

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6230599号

(P6230599)

(45) 発行日 平成29年11月15日(2017.11.15)

(24) 登録日 平成29年10月27日(2017.10.27)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 B 33/033 (2006.01)

C O 1 B 33/033

D O 1 F 9/08 (2006.01)

D O 1 F 9/08

D

H O 1 M 4/38 (2006.01)

D O 1 F 9/08

A

H O 1 M 4/36 (2006.01)

H O 1 M 4/38

Z

H O 1 M 4/48 (2010.01)

H O 1 M 4/36

C

請求項の数 17 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-514600 (P2015-514600)  
 (86) (22) 出願日 平成25年6月3日(2013.6.3)  
 (65) 公表番号 特表2015-525189 (P2015-525189A)  
 (43) 公表日 平成27年9月3日(2015.9.3)  
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2013/051472  
 (87) 国際公開番号 W02013/179068  
 (87) 国際公開日 平成25年12月5日(2013.12.5)  
 審査請求日 平成28年6月1日(2016.6.1)  
 (31) 優先権主張番号 1209843.0  
 (32) 優先日 平成24年6月1日(2012.6.1)  
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(73) 特許権者 513311929  
 ネクソン リミテッド  
 NEXEON LIMITED  
 イギリス国 オックスフォードシャー オ  
 ーエックス14 4エスビー アビンドン  
 ミルトン パーク 136  
 (74) 代理人 100147485  
 弁理士 杉村 憲司  
 (74) 代理人 100165696  
 弁理士 川原 敬祐  
 (74) 代理人 100195785  
 弁理士 市枝 信之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコンの形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリコンを含む粒子状材料を形成する方法であって、シリカ含有粒子を含む粒子状出発材料を、還元する工程を備え、

前記還元が、750 以下の反応温度で、熱抑制材の存在下で、液体金属または金属蒸気に暴露することにより行われ、前記金属がマグネシウムまたはカルシウムであり、

前記シリカ含有粒子のアスペクト比が少なくとも3：1、最小寸法が15 μm未満であるか、または、

前記シリカ含有粒子が複数の細長い構造要素で構成され、各細長い構造要素のアスペクト比が少なくとも3：1で、最小寸法が15 μmであり、

前記シリコンを含む粒子状材料の単位重量あたりのBET比表面積が100 m<sup>2</sup>/g未満である方法。

【請求項 2】

前記シリコンを含む粒子状材料の単位重量あたりのBET比表面積が50 m<sup>2</sup>/g未満である、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記シリカ含有粒子または前記細長い構造要素のアスペクト比が少なくとも5：1である、および/または、前記シリカ含有粒子または前記細長い構造要素の最小寸法が10 μm未満である、請求項1または2に記載の方法。

【請求項 4】

10

20

前記出発材料のすべてのシリカが還元される、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記出発材料粒子の表面におけるシリカが還元され、前記出発材料粒子の核におけるシリカは還元されない、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記核における前記シリカが選択的に除去される、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記出発材料が、650 以下の反応温度で還元される、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記熱抑制材が塩である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記熱抑制材：前記出発材料のモル比が、5 : 1 以下であり、  
前記熱抑制材が前記出発材料および還元剤と混合されるか、または前記熱抑制材の層が前記出発材料と接触する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記シリコンを含む材料の表面の少なくとも一部をコーティングするさらなる工程を備える、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記シリコンを含む材料の表面の少なくとも一部が酸化シリコンまたは炭素でコーティングされる、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記出発材料が、シリカを電界紡糸することにより形成された構造化シリカである、または、前記出発材料が、生物源シリカである、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法であって、前記粒子状出発材料が非晶質またはナノ結晶質のシリカを含み、

前記シリコンを含む粒子状材料が微晶質またはナノ結晶質のシリコンを含む、方法。

【請求項 14】

前記出発材料が、95 質量%以下のシリカである、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

前記シリコンを含む粒子状材料を処理して反応副生成物が除去される、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の方法によって得られる、シリコンを含む粒子状材料。

【請求項 17】

請求項 16 に記載のシリコンを含む粒子状材料を活性材料として含む電極。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

再充電可能な金属イオン電池、例えばリチウムイオン電池は、携帯電話やノート型パソコンなどの携帯型電子機器に広く用いられており、電気自動車またはハイブリッド電気自動車への適用が拡大している。

【0002】

再充電可能な金属イオン電池は、アノード層、金属イオンを放出および再挿入することが可能なカソード層、およびアノード層とカソード層の間の電解質を有する。電池セルが

10

20

30

40

50

完全に充電される場合、金属イオンは、金属イオンを含むカソード層から電解質を介してアノード層に輸送される。リチウムイオン電池の、グラファイトを主成分とするアノード層の場合、リチウムがグラファイトと反応して、化合物  $\text{Li}_x\text{C}_6$  ( $0 < x < 1$ ) が生成される。複合アノード層内の電気化学的活性材料であるグラファイトは、 $372\text{mAh/g}$  の最大容量を有する。

【0003】

グラファイトよりも大きい容量を有し得る、シリコンを主成分としたアノード活性材料を用いることも知られている。シリコンは、ファイバーの形で提供してもよい。

【背景技術】

【0004】

10

国際公開第2009/010758号は、シリコン粒子を異方性エッチングして、シリコンコアを有し、該シリコンコアからシリコンピラーが伸張した粒子を形成する第1の工程と、ピラー化粒子のスクレーピング、攪拌または化学エッチングによりピラーをピラー化粒子核から剥離させる第2の工程とによりシリコンファイバーを形成する方法を開示している。

【0005】

第1のエッチング工程でエッチング除去される出発材料のシリコンは、シリコンファイバー生成物の質量に寄与し得ないため、この方法によって生成されるシリコンファイバーの、出発材料の質量に対する割合としての回収率には限りがあることが理解されるだろう。残留するシリコンコアは、そのすべてをリサイクルしてさらなるファイバーを生成することができない場合もあり得るため、これもまたファイバー生成物の質量に寄与しない。さらに、出発材料を構成するシリコン粒子は、自然から得られず、コストおよび炭素排出量を増加させる工業的処理を用いて作製しなければならない。

20

【0006】

Jia et al, "Novel Three-Dimensional Mesoporous Silicon for High Power Lithium-Ion Battery Anode Material", Adv. Energy Mater. 2011, 1, 1036-1039 および Chen et al, "Mesoporous Silicon Anodes Prepared by Magnesiothermic Reduction for Lithium Ion Batteries", Journal of The Electrochemical Society, 158 (9) A1055-A1059 (2011) は、シリカテンプレートのマグネシウム熱還元による、メソポーラスシリコンの形成について開示している。

30

【0007】

Yu et al, "Reversible Storage of Lithium in Silver-Coated Three-Dimensional Macroporous Silicon", Adv. Mater., 2010, 22, 2247-2250 は、シリカ粉末のマグネシウム熱還元について開示している。

【0008】

Richman et al, "Ordered Mesoporous Silicon through Magnesium Reduction of Polymer Templated Silica Thin Films", Nano Lett., Vol. 8, No. 9, 2008, 3075-3079 は、ジブロック共重合体テンプレートとともにゾル-ゲルシリカ前駆体を用いた蒸発誘起自己組織化 (EISA: evaporation induced self-assembly) によってメソポーラスシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) 薄膜を生成し、その後マグネシウム蒸気によってシリカをシリコンに還元する方法を開示している。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、細長い、シリコンを含む構造物を形成する方法を提供することを目的とする。

【0010】

本発明は、構造化粒子の要素として細長い、シリコンを含む構造物を含む構造化粒子を形成する、収率の高い方法を提供することをさらなる目的とする。

【0011】

50

本発明は、細長い、シリコンを含む構造物を大規模に形成する、持続可能な方法を提供することをさらなる目的とする。

【 0 0 1 2 】

本発明は、特定の形状、形態および寸法特徴を持つ細長いシリコンで構成され、使用時に性能の改善をもたらすが、一方で他の方法では大量に作製することが容易でない構造物を形成する方法を提供することをさらなる目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 3 】

第1の態様において、本発明は、シリコンを含む粒子状材料を形成する方法であって、シリカ含有粒子からなり、アスペクト比が少なくとも3：1で、最小寸法が15ミクロン未満である粒子状出発材料を還元するか、または、複数の細長い構造要素で構成され、各細長い構造要素はアスペクト比が少なくとも3：1で、最小寸法が15ミクロンである、シリカ含有粒子を含む粒子状出発材料を還元する工程を備える方法を提供する。

10

【 0 0 1 4 】

必要に応じて、シリカ含有粒子または細長い構造要素のアスペクト比は少なくとも5：1である。

【 0 0 1 5 】

必要に応じて、シリカ含有粒子または細長い構造要素の最小寸法は10ミクロン未満である。

【 0 0 1 6 】

必要に応じて、シリカ含有粒子または細長い構造要素の最小寸法は3ミクロン未満である。

20

【 0 0 1 7 】

必要に応じて、出発材料の実質的にすべてのシリカが還元される。

【 0 0 1 8 】

必要に応じて、シリコン材料の幾何学的表面積は、出発材料の幾何学的表面積と実質的に等しい。

【 0 0 1 9 】

必要に応じて、出発材料粒子の表面におけるシリカが還元され、出発材料粒子の核におけるシリカは還元されない。

30

【 0 0 2 0 】

必要に応じて、核におけるシリカは選択的に除去される。

【 0 0 2 1 】

必要に応じて、核におけるシリカは、フッ化水素への暴露により選択的に除去される。

【 0 0 2 2 】

必要に応じて、シリカの選択的除去後に形成されるシリコンを含む粒子状材料は、中空コアを有する薄片またはチューブである。

【 0 0 2 3 】

必要に応じて、シリコンを含む材料の幾何学的表面積は、出発材料の幾何学的表面積よりも大きい。

40

【 0 0 2 4 】

必要に応じて、シリコンを含む材料の粒子の形状は、出発材料粒子の形状と実質的に同じである。

【 0 0 2 5 】

必要に応じて、出発材料はnドーブまたはpドーブされる。

【 0 0 2 6 】

必要に応じて、出発材料は非ドーブである。

【 0 0 2 7 】

必要に応じて、出発材料粒子は開骨格構造を有する。

【 0 0 2 8 】

50

必要に応じて、出発材料は、750 以下、必要に応じて650 以下の反応温度で還元される。

【0029】

必要に応じて、出発材料は、液体金属または金属蒸気に暴露することにより還元される。

【0030】

必要に応じて、金属はマグネシウムまたはカルシウムである。

【0031】

必要に応じて、還元は、熱抑制材、必要に応じて塩の存在下で起こる。

【0032】

必要に応じて、熱抑制材は、出発材料および還元剤と混合される。

【0033】

必要に応じて、熱抑制材の層は、出発材料と接触する。

【0034】

必要に応じて、シリカの還元とシリコンのドーピングの両方をもたらす還元組成物への暴露によりシリカが還元される。

【0035】

必要に応じて、方法は、シリコンを含む材料の表面の少なくとも一部をコーティングするさらなる工程を備える。

【0036】

必要に応じて、シリコンを含む材料の表面の少なくとも一部が酸化シリコンまたは炭素でコーティングされる。

【0037】

必要に応じて、出発材料は、シリカを電界紡糸することにより形成される。

【0038】

必要に応じて、パターンを有し、出発材料の形状を規定するコレクタでシリカを電界紡糸することにより出発材料が形成される。

【0039】

必要に応じて、シリカはポリマーとともに電界紡糸される。

【0040】

必要に応じて、シリカのみが電界紡糸される。

【0041】

必要に応じて、出発材料は生物源シリカである。

【0042】

必要に応じて、出発材料は、実質的に包囲された空隙容積を有し、最小寸法が、空隙容積を包囲する出発材料の壁の厚さである。

【0043】

必要に応じて、出発材料の最小寸法は、出発材料の外形厚みである。

【0044】

必要に応じて、シリコンを含む材料は、出発材料のBET値以下のBET値をもつ。

【0045】

必要に応じて、シリコンを含む材料は、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 未満のBET値をもつ。

