

(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
2020年8月20日(20.08.2020)



(10) 国際公開番号

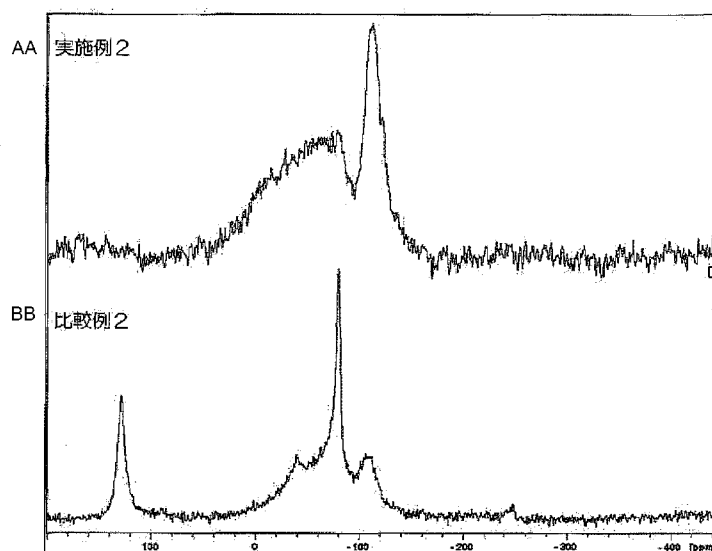
WO 2020/166601 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 30/00 (2006.01) H01M 4/48 (2010.01)
H01M 6/18 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/005317
- (22) 国際出願日: 2020年2月12日(12.02.2020)
- (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 2019-023490 2019年2月13日(13.02.2019) JP
- (71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO.,LTD.)
- [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎 1 丁目 11-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 甲斐 拓也(KAI Takuya); 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 上杉 秀雄(UESUGI Hideo); 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 光本 徹也(MITSUMOTO Tetsuya); 〒7250025 広島県竹原市塩町 1-5-1 三井金属鉱業株式会社内 Hiroshima (JP). 井手 仁彦(IDE Hitohiko); 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人竹内・市澤国際特許事務所(TAKEUCHI, ICHIZAWA & ASSOCIATES);

(54) Title: ACTIVE MATERIAL

(54) 発明の名称: 活物質

[図 1]



AA Example 2
BB Comparative example 2

(57) Abstract: The present invention pertains to a novel silicon-containing active material capable of improving cycle characteristics as well as rate characteristics, the active material containing: silicon; SiO_a ($0 < a \leq 2$); and a compound represented by formula M_xSi_y (where, x and y satisfy $0.1 \leq x/y \leq 7.0$, and M is at least one among a metal element and a metalloid element other than Si), wherein the content of M in the active material is greater than 5 mass% and less than 38 mass%, and the ratio of I_α to I_β , that is I_α/I_β , is 2.5 or less, where I_α is the area

〒1070052 東京都港区赤坂 2 丁目 1 9 番 8 号
赤坂 2 丁目アネックス 6 階 Tokyo (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, 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：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

of a peak derived from silicon and I_{β} is the area of a peak derived from SiO_a ($0 < a \leq 2$) in a ^{29}Si -NMR spectrum obtained as measured by a single-pulse method.

(57) 要約：シリコンを含有する活物質に関し、レート特性と共に、サイクル特性を高めることができる、新たな活物質としては、シリコンと、 SiO_a ($0 < a \leq 2$) と、化学式 M_xSi_y (ここで、 x 及び y は、 $0.1 \leq x/y \leq 7.0$ を満たし、 M は、 Si 以外の半金属元素及び金属元素のうちの 1 種又は 2 種以上である。) で表される化合物と、を含有する活物質であり、前記活物質中の前記 M の含有量は 5 質量%より多く、38 質量%未満であり、Single Pulse 法により測定して得られる ^{29}Si -NMR スペクトルにおいて、シリコンに由来するピークの面積を I_{α} とし、 SiO_a ($0 < a \leq 2$) に由来するピークの面積を I_{β} としたとき、前記 I_{α} 及び前記 I_{β} の比 (I_{α}/I_{β}) が 2.5 以下である活物質である。

明 細 書

発明の名称：活物質

技術分野

[0001] 本発明は、活物質、それを用いた負極および固体電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、電気自動車やスマートフォンといったアプリケーションの発達に伴い、電池の高容量化や高寿命化がさらに望まれている。現在、市販されている電池の負極は、そのほとんどが炭素材料（「グラファイト」とも称する）を負極活物質として使っているが、容量の面ではすでに理論限界に至っており、新たな負極活物質の開発が必要とされている。その有力候補の一つとして挙げられるのが、シリコンを含有する活物質（「S i 含有活物質」とも称する）である。

[0003] S i 含有活物質は、質量当たりの容量がグラファイトの5～10倍というポテンシャルを有している。しかしその反面、グラファイトと比べて電子伝導性が高くないという課題を有している。

そこで、S i 含有活物質の電子伝導性を高めるために、例えば集電体と活物質との間の電子伝導性を付与する目的で導電助剤を添加することなどが提案されている。例えば特許文献1において、シリコンを含む核粒子の周囲を Mg_2Si 、 $CoSi$ 、 $NiSi$ 等のシリコン固溶体によって被覆し、更にその表面を黒鉛やアセチレンブラック等の導電性材料で被覆することが開示されている。

[0004] S i 含有活物質はまた、リチウムイオンの挿入脱離による体積変化が大きく、充放電サイクル中に膨張・収縮を繰り返すため、充放電を繰り返すにつれて導電助剤との分離が起こりやすく、結果的にサイクルの劣化やエネルギー密度の減少を引き起こし、電池性能が低下し、また、電池の安全性が低下するという課題を抱えていた。

[0005] この課題を解消するために、例えば特許文献2は、ケイ素を含む活物質粒

子に関し、平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下の活物質粒子を開示している。活物質粒子の平均粒径を $5\mu\text{m}$ 以上とすることで、元々の活物質の比表面積を低減でき、これにより電解質と活物質新生面の接触面積を低減できるため、サイクル特性の向上効果及び活物質膨化の抑制効果が大きくなる旨が記載されている。

[0006] また、特許文献3において、リチウムの挿入脱離の効率が高い電極材料として、シリコンを主成分とする固体状態の合金の粒子からなるリチウム二次電池用の電極材料において、前記固体状態の合金の粒子は微結晶シリコンあるいは非晶質化シリコンの中に、シリコン以外の元素からなる微結晶あるいは非晶質が分散していることを特徴とするリチウム二次電池用の電極材料を開示している。

[0007] さらに、特許文献4において、ケイ素、銅および酸素を主要な構成元素とするリチウム二次電池用負極活物質であって、 Cu_3Si およびX線回折法により測定される平均結晶子径(D_x)が 50nm 以下のケイ素粒子を含み、XRDの測定結果から算出されるピーク強度比($\text{Cu}_3\text{Si}/\text{Si}$)が 0.05 から 1.5 であるリチウム二次電池用負極活物質を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2000-285919号公報

特許文献2：特開2008-123814号公報

特許文献3：特開2010-135336号公報

特許文献4：特開2016-35825号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 上記特許文献3で開示されているように、シリコン中に、シリコン以外の元素からなる微結晶或いは非晶質が分散している材料、または、シリコン中に、シリコン以外の元素の合金が分散している材料を負極活物質として使用

すると、リチウムイオンの挿入脱離に寄与するのは、負極活物質中のシリコンのみである。そのため、シリコンの占有割合が低下すれば、容量は低下する一方、負極活物質の膨張収縮を抑えることができ、理論的にはサイクル特性を向上させることができるはずである。

しかしながら、例えばシリコン中に、シリコン以外の元素の合金を混合してリチウム二次電池の負極活物質として実際に使用してみると、サイクル特性を期待した程度に向上させることができないことが分かってきた。

[0010] さらに、S i 含有活物質は、該シリコンと電解質、中でも硫化物を含有する固体電解質（「硫化物固体電解質」と称する）により、電解質起因の化学劣化を引き起こし、活物質表面に充放電反応を阻害する被膜が形成されるため、レート特性やサイクル特性が低下するといった課題を抱えている。

[0011] また、S i 含有活物質を、黒鉛などの炭素材料（Graphite）と組み合わせることで負極活物質として使用することが検討されている。しかし、S i 含有活物質を炭素材料と組み合わせることで負極活物質として使用すると、それぞれの充放電曲線プロファイルの違いによって両者は別々に作動するため、制御し難いという課題を抱えている。

この点について本発明者が検討したところ、炭素材料（Graphite）の放電プロファイルと比較すると、上記活物質の放電プロファイルは、そのプラトー領域が炭素材料（Graphite）の作動電位と異なるため、上記活物質を炭素材料と組み合わせることで負極活物質として使用すると、充放電曲線に段部が生じ、これが制御し難い原因の一つであることが分かってきた。そのため、上記活物質の放電プロファイルにおけるプラトー領域を低減若しくは無くすることで、充放電曲線の立ち上がり部分における段部を低減若しくは無くすることができ、制御し易くなると考えることができる。

[0012] また、電池特性においては、高い電流域での充放電特性も求められている。すなわち、電池においてハイレート特性であることは重要であり、レート特性の改善が求められている。

[0013] そこで本発明は、S i 含有活物質に関し、サイクル特性を高めることがで

き、しかも、放電プロファイルにおけるプラトー領域を低減若しくは無くすることができ、さらにはハイレートでもプロファイルを維持した状態で放電することができる、新たな活物質を提供せんとするものである。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明は、シリコンと、 SiO_a ($0 < a \leq 2$) と、化学式 M_xSi_y （ここで、 x 及び y は、 $0.1 \leq x/y \leq 7$ 、 0 を満たし、 M は、 Si 以外の半金属元素及び金属元素のうちの1種又は2種以上である。）で表される化合物と、を含有する活物質であり、

前記活物質中の前記 M の含有量は5質量%より多く、38質量%未満であり、

Single Pulse法により測定して得られる ^{29}Si -NMRスペクトルにおいて、シリコンに由来するピークの面積を I_α とし、前記 SiO_a ($0 < a \leq 2$) に由来するピークの面積を I_β としたとき、前記 I_α 及び前記 I_β の比 (I_α/I_β) が2.5以下である活物質を提案する。

発明の効果

[0015] 本発明が提案する活物質は、負極活物質として用いることができる。また、本発明の活物質は、液系電池や固体電池等の電池に用いることができ、中でも固体電池に好適に用いることができる。特に本発明の活物質は、固体電解質として硫化物固体電解質を含む固体電池に用いられることが有利である。本発明の活物質を用いた固体電池は、サイクル特性を高めることができ、かつハイレート特性も向上することができる。しかも、放電プロファイルにおけるプラトー領域を低減若しくは無くすることができる。

よって、本発明が提案する活物質は、単独使用において効果を発揮するだけでなく、例えば、炭素材料(Graphite)と組み合わせて、電池、中でも固体電池、その中でも固体リチウム二次電池等の固体二次電池の負極活物質として好適に使用することができる。

また、本発明が提案する活物質は、シリコン及び化学式 M_xSi_y で表される化合物のほかに、一定量の SiO_a ($0 < a \leq 2$) を含有することで、電解

質起因の化学劣化を抑制することができ、レート特性と耐久性を共に高めることができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]実施例2、比較例2で得られた活物質における、 ^{29}Si -NMRスペクトルである。

[図2]NIST製のX線回折用標準試料であるシリコン粉末材料の回折パターン図である。

[図3]参考例1で得られたサンプルの回折パターン、ICDDカード番号：00-005-0565（化学式： Si ）と01-071-0187（化学式： TiSi_2 ）のカードを比較、照合している図である。

発明を実施するための形態

[0017] 次に、実施形態の一例に基づいて本発明を説明する。但し、本発明が次に説明する実施形態の一例に限定されるものではない。

[0018] <本活物質>

本実施形態の一例に係る活物質（以下「本活物質」と称する）は、シリコンと、 SiO_a （ $0 < a \leq 2$ ）と、化学式 M_xSi_y （ここで、 x 及び y は、 $0.1 \leq x/y \leq 7.0$ を満たし、 M は、 Si 以外の半金属元素及び金属元素のうちの1種又は2種以上である。）で表される化合物と、を含有するものである。

