

(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2017-36173

(P2017-36173A)

(43) 公開日 平成29年2月16日(2017.2.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1B 33/021 (2006.01)	CO1B 33/021	4G072
HO1M 4/38 (2006.01)	HO1M 4/38	5H050
HO1M 4/36 (2006.01)	HO1M 4/36	C

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2015-157917 (P2015-157917)
 (22) 出願日 平成27年8月10日 (2015.8.10)

(71) 出願人 504180239
 国立大学法人信州大学
 長野県松本市旭三丁目1番1号
 (72) 発明者 新井 進
 長野県長野市若里四丁目17番1号 国立
 大学法人信州大学工学部内

Fターム(参考) 4G072 AA01 BB05 BB07 DD05 DD06
 GG03 HH01 JJ09 JJ11 JJ21
 JJ30 JJ42 KK03 KK07 KK15
 LL06 LL14 MM01 MM03 MM17
 MM22 MM31 QQ09 TT01 TT02
 UU30
 5H050 AA19 BA17 CB11 DA09 EA02
 FA18 GA13 GA14 HA10

(54) 【発明の名称】 銀担持シリコンの製造方法

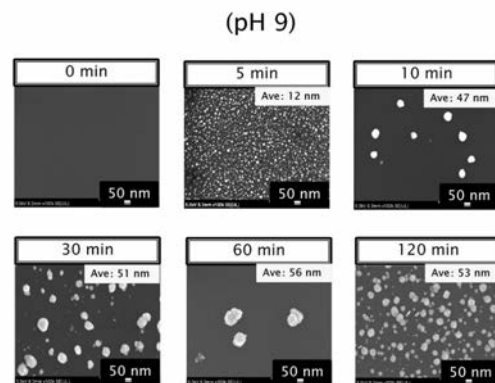
(57) 【要約】

【課題】 安全にかつ容易にシリコンの表面にAg粒子を担持した銀担持シリコンを得る方法を提供する。

【解決手段】 本発明に係る銀担持シリコンの製造方法は、シリコンの基体の表面にナノサイズのAgを担持させた銀担持シリコンの製造方法であって、Agを錯イオンとして含むアルカリ性の処理液を調製する工程と、前記処理液にシリコンの基体を浸漬し、シリコンの基体の表面にナノサイズのAg粒子を担持させる工程と、を備えることを特徴とする。

前記処理液は、Ag、及びAgと錯イオンを形成する錯化剤、たとえばEDTAを加えて調製したものが使用できる。

【選択図】 図7



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

シリコンの基体の表面にナノサイズのAgを担持させた銀担持シリコンの製造方法であって、

Agを錯イオンとして含むアルカリ性の処理浴を調製する工程と、

前記処理液にシリコンの基体を浸漬し、シリコンの基体の表面にナノサイズのAg粒子を担持させる工程と、

を備えることを特徴とする銀担持シリコンの製造方法。

【請求項 2】

前記処理液は、Ag、及びAgと錯イオンを形成する錯化剤を加えて調製されていることを特徴とする請求項 1 記載の銀担持シリコンの製造方法。

10

【請求項 3】

前記錯化剤として、EDTAを使用することを特徴とする請求項 2 記載の銀担持シリコンの製造方法。

【請求項 4】

前記処理液をpH9～12に調製することを特徴とする請求項 3 記載の銀担持シリコンの製造方法。

【請求項 5】

前記シリコンの基体の表面にAg粒子を担持させる工程において、

前記処理液に浸漬させるシリコンの基体の浸漬時間を長短とすることにより、前記シリコンの基体に担持されるAg粒子の粒径を大小とすることを特徴とする請求項 1～4のいずれか一項記載の銀担持シリコンの製造方法。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

30

本発明は銀担持シリコンの製造方法に関し、より詳細にはアルカリ処理によってシリコンにAgを担持させる銀担持シリコンの製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

