

急速酸化反応による SiO_x ナノワイヤー
形成法の開発とリチウムイオン二次電池
負極材料としての評価

平成 27 年度

三重大学大学院工学研究科

博士前期課程 分子素材工学専攻

レーザー光化学研究室

増田 翔

目次

第1章 序論	5
1.1 シリコン系材料について	6
1.2 物質の形状による特性	6
1.3 SiO _x ナノワイヤーの形成例	7
1.3.1 レーザー蒸発法による形成	7
1.3.2 ゴルゲルテンプレート法による形成	8
1.3.3 物理蒸発法による形成	9
1.3.4 化学気相成長(CVD)法による形成	9
1.3.5 化学気相輸送法による形成	10
1.3.6 熱処理による形成	11
1.4 SiO _x ナノワイヤーの成長機構	12
1.4.1 vapor-liquid-solid(VLS) 成長機構	12
1.4.2 vapor-solid(VS)成長機構	13
1.5 リチウムイオン二次電池負極材料	13
1.6 SiO _x を用いたリチウムイオン二次電池の報告例	14
1.7 SiO _x ナノワイヤーを用いたリチウムイオン二次電池の報告例	17
1.8 当研究室でシリコン系材料を負極に用いたリチウムイオン二次電池負極の 特性評価	18
1.9 本研究の目的と概要	19

第2章 硝酸銅水溶液とシリコン粉末を用いた熱処理による SiO_x ナノワイヤー作製法の検討	20
2.1 序論	21
2.2 実験	21
2.2.1 試料作製	21
2.2.2 試料の熱処理	21
2.3 評価方法	22
2.3.1 走査型電子顕微鏡(SEM)観察	22
2.3.2 エネルギー分散型 X 線分析(EDX)装置による元素分析	22
2.3.3 透過型電子顕微鏡(TEM)観察	22
2.3.4 XRD パターン測定	22
2.3.5 ラマン分光測定	22
2.3.6 XPS 測定	22
2.3.7 定電流充放電測定	23
2.4 結果と考察	24
2.4.1 硝酸銅水溶液の濃度による生成物の違い(光学写真)	24
2.4.2 透過型電子顕微鏡(TEM)観察	26
2.4.3 XRD パターン測定	27
2.4.4 ラマン分光測定	29
2.4.5 XPS 測定	30
2.4.6 反応時の電気炉内の様子	31
2.4.7 反応時の電気炉内の温度変化	32
2.4.8 急激な反応が起こる要因	33
2.4.9 硝酸銅のみの熱処理	34
2.5 まとめ	37

第 3 章 酸化銅(Ⅱ)とシリコン粉末を用いた熱処理による SiO_x ナノワイヤー作製法の検討	38
3.1 序論	39
3.2 実験	39
3.2.1 試料作製	39
3.2.2 試料の熱処理	39
3.3 結果	40
3.3.1 反応時の電気炉内の様子	40
3.3.2 酸化銅(Ⅱ)を用いて得られた生成物の SEM 像	41
3.3.3 TEM 観察	43
3.3.4 ラマン分光測定	44
3.4 考察	45
3.4.1 SiO _x ナノワイヤーが成長するための酸化銅(Ⅰ)と酸化銅(Ⅱ)の関係性	45
3.4.2 ナノワイヤー成長過程の考察	46
3.5 まとめ	47
 第 4 章 SiO_x ナノワイヤーを負極材料に用いた電池特性評価	48
4.1 序論	49
4.2 実験	49
4.2.1 負極の作製	49
4.2.2 コインセルの作製	49
4.2.3 サイクル特性評価およびレート特性評価	49
4.3 結果	51
4.3.1 サイクル特性評価	51
4.3.2 レート特性評価	52
4.3.3 リチウムイオン二次電池負極表面の観察(光学写真)	53
4.3.4 サイクル特性評価に用いた負極の XPS による解析	55
4.4 まとめ	56

第5章 シリコン粉末を負極材料に用いた電池特性評価	57
5.1 序論	58
5.2 実験	58
5.2.1 シリコン粉末のカーボンコーティング	58
5.2.2 負極の作製	58
5.2.3 コインセルの作製	59
5.2.4 サイクル特性評価およびレート特性評価	59
5.3 結果	59
5.3.1 サイクル特性評価	59
5.3.2 レート特性評価	60
5.4 まとめ	61
参考文献	62
謝辞	63

第 1 章

序論

1.1 シリコン系材料について

シリコンは主に SiO_2 として、地中に二番目に多く存在し主に半導体などに応用されている。 SiO_2 は不導体であり、天然に存在するシリコンは酸素やアルミニウム、マグネシウムなどと結合しているため、半導体材料には引き上げ法などにより精錬され、高純度のシリコンが用いられる。また、電池に応用する際、シリコンは地中に多量に存在しており安価で高い理論容量を持つため、高性能リチウムイオン二次電池の研究が盛んに行われている。

1.2 物質の形状による特性

現在、ナノワイヤー、ナノチューブ、ナノ粒子などの形状を持つナノ物質は様々な特性を持っており、多くの研究が報告されている。特異的な構造によって特性がバルク状の物質とは異なり、例えばナノ粒子は、粒径が小さくなることで融点の低下や蛍光発光、構造破壊耐性の向上が挙げられる。Liu ら[1]はシリコン粒子とリチウムの合金化に臨界サイズがあることを報告した。図 1.1 に示したように、合金化で、体積膨張により粒径が大きくなると亀裂や破壊が生じる。しかしナノサイズ化(150 nm 以下)することで合金化による構造破壊が生じないと述べている。

またナノワイヤーは、一次元ナノ構造体であるため、粒子に比べ高い導電パスや柔軟性などに優れている。中でも、 SiO_x ナノワイヤーはリチウムイオン二次電池などへの研究が盛んに行われており、以下に形成法の研究例を述べる。

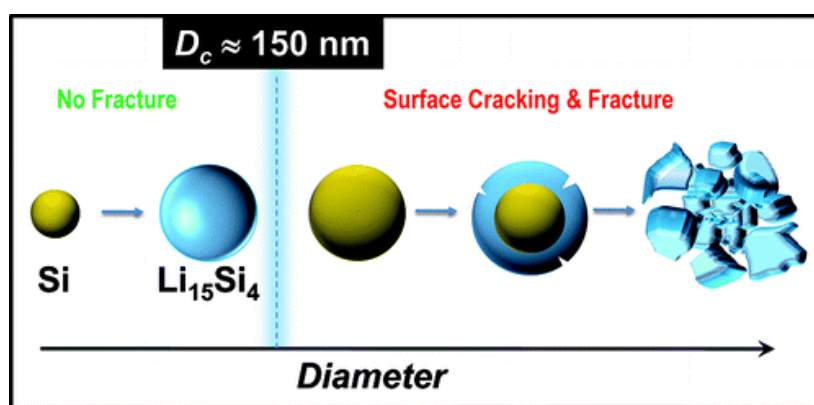


図 1.1 シリコン粒子のサイズ特性

X. Liu *et al.*, *ACS Nano*, 6(2), 1522 (2012)より引用

1.3 SiO_x ナノワイヤーの形成例

1.3.1 レーザー蒸発法による形成

Yuら[2]はレーザー蒸発法を用いて、SiO_xナノワイヤーを作製した。Si粉末と20重量(wt)%のSiO₂粉末に触媒としてFe粉末(8 wt%)を加えたものを混合し、ターゲットとした。20 mTorr、850°Cに設定した電気炉で4時間加熱後、1200°Cに昇温しArガス中(100 Torr)で波長248 nmのエキシマレーザーを照射した。図1.2に見られるような直径約15 nmのナノワイヤーが形成された。矢印部分にナノワイヤー成長触媒のFe粒子がみられる。制限視野回折(SAED)からナノワイヤーは非晶質で、エネルギー分散型X線分析(EDX)より、SiとOの元素比は1:2であった。そのため生成物は、非晶質SiO_xナノワイヤー (X=2)であると同定した。

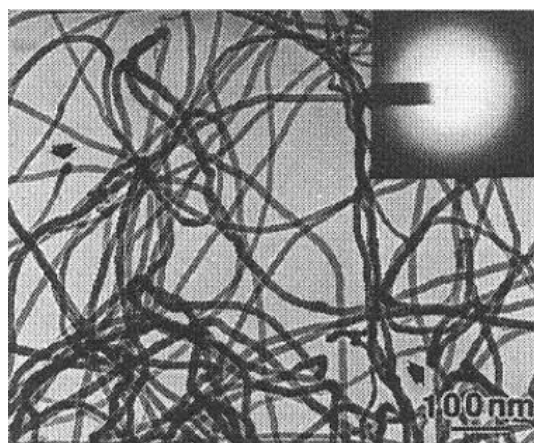


図1.2 レーザー蒸発法により形成されたSiO_xナノワイヤーのTEM像

D. Yu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 73, 3076 (1998)より引用

1.3.2 ゼルゲルテンプレート法による形成

Zhangら[3]はゾルゲルテンプレート法により、図1.3(a)、(b)のアルミナ基板上に整列した SiO_x ナノワイヤーを形成した。初めにオルトケイ酸テトラエチル(TEOS)52 mLにエタノール115 mLを加えた溶液を作製した。次に、水(18 mL)と塩化水素(0.27 mL)をエタノール(115 mL)に加え、作製した溶液と混ぜ合わせた。室温で攪拌を行い、酸化ケイ素のゾルを作製し2日間放置した。その後、ポーラスアルミナ基板を1分間浸し、200°Cで1日加熱して基板上に SiO_x ナノワイヤーを形成させた。この方法では基板上に長さ6 μm 、直径約20-30 nmのワイヤーが形成された。

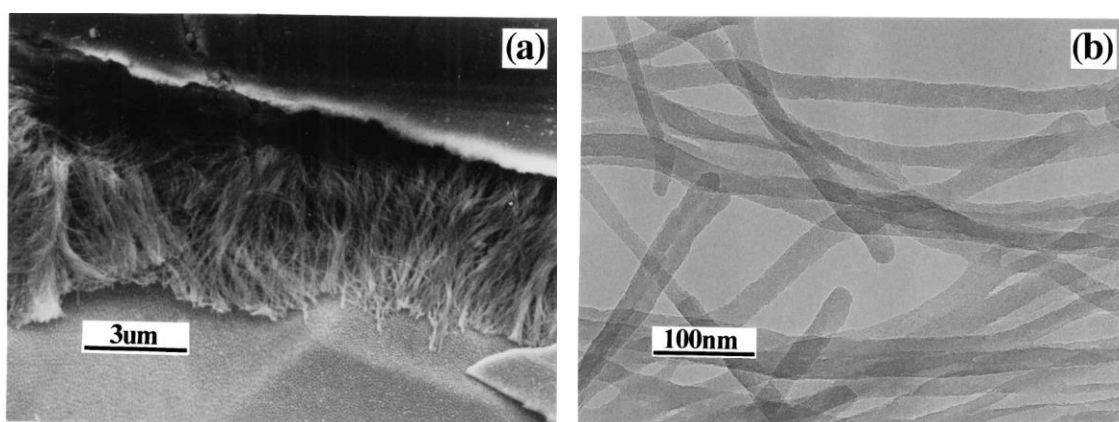


図1.3 ゼルゲルテンプレート法により形成された SiO_x ナノワイヤーの(a)SEM像(b)TEM像

M. Zhang *et al.*, *J. Mater. Sci.*18, 1911 (1999) より引用

1.3.3 物理蒸着法による形成

Liang ら[4]は物理蒸着法により SiO_x ナノワイヤーを形成した。鉄ナノ粒子を含んだメソポーラスシリカをゾルゲル法により作製した。TEOS(50 mL)、エタノール(50 mL)、0.3 mol/L の硝酸鉄水溶液(40 mL)および脱イオン水(10 mL)を混合し、15 分間攪拌した。硝酸を加えた後、さらに 15 分攪拌した。90°Cで一週間乾燥させた後、500°Cで 6 時間焼成した。これにより、酸化鉄ナノ粒子を担持したメソポーラスシリカのゲルを作製した。次に H_2/Ar (流量 100 sccm)中で 500°C、4 時間還元し、鉄ナノ粒子を担持したメソポーラスシリカが得られた。これをシリコン粉末と 1 対 1 で混合し、炉内に設置した。Ar 中で 1180°C、2 時間反応させ、ナノワイヤーが得られた。ナノワイヤーは直径 10-25 nm のらせん構造と直径 40-50 nm の直線性の高いものが確認された。先端には鉄触媒が見られ、ナノワイヤーは非晶質 SiO_x ナノワイヤー($x=1.4$)と同定された。

1.3.4 RFマグネトロンスパッタリングによる形成

Yuguo ら[5]は RF マグネトロンスパッタリングを用いて触媒を添加し SiO_x ナノワイヤーを形成した。Si(111)基板上に金薄膜を 18 nm 蒸着し、炉内に設置した。80 mm 離れたところにシリコン粉末のターゲットを設置した。RF スパッタリングパワーを 150W に設定し、 N_2 (流量 500 mL/min)中、1100°Cで 20-30 分間スパッタリングを行った。SEM 観察から 20-150 nm のワイヤーが確認された。また、XPS からワイヤーは SiO_x ナノワイヤー($x=2$)であると同定された。

1.3.5 化学気相輸送法による形成

Wang ら[6]は化学気相輸送法によって、シリコン基板上に図 1.4 に示した SiO_x ナノワイヤーを形成した。シリコン基板は $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液と、脱イオン水で洗浄して用いた。シリコン粉末の入ったアルミナボートと、Au コロイドで被膜したシリコン基板をそれぞれ炉内の上流側と下流側に設置した。1100℃に保ち、Ar と O_2 の混合ガス(流量 40 sccm)を導入し、20 分間反応させた。TEM 観察から直径約 20 nm、長さ数十 μm の先端に球状粒子を有するナノワイヤーが見られた。

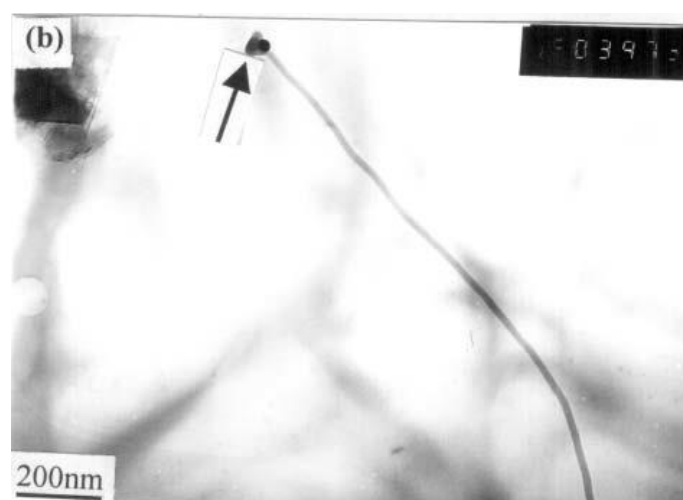


図 1.4 化学気相輸送法を用いた SiO_x ナノワイヤー成長
Y. Wang *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 12, 651 (2002)より引用

1.3.6 熱処理による形成

Meng ら[7]は熱処理により、単結晶シリコン基板上に SiO_x ナノワイヤーを形成した。 H_2O_2 や HF で洗浄したシリコン基板に SiO_2 粒子を蒸着し、セラミックボートに載せて熱処理を行った。1000°Cに保ち Ar (160 sccm)中で1時間反応を行った。SEM 観察から、直径 70 nm 程度のナノワイヤーが確認された。また EDX から、 SiO_x ナノワイヤー($x=1.4$)であると同定された。金属触媒を用いておらず、 SiO_2 粒子がナノワイヤー成長に関与していると考えられた。

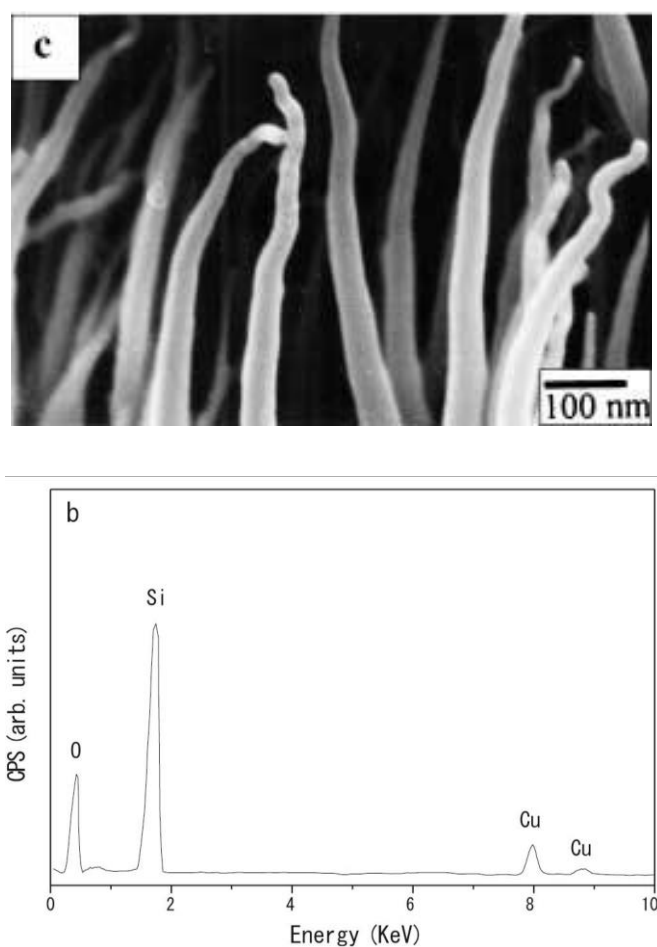


図 1.5 熱処理により作製された SiO_x ナノワイヤー
G. Meng *et al.*, *Appl. Phys. A*, 76, 119 (2003)より引用

1.4 SiO_xナノワイヤーの成長機構

1.4.1 vapor—liquid—solid(VLS)成長機構

SiO_xナノワイヤーの作製には金属触媒を用いるものが多くAu[5]やFe[2]、Sn[8]などが報告されている。一般的な成長機構としてVLS機構が知られている。Laiら[9]はPtを触媒に用いたSiO_xナノワイヤーの成長機構を提案した。図1.6にVLS機構の模式図を示す。Pt触媒がPt-Si粒子を形成しSiO蒸気が合金液滴へ連続的に供給され続けることで、過飽和状態のSiOが核形成しSiO_xナノワイヤーが成長する。VLS機構では金属触媒の粒径によりナノワイヤーの直径を制御できる。

しかし、金属触媒を用いて形成されるナノワイヤーは、先端に金属触媒が残留する。デバイスへの応用の際は不純物となるため、特性劣化の原因となる。そこで、触媒を用いないナノワイヤーの形成方法も報告されている。

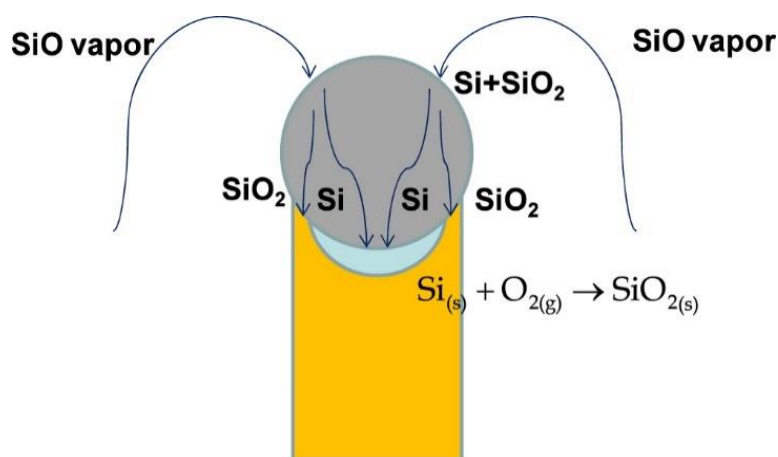


図1.6 VLS成長機構の模式図

Y. Lai *et al.*, *Appl. Phys. A*, 94, 357 (2009) より引用

1.4.2 vapor-solid(VS)成長機構

Zhang ら[10]は図 1.7 に示した金属触媒を用いない SiO_x ナノワイヤーの成長機構を報告した。1200℃の炉内で vapor-solid(VS)機構により、 SiO 蒸気が凝集することで核が形成され、そこへ Si や SiO_2 などが堆積しナノワイヤーが成長する。金属触媒を用いないのでナノワイヤーの先端に不純物が残留しない。

