



# 次世代高容量Liイオン電池実現に向けた 新規ナノ複合材料の創製

## 1. 研究の目的

本研究の目的は、従来のカーボン材料を大きく凌駕するリチウム(Li)イオン電池電極材に適した物性値を有するナノ複合材料を新規プロセスで実現し、次世代高容量Liイオン電池をブレイクスルーすることにある。1回の充電で500 km以上の長距離走行を可能とする電気自動車の本格的な普及には、現行の2倍以上のエネルギー密度を有する革新的Liイオン電池の開発が必要不可欠であり、電極材料の高容量化は最優先研究課題である。IV族半導体のシリコン材料(Si)は、 $\text{Li}_{14.4}\text{Si}$ の合金を形成しLiを4個以上吸蔵することができるため、従来のカーボン(グラファイト)負極容量372 mAh/gの10倍以上の高容量化が可能である。しかしながらSiは、Liイオン取込時の体積膨張率が420%とカーボンの112%に比べ極めて高く、充電と放電の繰り返しにより、合金が微粉化し、そのため寿命が極めて短いという課題がある。このような課題に対し、本研究では、カーボンナノ材料を基軸に、高容量化が期待できるSiナノ材料を複合化することにより、Liイオン電池の高容量化と長寿命化を両立できる新規ナノ複合材料を開発することを研究目的とする。

## 2. 研究の計画

本研究では、ナノ材料の探索と電池デバイスの実証を研究の2つの柱として実験を計画する。特にナノ材料の探索に関しては、電池電極材への展開を視野に入れ、以下の2つのナノ複合材料を創製する。

(1) 高密度Siナノ粒子含有カーボンナノウォールの合成(図1(a)参照) 本研究グループで開発した独自のプラズマプロセスで作製する超高密度カーボンナノウォール材料(グラフェンが基板の垂直方向に自立した構造)は高い比表面積を有している。カーボンナノウォールとSiナノ粒子を組み合わせた新たなカーボン/Siナノ複合材料を新規プラズマプロセスで創製する。

(2) Siナノ粒子接合カーボン複合膜材料の創製(図1(b)参照) 高容量が期待できるSiナノ粒子間を、プラズマで生成した分子サイズの活性ラジカルで強力に接合し、さらにカーボン系バッファ材をその周辺に配置した新規構造の複合材料を創製する。

Liイオン電池デバイスの実証に関しては、従来の電池容量の2倍以上の1,500 mAh/gの高容量化と充放電100サイクル以上の高安定駆動を実証する。

## 3. 研究の成果

(1) 粉体グラフェン/Siナノ粒子複合膜を負極とするLiイオン電池の実証

粉体カーボン材料グラフェンで負極を作製し、Liイオン電池の特性を評価した。グラフ中に示すSEM像から1辺が4.2 μm程度のグラフェンであり、また、ラマン分光計測から2,700  $\text{cm}^{-1}$ 近辺に大きな2Dバンドのピークが観測され、数層のグラフェン層である。この活物質グラフェンに、導電材カーボンブラックとバインダーを80 : 5 : 20の重量割合で混合し、負極膜を作製した。図2にグラフェンを負極としたLiイオン

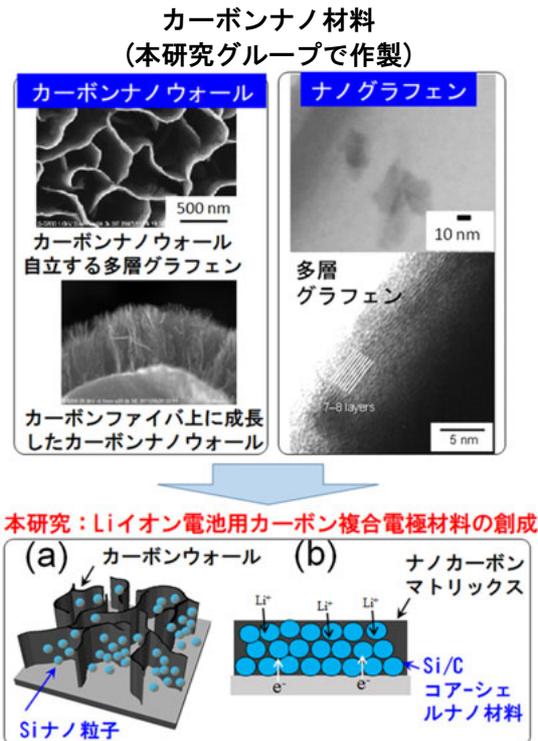


図1：様々なカーボンナノ材料をSi材料と複合化し、Liイオン電池の高出力化と長寿命化を実現する。

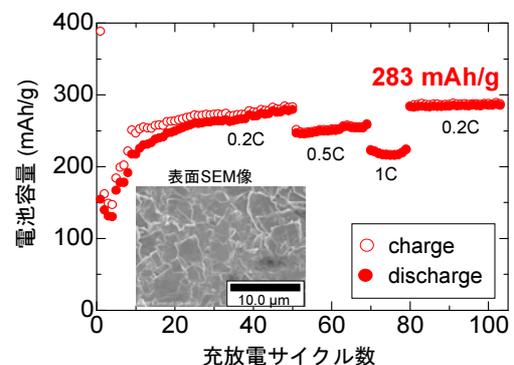


図2：グラフェン膜を負極とするLiイオン電池の充放電サイクル特性。

電池の充放電サイクル特性を示す。カーボンの理論容量 372 mAh/g は下回るものの安定した充放電特性を示し、100 サイクル後の容量は 283 mAh/g となった。また比較的高速の 1 時間充電のため充電電流設定(1C)においても、219 mAh/g の容量を示した。

グラフェンペーストに粒径 90 nm の結晶 Si ナノ粒子を混合してペースト化し、その後、塗布と焼成プロセスによりグラフェン/Si ナノ粒子複合膜を作製した。図 3 にその複合膜の断面 SEM 像を示す。グラフェンの周辺にナノ Si ナノ粒子が満遍なく担持されている様子が観測され、さらに空隙を多くもつポーラス構造となっている様子が観察できた。この空隙構造は Si の堆積膨張を吸収するバッファー空間としての機能が期待できる。グラフェンが空隙構造形成に有効な材料であることが明らかになった。図 4 にグラフェン/Si ナノ粒子複合材料を負極とした Li イオン電池の充放電サイクル特性を示す。4 サイクル目で 1,000 mAh/g 以上の高い容量を観測した。その後、容量は緩やかに低下し、20 サイクル後で 892 mAh/g、70 サイクル後で 658 mAh/g となった。高容量ナノ Si 材料を混合することにより、グラフェンのみの容量 283 mAh/g の 2.3 倍の高容量 688 mAh/g を実現した。

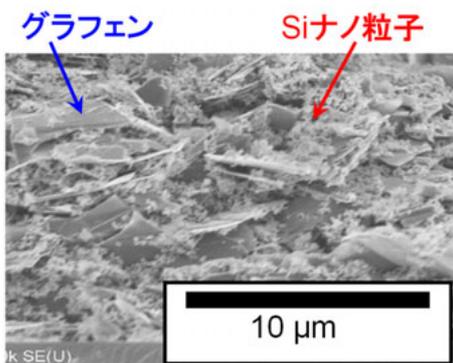


図 3：グラフェン/Si ナノ粒子複合膜の断面 SEM 像。

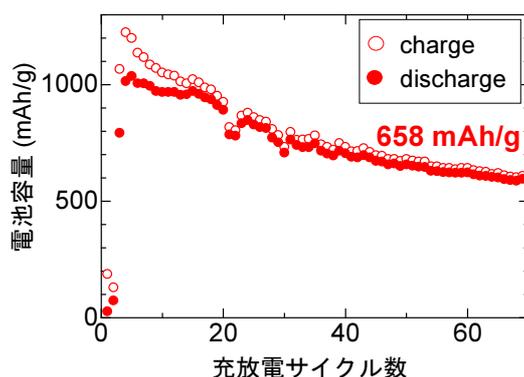


図 4：グラフェン/Si ナノ粒子複合膜を負極とした Li イオン電池容量の充放電サイクル特性。

## (2) カーボンナノウォール膜の創製と Li イオン電池の実証

独自の低温プラズマプロセスを用いて、カーボンナノウォール膜を堆積し、Li イオン電池の負極へと応用展開した。Ar ガスに反応性 CH<sub>4</sub> ガスを添加した放電プラズマ CVD プロセスにより、カーボンナノウォールを 6 μm 程度堆積させた。図 5 に膜表面の SEM 像を示す。基板に垂直方向に数層のグラフェン層が成長している様子が観測された。図 6 にこのカーボンナノウォール膜を負極とした Li イオン電池の充放電サイクル特性を示す。200 サイクル以上安定に継続して 200 mAh/g 以上の容量が得られ、最終的に 238 サイクル後の容量は 221 mAh/g となった。また 1 時間充電のための充電電流設定(1C)においては 111 mAh/g の容量となり、グラフェン負極電池の約半分程度の値となった。

