

Title	レーザー照射によるSiマイクロピラーの高速生成と次世代Liイオン電池への応用探索
Sub Title	Laser irradiation-induced micro pillar generation and its application to the fabrication of next-generation Li-ion battery
Author	閻, 紀旺(Yan, Jiwang) 野口, 淳(Noguchi, Jun) 砂場, 勇輝(Sunaba, Yūki) 百木, 航(Momoki, Kō) 寺師, 吉建(Terashi, Yoshitake) 立川, 直樹(Tachikawa, Naoki) 片山, 靖(Katayama, Yasushi)
Publisher	
Publication year	2019
Jtitle	科学研究費補助金研究成果報告書 (2018.)
JaLC DOI	
Abstract	<p>現在電子機器の消費電力の増加やスマートハウス, 電気自動車などへの応用に伴い, リチウムイオン電池の高容量化が求められている。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ている。本研究では, 銅箔上へ塗布された廃Si粉末へのナノ秒パルスレーザー照射を行った。その結果, Siマイクロピラーの形成に成功し, レーザーフルエンスおよび走査速度を変化させることでピラーの高さの制御, レーザーの照射角度を変化させることでピラーの形成方向の制御が可能であった。作製したSiピラーが優れたサイクル特性を示した。</p> <p>A nanosecond pulsed Nd:YAG laser was used to irradiate a mixture of silicon powders, polyimide and carbon black deposited onto a copper foil. Silicon micro pillars with a single-crystalline structure were successfully created through laser-induced material self-organization. The shape, orientation and growth rate of the pillars were controllable by varying the fluence, incident angle and scan speed of the laser. The resulting pillar-on-foil structures were applied as negative electrodes of lithium ion batteries, and excellent electrical capacities as well as charge/discharge cycle characteristics could be obtained. The applicability of the proposed method to the manufacture of three-dimensional microstructures was demonstrated.</p>
Notes	<p>研究種目: 挑戦的研究(萌芽) 研究期間: 2017~2018 課題番号: 17K18833 研究分野: 生産加工学</p>
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_17K18833seika

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

令和元年5月30日現在

機関番号：32612

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18833

研究課題名(和文) レーザ照射によるSiマイクロピラーの高速生成と次世代Liイオン電池への応用探索

研究課題名(英文) Laser irradiation-induced micro pillar generation 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)：現在電子機器の消費電力の増加やスマートハウス、電気自動車などへの応用に伴い、リチウムイオン電池の高容量化が求められている。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ている。本研究では、銅箔上へ塗布された廃Si粉末へのナノ秒パルスレーザー照射を行った。その結果、Siマイクロピラーの形成に成功し、レーザーフルエンスおよび走査速度を変化させることでピラーの高さの制御、レーザーの照射角度を変化させることでピラーの形成方向の制御が可能であった。作製したSiピラーが優れたサイクル特性を示した。

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マイクロピラー構造は充電時のSi体積膨張を吸収できるため、電極表層脱落や破碎を抑制し、長寿命のSi電極が製作可能となる。また、Si/Cuの界面溶融を用いたマイクロピラーの集電体への強固な結合によって構造体の強度を向上させ、電気抵抗も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をもたらされると考えられる。

研究成果の概要(英文)：A nanosecond pulsed Nd:YAG laser was used to irradiate a mixture of silicon powders, polyimide and carbon black deposited onto a copper foil. Silicon micro pillars with a single-crystalline structure were successfully created through laser-induced material self-organization. The shape, orientation and growth rate of the pillars were controllable by varying the fluence, incident angle and scan speed of the laser. The resulting pillar-on-foil structures were applied as negative electrodes of lithium ion batteries, and excellent electrical capacities as well as charge/discharge cycle characteristics could be obtained. The applicability of the proposed method to the manufacture of three-dimensional microstructures was demonstrated.

