慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	シリコンスラッジと銅粉との赤外線焼結による次世代リチウムイオン電池製作の試み
Sub Title	Infrared sintering of waste silicon powder and copper particles for composite films for next-generation lithium ion batteries
Author	閻, 紀旺(Yan, Jiwang)
Publisher	
Publication year	2015
Jtitle	科学研究費補助金研究成果報告書 (2014.)
JaLC DOI	
Abstract	近年, 電気自動車などに用いられている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, シリコンウェハ製造時に大量に排出される廃シリコン粉末を再利用し, 赤外線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に銅粒子やCNFを廃シリコン粉末に混合し赤外線焼結を行い, 赤外線焼結条件が膜の特性に対する影響の評価を行った。その結果, 本提案手法により多孔質複合膜のシリコン負極を創製する可能性が示され,本技術の実用化に向けての課題が抽出された。 We attempted high-power infrared sintering of a mixture of waste silicon powder from silicon wafer slicing processes and copper particles, as well as carbon nanofibers. Thick films with high porosity were successfully generated by strong combination of silicon and carbon nanofibers. The surface porosity, electrical conductivity and adhesion strength of the thick films and the crystallinity of the silicon were controllable by varying the scanning speed and energy density of the infrared light beam. These findings indicate the feasibility of a new fabrication method for silicon anodes for future lithium ion batteries.
Notes	研究種目：挑戦的萌芽研究 研究期間：2013～2014 課題番号：25630030 研究分野：生産加工学
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_25630030seika

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.

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 ２７ 年　 ６ 月　 ３ 日現在

機関番号：３２６１２
研究種目：挑戦的萌芽研究
研究期間：2013～2014
課題番号：２５６３００３０

研究課題名（和文）シリコンスラッジと銅粉との赤外線焼結による次世代リチウムイオン電池製作の試み

研究課題名（英文）Infrared Sintering of Waste Silicon Powder and Copper Particles for Composite Films for Next-Generation Lithium Ion Batteries

研究代表者
閻　紀旺（YAN, JIWANG）

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号：４０３２３０４２

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,100,000円

研究成果の概要（和文）：近年，電気自動車などに用いられている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，シリコンウェハ製造時に大量に排出される廃シリコン粉末を再利用し，赤外線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に銅粒子やCNFを廃シリコン粉末に混合し赤外線焼結を行い，赤外線焼結条件が膜の特性に対する影響の評価を行った．その結果，本提案手法により多孔質複合膜のシリコン負極を創製する可能性が示され,本技術の実用化に向けての課題が抽出された．

研究成果の概要（英文）：We attempted high-power infrared sintering of a mixture of waste silicon powder from silicon wafer slicing processes and copper particles, as well as carbon nanofibers. Thick films with high porosity were successfully generated by strong combination of silicon and carbon nanofibers. The surface porosity, electrical conductivity and adhesion strength of the thick films and the crystallinity of the silicon were controllable by varying the scanning speed and energy density of the infrared light beam. These findings indicate the feasibility of a new fabrication method for silicon anodes for future lithium ion batteries.

研究分野：生産加工学

キーワード：単結晶シリコン　微粒子　リチウムイオン電池　赤外線焼結　厚膜形成　カーボンナノファイバー　金属ナノ粒子

１．研究開始当初の背景

近年，携帯電話や電気自動車に用いられるリチウムイオン電池の高容量化・高エネルギー密度化の需要が拡大している．そのため，従来の炭素負極の代わりに，10 倍以上の理論容量を持つシリコン負極の研究が進められている．しかし，シリコン負極の課題の１つとして，体積膨張が挙げられる．炭素負極がリチウムイオン格納時に約 1.1 倍程度体積が膨張するのに対し，シリコン負極ではおよそ 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シリコン薄膜が剥離・崩壊してしまうため，炭素負極に比べシリコン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うという問題がある．この体積膨張の対策として，M.Thakur らはシリコンウェハをエッチングして多孔質化し，ポーラス構造を形成させたシリコン粉末を用いてシリコン負極を開発し，600 サイクルの充放電でも約 1000 mAh/g という炭素材料のおよそ３倍の容量を実現した[1]．ほかにも，シリコン電極材料としてシリコンナノ粒子やナノファイバーなどが使用されているが，いずれも製造コストが非常に高く，製造時間が長いため，実用化の壁となっている．また，いずれも純シリコンが用いられているため，導電性が低下するという問題も残っている．

一方，半導体デバイスや太陽電池に用いられるシリコンウェハは莫大なエネルギーを使用して作られるシリコンインゴットから製造されている．インゴットからウェハへ切断するときにインゴット体積の約 50 %がシリコン粉末（粒径サブ μm～数 μm 程度）として排出されるが，砥粒などの不純物を含むことからインゴット生産への再利用が困難であり，産業廃棄物として埋められているのが現状である．