【0046】

必要に応じて、出発材料は、95質量%以下のシリカである。

【0047】

必要に応じて、出発材料は、90質量%以下のシリカである。

【0048】

必要に応じて、シリコンを含む粒子状材料を処理して反応副生成物を除去する。

【0049】

必要に応じて、反応副生成物はHCl処理により除去される。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 0 】

必要に応じて、シリコンを含む粒子状材料をエッチングして粒子状材料のシリコンコアから伸長するシリコンピラーを形成する。

## 【 0 0 5 1 】

必要に応じて、シリコンを含む粒子状材料は、金属補助化学エッチングによってエッチングされる。

## 【 0 0 5 2 】

第 2 の態様において、本発明は、上述のいずれかの方法によって得られる、シリコンを含む粒子状材料を提供する。

## 【 0 0 5 3 】

第 3 の態様において、本発明は、第 2 の態様によるシリコンを含む材料の活性材料を含む電極を提供する。

## 【 0 0 5 4 】

必要に応じて、第 3 の態様によれば、電極は、活性材料と電気的に接触する導電性の集電体をさらに備える。

## 【 0 0 5 5 】

第 4 の態様において、本発明は、第 2 の態様によるシリコンを含む粒子状材料および少なくとも一つの溶媒を含むスラリーを提供する。

## 【 0 0 5 6 】

第 5 の態様において、本発明は、第 3 の態様による電極を形成する方法であって、導電性の集電体上に、第 4 の態様によるスラリーを成膜し、溶媒を蒸発させる工程を備える方法を提供する。

## 【 0 0 5 7 】

第 6 の態様において、本発明は、金属イオンを挿入および放出することが可能な、第 3 の態様による電極を備えるアノードと、金属イオン挿入および再吸収することが可能な金属含有化合物から形成されるカソードと、アノードとカソードの間の電解質とを備える、再充電可能な金属イオン電池を提供する。

## 【 0 0 5 8 】

必要に応じて、第 6 の態様によれば、金属イオン電池はリチウムイオン電池である。

## 【 0 0 5 9 】

第 7 の態様において、本発明は、シリコンを含む材料を形成する方法であって、シリカを含む材料を電界紡糸する工程と、電界紡糸されたシリカを含む材料を還元する工程とを含む方法を提供する。

## 【 0 0 6 0 】

必要に応じて、第 7 の態様によれば、還元される電界紡糸されたシリカを含む材料は、アスペクト比が少なくとも 3 : 1、必要に応じて少なくとも 5 : 1 であって、最小寸法が 15 ミクロン未満、必要に応じて 3 ミクロン未満であるシリカ含有粒子、または複数の細長い構造要素を含むシリカ含有粒子を含む粒子状出発材料であって、各細長い構造要素のアスペクト比が少なくとも 3 : 1、必要に応じて少なくとも 5 : 1 であって、最小寸法が 15 ミクロン未満、必要に応じて 3 ミクロン未満である粒子状出発材料を備える。

## 【 0 0 6 1 】

第 8 の態様において、本発明は、生物源シリカを還元する工程を備える、シリコンの形成方法を提供する。

## 【 0 0 6 2 】

必要に応じて、第 8 の態様によれば、還元される電界紡糸されたシリカは、アスペクト比が少なくとも 3 : 1、必要に応じて少なくとも 5 : 1 であって、最小寸法が 15 ミクロン未満、必要に応じて 3 ミクロン未満であるシリカ含有粒子、または複数の細長い構造要素を含むシリカ含有粒子を含む粒子状出発材料であって、各細長い構造要素のアスペクト比が少なくとも 3 : 1、必要に応じて少なくとも 5 : 1 であって、最小寸法が 15 ミクロン未満、必要に応じて 3 ミクロン未満である粒子状出発材料を備える。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 3 】

第 9 の態様において、本発明は、シリコンを含む粒子状材料を形成する方法であって、シリカ含有粒子を含む粒子状出発材料を還元する工程を備え、粒子状出発材料が 9 5 質量 % 以下のシリカである方法を提供する。

## 【 0 0 6 4 】

必要に応じて、第 9 の態様によれば、粒子状出発材料は、9 0 質量 % 以下のシリカである。

## 【 0 0 6 5 】

第 1 0 の態様において、本発明は、シリコンを含む粒子状材料を形成する方法であって、シリカ含有粒子を含む粒子状出発材料を還元する工程を備え、シリコンを含む粒子状出発材料の単位重量あたりの比表面積が  $100\text{ m}^2/\text{g}$  未満である方法を提供する。

10

## 【 0 0 6 6 】

必要に応じて、第 1 0 の態様によれば、シリコンを含む粒子状材料の単位重量あたりの比表面積が  $50\text{ m}^2/\text{g}$  未満である。

## 【 0 0 6 7 】

第 1 1 の態様において、本発明はシリコンを含む粒子状材料を形成する方法であって、シリカ含有粒子を含む粒子状出発材料を還元する工程を備え、粒子状出発材料が熱抑制材の層と接触する、方法を提供する。

## 【 0 0 6 8 】

第 1 2 の態様において、本発明は、シリコンを含む粒子状材料を形成する方法であって、シリカ含有粒子を含む粒子状出発材料のシリカを部分的に還元し、部分的に還元されたシリカを処理して残留する粒子状出発材料を除去する工程を備える、方法を提供する。

20

## 【 0 0 6 9 】

必要に応じて、第 1 2 の態様によれば、残留する出発材料は、フッ化水素を用いて除去される。

## 【 0 0 7 0 】

必要に応じて、第 1 2 の態様によれば、残留する出発材料を除去してシリコンを含む粒子状材料内に中空コアを形成する。

## 【 0 0 7 1 】

必要に応じて、第 1 2 の態様によれば、シリコンを含む粒子状材料は、中空コアを有する薄片またはチューブである。

30

## 【 0 0 7 2 】

第 1 の態様の方法の任意選択可能な特徴および工程を、出発材料を形成するための、シリカ含有材料の処理、還元後のシリコン含有生成物の処理、還元プロセスの任意選択可能な特徴、出発材料の組成およびシリコン含有生成物の組成、ならびに出発材料の寸法およびシリコン含有生成物の寸法を含むが、これらに限定されない、第 7、第 8、第 9、第 1 0、第 1 1 または第 1 2 の態様のいずれか一の方法に適用し得ることが理解されるだろう。第 7、第 8、第 9、第 1 0、第 1 1 または第 1 2 の態様のいずれか一によって得ることが可能なシリコン含有生成物を、電極内の、第 1 の態様によって得ることが可能な生成物の代わりに、第 3、第 4、第 5、および第 6 の態様に記載されるスラリーおよび金属イオン電池に用いてもよい。

40

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 7 3 】

【図 1】本発明の一実施形態によるプロセスを示すフローチャートである。

【図 2 A】本発明の一実施形態によるプロセスを示す。

【図 2 B】本発明の別の実施形態によるプロセスを示す。

【図 3】本発明の実施形態による、ばね状の出発材料と、螺旋状の溝を有する出発材料を示す。

【図 4】本発明の実施形態による複数の細長いシリカ含有要素から形成される例示的な出発材料を示す。

50

【図 5】本発明の一実施形態による、コアおよびコアから伸長する細長いシリカ含有要素を有する例示的な出発材料を示す。

【図 6】金属イオン電池を示す。

【図 7 A】石英ウール出発材料 S 1 - 1 の S E M 画像である。

【図 7 B】完全還元および H C l 処理後の石英ウール出発材料 S 1 - 1 の個々のファイバーの S E M 画像である。

【図 7 C】部分還元および H C l 処理後の石英ウール出発材料 S 1 - 1 のファイバーの S E M 画像である。

【図 7 D】還元、H C l 処理および残留シリカの除去の後の石英ウール出発材料 S 1 - 1 の個体のファイバーの S E M 画像である。

10

【図 8】還元および H C l 処理後のマット出発材料 S 1 - 2 の個々のファイバーの S E M 画像である。

【図 9 A】ガラス薄片出発材料 S 3 の S E M 画像である。

【図 9 B】還元および H C l 処理後のガラス薄片出発材料 S 3 の S E M 画像である。

【図 9 C】還元および H C l 処理後のガラス薄片出発材料 S 3 の個々の薄片の S E M 画像である。

【図 9 D】還元および H C l ・ H F 処理後のガラス薄片出発材料 S 3 の個々の薄片の S E M 画像である。

【図 9 E】還元および H C l ・ H F 処理後のガラス薄片出発材料 S 3 の個々の薄片の縁部の S E M 画像である。

20

【発明を実施するための形態】

【0074】

図 1 は、本発明の一実施形態によるプロセスを示すフローチャートである。

【0075】

第 1 の段階 101 では、シリカ源からシリカが得られる。一構成において、得られたシリカを工程 103 で修飾、例えば形状を変化させるよう修飾して、シリコンに還元されて工程 105 のシリコン含有生成物が形成され、好ましくはその後浄化されて還元反応による副生物が除去される、シリカ含有出発材料の細長い粒子などの構造化出発材料または複数のこのような細長い粒子を含む構造物を設けてもよい。他の修飾として、原料物質の形態変化およびドーパントなどの添加物の原料物質への配合のいずれかまたは両方を行ってもよい。別の構成では、適切な構造化形態であれば、得られたシリカを、何らの修飾も行わずに、シリカ還元の出発シリカとして用いてもよい。

30

【0076】

構造化出発材料は、基本的にシリカからなり得、あるいは、1つまたは複数のさらなる材料を含み得る。同様に、構造化出発材料の還元により形成されたシリコン含有生成物は、基本的にシリコンからなり得、1つまたは複数のさらなる材料を含み得る。必要に応じて、構造化出発材料は、50 質量%を超えるシリカを含み得る。さらなる材料は、構造化出発材料の表面に設け得、構造化出発材料のシリカ表面により実質的に包囲され得る。

【0077】

工程 105 から得られるシリコン含有生成物は、直接、好ましくは、例えば金属イオン電池のアノード活性材料としての反応副生成物のすべてまたは大部分の除去の後に用いてもよく、あるいは使用前に、必要に応じて工程 107 でさらに処理してもよい。さらなる処理の例として、ドーピング、残留するシリカまたは他の不純物の除去、コーティングによるシリコンの表面改質およびシリコン表面上に細長い構造物を形成するための金属補助エッチングなどの構造的改質などの、還元された材料の組成および/または形状を変化させる処理が挙げられ得る。

40

【0078】

還元された材料を、1つまたは複数の他の電氣的に活性または導電性の材料と組み合わせて、還元された材料を含む複合した材料を形成してもよい。例示的な電氣的に活性であって導電性の材料は、電氣的に活性および/または導電性の炭素材料、例えばグラファイ

50



ト、カーボンブラック、カーボンナノチューブおよびカーボンナノファイバーを含む。

【0079】

図2Aは、本発明の一実施形態による還元プロセスを示す。このプロセスによれば、シリカ含有構造化出発材料201を還元してシリコン含有生成物203を形成する。本実施形態では実質的にシリカのすべてが還元される。

