

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7225663号  
(P7225663)

(45)発行日 令和5年2月21日(2023.2.21)

(24)登録日 令和5年2月13日(2023.2.13)

(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 9 (全18頁)

(21)出願番号	特願2018-194326(P2018-194326)	(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	平成30年10月15日(2018.10.15)	(74)代理人	100101203 弁理士 山下 昭彦
(65)公開番号	特開2020-64716(P2020-64716A)	(74)代理人	100104499 弁理士 岸本 達人
(43)公開日	令和2年4月23日(2020.4.23)	(74)代理人	100129838 弁理士 山本 典輝
審査請求日	令和3年2月22日(2021.2.22)	(72)発明者	小坂 大地 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	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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 活物質の製造方法、活物質および電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

$Na_xMySi_4_6$  (Mは、Na以外の金属元素であり、xおよびyは、 $0 < x$ 、 $0 < y$ 、 $x + y < 8$ を満たす)で表される組成を有し、シリコンクラスレートI型の結晶相を主相として有する活物質の製造方法であって、

前記シリコンクラスレートI型の結晶相を有する前駆化合物を準備する準備工程と、  
前記前駆化合物に対して、極性液体を接触させ、前記前駆化合物からNa元素を脱離させることにより、前記活物質を得る液処理工程と、  
を有する、活物質の製造方法。

【請求項2】

前記極性液体が、水、アルコールおよび無機酸の少なくとも一種を含有する、請求項1に記載の活物質の製造方法。

【請求項3】

前記極性液体が、水およびアルコールの少なくとも一種を含有する、請求項1に記載の活物質の製造方法。

【請求項4】

前記準備工程が、Na元素およびSi元素を少なくとも含有するNaSi化合物に対して、減圧下で熱処理を行い、前記NaSi化合物から前記Na元素を脱離させることにより、前記前駆化合物を得る工程である、請求項1から請求項3までのいずれかの請求項に記載の活物質の製造方法。

## 【請求項 5】

前記熱処理は、熱処理温度が 550 未満であり、熱処理時間が 12 時間以下である、請求項 4 に記載の活物質の製造方法。

## 【請求項 6】

前記  $x$  および前記  $y$  は、 $1 < x + y$  を満たす、請求項 1 から請求項 5 までのいずれかの請求項に記載の活物質の製造方法。

## 【請求項 7】

$Na_x M_y Si_{46}$  ( $M$  は、 $Na$  以外の金属元素であり、 $x$  および  $y$  は、 $0 < x$ 、 $0 < y < x$ 、 $0 < x + y < 8$  を満たす) で表される組成を有し、シリコンクラスレート I 型の結晶相を主相として有する活物質であって、

前記活物質の表面に、極性液体の残渣が存在する、活物質。

## 【請求項 8】

前記極性液体の残渣が、アルコールおよび無機酸の少なくとも一種を含有する、請求項 7 に記載の活物質。

## 【請求項 9】

正極層、電解質層および負極層をこの順に有する二次電池であって、

前記負極層が、請求項 7 または請求項 8 に記載の活物質を含有する、二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本開示は、活物質の製造方法、活物質および電池に関する。

## 【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、 $Si$  粒子が知られている。

## 【0003】

特許文献 1 には、シリコンクラスレートを含有する電池用電極が開示されている。また、非特許文献 1 には、シリコンクラスレート II 型の結晶相を有する化合物を、リチウムイオン電池の負極活物質として用いることが開示されている。さらに、非特許文献 2 には、 $Si-Al-Ba$  圧粉体を焼成し、 $HCl$  洗浄および  $NaOH$  洗浄を行い、 $Ba_8Al_8Si_{38}$  クラスレートを作製することが開示されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【文献】米国特許出願公開第 2012/0021283

## 【非特許文献】

## 【0005】

【文献】Thorsten Langer et al., "Electrochemical Lithiation of Silicon Clathrate-II", Journal of The Electrochemical Society, 159(8) A1318-A1322 (2012)  
Ying Li et al., "Type I Clathrates as Novel Silicon Anodes: An Electrochemical and Structural Investigation", Adv. Sci. 2015, 2, 1500057

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

$Si$  粒子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、 $Si$  粒子は、充放電時の体積変化が大きい。

## 【0007】

本開示は、上記実情に鑑みてなされたものであり、充放電による体積変化が小さい新規の活物質を提供することを主目的とする。なお、本開示における活物質を、シリコンクラ

10

20

30

40

50

スレート化合物と称する場合がある。

【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、 $Na_x M_y Si_{46}$ （Mは、Na以外の金属元素であり、xおよびyは、 $0 < x$ 、 $0 < y$ 、 $y < x$ 、 $0 < x + y < 8$ を満たす）で表される組成を有し、シリコンクラスレートI型の結晶相を有する活物質の製造方法であって、上記シリコンクラスレートI型の結晶相を有する前駆化合物を準備する準備工程と、上記前駆化合物に対して、極性液体を接触させ、上記前駆化合物からNa元素を脱離させることにより、上記活物質を得る液処理工程と、を有する、活物質の製造方法を提供する。

10

【0009】

本開示によれば、シリコンクラスレートI型の結晶相を有する前駆化合物に対して、極性液体を用いた液処理を行うことにより、充放電による体積変化が小さい活物質を得ることができる。特に、液処理を行うことで、シリコンクラスレートI型の結晶構造を維持しつつ、効率的にNa元素を脱離できる。

【0010】

上記開示においては、上記極性液体が、水、アルコールおよび無機酸の少なくとも一種を含有していてもよい。

【0011】

上記開示においては、上記極性液体が、水およびアルコールの少なくとも一種を含有していてもよい。

20

【0012】

上記開示においては、上記準備工程が、Na元素およびSi元素を少なくとも含有する $NaSi$ 化合物に対して、減圧下で熱処理を行い、上記 $NaSi$ 化合物から上記Na元素を脱離させることにより、上記前駆化合物を得る工程であってよい。

