

(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
2022年9月9日(09.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/186154 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 33/02 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/008386
- (22) 国際出願日: 2022年2月28日(28.02.2022)
- (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 2021-032794 2021年3月2日(02.03.2021) JP
- (71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社(MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目11番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小関 真裕(KOSEKI, Mayu); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 上原 広充(UEHARA,

Hiromitsu); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 佐々木 卓也(SASAKI, Takuya); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 薦田 康夫(KOMODA, Yasuo); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP).

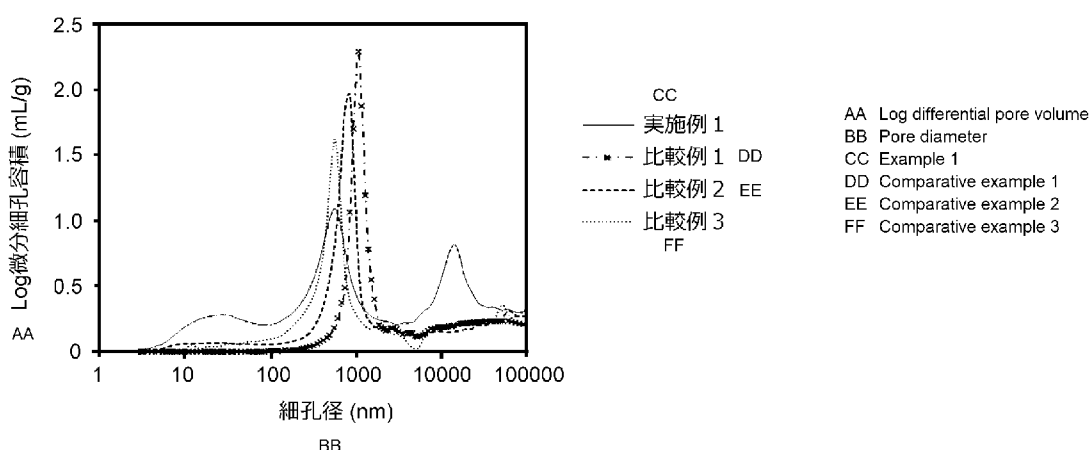
(74) 代理人: 弁理士法人翔和国際特許事務所(SHOWA INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目12番10号 H F 溜池ビルディング2階 Tokyo (JP).

(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, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: PARTICLES, METHOD FOR PRODUCING SAME, NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL COMPRISING SAME, AND BATTERY CONTAINING SAME

(54) 発明の名称: 粒子、その製造方法、それを含む負極活物質、及びそれを含む電池

[図1]



(57) Abstract: Each of the particles according to the present invention contains silicon. Each of the particles has a void pore that is opened on the surface of the particle and extends toward the inside of the particle. When the average diameter of the openings on the surfaces of the particles is defined as D_1 and the average diameter of the inside parts of the particles is defined as D_2 , the formula: $D_2/D_1 > 1$ is satisfied. In a log differential pore volume distribution diagram determined with a mercury intrusion porosimeter, a peak appears in a range from 3 to 100 nm inclusive. It is preferred that the volume cumulative particle diameter D_{50} at a cumulative volume of 50% by volume is 0.1 to 5 μm inclusive when measured by a laser diffraction scattering particle size distribution measurement method.

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).

規則4.17に規定する申立て:

- 一 出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て (規則4.17(ii))

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明の粒子はケイ素を含む。粒子はその表面において開口し且つ内部へ向けて延びる空孔を有する。粒子表面における開口の平均直径を D_1 とし、粒子内部の平均直径を D_2 としたとき $D_2/D_1 > 1$ を満たす。水銀圧入ポロシメーターにより測定されるLog微分細孔容積分布図において3 nm以上100 nm以下の範囲にピークが観察される。レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積50容量%における体積累積粒径 D_{50} が0.1 μm 以上5 μm 以下であることが好適である。

明 細 書

発明の名称：

粒子、その製造方法、それを含む負極活物質、及びそれを含む電池
技術分野

[0001] 本発明は、粒子及びその製造方法に関する。また本発明は、多孔質ケイ素粒子を含む負極活物質及び電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池の負極活物質としては、従来、炭素質材料を用いることが主流であった。しかし、炭素質材料は理論放電容量が低いので、小型電気・電子機器の多機能化による消費電力の増大や、車載用電池としての使用への対応が困難である。そこで、炭素質材料に代わる負極活物質として、炭素質材料よりも高容量の材料であるケイ素を含む材料が提案されている。

[0003] ケイ素を含む活物質は炭素質材料よりも高容量ではあるものの、リチウムイオンの吸蔵放出に伴う体積変化が大きく、そのことに起因して電極内で破壊が引き起こされることでサイクル特性が低下するという問題がある。そこで特許文献1及び2においては、リチウムイオンの吸蔵放出に伴う体積変化を抑制する目的で、ケイ素を含む活物質粒子を多孔質化することが提案されている。

[0004] 詳細には、特許文献1においては、複数の非線形気孔を含み、該非線形気孔が、粒子表面で開気孔に形成されているケイ素の活物質粒子が提案されている。特許文献2においては、粒子コアから延びる複数のピラーを含むケイ素の活物質粒子が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：US2015/072240A1

