

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：32612

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18681

研究課題名（和文）レーザー照射によるSi-in-C複合ナノワイヤ生成と次世代Liイオン電池への応用

研究課題名（英文）Laser generation of Si@C core-shell nanowires and its application to the fabrication of next-generation Li-ion battery

研究代表者

閻 紀旺（Yan, Jiwang）

慶應義塾大学・理工学部（矢上）・教授

研究者番号：40323042

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：電気自動車やスマートハウスの普及に伴い、リチウムイオン電池の高容量化が求められている。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負極の研究が進められているが、シリコン負極は充電時に体積膨張が生じるため、充放電を繰り返すとシリコン膜が崩壊する問題がある。本研究では、半導体産業から大量に排出させるシリコンスラッジに適量の炭素粉末を混合させ、高出力レーザーを照射することによりシリコンと炭素からなる複合ナノワイヤを生成させ、集電体である銅箔表面へ堆積させる。これにより高性能な負極を創製し、シリコン負極の諸問題を解決する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本手法で生成したSi@CとSiC@C複合ナノファイバーは充電時のSi体積膨張を吸収でき、かつ曲げ変形に強い。ため、電極表面脱落や破砕を抑制し、長寿命のSi電極が製作可能となる。また、ナノファイバー表面へ多層グラフェンコーティングを形成させることによって電極の導電性を向上させ、電気抵抗を大幅に低減させることが可能である。本研究の成果により、産業廃棄物とされている大量なSi切りくずが新しいLiイオン電池の原料へ変身することが可能となる。この試みは学術的にも産業的にもチャレンジ性の非常に高い研究課題であり、本研究の成果により特にエネルギー産業に大きな波及効果がもたらされると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Graphene-coated silicon core-shell nanostructures have attracted attention in the fields of energy storage such as lithium-ion batteries. In this study, multilayer graphene-coated silicon and silicon carbide nanowires were obtained through the laser irradiation of a mixture target of graphite powder and silicon grinding sludge discharged from wafer manufacturing. The effect of laser irradiation conditions on the morphology of the generated nanostructures was investigated. Results showed that nanowires were produced under specific conditions, and the nanowires were covered by multiple graphene layers. The nanowire formation was closely related to the propagation speed and shape variation of the plume. These nanowires are useful for improving the performance of lithium-ion battery and solve the problems of conventional silicon anodes. The production of core-shell nanowires from silicon waste opens up the possibility of the sustainable development of nanomaterials for energy storage.

研究分野：生産加工学

キーワード：リチウムイオン電池 シリコン負極 レーザ照射 単結晶シリコン ナノファイバー 複合ナノ粒子
ナノ構造体 コアシェル構造

1. 研究開始当初の背景

近年、カーボンニュートラルが世界的に注目されており、電気自動車やスマートハウスなどの普及に伴い、リチウムイオン電池の需要がますます高まっている。従来リチウムイオン電池の負極材料として黒鉛が使用されているが、容量が小さいことや安全性が低いことが課題である。そのため炭素電極の代わりに、高容量化の見込めるシリコン (Si) 負極の研究が世界中で進められている。Si 負極は高容量である一方、充電時に体積膨張しやすいため、電池寿命が短い。これらの問題を解決する手段として、Si をナノサイズにする研究が行われている¹⁾。さらに、Si とカーボン(C)からなる複合ナノ粒子あるいはナノファイバーによる負極製作が期待されている²⁾。先行研究から、Si のナノサイズ化と C のコーティング (Si@C コアシェル構造) や、Si よりも優れた機械的特性を持つ SiC への C のコーティング (SiC@C コアシェル構造) が負極材料として有効であることが明らかにされている³⁾。しかし、従来の複合ナノ粒子やナノファイバーの生成は多段階プロセスを必要とし、生成に長時間を要するため、実用化の壁となっている。