リチウムイオン電池の負極材料には一般にグラファイトが使用されている。このグラファイト（理論容量：372mAh/g）よりも理論容量の大きな材料としてシリコン（理論容量：4200mAh/g）がある。したがって、グラファイトに替えてシリコンを負極材料に使用することができれば電池特性を大きく改善することが可能である。しかしながら、シリコンは導電性が低いために電池の電極材としてそのまま使うことができない。このため、導電助剤を使用する、シリコンの表面に導電コートする、導電性を付与する不純物をドーブしたシリコンを使用する（特許文献1）等の導電性を付与する方法が試みられている。

40

【0003】

また、シリコンは充電時（リチウムイオンを吸蔵）にもとの体積の4倍程度に膨張し、放電時に元の体積に収縮するという、充放電にともなって大きな体積変化（膨張 - 収縮）が生じる。この体積変化により、充放電を繰り返すとシリコン（活物質）が集電体から脱落するという問題が生じる。この問題を解消する方法として、シリコン粒子をナノサイズ化する方法、ポーラスシリコンを使用する方法（特許文献2）等がある。ポーラスシリコン（多孔質シリコン）はシリコンに多数の微小な細孔を形成したもので、微細な空隙を備えることにより、充放電時の体積の膨張 - 収縮作用を緩和することが期待でき、比表面積が大きくなることから充放電特性の向上が期待できる。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2015-125957号公報

【特許文献2】特開2010-251647号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ポーラスシリコンを形成する方法には、シリコンの表面にポーラスアルミナ膜を形成し、ドライエッチングによりシリコンの表面にポーラスアルミナ膜の細孔と同一配置の開口を形成し、シリコンを陽極としてフッ化水素酸を含む水溶液中で電解エッチングすることにより細孔を形成してポーラスシリコンを得る方法（特許文献2）がある。また、別の方法として、硝酸銀の水溶液にシリコンを浸漬し、フッ化水素酸を用いてシリコンを酸化させる酸化還元作用を利用してシリコンの表面に銀のナノ粒子を析出させ、析出させた銀のナノ粒子を触媒として銀のナノ粒子が析出した位置に細孔を形成することによりポーラスシリコンとする方法がある。

10

【0006】

硝酸銀の水溶液とフッ化水素酸を用いてシリコンの表面に銀を析出させる方法は、シリコンの表面にナノサイズの銀粒子を析出させ、銀のナノ粒子を利用してポーラス体を形成するから、きわめて比表面積の大きな多孔質シリコンを形成することが可能である。

20

しかしながら、フッ化水素酸を使用して銀を析出させる方法は、処理操作の安全性の点から慎重な取扱いが求められ、より安全で簡便な方法によってシリコンに銀を析出させる（担持させる）方法が望まれる。

本発明に係る銀担持シリコンの製造方法は、フッ化水素酸のような取扱いが困難な物質を使用することなく、安全にかつ効率的に銀を担持したシリコンを製造することができる方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明に係る銀担持シリコンの製造方法は、シリコンの基体の表面にナノサイズのAgを担持させた銀担持シリコンの製造方法であって、Agを錯イオンとして含むアルカリ性の処理液を調製する工程と、前記処理液にシリコンの基体を浸漬し、シリコンの基体の表面にナノサイズのAg粒子を担持させる工程と、備えることを特徴とする。

30

銀担持シリコンの製造方法において使用する処理液は、Ag、及びAgと錯イオンを形成する錯化剤を加えて調製されている。本製造方法において、Agと錯イオンを形成する錯化剤を加えて調製された処理液を使用する理由は、中性からアルカリ性の浴中では銀イオンとして存在し得ないAgを処理液中で錯イオンとして存在させるためである。

【0008】

ただし、処理液中のAgの錯イオンは、処理液にシリコンを浸漬したときに、還元されてシリコンの基体の表面にAgが析出するものでなければならない。アルカリの処理液にシリコンからなる基体を浸漬させるとシリコンは酸化されて電子を放出する。Agの錯イオンはこの電子を捉え、シリコンの基体上にAgが析出する。処理液にシリコンを浸漬させることによってシリコンの表面にAgが析出するのはこのような酸化還元作用による。

40

したがって、本発明に係る銀担持シリコンの製造方法に用いられる錯化剤は、処理液中においてはAgと錯イオンを形成してAg錯イオンとして存在し、シリコンの基体を処理液に浸漬したときにはAg錯イオンが還元され、シリコンの基体の表面にAgを析出させるものであれば任意の錯化剤を使用することができる。

錯化剤としては、たとえば、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）が好適に使用できる。錯化剤としてEDTAを使用することにより、アルカリ性の処理液中でAgはAg-EDTA錯イオンとなり、処理液中にシリコンの基体を浸漬することで、シリコンの基体表面にAgを析出させることができる。

50

【0009】

前記処理液は使用する錯化剤との兼ね合いで任意のアルカリ下において使用することができ、錯化剤も適宜濃度で使用することができる。

前記錯化剤としてEDTAを使用する場合は処理液のpHを9～12に調製することが有効である。

また、前記処理液に浸漬させるシリコンの基体の浸漬時間を長短とすることにより、前記シリコンの基体に担持されるAg粒子の粒径を大小とすることができ、したがって、処理液に浸漬する時間を制御することにより、シリコンの基体の表面に所要の大きさのAg粒子を担持させることができる。

【0010】

10

前記シリコンの基体にはさまざまな形態（立体、シート体）のものが使用可能である。シリコンの基体の形状を球体状としたものは、リチウムイオン電池の負極に使用する活物質として好適に利用できる。

【発明の効果】

【0011】

本発明に係る銀担持シリコンの製造方法によれば、きわめて容易にシリコンの基体上にナノサイズのAg粒子を担持させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

20

【図1】シリコンの基体に銀を担持させる方法を示す説明図である。

【図2】Agの電位とpHとの関係を示すグラフである。

【図3】Ag処理浴のpHによる安定性を実験した結果を示す写真である。

【図4】添加剤を加えた処理浴の安定性の実験結果を示す写真である。

【図5】添加剤を加えた処理浴の安定性の実験結果を示す写真である。

【図6】アルカリ処理後のX線回折図形である。

【図7】pH9の処理浴を使用して処理したサンプル表面のAg粒子のSEM像である。

【図8】pH11の処理浴を使用して処理したサンプル表面のAg粒子のSEM像である。

【図9】pH9～12の各処理浴について処理時間1、5、10minのときのサンプル表面のSEM像である。

【図10】pH9～12の各処理浴について処理時間30、60、120minのときのサンプル表面のSEM像である。

30

【図11】異なるpH値でのAgのSEM像である。

【図12】pHと処理時間によりAgの粒径が制御される例を示すSEM像である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明に係る銀担持シリコンの製造方法においては、アルカリ処理によりシリコンの基体に銀を担持させる。

図1にアルカリ処理によりシリコンの基体に銀を担持させる方法（工程）を示す。

図1(a)は、球体状のシリコン粒子10であり、シリコンの基体10aの表面に酸化皮膜12が形成されている状態を示す。

40

図1(b)は、水酸化カリウム（KOH）水溶液を用いて、シリコンの基体10aの表面の酸化皮膜12を除去した状態を示す。

図1(c)は、アルカリ処理により、水溶液中のAgイオンを還元してシリコンの基体10aの表面に銀ナノ粒子14が担持された状態を示す。

【0014】

なお、シリコンの基体とは、Agを担持させるシリコンの支持体を意味する。シリコンの基体は、図1に示すような球体状のシリコンであってもよいし、球体以外の立体形状（板状体、シート体、楕円体、錐体）であってもよい。また、シリコンの基体の大きさが限定されるものではなく、用途に応じて適宜サイズのシリコンの基体を使用することができる。

50

【 0 0 1 5 】

図 2 は Ag の電位と pH との関係を示す図である。

図 2 のグラフから、Ag は酸性下においてはイオンとして溶ける一方、pH9 ~ 13 のアルカリ下においては沈殿する。すなわち、Ag は一般に、酸性水溶液に銀イオン (Ag^+) として溶解する一方、中性からアルカリ下においては銀は酸化物になり溶液中では溶解しない。

【 0 0 1 6 】

(Ag を含む浴の安定性の評価)

実験 1 :

pH9 ~ 13 の範囲において Ag が沈殿するか否かを調べるため、Ag イオンを含む浴の安定性を評価する実験を行った。下記のように、pH9 ~ 13 に調製した KOH の溶液に硝酸銀を添加して Ag が沈殿するか否かを調べた。

浴組成

AgNO₃ 濃度 : 0.005M
KOH pH : 9、10、11、12、13

図 3 に、浴を調製した直後、調製後 1 日経過時、2 日経過時の、pH 9、10、11、12、13 の浴の状態を示すマクロ写真を示す。

調製直後では、いずれの浴も濁った状態にあるが、1 日経過、2 日経過した状態で、いずれの浴についても沈殿物が生じている。すなわち、pH9 ~ 13 のアルカリ下において Ag は沈殿する。

【 0 0 1 7 】

実験 2 :

次に、アルカリ下において Ag を含む安定な溶液を得るため、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) を添加した浴を調製し、浴の安定性を調べた。

浴組成

AgNO₃ 濃度 : 0.005M
EDTA-2Na 濃度 : 0.005M
KOH pH : 9、10、11、12、13

【 0 0 1 8 】

図 4 に、浴を調製した直後、調製後 1 日経過時、2 日経過時のそれぞれの浴のマクロ写真を示す。pH の相違により、浴の濁り状態が異なるが、いずれの浴についても、沈殿物が生じている。この実験結果は、上記条件では pH9 ~ 13 のアルカリ下において溶液中で Ag が安定して分散する状態にならないことを意味する。すなわち、上記実験条件においては溶液中で Ag が Ag - EDTA 錯イオンとして安定して存在し得ない。

【 0 0 1 9 】

実験 3 :

次に、溶液に添加する EDTA の添加量を AgNO₃ の 2 倍 (0.010M) とした浴について安定性を調べる実験を行った。

浴組成

AgNO₃ 濃度 : 0.005M
EDTA-2Na 濃度 : 0.010M
KOH pH : 9、10、11、12、13

図 5 は、上記条件により浴を調製した直後、調製後 1 日経過時、2 日経過時のそれぞれの浴のマクロ写真を示す。図 5 から、pH13 の浴を除いた浴については、いずれの浴も濁りが消え、沈殿がまったく生じていない。図 5 と図 3 及び図 4 のマクロ写真を比較すると、相違は明らかである。なお、pH13 の浴については濁りはないが、僅かに沈殿が生じている。

この実験結果は、上記浴組成によれば、pH9 ~ 12 のアルカリ下において Ag が溶液中で Ag-EDTA 錯イオンとして存在し、溶液中で Ag が安定して存在していることを示す。

【 0 0 2 0 】

(シリコンの基体への銀の担持)

pH9～12のアルカリ下においてAgを安定に分散させた処理浴にシリコンの基体を浸漬させ、シリコンの基体上にAgが担持されるか否かについて実験した。実験に使用した処理浴は実験3の浴(pH9～12)と同一の組成のものである。シリコンの基体としてはp型シリコンウエハを使用した。

・浴組成

AgNO₃ 濃度：0.005M

EDTA-2Na 濃度：0.010M

KOH pH：9、10、11、12

・シリコン p型シリコンウエハ(100)面

・操作条件 浴温 25 スターラー攪拌 3000rpm

・浸漬時間：1、5、10、30、60、120min

実験は、pH9、10、11、12に調製したAgの処理浴にシリコンのサンプル(1×1cm角に裁断したもの)を浸漬し、サンプルの表面に析出するAgを薄膜X線回折装置(XRD)と電界放出走査型電子顕微鏡(FE-SEM)により観察する方法で行った。サンプルを浸漬する時間(処理時間)を1min、5min、10min、30min、60min、120minとした。

【0021】

図6は、アルカリ処理後のサンプルのXRD測定結果を示す。図6はpH11の浴を用いて調製したサンプルについての測定結果を示す。図6では、処理時間を1min、30min、60min、120minとしたサンプルについての測定結果を示す。

図6の測定結果は、処理時間が異なるいずれのサンプルについてもAg(200)のピークが観測され、上記処理方法により、サンプルの表面にAgが担持されたことを示す。

図6はpH11の浴を用いた例であるが、他のpH9、10、12の浴を用いたものについても、同様に、サンプルの表面にAgが存在することを確かめた。

【0022】

図7は、pH9の浴を使用して調製したサンプルのSEM像である。処理時間0minではAgの像が見られないのに対し、処理時間5min、10min、30min、60min、120minのサンプルでは、サンプルの表面にAgが粒状に析出している。Agの平均粒径を各図中に示した。

処理時間が5minの場合のAgの平均粒径は12nm、処理時間が60minの場合のAgの平均粒径は56nmである。アルカリ処理時間が長くなるにしたがって、担持されるAgの大きさが徐々に大きくなる傾向にある。なお、処理時間120minのサンプルは、処理時間が最も長いものであるが、処理時間60minのものよりもAgの平均粒径が小さくなっている。

【0023】

図8は、pH11の浴を使用して調製したサンプルのSEM像である。処理時間5min、10min、30min、60min、120minのいずれのサンプルも、サンプルの表面にAgが析出している。処理時間が5minのサンプルに担持されているAgの平均粒径は19nmであり、処理時間が長くなるにしたがって担持されるAgの平均粒径が大きくなる傾向にある。

【0024】

図9、10に、pH9～12の各浴について処理時間1、5、10、30、60、120minとしたときの各サンプルの表面SEM像をまとめて示す。それぞれのSEM像中に析出したAg粒子の平均粒径を示す。

図9、10に示す実験結果は、ばらつきはあるものの、処理時間が短い場合には析出するAg粒子の粒子径が小さく、Ag粒子が高密度にシリコンの基体上に析出すること、処理時間が長くなるとAg粒子の粒子径が大きくなり、析出するAg粒子の配置間隔が広がる傾向にあることを示す。すなわち、処理開始からシリコンの基体上にAg粒子が析出開始し、時間経過とともにシリコンの基体上にAgが析出するとともに、シリコンの基体上に析出したAg粒子が凝集しはじめて、徐々にシリコンの基体上のAg粒子が大きくなっていくものと考えられる。

【0025】

図9、10に示す実験結果は、処理時間と析出するAg粒子径との間に、処理時間が長くなるにしたがって粒子径が大きくなる相関関係があることを示唆する。このような相関関

10

20

30

40

50

係に基づけば、処理時間を制御することにより、シリコンの基体上に析出させるAg粒子の粒子径（析出密度）を調節することが可能であり、用途に応じて必要とする大きさのAg粒子を析出させることができる。

【0026】

また、図9、10に示す実験結果は、シリコンの基体上に析出するAg粒子の粒子径は浴のpHによって大きく変わらない傾向にあることを示唆する。

図11は、処理時間5minと60minのサンプルについて、pH9、10、11、12の浴を用いたときのSEM像を対比して示したものである。図11からも、浴のpH値によってシリコンの基体上に析出するAg粒子の粒子径が大きく変わらない傾向にあることがわかる。

【0027】

図12は、シリコンの表面にAgを担持させるときの条件を変えてAg粒子のサイズを制御した例を示す。

図12(a)は、処理浴のpH11、処理時間1minとしたもの、図12(b)は、処理浴のpH10、処理時間60minとしたもの、図12(c)は、処理浴のpH12、処理時間30minとしたものである。図12(a)では、担持されたAg粒子の平均粒子径が11nm、図12(b)では平均粒子径が41nm、図12(c)では平均粒子径が105nmとなっている。

前述したように、シリコンの基体の表面に析出するAg粒子の粒子径はpH値によって大きく変化しない傾向にはあるが、実際の処理上は処理時間とpH値をパラメーターとして制御することにより、析出させるAg粒子の粒子径を制御することができる。

【0028】

上記実験例においては、酸性下においてのみAg⁺イオンとして存在する銀をアルカリ下においてもAgをイオンとして存在させるために、EDTAを錯化剤として使用してAg-EDTA錯イオンとしてアルカリ下においてAgが分散して存在し得るようにしたこと、Ag-EDTA錯イオンが存在する処理液にシリコンを浸漬させることにより、酸化還元作用によりシリコンの基体表面にAgを析出させることが、銀担持シリコンを作製する要件となっている。

したがって、アルカリ下においてAgと錯イオンを形成することができる錯化剤であればEDTA以外の錯化剤を使用することができる。その場合に、Agと錯イオンを形成する錯化剤は、処理液にシリコンを浸漬することによって生じる酸化還元作用により錯イオンが還元されてシリコンの表面にAgが析出されるものでなければならない。

【0029】

本発明に係るシリコンの基体にAgを担持させる方法は、アルカリ処理を利用してシリコンの表面にAgを担持させる方法であり、フッ化水素酸といった取扱いが困難な物質を使用せずに処理できる点で、銀担持シリコンを得るための処理操作の安全性が高く、製造が容易であるという利点がある。