【0080】

図2Bは、本発明の一実施形態によるさらなるプロセスを示す。出発シリカ201の表面は還元するが、出発材料のコア207のシリカは還元されず、中間生成物205が形成される。この中間生成物にさらなる処理を加えて、長さの少なくとも一部に沿って中空となる最終シリコン含有生成物203を形成し得る。これは、中間生成物のコア207のシリカの選択的除去によって形成し得、少なくとも部分的に中空となる最終シリコン含有生成物203が形成される。好ましくは、すべてのシリカを除去して、長さに沿って中空となるシリコンチューブ203を形成する。シリカの選択的除去の適切な方法として、HFによるエッチングまたは水溶性金属水酸化物、例えば水酸化ナトリウムによる処理が挙げられる。水酸化物を使用することにより、シリコン表面における凹凸も除去し得る。出発材料の長さおよびシリコンシェルの多孔性によっては、部分的に還元されたシリカをより短い長さに分解してシリカコアに容易に到達できるようにし得る。シリコンシェルの多孔性が十分に高い場合、還元された材料を短い長さに分解する必要なしに、シリカエッチング剤（HFなど）がシリカコアのすべてに到達可能である。シリコン生成物の比表面積（例えばBET値）は、シリカコアの除去中に増加し得る。他の実施形態では、生成物205は中間生成物ではなく、シリカを除去せずに、例えば金属イオン電池のアノード活性材料として用いる。

【0081】

このプロセスの還元工程は、出発材料の表面からの深さが最大で1000nm、2000nm、3000nm、5000nmまたは8000nmであり得る。加熱プロファイルおよび反応混合物の成分比などの反応パラメータを選択して還元の深さを制御し得る。

【0082】

図2Aおよび図2Bの両方の実施形態では、構造化シリコン含有生成物203の外形が、構造化出発シリカ材料201と同じである。他の実施形態では、生成物および出発材料の個々の粒子が同じ形状を有し得るが、出発材料の互いに離れた粒子が、個々の形状および形態を保持しつつ、最終生成物の1つまたは複数の箇所で互いに融着し得る。例えば、ファイバーなどの、出発材料の互いに離れた細長い粒子は、還元後に、出発材料粒子と基本的に形状および寸法が同じであるが、無作為または作為的に配置されることにより各細長い粒子が1つまたは複数の他の粒子と1つまたは複数の箇所で融着する、相互接続されたネットワークを形成する、複数の細長い粒子からなる多孔性のフェルトまたはマットを構成し得る。このようなフェルトまたはマットを分解して、使用に先立って、生成物粉末を形成する。

【0083】

図2Aの実施形態では、出発材料および生成物の幾何学的形状が実質的に変化していないため、シリコン含有生成物の幾何学的形状の幾何学的表面積は、出発材料の幾何学的形状の幾何学的表面積と実質的に同じである。図2Bの実施形態では、中間生成物205からのシリカコアの除去により、出発シリカと比較し、シリコン含有生成物の幾何学的形状に変化がもたらされ、生成物の幾何学的表面積（本明細書で用いられる「幾何学的表面積」は、出発材料または生成物の幾何学的形状による出発材料または生成物のバルク表面積であり、例えばBET測定により得られるような、空孔または空隙による表面積への影響を考慮した比表面積とは対称的に出発材料または生成物の滑らかな表面を想定する）に変化がもたらされる。

【0084】

図2Aおよび2Bに示される構造化出発材料201はシリンダー（円筒）であり、還元されて、図2Aの場合にはシリコンシリンダーを形成し、図2Bの場合には、少なくとも

部分的に中空のシリコンシリンダー、必要に応じてチューブを形成する。しかしながら、出発材料は他の形状、例えばフレーク（薄片）であってもよいことが理解されるだろう。

【0085】

構造化出発材料および最終構造化シリコン含有生成物は、高いアスペクト比、例えば、少なくとも3：1または少なくとも5：1のアスペクト比、および15ミクロン未満、10ミクロン未満、3ミクロン未満、2ミクロン未満、または1ミクロン未満の最小寸法を有する細長い粒子の形態であってもよい。

【0086】

構造化出発材料は、複数の構造要素を備え得、各構造要素は、高いアスペクト比、例えば、少なくとも3：1または少なくとも5：1のアスペクト比、および15ミクロン未満、10ミクロン未満、3ミクロン未満、2ミクロン未満、または1ミクロン未満の最小寸法を有する細長い粒子の形態であってもよい。

10

【0087】

本明細書に記載するアスペクト比は、出発材料の最小外形寸法（例えば最小厚）に対する長さの比である。図2Aおよび2Bの円筒状の出発材料の場合、アスペクト比は、出発材料の直径 $D_s$ に対する長さ $L_s$ の比である。図2Aおよび2Bの実施形態では、出発材料のアスペクト比は、生成物のアスペクト比（生成物の直径 $D_p$ に対する長さ $L_p$ の比）と実質的に同じである。図2Bの中空の生成物の場合、生成物のアスペクト比は、直径 $D_p$ に対する長さ $L_p$ の比であり、生成物のチューブ壁の厚さに対する長さ $L_p$ の比ではないことが理解されるだろう。

20

【0088】

本明細書に記載する最小寸法は、生成物の外形厚さ、例えば図2Aまたは2Bの出発材料または生成物の直径であり得、中空材料の場合には壁の厚さであり得る。例えば、図2Bの生成物203の最小寸法は、直径 $D_p$ である最小外形寸法ではなく、生成物の壁の厚さである。

【0089】

好ましい実施形態では、出発材料は、実質的に包囲された空隙容積を備えず、出発材料の最小寸法は、出発材料の外形厚さである。

【0090】

シリコン含有生成物が、リチウムイオン電池などの金属イオン電池アノードの活性成分として使用される場合、深さ最大15ミクロン、最大10ミクロン、最大3ミクロン、最大2ミクロンまたは最大1ミクロンまでの出発材料の還元により、金属イオンをシリコンに効率的に挿入することが可能となる。

30

【0091】

必要に応じて、出発材料の粒子の少なくとも10%またはシリコン含有生成物の粒子の少なくとも10%が、上述のアスペクト比および最小寸法を有する。必要に応じて、粒子の少なくとも20%、30%、40%または少なくとも50%がこれらの寸法を有する。

【0092】

粒子状出発材料または粒子状シリコン含有生成物材料の寸法は、走査電子顕微鏡法またはTEMによって測定され得る。粒子状材料のサンプルの画像は、複数のグリッド領域に分割し得、グリッド領域、ひいては上述の寸法をもつより大きいサンプルの粒子の比率（%）を求めるために、無作為に選択されたグリッド領域について測定を行い得る。この測定プロセスを粒子状材料の1つ、2つまたはそれ以上のサンプルに対して行い、上記の比率を求め得る。

40

【0093】

高いアスペクト比を有する出発材料および生成物は、フレークならびにワイヤ、ファイバー、ロッド、チューブおよびヘリックス（螺旋体）などの細長い構造物を含む。図3は、ばね状の細長い出発材料301および螺旋状の溝311を有するロッド形状の細長い出発材料301を示す。細長い構造物は、外面に、ワイヤ/ロッドの長さに沿って、ワイヤ/ロッドの軸に平行に延びる1つまたは複数の溝または凹部をもつワイヤまたはロッドを

50

さらに備えうる。

【0094】

上述の複数の高アスペクト比の構造要素を有する出発材料および生成物は、ケージおよびマットなどの開骨格を含む。これらの出発材料および生成物は、高アスペクト比の要素のみからなってもよく、あるいは1つまたは複数のさらなる要素、例えば非高アスペクト比の構造要素を含んでもよい。

【0095】

図4は、複数の高アスペクト比の構造要素401を備えた例示的な出発シリカ開骨格構造を示す。別の実施形態では、出発材料は複数の集合したフレーク状構造要素を有する粒子であり得、ここで、構造要素は、少なくとも3:1または少なくとも5:1のアスペクト比、および好ましくは3ミクロン未満、より好ましくは1ミクロン未満の最小寸法を有する。

10

【0096】

出発材料は、上述の高アスペクト比および最小寸法を有する構造要素に加えて、上述の高いアスペクト比および/または最小寸法を有さない要素をさらに備え得る。図5は、高アスペクト比を有さないシリカコア509およびそのコアから伸張する高アスペクト比シリカ元素501を備える例示的な構造化シリカ粒子を示す。

【0097】

(シリカ源)

出発シリカは、合成により得てもよく、生物源シリカであってもよい。生物源シリカの原料の例として、陸生植物、海洋性海綿および淡水海綿、珪藻または軟体動物のうち、珪酸を土壌または海水から抽出し、微小繊維の開放網体、中心コアから外側に伸張する細長い要素または細長い要素を含む他の構造形態の形を取り得る複雑なシリカ構造を形成する特定の種が挙げられる。このような種の例として、海洋性海綿、例えばカイロウドウケツ、カナリークサヨシ、偕老同穴のシリカケージ、および好熱性糸状菌が挙げられる。好ましくは、生物源シリカは、最も持続可能なシリカファイバー生成方法を提供し得る陸生植物から抽出される。

20

【0098】

シリカファイバーは、構造化された形態ではない多量のシリカを含む植物由来の原料から合成することもできる。例えば、籾殻灰から作られたシリカナノワイヤの生成については、PukirdらによってJ. Metals, Materials and Minerals, Vol. 19, pp33-37, 2009に記載されている。40nm~200nmの直径、数ミクロンの長さのシリカナノワイヤが、窒素雰囲気下で1350℃における籾殻炭および椰子殻の熱蒸発によって合成された。

30

【0099】

シリカを合成するための典型的な方法はゾル-ゲル法によるものである。

【0100】

(構造化シリカ形成)

好ましくは、シリコン含有生成物に望まれるのと同じ形状を有するように、還元する出発材料を構造化する。

40

【0101】

出発シリカは、高アスペクト比を有する細長い粒子の粉末または高アスペクト比を有する複数の細長い要素を含む粒子の形を取り得る。

【0102】

構造化出発材料を形成する1つの方法は電界紡糸である。電界紡糸は、例えば、Choi et al, J. Mater. Sci. Letters 22, 2003, 891-893, "Silica nanofibres from electrospinning / sol-gel process"およびKrissanasraerane et al, "Preparation of Ultra-Fine Silica Fibers Using Electrospun Poly(Vinyl Alcohol)/Silatrane Composite Fibers as Precursor" J. Am. Ceram. Soc, 91 [9] 2830-2835 (2008)に記載されており、その内容は、参照により本明細書に組み込まれる。

50

## 【 0 1 0 3 】

参照によりその内容が本明細書に組み込まれるMa et al, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 387 (2011) 57- 64, "Silver nanoparticles decorated, flexible SiO<sub>2</sub> nanofibers with long-term antibacterial effect as reusable wound cover"は、ゾル - ゲルプロセスにより作られたSiO<sub>2</sub>を用いて、ポリマーを用いずに可撓性のSiO<sub>2</sub>ファイバーを形成する方法を開示している。

## 【 0 1 0 4 】

電界紡糸プロセスでは、材料の細長いファイバーをその材料を含む液体から引き出してもよい。液体は、1つまたは複数の溶媒内のシリカの溶液または懸濁液、ゾル - ゲル、または融液であってもよい。

