

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負極膜を新規プロセスで実現し、次世代高容量Liイオン電池をブレー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、 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 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負極膜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、ナノ材料膜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した。特にナノ材料膜の探索に関しては、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負極膜の創製(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、さらにカーボン系材料と複合化した新規負極膜を創製する。

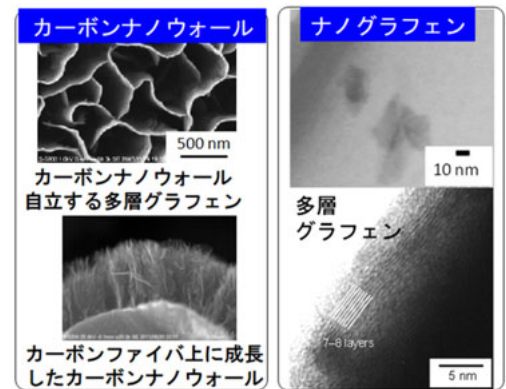
Liイオン電池デバイスの実証に関しては、従来の電池容量の2倍以上の1,500 mAh/gの高容量化と充放電100サイクル以上の高安定駆動を実証する。

3. 研究の成果

研究計画(3年)の2年目となる本年度は、主に上記(2)のSiナノ粒子接合カーボン複合負極膜の創製研究を中心に取り組み、以下の研究成果を得た。

(1) カーボン/Siナノ複合膜を負極とするLiイオン電池の実証

本研究では、バインダー無しの活物質のみで構成されるカーボン/Siナノ複合膜を独自の高压プラズマスパッタドライプロセスを開発することにより実現した。図2に直径14 μmの球晶カーボン微粒子をバインダーと混合してスラリー化して、通常の塗布と焼成プロセスで作製したカー



本研究：Liイオン電池用カーボン複合電極材料の創成

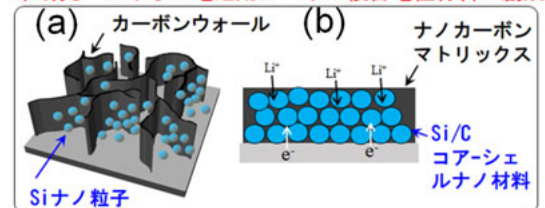


図1：カーボンナノ材料をSi材料と複合化し、Liイオン電池の高容量化と長寿命化を実現する

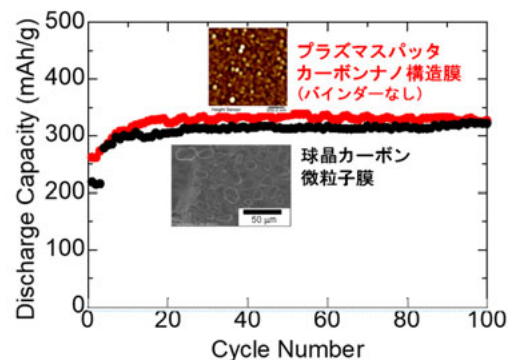


図2：プラズマスパッタドライプロセスで作製したバインダー無しのCナノ粒子負極膜のLiイオン電池の充放電サイクル特性

ボン負極膜の Li イオン電池と、今回我々が開発した高圧プラズマスパッタドライプロセスで作製した平均粒径 51 nm のカーボン(グラファイト)ナノ粒子で構成されるカーボン負極膜の Li イオン電池の充放電サイクル特性を示す。両電池ではほぼ同等な良好なサイクル特性が得られた。100 サイクル後、従来型の球晶カーボン負極電池で 321 mAh/g、バインダー無しのカーボンナノ粒子負極電池で 326 mAh/g の値となり、バインダー無しのカーボンナノ粒子負極膜で従来球晶カーボン負極膜と同等の値を得た。