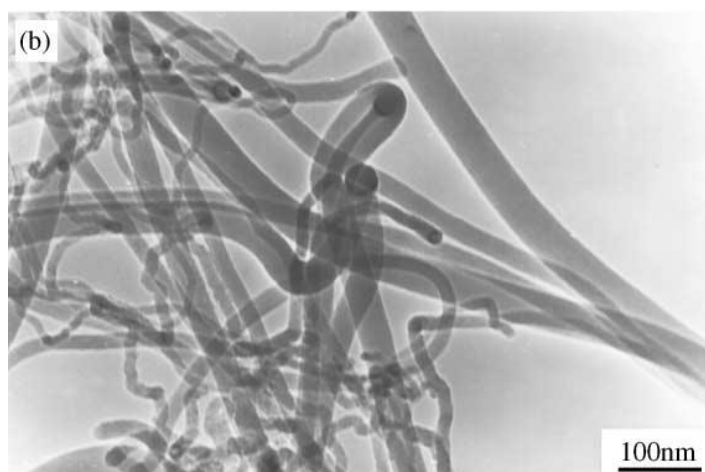


図 1.7 金属触媒フリーの SiO_x ナノワイヤー成長

Y. Zhang et al., J. Cryst. Growth, 233, 803 (2001)より引用

1.5 リチウムイオン二次電池負極材料

リチウムイオン二次電池は、大容量化や高エネルギー密度化への研究が行われ、充放電可能な高性能二次電池として現在広く出回っている。近年、ポータブルデバイスだけでなく、自動車などの大型輸送機器にも用いられ、高性能化が求められる[11]。

現在市販されているリチウムイオン二次電池の負極材料には理論容量 372 mAh/g のグラファイトが用いられている。更なる高性能化のために、より高い理論容量をもつシリコン系材料の研究が行われ、多くの報告がなされている。 Si は室温で理論容量約 3580 mAh/g を示し、グラファイトの 10 倍である。しかし、シリコン系材料を負極に用いる際の問題点の一つとして、充放電する際、シリコンにリチウムイオンの挿入脱離が起こると、約 300-400%の体積膨張、収縮が生じ、負極が微粉化され電極クラックや導電パスが不十分となり性能が劣化する。

これを抑制する手段の一つとして、酸化物を用いたリチウムイオン二次電池負極の報告例がある。酸化物を負極材として用いることで、初期の充放電の際に Li_2O などの酸化膜を形成するため、緩衝材の役割をする。そのため 2 サイクル目以降、構造破壊が抑制され、良好なサイクル性能を示す。

1.6 SiO_xを用いたリチウムイオン二次電池の報告例

Yang ら[12]は SiO_x の化学組成および粒子サイズのサイクル特性への影響を報告した。SiO_{0.8}(粒径 50 nm)、SiO(粒径 2 μm)、SiO_{1.1}(粒径 30 および 50 nm)の電池特性評価を行った。図 1.8 にサイクル特性を示す。SiO_{0.8}の場合、2 サイクル目の放電容量は約 1700 mAh/g を示したが、数サイクル後は容量が大きく低下した。SiO_{1.1}(粒径 30 および 50 nm)の場合、2 サイクル目の放電容量は約 800 mAh/g であり、安定した容量維持を示した。

SiO_{0.8}、SiO に比べ、SiO_{1.1} は充放電に使われる Li イオンが少なく、体積変動が生じにくくなる。よって SiO_{1.1} は安定した容量の維持を示すと考えられた。SiO(粒径 2 μm)および SiO_{1.1}(粒径 30 nm)は初期サイクルの放電容量は約 1700 mAh/g を示した。2 サイクル目以降は SiO の場合、容量が大きく低下した。粒径が大きいため、体積変動の影響で容量が低下すると考えられた。容量維持には SiO_x の化学組成およびサイズが重要であることが示された。

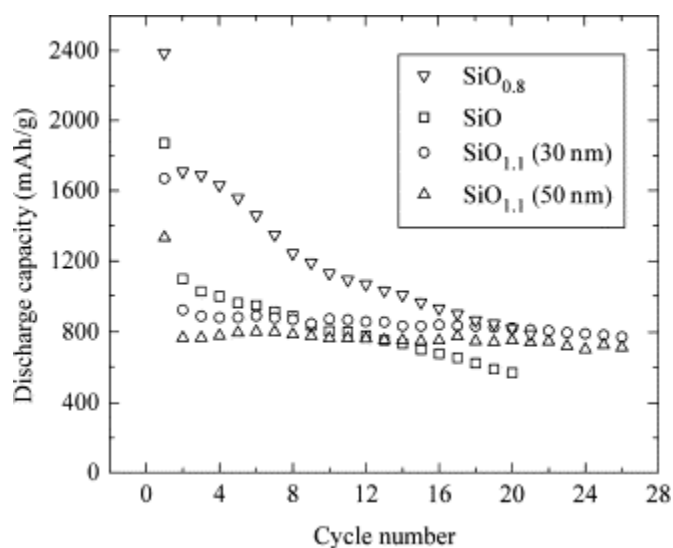


図1.8 SiO_xのサイクル特性

J. Yang *et al.*, *Solid State Ionics*, 152, 125 (2002)より引用

Zhangら[13]はシリコン粒子にSiOを被膜したSi/SiOのコアシェル構造を作製し負極材料に用いることで、シリコンよりも良好なサイクル特性を示した。図1.9にサイクル特性を示す。20サイクル後、シリコンは初期容量の10.3%の容量維持率であるのに対し、Si/SiOコアシェル構造では65%の容量維持率を示した。SiOの被膜でシリコンの体積変動を抑制したため、シリコン単体よりも高い容量維持率を達成したと考えられた。

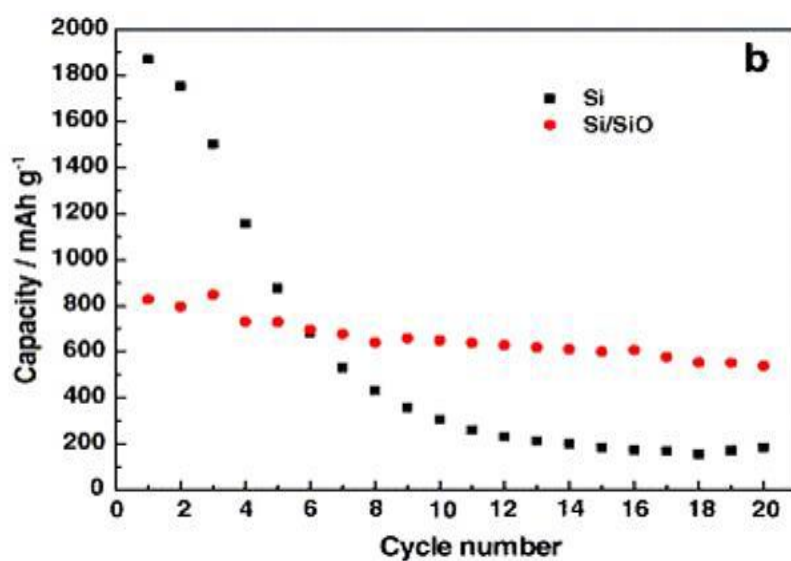


図1.9 Si、Si/SiOコアシェル体のサイクル特性

T. Zhang *et al.*, *Electrochem. Commun.*, 9, 886 (2007)より引用

Wangら[14]はナノサイズの SiO_x/C コアシェル構造体を負極材として評価した。粒径約30 nm、炭素層約5 nmの SiO_x/C コアシェル構造体を持つ SiO_x を作製し電池評価した。初期放電容量は2223.6 mAh/g、初期可逆容量は800 mAh/g程度であり、大きな不可逆容量を示した。初期の SiO_x とLiイオンの不可逆反応により Li_2O や Li_4SiO_4 が形成される。そのため、リチウムイオンが消費され、大きな不可逆容量を示すと考えられた。図1.10に2サイクル目以降のサイクル特性を示す。50サイクル後も約800 mAh/gの容量を維持している。 Li_2O や Li_4SiO_4 、炭素がシリコンの体積変化を抑制することで優れた容量維持率を示したと考えられた。

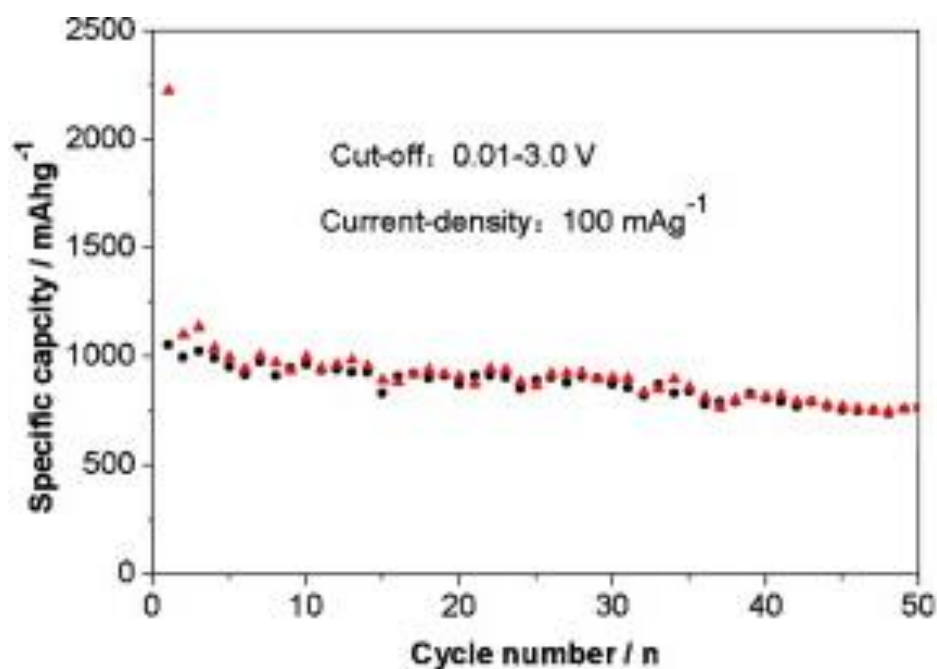


図1.10 SiO_x/C コアシェル構造体のサイクル特性

J. Wang *et al.*, *J. Power Sources*, 196, 4811 (2011)より引用

1.7 SiO_x ナノワイヤーを用いたリチウムイオン二次電池の報告例

SiO_xを用いることで、シリコン粉末を用いた負極と比べてサイクル特性は改善されたが、サイクル数を重ねることで容量の低下が見られた。しかし近年、負極材料に一次元ナノ構造体を用いたリチウムイオン二次電池が報告され、優れたサイクル性能を示している。

Yoo ら[15]は SiO 粉末(粒径 20 nm)とポリピロリドンを分散させた脱イオン水に NiCl₂(50 mg)を加え、100℃で 2 時間加熱した。次に、ろ過して SiO 粒子を取り出し、500℃で 30 分乾燥させた。その後、電気炉中で 1000℃、2 時間の熱処理を行い、SiO 粒子表面に SiO_x ナノワイヤーを形成させた。得られた Si/SiO_x ナノワイヤーを負極に用い電池特性評価したところ、50 サイクル後も高いクーロン効率と安定した容量維持率を示した(図 1.11)。シリコン粉末の周りに形成された SiO_x ナノワイヤーが空間を生み出し、リチオ化の際の大きな体積膨張を緩和しているため、優れたサイクル性能を示したと考えられた。

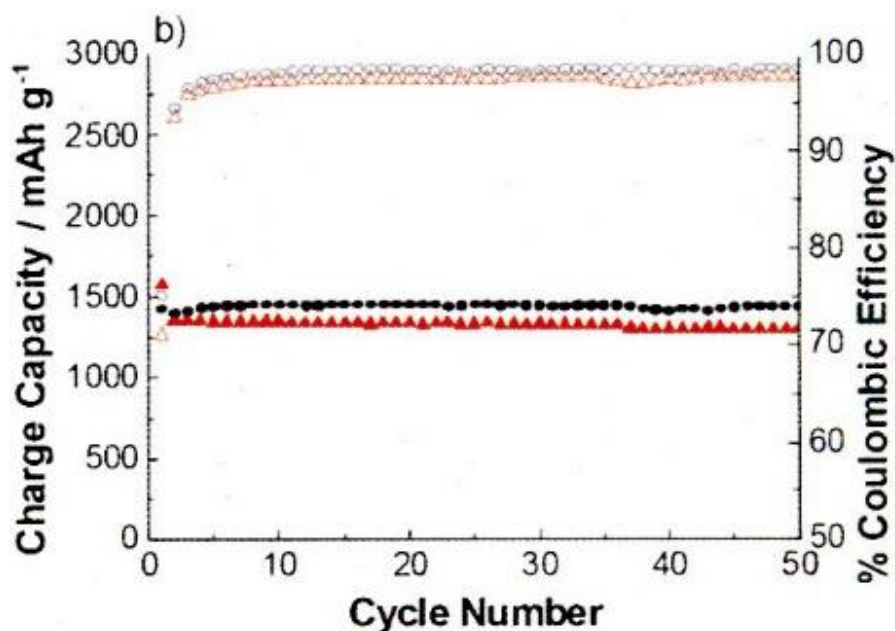


図 1.11 Si/SiO_x ナノワイヤーを用いたサイクル性能
S. Yoo *et al.*, *ChemSusChem*, 6, 1153 (2013)より引用

1.8 当研究室でシリコン系材料を負極に用いたリチウムイオン二次電池負極の特性評価

当研究室では、負極の構造破壊を抑制する手段の一つとしてシリコン粉末表面へのコーティングを行った。そこで化学気相蒸着法を用いてシリコン粉末へカーボンコーティングしたものをリチウムイオン二次電池負極材料として評価した。尚、詳しい実験内容については第 5 章に記した。

図 1.12 のサイクル特性から初期のサイクルでは充電容量 3263 mAh/g、放電容量 2716 mAh/g の高い容量を示した。2 サイクル目も充電容量 2831 mAh/g、放電容量 2753 mAh/g、クーロン効率 97.2%と良好な値となった。しかし、10 サイクルを超えると急激に容量が低下し、50 サイクルでは充電容量 872 mAh/g、放電容量 839 mAh/g となり、初期の約 1/3 の容量維持率となった。そのため、カーボンコーティングを行っただけのシリコン粉末では高性能化のための材料として適さないことが示唆される。

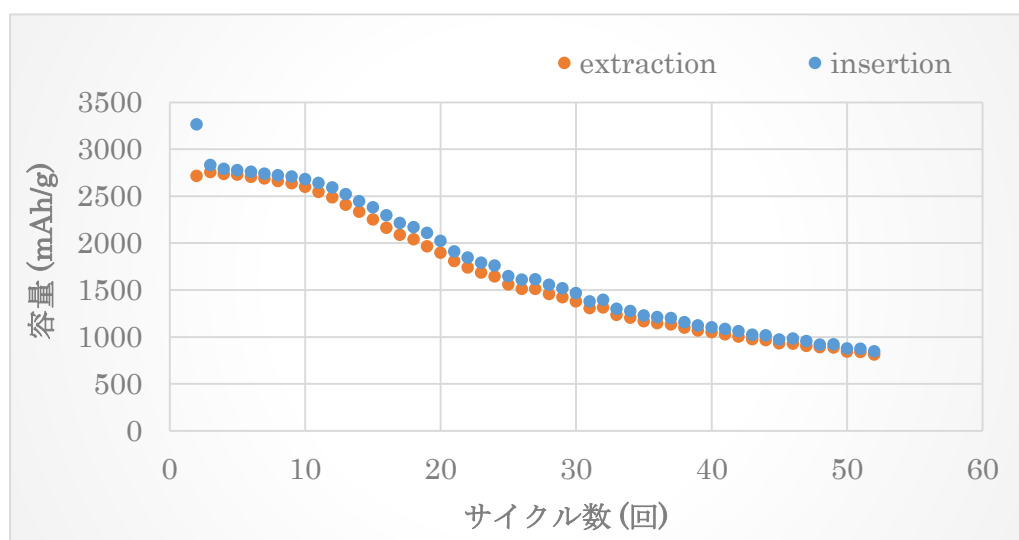


図 1.12 シリコン粉末を負極に用いたサイクル特性

1.9 本研究の目的と概要

当研究室で行った研究において、シリコン粉末の表面に炭素被膜を行った負極材料ではサイクル特性、レート特性に急激な低下がみられた。Yoo ら[15]の報告から、一次元ナノ構造体をとることで生じた空間により、大きな体積膨張の緩和が期待できる。そのためサイクル性能の向上が見られたが、 SiO 粒子、触媒であるニッケルが残留する上、作製に手間がかかる。そこで本研究では、シリコン粉末と硝酸銅または酸化銅を用い、熱処理を行うことで SiO_x ナノワイヤーのより簡易な作製法の検討を目的とした。また、 SiO_x ナノワイヤーをリチウムイオン二次電池負極材料として評価することも目的とした。

第2章では濃度の異なる硝酸銅水溶液を用い、その溶液にシリコン粉末を浸した後、乾燥を行った。この試料を電気炉で熱処理した際の生成物について述べる。溶液の濃度により異なる生成物が得られ、3 mol/L の硝酸銅水溶液を用いた条件が最も多く SiO_x ナノワイヤーが得られた。分析の結果、ワイヤー部分は非晶質 SiO_x 、先端粒子は結晶性シリコンであることがわかった。また、硝酸銅は加熱することで、分解され酸化銅(II)が生じることが分かった。

第3章では、反応に関与していると考えられる酸化銅(II)粉末と、シリコン粉末を混合し、熱処理しても同様に SiO_x ナノワイヤーが得られた。このことから、 SiO_x ナノワイヤーが形成されるためには酸化銅(II)が関与しており、酸化銅(II)の酸素がシリコンに奪い取られ、酸化反応と還元反応によって起こると考えられる。

第4章および第5章ではリチウムイオン二次電池負極材料としての評価を述べる。第4章に第2章で作製した SiO_x ナノワイヤー、第5章に原料に用いたシリコン粉末をリチウムイオン二次電池負極材料とした。液体電解質(エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート(体積比で 1:1)中に 1 mol/L の LiPF_6 を加えたもの)を用いて評価した。 SiO_x ナノワイヤーを用いた電池特性評価において、初期の可逆容量は 565 mAh/g、50 サイクル後の可逆容量は 821 mAh/g となり、シリコン粉末と比較してサイクル性能の向上が見られた。XPS による分析結果から、 SiO_x とリチウムイオンの反応により負極表面に Li_2O などが形成され、体積変動が抑えられたことが示唆される。また、 SiO_x ナノワイヤーは一次元ナノ構造のため球状であるシリコン粉末と比べ構造破壊が起こりにくく、高い容量維持率が達成できたと考えられる。