10

## 【 0 1 0 5 】

電界紡糸装置は、上記液体を収めたディスペンサと接地されたコレクタとに接続する電源を含む。このディスペンサはシリンジであってもよい。

## 【 0 1 0 6 】

動作中、静電反発により、液体の流れがコレクタに向かって放出される。流れが乾燥または固化して電界紡糸されたシリカが形成される。電界紡糸を用いて、マイクロレベルまたはナノレベルの直径を有する細長いファイバーを生成してもよい。

## 【 0 1 0 7 】

電界紡糸によって形成された構造化シリカの形態および厚さなどの特性は、印加電圧およびディスペンサからコレクタへの距離などの、電界紡糸装置およびプロセスのパラメータにより制御し得る。コレクタは、コレクタに達した液体を成型するためのテンプレートとなるよう形作られ得る。例えば、コレクタには、所望の構造をシリカ表面に形成するための溝または他のパターンが設けられ得る。

20

## 【 0 1 0 8 】

電界紡糸された材料は、シリカからなり得、あるいは、1つまたは複数の他の材料、例えば炭素をさらに含み得る。電界紡糸された材料は、シリカの還元により形成されたシリコンのnドープまたはpドープに適したドーパントを含み得る。構造化シリカ形成の別の方法は、シリカの気相-液相-固相(VLS: vapour - liquid - solid)成長である。

## 【 0 1 0 9 】

構造化シリカ形成のさらに別の方法は、酸素の存在下で、細長い非晶質シリカワイヤをシリコン粉末から成長させる蒸気誘導固体 - 液体 - 固体成長であり、例えば、参照によってその内容が本明細書に組み込まれるZhang et al, "Vapor-induced solid-liquid-solid process for silicon-based nanowire growth", Journal of Power Sources 195 (2010) 1691-1697に記載の方法を用いて行う。

30

## 【 0 1 1 0 】

細長い出発材料を形成するさらに別の方法は、シリカ融液を、ダイを通して引き出すことである。ダイは鉛直に配置され得、ダイの上部に供給されたシリカ融液が、重力によってダイを通して引き出され得る。シリカを所望の形状に形成するための他の方法は、ゾル - ゲル組織化、テンプレート蒸着、マイクロファイバー線引き紡糸および化学蒸着(CVD)である。細長いシリカワイヤは、GoNano Technologies社により、管状フロー炉でCVD法を用いて製造され、直径がおよそ85 nm ~ 200 nmであるSilica Nanosprings™のように、挟れているかまたは螺旋状であってもよい。シリカファイバーは、基板上に、あるいは複数の互いに離れた細長い要素として、鉛直に配置される、相互接続された多孔性のマットまたはフェルトとして設け得る。

40

## 【 0 1 1 1 】

シリカを含有する非粒子状材料を公知のプロセス、例えばミル粉碎によって粉碎して粒子状出発材料を形成してもよい。例えば、公知の蒸着法によって融液で形成される、シリカを主成分とする膜または薄膜をミル粉碎してシリカを主成分とする薄片を形成することができる。

50

## 【0112】

前述の方法により、シリコンに望まれる形状を有する構造化シリカの形成が可能となる。シリカの形状を維持する方法を用いた出発材料の還元によって、ほぼあるいは完全に出発材料を無駄にすることなく所望の構造化シリコン形状を得ることができる。

## 【0113】

出発材料のシリカは結晶質、多結晶質、微晶質、ナノ結晶質または非晶質であってもよい。出発シリカは微晶質、ナノ結晶質または非晶質であることが好ましいが、これらは結晶質または多結晶質のシリカよりも生体適合性が高く、したがってより安全に取り扱えるためである。この点において、微晶質またはナノ結晶質のシリカは、シリカが100nm未満の結晶粒からなり、非晶相内に存在し得ることを意味する。多結晶質とは、シリカが100nmを超える、例えば500nm超、あるいは1 $\mu$ m超の結晶シリカ粒を含むことを意味すると考えられるだろう。シリカ源材料の形態を変更して出発材料の所望の形態とし得る。シリコン生成物は、結晶質、多結晶質、ナノ結晶質、微晶質または非晶質であり得る。結晶質、多結晶質、ナノ結晶質、微晶質および非晶質のシリカ出発材料は、いずれも、結晶質、多結晶質、ナノ結晶質、微晶質、および非晶質のシリコン生成物のいずれかを生成し得る。シリコンに適用される、「ナノ結晶質」、「微晶質」および「多結晶質」という用語はシリカの場合と同様に、すなわち多結晶質は100nmを超える粒度を意味し、ナノ結晶質または微晶質は100nm未満の粒度を指すと考えられるだろう。

10

## 【0114】

出発シリカは、多孔性、必要に応じてメソ多孔性（空孔サイズ50nm未満）もしくはマクロ多孔性（空孔サイズ50nm超）または実質的に無孔であってもよい。

20

## 【0115】

出発材料は、基本的にシリカからなり得、あるいは、1つまたは複数のさらなる材料を含み得、その1つまたは複数のさらなる材料は最終生成物に残留し得る。例えば、出発材料は、炭素を含み得、あるいはアルカリイオンなどの金属イオン、例えばリチウム酸化物などのリチウムイオンまたはナトリウム酸化物などのナトリウムイオンを含み得、またあるいは他の金属酸化物を含み得る。これらのさらなる材料の存在は、還元された生成物の使用において有利となり得る。例えば、リチウムイオンの存在により、リチウムイオンを含有するシリカの還元により生成されたシリコンを含む金属イオン電池の性能が改善され得る。

30

## 【0116】

不純シリカの還元は、金属イオン電池での使用に適したシリコンを生成する低コストな方法となり得る。必要に応じて、シリカ出発材料は純度95質量%以下、必要に応じて90質量%または80質量%以下の純度である。必要に応じて、シリカ出発材料の純度は、最低55質量%であり、必要に応じて最低60質量%である。

## 【0117】

そのさらなる材料または材料は、還元に先立って出発材料と混合し得、あるいは出発シリカ内の不純物であり得る。不純物は自然発生し得、あるいは出発シリカの形成に用いられるプロセスの結果として存在し得る。

## 【0118】

シリカ出発材料に存在する不純物は、以下のうち1つまたは複数を含み得る。

40

(1) 炭化ケイ素の形をとる炭素も含む、炭素、例えば最高10質量%。

(2) 金属または金属酸化物、例えばLi、Na、Mg、Zn、Al、Ti、Ca、Bまたはこれらの酸化物から選択されるいずれか1種。ただし、各金属酸化物は20質量%以下、または10質量%以下または5質量%以下の量で存在し、すべての金属酸化物の合計量は45質量%以下である。

## 【0119】

出発材料は、出発材料の還元によって形成されたシリコン含有生成物にnまたはpドーピング可能なドーパントを含み得る。例えば、リンケイ酸ガラスなどのリンドーピングシリカを用いて粒子状出発シリカを形成してもよい。出発材料の50%超、80%超、90%超、9

50

5 % 超または 99 % 超は、重量でのシリカであり得る。

【0120】

シリコン生成物は、反応プロセス由来の不純物、例えばマグネシウムもしくはカルシウムまたは本明細書に記載するような出発材料から残留する不純物を含み得る。これらの不純物は、生成物の使用に先立ち除去してもよく、除去しなくてもよい。多少またはある程度の不純物が、使用時の生成物の働きに顕著な影響を及ぼすことなく、例えば、金属イオン電池の電極内の活性材料として最終シリコン生成物内に残存するよう、出発材料および反応生成物を選択し得る。これにより製造コストを最低限に抑えることができる。しかし、最終生成物内のシリコンの量が少なすぎる場合、電極中の活性材料としての性能限度が低下し得る。好ましくは、シリコン生成物は、少なくとも 30 質量%、または少なくとも 50 質量%、必要に応じて少なくとも 75 質量%のシリコンを含む。シリコン生成物は少なくとも 95 質量%のシリコンを含有し得る。出発材料の、好適な不純物含有率は、不純物の固有の特性と、還元前の不純物除去の困難度と、最終用途におけるシリコン含有生成物の有効性に対して不純物が良いまたは悪い影響を及ぼす場合のその影響とに依存し得る。

10

【0121】

発明者らは、本明細書に記載の構造化された高アスペクト比の粒子の形でシリカ出発材料を生成して、実質的に同じ形状および寸法を有するシリコン粒子に還元するコストが、このようなシリコン粒子を直接生成するコストよりも一般的にはるかに低くなることを見出した。さらに、CVDまたは固体-液体-固体成長技術を用いたシリコンナノワイヤの成長など、高アスペクト比のシリコン構造物を生成するための他の方法は、必要とされる膨大な材料の生産に規模を拡大することが非常に困難である。本明細書に記載のシリカ還元方法は、リチウムイオン再充電可能電池などの電気化学電池において活性材料として用いるための、本明細書に記載される、最小寸法が 15 ミクロン未満または 10 ミクロン、3 ミクロンもしくは 1 ミクロン未満の高アスペクト比のシリコン粒子を生成するための、規模を拡大縮小可能で、費用効率が低い解決手段を提供する。

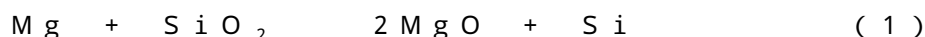
20

【0122】

(シリコン酸化物還元)

シリカをシリコンに還元する典型的な方法は、以下の式(1)に示すような、金属、例えばマグネシウム熱還元による還元である。

30



【0123】

マグネシウム熱還元を用いられるマグネシウムは、液体または蒸気の状態であり得、そのいずれかによって反応温度を選択し得る。融解によって生じるシリカ構造の実質的な変化を防止するために、反応温度はシリカの融点未満に維持することが好ましい。本明細書で用いる「反応温度」という用語は、設定される反応チャンバの温度を意味し、加熱炉または他の加熱装置によって制御される。還元プロセスは発熱プロセスであるため、反応中に反応物質が受ける局所温度は、設定された反応温度よりも高くなり得る。好ましくは、反応温度はシリカ出発材料の融点より 50 °C 低い温度以下、特に融点より 100 °C 低い温度以下である。必要に応じて、反応は、最高約 750 °C、必要に応じて最高 725 °C の反応温度で起こる。好ましくは、反応は、450 °C ~ 750 °C または 450 °C ~ 650 °C の範囲で選択された反応温度で起こる。この反応温度での反応時間は、10 分 ~ 150 分の範囲内となり得る。出発材料および反応物質は、1 時間以上の時間にわたって反応温度まで加熱され得、1 時間以上の時間を経て反応が完了した後に、その反応温度から冷却され得る。

40

【0124】

マグネシウム熱還元は、強い発熱を示す。例えば、参照によってその内容が本明細書に組み込まれる、米国特許出願公開第 2009/0010833 号明細書に記載されるように、反応混合物の局所温度を好ましい最大温度以下に維持するために、熱抑制材(thermal moderator)、例えば塩化ナトリウムなどの塩を反応混合物内に供給し得る。前述のと

50

おり、反応中に反応混合物が受ける局所温度は、設定された炉の反応温度よりも高くなり得る。シリカの量を制限値以下に維持して、最大温度を制限してもよい。

【0125】

熱抑制材を反応混合物に混入させることに加え、あるいはその代わりに、反応混合物に接するよう熱抑制材を設けてもよい。熱抑制材の層を反応混合物上に設けてもよい。反応混合物は、熱抑制材の層、例えば反応槽の内部を被覆する熱抑制材の層の上に設けてもよい。熱抑制材は反応混合物を包囲し得る。

【0126】

反応温度および反応物質の比率を制御して、確実にシリカ材料を必要量シリコンに還元するとともに、より熱的に安定化する他の反応、例えば、反応済み物質からシリカが再生成されるような反応を防止してもよい。