同様の高圧プラズマスパッタドライプロセスで、バインダー無しの Si ナノ粒子負極膜電池を試作し評価した。図 3(a)に作製した Si 負極膜の SEM 写真を示す。Si ターゲットを用いた He ガス 100 mTorr スパッタで、平均粒径 60 nm の Si 結晶ナノ粒子負極膜を、また、スパッタ条件を探索し SiSn(6%)ターゲットを用いた Ar ガス 100 mTorr スパッタで、平均粒径 202 nm の Si アモルファスナノ粒子負極膜を作製した。このように Si ナノ材料の粒径以外にも、結晶、アモルファスなどの材料の結晶性を簡易な加熱無しのシングルステッププロセスで制御できる点が、開発したドライプロセスの大きな利点である。図 3(b)にそれぞれの Li イオン電池の充放電サイクル特性を示す。結晶、アモルファスの両電池ではほぼ同等の高容量が得られ、50 サイクル後、Si 結晶ナノ粒子負極膜で 714 mAh/g、SiSn アモルファスナノ粒子負極膜で 784 mAh/g となった。

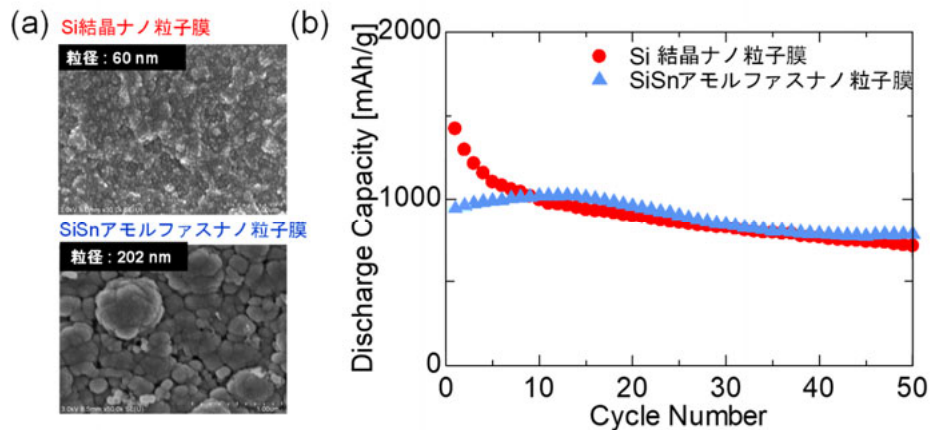


図 3: 高圧プラズマスパッタドライプロセスで作製したバインダー無しの Si ナノ粒子負極膜の (a) SEM 写真と (b) Li イオン電池の充放電サイクル特性

次に開発したドライプロセスを用いて図2、図3で示したカーボン(グラファイト)ナノ粒子膜と Si ナノ結晶膜を連続的に積層した新たなカーボン/Si ナノ複合負極膜を作製し Li イオン電池特性を評価した。図 4(a)に積層負極膜の断面 SEM 写真を示す。充電時の Si 材料の体積膨張による集電体からの剥離を防止するために、最下層にカーボンナノ粒子層を配置した。また、最上部にも同様にカーボンナノ粒子層を配置し、Si の体積膨張を上方向から抑制するとともに、有機電解液とカーボン層との反応により安定した SEI 層を形成することを意図した。図 4(b)に Li イオン電池の充放電曲線(電圧-容量曲線)を示す。初期 6 サイクルまでの結果であるが、放電容量の大きな低下は観測されず、1,890 mAh/g の高容量を維持する良好な結果が得られた。

