

平成 31 年 4 月 10 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05935

研究課題名(和文) トップダウン製法による薄片状Siナノ粒子の高容量リチウムイオン電池負極への展開

研究課題名(英文) Top-down approach to prepare Si nanoparticles toward High-energy-density Li-ion battery anodes

研究代表者

長谷川 丈二 (Hasegawa, George)

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：60726412

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、安価で大量生産に向いているトップダウン手法により作製したシリコンナノ粒子を、様々なカーボン材料と複合化させることで、リチウムイオン電池負極を作製し、その高エネルギー密度化の検討を行った。導電助剤、バインダー、電解液などの条件を最適化し、様々な複合電極を作製・電極特性評価を行ったところ、比較的粒径の小さい鱗片状天然黒鉛粉末とシリコンナノ粒子を複合化させることで、電流密度200 mA/gで200サイクル後に約440 mAh/g (約1.5 mAh/cm²)の容量を維持できた。さらなる高エネルギー密度化には、シリコンの混合比率の増加より電極活物質密度を高める方が好ましいと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

シリコンウエハーの製造時に産業廃棄物として生じるシリコン切粉を再利用する方法の手段として、リチウムイオン二次電池負極を提案した。本研究では、エネルギー密度の点で実用化されている電極に近い条件で測定を行い、その実現可能性を判断する材料となりうるデータを収集した。今後、大量に古くなった太陽光パネルの廃棄物が出ると予想されるが、それに用いられているシリコン基板を同様の機械的粉碎によりナノ粒子としたものにも本研究の知見を利用することができると考えられる。

研究成果の概要(英文)：For the purpose of obtaining high-energy-density Li-ion battery anodes, Si nanoparticles prepared via a top-down approach (mechanical milling) were hybridized with various carbon materials. The Si nanoparticles were derived from Si waste in semiconductor industry, which can be employed in practical Li-ion batteries in terms of cost. A series of graphite/Si composite electrodes with high mass loading of active materials (~3 mg/cm²) were compared in terms of the Li-ion charge/discharge cyclability. Among the samples, the scale-like shaped graphite (Z-5F)/Si electrodes showed the best cycle performance and kept >440 mAh/g (1.5 mAh/cm²) after 200 cycles at 200 mA/g. It is proposed that the increase of mass loading on an electrode is promising to obtain a high-energy density anode rather than increasing the ratio of Si.

研究分野：多孔質電極材料

キーワード：シリコン 黒鉛 複合電極 サイズ効果 カーボン被覆 リチウムイオン二次電池 高エネルギー密度化

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、リチウムイオン二次電池のさらなる高エネルギー密度化が望まれており、正極および負極の容量向上を目指して盛んに研究が行われている。中でもシリコンは、現在使用されている黒鉛と比較して 10 倍以上の理論容量を示し、作動電圧もほぼ同等であることから、次世代リチウムイオン電池の負極として期待されている。しかしシリコン電極は、充放電時に 300% に達する大きな体積変化を伴うため、充放電を繰り返すと容量が著しく低下するという問題がある。したがって、ナノ粒子化やナノ構造の導入・カーボンとの複合化などにより、膨張収縮に伴う電極内の応力を緩和させることにより、サイクル特性の改善が試みられている。

ナノ多孔構造を導入したシリコン材料は、大きな可逆容量と優れたサイクル特性を示す一方、気孔率が高すぎるため、体積エネルギー密度の観点からは望ましくない。一方、導電性を補うカーボンを被覆したシリコンナノ粒子やナノワイヤーは、高エネルギー密度電池電極として期待されている。このようなナノサイズのシリコン電極材料の多くは、化学気相蒸着法 (CVD) などのボトムアップ手法により作製されているが、生産性やコスト面において問題があるため、実用化には向かない。