10

【0127】

マグネシウム熱還元は、酸化が妨げられる雰囲気である、不活性または還元性の雰囲気下で行うことが好ましい。例えば、参照によってその内容が本明細書に組み込まれる米国特許第7615206号明細書に記載されるように、マグネシウム熱還元を行ってもよい。

【0128】

還元続き、反応混合物を、例えば水および/または塩酸などの酸で処理して、マグネシウム酸化物、存在する場合には熱抑制材も除去し得る。

【0129】

20

還元において、カルシウムをマグネシウムの代わりに用いてもよい。

【0130】

ドーブシリコンを形成するために、還元プロセス中、シリカをドーピング剤に曝してもよい。例えば、還元中、シリカをホウ酸に曝してpドーブシリコンを形成してもよい。出発シリカが、出発シリカの還元により生成されたシリコンのドーピングのための材料を含まない場合には、還元プロセス中にドーピングを行うことが特に好ましい。ドーパントは、Al、B、P、Ga、As、Sb、Cu、Au、NiおよびAgを含み得る。

【0131】

非ドーブシリカは、例えばホウ酸について上述したように、還元プロセス中にドーピングしてもよく、あるいは還元プロセス後の工程でドーピングしてもよい。還元プロセス中または還元プロセス後の工程でドーブ出発材料へのドーブ度を高めてもよい。

30

【0132】

還元プロセスの有効性は、還元剤の、出発シリカの表面を透過する能力、ひいては出発シリカの多孔度にある程度依存し得る。実質的に無孔のシリカは、多孔性シリカと同程度まで還元するのにより長い時間がかかる。

【0133】

例えば図2Bに示すように、出発シリカ材料のすべてではなく一部を還元する場合、反応時間、反応温度、出発材料の厚さ、出発シリカ材料の多孔度、熱抑制材の量および還元金属の量のうち1つまたは複数により還元の程度を制御し得る。

【0134】

40

生成されたシリコンは、出発シリカと実質的に同じ多孔度または異なる多孔度を有し得る。還元プロセスにより、出発材料と比較してシリコン含有生成物の多孔度が高くなり得る。

【0135】

シリカ出発材料およびシリコン生成物は、いずれも、少なくとも3:1もしくは少なくとも5:1の範囲のアスペクト比および/または15ミクロン未満もしくは10マイクロメートル未満の最小寸法を有し得る。

【0136】

シリカ出発材料およびシリコン生成物は、いずれも、少なくとも3:1または少なくとも5:1の範囲のアスペクト比をもつ構造要素を有し得る。

50

## 【 0 1 3 7 】

シリコン生成物の、材料の比表面積をはかる B E T (Brunauer Emmett Teller) 値を制御するために反応パラメータを選択してもよい。例えば、金属イオン電池での用途には、 $100\text{ m}^2/\text{g}$  未満、必要に応じて  $50\text{ m}^2/\text{g}$  未満、さらに必要に応じて  $20\text{ m}^2/\text{g}$  未満の B E T 値を有し得るシリコン生成物を提供するように反応パラメータを選択してもよい。生成物の B E T 値は、出発材料と同じか、出発材料よりも低いかまたは高くなり得る。生成物の B E T 値に影響を及ぼし得るパラメータとして以下があげられる。

- ・シリカ含有出発材料の寸法および表面積。
- ・出発材料の結晶性。好適な実施形態では、所望のシリカ含有生成物を生成するため、および安全上の理由（粒子状結晶シリカの取扱いは一般的により高い健康上および安全上のリスクを伴うため）のための両方のために出発材料は非晶質である。 10
- ・例えばシリカの軟化点および融点に影響を及ぼし得る、不純物の、固有の特性およびシリカ出発材料内の濃度。
- ・還元中の熱処理プロファイル。例えば、反応物質は、1分当たり  $5 \sim 15$  の加熱速度で  $650 \sim 725$  の反応温度まで加熱し、その反応温度で30分～150分維持し、1分当たり  $5 \sim 15$  の速度で室温まで冷却してもよい。
- ・還元金属に対する出発材料の比率。例えば、還元金属：出発材料のモル比は、 $1 : 5 : 1 \sim 5 : 1$  の範囲となり得る。
- ・熱抑制材が存在する場合、熱抑制材に対する熱抑制材の比率。出発材料：反応混合物中の熱抑制材のモル比は、 $1 : 0 \sim 1 : 5$ 、好ましくはモル比は  $1 : 2$  以下であり得る。 20
- ・熱抑制材が反応混合物に存在しない場合、反応混合物が少なくとも熱抑制材に接することが好ましく、例えば混合物は、熱抑制材の層上に配置されるか、キャッピング層を有する。
- ・シリカを主成分とする出発材料の軟化温度。例えば、軟化温度は  $650 \sim 725$  の間、例えば選択された反応温度以下であり得る。例えば、シリカ軟化温度が反応温度未満、例えば反応温度よりも少なくとも  $5$  または少なくとも  $10$  低く、シリカ融点が反応温度よりも高いと、シリコン生成物の B E T 値低減を助長し得ると発明者らは考えている。
- ・シリコン生成物中に残留するシリカの量。
- ・熱処理後の浄化工程中に除去されずに残留する反応生成物または出発材料不純物の量。 30
- ・例えば、過剰な還元金属がシリコン生成物中に残留する場合、これが B E T 値を低下させ得る。

## 【 0 1 3 8 】

本明細書のどこかで言及される材料のモル比は、材料の純度を考慮して計算される。例えば、純度  $70$  質量%のシリカ材料の質量  $M$  のモル数を  $M \times 0.7$  のシリカ質量に基づいて計算する。

## 【 0 1 3 9 】

シリコン生成物は、取扱上（全体が非晶質のシリコンは、空气中で非常に反応しやすく容易に酸化されるため、保存および取扱いがより困難となる）および B E T 制御上の理由から、微結晶質またはナノ結晶質であることが好ましい。 40

## 【 0 1 4 0 】

シリコンの導電率は、出発シリカ材料のドーピングの程度および上述のような還元プロセス中のホウ酸などのドーピング剤の使用のいずれかまたは両方によって制御し得る。

## 【 0 1 4 1 】

（シリコンの処理）

用途に応じて、シリカの還元によって形成されたシリコンを直接用いてもよく、あるいは使用前に処理してもよい。

## 【 0 1 4 2 】

処理の例としては、例えば炭素被膜による、シリコンの表面の一部または全体のコーティング、シリコン表面の酸化によるシリカ表面の形成、例えば  $\text{COOH}$  基、 $\text{OH}$  基、 $\text{CO}$  50



基および $\text{NH}_2$ 基などの酸素含有基または窒素含有基によるシリコンの表面を官能基化が挙げられる。この官能基化された表面により、シリコンの表面への付着性を改善し、あるいは、シリコンを他の材料との組成物として用いる場合には、他の成分との結合を改善できる。

#### 【0143】

別の例示的な処理は、シリコンのドーピングであり、非ドーブシリコン含有生成物のドーピングまたはドーピング済みのシリコン含有生成物への追加ドーピングであり得る。

#### 【0144】

還元により形成されたシリコン生成物を、用途により適合させるためにさらなる修飾工程を受け得る前駆物質として用いてもよい。これは、例えば、先の $\text{HCl}$ または $\text{H}_2\text{O}$ による浄化工程で除去されなかった残留シリカまたは他の不純物を除去するための、酸またはアルカリ溶液内でのシリコン生成物の洗浄を含み得る。これにより、例えば図2Bを参照して説明したように、シリコン生成物粒子を中空とし得る。

#### 【0145】

シリカフレーク状粒子の還元により生成されたシリコン生成物の任意選択的処理の1つは、金属補助エッチングなどの湿式化学エッチング法を用いてシリコン粒子をエッチングして、シリコン粒子の表面上に細長い構造物またはピラーを生成することである。これにより、例えば、国際公開第2012/175998号に記載されるような金属イオン電気化学電池に使用するための、高アスペクト比コアを有するピラー化粒子を生成するための代替手段がもたらされる。

#### 【0146】

##### (組成物)

本発明の方法によって形成されるシリコン粉末は、1種以上のさらなる粉末および/または1種以上のポリマー結合剤などの1つまたは複数のさらなる材料と混合して組成物を形成し得る。シリコン粉末単独またはシリコン粉末を含む組成物を1つまたは複数の溶媒に分散してスラリーを形成してもよい。

#### 【0147】

##### (用途)

本発明の方法で形成されたシリコンは、金属イオン電池、例えばリチウムイオン電池；電気化学電池；リチウム空気電池；フローセル電池；燃料電池および熱電池などの他のエネルギー蓄積装置；太陽電池などの光起電力素子；フィルター；センサー；電気キャパシタおよび熱キャパシタ；マイクロ流体素子；気体/蒸気センサー；熱絶縁素子または誘電絶縁素子；光の伝導、吸収または反射率または他の形態の電磁放射を制御または修正するための装置；クロマトグラフィー；ならびに創傷被覆材を含むが、これらに限定されない一連の用途に用い得る。

#### 【0148】

本発明の方法により形成されたシリコンは、体積に対する表面積のより高い比率を有し、使用中の材料の体積拡張のための緩衝空間をもたらし（したがって構造的完全性が維持される）、さらに/あるいは多孔性のコーティングまたは複合物内の複数の粒子間の良好な物理的または電子的接続を可能とすることにより、適用上の利点を提供する。

#### 【0149】

再充電可能な金属イオン電池セルの構造を図6に示すが、縮尺通りには描かれていない。この電池セルは単セルを含むが、複数のセルを含んでもよい。電池は、好ましくはリチウムイオン電池であるが、他の金属イオン、例えばナトリウムイオンおよびマグネシウムイオンの電池であってもよい。

#### 【0150】

電池セルは、アノード10の集電体、例えば銅と、カソード12の集電体、例えばアルミニウムとを備え、これらはいずれも必要に応じて負荷または再充電源に外部接続可能である。活性シリコン粒子を含む複合アノード層14は集電体10を覆い、リチウム含有金属酸化物を主成分とする複合カソード層16は集電体12を覆う（疑義を回避するため、

10

20

30

40

50

本明細書において用いられる「アノード」および「カソード」の語は、電池が負荷に渡って配置されるという意味で用いられ、その意味で正極はアノードと称され、負極はカソードと称される)。本明細書において用いられる「活性材料」または「電気活性材料」は、電池の充電フェーズおよび放電フェーズそれぞれの間に、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウムまたはマグネシウムなどの金属イオンをその構造に挿入し、そこから放出することができる材料を意味する。材料はリチウムを挿入および放出することができることが好ましい。

#### 【0151】

本発明の方法で形成されたシリコン含有材料が粉末の形態である場合、粉末1つまたは複数の溶媒を含むスラリーをアノード集電体上に成膜し、アノード層を形成する。スラリーは、バインダ材料、例えばポリイミド、ポリアクリル酸(PAA)およびそれらのアルカリ金属塩、ポリビニルアルコール(PVA)およびポリフッ化ビニリデン(PVDF)、カルボキシメチルセルロースナトリウム(Na-CMC)ならびに必要に応じて、非活性導電性の添加物、例えばカーボンブラック、カーボンファイバー、ケッチェンブラックまたはカーボンナノチューブなどをさらに含み得る。シリコン粉末を活性材料として電池内で作用させることに加え、1つまたは複数のさらなる活性材料をスラリー内に供給してもよい。例示的なさらなる活性材料は、グラファイトまたはグラフェンなどの活性状態の炭素を含む。シリコンがグラファイトよりも大きな容量をもたらすのに対し、活性グラファイトは、活性シリコンよりも顕著に容量を損失することなく多数の充電/放電サイクルをもたらす。したがって、シリコン含有活性材料およびグラファイト活性材料を含む電極組成物は、大容量と多数の充電/放電サイクルの両方の利点をもつリチウムイオン電池をもたらす。スラリーを、上述のようなものであり得る集電体上に成膜してもよい。例えばシリコン粒子を互いに直接結合するためおよび/または集電体に付着させるために、必要であれば、さらなる処理を行ってもよい。バインダ材料または他のコーティングを、初期形成後に複合電極層の表面に塗布してもよい。本発明の方法により形成されたシリコンは、アノード組成物の1質量%~100質量%を構成し得る。