一方、半導体分野で Si ウエハの生産においてワイヤソーによるインゴットの切断やウエハを薄くするための研削が行われており、その際粒度が μm オーダーの Si 粉末が切りくずとして大量に排出され、ワイヤ幅分の材料がロスとなる。現在の切断技術レベルでは切断ロスがおおよそ 50% であり、莫大なエネルギーを消費して結晶成長された Si インゴットの体積の約半分が粉末となってしまふ。また、ウエハ薄化のための研削では 9 割以上の Si 素材が切りくずになってしまうケースもある。しかし、このように発生している Si 粉末は、砥粒などの不純物を含むことからインゴット生産へと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。

2. 研究の目的

上記 2 つの背景から、レーザ照射のみによる Si@C あるいは SiC@C の複合ナノ粒子とナノファイバーの高速生成技術の開発に着目した。これまですでに廃 Si 粉末ターゲットにレーザを照射し、シングルプロセスで Si ナノ構造体を生成することに成功している⁴⁾⁶⁾。したがって、Si と C の複合ターゲットを用いることにより Si ナノ粒子やナノファイバーの表面にグラフェンコーティングを形成させることが可能であると考えられる。そこで、本研究課題では、Si あるいは Si よりも優れた曲げ強度を持つ SiC のナノ粒子あるいはナノファイバーをレーザ照射により生成させ、さらにそれらの表面へ C コーティングを実現し、Si@C あるいは SiC@C のコアシェル構造を形成させることを研究目的とする。これにより、Si 廃材から画期的なりチウムイオン電池の負極材料を生み出すことが可能となり、カーボンニュートラル社会の実現に貢献すると考えられる。

具体的には、廃 Si 粉末と黒鉛粉末の混合ターゲットにミリ秒パルスレーザの単発照射を行い、Si@C あるいは SiC@C コアシェルナノ粒子およびナノファイバーをはじめとする Si/C 複合ナノ構造体の単一プロセスでの生成を試みる。固体の Si および C を出発材料として使用したレーザ照射によるコアシェルナノ粒子の形成に関する研究はこれまでにほとんど行われておらず、そのメカニズムの解明が必要である。そこで、Si/C 複合ナノ構造体の生成メカニズムの検討のために生成物の堆積傾向と形態、組成を明らかにし、さらに反応中の様子をハイスピードカメラにより撮影することで可視化を行う。また、電池評価試験により、生成されたナノ構造体の負極材料としての性能を確認する。

3. 研究の方法

実験に使用した Si 粉末は、シリコンウエハをレジンボンドダイヤモンドホイールで粗研削、ビトリファイドボンドダイヤモンドホイールで精研削の 2 段階で研削して得た切りくずである。この廃 Si 粉末の平均粒径は $3.9 \mu\text{m}$ である。廃 Si 粉末と粒径 $50 \mu\text{m}$ の黒鉛粉末を 1 : 2 (wt%) の割合で混合したものを出発材料として用いた。混合粉末をポットミルで 3 時間ミルグラインドを行い、Si の粒径をサブミクロン～約 $1 \mu\text{m}$ 、C の粒径を約 $20\sim 50 \mu\text{m}$ に減少させた。そして、錠剤成形機を用いて 40 kN の荷重を 1 分間かけて直径 1 cm の円柱状の Si/C 混合ターゲットを作製した。

照射用レーザとして、イッテルビウム (Yb) シングルモード連続波レーザ (IPG Photonics 製 YLR-500-AC 型) を使用した。レーザはパルスジェネレータを用いて 10 ミリ秒のパルス波を発生させ、シングルショットモードで照射を行った。ミリ秒パルスはナノ秒パルスよりもプルーム持続時間が長いので、プルーム内での化学反応に長い時間を与えることができる。実験で用いた集光レンズの焦点距離 f は 200 mm であり、ビームクオリティ M^2 は 1.05 である。コリメート径 D は測定値が 12.6 mm であった。スポット径 d はビームウエストの 2 倍で求められるため、使用したレーザの集光時のスポット径の計算値は $23 \mu\text{m}$ である。ナノファイバーを生成するため、ナノ粒子の生成条件よりもプルーム内での化学反応に与えられる時間を長くする必要がある。そこで、プルーム持続時間を長くするために、レーザビームのデフォーカスによって照射時の有効なスポット径とプルームの形態を制御する可能性について実験的に調査した。

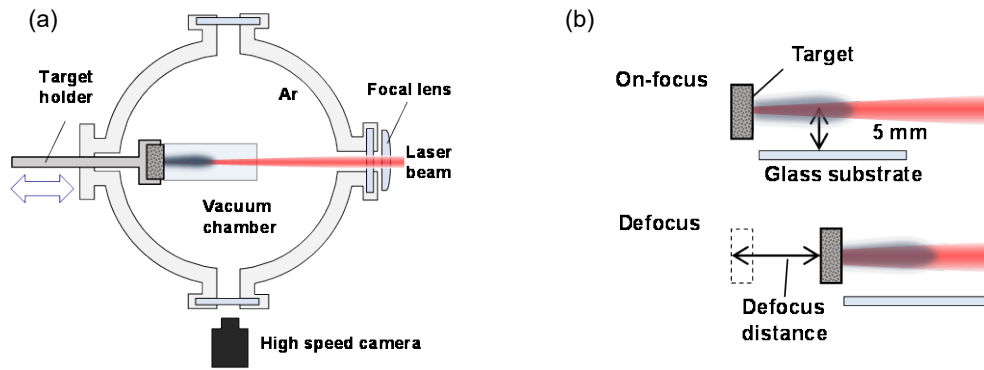


図1 レーザ照射装置の概略図

図1に実験装置の概略を示す。ターゲットはアルゴン(Ar)ガスで満たされたチャンバー内に設置した。ターゲットへのレーザー照射により生成されたナノ粒子は、レーザー照射点の5 mm下に設置したガラス基板で捕集された。捕集に使用したガラス基板の横幅は26 mmである。廃Si粉末および黒鉛粉末を出発材料として使用したレーザー照射によるコアシェルナノ粒子とナノファイバー生成のより詳細なメカニズムを調べるため、各粉末から作製したターゲットと混合ターゲットへのそれぞれへのレーザー照射による、レーザー誘起プルームの生成過程をハイスピードカメラ(Photron製、FASTCAM Mini AX50)を用いてリアルタイムで観察した。

生成されたナノ粒子およびナノファイバーの堆積形態観察のために電界放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)を用いた。また、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いてナノ粒子およびナノファイバーの構造を観察し、さらにTEM像から電子回折(SAED)パターンを得て結晶構造や結晶方位を読み取ることができることを利用し、組成分析を行った。生成物の成分分析を行うためラマン分光光度計を使用し、材料の元素分析を行うためにFE-SEMに取り付けられているエネルギー分散型X線分析装置(EDX)とTEMに取り付けられているEDXを用いた。

4. 研究成果

本研究の代表的な成果を以下に示す。

(1) レーザデフォーカスによるナノ構造体の生成形態の変化

図2に異なるデフォーカス量でのナノ構造体のSEM像を示す。デフォーカスなしの場合、生成物はナノ粒子のみで、ナノファイバーが観察されなかったが、デフォーカス量を28mmまで大きくするにしたがって、ナノファイバーの生成量とナノファイバーの長さの両方が増加した。これは、レーザービームのデフォーカスによって照射時の有効なスポット径が大きくなり、またプルーム持続時間も長くなるため、ナノファイバーの成長に十分な時間が与えられた結果であると考えられる。

