

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-152385

(P2017-152385A)

(43) 公開日 平成29年8月31日(2017.8.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 4/38 (2006.01)	H01M 4/38 Z	4G072
H01M 4/36 (2006.01)	H01M 4/36 A	4G146
C01B 33/02 (2006.01)	C01B 33/02 Z	5H050
C01B 32/05 (2017.01)	C01B 32/05	

審査請求 有 請求項の数 6 O L 外国語出願 (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2017-47396 (P2017-47396)	(71) 出願人	501105635 ウィリアム・マーシュ・ライス・ユニバー シティ アメリカ合衆国テキサス州77843, ヒ ューストン, メイン・ストリート 610 O
(22) 出願日	平成29年3月13日 (2017. 3. 13)	(71) 出願人	514039990 ロッキード・マーティン・コーポレーショ ン アメリカ合衆国ニュージャージー州080 57-0927, ムアズタウン, ボートン ・ランディング・ロード 199
(62) 分割の表示	特願2014-526269 (P2014-526269) の分割	(74) 代理人	100140109 弁理士 小野 新次郎
原出願日	平成24年8月20日 (2012. 8. 20)		
(31) 優先権主張番号	61/525, 392		
(32) 優先日	平成23年8月19日 (2011. 8. 19)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

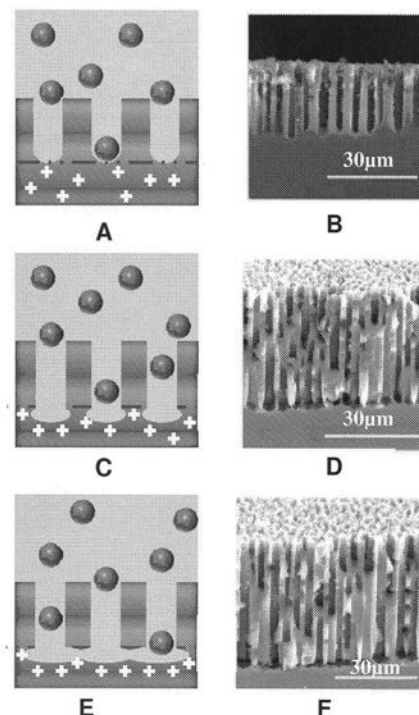
(54) 【発明の名称】 アノード電池材料およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 リチウムイオン電池のための多孔質なシリコンの膜および粒子を調製する新規な方法を提供する。

【解決手段】 概して次の工程を含む： (1) シリコン材料を溶液（例えば、フッ化水素酸の溶液）の中で一定の電流密度に曝露することによってそのシリコン材料をエッチングし、それにより支持体の上に多孔質なシリコンの膜を形成すること；および (2) 電流密度を連続して増加するようにして徐々に増大させることによって、支持体から多孔質シリコン膜を分離する方法。多孔質シリコン膜をポリアクリロニトリル (PAN) のような結合物質と組み合わせる工程を含んでもよく、多孔質シリコン膜を分裂させることによって多孔質シリコンの粒子を形成する工程も含めることができる方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔質シリコン膜の調製方法であって、次の工程：

シリコン材料をエッチングすること、このとき、エッチングすることはシリコン材料がある電流密度に曝露することを含み、そして、エッチングすることによってシリコンの支持体の上に多孔質なシリコンの膜が形成される；および

シリコンの支持体から多孔質シリコン膜を分離すること、このとき、分離することは電流密度を連続して増加するようにして徐々に増大させることを含む；を含む前記方法。

【請求項 2】

シリコン材料がシリコンウエーハを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

シリコン材料をエッチングすることが酸を使用することをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

酸がフッ化水素酸を含む、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

分離工程を行う間に電流密度を徐々に増大させることが、1 回の連続した増加当りに約 $1 \sim 2 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で電流密度を増大させることを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

分離工程を行う間に電流密度を徐々に増大させることが、少なくとも $5 \sim 10$ 回の増加について 1 回の連続した増加当りに約 $1 \sim 2 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で電流密度を増大させることを含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

形成される多孔質シリコン膜が、約 1 ナノメートルから約 5 マイクロメートルまでの間の直径を有する多数の細孔を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

多数の細孔が、約 500 ナノメートルから約 3 マイクロメートルまでの間の直径を有する、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

形成される多孔質シリコン膜が、約 10 マイクロメートルから約 200 マイクロメートルまでの範囲の厚さを有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

形成される多孔質シリコン膜が、この多孔質シリコン膜の厚さの少なくとも約 50 % に及ぶ細孔を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

形成される多孔質シリコン膜が、この多孔質シリコン膜の厚さの全体に及ぶ細孔を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

多孔質シリコン膜を結合物質と組み合わせる工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

結合物質が、結合剤、炭素材料、ポリマー、金属、添加剤、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

結合物質がポリマーを含む、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 15】

ポリマーが、ポリアクリロニトリル (PAN)、二フッ化ポリビニリデン (PVDF)、ポリアクリル酸 (PAA)、カルボキシメチルセルロース (CMC)、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 14 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 16】

結合物質が、炭化されている、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 17】

結合物質が、炭化したポリアクリロニトリルを含む、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 18】

多孔質シリコン膜を分裂させて粒子にする工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 19】

分裂させることによって約 $1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $50\text{ }\mu\text{m}$ までの直径を有する粒子を形成する、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

分裂させることが、物理的な粉碎、破碎、音波処理、超音波破壊、微粉碎、超音波微粉碎およびこれらの方法の組み合わせのうちの少なくとも 1 つによって行われる、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 21】

多孔質シリコン粒子の調製方法であって、次の工程：

シリコン材料をエッチングすること、このとき、エッチングすることはシリコン材料がある電流密度に曝露することを含み、そして、エッチングすることによってシリコンの支持体の上に多孔質なシリコンの膜が形成される；

シリコンの支持体から多孔質シリコン膜を分離すること、このとき、分離することは電流密度を連続して増加するようにして徐々に増大させることを含む；および

多孔質シリコン膜を分裂させて粒子にすること；
を含む前記方法。

【請求項 22】

シリコン材料がシリコンウエーハを含む、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

エッチングすることがフッ化水素酸を使用することを含む、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 24】

分離工程を行う間に電流密度を徐々に増大させることが、少なくとも $5\sim 10$ 回の増加について 1 回の連続した増加当りに約 $1\sim 2\text{ mA/cm}^2$ で電流密度を増大させることを含む、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 25】

多孔質シリコン粒子を結合物質と組み合わせる工程をさらに含む、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 26】

結合物質が、結合剤、炭素材料、ポリマー、金属、添加剤、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 27】

結合物質がポリマーを含む、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 28】

ポリマーが、ポリアクリロニトリル (PAN)、二フッ化ポリビニリデン (PVDF)、ポリアクリル酸 (PAA)、カルボキシメチルセルロース (CMC)、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 29】

結合物質が、炭化されている、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 30】

結合物質が、炭化したポリアクリロニトリルを含む、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 31】

分裂させることによって約 $1\text{ }\mu\text{m}$ から約 $50\text{ }\mu\text{m}$ までの直径を有する多孔質シリコン粒子を形成する、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 32】

分裂させることが、物理的な粉碎、破碎、音波処理、超音波破壊、微粉碎、超音波微粉碎およびこれらの方法の組み合わせのうちの少なくとも1つによって行われる、請求項21に記載の方法。

【請求項33】

形成される多孔質シリコン粒子が、約1ナノメートルから約5マイクロメートルまでの間の直径を有する多数の細孔を含む、請求項21に記載の方法。

【請求項34】

多数の細孔が、約500ナノメートルから約3マイクロメートルまでの間の直径を有する、請求項33に記載の方法。

【請求項35】

リチウムイオン電池用のアノード材料であって、次の要素：

多数の細孔を有する多孔質シリコンの膜；および

多孔質シリコンの膜と結びついた結合物質、このとき、結合物質は結合剤、炭素材料、ポリマー、金属、添加剤、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される；を有するアノード材料。

【請求項36】

多数の細孔が、約1ナノメートルから約5マイクロメートルまでの間の直径を有する、請求項35に記載のアノード材料。

【請求項37】

多数の細孔が、約500ナノメートルから約3マイクロメートルまでの間の直径を有する、請求項36に記載のアノード材料。

【請求項38】

多孔質シリコンの膜が結合物質で被覆されている、請求項35に記載のアノード材料。

【請求項39】

結合物質が、炭化したポリアクリロニトリルを含む、請求項35に記載のアノード材料。

【請求項40】

形成された多孔質シリコン膜が、約10マイクロメートルから約200マイクロメートルまでの範囲の厚さを有する、請求項35に記載のアノード材料。

【請求項41】

多孔質シリコン膜が、この多孔質シリコン膜の厚さの少なくとも約50%に及ぶ細孔を有する、請求項35に記載のアノード材料。

【請求項42】

多孔質シリコン膜が、この多孔質シリコン膜の厚さの全体に及ぶ細孔を有する、請求項35に記載のアノード材料。

【請求項43】

アノード材料が、少なくとも約600mAh/gの容量および少なくとも約90%のクーロン効率を有する、請求項35に記載のアノード材料。

【請求項44】

リチウムイオン電池用のアノード材料であって、次の要素：

多数の細孔を有する多孔質シリコンの粒子；および

多孔質シリコンの粒子と結びついた結合物質、このとき、結合物質は結合剤、炭素材料、ポリマー、金属、添加剤、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される；を有するアノード材料。

【請求項45】

多数の細孔が、約1ナノメートルから約5マイクロメートルまでの間の直径を有する、請求項44に記載のアノード材料。

【請求項46】

多数の細孔が、約500ナノメートルから約3マイクロメートルまでの間の直径を有する、請求項44に記載のアノード材料。

10

20

30

40

50

【請求項 47】

結合物質が、炭化したポリアクリロニトリルを含む、請求項 44 に記載のアノード材料。

【請求項 48】

多孔質シリコン粒子が、約 $1\ \mu\text{m}$ から約 $50\ \mu\text{m}$ までの範囲の直径を有する、請求項 44 に記載のアノード材料。

【請求項 49】

アノード材料が、少なくとも約 $600\ \text{mAh/g}$ の容量および少なくとも約 90% のクーロン効率を有する、請求項 44 に記載のアノード材料。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

関連出願についてのクロス・リファレンス

[0001] 本出願は米国仮特許出願 $61/525392$ 号（2011年8月19日出願）の優先権を主張する。前記の出願の全体が参考文献として本明細書に取り込まれる。

【背景技術】

【0002】

[0002] 多孔質なシリコンの膜と粒子は、リチウムイオン電池におけるアノード材料としての使用を含めた多くの電気化学用途を有する。しかし、多孔質なシリコンの膜と粒子を製造するための現在の方法は、効率、品質、電気化学的な効能、大量生産能力および費用対効果を含めた多くの制限を受ける。従って、現在はいこれらの制限に対処する多孔質なシリコンの膜と粒子を製造するための新たな方法に対する必要性が存在する。

20

【発明の概要】

【0003】

[0003] 幾つかの態様において、本開示は多孔質なシリコンの膜を調製する新規な方法を提供する。幾つかの態様において、その方法は概して次の工程を含む：（1）シリコン材料をある電流密度に曝露することによってそのシリコン材料をエッチングし、それによりシリコンの支持体の上に多孔質なシリコンの膜を形成すること；および（2）電流密度を連続して増加するようにして徐々に増大させることによって、シリコンの支持体から多孔質シリコン膜を分離すること。幾つかの態様において、シリコン材料をエッチングすることはフッ化水素酸のような酸を使用することを含んでもよい。幾つかの態様において、分離工程を行う間に電流密度を徐々に増大させることは、少なくとも $5\sim 10$ 回の増加について 1 回の連続した増加当りに約 $1\sim 2\ \text{mA/cm}^2$ で電流密度を連続して増大させることを含んでもよい。

30

【0004】

[0004] 幾つかの態様において、本開示の方法は多孔質シリコン膜を結合剤、炭素材料、ポリマー、金属、添加剤、およびこれらの組み合わせなどの結合物質と組み合わせる工程を含んでもよい。幾つかの態様において、結合物質はポリアクリロニトリル（PAN）、ニフッ化ポリビニリデン（PVDF）、ポリアクリル酸（PAA）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、およびこれらの組み合わせなどのポリマーを含んでもよい。幾つかの態様において、結合物質は多孔質シリコン膜と組み合わせる前に、組み合わせる際に、あるいは組み合わせた後に、炭化されてもよい。

40

【0005】

[0005] 幾つかの態様において、本開示の方法は多孔質シリコン膜を分裂させることによって多孔質シリコンの粒子を形成する工程も含めることができる。従って、本開示の追加の態様は多孔質シリコンの粒子（これはマイクロ微粒子および小粒（グラニュール）とも言う）を調製する方法に関する。幾つかの態様において、分裂させることによって、約 $1\ \mu\text{m}$ から約 $50\ \mu\text{m}$ までの範囲の直径を有する多孔質シリコン粒子を形成することができる。幾つかの態様において、分裂させることは物理的な粉碎、破碎、音波処理、超音波破壊、微粉碎、超音波微粉碎およびこれらの方法の組み合わせによって行ってもよい。

50

【0006】

【0006】本開示のさらなる態様は、本開示の多孔質シリコン膜または多孔質シリコン粒子から得ることのできるアノード材料に関する。幾つかの態様において、そのアノード材料は、多数の細孔を有する多孔質シリコン膜または多孔質シリコン粒子とそれら多孔質シリコンの膜または粒子と結びついた結合物質を含んでもよい。幾つかの態様において、結合物質は結合剤、炭素材料、ポリマー、金属およびこれらの組み合わせのうちの少なくとも1つを含んでもよい。幾つかの態様において、多数の細孔は約1ナノメートルから約5マイクロメートルまでの間の直径または約500ナノメートルから約3マイクロメートルまでの間の直径を有していてもよい。幾つかの態様において、本開示のアノード材料はリチウムイオン電池の構成要素として用いてもよい。

10

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】【0007】図1はマクロ多孔質シリコン膜(MPSF)の形成の概略図である。図1Aは 2 mA/cm^2 の電流密度において1時間にわたるMPSFの形成の初期段階を描写したものである。図1Cは電流密度を数分間にわたって(例えば約 1 mA/cm^2 から約 15 mA/cm^2 まで)増大させたときに、形成された細孔が分岐することを示している。図1Eはバルクの(塊状の)シリコンから分離して形成されたマクロ多孔質層を示す。図1B、1Dおよび1Fはこの過程の対応する走査型電子顕微鏡写真(SEM)の画像である。

20

【図2】【0008】図2は自立性の(freestanding)MPSFの製造、形成されたMPSFのポリアクリロニトリル(PAN)との結合、および熱分解によるPANの炭化についての概略図である。

【図3】【0009】図3はMPSFの表面の形態のSEM画像を示し、これは自立性のMPSF(図3A)、上面図(図3B)、裏面図(図3C)、PANで被覆したMPSFの側面図(図3D)、熱分解したPANで被覆したMPSFの側面図(図3E)、および熱分解したPANで被覆したMPSFの裏面図(図3F)を含む。図3Gは熱分解したPANを伴う場合と伴わない場合のMPSFのX線回折(XRD)スペクトルを示す。