[0019] （シリコン（ Si ））

本活物質において、シリコンは、リチウムイオンの挿入及び脱離をすることができる Si の意味でもある。すなわち、本活物質は、シリコンを含むことにより、活物質としての機能を有する。

ここで、シリコンは、主に純シリコンを指すが、 Si に固溶する元素を含有して、固溶体を形成していてもよい。この場合、固溶体が活物質としての機能を有していてもよい。

[0020] 本活物質におけるシリコンの割合は、本活物質の30wt%以上であるのが好ましく、中でも40wt%以上、その中でも50wt%以上であるのが

より好ましい。

なお、本活物質において、シリコンの割合が充放電容量に影響して充放電容量を大きくするためには、シリコンが本活物質の主成分であることが好ましく、このような観点から、本活物質におけるシリコンの割合は、中でも50 wt %以上であることが好ましく、特に60 wt %以上であることが好ましい。

[0021] (SiO_a)

本活物質において、 SiO_a ($0 < a \leq 2$) は、上記シリコンと電解質との反応を抑制し、電解質起因の化学劣化を抑制する役割を果たすことができる。

SiO_a における a の範囲は、 $0 < a \leq 2$ であればよく、中でも1又は2であることが望ましい。

[0022] 本活物質において、 SiO_a ($0 < a \leq 2$) は上記シリコンに対して所定の割合で含有することが好ましい。例えば、Single Pulse法により測定して得られる ^{29}Si -NMRスペクトルにおいて、シリコンに由来するピークの面積を I_α とし、前記 SiO_a ($0 < a \leq 2$) に由来するピークの面積を I_β としたとき、前記 I_α 及び前記 I_β の比 (I_α / I_β) が2.5以下となるような割合であることが好ましい。

具体的な SiO_a ($0 < a \leq 2$) の本活物質における含有割合としては、1～20質量%であるのが好ましく、中でも1質量%以上、その中でも2質量%以上含有するのがより好ましい一方、12質量%以下、その中でも8質量%以下であるがより好ましい。

[0023] (化学式 M_xSi_y)

本活物質は、化学式 M_xSi_y (ここで、 x 及び y は、 $0.1 \leq x/y \leq 7.0$ を満たし、 M は、 Si 以外の半金属元素及び金属元素のうちの1種又は2種以上である。) で表される化合物を含有する。

本活物質は、 M_xSi_y で表される化合物を含有することで、サイクル特性をより一層高めることができ、しかも、放電プロファイルにおけるプラトー

領域を低減若しくは無くすることができ、さらにはハイレート特性を向上することができる。

[0024] 化学式 M_xSi_y ($0.1 \leq x/y \leq 7.0$) で表される化合物は、いわゆるシリサイドと称される。

化学式 M_xSi_y の「M」とは、Si以外の半金属元素及び金属元素のうちの1種又は2種以上である。すなわち、Mは、半金属元素であってもよく、金属元素であってもよく、半金属元素及び金属元素の中の2種以上の組合せであってもよい。

当該半金属元素及び金属元素としては、例えばB、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb、Mo、Ta及びW等の元素を挙げることができ、中でもB、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Y、Zr、Nb、Mo、Ta及びWが好ましい。さらにその中でもB、Ti、Mn、Fe、Co、Niが好ましく、その中でも特に、B、Ti、Mn、Feが好ましい。

[0025] 化学式 M_xSi_y における「 x/y 」は、0.1以上7.0以下であるのが好ましく、中でも0.2以上或いは4.0以下、その中でも0.3以上或いは3.0以下、その中でも0.4以上或いは2.0以下であるのがさらに好ましい。

また、化学式 M_xSi_y における「x」は、0.5以上15以下であるのが好ましく、中でも0.75以上或いは13以下、その中でも1以上或いは11以下であるのがさらに好ましい。

他方、「y」は、0.5以上27以下であるのが好ましく、中でも0.75以上或いは23以下、その中でも1以上或いは19以下であるのがさらに好ましい。

[0026] M_xSi_y で表される活物質に含有されるシリサイドの例として、チタンシリサイド ($TiSi_2$ 、 $TiSi$ 、 Ti_5Si_4 、 Ti_5Si_3)、コバルトシリサイド ($CoSi_2$ 、 $CoSi$ 、 $CoSi$ 、 Co_2Si 、 Co_3Si)、ニッケルシリサイド ($NiSi_2$ 、 $NiSi$ 、 Ni_3Si_2 、 Ni_2Si 、 Ni_5Si_2 、 Ni_3Si)、マンガンシリサイド ($Mn_{11}Si_{19}$ 、 $MnSi$ 、 Mn_5Si

3、 Mn_5Si_2 、 Mn_3Si ）、鉄シリサイド（ $FeSi_3$ 、 $FeSi$ 、 Fe_5Si_3 、 Fe_3Si ）、ニオブシリサイド（ $NbSi_2$ 、 Nb_5Si_3 、 Nb_3Si ）、銅シリサイド（ Cu_3Si 、 Cu_6Si 、 Cu_7Si ）、ホウ素シリサイド（ B_3Si 、 B_6Si ）ジルコニウムシリサイド（ $ZrSi_2$ 、 $ZrSi$ 、 Zr_5Si_4 、 Zr_3Si_2 、 Zr_5Si_3 、 Zr_2Si 、 Zr_4Si ）、バナジウムシリサイド（ VSi_2 、 V_6Si_5 、 V_5Si_3 、 V_3Si ）、タングステンシリサイド（ WSi_2 、 W_5Si_3 ）、タンタルシリサイド（ $TaSi_2$ 、 Ta_5Si_3 、 Ta_2Si 、 Ta_3Si ）、イットリウムシリサイド（ Y_3Si_5 、 YSi 、 Y_5Si_4 、 Y_5Si_3 ）などを挙げることができる。但し、これらに限定されるものではない。

[0027] 化学式 M_xSi_y （ $0.1 \leq x/y \leq 7.0$ ）で表される化合物の存在は、例えば、X線回折測定により得られるX線回折スペクトルにより確認することができる。例えば、チタンシリサイド（ $TiSi_2$ ）の場合には、X線回折スペクトルにおいて、ICDDカード番号より：01-072-6187より、帰属することができる。なお、他のシリサイドについても同様に、データベースに基づいてX線回折スペクトルの出現領域を確認することができる。

[0028] （その他の成分）

本活物質は、必要に応じて「その他の成分」を含有していてもよい。

「その他の成分」としては、例えばケイ素化合物といったケイ素含有物質を挙げることができる。ここで、当該ケイ素化合物としては、例えば Si_3N_4 や SiC 等が挙げられる。

また、「その他の成分」として、例えば、化学式 M_xSi_y で表される化合物の構成元素としてではなく、 Si 以外の半金属元素及び金属元素のうちの1種又は2種以上の元素を単独で有する金属、酸化物、炭化物及び窒化物等として含有していてもよい。具体的には、例えばH、Li、B、C、O、N、F、Na、Mg、Al、P、K、Cu、Ca、Ga、Ge、Ag、In、Sn及びAuのうちの1種又は2種以上の元素を有する金属、酸化物、炭化物、窒化物等の化合物を挙げることができる。上記元素としては、中でも、

H、Li、B、C、O、N、F、Na、Mg、Al、P、K、Ca、Ga、Ge、Ag、In、Sn及びAuのうちの1種又は2種以上の元素であることが好ましく、特に、H、Li、B、C、O、N、F、Al、P及びSnのうちの1種又は2種以上の元素であることが好ましい。

[0029] 本活物質が「その他の成分」として炭素（C）元素を含むとき、その含有量は活物質量の5質量%未満、特に3質量%未満であるのが好ましい。本活物質中のC元素の含有量が上記上限を有することで、容量を維持することが可能となる。

[0030] 本活物質は、原料由来の回避不純物を含有していてもよい。

但し、本活物質中の回避不純物の含有量は、例えば2質量%未満であることが好ましく、中でも1質量%未満、その中でも0.5質量%未満であることが好ましい。本活物質中の回避不純物の含有量が上記上限を有することで、良好なサイクル特性を得られることが可能となる。

[0031] （各成分の含有割合）

本活物質中のSi元素の含有量は、50質量%より多いことが好ましい。中でも、52質量%より多いことが好ましく、特に60質量%より多いことが好ましく、さらに63質量%より多いことが好ましく、さらにその中でも、65質量%より多いことが好ましい。一方、本活物質中のSi元素の含有量は、例えば、95質量%未満であることが好ましく、中でも88質量%未満であることが好ましく、さらに82質量%未満であることが好ましく、さらにその中でも78質量%未満であることが好ましい。

なお、ここでのSi元素の含有量は、本活物質中に含まれるSi元素の総量を指す。したがって、上記Si元素の含有量は、主に、シリコンに由来するSi元素、 $M_x Si_y$ で表される化合物に由来するSi元素の合計量をとることができる。

本活物質において、Si元素の含有量が上記下限を有することで、容量を維持することができる。一方、Si元素の含有量が上記上限を有することで、活物質の膨張収縮を抑えることができ、サイクル特性を向上させることが

できる。

[0032] 本活物質中のMの含有量は、5質量%より多く、38質量%未満であるのが好ましい。中でも8質量%より多いことがより好ましく、特に12質量%より多いことがより好ましく、さらに15質量%より多いことが好ましい。一方、本活物質中のMの含有量は、例えば、35質量%未満であることがより好ましく、中でも32質量%未満であることがより好ましく、特に29質量%未満であることがより好ましい。

本活物質中のMの含有量が上記下限を有することで、活物質の膨張収縮を抑えることができ、サイクル特性を向上させることが可能となる。一方、本活物質中のMの含有量が上記上限を有することで、容量を維持することが可能となる。

[0033] 本活物質中の、S i 元素の含有量(質量%)に対する、Mの含有量(質量%)の比率(M/S_i)は、例えば、0.053より大きいことが好ましく、中でも0.066より大きいことが好ましく、特に0.079より大きいことが好ましく、その中でも特に0.183より大きいことが好ましい。

一方、S i 元素の含有量に対する、Mの含有量の比率(M/S_i)は、例えば、0.960未満であることが好ましく、中でも0.766未満であることが好ましく、特に0.571未満であることが好ましく、その中でも特に0.413未満であることが好ましい。

本活物質中のS i 元素の含有量に対するMの含有量の比率が上記下限を有することで、活物質の膨張収縮を抑えることができ、サイクル特性を向上させることが可能となる。一方、本活物質中のS i 元素の含有量に対するMの含有量の比率が上記上限を有することで、容量を維持することが可能となる。

[0034] なお、前記各元素の含有量は、本活物質を全溶解して、誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析などによって定量される元素割合である。

[0035] (^{29}Si -NMRスペクトルにおける特徴)

本活物質は、Single Pulse法により測定して得られる ^{29}Si -NMRスペク

トルにおいて、シリコンに由来するピークの面積を I_{α} とし、前記 SiO_a ($0 < a \leq 2$) に由来するピークの面積を I_{β} としたとき、前記 I_{α} 及び前記 I_{β} の比 (I_{α}/I_{β}) が 2.5 以下であるのが好ましい。

本活物質において上記比 (I_{α}/I_{β}) は、例えば 0.1 以上であることが好ましく、中でも 0.2 以上であることが好ましく、特に 0.3 以上であることが好ましく、さらに 0.4 以上であることが好ましい。一方、上記比 (I_{α}/I_{β}) が、例えば 2.5 以下であることが好ましく、中でも 2.4 以下であることが好ましく、特に 2.3 以下であることが好ましく、さらに 2.2 以下であることが好ましい。

^{29}Si -NMR スペクトルにおけるピーク面積比は、ピークに対応する測定核 Si の存在比を示すことが知られている。そのため、上記比 (I_{α}/I_{β}) が上記範囲内であることにより、本活物質中に存在する SiO_a ($0 < a \leq 2$) がシリコンに比べて、一定割合存在していることを示すことができる。これにより、本活物質において、サイクル特性が向上させることができると共に、ハイレート特性も向上させることができる。