【0013】

上記開示において、上記熱処理は、熱処理温度が550℃未満であり、熱処理時間が12時間以下であってよい。

【0014】

上記開示において、上記xおよび上記yは、 $1 < x + y$ を満たしてもよい。

30

【0015】

また、本開示においては、 $Na_x M_y Si_{46}$ （Mは、Na以外の金属元素であり、xおよびyは、 $0 < x$ 、 $0 < y$ 、 $y < x$ 、 $0 < x + y < 8$ を満たす）で表される組成を有し、シリコンクラスレートI型の結晶相を有する活物質であって、上記活物質の表面に、極性液体の残渣が存在する、活物質を提供する。

【0016】

本開示によれば、活物質の表面に極性液体の残渣が存在することから、上述した製造方法を用いたことが特定できる。

【0017】

上記開示においては、上記極性液体の残渣が、アルコールおよび無機酸の少なくとも一種を含有していてもよい。

40

【0018】

また、本開示においては、正極層、電解質層および負極層を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。

【0019】

本開示によれば、負極層が上述した活物質（シリコンクラスレート化合物）を含有することから、充放電による体積変化が小さい電池とすることができる。そのため、容量等の電池特性が良好な電池が得られる。

【発明の効果】

【0020】

50

本開示においては、充放電による体積変化が小さい活物質を得ることができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本開示における活物質の製造方法の一例を示すフローチャートである。

【図2】本開示における活物質を説明する説明図である。

【図3】本開示における電池の一例を示す概略断面図である。

【図4】比較例1で得られた負極活物質に対するXRD測定の結果である。

【図5】実施例1で得られた負極活物質に対するXRD測定の結果である。

【図6】実施例2で得られた負極活物質に対するXRD測定の結果である。

10

【図7】比較例2で得られた負極活物質に対するXRD測定の結果である。

【図8】比較例3で得られた負極活物質に対するXRD測定の結果である。

【図9】比較例4で得られた負極活物質に対するXRD測定の結果である。

【図10】比較例5で得られた負極活物質に対するXRD測定の結果である。

【図11】比較例6で得られた負極活物質に対するXRD測定の結果である。

【図12】Na量xと拘束圧増加量との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本開示における活物質の製造方法、活物質および電池について、詳細に説明する。

【0023】

20

A. 活物質

図1は、本開示における活物質の製造方法の一例を示すフローチャートである。図1においては、まず、シリコンクラスレートI型の結晶相を有する前駆化合物を準備する（準備工程）。次に、前駆化合物に対して、極性液体を接触させ、前駆化合物からNa元素を脱離させることにより、活物質を得る（液処理工程）。得られた活物質は、 $Na_x M_y Si_{46}$ （Mは、Na以外の金属元素であり、xおよびyは、 $0 < x$ 、 $0 < y$ 、 $y < x$ 、 $0 < x + y < 8$ を満たす）で表される組成を有し、シリコンクラスレートI型の結晶相を有する。

【0024】

本開示によれば、シリコンクラスレートI型の結晶相を有する前駆化合物に対して、極性液体を用いた液処理を行うことにより、充放電による体積変化が小さい活物質を得ることができる。特に、液処理を行うことで、シリコンクラスレートI型の結晶構造を維持しつつ、効率的にNa元素を脱離できる。

30

【0025】

また、本開示における活物質は、充放電による体積変化が小さいため、例えば、容量、サイクル特性等の電池特性が良好な電池を得ることができる。特に全固体電池では、充放電による体積変化を抑制するために、一般的に、高い拘束圧を付与する必要があるが、本開示における活物質を用いることで、拘束圧の低減を図ることができ、結果として、拘束器具の大型化を抑制することができる。

【0026】

40

また、本開示における活物質は、シリコンクラスレートI型の結晶相を有する。シリコンクラスレートI型の結晶相では、図2(a)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。なお、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では、図2(b)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。

50

## 【0027】

特許文献1には、シリコンクラスレートを含む電池用電極が開示されている。一方、特許文献1では、実際にシリコンクラスレートを合成しておらず、シミュレーションにより、種々のLiSi化合物の応力ひずみ等を評価している。なお、特許文献1には、Na元素を含むシリコンクラスレートについては、記載も示唆もされていない。

## 【0028】

また、非特許文献1には、シリコンクラスレートII型の結晶相を有する化合物を、リチウムイオン電池の負極活物質として用いることが開示されている。より具体的には、 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ で表される組成を有し、シリコンクラスレートII型の結晶相を有する化合物を、負極活物質として用いたリチウムイオン電池が開示されている。一方、非特許文献1のA1318の左欄8行目～12行目には、 $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ （シリコンクラスレートI型）からNaを脱離させると、 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ （シリコンクラスレートII型）が得られることが記載されている。言い換えると、Naを脱離させつつ、シリコンクラスレートI型の結晶相を維持できることについては記載も示唆もされていない。

10

## 【0029】

本開示における活物質は、 $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ よりもNaが少ない組成を有しつつ、シリコンクラスレートI型の結晶相を有する点において、新規の活物質であるといえる。特に、本開示における活物質は、 $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ よりもNaが少ない組成を有するため、Liイオン等の金属イオンを、より多く包摂でき、その点においても、充放電による体積変化を抑制できる。また、本開示における活物質は、シリコンクラスレートI型の結晶相を有する。シリコンクラスレートI型の結晶相は、シリコンクラスレートII型の結晶相に比べて、空間の大きなSi多面体が高い比率で含まれているため、金属イオン挿入時の体積膨張抑制および結晶構造維持の点において有利である。