第 2 章

硝酸銅水溶液とシリコン粉末を用いた熱処理による
 SiO_x ナノワイヤー作製法の検討

2.1 序論

この章では、原料にシリコン粉末と硝酸銅三水和物を出発物質に用い、 SiO_x ナノワイヤーの作製法の検討を行った。硝酸銅水溶液の濃度を変えて実験を行った結果、最適な条件が 3 mol/L の硝酸銅水溶液であることがわかった。この条件で得られた繊維状生成物を分析した結果、先端に結晶性シリコンを有する SiO_x ナノワイヤーであることがわかった。また、実験の様子を撮影したところ反応は急激に起こっていた。分析の結果から、この反応が起こる要因を考察する。

2.2 実験

2.2.1 試料作製

硝酸銅三水和物(純度 98.0-103.0%、Aldrich 社製)を用い、1 mol/L、2 mol/L、3 mol/L、4 mol/L の硝酸銅水溶液をそれぞれ調製した。調製した硝酸銅水溶液 5 mL に対し、シリコン粉末(平均粒径 500 nm、純度 96.6%、キンセイマティック社製)を 0.5 g 加え、ホットプレートを用い乾燥させた後、乳鉢を用いて粉末とした。

2.2.2 試料の熱処理

図 2.1 の実験装置を用い、2.2.1 で作製した試料の熱処理を行った。燃焼ボートに作製した試料を載せ、電気炉の中心に設置した。電気炉の温度を 1000℃に設定し、Ar ガスを 250 mL/min 流し昇温した。900℃前後で急激な反応が起こり、反応後電気炉を降温し室温まで冷却した。降温中は Ar ガスの流量を 100 mL/min に設定した。冷却後、燃焼ボートに付着した繊維状生成物をピンセットで回収し、評価を行った。

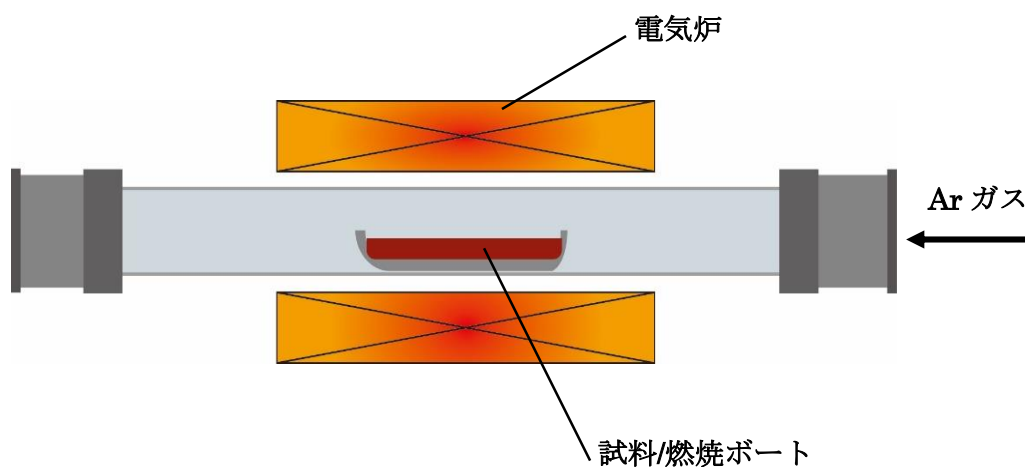


図 2.1 実験装置

2.3 評価方法

2.3.1 走査型電子顕微鏡(SEM)観察

試料を SEM ステージ上に均一に載せて表面形態を SEM(S-4800、日立製作所)で観察した。その際、チャージアップを抑制するために、オスミウムコーター(メイワフォーシス株式会社製)を用いて試料表面にオスミウムコーティングを行った。

2.3.2 エネルギー分散型 X 線分析(EDX)装置による元素分析

SEM ステージ上に載せた試料を SEM に付随したエネルギー分散型 X 線分析装置(EDX-350、堀場製作所)を用いて分析した。測定時の加速電圧は 10 kV とした。

2.3.3 透過型電子顕微鏡(TEM)観察

試料を TEM (H-7000 日立製作所)で観察するために、エタノールに分散させマイクログリッド上に滴下した。エタノールを乾燥させ、観察を行った。その際、電子線の加速電圧を 100 kV とした。

2.3.4 XRD パターン測定

試料をガラス製の標準試料台(ガラス製、深さ 1 mm)に載せて装置にセットした。測定には、試料水平型多目的 X 線回折装置 Rigaku UltimateIV(リガク製)を使用した。X 線発生源には、CuK α (波長 1.541836 Å)を用いた。X 線出力を 40 kV、20 mA、測定角度を 10–70 °、サンプリングステップ幅を 0.02 °、スキャンスピードを 4 °/min、積算回数を 3 回に設定して測定を行った。

2.3.5 ラマン分光測定

試料をラマン分光測定用のアルマイト製ホルダー中央の穴(直径約 1 mm)に詰め、ラマン分光器(堀場製作所製、ラマノール T6400M1)を用いて測定を行った。励起光は Ar イオンイオンレーザー(波長 488 nm、スポット径約 10 μ m)を用いた。

2.3.6 XPS 測定

試料をサンプル瓶に入れ、エタノールに分散させた。その後、分散液をピペットで吸い取り、Ag 板(6.5 mm×6.5 mm)上に適量滴下した。滴下後、乾燥させ、測定基板とした。測定基板をカーボンテープにてホルダーに固定し、X 線光電子分光分析装置(ESCA3400、島津製作所製)を用いて測定した。X 線源として Al アノードを用い、X 線銃の電圧 10 kV、電流 20 mA とした。

2.3.7 定電流充放電測定

試料の電極特性を調べるために定電流充放電測定を行った。装置は BTS2004W(株式会社ナガノ)を用いた。測定条件はコイン型セル作製後、室温にて 2-3 時間おいた後、カットオフ電圧を 20-1500 mV にして充放電測定を行った。

充放電において本論文では：

充電過程：リチウムイオンが活物質から脱離する。これに対応する容量を充電容量という。

放電過程：リチウムイオンが活物質に挿入する。これに対応する容量を放電容量という。

2.4 結果と考察

2.4.1 硝酸銅水溶液の濃度による生成物の違い(光学写真)

濃度の異なる硝酸銅水溶液を用いて実験を行ったところ、以下に示す異なる生成物が得られた。

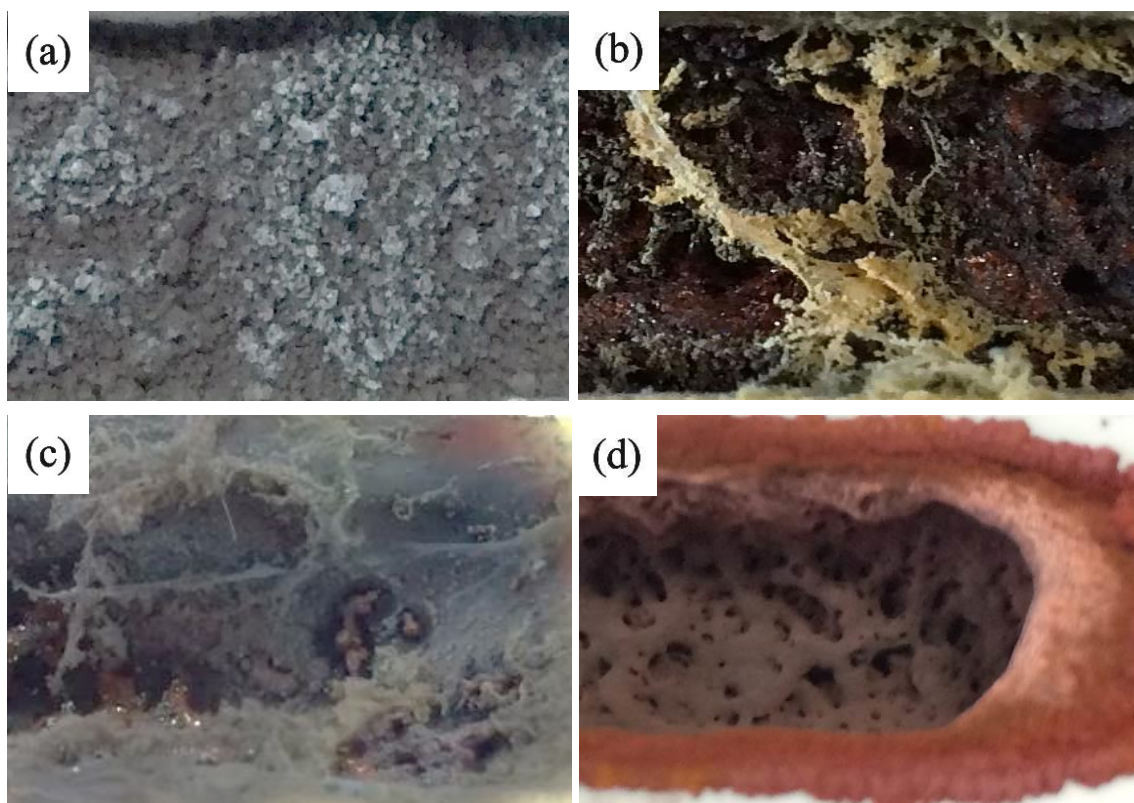


図 2.2 異なる濃度の硝酸銅水溶液を用いた生成物の光学写真(a)1 mol/L、(b)2 mol/L、(c)3 mol/L、(d)4 mol/L

異なる濃度の硝酸銅水溶液を用いた生成物の光学写真を図 2.2 に示した。(a)の 1 mol/L の水溶液を用いたものでは、熱処理前と比較してほとんど変化が見られなかった。しかし、(b) 2 mol/L の水溶液を用いたものでは、黄土色の繊維状生成物が少量見られ、その他には茶色の塊状生成物が見られた。(c) 3 mol/L の水溶液を用いたものでは、全体的に繊維状生成物と、一部塊状生成物が見られた。(d) 4 mol/L の水溶液を用いたものでは、塊状生成物のみで、繊維状生成物は見られなかった。

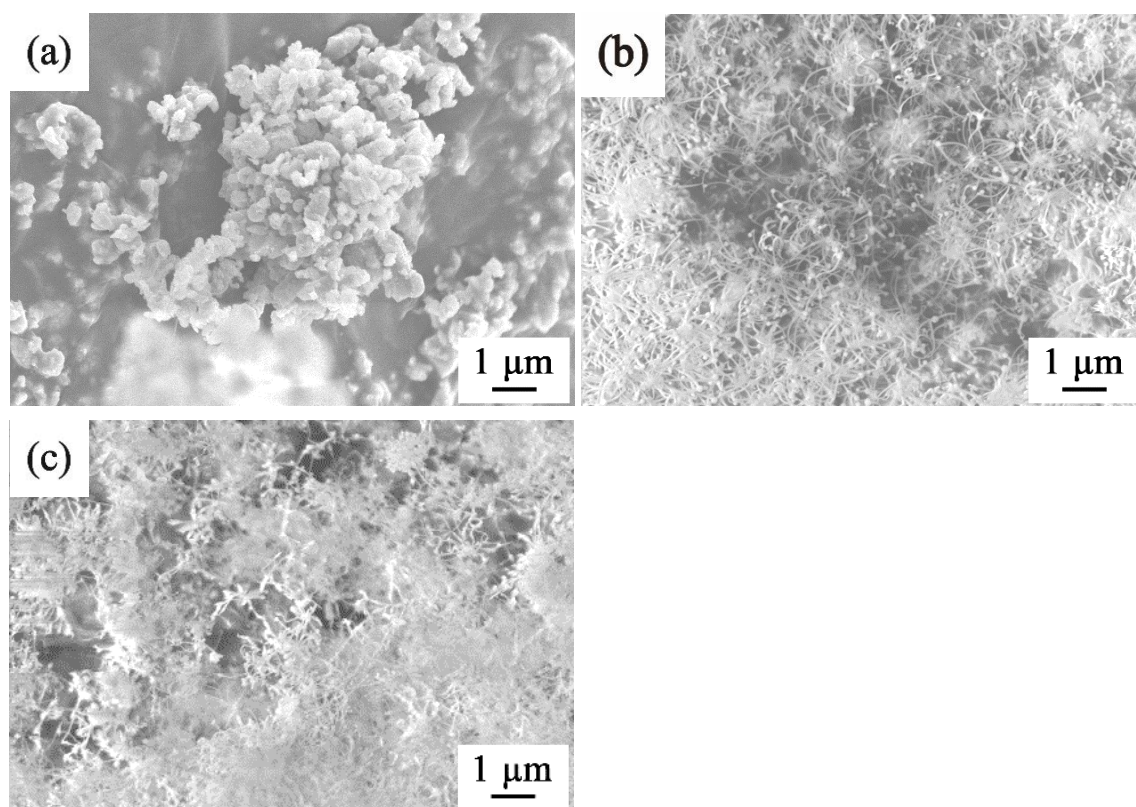


図 2.3 異なる濃度の硝酸銅水溶液を用いた生成物表面の SEM 像(a)1 mol/L、(b)2 mol/L、(c)3 mol/L

図 2.3 に異なる濃度の硝酸銅水溶液を用いた生成物表面の SEM 像を示した。図 2.3 (a) 1 mol/L の水溶液を用いたものでは、粒子状生成物が観察できた。図 2.3 (b) 2 mol/L の水溶液と図 2.3 (c) の 3 mol/L の水溶液を用いて得られた繊維状生成物を観察したところ、ワイヤー状生成物が見られた。図 2.2 の光学写真から、より多くワイヤー状生成物が生成した 3 mol/L の硝酸銅水溶液を用いた実験を最適条件として、主な生成物であるワイヤー状生成物と塊状生成物について分析を行った。

2.4.2 透過型電子顕微鏡(TEM)観察

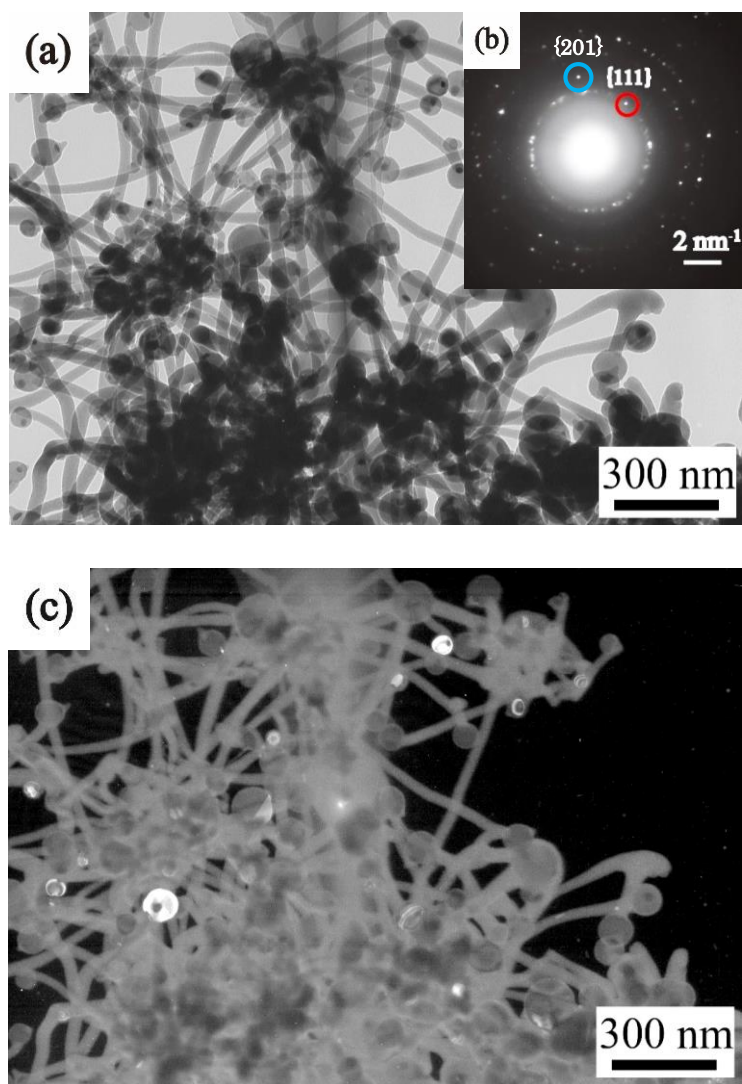


図 2.4 3 mol/L 硝酸銅水溶液を用いて熱処理したワイヤー状生成物の
(a)TEM 像、(b)制限視野回折、(c)暗視野像

ワイヤー状生成物の TEM 像を図 2.4 に示した。図 2.4(a)では直径 40-60 nm のワイヤー状生成物が見られ、先端に球状粒子が存在していた。図 2.4 (b)の制限視野回折からは、結晶性 Si(111)、(022)、(113)及び(004)に起因する回折点と、青丸のついた銅シリサイド (Cu_3Si)(201)に起因する回折点がそれぞれ見られ、赤丸のついた Si(111)に等価な回折点から図 2.4(c)の暗視野像を結像した。暗視野像からは、先端粒子がワイヤー部分に比べ明るく写っており、ワイヤー状生成物の先端粒子は結晶性シリコンであることが示唆された。

2.4.3 XRD パターン測定

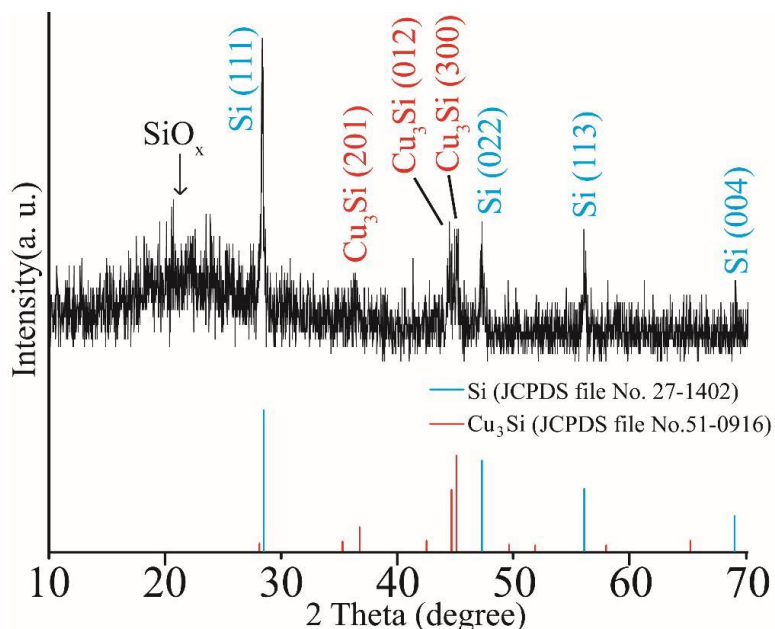


図 2.5 3 mol/L 硝酸銅水溶液を用いて熱処理したワイヤー状生成物の XRD パターン

ワイヤー状生成物の XRD パターンを図 2.6 に示した。28.4°、47.3°、56.0°および 69.2°にそれぞれ Si(111)、Si(022)、Si(113)および Si(004)に起因するピークが見られた。さらに、36.3°、44.5°および 45.1°に Cu_3Si (201)、 Cu_3Si (012)および Cu_3Si (300)に起因するピークが見られた。これらのピークは、ICDD データベース Si(JCPDS file No.27-1402)、 Cu_3Si (JCPDS file No.51-0916)より同定することができた。2.4.2 の TEM 観察の結果を踏まえて、結晶性シリコンに起因する 4 つのピークは先端粒子に由来するものと考えられる。また、15-25°付近に SiO_x に起因するブロードなピークが見られた。2.4.2 から先端粒子は結晶性シリコンが示唆されるため、ワイヤー部分に SiO_x を含んでいると考えられる。