【図4】【0010】図4は自立性のMPSFおよび熱分解したPANで被覆したMPSFについてのサイクル数の関数としての放電容量とクーロン効率の比較を示す。分析はガルバノ静電的充電と放電の間に行われ、 $200\text{ }\mu\text{ A/cm}^2$ において 0.07 V ~ 1.5 V の間で試験された。

30

【図5】【0011】図5は $550\text{ }^\circ\text{C}$ において熱分解する前と後のPANの赤外(IR)スペクトルを示す。提案される生成物の化学構造も示されている。熱分解した後の、焦点を当てているIR領域も右側に示されている。焦点を当てているIR領域は：(1)CHおよび CH_2 脂肪族の伸長(stretch)；(2) $-\text{C}\equiv\text{N}$ の伸長；および(3) $-\text{C}=\text{C}$ および/または $-\text{C}=\text{N}$ の伸長である。

【図6】【0012】図6は3回のサイクル後の被覆されていないMPSFの表面形態(図6A)、3回のサイクル後の熱分解したPANで被覆したMPSFの表面形態(図6B)、および20回のサイクル後の熱分解したPANで被覆したMPSFの表面形態(図6C)のSEM画像を示す。

40

【図7】【0013】図7はMPSFと微粒子の形成についての追加の概略図である。図7Aは自立性のマクロ多孔質シリコン膜からミクロンサイズのマクロ多孔質シリコン/熱分解PAN複合ミクロ微粒子を生成させるためのプロセスを示す。図7Bは自立性のMPSF、マクロ多孔質シリコンのミクロ微粒子、および微粒子/熱分解PANの複合材料についての対応するSEM画像を示す。図7Cはマクロ多孔質シリコンのミクロ微粒子(MPSP)と非孔質のシリコン微粒子の 50 mg の粉末の容積の比較を示す。

【図8】【0014】図8はマクロ多孔質(図8A)および非孔質(図8B)のシリコンミクロ微粒子のSEM画像を示す。図8Cはマクロ多孔質シリコンの微粒子についてのブルナウアー・エメット・テラー(BET)等温線を示す。BET等温線についての古典的な記述が、マクロ細孔($>50\text{ nm}$ 、タイプII)、メソ細孔($2\text{ nm}>$ および $<50\text{ nm}$ 、タイ

50

ブIV) およびマイクロ細孔 (< 2 nm、タイプ I) の間を区別する。

【図 9 A】 [0015] 図 9 は熱分解した PAN を伴う場合と伴わない場合のマクロ多孔質シリコンマイクロ粒子のエネルギー分散型 X 線 (EDX) スペクトル (図 9 A) および XRD スペクトル (図 9 B) を示す。マクロ多孔質シリコン/熱分解 PAN ミクロ粒子からなる複合材料の X 線光電子分光分析 (XPS) (図 9 C)、C 1 s ピーク (図 9 D) および N 1 s ピーク (図 9 E) も示されている。

【図 9 B】 図 9 は熱分解した PAN を伴う場合と伴わない場合のマクロ多孔質シリコンマイクロ粒子のエネルギー分散型 X 線 (EDX) スペクトル (図 9 A) および XRD スペクトル (図 9 B) を示す。マクロ多孔質シリコン/熱分解 PAN ミクロ粒子からなる複合材料の X 線光電子分光分析 (XPS) (図 9 C)、C 1 s ピーク (図 9 D) および N 1 s

10

ピーク (図 9 E) も示されている。

【図 9 C】 図 9 は熱分解した PAN を伴う場合と伴わない場合のマクロ多孔質シリコンマイクロ粒子のエネルギー分散型 X 線 (EDX) スペクトル (図 9 A) および XRD スペクトル (図 9 B) を示す。マクロ多孔質シリコン/熱分解 PAN ミクロ粒子からなる複合材料の X 線光電子分光分析 (XPS) (図 9 C)、C 1 s ピーク (図 9 D) および N 1 s

20

ピーク (図 9 E) も示されている。

【図 10 A】 [0016] 図 10 はマクロ多孔質シリコンマイクロ粒子の電気化学分析を示す。図 10 A はマクロ多孔質シリコンおよび非孔質シリコン/熱分解 PAN ミクロ粒子からなる複合材料の、サイクル数の関数としての放電容量とクーロン効率の比較を示す。

【図 10 B】 図 10 B はマクロ多孔質シリコンマイクロ粒子/熱分解 PAN 複合材料の比

30

率についての電気化学的性能の最適化に関するデータを示す。

【図 10 C】 図 10 C は 1000 mAh g^{-1} の一定の充電容量での半電池において、0.01 ~ 1 V の間での C/5 の速度 (rate) における 1 回、10 回、50 回、100 回、150 回および 170 回のサイクルの後の、マクロ多孔質シリコンマイクロ粒子/熱分解 PAN 複合材料の電極の電圧分布を示す。

【図 10 D】 図 10 D はマクロ多孔質シリコンマイクロ粒子/熱分解 PAN 複合材料の電極についての 1 回目と 2 回目のサイクルの後の微分容量曲線を示す。

【図 11】 [0017] 図 11 は多孔質シリコン粒子の様々な SEM 画像を示す。図 11 A は 50 回のサイクルの電気化学サイクルを行った後の非孔質シリコンマイクロ粒子の表面形態の SEM 画像を示す。図 11 B は 50 回のサイクルの後のマクロ多孔質シリコンマイクロ粒子の表面形態を示す。

40

【図 12】 [0018] 図 12 はフッ素化電解質を伴うマクロ多孔質シリコンマイクロ粒子/熱分解 PAN 複合材料の電気化学的性能に関するデータを示す。図 12 A は MPSP/熱分解 PAN について、C/2 の速度について 1000 mAh/g の一定の充電容量において 0.01 ~ 1 V の間でガルバノ静電的充電と放電を行った際の放電容量とクーロン効率対サイクル数を示す。挿入図は C/5 の速度について 1000 mAh/g の一定の充電容量において 0.01 ~ 1 V の間で行うサイクルを示す。図 12 B は 1000 mAh g^{-1} の一定の充電容量での半電池において、0.01 ~ 1 V の間での C/2 の速度における 1 回、100 回、200 回、300 回、400 回および 500 回のサイクルの後の、マクロ多孔質シリコンマイクロ粒子/熱分解 PAN 複合材料の電極の電圧分布を示す。

50

【図 1 3】[0019]図 1 3 はサイクル数の関数としてのアノード材料の放電容量と効率を例証するグラフである。アノード材料は P A N で被覆した多孔質シリコン膜から得られた。放電容量は $100 \mu A / cm^2$ においてガルバノ静電的充電と放電の試験を行う間に分析された。

【発明を実施するための形態】

【0008】

[0020]以上の概括的な説明と以下の詳細な説明は両者とも例証的なものであって説明上のものであり、特許請求の範囲に記載された主題を限定するものではない、ということが理解されるべきである。本願明細書において、特に示さない限り、単数形の語を用いているときは複数形を含み、単数形の語は「少なくとも一つのもの」であることを意味し、そして「または」を用いているときは「および／または」を意味する。さらに、「含む」という用語を用いるとき、限定的ではない。また、「要素」または「構成要素」といった用語は、特に示さない限り、一つのユニットからなる要素または構成要素と一つよりも多いユニットからなる要素または構成要素の両方を包含する。

【0009】

[0021]本明細書で用いられている各節の表題は構成上の目的のものであって、説明されている主題を限定するものと解釈されるべきではない。（これらに限定されるのではないが）特許、特許出願、記事、著作および論文を含めて本明細書中で挙げられている全ての文献または文献の一部は、それらの全体が何らかの目的でここに参考文献として明白に取り込まれる。包含される一つ以上の文献や同様の資料が本願における用語の定義と矛盾するやり方でその用語を定義している場合、本願に従うものである。

【0010】

[0022]リチウム (L i) イオン電池は大部分の他のタイプの再充電可能な電池よりも高いエネルギー密度を有する。これは、L i が最も陽性な元素（標準的な水素電極に対して $-3.04 V$ ）のうちの一つであり、そして最も軽い電気化学的に活性な金属であるためである。従って、リチウムイオン電池は他のタイプの再充電可能な電池よりも多くのエネルギーを蓄えることができる。

【0011】

[0023]L i イオン電池の三つの主要な機能要素はアノード、カソードおよび電解質である。様々な材料をこれらの要素のために用いることができる。アノードのために商業上最も普及している材料は黒鉛または炭素であり、これは $372 mA h / g$ 以下の比容量を有する。このような材料は L i C₆ を形成することができる。より高いエネルギー容量を有する新たな電極材料を開発することにより、性能および再充電可能な電池を用いる製品の寿命を著しく改善することができる。これに関して、L i イオン電池 (L i B) の性能を改善するためにかなりの努力がなされてきた。

【0012】

[0024]より高いエネルギー容量とより長いライフサイクルを有する再充電可能なリチウムイオン電池を生み出すために企図されている多くの新たな方策が存在する。リチウムイオン電池の容量は、アノードの材料が保持できる L i イオンの量に依存する。低い電位においてリチウムと反応する材料のうちの一つはシリコン（ケイ素）である。シリコンは、リチウムと反応して二元合金を形成し、この二元合金がシリコンの原子 1 個当り 4.4 個のリチウム原子の最大取込み量を有する故に、魅力的な材料である (L i_{2.2} S i₅)。室温において、シリコンについて達成可能な最も高い比容量は $3579 mA h / g$ である。この値は黒鉛の理論上の容量よりもずっと大きい。しかし、リチウムの挿入とシリコンからのリチウムの抽出は、大きな体積膨張 (300% 以下) と関係している。このような体積膨張によりシリコンの激しい割れが生じる場合があり、それにより電極の破壊を招く。実際に、電池においてリチウム化によって誘起される応力とシリコンの構造破壊は、充電と放電を行う間の容量損失の主要な原因であると考えられる。

【0013】

[0025]従って、リチウム化によって誘起される応力とシリコンの構造破壊を低減させる

ために、様々なシリコンの構造とシリコン-炭素をベースとする複合材料が検討されてきた。その例としては、純粋なSiの微小なスケールとナノスケールの粒子のアノード、活性または不活性なマトリックスの中に分散させたSi、様々な結合剤と混合したSi、および非晶質Siと結晶質Siの両者の薄膜の使用がある。しかし、リチウムを挿入するときのSiの大きな体積変化は、炭素のみによって限られた程度で適応することができ、従って、限られた安定性と容量の向上が得られるにすぎない。

【0014】

[0026]これらの必要性に対処するために、シリコンのナノワイヤやシリコンのコア-シェルナノワイヤのような結合剤を含まない電極が試験されてきた。これらのナノワイヤは支持体の上に直接に成長される。さらに、これらのナノワイヤは小さな直径（例えば10～200nm）を有する。この緻密さがリチウムイオンの迅速な移動を可能にする。緻密さはまた、特にそれらをバルク（塊状）のシリコンおよびシリコンの微小構造体と比較して、アノードの容量とサイクル能（cycleability）を改善する。しかし、Liイオン電池におけるこれらのシリコンナノワイヤのサイクル能は50回未満の充電／放電サイクルに限定されていた。さらに、これらのシリコンナノワイヤの多くの回数のサイクルについての商業上の使用は、主に支持体とのそれらの弱い接着性のために、実施可能ではない。さらに、これらのナノワイヤの製造には制限がある。そのような制限としては、細孔容積の十分な制御性の欠如、ワイヤの長さ、直径、均一性および製造コストがある。

【0015】

[0027]上述の制限に対処するために、Si-Cナノ複合材の小粒（グラニュール）のようなメソ細孔構造体を伴うシリコンを生み出すことによる試みがなされてきた。例えば、メソ細孔Si-Cナノ複合材の中に予め存在する細孔はシリコンの膨張に必要な容積を与えることができる。その細孔はリチウムイオンの迅速な移動も可能にする。同様に、炭素は改善された固体電解質の境界面の形成、構造の一体性および高い導電性を可能にする。

【0016】

[0028]上述したメソ細孔Si／炭素コア-シェルナノワイヤは容量とサイクル能の改善を示す。しかし、これらの構造体の製造は費用が高くつき、また非効率的である。特に、これらの構造体の多くのものの製造は困難であるかまたは費用のかかる加工工程を必要とし、従って、商業化のためのそれらの可能性は制限される。

【0017】

[0029]シリコン材料のライフサイクルと容量を改善するための別の方策は、微小構造化ナノ細孔壁多孔質シリコンからなる、結合剤を含まない多孔質シリコンの電極を使用することである。そのような材料は、費用対効果が高い方法で製造することができるために、有望な候補であると考えられた。さらに、この材料は一般的な半導体技術に適合するので、容易に生産を拡大することができる。

【0018】

[0030]しかし、多孔質シリコンの膜の使用に伴う難題は、集電体へのそれらの低い接着性であり、それは電気化学的な性能における重要な因子である。この問題を軽減するために、多くのグループでは、金属被覆のような付加的な表面処理を採用した。しかし、そのような方策は費用が高くつくものであった。

【0019】

[0031]これらの多孔質シリコン膜に伴う別の制限は、材料の比容量に寄与しないものである塊状のシリコン支持体と結合させることであった。そのような材料は、ひいては、アノードの重量の増大を招くだろう。幾つかのグループでは、この塊状のシリコン支持体を裏面化学エッチング工程によって除去した。しかし、このような方法はシリコン材料のコストを増大させる。

【0020】

[0032]従って、上述した欠点に鑑みて、電気化学的な用途のための多孔質シリコン材料を製造するために、より最適な方法が必要とされている。本開示はこの必要性に対処するものである。

【0021】

[0033]幾つかの態様において、本開示は多孔質シリコンの膜および多孔質シリコンの粒子（これは微粒子または小粒（グラニュール）とも言う）を調製するための新規な方法を提供する。幾つかの態様において、本開示は、本開示の多孔質シリコン膜および多孔質シリコン粒子から得られるアノード材料に関する。

【0022】

[0034]多孔質シリコンの膜および多孔質シリコンの粒子を調製する方法

[0035]多孔質シリコンの膜と多孔質シリコンの粒子を調製するために、様々な方法を用いることができる。それらの方法の幾つかの態様が図1、2および7に示されている。幾つかの態様において、本開示の方法は概して次の工程を含む：（1）シリコン材料（例えば、ウェーハ）をある電流密度（例えば、一定の電流密度）に曝露することによってそのシリコン材料をエッチングし、それによりシリコンの支持体の上に多孔質なシリコンの膜を形成すること；および（2）電流密度を連続して増加するようにして徐々に増大させることによって、シリコンの支持体から多孔質シリコン膜を分離すること。これらの工程により、自立性の（freestanding）多孔質シリコン膜が形成される。

【0023】

[0036]幾つかの態様において、本開示の方法は、多孔質シリコン膜を熱分解したポリアクリロニトリル（PPAN）のような結合物質と組み合わせる工程も含んでもよい。幾つかの態様において、本開示の方法は、形成された多孔質シリコン膜を幾つかの断片に分裂させることによって多孔質シリコンの粒子を形成する工程も含めることができる。

【0024】

[0037]これらの方法およびそれらの変形についてのさらなる詳細が、非限定的な実施例として本明細書の中で示される。特に、本開示の方法は、様々なシリコン材料、エッチング技術、分離工程、結合物質、結合技術および分裂工程を利用することができる。

