

レーザー3D 積層技術を活用した マクロ-ナノ組織設計による多階層性ポーラス Si 材料の創成

大阪大学 大学院工学研究科
助教 奥川 将行
(2022 年度 奨励研究助成 (若手研究者枠) AF-2022243-C2)

キーワード：レーザー3D 積層造形, Al-Si 共晶合金, 選択的溶解, 多階層性ポーラス Si

1. 研究の目的と背景

Li イオン電池は他の二次電池に比べ、エネルギー密度が高く、小型化、軽量化が可能であるため、スマートフォンやノートパソコンなど様々な電子機器に使用されている。また、最近では持続可能な社会の実現のため、電気自動車や再生可能エネルギーの蓄電池などの需要が高まり、それらに用いられる Li イオン電池の更なる高容量化が求められている。現在、Li イオン電池の負極材料として、多くの場合グラファイトが使用されているが、理論容量に達しつつあり、新たな負極材の開発が求められている。Si は、グラファイトに比べ理論的に約 10 倍の Li イオンを蓄えることができるため¹⁾、新たな負極材として期待されている。しかしながら、Si 負極は充放電時に Li との合金化によって大きな体積変化が起こり、それにより、電極が自壊し集電体から剥離してしまうため、充放電サイクルの進行に伴って電池容量が著しく減少してしまうことが長年の課題であった。それに対して、Si をポーラス構造にすることで、充放電にともなう体積膨張を緩和する適度な空間を内包することで、電極の自壊を防ぎ、サイクル特性を大きく向上させることが提案されている。近年では、ポーラス構造を多階層化する研究が盛んに行われており、ポーラス Si 材料を多階層化することで、比表面積の向上による充放電速度の上昇など、更なる性能向上も期待される。これまでに多階層性 Si ポーラス材料の作製方法が提案されているが²⁾、大量生産には向きであり、量産のために新たな作製手法が求められる。

我々は多階層性ポーラス Si の新たな作製方法として、レーザー粉末床溶融結合(PBF)型 3D 積層造形(AM)に注目した。AM では材料を 1 層ずつ積み重ねていくことで部材が作製され、複雑形状が容易に作製可能である。金属 AM で主流の方法となっている PBF では、高出力のレーザーや電子ビームを金属粉末に照射し、選択的に溶融・凝固させる。Al-Si 共晶合金を PBF によって造形すると、特有の高速冷却によって $1 \mu\text{m}$ 程度の初晶 Al とその周りを囲む 100 nm 以下の共晶組織が見られる³⁾。このような階層的な組織を持つ Al-Si 共晶合金から、Al のみを選択的に溶解することで、図 1 に模式図を示すような、組織の階層に応じたポーラス構造が形成され、多階層性ポーラス Si 材が得られると期待される。

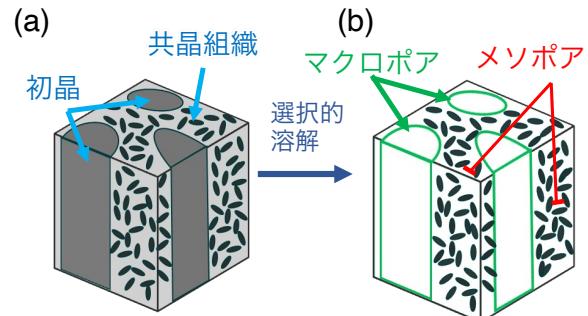


図 1. 微細組織の模式図: (a) Al-10mass%Si の L-PBF 造形体、(b) Al の選択的溶解後に形成される多階層性ポーラス構造。

これまでに Zhang ら⁴⁾は、AM によってマクロスケールのポーラス構造を持つ Cu-Mn 合金構造体を作製し、得られた構造体から Mn をデアロイングすることで、形状制御によって形成されたマクロスケールポアとデアロイング過程で形成されたナノスケールポアを有する多階層ポーラス Cu を作製している。Al-Si 共晶合金造形体から Al を選択的に溶解することで、多階層ポーラス Cu と同様の階層性に加えて、サブミクロンスケールの微細組織の階層性も加わった多階層性ポーラス材となることが期待される。