#### 【0152】

適切なカソード材料の例として、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.82}\text{Ni}_{0.18}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  および  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.34}\text{O}_2$  が挙げられる。カソード集電体は一般的には  $3\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$  の厚さを有する。カソード集電体として用いることができる材料の例として、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンおよび焼結炭素が挙げられる。

#### 【0153】

電解質は好適にはリチウム塩を含有する非水性電解質であり、限定されないが、非水性電解液、固体電解質および無機固体電解質を含み得る。用いることができる非水性電解液の例として、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ブチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、スルホラン、メチルスルホランおよび1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどの非プロトン性有機溶媒が挙げられる。

#### 【0154】

有機固体電解質の例として、ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオキシド誘導体、ポリプロピレンオキシド誘導体、リン酸エステルポリマー、硫化ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデンおよびイオン性解離基を含むポリマーが挙げられる。

#### 【0155】

無機固体電解質の例として、 $\text{Li}_5\text{NI}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2$

10

20

30

40

50

$\text{SiS}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{LiOH}$ および $\text{Li}_3\text{PO}_4$ などのリチウム塩の窒化物、ハロゲン化物および硫化物が挙げられる。

【0156】

リチウム塩は適切には選択された溶媒または溶媒の混合物中に可溶である。適切なリチウム塩の例として、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiBCl}_4\text{O}_8$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ および $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ が挙げられる。

【0157】

電解質が非水有機溶液である場合、電池に、アノードとカソードの間に挟まれるセパレータを設ける。セパレータは一般的に、高イオン透過性および高機械的強度をもつ絶縁材料で形成される。セパレータは一般的に、 $0.01\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ の空孔径および $5\mu\text{m} \sim 300\mu\text{m}$ の厚さを有する。適切な電極セパレータの例として、微孔性ポリエチレン膜が挙げられる。

【0158】

液体電解質はアノードとカソードの間に設け得る。図6の例では、多孔性プラスチックのスペーサまたはセパレータ20をアノード層14とリチウム含有カソード層16の間に設け、液体電解質材料を多孔性プラスチックのスペーサもしくはセパレータ20、複合アノード層14および複合カソード層16内に分散させる。多孔性プラスチックのスペーサまたはセパレータ20をポリマー電解質材料で置き換えることができ、こうした場合、ポリマー電解質材料は複合アノード層14と複合カソード層16の両方の中に存在する。ポリマー電解質材料は固体ポリマー電解質またはゲル型ポリマー電解質とすることができる。

【0159】

電池セルが完全に充電された場合、リチウムは電解質によってリチウム含有金属酸化物カソード層16からアノード層14中に移動している。

【実施例】

【0160】

(シリカ出発材料)

以下の表1に記載のシリカ出発材料S1-1、S1-2、S2およびS3が還元された。

【0161】

【表1】

参照記号	原材料詳細	BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	シリカ純度 (質量%)
S1-1	H. Baumbach & Co Ltd(英国)による超微細石英ウール繊維の公称直径: $2\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$	-	純石英
S1-2	Sewglass Products Ltd(英国)提供のニードルマット(IsoTHERM S シリカガラス、700gsm、6mm厚)繊維直径 $>5\mu\text{m}$	-	$>94\%$
S2	旭硝子(日本)提供の「サンラブリー」(厚さ100nmの凝集シリカフレークを含む粒子)D50: $4\mu\text{m} \sim 6\mu\text{m}$	65	$>98\text{wt}\%$
S3	Glassflake社(英国)提供のミル粉碎ガラスフレークGF750M-Cフレーク厚: $3\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$	0.24	$64\% \sim 70\%$

【0162】

材料S3の不純物は以下のとおりである。

$\text{K}_2\text{O} = 0\text{質量}\% \sim 3\text{質量}\%$

$\text{B}_2\text{O}_3 = 3\text{質量}\% \sim 8\text{質量}\%$

$\text{ZnO} = 0\text{質量}\% \sim 5\text{質量}\%$

$\text{Na}_2\text{O} = 1.1\text{質量}\% \sim 1.8\text{質量}\%$

$\text{MgO} = 1\text{質量}\% \sim 4\text{質量}\%$

$\text{CaO} = 3 \text{ 質量\%} \sim 7 \text{ 質量\%}$

$\text{Al}_2\text{O}_3 = 0 \text{ 質量\%} \sim 5 \text{ 質量\%}$

$\text{TiO}_2 = 0 \text{ 質量\%} \sim 3 \text{ 質量\%}$

(すべての不純物の総量は30質量%～36質量%である。)

【0163】

材料S3の粒子は非晶質ガラス融液から形成される。不純物は、材料の融解特性、流動特性および固化特性に影響を及ぼす。S3は、688の軟化温度および930～1020の融点を有する。ただし、これらの値は、異なる不純物および/または異なる不純物濃度では変化し得ることが理解されるだろう。軟化点とも呼ばれる軟化温度は、非担持シリカ材料の繊維がたるみ始める温度である。これは、ASTM C338-93(2008)により定義される標準試験方法を用いて求め得る。

10

【0164】

S1-1は、もつれ、ゆるく集まった結晶性シリカファイバーである。

【0165】

S1-2は、シリカガラスファイバーから作られた平坦な繊維質のマットであり、例えばはさみで容易に切断できるシート状に形成される。

【0166】

(一般的な還元プロセス)

表1の材料は以下の一般的なプロセスにしたがって還元された。

1. シリカ出発材料を、マグネシウム粉末および必要に応じて熱抑制材粉末(例えば塩、 $\text{NaCl}$ )と混合した。 $\text{Mg}:\text{SiO}_2$ のモル比は、少なくとも90質量%の純度をもつシリカでは、好ましくは1.5:1～2.5:1であり、あるいは、90質量%未満の純度をもつシリカでは1.5:1～5:1である。 $\text{SiO}_2$ :反応混合物中の熱抑制材のモル比は、少なくとも90質量%の純度をもつシリカでは、好ましくは1:0～1:1.5であり、あるいは、90質量%未満の純度をもつシリカでは1:0～1:5である。反応混合物中の塩は、以下に説明するようにライナまたはキャッピング層を構成する塩を含まない。

20

2. 反応混合物は、炉、例えば石容器内に配置した。容器は、熱抑制材の層で内面を覆い、反応混合物が容器の底および/または側壁に直接接しないようにした。熱抑制材のキャッピング層を反応混合物の上に成膜してもよい。すべての構成要素は好ましくは乾燥している。

30

3. 反応混合物を徐々に反応温度まで、例えば少なくとも1時間超熱して残留する水すべてを除去した。反応混合物を約30分～2時間、反応温度に維持し、その後室温まで冷却させた。

【0167】

反応は、非加熱の開始領域と終了領域の間に6つの隣接する加熱領域をもつ細長い反応チャンバを有するベルト炉を用いて行った。開始/終了領域は、直接加熱されないとはいえ炉構造の内部にあるため、両領域内には温度勾配が生じる。各領域の温度は、各領域の中央に位置する熱電対によって調節される。インコネルメッシュで作られた移動ベルトは、既定の速度で反応チャンバを通過する。反応混合物は、ベルトに配置された浅い石英トレイ(全体高さ11.5mm)に載せられる。ベルト速度により、各トレイが加熱領域内に留まる時間が決まる。

40

【0168】

炉は、全体流量100L/minで炉の両端および中間部に注入されるアルゴンガスの還元(無酸素)雰囲気をもつ。排ガスおよび反応ガスも、3箇所抽出される。

【0169】

反応混合物に、表2で設定された熱処理プロファイルHT1またはHT2を適用した。

【0170】

【表 2】

領域	領域長 (mm)	HT 1での温度 (°C)	HT 2での温度 (°C)
開始	405	>20	>20
Z 1	356	350	350
Z 2	355	470	490
Z 3	355	700	700
Z 4	356	700	703
Z 5	356	705	717
Z 6	355	500	704
終了	1130	>20	>20
ベルト速度 (mm/min)	—	11.85	17.8
反応温度 (700°C) での サンプル時間 (時間)	—	1	1

10

20

## 【0171】

(実施例1-1) 石英ウールファイバーの還元

2.5 gの石英ウールファイバー(原材料S1-1)を、2 gのマグネシウム粉末(純度99.8質量%、325メッシュ、Alfa Aesar製)および4.5 gのNaCl(GPR Rectapur、純度99%超)と混合してMg:SiO<sub>2</sub>:塩比2:1:2を得た。

## 【0172】

50 gの塩を石英トレイの台(bed)および側部の薄い層内に分散させた。反応混合物をこの層上に分散させ、その後50 gの塩の層で覆った。

30

## 【0173】

その後、上記トレイをベルト炉に配置し、表2に示した熱処理#1(HT1)を施した。

## 【0174】

熱処理後、反応済み材料を冷却させた後、軽く粉砕し、1リットルの脱イオン水ですすぎ、大型のブフナーフィルターに通して乾燥させた。その後、20 mLの37% HClを、酸との何らかの目に見える反応が終了するまで、2時間かけて徐々に追加した。次に、さらなるHClを最大100 mL追加した。最後に、生成物を再び脱イオン水ですすぎ、一晩乾燥させた。

40

## 【0175】

(実施例1-2) ニードルマットガラスファイバーの還元

7.7 gの1個のニードルマット(原材料S1-2)を、鋏を用いて反応トレイのサイズに切断し、6.2 gのマグネシウム粉末(純度99.8質量%、325メッシュ、Alfa Aesar製)を含ませて塩を含ませず、Mg:SiO<sub>2</sub>:塩比2:1:0を得た。

## 【0176】

40 gの塩を石英トレイの台および側部の薄い層内に分散させた。シリカ反応混合物を上分散させ、その後25 gの塩の層で覆った。

## 【0177】

50

その後、トレイをベルト炉に配置し、表 2 に示した熱処理 # 2 ( H T 2 ) を施した。

【 0 1 7 8 】

熱処理後、反応済み材料を冷却させた後、軽く粉碎し、1 リットルの脱イオン水ですすぎ、大型のブフナーフィルターに通して乾燥させた。その後、20 mL の 37 % H C l を、酸との何らかの目に見える反応が終了するまで、2 時間かけて徐々に追加した。次に、さらなる H C l を最大 100 mL 追加した。最後に、生成物を再び脱イオン水ですすぎ、一晩乾燥させた。

【 0 1 7 9 】

( 実施例 2 ) シリカフレーク凝集体の還元

14.4 g のシリカフレーク凝集体 ( 原材料 S 2 ) を、11.5 g のマグネシウム粉末および 26 g の N a C l と混合して M g : S i O <sub>2</sub> : 塩比 2 : 1 : 2 を得た。

10

【 0 1 8 0 】

50 g の塩を石英トレイの台および側部の薄い層内に分散させた。シリカ反応混合物を上分散させ、その後 37 g の塩の層で覆った。

【 0 1 8 1 】

その後、トレイをベルト炉に配置し、上の表に示した熱処理 # 2 ( H T 2 )、すなわち、ピーク温度 700 、1 時間であるが、H T 1 と比べて速い加熱および冷却プロファイル、を施した。

【 0 1 8 2 】

熱処理後、反応済み材料を冷却し、実施例 1 - 1 に記載した反応後プロセスを施した。

20

【 0 1 8 3 】

( 実施例 3 - 1 ) ガラスフレークの還元

22.2 g のガラスフレーク凝集体 ( 原材料 S 3 ) を、17.8 g のマグネシウム粉末と N a C l なしで混合して M g : シリカ : 塩比 3 : 1 : 1 : 0 を得た ( ガラスフレークの純度は 64 質量 % と想定する ) 。

【 0 1 8 4 】

38 g の塩を石英トレイの台および側部の薄い層内に分散させた。シリカ反応混合物を上分散させ、その後 41 g の塩の層で覆った。

【 0 1 8 5 】

その後、トレイをベルト炉に配置し、表 2 に示した熱処理 # 2 ( H T 2 ) を施した。

30

【 0 1 8 6 】

熱処理後、反応済み材料を冷却させた後、1 リットルの脱イオン水ですすぎ、大型のブフナーフィルターに通して乾燥させた。次に、最大 100 mL の 37 % H C l を 15 分間かけて追加した。最後に、生成物を再び脱イオン水ですすぎ、一晩乾燥させた。

【 0 1 8 7 】

( 実施例 3 - 2 ) ガラスフレークの還元

ガラスフレークシリカを、実施例 3 - 1 に記載したように還元したが、ライナおよびキャッピング層 ( それぞれ 50 g および 62 g ) により多くの塩を使用し、熱処理 H T 1 を代わりに用いた ( 反応温度への加熱速度が低い ) 。

【 0 1 8 8 】

40

( 実施例 3 - 3 ) ガラスフレークの還元

ガラスフレークシリカを、塩を反応混合物に追加したことを除いて、実施例 3 - 2 に記載したように還元して、14.4 g のガラスフレーク、11.5 g の M g および 26 g の N a C l に対応する M g : シリカ : 塩比 3 : 1 : 3 を得た ( ガラスフレークの純度は 64 質量 % と想定する ) 。

【 0 1 8 9 】

( 実施例 3 - 4 ) ガラスフレークの還元

ガラスフレークシリカを、より多くの M g を反応混合物に追加したことを除いて、実施例 3 - 3 に記載したように還元して、14.4 g のガラスフレーク、14.4 g の M g および 26 g の N a C l に対応する M g : シリカ : 塩比 4 : 1 : 3 を得た ( ガラスフレーク

50

の純度は 64 質量%と想定する)。

【0190】

(HF 洗浄 / 酸素分析)

反応して HCl で浄化された生成物材料中に残留するシリカの量を推定するために、生成物を LECO 酸素分析する (実施例 1 の材料) かまたは HF 洗浄した (実施例 2 および 3 の材料)。LECO 解析の  $O_2$  の質量%値から、すべての酸素がシリカと結合し、他の汚染物質または残留する不純物とは結合しないと想定して残留するシリカの量を推定し、この計算はしたがってシリカ量の予測の上限を示す。残留するシリカを除去するための HF 洗浄には、サンプルを、還元済み材料 0.5 g につき 40% HF 溶液の 200 mL 溶液で処理し、プフナーフィルターに通してすすいで乾燥する前に 10 分間放置した。残留する HF 洗浄済み材料の質量を測定し、洗浄前の初期質量と比較した。得られた質量損失率によりサンプルに残留するシリカの概算量シリカの最大予測値が得られる。ただし、少量のシリコンが同時に失われる。シリコン損失による潜在的な質量損失を算定するために、純度 99.999 質量%の固体シリコン微粒子を含む対照サンプルを同じ HF 洗浄で処理して質量 100%分を還元した。

10

【0191】

表 3 は、原材料、還元および HF 洗浄された材料の BET データのリストである。

【0192】

【表 3】

実施例	原材料 BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	熱処理	還元混合物※中の Mg : シリカ : NaCl 比	還元およびHCl 洗浄後のBET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Hf洗浄後 のBET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Hf洗浄 による 質量損失 (%)	LECO酸素分析 による最大シリカ 含有量 (wt %)
1-1	-	HT1	2:1:2	164.8	-	-	74%
1-2	-	HT2	2:1:0	-	-	-	-
2	65	HT2	2:1:2	-	37.5	20%	-
3-1	0.24	HT2	3.1:1:0	29.2	42	17%	-
3-2	0.24	HT1	3.1:1:0	119.2	-	80%	74%
3-3	0.24	HT1	3:1:3	264.8	-	78%	47%
3-4	0.24	HT1	4:1:3	-	-	91%	-

これらのモル比計算では、出発材料のシリカ純度を、低純度材料S3については考慮したが、純度が100%である（それぞれ少なくとも94質量%を超える純度をもつ）と想定される材料S1-1、S1-2およびS2については考慮していない。

【0193】

表3を参照すると、シリコン生成物のBET値の制御に用い得る要素として、熱処理条

10

20

30

40

50



件の選択（３－１と３－２の比較により示される）ならびに塩の有無および濃度（３－２と３－３の比較により示される）が挙げられることが理解されるだろう。実施例３－２～３－４を実施例３－１と比較すると、熱抑制材の量を低減し、マグネシウム粉末の量を増加させることにより、シリカのシリコンへの変換が減少し、最終生成物のＢＥＴ値が高くなったことが分かる。

【０１９４】

図７Ａは石英ウール出発材料Ｓ１－１のＳＥＭ画像であり、出発材料のファイバーを示す。

【０１９５】

図７Ｂは、還元およびＨＣｌ洗浄後の石英ウール出発材料Ｓ１－１の、４ミクロンの直径を有する個体のファイバーのＳＥＭ画像である。この生成物の形成に用いる反応条件により、出発材料のファイバーの塊全体が還元され、観察可能なシリカコアがなくなった。

【０１９６】

図７Ｃは、還元およびＨＣｌ洗浄後の石英ウール出発材料Ｓ１－１の個体のファイバーのＳＥＭ画像である。ファイバーは、未反応シリカの無孔性コアおよび出発材料の表面におけるシリカの還元により形成される多孔性表面を有する。図７Ｃのファイバーの直径は１１ミクロンであり、この生成物の形成に用いる反応条件により、出発材料が約３～４ミクロンの深さまで還元された。図７Ｄに示すように、シリカの未反応コアをＨＦ処理後に除去して、シリコンチューブを残した。

【０１９７】

図８は、還元後のニードルマット出発材料Ｓ１－２の、１３ミクロンの直径を有する個体のファイバーのＳＥＭ画像である。ファイバーを完全に還元すると、未反応のコアは存在せず、この生成物の形成に用いる反応条件が、約６～７ミクロンの深さまで出発材料を還元するのに十分であったことを示す。

【０１９８】

図９Ａおよび９Ｂは、それぞれ実施例３－１の還元前後のガラスフレーク出発材料Ｓ３のＳＥＭ画像である（図９ＢはＨＣｌ処理後の還元されたフレークを示す）。フレークの形状が還元後に維持されていることが分かる。

【０１９９】

図９Ｃは、還元およびＨＣｌ洗浄後の実施例３－１の固体ガラスフレーク出発材料Ｓ３のＳＥＭ画像であり、フレーク表面における多孔構造を示している。

【０２００】

図９Ｄは、還元ならびにＨＣｌおよびＨＦによる処理後の、およそ５ミクロンの厚さをもつ、実施例３－１の個体ガラスフレーク出発材料Ｓ３のＳＥＭ画像である。当初のシリカフレーク形態が、還元、ＨＣｌ処理、およびＨＦによる残留酸化物相の除去を経て保たれている。

【０２０１】

図９Ｅは、還元ならびにＨＣｌおよびＨＦによる処理後の、実施例３－２の約１５ミクロンの厚さの個体ガラスフレーク出発材料Ｓ３の縁部のＳＥＭ画像である。中空部分がはっきり見え、フレークコアのシリカが、用いられた反応条件では未反応のままであり、ＨＦ処理中に除去されたことを示している。

【０２０２】

還元、ＨＣｌ処理およびＨＦ処理後の実施例３－１のシリコンフレーク粒子のＥＤＸ測定値が、ＳＥＭに付属し、２０ＫＶの加速電圧および８ｍｍの作動距離で動作する、Oxford InstrumentsによるX-max 80 デバイスで収集される。（サンプルマウントに由来する）炭素、（ＨＦ処理由来の）フッ素および（サンプルチャンバ内の雰囲気の影響を強く受ける）酸素のスペクトル信号を除去した後、検出された元素の質量百分率は、以下のとおりであった。

シリコン - ８８．５質量％

マグネシウム - ９質量％

10

20

30

40

50

アルミニウム - 2 . 5 質量%

【 0 2 0 3 】

( 実施例 4 ) 電界紡糸シリカの還元によるシリコン

"Preparation of ultrafine silica fibers using electrospun PVA/silatrane composite fibers as precursor. " M.Krissanasaeeranee et al. J.Am.Ceram.Soc. 91,2830-5 (2008)に記載のとおり、直径 1 0 0 n m ~ 2 0 0 n m のシリカナノファイバーを、電界紡糸により用意した。次に、得られたシリカメッシュをローターミル粉砕して、d 5 0 ファイバー長さが 1 ミクロン ~ 2 0 ミクロンの範囲のナノファイバー粉末を生成した。その後、シリカ粉末をマグネシウム粉末と、モル比 1 : 2 ( S i O <sub>2</sub> : M g ) で混ぜ合わせた。続いてシリカ / マグネシウム混合物を、ミル粉砕した塩化ナトリウム粉末と、例えばシリカ / マグネシウム混合物に対する N a C l の重量比 1 : 1 で混合したが、この比は 2 : 1 : 1 の M g : S i O <sub>2</sub> : N a C l モル比と等しい。ベルト炉を用いて、この混合物を乾燥させ、その後、必要とされる還元の度合いおよび処理量 ( batch size ) に応じて、5 0 0 ~ 8 0 0 の範囲の温度でアルゴン内で熱処理した。反応槽の温度は、要素数に依存し、プロセス制御のために監視することが好ましい。還元された粉末を、1 時間 ~ 5 時間、5 0 ~ 8 0 で 2 0 % ~ 4 0 % H C l で浸出した後、水で必要とされるシリコン純度に応じて 1 時間 ~ 5 時間すすぐ。

10

【 0 2 0 4 】

( 実施例 5 ) 生体源シリカの還元によるシリコン

カイロウドウケツなどの海洋性海綿体のサンプルを、2 0 ミクロン ~ 5 0 ミクロンの d 5 0 粒径までローターミル粉砕した。粉末に H C l 、水すすぎ、乾燥および焼成処理 ( 例えば 2 時間空気中有で 5 0 0 で ) を施して残留有機相を除去する。その後、生物源シリカ原材料粉末を、メッシュ状の相互接続されたシリコンファイバーの粉末に変換させるために上記の実施形態のように処理した。

20

【 0 2 0 5 】

発明者らは、本明細書に記載の方法により、高アスペクト比 ( 例えば少なくとも 3 : 1 ) および短い寸法 ( 例えば 1 0 ミクロン未満またはさらには 1 ミクロン未満の最小寸法 ) を有する構造要素を含む粒子状シリコン材料を、このようなシリコン粉末を生成するための既存の方法と比較してはるかに費用効率が高く、大量の生成物量に規模拡大可能なプロセスで生成することができることを発見した。さらに、発明者らは、シリカ原材料を部分的に還元し、残留するシリカコアを除去することによりチューブまたは中空薄片などの中空構造を生成するよう、そのプロセスを制御することができることを発見した。さらにまた、発明者らは、測定された B E T 値、例えば 5 0 m / g 未満の B E T 値を特徴とする中程度 ~ 低比表面積のシリコン生成物を、本明細書に記載の方法を用いて生成することができることを発見した。このようなシリコン材料は、様々な広範な用途に用い得るが、電気化学電池の電極の活性成分として、特にリチウムイオン電池アノードなどの再充電可能な金属イオン電池のアノードの活性成分として用いるのに特に適している。低 B E T 値により、このような電池中の S E I 層の形成により生じる第 1 サイクル容量損失が最小限に抑えられ、構造化シリコン要素の寸法および形状により、充電中および再充電中のサイクル性能が改善され、電極の成分間の電子的接続の維持を助ける。中空コアをもつ粒子は、充電中にシリコン材料が進出する内部空隙空間をもたらし、電極複合物の厚さにおける拡張を低減することにより、このような電池の性能もさらに改善し得る。粒子を適切にさらに処理して、使用時に電池電解質の有機溶媒に接しないよう中空コアを包囲する場合、第 1 サイクル損失をさらに低減し得る。

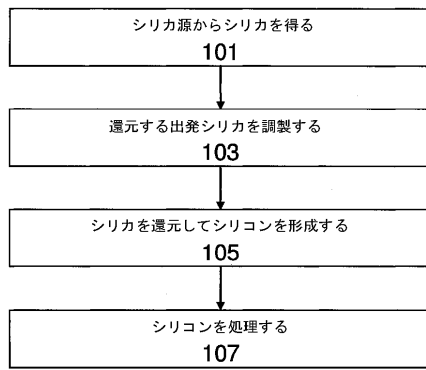
30

40

【 0 2 0 6 】

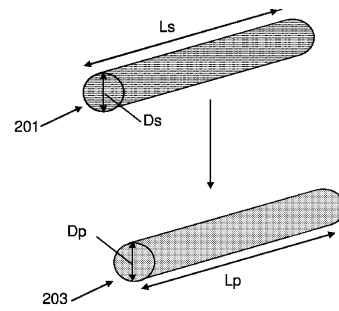
本発明を、具体的な例示的实施形態に関して説明してきたが、本明細書で開示される特徴の様々な修正、変更および / または組み合わせを、以下の請求項に記載される本発明の範囲から逸脱することなく実施可能であることは当業者にとって明白であることが理解されるだろう。

【図 1】



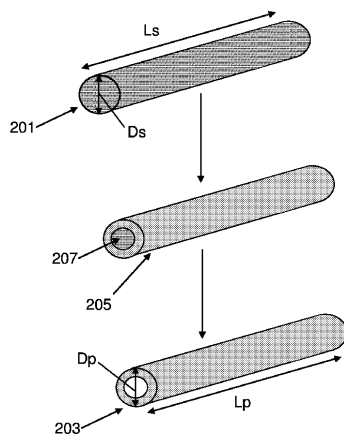
【図 2 A】

FIGURE 2A



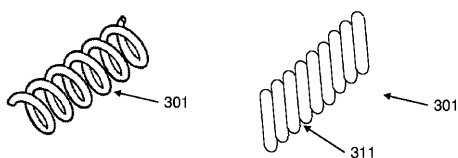
【図 2 B】

FIGURE 2B



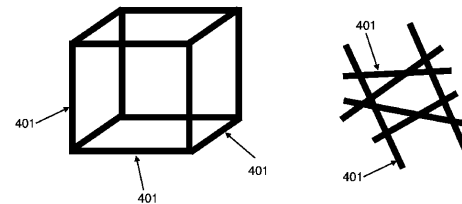
【図 3】

FIGURE 3



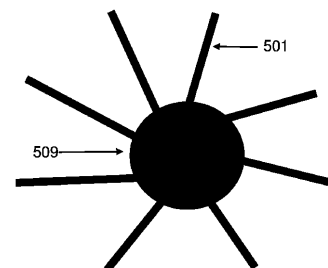
【図 4】

FIGURE 4



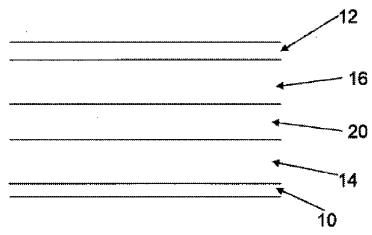
【図 5】

FIGURE 5



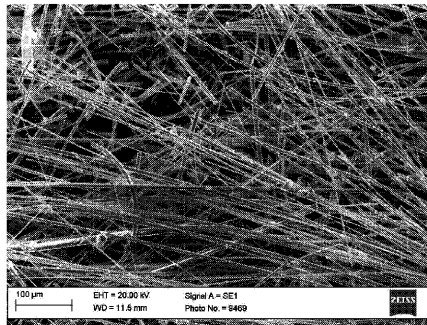
【図 6】

FIGURE 6



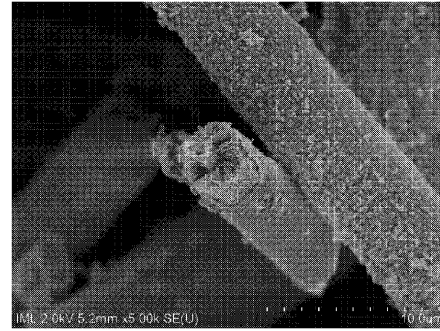
【図 7 A】

FIGURE 7A



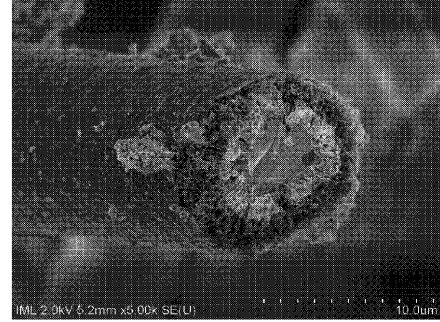
【図 7 B】

FIGURE 7B



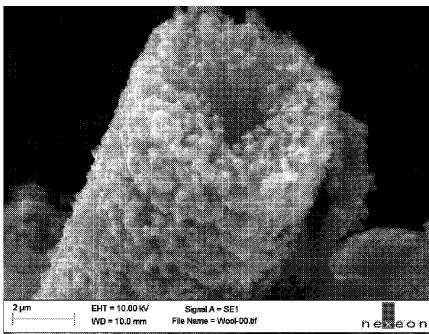
【図 7 C】

FIGURE 7C



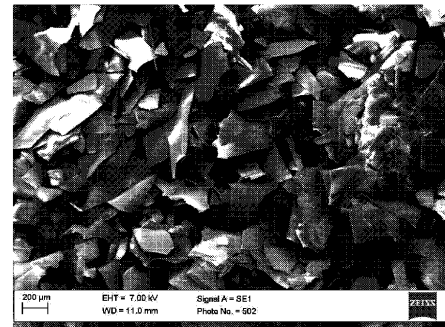
【図 7 D】

FIGURE 7D



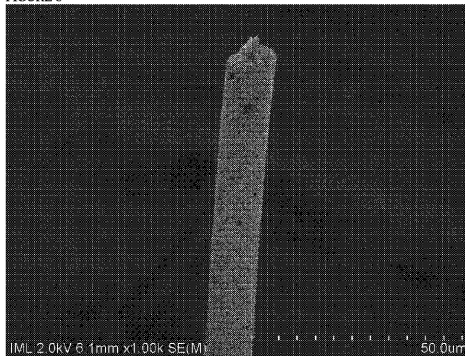
【図 9 A】

FIGURE 9A



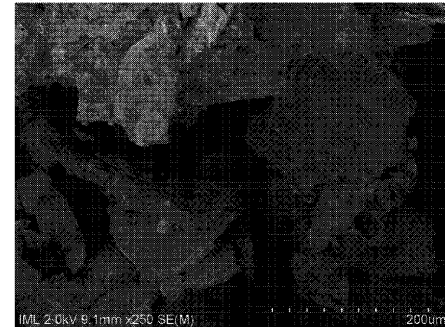
【図 8】

FIGURE 8



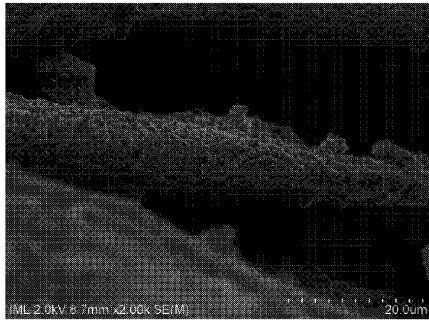
【図 9 B】

FIGURE 9B



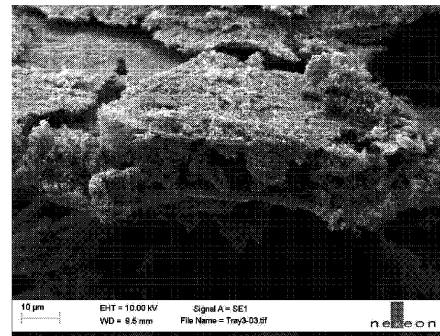
【図 9 C】

FIGURE 9C



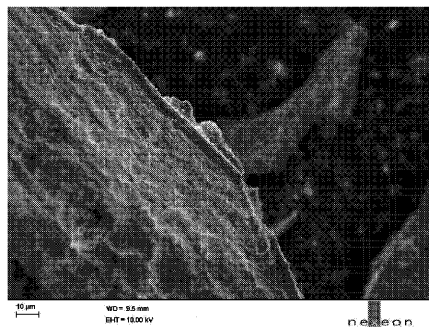
【図 9 E】

FIGURE 9E



【図 9 D】

FIGURE 9D



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
**H 0 1 M 4/134 (2010.01)** H 0 1 M 4/48  
H 0 1 M 4/36 E  
H 0 1 M 4/134

(72)発明者 リー カンハム  
イギリス国 ウスターシャー ダブリューアール 1 4 3 エルアール マルバーン バーナーズ  
グリーン ロード 7 3

(72)発明者 クリストファー マイケル フレンド  
イギリス国 オックスフォードシャー オーエックス 1 4 4 キューディー アピンドン ロング  
ウィットナム ハイ ストリート ロング ビュー

(72)発明者 ウィリアム ジェームス マクリン  
イギリス国 オックスフォードシャー オーエックス 1 2 8 ジェーティー ワンテジ イースト  
ヘンドレッド キャット ストリート サウザンウッド コテージ

(72)発明者 スコット ブラウン  
イギリス国 ケンブリッジシャー シービー 2 3 7 エヌユー ケンブリッジ カルデコート メ  
イン ストリート マナー ファーム

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 中国特許出願公開第 1 0 2 1 5 7 7 3 1 ( C N , A )  
米国特許出願公開第 2 0 0 8 / 0 0 3 8 1 7 0 ( U S , A 1 )  
特表 2 0 1 3 - 5 4 1 8 0 6 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 1 B 3 3 / 0 0 - 3 3 / 1 9 3  
D 0 1 F 9 / 0 8  
H 0 1 M 4 / 1 3 4  
H 0 1 M 4 / 3 6  
H 0 1 M 4 / 3 8  
H 0 1 M 4 / 4 8