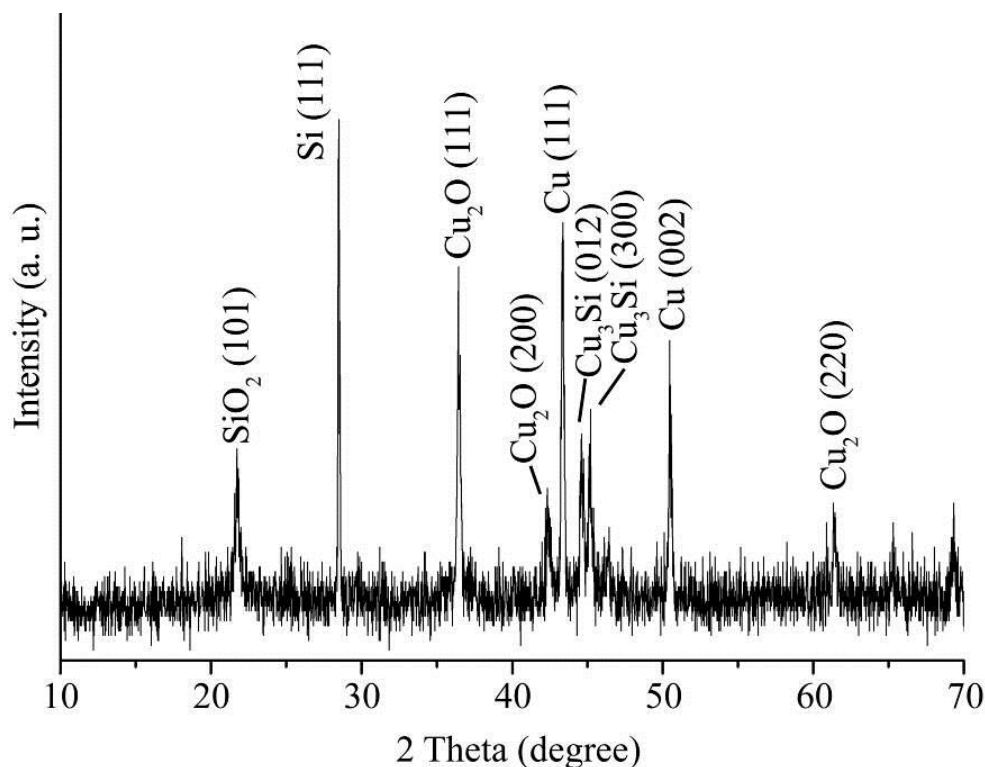


図 2.6 3 mol/L 硝酸銅水溶液を用いて熱処理した塊状生成物の XRD パターン

塊状生成物の XRD パターンを図 2.6 に示した。28.4°に Si(111)に起因するピーク、43.3°、50.4°に Cu(111)、Cu(002)に起因するピークが見られた。また、21.7°に SiO₂(101)に起因するピーク、36.4°、42.3°、61.3°にそれぞれ Cu₂O(111)、Cu₂O(200)、Cu₂O(220)に起因するピークが見られた。その他にも、44.6°、45.2°に主生成物と同様に Cu₃Si(012)、Cu₃Si(300)のピークが見られた。

これらのピークは、ICDD データベースより Si(JCPDS file No.27-1402)、Cu(JCPDS file No.4-0836)、SiO₂(JCPDS file No.11-695)、Cu₂O(JCPDS file No.5-0667)、Cu₃Si(JCPDS file No.51-0916) より同定することができた。よって、副生成物は、Cu₂O、Si、SiO₂、Cu、Cu₃Si が混在していることがわかった。

シリコンに起因するピークは原料由来のもので、酸素と反応しなかったシリコンが検出されたと考えられる。銅は硝酸銅の熱分解により生成した酸化銅が、還元されたことで得られた生成物のピークであると考えられる。

2.4.4 ラマン分光測定

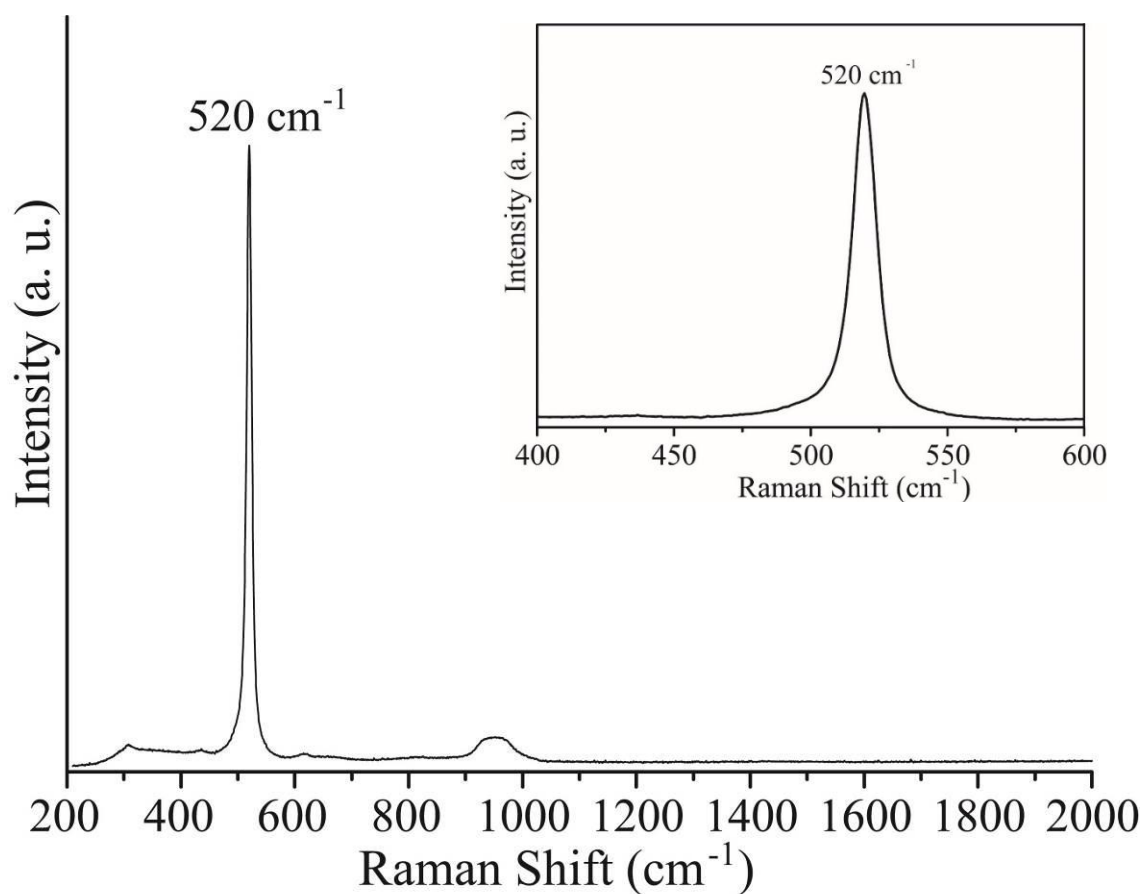


図 2.7 3 mol/L 硝酸銅水溶液を用いて熱処理したワイヤー状生成物のラマンスペクト

ワイヤー状生成物のラマンスペクトルを図 2.7 に示した。TO フォノンモードに起因する結晶性 Si-Si のシャープなピーク (520 cm^{-1}) が見られた。また、約 300 cm^{-1} 付近と $900\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ にもピークが見られ、それぞれ 2TA フォノンモードと 2TO フォノンモードである。この二つのピークは非晶質シリコンに起因しており、これは今までに報告されているシリコンのラマンスペクトルと一致する[16]。

2.4.5 XPS 測定

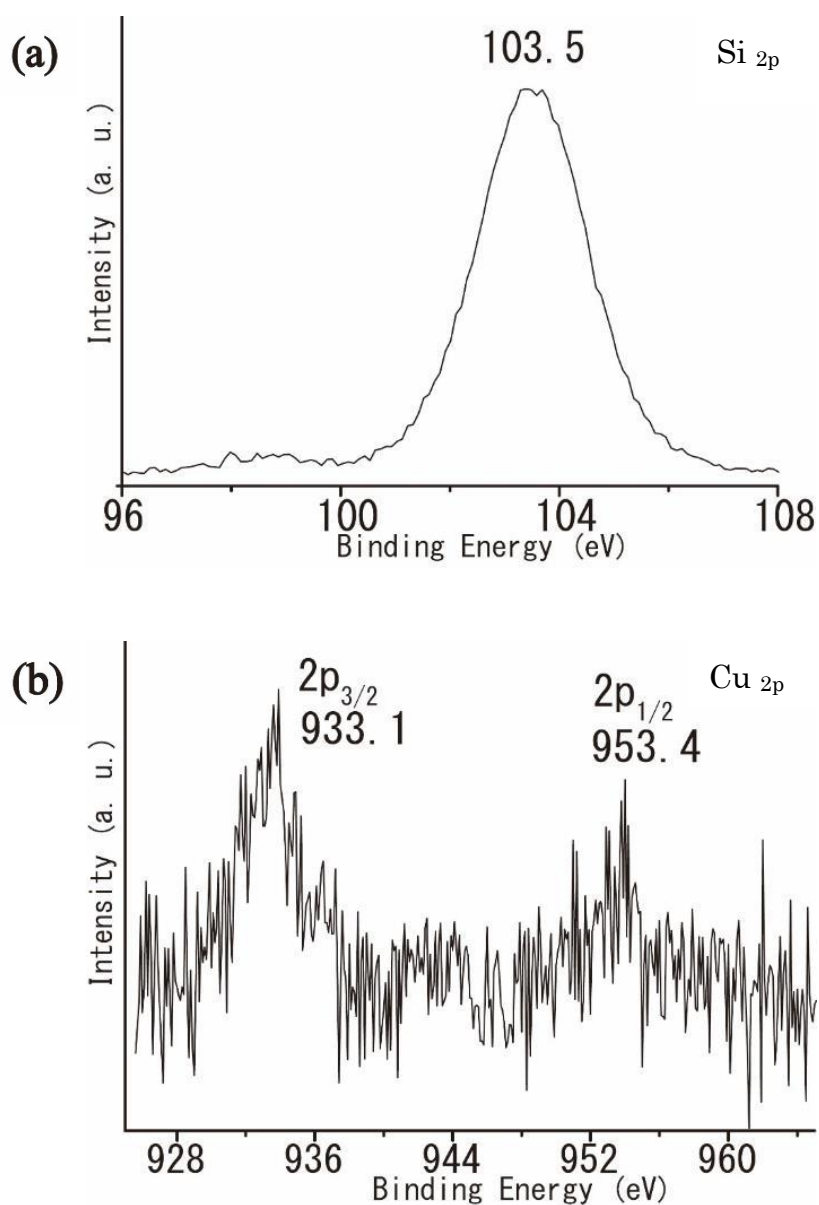


図 2.8 3 mol/L 硝酸銅水溶液を用いて熱処理したワイヤー状生成物の XPS 測定

ワイヤー状生成物の XPS 測定の結果を図 2.8 に示した。図 2.8(a)の Si 2p から、103.5 eV 付近に Si-O に起因するピークが検出されたため、ワイヤー状生成物は SiO_x であることが示唆される。また、図 2.8 (b)の Cu 2p スペクトルから 933.1 eV、953.4 eV 付近にピークが見られたため、ワイヤー中に少量の銅が存在していると考えられる。

2.4.6 反応時の電気炉内の様子

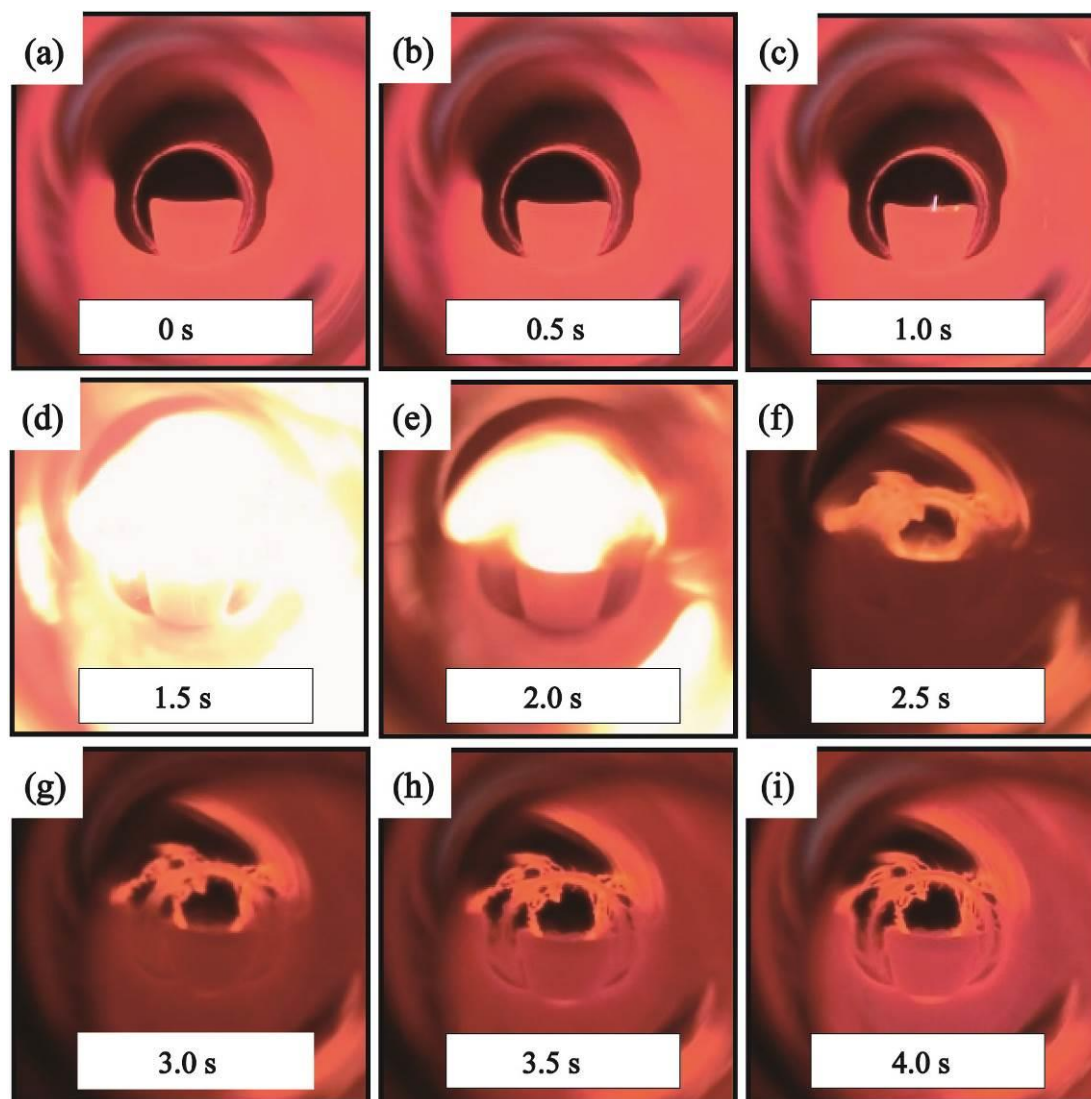


図 2.9(a) 反応中の電気炉内のスナップショット

反応前後 4 秒間の様子を撮影したムービーのスナップショットを図 2.9(a-i)に示した。昇温中は、図 2.9(a)(b)のように変化は見られなかったが、図 2.9(c)で一点が発光した後、0.5 秒後には全体が光に覆われ、反応が起こった。図 2.9 (g)では発光は終了し、その後は大きな変化が見られなかった。反応前の図 2.9 (a)と反応後の図 2.9 (i)を比較すると生成物が燃焼ボートから飛び出した状態になっている。急激な反応により、石英管上部に塊状生成物が付着した。このことから、短い反応時間で、試料が飛び出すほどの急激な反応であることがわかった。

2.4.7 反応時の電気炉内の温度変化

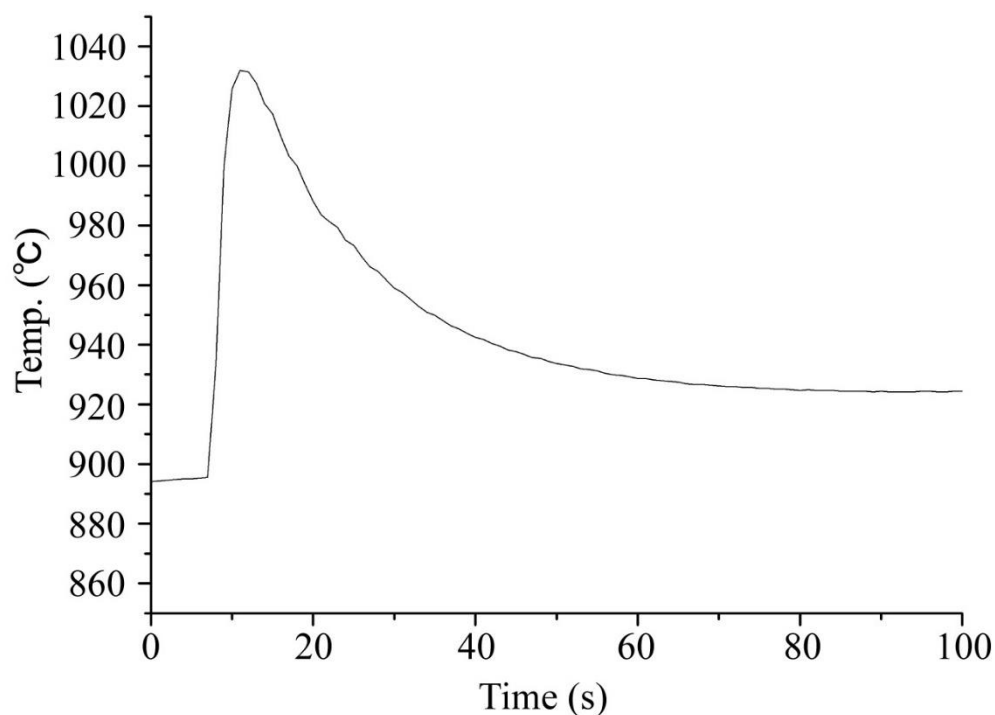


図 2.10 急激な反応前後の電気炉内温度変化

図 2.10 に反応時の電気炉内の温度変化を示した。電気炉内に熱電対を導入し、反応前後の電気炉内の温度を 1 秒ごとに測定した。発光を伴う急激な反応の際、895°C から 1032°C まで内部の温度が上昇したことがわかった。スナップショットでは反応時間は約 2 秒であったが、熱電対では約 4 秒間温度上昇がみられた。この誤差は、熱電対が石英管に覆われており瞬間的な温度上昇のため熱が伝わるまでに時間がかかったことが原因であると考えられる。急激な温度上昇後、温度が下がっていることから、 SiO_x ナノワイヤーが生成される反応は短時間であると考えられる。

2.4.8 急激な反応が起こる要因

図 2.9 に示した急激な反応が起こる要因を考察する。ここでは、反応に関与していると考えられる硝酸銅に着目した。硝酸銅は約 170℃以上で分解が起こり、NO₂が発生する(式 1)。電気炉に試料を導入し設定温度まで加熱する際に、試料に含まれているほとんどの窒素が NO₂ となり排出され、酸化銅(Ⅱ)が生成し、シリコンとの反応に関与していると考えられる。急激な反応が起こる考察については 3.4.2 に考察した。酸化銅が生成することを確かめるため、実験 2.4.9 を行った。