[0036] 本活物質において、 ^{29}Si -NMR スペクトルにおける上記比 (I_{α}/I_{β}) すなわち SiO_a ($0 < a \leq 2$) のピーク面積に対するシリコンのピーク面積の比を上記範囲に調整するには、例えば、 Si 以外の M 元素を所定量原料に添加して熔融し、鋳造し、さらに後述するような改質処理を行うのが好ましい。特に改質処理後に処理品を回収する際、徐酸化を図るようにするのが好ましい。但し、かかる方法に限定するものではない。

[0037] ($D_{50} \cdot D_{\max}$)

本活物質の D_{50} は、レーザー回折散乱式粒度分布測定法により測定して得られる体積粒度分布測定による D_{50} が $4.0 \mu\text{m}$ 未満であるのが好ましく、中でも $3.8 \mu\text{m}$ 未満であることがより好ましく、その中でも $3.4 \mu\text{m}$ 未満であることがより好ましく、特に $3.2 \mu\text{m}$ 未満であることが好ましく、さらにその中でも $3.0 \mu\text{m}$ 未満であることが好ましく、さらにまた $2.8 \mu\text{m}$ 未満であることが好ましい。一方、本活物質の D_{50} は、 $0.01 \mu\text{m}$ よ

り大きいことが好ましく、中でも $0.05\mu\text{m}$ より大きいことが好ましく、特に $0.1\mu\text{m}$ より大きいことが好ましく、さらにその中でも $0.5\mu\text{m}$ より大きいことが好ましく、さらにまた $1.0\mu\text{m}$ より大きいことが好ましい。

なお、本測定方法による D_{50} とは、体積基準粒度分布のチャートにおいて体積換算した粒径測定値の累積百分率表記の小さい方から累積50%に相当する径を意味する。

本活物質の D_{50} は、上記上限を有することで、膨張・収縮の影響を小さくでき、固体電池電極中における固体電解質との接点が確保できる。一方、本活物質の D_{50} は、上記下限を有することで、比表面積が大きくなることによる固体電解質との接点数の増加を抑制し、接触抵抗の上昇を抑えることができる。

本活物質の D_{50} は、解砕条件や粉碎条件を変えることにより調整することができる。但し、これらの調整方法に限定されるものではない。

[0038] 本活物質の D_{max} は、レーザー回折散乱式粒度分布測定法により測定して得られる体積粒度分布測定による D_{max} が、 $25\mu\text{m}$ 未満であるのが好ましく、中でも $20\mu\text{m}$ 未満、その中でも $18\mu\text{m}$ 未満であることがより好ましく、特に $15\mu\text{m}$ 未満であることが好ましく、さらに $13\mu\text{m}$ 未満であることが好ましい。一方、本活物質の D_{max} は、例えば、 $3\mu\text{m}$ より大きいことが好ましく、中でも $4\mu\text{m}$ より大きいことが好ましく、特に $5\mu\text{m}$ より大きいことが好ましい。

なお、本測定方法による D_{50} とは、体積基準粒度分布のチャートにおいて体積換算した粒径測定値の累積百分率表記の小さい方から累積100%に相当する径を意味する。

本活物質の D_{max} は、上記上限を有することで、固体電池電極中における固体電解質との間に隙間が生じることや、セパレータ層を突き破るリスクを低減できる。

[0039] (粒子形状)

本活物質は粒子の集合体であり、例えば粉末状、塊状などを呈することができる。

本活物質の粒子形状は、特に限定されるものではない。例えば球状、多面体状、紡錘状、板状、鱗片状若しくは不定形又はそれらの組み合わせを用いることができる。例えばガスアトマイズ製法によれば球状となり、ジェットミルなどにより粉碎すると、粒界に沿って粒子が割れるために不定形状になることが確認されている。

[0040] (真密度)

本活物質の真密度は、例えば 2.4 g/cm^3 より大きいことが好ましく、中でも、 2.5 g/cm^3 より大きいことが好ましく、特に 2.7 g/cm^3 より大きいことが好ましく、さらに 2.9 g/cm^3 より大きいことが好ましい。一方、本活物質の真密度は、例えば 3.9 g/cm^3 未満であることが好ましく、中でも 3.8 g/cm^3 未満であることが好ましく、特に 3.7 g/cm^3 未満であることが好ましい。

本活物質の真密度は、上記下限を有することで、電極密度を向上させることができ、エネルギー密度を向上させることができる。一方、本活物質の真密度は、上記上限を有することで、活物質中の Si 元素の含有量が減少し、容量が少なくなるといった不具合の発生を抑制することができる。

本活物質の真密度は、例えば、M 元素量により調整することができる。但し、かかる方法に限定するものではない。

[0041] (比表面積)

本活物質の比表面積 (SSA) は、例えば $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きいことが好ましく、中でも $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きいことが好ましく、特に $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きいことが好ましく、さらに $3.3 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きいことが好ましい。一方、本活物質の比表面積 (SSA) は、例えば $140 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが好ましく、中でも $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが好ましく、特に $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが好ましく、さらに $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが好ましい。

本活物質のSSAが上記下限を有することで、表面の改質が十分になされており、電極抵抗を低下させることができる。一方、本活物質SSAが上記上限を有することで、固体電解質との接点数の増加を抑制し、接触抵抗の上昇を抑えることができる。

本活物質のSSAは、例えば粉碎条件や改質条件により調整することができる。但し、これらの調整方法に限定されるものではない。

[0042] <本活物質の製造方法>

本活物質は、ケイ素又はケイ素（Si）含有物質と、M又はM含有物質と、必要に応じてその他の原料物質とを混合して加熱溶融して合金化し、必要に応じて解砕乃至粉碎を行い、必要に応じて分級を行った後、強力な衝撃力を利用した改質装置を用いて改質処理を行って製造するのが好ましい。特に当該改質処理後に処理品を回収する際、徐酸化を図るようにするのが好ましい。但し、このような方法に限定されるものではない。

ここで、上記「ケイ素又はケイ素（Si）含有物質」とは、純シリコン及びケイ素酸化物のほか、 Si_3N_4 やSiC等のケイ素化合物などのケイ素含有物質を包含する意味である。

[0043] 上記合金化方法としては、公知の方法を採用することができる。例えば本活物質は、ケイ素又はケイ素（Si）含有物質と、上記M又は上記M含有物質と、必要に応じてその他の原料物質とを混合して加熱して熔融液とした後、アトマイズ法などによって合金化させてもよいし、又、前記のように熔融液とした後、ロール鑄造法により鑄造し、さらに非酸素雰囲気下で粉碎を行って合金化させてもよい。

その他の合金化方法を採用してもよい。

[0044] 本発明において金属を溶融させる方法として、特開2010-135336号公報に記載されるようなアーク溶解工程を行わないことが好ましい。これは、特開2011-518943号公報の段落[0029]及び、特開2014-513197号公報の段落[0011]に記載されるとおり、アーク溶解を行うと残留大気により酸化が起こる場合があるためである。一度、原料

中に大量の酸素が取り込まれてしまうと、後の工程で取り除くことは難しい。
。

[0045] 上記のアトマイズ法としては、例えば、国際公開01/081033号パンフレットの図2に記載の装置を用いて、自発核生成による沸騰を起こさせて生じる圧力波を利用して、冷却媒中に滴下した溶融金属を合金化する方法（この合金化方法を本明細書では「水蒸気爆発アトマイズ法」と称する）を採用するのが好ましい。

[0046] 上記合金化した後、必要に応じて解砕乃至粉碎を行い、必要に応じて分級を行って粒度を調整するのが好ましい。

[0047] 強力な衝撃力を利用した改質装置を用いて行う改質処理は、条件設定によってメカニカルミリング或いはメカニカルアロイングなどを行うことができる装置を使用する改質処理であり、本活物質の比表面積（SSA）を大きくすることができる。

また、遊星ボールミル、振動ボールミル、アトライタ、ボールミルなどで処理を行った場合、特に本願のようにシリサイドの量が少ない活物質において、より強い凝集が起こってしまうため、 D_{50} や D_{max} が大きくなってしまう。これは固体電池向けに使用する負極活物質としては不向きである。

[0048] さらに、例えば、先行文献などでは、Si粉末と、Siとシリサイド形成する元素の粉末とをボールミルに入れて反応によりシリサイドを製造する方法が提案されている。しかし、その場合、反応が不均一に起きるため、原料元素がそのまま残留するリスクが高くなるため、本願発明の目的物を得るための製造方法としては不向きである。

[0049] 上記改質処理としては、例えば、反応槽内に回転羽根を備えた処理装置を使用し、回転する羽根の周速を、例えば3.0 m/s以上20 m/s以下とし、反応槽内に投入する媒体として、本活物質の D_{50} に対して例えば1500倍以上4000倍以下程度の粒径のビーズを使用して処理するのが好ましい。

上記回転羽根の周速は、ピンミルが例えば100 m/s以上130 m/s

以下程度であることを考慮すると、微粉碎処理する際の周速に比べると遅いと言える。かかる観点から、回転羽根の周速は例えば 4.0 m/s 以上或いは 1.7 m/s 以下であることが好ましく、中でも 4.5 m/s 以上或いは 1.5 m/s 以下、その中でも 5.0 m/s 以上或いは 1.2 m/s 以下であることが好ましい。なお、攪拌羽根のサイズが変わった場合も、周速を合わせることで、同等の効果を得ることができる。

[0050] また、ビーズミルやボールミルなどの粉碎機において、反応槽内に投入する媒体は、その大きさの $1/1000$ 程度まで粉碎できると言われている。よって、本活物質の D_{50} に対して例えば 1500 倍以上 4000 倍以下程度の粒径のビーズを使用するということは、粉碎よりも表面改質が優先的に行われていることになる。

かかる観点から、反応槽内に投入する媒体の粒径は、例えば $4 \text{ mm } \phi$ 以上 $10 \text{ mm } \phi$ 以下であることが好ましく、中でも $5 \text{ mm } \phi$ 以上或いは $8 \text{ mm } \phi$ 以下、その中でも $5 \text{ mm } \phi$ 以上或いは $7 \text{ mm } \phi$ 以下であることがさらに好ましい。

媒体の材質としては、例えば SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 WC 等を挙げることができ、中でも、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiC 、 Si_3N_4 が好ましい。

[0051] 上記改質処理は、窒素雰囲気、アルゴンガス雰囲気などの不活性雰囲気下で行うことが好ましく、さらに、処理品を回収する際、徐酸化を図るのが好ましい。例えば、改質処理を行う際の反応槽内は上記不活性雰囲気とし、改質処理後、処理品を該反応槽から回収する際、該反応槽中に大気などを徐々にに入れて処理品の徐酸化、つまり徐々に酸化を図るようにするのが好ましい。

[0052] <本活物質の用途>

本活物質は、電池、中でも固体電池、その中でも固体リチウム二次電池等の固体二次電池の負極活物質として好適に使用することができる。例えば固体電解質として硫化物固体電解質を含む固体電池の負極活物質として好適に

用いることができる。

[0053] <本負極>

本実施形態に係る負極（以下「本負極」と称する）は、本活物質を含有する。

本負極は、負極合剤により構成される部材である。

当該負極合剤は、例えば、本活物質と、必要に応じてバインダーと、必要に応じて導電材と、必要に応じて固体電解質と、必要に応じて本活物質とは別の活物質としてグラファイトを含有していてもよい。また、本負極は、負極集電体上に負極合剤を塗布して形成することができる。

本負極は、例えば固体電池に用いることができる。より具体的には、リチウム固体電池に用いることができる。リチウム固体電池は、一次電池であってもよく、二次電池であってもよいが、中でもリチウム二次電池に用いることが好ましい。

なお、後述する固体電池の実施例では、活物質と導電材と電解質からなる乾粉をプレス成型してなるペレットを負極として用いており、当該負極はバインダー及び集電体を含んでいない。

