

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 23 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23510128

研究課題名(和文) 触媒フリーケイ素ナノワイヤーの形成とリチウムイオン電池負極応用の研究

研究課題名(英文) Catalyst-free formation of silicon nanowires and their application as anodes of lithium ion batteries

研究代表者

小海 文夫 (Kokai, Fumio)

三重大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40345997

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：金属触媒を添加しないで、ケイ素、二酸化ケイ素および混合物を原料としてレーザー蒸発を行った。生成物の解析から、ケイ素および混合物の場合に、ケイ素ナノ粒子を片方の先端に持つ非晶質酸化ケイ素ナノワイヤー(NW)が成長することを見出した。異種元素金属触媒を介さない特異な成長機構を提案した。また、形成したNWを用いて充放電特性評価を行い、高容量を持つ次世代リチウムイオン電池負極材となることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Laser vaporization was performed using targets of silicon, silicon dioxide, and their mixture without the addition of metal catalysts. From the analysis of the laser-vaporization products, amorphous silicon oxide nanowires having silicon nanoparticles at their tips were found to be grown from silicon and mixed targets. We proposed a novel growth mechanism without the contribution of metal catalysts. We also evaluated the nanowires as an anode material of a next-generation lithium ion battery. The nanowires showed a promising high charge-discharge capacity.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・バイオサイエンス

キーワード：ケイ素 酸化ケイ素 ナノワイヤー レーザー蒸発 合成 構造解析 リチウムイオン電池

1. 研究開始当初の背景

ナノ構造物質は様々な分野での応用が期待されている。その一つとして、エネルギー密度の増大、超寿命化、安全性向上などを目ざした次世代リチウムイオン電池の負極への応用が検討されている。市販されているリチウムイオン電池の負極には、理論充放電容量 372 mAh/g のグラファイトが使用されている。さらに大きな充放電容量の達成のため、様々な物質を負極として用いる研究が活発に展開されている。その中でも、グラファイトに比べて一桁以上大きい理論充放電容量 4200 mAh/g を持つケイ素は特に注目されている。しかしながら、通常のパルクの材料であるケイ素粉末などを使用する場合、充放電を繰り返す際に大きな体積膨張や収縮を伴い、クラックの発生や破壊に至る大きな欠点がある。この欠点を克服するために、グラファイトや他の物質との複合構造を形成すること、ナノサイズの粒子やワイヤーを使うことなどが検討されている。しかしながら、まだ十分な研究がなされてはいない。

2. 研究の目的

本研究ではケイ素ナノワイヤーなどの一次元ナノ構造に着目した。高圧アルゴンガス中、連続波レーザー光をケイ素固体に照射し、ケイ素原子やクラスターを発生させ、高圧のアルゴンガスで閉じ込める。ケイ素原子等の高い存在密度や新たな供給、高温状態の維持による特殊な反応場を構築する。溶融ケイ素ナノ粒子から従来とは異なる異種金属触媒フリーの条件で、一次元ケイ素ナノワイヤーの成長を行い、その成長機構を明らかにすることを目的とした。また、形成したナノワイヤー(不純物になる金属を含まない)をリチウムイオン電池の負極に適用し、充放電特性評価を行い、次世代負極としての可能性を明らかにすることも目的とした。

3. 研究の方法

(1) ケイ素、二酸化ケイ素粉末を使用し、それぞれ、もしくは二つをモル比で 1:1 あるいは 1:9 で混合したものを圧縮成形し、レーザー照射用の原料ターゲットにした。ターゲットをステンレスチャンバーに設置し、高圧アルゴンガス雰囲気(圧力 0.9 MPa)で、室温において、Nd:YAG レーザーからの連続波光(波長 1.06 μm およびパワー密度 18 kW/cm^2)を 2 秒間照射した。チャンバー中に堆積する生成物を、透過型電子顕微鏡(TEM)観察およびそれに付随したエネルギー分散型 X 線分光(EDS)等により解析した。ナノワイヤーの形状、太さや長さ、原子組成、結晶性などに着目して詳細な解析を行った。また、ケイ素と同族元素であるゲルマニウムにも着目し、金属触媒フリーで一次元ナノ構造が作製できるか検討した。

