルオロメチルスルホニル）アミドアニオン（Ｎ（ＳＯ$_2$ＣＦ$_3$）$_2^-$）、ビス（ペンタフルオロエチルスルホニル）アミドアニオン（Ｎ（ＳＯ$_2$Ｃ$_2$Ｆ$_5$）$_2^-$）など］などが挙げられる。パーフルオ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。

[0065] 第１アニオンとしては、ビス（フルオロスルホニル）アミドアニオン（ＦＳＡ$^-$）；ビス（トリフルオロメチルスルホニル）アミドアニオン（ＴＦＳＡ$^-$：ｂｉｓ（ｔｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈｙｌｓｕｌｆｏｎｙｌ）ａｍｉｄｅ ａｎｉｏｎ）、ビス（ペンタフルオロエチルスルホニル）アミドアニオン、（フルオロスルホニル）（トリフルオロメチルスルホニル）アミドアニオンなどのビス（パーフルオロアルキルスルホニル）アミドアニオン（ＰＦＳＡ$^-$：ｂｉｓ（ｐｅｎｔａｆｌｕｏｒｏｅｔｈｙｌｓｕｌｆｏｎｙｌ）ａｍｉｄｅ ａｎｉｏｎ）などが好ましい。第１塩の中では、ＮａＦＳＡ、ナトリウムイオンとＴＦＳＡ$^-$との塩（ＮａＴＦＳＡ）などが特に好ましい。第１塩は、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。

[0066] （ｂ）第２塩

溶融塩電解質は、第１塩に加え、さらにナトリウムイオン以外のカチオン（第２カチオン）とアニオン（第２アニオン）との第２塩を含むことができる。第２塩を含むことで、溶融塩電解質の融点を低下させることができるため、比較的低い温度で工程Ｂを行うことができるとともに、ピンホールのような欠陥の生成が抑制された安定な被膜が得られ易い。

[0067] 第２カチオンとしては、ナトリウムイオン以外の無機カチオン、有機オニ

ウムカチオンなどの有機カチオンなどが例示できる。

無機カチオンとしては、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、ルビジウムイオン、セシウムイオンなど）、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）などの金属カチオン；アンモニウムカチオンなどが例示できる。

[0068] 有機オニウムカチオンとしては、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（例えば、第４級アンモニウムカチオンなど）の他、窒素含有ヘテロ環を有するカチオン（つまり、環状アミンに由来するカチオン）など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。

[0069] 第４級アンモニウムカチオンとしては、例えば、テトラメチルアンモニウムカチオン、テトラエチルアンモニウムカチオン（ＴＥＡ$^+$：tetraethylammonium cation）、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、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。

[0070] 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、ジブ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$C_{1-10}$アルキルスルホニウムカチオンなど）などが例示できる。

[0071] 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$C_{1-10}$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$C_{1-10}$アルキル（$C_{1-5}$アルコキシ$C_{1-5}$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。

[0072] なお、第４級アンモニウムカチオンの窒素原子、第３級スルホニウムカチオンのイオウ原子、または第４級ホスホニウムカチオンのリン原子に結合した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。

[0073] 有機オニウムカチオンの窒素含有ヘテロ環骨格としては、ピロリジン、イミダゾリン、イミダゾール、ピリジン、ピペリジンなどの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；モルホリンなどの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。

[0074] なお、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。

[0075] 窒素含有有機オニウムカチオンのうち、特に、第４級アンモニウムカチオンの他、窒素含有ヘテロ環骨格として、ピロリジン、ピリジン、またはイミダゾリンを有するものが好ましい。ピロリジン骨格を有する有機オニウムカチオンは、ピロリジン環を構成する１つの窒素原子に、２つの上記アルキル基を有することが好ましい。ピリジン骨格を有する有機オニウムカチオンは、ピリジン環を構成する１つの窒素原子に、１つの上記アルキル基を有することが好ましい。また、イミダゾリン骨格を有する有機オニウムカチオンは、イミダゾリン環を構成する２つの窒素原子に、それぞれ、１つの上記アル

キル基を有することが好ましい。

[0076] ピロ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、１，１－ジメチルピロリジニウムカチオン、１，１－ジエチルピロリジニウムカチオン、１－エチル－１－メ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－ブチル－１－メチルピロリジニウムカチオン（ＭＢＰＹ$^+$：１－ｂｕｔｙｌ－１－ｍｅｔｈｙｌｐｙｒｒｏｌｉｄｉｎｉｕｍ　ｃａｔｉｏｎ）、１－エチル－１－プロピ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$^+$などの、メチル基と、炭素数２～４のアルキル基とを有するピロリジニウムカチオンが好ましい。

[0077] 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。

[0078] 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－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－ｂｕｔｈｙｌ－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ウムカチオンが好ましい。

[0079] 第２アニオンとしては、ビススルホニルアミドアニオンが好ましい。ビススルホニルアミドアニオンとしては、第１アニオンとして例示したものから

適宜選択できる。

第２塩の具体例としては、カリウムイオンとＦＳＡ⁻との塩（ＫＦＳＡ）、カリウムイオンとＴＦＳＡ⁻との塩（ＫＴＦＳＡ）、ＭＰＰＹ⁺とＦＳＡ⁻との塩（ＭＰＰＹＦＳＡ）、ＭＰＰＹ⁺とＴＦＳＡ⁻との塩（ＭＰＰＹＴＦＳＡ）、ＥＭＩ⁺とＦＳＡ⁻との塩（ＥＭＩＦＳＡ）、ＥＭＩ⁺とＴＦＳＡ⁻との塩（ＥＭＩＴＦＳＡ）などが挙げられる。第２塩は、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。第２塩を構成する第２カチオンが、有機カチオンを含む場合であっても、負極活物質粒子の表面にナトリウム硫化物を含む被膜が形成されていることで、負極活物質粒子または負極の表面での有機カチオンの分解を有効に抑制できる。

[0080] 第１塩と第２塩とのモル比（＝第１塩：第２塩）は、各塩の種類に応じて、例えば、１：９９～９９：１、好ましくは５：９５～９５：５の範囲から適宜選択できる。第２塩がカリウム塩などの無機カチオンと第２アニオンとの塩である場合、第１塩と第２塩とのモル比は、例えば、３０：７０～７０：３０、好ましくは３５：６５～６５：３５の範囲から選択できる。また、第２塩が有機カチオンと第２アニオンとの塩である場合、第１塩と第２塩とのモル比は、例えば、１：９９～６０：４０、好ましくは５：９５～５０：５０の範囲から選択できる。

[0081] （添加剤）

溶融塩電解質は、ナトリウム硫化物を含む被膜を形成し易くするための添加剤をさらに含むことができる。このような添加剤としては、溶融塩に含まれるアニオンよりも還元電位が高いイオウ含有化合物が挙げられる。このようなイオウ含有化合物としては、有機スルホン酸が例示できる。有機スルホン酸としては、例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸などのアルカンスルホン酸；ベンゼンスルホン酸などのアレーンスルホン酸（$C_{6-12}$アレーンスルホン酸など）などが挙げられる。これらの有機スルホン酸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。

[0082] 有機スルホン酸のうち、特に、アルカンスルホン酸が好ましい。アルカン

スルホン酸としては、$C_{1-6}$アルカンスルホン酸が好ましく、$C_{1-4}$アルカンスルホン酸がさらに好ましく、メタンスルホン酸などの$C_{1-3}$アルカンスルホン酸が特に好ましい。また、アルカンスルホン酸は、メタンスルホン酸を含むことが好ましく、メタンスルホン酸と他の有機スルホン酸（例えば、エタンスルホン酸などの$C_{2-6}$アルカンスルホン酸、アレーンスルホン酸など）とを併用してもよい。

このような添加剤を使用することで、負極活物質粒子の表面にナトリウム硫化物を含む被膜をより効果的に形成することができる。

[0083] 溶融塩電解質中の上記添加剤の含有量は、例えば、０．５～１０質量％である。添加剤の含有量がこのような範囲である場合、被膜の形成性や厚さを調節し易く、欠陥の生成が抑制された安定な被膜を得る上でより有利である。ハイレートで充放電を行う場合でも負極の抵抗が大きくなるのを抑制し易く、活物質の利用率を高めやすい観点からは、溶融塩電解質中の上記添加剤の含有量は、８質量％以下（例えば、１～８質量％）であることが好ましく、７．５質量％以下（例えば、２～７．５質量％）であることがさらに好ましい。

[0084] ナトリウム硫化物は、水、分子状酸素、二酸化炭素、ハロゲン化物イオン（塩化物イオン、臭化物イオンなど）などとの接触で分解される。そのため、これらの成分との接触を避けることが好ましい。従って、溶融塩電解質はこれらの成分（不純物）をできるだけ含まないことが望ましい。例えば、溶融塩電解質中の水の含有量は、１００ｐｐｍ以下であることが好ましく、５０ｐｐｍ以下であることがさらに好ましい。