20

## 【0030】

また、非特許文献2には、Si-Al-Ba圧粉体を焼成し、HCl洗浄およびNaOH洗浄を行い、 $\text{Ba}_8\text{Al}_8\text{Si}_{38}$ クラスレートを作製することが開示されている。非特許文献2では、焼成後のSi-Al-Ba圧粉体における不純物（ $\text{BaSi}_2$ ）を除去するために、HCl洗浄を行い、未反応Siを除去するために、NaOH洗浄を行っている。このように、非特許文献2では、 $\text{Ba}_8\text{Al}_8\text{Si}_{38}$ クラスレート以外の不純物を対象として、HCl洗浄およびNaOH洗浄を行っているに過ぎない。

30

## 【0031】

## 1. 準備工程

本開示における準備工程は、シリコンクラスレートI型の結晶相を有する前駆化合物を準備する工程である。前駆化合物は、自ら作製して準備してもよく、他者から購入して準備してもよい。

## 【0032】

前駆化合物は、シリコンクラスレートI型の結晶相を有する。前駆化合物は、シリコンクラスレートI型の結晶相を主相として有していてもよく、他の結晶相を主相として有していてもよい。なお、シリコンクラスレートI型の結晶相は、Na元素およびSi元素を少なくとも含有し、M元素を含有してもよく、M元素を含有していなくてもよい。

40

## 【0033】

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。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。

## 【0034】

50

また、前駆化合物は、ジントル(Zintl)相を有していてもよく、有していなくてもよい。ジントル相は、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定において、 $2\theta = 16.10^\circ$ 、 $16.56^\circ$ 、 $17.64^\circ$ 、 $20.16^\circ$ 、 $27.96^\circ$ 、 $33.60^\circ$ 、 $35.68^\circ$ 、 $40.22^\circ$ 、 $41.14^\circ$ 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。

#### 【0035】

また、前駆化合物は、ダイヤモンド型のSi結晶相を有していてもよく、有していなくてもよい。ダイヤモンド型のSi結晶相は、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定において、 $2\theta = 28.44^\circ$ 、 $47.31^\circ$ 、 $56.10^\circ$ 、 $69.17^\circ$ 、 $76.37^\circ$ 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。

10

#### 【0036】

また、前駆化合物は、シリコンクラスレートII型の結晶相を有していてもよく、有していなくてもよい。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。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。

20

#### 【0037】

前駆化合物は、 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{Si}_{46}$  (Mは、Na以外の金属元素であり、 $x$ および $y$ は、 $0 < x$ 、 $0 < y$ 、 $y < x$ 、 $0 < x + y < 10$ を満たす)で表される組成を有することが好ましい。Mは、Na以外の金属元素であり、例えば、アルカリ金属元素が挙げられる。アルカリ金属元素としては、例えば、Li元素、K元素、Rb元素、Cs元素が挙げられる。また、Mの他の例としては、アルカリ土類金属元素が挙げられる。アルカリ土類金属元素としては、例えば、Mg元素、Ca元素、Sr元素、Ba元素が挙げられる。さらに、Mの他の例としては、Cu元素、Ag元素、Au元素等の第11族元素；Zn元素等の第12族元素；B元素、Al元素、Ga元素、In元素、Tl元素等の第13族元素；Ge元素等の第14族元素；Sb元素等の第15族元素；Te元素等の第16族元素；La元素、Eu元素等のランタノイドが挙げられる。また、Mとして、Ni元素等の遷移金属元素を用いてもよい。

30

#### 【0038】

上記 $x$ は、通常、 $0 < x$ を満たし、 $4 < x$ を満たしてもよく、 $5 < x$ を満たしてもよい。一方、上記 $x$ は、例えば、 $x < 10$ を満たし、 $x < 9$ を満たしてもよく、 $x < 8$ を満たしてもよい。また、上記 $y$ は、 $0$ であってもよく、 $0 < y$ を満たしてもよい。また、上記 $x$ および上記 $y$ は、 $y < x$ を満たす。上記 $x$ および上記 $y$ の合計に対する上記 $x$ のモル割合( $x / (x + y)$ )は、通常、 $0.5$ 以上であり、 $0.7$ 以上であってもよく、 $0.9$ 以上であってもよい。

40

#### 【0039】

上記 $x$ および上記 $y$ の合計( $x + y$ )は、通常、 $0 < x + y$ を満たし、 $4 < x + y$ を満たしてもよく、 $5 < x + y$ を満たしてもよい。一方、 $x + y$ は、例えば、 $x < 10$ を満たし、 $x < 9$ を満たしてもよく、 $x < 8$ を満たしてもよい。

#### 【0040】

前駆化合物の製造方法の一例としては、Na元素およびSi元素を少なくとも含有するNaSi化合物に対して、減圧下で熱処理を行い、NaSi化合物からNa元素を脱離させることにより、前駆化合物を得る方法が挙げられる。

#### 【0041】

NaSi化合物は、Na元素およびSi元素を少なくとも含有する。また、NaSi化

50

合物は、上述したM元素をさらに含有していてもよく、含有していなくてもよい。また、NaSi化合物は、上述したジントル(Zintl)相を有することが好ましい。シリコンクラスレートI型の結晶相が得られやすいからである。

#### 【0042】

NaSi化合物は、例えば、Na単体およびSi単体を含有する原料混合物に対して熱処理を行うことで得ることができる。原料混合物は、M元素の単体を含有していてもよく、含有していなくてもよい。原料混合物におけるNa単体およびSi単体の割合は、特に限定されない。Na単体は、Si単体1モル部に対して、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、Na単体は、Si単体1モル部に対して、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。熱処理温度は、例えば、500以上、1000以下である。また、熱処理時間は、例えば、1時間以上、50時間以下である。

10

#### 【0043】

また、NaSi化合物に対して、減圧下で熱処理を行い、NaSi化合物からNa元素を脱離させることにより、前駆化合物が得られる。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、熱処理温度は、例えば100以上であり、200以上であってもよく、400以上であってもよい。一方、熱処理温度は、例えば550未満であり、500以下であってもよい。熱処理時間は、例えば30分間以上であり、3時間以上であってもよい。一方、熱処理時間は、例えば20時間以下であり、12時間以下であってもよい。