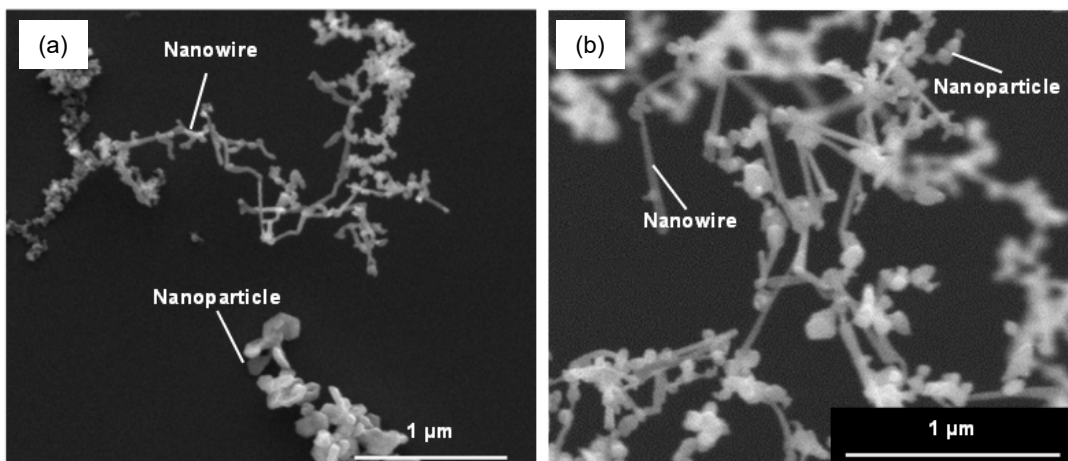


図2 異なるデフォーカス量でのナノ構造体のSEM像：(a) 24 mm, (b) 28 mm.

(2) SiC ナノファイバーの断面構造と多層グラフェン膜の生成確認

図3に異なるレーザーデフォーカス量で生成したナノファイバーの断面TEM像を示す。いずれの場合もナノファイバーの表面に厚さ1 nm前後の薄い膜が形成されていることがわかる。EDX分析の結果、ナノファイバーの主成分がSiCであり、コーティング層の主成分は炭素であることが確認された。さらに、SAEDパターンからナノファイバーが3C/6H-SiCの結晶であり、コーティング層が多層グラフェンであることも判明した。