本研究では粉末床溶融結合型付加製造 Al-Si 共晶合金に形成される階層的組織を利用した多階層性ポーラス Si の新規作製プロセスの創成を目的とした。

2. 方法

2・2 実験方法

レーザーPBF 型 AM 装置(EOS M 290)によって、Al-10 mass%Si の造形を行った。ビーム出力 240 W、走査間隔 0.1 mm、積層厚さ 0.04 mm は固定し、2 通りの走査速度 V(800 mm s^{-1} 、 1200 mm s^{-1}) と 2 通りの scan 方法(XX scan、XY scan)を組み合わせた計 4 通りのビーム条件で造形を行った。

得られた造形体を、メタノール : 過塩素酸 = 1:9 の体積割合で混合した溶液中で、氷水で冷やしながら電解研磨を行った⁵⁾。電位制御は三電極方式にて、参照電極には Ag/AgCl 電極を用い、対極は Pt 電極、電位は 2.217 V として、電気化学溶解を 3 時間行った。

選択的溶解前後の造形体の表面を走査型電子顕微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)を用いて観察した。Al の選択的溶解前の微細組織および選択的溶解後のポーラス構造を、画像処理ソフトウェアImageJ-Fiji を用いた Trainable Weka Segmentation(TWS)によって解析した。TWS では簡便な操作により機械学習に基づく画像のセグメンテーションが可能である。TWS により、ビーム条件による凝固組織の違いおよび選択的溶解後のポアサイズの違いを測定した。

2・2 数値熱流体力学(CtFD)シミュレーション

実験では評価が難しい、試料内部の溶融・凝固挙動を明らかするために、数値熱流体力学(CtFD)シミュレーションを行った。その際、シミュレーションの計算コスト削減のために、造形プロセス全体ではなく、Al-Si 合金バルク材料表面へのレーザービーム 1 本の直線走査とした。CtFD シミュレーションには、汎用 3 次元熱流体解析ソフトウェア(Flow Science FLOW-3D)を用いた。CtFD シミュレーションに用いた物性値を表 2 に示す⁶⁾。CtFD シミュレーションでは、ビーム吸収率をフィッティングパラメータとして実験の溶融池形状との合わせ込みを行った。そして、実験溶融池形状を再現するシミュレーションにおいて、各メッシュブロックを固液界面が通過した際の冷却速度を評価した。

表 2. Parameters used in CtFD simulations

物性値	値	単位
密度 (298.15 K)	2670	kg/m ³
粘度 (867 K)	1.38×10^{-3}	kg/m s
比熱 (298.15 K)	546.6	J/kg K
熱伝導率 (298.15 K)	116.0	W/m K
液相線温度	867	K
固相線温度	850	K
融解潜熱	4.23×10^5	J/kg
表面張力	1000–0.152T	kg/s ²
蒸発潜熱	1.07×10^7	J/kg
沸点(1 atm)	2743	K

3. 結果

3・1 Al-Si 合金造形体の微細組織

図 2 に Al-Si 合金造形体の SEM 断面観察像を示す。ビーム照射条件に関わらず、PBF プロセスに特徴的なセルネットワーク状に形成されていた。暗いコントラストの 300 nm 程度の初晶 α 相のセル組織とその界面には明るいコントラストの共晶組織が形成された。それぞれの造形体に形成された初晶 α 相セル間隔を表 3 に示す。形成組織には走査速度によって違いが見られ、走査速度が 800 mm s⁻¹ で作

