

sPFE によるシリコンナノロッド連続生成と LIB 負極特性

Continuous Growth of Silicon Nanorods by Plasma Flash Evaporation and Their Lithium-ion Battery Anode Feasibilities

東大院工¹, 島根産技センター², °田中 章裕¹, 太田 遼至¹, 道垣内 将司², 神原 淳¹

The Univ. of Tokyo¹, Shimane Inst. for Ind. Tech.², °Akihiro Tanaka¹, Ryoshi Ohta¹,

Masashi Dougakiuchi², Makoto Kambara¹

E-mail: mkambara@plasma.t.u-tokyo.ac.jp

1. 序論

高い理論容量を持つ Si は、次世代リチウムイオン電池(LIB)の負極材料として注目されている。しかし、充放電に際しての Si の異方的な Li 合金化に伴う体積膨張・収縮に起因して活物質が粉砕され、導電性が低下するという課題を抱える。この課題に対して、Si のナノワイヤ化により、導電性ネットワークを維持してサイクル安定性を向上させる解決法が提唱されている [1]。既往のナノワイヤ生成は、熔融状態の触媒と気相 Si の共存環境下で、Si がワイヤ状に成長する VLS 機構に基づく [2]。触媒として働く、Si と共晶反応を示す金属元素の融点は、平衡安定状態で Si の融点よりも著しく低いいため、VLS 成長要件を満たすためには、高価なモノシランガスの利用が必須となる。したがって作製プロセスは、別途準備した熔融状態の触媒粒子に対して CVD を行う、バッチ式とならざるを得ない。そこで、より安価な粉体を Si と触媒の原料として連続供給する、高速な作製プロセスの実現のため、separate-injection plasma flash evaporation (sPFE)を用いた、連続ナノワイヤ成長の可能性を検討した。

2. 実験

Cu は Si と共晶反応を示すだけでなく、負極に混合すると、サイクル安定性の向上が期待できることから、触媒粒子として採用した [3]。

Si 原料粉末は、完全蒸発することを確認済みの条件下で、プラズマ中に投入した。一方 Cu 原料粉末は、熔融状態と Si 蒸気の共存環境を実現するために、プラズマフレームの低温部から投入した。プラズマを水冷粉末捕集器内で急冷し、凝縮過程による生成物を、捕集器の内壁から回収した。

3. 結果と考察

温度が約 700°C の捕集領域において、直径 0.5~2 μm 、長さ 1~10 μm 程度の Si ナノロッド (SiNR)の生成を確認した(Fig.1)。また EDS 解析より、ロッド先端部が Cu_3Si (η)合金相であること、捕集器内のガス流線に沿った Si の核生成ポイントと Cu の熱履歴の算出から、プラズマ中で Cu 液滴と Si 蒸気が共存することが分かった。触媒粒子形成過程を含む SiNR 成長モデルを提案し、実験結果との対比によって、sPFE では従来の VLS 機構に加えて、飛行中 Cu 液滴への気体 Si の溶解と、捕集器内壁での冷却時の方向凝固も SiNR 成長に寄与することが示唆された。また SiNR を含む sPFE 粉末を負極に用いた電池では、アスペクト比が大きいものほど高い充放電容量を示すことが判明した。

4. 結論

PFE により、粉体原料からも SiNR の生成が可能であることが確認された。また成長モデル提案を通じて、SiNR 形状及び成長速度の制御方向性を確認した (Fig.1)。

参考文献

- [1] C. Chan, *et al.*, Nat. Nanotechnol. **3**, 31 (2007).
- [2] V. Schmidt, *et al.*, Adv. Mater. **21**, 2681 (2009).
- [3] M. Kambara *et al.*, Encycl. Plasma Technol. **29**, 93 (2014).

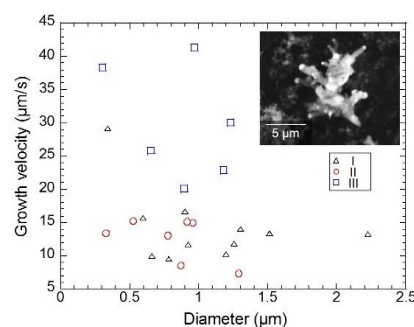


Fig.1 SiNR の SEM 像, 及びロッド成長モデルを基に算出したロッド径に対する成長速度。