[0085] ナトリウム溶融塩電池の組み立てに先立って、工程Ｂを行うこともできるが、工程Ｂは、ナトリウム溶融塩電池を組み立てた後に、電池内で行うことが好ましい。この場合、ナトリウム溶融塩電池の溶融塩電解質を、工程Ｂにおいて被膜を形成するのに使用することになる。

[0086] （ナトリウム溶融塩電池）

ナトリウム溶融塩電池は、上記の負極と、正極と、正極および負極の間に

介在するセパレータと、ナトリウムイオン伝導性を有する溶融塩電解質とを含む。

溶融塩電解質は、キャリアイオンとしてのナトリウムイオンを少なくとも含む。このような溶融塩電解質としては、工程Ｂの項で例示したものから適宜選択できる。

[0087] 電解質は、融点以上の温度で溶融して、イオン液体となり、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、上記のように第１塩と第２塩との混合物を電解質として用いるのが好ましい。溶融塩電解質が、上記の有機カチオンを含む場合であっても、負極活物質粒子の表面にナトリウム硫化物を含む被膜が形成されているため、負極活物質粒子または負極の表面で溶融塩電解質が分解されることを効果的に抑制できる。

[0088] ナトリウム溶融塩電池において使用される電解質は、必要に応じて、上記のようなイオウ含有化合物の他、公知の添加剤を含むことができるが、電解質の大部分が上記溶融塩（第１塩および第２塩）であることが好ましい。電解質中の溶融塩の含有量は、例えば、８０質量％以上（例えば、８０～１００質量％）、好ましくは８５質量％以上（例えば、８５～１００質量％）であり、さらに好ましくは９０質量％以上（例えば、９０～１００質量％）である。溶融塩の含有量がこのような範囲である場合、電解質の耐熱性および／または難燃性を高めやすい。

[0089] （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する正極が使用される。

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、導電助剤などを含んでもよい。

[0090] 正極集電体としては、負極集電体と同様に、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。集電体の厚さは、負極集電体と同様の範囲から選択できる。

[0091] 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、ナトリウムと遷移金属（Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉなどの周期表の第４周期の遷移金属など）とを含む化合物が好ましく使用される。このような化合物は、遷移金属を一種または二種以上含んでもよい。また、ナトリウムおよび遷移金属の少なくともいずれか一方の一部を、ＡＩなどの典型金属元素で置換してもよい。

[0092] 正極活物質は、ナトリウム含有遷移金属化合物などの遷移金属化合物を含むことが好ましい。このような遷移金属化合物としては、ナトリウムが層間に出入りする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。

[0093] 遷移金属化合物のうち、硫化物としては、$TiS_2$、$FeS_2$などの遷移金属硫化物；$NaTiS_2$などのナトリウム含有遷移金属硫化物などが例示できる。酸化物としては、$NaCrO_2$、$NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$、$NaMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$、$NaFeO_2$、$NaFe_{x1}(Ni_{0.5}Mn_{0.5})_{1-x1}O_2$（$0<x1<1$）、$Na_{2/3}Fe_{1/3}Mn_{2/3}O_2$、$NaMnO_2$、$NaNiO_2$、$NaCoO_2$、$Na_{0.44}MnO_2$などのナトリウム含有遷移金属酸化物が例示できる。無機酸塩としては、ナトリウム遷移金属ケイ酸塩（$Na_6Fe_2Si_{12}O_{30}$、$Na_2Fe_5Si_{12}O_{30}$、$Na_2Fe_2Si_6O_{18}$、$Na_2MnFeSi_6O_{18}$、$Na_2MnFeSi_6O_{18}$、$Na_2FeSiO_6$など）、ナトリウム遷移金属リン酸塩、ナトリウム遷移金属フルオロリン酸塩（$Na_2FePO_4F$、$NaVPO_4F$など）、ナトリウム遷移金属ホウ酸塩（$NaFeBO_4$、$Na_3Fe_2(BO_4)_3$など）などのナトリウム遷移金属酸素酸塩が例示できる。ナトリウム遷移金属リン酸塩としては、$NaFePO_4$、$NaM^1PO_4$、$Na_3Fe_2(PO_4)_3$、$Na_2FeP_2O_7$、$Na_4M^1{}_3(PO_4)_2P_2O_7$などが例示できる。なお、$M^1$は、Ｎｉ、ＣｏおよびＭｎからなる群より選択される少

