

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820342

研究課題名(和文)液パルスインジェクション法によるSi/C複合負極材料の大量製造手法の確立

研究課題名(英文) Large-scale Production of Si/C Composites for Negative Electrode through the Liquid Pulse Injection Technique

研究代表者

岩村 振一郎 (Iwamura, Shinichiroh)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：10706873

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：リチウムイオン電池の高容量負極材料の効率的な製造に向けて、液パルスインジェクション(LPI)法を用いたシリコン(Si)/炭素複合体の製造を行った。Si粒子、炭素源および触媒源の混合溶液を原料としたLPI法によりSi粒子とカーボンナノファイバー(CNF)との均一な複合体を作製することに成功した。Siナノ粒子から製造した複合体は物理的なSiナノ粒子とCNFの混合物と比べ高い放電容量を示し、サイクル特性も優れていることが判明した。本手法はSiマイクロ粒子を原料とした製造へも有効であり、低コストかつスケールアップも容易であるため、Si系の高容量負極材料の産業的な利用に貢献できることが期待できる。

研究成果の概要(英文)：For efficient preparation of high-capacity anode materials for lithium-ion battery, silicon (Si) / carbon composites were prepared through the liquid pulse injection (LPI) technique. Homogeneous composites could be prepared using a mixture of Si nanoparticles, carbon source and catalyst source as an initial material. The obtained composites have higher discharge capacity and cyclability than those of a mechanical mixture of Si nanoparticles and carbon nanofibers (CNFs). Because this technique is low-cost and easy for scale-up, this work should contribute toward industrial usage of high capacity Si anode.

研究分野：化学工学

キーワード：製造プロセス リチウムイオン電池 シリコン負極 炭素材料 複合材料 ナノ構造制御 化学気相成長 ナノファイバー

### 1. 研究開始当初の背景

近年、リチウムイオン電池 (LIB) は電気自動車をはじめとする大容量が求められる用途への利用が進んでおり、LIB の高容量化が求められている。そこで、LIB の一般的な負極材料である黒鉛の約 10 倍の  $\text{Li}^+$  貯蔵容量を持つシリコン (Si) が注目されている。しかし、Si は充放電時に大きく体積が変化することや導電性の欠如が原因となり、寿命が短く、充放電速度に制限が生じることが Si 負極の実用化の障害となっている。Si 負極の実用化に向け、多くの研究が行われており、「Si 構造のナノ化」、「導電性物質との複合化」、「Si の体積膨張を緩衝する空間の導入」が有効であることが報告されている。特に、複雑なナノ構造を持つ Si/炭素(C)複合材料やナノワイヤー構造の Si などが高い負極特性を示すことが報告されている。しかし、既報の Si 系負極材料は高コストで大量生産が不可能であるため、産業界での実用化の目途は立っていない。このため、高い負極特性を持つ Si 系ナノ材料を低コストかつ大量に製造する手法を確立することが急務である。

### 2. 研究の目的

LIB 負極材料への利用に向けた Si/C ナノ複合体の製造に向け、カーボンナノファイバー (CNF) を効率的に製造する手法として開発された液パルスインジェクション (LPI) 法に着目した。LPI 法は炭素源と触媒源の混合溶液を液体のまま高温の反応管に導入することで、反応管内で瞬時に蒸発して発生した高濃度な原料ガス中で、高活性な触媒ナノ粒子が形成し、効率的に CNF を製造する手法である。LPI 法は通常の化学気相成長 (CVD) 法とは異なり、多様な液体を原料として用いることが可能であるため、熱分解して無機物質が生成する物質を炭素源に混合した溶液を原料に用いることで炭素/無機複合材料の製造も可能であると考えられる。この場合、原料の段階で均一な溶液となっているため、得られる複合材料もナノレベルで均一に複合化されていることが期待できる。本研究では Si 前駆体もしくは Si 粒子を炭素源に混合した溶液を原料を用いた LPI 法により Si/C ナノ複合体を作製し、LIB の高性能な負極材料として活用することを目的としている。