20

#### 【0044】

### 2. 液処理工程

本開示における液処理工程は、上記前駆化合物に対して、極性液体を接触させ、上記前駆化合物からNa元素を脱離させることにより、上記活物質を得る工程である。

#### 【0045】

極性液体としては、例えば、水；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール；カルボン酸（例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸）、塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸；酢酸メチル、酪酸エチル、酢酸ブチル、酪酸ブチル等のカルボン酸エステルが挙げられる。極性液体は、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。極性液体の酸化力が強いほど、前駆化合物の内部に含まれるNa元素との反応性が高く、Na元素を脱離させやすいと推測される。また、塩素、ヨウ素、臭素、過酸化水素等の酸化剤を、極性液体に溶存させてもよい。

30

#### 【0046】

前駆化合物に極性液体を接触させる方法としては、例えば、前駆化合物を極性液体に浸漬する方法、前駆化合物に極性液体をスプレーする方法が挙げられる。

#### 【0047】

### 3. 活物質

本開示における活物質は、 $Na_x M_y Si_{46}$ （Mは、Na以外の金属元素であり、xおよびyは、 $0 < x$ 、 $0 < y$ 、 $0 < x + y < 8$ を満たす）で表される組成を有する。

#### 【0048】

上記xは、通常、 $0 < x$ を満たし、 $0.1 < x$ を満たしてもよく、 $0.5 < x$ を満たしてもよい。一方、上記xは、例えば、 $x < 8$ を満たし、 $x < 7$ を満たしてもよく、 $x < 6$ を満たしてもよく、 $x < 5$ を満たしてもよく、 $x < 4$ を満たしてもよく、 $x < 3$ を満たしてもよく、 $x < 2$ を満たしてもよい。また、上記yは、 $0 < y$ を満たしてもよい。また、上記xおよび上記yは、 $y < x$ を満たす。上記xおよび上記yの合計に対する上記xのモル割合（ $x / (x + y)$ ）は、通常、 $0.5$ 以上であり、 $0.7$ 以上であってもよく、 $0.9$ 以上であってもよい。

40

#### 【0049】

上記xおよび上記yの合計（ $x + y$ ）は、通常、 $0 < x + y$ を満たし、 $0.1 < x + y$ を満たしてもよく、 $0.5 < x + y$ を満たしてもよい。 $x + y$ は、通常、 $x + y < 8$ を満

50

たし、 $x + y = 7$ を満たしてもよく、 $x + y = 6$ を満たしてもよく、 $x + y = 5$ を満たしてもよく、 $x + y = 4$ を満たしてもよく、 $x + y = 3$ を満たしてもよく、 $x + y = 2$ を満たしてもよい。

【0050】

本開示における活物質は、シリコンクラスレートI型の結晶相を有する。特に、本開示における活物質は、シリコンクラスレートI型の結晶相を主相として有することが好ましい。「シリコンクラスレートI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。

【0051】

また、本開示における活物質は、ダイヤモンド型のSi結晶相を有しないことが好ましいが、僅かであれば有していてもよい。ここで、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 $I_A$ とし、ダイヤモンド型のSi結晶相における $2\theta = 28.44^\circ \pm 1.00^\circ$ のピークの回折強度を $I_B$ とする。 $I_A$ に対する $I_B$ の割合( $I_B/I_A$ )は、小さいことが好ましい。 $I_B/I_A$ の値は、例えば1.2以下であり、1.0以下であってもよく、0.5以下であってもよく、0.3以下であってもよく、0.2以下であってもよく、0.1以下であってもよく、0.08以下であってもよく、0.06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。

【0052】

また、本開示における活物質は、シリコンクラスレートII型の結晶相を有しないことが好ましいが、僅かであれば有していてもよい。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 $I_C$ とする。 $I_A$ に対する $I_C$ の割合( $I_C/I_A$ )は、小さいことが好ましい。 $I_C/I_A$ の値は、例えば1以下であり、0.8以下であってもよく、0.6以下であってもよく、0.4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、 $I_C/I_A$ の値は、0であってもよく、0より大きくてもよい。

【0053】

また、本開示における活物質は、ジントル(Zintl)相を有しないことが好ましいが、僅かであれば有していてもよい。ここで、ジントル相における $2\theta = 33.60^\circ \pm 1.00^\circ$ のピークの回折強度を $I_D$ とする。 $I_A$ に対する $I_D$ の割合( $I_D/I_A$ )は、小さいことが好ましい。 $I_D/I_A$ の値は、例えば0.5以下であり、0.25以下であってもよく、0.1以下であってもよく、0.05以下であってもよい。一方、 $I_D/I_A$ の値は、0であってもよく、0より大きくてもよい。

【0054】

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 $\mu\text{m}$ 以上であり、2 $\mu\text{m}$ 以上であってもよく、5 $\mu\text{m}$ 以上であってもよく、7 $\mu\text{m}$ 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 $\mu\text{m}$ 以下であり、40 $\mu\text{m}$ 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(走査型電子顕微鏡)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。

【0055】

また、上述した各工程により得られる活物質の表面には、極性液体の残渣が存在していてもよく、存在していなくてもよい。

【0056】

10

20

30

40

50

## B．活物質

本開示における活物質は、 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{Si}_{46}$ （Mは、Na以外の金属元素であり、xおよびyは、 $0 < x$ 、 $0 < y$ 、 $y < x$ 、 $0 < x + y < 8$ を満たす）で表される組成を有し、シリコンクラスレートI型の結晶相を有する活物質であって、上記活物質の表面に、極性液体の残渣が存在する。