特許文献2：US2014/162131A1

特許文献3：US 2019／119826A1

発明の概要

[0006] 上述のように、特許文献1及び2では負極活物質の体積変化を低減する技術が提案されているものの、更なる改善が求められている。

したがって本発明の課題は、リチウムイオンの吸蔵放出による体積変化に伴う電池性能の低下を抑制することが可能な粒子を提供することにある。

[0007] 本発明は、ケイ素を含む粒子であって、
前記粒子の表面において開口し且つ内部へ向けて延びる空孔を有し、
前記空孔は、前記粒子表面における開口の平均直径を D_1 とし、前記粒子内部の平均直径を D_2 としたとき、 $D_2/D_1 > 1$ を満たし、
水銀圧入ポロシメーターにより測定される $L \circ g$ 微分細孔容積分布図において3nm以上100nm以下の範囲にピークが観察される粒子を提供するものである。

[0008] また本発明は、 $CuK\alpha 1$ 線を用いたX線回折装置により測定されるX線回折パターンにおいて、 $2\theta = 28.42^\circ \pm 1.25^\circ$ に出現するピークAの半値全幅を W_A としたとき、 W_A が 0.25° 以上である原料粒子を準備する準備工程と、

前記原料粒子に対して化学処理を行い、表面において開口し且つ内部へ向けて延びる空孔を形成する空孔形成工程と、を有する粒子の製造方法を提供するものである。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、実施例及び比較例で得られた粒子を対象として測定された $L \circ g$ 微分細孔容積分布図である。

[図2]図2は、実施例及び比較例で得られた粒子を対象として測定された微分細孔容積分布図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき説明する。本発明の粒子はケイ素を含んでなるものである。したがって、以下の説明においては本発明

の粒子のことを便宜的に「ケイ素粒子」ともいう。

ケイ素粒子において、ケイ素は、単体の状態で存在しているか、ケイ素化合物の状態で存在しているか、又はそれら両者が共存する状態で存在している。

ケイ素粒子においてケイ素が単体の状態で存在している場合、ケイ素は概ね結晶質の状態で存在していることが好ましいが、一部に非晶質部を含んでもよい。

ケイ素粒子においてケイ素が化合物の状態で存在している場合、該化合物として、電池の活物質、特にリチウムイオン電池の負極活物質として機能する化合物を用いることができる。この観点から、ケイ素は例えば酸化物の状態で存在し得る。ケイ素の酸化物としては SiO_x （ x は2未満の正数を表す。）が一例として挙げられる。

ケイ素の化合物としては、ケイ素と、ケイ素以外の元素との化合物を用いることもできる。ケイ素以外の元素としては、例えばホウ素（B）、リン（P）、チタン（Ti）、バナジウム（V）、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、イットリウム（Y）、ジルコニウム（Zr）、ニオブ（Nb）、モリブデン（Mo）、タンタル（Ta）及びタングステン（W）が挙げられる。これらの金属を用いることで、半導体であり電子伝導性の乏しいケイ素に電子伝導性を付与できるという利点がある。

[0011] ケイ素粒子は、その形状に特に制限はない。ケイ素粒子の形状は、粒子の製造方法に応じて様々である。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であり得る。

[0012] ケイ素粒子は、その表面において開口し且つ内部へ向けて延びる空孔を有している。空孔は、ケイ素粒子中に複数形成されている。複数の空孔の存在によってケイ素粒子は多孔質になっている。つまり本発明の粒子は、多孔質ケイ素粒子である。ケイ素粒子が多孔質になっていることで、該ケイ素粒子は、これを電池の活物質として用いた場合に、リチウムイオンの吸蔵放出に

起因する体積変化が抑制される。

[0013] 本発明者等は、ストレート状の空孔が形成されたケイ素系の活物質粒子や、内部に向かうに連れて縮径した空孔が形成されたケイ素系の活物質粒子について検討を重ねた。その結果、このような形状の空孔を有する粒子は、リチウムイオンの吸蔵放出に起因する体積変化を十分に抑制することができないことが分かった。この課題を解決すべく本発明者は鋭意検討した結果、ケイ素粒子に、その表面よりも内部が拡径した空孔を形成することで、リチウムイオンの吸蔵放出に起因する体積変化を大幅に抑制できることを見出した。以下の説明では、このような形状を有する空孔のことを便宜的に「内部拡径空孔」ともいう。

[0014] ケイ素粒子は、それに形成されている空孔のすべてが内部拡径空孔であってもよく、一部が内部拡径空孔であってもよい。リチウムイオンの吸蔵放出に起因する体積変化を十分に抑制する観点からは、ケイ素粒子に形成されているすべての空孔のうち、内部拡径空孔の割合が高ければ高いほど好ましい。

[0015] 内部拡径空孔は、ケイ素粒子の表面において開口し且つケイ素粒子の内部において終端していてもよい。つまり内部拡径空孔は、非貫通の空孔であり得る。あるいは内部拡径空孔は、該空孔の一端がケイ素粒子の表面において開口し、ケイ素粒子の内部に延在し、且つ他端がケイ素粒子の表面において開口していてもよい。つまり内部拡径空孔は、貫通孔であってもよい。内部拡径空孔が貫通孔及び非貫通孔のいずれであっても、内部拡径空孔はケイ素粒子の表面における開口の平均直径 D_1 よりも、粒子内部の平均直径 D_2 が大きいことが好ましい。つまり $D_2/D_1 > 1$ の関係を満たしていることが好ましい。なお、内部拡径空孔が貫通孔である場合には、1つの貫通孔に対して複数の開口部が存在するが、そのうちより小さな直径をもつ開口の直径を平均した平均直径 D_1 よりも、少なくとも一箇所で粒子内部の平均直径 D_2 の方が大きくなっていけばよい。