約 170℃で起こる反応



2.4.9 硝酸銅のみの熱処理

加熱による硝酸銅の分解で、酸化銅が生成するかを確認するため、3 mol/L の硝酸銅水溶液(5 mL)を乾燥させた後、図 2.1 の電気炉(設定温度 1000°C)に導入し Ar ガス中で熱処理を行った。設定温度まで到達後 1 時間保ちその後室温まで冷却した。得られた生成物をカーボンテープに貼り付け、SEM 観察および EDX によるマッピング、XRD による組成分析を行った。図 2.13 に SEM 像と元素マッピング、図 2.11 に EDX スペクトル、図 2.12 に XRD パターンの結果を示した。

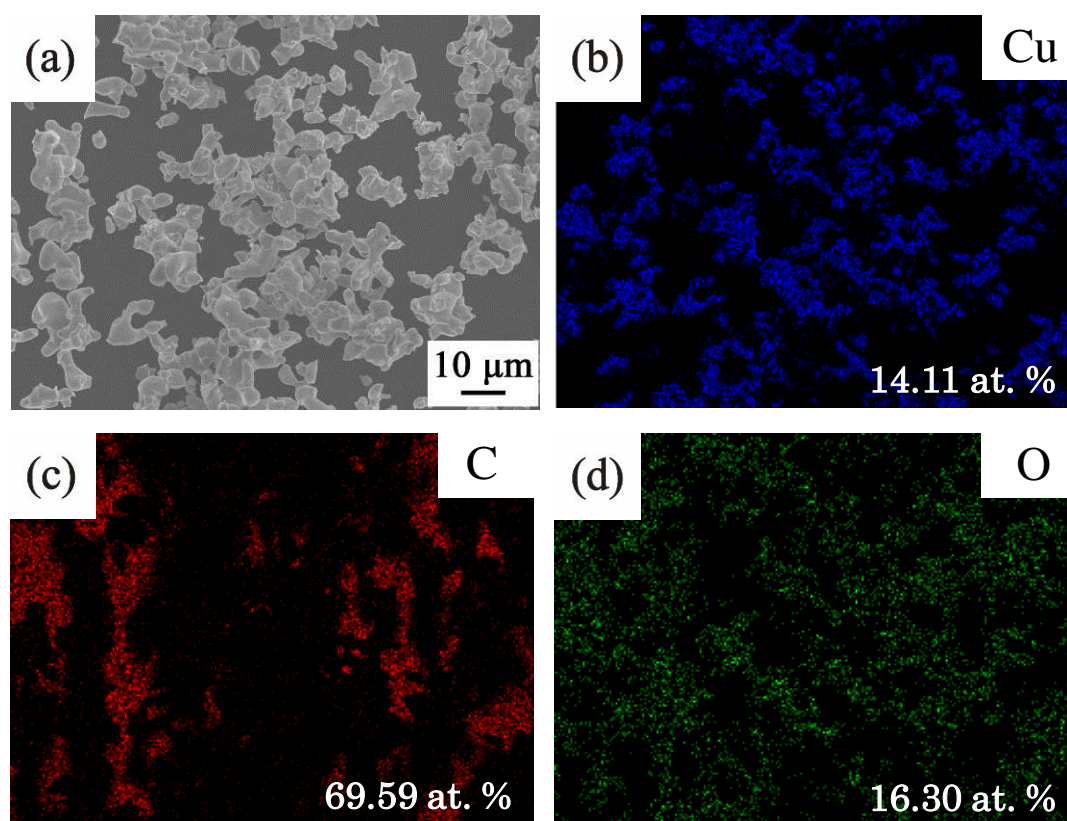


図 2.11 熱処理後の硝酸銅の(a)SEM 像、(b-d) 各元素のマッピングおよび原子数濃度(%)

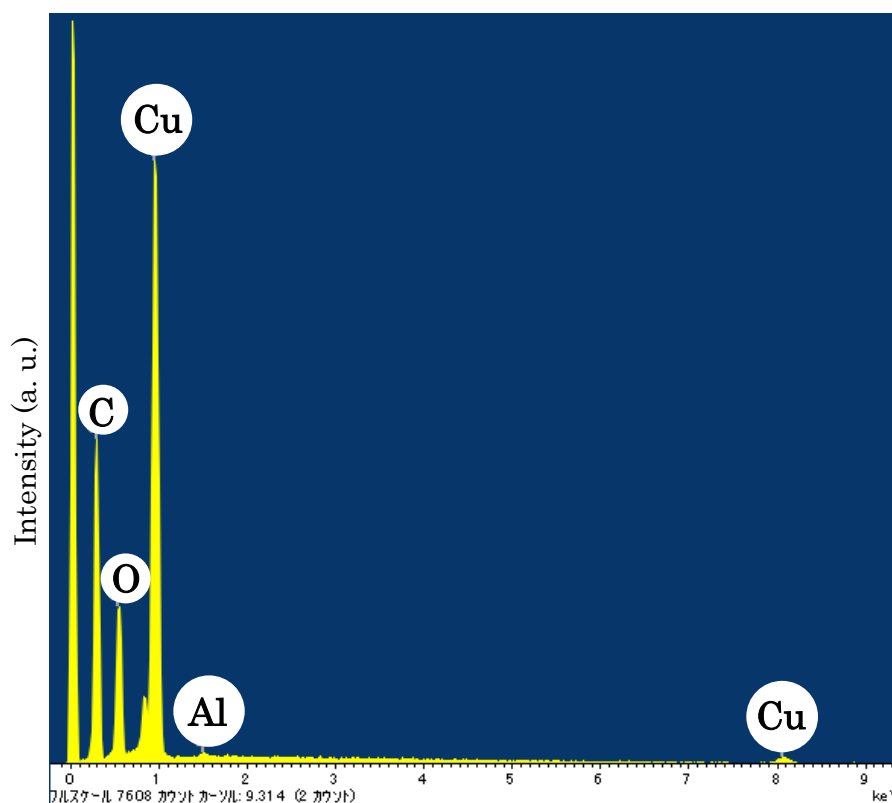


図 2.12 熱処理後の硝酸銅の EDX スペクトル

図 2.11(a)より、直径 5-10 μm の粒子状生成物が確認できた。図 2.11(b-d)の EDX による元素分析から Cu、C および O が検出された。図 2.12EDX スペクトルにおいて、C はカーボンテープ由来、Al は SEM ステージ由来である。銅と酸素の原子数濃度(%)はそれぞれ 14.11 at. %と 16.30 at. %であった。そのため、主な組成は銅と酸素であることが示唆される。さらに詳しく分析するため XRD による解析を行った。

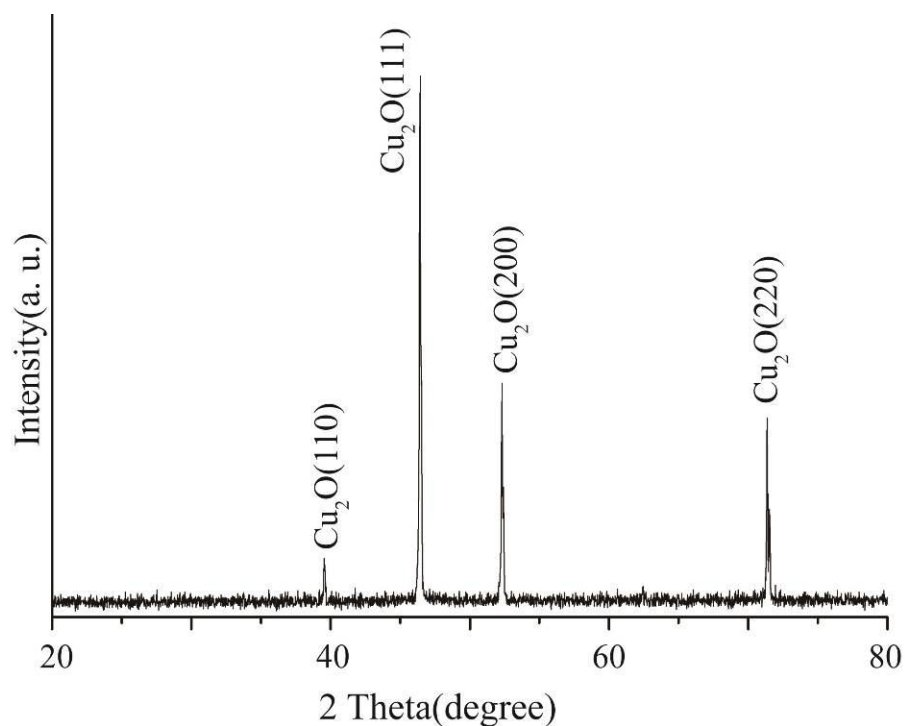


図 2.13 熱処理後の硝酸銅の XRD パターン

図 2.13 に硝酸銅を熱処理した際の生成物の XRD パターンを示した。29.5°、36.4°、42.3°、61.4°にそれぞれ $\text{Cu}_2\text{O}(110)$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}(200)$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}(220)$ が見られた。また、ICCD データベースによりこれらのピークは Cu_2O (JCPDS file 5-0667)と同定できた。

以上の結果から、粒子状生成物は酸化銅(Ⅰ)であることが示唆される。硝酸銅を熱処理した際、酸化銅(Ⅱ)が形成されたと考えられる。高温かつ平衡酸素圧が低い環境下であったため、還元され酸化銅(Ⅰ)となることが示唆される。このことから酸化銅(Ⅰ)もしくは酸化銅(Ⅱ)がシリコンとの反応に関係しており、急激な反応が生じたと考えられる。

2.5 まとめ

・硝酸銅三水和物を用いて異なる濃度の硝酸銅水溶液を調整した。シリコン粉末加えて乾燥させた後、熱処理を行い生成物の比較をした。

・1-4 mol/L に調整した硝酸銅水溶液を用いた生成物のうち 3 mol/L の水溶液が最適な条件であり、比較的多く繊維状生成物が得られた。繊維状生成物は SEM 観察からワイヤー状生成物であることが確認できた。

・ワイヤー状生成物は TEM 像、制限視野回折、暗視野像から直径 40-60 nm、先端の球状粒子は結晶性シリコンであることがわかった。XRD パターンからも結晶性シリコンに起因するピークが見られた。同時に Cu_3Si に起因するピークも見られ、ワイヤー状生成物には少量の Cu_3Si が含まれている可能性がある。また、XRD パターンの 15-25°付近の SiO_x に起因するブロードなピークと、XPS の $\text{Si } 2p$ スペクトルから、ワイヤー部分は SiO_x を含んでいることが示唆される。

・反応中の様子を撮影したところ、光を伴う急激な反応が確認できた。電気炉内の温度を測定したところ、895°C-1032°Cまで急激に上昇していることがわかった。そこでこの反応が起こる要因として考えられる硝酸銅水溶液に着目した。硝酸銅は 170°Cを超えると分解し、酸化銅(II)が生成する。急激な反応前には、硝酸銅がほぼ完全に分解していると考えられ、1000°Cで熱処理を行った硝酸銅は EDX による元素マッピングより酸化銅(I)であることがわかった。よって、硝酸銅は反応の際、酸化銅(II)もしくは酸化銅(I)が反応に関与していると考えられる。

第 3 章

酸化銅(Ⅱ)とシリコン粉末を用いた熱処理による
 SiO_x ナノワイヤー作製法の検討

3.1 序論

第2章において3 mol/Lの硝酸銅水溶液を用いた実験が、 SiO_x ナノワイヤーを作製する最適条件であった。熱処理により硝酸銅の分解が起こり、酸化銅(Ⅰ)もしくは酸化銅(Ⅱ)が形成され、急激な反応に関与していると考えられた。2.4.8の実験で3 mol/Lの硝酸銅水溶液5 mLのみを乾燥させ、1時間、1000℃で熱処理を行うと酸化銅(Ⅰ)が得られた。そこで第3章では酸化銅(Ⅰ)もしくは酸化銅(Ⅱ)粉末を用いた際の生成物を第2章の生成物と比較する。

3.2 実験

3.2.1 試料作製

・試料Ⅰ

酸化銅(Ⅰ)(純度99.5%、和光純薬工業株式会社製)を0.015 mol(3 mol/Lの硝酸銅水溶液5 mLに含まれる銅の分子量と等量)量りとり、乳鉢を用いてシリコン粉末(キンセイマティック社製、平均粒径500 nm)0.5 gと混合した。

・試料Ⅱ

酸化銅(Ⅱ)粉末(純度98.0%、Aldrich社製)を0.015 mol(3 mol/Lの硝酸銅水溶液5 mLに含まれる銅の分子量と等量)量りとり、乳鉢を用いてシリコン粉末(キンセイマティック社製、平均粒径500 nm)0.5 gと混合した。

3.2.2 試料の熱処理

第2章の図2.1と同様の実験装置を用い、3.2.1で作製した試料Ⅰ、試料Ⅱをそれぞれ熱処理した。燃焼ボートに混合粉末を載せ、電気炉の中心に設置した。電気炉の温度を1000℃、Arガスを250 mL/minに設定し昇温した。900℃前後で急激な反応が起こり、反応後電気炉を降温し室温まで冷却した。降温中はArガスの流量を100 mL/minに設定した。冷却後、燃焼ボートに付着した繊維状の生成物をピンセットで回収し、評価を行った。

3.3 結果

3.3.1 反応時の電気炉内の様子

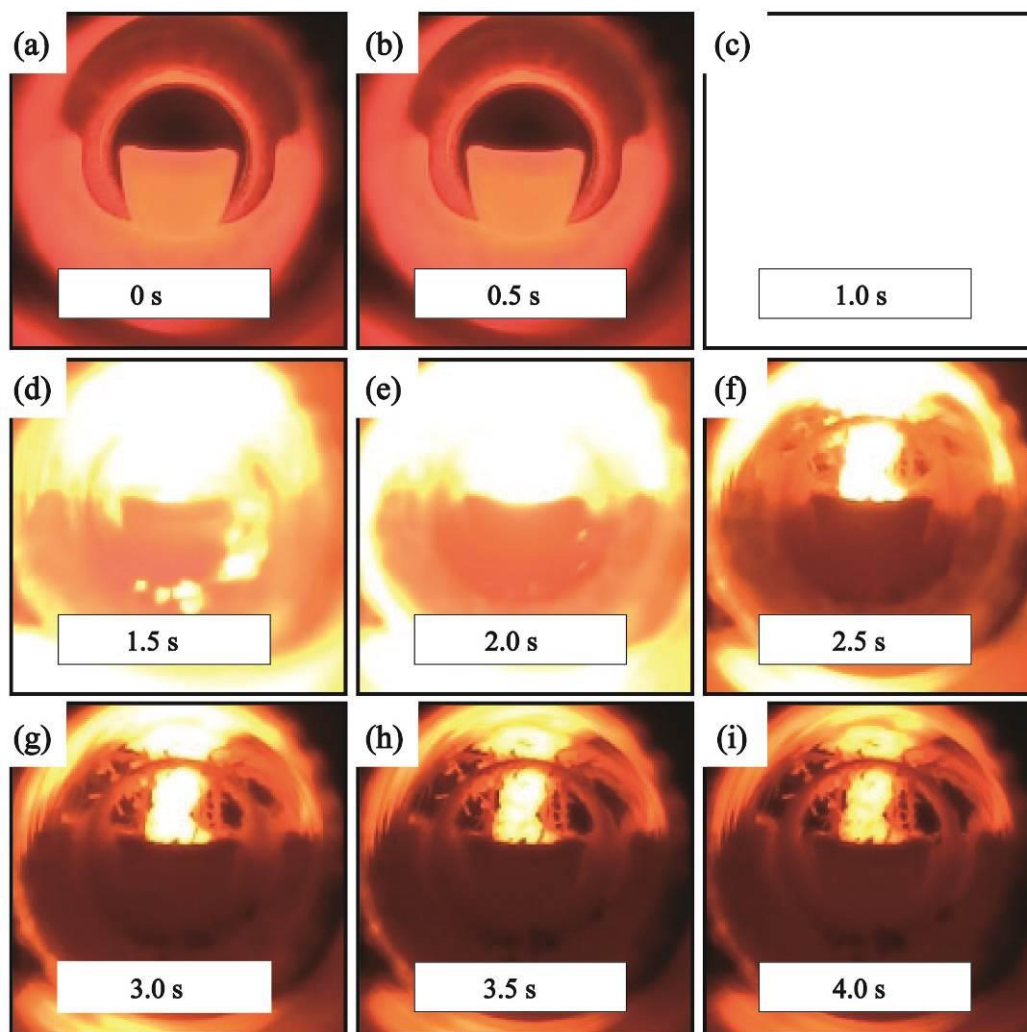


図 3.1 酸化銅(Ⅱ)を用いた反応の様子

試料Ⅰの熱処理を行ったが、生成物は反応前と反応後で変化しなかった。しかし、酸化銅(Ⅱ)を用いた試料Ⅱの熱処理では、図 3.1 で示したように光に覆われた急激な反応が確認できた。これは第 2 章の 2.4.6 で述べた硝酸銅水溶液を用いた実験の様子と酷似していた。

3.3.2 酸化銅(Ⅱ)を用いて得られた生成物の SEM 像

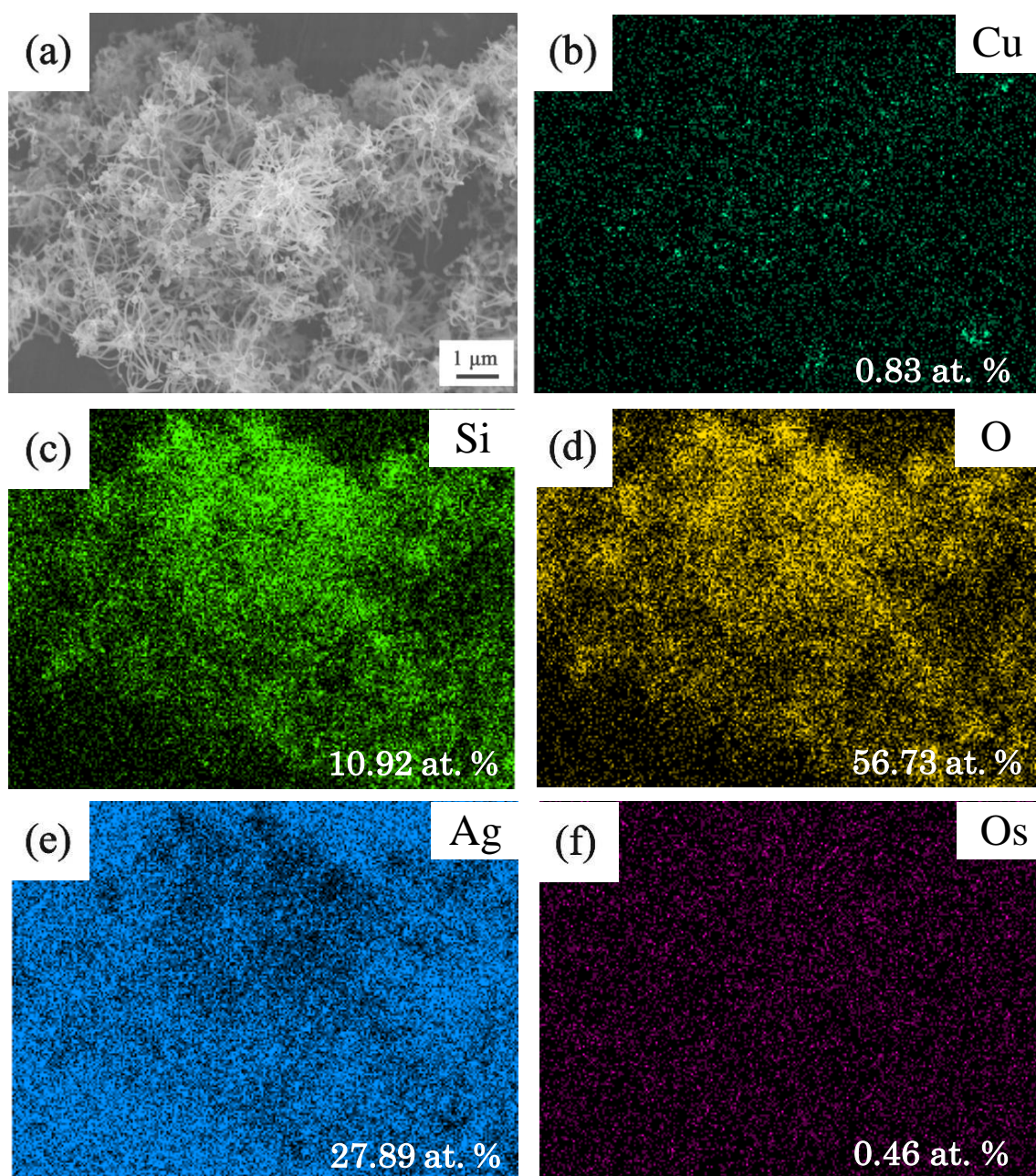


図 3.2 酸化銅(Ⅱ)を用いて得られた生成物

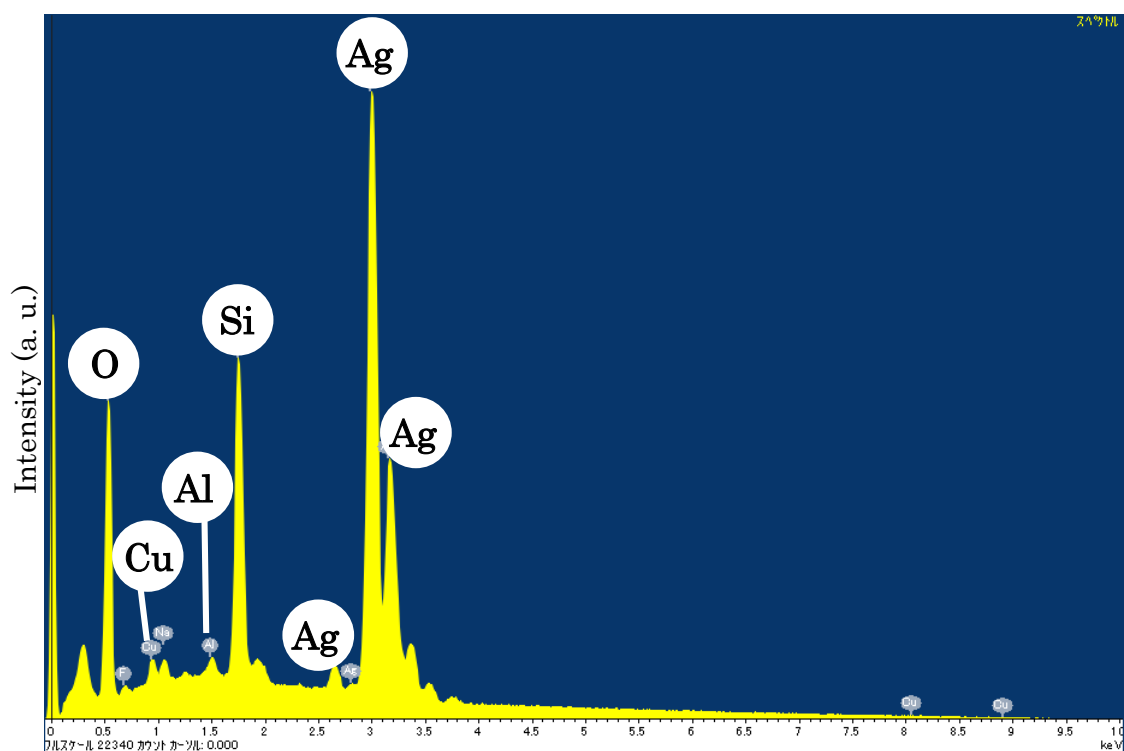


図 3.3 酸化銅(II)を用いて得られた生成物の元素マッピング

生成物をエタノールに分散させて銀板に滴下し、SEM 観察および EDX による元素マッピングを行った。図 3.2(a)からワイヤー状生成物が観察でき、先端に球状粒子を有していることがわかった。これは第 2 章図 2.3(c)のワイヤー状生成物と同様の形状であった。また元素マッピングからは主にシリコンと酸素、微量の銅が検出された。Ag は生成物を載せた銀板、Al は SEM ステージ由来で、Os は不均一帯電抑制のために生成物表面にコーティングを行ったためそれぞれ検出された。それぞれの元素マッピングの右下に原子数濃度を示した。銅の原子数濃度はごく微量で、ワイヤーが形成される際に取り込まれたと考えられる。主な組成はシリコンと酸素で原子数濃度はそれぞれ 10.92% と 56.73%であった。しかし、シリコンに比べ酸素の割合が高い。これは銀板に滴下した際、エタノールを用いたため、銀板表面もしくは SiO_x ナノワイヤーの表面に酸素が吸着されたことで検出されたと考えられる。

3.3.3 TEM 観察

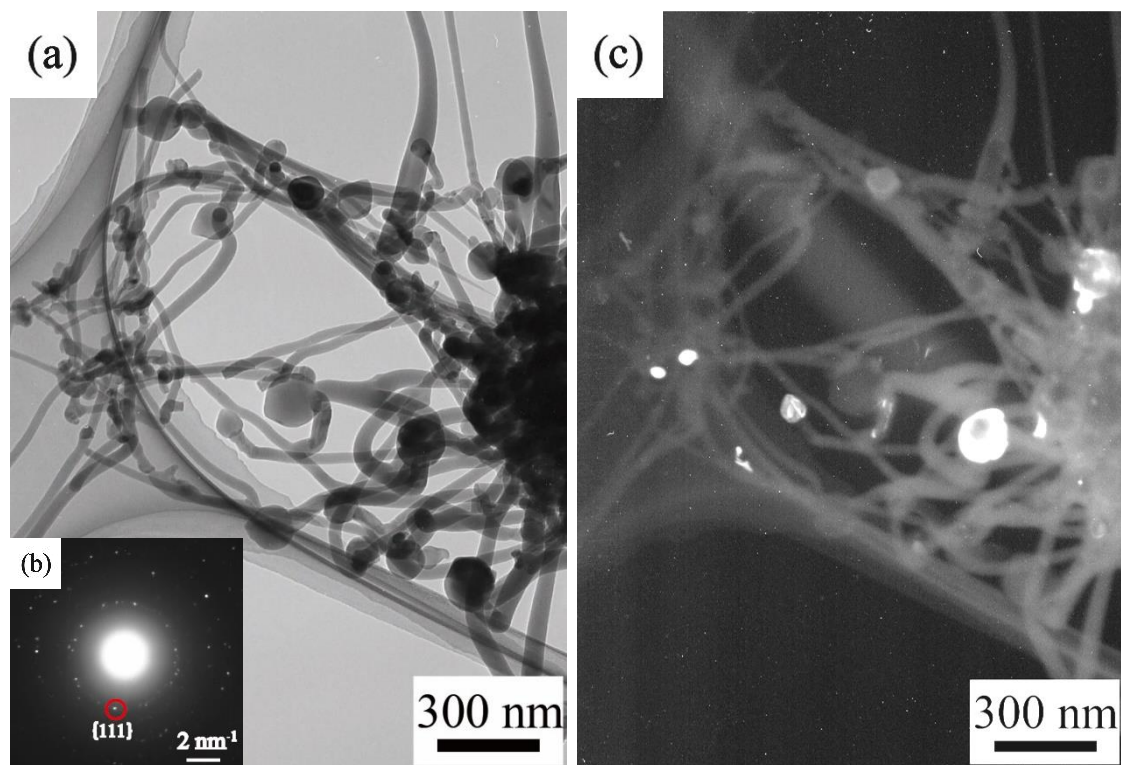


図 3.4 酸化銅(Ⅱ)を用いて得られた生成物の(a)TEM 像、(b)制限視野回折、(c)暗視野像

図 3.4 に酸化銅(Ⅱ)を用いて得られた生成物の TEM 像、制限視野回折、暗視野像を示した。図 3.4(a)の TEM 像からは、直径 30-60 nm のワイヤー状生成物が見られ、先端には球状粒子が存在していた。図 3.4 (b) の制限視野回折からは、結晶性 Si(111)、Si(022)、Si(113)および Si(004)に起因する回折点がそれぞれ見られ、赤丸のついた Si(111)に等価な回折点から図 3.4(c)の暗視野像を結像した。暗視野像からは、先端粒子がワイヤー部分に比べ明るく映っており、結晶性シリコンであることが示唆される。

このことから、ワイヤー状生成物の先端粒子は結晶性シリコンを有していることがわかった。

3.3.4 ラマン分光測定

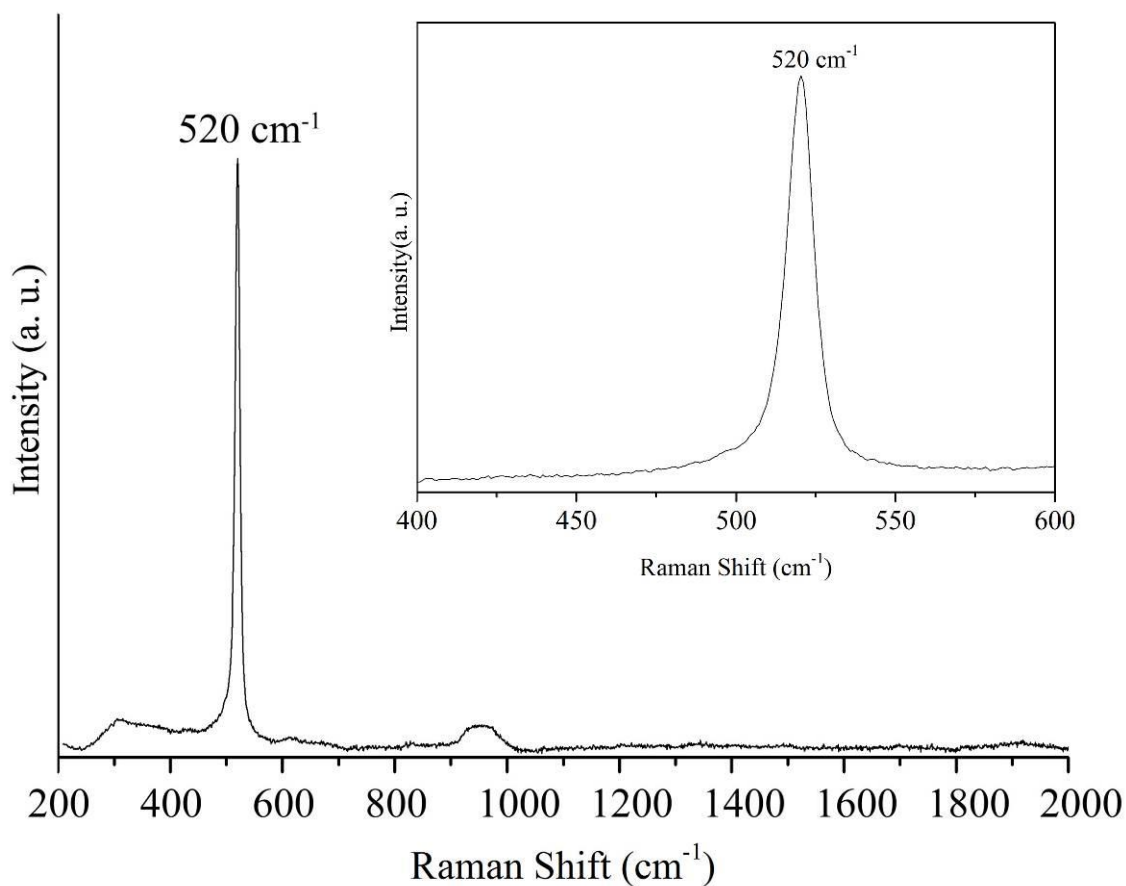


図 3.5 酸化銅(Ⅱ)粉末を用いて作製したワイヤー状生成物のラマンスペクトル

図 3.5 にワイヤー状生成物のラマンスペクトルを示した。結晶性 Si-Si に起因するにシャープなピーク(520 cm^{-1})が見られた。この結果と図 3.4 (b)の SAED パターン、図 3.4 (c)の暗視野像から先端粒子は結晶性のシリコンであることが示唆される。この結果は、 3 mol/L の硝酸銅を用いた生成物のラマンスペクトルとも一致し、同様の組成であることがわかった。

3.4 考察

3.4.1 SiO_x ナノワイヤーが成長するための酸化銅(Ⅰ)と酸化銅(Ⅱ)の関係性

図 3.6 より酸化銅(Ⅱ)は温度と平衡酸素圧に応じて式 1 の酸化銅(Ⅰ)に還元が起こる [17]。今回の実験では、反応温度が約 900℃、雰囲気ガスは Ar を用いているため、図 3.6 より酸化銅(Ⅰ)に還元されると考えられる。酸化銅(Ⅱ)の還元反応では酸素が供給される。しかし、酸化銅(Ⅰ)を用いた試料の熱処理では供給されないため、SiO_x ナノワイヤーが成長しなかったと考えられる。

600-1050℃で起こる反応

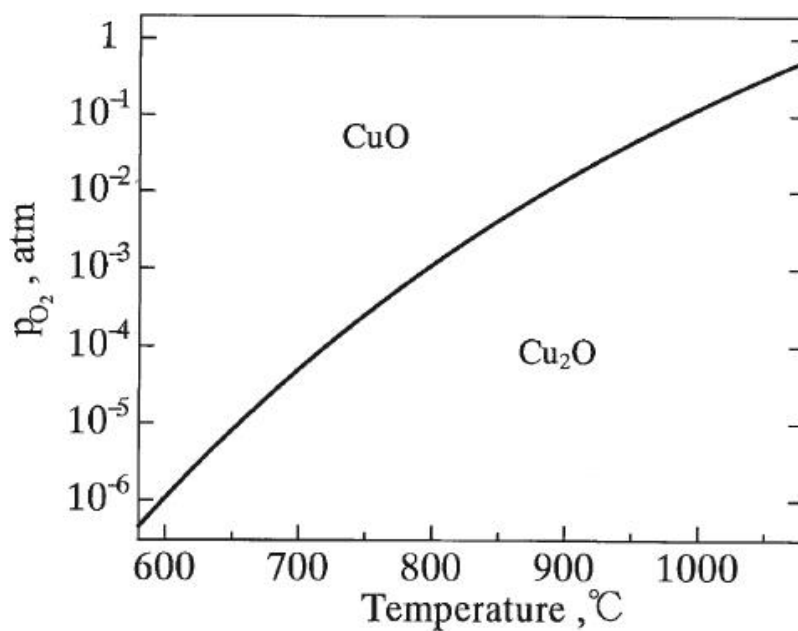
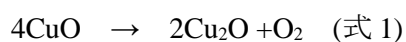


図 3.6 温度に対する Cu₂O-CuO 平衡酸素圧
Y. Zhu et al., *Oxidation of Metals*, 62, 207 (2004)より引用

3.4.2 ナノワイヤー成長過程の考察

提案する成長機構は実験結果および図 3.6 の Cu_2O - CuO 平衡酸素圧より考察した。反応時の実験条件は、温度約 900°C 、雰囲気ガス Ar である。図 3.6 より、この条件では酸化銅(II)から酸化銅(I)への還元反応が起こる。一方、シリコンは酸化物として安定なため、酸化され SiO_2 を形成しやすい。図 3.1 の発光を伴う反応はシリコンの酸化によって生じていると考えられる。また時間経過により発光量が異なるため、急激な酸化反応と還元反応が連鎖的に生じていると考えた。そこで図 3.7 の成長機構を提案した。

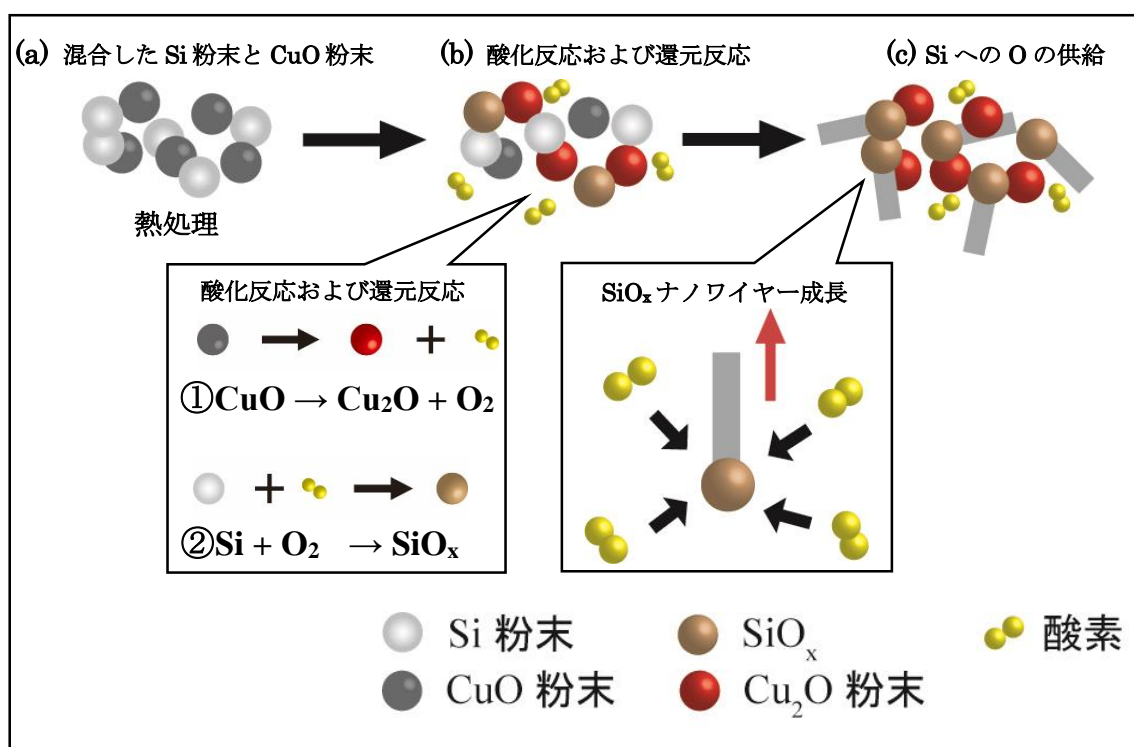


図 3.7 SiO_x ナノワイヤーの成長機構

図 3.7 に SiO_x ナノワイヤーの成長機構を示した。 900°C 付近までは図 3.7(a)に示したようにシリコン粉末と酸化銅(II)粉末が存在する。 900°C 付近の急激な反応により図 3.7(b)①と②の反応が連鎖的に生じる。図 3.7(c)で酸素がシリコンに過剰に供給され、 SiO_x ナノワイヤーが成長する。反応開始時は、一部分で起こり、その後温度上昇によって反応が促進されたため、短時間でナノワイヤーが形成されたと考えられる。また、 SiO_2 は酸化銅(I)よりも酸化物として安定である。そのため酸化銅(I)は一部還元され、銅が生成すると考えられる。

3.5 まとめ

・第2章で酸化銅(II)が反応に関与していることが考えられたため、本章では試料に酸化銅(I)粉末もしくは酸化銅(II)粉末と、シリコン粉末を用いて熱処理を行った。

・反応中の様子から、第2章で述べた硝酸銅水溶液を用いた実験と同様の反応が見られた。このことから、酸化銅(II)が反応に関与していることが確認できた。

・酸化銅(II)は3.4.1で述べたように平衡酸素圧と温度に起因して酸化銅(I)に還元されることを示している。シリコン粉末と酸化銅(II)粉末を混合して加熱すると900℃前後で酸化銅(II)の還元により脱離した酸素がシリコンに供給されて、 SiO_x ナノワイヤーの成長が温度上昇とともに連鎖的に生じたと考えられる。また、温度上昇により、酸化銅(II)がより還元されやすくなり、シリコンへの酸素供給量が増えて反応の促進も起こったため急速に SiO_x ナノワイヤーが成長したと考えられる。

・本研究において SiO_x ナノワイヤーは、酸化銅(II)とシリコンの急激な酸化反応と還元反応によって生じ、酸化銅(II)は酸素供給源となっていることがわかった。

・金やニッケルなどの金属を触媒として用いる研究例は多く報告されているが、ワイヤーの先端に不純物となる触媒が残留する。本研究では SiO_x ナノワイヤー作製の際、酸素供給源として酸化銅(II)を用いることで、ワイヤー中もしくは先端粒子にほとんど不純物(シリコン以外)を含まない作製法を見出した。簡易に作製でき、不純物の少ない SiO_x ナノワイヤーはリチウムイオン二次電池負極材料などのデバイスへの応用の際、特性劣化を抑制できると考えられる。

第 4 章

SiO_x ナノワイヤーを負極材料に用いた電池特性評価

4.1 序論

当研究室では第 1 章で述べたように、シリコン粉末をリチウムイオン二次電池負極材料に用いて電池特性評価を行った。しかし、図 1.11(a)で示したように 10 サイクルを超えてから急激に可逆容量の低下が見られ、50 サイクル後は初期の半分以下の容量維持率となった。その原因の一つが体積変化による負極の構造破壊が挙げられる。シリコン材料を用いた負極が充放電によって体積膨張、収縮を繰り返して構造破壊や集電体からの剥離が生じる。一般的には負極材料をナノスケール化することで体積膨張、収縮が緩和されるという報告例がある。

本研究で作製した SiO_x ナノワイヤーは直径 30-60 nm で、先端粒子に不純物を含んでいないため、応用の一つとしてリチウムイオン二次電池負極へ用いることで性能の向上が期待できる。

4.2 実験

熱処理により作製した SiO_x ナノワイヤーをリチウムイオン二次電池負極材料として特性評価を行った。

4.2.1 負極の作製

活物質は SiO_x ナノワイヤー(60 wt%)、導電助材にアセチレンブラック(20 wt%)、バインダーにポリイミド(20 wt%)を用いて N メチル 2 ピロリドンに入れて攪拌した。スラリー状にした負極材料を銅箔に塗布した後、乾燥させて負極の形状(直径 12 mm)にカットした。その後、約 2 t の圧力でプレスし、350°C で 1 時間減圧乾燥を行ったものを電極とした。

4.2.2 コインセルの作製

CR2032 型のコインセルを用いて充放電を行った。Ar ガスを満たしたグローブボックス内で図 4.1 の模式図のようにコインセルを組み立てた。

4.2.3 サイクル特性評価およびレート特性評価

コインセル組み立て後、240 分置いてから電池特性評価を行った。サイクル特性は室温にて C レートを C/20、サイクル回数を 50 サイクルに設定し、動作電位を 20-1500 mV とした。また、レート性能はレート速度を C/20、C/10、C/2、C、C/20 に設定し、動作電位を 20-1500 mV とした。Li イオンが活物質から脱離する過程の容量を充電容量、Li イオンが活物質へ挿入される過程の容量を放電容量とした。

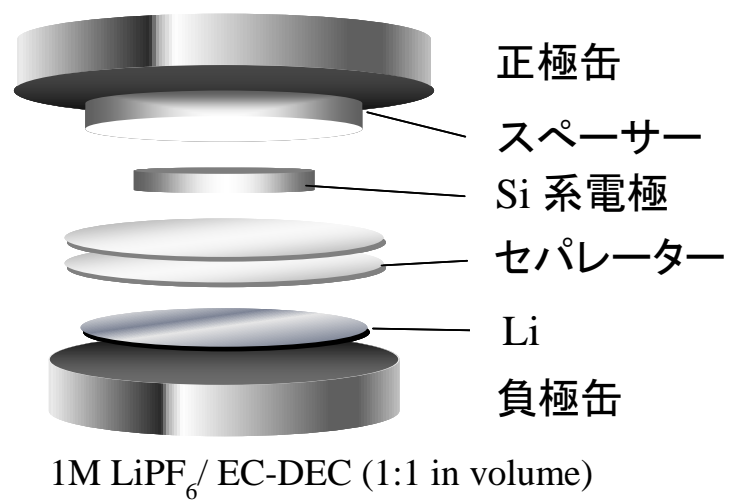


図 4.1 電池特性評価に用いた CR2032 型コインセル

4.3 結果

4.3.1 サイクル特性評価

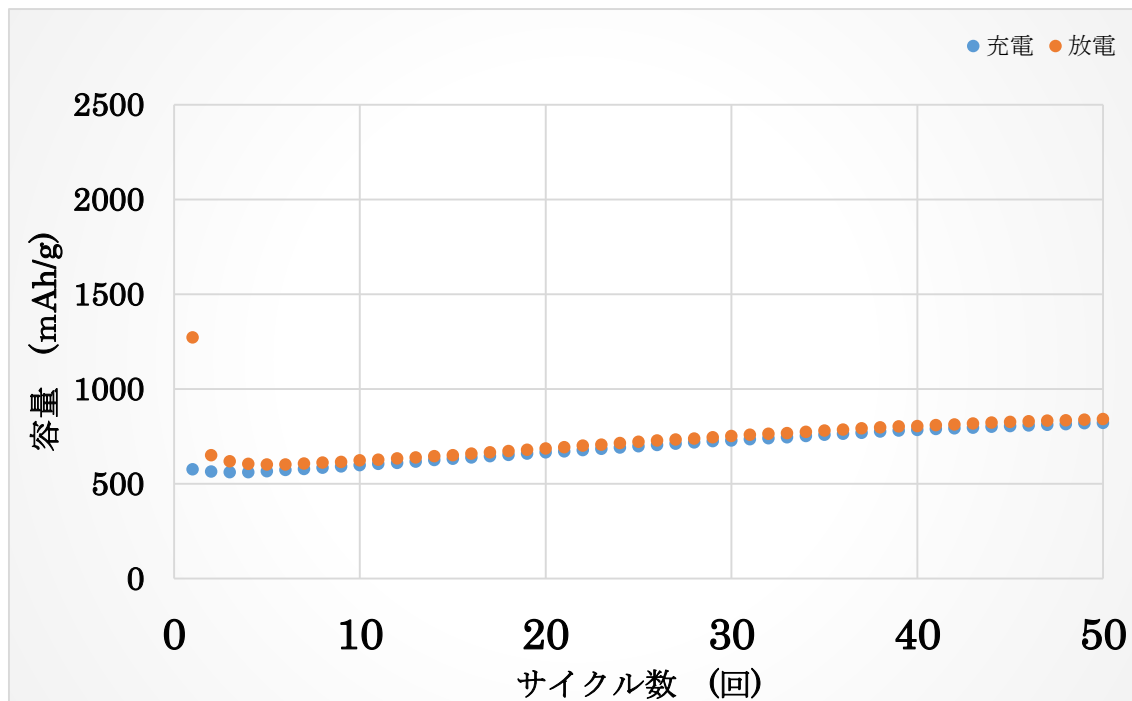


図 4.2 SiO_x ナノワイヤーを負極材料に用いたサイクル特性(レート速度 C/20)

図 4.2 に負極のサイクル特性評価を示した。初期のサイクルにおいて放電容量は 1271 mAh/g、充電容量(可逆容量)は 565 mAh/g、クーロン効率(充電容量/放電容量 \times 100)は 45.4%であり、大きな不可逆容量を示した。この原因は、 SiO_x ナノワイヤーとリチウムの反応が考えられる。初期の反応で、 SiO_x はリチウムと反応し Li_2O や LiF 、 Li_2CO_3 などの酸化膜および SEI(固体電解質界面)を形成することでリチウムが消費されるため、容量の減少が起こった。しかし、表面に膜が形成されてリチウムの消費が抑制されたため、2 サイクル目は不可逆容量が減少し、放電容量は 650 mAh/g、充電容量は 564 mAh/g、クーロン効率は 86.9%であった。そして 50 サイクル目では、放電容量が 841 mAh/g、充電容量が 821 mAh/g と安定しており、97.7%の高いクーロン効率を示した。 SiO_x ナノワイヤーを負極に用いたことで、表面に酸化膜が緩衝材となり構造破壊が抑制され良好なサイクル特性を示したと考えられる。

4.3.2 レート特性評価

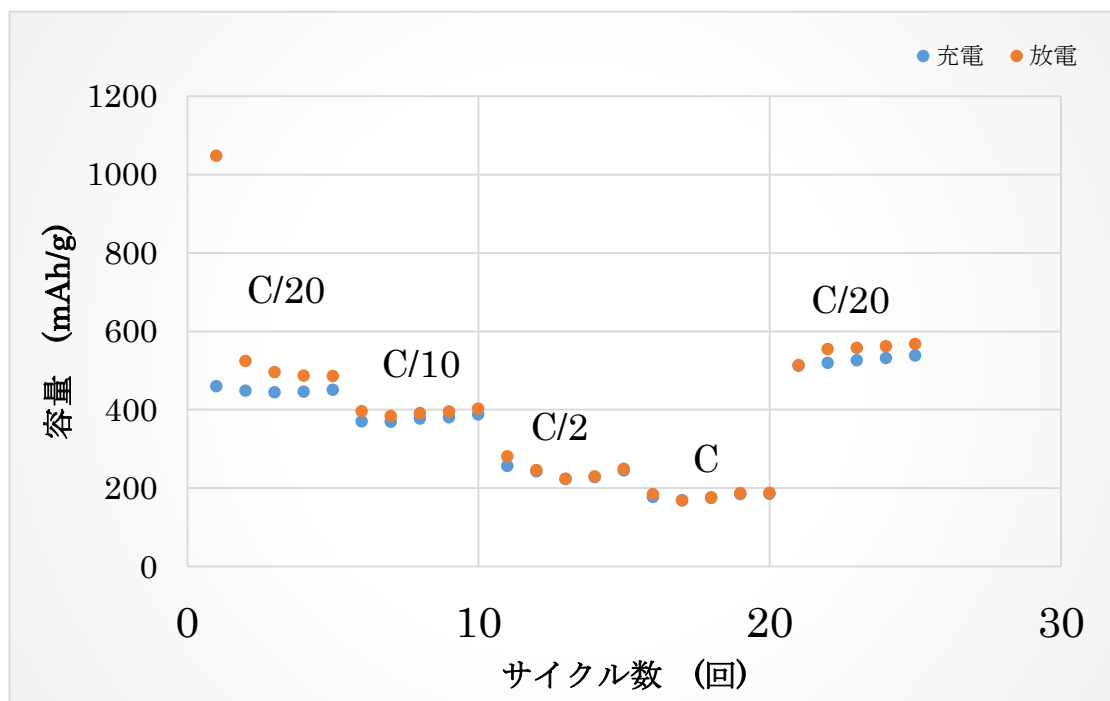


図 4.3 SiO_x ナノワイヤーを負極に用いたレート特性評価(レート速度 C/20、C/10、C/2、C、C/20 を各 5 サイクルずつ)

図 4.3 に負極のレート特性評価を示した。レート速度は C/20、C/10、C/2、C、C/20 の順に各 5 サイクルずつ行った。サイクル特性評価と同様に、初期の充放電では大きな不可逆容量を示し、放電容量は 1048 mAh/g、充電容量は 460 mAh/g、クーロン効率は 43.9% であった。3-5 サイクル目はレート特性が安定し、約 90% のクーロン効率を示した。6 サイクル目からはレート速度を C/10 にした。そのため、容量が少し減少したが、7-10 サイクル目は約 96% の容量維持率を示した。C/2 のレート速度では 12-14 サイクル目で約 99% のクーロン効率を示した。レート速度 C においても大きな可逆容量の減少は見られず、17-20 サイクル目で約 99% のクーロン効率となった。その後、レート速度を C/20 に下げて充放電を行ったところ、2-5 サイクル目よりも高い可逆容量となっており、21-25 サイクル目で容量の減少は見られなかった。

これらの結果から、初期の数サイクルで負極表面に緩衝材となる酸化膜が形成され、構造破壊による負極材料との反応を防ぐことができ、安定したレート性能を示したと考えられる。また、レート速度が C/2、C のなるにつれて、高いクーロン効率となり、容量は低い、高速充放電を行っても負極は破壊されにくいことが示唆される。

4.3.3 リチウムイオン二次電池負極表面の観察(光学写真)

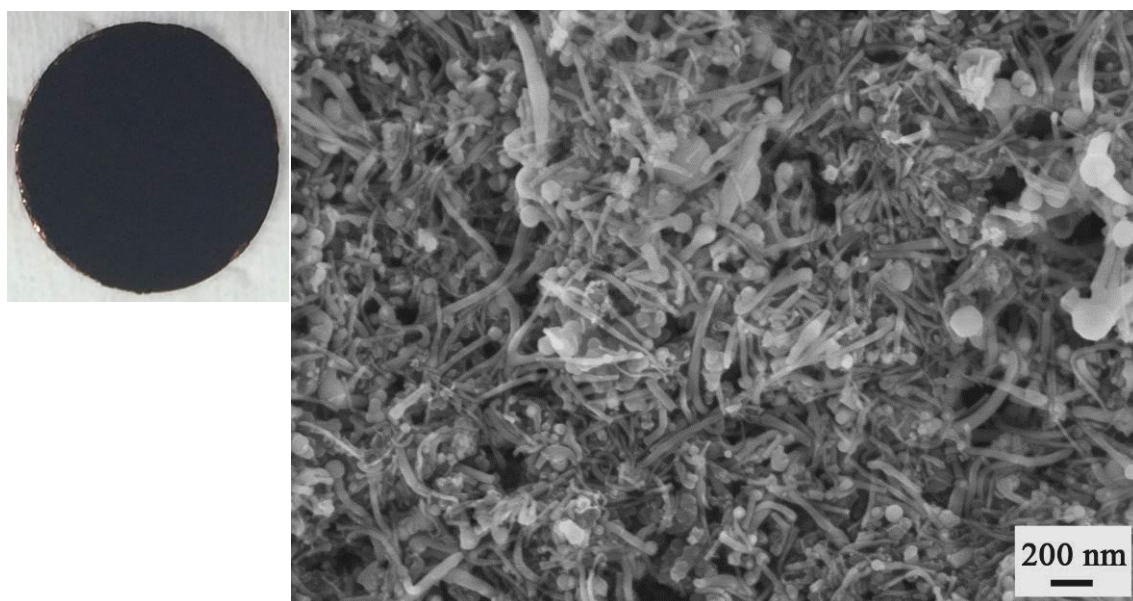


図 4.4 電池特性評価前の負極の(a)光学写真、(b)表面の SEM 像

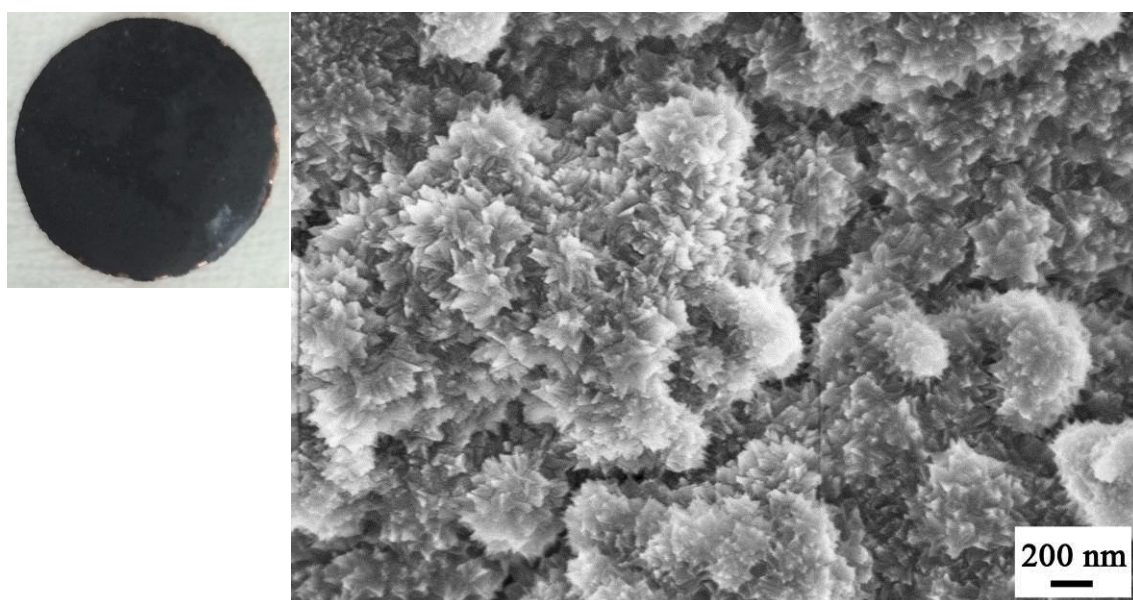


図 4.5 サイクル特性評価後(サイクル数 50 回)の負極の(a)光学写真、(b)表面の SEM 像

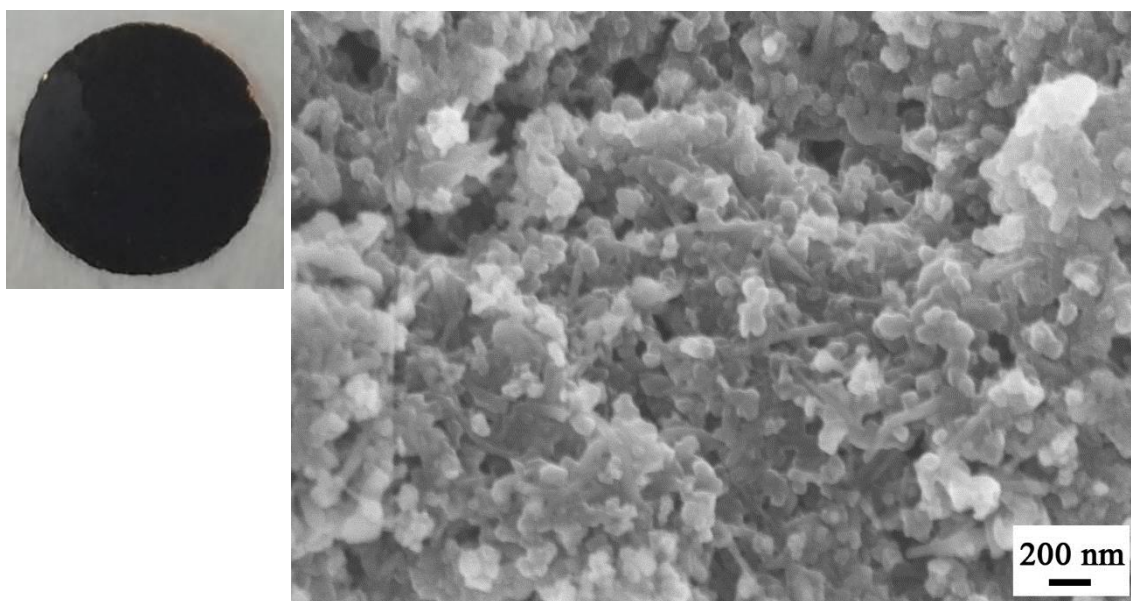


図 4.6 レート特性評価後(レート速度 C/20、C/10、C/2、C、C/20 を各 5 サイクルずつ)の負極の(a)光学写真、(b)表面の SEM 像

図 4.4(a)、4.5(a)、4.6(a)の光学写真を比較すると、サイクル特性評価およびレート特性評価を行った後も集電体から活物質が剥がれ落ちることはなく、良好な状態を保っていた。ナノ構造化することで、負極材料の構造破壊が抑制され、集電体からの剥離が起こりづらくなったと考えられる。また、図 4.4(b)の SEM 像では負極表面に SiO_x ナノワイヤーが全体に見られた。ワイヤーとワイヤーの間に空間が存在し、これにより充放電で生じる体積変化を緩和するための空隙となったと考えられる。