### 【0057】

本開示によれば、活物質の表面に極性液体の残渣が存在することから、上述した製造方法を用いたことが特定できる。極性液体の残渣量は、例えば1000ppm以下であり、100ppm以下であってもよい。一方、極性液体の残渣量は、例えば1ppm以上である。極性液体の残渣量は、例えば、活物質に溶出液（例えばメタノール）を添加し、遠心分離を行い、上澄み液をガスクロマトグラフィーにて分析することで求めることができる。

10

### 【0058】

本開示における活物質については、上記「A．活物質の製造方法」に記載した内容と同様であるので、ここでの記載は省略する。また、本開示における活物質は、通常、電池に用いられる。電池については、後述する「C．電池」において詳細に説明する。また、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。

### 【0059】

## C．電池

図3は、本開示における電池の一例を示す概略断面図である。図3に示す電池10は、正極層1と、電解質層2と、負極層3とを、厚さ方向において、この順に有する。さらに、電池10は、正極層1の集電を行う正極集電体4と、負極層3の集電を行う負極集電体5とを有する。なお、特に図示しないが、電池10は、公知の外装体を有していてもよい。本開示においては、負極層3が、上記「B．活物質」に記載した活物質を含有することを一つの特徴とする。

20

### 【0060】

本開示によれば、負極層が上述した活物質（シリコンクラスレート化合物）を含有することから、充放電による体積変化が小さい電池とすることができる。そのため、容量等の電池特性が良好な電池が得られる。

### 【0061】

#### 1．負極層

負極層は、少なくとも負極活物質を含有する層である。本開示においては、負極活物質として、上記「B．活物質」に記載した活物質（シリコンクラスレート化合物）を用いる。

30

### 【0062】

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。

### 【0063】

負極層における負極活物質の割合は、例えば、20重量%以上であり、30重量%以上であってもよく、40重量%以上であってもよい。一方、負極活物質の割合は、例えば、80重量%以下であり、70重量%以下であってもよく、60重量%以下であってもよい。

40

### 【0064】

また、負極層は、必要に応じて、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。電解質については、後述する「3．電解質層」において、詳細に説明する。導電材としては、例えば、炭素材料、金属粒子、導電性ポリマーが挙げられる。炭素材料としては、例えば、アセチレンブラック（AB）、ケッチェンブラック（KB）等の粒子状炭素材料、炭素繊維、カーボンナノチューブ（CNT）、カーボンナノファイバー（CNF）等の繊維状炭素材料が挙げられる。また、バインダーとしては、例えば、ゴム系バインダー、フッ化物系バインダーが挙げられる。

50

## 【0065】

負極層の厚さは、例えば、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、 $1000\ \mu\text{m}$ 以下である。

## 【0066】

## 2. 正極層

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、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。

## 【0067】

正極活物質としては、例えば、酸化物活物質が挙げられる。リチウムイオン電池に用いられる酸化物活物質としては、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiVO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等の岩塩層状型活物質、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ 等のスピネル型活物質、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{LiNiPO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 等のオリビン型活物質が挙げられる。

10

## 【0068】

一方、ナトリウムイオン電池に用いられる酸化物活物質としては、例えば、 $\text{O}_3$ 型層状活物質、 $\text{P}_2$ 型層状活物質、 $\text{P}_3$ 型層状活物質、Alluaudite型活物質が挙げられる。

## 【0069】

正極層における正極活物質の割合は、例えば、20重量%以上であり、30重量%以上であってもよく、40重量%以上であってもよい。一方、正極活物質の割合は、例えば、80重量%以下であり、70重量%以下であってもよく、60重量%以下であってもよい。

20

## 【0070】

正極層に用いられる導電材およびバインダーについては、上記「1. 負極層」に記載した内容と同様であるので、ここでの記載は省略する。一方、正極層に用いられる電解質については、後述する「3. 電解質層」において、詳細に説明する。

## 【0071】

正極層の厚さは、例えば、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、 $1000\ \mu\text{m}$ 以下である。

## 【0072】

## 3. 電解質層

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。電解質の種類は特に限定されず、電池の種類に応じて適宜選択することができる。

30

## 【0073】

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。

## 【0074】

リチウムイオン伝導性を有する硫化物固体電解質としては、例えば、Li元素、X元素（Xは、P、As、Sb、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、Inの少なくとも一種である）、および、S元素を含有する固体電解質が挙げられる。また、硫化物固体電解質は、O元素およびハロゲン元素の少なくとも一方をさらに含有していてもよい。ハロゲン元素としては、例えば、F元素、Cl元素、Br元素、I元素が挙げられる。リチウムイオン伝導性を有する酸化物固体電解質としては、例えば、Li元素、Y元素（Yは、Nb、B、Al、Si、P、Ti、Zr、Mo、W、Sの少なくとも一種である）、および、O元素を含有する固体電解質が挙げられる。

40

## 【0075】

ナトリウムイオン伝導性を有する酸化物固体電解質としては、例えばナシコン型固体電解質、ペロブスカイト型固体電解質、アルミナが挙げられる。また、リチウムイオン伝導性を有する窒化物固体電解質としては、例えば $\text{Li}_3\text{N}$ が挙げられる。リチウムイオン伝導性を有するハロゲン化物固体電解質としては、例えば $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBr}$ 、

50

$\text{Li}_3\text{YCl}_6$ が挙げられる。

【0076】

電解液は、支持塩および溶媒を含有することが好ましい。リチウムイオン伝導性を有する電解液の支持塩（リチウム塩）としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 等の無機リチウム塩、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等の有機リチウム塩が挙げられる。一方、ナトリウムイオン伝導性を有する電解液の支持塩（ナトリウム塩）としては、例えば、 $\text{NaPF}_6$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{NaAsF}_6$ 等の無機ナトリウム塩、 $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{NaC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等の有機ナトリウム塩が挙げられる。