(2) 形成されたナノワイヤーを用いて、エチレンカーボネートおよびジエチレンカーボ

ネートにリチウム塩素酸を混合したものを電解液として用いて、コインセルを作製後、充放電曲線測定を繰り返して、リチウムイオン電池負極としての特性評価を行った。

4. 研究成果

(1) 図 1a から 1c にケイ素ターゲットを使用した場合の生成物の TEM 像および高分解能 TEM 像を示す。TEM 像には、直径 10 から 40 nm のナノワイヤーが見られており、また、ナノワイヤーの先端には直径 25 から 80 nm の球状ナノ粒子が存在していることがわかる。高分解能 TEM 像に見られるように、ナノワイヤー部分是非晶質であるが、先端のナノ粒子部分には結晶性ケイ素に由来する格子間隔(0.314 nm)や $\{111\}$ 結晶面に関係する 109.5° のアングルが見られる。また、ナノ粒子は薄い(約 2 nm)非晶質層で覆われていることもわかる。図 1d はナノワイヤーおよびナノ粒子からの透過型電子線回折パターンである。ダイヤモンド型構造に帰属される明確なデバイシェラーリングが見られ、結晶性ケイ素ナノ粒子の存在を示唆し、高分解能 TEM 観察からの結果と一致する。

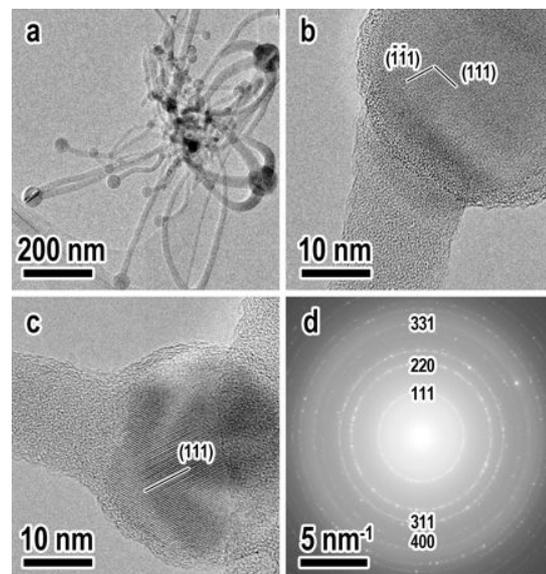


図1. (a)ケイ素ターゲットからの生成物のTEM像、(b)および(c)異なったナノワイヤーの先端領域での高分解能TEM像、(d)ナノワイヤーおよびナノ粒子からの透過型電子線回折パターン

通常、一本のナノワイヤーやナノチューブの全体、片方の先端から他方の先端にわたるTEM観察は、それらの凝集性や重なり合う構造により困難な場合が多いが、本研究では観察することができた。図2にTEM像を示す。4つの領域での観察を組み合わせたものであり、矢印で示すように1 μm 程度の長さのナノワイヤーが観測されている。直径約70 nmの球状ナノ粒子は片方の先端のみに存在していること、また、ナノワイヤー直径は成長方向に沿って均一ではない(10から30 nm程

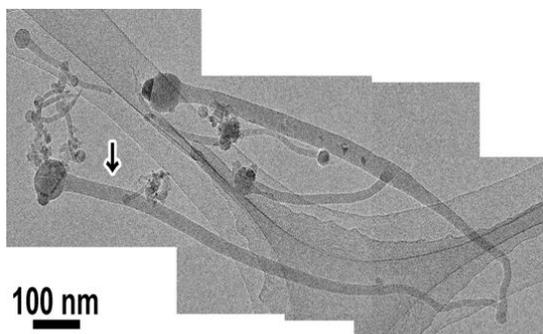


図2. ナノワイヤーの片方の先端から他方の先端までのTEM像, 矢印で示す典型的なナノワイヤーの長さは1 μm

度)こともわかる。

さらに、ナノワイヤーと先端ナノ粒子のそれぞれの原子組成を解析した。図3にナノワイヤーおよびナノ粒子部分のEDSスペクトルを示す。ナノワイヤーのスペクトルでは、0.53および1.74 eVにO Kα およびSi Kα線に基づく強いピークが存在している。他方、ナノ粒子のスペクトルでは、Si Kα線の強いピークは存在するが、O Kα線のピークは非常に弱いことがわかる。これらのスペクトルデータは、先端に存在するナノ粒子の原子組成の大部分はケイ素原子が占め、ケイ素ナノ粒子が形成されていることを示す。また、ナノワイヤー組成はケイ素および酸素が占め、当初目的

