

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7468096号  
(P7468096)

(45)発行日 令和6年4月16日(2024.4.16)

(24)登録日 令和6年4月8日(2024.4.8)

(51)国際特許分類 F I  
H 0 1 M 4/38 (2006.01) H 0 1 M 4/38 Z

請求項の数 5 (全16頁)

(21)出願番号	特願2020-69126(P2020-69126)	(73)特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(22)出願日	令和2年4月7日(2020.4.7)	(74)代理人	100101203 弁理士 山下 昭彦
(65)公開番号	特開2021-18981(P2021-18981A)	(74)代理人	100104499 弁理士 岸本 達人
(43)公開日	令和3年2月15日(2021.2.15)	(74)代理人	100129838 弁理士 山本 典輝
審査請求日	令和4年3月14日(2022.3.14)	(72)発明者	山口 裕之 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2019-133657(P2019-133657)	(72)発明者	大黒 寛典 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
(32)優先日	令和1年7月19日(2019.7.19)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 活物質

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

リチウムイオン二次電池に用いられる活物質であって、  
シリコンクラスレート型の結晶相を有し、  
Na元素、Si元素、およびM元素（Mは、GeおよびGaの少なくとも一方である）  
を含み、

前記Si元素および前記M元素の合計に対する、前記M元素の割合が0.1atm%以上5atm%以下である、活物質。

## 【請求項2】

前記Mが、Geを少なくとも含む、請求項1に記載の活物質。

10

## 【請求項3】

前記Mが、Gaを少なくとも含む、請求項1に記載の活物質。

## 【請求項4】

前記活物質が、 $Na_w M_e x M_y + z Si_{136-z}$ （Meは、Na元素およびM元素以外の金属元素であり、w、x、y、およびzは、 $0 < w$ 、 $0 < x$ 、 $0 < y$ 、 $x + y < w$ 、 $0 < w + x + y < 24$ 、 $0.136 < z < 6.8$ を満たす）で表される組成を有する、請求項1から請求項3のいずれかの請求項に記載の活物質。

## 【請求項5】

前記wが、15以下である、請求項4に記載の活物質。

## 【発明の詳細な説明】

20

## 【技術分野】

## 【0001】

本開示は、例えばLiイオン等の金属イオンの挿入時における膨張が抑制された活物質に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、電池の開発が盛んに行われている。例えば、自動車産業界では、電気自動車またはハイブリッド自動車に用いられる電池の開発が進められている。また、電池に用いられる活物質として、Siが知られている。

## 【0003】

電池に関する発明ではないが、特許文献1には、Naを内包するII型のSi系クラスレーターの製造方法であって、Si粉末とGe粉末とNaとを混合して650以上の温度で加熱して、SiとGeとNaとからなる化合物を生成する陽圧加熱処理工程と、上記陽圧加熱処理工程によって生成されたSiとGeとNaとからなる上記化合物を、 $10^{-2}$  Pa以下の陰圧下で300以上の450以下の温度により2時間以上72時間以下加熱する陰圧加熱処理工程と、を備えている、製造方法が開示されている。

## 【0004】

特許文献2には、結晶格子と上記結晶格子に内包されるゲスト物質とを含むクラスレート化合物を含有する電極活物質材料が開示されており、特許文献3には、上記クラスレート化合物と、上記電極活物質材料内に分散され、所定量の炭素質物質とを含有する、電極活物質材料が開示されている。特許文献2、3には、ゲスト物質が、バリウム(Ba)、カルシウム(Ca)及びリチウム(Li)からなる群から選択される少なくとも一種を含み、結晶格子が、ガリウム(Ga)、アルミニウム(Al)、インジウム(In)、銀(Ag)、金(Au)、銅(Cu)、ニッケル(Ni)及びコバルト(Co)からなる群から選択される少なくとも一種と、ケイ素(Si)及びスズ(Sn)からなる群から選択される少なくとも一種とを含むクラスレート化合物が開示されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【文献】特開2013-018679号公報

【文献】国際公開第2014/050100号

【文献】特開2015-179589号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

Siは理論容量が大きく、電池の高エネルギー密度化に有効である。その反面、Siは、充放電時の体積変化が大きい。そこで、充放電時の体積変化が小さい活物質が求められている。特に、例えばLiイオン等の金属イオンの挿入時における膨張が抑制された活物質が求められている。

## 【0007】

本開示は、上記実情に鑑みてなされたものであり、例えばLiイオン等の金属イオンの挿入時における膨張が抑制された活物質を提供することを主目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

上記課題を解決するために、本開示においては、シリコンクラスレート型の結晶相を有し、Na元素、Si元素、およびSi元素よりもイオン半径の大きい金属元素であるM元素を含み、上記Si元素および上記M元素の合計に対する、上記M元素の割合が0.1atm%以上5atm%以下である、活物質を提供する。

## 【0009】

本開示によれば、M元素が含まれていることにより、金属イオンの挿入時における膨張

10

20

30

40

50

が抑制された活物質とすることができる。

【0010】

上記開示においては、上記M元素が、Ge、GaおよびAlの少なくとも1種を含んでいてもよい。

【0011】

上記開示においては、上記M元素が、Geを少なくとも含んでいてもよい。

【0012】

上記開示においては、上記M元素の割合が、0.5atm%以上3atm%以下であってもよい。

【0013】

上記開示においては、上記活物質が、 $\text{Na}_w\text{M}_x\text{M}_y\text{Si}_{136-z}$  (Meは、Na元素およびM元素以外の金属元素であり、w、x、y、およびzは、 $0 < w$ 、 $0 < x$ 、 $0 < y$ 、 $x + y + w < 24$ 、 $0 < 136 - z < 6.8$ を満たす)で表される組成を有していてもよい。