10

【0077】

電解液に用いられる溶媒は、特に限定されないが、高誘電率溶媒および低粘度溶媒を含有する混合溶媒であることが好ましい。高誘電率溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）等の環状エステル（環状カーボネート）、 $\gamma$ -ブチロラクトン、スルホラン、N-メチルピロリドン（NMP）、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（DMI）が挙げられる。一方、低粘度溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）等の鎖状エステル（鎖状カーボネート）、メチルアセテート、エチルアセテート等のアセテート類、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテルが挙げられる。なお、電解液に用いられる溶媒は、非水溶媒であってもよく、水系溶媒であってもよい。また、電解質層は、セパレータを有していてもよい。

20

【0078】

電解質層の厚さは、例えば、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、 $1000\ \mu\text{m}$ 以下である。

【0079】

4. その他の構成

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。正極集電体の材料としては、例えば、SUS、アルミニウム、ニッケル、鉄、チタンおよびカーボンが挙げられる。一方、負極集電体の材料としては、例えば、SUS、銅、ニッケルおよびカーボンが挙げられる。

30

【0080】

5. 電池

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。

【0081】

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。二次電池には、二次電池の一次電池の使用（初回充電のみを目的とした使用）も含まれる。電池の形状としては、例えば、コイン型、ラミネート型、円筒型および角型が挙げられる。

40

【0082】

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。

50

## 【実施例】

## 【0083】

## [比較例1]

(負極活物質の合成)

Si粒子(純度:99.999%)と、金属Na(純度:99.5%)とを、Si粒子:金属Na=1:1.1のモル比で秤量し、窒化ホウ素製るつばに投入し、Ar雰囲気下で密閉した。その後、700、20時間の条件で熱処理を行った。これにより、NaSi化合物(ジントル相を有する化合物)を得た。得られたNaSi化合物を粉碎し、真空下(約0.1Pa)で昇温速度15 /miの条件で加熱した。400に到達後、5時間熱処理を行い、Naを脱離させた。得られた化合物(前駆化合物)を乳鉢で粉碎した。その後、分級により粒径を調整し、負極活物質粒子A(平均二次粒子径=5μm)および負極活物質粒子B(平均二次粒子径=3μm)を得た。

10

## 【0084】

(評価用電池の作製)

固体電解質粒子(Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>)0.4g、得られた負極活物質粒子A0.8g、導電材(VGCF)0.06g、バインダー溶液(PVDF系樹脂を5重量%で含有する酪酸ブチル溶液)0.32gを、ポリプロピレン製容器に添加した。当該容器を超音波分散装置で30秒間超音波処理し、振とう器を用いて30分間振とう処理することで、相対的に負極活物質の含有量が多いスラリーAを得た。

## 【0085】

また、固体電解質粒子(Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>)0.7g、得られた負極活物質粒子B0.6g、導電材(VGCF)0.06g、バインダー溶液(PVDF系樹脂を5重量%で含有する酪酸ブチル溶液)0.24gを、ポリプロピレン製容器に添加した。当該容器を超音波分散装置で30秒間超音波処理し、振とう器を用いて30分間振とう処理することで、相対的に負極活物質の含有量が少ないスラリーBを得た。

20

## 【0086】

スラリーAを、アプリケーターを用いたブレード法により、負極集電体(銅箔)上に塗工し、60分間自然乾燥した。その後、乾燥した塗膜上に、スラリーBを、アプリケーターを用いたブレード法により塗工し、60分間自然乾燥した。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

## 【0087】

次に、固体電解質粒子(Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>)0.3g、正極活物質粒子(LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>)2g、導電材(VGCF)0.03g、バインダー溶液(PVDF系樹脂を5重量%で含有する酪酸ブチル溶液)0.3gを、ポリプロピレン製容器に添加した。当該容器を超音波分散装置で30秒間超音波処理し、振とう器を用いて30分間振とう処理することで、スラリーを得た。得られたスラリーを、アプリケーター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、60分間自然乾燥し、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。

40

## 【0088】

次に、固体電解質粒子(Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>、平均粒径D<sub>50</sub>=2μm)0.4g、バインダー溶液(ABR系樹脂を5重量%で含有するヘプタン溶液)0.05gを、ポリプロピレン製容器に添加した。当該容器を超音波分散装置で30秒間超音波処理し、振とう器を用いて30分間振とう処理することで、スラリーを得た。得られたスラリーを、アプリケーターを用いたブレード法により、支持体(アルミニウム箔)上に塗工し、60分間自然乾燥し、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、固体電解質層を形成した。

## 【0089】

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1

50

300、200 MPa、3分間の条件でプレスし、評価用電池を得た。

【0090】

[実施例1]

比較例1と同様にして、前駆化合物を得た。得られた前駆化合物をエタノールに24時間浸漬させた。24時間後、負極活物質粒子A、Bが沈殿していることを確認し、上澄み液をデカンテーションにより除去し、沈殿粉末を乾燥した。乾燥した粉末を乳鉢で粉砕した。その後、分級により粒径を調整し、負極活物質粒子A（平均二次粒子径 = 5 μm）および負極活物質粒子B（平均二次粒子径 = 3 μm）を得た。得られた負極活物質粒子A、Bを用いたこと以外は、比較例1と同様にして評価用電池を得た。

【0091】

[実施例2]

エタノールの代わりに、水を用いたこと以外は、実施例1と同様にして評価用電池を得た。

【0092】

[比較例2~6]

真空熱処理条件を、表1に記載された条件に変更したこと以外は、比較例1と同様にして評価用電池を得た。

【0093】

[比較例7]

負極活物質として、ダイヤモンド型の結晶相を有するSi粒子を用いたこと以外は、比較例1と同様にして評価用電池を得た。

【0094】

[評価]

(XRD測定)

実施例1、2および比較例1~6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。その結果を図4~図11に示す。図4~図6に示すように、実施例1、2および比較例1では、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、実施例1、2および比較例1では、ダイヤモンド型のSi結晶相のピークが僅かに確認された。