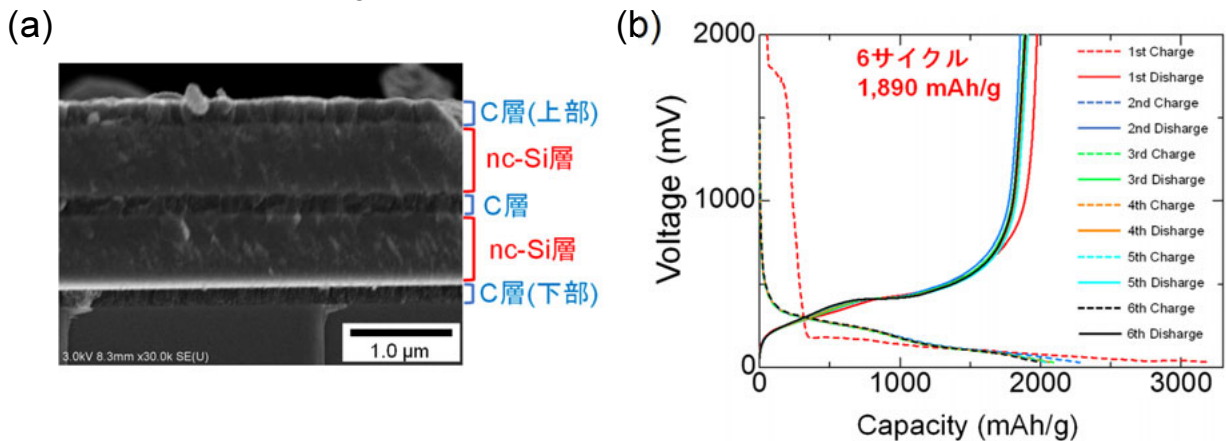


図 4: 高圧プラズマスパッタドライプロセスで作製したバインダー無しのカーボン/Si ナノ複合負極膜の (a) SEM 写真と (b) Li イオン電池の充放電曲線(電圧-容量曲線)

(2) カーボン、Si 以外の負極材料への応用展開

本研究で開発した高圧プラズマスパッタドライプロセスを、上記に結果を示したカーボンや Si 以外の材料へと応用展開した。Si と同じ IV 族半導体で、理論容量が 1,670 mAh/g と従来カーボンに比べ約 5 倍高い Ge 系材料に着目した。図 5(a) に Ge ナノ粒子膜の表面と断面 SEM 写真を示す。作製する基板の位置を中心($r = 0$)と中心から 30 mm($r = 30$ mm)の位置に設置して、電極膜を作製した。その結果、中心位置では平均粒径 100 nm のナノ粒子膜が、また、中心から 30 mm の位置では 30-40 nm のナノ粒子負極膜が作製でき、一回の合成プロセスで粒径が異なるナノ粒子材料を生成、制御できた。また電極膜の多孔度を導出したところ約 30%と高く、断面写真からも空隙 (pore) の多いナノポーラス構造となっていることが明らかになった。図 5(b) に粒径 30-40 nm の Ge、GeSn ナノ粒子負極膜をもつ Li イオン電池の充放電サイクル特性を示す。特に GeSn ナノ粒子負極膜で高い容量が得られ 60 サイクル後、1,128 mAh/g となった。今回、新たに開発したドライプロセスで作製したバインダー無しの GeSn ナノ粒子負極膜で、1,000 mAh/g 以上の高容量を達成した。