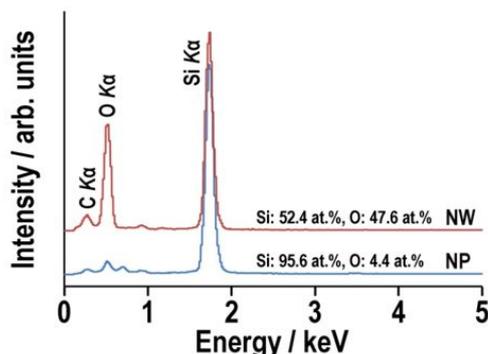


図3. 一つのナノワイヤー(赤線)および一つのナノ粒子(青線)で測定されたEDSスペクトル, O Kα, Si KαおよびC Kα線からなるが, C Kα線はTEMのマイクログリッドのカーボン膜に由来

としたケイ素ナノワイヤーではなく、酸化ケイ素ナノワイヤーが形成されていることを示し、上記のTEM観察結果と矛盾しない。ピーク強度からケイ素原子に対する酸素原子の割合は、ナノワイヤーで0.91であり、ナノ粒子で0.05と見積もられる。ナノ粒子で観測される酸素原子は周りの非晶質酸化ケイ素層に起因すると考えられる。

ケイ素と二酸化ケイ素を1:1あるいは1:9で混合したターゲットの場合にも、ケイ素ターゲットの場合と同様な非晶質酸化ケイ素ナノワイヤーが生成物として観察された。ただし、図4に示すように、ナノワイヤーの原子組成はターゲット組成によって異なることが、EDSスペクトル測定から明らかになった。

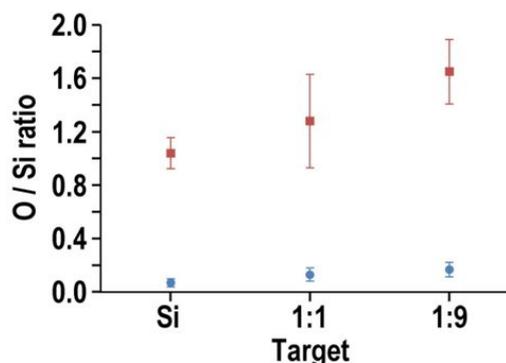


図4. 3種類のターゲットからの生成物のケイ素に対する酸素の原子数比, ナノワイヤーのデータは赤い四角, ナノ粒子のデータは青い円

ナノワイヤーのケイ素原子に対する酸素原子の割合は0.83から2.00であり、ターゲット中の二酸化ケイ素が多いと酸素原子の割合が増加する傾向が見られる。これに対して、ナノ粒子のケイ素原子に対する酸素原子の割合は0.05から0.23でやや増加するが、大きな変化は観測されない。ケイ素ターゲットおよびケイ素に酸化ケイ素を混合したターゲットからの生成物を、さらに、電子エネルギー損失分光およびエネルギーフィルターTEM観察により解析した。スペクトル形状や元素分布は、非晶質酸化ケイ素ナノワイヤーとケイ素ナノ粒子の存在を示唆していた。

以上の結果とは異なり、二酸化ケイ素ターゲットからの生成物には、ナノワイヤーの成長は見られず、非晶質酸化ケイ素ナノ粒子のみが存在した。図5に生成物のTEM像、透過型電子線回折パターン、高分解能TEM像およびEDSスペクトルを示す。図5aのTEM像には直径20から440 nmのナノ粒子が見られる。透過型電子線回折パターンにはハローリングが見られるのみであり、ナノ粒子は非晶質であることがわかった。非晶質構造は図5bの高分解能TEM像からも確認できる。図5cのEDSスペクトルにはO Kα およびSi Kα線の強いピークが観測され、酸素およびケイ素原子組成は、それぞれ、64.2および35.8%と見積もられる。ケイ素原子に対する酸素原子の割合は1.79であり、二酸化ケイ素の組成に近いことがわかる。

以上の結果より、本研究で得られた非晶質酸化ケイ素ナノワイヤーの成長機構について考察する。従来金の、鉄などの異種元素金属を触媒とする気体液体固体機構や触媒フリーでの気体固体機構を単純に適用することはできない。本研究での酸化ケイ素ナノワイヤー成長においては、片方のナノワイヤー先端に非晶質酸化ケイ素で薄く覆われた結晶性ケイ素ナノ粒子が存在することが特徴的であり、ケイ素と酸素二成分系相図(ケイ素および酸素からなる液相と一酸化ケイ素固相、二酸化ケイ素固相が共存する固溶体領域が存在)に基づいて、高温状態での溶融酸化ケイ素ナノ粒子からのナノワイヤー成長