【0025】

[0038]シリコン

[0039]自立性の多孔質シリコン膜と多孔質シリコン粒子の先駆材料として、様々なシリコンの先駆材料を用いることができる。幾つかの態様において、シリコン材料は塊状のシリコン支持体を含むことができる。幾つかの態様において、シリコン材料はシリコンのウェーハ（例えば、結晶質のシリコンウェーハ）を含むことができる。幾つかの態様において、シリコンのウェーハはドーパしたシリコンウェーハであってもよい。幾つかの態様において、シリコンウェーハはホウ素、リン、ヒ素、アンチモン、その他のドーパント（添加不純物）、およびこれらの組み合わせのものでドーパされていてもよい。幾つかの態様において、シリコンウェーハはp型のシリコンウェーハ、n型のシリコンウェーハ、およびこれらの組み合わせのものであってもよい。幾つかの態様において、シリコンウェーハはn-ドーパした（n-doped）シリコンウェーハまたはホウ素をドーパしたシリコンウェーハであってもよい。さらに特定された態様において、シリコン材料はプライムグレードの、ホウ素をドーパしたp型の（100）シリコンウェーハであって、約 $275 \pm 25 \mu\text{m}$ の厚さと約14～22オーム-cmの間の抵抗率を有するものを含んでもよい。さらなるシリコン材料の使用も想定することができる。

【0026】

[0040]エッチング

[0041]シリコン材料をエッチングするために、様々な方法を用いてもよい。幾つかの態様において、エッチングすることは、硝酸（ HNO_3 ）、フッ化水素酸（ HF ）、硫酸（ H_2SO_4 ）、塩酸（ HCl ）およびその他同種類のものなどの1種以上の強酸を用いることを含んでもよい。幾つかの態様において、エッチングすることは、加えられた電界の存在下で、例えば一定の電流密度を伴った電界の存在下で行ってもよい。幾つかの態様において、エッチングすることは、加えられた電界の存在下で強酸（例えば HF ）を用いることによって行ってもよい。

【0027】

[0042] 幾つかの態様において、加えられた電界は様々なレベルの電流密度を有していてもよい。幾つかの態様において、電流密度は約 0.5 mA/cm^2 から約 50 mA/cm^2 までとしてもよい。幾つかの態様において、最大の電流密度は約 20 mA/cm^2 であってもよい。幾つかの態様において、電流密度は電気化学セルの中でシリコン材料に加えられてもよい。

【0028】

[0043] エッチングを行う間、電流密度をシリコン材料に1回以上増加させて加えてもよい。幾つかの態様において、エッチングの工程には1回の増加から約10回の増加までが含まれてもよい。幾つかの態様において、電流密度は1回の増加当たり約 1 mA/cm^2 から約 20 mA/cm^2 までとしてもよい。幾つかの態様において、各々の増加は約30秒から約60秒まで持続してもよい。幾つかの態様において、各々の増加は約10分間持続してもよい。幾つかの態様において、増加は間隔をおいて分離されてもよい。幾つかの態様において、間隔は約30秒から約30分までとしてもよい。

【0029】

[0044] 幾つかの態様において、シリコン材料をエッチングすることにより、シリコンの支持体の上に多孔質シリコン膜を形成することができる（「シリコンの支持体」とは一般に、形成された多孔質シリコン膜の下にあるエッチングされていないシリコン材料を指す。幾つかの態様において、多孔質シリコン膜における細孔は約1ナノメートルから約10マイクロメートルまでの範囲の直径を有していてもよい。幾つかの態様において、多孔質シリコン膜における細孔は約2ナノメートル未満の直径を有していてもよい（すなわち、ミクロ細孔）。幾つかの態様において、多孔質シリコン膜における細孔は約2ナノメートルから約50nmまでの直径を有していてもよい（すなわち、メソ細孔）。幾つかの態様において、多孔質シリコン膜における細孔は約50nmよりも大きな直径を有していてもよい（すなわち、マクロ細孔）。幾つかの態様において、多孔質シリコン膜における細孔は約1ナノメートルから約10マイクロメートルまでの直径、約2ナノメートルから約10マイクロメートルまでの直径、約1ナノメートルから約5マイクロメートルまでの直径、約50ナノメートルから約5マイクロメートルまでの直径、約500ナノメートルから約3マイクロメートルまでの直径、約200ナノメートルから約2マイクロメートルまでの直径、または約1マイクロメートルから約2マイクロメートルまでの直径を有していてもよい。幾つかの態様において、加えられる電流密度により、形成される細孔の先端で等方性のエッチングが生じてもよい。

【0030】

[0045] リフトオフの手順

[0046] 本開示において、「リフトオフ」の手順は、形成された多孔質シリコン膜をシリコン支持体から分離するプロセスを指す。そのような分離はエッチングを行う間に、またはエッチングを行った後に行うことができる。さらに、シリコン支持体から多孔質シリコン膜を分離するために、様々な方法を用いることができる。

【0031】

[0047] 幾つかの態様において、エッチングを行う間にシリコン材料に加えられる電流密度を増大させることによって分離工程を行ってもよい。幾つかの態様において、分離工程は、多孔質シリコン膜がシリコン支持体から分離するまで、加えられる電流密度を連続して増加するようにして徐々に増大させることを含んでもよい。

【0032】

[0048] 本明細書において、電流密度が徐々に増大することは、電流密度が何回か連続して増加する間に段階的に増大することを指す。例えば、幾つかの態様において、電流密度を徐々に増大させ、その際、1回の増加当たり約30秒から60分まで持続する少なくとも5～10回の連続した増加となるようにしてもよい。幾つかの態様において、電流密度を徐々に増大させることは、少なくとも5～10回の連続した増加となるように行ってもよく、それらの増加が1回の増加当たり約30秒から60分の間隔によって分離されてもよい。

10

20

30

40

50

【0033】

[0049]幾つかの態様において、加えられる電流密度は約 0.5 mA/cm^2 から約 50 mA/cm^2 までであってもよい。幾つかの態様において、電流密度を1回の増加当たり約 1 mA/cm^2 から約 2 mA/cm^2 までで徐々に増大させてもよい。幾つかの態様において、最大の電流密度は約 15 mA/cm^2 であってもよい。幾つかの態様において、電流密度を1回の増加当たり10～60分で 1 mA/cm^2 の小さな増加量で 15 mA/cm^2 になるまで徐々に増大させてもよい。幾つかの態様において、電流密度を13回の連続した増加で徐々に増大させ、このとき1回の増加当たり少なくとも約 1 mA/cm^2 として 15 mA/cm^2 になるまで増大させてもよい。幾つかの態様において、電流密度を1回の増加当たり1～2時間で 0.5 mA/cm^2 の小さな増加量で 20 mA/cm^2 になるまで徐々に増大させてもよい。

10

【0034】

[0050]理論に拘束されるのではないが、上述の「リフトオフ」の手順は様々な機構によって起こると考えられる。例えば、エッチング剤としてHFを用いる幾つかの態様において、形成された多孔質シリコン膜における細孔の深さが増大すると、細孔の先端でのフッ化物イオンの有効性が低下すると考えられる。そのような低下は、ひいては細孔の先端での等方的なエッチングをもたらし、それによりシリコン支持体との接触点においてさらに多孔質なシリコンの層が生じるだろう。図1を参照されたい。この態様において、副生物としての水素が蓄積し、そして細孔の壁に流体力学的圧力（動水圧）を及ぼし始める、ということも考えられる。ある時点において、細孔の壁はこの流体力学的圧力に耐えることができないだろう。このことにより、シリコン支持体からの多孔質シリコン膜の分離が生じるのであろう。

20

【0035】

[0051]本開示の分離または「リフトオフ」の手順は追加の工程を含んでもよい。例えば、幾つかの態様において、分離工程は、形成された多孔質シリコン膜をシリコン支持体から物理的に除去する工程を含んでもよい。幾つかの態様において、物理的な除去は、かみそりの刃、ピンセットまたはその他の物を用いることによって行ってもよい。幾つかの態様において、物理的な除去はすすぎの工程または洗浄工程によって行ってもよい。

【0036】

[0052]結合物質との組み合わせ

30

[0053]幾つかの態様において、本開示の方法は多孔質シリコン膜を1つ以上の結合物質と組み合わせる工程を含んでもよい。様々な態様において、そのような組み合わせは、多孔質シリコン膜を形成する前に、形成する際に、あるいは形成した後に行ってもよい。

【0037】

[0054]結合物質とは一般に、多孔質シリコン膜の導電性または安定性を高めるであろう物質を指す。幾つかの態様において、結合物質は結合剤、添加剤（例えば、炭素添加剤）、炭素材料（例えば、カーボンナノファイバー）、ポリマー、金属、およびこれらの組み合わせのうちの少なくとも1つを含んでもよい。

【0038】

[0055]幾つかの態様において、結合物質は1種以上のポリマーを含んでもよい。典型的なポリマーとしては、（これらに限定されるのではないが）ポリアクリロニトリル（PAN）、ニフッ化ポリビニリデン（PVDF）、ポリアクリル酸（PAA）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、およびこれらの組み合わせがある。幾つかの態様において、ポリマーは多孔質シリコン膜と組み合わせる前に重合化した形態であってもよい。幾つかの態様において、ポリマーは多孔質シリコン膜と組み合わせる際に、あるいは組み合わせた後に重合化してもよい。

40

【0039】

[0056]幾つかの態様において、結合物質は炭化したPANを含んでもよい。結合物質としてPANを用いる利点は、炭化するとそれが共役炭素鎖を形成することである。ひいては、これが多孔質シリコン膜の電気的特性を高める。

50

【0040】

[0057]幾つかの態様において、結合物質は1種以上の金属を含んでもよい。幾つかの態様において、金属は、（これらに限定されるのではないが）金、銅、銀、チタン、鉄、およびこれらの組み合わせを含んでもよい。

【0041】

[0058]幾つかの態様において、結合物質は1種以上の炭素材料を含んでもよい。適当な炭素材料の非限定的な例としては、カーボンナノチューブ、カーボンブラック、グラファイト、カーボンファイバー、カーボンナノファイバー、グラフェンシート、フラーレン、グラフェン小板、カーボンブラックと結合したアルギン酸ナトリウム結合剤、およびこれらの組み合わせがある。

10

【0042】

[0059]さらに、結合物質を多孔質シリコン膜と組み合わせるために、様々な方法を用いることができる。幾つかの態様において、その組み合わせは、多孔質シリコン膜の上に1種以上の結合物質をスパッタリングすること、噴霧すること、または物理的に塗布することによって行ってもよい。幾つかの態様において、その組み合わせは、1種以上の結合物質を含む溶液の中に多孔質シリコン膜を浸漬することによって行ってもよい。

【0043】

[0060]幾つかの態様において、その組み合わせによって、多孔質シリコン膜を結合物質で部分的に被覆することになるであろう。幾つかの態様において、その組み合わせによって、多孔質シリコン膜を結合物質で完全に被覆することになるであろう。幾つかの態様において、多孔質シリコン膜に結合物質が浸透するか、埋め込まれるか、あるいは分散するだろう。

20

【0044】

[0061]結合物質の炭化

[0062]多孔質シリコン膜と組み合わされる結合物質は炭化した形態になっていてもよい。幾つかの態様において、結合物質は多孔質シリコン膜と組み合わされる前に、組み合わされる際に、あるいは組み合わされた後に、炭化した形態になっていてもよい。幾つかの態様において、結合物質は多孔質シリコン膜と組み合わされる前に、組み合わされる際に、あるいは組み合わされた後に、熱分解によって炭化した形態になっていてもよい。さらに特定された態様において、結合物質は、多孔質シリコン膜と組み合わされた後に熱分解によって炭化されたPANを含んでいてもよい。幾つかの態様において、熱分解を、不活性ガス（例えばアルゴン）が存在する下で高温（例えば550℃）において多孔質シリコン膜を加熱することによって行ってもよい。

30

【0045】

[0063]多孔質シリコン膜の分裂

[0064]幾つかの態様において、本開示の多孔質シリコン膜は小さな多孔質シリコンの粒子（これは微粒子または小粒（グラニュール）とも言う）に分裂されてもよい。幾つかの態様において、分裂させることは物理的な粉碎、破碎、音波処理、超音波破壊、微粉碎、超音波微粉碎およびその他の類似の方法によって行ってもよい。幾つかの態様において、多孔質シリコン膜を分裂させてミクロンサイズの微粒子または小粒を形成してもよい。幾つかの態様において、微粒子は直径が約5μmから約50μmまでの範囲のものであってもよく、そして約50nmよりも大きな細孔サイズのもが含まれていてもよい。幾つかの態様において、分裂させることは、多孔質シリコン膜を結合物質と組み合わせる前に、組み合わせる際に、あるいは組み合わせた後に行ってもよい。幾つかの態様において、分裂させることは、結合物質を炭化する前に、炭化する際に、または炭化した後に行ってもよい。

40

【0046】

[0065]さらに特定された態様において、多孔質シリコン膜を音波処理し、それにより約10μmから約50μmまでの間の直径を有するマクロ多孔質シリコンマイクロ微粒子を形成してもよい。マクロ多孔質シリコンマイクロ微粒子は、細孔構造体の壁にマイクロ細孔とメ

50

ソ細孔も含んでいてもよい。この例は図7に示されている。この例において、自立性の多孔質シリコン膜が、数時間の超音波処理によってマイクロメートルサイズの微粒子に粉碎される。次いで、形成された微粒子はポリアクリロニトリル（PAN）と混合され、次いで、アルゴン雰囲気の下で熱分解される。

【0047】

[0066] 得られる生成物

[0067] 本開示のさらなる態様は、本開示の方法に従って形成される多孔質シリコン膜と多孔質シリコン粒子（すなわち、微粒子または小粒（グラニュール））に関する。本開示の方法に従って形成される多孔質シリコン膜と多孔質シリコン粒子は様々な構造を有することができる。幾つかの態様において、多孔質シリコン膜と多孔質シリコン粒子は様々なサイズの多数の細孔を有することができる。幾つかの態様において、本開示の多孔質シリコンの膜と粒子は、約1ナノメートルから約10マイクロメートルまでの範囲の直径の細孔を有していてもよい。幾つかの態様において、本開示の多孔質シリコン膜と多孔質シリコン粒子は約2nm未満の直径の細孔（すなわち、ミクロ細孔）、2nmと50nmの間の直径の細孔（すなわち、メソ細孔）、約50nmを超える直径の細孔（マクロ細孔）、またはこれらの細孔直径の組み合わせの細孔を有していてもよい。幾つかの態様において、本開示の多孔質シリコン膜と多孔質シリコン粒子は約50nmを超える直径を含む細孔を有するマクロ多孔質構造を含んでいてもよい（これをマクロ多孔質シリコン膜またはマクロ多孔質シリコン粒子とも言う）。幾つかの態様において、多孔質シリコン膜および多孔質シリコン粒子における細孔は約1ナノメートルから約10マイクロメートルまでの直径、約2ナノメートルから約10マイクロメートルまでの直径、約1ナノメートルから約5マイクロメートルまでの直径、約50ナノメートルから約5マイクロメートルまでの直径、約500ナノメートルから約3マイクロメートルまでの直径、約200ナノメートルから約2マイクロメートルまでの直径、または約1マイクロメートルから約2マイクロメートルまでの直径を有していてもよい。