[0016] 内部拡径空孔は、ケイ素粒子の表面において開口し、その直径が内部に向

かうに連れて漸増していてもよく、あるいは段階的に増加していてもよい。また、内部拡径空孔は、ケイ素粒子の表面における開口の直径よりも縮径した部位が、該内部拡径空孔の一部に存在していてもよい。つまり、内部拡径空孔は、その体積と長さから算出される円相当直径が、ケイ素粒子の表面における開口の直径よりも大きいことが好ましい。例えば、ケイ素粒子の表面における開口の平均直径 D_1 に対する、内部拡径空孔の円相当直径に基づく平均直径を D_2 の比率(D_2/D_1)が、例えば1.0より大きいことが好ましく、1.2以上であることが更に好ましく、1.5以上であることが一層好ましい。また、前記比率は、例えば好ましくは4.0以下とすることができ、更に好ましくは2.0以下とすることができる。

[0017] 本発明において、ケイ素粒子の表面において開口している内部拡径空孔の平均直径 D_2 及び粒子表面の平均直径 D_1 は、次の方法で測定される。

クロスセクションポリッシャー(CP)を用いてケイ素粒子の断面を加工する。加工した試料について、走査電子顕微鏡(SEM)を用いて粒子断面の観察及び撮影を行う。得られた画像から任意に2個以上の粒子を抽出し、それらの内部拡径空孔の平均直径 D_2 及び粒子の表面における開口の平均直径 D_1 を算出する。

[0018] 内部拡径空孔は、ケイ素粒子の表面において開口し、該開口を始点として粒子の内部にストレート状に延在していてもよく、あるいは非ストレート状に延在していてもよい。特に、内部拡径空孔が非ストレート状に延在していると、ストレート状に延在している場合に比べて、リチウムイオンの吸蔵放出に伴う体積変化の抑制効果が高いので好ましい。

[0019] 内部拡径空孔が非ストレート状に延在している場合、該内部拡径空孔は、例えば(i)曲線を描きながら粒子内部へ向けて延在しているか(つまり延在方向に曲率を有するように延びているか)、(ii)ストレート状に且つ所定長さごとに方向を変えながら粒子内部へ向けて延在しているか、あるいは(iii)(i)と(ii)とを組み合わせながら粒子内部へ向けて延在している。

[0020] ケイ素粒子においては、1つの内部拡張空孔が、他の1つ又は2つ以上の内部拡張空孔と、ケイ素粒子の内部において連結していてもよい。

内部拡張空孔は、粒子内部へ向けて延在している途中で複数に分岐していてもよい。分岐は1つの内部拡張空孔について一箇所でもよく、あるいは複数箇所でもよい。

[0021] 本発明においては、リチウムイオンの吸蔵放出に伴う体積変化を十分に抑制する観点から、内部拡張空孔の平均直径を適切に制御することが望ましい。この観点から、ケイ素粒子は、水銀圧入ポロシメーターにより測定されるLog微分細孔容積分布図において、3nm以上100nm以下の範囲にピークが観察されることが好ましい。内部拡張空孔がこのような細孔分布を有することで、リチウムイオンの吸蔵放出に伴う体積変化の抑制効果が一層高まる。この利点を更に顕著にする観点から、Log微分細孔容積分布図において観察されるピーク範囲は、例えば5nm以上であることが更に好ましく、10nm以上であることが一層好ましく、20nm以上であることが更に一層好ましい。一方、前記ピーク範囲は、例えば、80nm以下であることが更に好ましく、50nm以下であることが一層好ましい。

前記のピークは、前記の範囲内に1つ観察されてもよく、あるいは2つ以上観察されてもよい。

[0022] ここで、水銀圧入ポロシメーターにより測定される「ピーク」とは、Log微分細孔容積が0.2mL/g以上の領域において上に凸の形状のことを指す（後述する図1参照）。前記「ピーク」とケイ素粒子の凝集によるピークと区別する必要がある場合は、以下に述べる操作を行えばよい。

すなわち、後述する化学処理前の原料粒子において同様の細孔分布測定を行い、ケイ素粒子の凝集に由来するピーク位置を観測する。そして、当該位置よりも細孔径が小さい範囲に観察されるピークのうちから前記「ピーク」を見つける。また、このような「ピーク」の有無は、縦軸に微分細孔容積を用いた細孔分布に基づきピーク位置を判断することもできる（後述する図2参照）。この方法を用いた場合も、細孔と凝集の「ピーク」が分離可能とな

る。

[0023] ケイ素粒子は、内部孔径空孔を有することに加えて、比表面積が大きいことも、リチウムイオンの吸蔵放出に伴う体積変化を抑制する観点から好ましい。詳細には、ケイ素粒子はBET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが更に好ましく、 $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが一層好ましい。BET比表面積は、その値に特に上限はなく、その値が高ければ高いほど、リチウムイオンの吸蔵放出に伴う体積変化の抑制の観点から望ましいが、上限を $200\text{ m}^2/\text{g}$ 程度に設定することが特に好ましい。

[0024] ケイ素粒子は、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積50容量%における体積累積粒径 D_{50} が $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $4.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが一層好ましい。粒径 D_{50} をこのように設定することで、ケイ素粒子がリチウムイオンを吸蔵放出したときの体積変化の影響を効果的に小さくすることができる。

また、ケイ素粒子はその粒径 D_{50} が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましく、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが一層好ましい。

[0025] 次に、ケイ素粒子の好適な製造方法について説明する。本製造方法においては、まずケイ素を含む原料粒子を準備する工程を行う。この原料粒子は、例えばケイ素単体から構成することができる。あるいは、原料粒子をケイ素化合物から構成することもできる。原料粒子の形状に特に制限はない。