製した造形体よりも 1200 mm s⁻¹ で作製した造形体の方が、より微細なセルが形成された。一方、レーザー走査方法による微細組織の違いは見られなかった。

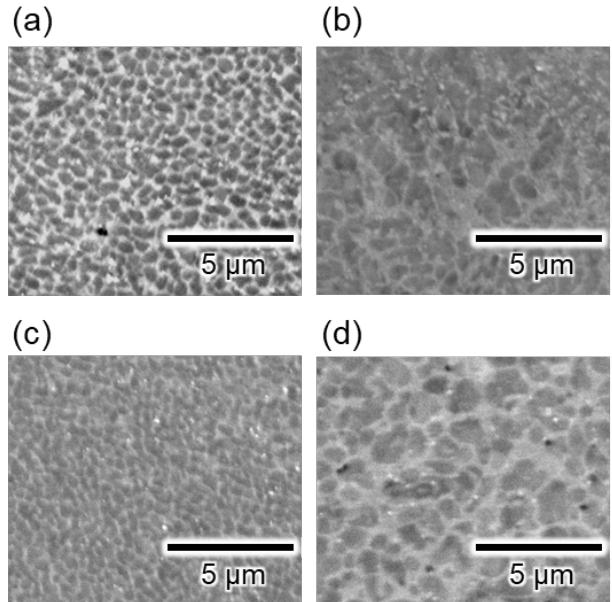


図 2. 異なる走査速度およびレーザースキャンストラティジーによって作製された Al-Si 合金 PBF 造形体の SEM 像: (a) 1200 mm s⁻¹ および XX スキャン、(b) 800 mm s⁻¹ および XX スキャン、(c) 1200 mm s⁻¹ および XY スキャン、(d) 800 mm s⁻¹ および XY スキャン。

表 3. 形成された初晶 α 相セル間隔

走査速度 (mm s ⁻¹)	800		1200		
	スキャン方法	XX	XY	XX	XY
セル間隔 (μ m)	0.39	0.40	0.37	0.37	

微細組織の形成メカニズムを検討するために、CtFD シミュレーションを行った。図 3 に、CtFD シミュレーションにおけるレーザー照射中のスナップショットを示す。モデルは温度で色付けをしている。レーザー照射溶融によって細長い溶融池が形成された。

このようなレーザー照射シミュレーションを、種々のビーム照射条件で行った。一般的には、形成される溶融池形状は、投入エネルギー量に対して連続的に変化する。一方、Al-Si 合金では、図 4 に示すように、溶融池深さが投入エネルギー量に対して不連続に変化した。ビーム出力を走査速度で除したラインエネルギーの 0.3 J mm^{-1} にしきいがあり、しきい値以下では浅い溶融池が形成され、しきい値以上では、深い溶融池が形成された。本研究では、ビーム出力を 240 W、走査速度を 800 mm s⁻¹ または 1200 mm s⁻¹ として造形を行った。これらの照射条件は、ラインエネルギーが 0.3 および 0.2 J mm^{-1} であり、しきい値以下である。しかし、作製した造形体では、深い溶融池の形成が観察で

きている。シングルビード照射のシミュレーションと異なり、実際の造形では何度もレーザー照射することでの熱履歴や粉末層の存在によるレーザー吸収率への影響が考えられる。積層プロセス全体のシミュレーションは、計算コストの兼ね合いから難しいため、本研究では、ビーム出力360 Wでの照射シミュレーションから、走査速度が凝固条件に与える影響を検討した。

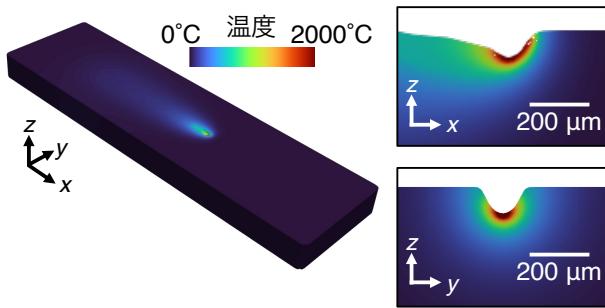


図3. レーザー照射 CtFD シミュレーションモデルのスナップショット

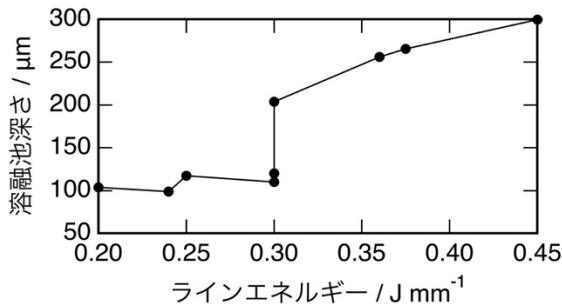


図4. 投入エネルギー量と形成される溶融池深さの関係

図5に、CtFDシミュレーションでの温度分布の時間変化から、凝固過程での固液界面における冷却速度を評価した結果を示す。 10^7 K s^{-1} 程度の急冷条件下で凝固が起こっており、走査速度が大きなほど冷却速度が速い。Ni基合金のPBFでの冷却速度条件($10^5\text{--}10^6 \text{ K s}^{-1}$ 程度)⁷⁾と比較して、Al-Si合金ではより大きな冷却速度であった。

一般に、Lipton-Glicksman-Kurz (LGK) 解析モデル⁸⁾によると、柱状デンドライト成長では一次デンドライトアーム間隔(Primary dendrite-arm spacing)は、凝固速度の四乗根および温度勾配 G の平方根に逆比例する。一方、近年、PBFにおける急冷凝固条件下では、冷却速度に依存することが提案されている⁹⁾。図5に示す走査速度と冷却速度の関係から、本研究でも冷却速度が早くなるほどセル間隔は小さくなると考えられ、先行研究と同様の傾向が得られた。

3・2 選択的溶解による多階層ポーラス Si の作製

図6にAlを選択的に溶解した後のAl-Si合金造形体のSEM観察像を示す。Alの選択的溶解によって、マイクロポ

アとナノポアを持つ多階層性ポーラス構造が形成された。選択的溶解前後の組織サイズの対応から、マイクロポアは初晶Alが溶解したことによって形成され、ナノポアは共晶組織中のAlが溶解したことによって形成されたと考えられる。PBFによって造形したAl-Si共晶合金からAlを選択的に溶解することで多階層性ポーラスSiが作製可能であることが示された。

TWSによって解析したマイクロポアのサイズを表4に示す。走査速度が 800 mm s^{-1} で作製した造形体よりも 1200 mm s^{-1} で作製した造形体の方が、より微細なマイクロポアが形成された。走査速度が速い条件では、初晶Alと選択的溶解後のマイクロポアのサイズのいずれもより微細となった。造形体作製時のレーザー照射条件によって多階層性ポーラスSiのマイクロポアのサイズが制御可能であることが示唆される。

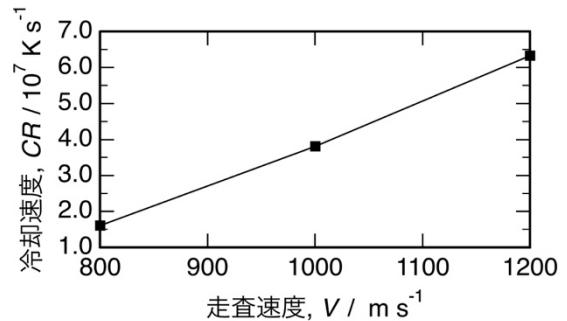


図5. 走査速度による固液界面での冷却速度の違い

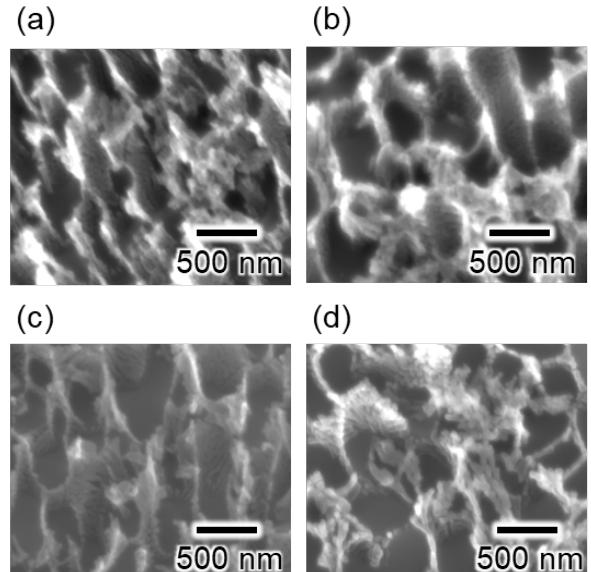


図6. Alを選択的に溶解したAl-Si合金PBF造形体のSEM像: (a) 1200 mm s^{-1} および XX スキャン、(b) 800 mm s^{-1} および XX スキャン、(c) 1200 mm s^{-1} および XY スキャン、(d) 800 mm s^{-1} および XY スキャン。

