Review



シリコンスラッジのレーザプロセシングに よるリチウムイオン電池負極の創製

J. Yan

閻 紀旺*

1. まえがき

現在,電子機器の消費電力の増加や自動車,スマートハ ウスなどへの応用に伴い, リチウムイオン電池の高容量化 が求められている. そのため, 従来の炭素電極の代わりに 高容量化の見込めるシリコンを用いた電極の研究が進め られている¹⁻⁴⁾. 従来の炭素材料の理論容量が 372 mAh/g であるのに対しシリコンの理論容量は約4200 mAh/gと10 倍近く高容量である.また,シリコンは放電電位が小さく, 放電に伴う電圧の変化が小さいため,限界容量近くまで利 用できる電池となる.しかし、シリコン負極の課題として 体積膨張が挙げられる. 従来の炭素負極がリチウムイオン 格納時に約1.1 倍程度体積が膨張するのに対し、シリコン 負極ではおよそ3倍以上に体積が膨張する.これにより, 充放電を繰り返すと集電体上のシリコン薄膜が剥離・崩壊 してしまうため、炭素負極に比ベシリコン負極は電池自体 の劣化が早くなり、電池としての寿命が短くなってしまう という問題がある. それらの問題を解決するため, ナノポ ーラスシリコンやシリコンナノワイヤとカーボンナノチ ューブなどの複合電極の研究が行われている⁵⁻⁹.一方, ナノポーラスシリコンやシリコンナノワイヤの製造コス トが非常に高いため、実用化は難しいとされている.

そこで本研究では、エネルギーや資源の無駄をなくすた めリチウムイオン電池負極の製造にシリコンスラッジと 呼ばれる廃シリコン粉末を再利用することを試みる.半導 体デバイスや太陽電池生産に用いられるシリコンウエハ を製造するためにシリコンインゴットをスライスする段 階などで粒径 1µm 程度のシリコンスラッジが大量に発生 する.シリコンスラッジは不純物を含むことから再びイン ゴットにし再利用されることはなく廃棄されている.その ため、莫大なエネルギーを消費して製造した単結晶シリコ ンの半分以上はスラッジとして廃棄されてしまうのが現 状である.もし、このシリコンスラッジをリチウムイオン 電池負極の製造に使用できるようになれば、資源とエネル ギーの観点から極めて大きな産業的意義が秘められてい るのではないかと考えられる.

一方,シリコンスラッジは泥のような状態で排出される ため,そのままでは使用できない.洗浄や乾燥の後,集電 体である銅箔へ厚さ数十µm 程度の膜になるように塗布す る必要がある.また,充放電によるシリコンの体積膨脹を 緩和させるために, 膜の微視的な構造制御を行わなければ ならない.本研究では, 銅箔に塗布されたシリコンスラッ ジに様々な条件でレーザ照射を行うことにより, 体積膨脹 の緩和・吸収が可能なリチウムイオン電池負極の製造を目 指している.本稿では, これに関連する2つの取り組みを 紹介する.その1つは, シリコンスラッジとカーボンナノ ファイバーとのレーザ焼結によるポーラス構造体の形成 である.もう1つは, シリコンスラッジへのレーザ照射に よるナノ粒子の生成である.

2. 複合ポーラス膜のレーザ焼結

2.1 レーザ焼結実験概要

図1に、目標とする複合ポーラス膜の微視的構造の模式図 を示す.レーザ焼結によりシリコン(Si)粒子とカーボンナノファ イバー(CNF)を結合させると同時に、粒子間の空洞を利用して ポーラス構造を形成させる.図2(a)に示すように、ポーラス構 造によりシリコンの体積膨脹を吸収することができる.また図2 (b)に示すように、CNF の架橋構造により体積膨脹による電極 破壊を防ぐことができる.さらに、CNF の導入により導電性ネッ トワークが形成され、電極の電気的特性も向上すると考えられ る.



本研究では、シリコンスラッジ(平均粒径約1µm)とカーボン ナノファイバー(直径 10-20 nm, 長さ 0.1-10µm)をボールミル により混合し、NMP(N-メチルピロリドン)を加えスラリー状にし た.シリコン粉末とカーボンナノファイバーの割合は 10:1(質量 比)とした. 混合したスラリーを銅基板上に厚さ 50~100µm な るように塗布し、60°C で乾燥を行った. 乾燥後, 混合粉末に レーザ照射を行った.



(b) CNF 架橋構造による電極破壊の防止 図 2 Si-CNF 複合ポーラス膜の強度向上特性

衣1 レーリ 施福朱件	
Laser medium	Nd : YAG
Wavelength [nm]	532
Pulse width [ns]	15.4
Spot size [µm]	240
Beam quality	TEM ₀₀
Scanning speed [mm/s]	1~25
Scan interval [mm]	0.04
Laser power [W]	1.0~3.8

表1 レーザ焼結条件



図3 レーザ照射部と未照射部の境界の SEM 像

表1にレーザ照射条件を示す.実験には,4軸同時制御の 高速ステージに搭載されているパルス幅15.4 ns,波長532 nm, スポット径240 μmのNd:YAGレーザ第2高調波を用いた.レ ーザ平均出力を1.0~3.8 Wに設定し,ビーム走査速度を1~ 25 mm/sの範囲内で変化させて面照射を行った.

2. 2 Si-CNF 複合膜の表面・断面観察

レーザ照射で焼結した複合膜の表面および断面の観察は 走査型電子顕微鏡(SEM)により行った.図3にレーザ照射 部と未照射部の境界領域のSEM像を示す.照射部のSi 粉末が溶融している.また図4は各レーザ出力での膜表面 のSEM像である.小さなクラックがレーザフルーエンス に反比例し減少し、5.5 mJ/cm²以上ではほとんど確認でき なくなった.また,大きなクラックの中でCNFの様子が 確認できる. レーザフルーエンスが 4.4mJ/cm² 以下では, Si 粉末が微粒子状に残っていることが確認できる.出力に 応じて表面の空隙率が変化していることが確認できたた め,画像解析を用いて各出力における表面空隙率を求めた. その結果を図 5 に示す. レーザフルーエンス 5 mJ/cm²付 近を境に,表面空隙率が急激に低下している. これは出力 が上がり,表面温度が上昇するためシリコンの溶融量が多 くなり空隙を塞いでいくためであると考えられる.空隙率 が低いと,体積変化の緩和が見込めず電解液の浸透も少な くなってしまうので,最適な空隙率を求め,レーザ出力を 設定する必要があると考えられる.









図 6 焼結体の断面および表面に現れる(a) Si-CNF 結合, (b) 多孔質構造,および(c) CNF のネットワーク構造



図7 焼結体断面に形成される2層構造

図6の膜断面および表面のSEM 観察より,目標として いたSi-CNF 結合およびポーラス構造が形成されているこ とが確認できる.しかし,一部の膜断面を観察したところ, 図7のような2層構造が確認された.これは深さ方向にお けるレーザの減衰によるもので,表層付近はシリコンの融 点に達しているため溶融層となり,深層では融点に達する ことなく粉末状のまま残っていると考えられる.本研究では、一定厚さの複合膜の完全焼結に必要なレーザ出力を予 測するため、有限要素法 (FEM) 解析を用いて溶融深さの 解析も行っている.

2. 3 Si-CNF 複合膜の結晶性分析

顕微レーザラマン分光光度計により, 膜中の Si の構造解析 を行った.シリコンのラマン測定におけるピーク位置は、 単結晶シリコンにおいて 520cm⁻¹ 前後であり,結晶性が低 下するにつれピーク位置が低波数側へシフトしていく.ア モルファスシリコンではピーク位置が480cm⁻¹前後となる. 図 8(a)より、レーザ照射前のシリコン粉末は多結晶シリコ ンに近い結晶構造であると確認できる.これはワイヤソー 切断時の砥粒の切削作用の影響によるものであると考え られる.しかし、レーザを照射することにより単結晶シリ コンに近い結晶構造へと遷移していることが確認できる. レーザ照射により粉末が溶融し,再結晶化が行われたこと が原因であると考えられる.また,図8(b)のマッピング測 定からもレーザ照射部と未照射部での結晶構造の違いが はっきりと確認できる.このように、レーザ焼結時におい てシリコンの結晶構造の制御を行うことにより,シリコン 負極へのリチウムイオンの吸蔵・脱離の特性を変化させる ことが可能であると考えられる.



図 8 レーザ焼結前後のシリコンのラマンスペクトル(a) およびラマンマッピングの結果(b)

3. レーザ照射によるナノ粒子生成

3.1 ナノ粒子の生成原理

リチウムイオン電池負極の原料として、シリコンナノ粒子が 有望とされている¹⁰⁾.これはシリコン粒子の微細化により、表 面積が増加すると同時に、体積膨脹による粒子破壊に対して 抑制効果が生じるためである.現在、シリコンナノ粒子の生成 方法の一つとしてレーザアブレーションが注目されている¹¹⁾. すなわち、シリコンウエハに短パルスレーザを照射することで、 プラズマが発生するとともにシリコンが爆発的に蒸発する現象 である.プラズマ化したプルームが大気または雰囲気ガスに 触れることで冷却され、ナノ粒子が形成される.本研究では、 シリコンスラッジに対してレーザ照射を行うことでレーザアブレ ーションを発生させ、シリコンナノ粒子の形成を試みた.図9に、 想定するナノ粒子形成の模式図を示す.シリコン粉末に対し てレーザ照射を行うと、レーザを吸収したシリコン粉末は蒸発 し、プルームを形成する.プルームは雰囲気と触れることで冷 却され、凝固および凝集し、シリコンナノ粒子が形成される.こ のように形成されたシリコンナノ粒子は廃シリコン粉末の表面 に堆積し、ナノ粒子層が形成されると考えられる.



図9 レーザ照射によるシリコンナノ粒子の生成原理



3.2 レーザ照射実験の概要

シリコンスラッジに有機溶媒である N-metyl-pyrrolidone を混 合し、スラリーを製作した.そして自動塗工装置を用いて銅箔 にスラリーを塗布し乾燥させた後、レーザ照射を行った.レー ザ照射実験にはナノ秒パルス Nd:YAG レーザを使用した.ガ ルバノミラーによりレーザ光の2次元走査を可能にしている.レ ーザ光学系の概略図を図 10 に示す.また、レーザ照射条件 を表 2 に示す.実験では、銅箔に塗布したシリコン粉末がレー ザ照射により飛散しないようにレーザフルーエンスを選定し、 325 mJ/cm²とした.

Laser medium	Nd : YAG
Wavelength [nm]	532
Pulse width [ns]	15.3
Spot size [µm]	85
Beam quality	TEM ₀₀
Scanning speed [mm/s]	1~15
Pulse frequency [kHz]	10
Laser fluence [mJ/cm ²]	325



図 11 レーザ照射前のシリコンスラッジの SEM 像



(a)ナノ粒子



(b) サブミクロン粒子 図 12 レーザ照射後の2 種類の微粒子 SEM 像

3.3 粒子微細化の観察

図 11 に、レーザ照射前のシリコンスラッジの SEM 像を示す. シリコン粉末は粒径が不均一で歪な形状になっている.図 12 に、走査速度 1 mm/s の条件でレーザ照射後の表面 SEM 像 を示す.図 12(a)に示すように、照射部に粒径約 70 nm のシリ コンナノ粒子が形成された.また、ナノ粒子のほかに、図 12(b) に示す粒径約 500 nm のサブミクロン球状粒子の形成も確認さ れた.これら 2 種類の粒子は共に照射部で観察され、一部の 場所でサブミクロン粒子の上にナノ粒子が堆積していた.次に、 レーザ走査速度が 5 mm/s および 15 mm/s の観察結果を図 13 に示す.走査速度が遅いほど、球状粒子の粒径が小さくなる ことがわかる.



(a) 5 mm/s



(b) 15 mm/s 図 13 レーザ走査速度による球状粒子の形態変化



図14 球状粒子の形成過程の模式図

以上のような粒径サブミクロンオーダーの球状粒子の形成 が従来の研究では報告されておらず、シリコン粉末のレーザ 照射における特有な現象であると考えられる.すなわち、図14 に示すように、シリコン粒子がレーザを吸収し温度が融点を超 え溶融する際、表面張力により形状が球状になる.また、レー ザアブレーションにおいて、プラズマが発生した際に試料表面 側に反動圧力が発生することが知られている¹²⁾.この圧力が 溶融し液相となったシリコンに急激に加わり、溶融シリコンを液 滴として飛散させる.その結果、液滴が凝固することでサブミク ロン粒径の球状粒子が形成されたと考えられる.そして、レー ザの走査速度が遅くなると、同じ場所に照射されるパルス数が 増加し、プラズマの発生およびそれに伴う反動圧力の回数が 増えるため、液滴が細かく分断され、粒径がさらに小さくなると 考えられる.このことから、レーザの走査速度や繰り返し周波 数を選定することでシリコン微粒子の粒径を制御することが可 能であると考えられる.

3. 4 シリコン微粒子の結晶性

顕微レーザラマン分光光度計によってレーザ照射前後の試 料表面の結晶性を測定した結果を図 15 に示す.比較のため, 単結晶シリコンウエハの測定結果も併せて示した.図 15 から わかるように、レーザを照射することでシリコンのラマンピーク 位置が単結晶側にシフトし、かつ半値幅が小さくなっている. このことから、レーザ照射によりシリコンスラッジ粒子よりも結晶 性の良い微粒子が形成されていることがわかる.これはレーザ 照射によりシリコン粉末が溶融し、微粒子へ再凝固する際に 再結晶が行われた結果であると考えられる.このように生成さ れたシリコン微粒子は、リチウムイオン電池の負極材料として 使用すれば、シリコンスラッジ粒子をそのまま使用するよりもさ らに良い性能が期待できるのではないかと考えられる.



図 15 レーザ照射前後のシリコンラマンスペクトルの変化

4. あとがき

本研究では、銅箔に塗布したシリコンスラッジに様々な 条件でレーザ照射を行うことにより、体積膨脹の吸収・緩 和が可能なリチウムイオン電池負極の製造を目指してい る.まず、シリコンスラッジとカーボンナノファイバーと のレーザ焼結によるポーラス構造体の形成を試みた.その 結果、シリコン粒子とカーボンナノファイバー間の強固な 架橋結合とポーラス構造を有する複合膜の製膜に成功し た.そしてレーザ照射条件によって複合膜の表面空隙率や シリコンの結晶構造を制御可能であることも確認した.次 に、シリコンスラッジへのレーザ照射によるシリコンナノ 粒子の生成を試みた.その結果、ナノ粒子およびサブミク ロン球状粒子の形成に成功した.また,レーザ照射条件に より微粒子の粒径や結晶性を制御することが可能である ことを示した.これらの基礎研究により,シリコンスラッ ジを再利用してリチウムイオン電池負極製造時のコスト ダウンおよび性能向上の可能性を見出した.今後,製作し た複合膜およびナノ粒子を実際に電池負極として使用し, 電池性能の評価を行う予定である.

謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団からの一般研究開発助 成により実施した研究に基づいていることを付記すると ともに、同財団に感謝いたします.

参考文献

- M. Thakur, S. L. Sinsabaugh, M. J. Isaacson, M. S. Wong, S. L. Biswal: Inexpensive method for producing macroporous silicon particulates (MPSPs) with pyrolyzed polyacrylonitrile for lithium ion batteries, Scientific Reports, 2, 795 (2012).
- S. R. Gowda, et al.: Three-dimensionally engineered porous silicon electrodes for Li ion batteries, Nano Lett, 12, 6060-6065 (2012).
- H. Jung, et al.: Amorphous silicon thin-film negative electrode prepared by low pressure chemical vapor deposition for lithium-ion batteries, Solid State Comm, 125, 387-390 (2003).
- 4) S. Hossain, Y. K. Kim, Y. Saleh, and R. Loutfy:

Comparative studies of MCMB and C-C composite as anodes for lithium-ion battery systems, J. Power Sources, 114, 264-276 (2003).

- C. K. Chan, R. Ruffo, S. S. Hong, R. A. Huggins, and Y. Cui: Structural and electrochemical study of the reaction of lithium with silicon nanowires, J. Power Sources, 189, 34-39 (2009).
- H. Habazaki, M.Kiriu, H. Konno: High rate capability of carbon nanofilaments with platelet structure as anode materials for lithium ion batteries, Electrochem. Commun., 8, 1275-1279 (2006).
- L. F. Cui, L. Hu, J. W. Choi, Y. Cui: Light-weight free-standing carbon nanotube-silicon films for anodes of lithium ion batteries, ACS Nano, 4, 7, 3671-3678 (2010).
- J. Y. Howe, et al.: Improving microstructure of silicon/carbon nanofiber composites as a Li battery anode, J. Power Sources, 221, 455-461 (2013).
- S. L. Chou, et al.: Silicon/single-walled carbon nanotube composite paper as a flexible anode material for lithium ion batteries, J. Phys. Chem., 114, 15862-15867 (2010).
- 10) I. H. Son et al., Silicon carbide-free graphene growth on silicon for lithium-ion battery with high volumetric energy density, Nat. Commun., 6, 7393 (2015).
- 11) M. Taheri et al., Optical and structural characteristics of silicon nanoparticles thin film prepared by laser ablation, Thin Solid Films, 519, 7785-7788 (2011).
- H. D. Vora et al., Evolution of surface topography in one-dimensional laser machining of structural alumina, J. Am. Ceram. Soc., 32, 4205-4218 (2012).