[0026] 原料粒子の準備工程においては、該原料粒子として一部に低結晶部又は非晶質部を有する結晶質の粒子を準備する。この目的のために、原料粒子の母粒子として、結晶性の高い結晶質の粒子を用いる。そして、結晶性の高い母粒子に対して外力を加えることで、該母粒子の結晶化度を部分的に低下させて、該母粒子中に低結晶部又は非晶質部を生成させ、原料粒子を得る。

[0027] 母粒子の結晶化度を部分的に低下させることを目的として、本製造方法に

においては、各種の粉砕手段を採用することができる。例えば粉砕メディアを用いた粉砕手段や、粉砕メディアを用いないメディアレス粉砕手段を用いることができる。

粉砕メディアを用いた粉砕手段としては、例えばビーズミル、ボールミル、アトライタ、ペイントシェーカー、遊星ボールミルなどが挙げられる。粉砕メディアを用いた粉砕は乾式で行ってもよく、あるいは湿式で行ってもよい。

メディアレス粉砕手段としては、例えば乾式又は湿式の、ジェットミルや円板高速回転ミルなどが挙げられる。

[0028] 母粒子の結晶化度を部分的に低下させる程度は、X線回折装置（以下「XRD」ともいう。）を用いて測定されるX線回折パターンにおける回折ピークの半値全幅を尺度として表現できる。回折ピークの半値全幅は結晶性の程度と関連しており、半値全幅が大きいほど結晶子が小さくなることを意味するからである。

詳細には、CuK α 1線を線源として用いたXRDにより測定されるX線回折パターンにおいて、 $2\theta = 28.42^\circ \pm 1.25^\circ$ に出現するピークAの半値全幅を W_A としたとき、 W_A が好ましくは 0.25° 以上となるように母粒子に対して外力を加え該母粒子の結晶化度を部分的に低下させて原料粒子を得ることが、目的とするケイ素粒子を首尾よく得られる観点から望ましい。この観点から、 W_A が 0.2° 以上となるように、特に 0.6° 以上となるように、母粒子に対して外力を加えることが好ましい。

また、母粒子の結晶性を過度に低下させないようにする観点から、 W_A が 5.0° 以下となるように、特に 2.0° 以下となるように、母粒子に対して外力を加えることが好ましい。

[0029] 以上の処理によって、母粒子の一部に低結晶部又は非晶質部が生じた原料粒子が得られる。低結晶部又は非晶質部は、主として粒界に生成しやすい。したがって、原料粒子において、低結晶部又は非晶質部は、該原料粒子の表面から内部へ向けて延びるように粒界に沿って形成されやすい。

[0030] このようにして、原料粒子が得られたら、必要に応じ、該原料粒子を粉碎・分級して所望の粒度分布に調整した後、該原料粒子を化学処理する空孔形成工程を行う。化学処理によって、原料粒子内に存在する低結晶部又は非晶質部が除去されて空孔が形成される。この目的のために、化学処理としてメタルアシストエッチング法を採用することが有利である。メタルアシストエッチング法には、原料粒子内に存在する低結晶部又は非晶質部を選択的に除去しやすいという利点がある。

[0031] メタルアシストエッチング法においては、原料粒子の表面に触媒となる金属を配置し、その状態下に、該金属の直下に位置する部位を選択的にエッチングする。

[0032] メタルアシストエッチング法に用いられる金属としては、各種の遷移金属が挙げられる。特に、金、銀、白金、パラジウム及びイリジウムなどの貴金属や、銅を用いることが、触媒能の高さの点から好ましい。

[0033] 金属は例えば水溶性塩の状態ではエッチング剤とともに用いられる。

水溶性塩としては例えば硝酸塩、硫酸塩、過塩素酸塩及び酢酸塩などが挙げられる。

エッチング剤としては、例えばフッ化水素酸、ヘキサフルオロケイ酸 (H_2SiF_6) 及びフッ化アンモニウム (NH_4F) などが挙げられる。

メタルアシストエッチングは、例えば、エッチング剤としてのフッ化水素酸、及び水溶性金属塩としての硝酸銀を含む水溶液に原料粒子を浸漬することで行うことができる。エッチングを促進させる目的で、過酸化水素などの酸化剤を共存させてもよい。

金属のイオンは無電解の還元によって原料粒子の表面に微粒子として析出する。原料粒子における金属の微粒子と接触した部位は酸化されてフッ化水素酸に溶解する。その結果、金属の微粒子が存在していた部位に孔が形成される。この孔は、原料粒子の内部に向けて成長する。

[0034] エッチング剤の濃度は、好ましくは 5 mol/L 以上 20 mol/L 以下にすることができる。

水溶性金属塩の濃度は 0.2 mmol/L 以上 10 mmol/L 以下にすることができる。

[0035] 原料粒子の溶解は、該原料粒子における結晶性の高い部位よりも、結晶性の低い部位の方が生じやすいことから、メタルアシストエッチングを行うことで、原料粒子における低結晶部又は非晶質部を選択的に溶解させることが可能となる。上述のとおり、低結晶部又は非晶質部は、原料粒子の表面から内部へ向けて粒界に沿って延びるように形成されやすいことから、低結晶部又は非晶質部の溶解によって、原料粒子の表面において開口し且つ内部へ向けて延びる空孔が形成される。そして、メタルアシストエッチング法によれば、金属の微粒子の直径よりも大きな直径を有する空孔が、原料粒子の内部に向けて成長していくので、粒子内部の空孔の平均直径 D_2 は、粒子表面の平均直径 D_1 よりも大きくなる。