２．研究の目的

以上の２つの背景から，本研究では廃シリコン粉末を再利用し，低コスト・高容量・長寿命のリチウムイオン電池負極の創製を提案する．すなわち，エネルギーや資源の無駄をなくすため，廃シリコン粉末を電極原料として再利用する．そして，製造時間の短縮のため，高速焼結が可能な赤外線を用いて成膜を行う．さらに，充放電による体積変化を緩和するため，焼結時に膜内に気孔を形成させる．以上の研究目的を実現するために，本研究では廃シリコン粉末の洗浄，混合，塗布，赤外線焼結という一連のプロセスを開発する．また，赤外線焼結条件が膜の特性に対する影響の評価を行い，リチウムイオン電池負極として使用可能な複合厚膜の創製を実現させる．

３．研究の方法

本研究では，母材に廃シリコン粉末(Si)を用い，強化材に銅粉末(Cu, 1085 ℃, 密度 8.86 g/cm^3，平均粒径 0.2 μm)とカーボンナノファイバー(CNF, 直径 10～20 nm, 長さ 0.1～10μm)を用いた．母材と強化材と，有機溶媒である N-メチルピロリドン(NMP)をボールミルにより混合し，スラリーを作製した．また，Si と Cu の質量比を２：1，Si と CNF の質量比を１：6 とした．自動塗工装置を用いて，作製したスラリーを銅箔上に膜厚 50 μm となるように塗布し，100 ℃で乾燥を行った．乾燥後，本研究で構築した走査式赤外線導入加熱装置を用いて赤外線焼結を行った(図１)．

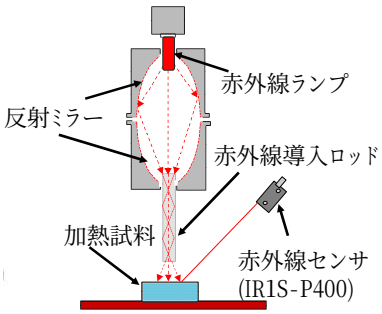

図１　開発した走査式赤外線焼結成膜装置

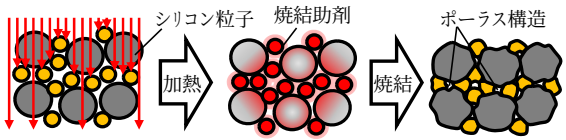

図２　赤外線焼結による複合厚膜形成モデル

設定温度を 1500 ℃，照射時間を 1 min，大気雰囲気下で赤外線照射を行った．この時，図２に示すように，強化材として用いた Cu や CNF が赤外線を吸収し，焼結助剤として働き，結果として強固なポーラス構造が形成される．本実験では，Si/Cu 複合膜，Si/CNF 複合膜，Si/Cu/CNF 複合膜などの 3 種類の膜を作製し，評価を行った．廃シリコン粉末と作成した膜を観察するには，走査型電子顕微鏡(SEM)とデジタルマイクロスコープを用いた．結晶構造解析のため，顕微レーザラマン分光光度計にて測定した．また，廃シリコン粉末の粒度分布測定や作製した複合膜の導電性も評価を行った．さらに，複合膜の電池化学性能評価のため，定電流充放電実験を行った．

４．研究成果

（１）廃シリコン粉末の構造

本実験で使用した廃シリコン粉末の SEM 画像を図 3 に示す．廃シリコン粉末は単結晶シリコン粉末と比較した場合，細長い切りくず状の粒子が多く観察され，形状や粒径が不均一であることがわかる．図 4 に廃シリコン粉末の粒度分布を示す．この結果から廃シリコン粉末の粒径は 0.2～1.3μm の範囲で存在し，主に 1.0μm に分布しているがわかる．また，図 5 に示すように，レーザラマンにより測定した結果，廃シリコン粉末はアモルファス構

造や多結晶構造に近い結晶構造をもっていることがわかる．これは，単結晶インゴットからウェハへの加工時の影響により結晶構造が変化したものであると考えられる．

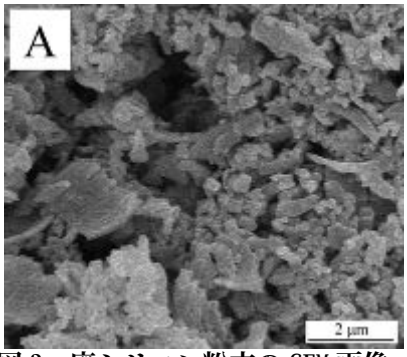

図 3　廃シリコン粉末の SEM 画像

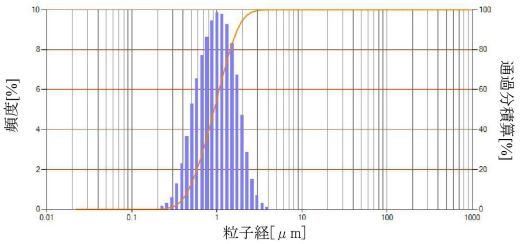

図 4　廃シリコン粉末の粒度分布

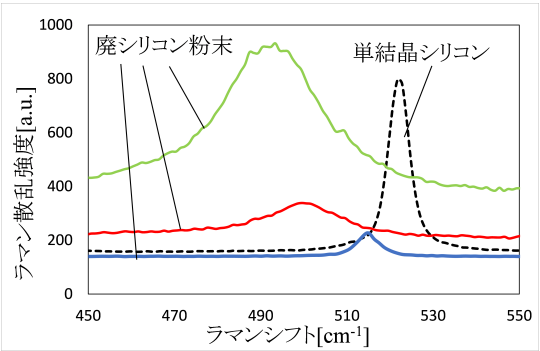

図 5　廃シリコン粉末のレーザラマン分析

（2）Si/Cu 厚膜の構造観察と評価

図 6A は銅粒子を強化材として焼結した Si/Cu 複合膜の SEM 画像である．複合膜はポーラス構造を形成していることが確認できる．また，銅箔からの剥離などは確認されなかった．これは強化材に用いた Cu の一部が融解し，銅箔との密着性が向上したためであると考えられる．図 6B は一部凝集が起きた領域の拡大 SEM 画像を示すものである．銅粒子が適切に混合されず凝集している場所が存在することがわかる．これにより，導電性ネットワークが形成されず，電子の移動が困難となるため，充放電が適切に行われない可能性があると考えられる．

（3）Si/CNF 厚膜の構造観察と評価

次に，この導電性の問題を解決するために，強化材に CNF を用いた Si/CNF 複合膜を作製した．CNF の特徴として高い導電性を持ち，また Cu と異なり CNF 自体がリチウムイオン電池の負極として働くため，無駄のない高容量な負極の創製が期待できると考えられる．

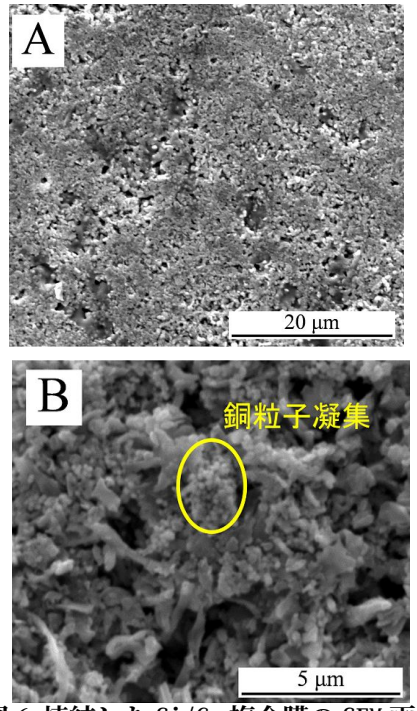

図 6 焼結した Si/Cu 複合膜の SEM 画像

図 7 に焼結後の Si/CNF 複合膜表面の SEM 画像を示す．ポーラス構造が形成されていることが確認できる．また，抵抗値を測定したところ，焼結前の抵抗値が 5～20kΩ，焼結後の抵抗値が 0.8～4.0MΩとなっており，Si/Cu 複合膜に比べ抵抗値が大幅に減少することができた．これは，多数のシリコン粒子の間に CNF が敷き詰められ，導電性ネットワークが形成されたため、非常に小さい抵抗値になったと考えられる．

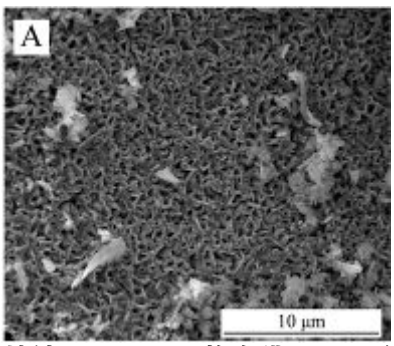

図 7 焼結した Si/CNF 複合膜の SEM 画像

一方，銅箔からの剥離が多数観察された．これは CNF の凝集しやすい特性が影響したと考えられる．CNF を用いた場合，CNF 自体が凝集しやすいため理想的に混合分散することは非常に困難であり，不均一な表面になる場合がある．また，それによって銅箔からの剥離や膜の亀裂が発生したと考えられる．