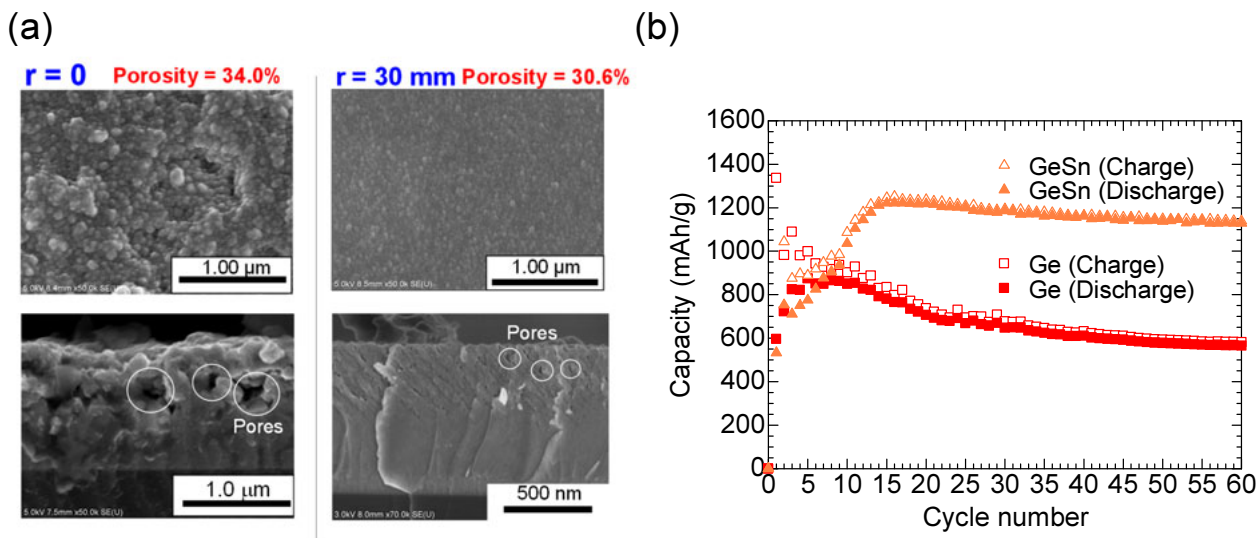


図 5: 高圧プラズマスパッタドライプロセスで作製したバインダー無しの Ge ナノ粒子負極膜の (a) SEM 写真と (b) Li イオン電池の充放電サイクル特性

4. 研究の反省・考察

本研究では、負極膜作製に関して、焼成などの従来の長時間プロセスを使用しない新規ドライプロセスを開発し、バインダー無しのカーボン/Si ナノ複合負極膜の作製と Li イオン電池の特性評価を行った。高速ナノ粒子膜堆積のためのドライプロセスとして、従来のプラズマスパッタプロセスより 1~2 桁圧力の高い高圧プラズマスパッタリングを開発し、ガス種、スパッタターゲット材料などを実験的に探索した。その結果、本ドライプロセスを用いた簡易なシングルステッププロセスで、ナノ粒径と結晶性を精密に制御したバインダー無しのナノ材料負極膜の作製に成功した。その作製したナノ粒子負極膜を用いて Li イオン電池を試作し評価した結果、カーボン(グラファイト)ナノ粒子膜で 326 mAh/g(100 サイクル)、Si ナノ粒子膜で 714~780 mAh/g(50 サイクル)、カーボン/Si ナノ複合負極膜で 1,890 mAh/g(3 サイクル)と良好な値を得た。また、本ドライプロセスを Ge 系材料にも展開し、GeSn ナノ粒子負極膜の Li イオン電池で 1,128 mAh/g(60 サイクル)の高容量を達成した。本研究のまとめとして、焼成などの長時間プロセスを使用しないナノ負極膜作製のための新規ドライプロセスを開発するとともに、作製したバインダー無しのナノ粒子負極膜を有する Li イオン電池で、目標値に迫る 1,000 mAh/g 以上、60 サイクル維持に成功した。今回開発したドライプロセスは、他の材料にも広く適用可能であることから、今後は固体電解質ナノ材料合成にも応用展開し、ナノ粒子負極膜と組み合わせた次世代の高容量全固体 Li イオン電池の実現を目指し、研究を推進していく予定である。

5. 研究発表

(1) 学会誌等

- ① G. Uchida, K. Nagai, Y. Habu, J. Hayashi, Y. Ikebe, M. Hiramatsu, R. Narishige, N. Itagaki, M. Shiratani, Y. Setsuhara “Nanostructured Ge and GeSn films by high-pressure He plasma sputtering for high-capacity Li ion battery anodes”, Scientific Reports Vol. 2, pp. 1742-1 – 1742-10 (2022). **【査読有り】**
- ② J. Hayashi, K. Nagai, Y. Habu, Y. Ikebe, M. Hiramatsu, R. Narishige, N. Itagaki, M. Shiratani, Y. Setsuhara, G. Uchida, “Morphological control of nanostructured Ge films in high Ar-gas-pressure plasma sputtering process for Li ion batteries”, Japanese Journal of Applied Physics Vol. 61, pp. SA1002-1 – SA1002-7 (2021). **【査読あり】**
- ③ Y. Sakai, K. Takeda, M. Hiramatsu, “Graphene growth in microwave-excited atmospheric pressure remote plasma enhanced chemical vapor deposition”, Jpn. J. Appl. Phys. 61, SA1018 (2022). **【査読有り】**

