

氏名	かす かべ たか とし 粕 壁 隆 敏		
授与学位	博士 (工学)		
学位授与年月日	平成29年3月24日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用化学専攻		
学位論文題目	粉碎法で調製したSiナノ粒子のリチウムイオン電池負極材料への 応用と高性能化		
指導教員	東北大学教授 京谷 隆		
論文審査委員	主査 東北大学教授 京谷 隆	東北大学教授 芥川 智行	
	東北大学教授 本間 格	東北大学准教授 西原 洋知	

論文内容要旨

第1章 序論

リチウムイオン電池 (LIB) はノートパソコンや携帯電話の電源に広く利用されているが、電気自動車などの大容量電源への利用拡大に向け、エネルギー密度の更なる向上が求められている。これを実現する方法の1つは、電極材料の高容量化である。負極材料に関しては、従来の黒鉛の約10倍の容量を持つシリコン(Si)が注目されているが、導電率が低くLiの拡散速度が小さいためレート特性が低い点と充放電に伴うSiの膨張収縮によりサイクル劣化が激しい点が問題である。前者に関しては、Siを200 nm程度以下に微小化することで、ある程度は回避可能である。後者に関しては、Siの膨張を緩衝する空間をSi周囲に配置する方法が提案されているが、このような複雑な構造をもつ材料を安価に大量生産することは困難である。そこで近年注目されているのが、Siの充放電に伴う構造変化を、高性能を保つ構造が生成するように誘導するという方法である。我々の研究室では、数珠状の連結構造を持つSiナノ粒子 (Fig. 1a) が、充放電を繰り返すと紙を丸めたようなシワ状構造 (Fig. 1b) に変化すること、さらにシワ状構造はSiの膨張を緩衝する空間を持ち、かつ内部抵抗が低いいため、高性能であることを見出している¹⁾。また同様の構造変化は、Siナノワイヤー²⁾などナノサイズのSiが連続骨格を持つような場合にも生じることが報告されている。そこで本研究では、安価で実用的な粉碎法で調製したSiナノ粒子において、シワ状構造を発現させ高性能を発揮する方法を検討した。

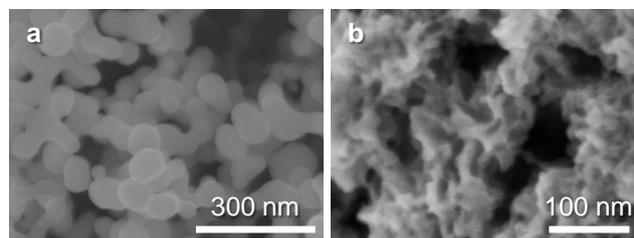


Fig. 1 数珠状構造を持つSiナノ粒子の構造変化:
(a) 充放電前, (b) 20サイクル後のSEM写真.¹⁾

第2章 粉碎法で調製したSiナノ粒子の炭素被覆による構造変化の誘導³⁾

市販のSi粉末 (粒径0.1~90 μm) を遊星型ボールミル (Premium Line P-7, Fritsch) により水で湿式粉碎することで、Siナノ粒子 (Si(com)-ba(w)) を調製した。この試料は、平均粒径47 nmの球状の一次粒子が弱く

凝集した二次粒子から構成され、Si は強固な連続骨格を持たない。そこで、Si(com)-ba(w)を化学気相蒸着 (CVD) 法により炭素被覆し、二次粒子を炭素層で強固に凝集させた試料 (Si(com)-ba(w)/C) を調製した。両者の充放電特性をCR2032 コインセル (Li を対極にするハーフセル、電解液は 1 M LiPF₆/EC+DEC(1:1)) で評価した結果、100 サイクル後にはSiの構造がシワ状構造ではなく内部抵抗の高い凝集構造¹に変化し、放電容量は1 サイクル目の 25~30%まで低下した。そこで、放電容量 (Li 挿入容量) の上限を 1500 mAh g⁻¹に制限し、Li 挿入時の Si の膨張率を抑制した。この場合でも、Si(com)-ba(w)の容量は充放電サイクルを重ねると大幅に低下し (Fig. 2a)、100 サイクル後には凝集構造に変化した (Fig. 2b)。

しかし、Si(com)-ba(w)/C では容量の低下が生じず (Fig. 2a)、100 サイクル後にもシワ状構造を維持していた (Fig. 2c)。以上の結果から、粉碎法により調製した球状 Si ナノ粒子は強固な連続骨格を持たないが、炭素被覆により一次粒子同志を密着させ、なおかつ容量制限を行うことで、充放電に伴いシワ状構造が発現し、高性能を維持できることが分かった。