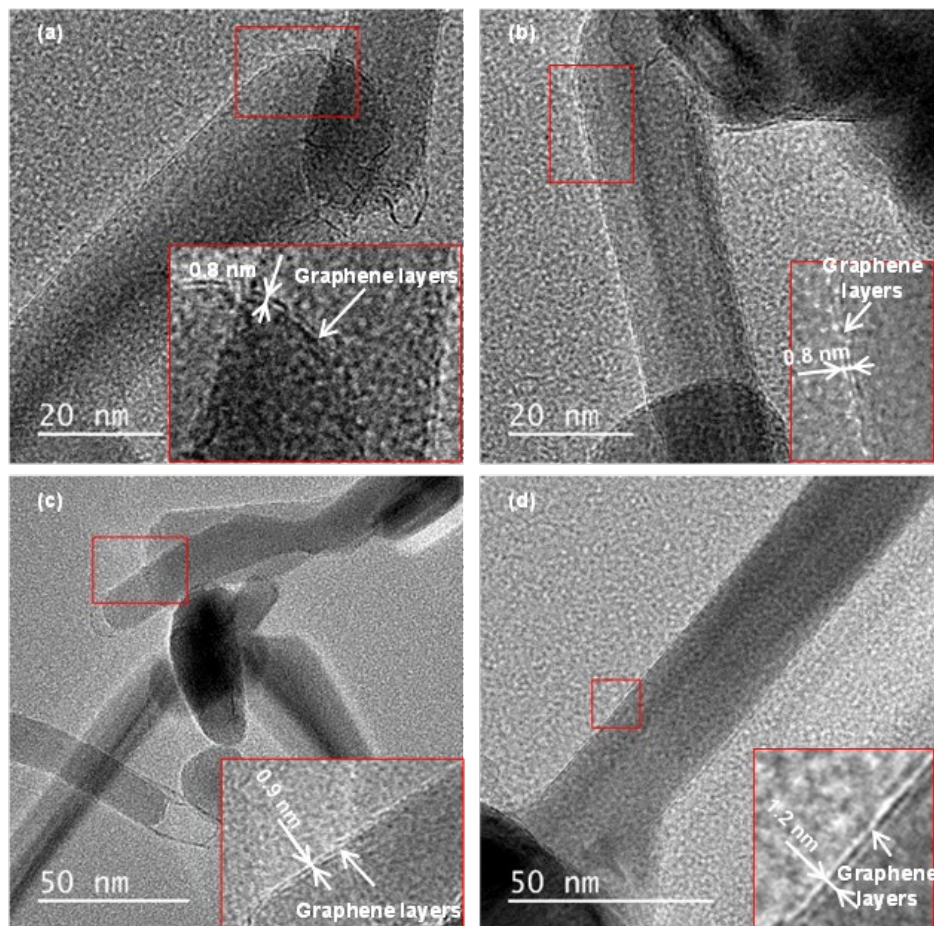


図3 異なるデフォーカス量でのナノファイバー表面のグラフェンコーティングのTEM像：
(a) 15, (b) 20, (c) 24, (d) 28 mm.

(3) レーザデフォーカスによるプルーム形態の変化

図4にレーザデフォーカス有無によるプルームの高速カメラ画像を示す。デフォーカスがない場合、プルームが直線状に伸びている。一方で、デフォーカスありの場合、プルームが渦巻きながら伸びている。また、映像からプルームの進展速度を計算した結果、デフォーカス有の場合のプルーム進展速度がデフォーカスなしの場合の1/10以下であった。

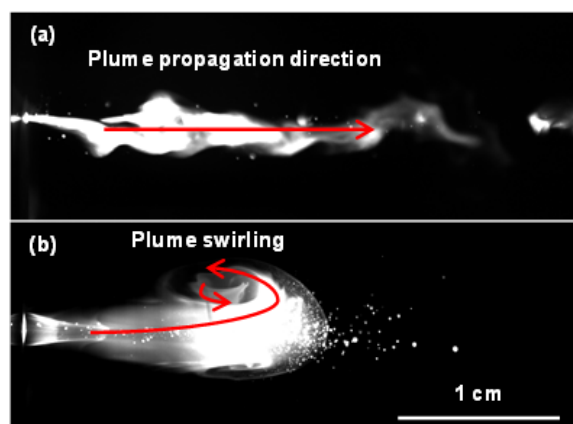


図4 デフォーカス有無によるプルームの高速カメラ画像の違い：(a) 0, (b) 28 mm.

(4) レーザデフォーカス有無によるナノ構造体生成メカニズムの変化

以上の結果から、デフォーカスがない場合、プルームの進展速度が高く SiC ナノファイバーまで成長せず、ナノ粒子として堆積される。一方で、デフォーカスありの場合プルームが渦巻きながら低速で伸びるため、プルーム内での化学反応に与えられる時間を長く、SiC ナノファイバーが形成されたと考えられる。

(5) まとめ

廃 Si 粉末と黒鉛粉末の混合ターゲットにミリ秒パルスレーザーの単発照射を行い、Si@C および SiC@C コアシェルナノ粒子・ナノファイバーを単一プロセスで生成することに成功した。生成物の堆積傾向と形態、組成を明らかにし、さらに反応中の様子をハイスピードカメラにより撮影することで可視化を行った。その結果、Si/C 複合ナノ構造体の生成メカニズムを解明し、適切なレーザーデフォーカス量を用いることによって多層グラフェンコーティングを有する SiC ナノファイバーを生成可能であることを実証した。今後、生成した SiC@C ナノファイバーの電池負極材料としてのサイクル特性などを調査する予定である。

<引用文献>

- 1) Erk C, Brezesinski T, Sommer H, Schneider R, Janek J (2013) Toward silicon anodes for next-generation lithium ion batteries: A comparative performance study of various polymer binders and silicon nanopowders. *ACS Appl Mater Interfaces* 5:7299–7307.
- 2) Chan, C. K., Ruffo, R., Hong, S. S., Huggins, R. A., and Cui, Y. (2009) Structural and electrochemical study of the reaction of lithium with silicon nanowires, *J. Pow. Sour.* 189: 34-39.
- 3) Sri Devi Kumari T, Jeyakumar D, Prem Kumar T (2013) Nano silicon carbide: A new lithium-insertion anode material on the horizon. *RSC Adv* 3:15028–15034.
- 4) Momoki K, Manabe T, Li L, Yan J (2020) Silicon nanoparticle generation and deposition on glass from waste silicon powder by nanosecond pulsed laser irradiation. *Mater Sci Semicond Process* 111:104998.
- 5) Momoki K, Yan J (2020) Nanoparticle generation from various types of silicon materials by nanosecond-pulsed laser irradiation. *Appl Phys Express* 13: 026505.
- 6) Momoki K, Takahashi K, Kobinata K, Kobayashi Y, Kawai A, Yan J (2020) Generating silicon nanofiber clusters from grinding sludge by millisecond pulsed laser irradiation. *Nanomaterials* 10:7–9.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- (1) Minami K, Kobinata K, Yan J (2022) Generation of Si@C/SiC@C core-shell nanoparticles by laser irradiation of silicon grinding waste. *Nano Select* 3: 1192-1200. (査読有)
- (2) Minami K, Kobinata K, Yan J (2023) Multilayer graphene-coated silicon carbide nanowire formation under defocused laser irradiation, *Nanomanufacturing and Metrology*, in press. (査読有)

[学会発表] (計 4 件)

- (1) Minami K, Kobinata K, Yan J, Generation of Si@C Core-shell Nanoparticles by Laser Irradiation of Grinding Wastes, *International Symposium on Precision Engineering and Sustainable Manufacturing (PRESM2021)*, Jeju, Korea, 2021. 7. 21-23.
- (2) Minami K, Kobinata K, Yan J, Fabrication of SiC nanowires by laser irradiation of Si grinding waste, *International Conference on Advanced Nanomaterials (ANM2022)*, Aveiro, Portugal, 2022. 7. 27.
- (3) 南 かのん, 小日向 恭祐, 閻 紀旺, 廃シリコン粉末へのレーザー照射による Si/C 複合ナノ粒子生成, 2022 年度精密工学会春季大会学術講演会, 東京, 2022 年 3 月 15 日.
- (4) 南 かのん, 小日向 恭祐, 閻 紀旺, シリコン研削切りくずへのミリ秒レーザー照射による 3C-SiC ナノワイヤ生成, 日本機械学会第 13 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 徳島, 2022 年 11 月 16 日.

6. 研究組織

(1)研究分担者 なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：南 かのん

ローマ字氏名：Kanon Minami

研究協力者氏名：小日向 恭祐

ローマ字氏名：Kyosuke Kobinata

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kanon Minami, Kyosuke Kobinata, Jiwang Yan	4. 巻 1
2. 論文標題 Generation of Si@C/SiC@C core-shell nanoparticles by laser irradiation of silicon grinding waste	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nano Select	6. 最初と最後の頁 1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/nano.202200001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Kanon Minami, Kyosuke Kobinata, Jiwang Yan	4. 巻 6
2. 論文標題 Multilayer graphene-coated silicon carbide nanowire formation under defocused laser irradiation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nanomanufacturing and Metrology	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Kanon Minami, Kyosuke Kobinata, Jiwang Yan
2. 発表標題 Generation of Si@C core-shell nanoparticles by laser irradiation of grinding wastes
3. 学会等名 International Conference on Precision Engineering and Sustainable Manufacturing (PRESM 2021)（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jiwang Yan
2. 発表標題 Generation of nanomaterials from slicing/grinding chips of silicon crystals
3. 学会等名 The16th China Japan International Conference on Ultra Precision Machining Process 2021（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 南 かのん, 小日向 恭祐, 閻 紀旺
2. 発表標題 廃シリコン粉末へのレーザー照射によるSi/C 複合ナノ粒子生成
3. 学会等名 2022年度精密工学会春季大会学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 南 かのん, 小日向 恭祐, 閻 紀旺
2. 発表標題 シリコン研削切りくずへのミリ秒レーザー照射による3C-SiCナノワイヤ生成
3. 学会等名 日本機械学会第13回マイクロ・ナノ工学シンポジウム
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------