【0095】

また、図7に示すように、比較例2では、シリコンクラスレートI型の結晶相のピークが確認され、同時に、ジントル相のピークが僅かに確認された。一方、比較例2では、ダイヤモンド型のSi結晶相のピークは確認されなかった。また、図8、図9に示すように、比較例3、4では、いずれも、シリコンクラスレートI型の結晶相のピークが確認され、同時に、ダイヤモンド型のSi結晶相のピークが僅かに確認された。また、図10に示すように、比較例5では、シリコンクラスレートI型の結晶相のピーク、および、ダイヤモンド型のSi結晶相のピークが確認された。一方、図11に示すように、比較例6では、ダイヤモンド型のSi結晶相のピークが確認されたが、シリコンクラスレートI型の結晶相のピークは確認されなかった。また、それぞれのチャートに基づいて、 $I_B / I_A$ の値を求めた。その結果を表1に示す。

【0096】

(SEM-EDX測定)

実施例1、2および比較例1~6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、 $Na_x Si_{46}$ におけるxを求めた。その結果を表1に示す。

【0097】

(充放電試験)

実施例1、2および比較例1~6で得られた評価用電池に対して、充放電試験を行った。充放電試験の条件は、拘束圧(定寸)5 MPa、充電0.1 C、放電1 C、カット電圧

10

20

30

40

50

3.0 V - 4.55 Vとし、初回充電容量および初回放電容量を求めた。その結果を表1に示す。また、初回充電時に、評価用電池の拘束圧をモニタリングし、4.55 Vでの拘束圧を測定し、充放電前の状態からの拘束圧増加量を求めた。その結果を表1に示す。なお、表1における拘束圧増加量の結果は、比較例1の結果を100とした場合の相対値である。また、Na量xと拘束圧増加量との関係を図12に示す。

【0098】

【表1】

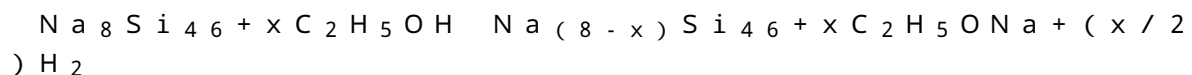
	真空熱処理		x in Na <sub>x</sub> Si <sub>46</sub>	液処理	I <sub>B</sub> /I <sub>A</sub>	拘束圧増加量	初回充電容量 [mAh/g]	初回放電容量 [mAh/g]
	温度 [°C]	時間 [h]						
比較例1	450	5	8.0	なし	0.06	100	233	188
実施例1	450	5	4.3	EtOH	0.08	82	232	189
実施例2	450	5	1.1	H <sub>2</sub> O	0	74	232	187
比較例2	400	5	8.5	なし	0.02	104	239	194
比較例3	400	12	7.1	なし	0.08	90	236	191
比較例4	450	12	5.7	なし	0.04	88	234	187
比較例5	500	5	2.9	なし	1.2	89	232	187
比較例6	550	5	0.6	なし	-	431	237	192
比較例7	-	-	0	なし	-	625	235	185

【0099】

表1に示すように、実施例1、2および比較例1～6は、充電容量および放電容量が、比較例7とほぼ同じであった。すなわち、実施例1、2および比較例1～6で得られた活物質は、従来のSi粒子と同様の性能を有することが確認された。また、実施例1、2および比較例1を比較すると、液処理により、シリコンクラスレートI型の結晶構造を維持しつつ、効率的にNa元素を脱離できることが確認された。それに伴い、拘束圧増加量も大きく低下させることができた。また、図12において、実施例1、2および比較例5、6を比べると、xの値は同程度であるが、拘束圧増加量には差が生じた。比較例5、6における活物質は、ダイヤモンド型のSi結晶相の割合が多いため、拘束圧増加量が大きくなったと推測される。これに対して、実施例1、2における活物質は、xの値が小さい場合であっても、シリコンクラスレートI型の結晶の割合が多く、ダイヤモンド型のSi結晶相の割合が少ない。そのため、拘束圧増加量を大きく低下させることができたと推測される。