【0048】

[0068] 幾つかの態様において、多孔質シリコン膜と多孔質シリコン粒子における細孔は、約5マイクロメートルから約200マイクロメートルまでの範囲の深さを有していてもよい。幾つかの態様において、多孔質シリコン膜と多孔質シリコン粒子における細孔は、膜または粒子の厚さの少なくとも約10%から約100%までに及んでいてもよい。幾つかの態様において、多孔質シリコン膜と多孔質シリコン粒子における細孔は、膜または粒子の厚さの少なくとも約50%から100%までに及んでいてもよい。幾つかの態様において、多孔質シリコン膜と多孔質シリコン粒子における細孔は、膜または粒子の厚さの全体に及んでいてもよい。

【0049】

[0069] 幾つかの態様において、本開示の多孔質シリコン膜と多孔質シリコン粒子は約5マイクロメートルから約200マイクロメートルまでの範囲の厚さを有していてもよい。幾つかの態様において、本開示の多孔質シリコン膜と多孔質シリコン粒子は約10マイクロメートルから約50マイクロメートルまでの範囲の厚さを有していてもよい。

【0050】

[0070] 本開示のさらなる態様は、上述した多孔質シリコン膜または多孔質シリコン粒子を含むアノード材料に関する。幾つかの態様において、このアノード材料は、上述したように、約1ナノメートルから約10マイクロメートルまでの間の細孔直径を有する多孔質シリコンの膜または粒子を含んでいてもよい。幾つかの態様において、アノード材料における多孔質シリコンの膜または粒子は、やはり上述したように、約10マイクロメートルから約200マイクロメートルまでの範囲の厚さを有していてもよい。さらに、アノード材料における多孔質シリコンの膜と粒子は、上述したように、様々な結合物質と組み合わせられていてもよい。

【0051】

[0071] 幾つかの態様において、アノード材料と組み合わせられる結合物質としては、炭素

材料、ポリマー、金属、およびこれらの材料の組み合わせがある。幾つかの態様において、結合物質は金を含んでもよい。幾つかの態様において、結合物質は熱分解したポリアクリロニトリルのような炭化した結合物質を含んでもよい。

【0052】

[0072]本開示のアノード材料は様々な有利な特性も有することができる。例えば、幾つかの態様において、アノード材料は少なくとも約600mAh/gの容量と少なくとも約90%のクーロン効率を有していてもよい。幾つかの態様において、本開示のアノード材料は少なくとも約1000mAh/gの容量と少なくとも95%のクーロン効率を有していてもよい。幾つかの態様において、本開示のアノード材料は少なくとも50回の充電／放電サイクル、100回のサイクル、150回のサイクル、200回のサイクル、250回のサイクル、300回のサイクル、350回のサイクル、400回のサイクル、450回のサイクル、500回のサイクル、または550回のサイクルについて少なくとも約1000mAh/gの容量を有していてもよい。幾つかの態様において、本開示のアノード材料は少なくとも約50回の充電／放電サイクルについて少なくとも約50%の理論容量を保持してもよい。

10

【0053】

[0073]アノード材料がPANと混合されるかまたは炭素添加剤を含む結合物質と混合される場合の幾つかの態様において、アノード材料は600mAh/g、800mAh/g、1000mAh/gまたは1200mAh/gの充電容量と98%を超えるクーロン効率を有していてもよい。幾つかの態様において、そのような充電容量は少なくとも50回の充電／放電サイクル、100回のサイクル、150回のサイクル、200回のサイクル、250回のサイクル、300回のサイクル、350回のサイクル、400回のサイクル、450回のサイクル、500回のサイクル、または550回のサイクルについて持続してもよい。

20

【0054】

[0074]用途と利点

[0075]本開示の方法と材料は様々な用途と利点を提供する。例えば、電流密度を徐々に増大させることを利用する新規な「リフトオフ」工程により、本開示の方法は自立性で健全で軽量かつ小型の多孔質シリコン膜を製造するために用いることができる。さらに、単一のシリコン材料について複数回のリフトオフ工程を行うことができ、それによりシリコン材料の廃棄量が最小限になる。従って、本開示の方法は、はかどって、そして費用対効果の高いやり方で行うことができる。

30

【0055】

[0076]さらに、本開示の方法は、多孔質シリコン膜における厚さ、細孔の直径および細孔の多孔度を使用者が制御することを可能にすることができる。そのような特性は、電流、ウェーハの抵抗率、電解液の濃度、およびシリコン材料のドーピングのようなエッチング条件を変化させることによって制御することができる。例えば、幾つかの態様において、多孔質シリコン膜の多孔度と深さを、電流密度またはフッ化水素酸の濃度を変化させることによって制御することができる。

【0056】

[0077]加えて、本明細書の実施例においてさらに詳細に示すように、本開示の多孔質シリコンの膜と粒子は様々な有利な電気化学的特性を有することができる。例えば、本開示の多孔質シリコンの膜と粒子の多くのもの（例えば、熱分解したPANを伴うマクロ多孔質なシリコン微粒子）は、向上した放電容量、より良好なサイクル寿命、および向上したクーロン効率を発揮するように用いることができる。特に、本開示の多孔質シリコンの膜と粒子の多くのものの細孔は、リチウム化する際のシリコンの体積膨張に適応することができる。従って、多数回の充電／放電サイクルを通して、細孔は多量のリチウムイオンを受け入れることができる。実際に、本明細書の実施例において示すように、本開示の多孔質シリコンの粒子の多くのものの容量とサイクル能はリチウムイオン電池における現行のアノード材料よりも高いことを、出願人は認めた。

40

50

【0057】

[0078]幾つかの態様において、本開示の多孔質シリコンの膜と粒子は、改善されたサイクル挙動と高容量を有するリチウムイオン電池を発展させることに寄与するだろう。幾つかの態様において、本開示の材料は50回を超える充電／放電サイクルとなるサイクル能を有するだろう。幾つかの態様において、本開示のマクロ多孔質シリコン粒子は550回を超えるサイクルについて、現在用いられているアノード材料の少なくとも3倍の容量を有するだろう。

【0058】

[0079]従って、本開示の多孔質シリコンの膜と粒子は、リチウムイオン電池のためのアノード材料としての用途を含めて、様々な目的のために用いることができる。例えば、本開示の材料は、情報技術、家庭用電子機器、電気自動車、埋め込み装置、および遠距離通信の分野において用途を見いだすことができる。本開示から得られる材料はまた、大衆消費電子製品、防衛産業、および自動車産業において用途を見いだすことができる。本開示から得られる材料はまた、それらの高いエネルギー密度のために、再生可能エネルギーの貯蔵と航空宇宙用途においても用途を見いだすことができる。

【0059】

[0080]追加の態様

[0081]ここで、本開示のさらに特定された態様とそれらの態様についての裏づけを与える実験結果について言及する。しかるに、以下で開示することは例証することだけを目的とし、どのような形であっても特許請求の範囲に記載された主題の範囲を限定することを意図していないことを、出願人は特筆しておく。

【実施例】

【0060】

[0082]実施例1. 自立性のマクロ多孔質シリコン膜の開発

[0083]ここで出願人は新規な「リフトオフ」の方法を提示するが、この方法により、自立性のマクロ多孔質シリコン膜(MPSF)が下にある塊状のシリコンから電気化学的に引き離され、そして共役鎖化学構造を形成する導電性のポリマーである熱分解したポリアクリロニトリル(PAN)と混合される。出願人はまた、熱分解したPANを伴う場合と伴わない場合のこれらのシリコン薄膜の性能もここで報告する。

【0061】

[0084]具体的には、出願人はこの実施例において、リチウムイオン電池(LIB)のためのアノード材料として用いるためのMPSFの薄膜を製作する簡単な方法について報告する。以前に報告された構造化された多孔質シリコンまたはシリコンナノワイヤの配列とは異なって、本出願人の薄膜は塊状のシリコン支持体から電気化学的に除去される。この自立性のMPSFは、多段階のリフトオフ工程を用いてフッ化水素酸(HF)の溶液中でのシリコンウエーハの電気化学的エッチングによって製作される。これらの多孔質シリコン薄膜に、出願人は、ポリマー結合剤であるPANを浸透させる。PANを熱分解すると、それはリチウムに対して特定の容量を有する共役鎖化学構造を形成する。本出願人の実験結果は、自立性のMPSFと熱分解したPANから形成される複合材料は 1200 mAh g^{-1} の比容量と被覆されていないMPSFよりも良好なサイクル寿命とクーロン効率を発揮することができることを示している。

【0062】

[0085]実施例1. 1 材料と方法

[0086]自立性のマクロ多孔質シリコン膜(MPSF)は、結晶質のシリコンウエーハを一定の電流密度においてフッ化水素酸と有機溶媒を用いてエッチングすることによって製作することができる。多孔質シリコンの多孔度と深さは、電流密度またはフッ化水素酸の濃度を変化させることによって制御することができる。これまでの研究において、自立性のMPSFは一工程のプロセスまたは二工程のプロセスのいずれかを用いて塊状のシリコンから除去することができることが示されている。一工程の陽極酸化リフトオフ方法においては、フッ化物イオン濃度のその場での(in-situ)変化によって、同ジエッチング条

件の下で低多孔質層の下に高多孔質層が形成する。次いで、高多孔質層における細孔は結局は拡大して、互いに重なり、そして多孔質シリコンは支持体から離脱する。二工程の方法においては、最初にシリコンウエーハが一定の電流密度においてエッチングされ、それにより等方性の細孔が形成される。次いで、電流密度が急に増大され、それにより細孔の基部が拡大して重なり、従って、塊状の支持体から多孔質シリコンが離脱する。

【0063】

[0087]MP S Fを製作するために、出願人は上で説明した二工程リフトオフの手順を修正した。プライムグレードの、ホウ素をドーブしたp型の(100)シリコンウエーハであって、 $275 \pm 25 \mu\text{m}$ の厚さと14~22オーム-cmの間の抵抗率を有するもの(Siltronix Corp)が用いられた。最初に、Agilent電力源(E3612A)によって室温において供給される $2 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の一定の電流密度において、シリコンウエーハの中に細孔がエッチングされる。エッチング時間によって細孔の深さが決定する。1時間のエッチング時間について、細孔の深さは典型的に12ミクロンであった。エッチング溶液は30mLのジメチルホルムアミド(DMF、Sigma Aldrich)と4mLの49%HF(Fisher Scientific)の溶液からなり、1ミクロンの平均直径を有する細孔を得るためにこの溶液を予め最適なものにした。第二の工程において、出願人は前に説明した二工程の手順に変更を加えた。急な変化を用いる代わりに、電流密度を $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の小さな増加分で増大させ、そして $15 \text{ mA} / \text{cm}^2$ になるまで各々の増加分を10~60分間維持した。

【0064】

[0088]この初期のエッチング条件によって、図1Aに示されて図1Bにおける対応する走査型電子顕微鏡(SEM)の画像で示されるようなマクロ多孔質シリコン膜が生成する。理論に拘束されるのではないが、この態様において、フッ化物イオンの数が孔の数よりも多いときに($[F^-] > [h^+]$)、マクロ多孔質シリコンが形成される。電流密度またはHFの濃度を調整することによって、500nmと2 μm の間の平均の細孔直径と10~50 μm の間の厚さを有するMP S F層を形成することができる。この実施例において出願人は、36 μm の厚さのマクロ多孔質シリコン膜を生成させるために、サンプルを $2 \text{ mA} \text{ cm}^{-2}$ において3時間にわたってエッチングした。電流密度を少しずつ増加させる間に、細孔の深さは増大し、そして細孔の先端におけるフッ化物イオンの有効性は低下する($[F^-] < [h^+]$)。フッ化物イオンの供給量が不十分であるとき、 SiF_6^{2-} よりもむしろ二酸化ケイ素が形成し始める。このことは、ひいては、細孔の先端での等方的なエッチングをもたらし、それにより、図1Cと図1Dに示すように、塊状のシリコンとの接点においてさらに多孔質なシリコンの層が生じる。さらに、副生物としての水素が蓄積し、そして細孔の壁に流体力学的圧力(動水圧)を及ぼし始める。ある時点において、支持体の近くの細孔の壁は十分に薄くなり、この流体力学的圧力に耐えることができない。このことにより、図1Eと図1Fにおける対応するSEM画像で例証しそして示すように、塊状のシリコン(支持体)からのMP S Fの分離が生じる。

【0065】

[0089]形成を行った後、MP S Fを伴ったウエーハはエッチング槽から取り出され、メタノールと脱イオン水で洗浄される。次いで、MP S Fは真空中で1時間にわたって乾燥される。乾燥したら、かみそりの刃を用いて自立性の膜を物理的に分離し、そしてシリコンの質量を測定するために秤量することができる。この多段階のリフトオフ手順は信頼できるものであり、MP S Fの全体を塊状の支持体から分離することができる。この漸増する電流密度の増大の使用は二工程プロセスを上回る顕著な改良であった(二工程プロセスにおいてはしばしば、MP S Fの断片が様々な時点において水から除去される)。次いで、このプロセスを塊状のシリコン支持体について繰返すことによって単一のウエーハから多数のMP S Fを生成することができ、これはSiの廃棄量の少ない費用対効果が高いプロセスとなる。

【0066】

[0090]熱分解したPANを伴ったMP S Fの複合材料を形成するために、MP S FはPAN溶液で処理される。100mLのDMFの中に1gのPANを溶解させ、そして60

℃において4時間攪拌することによって、ポリアクリロニトリル（PAN、Mw 150000、Sigma Aldrich）の溶液が作られる。アルゴン雰囲気中で24時間にわたって、このPAN溶液の中に自立性のMPSFを置く。PANが浸透した後、MPSF/PANの膜を550℃になるまで1時間にわたって加熱することによってPANを熱分解する。図2はMPSFへのPANの浸透と熱分解を例証する。アノードのために、出願人は典型的に1.5ミクロンの平均の細孔直径と50ミクロンの厚さを有する自立性のMPSFを製造する。

【0067】

[0091]典型的なMPSF膜の走査型電子顕微鏡（SEM、FEI Quanta 400）の画像を図3に示す。図3Aは多孔質シリコン膜の分離（リフトオフ）を示す。図3Bと図3Cに示すように、電気化学エッチングのプロセスを行う間の電流密度の増大により、リフトオフした膜の裏側における細孔は前側よりもずっと大きい。図3DはPANを伴うMPSFの側面図を示す。図3Eと図3Fは熱分解したPANを伴う自立性のMPSFのSEMの上面図と側面図を示す。

10

【0068】

[0092]PANの浸透を確認するために、X線回折パターン（XRD）を用いて化学的な分析を行った。図3Gに示すように、その結果により、MPSF/熱分解PANについて炭素とシリコンのピークの両方が確認され、また被覆されていないMPSFについてシリコンのピークだけが確認される。