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 マイクロピラー 単結晶シリコン 粉末 自己組織化 微細構造

1. 研究開始当初の背景

現在、電子機器の消費電力の増加やスマートハウス、電気自動車などへの応用に伴い、リチウム (Li) イオン電池の高容量化が求められている。そのため、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 (Si) 電極の研究が世界中で進められている¹⁾。従来の炭素材料の理論容量が 372 mAh/g であるのに対し、Si の理論容量は約 4200 mAh/g と 10 倍近く高容量である。しかし、Si 負極の課題として、充電時の体積膨張が挙げられる。従来の炭素負極が Li イオン格納時に約 1.1 倍程度体積が膨張するのに対し、Si 負極ではおよそ 3 倍以上に体積が膨張する。これにより、充放電を繰り返すと集電体上の Si 膜が剥離・崩壊してしまう。そのため、炭素負極に比べ Si 負極は電池自体の劣化が早くなり、電池としての寿命が短くなってしまふという問題がある。この問題を解決するため、ナノポーラス Si を用いた負極²⁾や Si ナノワイヤを用いた負極³⁾などの研究が行われている。しかし、いずれの場合も原料であるナノポーラス Si や Si ナノワイヤは複雑な製作プロセスで作られており、生産コストが高く、実用化の壁となっている。また、集電体と Si との界面における結合の形成が困難であり、電極として大きな電気抵抗が生じてしまうという問題もある。

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になってしまう。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

本研究では、集電体としての銅箔の表面に厚さ数十 μm の廃 Si 粉末を塗布し、ナノ秒パルスレーザー照射を用いて廃 Si 粉末を表面から溶融させた後、材料の自己組織化によって規則的なマイクロピラーを高速で生成させることを研究目的とする。Si ピラー間の隙間を制御することで体積膨張を吸収できるため、充放電による電極破壊を防げる可能性がある。また、Si の初期溶融によってマイクロピラーの底面と集電体 Cu との間に強固な Cu/Si 界面結合が形成され、強度が向上すると同時に電気抵抗を低減できると考えられる。したがって、Si ピラーの配列や分布密度などを制御することで優れた機械的・電気的特性を有するシート電極を創製でき、優れた性能をもつ Li イオン電池が生まれる可能性があると考えられる。

3. 研究の方法

本研究では、アセチレンブラックおよびポリイミドを加えた廃 Si 粉末に対してレーザー照射を行うことで銅箔上に単結晶 Si マイクロピラーの形成を試みる。図 1 に想定する Si マイクロピラー形成の模式図を示す。試料に対してレーザー照射を行うと、レーザーを吸収した最表面の粒子は加熱され(図 1(a-b))、融点を超えると溶融する。このとき、切り屑である廃 Si 粉末の粒径は粒子ごとに異なり、粒径が小さいほど、粒子が溶融・蒸発するまでの時間が短くなると考えられる。よって、粒径が小さい粒子はすぐに蒸発するが、大きい粒子は溶融し液相となっている(図 1(c))。液相となった粒子は周囲の粒子を取り込みながら沈殿していき(図 1(d))、凝集しつつ銅箔に達する(図 1(e))。また、アセチレンブラックはレーザー照射により、燃焼および気化し、高圧のプラズマとなる。そのプラズマからの圧力により、液相の Si はピラー状に形成される。そして、再凝固することにより、Si マイクロピラーが形成される(図 1(f))と考えられる。形成した Si マイクロピラーは隣接するピラーとの間に空隙があることから、充放電時に発生する体積膨張の問題が解決でき、Li イオン電池の Si 負極への応用が可能であると考えられる。