第3章 産業廃棄物の Si 切粉を原料とするフレーク状 Si ナノ粒子の調製と構造変化⁴

シリコンインゴットからシリコンウエハを切り出す際に大量に発生する産業廃棄物の Si 切粉は、実用的な Si 負極を調製するための安価な原料として注目されている。本章では Si 切粉 (Si(sd), Fig. 3a, d) を原料とし、粉碎法により高性能な Si 負極材料を調製する方法を検討する。なお、Si(sd)にはウエハ切り出しの際に混入する黒鉛粉末が微量 (4 wt%) 含まれている。第2章で検討した炭素被覆の他に、粉碎法を工夫することで Si ナノ粒子の形状を変化させた場合の影響についても検討を行った。

第2章と同じ方法により Si(sd)を粉碎した試料 (Si(sd)-ba(w)) は、平均粒径 45 nm の球状の一次粒子が二次粒子を形成している (Fig. 3b, e)。一方、水より粘度が高いイソプロパノール (ipa) を用い、かつ試料に大きな

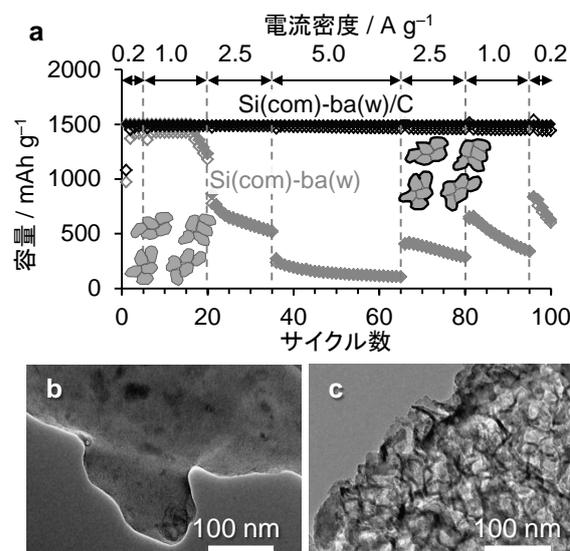


Fig. 2 (a) 放電容量を 1500 mAh g⁻¹に制限した場合のサイクル特性 (塗潰し: 放電容量, 中抜き: 充電容量), (b) Si(com)-ba(w), (c) Si(com)-ba(w)/C の 100 サイクル後の SEM 写真。

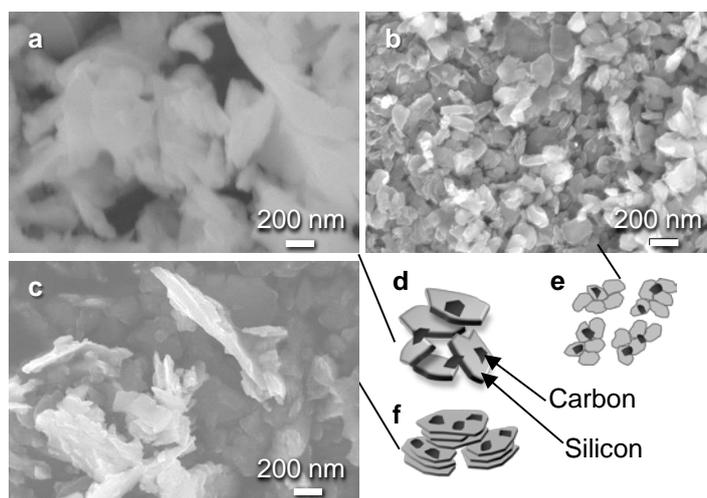


Fig. 3 (a) Si(sd), (b) Si(sd)-ba(w), (c) Si(sd)-be(ipa)の SEM 像, (d-f) a-c の模式図。

せん断力がかかるビーズミル装置 (LMZ015, アシザワファインテック) を用いて Si(sd) を粉砕した試料 (Si(sd)-be(ipa)) は、フレーク状の Si ナノ粒子 (平均厚さ 16 nm、フレークの広がりサイズは 0.3~1 μm) が積層して二次粒子を形成している (Fig. 3c, f)。両者の充放電特性を比較すると、Si(sd)-be(ipa)の方がレート特性およびサイクル特性が優れていた (Fig. 4a)。そこで充放電測定後の Si の構造観察を行った結果、Si(sd)-ba(w) はシワ状構造を形成せず、凝集構造¹に移行した (Fig. 4b) が、Si(sd)-be(ipa) は 100 サイクル後も高性能を発揮するシワ状構造¹を維持していることが分かった (Fig. 4c)。また、Si(sd)-be(ipa) を炭素被覆した試料 (Si(sd)-be(ipa)/C) では、電流密度 5 A g^{-1} における放電容量が 1400 mAh g^{-1} 以上に向上し、レート特性が改善された。以上の結果から、フレーク状に粉砕した Si ナノ粒子は二次元方向に広がる連続骨格を持つため、充放電に伴ってその構造がシワ状構造へ誘導され、高性能を示すことが分かった。また、炭素被覆を行うことで、さらにその性能を向上できることが分かった。