【0014】

上記開示においては、上記wが、15以下であってもよい。

【発明の効果】

【0015】

本開示においては、金属イオンの挿入時における膨張が抑制された活物質を提供することができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本開示における活物質を説明する説明図である。

【図2】実施例2、5および比較例1、2で得られた活物質に対するXRD測定の結果である。

【図3】実施例1～6および比較例1、2の格子定数比を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本開示における活物質について説明する。

【0018】

本開示における活物質は、シリコンクラスレート型の結晶相を有し、Na元素、Si元素、およびSi元素よりもイオン半径の大きい金属元素であるM元素を含み、上記Si元素および上記M元素の合計に対する、上記M元素の割合が0.1atm%以上5atm%以下である。なお、以下の説明において、シリコンクラスレート型の結晶相を有する化合物(活物質)を、シリコンクラスレート化合物と称して説明する場合がある。

【0019】

本開示によれば、M元素が含まれていることにより、金属イオンの挿入時における膨張が抑制された活物質とすることができる。

【0020】

シリコンクラスレート型の結晶相を有する化合物は、骨格原子がかご型の構造を有しており、その中に、Liイオン等の金属イオンが入ることができる。また、金属イオンが入っても、膨張量が小さく、充放電による体積変化が小さい。以下、具体例を挙げて説明する。シリコンクラスレート型の結晶相としては、例えば、シリコンクラスレートI型およびII型の結晶相が挙げられる。シリコンクラスレートI型およびII型の結晶相では、図1(a)、(b)に示すように、複数のSi元素により、五角形または六角形を含む多面体が形成されている。多面体は、Liイオン等の金属イオンを包摂できる空間を内部に有する。この空間に金属イオンが挿入されることで、充放電による体積変化を抑制できる。また、シリコンクラスレートI型およびII型の結晶相は、金属イオンを包摂できる空間を内部に有するため、充放電を繰り返しても、結晶構造が維持されやすいという利点がある。一方で、通常のSi粒子は、ダイヤモンド型の結晶相を有する。ダイヤモンド型の結晶相

10

20

30

40

50

では、図1(c)に示すように、複数のSi元素により、四面体が形成されている。四面体は、Liイオン等の金属イオンを包摂できる空間を内部に有しないため、充放電による体積変化が大きい。そのため、シリコンクラスレートI型およびII型の電池への応用が検討されている。

#### 【0021】

シリコンクラスレート型の結晶相を有する化合物は、かご型の構造中に金属イオンを挿入させても膨張量は小さい。しかしながら、例えば電池の容量を高くする観点から、金属イオンの挿入量を多くしようとすると、かご構造の空隙量では十分ではなく、活物質が膨張してしまうことが懸念される。

#### 【0022】

上記実情に鑑みて、本発明者らが鋭意研究を重ねたところ、Na元素およびSi元素を含むシリコンクラスレート化合物に、Si元素よりもイオン半径の大きい金属元素であるM元素を含ませることで、金属イオンの挿入時における膨張をさらに抑制できることを見出した。その理由は以下のように推察される。かご型の構造を構成するSi元素の一部が、M元素と置換されることにより、骨格サイズ(かごの大きさ)が大きくなり、金属イオンを包摂できる空間が大きくなることが推察される。その結果、金属イオンが上記空間に挿入されることによる膨張量をより小さくすることができると推察される。

#### 【0023】

なお、特許文献1には、Na元素、Si元素、およびGe元素を含むシリコンクラスレートII型の結晶相を有するシリコンクラスレート化合物の製造方法が開示されている。しかしながら、特許文献1には、上述のシリコンクラスレート化合物が電池の活物質として機能することに関して何ら開示されていない。

#### 【0024】

また、特許文献2および特許文献3は、リチウムイオン電池の活物質として、シリコンクラスレート化合物を用いることが記載されている。しかしながら、いずれの文献にも、Na元素を含むシリコンクラスレート化合物に関しては開示されていない。以下、本開示における活物質の詳細について説明する。

#### 【0025】

##### 1. 活物質

本開示における活物質は、Na元素、Si元素およびM元素を少なくとも含む。M元素はSi元素よりもイオン半径が大きい金属元素である。ここで、Si元素は、通常、4価のイオン半径が0.40であることから、M元素のイオン半径は、0.40より大きい。M元素のイオン半径は、例えば、0.40より大きく、0.41以上であってもよく、0.41より大きくてもよく、0.50以上であってもよい。また、M元素のイオン半径は、例えば、0.70以下であってもよく、0.65以下であってもよい。M元素のイオン半径は、Si元素のイオン半径と近いことが好ましい。

#### 【0026】

M元素としては、例えば、周期表の周期または族がSi元素と近いことが好ましい。M元素としては、例えば、Al元素(イオン半径:0.535)、Ga元素(イオン半径:0.62)およびGe元素(イオン半径:0.53)を挙げることができる。本開示においてはM元素がGa元素またはGe元素であることが好ましく、Ge元素であることがより好ましい。なお、M元素は上述した1種類の元素であってもよく、2種類以上の元素を含んでいてもよい。

#### 【0027】

活物質中のSi元素およびM元素の合計に対する、M元素の割合は、例えば、0.1atm%以上であり、0.5atm%以上であってもよい。また、上記割合は、例えば、5atm%以下であり、3atm%以下であってもよく、1atm%以下であってもよい。上記M元素の割合は、例えば、X線光電子法(XPS)により測定することができる。M元素の割合が大きすぎると、M元素がSiと固溶置換せず、M-M間でクラスレート構造を形成する可能性がある。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 8 】