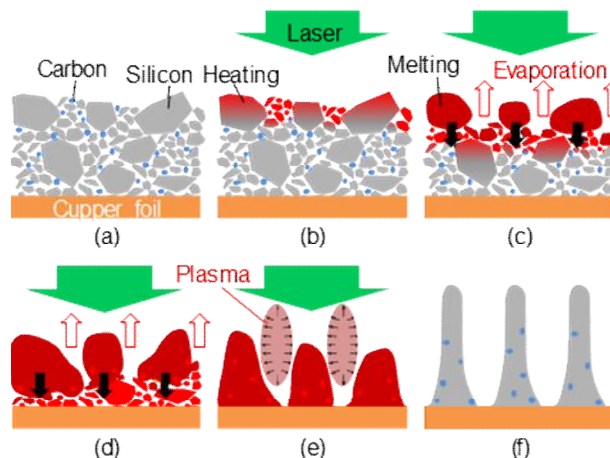


図 1 レーザ照射によるマイクロピラー形成の模式図

廃 Si 粉末にアセチレンブラックとポリイミドを混合してスラリーを作製し、銅箔基板に塗布した。一般的に銅箔はリチウムイオン電池の負極の集電体、アセチレンブラックは導電助剤、ポリイミドはバインダーとして用いられており、レーザー照射後にリチウムイオン電池の負極として用いることを想定した。試料表面にレーザー光を一方向に走査しながら照射するライン照射実験を行った。レーザー照射実験にはパルス Nd:YAG レーザを使用した。ガルバノミラーにより、レーザー光の二次元走査を行った。レーザー照射後、形成したマイクロピラーに対して走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)とレーザー顕微鏡による表面観察、透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)による断面観察、電子エネルギー損失分光法(Electron Energy Loss Spectroscopy: EELS)による元素分析を行った。また、形成した Si マイクロピラーを用いた Li イオン電池負極を試作し、充放電などの電池性能試験も行った。

4. 研究成果

(1) レーザフルエンスおよび走査速度の影響

図 2 に、レーザー照射前の混合粉末の SEM 画像を示す。廃 Si 粉末は粒径が不均一で歪な形状になっている。これは、廃 Si 粉末が切断工程で発生した切り屑であるためである。図 3 にレーザーフルエンス 2115 mJ/cm^2 の条件でレーザー照射後の表面を 45° 傾けて観察した SEM 画像を示す。図 3 に示すように、照射部に複数のマイクロピラーが形成された。図 3(a)と図 3(b)を比較すると、マイクロピラーは走査速度が早いほど、細く高く形成されていることがわかる。

図 4 にレーザー顕微鏡を用いて測定したマイクロピラーの高さを示す。マイクロピラーはレーザーフルエンスが大きく、走査速度が遅いほど高く成長することがわかった。しかし、レーザーフルエンス 2643 mJ/cm^2 、走査速度 1 mm/s の場合においては照射部のマイクロピラーの本数が少なくなり、かつマイクロピラーの高さが小さくなった。これはレーザー照射によって与えられるエネルギーが大きくなり、照射部の粉末がほとんど蒸発してしまったためであると考えられる。今回の実験では、レーザーフルエンス 2115 mJ/cm^2 、走査速度 1 mm/s の照射条件におけるマイクロピラーが最も高く、約 $25 \mu\text{m}$ であった。

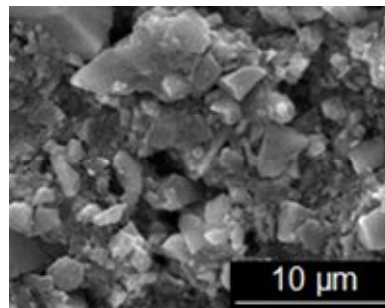
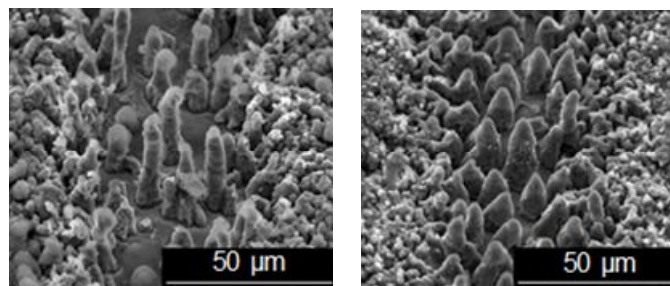