第4章 炭素被覆フレーク状 Si ナノ粒子の更なる高性能化

第3章で調製した Si(sd)-be(ipa)/C をさらに高性能化するため、①電解液添加剤 (ビニレンカーボネート; VC) の使用、②Si(sd)-be(ipa)/C と膨張化黒鉛 (EG) の混合、③Si(sd)-be(ipa)/C の常温での空気酸化の3つの方法に関し、検討を行った。

①の方法は、Si 表面に安定な保護膜を形成することで、不可逆容量の抑制が期待される。Fig. 5 に示すように、VC を添加した場合には、Si(sd)-be(ipa)/C の 100 サイクル目のクーロン効率は、99%まで向上した (Fig. 5)。②の方法では、EG が柔軟で圧縮復元性のある長大な導電パスを形成することで、Si の膨張を緩衝し、かつ電極内の抵抗を抑制する効果が期待できる。Fig. 5 に示すように、Si(sd)-be(ipa)/C に EG を混合した試料 (Si(sd)-be(ipa)/C +EG) では、容量及び 20 サイクル以降のクーロン効率が向上した。また、③の方法を検討した結果、空気酸化後の試料 (Si(sd)-be(ipa)/C+EG-Air) においては Si 表面に酸化膜が形成されるため容量自体は低下するが (Fig. 5)、容量維持率は向上する現象が見られ

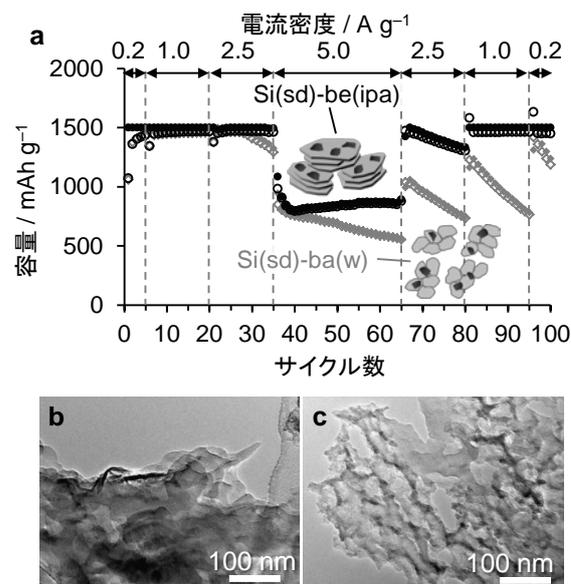


Fig. 4 (a) 放電容量を 1500 mAh g^{-1} で制限した場合のサイクル特性 (塗潰し: 放電容量, 中抜き: 充電容量), (b, c) Si(sd)-ba(w), Si(sd)-be(ipa) の 100 サイクル後の TEM 像。

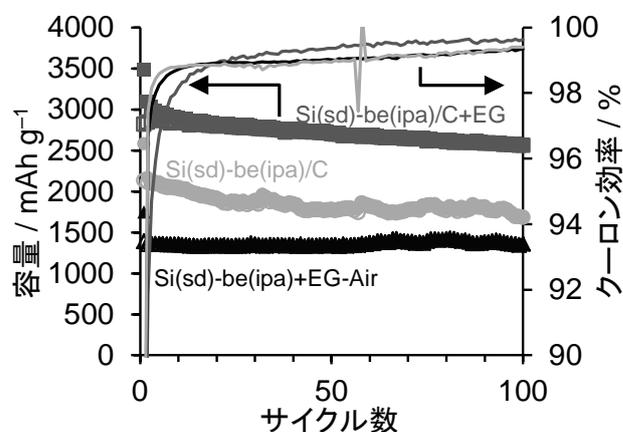


Fig. 5 Si(sd)-be(ipa)/C, Si(sd)-be(ipa)/C+EG, Si(sd)-be(ipa)/C+EG-Air のサイクル特性。VC 使用, 電流密度 0.5 A g^{-1} (塗潰し: 放電容量, 中抜き: 充電容量)。

た (Fig. 5)。この現象の原因については、今後の詳細な検討が必要である。

第5章 総括

本研究では、実用的な粉碎法で調製した Si ナノ粒子を高性能化するための方法を検討した。第2章では、市販の Si 粉末から粉碎法で調製した球状 Si ナノ粒子を炭素被覆で強固に凝集させることで、Si の構造をシワ状構造へ誘導し、高性能化できることを明らかにした。第3章では、Si 切粉という実用的な原料を用いた検討を行った。湿式粉碎に用いる装置と溶媒を適切に選択することにより、フレーク状の Si ナノ粒子を調製した。得られたフレーク状 Si ナノ粒子は充放電に伴い高性能なシワ状構造に変化することを明らかにした。また、フレーク状 Si ナノ粒子を炭素被覆することにより、レート特性をさらに向上できることを明らかにした。第4章では、炭素被覆したフレーク状 Si ナノ粒子を更に高性能化する方法を明らかにした。本研究で得られたこれらの知見は、Si を負極材料として実用的に設計するための重要な指針となる。

参考文献

1. S. Iwamura *et al.* *J. Power Sources*, **2013**, 222, 400-409.
2. J. W. Choi *et al.* *Nano Lett.*, **2010**, 10, 1409-1413.
3. T. Kasukabe *et al.* *J. Power Sources*, **2016**, 319, 99-103.
4. T. Kasukabe *et al.* *Sci. Rep.*, in press.

論文審査結果の要旨

リチウムイオン電池はノートパソコンや携帯電話の電源に広く利用されているが、電気自動車などの大容量電源への利用拡大に向け、エネルギー密度の更なる向上が求められている。これを実現する方法の1つは、電極材料の高容量化である。負極材料に関しては、従来の黒鉛の約10倍の容量を持つシリコン(Si)が注目されている。しかし、充放電に伴うSiの膨張収縮によりサイクル劣化が激しいことなど多くの深刻な問題がある。本論文では、安価で実用的に意味のある粉砕法で作製したSiナノ粒子を用い、充放電に伴うSiの構造変化を制御して、高性能を保つ「シワ状構造」を形成させることでこれらの問題点の解決を目指した研究であり、5つの章から構成される。

第1章は緒言であり、本研究の背景、従来の知見、研究目的および意義について述べている。

第2章では、市販のSi粉末を遊星型ボールミル装置により水で湿式粉砕することによりSiナノ粒子を調製し、その高性能化を図った。この試料は平均47nmの一次粒子が弱く凝集した二次粒子から構成され、Siは強固な連続構造を持たない。この状態のSiナノ粒子は負極材料としては非常に性能が低く、100サイクル後にはSiの構造が膨張を緩衝する空間を持たない凝集構造に変化し、放電容量は1サイクル目の25~30%まで低下した。しかし、これらのSiナノ粒子が凝集した二次粒子を炭素被覆することで一次粒子同士を密着させ、さらに容量を制限して充放電すれば、シワ状構造が形成され、劇的に性能が向上することを見出した。つまり、一次粒子同士が密着した連続構造を発現させることと、充放電時に容量制限することが重要であることを明らかにした。

第3章では、シリコンインゴットからシリコンウエハを切り出す際に大量に発生する産業廃棄物のSi切粉を原料とし、粉砕法により高性能なSi負極材料を調製する方法を検討した。イソプロパノールを用い、かつ試料に大きなせん断力がかかるピーズミル装置を用いてSi切粉を粉砕することで、フレーク状のSiナノ粒子(平均厚さ16nm、フレークの広がりサイズは0.3~1 μ m)を作製することができた。フレーク状Siナノ粒子はレート特性およびサイクル特性とも優れており、100サイクルの充放電後でもシワ状構造を維持していることが分かった。また、シワ状構造の内部抵抗が低いこともこの章で明らかにした。以上の結果から、フレーク状に粉砕したSiナノ粒子は二次元方向に広がる連続構造を持つため、充放電に伴ってその構造が低抵抗のシワ状構造へ誘導され、高性能を示すことが分かった。また、炭素被覆を行うことで、さらにその性能を向上できることも見出した。

第4章では、第3章で調製した炭素被覆したフレーク状のSiナノ粒子をさらに高性能化するため、①電解液添加剤(ビニレンカーボネート; VC)の使用、②膨張化黒鉛(EG)との混合、③常温での空気酸化の3つの方法に関し、検討を行った。①の方法は、Si表面に安定な保護膜を形成することで、不可逆容量の抑制が期待される。VCを添加した場合には、100サイクル目のクーロン効率は、99%まで向上した。②の方法では、EGが柔軟で圧縮復元性のある長大な導電バスを形成することで、Siの膨張を緩衝し、かつ電極内の抵抗を抑制する効果があるため、容量及び20サイクル以降のクーロン効率が向上した。また、③の方法を検討した結果、空気酸化後の試料においてはSi表面に酸化膜が形成されるため容量自体は低下するが、容量維持率は向上する現象が見られた。この現象の原因については、今後の詳細な検討が必要である。

以上、本博士論文ではSiナノ粒子の初期構造の違いによってSiの構造変化を制御し、Siの構造をシワ状構造へ誘導することで、高性能化が可能であることを示すことができた。さらにシワ状構造が形成されることで高性能化する理由も明らかにした。本研究で得られたこれらの知見は、Siを負極材料として実用的に設計するための極めて重要な指針となり、電気化学及び材料化学の発展に寄与するところが多い。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。