

表面自由エネルギー視座による次世代高密度 LIB ナノ粒状負極高安定構造化指針の検討

マテリアル生産科学専攻 生産科学コース
生産プロセス講座 接合界面制御学領域 神原研究室 久徳 空

1. 緒言

電気自動車のバッテリー等に用いられる Li イオン二次電池 (LIB: Lithium-Ion Battery) 用電極は、一般に塗工型プロセスにより作製される。作製工程を図 1 に示す。スラリー化された電極構成材料を集電体金属箔上に塗布し、乾燥、プレスすることで電極化されるが、スラリー中での各材料の分散状態が不均質である場合、電池駆動時の伝導パス不良や、塗布工程における欠陥などの原因となる。特に、次世代高密度電極材料として期待される負極活物質 Si はナノ粒子であり、その

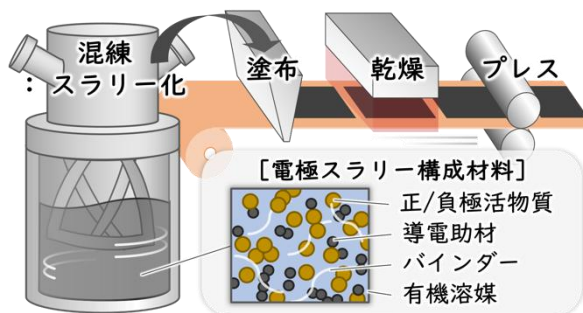


図 1 塗工型電極作製工程

比表面積ゆえに凝集性が高い点や、全固体電池用の硫化物固体電解質の化学安定性による溶媒の制約などにより、均質分散には課題が残る。しかし現状、スラリーのような混相系の分散性を体系的に評価可能な指標および指針は十分に確立されておらず、一般にトライアンドエラー的な溶媒、バインダーの選定による改良が行われる。これに対し、粒子/溶媒界面の親和性の観点から、表面自由エネルギー (SFE: Surface Free Energy) に着目すると、層状二次元材料の液相剥離効率に対する SFE 指標の有用性が報告されており^{1,2)}、粒子分散に対しても同様に SFE 指標の有用性が期待される。また固体の SFE は表面改質などによる変調が可能である点からは、均質分散に向けた SFE 指標による柔軟なアプローチが期待される。ただし現在、ナノ粒子の SFE データは極めて少なく、またナノ粒子の特性の SFE への影響は報告されていない。そこで本研究では、ナノ粒状負極の高安定構造化指針構築を目的とし、その基礎検討としてナノ粒子 SFE の測定より始め、粒子特性の SFE への影響の検討を行った。

2. 実験手法

SFE 測定に用いた Si ナノ粒子はプラズマスプレー物理蒸着法 (PS-PVD: Plasma Spray Physical Vapor Deposition) により作製した。高温プラズマ中で原料を蒸発させ、冷却過程で核生成、粒成長させることでナノ粒子を作製する。本研究では原料粉末供給速度の制御により、平均粒径 150, 50, 20 nm 程度の 3 つのサイズ帯の粒子を作製した。作製された粒子は、酸素分析装置により含有酸素量を、X 線電子分光装置により Si ナノ粒子表面の配位状態を測定した。

SFE は極性成分、分散成分により構成されており、固体の SFE 各成分値の測定は、SFE 成分値が既知である複数の溶媒との接触角をもとに算出される。一般に接触角測定は基板上に滴下された液滴の直接観察により測定されるが、粉体の場合、滴下試験による接触角測定は困難である。そこで本研究では粒子の接触角測定法として、Washburn 法を用いた。図 2 に Washburn 法による粒子接触角測定の概略図を示す。Washburn 法は毛管現象により、液体が粒子充填体内へ浸透する速度をもとに、接触角を測定する手法である。