図 4.5(b)はサイクル特性評価を行った後、コインセルから取り出した負極の SEM 像である。表面に針状の構造体が形成され、充放電前の電極に見られたワイヤー状の構造体は見られなかった。このことから、 SiO_x ナノワイヤーは充放電により、電解液もしくはリチウムとの反応によって構造変化したものと考えられる。

図 4.6(b)はレート特性評価を行った後、コインセルから取り出した負極である。SEM 像から、ワイヤー状の構造体が観察でき、図 4.5(b)とは表面の構造が異なっていた。サイクル特性ではレート速度 C/20、50 サイクル充放電を行った。しかし、レート特性では 25 サイクル充放電を行い、さらに、レート速度を C/20 から C まで変化させて測定した。充放電の速度を速めたことで、 SiO_x ナノワイヤーのリチオ化、脱リチオ化の挙動が異なった。そのため、毎回のレート特性ですべての活物質がリチオ化されなかったため、未反応の部分がワイヤー状に残ったと考えられる。

4.3.4 サイクル特性評価に用いた負極の XPS による解析

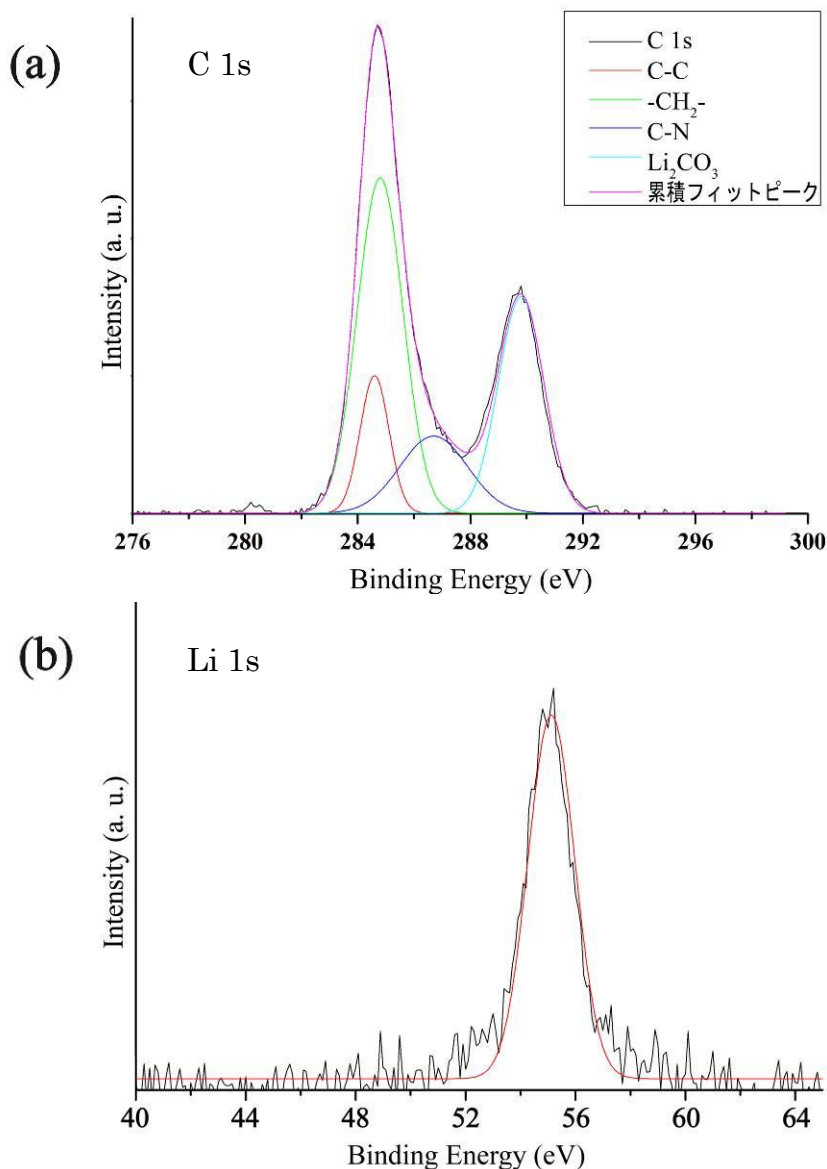


図 4.7 サイクル特性評価後(50 サイクル)の負極表面の XPS 測定(a)C 1s、(b)Li 1s

サイクル特性評価後の負極の XPS 測定を行った。C 1s の結果をピーク分離したところ、図 4.7(a)に示した C-C、-CH₂-、C-N、Li₂CO₃ に起因するピークが見られた。284.6°付近の C-C のピークは導電助材のアセチレンブラック、284.7°付近の -CH₂- のピークと、286.7°付近の C-N のピークはポリイミドにそれぞれ起因すると考えられる。289.8°付近の Li₂CO₃ のピークと図 4.7(b)の Li 1s のピークから SiO_x ナノワイヤーと Li の反応により形成された酸化膜であると考えられる。これらの結果から、図 4.5(b)の針状構造体は表面に形成された Li₂CO₃ であると考えられる。

4.4 まとめ

第 2 章で硝酸銅水溶液とシリコン粉末を用いて作製した SiO_x ナノワイヤーの電池特性評価を行った。

- ・サイクル性能から、初期のサイクルで可逆容量の減少が見られ、クーロン効率は 45.4% であった。2 サイクル目以降は次第にサイクル特性が安定し、50 サイクル目のクーロン効率は 99.7% で 2 サイクル目の可逆容量よりも増加した。

- ・レート特性において、レート速度を C/20 から C まで上げて測定を行った。それぞれのレート速度で容量維持率はほとんど下がることなく、安定した性能を示した。クーロン効率はレート速度が C の時が最も高い値を示したため、高速充電にも耐えられる負極材料であることが示唆される。その後、C/20 のレート速度でも安定した可逆容量を示し、構造破壊が抑制されていると考えられる。

- ・サイクル特性とレート特性から、初期のサイクルで可逆容量が減少した。これは表面に SEI や酸化膜が形成され、充放電中の負極の体積変化による構造破壊で活物質が電解液にさらされることなくリチウムの挿入/脱離を可能にしていると考えられる。

- ・SEM 観察から、充放電前に見られた SiO_x ナノワイヤーはサイクル特性評価後の負極には確認できず、針状の構造体が見られた。レート特性評価後の負極表面からはワイヤー状生成物がかろうじて形を保っているが、粒子状生成物が多く見られた。 SiO_x ナノワイヤーは充放電を行うことで、一次元構造を保ち続けるのではなく、より安定な構造体に変化していることがわかった。

- ・負極表面の XPS スペクトルから、 C_{1s} と Li_{1s} から Li_2CO_3 に起因するピークが見られ、表面の組成は主に Li_2CO_3 であることがわかった。この Li_2CO_3 で負極表面が覆われることで、リチオ化、脱リチオ化による体積変化が緩和され、長寿命化が期待できる。

第 5 章

シリコン粉末を負極材料に用いた電池特性評価

5.1 序論

第 4 章の SiO_x ナノワイヤーを負極に用いた電池特性評価と比較するため、原料のシリコン粉末の電池特性評価を行った。その際に、体積膨張による構造破壊抑制のため、シリコン粉末の表面にカーボンコーティングを行った。

5.2 実験

キンセイマティック社製シリコン粉末(平均粒径 500 nm)をリチウムイオン二次電池負極材料として特性評価を行った。

5.2.1 シリコン粉末のカーボンコーティング

リチウムイオン二次電池の性能向上のため、化学気相蒸着(CVD)法により図 5.1 の装置を用いてシリコン粉末表面にカーボンコーティングを行った。シリコン粉末を 0.5 g 量りとり、燃焼ボートに載せ電気炉に設置した。電気炉の温度を 1000°C にセットした後、Ar ガスを 300 mL/min 流し昇温させた。 1000°C に達したら、数分間アニーリングを行った後炭素源を導入した。炭素源のエタノールは恒温槽で 35°C にし、ロータリーポンプで減圧しながら 5 分間流し続けた。5 分後、炭素源の導入を止め、Ar を流しながら電気炉を室温まで冷却し回収した試料をリチウムイオン二次電池負極材料の活物質とした。

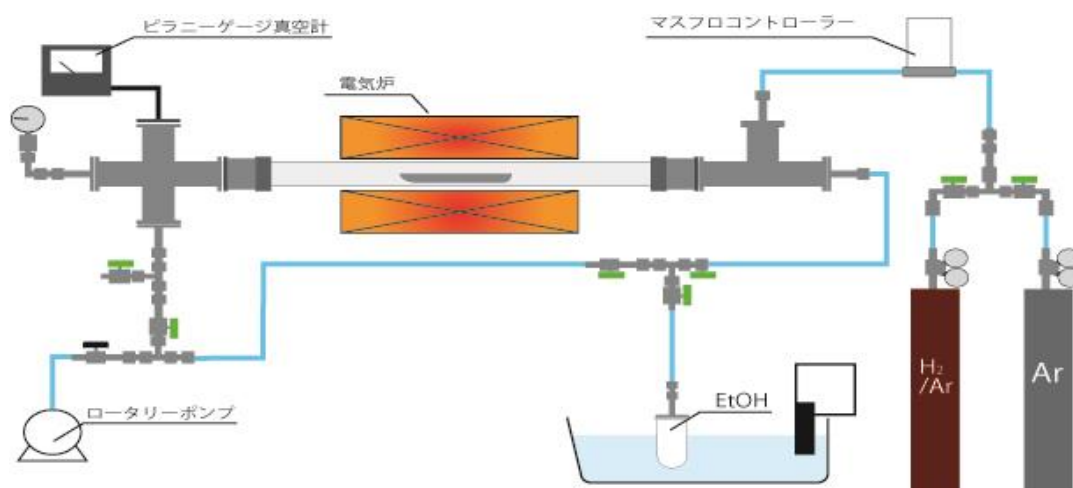


図 5.1 CVD 装置

5.2.2 負極の作製

活物質に 5.2.1 でカーボンコーティングしたシリコン粉末を用い、4.2.1 と同様の条件で負極を作製した。

5.2.3 コインセルの作製

CR2032 型のコインセルを用いて 4.2.2 と同様に充放電を行った。

5.2.4 サイクル特性評価およびレート特性評価

4.2.3 と同様にコインセル組み立て、同じ条件で測定を行った。

5.3 結果

5.3.1 サイクル特性評価

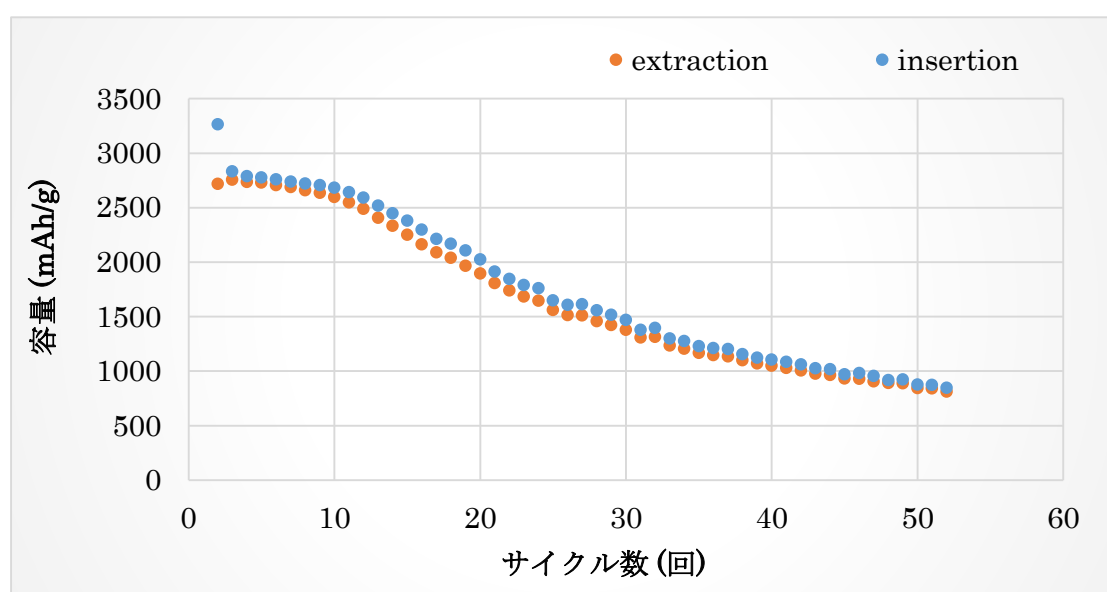


図 5.2 シリコン粉末を負極材料に用いたサイクル特性(レート速度 C/20)

図 5.2 のサイクル特性から初期のサイクルでは充電容量 3263 mAh/g、放電容量 2716 mAh/g の高い容量を示した。2 サイクル目も充電容量 2831 mAh/g、放電容量 2753 mAh/g、クーロン効率 97.2% と良好な値となった。しかし、10 サイクルを超えると急激に容量が低下し、50 サイクルでは充電容量 872 mAh/g、放電容量 839 mAh/g となり、初期の約 1/3 の容量維持率となった。

5.3.2 レート特性評価

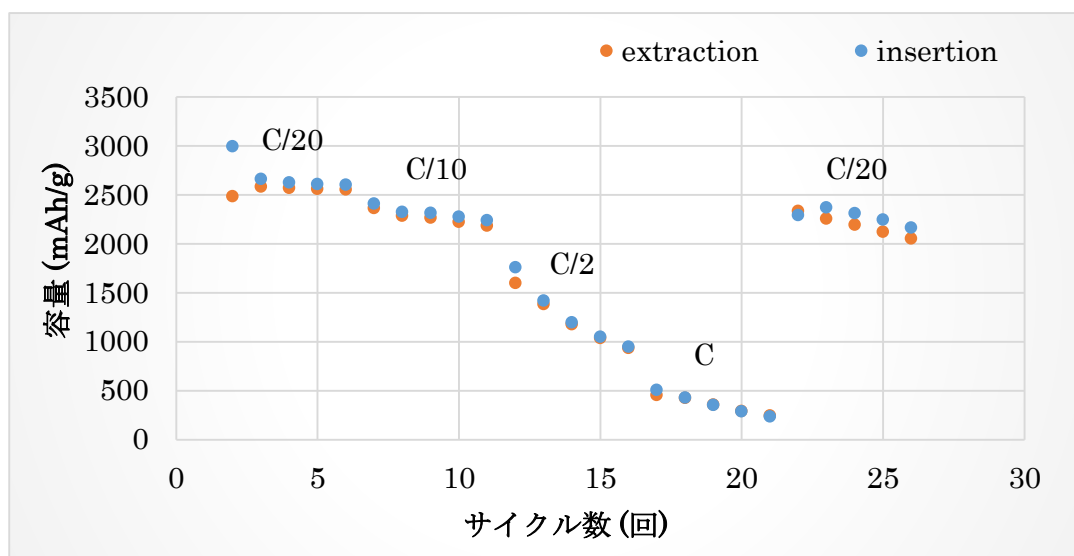


図 5.3 にシリコン粉末を負極に用いたレート特性評価(レート速度 C/20、C/10、C/2、C、C/20 を各 5 サイクルずつ)

図 5.3 にシリコン粉末を負極に用いたレート特性評価を示した。C/20(2-5 サイクル)では良好な容量維持を示したが、C/10(6-10 サイクル)、C/2(11-15 サイクル)、C(16-20 サイクル)では急激な容量の低下が見られた。その後、C/20(21-25 サイクル)にレート速度を下げると約 2300 mAh/g の容量を示した。この結果から、サイクルを繰り返すことで性能の低下が見られた。

5.4 まとめ

- ・サイクル特性より、50 サイクルまでに容量の急激な低下が見られた。カーボンコーティングを行うだけでは体積膨張を緩和できず、構造破壊により性能が低下したと考えられる。
- ・レート性能より、C/2、C のレート速度において急激な容量の低下が見られた。このことから、表面にカーボンコーティングを行っても、負極は高速充放電に耐えられないことがわかった。
- ・シリコン粉末の粒径は約 500 nm と大きいため、構造破壊が起こり性能の低下が生じたと考えられる。
- ・サイクル性能およびレート性能は SiO_x ナノワイヤーを用いた電池特性評価に比べ、急激な劣化が見られた。

参考文献

- [1] X. Liu *et al.*, *ACS Nano*, 6(2), 1522 (2012)
- [2] D. Yu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 3076 (1998)
- [3] M. Zhang *et al.*, *J. Mater. Sci.*, 18, 1911 (1999)
- [4] C. Liang *et al.*, *J. Non. Cryst.*, 277, 63 (2000)
- [5] L. Yuguo *et al.*, *Journal of Semiconductors*, 32, 2, (2011)
- [6] Y. Wang *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 12, 651 (2002)
- [7] G. Meng *et al.*, *Appl. Phys. A*, 76, 119 (2003)
- [8] S. Sun *et al.*, *Solid state Commun.*, 128, 287 (2003)
- [9] Y. Lai *et al.*, *Appl. Phys. A*, 94, 357 (2009)
- [10] Y. Zhang *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 233, 803 (2001).
- [11] J. Tarascon and M. Armand *et al.*, *Nature*, 414, 359 (2001)
- [12] J. Yang *et al.*, *Solid State Ionics*, 152, 125 (2002)
- [13] T. Zhang *et al.*, *Electrochem. Commun.*, 9, 886 (2007)
- [14] J. Wang *et al.*, *J. Power Sources*, 6, 4811 (2011)
- [15] S. Yoo *et al.*, *ChemSusChem*, 6, 1153 (2013)
- [16] E. Quiroga-Gonzalez *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 255 (2014)
- [17] Y. Zhu *et al.*, *Oxidation of Metals*, 62, 207 (2004)

謝辞

本研究を進めるにあたって小海文夫教授ならびに小塩明助教には多大なるご指導、ご鞭撻を頂き深く感謝します。また、本研究室の技術職員の平山かほるさんならびに事務員の吉田智恵子さんにも大変お世話になりました。

学位論文作成にあたって、電気電子工学専攻の佐藤英樹准教授には、査読ならびにご指導していただき深く感謝しております。

エネルギー変換化学研究室の皆さまには、SEM ならびにラマン分光器を使わせていただきましたことを感謝しております。また、今西誠之教授、堀場達雄教授、松井雅樹准教授、平野敦助教、斯琴博士には電池特性評価を行わせていただくにあたり、丁寧にご指導いただき深く感謝しております。

医学部電子顕微鏡センター技術専門員の小川寛さんにはTEM やオスミウムコーターを使わせていただくにあたり大変お世話になりました。

研究室メンバーの博士1年の秦野さん、同修士2年の松本君、小崎君、片山君には研究を進めるにあたって多くの助言をいただきました。また、学部4年の富野君、東さん、小川君、小柳津君、上谷君、下垣君、平岩君、村田さん、松田さん、卒業された多くの方々にもお世話になりました。ありがとうございました。特に富野君には、研究を進めるにあたり、サポートしていただき、深く感謝しています。

ご迷惑をおかけすることもありましたが、皆さんのおかげで、この3年間の研究室生活が充実したものとなりました。この貴重な経験を今後の社会生活においても役立てていきたいと思います。

平成28年2月 吉日
増田 翔