

高精度プレス焼結によるシリコン・炭素複合厚膜の創製

城所貴博^{*1}, 閻 紀旺^{*2}

High-precision press sintering for porous silicon-carbon composite thick films

Takahiro KIDOKORO and Jiwang YAN

近年、電気自動車などに使用されている大型蓄電池の普及に伴い、リチウムイオン電池の高容量化が求められている。本研究では、ダイヤモンドワイヤソーによるシリコンウエハ切断時に大量に排出される廃シリコン粉末を再利用し、高精度プレス焼結による低コスト・高容量リチウムイオン電池のシリコン負極の創製を試みた。負極の強度と導電性を付加するためポリアクリロニトリルをシリコン粉末に混合し、高温高压の条件下で焼結実験を行った。また、気孔を形成させるために、スペーサとして塩化ナトリウムを混合し加圧焼結を行った。さまざまな混合方法や焼結条件で得られた複合膜の特性をレーザーラマンなどにより評価を行った。その結果、本提案手法により多孔質複合厚膜のシリコン負極を創製する可能性が示された。

Key words: high-precision press molding, infrared sintering, silicon powder, lithium ion battery, thick film

1. 緒言

近年、リチウムイオン電池は電子機器の消費電力の増加や大型蓄電池の普及に伴い、高容量化が強く求められている。高容量化を実現するために、従来使用されている炭素負極から、その約10倍の理論容量を持つシリコン(以下Si)負極に替える研究が盛んに行われている¹⁾²⁾。しかし、Si負極生産においてSiナノ粒子やナノファイバが大量に必要なになり、生産コストが非常に高くなるのが問題として指摘されている。

一方、半導体デバイスや太陽電池に用いられているSiウエハは、莫大なエネルギーを使用して作られるSiインゴットをダイヤモンドワイヤソーによって切断して生産されている。現状では、インゴットからウエハを取り出せる体積割合は半分に満たず、残りの半分以上が切断する際に粒径がサブミクロン程度のSi粉末として大量に排出される。このSi粉末はダイヤモンド砥粒などの不純物を含んでおり、純度の要求が高いSiインゴットに再利用することは困難であり、産業廃棄物として埋め立てられているのが現状である。

以上の2つの背景から、本研究では産業廃棄物であるSi粉末を再利用し、低コスト・高容量のリチウムイオン電池の負極を創製することを提案する。一方、Siはリチウムイオン吸蔵時に約3倍も体積が膨張³⁾、充放電を繰り返す行くと膨張収縮によりクラックの発生や集電体からの脱離が起りやすい問題がある。その結果、導電経路が崩壊し、電池寿命の低下につながっている。この体積膨張の対策として、Thakurらは多孔質のSi粉末を用いた高容量のSi負極を開発し、600サイクルの

充放電後も負極性能を維持している⁴⁾。すなわち、体積膨張を吸収する気孔を形成することで、電池の長寿命化が可能である。しかし、電池の製造方法として化学気相成長(CVD)によるSi薄膜形成が行われている⁵⁾が、負極の製造に長時間かかるうえ高コストであることや、厚膜化が困難(通常膜厚500 nm以下)である問題点が残されている。

そこで本研究では、温度と圧力が精密に制御された高精度プレス成形を用いて膜厚数十 μm 以上の厚膜を形成させる。また、Si負極の強度と導電性を付加するため、ポリアクリロニトリル(以下PAN)を廃Si粉末に混合し焼結させる。さらに、体積変化を緩和させるため、スペーサ法を用いて厚膜内に気孔を形成させる。本報では、さまざまな混合方法や焼結実験で得られた複合膜の特性評価を行い、電池負極として使用可能な厚膜の創製条件を明らかにする。

2. 実験方法

2.1 製膜方法

はじめに廃Si粉末(融点 1410°C 、密度 2.33 g/cm^3)と、有機溶媒であるN-メチルピロリドン(N-methyl-pyrrolidone, NMP)に溶解させたPANを混合することでSi粒子にPANを被膜し、スラリーを製作した。SiとPANの質量比は3:1とした。銅箔上にスラリーを塗布乾燥(膜厚 $50\ \mu\text{m}$)し、 1 cm 角に裁断した。スラリーを反応性の少ないSiウエハに挟み、プレス焼結実験を行った。焼結には図1に示す高精度プレス成形装置(東芝機械(株)製GMP211型)を用いた。この装置は温度 1°C 単位、プレス力 0.01 kN 単位での精密制御が可能である。加熱方法は赤外線加熱のため、Siを透過しPANを選択的に加熱するので、短時間かつ少ないエネルギーで焼結が可能である。また、窒素雰囲気下で焼結を行うことにより、Siの酸化を防ぐことができる。さらに、図2に示すように、焼結によってPANが黒鉛