### 3. 研究の方法

本研究では目的としている Si/C ナノ複合体の製造に向けて、「Si 化合物を炭素源に加え、熱分解により Si を生成させる方法」と「Si 粒子を炭素源に混合し、Si 周囲に炭素を析出させる方法」の 2 種類の方法から研究を行った。

前者の場合、常温で液体の Si 化合物であれば様々な物質が Si の原料として利用可能であるが、本研究では操作性や安全性からヘキサメチルジシラン (HMDS) を Si 源として用い

た。これを CNF の原料であるベンゼン、フェロセン、チオフェンに混合した溶液を原料溶液とした。この原料溶液を電気炉にて加熱した縦型の反応管の上部からシリンジを用いてパルス状に導入し複合体を作製した。原料の導入終了後に反応管を冷却し、反応管下部に堆積した試料を回収した。

後者の場合、Si 粒子を上記と同様に CNF 原料に混合し、LPI 法による複合体の製造を行った。本研究では、Si 粒子の粒子径の影響を検討するために、粒子径が 50 nm 程度のナノ粒子と数  $\mu\text{m}$  のマイクロ粒子の二種類を用いた。

いずれの試料も走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM) や X 線回折測定 (XRD) による構造解析を行い、金属リチウムを対極としたコインセルを作製し、ハーフセルとしての定電流充放電測定による負極特性の評価を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) Si 化合物を原料とした Si/C 複合体

HMDS 単体を原料とした LPI 法を行うと Fig. 1a に示した粒径 100 nm 程度のナノ粒子が得られた。CNF の原料との混合溶液を原料とした LPI 法では Fig. 1b に示す HMDS により得られるナノ粒子が CNF の表面に埋め込まれたような複合体が得られていることが観察された。このような構造は CNF により Si への導電パスが十分につながっており、Si の体積膨張を緩衝する空間が十分に存在するため、Si 負極としては理想的な構造と考えられる。

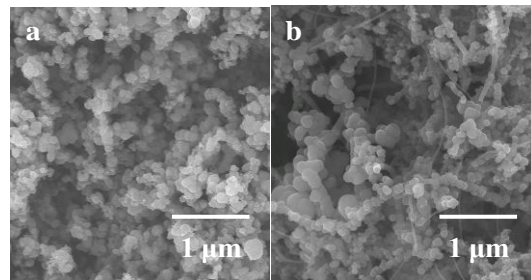


Fig. 1 (a)HMDS および(b)HMDS-CNF 原料混合溶液を原料とした LPI 法により得られた試料の SEM 写真

得られた複合体の結晶構造を調べた結果、結晶構造は試料の製造温度に大きく依存し、反応温度が  $1200^\circ\text{C}$  よりも高い場合 SiC 結晶が形成することが判明した。製造温度を低くすることにより SiC 結晶がほとんど存在しないアモルファスな複合材料が得られることがわかった。XPS による結合状態の分析を行ったところ、SiC 結晶が観察されない低温で作製した試料では Si-Si 結合が確認できた。この結果から、Si は高い負極特性が得られると報告されているアモルファスな Si としての存在が期待できるため、負極材料としての評価を行った。電極特性評価の結果からは Si

由来の容量はほとんど観測されなかった。この原因は Si 同士の結合状態が金属的なつながりではなく、ポリシランのような状態である可能性が考えられる。このため、金属 Si に近い状態で得られる条件で試料作製を行う必要がある。このためにはさらに高温で材料製造する必要があり、SiC 結晶とならないために原料段階で Si-C 結合が存在しないモノシランやジシラン、クロロシランなどを原料に用いる必要があると考えられる。しかし、本研究は工業化に向けた安価で取り扱いやすい手法で複合体を製造すること目的としているため、これらの検討を行わず次項に記す Si 粒子を原料に用いる手法を取り組んだ。