（4）Si/CNF/Cu 厚膜の構造観察と評価

強化材に CNF を用いた場合，銅箔から膜が剥離してしまうため，負極として使用するの

は困難であった．これらの結果より，導電性と強度を両立するため、強化材として Cu と CNF を用いた Si/Cu/CNF 複合膜を作製した．その表面 SEM 画像を図８に示す．Si/Cu/CNF 複合膜はポーラス構造を形成していることが分かる．しかし，膜表面には多数の亀裂と剥離が確認された．これは CNF 複合膜と同様に，CNF の凝集しやすい特性が影響したと考えられる．また抵抗値を測定したところ，一部領域において 20～40MΩという，Si/Cu 複合膜に比べて低い抵抗値が測定されたが，ほとんどの領域では Si/Cu 複合膜と同様に測定が不可能な非常に高い抵抗値となっていた．その他，様々な質量比の Si/Cu/CNF 複合膜を作製したが，強度と導電性を両立した膜の作製は困難であった．

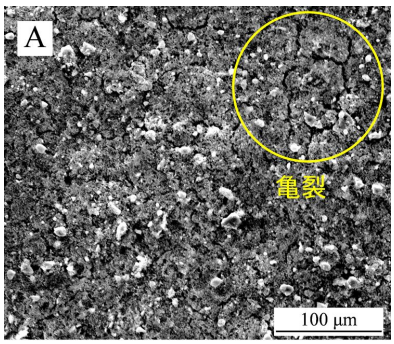

図８ 焼結した Si/CNF/Cu 複合膜の SEM 画像

（５）今後の課題

本研究では，赤外線焼結により母材に廃シリコン粉末，強化材に Cu，CNF を用いたポーラス構造を有する Si/Cu 複合膜，Si/CNF 複合膜，Si/CNF/Cu 複合膜を創製することができた．この結果より，廃シリコン粉末を再利用することによりリチウムイオン電池の負極製造の可能性を見出した．しかし，微粒子の均一分散などが適切に行われておらず，それによる膜の剥離や亀裂の発生が課題となっている．今後は赤外線の強度や，強化材の添加量や種類，膜厚の最適化を行い，実用化に向けて検討を行っていく予定である．また，本研究の関連展開として，パルスレーザ照射による Si/CNF 複合膜の創製やプレス成形による Si/Cu 複合膜の創製も同時に試みており，成果が得られている．本研究の成果と比較し，それぞれの方法の特徴を見いだすことにより，廃シリコン粉末を再利用した複合膜の創製による新しい電池製作の技術を開発していく予定である．

＜引用文献＞

[1] M. Thakur, S. L. Sinsabaugh, M. J. Isaacson, M. S. Wong and S. L. Biswal: Inexpensive method for producing macroporous silicon particulates (MPSPs) with pyrolyzed polyacrylonitrile for lithium ion batteries, Scientific Reports, 2, 795, (2012).

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計２件）

① Y. Iwabuchi and J. Yan: Laser sintering of silicon powder and carbon nanofibers for porous composite thick films, Applied Physics Express, 8 (2015) 026501. 査読有. doi:10.7567/APEX.8.026501
② 城所貴博，闇 紀旺：高精度プレス焼結によるシリコン・炭素複合厚膜の創製，砥粒加工学会誌， 59，1 (2015) 23-26. 査読有. http://doi.org/10.11420/jsat.59.23

〔学会発表〕（計６件）

① 城所貴博，闇 紀旺：超精密プレス焼結によるシリコン・炭素複合厚膜の創製，2014 年度砥粒加工学会学術講演会，2014/09/11. 岩手大学（岩手県盛岡市）
② Y. Iwabuchi, J. Yan: Laser Sintering of Silicon Powders and Carbon Nanofibers for Porous Composite Thick Films, The 5th International Conference on Advanced Materials, 2014/07/02. Aveiro（ポルトガル）
③ T. Kidokoro, J. Yan: High-Pressure Sintering of Porous Silicon-Carbon Composite Films for Lithium Ion Battery Electrodes, The 5th International Conference on Advanced Materials,2014/07/02.Aveiro（ポルトガル）
④ 城所貴博，闇 紀旺：加圧焼結によるリチウムイオン電池用シリコン・炭素複合厚膜の創製， 2014 年度精密工学会春季大会学術講演会，2014/03/18.東京大学（東京都文京区）
⑤ 岩渕友樹，闇 紀旺：レーザー焼結によるシリコン・カーボンナノファイバー複合膜の創製, 2014 年度精密工学会春季大会学術講演会, 2014/03/18.東京大学（東京都文京区）
⑥ 岡田航雅，闇 紀旺：廃シリコン粉末を用いた赤外線焼結によるチウムイオ電池負極の創製，砥粒加工学会先進テクノフェア (ATF2014) 卒業研究発表会，2014/03/07. 大田区産業プラザ（東京都大田区）

６．研究組織

(1)研究代表者

闇 紀旺 （YAN JIWANG）
慶應義塾大学・理工学部・教授
研究者番号：40323042

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし