



Title	Fabrication of Si materials and application to energy devices
Author(s)	喜村, 勝矢
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/61513
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏名 (喜村 勝矢)

論文題名

Fabrication of Si materials and application to energy devices

(Si材料の創製とエネルギーデバイスへの応用)

論文内容の要旨

[序論]

Si材料は、さまざまなエネルギーデバイスへの応用が期待されている。例えば、Siナノ粒子は現在リチウムイオン電池の負極材料に多く用いられている黒鉛材料の約10倍の理論容量を持つためその負極材料に、また容易に水と反応して水素を発生するために燃料電池用の水素発生源などへの応用が期待されている。しかし、一般的なSiナノ粒子の作製方法(PECVD法)ではスループットが低く原料ガスや製造装置が高価である。そこで私は太陽電池用Siウェーハをインゴットからワイヤソーを用いて切断する際に多量に生成するSi切粉を原料に、それをピーズミル粉砕することによってSiナノ粒子を創製した。Si切粉は現在産業廃棄物として処理されており、さらに、ピーズミル粉砕法ではスループットが非常に高く大量生産に適用可能である。創製したSiナノ粒子を用いてリチウムイオン電池の電極材料を作製した。

1 リチウムイオン電池負極材料への応用

1-1 充放電容量制限

[実験方法]

Si切粉をボールミルで粉砕し、Siナノ粒子を創製した。創製したSiナノ粒子の導電性を向上させるためにエチレン雰囲気下でアニールすることで、Siナノ粒子を炭素コートした。炭素コートしたSiナノ粒子、導電助剤、バインダーを混合してスラリーを作製し銅箔上に塗布・乾燥させて電極とした。この電極を用いて対極がLi箔のリチウムイオン電池のハーフセルを作製した。ここではSiへのLiイオンの挿入を充電、SiからのLiイオンの脱離を放電とした。

[実験結果]

図1に、充放電容量を1500 mAh/gに制限した時のリチウムイオン電池のサイクル数と放電容量の関係を示す。すべての電池で、結晶シリコンをすべてアモルファス化するために、1~5cycle間は180 mA/gでフル充電・フル放電を行った。充放電容量を制限しない場合、26cycle目に放電容量が2160 mAh/g (充放電電流が1800 mA/gの時の最大値)になるが、サイクルごとに劣化し300cycle目には950 mAh/gまで低下してした。充電容量を1500 mAh/gに制限した場合、137cycleまで放電容量が1470 mAh/g以上を保つがそれ以降では劣化し、300cycle目の放電容量は850 mAh/gになり、3種類のセルの中で最も低くなった。一方、放電容量を制限すると、サイクル特性が大幅向上した。290cycle目まで放電容量を1500 mAh/gを保ち、その後僅かに劣化し300cycle目の放電容量が1480 mAh/gになった。放電容量を制限すると放電時の体積収縮が減少し、Siナノ粒子と導電助剤の電気的接触を保持でき、導電助剤と接しないSiナノ粒子の電気的孤立を大幅に減少し、サイクル特性が大幅に向上したと考えられる。

図2に、充電容量を制限した時の100cycle後のSiナノ粒子のTEM画像を示す。充電容量を制限した場合、粒子の大部

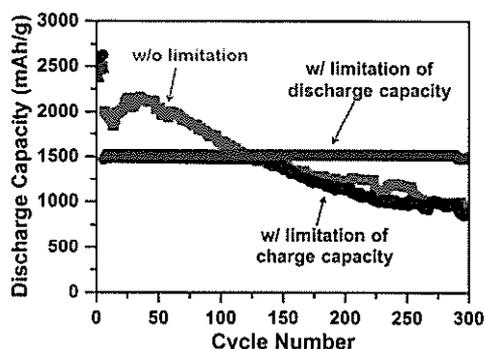


図1 充放電容量を制限した時としない時のSiナノ粒子電極のサイクル数と放電容量の関係

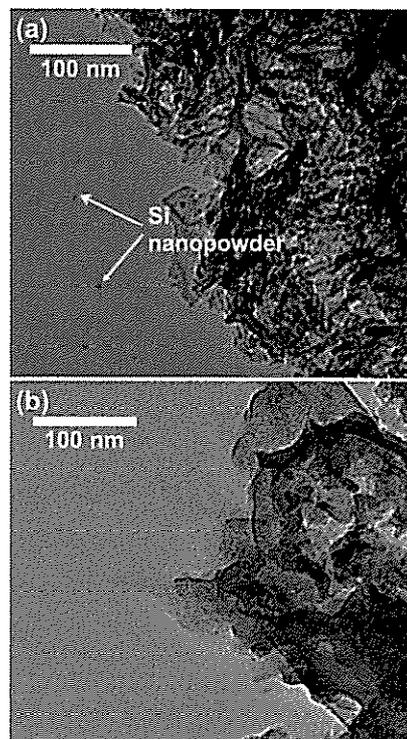


図2 充電容量を制限した時の100cycle後のSiナノ粒子電極のTEM画像

分はしわ状構造になる(図2-a)が、しわ状構造を有していない部分がわずかに残った(図2-b)。これまでに、Siナノ粒子は充放電時の伸縮によってしわ状構造になることが知られている。充電容量を制限すると一部にLiイオンが挿入されず、膨張する部分としない部分で応力差が生じ、その結果として粒子が剥離する(図2-a)。このため、充電容量を制限すると放電容量が低下したと考えられる。

1-2 結晶子サイズ依存性

[実験方法]

Siナノ粒子の種々のビーズミル粉碎条件を用いることによって、平均結晶子径が6 nmから30 nmのSiナノ粒子を創製した。創製したSiナノ粒子をカーボンコートし、導電助剤やバインダーと混合することで電極を作製した。作製した電極を用いて、ハーフセルを作製し、充放電試験を行った。

[実験結果]

図3に、放電容量の結晶子径サイズ依存性を示す。30nmのSiナノ粒子を用いた場合、1cycle目の放電容量が2740 mAh/gで一番大きい。しかし、サイクルごとに徐々に放電容量が低下し、100サイクル目の放電容量は

1630 mAh/gになった。6nmのSiナノ粒子を用いた場合、放電容量は低いが、6cycle目と100cycle目の放電容量を比較すると、放電容量保持率が97%と最大であった。8nmのSiナノ粒子を用いた場合、100サイクル目の放電容量が最大になった。結晶子径が小さくなると表面積が増加し、その結果シリコンナノ粒子に形成される酸化膜の重量割合が増加する。酸化膜はほぼ放電容量に寄与しないため、酸化膜の重量割合が増えることによって放電容量が低下する。一方、30 nmのSiナノ粒子を用いると、充放電時の粒子のサイズの変化が大きい。このため放電時の収縮によって隙間ができ、Siナノ粒子が導電助剤と電気的に孤立化する。電気的に孤立化したSiナノ粒子は脱Li化されず、放電容量低下の原因になる。このように電気的に孤立するSiナノ粒子がサイクルごとに増えるために、サイクルごとに放電容量が著しく低下する。一方、結晶子径が小さい粒子では、放電時の粒子のサイズ変化が小さく、収縮により形成される隙間が減少し、Siナノ粒子の電気的孤立化が抑制されるためにサイクル特性が向上したと考えられる。このため8nmのSiナノ粒子を用いると酸化膜の重量割合が低く、かつ電気的に孤立したSiナノ粒子が少ないので100サイクル目の放電容量が3種類のシリコンナノ粒子の中で最大になる。

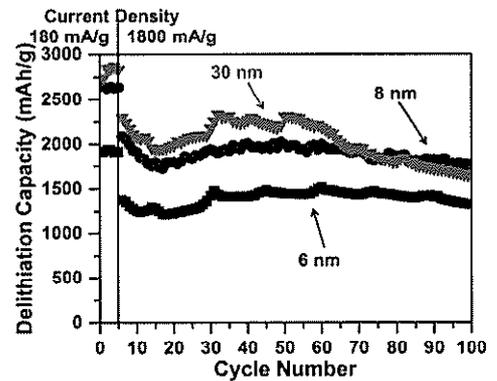


図3 平均結晶子径が6 nm~30 nmのSiナノ粒子電極のサイクル数と放電容量の関係

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (喜村勝矢)			
	(職)		氏 名
論文審査担当者	主 査	教授	小林 光
	副 査	教授	塚原 聡
	副 査	教授	上田貴洋