【0069】

[0093]熱分解したPANの特徴づけを行うために、550℃において熱分解する前と後のサンプルについて、減衰全反射フーリエ変換赤外分光法（ATRFTIR）の測定を行った。4000から600（ cm^{-1} ）までの波長のHgCdTe検出器を備えたDigilab FTS 7000について、ATRFTIRスペクトルが得られた。全てのスペクトルは、吸光モードにおける 4 cm^{-1} の公称スペクトル分解能を用いて得られた。サンプル表面の異なる領域における数回の試行について周囲条件と乾燥条件の下で、全ての膜を測定した。最後に、Keithley 2700 Multimeter Intergra Seriesを用いる4点プローブ法によって、サンプルの抵抗率の測定値を測定した。全ての膜について、周囲条件と乾燥条件の下でサンプルの異なる領域について少なくとも7～10回の測定を行った。サンプルの抵抗率の値と測定された厚さを用いて導電率を計算した。

20

30

【0070】

[0094]実施例 1. 2 結果と検討

[0095]被覆されていない自立性のMPSFと熱分解したPANを伴うMPSFのサイクル性能を図4に示す。熱分解したPANを伴うMPSFについて、微量天秤（A&D - HR-202i、分解能 $0.1\text{ }\mu\text{g}$ ）を用いて測定したアノードの総質量は4mgである。C対Siの比率は1：1である。MPSF/熱分解PANについての最初のサイクルの放電容量は 850 mAh/g であり、一方、被覆されていないMPSFは 757 mAh/g である。被覆されていないMPSFは2回のサイクルの後に容量が急速に低下し、10回のサイクルまでに 200 mAh/g となり、そして15回のサイクルまでに完全に機能を失う。熱分解したPANを伴うMPSFについて、最初の4回のサイクルについての放電容量は 1260 mAh/g の放電容量まで増大し、そして20回のサイクルを通して一定のままである。容量のこの初期の増大は多孔質シリコン膜について典型的なものである。

40

【0071】

[0096]ガルバノ静電的なサイクルのデータを分析するとき、充電（リチウム化）と放電（脱リチウム）の容量の間の差異に注目することが重要であり、というのは、これは可逆性（クーロン効率）の指標だからである。熱分解したPANを伴うMPSFについての平均のクーロン効率は最初のサイクルの後に90%を超え、一方、被覆されていないMPSFは4回のサイクルの後に最大で83%に達し、次いで、70%まで低下する。これらの結果は、熱分解したPANはサイクル性とクーロン効率を改善することができることを示している。

50

【0072】

[0097] P A Nについて分析し、そしてリチウムイオン電池のためのアノード材料としてのM P S Fの性能の改善におけるその役割を理解するために、550℃において熱分解する前と後に赤外分光法による測定が行われた。図5を参照されたい。本来のP A Nの赤外スペクトル（挿入図における構造（I）を有する赤の曲線）がその特性I Rピークを明らかにする：炭化水素鎖であるポリマーの主鎖による —CH および CH_2 脂肪族の伸長（stretch）（2800～3000 cm^{-1} ）、ニトリル基の側鎖による $\text{—C}\equiv\text{N}$ の伸長（約2240 cm^{-1} ）、およびポリマーの主鎖による —CH_2 （約1458 cm^{-1} ）および —CH （約1365 cm^{-1} ）の屈曲である。P A Nを熱分解した後、広い脂肪族 —CH および CH_2 の伸長振動ピーク（ピーク1）および明瞭なニトリルのピーク（ピーク2）は明らかにその強さが低下し、一方、 —CH の屈曲によるピークは増大した（黒の曲線）。興味深いことには、スペクトルの中に、1500～1650 cm^{-1} の間の広いピーク（ピーク3）および1265 cm^{-1} における鋭いピーク（ピーク4）のような新たな赤外線帯域が現れたが、これらはそれぞれ $\text{—C}=\text{C}$ および／または $\text{—C}=\text{N}$ および —C—N の官能基にあたるものである。前者のピーク（ピーク3、拡大された右側の挿入図2）における三連ピークの出現は、共役環におけるビニル基の形成を意味する。同様のI R（赤外）スペクトルが、P A NとM P S Fの複合材サンプルの熱分解について得られた。従って、熱分解したサンプルのI R分析は共役の $\text{—C}=\text{C}$ および $\text{—C}=\text{N}$ の連なりが存在することの証拠を与える。

10

【0073】

20

[0098] 上述した結果は、P A Nを熱分解した後の共役鎖に類似する構造、および図5の挿入図で示すような、生成物の提案された反応経路と化学構造を示唆していた以前の研究によって支持される。非局在化 π 電子系を伴う環状ポリマー鎖からなる提案された構造II Iは、顕著な機械的特性と比較的高い導電性を示すために報告された。さらに、初期の研究は、熱分解した後のP A Nの単一共役構造（挿入図の構造II）と二重共役構造（挿入図の構造III）の形成を示唆した。彼らのI Rデータは図5のものに類似することに言及するのが重要であり、それらのデータは $\text{—C}=\text{C}$ および／または $\text{—C}=\text{N}$ および —C—N のピークが出現したことを明らかにしたのであり、熱分解したP A Nにおいて共役環状構造が生じたことを証明している。

【0074】

30

[0099] 上述した結果から、P A Nの熱分解の生成物は（主に）IIとIIIの不均質混合物からなる、と出願人は考えている。その生成物はまた、約2240 cm^{-1} における瞬間的なニトリルのピークと約1458 cm^{-1} における CH_2 の屈曲の出現が依然としてあることから、微量の本来のP A N（I）も含んでいるかもしれない。サンプルを熱分解するのに用いられた時間は比較的短かったので、これは実行可能なことである。さらに、サンプルは550℃まで加熱されたので、熱分解生成物はより導電性の黒鉛炭素をわずかの量で含んでいる可能性もある（このことは初期に報告された）。

【0075】

[00100] リチウムイオン電池に適用可能な幾つかの態様において、P A Nの完全な炭化は必要ではないだろう。理論に拘束されるのではないが、P A NはM P S Fのための良好な結合剤として有用であると考えられる。熱分解したP A Nの導電性を調べるために、550℃で熱分解する前と後のP A Nについて、標準的な4点プローブ測定を行った。要約すると、生来のP A Nの導電率は $9.08 \times 10^{-1} \text{ S/m}$ と測定され、これは550℃で熱分解した後には 2.36 S/m に増大した。この値は、 5 S/cm である熱分解したP A Nの前の導電率に匹敵する。理論に拘束されるのではないが、加熱することによってP A Nの導電率が増大することは、リチウムイオン電池のためのアノード材料としてのM P S Fの性能の改善に寄与すると考えられる。

40

【0076】

[00101] 熱分解したP A Nの多孔質シリコン複合材料はリチウム化を行う間の応力の増大に対して良好に対処することができることを、出願人は観察した。図6に示すように、

50

3回のサイクル後の被覆されていないMPSSFの表面形態（図6A）および熱分解したPANを伴うMPSSFの表面形態（図6B）を比較する。被覆されていないMPSSFは、リチウム化を行う間のシリコンの大きな体積膨張の結果として、亀裂を含む。これらの亀裂は、材料中に蓄積された応力を解放するために形成され、そして集電体との接触損失を引き起こし、その結果、容量とサイクル寿命の低下を招く。熱分解したPANを伴うMPSSFは、3回のサイクルの後に、あるいは20回のサイクルの後（図6C）であっても、観察できるほどの割れを含まない。熱分解したPANはシリコンが膨張する間の応力を解放するものとして作用し、MPSSFの割れおよびその結果としての粉状化を防ぎ、従って、容量と寿命を改善すると思われる。

【0077】

10

[00102]実施例1. 3 要約

[00103]出願人は、リチウムイオン電池のためのアノード材料としての、熱分解したPANを伴うMPSSFを生成させるための費用がかからず簡単なプロセスを実証した。出願人の示した結果は、熱分解したPANを伴うMPSSFは被覆されていないMPSSFよりも良好なサイクル寿命を有することを示す。熱分解したPANは、導電性の増大を含めた多くの利益を与える。この構造は、大規模化を容易にするものとして、最新の薄膜加工技術と互換性のある加工工程を用いて製作することができる。

【0078】

[00104]実施例2. マクロ多孔質シリコンの膜と微粒子の製造

[00105]実施例2. 1 マクロ多孔質シリコンの膜の製造

20

[00106]単結晶の(100)方位p型シリコンウエーハ(14~22オーム-cm、Silteronix)の電気化学エッチングにより、48%のHF/DMF水溶液の1:10(v/v)電解液中で2mA/cm²の一定の電流密度を4時間にわたって適用することによって、マクロ多孔質シリコンのサンプルを調製した。結晶質のシリコン支持体から自立性のマクロ多孔質シリコン膜を除去するために、多段階のリフトオフプロセスを用いた。次いで、全ての残留物質を取り除くために、自立性で水素を末端基とする多孔質シリコン膜をメタノールと脱イオン水を用いてすすぎ洗いをした。すすぎ洗いの後、サンプルを超音波によって破碎し、それによりマイクロサイズのマクロ多孔質シリコンの微粒子を合成した。

【0079】

[00107]実施例2. 2 マクロ多孔質シリコンの微粒子の製造

30

[00108]1mlのジメチルホルムアミド(DMF、Sigma Aldrich)の中に入れた100mgの自立性のマクロ多孔質シリコン(MPS)を超音波処理することによって、マイクロサイズのマクロ多孔質シリコンの微粒子を製造した。2mlのDMFの中に100mgのポリアクリロニトリル(PAN、Sigma Aldrich)を、60℃において攪拌しながら4時間にわたって溶解させた。次いで、同じ温度において6時間にわたって攪拌することによって、PANの溶液を前に調製したマイクロサイズのマクロ多孔質シリコンの微粒子と1:1、3:2、7:3、4:1および9:1の比率で混合した。スラリーをステンレス鋼の箔に被覆し、そしてアルゴンの存在下で550℃で数時間にわたって加熱した。

【0080】

[00109]実施例3 アノード材料としてのマクロ多孔質シリコンマイクロ微粒子の使用

40

[00110]この実施例において出願人は、マクロ多孔質シリコン微粒子(MPSP)を合成するための廉価な方法について報告する。ポリアクリロニトリル(PAN)と混合して熱分解すると、MPSPはリチウムと合金化して、それにより500回以上のサイクルにわたって1000mAhg⁻¹の容量を発揮する。熱分解したPANを伴うこれらのスポンジ状のMPSPを用いることの利点は、リチウム化する間にシリコンの体積膨張に細孔が適応できて、また多数回の充電と放電のサイクルを通して大量のリチウムイオンを合金化することができることである。その低コストの加工と結びついたこの性能は、リチウムイオン電池のための競争力のあるアノード材料である物質をもたらす。

【0081】

[00111]具体的には、この実施例において出願人は、グラム量のマクロ多孔質シリコン

50

微粒子 (M P S P) を生成するために用いることのできる廉価な湿式エッチング加工技術を報告する。熱分解したポリアクリロニトリル (P A N) と組み合わせると、M P S P は 5 5 0 回以上のサイクルにわたって $1 0 0 0 \text{ mA h g}^{-1}$ の安定した容量で循環することができる。

【0082】

[00112] 実施例 1 において出願人は、リチウムイオン電池のためのアノードとしての自立性のマクロ多孔質シリコン膜の開発について開示した。これらの膜は、制御可能な細孔直径を有する大きな表面積対体積の比率を提供する。しかし、これらの膜は、材料としてのスラリーとロールツーロール法 (roll to roll processing) を用いる現行の電池加工技術に簡便に組み込むことができない。より加工性の高い材料を設計するために、出願人は、標準的な被覆技術で加工することのできるスラリーを形成するために、膜の構造から P A N または任意の結合剤と組み合わせることのできる微粒子の構造に変えた。

【0083】

[00113] M P S P は自立性のマクロ多孔質シリコン膜から合成される。前に説明したように、自立性のマクロ多孔質シリコン膜は、プライムグレードの、ホウ素をドーブした p 型の (1 0 0) シリコンウエーハ (Siltronix Corp) を 4 8 % のフッ化水素酸 (H F、Sigma Aldrich) とジメチルホルムアミド (D M F、Sigma Aldrich) の中で室温で 2 mA c m^{-2} の一定の電流密度 (Agilent 電力源 (E3612A) によって供給されるもの) において電気化学的にエッチングすることによって合成される。多段階リフトオフ法は、5 0 n m を超える細孔直径を有する 1 0 ~ 2 0 0 ミクロンのオーダーの厚さの自立性のマクロ多孔質シリコン膜を製作するために用いられる。生成した自立性の多孔質シリコンは、 $2 0 \text{ mA} / \text{c m}^2$ の高い電流密度を適用することによって塊状のシリコンから分離される。リフトオフ (分離) を行った後、自立性のマクロ多孔質シリコン膜は超音波を用いて破碎され、それによりマイクロ微粒子が生成する。次いで、マクロ多孔質シリコンのマイクロ微粒子は P A N と混合され、そして 6 0 °C において 4 時間にわたって攪拌される。スラリーはドロップキャスト法を用いて 2 5 μ m の厚さのステンレス鋼の箔 (Alfa Aesar) に被覆され、それによりアノードが形成される。被覆した後、アノードはアルゴンの雰囲気中で 5 5 0 °C の温度で 1 時間にわたって熱分解される。図 7 A は、自立性のマクロ多孔質シリコン膜の調製、M P S P を形成するための音波処理、および熱分解した P A N との M P S P の組み合わせを例示する。湿式エッチング法の利点は、費用のかかる真空プロセスまたは堆積プロセスを必要としないことである。

【0084】

[00114] 図 7 B は自立性のマクロ多孔質シリコン膜、マクロ多孔質シリコンのマイクロ微粒子、および熱分解した P A N と組み合わせた微粒子についての対応する走査型電子顕微鏡写真 (S E M) の画像を示す。図 7 B から、微粒子はマクロ多孔質シリコン膜の乱雑な断片であることが明らかである。重要なことは、同じ質量のシリコンについて、図 7 C に示す出願人のマクロ多孔質シリコン微粒子と比較して、(未処理のシリコンウエーハを音波処理することによって形成される) 破碎したシリコンはずっと小さな容積を有することである。比較のために、マクロ多孔質シリコンのマイクロ微粒子と破碎したシリコンのマイクロ微粒子 (図 8 A と図 8 B に示す S E M) の比表面積が、ブルナウアー・エメット・テラー (B E T) 法を用いて窒素の吸着によって測定される (図 8 C に示す等温線)。

【0085】

[00115] B E T 等温線についての古典的な記述によって、マクロ細孔 (> 5 0 n m、タイプ II)、メソ細孔 (2 n m > および < 5 0 n m、タイプ IV) およびマイクロ細孔 (< 2 n m、タイプ I) が区別される。図 8 C における吸着と脱着の等温線は、わずかなマイクロ細孔に対応する低い圧力での弱い吸収とマクロ細孔の存在を示唆する高い圧力での急勾配の吸着曲線を示す。等温線はまた、単層が完成した後の不明確な多層の形成も示している。このようなパターンは、広い分布の細孔サイズを有する吸着剤において典型的に見いだされる。最初の屈曲の近く (約 $1 0 \text{ c c} / \text{g}$) において単層が完成し、それに続いて連続する層において吸着が起こる。