[0054] ここで、「固体電池」とは、液状物質又はゲル状物質を電解質として一切含まない固体電池のほか、少量、例えば10wt%以下の液状物質又はゲル状物質を電解質として含む固体電池も包含する。

[0055] （バインダー）

バインダーは、負極に用いることができる材料であれば特に限定されない。例えば、ポリイミド、ポリアミド及びポリアミドイミド等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせてもよい（以下、これらを総称して「ポリイミド等」とも言う。）。更にこれら以外のバインダーを更に併用してもよい。

なお、バインダーの詳細については、公知のバインダーと同じとすることができるため、ここでの記載は省略する。

[0056] （導電材）

バインダーは、負極に用いることができる材料であれば特に限定されない。例えば、金属微粉や、アセチレンブラック等の導電性炭素材料の粉末等が挙げられる。導電材として金属微粉を用いる場合には、Sn、Zn、Ag及びIn等のリチウムイオン伝導性有する金属又はこれらの金属の合金等の微粉を用いることが好ましい。

[0057] (固体電解質)

固体電解質としては、例えば、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が挙げられるが、中でも硫黄(S)元素を含有する硫化物固体電解質であることが好ましい。

[0058] 硫化物固体電解質は、結晶性物質、ガラスセラミックス、ガラスのいずれであってもよい。例えば Li_3PS_4 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $30\text{Li}_2\text{S} \cdot 26\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 44\text{LiI}$ 、 $63\text{Li}_2\text{S} \cdot 36\text{SiS}_2 \cdot \text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $57\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 5\text{Li}_4\text{Si}_4$ 、 $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 50\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{X}_x$ (Xはハロゲン元素、 $0.2 < x < 1.8$)などで表される化合物を挙げることができる。但し、これらに限定するものではない。

なお、酸化物固体電解質、窒化物固体電解質及びハロゲン化物固体電解質については、公知のものと同一とすることができるため、ここでの記載は省略する。

[0059] (グラファイト)

本活物質とは別の活物質としてグラファイトを本活物質に加えることで、ケイ素に起因する高容量化と、グラファイトに起因する良好なサイクル特性とを両方得ることができる。

[0060] (配合組成)

本負極において、バインダーの含有量は、本活物質100質量部に対して1質量部以上であるのが好ましく、中でも2質量部以上であるのがさらに好ましい。他方、25質量部以下であるのが好ましく、中でも20質量部以下

であるのがさらに好ましい。

また、導電材を配合する場合には、導電材の含有量は、本活物質 100 質量部に対して 1 質量部以上であるのが好ましく、中でも 2 質量部以上であるのがさらに好ましい。他方、15 質量部以下であるのが好ましく、中でも 10 質量部以下であるのがさらに好ましい。

また、負極活物質としてグラファイトを配合する場合には、グラファイトの含有量は、本活物質とグラファイトとの混合質量比は 0.5 : 95 ~ 50 : 50、特に 0.5 : 95 ~ 20 : 80 であるのが好ましい。

[0061] (本負極の製造方法)

本負極は、例えば、上記本活物質と、バインダーと、導電材と、必要に応じて電解質と、溶媒と、必要に応じて本活物質とは別の活物質として炭素材料 (Graphite) などの他の材料とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤を Cu 等からなる集電体の表面に塗布して乾燥させることで形成し、その後、必要に応じてプレスして形成することができる。

また、全固体電池向けの本負極としては、活物質と導電材と電解質とを含む乾粉をプレス成型し、得られたペレットを負極として用いている。当該負極はバインダー及び集電体を含んでいない。

[0062] 負極合剤を集電体の表面に塗布した後の乾燥は、非酸素雰囲気、例えば窒素雰囲気下やアルゴン雰囲気下において、1 時間 ~ 10 時間、特に 1 時間 ~ 7 時間乾燥を行うのが好ましい。

[0063] ここで、バインダーとしてポリイミドを用いた場合の本負極の製造方法について説明する。

[0064] 先ず、本活物質と、ポリイミドの前駆体化合物と、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒、必要に応じて、金属微粉やアセチレンブラック等の導電材や炭素材料 (Graphite) などとを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤を Cu 等からなる集電体の表面に塗布する。

この際、ポリイミドの前駆体化合物としては、ポリアミック酸 (ポリアミド酸) を用いることができる。

[0065] 負極合剤を集電体の表面に塗布したら、塗膜を加熱して有機溶剤を揮発させるとともに、ポリイミドの前駆体化合物を重合させてポリイミドとすることができる。

この際、当該前駆体化合物の重合条件を調整することで、活物質粒子の表面にポリイミドを面状に固着させることができ、ポリイミドからなる連結部位を介して活物質を数珠状に連結することができる。

[0066] 前駆体化合物の重合条件として、多段階の加熱を行うことが有利であることが、本発明者らの検討の結果判明した。特に、少なくとも２段階、好適には少なくとも３段階、さらに好ましくは４段階の加熱を行うことが有利である。例えば、２段階の加熱を行う場合には、１段階目の加熱を１００～１５０℃で行うことが好ましく、２段階目の加熱を２００～４００℃で行うことが好ましい。

加熱時間に関しては、１段階目の加熱時間を２段階目の加熱時間と同じか又はそれよりも長くすることが好ましい。例えば、１段階目の加熱時間を１２０～３００分、特に１８０分以上或いは２４０分以下に設定し、２段階目の加熱時間を３０～１２０分、特に３０～６０分に設定することが好ましい。

[0067] ３段階の加熱を行う場合には、上述した２段階の加熱において、１段階目と２段階目の中間の加熱温度を採用することが好ましい。

この中間の加熱は、１５０～１９０℃で行うことが好ましい。加熱時間は、１段階目及び２段階目の時間と同じか又は１段階目と２段階目の中間の時間とすることが好ましい。つまり、３段階の加熱を行う場合には、各段階で加熱時間を同じにするか、又は段階が進むにつれて加熱時間を短くすることが好ましい。

さらに４段階の加熱を行う場合には、３段階目よりも高い加熱温度を採用することが好ましい。

[0068] 加熱を何段階で行うかにかかわらず、加熱は、窒素やアルゴン等の不活性雰囲気中で行うことが好ましい。

また、加熱処理のときには、活物質層をガラス板等の押さえ部材で押さえることも好ましい。こうすることで、有機溶媒が潤沢な状態で、つまりポリアミック酸が有機溶媒中にあたかも飽和したような状態で、該ポリアミック酸を重合させることができるので、生成するポリイミドの分子鎖どうしが絡まりやすくなるからである。

[0069] 以上の多段階加熱を行うことで、負極合剤に含まれている有機溶媒を徐々に揮発させることができ、それによってポリイミドの前駆体化合物を十分に高分子量化させることができるとともに、活物質粒子の表面の広い範囲にわたりポリイミドを固着させることができ、活物質層中にはその厚み方向全域にわたる三次元網目状の空隙を形成することができる。

[0070] <本非水電解液電池>

本実施形態に係る非水電解液を用いた電池（「本非水電解液電池」と称する）として、本負極と、正極と、セパレータと、非水電解液等とから構成することができる電池を挙げることができる。本非水電解液電池は、一次電池であってもよく、二次電池であってもよいが、二次電池であることが好ましい。すなわち、非水電解液電池であることが好ましい。

[0071] （正極）

本非水電解液電池における正極は、例えば集電体の少なくとも一面に正極活物質層が形成されてなるものである。正極活物質層には正極活物質が含まれている。正極活物質としては、当該技術分野において従来知られているものを特に制限なく用いることができる。例えば各種のリチウム遷移金属複合酸化物を用いることができる。そのような物質としては、例えば LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Mn}_{2x}\text{Co}_{1-3x})\text{O}_2$ （式中、 $0 < x < 1/3$ である）、 LiFePO_4 、 $\text{LiMn}_{1-z}\text{M}_z\text{PO}_4$ （式中、 $0 < z \leq 0.1$ であり、MはCo、Ni、Fe、Mg、Zn及びCuからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素である。）などを挙げることができる。

[0072] (セパレータ)

本非水電解液電池において、本負極及び正極とともに用いられるセパレータとしては、合成樹脂製不織布、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン、又はポリテトラフルオロエチレンの多孔質フィルム等が好ましく用いられる。

[0073] (非水電解液)

本非水電解液電池における非水電解液は、支持電解質であるリチウム塩を有機溶媒に溶解した溶液からなる。有機溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のカーボネート系有機溶媒、フルオロエチレンカーボネート等の前記カーボネート系有機溶媒の一部をフッ素化したフッ素系有機溶媒等の1種又は2種以上の組み合わせが用いられる。具体的には、フルオロエチレンカーボネート、ジエチルフルオロカーボネート、ジメチルフルオロカーボネート等を用いることができる。

リチウム塩としては、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 等を例示することができる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0074] <本固体電池>

本実施形態に係る固体電池（「本固体電池」と称する）は、正極と、前記本負極と、当該正極および負極の間に設けられた固体電解質層とを有するものを挙げることができる。すなわち、本活物質は、負極に含まれる負極活物質として使用することができる。換言すると、本活物質は、固体電池に用いることができる。より具体的には、リチウム全固体電池に用いることができる。リチウム全固体電池は、一次電池であってもよく、二次電池であってもよいが、中でもリチウム二次電池に用いることが好ましい。

本固体電池の形状としては、例えば、ラミネート型、円筒型及び角型等が挙げられる。

[0075] (固体電解質層)

前記固体電解質層は、例えば、固体電解質、バインダー及び溶剤を含むスラリーを基体上に滴下し、ドクターブレードなどで擦り切る方法、基体とスラリーを接触させた後にエアナイフで切る方法、スクリーン印刷法等で塗膜を形成し、その後加熱乾燥を経て溶剤を除去する方法等で製造することができる。あるいは、固体電解質の粉末をプレス成形した後、適宜加工して製造することもできる。

固体電解質としては、前述したものを使用することができる。

[0076] (正極)

正極は、本活物質と、バインダーと、導電材と、固体電解質、溶媒とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤を集電体の表面に塗布して乾燥させることで形成し、その後、必要に応じてプレスして形成することができる。あるいは、正極活物質（粒子状）と、導電材と、固体電解質の粉末を混合し、プレス成形した後、適宜加工して製造することもできる。

正極活物質としては、当該技術分野において従来知られているものを特に制限なく用いることができる。例えば各種のリチウム遷移金属複合酸化物を用いることができる。そのような物質としては、例えば LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_{1-3x})\text{O}_2$ （式中、 $0 < x < 1/3$ である）、 LiFePO_4 、 $\text{LiMn}_{1-z}\text{M}_z\text{PO}_4$ （式中、 $0 < z \leq 0.1$ であり、MはCo、Ni、Fe、Mg、Zn及びCuからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素である。）などが挙げられる。

[0077] <語句の説明>

本明細書において「X～Y」（X、Yは任意の数字）と表現する場合、特にことわらない限り「X以上Y以下」の意と共に、「好ましくはXより大きい」或いは「好ましくはYより小さい」の意も包含する。

また、「X以上」（Xは任意の数字）或いは「Y以下」（Yは任意の数字

）と表現した場合、「Xより大きいことが好ましい」或いは「Y未満であることが好ましい」旨の意図も包含する。

実施例

[0078] 以下、本発明を下記実施例及び比較例に基づいてさらに詳述する。但し、本発明が以下に示す実施例に限定されるものではない。

[0079] <実施例1>

ケイ素（Si）とチタン（Ti）の各インゴットを混合して加熱溶融させ、1700℃に加熱した溶融液を、液体急凝固装置（単ロール型）を用いて急速冷却し、急冷薄帯合金を得た。得られた急冷薄帯合金を、乾式ボールミルを用いて粗粉碎した後、さらに窒素雰囲気（大気1%未満、残部は液体窒素からの気化窒素（純度99.999%以上））下で乾式粉碎機を用いて粒度調整を行い、合金粉末とした。

[0080] 得られた合金粉末を、ナノ粒子表面改質装置（製品名「シモロイヤー」、反応装置内に回転羽根を装備）を用いて改質処理を行った。すなわち、容量2Lの容器内に、ZrO₂ビーズ2kgと、上記合金粉末50gを入れて、1500rpmで3時間処理を行った。この際、反応装置内はアルゴン雰囲気とし、改質処理後、合金粉末を取り出す際、該反応装置内に大気を徐々に入れて合金粉末の徐酸化を図るようにした。