*1 慶應義塾大学大学院 理工学研究科: 〒223-8522 神奈川県横浜
市港北区日吉3-14-1

Keio University

*2 慶應義塾大学理工学部 機械工学科: 同上

(学会受付日: 2014年8月21日)

(採録決定日: 2014年11月10日)

を含有する構造に縮合し、導電性炭素層が形成される。PANは270~350°Cで環化し、400~500°Cで水素が脱離する。そして600~1300°Cでは窒素が脱離する構造変化が知られている⁶⁾。Siに導電性炭素層を形成することによって、激しい体積変化を繰り返しても導電経路が失われずに充放電を繰り返すことが可能である⁷⁾。実験は温度400~800°C、圧力0~100 MPa、保持時間1~30 minの範囲で行った。

2.2 気孔の形成方法

図3に気孔形成プロセスの模式図を示す。厚膜中に気孔を形成させるため、スペーサ法⁸⁾を用いる。すなわち、スラリーにスペーサ粒子である塩化ナトリウム(以下 NaCl)を混合し、加圧焼結を行う。焼結後に NaCl を溶解させ取り除き、NaClの存在した箇所が気孔となり、多孔質の焼結体が得られる。この方法の利点は、スペーサ粒子の形状が気孔として転写されるため、気孔の形状や大きさ、気孔率を制御できることと、加圧により強度向上が可能であることが挙げられる。しかし、スペーサ法を電池負極に応用するには微粒子の NaCl が必要である。ここで、飽和食塩水に NMP をすばやく混合し攪拌することで、反応晶析法により NaCl 微粒子(粒径1~5 μm程度)を生成した。この方法は、水に対して高い溶解度を示す NaCl が有機溶媒である NMP に対して難溶性を示すため、溶解度の差を利用することにより NaCl 微粒子が生成される。最終的に得られた焼結体を水に浸すことで、膜内部の NaCl を溶解させ取り除くことにより、多孔質膜を形成する。

2.3 Si 粉末および膜特性の評価

走査型電子顕微鏡(SEM)で粉末および厚膜表面の形態を観察し、顕微レーザー分光光度計(日本分光(株)製 NRS-3100 型)を用いて結晶構造を解析した。また、バインダ特性を評価するため、銅箔に PAN のみを塗布し、加熱時間と温度を変化させて焼結実験を行い、レーザー分光光度計を用いて PAN の材料構造変化を解析した。さらに、テスタを用いて PAN の導電率を測定し、ナノインデンタを用いて複合膜のヤング率を測定した。さらに、複合膜を集束イオンビーム(FIB)で切断後、その断面を走査型イオン顕微鏡(SIM)で観察し、画像解析によって気孔率の計測を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 Si 粉末の構造観察および評価