また、上記方法により得られた銀担持シリコンを利用することにより、多孔質シリコンを容易に得ることができる。

【符号の説明】

【0030】

- 10 シリコン粒子
- 10a シリコンの基体
- 12 酸化皮膜
- 14 銀ナノ粒子

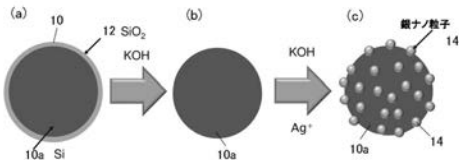
10

20

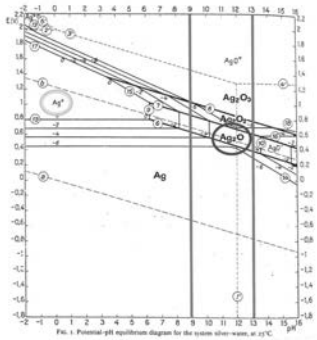
30

40

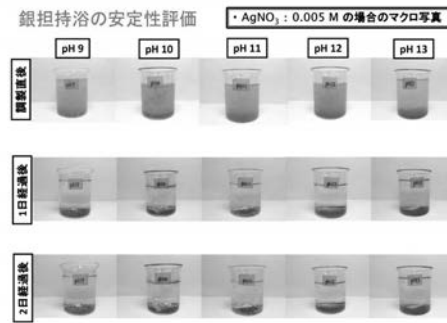
【 図 1 】



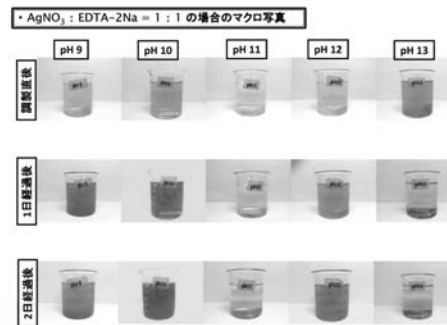
【 図 2 】



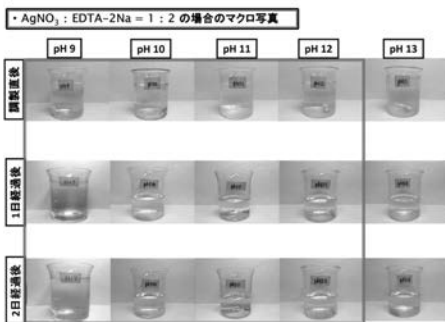
【 図 3 】



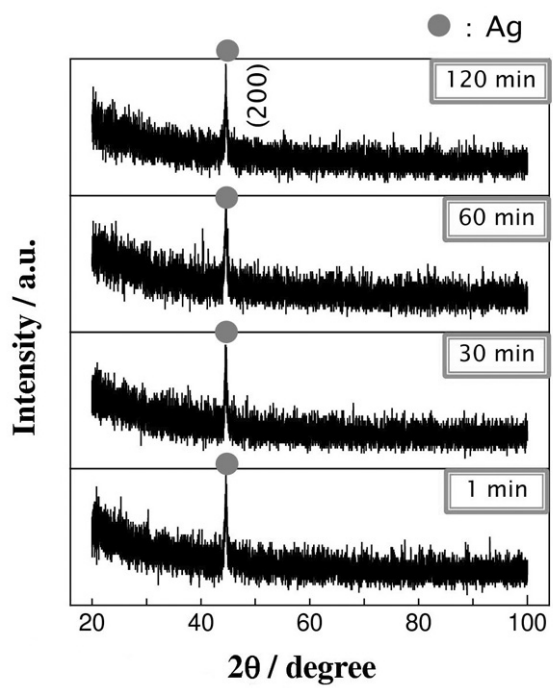
【 図 4 】



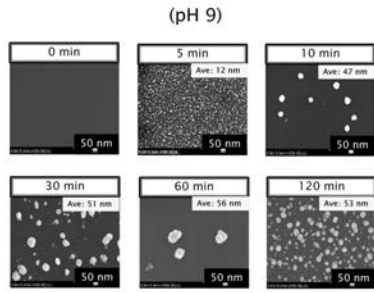
【 図 5 】



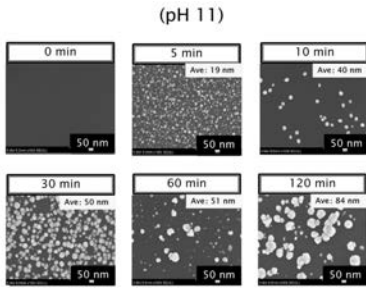
【 図 6 】



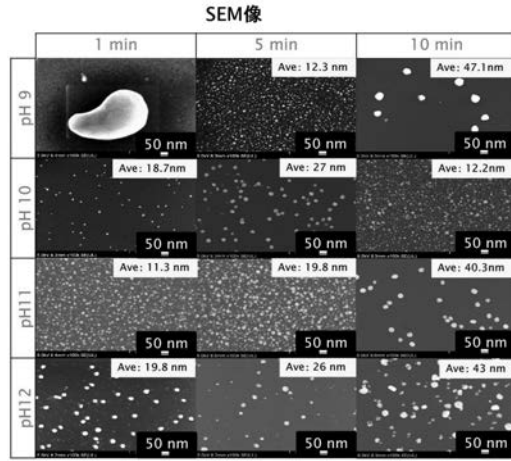
【 図 7 】



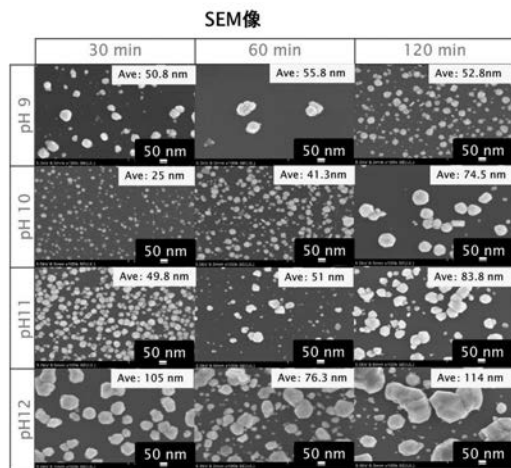
【 図 8 】



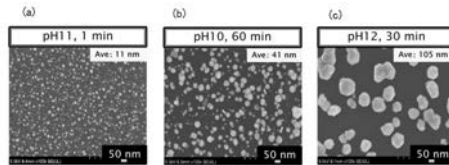
【 図 9 】



【 図 1 0 】



【 図 1 2 】



【 図 1 1 】