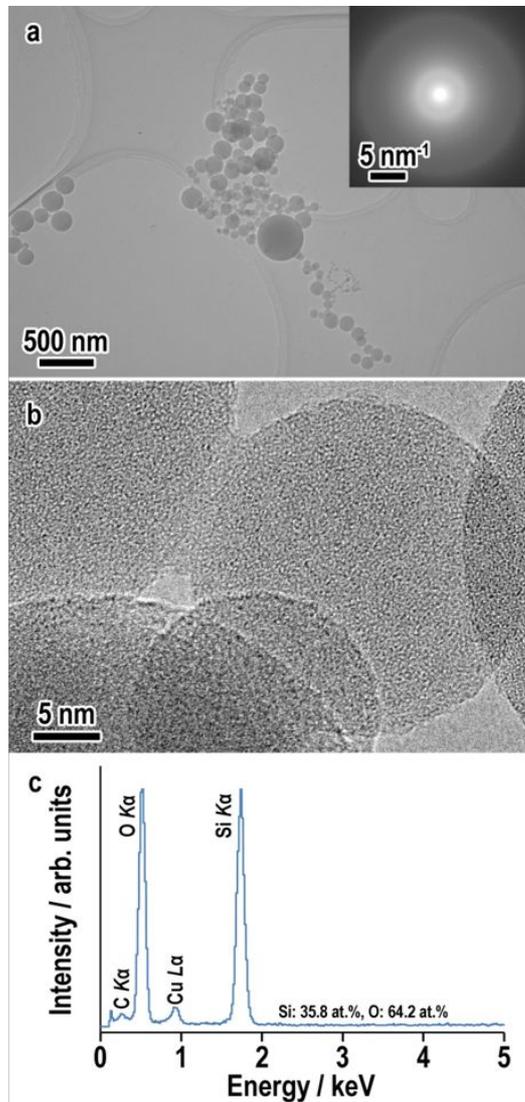


図5. 二酸化ケイ素ターゲットからの生成物の (a) TEM像および透過型電子線回折パターン、 (b) 高分解能TEM像および(c) EDSスペクトル

を提案する。ケイ素が豊富な溶融酸化ケイ素ナノ粒子から、ナノワイヤー成長に寄与する酸化ケイ素が、温度低下による過飽和状態を経て析出する過程が重要と考えられる。このように、本提案の成長機構は、従来の異種金属を触媒とする成長とは異なっている。ケイ素と同族のゲルマニウムを用いた場合にも、単独ではナノ粒子が得られるのみであったが、炭素を適量混合することにより、炭素に内包されたゲルマニウムナノワイヤーが異種金属触媒フリーで成長することがわかった。固溶体領域が関与する成長機構を支持していると考えられる。本研究でのナノワイヤー形成法は、不純物になる可能性のある異種金属を触媒として使用する必要がないことに大きな特徴があり、様々なナノデバイスへの適用ができるナノ材料形成に有用であると考えられる。

(2) 形成した酸化ケイ素ナノワイヤーを用いての特性評価から、図6に示すような充放電曲線およびサイクル特性が得られた。90サイクル以上にわたって、充放電容量は約 1100 mAh/g(市販のリチウムイオン電池のグラフ

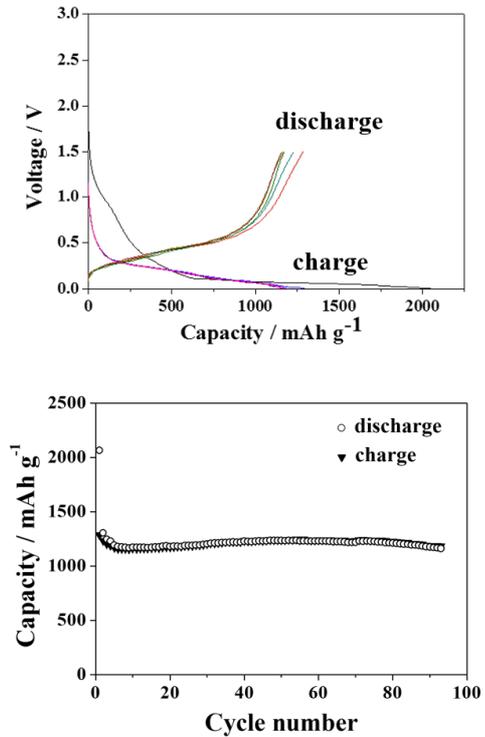


図6. (a) 充放電曲線(初期から4回まで)と(b)サイクル特性(95回まで)