## (2) Si 粒子を原料とした複合体の作製

Fig. 2 に市販の Si ナノ粒子を CNF の原料へ混合して作製した試料(nano-Si/C)と Si ナノ粒子と CNF の乾式および湿式での混合物の SEM 写真を示す。乾式で混合した場合は Si ナノ粒子の凝集体と CNF がそれぞれ凝集して存在しているため、均一に混合できていないといえる(Fig. 2b)。一方、LPI 法および湿式混合を用いた試料は Si ナノ粒子と CNF のかなり均一な複合化に成功している(Fig. 2a,c)。

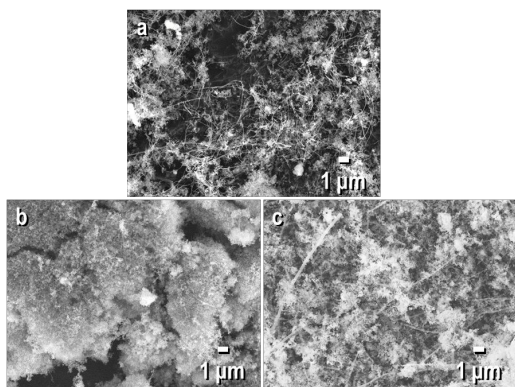


Fig. 2 (a)LPI 法で作製した nano-Si/C、(b)乾式及び(c)湿式による混合物の SEM 写真

nano-Si/C の構造を詳細に調べるために TEM による観察を行った。Fig. 3 に示した TEM 写真より Si ナノ粒子表面に薄い膜状の物質が析出していることが観察できる。この膜状物質はベンゼンの熱分解により形成した炭素であると考えられる。LPI 法を用いることで均一な複合体を作製できるだけでなく、炭素層の析出により個々の Si 粒子へ導電パスを付与できていることが期待できる。

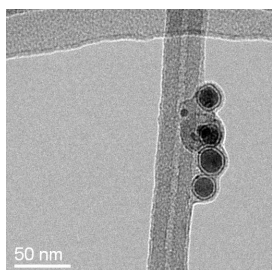


Fig. 3 nano-Si/C の TEM 写真

Si と炭素は高温で反応して電気化学的に Li と反応せず、導電性も低い SiC となっている可能性があるため、LPI 法で作製した nano-Si/C を XRD による結晶構造の解析を行った。Fig. 4 に示した XRD パターンより、Si 由来と炭素由来のピークのみが確認され、SiC(111)のピークが生じる 36°付近にピークが存在していない。このため、今回行った LPI 法の条件では SiC は生成しないことが確認できた。

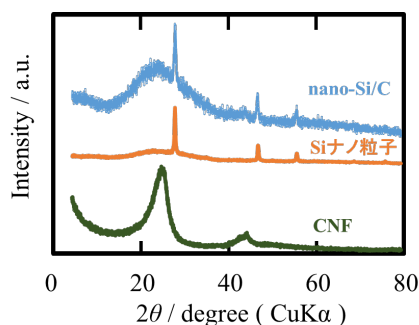


Fig. 4 nano-Si/C、Si ナノ粒子、CNF の XRD パターン

nano-Si/C を空気流通下で加熱時の重量変化を測定したところ 600 °C 付近で 20% の重量減少が確認できた。今回の LPI 法の条件で得られる CNF に含まれる触媒の Fe の割合を考慮すると、nano-Si/C の組成は Si 77%、C 20%、Fe 3% と考えられる。この組成から複合体の理論容量を計算すると 2800 mAh/g となり、高い電池特性が得られることが期待できる。

そこで、nano-Si/C、乾式および湿式混合物の充放電特性を評価した。Fig. 5 よりいずれの試料も 1st サイクルで 0.1 V、2nd サイクル以降では 0.1 ~ 0.3 V で充電(Li の挿入)が起こり、0.3 ~ 0.5 V で放電(Li 放出)が起こっている。これは一般的な Si 負極の充放電特性と一致しているため、いずれの試料も含有している Si を電気化学的に Li 挿入・放出反応に活用できていると考えられる。一方、nano-Si/C の放電容量は 1900 mAh/g と理論容量の約 70% が得られている。これに対して、乾式混合では 900 mAh/g、湿式混合でも 1100 mAh/g の容量しか得られていないため、含有する Si の容量を十分に活用できていない。このため、物理混合では CNF による Si の導電パスを十分に付与できないと考えられる。また、湿式混合は nano-Si/C と同程度まで均一に混合できていることから単純に混合状態だけではなく、TEM 観察で確認できた Si 周囲に形成した炭素層も負極特性向上に効果的であるとされる。