【0086】

[00116]マクロ多孔質シリコンのマイクロ微粒子のBET表面積は $46.85 \text{ m}^2 (\text{STP}) \text{ g}^{-1}$ (± 0.12)であり、一方、破碎したシリコンのマイクロ微粒子は $0.71 \text{ m}^2 (\text{STP}) \text{ g}^{-1}$ ($\pm 0.08 \text{ m}^2 / \text{g}$)の表面積を有する。2つの微粒子の物理的な寸法は類似しているけれども、マクロ多孔質シリコンの表面積の方が40倍大きく、これは高度に多孔質なシリコンの構造を示す。

【0087】

[00117]熱分解したPANを伴う場合と伴わない場合のマクロ多孔質シリコンのマイクロ微粒子を比較する化学的な特徴づけが、エネルギー分散型X線分光分析(EDX)、X線回折(XRD)およびX線光電子分光分析(XPS)を用いて行われる。図9を参照されたい。熱分解したPANを伴うMPSPのEDXとXRDは炭素とシリコンの特徴だけを示し、材料中で炭化シリコンが形成されていないことと無視できる不純物を示している。図9Aと図9Bを参照されたい。両方法はこれらの材料についての同一のシリコンのピークを示している。XRDから、熱分解したPANを伴うMPSPは弱くて広い回折ピーク $2\theta = 25.96^\circ$ を示し、これは乱雑な炭素構造の特徴である。XPSは、マクロ多孔質シリコンと熱分解PANのマイクロ微粒子との複合材料の最外表面の組成を明らかにしている。図9Cを参照されたい。XPSの分析は、主要なピークが炭素(C1s)、酸素(O1s)、窒素(N1s)およびシリコン(Si2sおよびSi2p)によるものであることを示している。図9Dと図9Eは炭素(C1s)と窒素(N1s)の元素についての高分解能のスキンを示す。C1sスペクトルにおける 284.5 eV での単一で対称のピークは、炭素が形成するC-C結合およびC-H結合によるものである。C-Cのピークに加えて、 286.2 eV でのC-Nに相当するピークが存在する。出願人による結果は、PANは構造の転移を受けてシリコンのための結合剤および導電性のマトリックスの両者として作用することのできる共役鎖構造を形成することを教示する先行する研究によって裏づけられている。

【0088】

[00118]半電池を用いる室温でのガルバノ静電的サイクルを用いて、マクロ多孔質シリコンのマイクロ微粒子の電気化学的な特徴を検査する。アノードとしてのマクロ多孔質シリコンのマイクロ微粒子と対極としてのリチウム箔を用いて、2電極の試験セル(Hosen)が組み立てられる。出願人は、表1に示すように、マクロ多孔質シリコンのマイクロ微粒子(MPSP)と熱分解PANの比率を最適にするための実験を行った。

【0089】

【表1】

表1：性能について試験されたMPSP: PANの様々な質量比率（およびそれらの対応する理論容量）

サンプル	MPSP: PANの 比率	MPSPの理論容量 (mAhg ⁻¹)	1000 mAhg ⁻¹ の 放電容量におけるサイクル数
A	9:1	3221	30
B	4:1	2863	170
C	7:3	2504	170
D	3:2	2147	123

【0090】

[00119]試験した全てのサンプルの質量は $2 \text{ mg} / \text{cm}^2$ である。サイクル寿命を増大

させるために、出願人は、全てのサンプルについて $1 \sim 0.01 \text{ V}$ の間で 1000 mAh g^{-1} の一定の充電容量において充電と放電を行った。出願人は充電容量を限定したが、その理由は、シリコンの中にインターカレーションする（挿入する）リチウムの量を制御することによってシリコンの体積膨張を制限することができることを先行する研究が教示しているからである。これにより電池のサイクル能を大きく改善することができる。先行する研究はまた、シリコンのインターカレーションを最大の比容量の $30\% \sim 50\%$ の間に制限することによってサイクル寿命が延びることを見いだしている。先行する研究はまた、シリコンのマイクロ粒子とナノ粒子を一定の充電容量において充電することによってアノードのサイクル能が増大しうることを見いだしている。このことはまた、アノードにインターカレーションしうるリチウムの量をカソードが制限する傾向がある場合に、リチウムイオン電池の商業的な適用においても典型的なことである。

10

【0091】

[00120] サンプル A、B、C および D のサイクル性能を比較する。図 10A を参照されたい。サンプル A および D と比較してサンプル B および C は良好な性能を有する。PAN を熱分解すると、それは結合剤ならびに導電性物質として作用すると考えられる。サンプル A のサイクル性能は、MPSP のための構造的な支援を与えるのに十分なほどの PAN が存在せず、また導電性物質が欠如していて、それによりこのサンプルは 30 回のサイクルの後に役に立たなくなることを示している。サンプル D は MPSP に対して多くの PAN を含む。それは 100 回のサイクルを超えて機能することができるが、しかし一定の充電容量は 120 回のサイクルの後に低下し始め、これはおそらく、アノードがその理論容量の最大のパーセント（ 47% ）で循環し、その結果、アノードが早く劣化するという事実のためである。サンプル B および C は MPSP と PAN の最適な比率を有する。これら両サンプルは 200 回のサイクルを超えて機能することができて、170 回のサイクルの後に全充電容量が 30% 低下する。

20

【0092】

[00121] 図 10B は、最適化されたサンプル C について、熱分解した PAN を伴う場合の、マクロ多孔質シリコン微粒子と破碎したシリコン微粒子の電気化学的性能を比較するものである。最初の 2 回のサイクルについて、多孔質シリコンのマイクロ微粒子（MPSP）と非孔質シリコンのマイクロ微粒子（NPSP）は、 $0.07 \sim 1 \text{ V}$ の間で $200 \mu \text{A cm}^{-2}$ において充電と放電を行った。3 回のサイクルの後、 1200 mAh g^{-1} の一定の充電容量において $0.01 \sim 1 \text{ V}$ の間で電池の充電と放電を行った。MPSP は 150 回のサイクルの後に 99% の平均の放電容量を保持する良好なサイクル安定性を示し、これは破碎したシリコンのマイクロ微粒子よりもずっと良好であった。

30

【0093】

[00122] 炭化した PAN を伴うシリコンのマイクロ粒子（ $8 \mu \text{m}$ と $15 \mu \text{m}$ の直径のもの）と CVD による Si の均一な被覆は不十分なサイクル能を有することを、先に示した。出願人はまた、図 10B における褐色の線で示すように、破碎したシリコン微粒子についても同様の観察を行った。

【0094】

[00123] 興味深いことに、サンプル A～D について、図 10C において $C/5$ の速度（rate）における電圧分布によって示されるように、全電圧範囲は最初は用いられていない。特に、サンプル C について、最初の 10 回のサイクルについては、低い遮断電圧がそれぞれのサイクルとともに増大しつづける。10 回のサイクルの後、この材料は $C/5$ において 100 mV の近くで 1000 mAh g^{-1} の充電容量に達する。この材料は 170 回のサイクルにわたってこれらの限界の間で充電と放電が成される。電池が 170 回のサイクルにおいてその低い方の遮断電圧（ 0.01 V ）に達すると、容量は低下し始める。このことは、その低い遮断電圧に達すると材料の劣化が起こることを示している。

40

【0095】

[00124] 図 10D はマクロ多孔質シリコンのマイクロ微粒子についての 1 回目と 2 回目のサイクルに対する微分容量曲線を示す。リチウム化（Li の挿入）が行われる間の 1 回目

50

のサイクルについての微分容量曲線は、0.23 Vから0.08 Vまでの1つだけの広いピークを示し、これは結晶質の Li_xSi の非晶質である $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ への相転移によるものである。脱リチウム（ Li の抜き取り）が行われる間について、0.3 Vと0.47 Vにおける微分容量のピークは異なる非晶質の Li_xSi 相の間での相転移によるものである。しかし、このような広いピークはサイズが20 nm未満の極めて小さな微結晶についても観察される。従って、出願人はナノサイズの Li_xSi 微結晶が存在する可能性を除外することはできない。2回目のサイクルについてのリチウム化は0.24 Vにおける余分のピークを示し、これは非晶質の Si-Li 相の高い電圧でのリチウム化に相当する。他のピークは0.05 Vにおいて前に報告したが、これはこの系においては存在せず、その原因は、一定の充電容量による最初の200回のサイクルについての低い遮断電圧（ $>100\text{ mV}$ ）における材料のリチウム化に帰することができる。1回目のサイクルの後の脱リチウムピークの高さの増大は、 Li の抜き取りの動力学上の改善を示す。

10

【0096】

[00125]先に報告したように、MPSPは、破碎したシリコンのマイクロ微粒子ならびにシリコンのマイクロ粒子やナノ粒子と比較して、高い容量と大きなサイクル寿命を有する。非孔質の材料と比較したときのマクロ多孔質材料のより良好な性能はその多孔性のためであり、その性質はリチウムと合金化するときにシリコンの体積膨張に良好に適応することができる。破碎したシリコンのマイクロ微粒子とマクロ多孔質シリコンのマイクロ微粒子についての50回のサイクルの後のそれぞれのSEM画像を図11Aと図11Bに示す。破碎したシリコンは大きな観察できる亀裂を有し、一方、マクロ多孔質シリコンは観察できる細孔を有する。

20

【0097】

[00126]材料のサイクル寿命を増大させるために、出願人は、フッ素化炭酸エチレン電解質（FEC）を伴う最適化したサンプルCを試験した。サンプルCについて試験をした電極の質量は 2 mg cm^{-2} であり、また、これは約 2500 mAh g^{-1} の理論容量を有する。サンプルCについて、フッ素化した電解質を用いることによって、1~0.01 Vの間で $C/5$ と $C/2$ の速度（rate）において 1000 mAh g^{-1} の一定の充電容量において充電と放電を行う。

【0098】

[00127]図12Aは $C/2$ のサイクル速度におけるMPSPの放電容量とクーロン効率対サイクル数を示す。 $C/5$ のサイクル速度におけるMPSP/PPAN複合材料の容量とクーロン効率対サイクル数は、図12Aの挿入図で示す。1回目のサイクルについてのクーロン効率は低い（ $C/2$ において50%、 $C/5$ において82%）。3回目のサイクル以降についてクーロン効率は99%を超え、そして $C/2$ において550回のサイクルにわたって比較的安定して維持される。最初のサイクルでのクーロン効率の低下は、固体電解質の境界面（SEI）の形成と関係している。

30

【0099】

[00128]図12BはサンプルCの電圧分布を示す。サンプルA~Dについて用いたのと同じ一定の充電容量の試験を用いると、フッ素化電解質（FEC）を伴うMPSP/PPAN複合材料は非フッ素化電解質と比較して充電電圧の範囲の変化がずっと遅い（図10C）。図12Bにおける電圧分布は、フッ素化電解質についての充電電圧は500回のサイクルの後であっても極めて緩慢に低下していることを示す。

40

【0100】

[00129]これらの結果は、熱分解したPANを伴うMPSPは高い多孔度を有し、この特質により、シリコンのリチウム化に関連する体積膨張に適応することができることを示す。その安定性と比容量は、報告されたシリコンのマイクロ構造体やナノ構造体と同等であるか、あるいはそれらよりも良好であることもある。大量の活物質についての低コストの加工法と組み合わせると、MPSPはエネルギー貯蔵の状況を一変させる可能性を有している。

【0101】

50

[00130] 実施例 3. 1 サンプルの調製

[00131] 塊状のシリコン支持体からマクロ多孔質シリコンマイクロ構造の自立性の膜を除去するために、多段階のリフトオフプロセスを用いる。次いで、全ての残留物質を取り除くために、自立性で水素を末端基とする多孔質シリコン膜をメタノールと脱イオン水を用いてすすぎ洗いした。10 ml のジメチルホルムアミド (DMF、Sigma Aldrich) の中に入れた 1 g の自立性のマクロ多孔質シリコン (MPS) を超音波処理 (Branson 1210R-dth、80 W、47 KHz) することによって、マクロ多孔質シリコンの微粒子を合成する。10 ml の DMF の中に 1 g のポリアクリロニトリル (PAN、Sigma Aldrich) の溶液を、60 °C において攪拌しながら 4 時間にわたって溶解させた。次いで、同じ温度において 6 時間にわたって攪拌することによって、PAN の溶液を前に調製したマクロ多孔質シリコンの微粒子と 3 : 2、7 : 3、4 : 1 および 9 : 1 の比率で混合する。スラリーを 25 μm の厚さのステンレス鋼の箔 (Type、304 Alfa Aesar) に被覆し、そしてアルゴン雰囲気の下で 550 °C で 1 時間にわたって加熱する。

【0102】

[00132] 実施例 3. 2 サンプルの特徴づけ

[00133] マクロ多孔質シリコンのマイクロ微粒子と PAN の重量 % を、精密化学天秤 (AND HR-202i、A&D company) を用いることによって見積もった。PAN を熱分解した後に、同じ化学天秤によって活物質の質量を見積もった。30 Kv において 1.2 nm の分解能を有して EDX 検出器を備えた Quanta 400 ESEM (FEI) を用いることによって、SEM と EDAX の観察を行った。入射モノクロメータと縦形 θ / θ ゴニオメータを備えた Rigaku D/Max Ultima II Powder を用いて、XRD の検査を行った。この装置においては Cu 放射線の $K\alpha 1$ 成分だけを用い、それにより収集した粉末回折データの全体的な質を改善した。40 Kv の加速電圧、40 mA の電流および 0.02 の 2θ 間隔を選択した。XRD データの分析は JADE ソフトウェア (Materials Data Inc.) によって行った。PHI Quanta 走査 X 線マイクロプローブによって表面の分析を行った。エレメンタルスキャンについてのパスエネルギーは 26.0 eV で、サーベイスキャンについては 140.0 eV であった。X 線源は単色 Al $K\alpha$ (1486.7 eV) で、ビームサイズは 200 μm であった。Micromeritics からの ASAP 2012 表面積測定装置を用いて、0.0001 ~ 0.99 P/P₀ の相対圧力の範囲で 77 K において窒素の吸着と脱着の等温線を集めた。250 mg のサンプルを真空下で 24 時間にわたって乾燥した後、秤量とガス収着度の測定を行う前に、250 °C において窒素ガスの流れの下で 12 時間にわたってサンプルのガス抜きを行った。多点ブルナウアー-エメット-テラー (BET) の計算を行うために、0.01 から 0.08 までの相対圧力範囲 P/P₀ を用いた。

【0103】

[00134] 実施例 3. 3 電気化学的な試験

[00135] 全ての電気化学的な測定のために、3 電極および 2 電極の電気化学電池 (Hosen Test cell、Hohsen Corp. Japan) を用いた。マクロ多孔質シリコンマイクロ微粒子 / PAN の複合材料のスラリーをステンレス鋼の上にドロップキャストし、そして Ar 雰囲気において 550 °C で熱分解することによって、作用電極を製作した。対電極としてリチウム箔 (厚さ 0.75 mm、Alfa Aesar) を用いた。隔離板として、電解液で湿潤させた単層ポリプロピレン膜 (Celgard 2400) を用いる。用いた電解質は、1 : 1 の比率 (w/w) のエチレンカーボネート : ジエチルカーボネート (Ferro Corporation) と 1 : 1 の比率 (w/w) の FEC (Ferro Corporation) : ジメチルカーボネート (Sigma Aldrich) の中の 1 M の LiPF₆ であった。アノード材料は電池に組み立てる前に空気に曝露されなかった。全ての電池は、アルゴンを満たしたグローブボックス (5 ppm 未満の酸素と水、Vacuum Atmospheres Co.) の中で組み立てられた。Arbin Instruments の BT2000 を用いて電気化学試験を行う。我々のアノード材料は、一定の充電容量 (CC) について C/5 と C/2 において Li/Li⁺ に対して 0.01 V と 1 V の間で充電と放電が行われた。クーロン効率は 100 % (脱リチウムの容量 / リチウム化の容量) として計算された。