処理後の合金粉末を、乾式粉碎機を用いて解砕乃至粉碎して粒度調整を行った後、目開き75μmの篩で分級し、負極活物質としての合金粉末（サンプル）を得た。

得られた合金粉末（サンプル）の化学分析を実施したところ、Si：75質量%、Ti：25質量%であった。

また、得られた活物質をX線回折測定法にて測定した結果、X線回折パターンにおいてSi、TiSi₂を確認することができた。

[0081] <実施例2>

ケイ素（Si）とチタン（Ti）とマンガン（Mn）の各インゴットを混合して加熱溶融させ、1700℃に加熱した溶融液を、液体急凝固装置（単

ロール型)を用いて急速冷却し、急冷薄帯合金を得た。得られた急冷薄帯合金を、乾式ボールミルを用いて粗粉碎した後、さらに窒素雰囲気(大気1%未満、残部は液体窒素からの気化窒素(純度99.999%以上))下で乾式粉碎機を用いて粒度調整を行い、合金粉末とした。

[0082] 得られた合金粉末を、ナノ粒子表面改質装置(製品名「シモロイヤー」、反応装置内に回転羽根を装備)を用いて改質処理を行った。すなわち、容量2Lの容器内に、 ZrO_2 ビーズ2kgと、上記合金粉末50gを入れて、1500rpmで3h処理を行った。この際、反応装置内はアルゴン雰囲気とし、改質処理後、合金粉末を取り出す際、該反応装置内に大気を徐々に入れて合金粉末の徐酸化を図るようにした。

処理後の合金粉末を、乾式粉碎機を用いて解砕乃至粉碎して粒度調整を行った後、目開き75 μm の篩で分級し、負極活物質としての合金粉末(サンプル)を得た。

得られた合金粉末(サンプル)の化学分析を実施したところ、Si:70質量%、Ti:24質量%、Mn:3質量%であった。

また、得られた活物質をX線回折測定法にて測定した結果、X線回折パターンにおいてシリコン、 $TiSi_2$ 、 $Mn_{11}Si_{19}$ のピークを確認することができた。

[0083] <実施例3>

ケイ素(Si)とチタン(Ti)のインゴットを加熱溶融させ、1700℃に加熱した熔融液を、液体急凝固装置(単ロール型)を用いて急速冷却し、急冷薄帯合金を得た。それ以外は、実施例1と同様に粗粉碎及び粒度調整を行って合金粉末とした。

[0084] 得られた合金粉末を、実施例1と同様にして、ナノ粒子表面改質装置(製品名「シモロイヤー」、反応装置内に回転羽根を装備)を用いて改質処理を行った。処理後の合金粉末を、湿式粉碎機を用いて解砕乃至粉碎して粒度調整を行った後、負極活物質としての合金粉末(サンプル)を得た。

得られた合金粉末(サンプル)の化学分析を実施したところ、Si:71

w t %、T i : 2 2 w t %であった。

また、得られた活物質をX線回折測定法にて測定した結果、X線回折パターンにおいてS i、T i S i₂を確認することができた。

[0085] <比較例1>

ケイ素(S i)のインゴットを加熱溶融させ、1700℃に加熱した熔融液を、液体急凝固装置(単ロール型)を用いて急速冷却し、急冷薄帯金属を得た。得られた急冷薄帯金属を、乾式ボールミルを用いて粗粉碎した後、さらに窒素雰囲気(大気1%未満、残部は液体窒素からの気化窒素(純度99.999%以上))下でジェットミル粉碎機を用いて、粒度調整を行い、金属粉末(サンプル)とした。

得られた金属粉末(サンプル)の化学分析を実施したところ、S i : 99質量%であった。

[0086] <比較例2>

ケイ素(S i)のインゴットと塊状チタンを原子比85 : 15(重量比76.8 : 23.2)で混合し、液体急凝固装置(単ロール型)を用いて溶解し、溶湯をアルゴンガスで、回転する銅製のロールに吹き付けて急冷し、S i-T i合金を作製した。次いで、S i-T i合金を遊星ボールミル装置にてアルゴンガス雰囲気中窒化シリコン製ボールを使用し、2時間粉碎して合金粉末(サンプル)の電極材料を得た。

[0087] <比較例3>

固相Aには、S iとBを用い、これらを重量比19.9 : 0.1の混合物とした。この混合物を高周波溶解槽に投入して溶解させ、得られた合金溶湯を、単ロール法により急凝固させて、第一の合金塊を得た。また、固相Bには、T iとS iを用い、これらの原子比1 : 2の混合物とした。この混合物を高周波溶解槽に投入して溶解させ、得られた合金溶湯を、単ロール法により急凝固させて、組成式T i S i₂で表される金属間化合物からなる第二の合金塊を得た。次いで、第一の合金塊と第二の合金塊とを重量比20 : 80で混合した混合物を遊星ボールミルの容器内に投入し、1時間粉碎を行い

、合金粉末（サンプル）の電極材料を得た。

[0088] <比較例4>

Si及びTiを仕込み、高周波誘導溶解を用いてAr雰囲気中で熔融し、得た熔融物からガスアトマイズ法により合金粒子を得た。得られた合金粒子（サンプル）の化学分析を実施したところ、Si：70質量%、Ti：26質量%であった。

[0089] <参考例1>

ケイ素（Si）のインゴットと塊状チタンを原子比85：15で混合し、液体急冷凝固装置（単ロール型）を用いて溶解し、溶湯をアルゴンガスで、回転する銅製のロールに吹き付けて急冷し、Si-Ti合金を作製した。次いで、Si-Ti合金を、乾式ボールミルを用いて粗粉碎し、合金粉末（サンプル）を得た。

[0090] <各種物性値の測定方法>

実施例及び比較例で得られた合金粉末（サンプル）（以下では、金属粉末（サンプル）を含む）の各種物性値を次のように測定した。

[0091] （組成分析）

実施例及び比較例で得られた合金粉末（サンプル）について、誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析により、各元素の含有量を測定した。

[0092] （D₅₀）

50mlのビーカーに、実施例及び比較例で得られた合金粉末（サンプル）0.15gと、エタノールを20%添加したイオン交換水50mlを入れて、超音波ホモジナイザー（株式会社日本精機製作所製超音波ホモジナイザーUS-150E、チップは20φを使用）にセットし、AMPLITUDEが80%になるようにダイヤルレベルを調整し、5分間超音波をあてて、サンプルを液中に分散させて分散液を得た。

次に、レーザー回折粒子径分布測定装置用自動試料供給機（マイクロトラック・ベル株式会社製「Microtrac SDC」）を用い、当該分散液を水溶性溶媒（エタノール20wt%含有イオン交換水）に投入した。7

0 mL/sec の流速中、マイクロトラック・ベル株式会社製レーザー回折粒度分布測定機「MT3300II」を用いて粒度分布を測定し、得られた体積基準粒度分布のチャートから D_{50} を求めた。なお、測定の際の水溶性溶媒は $60\mu\text{m}$ のフィルターを通し、溶媒屈折率を1.33、粒子透過性条件を反射とし、測定レンジを $0.021\sim 2000\mu\text{m}$ 、測定時間10秒とし、1回測定により、得られた値をそれぞれの測定値とした。

[0093] (比表面積：SSA)

実施例及び比較例で得られた合金粉末（サンプル）の比表面積（SSA）を次のようにして測定した。

まず、合金粉末（サンプル）1.0gを全自動比表面積測定装置Macsorb（株式会社マウンテック製）用のガラスセル（標準セル）に秤量し、オートサンプラーにセットした。窒素ガスでガラス内を置換した後、上記窒素ガス雰囲気中で 250°C 、15分間熱処理した。その後、窒素・ヘリウム混合ガスを流しながら4分間冷却を行った。冷却後、サンプルをBET一点法にて測定した。

なお、冷却時及び測定時の吸着ガスは、窒素30%：ヘリウム70%の混合ガスを用いた。

[0094] (真密度)

実施例及び比較例で得られた合金粉末（サンプル）の真密度を次のようにして測定した。

まず、合金粉末（サンプル）をサンプルバスケット10ccの7分目まで入れて、投入したサンプル量を測定した。次に真密度測定装置BELPycon（株式会社マウンテック製）内に、サンプル入れたサンプルバスケットをセットして、装置のフタを閉め、測定を開始した。

なお、測定には、ヘリウムガスを使用し、測定部の温度は $25^{\circ}\text{C}\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ で管理した。

[0095] (^{29}Si -NMR)

実施例及び比較例（比較例3を除く）で得られた合金粉末（サンプル）を

、直径3.2 mmのジルコニア製試料管に30～100 mg程度充填し、下記の装置および測定条件にて固体 ^{29}Si -NMRスペクトルを得た。図1は、実施例2、及び比較例2の ^{29}Si -NMRスペクトルを示した。

Single Pulse法で測定し、基準物質として12.6 ppmの化学シフトを示すOctakis(trimethylsiloxy)silsesquioxane (Q8M8)を使用した。

[0096] 装置 : Avance NEO 600 (Bruker社製)

核種 : ^{29}Si

静磁場強度 / T : 14.1

^{29}Si 共鳴周波数 / MHz : 119.2

MAS / kHz : 20

観測幅 / ppm : 1500

観測中心 / ppm : 250

プローブ : $\Phi 3.2$ mm

待ち時間 / 秒 : 5

測定温度 / $^{\circ}\text{C}$: 25

[0097] なお、比較例3については、MAS回転数を5 kHzにした以外は、他のサンプルと同条件で測定した。このように、比較例3のみ変更した理由は、半金属元素または金属元素Mの質量%濃度が高いと、Mに含まれる自由電子により生じた渦電流が磁場をつくることで試料管のMAS回転数が上がらないことがあるためである。なお、MAS回転数はピークの面積比には影響をしないため、MAS回転数が20 kHzまで上がらない場合はそれ以下の回転数にしてもよい。

[0098] (^{29}Si -NMRスペクトルのピークフィッティング)

得られた固体 ^{29}Si -NMRスペクトルについて、化学シフトが100～350 ppmの範囲にあるピークを、ソフトウェア「TopSpin 4.0.3」に含まれるピークフィッティングプログラム「sola」により分離ピークを決定した。

[0099] 得られた ^{29}Si -NMRスペクトルの信号強度が弱い場合、NMRスペクトルのベースラインが歪んでしまうことがある。この場合、ピークフィッティングの前に以下の方法で位相補正とベースライン補正を行った。

初めに、「TopSpin 4.0.3」に含まれる「Adjust Phase」において位相補正を行った。ピボット点は $-105 \sim 115 \text{ ppm}$ の範囲にある SiO_a ($0 < a \leq 2$) に由来したピークのピークトップとした。0次と1次の位相の値を変化させ、 100 ppm と -350 ppm に一番近い点（それぞれ点イ，点ロとする）が可能な限り互いに同じ高さとなるように調整した。この時、 $100 \sim -350 \text{ ppm}$ の範囲に含まれる全ピークは全て上向きとなるよう注意する。

次に、「TopSpin 4.0.3」に含まれる「Baseline」を用いてベースライン補正を行った。ベースライン関数は横軸（化学シフト軸）と水平な直線とした。この直線は、例えばベースライン関数として多項式を関数として採用した場合、変数Aのみを変えることで直線の高さを調節できる。この時、変数A以外の変数は全てゼロとする。このベースラインの画面上の直線が点イと点ロを通過するように変数Aを調整し、ベースラインを決定した。なお、このベースライン補正後に行うピークフィッティングにおいて、得られたピークの積分値が負となった場合は前述の位相補正からやり直し、ピークの積分値が全て正となるようにする。