[0036] 上述のとおり、メタルアシストエッチング法によって形成される空孔の直径は、触媒である金属の微粒子のサイズに応じて変化する。目的とする直径を有し且つ目的とする細孔分布を有するケイ素粒子を得る観点から、金属の微粒子のサイズは、例えば、 3 nm 以上であることが好ましく、 5 nm 以上であることがより好ましく、 10 nm 以上であることが更に好ましく、 20 nm 以上であることが一層好ましい。一方、前記サイズは、例えば、 100 nm 以下であることが好ましく、 80 nm 以下であることが更に好ましく、 50 nm 以下であることが一層好ましい。このようなサイズの金属の微粒子を生成する方法としては、例えば、メタルアシストエッチング法において、原料粒子とエッチング溶液を混合し、攪拌しながら水溶性金属塩の水溶液を徐々に添加する方法が挙げられる。

[0037] メタルアシストエッチング法による原料粒子のエッチングは、高結晶性部よりも、低結晶部又は非晶質部において優先的に生じることから、メタルアシストエッチングによって得られるケイ素粒子の結晶性は、メタルアシストエッチングの対象である原料粒子の結晶性よりも高くなる。したがって、メタルアシストエッチングによるエッチングの程度は、粒子の結晶性を尺度と

して評価することが可能である。

[0038] 詳細には、空孔形成後の原料粒子（つまり目的とするケイ素粒子）について、 $\text{CuK}\alpha 1$ 線を用いたX線回折装置により測定されるX線回折パターンにおいて、 $2\theta = 28.42^\circ \pm 1.25^\circ$ に出現するピークBの半値全幅を W_B としたとき、 W_B/W_A の値が $W_B/W_A < 1.0$ となるようにメタルアシストエッチングを行うことが、リチウムイオンの吸蔵放出に起因する体積変化が十分に抑制されたケイ素粒子を得る観点から好ましい。この利点を一層顕著なものとする観点から、 W_B/W_A の値は、例えば、 $0.1 \leq W_B/W_A$ であってもよく、 $0.15 \leq W_B/W_A$ であってもよく、 $0.2 \leq W_B/W_A$ であってもよい。一方、 W_B/W_A の値は、例えば、 $W_B/W_A \leq 0.7$ であってもよく、 $W_B/W_A \leq 0.5$ であってもよい。

[0039] このようにして空孔が形成されたら、粒子を濾別・洗浄し、乾燥させることでケイ素粒子が得られる。触媒である金属微粒子は、例えば酸の添加により消失させることができる。金属が例えば銀の場合であれば、得られたケイ素粒子を再度水溶液に分散し、硝酸を添加することによって銀の微粒子を溶解させて消失させることができる。

[0040] このようにして製造されたケイ素粒子は、電池の活物質、特にリチウムイオン電池の負極活物質として有用である。

例えば、ケイ素粒子を固体電解質と混合して、電池の電極合剤の形態で用いることができる。ケイ素粒子は、電池、特に固体電池、とりわけ固体リチウムイオン電池などの負極活物質として好適に使用することができる。電池は、一次電池であってもよく、二次電池であってもよい。中でも二次電池、とりわけ固体リチウム二次電池であることが好ましい。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。電池の形状としては、例えばラミネート型、円筒型、角形及びコイン型などが挙げられる。

[0041] 固体電池は、正極層と、負極層と、これらの間に位置する固体電解質層とを有し、負極層が、上述したケイ素粒子を含む。固体電池は、例えば、正極

層、固体電解質層、及び負極層をこの順で重ねて加圧成型することによって作製できる。「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他、例えば50質量%以下、30質量%以下、10質量%以下の液状物質又はゲル状物質を電解質として含む態様も包含する。

[0042] 固体電解質は、一般的な固体電池に用いられる固体電解質と同様とすることができる。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。硫化物固体電解質は、例えば、Li及びSを含みリチウムイオン伝導性を有するものであってもよい。硫化物固体電解質は、結晶性材料、ガラスセラミックス、ガラスのいずれであってもよい。硫化物固体電解質は、アルジロダイト型結晶構造を有していてもよい。このような硫化物固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}$ （「X」は一種以上のハロゲン元素を示す。）、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 Li_3PS_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_a\text{P}_b\text{S}_c\text{X}_c$ （Xは少なくとも一種のハロゲン元素である。aは3.0以上6.0以下の数を表す。bは3.5以上4.8以下の数を表す。cは0.1以上3.0以下の数を表す。）で表される化合物などが挙げられる。この他にも、例えば、国際公開第2013/099834号パンフレット、国際公開第2015/001818号パンフレットに記載の硫化物固体電解質が挙げられる。

実施例

[0043] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲は、かかる実施例に制限されない。

実施例及び比較例の説明に先立ち、XRD及び粒径 D_{50} の測定方法について説明する。

[0044] [XRD測定]

粉末X線回折装置「SmartLab、（株）リガク製」を用いた。下記

条件にて測定し、X線回折パターンを得た。

X線源：回転対陰極X線発生装置

対陰極：Cu

電圧：45 kV

管電流：300 mA

波長： $K\alpha 1$ (1.54059 Å)

光学系：集中法

入射側光学系：ソーラスリット 5° 、入射スリット $1/6^\circ$

受光側光学系：ソーラスリット 5° 、1次元半導体検出器 D/t e x U l
t r a 2 5 0

スキャンステップ： 0.01°

スキャンスピード： 0.2° / 分

[0045] [D₅₀の測定]

レーザー回折散乱式粒度分布測定装置であるマイクロトラックベル製 マイクロトラックMT3200を用いた。測定に用いた溶媒は20質量%エタノール溶液とした。測定前に出力40Wで6分間にわたり超音波を照射した後、測定を行った。