2. 研究の目的

本研究では、安価で大量生産に向いているトップダウン手法により作製したシリコンナノ粒子の高エネルギー密度リチウムイオン電池電極への応用可能性について検討・評価することを目的とした。シリコンを単独で負極として用いることは、サイクル特性の観点から非現実的であるため、カーボンとの複合電極として評価を行った。具体的には、シリコン結晶インゴットからシリコン基板を切り出す際に生じる、産業廃棄物である薄片状シリコン切粉を機械的粉碎 (ピーズミル) によりナノメートルオーダーまで微小化したシリコンナノ粒子に対し、さまざまなカーボン材料との複合化を行うことで、サイクル特性の向上を目指した。また、本研究では、実用的観点から電極活物質に対する単位重量あたりの容量のみならず、単位電極面積あたりの容量を向上させることも目的とした。

3. 研究の方法

- (1) トップダウン手法を用いて作製したシリコンナノ粒子について、ナノ粒子サイズとサイクル特性の関係を調べ、その最適化を行った。また、シリコンナノ粒子へのカーボン被覆が電極性能に与える効果について調べた。加えて、電解液および合剤電極の作製に使用するバインダーの種類や混合比率について最適化を行った。
- (2) (1) で調査した点に関して、最適化を行ったシリコンナノ粒子を異なる混合比率で市販の黒鉛粉末と複合化することにより黒鉛/シリコンナノ粒子複合電極を作製し、電極膜厚と容量・サイクル特性との関係について調べた。
- (3) (2) で得られた知見をもとに、シリコンナノ粒子の混合比率を 15 wt.% に固定し、さまざまな黒鉛粉末との複合電極を作製し、その電極特性を評価することで、黒鉛の粒子サイズ・形状がサイクル特性に与える影響についての知見を得た。実際に使用されているリチウムイオン二次電池の場合と類似の条件で評価するため、充電容量を固定した充放電サイクル測定により、その性能評価を行った。
- (4) (3) で最もよい性能を示した黒鉛/シリコンナノ粒子複合電極について、導電助剤の検討とともに電極活物質密度を増加させることによる電極の高エネルギー密度化を検討した。
- (5) 黒鉛/シリコンナノ粒子複合電極からさらなる高エネルギー密度化を目指し、アモルファスカーボンとシリコンナノ粒子の複合化についても検討を行った。スクロース水溶液を水熱処理、さらに窒素雰囲気下で熱処理することにより、粒径約 5 μm 程度のアモルファスカーボンスフィアを作製し、それをシリコンナノ粒子と複合させた。シリコンナノ粒子の混合比率を変化させた電極を作製し、そのサイクル特性について比較したほか、40 wt.% のシリコンを含む電極について、(3) および (4) と同様に充電容量固定のサイクル試験を行った。

4. 研究成果

- (1) シリコンナノ粒子の作製および電気化学測定条件の最適化
シリコン切粉を、ボールミルおよびピーズミルにより粉碎することで得られたシリコンナノ粒子に、様々な厚みのカーボン被覆を施し、その電気化学的リチウムイオン吸蔵特性についての知見を得た。その結果、粒径がおよそ 25 nm 程度まで粉碎したシリコンナノ粒子が、充放電容量とサイクル特性の両方の観点から最もよい電極特性を示すことが分かった。また、カーボン被覆に関しては、10 wt.% のカーボンを被覆したシリコンナノ粒子 (被覆厚み約 5 nm) が最もよい電極特性を示した。そこで、このカーボン被覆シリコンナノ粒子を用い、以下の実験を行った。

合剤電極の組成は、活物質(シリコン&カーボン):カーボンブラック(CB, デンカ株式会社製):バインダー = 80:5:15 で固定した。バインダーの検討として、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、アルギン酸ナトリウム(Alg)を比較したところ、Algを使用した電極が最もよいサイクル特性を示した。また、通常の1 M LiPF₆(EC/DEC)電解液への添加剤の種類・添加量の検討の結果、10 wt.%のフルオロエチレンカーボネート(FEC)を添加したものが、最も良好なサイクル特性を示すことが分かった。以下では、これらの最適化した条件で電気化学測定を行った結果について示す。

(2) 黒鉛/シリコンナノ粒子複合電極(混合比率)