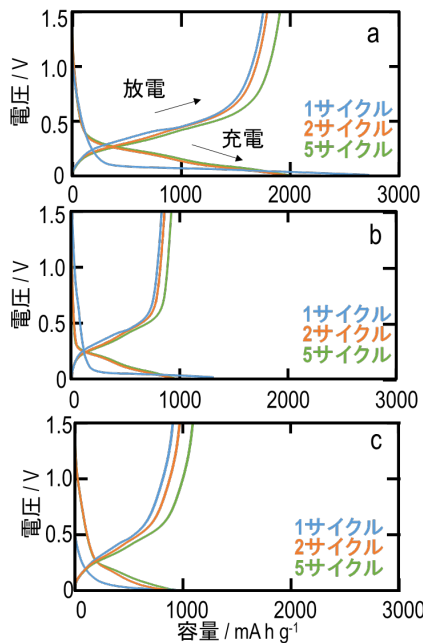


Fig. 5 (a)nano-Si/C、(b)乾式及び(c)湿式による混合物の充放電カーブ(50 mA/g)

nano-Si/C が高い充放電容量を持つことが判明したため、充放電速度を大きくして長期サイクル試験を行った。Fig. 6 より、電流値を 2000 mA/g まで大きくすると放電容量が約 600 mAh/g まで減少している。この値は黒鉛負極の 1.5 倍の容量を 18 分で充放電できることに相当することからレート特性も優れているといえる。この容量は 300 サイクル充放電を繰り返してもほとんど低下しておらず、高いサイクル特性を確認できた。

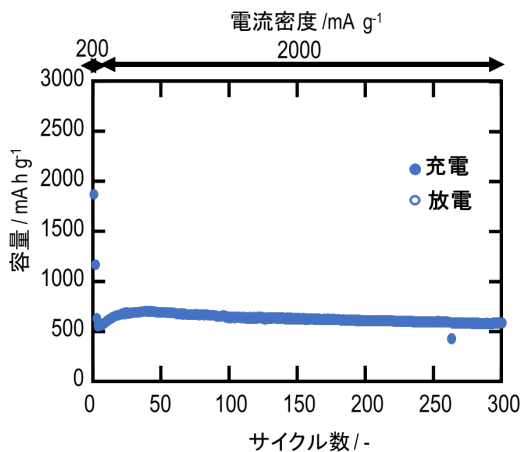


Fig. 6 nano-Si/C ナノ複合体の高レートにおけるサイクル特性

Si ナノ粒子を用いた LPI 法により高い負極特性を持つ複合体を作製できたため、続いてマイクロサイズの Si 粒子を用いた複合体の作製を試みた。Si マイクロ粒子は Si ナノ粒子と比べ単体での負極特性はかなり低い、安価であるため、有効に活用できれば Si 負極の工業的な生産に向けて非常に有望な材料である。

そこで、Si マイクロ粒子を CNF 原料に混合した溶液を原料とした LPI 法により、マイクロ複合体 (micro-Si/C) の作製を行った。micro-Si/C と Si マイクロ粒子と CNF の湿式混合物の SEM 写真を Fig. 7 に示す。ここから、Si マイクロ粒子の周りに CNF がまとわりついているような複合体が得られている。CNF と Si マイクロ粒子のサイズは大きく異なっているにもかかわらず Si マイクロ粒子の周囲で CNF の成長が起こり、均一な複合体が得られたと示唆される。湿式混合物と比較すると混合状態にそれほど違いは見られないが、micro-Si/C の Si 粒子表面は平坦ではなく細かい凹凸を持っていることが観察される。これは Si ナノ粒子と同様に Si マイクロ粒子表面に析出した炭素と考えられ、Si 粒子へ導電パスを与えていることが期待できる。