本開示における活物質は、M元素を骨格原子として含んでいることが好ましい。この場合、本開示における活物質は、骨格原子としてSi元素のみを含むシリコンクラスレート化合物に対し、骨格原子であるSi元素の一部がM元素と置換したクラスレート化合物と捉えることができる。また、Si元素に対し、M元素を異元素と捉えることができる。また、本開示における活物質は、M元素を骨格原子として含み、さらにゲスト原子として含んでいてもよい。

## 【 0 0 2 9 】

本開示における活物質は、シリコンクラスレート型の結晶相を有する。シリコンクラスレート型の結晶相としては、例えば、シリコンクラスレートI型の結晶相およびシリコンクラスレートII型の結晶相を挙げることができる。本開示においては、活物質がシリコンクラスレートI型およびII型のうち少なくとも一つの結晶相を含むことが好ましい。また、活物質は、シリコンクラスレートI型またはII型の結晶相を主相として有していてもよい。ここで、「シリコンクラスレートI型またはII型の結晶相を主相として有する」とは、シリコンクラスレートI型またはII型の結晶相に属するいずれかのピークが、X線回折測定で観察されるピークの中で、最も回折強度が大きいピークであることをいう。また、活物質は、シリコンクラスレートI型またはII型の結晶相を単相として有していてもよい。一方、活物質は、シリコンクラスレートI型およびII型の結晶相を両方有していてもよい。また逆に、活物質は、シリコンクラスレートI型の結晶相を有し、シリコンクラスレートII型の結晶相を有していなくてもよく、シリコンクラスレートII型の結晶相を有し、シリコンクラスレートI型の結晶相を有していなくてもよい。

## 【 0 0 3 0 】

シリコンクラスレートI型の結晶相は、通常、空間群(Pm-3n)に属する。また、シリコンクラスレートII型の結晶相は、通常、空間群(Fd-3m)に属する。なお、シリコンクラスレートI型およびII型の結晶相は、通常Na元素、Si元素、およびSi元素よりもイオン半径の大きい金属元素であるM元素を少なくとも含む。また、Na元素およびM元素以外の金属元素であるMe元素を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。

## 【 0 0 3 1 】

シリコンクラスレートII型の結晶相は、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定において、 $2\theta = 20.09^\circ$ 、 $21.00^\circ$ 、 $26.51^\circ$ 、 $31.72^\circ$ 、 $36.26^\circ$ 、 $53.01^\circ$ の位置に典型的なピークを有する。これらのピーク位置は、それぞれ、 $\pm 1.00^\circ$ の範囲で前後していてもよく、 $\pm 0.50^\circ$ の範囲で前後していてもよく、 $\pm 0.30^\circ$ の範囲で前後していてもよい。なお、シリコンクラスレートII型の結晶相に、例えばリチウムイオン等の金属イオンが挿入されると、ピークシフトが生じる場合がある。そのため、金属イオンが挿入されていない状態で、XRD測定を行うことが好ましい。

## 【 0 0 3 2 】

シリコンクラスレートI型の結晶相は、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定において、 $2\theta = 19.44^\circ$ 、 $21.32^\circ$ 、 $30.33^\circ$ 、 $31.60^\circ$ 、 $32.82^\circ$ 、 $36.29^\circ$ 、 $52.39^\circ$ 、 $55.49^\circ$ の位置に典型的なピークを有する。これらのピーク位置は、それぞれ、 $\pm 1.00^\circ$ の範囲で前後していてもよく、 $\pm 0.50^\circ$ の範囲で前後していてもよく、 $\pm 0.30^\circ$ の範囲で前後していてもよい。なお、シリコンクラスレートI型の結晶相に、例えばリチウムイオン等の金属イオンが挿入されると、ピークシフトが生じる場合がある。シリコンクラスレートII型の結晶相と同様に、金属イオンが挿入されていない状態で、XRD測定を行うことが好ましい。

## 【 0 0 3 3 】

ここで、シリコンクラスレートII型の結晶相における $2\theta = 26.51^\circ \pm 1.00^\circ$ のピークの回折強度を $I_A$ とし、シリコンクラスレートI型の結晶相における $2\theta = 32.82^\circ \pm 1.00^\circ$ のピークの回折強度を $I_B$ とする。例えば、活物質がシリコンクラスレートII型の結晶相を有する場合、 $I_A$ に対する $I_B$ の割合( $I_B / I_A$ の値)は、例えば1以下であってもよく、0.8以下であってもよく、0.6以下であってもよく、0.

10

20

30

40

50

4以下であってもよく、0.2以下であってもよく、0.1以下であってもよい。一方、 $I_B / I_A$ の値は、0であってもよく、0より大きくてもよい。また、活物質がシリコンクラスレートI型の結晶相を有する場合、 $I_B$ に対する $I_A$ の割合( $I_A / I_B$ の値)は、上述した $I_B / I_A$ の値と同様の範囲内の値であってもよい。

#### 【0034】

本開示における活物質は、例えば、 $Na_w Me_x M_{y+z} Si_{136-z}$  (Mは、Si元素よりもイオン半径の大きい金属元素であり、Meは、Na元素およびM元素以外の金属元素であり、w、x、y、およびzは、 $0 < w$ 、 $0 < x$ 、 $0 < y$ 、 $x + y < w$ 、 $0 < w + x + y < 24$ 、 $0 < 136 - z < 6.8$ を満たす)で表される組成を有していてもよい。上記組成において、wは、例えば15以下であり、10以下であってもよい。一方wは、例えば1以上であり、3以上であってもよく、5以上であってもよい。wの値が上記範囲であれば、金属イオン(キャリアイオン)の挿入時における膨張がより抑制された活物質となる。これは、Na含有量が少なく、Liイオン等のキャリアイオンが挿入されるスペースが大きくなるためと考えられる。Meは、Na元素およびM元素以外の元素、つまり、Na元素以外でありイオン半径がSi元素以下である元素であれば特に限定されない。また、本開示における活物質は、 $Na_w Me_x M_{y+z} Si_{46-z}$  (Mは、Si元素よりもイオン半径の大きい金属元素であり、Meは、Na元素およびM元素以外の金属元素であり、w、x、y、およびzは、 $0 < w$ 、 $0 < x$ 、 $0 < y$ 、 $x + y < w$ 、 $0 < w + x + y < 8$ 、 $0 < 46 - z < 2.3$ を満たす)で表される組成を有していてもよい。