【0104】

10

20

30

40

50

[00136]Sigma Aldrichから購入した市販のシリコンナノ粒子 ($< 100 \text{ nm}$) と塊状のシリコンマイクロ微粒子についてBETも行われる。塊状のシリコンマイクロ微粒子の表面積はマクロ多孔質シリコンマイクロ微粒子と比較してかなり小さい。SEM画像はマクロ多孔質シリコンだけを示し、tプロットはマイクロ多孔質マイクロ粒子の存在を示す。マクロ多孔質シリコンマイクロ微粒子についてのBET表面積がシリコンナノ粒子と比較される。両者のBET表面積の計算を、 0.01 から 0.08 までの同じ相対圧力範囲 P/P_0 において行った。マクロ多孔質シリコンマイクロ微粒子についてのBET表面積は $46.84 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、一方、シリコンナノ粒子については $34.86 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。マイクロ微粒子の多孔性のために、マクロ多孔質の表面積はシリコンナノ粒子の表面積よりも大きい。

10

【0105】

[00137]実施例4 さらなる特徴づけ

[00138]この実施例は、前に説明した様々なマクロ多孔質シリコン膜とマクロ多孔質シリコン粒子のさらなる特徴づけを与える。一つの実験において、前に実施例1で説明したように、出願人はマクロ多孔質シリコン膜 (MPSF) の中にPANを浸透させた。次いで、PANを不活性アルゴン雰囲気の中で 550°C において炭化させた。図13は金属で被覆した多孔質シリコンのサンプルと比較したときの多孔質シリコン/炭化PAN複合材料のサイクル性能を示す。スラリーを浸透および被覆する前と後のMPSFの質量を測定した。活性層の質量を計算し、そして被覆の質量に加えた。この実験に関する追加のデータを実施例1と図4に示す。

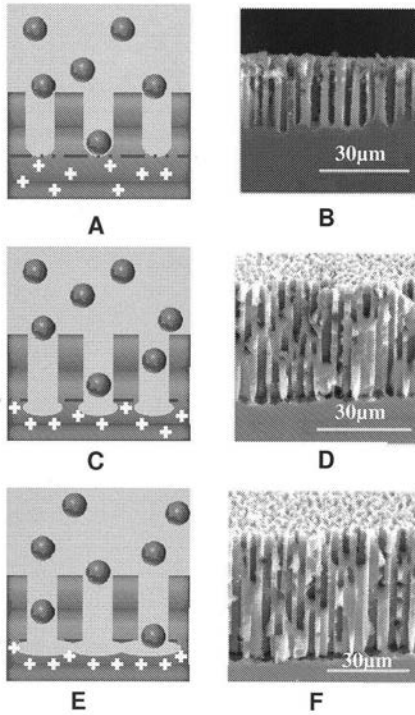
20

【0106】

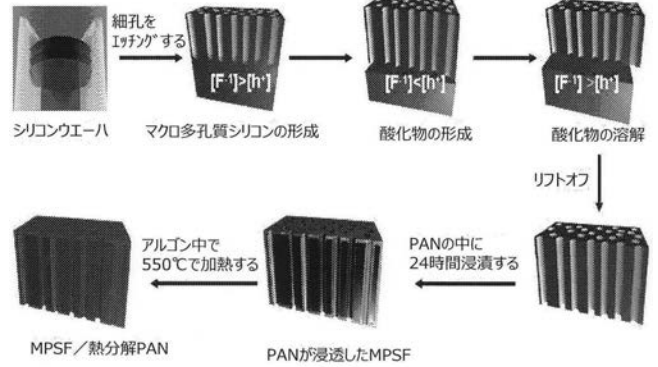
[00139]さらに詳しく説明しなくても、当業者であれば、本明細書の説明を用いて本発明を最大限に利用することができると思う。ここで説明した態様は例示のものであって、この開示の残りのものをいかなるやり方でも制限しないと解釈されるべきである。実施態様が示され、そして説明されたが、それらの多くの変形や修正が、本発明の精神と教示から逸脱することなく当業者によって成され得る。従って、保護の範囲は上で示した記載によっては制限されず、それは特許請求の範囲によってのみ制限され、その保護の範囲には特許請求の範囲の主題の全ての同等物も含まれる。ここで挙げた全ての特許、特許出願および刊行物の開示は、本明細書で示したものと一致してそれを補足する手順上の詳細またはその他の詳細を提供する限り、本明細書に参考文献として取り込まれる。