図 2 レーザ照射前の混合粉末の SEM 画像



(a) 走査速度 1 mm/s

(b) 走査速度 10 mm/s

図 3 レーザ照射により形成されたマイクロピラー

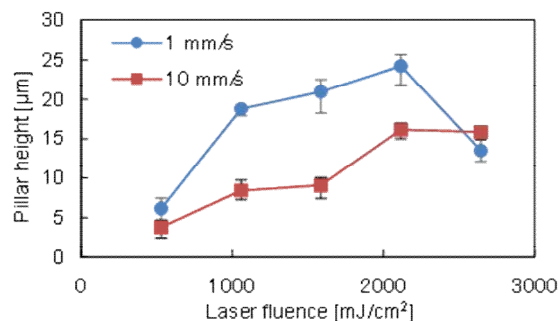


図 4 各照射条件におけるマイクロピラーの高さ

(2) レーザ入射角の影響

レーザの入射角を 60° にしてレーザ照射後の表面形態を図 5 に示す。レーザフルエンスは 1353 mJ/cm^2 、走査速度は 1 mm/s である。図 5 に示すように、マイクロピラーは斜めに形成され、角度が試料表面に対して約 30° であった。この結果から、マイクロピラーの成長方向はレーザの照射角度に依存していると考えられる。

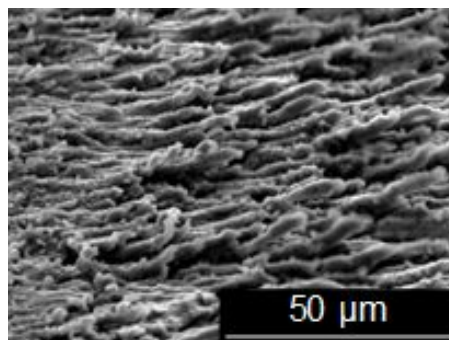
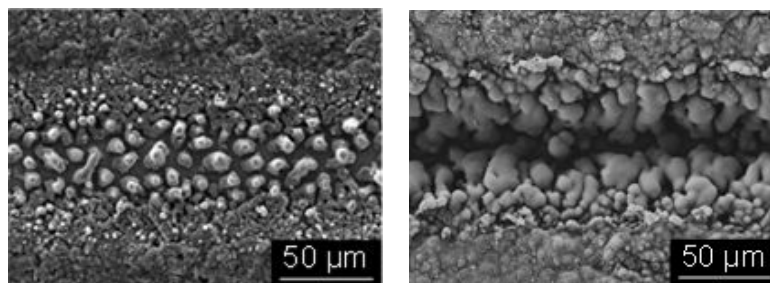


図 5 レーザ入射角 60° のときに形成されたマイクロピラー

(3) 混合粉末層の膜厚の影響

図 6 に膜厚 $13 \mu\text{m}$ および膜厚 $37 \mu\text{m}$ の場合の照射後表面の SEM 観察結果を示す。どちらも照射条件はレーザフルエンスが 2115 mJ/cm^2 、走査速度が 1 mm/s である。図 6(b) に示すように、膜厚によりマイクロピラーが形成されないことが確認された。これは膜厚が大きすぎることにより、溶融 Si が銅箔と結合する前に照射部の端に凝集してしまったためと考えられる。本研究の結果より、マイクロピラーを形成するためには $30 \mu\text{m}$ 以下の膜厚が適していることがわかった。