[0046] [実施例1]

(1) 母粒子の準備

結晶質のケイ素単体からなる母粒子を準備した。母粒子の粒径D₅₀は6 μmであった。母粒子におけるピークAの半値全幅W_Aは 0.07° であった。

(2) 原料粒子の準備

ボールミル装置を用いて母粒子の乾式粉碎を行い、該母粒子の結晶性を低下させた。粉碎メディアとしてジルコニア製ボールを用いた。粉碎メディアの直径は5 mmとした。粉碎メディアの量は20 kgとした。被処理物の量は1.5 kgとした。粉碎処理は、粉碎によって得られる原料粒子におけるピークAの半値全幅W_Aが 0.6° となるまで行った。次いで、結晶性が低下した母粒子を粉碎及び分級した。このようにして、原料粒子を得た。

[0047] (3) 原料粒子の化学処理

0.2 g の原料粒子を、60 mL のフッ化水素酸水溶液に浸漬した。フッ化水素酸の濃度は5 mmol/Lであった。次いで、20 mL の硝酸銀水溶液を添加した。硝酸銀の濃度は1 mmol/Lであった。25℃の環境下、120分間、マグネチックスターラーで攪拌した。その後、ろ紙を用いて固液分離を行い、固形分を洗浄し乾燥させて、目的とするケイ素粒子を得た。このケイ素粒子は多孔質のものであった。ケイ素粒子におけるピークBの半値全幅 W_B は 0.17° であった。

得られたケイ素粒子の断面を走査電子顕微鏡にて観察したところ、空孔がその延在方向に曲率を有することが分かった。すなわち、粒子の表面において開口し、粒子内部へ向けて非ストレート状に延びる空孔が複数認められた。

[0048] [比較例1]

本比較例では、母粒子の結晶性を低下させる粉砕処理及び化学処理を行わず、粉砕及び分級のみを行った。これら以外は実施例1と同様にしてケイ素粒子を得た。このケイ素粒子は中実のものであった。

[0049] [比較例2]

本比較例では、母粒子の結晶性を低下させる粉砕処理を行わず、粉砕及び分級した後に化学処理を行った。これ以外は実施例1と同様にして多孔質のケイ素粒子を得た。

[0050] [比較例3]

本比較例では、原料粒子の化学処理を行わなかった。これ以外は実施例1と同様にしてケイ素粒子を得た。このケイ素粒子は中実のものであった。

[0051] [評価]

実施例及び比較例で得られたケイ素粒子について、空孔の平均直径 D_1 及び D_2 を上述の方法で測定した。図1及び図2に水銀圧入ポロシメーターの測定結果を示す。また、BET比表面積及び細孔分布を以下の方法で測定した。

更に、実施例及び比較例で得られたケイ素粒子を負極活物質として用いた

リチウムイオン二次電池を製作し、初回放電容量及び充放電に伴う電池の膨張率を以下の方法で測定した。

以上の各測定の結果を、以下の表 1 及び表 2 に示す。

[0052] [BET 比表面積の測定]

BET 流動法を用いた。マウンテック社製 Macsorb を用いて測定した。混合ガス ($N_2 : He = 30 : 70$) を使用し、脱気時間及び温度は 10 分及び $250^\circ C$ に設定した。測定試料は 0.5 ~ 1.0 g とした。

[0053] [細孔分布の測定]

マイクロメトリックス社製オートポア IV 9520 を用い、水銀圧入法 (水銀ポロシメトリー) によって測定した。

[0054] [電池の拘束圧及び膨張率の測定]

実施例及び比較例で得られたケイ素粒子の粉末、固体電解質粉末及び導電剤粉末を、質量比で 53 : 42 : 5 の割合で乳鉢混合することで負極合剤粉末を調製した。固体電解質粉末としては、硫化物固体電解質粉末を用いた。導電剤粉末としては、VGC F (登録商標) を用いた。

調製した 4 mg の電極合剤粉末を 80 MPa の圧力で一軸プレスして、 $\phi 10$ mm の負極合剤ペレットを得た。

上下が開口した樹脂製円筒 (開口内径 10 mm) の下側開口部を電極 (SUS 製) で閉塞した。閉塞した状態で、上側開口部を通じて 0.10 g の前記固体電解質粉末を円筒内に注いだ。次いで、円筒の上側開口部を電極で挟み、80 MPa の圧力で一軸プレスして、直径 10 mm のペレットからなる固体電解質層を作製した。上側の電極を一旦取り外し、前記負極合剤ペレットを円筒内に挿入した後、上側の電極を再度装着し、250 MPa の圧力で一軸プレスして負極合剤ペレットと固体電解質層とを圧着した。

次いで下側の電極を一旦取り外した後、インジウム及びリチウムからなる合金箔 (厚さ 0.6 mm、 $\phi 10$ mm) を円筒内に挿入した後に、下側の電極を再度装着し、上側電極と下側電極との間を、万力を用いて拘束した。