#### 【0035】

本開示における活物質の形状としては、例えば、粒子状が挙げられる。活物質の平均一次粒子径は、例えば50nm以上であり、100nm以上であってもよく、150nm以上であってもよい。一方、活物質の平均一次粒子径は、例えば3000nm以下であり、1500nm以下であってもよく、1000nm以下であってもよい。また、活物質の平均二次粒子径は、例えば1 $\mu$ m以上であり、2 $\mu$ m以上であってもよく、5 $\mu$ m以上であってもよく、7 $\mu$ m以上であってもよい。一方、活物質の平均二次粒子径は、例えば60 $\mu$ m以下であり、40 $\mu$ m以下であってもよい。なお、平均一次粒子径および平均二次粒子径は、例えばSEMによる観察によって求めることができる。サンプル数は、多いことが好ましく、例えば20以上であり、50以上であってもよく、100以上であってもよい。平均一次粒子径および平均二次粒子径は、例えば、活物質の製造条件を適宜変更したり、分級処理を行ったりすることで、適宜調整可能である。

#### 【0036】

なお、後述する参考例5で示すように、シリコンクラスレート化合物におけるM元素の代わりに、Si元素に比べてイオン半径が小さいP元素(イオン半径:0.38 $\text{\AA}$ )を含む系についてシミュレーションしたところ、骨格原子としてSi元素のみを含む系に比べて、P元素を含む系は安定であり膨張しづらいことが示唆された。このことから、Si元素に比べてややイオン半径が小さい元素を含む場合も、金属イオンの挿入時における活物質の膨張を抑制できることが示唆された。そこで、本開示においては、クラスレート型の結晶相を有し、Na元素、Si元素およびイオン半径が0.38 $\text{\AA}$ 以上の非金属元素であるMf元素を含み、上記Si元素および上記Mf元素の合計に対する、上記Mf元素の割合が、0.1atm%以上5atm%以下である、活物質を提供することもできる。Mf元素のイオン半径は、例えば、0.38 $\text{\AA}$ 以上であり、0.40 $\text{\AA}$ 以上であってもよい。また、Mf元素のイオン半径は、例えば、0.70 $\text{\AA}$ 以下であってもよく、0.65 $\text{\AA}$ 以下であってもよい。Mf元素としては、例えば、P(リン)を挙げることができる。

#### 【0037】

### 2. 活物質の製造方法

本開示における活物質の製造方法は、特に限定されないが、例えば、Si単体、Na単体、M単体(金属M)を含有する混合物に対して熱処理を行い、ジントル相を有するNaMSi化合物を合成する第一熱処理工程と、上記NaMSi化合物に対して減圧下で熱処理を行い、Naを脱離させる第二熱処理工程とを有する方法が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0038】

第一熱処理工程において、Si単体、Na単体、およびM単体の割合は、特に限定されない。例えば、Si単体およびM単体の合計が100モル部に対して、M単体は、例えば、0.1モル部以上であり、0.5モル部以上であってもよい。また、Si単体およびM単体の合計が100モル部に対して、M単体は、例えば、5モル部以下であり、1モル部以下であってもよい。また、Si単体およびM単体の合計が1モル部に対して、Na単体は、例えば0.8モル部以上であり、1モル部以上であってもよく、1.1モル部以上であってもよい。一方、Si単体およびM単体の合計が1モル部に対して、Na単体は、例えば1.5モル部以下であり、1.3モル部以下であってもよく、1.2モル部以下であってもよい。

10

## 【0039】

第一熱処理工程における熱処理温度は、例えば、500以上、1000以下である。また、第一熱処理工程における熱処理時間は、例えば、1時間以上、50時間以下である。特に、約700（例えば650以上、750以下）および約20時間（例えば15時間以上、25時間以下）の少なくとも一方の条件で熱処理を行うことで、所望の活物質が得られやすくなる。

## 【0040】

第二熱処理工程において、熱処理時の圧力は、例えば10Pa以下であり、1Pa以下であってもよく、0.1Pa以下であってもよい。また、第二熱処理工程における熱処理温度は、例えば、300以上であり、350以上であってもよい。また熱処理温度は、例えば、650以下である。また、第二熱処理工程における熱処理時間は、例えば、30分間以上である。また、熱処理時間は、例えば、25時間以下であり、20時間以下であってもよい。第二熱処理工程においては、熱処理条件を変化してもよい。例えば、約340（例えば、300以上、400以下）および約15時間（例えば、12時間以上、18時間以下）の少なくとも一方の条件で熱処理を行った後、約430（例えば、400以上、500以下）および約6時間（例えば、3時間以上、9時間以下）の少なくとも一方の条件で熱処理を行うことで所望の活物質が得られやすくなる。また、熱処理条件を変化して行う第二熱処理工程においては、上記約430で約6時間の熱処理の後にNaMSi化合物をいったん冷却し（例えば340未満）、その後、約430（例えば、400以上、500以下）および約1時間（例えば、30分以上、2時間以下）以下の少なくとも一方の条件で熱処理を行ってもよい。このような方法であれば、よりNaMSi化合物からNaを脱離させることができる。Naは原子半径が大きいことから、かご型の構造中から引き抜くことが難しいと考えられるが、本開示においてはM元素を含むことによりかごを大きくすることができることから、熱処理温度を低くすることができる。第二熱処理工程により、本開示における活物質を得ることができる。なお、Naを脱離させる方法としては、真空下での熱処理に限らない。