[0100] フィッティングモデルには「Gauss/Lorentz」を使用した。

NMRスペクトルのフィッティングの程度を示す「Best overlap」が92%以上となり、かつ、最も少ない分離ピーク数となる場合を、分離完了とした。

解析は、基本的には分離ピークの本数が1本であるとしてフィッティングを開始した。但し、ピーク形状を考慮して分離ピークの本数を2本以上として解析を始めてもよい。例えば、実測値のピーク形状が非対称である場合、肩部や裾部を有する場合は分離ピークの本数を2本以上に設定しないと「Best overlap」が92%以上となりにくい。

[0101] ピークフィッティングには「Gauss/Lorentz」のモデルを使用した。フィッティングパラメータにはピーク位置 (σ_{iso}/ppm)、ピーク高さ ($I_y/\text{任意単位}$)、ピーク半値幅 (LB/Hz)、Gauss/Lorentz比 ($xG/(1-x)L$) があり、各種パラメータに適切と思われる初期値を入力してフィッティングを開始した。

上記パラメータを修正しながら「Best overlap」が92%以上となるまでフィッティングを繰り返し、92%以上とならない場合はピーク本数を増やした上で同様に解析した。フィッティング中にGauss/Lorentz比が0未満または、1より大きくなる場合はそれぞれ0、1としてフィッティングを再開する。

化学シフトが100～-350 ppmの範囲外にあるピークのスピニングサイドバンドが100～-350 ppmに含まれることがある。スピニングサイドバンドかどうかはMAS回転数を変えてピークの化学シフトが変化するかどうかで調べることができる。スピニングサイドバンドである場合は、以下に記載するピーク比の計算には含まない。

[0102] (シリコン/ SiO_a ($0 < a \leq 2$) 比の計算)

シリコンに由来するピークのピークトップの化学シフトの範囲、及び SiO_a ($0 < a \leq 2$) に由来するピークのピークトップの化学シフトの範囲を決めるため、シリコン及び SiO_a ($0 < a \leq 2$) のNMR測定をそれぞれ行った。これらのNMRスペクトルにより、化学シフトが10～-85 ppmの範囲にピークトップがあるピークをシリコンに由来するピーク、-105～-115 ppmの範囲にあるピークを SiO_a ($0 < a \leq 2$) に由来するピークと決定した。シリコンを由来とするピークの範囲は、シリコンに金属や半金属が固溶した場合に高周波数側（高ケミカルシフト側）にピークが出ることと考慮して前記の範囲とした。

そして、シリコンに由来するピークの総面積を I_α とし、 SiO_a ($0 < a \leq 2$) に由来するピークの総面積を I_β としたとき、それぞれのピーク面積の比 Φ (I_α/I_β) を以下の式により計算した。

$$\Phi = I_{\alpha} / I_{\beta}$$

[0103] (X線回折)

CuK α 1線を用いたX線回折装置 (XRD、装置名「Ultima IV、(株)リガク製」) を用いて、下記測定条件1で測定してX線回折パターン (「XRDパターン」とも称する) を得た。

[0104] = XRD測定条件1 =

線源: CuK α (線焦点)、波長: 1.541836 Å

操作軸: 2 θ / θ 、測定方法: 連続、計数単位: cps

開始角度: 15.0°、終了角度: 120.0°、積算回数: 1回

サンプリング幅: 0.01°、スキャンスピード: 1.0° / min

電圧: 40 kV、電流: 40 mA

発散スリット: 0.2 mm、発散縦制限スリット: 10 mm

散乱スリット: 開放、受光スリット: 開放

オフセット角度: 0°

ゴニオメーター半径: 285 mm、光学系: 集中法

アタッチメント: ASC-48

スリット: D / t e X U l t r a 用スリット

検出器: D / t e X U l t r a

インシデントモノクロ: C B O

N i - K β フィルター: 無

回転速度: 50 rpm

[0105] XRD測定条件を設定し、NIST製のX線回折用標準試料であるシリコン粉末材料 (ex: SRM640e) を測定した。図2として、NIST製のX線回折用標準試料であるシリコン粉末材料 (ex: SRM640e) の回折パターンを記す。ICDDカード番号: 00-005-0565 (化学式: Si) のカード情報と照らし合わせて、回折ピーク位置とピーク本数を確認した。そして、回折ピーク位置とピーク本数がカード情報と同等であり、かつ、2 θ = 28.42° ± 1.25° に出現したピークについて、その

ピーク強度 I が $120000\text{ cps} \sim 130000\text{ cps}$ 程度であるか否かを指標として、XRD測定条件が正しく設定されていることを確認した。

[0106] ここで、 $M_x S i_y$ で表される化合物の同定方法について記載する。

化学分析の結果から、上記化合物における M を推定し、当該 M 及び $S i$ 元素を含む化合物 ($M_x S i_y$) が形成されると想定して同定を行った。解析用ソフトウェア（製品名「PDXL」）を用いて、解析するためのXRDパターンデータを読み込んだ。その後、自動検索を選択して同定を行った。自動検索対象として全サブファイルを選択し、元素フィルターとして、 M 及び $S i$ 元素が含まれるように設定して自動検索を実行した。

自動検索を行うと結晶相検索結果としていくつかのカード番号がピックアップされ、その中からピークの一致性が高い結晶相候補が選択された。その後、解析するためのXRDパターンデータのピーク位置と選択された結晶相候補のピークの位置の一致性を確認した。図3は、参考例1に対して、ICDDカード番号：00-005-0565（化学式： $S i$ ）と01-071-0187（化学式： $T i S i_2$ ）のカードを照合している図である。このように、それぞれの化合物に帰属できるピークが確認できれば、そのまま使用し、ピーク本数やピーク位置にズレが生じている場合は、結晶相検索結果としてピックアップされているカード番号の中から手動で再選択を行う。再選択の際は、ICDDカードに設定されているカードの信頼性（Quality）を参考にし、Qualityの高い順（ $S \rightarrow I \rightarrow B$ ）でカードを再選択してピーク位置の確認を行った。

なお、例えば、シリコンや化合物の含有量が少ない場合など、全体的にピーク強度が下がるような要因がある場合、ICDDカードに記載のピークのうち、相対的に強度の大きいピークのみが観測され、相対的に強度の小さいピークは観測できないことがあるので、注意が必要となる。

[0107] <非水電解液電池特性の評価>

（電極の作製）

実施例及び比較例で得られた合金粉末（サンプル）：導電材：結着剤＝8

5 : 5 : 10 (重量%) の混合比となるようにこれらを混合し、これらを N-メチルピロリドンに分散させて負極合剤を得た。導電材としてはアセチレンブラックを用いた。結着剤としてはポリイミドを用いた。この負極合剤を、厚み $15\text{ }\mu\text{m}$ の電解銅箔上に塗布した。塗膜を乾燥して負極活物質層を形成し負極を得た。この際、塗布量は面容量 (mAh/cm^2) を考慮して決定した。一例として面容量を $2.8\text{ mAh}/\text{cm}^2$ で揃えて評価することとした。例えば Pure-Si の場合、充電容量を $4200\text{ mAh}/\text{g}$ と設定すると、負極活物質中に $85\text{ wt}\%$ のサンプルが含まれるため、負極活物質層は $0.78\text{ mg}/\text{cm}^2$ が塗布量となる。充電容量が $4200\text{ mAh}/\text{g}$ よりも低いサンプルであれば、同じ面容量を得るためには塗布量を増やして調整することになる。

[0108] (電池の作製)

上記のようにして得られた負極を直径 14 mm ϕ の円形に打ち抜き、 160°C で 6 時間真空乾燥を施した。そして、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、電気化学評価用セル TOMCEL (登録商標) を組み立てた。対極としては金属リチウムを用いた。電解液としては、カーボネート系の混合溶媒に LiPF_6 を $1\text{ mol}/\text{l}$ になるように溶解させた電解液を用いた。セパレータとしては、ポリプロピレン製多孔質フィルムを用いた。

[0109] (電池性能評価試験)

上記のようにして準備した電気化学評価用セル TOMCEL (登録商標) を用いて次に記述する方法で初期活性を行った。作製した電気化学評価用セル TOMCEL (登録商標) を 6 時間静置した後、 25°C にて 0.1 C で 0.01 V まで定電流定電位充電した後 (電流値が 0.01 C になった時点で充電終了)、 0.1 C で 1.0 V まで定電流放電した。充放電時の記録間隔は、 300 s 毎、もしくは 5.0 mV 変化毎のいずれかを満たした際に記録されるように設定した。このような設定にすることで、電圧変動が小さい領域では 300 s 毎に記録され、電圧変動が大きい領域では 5.0 mV 変化毎に記録されることになる。これを 3 サイクル繰り返した。なお、実際に設定

した電流値は負極中の負極活物質の含有量から算出した。

[0110] (放電プロファイル形状評価)

前述で得た1サイクル目の放電曲線をもとにして、「放電プロファイル形状」の判定を行った。すなわち、得られた放電曲線を線形近似して、相関係数の高さを比較し、「放電プロファイル形状」の指数とした。

なお、表2には、比較例3の数値を100とした場合の指数として示した。

この際、放電初期から放電末期までの区間で連続的に電位が変化していく、つまり直線性が高ければ、線形近似した際の相関係数は高くなり、プラトーが無い、もしくはプラトーが低減できていることを示すことになる。

[0111] (ハイレート時の放電プロファイル形状評価)

前述の方法で、初期活性を行った電気化学評価用セルTOMCELを用いて、放電レート特性評価を行った。まず、25℃にて0.1Cで0.01Vまで定電流定電位充電した後（電流値が0.01Cになった時点で充電終了）、5Cで1.0Vまで定電流放電した。充放電時の記録間隔は、300s毎、もしくは5.0mV変化毎のいずれかを満たした際に記録されるように設定した。このような設定にすることで、電圧変動が小さい領域では300s毎に記録され、電圧変動が大きい領域では5.0mV変化毎に記録されることになる。

5C時の放電曲線から、前述のように「放電プロファイル形状」の判定を行い、5Cでの「放電プロファイル形状」の指数とした。

なお、表2には、比較例2の数値を100とした場合の指数として示した。

[0112] (45℃サイクル特性評価)

前述と同様に、電気化学評価用セルTOMCELを作製した。作製した電気化学評価用セルTOMCEL（登録商標）を6時間静置した後、25℃にて0.1Cで0.01Vまで定電流定電位充電した後（電流値が0.01Cになった時点で充電終了）、0.1Cで1.0Vまで定電流放電した。これ

を3サイクル繰り返した。なお、実際に設定した電流値は負極中の負極活物質の含有量から算出した。

上記のようにして、初期活性を行った後の電気化学評価用セルTOMCELを用いて、下記に記述する方法で充放電試験し、45℃サイクル特性を評価した。電池を充放電する環境温度を45℃となるようにセットした環境試験機内にセルを入れて、充放電できるように準備し、セル温度が環境温度になるように、5時間静置した。その後、充放電範囲を0.01V-1.0Vとし、充電は0.1C定電流定電位、放電は0.1C定電流で1サイクル充放電を行った後に、1Cにて充放電サイクルを98回行い、その後、0.1Cにて充放電サイクルを1サイクル行った。Cレートは初期活性時の25℃、3サイクル目の放電容量を元に計算した。

100サイクル目の放電容量を2サイクル目の放電容量で割り算して求めた数値の百分率(%)を45℃サイクル特性値として求めた。

なお、表2には、比較例3の数値を100とした場合の指数で示した。

[0113] <電池特性の評価>

実施例及び比較例で得られた合金粉末(サンプル)を負極活物質として用いて電極合剤を調整し、硫化物系全固体電池を作製して、電池特性評価を行った。対極としては、InLi箔、固体電解質粉末として組成式： $\text{Li}_{5.4}\text{P}_{4.4}\text{S}_{4.4}\text{Cl}_{0.8}\text{Br}_{0.8}$ で示される粉末を用いた。

[0114] (合剤調整)

電極合材粉末は、活物質粉末、固体電解質粉末及び導電剤(VGCF(登録商標))粉末を、質量比で4.5:86.2:9.3の割合で乳鉢混合することで調製し、10MPaで1軸プレス成型して合剤ペレットを得た。

[0115] (固体電池セルの作製)