このようにして作製した圧粉電池 (固体リチウムイオン二次電池) を初回

放電容量の測定に用いた。この電池のことを「電池 A」と呼ぶ。

また、電極膨張の測定に用いた圧粉電池は、下記のとおり作製した。この電池のことを「電池 B」と呼ぶ。

正極活物質として、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM) 粉末を用いた。

正極活物質粉末、硫化物固体電解質粉末及び導電剤粉末を、質量比で 60 : 37 : 3 の割合で乳鉢混合することで NCM 活物質合剤を得た。

上下が開口した樹脂製円筒（開口内径 10 mm）の下側開口部を電極（SUS 製）で閉塞した。閉塞した状態で、上側開口部を通じて 0.10 g の NCM 粉末を円筒内に注いだ。次いで、円筒の上側開口部を電極で挟み、80 MPa の圧力で一軸プレスして、直径 10 mm のペレットからなる固体電解質層を作製した。上側の電極を一旦取り外し、0.06 g の NCM 活物質合剤を注いだ。次いで、円筒の上側開口部を電極で挟み、160 MPa の圧力で一軸プレスした。次いで下側の電極を一旦取り外した後、前記負極合剤ペレットを円筒内に挿入した後に、下側の電極を再度装着し、580 MPa の圧力で一軸プレスした。このようにして作製した電池 B を SUS 製のケースによって拘束した。SUS 製のケースと電池 B との間にイマダ製小型圧縮ロードセル（圧力センサ）を配置し、電池の動作に伴う拘束圧の変動を記録した（電池の充電に伴う電池の膨張を測定した。）

電池 A 及び電池 B の作製はいずれも、平均露点 -45°C の乾燥空気で行った。

[0055] このようにして得られた電池 A について、定電流 0.1 mA にて放電を開始し、 -0.62 V にて定電圧となるまで放電した。このとき、終止電流を 0.01 mA とした。続いて、定電流 0.1 mA にて終止条件 0.88 V まで定電流充電を行った。このときの充電容量を初回容量とした。

電池 B については、定電流 0.37 mA にて放電を開始し、 4.55 V にて定電圧になるまで充電した。このときの終止電流は、0.037 mA とした。この充電に伴う拘束圧の変化を測定し、充電前後の拘束圧の変化量（〔

充電後の拘束圧－充電前の拘束圧〕／充電前の拘束圧）をPとした。

また、比較例1における拘束圧の変化量P'を100%としたときの実施例及び他の比較例の相対値を算出し、その値を電池の膨張率とした。

[0056] [表1]

	平均直径 D ₁ (nm)	平均直径 D ₂ (nm)	3nm~100nmにおける 水銀圧入ポロシメーター ピークの有無	BET 比表面積 (m ² /g)	粒径D ₅₀ (μm)	半値全幅 W _A (deg)	半値全幅 W _B (deg)
実施例1	49.6	80.1	有り	89.0	2.80	0.63	0.17
比較例1	無し	無し	無し	2.90	2.62	0.07	無し
比較例2	36.5	28.8	無し	21.5	2.45	0.07	-
比較例3	無し	無し	無し	17.0	2.25	0.63	無し

[0057] [表2]

	電池評価	
	充放電後 拘束圧 (MPa)	膨張率 (%)
実施例1	12.09	58
比較例1	18.72	100
比較例2	13.92	69
比較例3	14.47	73

[0058] 表1及び表2に示す結果から明らかなとおり、各実施例で得られたケイ素粒子を負極活物質とする電池は、充放電に伴う膨張率が、比較例よりも小さいことが分かる。

産業上の利用可能性

[0059] 本発明によれば、リチウムイオンの吸蔵放出による体積変化に伴う電池性能の低下を抑制することが可能な粒子及びそれを含む負極活物質が提供される。

請求の範囲

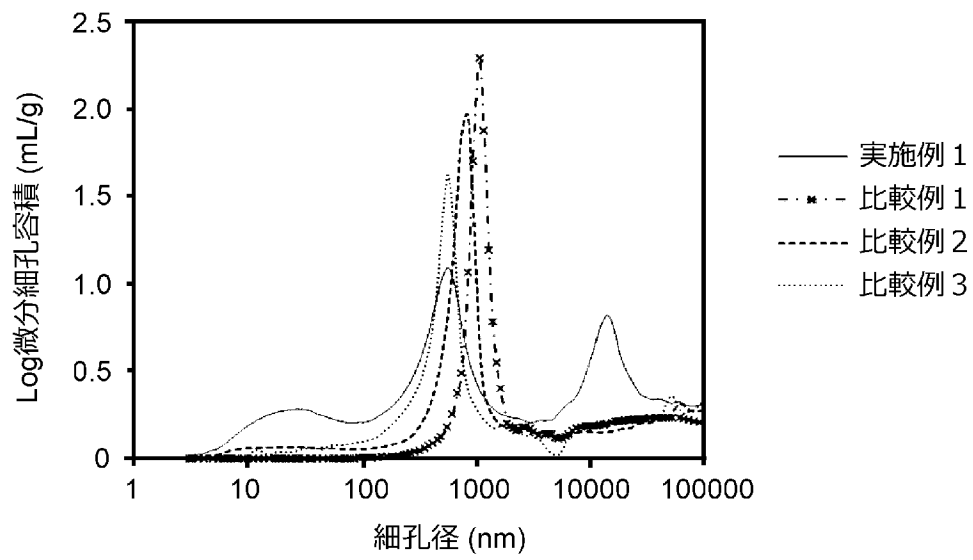
- [請求項1] ケイ素を含む粒子であって、
前記粒子の表面において開口し且つ内部へ向けて延びる空孔を有し、
前記空孔は、前記粒子表面における開口の平均直径を D_1 とし、前記粒子内部の平均直径を D_2 としたとき、 $D_2/D_1 > 1$ を満たし、
水銀圧入ポロシメーターにより測定される Log 微分細孔容積分布図において 3 nm 以上 100 nm 以下の範囲にピークが観察される粒子。
- [請求項2] 前記空孔がその延在方向に曲率を有する、請求項1に記載の粒子。
- [請求項3] BET 比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である、請求項1又は2に記載の粒子。
- [請求項4] レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積 50 容量%における体積累積粒径 D_{50} が $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項1ないし3のいずれか一項に記載の粒子。
- [請求項5] $\text{CuK}\alpha 1$ 線を用いたX線回折装置により測定されるX線回折パターンにおいて、 $2\theta = 28.42^\circ \pm 1.25^\circ$ に出現するピークAの半値全幅を W_A としたとき、 W_A が 0.25° 以上である原料粒子を準備する準備工程と、
前記原料粒子に対して化学処理を行い、表面において開口し且つ内部へ向けて延びる空孔を形成する空孔形成工程と、を有する粒子の製造方法。
- [請求項6] 前記空孔形成後の前記粒子について、 $\text{CuK}\alpha 1$ 線を用いたX線回折装置により測定されるX線回折パターンにおいて、 $2\theta = 28.42^\circ \pm 1.25^\circ$ に出現するピークBの半値全幅を W_B としたとき、
 W_B/W_A の値が $W_B/W_A < 1.0$ となるように前記化学処理を行う、請求項5に記載の製造方法。
- [請求項7] 前記化学処理が、フッ化水素酸及び遷移金属を含む溶液に前記原料

粒子を浸漬する処理である、請求項 5 又は 6 に記載の製造方法。

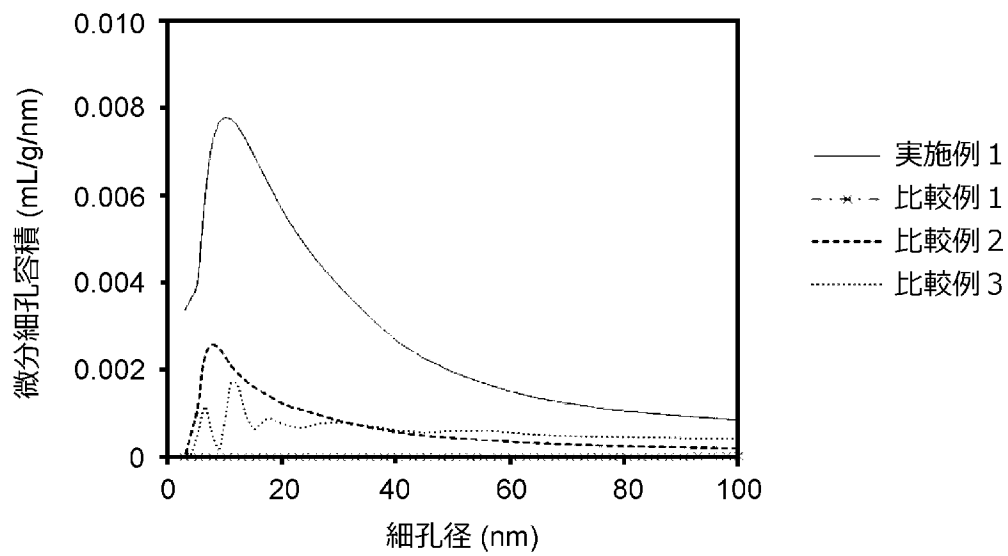
[請求項 8] 請求項 1 ないし 4 のいずれか一項に記載の粒子を含む活物質。

[請求項 9] 請求項 1 ないし 4 のいずれか一項に記載の粒子を含む電極を備えた電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/008386

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C01B 33/02**(2006.01)i; **H01M 4/38**(2006.01)i

FI: C01B33/02 Z; H01M4/38 Z

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)

C01B33/02; H01M4/38

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 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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.
X	US 2014/0272578 A1 (GM GLOBAL TECHNOLOGY OPERATIONS, LLC) 18 September 2014 (2014-09-18) paragraphs [0048]-[0051]	1-6, 8-9
Y	paragraphs [0048]-[0051]	7
Y	JP 2013-527103 A (BOARD OF REGENTS OF THE UNIVERSITY OF TEXAS SYSTEM) 27 June 2013 (2013-06-27) paragraph [0120]	7
A	JP 2010-100503 A (COVALENT MATERIALS CORP.) 06 May 2010 (2010-05-06) entire text	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 April 2022

Date of mailing of the international search report

19 April 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/008386

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2014/0272578	A1	18 September 2014	CN	104051715	A	
JP	2013-527103	A	27 June 2013	US	2011/0266521	A1	
				paragraph [0202]			
				WO	2011/156028	A2	
				CN	103081107	A	
JP	2010-100503	A	06 May 2010	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01B 33/02(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i FI: C01B33/02 Z; H01M4/38 Z		
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）） C01B33/02; H01M4/38		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	US 2014/0272578 A1 (GM GLOBAL TECHNOLOGY OPERATIONS LLC) 18.09.2014 (2014 - 09 - 18) [0048] - [0051]	1-6, 8-9
Y	[0048] - [0051]	7
Y	JP 2013-527103 A (ボード・オブ・リージェンツ・オブ・ザ・ユニバーシティ・オブ・テキサス・システム) 27.06.2013 (2013 - 06 - 27) [0120]	7
A	JP 2010-100503 A (コバレントマテリアル株式会社) 06.05.2010 (2010 - 05 - 06) 全文	1-9
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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 12.04.2022		国際調査報告の発送日 19.04.2022
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） 手島 理 4G 5083 電話番号 03-3581-1101 内線 3465

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/JP2022/008386

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
US	2014/0272578	A1	18.09.2014	CN	104051715	A	
JP	2013-527103	A	27.06.2013	US	2011/0266521	A1	
				[0 2 0 2]			
				WO	2011/156028	A2	
				CN	103081107	A	
JP	2010-100503	A	06.05.2010	(ファミリーなし)			