20

30

## 【0041】

本開示における活物質の製造方法は、必要に応じて活物質を粉砕する粉砕工程を有してもよい。粉砕方法としては、例えば、乳鉢、ボールミル、ジェットミル、ピーズミルのいずれを用いた粉砕方法を挙げることができる。

40

## 【0042】

## 3. 用途

本開示における活物質は、通常、電池に用いられる。本開示における活物質は、負極活物質であってもよく、正極活物質であってもよいが、前者が好ましい。本開示においては、例えば、正極層、電解質層および負極層を厚さ方向においてこの順に有する電池であって、上記負極層が、上述した活物質を含有する電池を提供することもできる。

## 【0043】

負極層は、少なくとも負極活物質を含有する層である。負極層は、負極活物質として、シリコンクラスレート化合物のみを含有していてもよく、他の活物質をさらに含有していてもよい。後者の場合、全ての負極活物質における、シリコンクラスレート化合物の割合

50

は、例えば50重量%以上であってもよく、70重量%以上であってもよく、90重量%以上であってもよい。また、負極層における負極活物質の割合は、例えば、20重量%以上80重量%以下である。

【0044】

また、負極層は、必要に応じて、後述の電解質、導電材およびバインダーの少なくとも一つを含有していてもよい。導電材およびバインダーについては電池に用いられる導電材、バインダーとして公知のものを用いることができる。負極層の厚さは、例えば、0.1 μm以上、1000 μm以下である。

【0045】

正極層は、少なくとも正極活物質を含有する層である。また、正極層は、必要に応じて、後述の電解質、導電材、およびバインダーの少なくとも一つを含有していてもよい。導電材、バインダー、正極層における正極活物質の割合、および正極層の厚さについては上述した負極層の項で説明した内容と同様とすることができるため、ここでの説明は省略する。

10

【0046】

電解質層は、正極層および負極層の間に形成される層であり、電解質を少なくとも含有する。電解質は、固体電解質であってもよく、液体電解質（電解液）であってもよく、それらの混合であってもよい。中でも、電解質は固体電解質であることが好ましい。電解質層として固体電解質層を有する全固体電池では、正極層、電解質層および負極層に対して、厚さ方向に沿って拘束圧を付与する拘束治具をさらに有することが好ましい。負極活物質が膨張すると、電池の拘束圧を高くする必要があり、拘束治具の重量が重くなる。本開示においては、活物質の膨張を抑制することができるため、電池の拘束圧の上昇を抑制することができる、拘束治具の重量を軽量にすることができるからである。

20

【0047】

固体電解質としては、典型的には、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、窒化物固体電解質、ハロゲン化物固体電解質等の無機固体電解質；ポリマー電解質等の有機高分子電解質が挙げられる。

【0048】

本開示における電池は、上述した負極層、正極層および電解質層を少なくとも有する。さらに通常は、正極層の集電を行う正極集電体、および、負極層の集電を行う負極集電体を有する。また、本開示における電池は、正極層、電解質層および負極層に対して、厚さ方向に沿って拘束圧を付与する拘束治具をさらに有していてもよい。拘束治具としては、公知の治具を用いることができる。拘束圧は、例えば0.1 MPa以上であり、1 MPa以上であってもよく、5 MPa以上であってもよい。一方、拘束圧は、例えば100 MPa以下であり、50 MPa以下であってもよく、20 MPa以下であってもよい。

30

【0049】

本開示における電池は、通常、正極層および負極層の間を金属イオンが伝導する電池である。このような電池としては、例えば、リチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池、カリウムイオン電池、マグネシウムイオン電池、カルシウムイオン電池が挙げられる。また、本開示における電池は、電解質層が電解液を含有する液電池であってもよく、電解質層が固体電解質を含有する全固体電池であってもよい。また、本開示における電池は、一次電池であってもよく、二次電池であってもよいが、中でも二次電池であることが好ましい。繰り返し充放電でき、例えば車載用電池として有用だからである。

40

【0050】

なお、本開示は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本開示における特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本開示における技術的範囲に包含される。

【実施例】

【0051】

50

## [ 実施例 1 ]

## ( 負極活物質の合成 )

Si 単体 ( 純度 : 99.999% ) と、Ge 単体と、Na 単体 ( 純度 99.5% ) とを、Si 単体 : Ge 単体 : Na 単体 = 0.999 : 0.001 : 1.1 のモル比で秤量して混合物とし、窒化ホウ素製のつぼに投入し、Ar 雰囲気下で密閉した。混合物において、Si 単体および Ge 単体の合計に対する、Ge 単体の割合は 0.1 atm% とした。その後、700、20 時間の条件で熱処理を行った。これにより、塊状の NaGeSi 化合物 ( Ge 元素で置換された NaSi 化合物であり、ジントル相を有する化合物 ) を得た。得られた NaGeSi 化合物を粉碎し、真空下 ( 約 0.1 Pa )、340、15 時間で熱処理を行い、続いて 430、6 時間で熱処理をすることで Na 脱離反応をさせた。以上の手順によりシリコンクラスレート粉末を得た。得られた上記シリコンクラスレート粉末を乳鉢で粉碎した。以上の手順により粒子状の負極活物質を得た。

10

## 【 0052 】

## ( 評価用電池の作製 )

分散媒 ( 酪酸ブチル )、バインダー ( ポリフッ化ビニリデンを 5 重量% 溶解した酪酸ブチル溶液 ) 0.3 g、ニオブ酸リチウムでコーティングされた正極活物質 (  $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$  ) 2 g、固体電解質 (  $Li_2S - P_2S_5$  系ガラスセラミック ) 0.3 g、導電材 ( VGCF ( 気相法炭素繊維 ) ) 0.03 g をポリプロピレン製振とう器 ( 柴田科学株式会社製、製品名 TTM - 1 ) で 3 分振とうし、さらに超音波分散装置で 30 秒間攪拌して正極層用ペーストを作製した。正極層用ペーストを、アプリケーションを用いたブレード法により、正極集電体 ( アルミニウム箔 ) 上に塗工し、その後、100 に調整したホットプレート上で 30 分間乾燥した。これにより、正極層および正極集電体を有する正極構造体を得た。

20

## 【 0053 】

分散媒 ( 酪酸ブチル )、バインダー ( ポリフッ化ビニリデンを 5 重量% 溶解した酪酸ブチル溶液 ) 0.32 g、上述の負極活物質粒子 0.8 g、固体電解質 (  $Li_2S - P_2S_5$  系ガラスセラミック ) 0.6 g、導電材 ( VGCF ( 気相法炭素繊維 ) ) 0.06 g をポリプロピレン製振とう器 ( 柴田科学株式会社製、製品名 TTM - 1 ) で 3 分振とうし、さらに超音波分散装置で 30 秒間攪拌して負極層用ペーストを作製した。負極層用ペーストを、アプリケーションを用いたブレード法により、負極集電体 ( 銅箔 ) 上に塗工し、その後、100 に調整したホットプレート上で 30 分間乾燥した。これにより、負極層および負極集電体を有する負極構造体を得た。

30

## 【 0054 】

分散媒 ( ヘプタン )、バインダー ( ブタジエンゴムを 5 重量% 溶解したヘプタン溶液 ) 0.05 g、固体電解質 ( ヨウ化リチウムを含有する  $Li_2S - P_2S_5$  系ガラスセラミック ) 0.4 g を、ポリプロピレン製容器に入れて、超音波分散装置で 30 秒間攪拌した。その後、ポリプロピレン製容器を振とう器で 30 分間振とうして、固体電解質層用ペーストを作製した。固体電解質層用ペーストを、アプリケーションを使用して、ブレード法にて基盤としてのアルミニウム箔に塗工し、その後、100 に加熱したホットプレート上で 30 分間乾燥することにより、固体電解質層を作製した。

40

## 【 0055 】

次に、負極構造体、固体電解質層、正極構造体をこの順に積層し、得られた積層体を 130、200 MPa、3 分間の条件でプレスし、評価用電池を得た。

## 【 0056 】

## [ 実施例 2 ~ 3 ]

Si および Ge の合計に対する、Ge の割合が 1 atm% ( 実施例 2 )、5 atm% ( 実施例 3 ) となるように混合物のモル比率を調整したこと以外は、実施例 1 と同様にして負極活物質および評価用電池を得た。

## 【 0057 】

## [ 実施例 4 ~ 6 ]

50

Ge単体の代わりに、Ga単体を用いたこと以外は実施例1～3と同様にして負極活物質および評価用電池を得た。

【0058】

[比較例1]

Si単体とNa単体とをSi単体：Na単体 = 1：1.1のモル比で秤量した点および真空下での熱処理条件を450、6時間とした点以外は、実施例1と同様にして負極活物質および評価用電池を得た。

【0059】

[比較例2]

真空下での熱処理条件を450、5時間とした点以外は、比較例1と同様にして負極活物質および評価用電池を得た。

10

【0060】

[評価1]

(XRD測定)

実施例1～6および比較例1、2で得られた負極活物質に対して、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折(XRD)測定を行った。実施例2、5、および比較例1、2の結果を図2(a)～(d)に示す。図2(a)、(b)に示すように実施例2および比較例1では、 $2\theta = 20.09^\circ$ 、 $21.00^\circ$ 、 $26.51^\circ$ 、 $31.72^\circ$ 、 $36.26^\circ$ 、 $53.01^\circ$ 付近の位置にシリコンクラスレートII型の結晶相の典型的なピークが主相として確認され、シリコンクラスレートI型の結晶相の典型的なピーク(例えば、 $2\theta = 32.82^\circ$ 付近)も確認された。また、図示はしないが実施例1、3でも、実施例2と同様のピークが確認された。

20

【0061】

図2(c)、(d)に示すように実施例5および比較例2では、 $2\theta = 19.44^\circ$ 、 $21.32^\circ$ 、 $30.33^\circ$ 、 $31.60^\circ$ 、 $32.82^\circ$ 、 $36.29^\circ$ 、 $52.39^\circ$ 、 $55.49^\circ$ 付近にシリコンクラスレートI型の結晶相の典型的なピークが確認された。また、図示はしないが、実施例4、6でも、実施例5と同様のピークが確認された。

【0062】

(格子定数による評価)

実施例1～6、および比較例1、2で得られたXRDパターンをリートベルト解析し、格子定数を求めた。実施例1～3および比較例1では、XRDパターンのうち、主相として得られたII型の結晶相のXRDパターンをリートベルト解析し、格子定数を求めた。また、実施例4～6および比較例2では、I型の結晶相のXRDパターンをリートベルト解析し、格子定数を求めた。結果を図3(a)、(b)に示す。図3(a)では比較例1の格子定数を1とした場合の、実施例1～3の格子定数の比率をグラフで示しており、図3(b)では比較例2の格子定数を1とした場合の実施例4～6の格子定数の比率をグラフで示している。図3(a)、(b)の結果から、異元素置換により、格子定数が大きくなっていることが確認できた。このことから、異元素で置換するとSiのかごの大きさが大きくなり、Li挿入前の密度が低く、Liが挿入しても膨張量が低くなることが示唆された。

30

40

【0063】

(拘束圧の評価)

ロードセルで拘束圧力を測定できる拘束治具を用いて、評価用電池を拘束し、デシケーターに入れて拘束圧の評価を行った。得られた評価用電池を5MPaの圧力で拘束し、0.1Cで4.55Vの電圧まで定電流で通電し、初回充電を行った。そのときの電池の拘束圧力をモニタリングし、満充電時の拘束圧力を比較の対象とした。結果を表1に示す。なお、実施例1～3の拘束圧の値は、比較例1の結果を1.00とした場合の相対値であり、実施例4～6の拘束圧の値は、比較例2の結果を1.00とした場合の相対値である。異元素置換により、拘束圧の上昇を抑制できることが確認された。

【0064】

50

【表 1】

	置換元素	置換量(atm%)	拘束圧
実施例 1	Ge	0.1	0.95
実施例 2	Ge	1	0.82
実施例 3	Ge	5	0.89
比較例 1	無置換	0	1.00
実施例 4	Ga	0.1	0.96
実施例 5	Ga	1	0.93
実施例 6	Ga	5	0.96
比較例 2	無置換	0	1.00

10

## 【0065】

[参考例 1 ~ 5]

Nudged Elastic Band法を用いて、無置換のシリコンクラスレート化合物、および異元素を 2.2 atm% 置換したクラスレート化合物の生成エネルギーおよび Na の拡散障壁を計算した。結果を表 2 に示す。異元素をドーブすると Na 元素の拡散障壁が低下することから、リチウムが挿入した場合に膨張しづらくなることが推察された。また、P を置換した化合物は無置換に比べて安定であることが示唆された。

20

## 【0066】

【表 2】

		Na 拡散障壁 (kJ./mol)	生成 エネルギー (kJ./mol)
参考例 1	無置換	480.9	-259.2
参考例 2	Ga(2.2atm%)	238.3	-257.2
参考例 3	Ge(2.2atm%)	238.5	-258.6
参考例 4	Al(2.2atm%)	242.6	-257.7
参考例 5	P(2.2atm%)	236.6	-259.5

30

## 【0067】

[実施例 7]

Na 脱離反応において、真空下(約 0.1 Pa)、375、14 時間で熱処理を行い、続いて 450、6 時間で熱処理したこと以外は、実施例 1 と同様にして負極活物質および評価用電池を得た。

## 【0068】

[実施例 8]

Si および Ge の合計に対する、Ge の割合が 0.5 atm% となるように混合物のモル比率を調整したこと以外は、実施例 7 と同様にして負極活物質および評価用電池を得た。

40

## 【0069】

[実施例 9]

Si および Ge の合計に対する、Ge の割合が 1 atm% となるように混合物のモル比率を調整したこと、Na 脱離反応における 450、6 時間での熱処理を、430、6 時間での熱処理としたこと以外は、実施例 7 と同様にして負極活物質粒子および評価用電池を得た。

## 【0070】

50

## [ 実施例 10 ]

Si および Ge の合計に対する、Ge の割合が 1 atm% となるように混合物のモル比率を調整したこと以外は、実施例 7 と同様にして負極活物質粒子および評価用電池を得た。

【 0071 】

## [ 実施例 11 ]

Na 脱離反応において、450 で 6 時間の熱処理の後に負極活物質を冷却し、その後、450 で 1 時間の熱処理を行ったこと以外は、実施例 10 と同様にして負極活物質および評価用電池を得た。

【 0072 】

## [ 実施例 12 ]

Si および Ge の合計に対する、Ge の割合が 3 atm% となるように混合物のモル比率を調整したこと、Na 脱離反応において、真空下 (約 0.1 Pa)、340、14 時間で熱処理を行い、続いて 450、6 時間で熱処理したこと以外は、実施例 7 と同様にして負極活物質および評価用電池を得た。

【 0073 】

## [ 比較例 3 ]

Na 脱離反応を以下のようにして行ったこと以外は、比較例 1 と同様にして負極活物質および評価用電池を得た。真空下 (約 0.1 Pa)、340、20 時間で熱処理を行い、続いて 430、6 時間で熱処理を行った。負極活物質を冷却し、その後、430 で 1 時間の熱処理を行った。

【 0074 】

## [ 比較例 4 ]

Si および Ge の合計に対する、Ge の割合が 10 atm% となるように混合物のモル比率を調整したこと、Na 脱離反応における熱処理を、真空下 (約 0.1 Pa)、400、20 時間の熱処理のみとしたこと以外は、実施例 7 と同様にして負極活物質および評価用電池を得た。

【 0075 】

## [ 評価 2 ]

(SEM-EDX 測定)

実施例 7 ~ 12 および比較例 3 ~ 4 で得られた負極活物質に対して、SEM-EDX (走査型電子顕微鏡 - エネルギー分散型 X 線分光法) 測定を行い、Na/Si を測定した。Na/Si は、EDX 分析による Na および Si のシグナル強度比に基づく原子数比から算出した。Na/Si から、Na 量を求めた。その結果を表 3 に示す。

【 0076 】

(拘束圧の評価)