なくとも一種である。ハロゲン化物としては、$Na_3FeF_6$、$NaMnF_3$、$Na_2MnF_6$などのナトリウム遷移金属フッ化物などが例示できる。

[0094] 正極活物質は、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。

遷移金属化合物のうち、ナトリウム含有遷移金属化合物、例えば、亜クロム酸ナトリウム（$NaCrO_2$）、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種が好ましい。

[0095] また、亜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、$Na_{1-x2}M^2_{x2}Cr_{1-y1}M^3_{y1}O_2$（$0 \leqq x2 \leqq 2/3$、$0 \leqq y1 \leqq 2/3$、$M^2$および$M^3$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、$Na_{2/3-x3}M^4_{x3}Fe_{1/3-y2}Mn_{2/3-z1}M^5_{y2+z1}O_2$（$0 \leqq x3 \leqq 1/3$、$0 \leqq y2 \leqq 1/3$、$0 \leqq z1 \leqq 1/3$、$M^4$および$M^5$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。なお、$M^2$および$M^4$はＮａサイト、$M^3$はＣｒサイト、$M^5$はＦｅまたはＭｎサイトを占める元素である。

[0096] 結着剤および導電助剤としては、それぞれ、負極について例示したものから適宜選択できる。活物質に対する結着剤および導電助剤の量も、負極について例示した範囲から適宜選択できる。

[0097] 正極合剤の層は、負極合剤層の場合に準じて、正極活物質、結着剤および導電助剤を、分散媒に分散させた正極合剤ペーストを、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、負極について例示したものから適宜選択できる。

[0098] （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。

[0099] 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。

[0100] 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－プロピレン共重合体などのポリオレフィン樹脂；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、ガラス繊維、ポリオレフィン樹脂、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一種で形成するのが好ましい。

[0101] セパレータは、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。

[0102] セパレータの厚さは、特に限定されないが、例えば、１０～３００μｍ程度の範囲から選択できる。セパレータが微多孔膜である場合、セパレータの厚さは、好ましくは１０～１００μｍ、さらに好ましくは２０～５０μｍである。また、セパレータが不織布である場合、セパレータの厚みは、好まし

くは５０～３００μｍ、さらに好ましくは１００～２５０μｍである。

[0103] ナトリウム溶融塩電池は、正極と、負極（または負極前駆体）と、これらの間に介在するセパレータと、溶融塩電解質とを、電池ケースに収容した状態で用いられる。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電極群を形成し、この電極群を電池ケース内に収容してもよい。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。

[0104] 電極群を形成する際には、負極に含まれる負極活物質粒子の表面に予めナトリウム硫化物を含む被膜を形成したものを負極として用いてもよい。また、負極活物質粒子の表面にナトリウム硫化物を含む被膜が形成されていない状態の負極（つまり、負極前駆体）を用いて、電極群を形成し、溶融塩電解質中、特定の条件下で、電極群に含まれる負極前駆体を保持することにより負極活物質粒子の表面にナトリウム硫化物を含む被膜を形成することにより、負極前駆体を負極に変換してもよい。

[0105] 図１は、溶融塩電池を概略的に示す縦断面図である。

ナトリウム溶融塩電池は、積層型の電極群、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、上部開口を塞ぐ蓋体１３とで構成されている。

[0106] ナトリウム溶融塩電池を組み立てる際には、まず、正極２と負極３とをこれらの間にセパレータ１を介在させた状態で積層することにより電極群が構成され、構成された電極群が電池ケース１０の容器本体１２に挿入される。その後、容器本体１２に溶融塩を注液し、電極群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、溶融塩に電極群を含浸し、その後、溶融塩を含んだ状態の電極群を容器本

体１２に収容してもよい。また、上記負極３に代えて、負極前駆体を用い、電極群を溶融塩電解質中、特定の条件下で保持することにより、負極前駆体を負極に変換してもよい。

[0107] 蓋体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。安全弁１６を中央にして、蓋体１３の一方側寄りには、電池ケース１０と導通した状態で蓋体１３を貫通する外部正極端子１４が設けられ、蓋体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体１３を貫通する外部負極端子が設けられる。

[0108] 積層型の電極群は、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１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、電極群内で積層方向に交互に配置される。

[0109] 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の蓋体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の蓋体１３に設けられた外部負極端子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。

[0110] 外部正極端子１４および外部負極端子は、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体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、蓋体１３の内面に、ワッシャ９を

介して固定される。

[0111] ［付記］

以上の実施形態に関し、さらに以下の付記を開示する。

（付記１）

負極集電体の表面に、ハードカーボンを含む負極活物質粒子を含む負極合剤層を形成する工程Ａ、および

前記負極集電体の表面に形成された前記負極合剤層を、第１カチオンであるナトリウムイオンとビススルホニルアミドアニオンとの第１塩を少なくとも含む溶融塩電解質中、２０～１２０℃の温度で、金属ナトリウムに対して０．１～０．５Ｖの電位下で１０～６０分間保持することにより、前記負極活物質粒子の表面にナトリウム硫化物を含む被膜を形成する工程Ｂ、を含むナトリウム溶融塩電極用負極の製造方法。

このような製造方法によれば、負極活物質粒子の表面にナトリウム硫化物を含む被膜を容易に形成できる。そのため、得られる負極を用いてナトリウム溶融塩電池を作製した際に、負極活物質粒子または負極の表面での溶融塩電解質の分解を抑制でき、これによりサイクル特性の低下を抑制できる。

[0112] （付記２）

前記付記１のナトリウム溶融塩電池用負極の製造方法において、前記溶融塩電解質は、第１カチオンであるナトリウムイオンとビススルホニルアミドアニオンとの第１塩、および第２カチオンである窒素含有ヘテロ環を有するカチオンとビススルホニルアミドアニオンとの第２塩を含むことが好ましい。このような溶融塩電解質を用いることで、比較的低温（例えば、２０～４５℃、好ましくは３５～４５℃）で被膜形成することができるため、安定な被膜が形成され易い。

[0113] （付記３）

前記付記１または付記２のナトリウム溶融塩電池用負極の製造方法において、前記溶融塩電解質中の水の含有量は、１００ｐｐｍ以下であることが好ましい。溶融塩電解質中の水の含有量がこのような範囲である場合、負極活

物質粒子の表面に形成された被膜中のナトリウム硫化物の分解を有効に抑制できる。

## 実施例

[0114] 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。

[0115] 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質量部およびポリフッ化ビニリデン（結着剤）５質量部を、Ｎ－メチル－２－ピロリドンに分散させて、正極合剤ペーストを調製した。得られた正極合剤ペーストを、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６５μｍの正極合剤層を有する総厚１５０μｍ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。

[0116] （２）負極（負極前駆体）の作製

ハードカーボン（負極活物質）１００質量部およびポリフッ化ビニリデン（結着剤）５質量部を、Ｎ－メチル－２－ピロリドンに分散させて、負極合剤ペーストを調製した。得られた負極合剤ペーストを、負極集電体としてのアルミニウム箔（縦１０ｃｍ×横１０ｃｍ、厚さ２０μｍ）の両面に塗布し、十分に乾燥させ、圧延して、両面に厚さ４０μｍの負極合剤層を有する総厚１００μｍの負極（または負極前駆体）を９枚作製した。また、負極集電体の片面のみに負極合剤層を形成する以外は、上記と同様にして、２枚の負極（または負極前駆体）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。

[0117] （３）電極群の組み立て

正極と、負極（または負極前駆体）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称な位置に配置されるように積層し、電極群

を作製した。電極群の両方の端部には、片面のみに負極合剤層を有する負極を、その負極合剤層が正極と対向するように配置した。セパレータとしては、ガラス繊維不織布（サイズ１０．６ｃｍ×１０．６ｃｍ、厚さ２００μｍ）を用いた。

[0118] （４）溶融塩電池の組み立て

上記（３）で得られた電極群と、溶融塩電解質とを、アルミニウム製の容器本体に収容し、容器本体の開口部を、アルミニウム製の蓋体（封口板）で密閉して、公称容量２．５Ａｈの図１に示すナトリウム溶融塩電池を組み立てた。溶融塩電解質としては、ＮａＦＳＡと、ＭＰＰＹＦＳＡとを、１：９のモル比で混合したものを用いた。

[0119] なお、正極、負極およびセパレータは、電池における溶融塩電解質中の水の含有量が１００ｐｐｍ以下となるように、加熱下でそれぞれ真空乾燥した。このときの乾燥温度は、正極が１５０℃、負極が２００℃、セパレータが９０℃であった。また、溶融塩電解質の調製および電池の組み立ては、露点－５０℃以下のドライルームで行った。

[0120] （５）被膜の形成

上記（４）で得られたナトリウム溶融塩電池内において、負極（つまり、負極前駆体）を溶融塩電解質に浸漬した状態で、時間率０．１Ｃレートの電流値で３．１Ｖになるまで定電流充電し、３．１Ｖで３０分間定電圧充電を行った。このときの溶融塩電解質の温度は、４０℃であり、負極電位は金属ナトリウムに対して０．２～０．４Ｖとなっていた。