上下を開口したセラミック製の円筒(開口径10mm)の下側開口部を電極(SUS製)で閉塞し、0.10g固体電解質を注ぎ、上側開口部を電極で挟み、10MPaで1軸プレス成型し、電解質層を作製した。上側の電極を一度取り外し、シリコン活物質からなる電極合剤ペレットを挿入し、上側

の電極を再度装着し、42 MPaで1軸プレス成型し、合剤ペレットと電解質層を圧着した。下側の電極を一度取り外し、InとLiの箔を挿入し、下側の電極を再度装着し、上側電極と下側電極間を6 N・mのトルク圧で4か所ねじ止めし、1.6 mAh相当の全固体電池を作製した。この際、上記全固体電池セルの作製においては、平均露点−45℃の乾燥空気では置換されたグローブボックス内で行った。

[0116] <電池性能評価試験>

(充電容量の評価)

電池特性評価における容量確認は、25℃に保たれた環境試験機内に全固体電池を入れて充放電測定装置に接続して評価した。セル容量が1.6 mAhであるため、1Cは1.6 mAとなる。電池の充放電は0.1C、CCCV方式で−0.62 Vまで充電（電流値が0.01Cになった時点で充電終了）し、初回充電容量を得た。放電は0.1C、CC方式で0.88 Vまで放電した。

なお、充放電時の記録間隔は、10 s毎、もしくは1 mV変化毎のいずれかを満たした際に1点記録されるように設定した。このような設定にすることで、電圧変動が小さい領域では10 s毎に記録され、電圧変動が大きい領域では1 mV変化毎に記録されることになる。

初回充電容量が3000 mAh/gより大きいサンプルを「A」、1200 mAh/gより大きく3000 mAh/g以下のサンプル「B」、1200 mAh/g未満のサンプルを「C」として表3に示した。

なお、Cに分類したものは、容量不足であるので、評価に値しないため、それ以降の測定を中止した。

[0117] (放電プロファイル形状評価)

前述で得た放電曲線をもとにして、「放電プロファイル形状」の判定を行った。すなわち、得られた放電曲線を線形近似して、相関係数の高さを比較し、「放電プロファイル形状」の指数とした。

なお、表3には、比較例2の数値を100とした場合の指数として示した

。この際、放電初期から放電末期までの区間で連続的に電位が変化していく、つまり直線性が高ければ、線形近似した際の相関係数は高くなり、プラトーが無い、若しくは、プラトーが小さいことを示すことになる。

[0118] (ハイレート特性評価)

前述の充放電後のセルを用いて、ハイレート特性評価を行った。評価は引き続き、25℃に保たれた環境試験機内に入れたまま行った。前述の充電容量を元にして、電池容量を算出し、Cレートを決定した。

次に、0.1C、CCCV方式で、-0.62Vまで充電（電流値が0.01Cになった時点で充電終了）したのち、0.1C、CC方式で0.88Vまで放電を行った。このときの放電容量を0.1C放電容量（A）とした。

続いて、0.1C、CCCV方式で、-0.62Vまで充電（電流値が0.01Cになった時点で充電終了）したのち、5C、CC方式で0.88Vまで放電した。このときの放電容量を5C放電容量とした。

「5C放電容量／0.1C放電容量（A）×100」を算出し、ハイレート特性値として評価した。

なお、表3には、比較例2の数値を100とした場合の指数として示した。

[0119] (サイクル特性評価)

前述のハイレート特性評価を行ったセルを用いて、サイクル評価を行った。評価は引き続き、25℃に保たれた環境試験機内に入れたまま行った。まず、事前準備として、前述のセルの残放電を行うため、初期電流値を5Cして、CV方式で、0.88Vで放電（電流値が0.01Cになった時点で放電終了）を行った。

次に、0.1C、CCCV方式で、-0.62Vまで充電（電流値が0.01Cになった時点で充電終了）したのち、0.1C、CC方式で0.88Vまで放電を行った。このときの放電容量を0.1C放電容量（B）とした。

「0.1C放電容量(B)」/0.1C放電容量(A)×100」を算出し、サイクル特性値として評価した。

なお、表3には比較例2の数値を100とした指数として示した。

[0120] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
Si	wt%	64	70	71	99	76	63	70
M元素	-	Ti	Ti, Mn	Ti	-	Ti	Ti	Ti
M元素	wt%	25	27	22	-	23	37	26
D ₅₀	μm	2.1	2.1	1.9	2.7	4.9	3.9	18.9
D _{max}	μm	7	8	6	8	88	26	62
真密度	g/cm ³	3.3	3.2	3.2	2.4	3.0	3.7	3.2
SSA	m ² /g	4.7	5.1	6.5	2.7	4.6	1.6	0.2
NMR I _α /I _β	-	1.3	1.7	0.9	5.3	2.8	11.6	3.1

[0121] [表2]

		実施例1	実施例2	-	比較例1	比較例2	比較例3
放電プロファイル形状	-	104	104	-	97	99	100
ハイレート時の放電プロファイル形状	-	109	107	-	89	95	100
4.5℃サイクル特性 @100cycle	-	123	114	-	99	89	100

[0122] [表3]

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
充電容量	-	B	B	B	A	B	C	B
放電プロファイル形状	-	102	101	102	99	100	98	100
ハイレート特性	-	117	109	112	63	100	-	67
サイクル特性	-	121	110	113	58	100	-	99

[0123] 上記実施例及びこれまで発明者が行ってきた試験結果から、シリコンと、 SiO_a ($0 < a \leq 2$) と、化学式 M_xSi_y (ここで、 x 及び y は、 $0.1 \leq x/y \leq 7.0$ を満たし、Mは、Si以外の半金属元素及び金属元素のうちの1種又は2種以上である。) で表される化合物と、を含有する活物質に関しては、活物質中の上記M元素の含有量が5質量%より多く、38質量%未満であって、且つ、Single Pulse法により測定して得られる²⁹Si-NMRスペクトルにおいて、シリコンに由来するピークの面積 I_α と、 SiO_a ($0 < a \leq 2$) に由来するピークの面積 I_β の比 (I_α/I_β) が2.

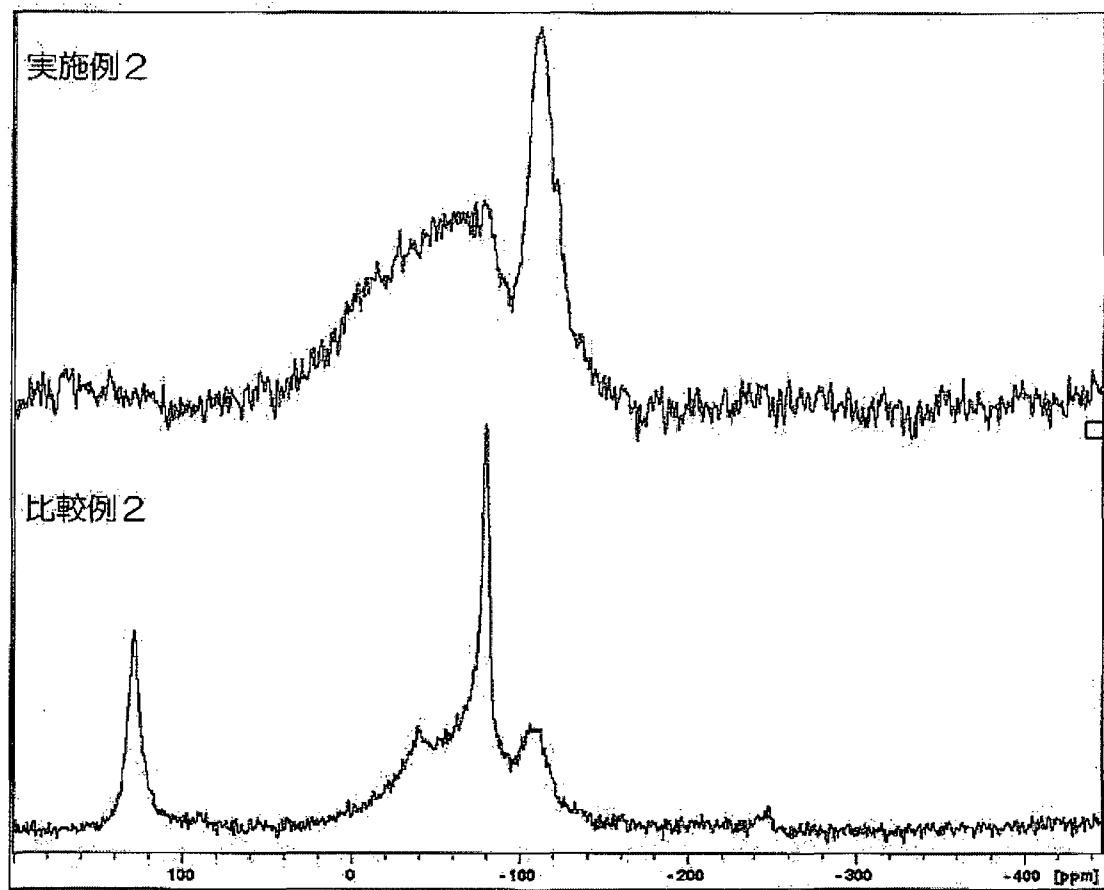
5以下であれば、これを電池、中でも固体電池、その中でも固体リチウム二次電池等の固体二次電池の負極活物質として用いることで、レート特性を高めることができ、且つサイクル特性を高めることができることが分かった。

請求の範囲

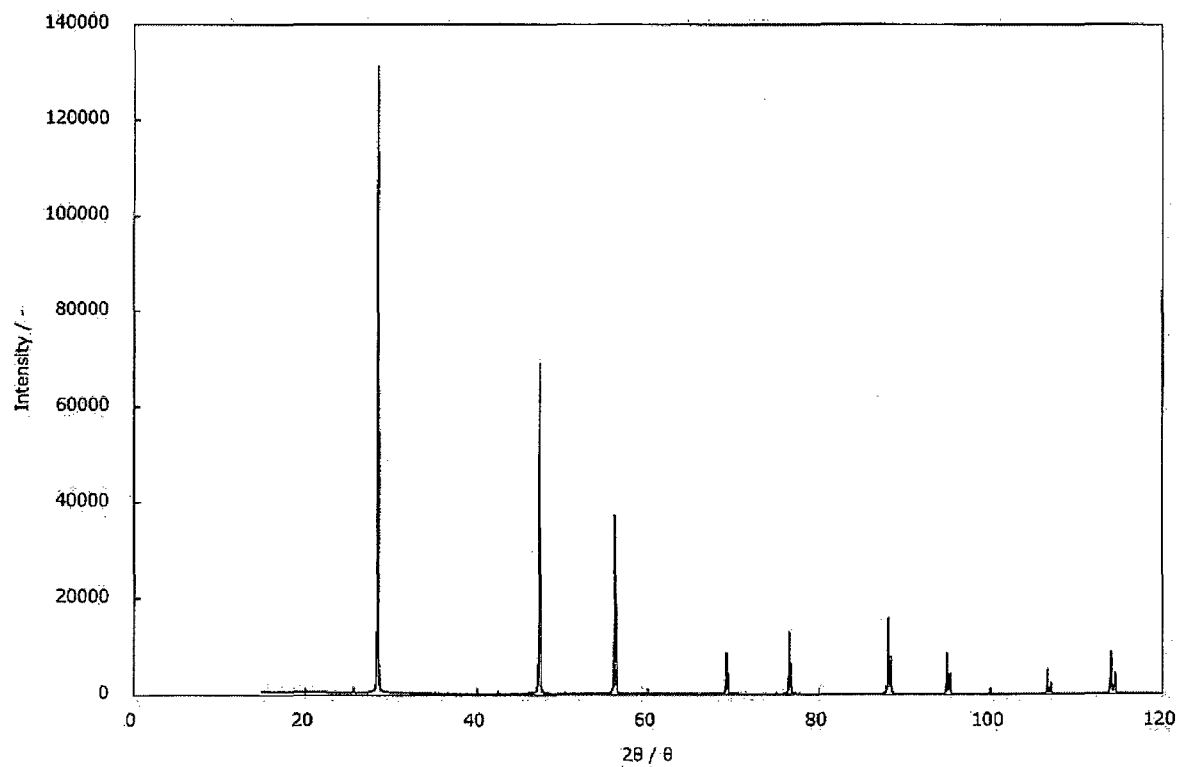
- [請求項1] シリコンと、 SiO_a ($0 < a \leq 2$) と、化学式 M_xSi_y (ここで、 x 及び y は、 $0.1 \leq x/y \leq 7$ 、 0 を満たし、 M は、 Si 以外の半金属元素及び金属元素のうちの1種又は2種以上である。) で表される化合物と、を含有する活物質であり、
前記活物質中の前記 M の含有量は5質量%より多く、38質量%未満であり、
Single Pulse法により測定して得られる ^{29}Si -NMRスペクトルにおいて、シリコンに由来するピークの面積を I_α とし、前記 SiO_a ($0 < a \leq 2$) に由来するピークの面積を I_β としたとき、前記 I_α 及び前記 I_β の比 (I_α/I_β) が2.5以下である活物質。
- [請求項2] 前記 M は、 B 、 Ti 、 V 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Y 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 Ta 及び W のうちの1種又は2種以上の元素である請求項1に記載の活物質。
- [請求項3] 真密度が 2.4 g/cm^3 より大きい請求項1又は請求項2に記載の活物質。
- [請求項4] 比表面積 (SSA) が $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である請求項1～3の何れかに記載の活物質。
- [請求項5] リチウム二次電池用の負極活物質として使用される請求項1～4の何れかに記載の活物質。
- [請求項6] 固体リチウム二次電池用の負極活物質として使用される請求項1～4の何れかに記載の活物質。
- [請求項7] 請求項1から請求項6までの何れかの請求項に記載の活物質を含有する負極。
- [請求項8] 正極と、負極と、前記正極および前記負極の間に設けられた固体電解質層とを有する固体電池であって、
前記負極が、請求項1から請求項6までの何れかの請求項に記載の