30

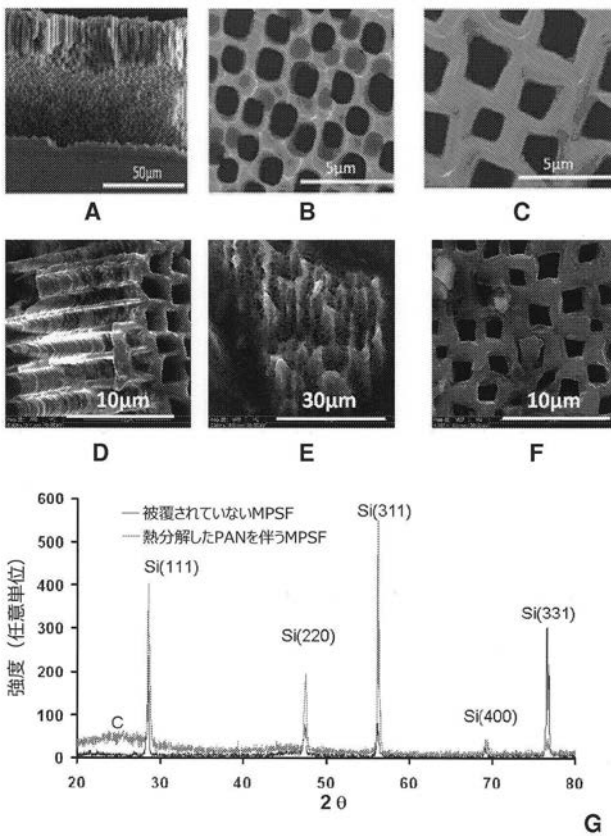
【図 1】



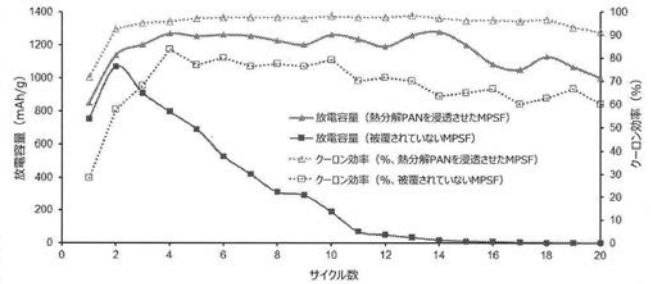
【図 2】



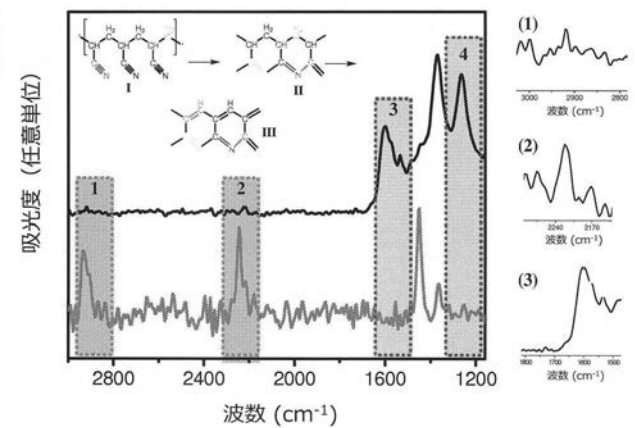
【図 3】



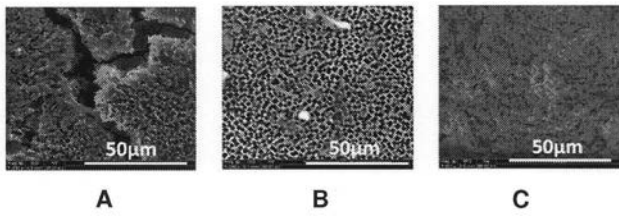
【図 4】



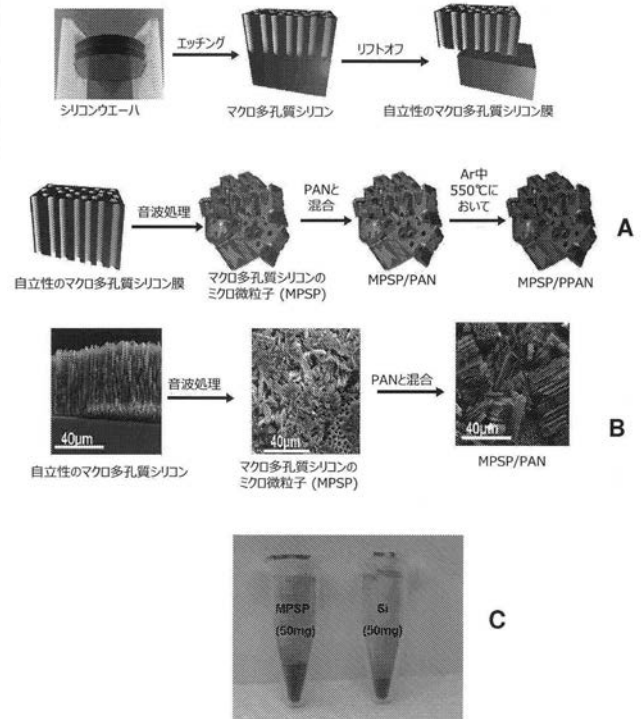
【図 5】



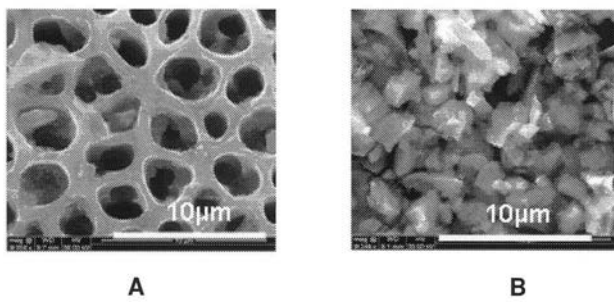
【図 6】



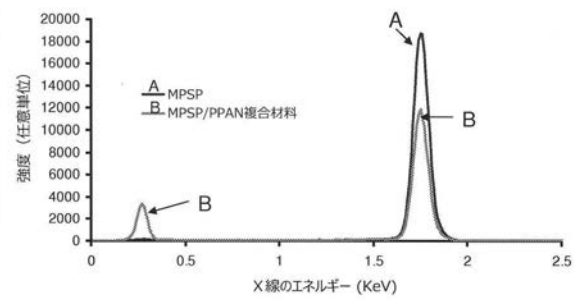
【図 7】



【図 8】

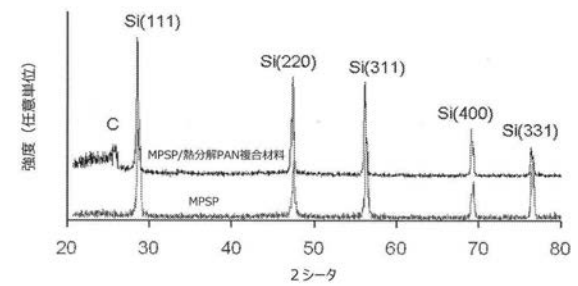


【図 9 A】

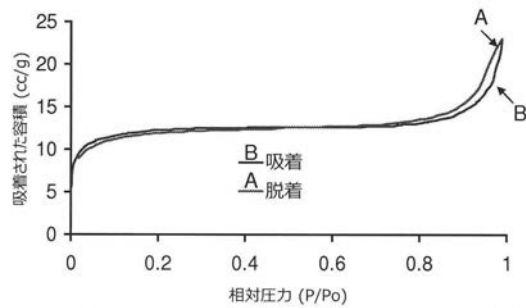


A

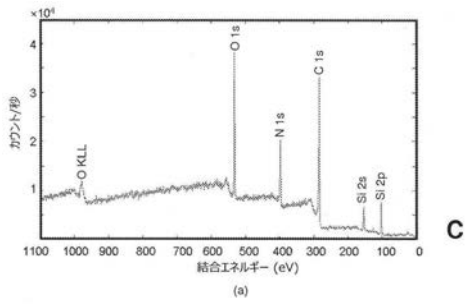
【図 9 B】



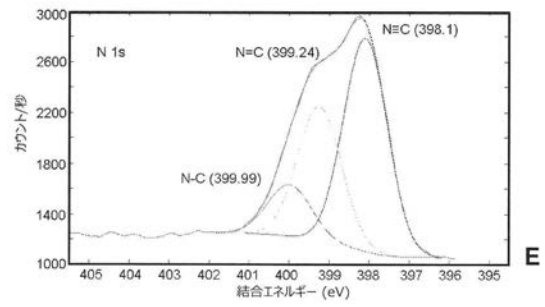
B



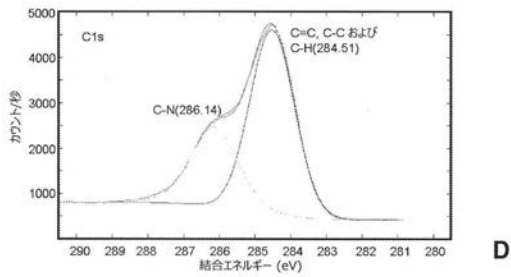
【図 9 C】



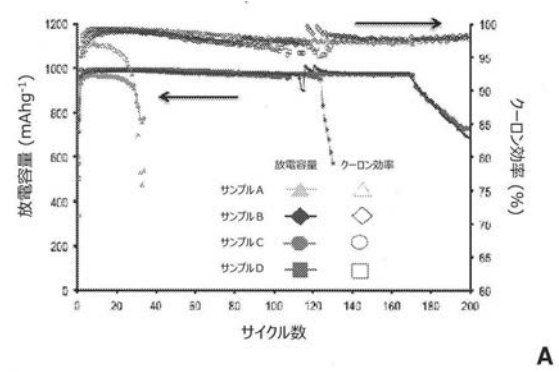
【図 9 E】



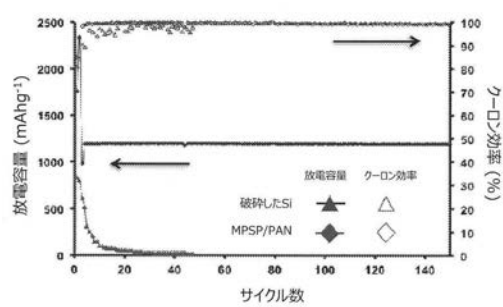
【図 9 D】



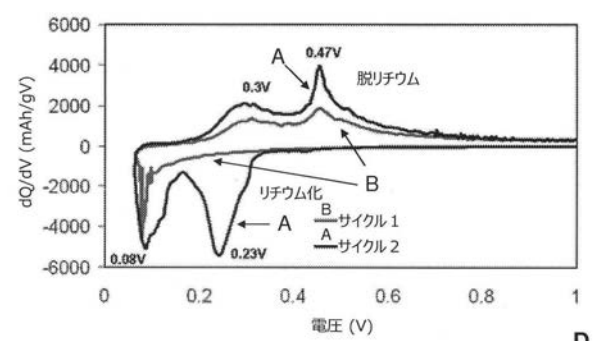
【図 10 A】



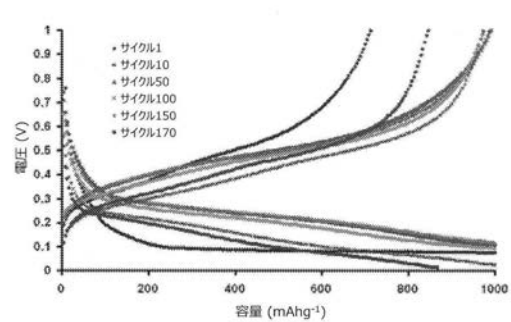
【図 10 B】



【図 10 D】

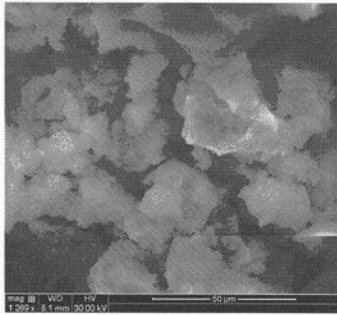


【図 10 C】

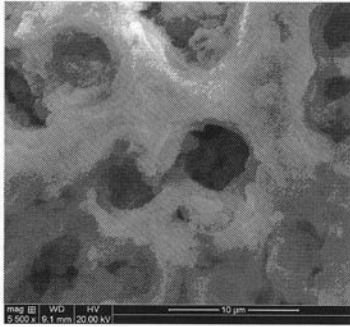


C

【図 1 1】

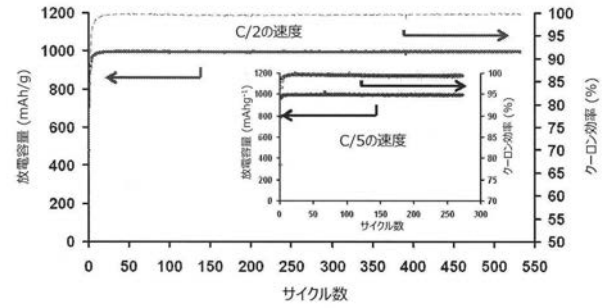


A

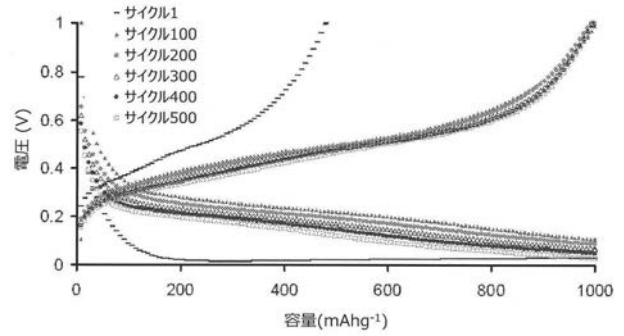


B

【図 1 2】

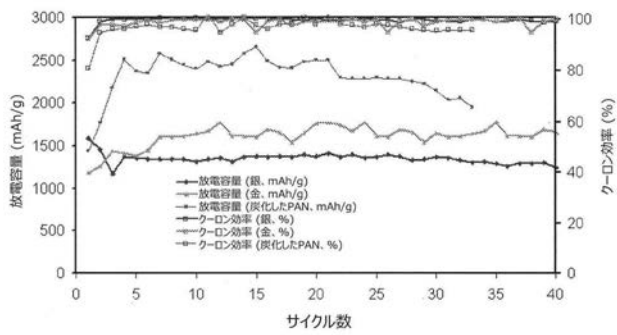


A



B

【図 1 3】



【手続補正書】

【提出日】平成29年4月10日(2017.4.10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0106

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0106】

[00139]さらに詳しく説明しなくても、当業者であれば、本明細書の説明を用いて本発明を最大限に利用することができると思う。ここで説明した態様は例示のものであって、この開示の残りのものをいかなるやり方でも制限しないと解釈されるべきである。実施態様が示され、そして説明されたが、それらの多くの変形や修正が、本発明の精神と教示から逸脱することなく当業者によって成され得る。従って、保護の範囲は上で示した記載によっては制限されず、それは特許請求の範囲によってのみ制限され、その保護の範囲には特許請求の範囲の主題の全ての同等物も含まれる。ここで挙げた全ての特許、特許出願および刊行物の開示は、本明細書で示したものと一致してそれを補足する手順上の詳細またはその他の詳細を提供する限り、本明細書に参考文献として取り込まれる。

(1) 多孔質シリコン膜の調製方法であって、次の工程：

シリコン材料をエッチングすること、このとき、エッチングすることはシリコン材料がある電流密度に曝露することを含み、そして、エッチングすることによってシリコンの支持体の上に多孔質なシリコンの膜が形成される；および

シリコンの支持体から多孔質シリコン膜を分離すること、このとき、分離することは電流密度を連続して増加するようにして徐々に増大させることを含む；を含む前記方法。

(2) シリコン材料がシリコンウエーハを含む、(1)に記載の方法。

(3) シリコン材料をエッチングすることが酸を使用することをさらに含む、(1)に記載の方法。

(4) 酸がフッ化水素酸を含む、(3)に記載の方法。

(5) 分離工程を行う間に電流密度を徐々に増大させることが、1回の連続した増加当りに約 $1 \sim 2 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で電流密度を増大させることを含む、(1)に記載の方法。

(6) 分離工程を行う間に電流密度を徐々に増大させることが、少なくとも $5 \sim 10$ 回の増加について1回の連続した増加当りに約 $1 \sim 2 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で電流密度を増大させることを含む、(5)に記載の方法。

(7) 形成される多孔質シリコン膜が、約1ナノメートルから約5マイクロメートルまでの間の直径を有する多数の細孔を含む、(1)に記載の方法。

(8) 多数の細孔が、約500ナノメートルから約3マイクロメートルまでの間の直径を有する、(7)に記載の方法。

(9) 形成される多孔質シリコン膜が、約10マイクロメートルから約200マイクロメートルまでの範囲の厚さを有する、(1)に記載の方法。

(10) 形成される多孔質シリコン膜が、この多孔質シリコン膜の厚さの少なくとも約50%に及ぶ細孔を有する、(1)に記載の方法。

(11) 形成される多孔質シリコン膜が、この多孔質シリコン膜の厚さの全体に及ぶ細孔を有する、(1)に記載の方法。

(12) 多孔質シリコン膜を結合物質と組み合わせる工程をさらに含む、(1)に記載の方法。

(13) 結合物質が、結合剤、炭素材料、ポリマー、金属、添加剤、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、(12)に記載の方法。

(14) 結合物質がポリマーを含む、(12)に記載の方法。

(15) ポリマーが、ポリアクリロニトリル(PAN)、二フッ化ポリビニリデン(PVDF)、ポリアクリル酸(PAA)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、および

これらの組み合わせからなる群から選択される、(14)に記載の方法。

(16) 結合物質が、炭化されている、(12)に記載の方法。

(17) 結合物質が、炭化したポリアクリロニトリルを含む、(12)に記載の方法。

(18) 多孔質シリコン膜を分裂させて粒子にする工程をさらに含む、(1)に記載の方法。

(19) 分裂させることによって約1 μm から約50 μm までの直径を有する粒子を形成する、(18)に記載の方法。

(20) 分裂させることが、物理的な粉碎、破碎、音波処理、超音波破壊、微粉碎、超音波微粉碎およびこれらの方法の組み合わせのうちの少なくとも1つによって行われる、(18)に記載の方法。

(21) 多孔質シリコン粒子の調製方法であって、次の工程：

シリコン材料をエッチングすること、このとき、エッチングすることはシリコン材料がある電流密度に曝露することを含み、そして、エッチングすることによってシリコンの支持体の上に多孔質なシリコンの膜が形成される；

シリコンの支持体から多孔質シリコン膜を分離すること、このとき、分離することは電流密度を連続して増加するようにして徐々に増大させることを含む；および

多孔質シリコン膜を分裂させて粒子にすること；

を含む前記方法。

(22) シリコン材料がシリコンウエーハを含む、(21)に記載の方法。

(23) エッチングすることがフッ化水素酸を使用することを含む、(21)に記載の方法。

(24) 分離工程を行う間に電流密度を徐々に増大させることが、少なくとも5～10回の増加について1回の連続した増加当りに約1～2 mA/cm^2 で電流密度を増大させることを含む、(21)に記載の方法。

(25) 多孔質シリコン粒子を結合物質と組み合わせる工程をさらに含む、(21)に記載の方法。

(26) 結合物質が、結合剤、炭素材料、ポリマー、金属、添加剤、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、(25)に記載の方法。

(27) 結合物質がポリマーを含む、(25)に記載の方法。

(28) ポリマーが、ポリアクリロニトリル(PAN)、二フッ化ポリビニリデン(PVDF)、ポリアクリル酸(PAA)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、(27)に記載の方法。

(29) 結合物質が、炭化されている、(25)に記載の方法。

(30) 結合物質が、炭化したポリアクリロニトリルを含む、(25)に記載の方法。

(31) 分裂させることによって約1 μm から約50 μm までの直径を有する多孔質シリコン粒子を形成する、(21)に記載の方法。

(32) 分裂させることが、物理的な粉碎、破碎、音波処理、超音波破壊、微粉碎、超音波微粉碎およびこれらの方法の組み合わせのうちの少なくとも1つによって行われる、(21)に記載の方法。

(33) 形成される多孔質シリコン粒子が、約1ナノメートルから約5マイクロメートルまでの間の直径を有する多数の細孔を含む、(21)に記載の方法。

(34) 多数の細孔が、約500ナノメートルから約3マイクロメートルまでの間の直径を有する、(33)に記載の方法。

(35) リチウムイオン電池用のアノード材料であって、次の要素：

多数の細孔を有する多孔質シリコンの膜；および

多孔質シリコンの膜と結びついた結合物質、このとき、結合物質は結合剤、炭素材料、ポリマー、金属、添加剤、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される；を有するアノード材料。

(36) 多数の細孔が、約1ナノメートルから約5マイクロメートルまでの間の直径を有する、(35)に記載のアノード材料。

(37) 多数の細孔が、約500ナノメートルから約3マイクロメートルまでの間の直径を有する、(36)に記載のアノード材料。

(38) 多孔質シリコンの膜が結合物質で被覆されている、(35)に記載のアノード材料。

(39) 結合物質が、炭化したポリアクリロニトリルを含む、(35)に記載のアノード材料。

(40) 形成された多孔質シリコン膜が、約10マイクロメートルから約200マイクロメートルまでの範囲の厚さを有する、(35)に記載のアノード材料。

(41) 多孔質シリコン膜が、この多孔質シリコン膜の厚さの少なくとも約50%に及ぶ細孔を有する、(35)に記載のアノード材料。

(42) 多孔質シリコン膜が、この多孔質シリコン膜の厚さの全体に及ぶ細孔を有する、(35)に記載のアノード材料。

(43) アノード材料が、少なくとも約600mAh/gの容量および少なくとも約90%のクーロン効率を有する、(35)に記載のアノード材料。

(44) リチウムイオン電池用のアノード材料であって、次の要素：

多数の細孔を有する多孔質シリコンの粒子；および

多孔質シリコンの粒子と結びついた結合物質、このとき、結合物質は結合剤、炭素材料、ポリマー、金属、添加剤、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される；を有するアノード材料。

(45) 多数の細孔が、約1ナノメートルから約5マイクロメートルまでの間の直径を有する、(44)に記載のアノード材料。

(46) 多数の細孔が、約500ナノメートルから約3マイクロメートルまでの間の直径を有する、(44)に記載のアノード材料。

(47) 結合物質が、炭化したポリアクリロニトリルを含む、(44)に記載のアノード材料。

(48) 多孔質シリコン粒子が、約1μmから約50μmまでの範囲の直径を有する、(44)に記載のアノード材料。

(49) アノード材料が、少なくとも約600mAh/gの容量および少なくとも約90%のクーロン効率を有する、(44)に記載のアノード材料。

【手続補正2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

多数の細孔を有する多孔質シリコンの粒子；および

多孔質シリコンの粒子と結びついたポリマー；

を有する、リチウムイオン電池用のアノード材料であって、

多孔質シリコン粒子の細孔へポリマーが浸透している、上記アノード材料。

【請求項2】

多数の細孔が、1nmから5μmまでの間の直径を有する、請求項1に記載のアノード材料。

【請求項3】

多数の細孔が、500nmから3μmまでの間の直径を有する、請求項1または2に記載のアノード材料。

【請求項4】

ポリマーが、炭化したポリアクリロニトリルを含む、請求項1～3のいずれかに記載のアノード材料。

【請求項 5】

多孔質シリコン粒子が、 $1\text{ }\mu\text{m}$ から $50\text{ }\mu\text{m}$ までの範囲の直径を有する、請求項 1～4 のいずれかに記載のアノード材料。

【請求項 6】

アノード材料が、少なくとも 600 mAh/g の容量および少なくとも 90% のクーロン効率を有する、請求項 1～5 のいずれかに記載のアノード材料。

フロントページの続き

- (74)代理人 100118902
弁理士 山本 修
- (74)代理人 100106208
弁理士 宮前 徹
- (74)代理人 100120112
弁理士 中西 基晴
- (74)代理人 100126985
弁理士 中村 充利
- (72)発明者 ビスワル, シバニ・エル
アメリカ合衆国テキサス州77021, ヒューストン, ウエスト・ミスティック・メドウ 6315
- (72)発明者 タクル, マードゥリー
アメリカ合衆国テキサス州77030, ヒューストン, サウス・ブレイズウッド 2207, アパートメント 42エイ
- (72)発明者 ウォン, マイケル・エス
アメリカ合衆国テキサス州77030, ヒューストン, ホルコム・ブルヴァード, ユニット 2302
- (72)発明者 シンサボー, スティーヴン・エル
アメリカ合衆国オハイオ州44685, ユニオンタウン, ブライドル・アベニュー・ノースイースト 11325
- (72)発明者 アイザックソン, マーク
アメリカ合衆国カリフォルニア州95051, サンタ・クララ, ヒッコリー・プレース 513
- Fターム(参考) 4G072 AA01 BB02 BB05 BB09 BB15 DD03 DD04 GG01 GG02 HH01
JJ13 JJ18 KK01 KK11 KK15 KK17 LL06 LL07 MM26 MM40
QQ09 RR30 TT01 TT08 TT30 UU30
4G146 AA01 AB07 AD17 AD25 BA13 BA16 BA17 BC03 BC33B
5H050 AA07 AA19 BA16 CB11 GA05 GA14 HA04 HA05 HA06 HA09
HA17 HA19

【外国語明細書】
2017152385000001.pdf