表4. 形成されたマクロポアのサイズ

走査速度(mm s^{-1})	800		1200	
スキャン方法	XX	XY	XX	XY
マクロポア(μm)	0.37	0.40	0.28	0.31

選択的溶解後に形成されたマクロポアのサイズは、レーザー照射条件によって選択的溶解前のセルサイズとの関係が異なることが見出された。走査速度 800 mm s^{-1} にて作製された Al-Si 合金造形体を選択的溶解すると、セル間隔とマクロポアのサイズ差は $0\text{--}0.02 \mu\text{m}$ であった。一方、 1200 mm s^{-1} で作製された Al-Si 合金造形体では、セル間隔とマクロポアのサイズ差は $0.06\text{--}0.09 \mu\text{m}$ である。PBF によって作製された Al-Si 合金造形体には、Si が α 相に過飽和に固溶することが報告されている³⁾。また、凝固速度が速くなるほど、その固溶量が大きくなることが示されている¹⁰⁾。したがって、図7に模式図を示すように、Al を選択的に溶解すると、 α 相中に過飽和に固溶していた Si が溶出し、これがポーラス界面に付着することで界面領域が成長することが提案される。そして、凝固速度が大きな走査速度の速いレーザー走査条件では、より多くの過飽和 Si が溶出すると考えられる。結果として、走査速度の速い条件では、マイクロポアサイズとセル間隔の差がより大きくなつたと推測される。

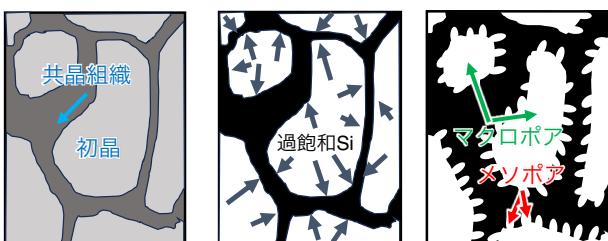


図7. 選択的溶解による微細組織変化の模式図

3. 結び

本研究では、レーザー粉末床溶融結合(PBF)型3D積層造形によって作製された Al-Si 共晶合金に形成される階層的組織を利用して多階層性ポーラス Si の新規作製プロセスを創成することを目的とした。PBF によって造形した

Al-Si 共晶合金から Al を選択的に溶解することで、マイクロポアとナノポアを持つ多階層性ポーラス構造とが形成された。選択的溶解前後の組織サイズの対応から、マイクロポアは初晶 Al が溶解したことによって形成され、ナノポアは共晶組織中の Al が溶解したことによって形成されたと考えられる。さらに、多階層性ポーラス Si のマイクロポアのサイズが、造形体作製時のレーザー照射条件によって制御可能であることが示唆された。本手法は、PBF プロセスでの急冷凝固組織を利用した新規な多階層ポーラス構造作製法として活用が期待される。現在、作製した階層化ナノポーラス Si を用いた Li イオン電池セルの作製およびその充放電サイクル特性の評価の準備を進めている。

参考文献

- 1) M. N. Obrovac · Leif Christensen · Dinh Ba Le · J. R. Dahn: *J. Electrochem Soc.*, 154 (2007), A849.
- 2) H. Jia · X. Li · J. Song · X. Zhang · L. Luo · Y. He · B. Li · Y. Cai · S. Hu · X. Xiao · C. Wang · K. M. Rosso · R. Yi · R. Patel · J. G. Zhang: *Nat. Commun.*, 11 (2020), 1–9.
- 3) A. Suzuki · T. Miyasaka · N. Takata · M. Kobashi · M. Kato: *Addit. Manuf.*, 48 (2021), 102383.
- 4) Y. Zhang · X. Sun · N. Nomura · T. Fujita: *Small*, 15 (2019), 1–7.
- 5) S. Milenkovic, V. Dalbert, R. Marinkovic, and A. W. Hassel, *Corros. Sci.*, 51 (2009), 1490.
- 6) P. Ansari · M. U. Salamci: *J. Alloys Compd.*, 890 (2022), 161873.
- 7) M. Okugawa · K. Saito · H. Yoshima · K. Sawaizumi · S. Nomoto · M. Watanabe · T. Nakano · Y. Koizumi: *Addit. Manuf.*, 84 (2024), 104079.
- 8) J. Lipton · M. E. Glicksman · W. Kurz: *Mater. Sci. Eng.*, 65 (1984), 57–63.
- 9) S. Ghosh · L. Ma · N. Ofori-Opoku · J. E. Guyer: *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 25 (2017), 065002.
- 10) H. Azizi · A. Ebrahimi · N. Ofori-Opoku · M. Greenwood · N. Provatas · M. Mohammadi: *Acta Mater.*, 214 (2021), 116983.