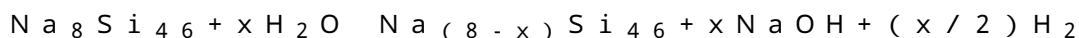
【0100】

また、実施例1では、前駆化合物をエタノールに浸漬させた際に、発泡が確認された。以下の化学反応が生じていると推測される。



【0101】

同様に、実施例2では、前駆化合物を水に浸漬させた際に、発泡が確認された。以下の化学反応が生じていると推測される。



【0102】

なお、ダイヤモンド型のSi結晶相が生じる場合、以下の化学反応が生じていると推測される。



【0103】

このような化学反応により、実施例1、2では、シリコンクラスレートI型の結晶構造を維持しつつ、効率的にNa元素を脱離できたと推測される。

【符号の説明】

【0104】

- 1 ...正極層
- 2 ...電解質層
- 3 ...負極層
- 4 ...正極集電体
- 5 ...負極集電体
- 10 ...電池

10

20

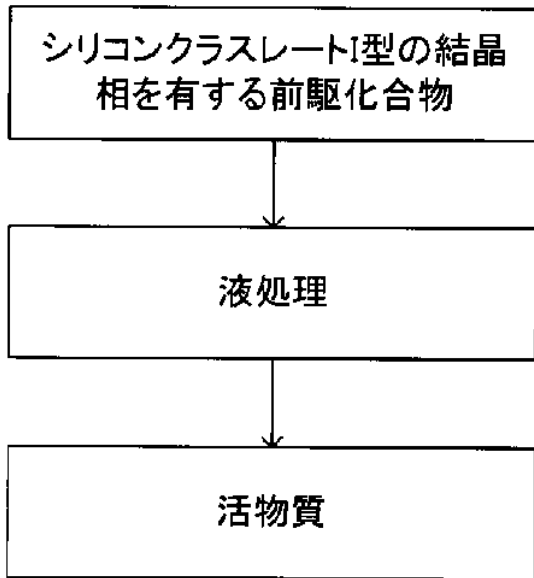
30

40

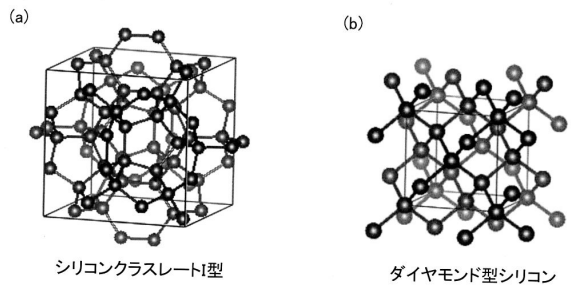
50

【図面】

【図 1】



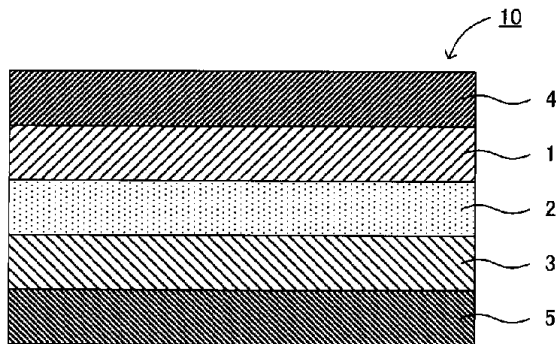
【図 2】



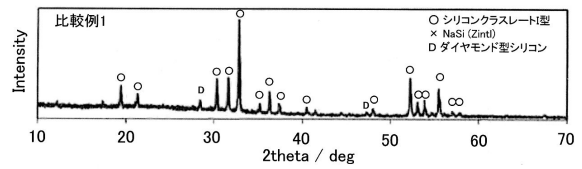
10

20

【図 3】



【図 4】

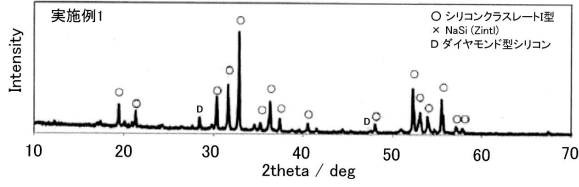


30

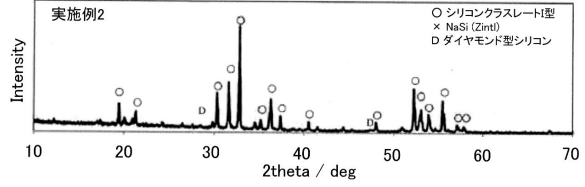
40

50

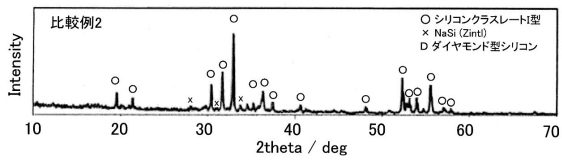
【図 5】



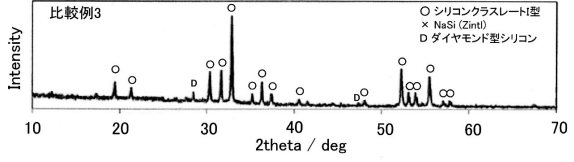
【図 6】



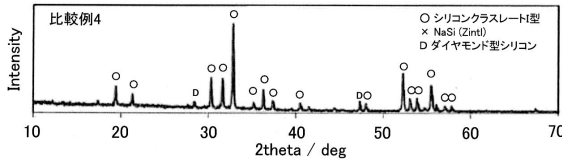
【図 7】



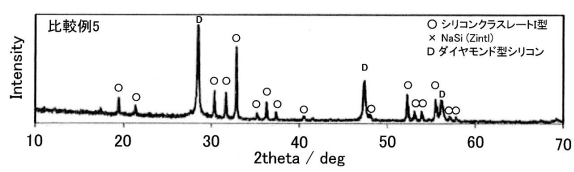
【図 8】



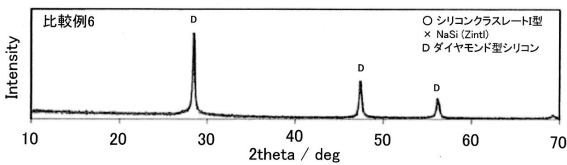
【図 9】



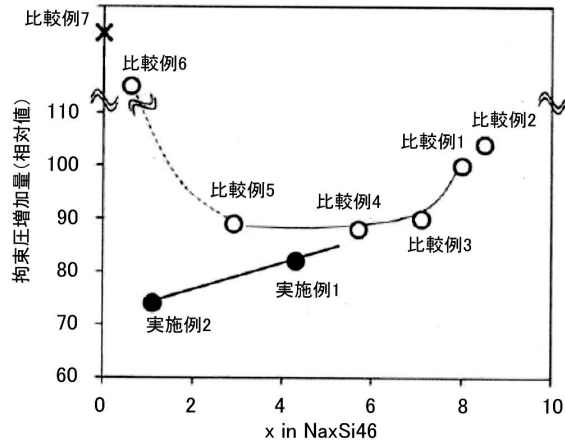
【図 10】



【図 11】



【図 12】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

(72)発明者 早稲田 哲也

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 大友 崇督

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 福井 晃三

(56)参考文献 特開2016-066418(JP, A)

米国特許出願公開第2015/0376016(US, A1)

米国特許出願公開第2015/0380724(US, A1)

米国特許出願公開第2015/0069309(US, A1)

米国特許第08414858(US, B1)

WAGNER, Nicholas A. et al., Electrochemical Cycling of Sodium-Filled Silicon Clathrate, ChemElectroChem, ドイツ, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGa, Weinheim, 2014年, Vol. 1, pp. 347-353

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62

H01M 10/05 - 10/0587

C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )