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セラミックス構造体の創製

慶應義塾大学　理工学部　機械工学科
教授　閻　紀旺
（平成 24 年度一般研究開発助成 AF-2012213）

キーワード：シリコンスラッジ，レーザ焼結，多孔質構造体

1．研究の目的と背景

現在，電子機器の消費電力の増加や自動車への応用に伴いLi-ion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[1-9]．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，限界容量近くまで電源として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．理論容量が大きくなった分，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，炭素負極に比べ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，シリコンとカーボンナノチューブなどの炭素材料との複合膜負極の研究が行われている．

負極の製膜方法に関しては，従来のCVDやスパッタリングでは厚膜化が困難であり，製膜に時間がかかるといった課題がある．また，炉などを用いて焼結を行う場合，集電体基板へのダメージなどが懸念される．そこで，本研究ではレーザ焼結を用いてシリコン負極を作成することを提案する．これにより製膜時間の短縮と基板へのダメージ低減を可能とする．

一方，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ー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大量のシリコンスラッジ（粒径数ミクロン程度の粉末）が発生する．現在そのシリコン粉末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，廃棄されているのが現状である．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シリコン粉末として廃棄されてしまうことになる．

以上より，本研究では，エネルギーや資源の無駄をなくすため Li-ion 電池負極の製造に廃シリコン粉末を再利用する．そして厚膜化や製膜時間の課題を克服するため，従来の蒸着やスパッタリングに代わりレーザ焼結を用いてセラミックス膜を形成し，シリコン負極の製造を試みる．さらに，体積変化による劣化を防ぐため，ポーラス構造の形成を試み，強度および導電性向上のためカーボンナノファイバー(CNF)を付加した．本研究では，様々な条件でレーザ焼結実験を行い，シリコン(Si)と CNF との焼結特性およびレーザによるシリコンの相転移などについて検討を行った．また，レーザ出力や，深さに応じた温度変化を確認するために FEM 解析を行った．

2．実験方法

2．1　Si-CNF 複合膜の製膜

シリコンスラッジとカーボンナノファイバー(直径 10-20 nm，長さ 0.1-10 μm)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．本研究では，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塗布し，60 °C で乾燥を行った．実験装置の概略図を図 1 に示す．乾燥後，混合粉末にレーザ照射を行った．表 1 にレーザ照射条件を示す．

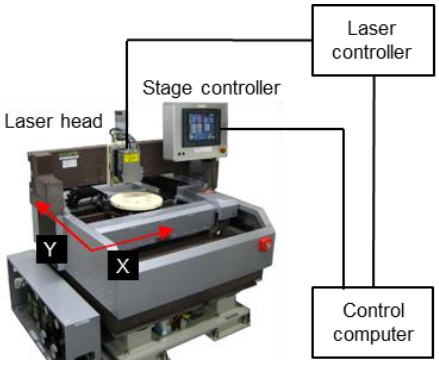


図 1　実験装置の外観写真

表 1 レーザ照射条件

Laser medium	Nd : YAG
Wavelength [nm]	532
Pulse width [ns]	15.4
Beam quality	TEM_{00}
Scanning speed [mm/s]	1.5
Scan interval [mm]	0.04

2．2　Si-CNF 複合膜の観察

作成した試料の観察を走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)により行った．本研究では FEI

社製 SEM Inspect S50 および SIRION を用いた．Si および CNF の構造解析を日本分光（株）社製ラマン分光装置 NRS-3100 により行った．この装置は波長 532 nm のグリーンレーザを用いている．

２．３ COMSOL multiphysicsによるFEM解析

本研究では膜を単純なシリコンのみとしてモデル化し解析を行っている．シリコンの熱伝導過程は次の熱伝導方程式のもと行った．

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} = \nabla(k\nabla T) + Q \qquad (1)$$

ここで T は温度，ρ は密度，Cp は比熱，k は熱伝導率，Q は熱量である．また，レーザのエネルギー分布はガウス分布とし，以下の式で表せる

$$F(r) = F_0 \exp\left[-2\left(\frac{r}{r_w}\right)^2\right] \qquad (2)$$

レーザにより与えられる熱量 Q は以下の式で与えられる，

$$Q(r,z,t) = \alpha(1-R)P(r.t)\exp(-\alpha|z|) \qquad (3)$$

ここで，α は吸収係数，R は表面反射率，P はパワー密度であり，以下に式を示す．

$$P(r,t) = \frac{2P_0}{\pi r_w^2}\exp\left[-2\left(\frac{r}{r_w}\right)^2\right]\mathrm{pulse(t)} \qquad (4)$$

ここで，P_0 はピークパワーで，pulse(t)はレーザのパルス幅を考慮した矩形パルスで与えた．

解析は変数 r および z の二次元モデルで行った，ここで r はレーザ中心からの距離，z は材料表面からの深さである．解析時間は 1 μs ，timestep はパルス幅の五分の一とした．また，解析に用いた各種パラメーターを表 2 に列挙する．

３．研究成果

３．１ FEM解析

各フルーエンスにおける，表面温度と時間の関係を解析した．図 2(a)のようにレーザ照射部分の温度が，Si の融点未満のもの，融点以上沸点未満のもの，沸点以上のものとなるように解析を行い，これを基にレーザの出力を設定した．さらに，レーザフルーエンスが 7.7mJ/cm² における，各深さでの時刻-温度グラフを図 2(b)に示す．

３．２ 膜構造の観察と評価

FEM 解析で設定した各出力で製膜した膜の表面を SEM により観察した．図 3 にレーザ照射後の表面と未照射部の境界を示す．照射部の廃 Si 粉末が溶融している．また図 4 は各出力での膜表面の SEM 写真である．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，各レーザフルーエンスでクラック内でのＣＮＦの結合が確認できた．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グラフが図 5 である．このグラフからレーザフルーエンス 5 mJ/cm² 付近を境に，表面空隙率が低下している．これは出力が上がり，表面温度が上が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

表２　レーザ照射における熱伝導解析の条件

Parameters	Symbol	Value
Beam radius [μm]	r_w	120
Absorption coefficient [1/cm^{-1}]	α	6,310
Reflectivity (c-Si)	R	0.672
Specific heat [J/(kg·K)]	C_p	700
Thermal conductivity [W/(m·K)]	k	130
Density [kg/m^3]	ρ	2,329

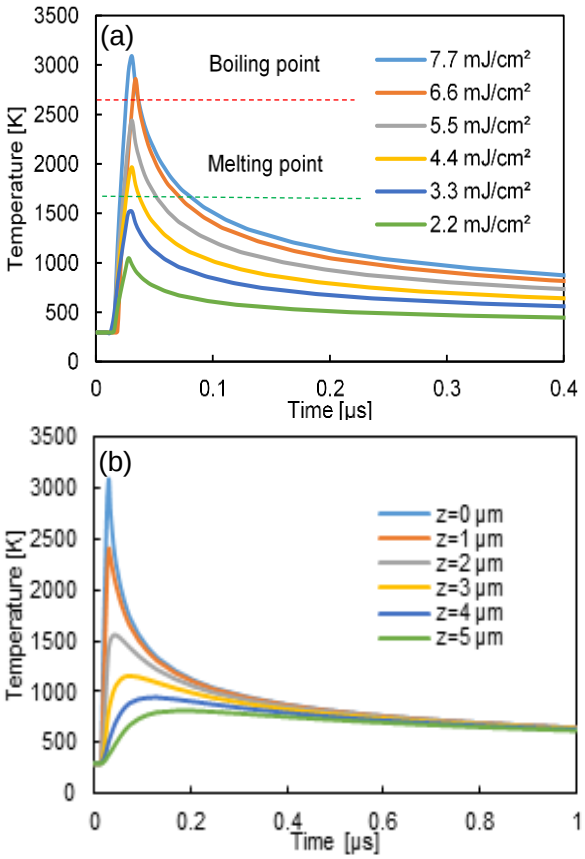


図２　温度変化の解析結果：(a)異なるレーザ出力での表面温度変化，(b)異なる表面深さでの温度変化

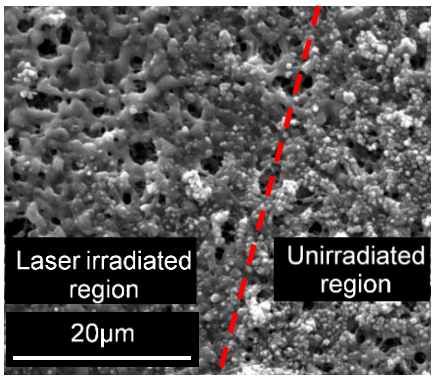
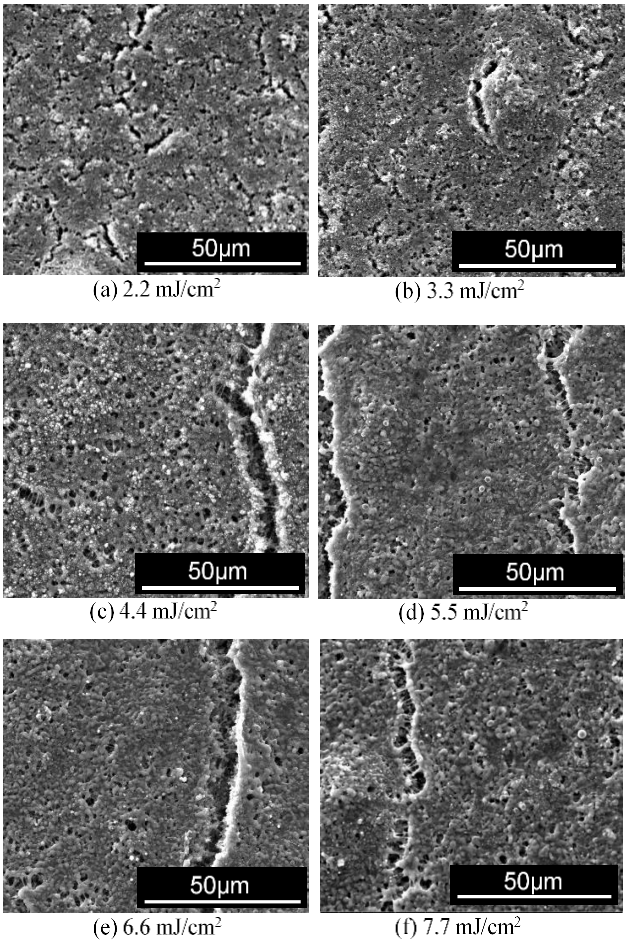