論文審査の結果の要旨

シリコンナノ粒子は現在リチウムイオン電池の負極材料に多く用いられている黒鉛材料の約 10 倍の理論容量を持つためその負極材料として、また容易に水と反応して水素を発生するために燃料電池用の水素発生源などへの応用が期待されている。しかし、一般的なプラズマ CVD 法ではスループットが低く原料ガスや製造装置が高価である。本論文では、太陽電池用シリコンウェーハをインゴットからワイヤソーを用いて切断する際に多量に生成するシリコン切粉を原料に、それをビーズミル粉砕することによってシリコンナノ粒子を創製した。切粉は現在産業廃棄物として処理されており、さらに、ビーズミル粉砕法はスループットが非常に高く大量生産に適用可能な方法である。

Si 切粉をボールミルとビーズミルで粉砕し、Si ナノ粒子を創製した。放電容量を制限すると、サイクル特性が大幅向上した。放電容量を制限すると放電時の体積収縮が減少し、Si ナノ粒子と導電助剤の電気的接触を保持でき、導電助剤と接しない Si ナノ粒子の電気的孤立を大幅に減少し、サイクル特性が大幅に向上したと結論した。一方、充電容量を制限すると一部に Li イオンが挿入されず、膨張する部分としない部分で応力差が生じ、その結果として粒子が剥離することを見出した。このため、充電容量を制限すると放電容量が低下した。

ビーズミル粉砕法で、平均結晶子径が 6 nm から 30 nm の Si ナノ粒子を創製した。30nm の Si ナノ粒子を用いた場合、1 サイクル目の放電容量が一番高いが、サイクル毎に徐々に放電容量が低下した。6nm の Si ナノ粒子を用いた場合、放電容量は低い、放電容量保持率が最大であった。8nm の Si ナノ粒子を用いた場合、100 サイクル目の放電容量が最大になった。結晶子径が小さくなると表面積が増加し、その結果シリコンナノ粒子上の酸化膜の重量割合が増加する。酸化膜はほとんど放電容量に寄与しないため、酸化膜の重量割合が増加することによって放電容量が低下する。一方、30 nm の Si ナノ粒子を用いた場合、充放電時の粒子のサイズの変化が大きいため、放電時の収縮によって隙間ができ、Si ナノ粒子が導電助剤と電気的に孤立化することを見出した。電気的に孤立化した Si ナノ粒子は脱 Li 化されず、放電容量低下の原因になる。このように電気的に孤立した Si ナノ粒子がサイクル毎に増えるために、サイクル毎に放電容量が著しく低下すると結論した。一方、結晶子径が小さい粒子では、放電時の粒子のサイズ変化が小さく、収縮により形成される隙間が減少し、Si ナノ粒子の電気的孤立化が抑制されるためにサイクル特性が向上したと結論した。

ビーズミル粉砕して得られた Si ナノ粒子を種々の pH を有する KOH 水溶液と反応させ、発生した水素量を観測した。水素発生量、最大水素発生速度はともに pH を高くすると飛躍的に増加することが分かった。弱アルカリ性水溶液との反応では形成される SiO₂ がシリコン表面を覆い酸化種である OH⁻ イオンの拡散が進行しないために水素発生反応が停止するが、pH13.9 の水溶液を用いた場合、理論限界とほぼ等々である 1590 mL/g の水素を発生させることに成功した。強アルカリ性水溶液との反応では、SiO₂ 膜が Si ナノ粒子を覆う前にシリコンが OH⁻ イオンによって溶解する反応が進行して、水素が発生するために水素発生量が増加することを見出した。このように、本論文ではリチウムイオン電池や水素発生に関する多くの重要な知見を見出している。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。