比較のため、図4(a), (b)に純 Si 粉末と廃 Si 粉末の SEM

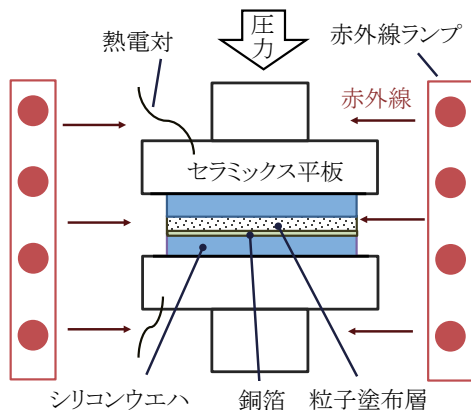


図1 高精度プレス焼結の模式図

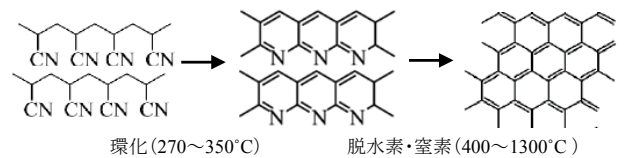


図2 PANの黒鉛化メカニズム

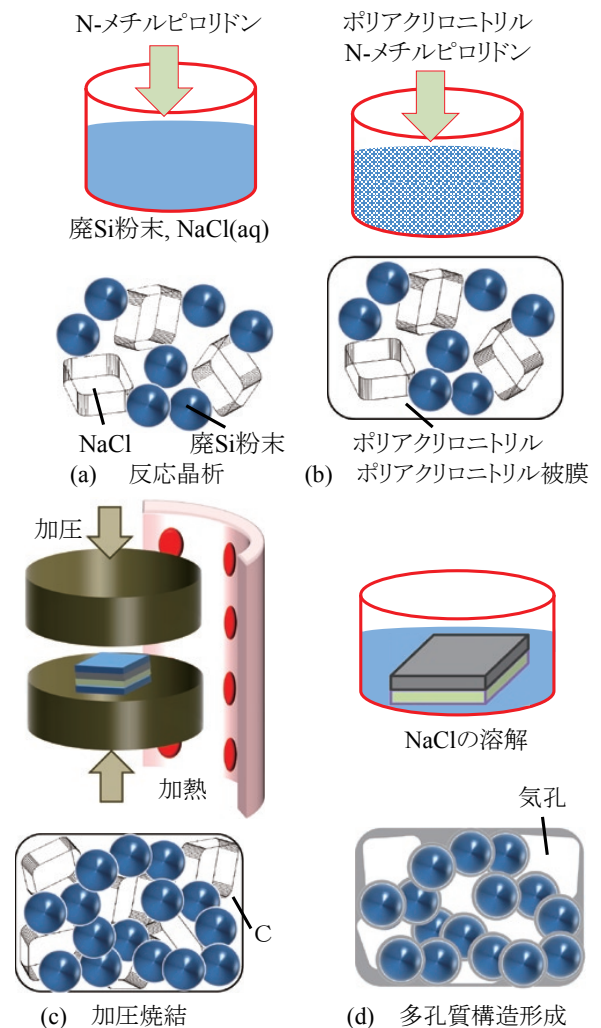
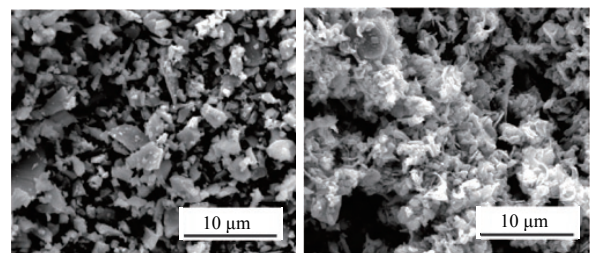
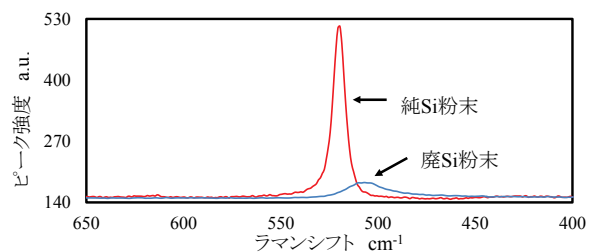


図3 製膜および気孔形成プロセスの模式図



(a) 純 Si 粉末

(b) 廃 Si 粉末



(c) ラマンスペクトル

図4 各種 Si 粉末の SEM 像とラマンスペクトル

写真をそれぞれ示す。廃 Si 粉末は Si 切断時の切りくずであるため、純 Si 粉末に比べて形状が不均一であることがわかる。また、レーザラマンによる純 Si と廃 Si 粉末のスペクトルを図 4(c)に示す。純 Si は 520 cm^{-1} 前後に単結晶 Si のピークが確認できる。一方、廃 Si 粉末は 510 cm^{-1} 前後にピークが確認でき、半値幅も増大しているため、多結晶 Si に近い結晶構造であることがわかる。これはウエハ加工時のダイヤモンド砥粒の微小切削作用によるものであると考えられる。

3.2 焼結におけるPAN特性の変化

PAN の焼結実験(550°C , 5 min)後のラマンスペクトルを図 5 に示す。グラファイト構造に起因する 1580 cm^{-1} のピークは、グラファイトバンドと呼ばれ、そのピーク高さをGとした。また、 1360 cm^{-1} の D バンドピークはダングリングボンドを持つ炭素原子や炭素欠陥に起因するものであり、そのピーク高さをDとした。グラファイト構造は導電率に影響すると考えられるので、その指標として相対強度であるピーク高さ比 G/D を導入した。加熱時間 1~30 min, 温度 $400\sim 700^\circ\text{C}$ の範囲で焼結を行い、 $50\text{ }\mu\text{m}$ の範囲を $5\text{ }\mu\text{m}$ 間隔で PAN 表面の G/D 値をマッピングした結果を図 6 に示す。G/D 値が大きいほど赤色に近い色で示した。5 min 加熱の結果から、G/D 値が増加していることが読み取れ、温度上昇とともに導電率が増加していることが考えられる。また、 700°C の結果から、1~5 min に加熱時間を変化させた場合、時間とともに均一性が増すことがわかる。一方、 550°C の結果から、5~30 min に加熱時間を変化させた場合、G/D 値は増加していないことがわかる。以上から、加熱時間とともに G/D 値の均一性が増し、5 min 以上の加熱時間では導電率が安定することがわかる。

また、各条件の導電率の測定結果を図 7 に示す。加熱時

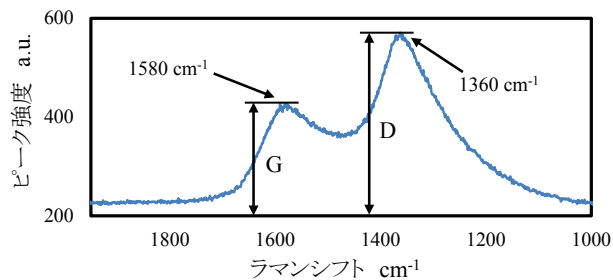


図 5 PAN のラマンスペクトル

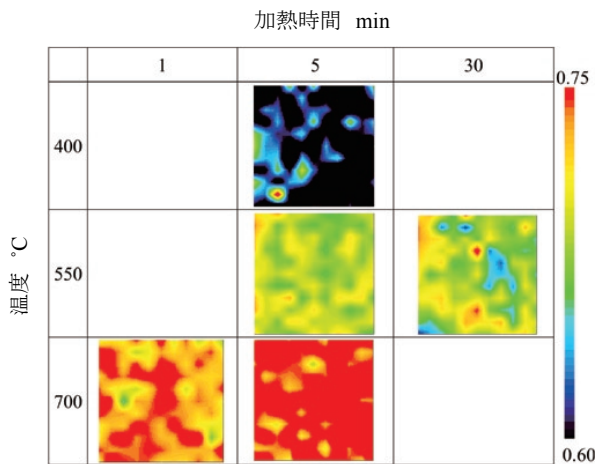


図 6 異なる温度・加熱時間での PAN の G/D 値マッピング

間 5 min の結果から、温度上昇とともに導電率が増加しており、G/D 値のマッピング結果と一致している。 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 付近で導電率の急激な増加が見られるが、PAN の窒素脱離によるグラファイト構造の形成が原因であると考えられる。さらに、リチウムイオン電池は導電率 $\log\sigma$ が -2 Scm^{-1} 以上あれば十分である⁹⁾ので、図 6, 図 7 の結果から 600°C で 5 min 以上の加熱が必要であることが推定できる。

3.3 複合膜の構造観察および評価

スペーサ法を用いずに製膜した Si と PAN の複合膜(600°C , 5 min)表面における、加圧(5 MPa)部分と加圧なしの部分との境界の SEM 写真を図 8 に示す。加圧なしの部分は加圧部分に比べ、基板からの剥離やクラックが複数の箇所で見られることがわかる。また、図 9(a), (b)に加圧あり、(c)に加圧なしの複合膜表面の SEM 写真を示す。加圧なしの(c)は、加圧ありの(a), (b)に比べて粒子間の結合がなく、粉末に近い状態であることがわかる。以上から圧力なしの複合膜は、基板との結着が弱い剥離が起こり、粒子間の結合が弱いクラックが起こると考えられる。比較のため、Si 粉末のみの焼結体の SEM 写真(780°C , 17 min, 100 MPa)を図 9(d)に示す。(d)は (b)より高温高圧かつ長時間の焼結実験を行ったにもかかわらず粒子間の結合が見られず、(c)のように粉末状であることがわかる。このことから、短時間で焼結を行うにはバインダである PAN が不可欠であることが考えられる。

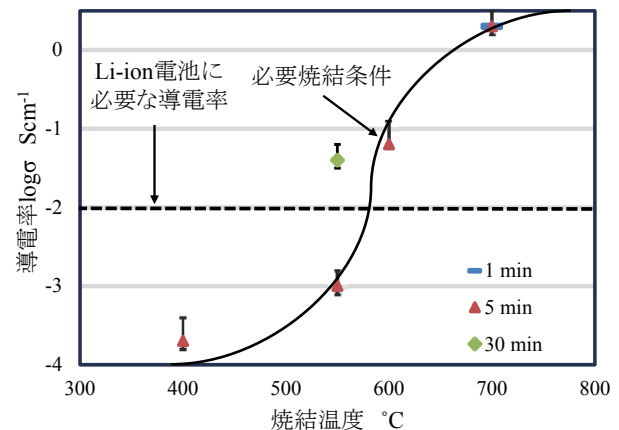


図 7 各焼結条件での PAN の導電率

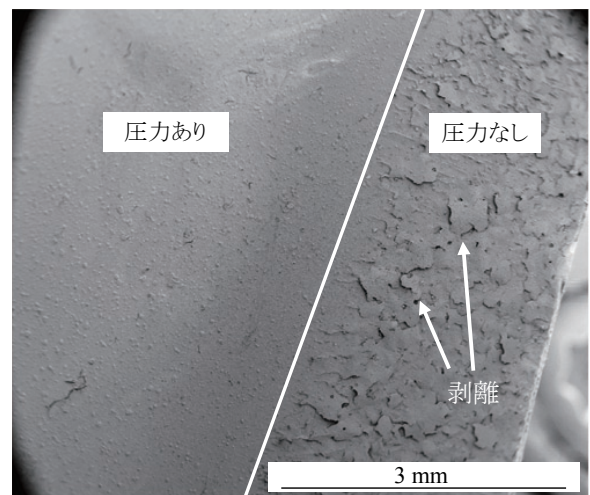
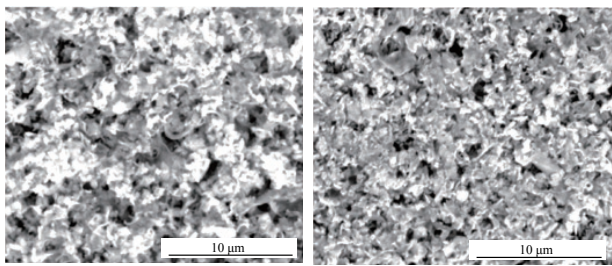
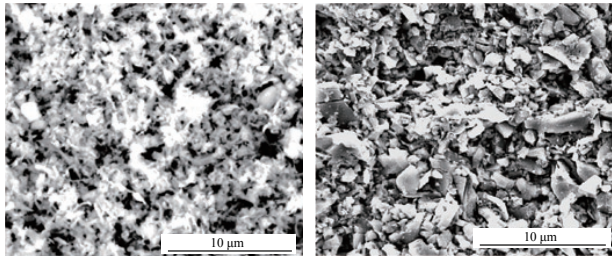


図 8 加圧の有無による表面形態の差異



(a) 複合膜, 5 MPa (b) 複合膜, 50 MPa



(c) 複合膜, 加圧なし (d) Si 粉末, 100 MPa

図 9 複合膜表面の SEM 写真

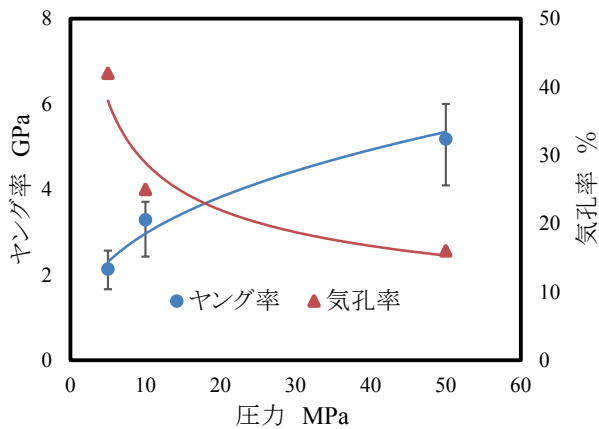
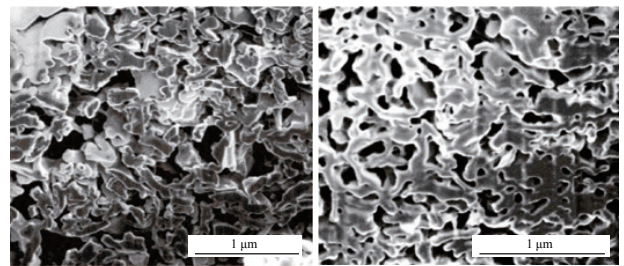


図 10 圧力と複合膜のヤング率, 断面気孔率の関係

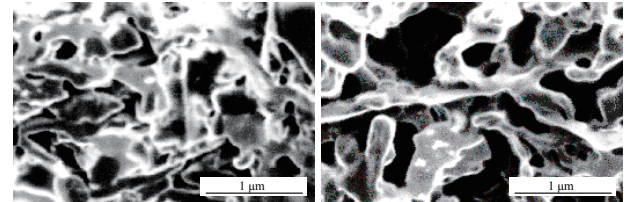
ここで, 各圧力に対する複合膜のヤング率を測定した結果を図 10 に示す. 同図に, 各複合膜を FIB で切断し, その断面の気孔率の測定結果も併せて示した. 圧力の増加とともに, ヤング率が増加し気孔率が減少することが容易にわかる. ヤング率が高いほど Si 負極の問題点である体積変化を軽減できる¹⁰⁾ため, 圧力の増加は電池の長寿命化に寄与すると考えられる. また, 図 9(a), (b) に対応する複合膜の断面 SIM 写真を図 11 に示す. 圧力が高いほど粒子結合の割合が多くなり, 気孔が小さくなり, 気孔率が低下することがわかる. この現象が圧力の増加とともにヤング率が増加し, 気孔率が減少する原因であると考えられる.

最後に, 600°C, 5 min, 10 MPa の条件で加圧焼結し, スペーサの有無の場合の断面 SIM 写真を図 12 に示す. SIM 写真から粒子の結合はどちらも確認できるが, 気孔率が大きく異なる. 気孔率はスペーサなしの場合が 25%で, ありの場合は 54%であった. つまり, 同じ圧力条件下でもスペーサ法を用いることで気孔率を増加させることが可能であることがわかる. このことから, スペーサ法を用いることで, 膜の体積変化の軽減と緩和がさらに可能となり, 電池の長寿命化に寄与する



(a) 5 MPa (b) 50 MPa

図 11 圧力による複合膜断面形態の差異



(a) スペーサなし (b) スペーサあり

図 12 NaCl スペーサの有無による断面形態の差異

ことが考えられる.

4. 結言

半導体製造におけるワイヤソー切断工程で発生した廃 Si 粉末を再利用し, 加圧焼結による Si・炭素複合膜の創製法を提案した. 得られた結論は以下のとおりである.

- (1) 短時間で複合厚膜の焼結を行うにはバインダである PAN が必要であり, 十分な導電率を持たせるため 600°C で 5 min 以上の加熱が必要である.
- (2) 焼結すると同時に加圧を行うことで, 銅基板との結着により剥離を抑えることや, 粒子間同士の結合によりクラックの発生の軽減することができる.
- (3) スペーサ法を用いることで, 高圧条件下でも高い気孔率を形成でき, 多孔質複合厚膜の創製が可能である.

5. 参考文献

- 1) X. Liu et al: Size-Dependent Fracture of Silicon Nanoparticles During Lithiation ACS NANO, 6, 2, (2012), 15221.
- 2) Q. Si et al: The Development of Novel Si/C Composite with Carbon Nanofiber for Lithium Ion Batteries, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 57, 11, (2010), 734
- 3) J. Kong et al: Silicon nanoparticles encapsulated in hollow graphitized carbon nanofibers for lithium ion battery anodes, Nanoscale, 5, (2013), 2967
- 4) M. Thakur et al: Inexpensive method for producing macroporous silicon particulates (MPSPs) with pyrolyzed polyacrylonitrile for lithium ion batteries, Scientific Reports, 2, 795, (2012).
- 5) 仙波恒太郎編: リチウム二次電池部材の高容量化・高出力化と安全性向上, 技術情報協会, (2008), 89
- 6) M. Molenda et al: A new method of coating powdered support with conductive carbon films, 88, 2, (2007), 503
- 7) G. Liu et al: Polymers with Tailored Electronic Structure for High Capacity Lithium Battery Electrodes, Advanced Materials, 23, 40, (2011), 4679
- 8) Q.Z. Wang et al: Open-celled porous Cu prepared by replication of NaCl space-holders, Materials Science and Engineering, 527, 4, (2010), 1275
- 9) M. Molenda et al: An attempt to improve electrical conductivity of the pyrolysed carbon-LiMn₂O_{4-y}S_y (0 ≤ y ≤ 0.5) composites, 174, 2, (2007), 613
- 10) H. Usui et al: Anode properties of thick-film electrodes prepared by gas deposition of Ni-coated Si particles, Journal of Power Sources, 196, (2011), 2143