様々な割合で黒鉛とシリコンナノ粒子を混合した複合電極の評価を行った。この実験においては、人造黒鉛(MAG、日立化成製)を用いている。作製した黒鉛/シリコンナノ粒子複合電極のサイクル特性を図1(a)に示す。シリコン混合比率が増加するにつれ、充放電容量は増加する一方で、サイクル特性が著しく低下する傾向が見てとれる。特に100サイクル以上のサイクル試験では、25 wt.%以上のシリコンを混合させた電極で劣化が顕著に見られた。一方、シリコン混合比率が15 wt.%の場合、容量の低下は抑制され100サイクルおよび300サイクル後の容量維持率は、それぞれ80%および54%であった。また、300サイクル後、この電極に対し電流密度を50 mA/gとして充放電測定を行ったところ、サイクル前の同じ電流密度の容量の約77%の容量を維持していた。300サイクル前後の50 mA/g充放電曲線を図1(b)に示す。300サイクル後の曲線では、0.5 V付近のプラトーが見られなくなっているが、これは脱リチウム化反応に伴い、リチウムと合金化したシリコン(アモルファスLi_xSi)が収縮し、周囲の黒鉛粒子やCB粒子との間に隙間ができることで電子伝導経路が途絶え、完全に脱リチウム化できなくなることが原因である。減少した容量から見積もったところ、およそLi_{1.0}Siまでしか脱リチウム化されていないと考えられる。

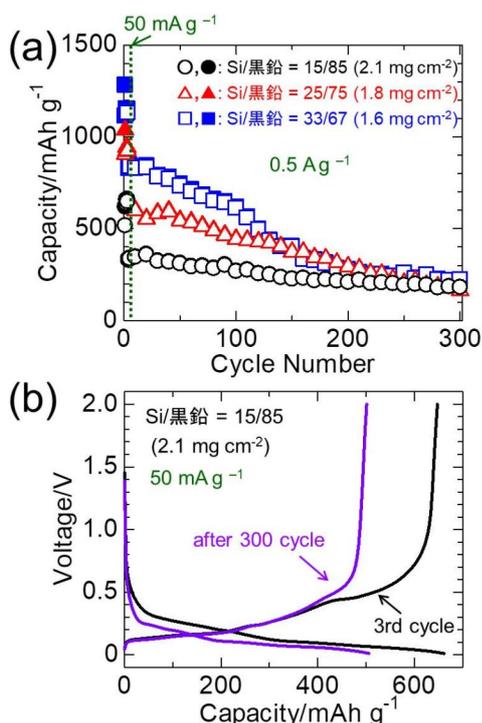


図1 (a) 異なる黒鉛/シリコン混合比で作製した複合電極のサイクル特性。(b) サイクル前後における充放電曲線の比較。

(3) 黒鉛/シリコンナノ粒子複合電極(黒鉛の種類)

様々な形状の黒鉛とシリコンナノ粒子の複合電極を作製し、黒鉛粒子の結晶性・形状・サイズなどが電極特性に与える影響について調べた。用いた黒鉛は、人造黒鉛(MAG・>10 μm)と3種類の天然黒鉛由来品(伊藤黒鉛工業株式会社製) 膨張化黒鉛(EC-1500・~10 μm)・球状黒鉛(SG-BH8・8 μm)・鱗片状黒鉛(Z-5F・~5 μm)である。それぞれの合剤電極の電子顕微鏡画像(プレス後)を図2(a)に示す。鱗片状黒鉛Z-5Fを用いたものが、分散性・充填性の2点において最も良好な合剤電極が得られたことが分かる。一方、人造黒鉛や球状黒鉛の粉末はシリコンナノ粒子およびCB粒子との分散性が悪く凝集部分が確認でき、大きな隙間が開いていることから粒子同士の密着性も低いことが分かる。

これらの合剤電極に対し、電流密度を200 mA/g、充電容量を500 mAh/gに固定し、サイクル特性を評価した結果を図2(b)に示す。初回の放電容量はすべての試料で700~730 mA/g程度で

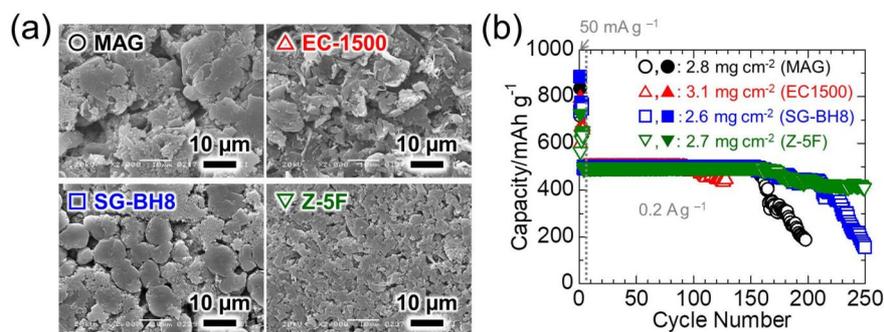


図2 黒鉛/シリコンナノ粒子複合電極の(a) SEM像および(b) サイクル特性。

あったが、クーロン効率は膨張化黒鉛を使用したものが78%と最も低い結果を示した。この電極は4種類の黒鉛の中で複合電極のサイクル特性が最も低い結果となった。その他の3種類の黒鉛系では、約150サイクル後に5 mVのカットオフ電圧で500 mAh/gの充電容量を維持できなくなったが、最も平均粒径の大きい人造黒鉛(MAG)が、その後の劣化速度が速いことが明らかとなった。一方、球状黒鉛の複合電極は、大きな隙間や凝集構造が見られたにも関わらず、鱗片状黒鉛の複合電極と同等のサイクル特性を示した。このことから、黒鉛粒子の形状が電極のサイクル特性に与える影響は限定的であることが示唆された。また、これらの2種類の黒鉛/シリコンナノ粒子複合電極は、200回の充放電サイクル後においても、約440 mAh/g (約1 mAh/cm²)の放電容量を維持していた。

(4) 鱗片状黒鉛/シリコンナノ粒子複合電極の高エネルギー密度化

(3)で最もよいサイクル特性を示した鱗片状黒鉛(Z-5F)とシリコンナノ粒子の複合電極について、電極の高エネルギー密度化を目指し、合剤電極組成の検討を行った。具体的には、中空粒子形状のケッチェンブラック(KB, ライオン株式会社製)に変更し、さらに厚膜化を行った。

Z-5F/シリコンナノ粒子複合電極に対し、電流密度を200 mA/g、充電容量を500 mAh/gおよび560 mAh/gに固定し、サイクル特性を評価した結果を図3に示す。単位重量あたりの容量で比較すると、560 mAh/g固定サイクル試験では、約110サイクルで充放電容量が500 mAh/gを下回った。一方、単位電極面積あたりの容量を比較すると560 mAh/g固定サイクル試験の電極の方が容量は大きく、200サイクル後においても約1.5 mAh/cm²を維持する結果が得られた。

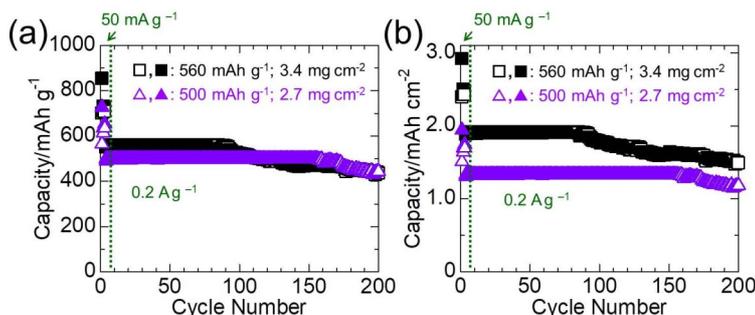


図3 Z-5F/シリコンナノ粒子複合電極(KB 添加)のサイクル特性。(a) 単位活物質重量あたりの容量 (b) 単位電極面積あたりの容量

(5) アモルファスカーボンスフィア/シリコンナノ粒子複合電極

黒鉛よりも充放電時の体積変化が小さいアモルファスカーボンとSiの複合電極の作製を検討した。アモルファスカーボンとして、バイオマス由来の炭素材料として知られるカーボンスフィアを合成して使用した。本研究では合成したアモルファスカーボンスフィアは、図4(a)に示すように、粒径約5 μm程度のもを合成した。高エネルギー密度化のためにシリコンナノ粒子の混合比率を40 wt.%、電極活物質密度を2.7 mg/cm²とした電極を作製した。250 mA/gで充電容量を750 mAh/gに固定した充放電サイクル試験結果を図4(b)に示す。80サイクル目まで750 mAh/g (2.0 mAh/cm²)の可逆容量を維持したが、黒鉛との複合電極の場合とは異なり、その後容量は大きく減少し、170サイクル目で容量が1 mAh/cm²を下回る結果となった。

【結論】

以上の結果から、サイクル特性の観点からはシリコンナノ粒子と複合させるカーボン材料は黒鉛粉末が望ましく、その形状は鱗片状のものが最も良いと考えられる。また、高エネルギー密度化を目指すうえで、シリコンの混合比率を15 wt.%程度にとどめ、電極活物質密度を高める方が好ましいということが分かった。

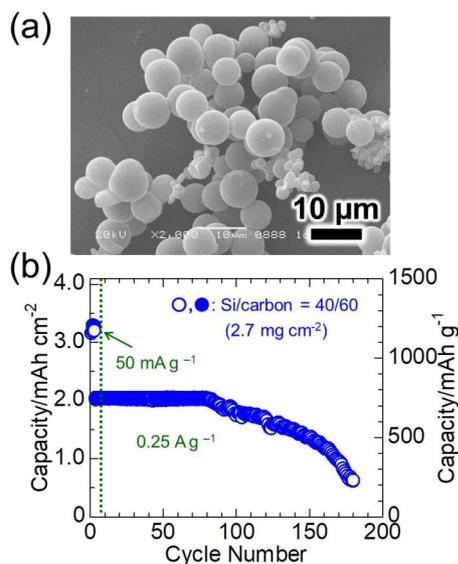


図4 (a) カーボンスフィアのSEM像。(b) カーボンスフィア/シリコンナノ粒子複合電極のサイクル特性。

<引用文献>

- I. Kovalenko *et al.*, *Science* **2011**, 334, 75-79.
- J. Li and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154, A156-A161.
- Y.-S. Hu *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1645-1649.

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

George Hasegawa,* Taiyo Shimizu, Kazuyoshi Kanamori, Ayaka Maeno, Hironori Kaji, Kazuki Nakanishi, Highly Flexible Hybrid Polymer Aerogels and Xerogels Based on Resorcinol-Formaldehyde with Enhanced Elastic Stiffness and Recoverability: Insights into the Origin of their Mechanical Properties, Chemistry of Materials, 査読有, Vol. 29, 2017, 2122-2134

DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b04706

Yang Zhu, George Hasegawa,* Kazuyoshi Kanamori, Tsutomu Kiyomura, Hiroki Kurata, Katsuro Hayashi, Kazuki Nakanishi, Nanostructured Titanium Phosphates Prepared via Hydrothermal Reaction and Their Electrochemical Li- and Na-ion Intercalation Properties, CrystEngComm, 査読有, Vol. 19, 2017, 4551-4560

DOI: 10.1039/c7ce01123g

Yang Zhu, George Hasegawa,* Kazuyoshi Kanamori, Kazuki Nakanishi, Comprehensive Studies on Phosphoric Acid Treatment of Porous Titania Toward Titanium Phosphate and Pyrophosphate Monoliths with Pore Hierarchy and Nanostructured Pore Surface, Inorganic Chemistry Frontiers, 査読有, Vol. 5, 2018, 1397-1404

DOI: 10.1039/c8qi00146d

George Hasegawa,* Shizuka Moriya, Miki Inada, Masaaki Kitano, Masaaki Okunaka, Takahisa Yamamoto, Yuko Matsukawa, Kazuma Nishimi, Kazunari Shima, Naoya Enomoto, Satoru Matsuishi, Hideo Hosono, Katsuro Hayashi, Topotactic Synthesis of Mesoporous $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ Mesocrystalline Microcubes toward Catalytic Ammonia Synthesis, Chemistry of Materials, 査読有, Vol. 30, 2018, 4498-4502

DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b01819

George Hasegawa,* Moeko Tanaka, Junie Jhon M. Vequizo, Akira Yamakata, Hajime Hojo, Makoto Kobayashi, Masato Kakihana, Miki Inada, Hirofumi Akamatsu, Katsuro Hayashi, Sodium Titanium Oxide Bronze Nanoparticles Synthesized via Concurrent Reduction and Na^+ -doping into $\text{TiO}_2(\text{B})$, Nanoscale, 査読有, Vol. 11, 2019, 1442-1450

DOI: 10.1039/c81r08372j

Yasuhiro Uchida, George Hasegawa,* Kazunari Shima, Miki Inada, Naoya Enomoto, Hirofumi Akamatsu, Katsuro Hayashi, Insights into Sodium-ion Transfer at Na/NASICON Interface Improved by Uniaxial Compression, ACS Applied Energy Materials, 査読有, 印刷中

DOI: 10.1021/acsaem.9b00250

[学会発表] (計 11 件)

長谷川丈二, 多孔質ハードカーボンの電気化学的 Na イオン吸蔵特性、学振第 117 委員会 第 318 回研究会、2016、7 月、東京、招待講演

長谷川丈二, 金森主祥、中西和樹、炭素材料における階層的多孔構造の構築、第 43 回炭素材料学会年会、2016、12 月、千葉、口頭発表

George Hasegawa, Comparison of Cycle Performance of Si Nanoparticle-containing Li-ion Battery Anodes Hybridized with Various Carbon Materials, 5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2017、3 月、リスボン、ポスター発表

George Hasegawa, Kazuyoshi Kanamori, Kazuki Nakanishi, Fabrication of Hierarchically Porous Carbon Monoliths with Ordered Mesopores for Energy Storage, 5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2017、3 月、リスボン、口頭発表

長谷川丈二, モノリス状活性炭の細孔構造制御とヘテロ原子の導入、活性炭技術研究会 第 160 回講演会、2017、3 月、大阪、招待講演

George Hasegawa, Kazuyoshi Kanamori, Kazuki Nakanishi, Katsuro Hayashi, Monolithic Carbon Electrodes with Ordered Mesopores for High-Voltage Aqueous Supercapacitors, Carbon 2017, 2017、7 月、メルボルン、口頭発表

George Hasegawa, Kazuyoshi Kanamori, Kazuki Nakanishi, Katsuro Hayashi, Highly Flexible Hybrid Polymer Monoliths Comprising Ordered Mesoporous Nanorod Assemblies, Sol-Gel 2017, 2017、9 月、リエージュ、口頭発表

長谷川丈二, ゾル - ゲル法によるモノリス型多孔質電極の細孔特性制御と電極性能評価、日本ゾル - ゲル学会 第 16 回討論会、2018、8 月、大阪、招待講演

長谷川丈二, 架橋ポリシルセスキオキサンゲルの作製と非酸化物セラミックス多孔体への展開、日本セラミックス協会 第 31 回秋季シンポジウム、2018、9 月、名古屋、依頼講演

George Hasegawa, Shizuka Moriya, Masaaki Kitano, Katsuro Hayashi, Ru-loaded C12A7 Mesocrystalline Microcubes for Catalytic NH_3 Synthesis under Ambient Pressure, 6th International

Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2019、3月、シッチェス、口頭発表
George Hasegawa, Katsuro Hayashi, Binder-free Monolithic Electrodes of Hierarchically Porous Carbon Embedded with Si Nanoparticles for Rechargeable Li-ion Battery Anodes, 6th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2019、3月、シッチェス、ポスター発表

〔図書〕(計 2件)

長谷川丈二、シーエムシー出版、ゾル - ゲルテクノロジーの最新動向、2017、359-367

長谷川丈二、安部武志、(独)日本学術振興会 炭素材料第 117 委員会、炭素材料科学の進展、2018、87-90

〔その他〕

ホームページ等

九州大学大学院工学研究院応用化学部門(機能)応用無機化学研究室ホームページ

<http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~hayashilab/>

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。