図３　レーザ照射領域と未照射領域の境界の SEM 観察結果

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，出力を設定す



(a) 2.2 mJ/cm^2 (b) 3.3 mJ/cm^2 (c) 4.4 mJ/cm^2 (d) 5.5 mJ/cm^2 (e) 6.6 mJ/cm^2 (f) 7.7 mJ/cm^2

図４　異なるレーザ出力で焼結した表面の SEM 像

る必要がある．また，目標としていたシリコンと CNF の結合およびポーラス構造が図 6(a),(b)により確認できた．図 7 のように CNF を添加することにより，シリコンが膨張・収縮した際の構造破壊を防ぎ，クッラクなどが発生しても導電性を維持できることが見込める．ポーラス構造も図 8 のモデル図のように，体積膨張・収縮を緩和できると考えられる．膜断面を観察したところ，図 9 のような２層構造が確認できた．これはレーザの深さ方向に対するエネルギー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．このことと FEM 解析を用いることで予め溶融層の厚さ制御が可能となると考えられる．

３．３　ラマン分光計による結晶構造測定

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．レーザ照射前の廃シリコン粉末は図 10(a)より多結晶シリコンに近い結晶構造であると確認できる．これはウエハー加工時の影響や，微粉化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，再結晶化および微粒子状態

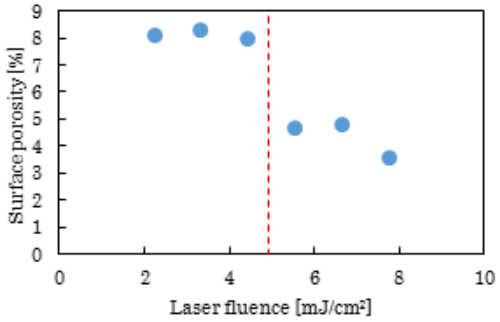


図５　レーザ出力による表面ポーラス率の変化

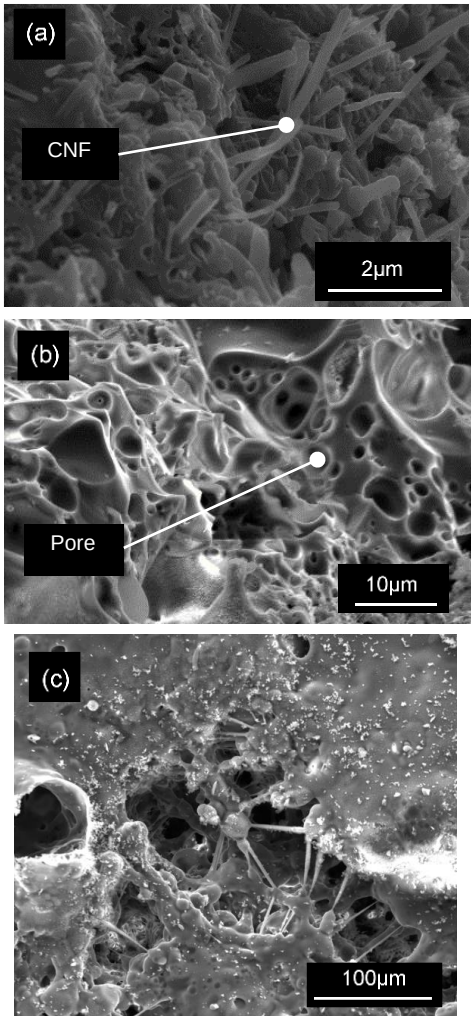


図６　焼結体断面および表面の SEM 写真から確認できる(a)　Si-CNF 結合，(b) 多孔質構造，および(c) CNF のネットワーク構造

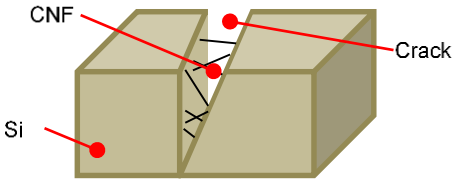


図７　CNF によるクラック拡大防止模式図

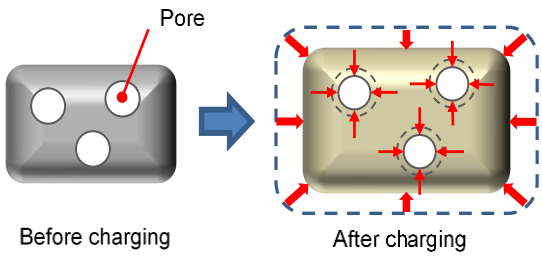


図８　多孔質構造による熱膨張の緩和作用

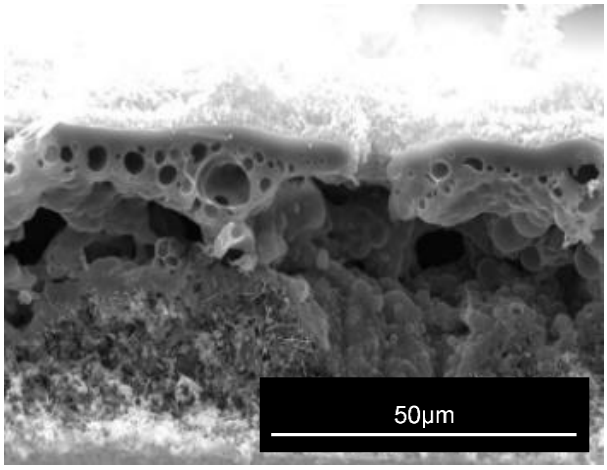


図９　焼結体断面に形成される２層構造

でなくなったことが原因と考えられる．また，図 10(b)のマッピング測定からもレーザ照射部・未照射部での結晶構造の違いがはっきりと確認できる．シリコンへのリチウムイオンの吸蔵・脱離により結晶構造が変化するため，シリコンの結晶構造の最適化およびその制御が必要である．

4. 結論

シリコンスラッジと CNF のレーザ焼結によりポーラス構造および強固な結合を有するシリコン-CNF 複合膜の製膜に成功した．また，レーザの出力と複合膜の表面空隙率に相関性があることを確認した．さらに多結晶シリコンに近い結晶構造であるシリコン粉末がレーザ照射により単結晶シリコンに近い結晶構造へ遷移することを確認した．これらのことを踏まえ，シリコンスラッジを用いることによる負極製造時のコストダウン，およびポーラス構造や CNF の添加によるリチウムイオン電池の性能向上の可能性を見出した．

謝辞

本研究の一部は公益財団法人天田財団平成 24 年度一般研究開発助成を受けて行われたものである．ここに記して，感謝の意を表す．

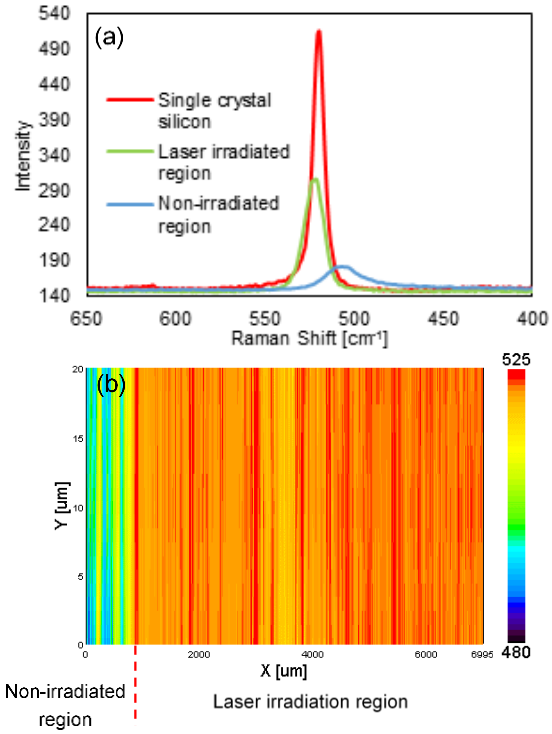


図１０　シリコンスラッジのレーザ焼結前後のラマンスペクトル(a)，およびラマンマッピング結果(b)

参考文献

1) 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).
2) S. R. Gowda, et al.: Three-dimensionally engineered porous silicon electrodes for Li ion batteries, Nano Lett, 12, 6060-6065 (2012).
3) 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).
5) 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).
6) 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).
7) 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).
8) J. Y. Howe, et al.: Improving microstructure of silicon/carbon nanofiber composites as a Li battery anode, J. Power Sources, 221, 455-461 (2013).
9) 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).