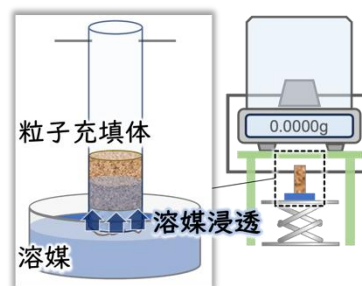


図 2 粒子接触角測定概略図

3. Si ナノ粒子 SFE 測定結果および粒子特性の影響

図 3 に測定された Si ナノ粒子の SFE 各成分値と、Si 基板の HF 処理後大気放置による SFE 各成分値の変化を示す。Si ナノ粒子の SFE は、分散成分値は粒子ごとにばらつきが小さく、極性成分値のばらつきが大きいことが確認された。この極性成分の差異への粒子の特性の影響を検討する上で、まず粒径に着目すると、50 nm 系の粒子の極性成分値が最小であるように粒径のみによる傾向の説明は困難であることが確認された。SFE の粒径依存性は 10 nm 以下で顕著になると推算されており³⁾、そのため、本研究で用いた粒子の粒径による影響は小さかったものと考えられる。ここで Si 基板の SFE の測定事例において、HF 処理によって水素終端された表面が、大気放置時間経過に伴い、Si-O 結合へ置換されることで極性成分値が増加することが報告されており⁴⁾、Si ナノ粒子においても、酸化状態による SFE への影響が考えられる。まず含有酸素量による影響の検討からは、粒子の比表面積増大に伴い含有酸素量は増大しており、全サイズ系の粒子の、極性成分の傾向の説明は困難であった。これに対し、粒子表面の酸化状態による影響の検討のため、X 線電子分光法による測定結果をもとに各配位にピーク分離し、評価を行った。図 4 に、全ての配位に対する Si⁴⁺の割合と SFE 極性成分値との関係を示す。Si⁴⁺の割合の増加に伴う SFE 極性成分値の上昇が確認され、その相関係数は 0.77 であった。これは Si 基板における、表面の Si-O 結合の増加に伴う SFE の変化と同様の傾向であると考えられる。以上より、粒径依存性の小さいと考えられる領域においては、Si ナノ粒子の SFE 極性成分の、表面の Si⁴⁺の配位への依存性が示唆された。

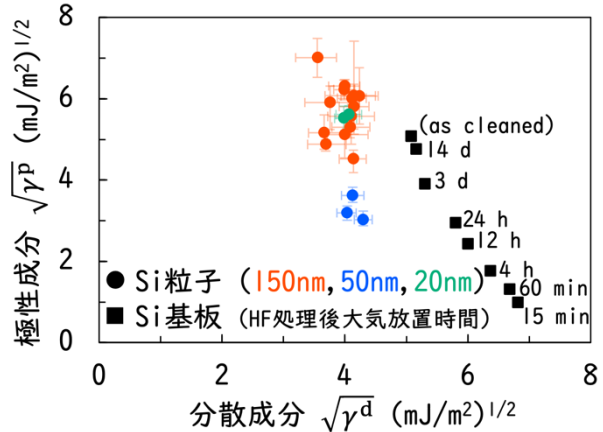


図 3 Si 粒子および Si 基板⁴⁾の SFE 成分値

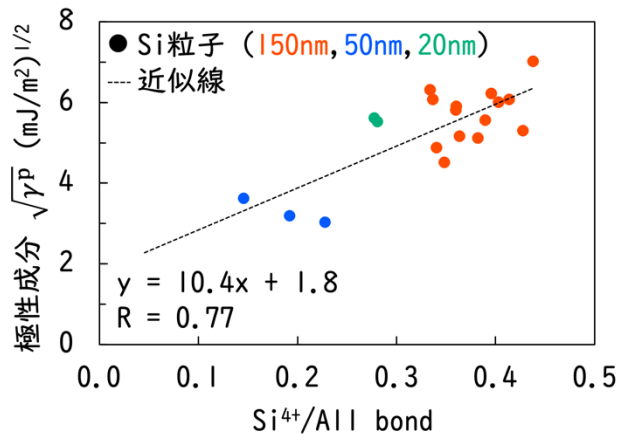


図 4 Si⁴⁺割合と SFE 極性成分の関係

4. 結言

本研究では、ナノ粒状負極の高安定構造化指針構築を目的とし、その基礎検討としてナノ粒子 SFE の測定および粒子特性の SFE への影響の検討を行った。Si ナノ粒子の表面配位状態に依存した SFE の変化からは、SFE 指標での検討を進める上で、表面酸化膜スケールでの制御が求められると推察される。また本研究において測定された SFE により、粒子/液体界面の相互作用の評価が可能となり、電極高安定化に向けたアプローチの検討における一指標となり得ると考える。

参考文献

- 1) J. Shen, et al., Nano Letters, Vol. 15, No. 8 (2015), pp. 5449-5454.
- 2) W. Yu, et al., J. Colloid interface Sci., Vol. 546, (2019), pp. 361-370.
- 3) D. Vollath, et al., Beilstein J. Nanotechnol, Vol. 9, (2018), pp. 2265-2276.
- 4) Akira Kawai, et al., J. Photopolym. Sci. Technol., Vol. 21, No. 6 (2008), pp. 739-740.