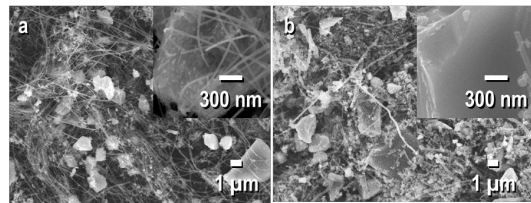


Fig. 7 (a)micro-Si/C と (b)Si マイクロ粒子と CNF の湿式混合物の SEM 写真

Fig. 8 に micro-Si/C と Si マイクロ粒子と CNF の湿式混合物の充放電曲線を示す。湿式混合物は 1st 放電容量が 1000 mAh/g しか得られず、5 サイクル充放電を繰り返すだけで容量がほとんどなくなっている。これに対し、micro-Si/C の 1st 放電容量は約 1900 mAh/g であり、nano-Si/C と同程度まで Si の容量を活用することができた。5 サイクル目までに放電容量が 30% 程度しか低下していないことからサイクル特性も大幅に改善できている。このことから、LPI 法による Si と炭素の複合化はナノオーダーの粒子だけではなく、安価なマイクロ粒子にも有効であることが判明した。複合化条件や使用する Si 粒子サイズの最適化などを図ることにより、さらに実用的な材料の製造も可能であることが期待できる。

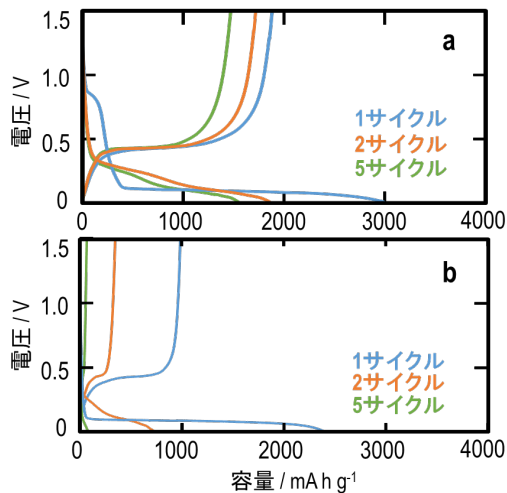


Fig. 8 (a)micro-Si/C と(b)Si マイクロ粒子とCNFの湿式混合物の充放電カーブ

## 5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 5 件)

Shinichiroh Iwamura, Ryo Iwashiro, Isao Ogino, Shin R. Mukai, Preparation of Carbon Nanoparticles through the Liquid Pulse Injection Technique, Carbon 2015, 2015.7.16, Dresden, Germany

岩城 凌、岩村 振一郎、荻野 勲、向井 紳、液パルスインジェクション法によるリチウムイオン電池負極用シリコン/炭素ナノ複合材料の製造、化学工学会 第 47 回秋季大会、2015.9.9、札幌市

岩村振一郎、岩城凌、荻野勲、向井紳、液パルスインジェクション法による Si/C ナノ複合体の効率的製造とリチウムイオン電池負極特性、第 56 回電池討論会、2015.11.12、名古屋市

岩城凌、住田稜、岩村振一郎、荻野勲、向井紳、液パルスインジェクション法によるシリコン/炭素ナノ複合体の製造とリチウムイオン電池負極材料への応用、第 42 回炭素材料学会年会、2015.12.2、吹田市

岩村振一郎、岩城凌、藤田和樹、荻野勲、向井紳、液パルスインジェクション法により製造される炭素ナノ粒子の構造解析 製造とリチウムイオン電池負極材料への応用、第 42 回炭素材料学会年会、2015.12.3、吹田市

〔その他〕

ホームページ等

<http://mde-cp.eng.hokudai.ac.jp/>

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

岩村 振一郎 (Shinichiroh Iwamura)

北海道大学・工学研究院・助教

研究者番号：10706873