活物質を含有する固体電池。

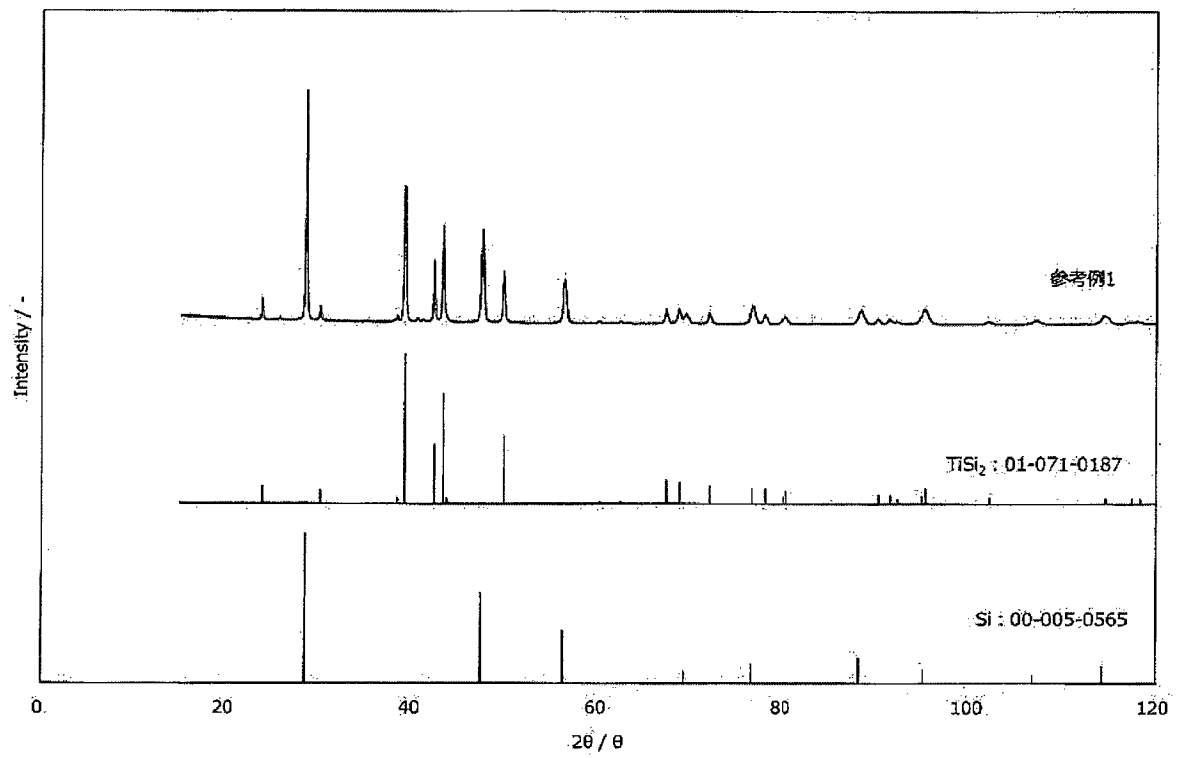
[図 1]



[図 2]



[図 3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/005317

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 30/00(2006.01)i; H01M 6/18(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/48(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i

FI: H01M4/38 Z; H01M4/48; H01M4/36 E; H01M10/0562; H01M6/18 Z; H01M10/052; C22C30/00; H01M4/36 A

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)

C22C30/00; H01M6/18; H01M4/36; H01M4/38; H01M4/48; H01M10/052; H01M10/0562

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-179033 A (SANYO SPECIAL STEEL CO., LTD.) 09.09.2013 (2013-09-09) claims 1, 3, paragraph [0065], table 1	1-8
Y	JP 2016-225143 A (LG CHEM, LTD.) 28.12.2016 (2016-12-28) claims 1, 6, 9, 12-13, example 1	1-8
Y	JP 2007-273182 A (SONY CORP.) 18.10.2007 (2007-10-18) paragraphs [0022]-[0029]	1-8
Y	JP 2010-135336 A (CANON INC.) 17.06.2010 (2010-06-17) claims 1, 4, 16, 18, paragraphs [0085], [0090], [0095]-[0098], [0124], fig. 1	1-8



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

"I" 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
08 April 2020 (08.04.2020)

Date of mailing of the international search report
12 May 2020 (12.05.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/005317

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 2009-164104 A (CANON INC.) 23.07.2009 (2009-07-23) entire text	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/005317

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2013-179033 A	09 Sep. 2013	US 2014/0370386 A1 claims 1, 4, paragraphs [0066]- [0068], table 1 WO 2013/115223 A1 EP 2811554 A1 KR 10-2014-0039329 A CN 103858257 A KR 10-2016-0098528 A	
JP 2016-225143 A	28 Dec. 2016	US 2018/0069237 A1 claims 1, 6, 9, 12- 13, example 1 WO 2016/195360 A1 EP 3291341 A1 KR 10-2017-0045359 A	
JP 2007-273182 A	18 Oct. 2007	US 2007/0231698 A1 paragraphs [0048]- [0057] CN 101047236 A KR 10-2007-0098730 A	
JP 2010-135336 A	17 Jun. 2010	US 2006/0040182 A1 claims 1, 4, 16, 18, paragraphs [0090], [0095], [0100]- [0103], [0129], fig. 1 US 2009/0061322 A1 WO 2004/086539 A1 EP 2302720 A1 TW 200425569 A KR 10-2005-0114698 A CN 1765024 A CN 101179126 A JP 2004-311429 A	
JP 2009-164104 A	23 Jul. 2009	US 2009/0162750 A1 entire text US 2012/0321949 A1 WO 2009/031715 A1 EP 2204867 A1 KR 10-1252904 B1 CN 101849306 A TW 200929664 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C22C 30/00(2006.01)i; H01M 6/18(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/48(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i FI: H01M4/38 Z; H01M4/48; H01M4/36 E; H01M10/0562; H01M6/18 Z; H01M10/052; C22C30/00; H01M4/36 A																				
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）） C22C30/00; H01M6/18; H01M4/36; H01M4/38; H01M4/48; H01M10/052; H01M10/0562 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年										
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年																			
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年																			
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年																			
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2013-179033 A（山陽特殊製鋼株式会社）09.09.2013（2013 - 09 - 09） 請求項1, 3, [0065], 表1</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2016-225143 A（エルジー・ケム・リミテッド）28.12.2016（2016 - 12 - 28） 請求項1, 6, 9, 12-13, 実施例1</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2007-273182 A（ソニー株式会社）18.10.2007（2007 - 10 - 18） [0022]-[0029]</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2010-135336 A（キャノン株式会社）17.06.2010（2010 - 06 - 17） 請求項1, 4, 16, 18, [0085], [0090], [0095]-[0098], [0124], 図1</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2009-164104 A（キャノン株式会社）23.07.2009（2009 - 07 - 23） 全文</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	Y	JP 2013-179033 A（山陽特殊製鋼株式会社）09.09.2013（2013 - 09 - 09） 請求項1, 3, [0065], 表1	1-8	Y	JP 2016-225143 A（エルジー・ケム・リミテッド）28.12.2016（2016 - 12 - 28） 請求項1, 6, 9, 12-13, 実施例1	1-8	Y	JP 2007-273182 A（ソニー株式会社）18.10.2007（2007 - 10 - 18） [0022]-[0029]	1-8	Y	JP 2010-135336 A（キャノン株式会社）17.06.2010（2010 - 06 - 17） 請求項1, 4, 16, 18, [0085], [0090], [0095]-[0098], [0124], 図1	1-8	A	JP 2009-164104 A（キャノン株式会社）23.07.2009（2009 - 07 - 23） 全文	1-8
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																		
Y	JP 2013-179033 A（山陽特殊製鋼株式会社）09.09.2013（2013 - 09 - 09） 請求項1, 3, [0065], 表1	1-8																		
Y	JP 2016-225143 A（エルジー・ケム・リミテッド）28.12.2016（2016 - 12 - 28） 請求項1, 6, 9, 12-13, 実施例1	1-8																		
Y	JP 2007-273182 A（ソニー株式会社）18.10.2007（2007 - 10 - 18） [0022]-[0029]	1-8																		
Y	JP 2010-135336 A（キャノン株式会社）17.06.2010（2010 - 06 - 17） 請求項1, 4, 16, 18, [0085], [0090], [0095]-[0098], [0124], 図1	1-8																		
A	JP 2009-164104 A（キャノン株式会社）23.07.2009（2009 - 07 - 23） 全文	1-8																		
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 08.04.2020		国際調査報告の発送日 12.05.2020																		
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 磯部 香 4X 3637 電話番号 03-3581-1101 内線 3477																		

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/005317

引用文献			公表日	パテントファミリー文献		公表日
JP	2013-179033	A	09.09.2013	US	2014/0370386 A1	
				請求項1, 4, [0066]-[0068], 表1		
				WO	2013/115223 A1	
				EP	2811554 A1	
				KR	10-2014-0039329 A	
				CN	103858257 A	
				KR	10-2016-0098528 A	
JP	2016-225143	A	28.12.2016	US	2018/0069237 A1	
				請求項1, 6, 9, 12-13, 実施例1		
				WO	2016/195360 A1	
				EP	3291341 A1	
JP	2007-273182	A	18.10.2007	KR	10-2017-0045359 A	
				US	2007/0231698 A1	
				[0048]-[0057]		
JP	2010-135336	A	17.06.2010	CN	101047236 A	
				KR	10-2007-0098730 A	
				US	2006/0040182 A1	
JP	2010-135336	A	17.06.2010	請求項1, 4, 16, 18, [0090], [0095], [0100]-[0103], [0129], 図1		
				US	2009/0061322 A1	
				WO	2004/086539 A1	
				EP	2302720 A1	
				TW	200425569 A	
				KR	10-2005-0114698 A	
				CN	1765024 A	
				CN	101179126 A	
				JP	2004-311429 A	
				US	2009/0162750 A1	
JP	2009-164104	A	23.07.2009	全文		
				US	2012/0321949 A1	
				WO	2009/031715 A1	
				EP	2204867 A1	
				KR	10-1252904 B1	
				CN	101849306 A	
				TW	200929664 A	