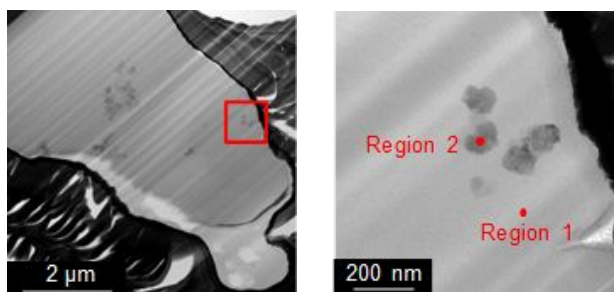
(a) 膜厚 $13 \mu\text{m}$

(b) 膜厚 $37 \mu\text{m}$

図 6 膜厚の差異による表面形態の差異

(4) マイクロピラー断面の観察

図 7 にレーザフルエンス 1762 mJ/cm^2 、走査速度 5 mm/s の照射条件のレーザ照射により形成されたマイクロピラー断面の TEM 画像を示す。マイクロピラーは粒界および空隙のない構造であることがわかった。また、マイクロピラーの上部および下部において、ともに同様の結晶格子および電子回折像の観察結果が得られた。これはマイクロピラーが単結晶構造であることを示している。図 8 に EELS による図 7 の領域 1 および領域 2 の元素分析の結果を示す。領域 1 では Si 以外のピークは確認されず、マイクロピラーは Si の単結晶構造をもつことがいえる。また、領域 2 の測定結果より、Si と C のピークが検出され、ピラー内部に SiC 粒子が存在していることを判明した。これは、レーザ照射によって溶融した Si が添加物であるアセチレンブラックと反応したためと考えられる。



(a) 全体図

(b) 赤枠部拡大図

図 7 マイクロピラー断面の TEM 観察結果

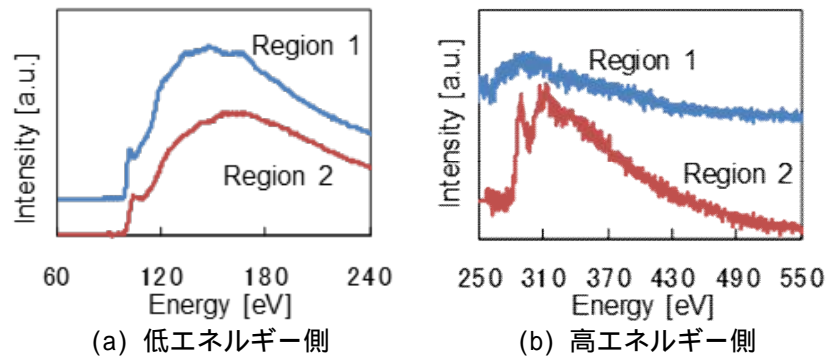


図 8 EELS による元素分析

(5) 電池性能試験

試作した Si マイクロピラーシートの電池性能を評価するため、充放電試験を行った。照射条件はレーザーフルエンス 1410 mJ/cm^2 、走査速度 5 mm/s 、走査ピッチ $57 \mu\text{m}$ である。Si マイクロピラーシートを負極に、正極としてリチウム金属箔を使用し、セパレータを介して積層した。その後、注液装置により電解液を注入・含漬し、ラミネータを用いてセルの封止を行った。以上の工程を経て試作した電池を用いて充放電試験を行い、サイクル特性の評価を行った。また、比較のため、従来使用されている黒鉛負極も同様に充放電試験を行い、特性評価を行った。

充放電試験の結果を図 9 に示す。縦軸が放電容量を示しており、横軸は充放電のサイクル数を示している。図より、本研究で作製した Si マイクロピラーシートが優れたサイクル特性を示し、従来の炭素負極に比べて初期段階において約 10 倍の容量を達成している。約 150 サイクル後、黒鉛負極の容量は急激な低下を示しているのに対し、Si マイクロピラーシート電極の容量は緩やかに低下し、190 サイクル後は黒鉛負極の約 16 倍の容量を保持していることが確認された。以上の結果から、マイクロピラーシート電極は Si ピラー間に空隙構造をもつことで充電時の Si の体積膨張を緩和することができたと考えられる。また、Si マイクロピラーは集電体としての銅箔と密着しており、界面の導電性が確保されていることから、効率よく充放電が行うことができたと考えられる。