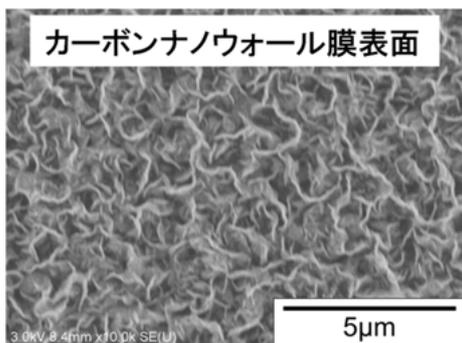


図 5：独自のプラズマ CVD プロセスで作製したカーボンナノウォールの表面 SEM 像。

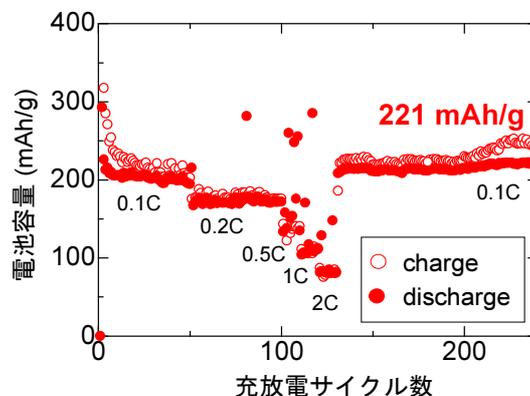


図 6：カーボンナノウォールを負極とした Li イオン電池容量の充放電サイクル特性。

### (3) Si ナノ粒子接合膜の創製と Li イオン電池の実証

1 Torrの比較的高いガス圧力下でのプラズマスパッタリング法を新たに開発し、Siナノ構造膜の堆積を実現した。図7にSiナノ構造膜表面のAFM像を示す。放電ガス種をArからHeに変えることにより、ナノ構造に大きな変化が見られた。Ar放電ガスの場合、粒径20 nm程度のナノ粒子が凝集した凝集体膜となった。一方、He放電ガスでは粒径60 nmのナノ粒子が凝集することなく空間に均一に分散したナノ粒子の均一分散膜となった。プラズマプロセス条件を適切に選択することにより、バインダー無しでナノ粒子均一分散膜をシングルステップで作製することに成功した。このSiナノ構造膜を負極とするLiイオン電池を作製し評価したところ、特に均一分散膜で高い容量を得た。図8にSiナノ粒子均一分散膜電池の充放電サイクル特性を示す。5サイクル目で最高容量2,815 mAh/gを観測した。最終的に34回の充放電サイクル数であるが、従来のグラファイト負極電池の約5倍の1,621 mAh/gを観測した。

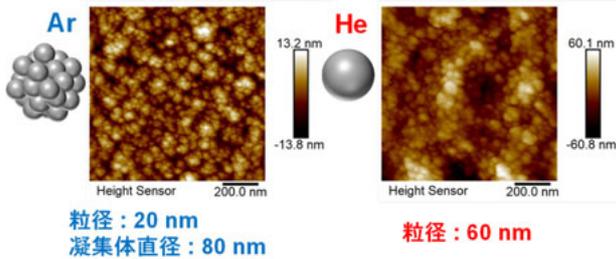


図7：独自のプラズマスパッタリングプロセスで作製した Si ナノ構造膜の表面 AFM 像。

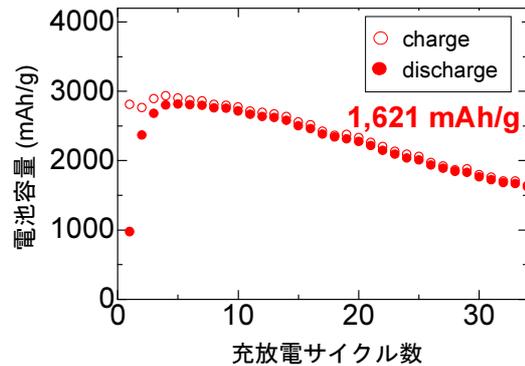


図8：Heスパッタリングで作製したSiナノ粒子均一分散膜を負極とするLiイオン電池の充放電特性。

### (4) カーボンナノウォール/Siナノ構造複合膜を負極とする Li イオン電池の実証

図9の断面SEM像に示すように、独自のプラズマCVDプロセスでカーボンナノウォールを8 μm程度形成後、その上に独自のHeプラズマスパッタリングプロセスで高容量Siナノ構造膜を2 μm程度堆積した。図9にそのカーボンナノウォール/Siナノ構造複合膜を負極とするLiイオン電池の電圧-容量特性を示す。初期の放電サイクルで531 mAh/gの容量を観測し、カーボンナノウォール単層膜電池の初期容量292 mAh/gと比べ1.8倍の容量を示した。今後、充放電サイクル特性の詳細を評価予定である。

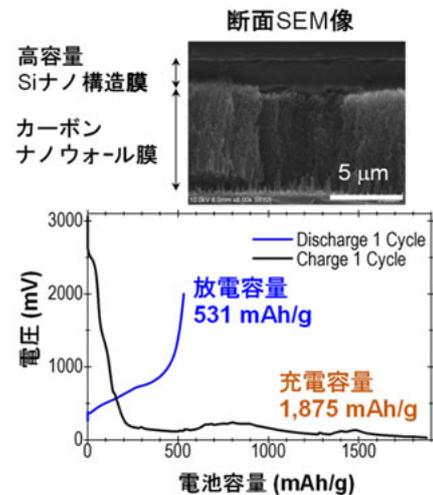


図9：カーボンナノウォール/Siナノ構造複合膜を負極としたLiイオン電池の電圧-容量特性。

## 4. 研究の反省・考察

カーボン材料に関して、粉体グラフェンと独自のプラズマCVDプロセスで作製したカーボンナノウォールを負極とするLiイオン電池を評価した。その結果、両電池において容量200 mAh/g以上を維持した安定な充放電サイクル特性を観測し、Liイオン電池の電極材料として優れた特性を示すことを実証した。また、高容量Si材料に関して、独自のプラズマスパッタリングプロセスにより作製したSiナノ構造負極のLiイオン電池を試作し、1,500 mAh/g以上の高い電池容量を実証した。さらにカーボンナノ材料と高容量Siナノ材料を複合化した新たな電極材料を作製し、Liイオン電池の評価を行った。その結果、Si材料の利点である高容量をある程度維持したまま、安定に電池駆動できる可能性を示唆する結果が得られた。今後は、カーボンナノウォール膜とSiナノ構造膜の積層構造に加え、カーボンナノウォールの空隙に緻密にSiナノ構造膜を配置する構造を新規プラズマプロセスで実現し、高容量かつ高安定なLiイオン電池を実証する予定である。

## 5. 研究発表

### (1) 学会誌等

- ① K. Morita, B. Tsuchiya, H. Tsuchida, T. Majima, "In-situ Total Li Depth Profiling of Solid State Li Ion Batteries Under Charging and Discharging by Means of Transmission Elastic Recoil Detection Analysis with 5 MeV He<sup>2+</sup> Ions", Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B 479, 249-253 (2020)。【査読有り】
- ② R. Sakai, T. Ichikawa, H. Kondo, K. Ishikawa, N. Shimizu, T. Ohta, M. Hiramatsu, M. Hori, "Effects of Carbon Nanowalls (CNWs) Substrates on Soft Ionization of Low-Molecular-Weight Organic Compounds in Surface-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry (SALDI-MS)", Nanomaterials, Vol. 11, No. 2, pp. 262 (2021)。【査読有り】

### (2) 口頭発表

- ① 羽生侑真、永富刀夢、林純希、永井健太、内田儀一郎「スパッタSi系薄膜を負極材としたLiイオン電池の特性評価」第81回応用物理学会秋期学術講演会、2020年9月8-11日。
- ② 林純希、永井健太、羽生侑真、内田儀一郎「ArスパッタGe薄膜のナノ構造制御とLiイオン電池への応用」第81回応用物理学会秋期学術講演会、2020年9月8日-11日。
- ③ 永井健太、羽生侑真、林純希、内田儀一郎「Heプラズマスパッタリング法によるGe系薄膜堆積とLiイオン電池への応用」第81回応用物理学会秋期学術講演会、2020年9月8-11日。
- ④ 永井健太、高田瑛叶、林純希、羽生侑真、内田儀一郎「プラズマスパッタリング法を用いたGeSnナノ構造膜の堆積とLiイオン電池への応用」第68回応用物理学会春季学術講演会、2021年3月16-19日。
- ⑤ G. Uchida, "Morphological control of nanostructured Ge films in plasma sputtering process for Li ion batteries", 3rd Global Plasma Forum, 2020年11月10日。【招待講演】
- ⑥ G. Uchida, "Application of plasma sputtering nanoparticle films to negative electrode of Li ion battery", 4th Asia Pacific Conference on Plasma Physics, 2020年10月26-31日。【招待講演】
- ⑦ G. Uchida, J. Hayashi, K. Nagai, Y. Habu "Nannostructure control of Ge films in high gas-pressure plasma sputtering process", 13<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, 2021年3月7-11日。
- ⑧ 松島丈、村上祐一、小田昭紀、上坂裕之、太田貴之「DLC成膜用HiPIMSプラズマにおけるターゲット電圧パルスの影響」表面技術協会 第142回講演大会、2020年9月10-11日。
- ⑨ 太田貴之、小田昭紀、上坂裕之「大電力パルススパッタを用いた硬質アモルファスカーボン成膜」第38回プラズマプロセッシング研究会/第33回プラズマ材料科学シンポジウム(SPP-38/SPSM33)、2021年1月27-29日。【招待講演】
- ⑩ J. Matsushima, A. Oda, H. Kousaka, T. Ohta, "Plasma diagnostics on high power impulse magnetron sputtering for deposition of diamond-like carbon thin films", 13<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, 2021年3月7-11日。
- ⑪ 太田貴之、松島丈、小田昭紀、上坂裕之「DLC成膜用カーボンHiPIMSのプラズマ診断(2)～パルス幅の効果」第68回応用物理学会春季学術講演会、2021年3月16-19日。
- ⑫ 土屋文、宇佐見太毅、加藤僚、鈴木耕拓、佐々木知子「飛行時間型反跳粒子検出法を用いたリチウム電池内のリチウムイオン移動その場観察」第68回応用物理学会春季大会、2021年3月17日。【招待講演】
- ⑬ 加藤僚、宇佐見太毅、土屋文、鈴木耕拓、佐々木知子「常温水分解により吸収されたLiCoO<sub>2</sub>中の水素同位体その場分析」日本金属学会春期(第168回)講演大会、2021年3月16-19日。
- ⑭ R. Kato, T. Usami, B. Tsuchiya, T. Sasaki, K. Suzuki "In-Situ Hydrogen Analysis in Lithium-Cobalt Oxides by Water Uptake at Room Temperature Using Air-Elastic Recoil Detection"イオンビームによる表面・界面の解析と改質 特別研究会, 2020年11月4-5日。
- ⑮ T. Usami, R. Kato, B. Tsuchiya, T. Sasaki, "In-Situ Direct Measurement of Lithium Transfer at Interface between LiCoO<sub>2</sub> Positive Electrode and LATP Solid Electrolyte by Ion-Beam Analysis"イオンビームによる表面・界面の解析と改質 特別研究会, 2020年11月4-5日。
- ⑯ 加藤僚、宇佐見太毅、土屋文、鈴木耕拓、佐々木知子「リチウムコバルト酸化物の水素吸収特性」日本金属学会秋期(第167回)講演大会、2020年9月15-18日。
- ⑰ 宇佐見太毅、加藤僚、土屋文、佐々木知子「反跳粒子検出法を用いたLiCoO<sub>2</sub>正極/LATP固体電解質界面におけるLi+イオン移動量その場測」日本金属学会秋季(第167回)講演大会、2020年9月15-18日。

- ⑮ 久住一誠、竹田圭吾、平松美根男「プラズマ合成されたナノグラフェン材料への生体分子修飾」、第68回応用物理学会春季学術講演会、2021年3月9-16日。
  - ⑯ 酒井勇佑、竹田圭吾、平松美根男「大気圧リモートプラズマCVDを用いたグラフェンの成長過程」、第68回応用物理学会春季学術講演会、2021年3月9-16日。
  - ⑰ 竹内皓紀、竹田圭吾、平松美根男「カーボンナノウォールの電気二重層キャパシタ電極への応用」、第68回応用物理学会春季学術講演会、2021年3月9-16日。
  - ⑱ K. Takeda, M. Ishikawa, M. Hiramatsu, H. Kondo, M. Hori, "Structure control of self-supporting graphene nanowalls synthesized by plasma enhanced chemical vapor deposition", 73th Annual Gaseous Electronics Virtual Conference, Virtual Conference, 2020年10月7日。
  - ㉒ Y. Sakai, K. Takeda, M. Hiramatsu, "Graphene growth in microwave-excited atmospheric pressure remote plasma enhanced chemical vapor deposition" 13th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, 2021年3月7-11日。
  - ㉓ K. Takeda, T. Sato, M. Hiramatsu, "Control of Wall Interspaces of CVD-Grown Carbon Nanowalls by Solution Posttreatment", 13th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, 2021年3月7-11日。
- (3) 出版物  
なし