なお、電池を分解して負極活物質粒子の表面に形成された被膜の成分を、ＸＰＳにより分析したところ、被膜がナトリウム硫化物を含むことが確認された。

このようにして、負極において、負極活物質粒子の表面にナトリウム硫化物の平均厚み１００ｎｍの被膜が形成されたナトリウム溶融塩電池（電池Ａ１）を作製した。

[0121] （６）評価

ナトリウム溶融塩電池を、６０℃になるまで加熱し、時間率１Ｃレートの電流値で３．３Ｖになるまで定電流充電し、３．３Ｖで定電圧充電を行い、時間率１Ｃレートの電流値で、１．５Ｖになるまで放電を行った。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、電池の放電容量が、初期放電容量の８０％になるまで繰り返し、このときの充放電サイクル数を求め、サイクル特性の指標とした。

[0122] 比較例１

実施例１において、被膜の形成（５）の工程を行わない以外は、実施例１と同様にナトリウム溶融塩電池（電池Ｂ１）を作製し、評価を行った。

実施例および比較例の結果を表１に示す。

[0123] [表1]

| 電池 | サイクル数 |
|---|---|
| Ａ１ | ８００ |
| Ｂ１ | ５００ |

[0124] 表１に示されるように、電池Ａ１では、電池Ｂ１に比べて繰り返し安定に充放電を行うことができている。これは、電池Ａ１では、負極活物質粒子の表面に安定な被膜が形成されていることで、負極活物質粒子表面での溶融塩電解質の分解が抑制されたことによるものと考えられる。これに対し、電池Ｂ１では、負極活物質粒子の表面における溶融塩電解質の分解を十分に抑制することができなかったと考えられる。

[0125] 実施例２～４

溶融塩電解質として、ＮａＦＳＡと、ＭＰＰＹＦＳＡとを、１：９のモル比で混合した混合物に、２質量％、５質量％、および９質量％のメタンスルホン酸を添加したものをそれぞれ用いる以外は、実施例１と同様に、ナトリウム溶融塩電池（電池Ａ２～Ａ４）を作製し、評価を行った。結果を表２に示す。

なお、電池を分解して負極活物質粒子の表面に形成された被膜の成分を、

ＸＰＳにより分析したところ、これらの実施例でも被膜がナトリウム硫化物を含むことが確認された

[0126] [表2]

| 電池 | メタンスルホン酸（質量％） | サイクル数 | 1C放電利用率 |
|---|---|---|---|
| Ａ２ | 2 | １０００ | 98% |
| Ａ３ | 5 | １２００ | 97% |
| Ａ４ | 9 | １２００ | 85% |

[0127] 表２に示されるように、メタンスルホン酸を添加した溶融塩電解質を用いた場合にも、実施例１と同様に高いサイクル特性が得られた。

[0128] 実施例５

実施例１の負極（負極前駆体）の作製工程（２）において、得られた負極を、さらに硫化水素ガス雰囲気中（大気圧、２５℃）に３０分間暴露することで、ハードカーボンにメルカプト基を導入した。このようにして得られるメルカプト基がハードカーボンに導入された負極を電極群の組み立てに用いた。これら以外は、実施例１と同様に、ナトリウム溶融塩電池（電池Ａ５）を作製し、評価を行った。

なお、電池を分解して負極活物質粒子の表面に形成された被膜の成分を、ＸＰＳにより分析したところ、被膜がナトリウム硫化物を含むことが確認された

[0129] 実施例６

実施例１の負極（負極前駆体）の作製工程（２）において、負極活物質として、ハードカーボン（硫黄含有量０．５質量％）１００質量部を用いる以外は、実施例１と同様にしてナトリウム溶融塩電池（電池Ａ６）を作製し、評価を行った。

なお、電池を分解して負極活物質粒子の表面に形成された被膜の成分を、ＸＰＳにより分析したところ、被膜がナトリウム硫化物を含むことが確認された

実施例５および６の結果を表３に示す。

[0130] [表3]

| 電池 | サイクル数 |
|---|---|
| Ａ５ | １０００ |
| Ａ６ | １０００ |

[0131] 表３に示されるように、硫黄含有量が高いハードカーボンを用いた場合にも、高いサイクル特性が得られた。電池Ａ５およびＡ６では、電池Ａ１と比較しても、さらに高いサイクル特性が得られた。

## 産業上の利用可能性

[0132] 本発明の一実施形態によれば、ナトリウム溶融塩電池において、負極活物質粒子の表面または負極表面での溶融塩電解質の分解を抑制できるとともに、サイクル特性の低下を抑制できる。そのため、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や、電気自動車やハイブリッド自動車の電源として有用である。

## 符号の説明

[0133] 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

１２：容器本体

１３：蓋体

１４：外部正極端子

１６：安全弁

# 請求の範囲

[請求項1] 負極集電体と、前記負極集電体の表面に形成された負極合剤層とを含み、

前記負極合剤層は、負極活物質粒子と、前記負極活物質粒子の表面に形成された被膜とを含み、

前記負極活物質粒子はハードカーボンを含み、

前記被膜はナトリウム硫化物を含むナトリウム溶融塩電池用負極。

[請求項2] 前記被膜の平均厚みは１０～５００ｎｍである請求項１に記載のナトリウム溶融塩電池用負極。

[請求項3] 前記ハードカーボンは硫黄を含み、

前記負極合剤層中の硫黄の含有量は０．０５質量％以上である請求項１または請求項２に記載のナトリウム溶融塩電池用負極。

[請求項4] 前記ハードカーボンはメルカプト基を含む請求項３に記載のナトリウム溶融塩電池用負極。

[請求項5] 負極集電体の表面に、ハードカーボンを含む負極活物質粒子を含む負極合剤層を形成する工程Ａ、および

前記負極集電体の表面に形成された前記負極合剤層を、第１カチオンであるナトリウムイオンとビススルホニルアミドアニオンとの第１塩を少なくとも含む溶融塩電解質中、２０～１２０℃の温度で、金属ナトリウムに対して０．１～０．５Ｖの電位下で１０～６０分間保持することにより、前記負極活物質粒子の表面にナトリウム硫化物を含む被膜を形成する工程Ｂ、を含むナトリウム溶融塩電極用負極の製造方法。

[請求項6] 前記溶融塩電解質は、さらに、ナトリウムイオン以外の第２カチオンと、ビススルホニルアミドアニオンとの第２塩を含む請求項５に記載のナトリウム溶融塩電極用負極の製造方法。

[請求項7] 前記第２カチオンは有機カチオンである、請求項６に記載のナトリウム溶融塩電極用負極の製造方法。

[請求項8] 前記溶融塩電解質はさらにアルカンスルホン酸を含む請求項５～請求項７のいずれか１項に記載のナトリウム溶融塩電池用負極の製造方法。

[請求項9] 前記アルカンスルホン酸はメタンスルホン酸を含む請求項８に記載のナトリウム溶融塩電池用負極の製造方法。

[請求項10] 前記溶融塩電解質中の前記アルカンスルホン酸の含有量は、０．５～１０質量％である請求項８または請求項９に記載のナトリウム溶融塩電池用負極の製造方法。

[請求項11] 前記工程Ａは、前記ハードカーボンと硫化水素とを接触させることにより、前記ハードカーボンにメルカプト基を導入する工程ａ１を含む請求項５～請求項１０のいずれか１項に記載のナトリウム溶融塩電池用負極の製造方法。

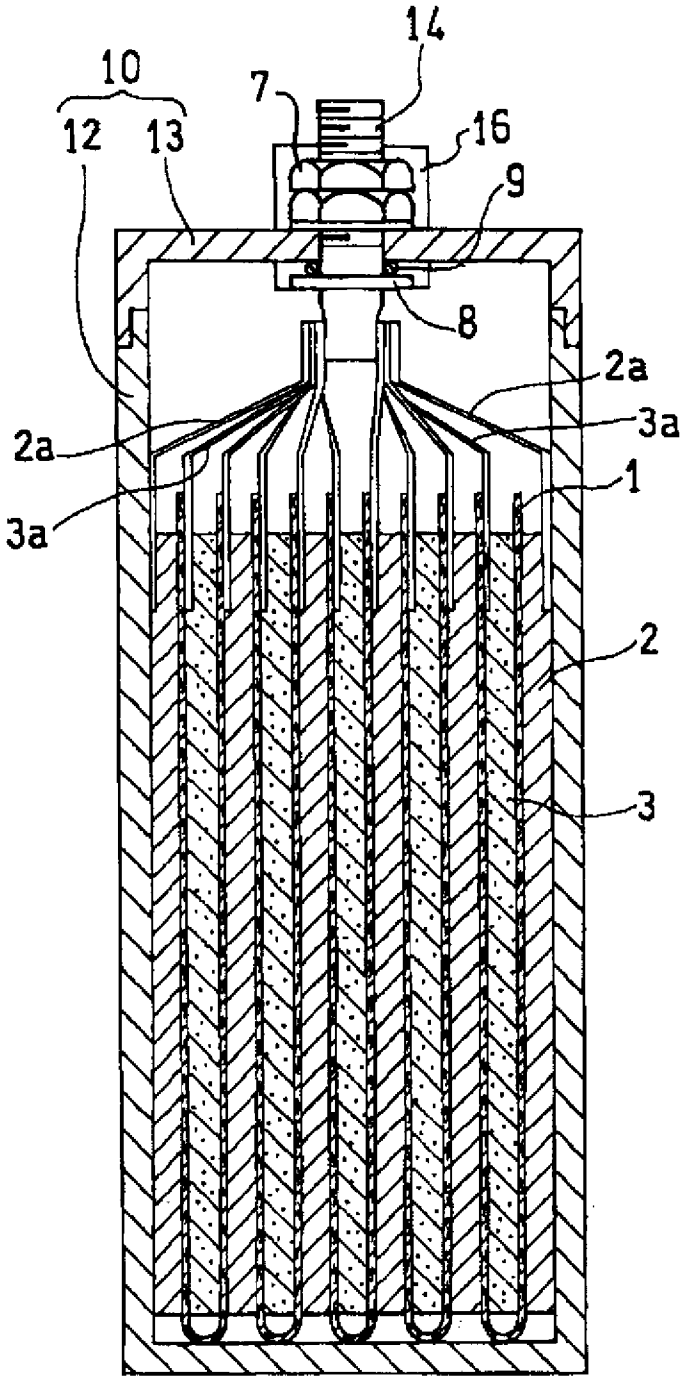
[請求項12] 前記工程Ｂの前に、前記負極合剤層と硫化水素とを接触させることにより、前記ハードカーボンにメルカプト基を導入する工程Ｃを含む請求項５～請求項１０のいずれか１項に記載のナトリウム溶融塩電極用負極の製造方法。

[請求項13] 正極と、請求項１に記載の負極と、前記正極および前記負極の間に介在するセパレータ

と、ナトリウムイオン伝導性を有する溶融塩電解質とを含む、ナトリウム溶融塩電池。

WO 2015/011978 PCT/JP2014/063687

[図1]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/063687

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*H01M4/02*(2006.01)i, *H01M4/04*(2006.01)i, *H01M4/587*(2010.01)i, *H01M10/39*(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)
H01M4/02, H01M4/04, H01M4/587, H01M10/39

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)
JSTPlus/JSTChina/JST7580(JDreamIII), Science Direct

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X<br>A | Daisuke OGAWA et al., "Ion Ekitai Gan'yu Denkaiekichu deno Hishoshitsu Tanso Fukyoku eno Sodium Sonyu Datsuri Kyodo", Dai 53 Kai Abstracts, Battery Symposium in Japan, 13 November 2012 (13.11.2012), page 295 | 1,13<br>2-12 |
| X<br>A | WO 2011/148864 A1 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 01 December 2011 (01.12.2011), claims 1 to 5; paragraphs [0029] to [0033] & US 2012/0115002 A1 & EP 2579362 A1 & CA 2800159 A & CN 102906904 A & KR 10-2013-0083837 A & TW 201203672 A | 1,13<br>2-12 |

☒ 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 |
|---|---|
| 06 August, 2014 (06.08.14) | 19 August, 2014 (19.08.14) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office<br><br>Facsimile No. | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2014/063687

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 2013-62121 A (Toyota Motor Corp.), 04 April 2013 (04.04.2013), entire text (Family: none) | 1-13 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０６３６８７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/02(2006.01)i, H01M4/04(2006.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M10/39(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.　H01M4/02, H01M4/04, H01M4/587, H01M10/39

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）

JSTPlus/JSTChina/JST7580(JDreamⅢ)
Science Direct

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<br>A | 尾川大介　他，イオン液体含有電解液中での非晶質炭素負極へのナトリウム挿入脱離挙動，第53回電池討論会講演要旨集，2012.11.13，p.295 | １，１３<br>２－１２ |
| X<br>A | WO 2011/148864 A1（住友電気工業株式会社）2011.12.01，<br>［請求項１］-［請求項５］[0029]-[0033]<br>& US 2012/0115002 A1 & EP 2579362 A1 & CA 2800159 A<br>& CN 102906904 A & KR 10-2013-0083837 A & TW 201203672 A | １，１３<br>２－１２ |

☑　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 |
|---|---|
| ０６．０８．２０１４ | １９．０８．２０１４ |


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　９３５１
青木　千歌子
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 2013-62121 A（トヨタ自動車株式会社）2013.04.04, 全文<br>(ファミリーなし) | １－１３ |