評価 1 と同様にして、拘束圧の評価を行った。結果を表 3 に示す。なお、拘束圧は、比較例 3 の結果を 1.00 とした場合の相対値で評価した。

【 0077 】

【表 3】

	置換元素	置換量 (atm%)	x in Na <sub>x</sub> Si <sub>136</sub>	拘束圧
実施例 7	Ge	0.1	11.7	0.98
実施例 8		0.5	11.0	0.95
実施例 9		1	12.1	0.93
実施例 10		1	5.4	0.75
実施例 11		1	2.0	0.70
実施例 12		3	14.1	0.97
比較例 3	無置換	0	13.3	1.00
比較例 4	Ge	10	21.9	1.23

10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 8 】

表 3 に示す置換量および Na 量から、実施例 7 の負極活物質は、 $\text{Na}_{11.7}\text{Ge}_{0.136}\text{Si}_{135.864}$  の組成を有していることが分かる。なおこの組成は、 $\text{Na}_w\text{Me}_x\text{M}_{y+z}\text{Si}_{136-z}$  において、M が Ge であり、w が 11.7 であり、x が 0 であり、y が 0 であり、z が 0.136 である組成に該当する。また、実施例 7 と元素置換量が同じであり、同様の方法で製造した上記実施例 1 ( Ge 置換 ) の負極活物質も、実施例 7 と同様の組成を有していると推察される。また、実施例 4 ( Ga 置換 ) の負極活物質も、M 元素の種類以外は、実施例 8 と同様の組成を有していると推察される。

## 【 0 0 7 9 】

上記実施例 1 ~ 6 同様に、異元素置換により、拘束圧の上昇を抑制できることが確認された。また、実施例 9 ~ 11 から、Na 量が少ないほど拘束圧の上昇をより抑制できることが確認された。Na 含有量が少なく、Li イオンが挿入されるスペースが大きくなったためと考えられる。また、実施例 7 ~ 12 および比較例 3 の負極活物質を評価 1 と同様に XRD 測定して格子定数を求めたところ、いずれの実施例においても、異元素置換により格子定数が大きくなっていることが確認できた。

10

20

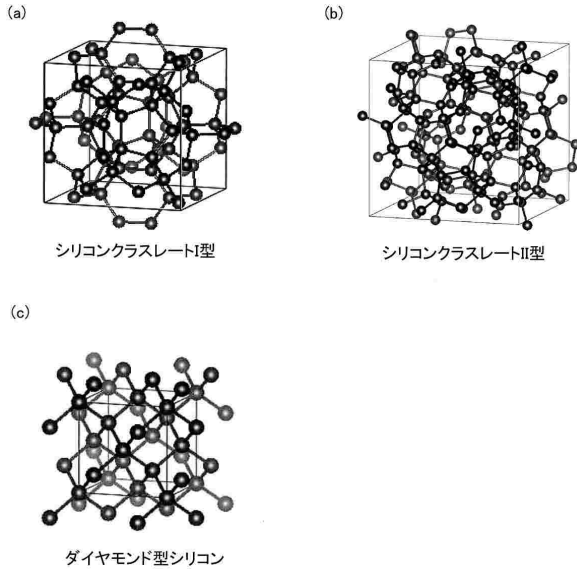
30

40

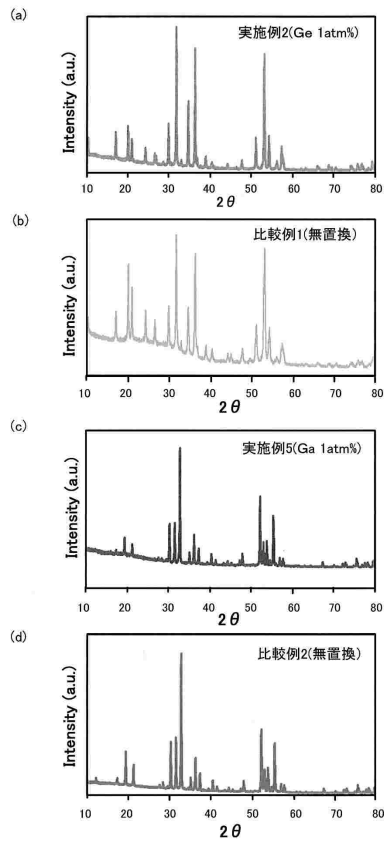
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

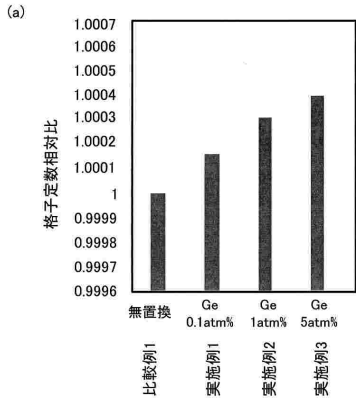
20

30

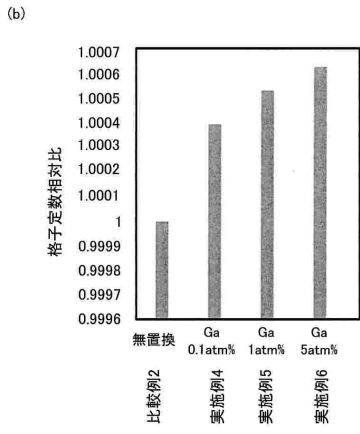
40

50

【 図 3 】



10



20

30

40

50

## フロントページの続き

- (72)発明者 吉田 淳  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 鈴木 一裕  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 大瀧 光俊  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- 審査官 小川 進
- (56)参考文献 米国特許出願公開第2015/0380724 (US, A1)  
特開2013-018679 (JP, A)  
特開2007-073640 (JP, A)  
米国特許出願公開第2008/0226836 (US, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
H01M 4/38