(2) 口頭発表

- ① 羽生侑真、林純希、永井健太、木賀海晴、山田輝也、内田儀一郎「全固体Liイオン電池のためのスパッタLiPON薄膜のイオン導電率測定」第82回応用物理学会秋期学術講演会、2021年9月10～13日、オンライン。
- ② 林純希、永井健太、羽生侑真、木賀海晴、山田輝也、内田儀一郎「全固体Liイオン電池のためのプラズマスパッタリングLiAlGePO電解質膜の開発」第82回応用物理学会秋期学術講演会、2021年9月10～13日、オンライン。
- ③ 永井健太、若菜文佳、林純希、羽生侑真、木賀海晴、山田輝也、内田儀一郎「プラズマスパッタリング法を用いたGeSn薄膜ナノ構造制御とLiイオン電池への応用」第82回応用物理学会秋期学術講演会、2021年9月10～13日、オンライン。
- ④ 山田輝也、羽生侑真、林純希、永井健太、木賀海晴、内田儀一郎「スパッタリングSi系ナノ構造薄膜を負極としたLiイオン電池の特性評価」第82回応用物理学会秋期学術講演会、2021年9月9～13日、オンライン。
- ⑤ 木賀海晴、羽生侑真、林純希、永井健太、山田輝也、内田儀一郎「プラズマスパッタリング法を用いたLiTiOナノ構造膜の堆積とLiイオン電池負極への応用研究」第82回応用物理学会秋期学術講演会、2021年9月10～13日、オンライン。
- ⑥ 羽生侑真、林純希、永井健太、木賀海晴、山田輝也、内田儀一郎「全固体Liイオン電池のためのスパッタLiPON薄膜のイオン導電率制御」SPP39/SPSM34、2022年1月24～26日、オンライン。
- ⑦ 林純希、永井健太、羽生侑真、木賀海晴、山田輝也、内田儀一郎「全固体Liイオン電池のためのプラズマスパッタリングLiAlGePO電解質膜の組成制御」SPP39/SPSM34、2022年1月24～26日、オンライン。
- ⑧ 永井健太、若菜文佳、花井稜、林純希、羽生侑真、内田儀一郎「sub-Torrプラズマスパッタリングを用いたGe薄膜のナノ構造制御とLiイオン電池アノードへの応用」SPP39/SPSM34、2022年1月24～26日、オンライン。
- ⑨ 内田儀一郎、林純希、永井健太、羽生侑真、木賀海晴、山田輝也「全固体Liイオン電池のためのプラズマスパッタリングLiAlGePO電解質膜のイオン導電率測定」第69回応用物理学会春期学術講演会、2022年3月22～13日、オンライン。
- ⑩ G. Uchida, “Fabrication of nanostructured GeSn films by using plasma sputtering process for Li ion battery anode”, INTERFINISH2020, 2021年9月6～8日、on-line.
- ⑪ 内田儀一郎「Sub-Torr プラズマプロセスによる Ge ナノ構造膜制御と高容量 Li イオン電池への応用」第37回九州・山口プラズマ研究会、2021年11月6日、佐世保。
- ⑫ 内田儀一郎、池田純一郎、竹中弘祐、節原裕一「大気圧低温プラズマジェット照射溶液によるがん細胞殺傷に関する研究」スマートプロセス学会 2021年度学術講演会、2021年11月15日、オンライン。
【招待講演】
- ⑬ G. Uchida, K. Nagai, A. Wakana, R. Hanai, J. Hayashi, Y. Habu “Fabrication of Ge nanostructured films by high-pressure plasma sputtering for high-capacity Li ion battery electrode”, APSPT-12, 2021年12月9～11日、オンライン。**【招待講演】**
- ⑭ G. Uchida, K. Nagai, J. Hayashi, Y. Habu “Nanostructured Ge films by high-pressure plasma sputtering for high-capacity Li ion battery anode”, MRM2021, 2021年12月13～16日、横浜。
- ⑮ 内田儀一郎「プラズマ生成ナノ粒子を用いた2次電池応用」令和3年度東北大学電気通信研究所共同研究プロジェクト研究会 物理・化学混成系プラズマにおける情報系機能発現、2022年2月12日、オンライン。