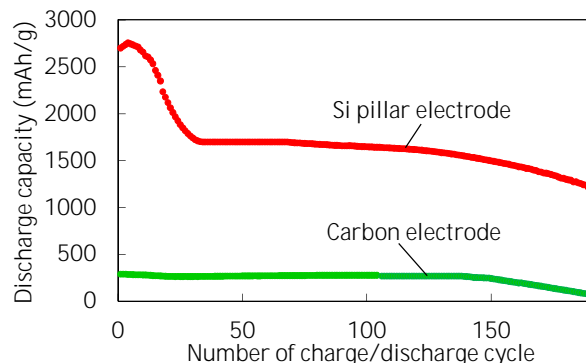


図 9 Si ピラー電極を用いた充放電実験の結果

(6) まとめ

銅箔上へ塗布された廃 Si 粉末へのナノ秒パルスレーザー照射を行った結果、単結晶構造をもつマイクロピラーの形成に成功した。レーザーフルエンスおよび走査速度を変化させることでマイクロピラーの高さの制御、またレーザーの照射角度を変化させることでマイクロピラーの形成方向の制御が可能であった。作製した Si マイクロピラーシートが優れたサイクル特性を示し、ピラー間に空隙構造をもつことで充電時の Si の体積膨張を緩和できることが実証された。

<引用文献>

- 1) Thakur, M., Sinsabaugh, S. L., Isaacson, M. J., Wong, M. S., Biswal, S. L.: Inexpensive method for producing macroporous silicon particulates (MPSPs) with pyrolyzed polyacrylonitrile for lithium ion batteries, *Sci. Rep.*, 2, (2012), 795.
- 2) Gowda, S. R., Pushparaj, V., Herle, S., Girishkumar, G., Gordon, J. G., Gullapalli, H., Zhan, X., Ajayan, P. M., and Reddy, A. L. M.: Three-dimensionally engineered porous silicon electrodes for Li ion batteries, *Nano Lett.*, 12, (2012), 6060.
- 3) Chan, C. K., Ruffo, R., Hong, S. S., Huggins, R. A., and Cui, Y.: Structural and electrochemical study of the reaction of lithium with silicon nanowires, *J. Pow. Sour.*, 189, (2009), 34.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

- (1) 砂場勇輝, 立川直樹, 片山 靖, 閻 紀旺: シリコン切りくずと金属微粒子の高圧焼結によるポーラス複合構造体の創製, 砥粒加工学会誌, 62, 11 (2018) 584-588. (査読有)
- (2) J. Yan, J. Noguchi, Y. Terashi: Fabrication of single-crystal silicon micro pillars on copper foils by nanosecond pulsed laser irradiation, CIRP Annals - Manufacturing Technology, 66, 1 (2017) 253-256. (査読有)

〔学会発表〕(計 4 件)

- (1) K. Momoki, J. Yan: Silicon Nanoparticle Generation by Nanosecond Pulsed Laser Irradiation on Waste Silicon Powder, The 19th International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM2018) (Edinburgh, UK), June 2018.
- (2) 百木 航, 閻 紀旺: 廃シリコン粉末へのレーザ照射によるナノ粒子生成, 砥粒加工学会先進テクノフェア(ATF2018)卒業研究発表会, 東京, 2018.3.
- (3) 閻 紀旺: レーザ照射を用いたリチウムイオン電池用シリコン負極の開発, 平成 29 年度中部大学生産技術開発センター研究発表会, 名古屋, 2018.3 (招待).
- (4) 砂場勇輝, 立川直樹, 片山 靖, 閻 紀旺: 廃シリコン粉末と金属微粒子の高圧焼結による電極創製の可能性, 2018 年度精密工学会春季大会学術講演会, 東京, 2018.3.

〔図書〕(計 1 件)

- (1) 閻 紀旺: 次世代電池用電極材料の高エネルギー密度・高出力化, 7.6: 廃シリコン粉末を用いたリチウムイオン電池負極の開発, 技術情報協会, (2017) 295-302.

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: 野口 淳

ローマ字氏名: Jun Noguchi

研究協力者氏名: 砂場勇輝

ローマ字氏名: Yuki Sunaba

研究協力者氏名: 百木 航

ローマ字氏名: Kou Momoki

研究協力者氏名: 寺師吉建

ローマ字氏名: Yoshitake Terashi

研究協力者氏名: 立川直樹

ローマ字氏名: Naoki Tachikawa

研究協力者氏名: 片山 靖

ローマ字氏名: Yasushi Katayama

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。