アイト負極の場合 3 倍)を維持できることがわかった。本研究で作製できる非晶質酸化ケイ素ナノワイヤーは、特にサイクル特性が良好であり、次世代リチウムイオン電池の高容量負極材としての可能性を持つことがわかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計5件)

小海 文夫, 櫻井 公人, 小林 慶太, 保田 英洋, ケイ素触媒による非晶質酸化ケイ素ナノワイヤーの成長, 査読無, 大阪大学長高圧電子顕微鏡センター2013年度年報, 「掲載確定」

Keita Kobayashi, Fumio Kokai, Naoto Sakurai, Hidehiro Yasuda, Silicon-catalyzed growth of amorphous SiO_x nanowires by laser vaporization of Si and Si/SiO₂, 査読有, Journal of Physical Chemistry C, Vol. 117, 2013, 25169-25174

<http://dx.doi.org/10.1021/jp409039x>

Fumio Kokai, Seisuke Inoue, Hiroki Hidaka, Kunihiro Uchiyama, Yutaka Takahashi, Akira Koshio, Catalyst-free growth of silicon nanowires by laser ablation, 査読有, Applied Physics A, Vol. 112, 2013, 1-7

DOI:10.1007/s00339-012-7169-y

Fumio Kokai, Rika Sorin, Hajime Chigusa, Kazuma Hanai, Akira Koshio, Masatou Ishihara, Yoshinori Koga, Masakazu Hasegawa, Nobuyuki Imanishi,

Ysuo Takeda, Ultrasonication fabrication of high quality multilayer graphene flakes and their characterization as anodes for lithium ion batteries, 査読有, Diamond & Related Materials, Vol. 29, 2012, 63-68

<http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2012.07.011>

Fumio Kokai, Iori Nozaki, Akira Koshio, Outer and inner diameters of multi-walled carbon nanotubes grown by laser vaporization, 査読有, Diamond & Related Materials, Vol. 24, 2012, 25-28

DOI:10.1016/j.diamond.2011.08.006

〔学会発表〕(計12件)

小林 慶太, 保田 英洋, 小海 文夫, 櫻井 公人, レーザー蒸発法によるケイ素ナノ粒子からの非晶質酸化ケイ素ナノワイヤーの成長とその機構, 日本金属学会年春期大会, 2014年3月22日, 東京工業大学(東京都目黒区)

Fumio Kokai, Yuuki Asano, Toshihiko Kimura, Akihiro Shinya, Akira Koshio, Catalyst-free growth of some one-dimensional nanostructures and the proposal of a novel growth mechanism, 12th International Conference on Laser Ablation, 2013年10月8日, イスキア(イタリア)

櫻井 公人, 水越 文一, 松井 雅樹, 小塩 明, 今西 誠之, 小林 慶太, 保田 英洋, 小海 文夫, レーザー蒸発法による酸化ケイ素ナノワイヤーの形成とリチウムイオン電池負極材としての性質, 第74回応用物理学会秋季学術講演会, 2013年9月16日, 同志社大学(京田辺市)

木村 俊彦, 井上 聖介, 小塩 明, 小海 文夫, ケイ素ナノワイヤーの触媒成長と触媒フリー成長, 第60回応用物理学会秋季学術講演会, 2013年3月29日, 神奈川工科大学(厚木市)

小海 文夫, レーザー蒸発法によるナノカーボンおよび関連物質の形成と応用(招待講演), 第78回レーザ加工学会講演会, 2012年12月14日, アクトシティ浜松コンgresセンター(浜松市)

小海 文夫, 浅野 悠希, 小塩 明, カーボン/ゲルマニウムの一次元ナノ構造の自己触媒的成長, 第26回ダイヤモンドシンポジウム, 2012年11月14日, 青山学院大学(東京都渋谷区)

浅野 悠希, 亀田 優人, 小塩 明, 小海 文夫, Geとグラファイトの混合ターゲットのレーザー蒸発による一次元ナノ構造形成, 第73回応用物理学会秋季学術講演会, 2012年9月11日, 愛媛大学・松山大学(松山市)

小海 文夫, ナノカーボンおよび関連物質の創製と応用(招待講演), 応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会研究会「有機分子・バイオエレクトロニクスの最新研究トレンド」, 2012年6月22日, 三重大学(津市)

小海 文夫, 日高 浩規, 井上 聖介, 内山 訓宏, 小塩 明, レーザー蒸発によるシリコンナノワイヤーの触媒フリー成長, 第59回応用物理学会連合講演会, 2012年3月16日, 早稲田大学(東京都新宿区)

日高 浩規, 井上 聖介, 小塩 明, 高橋 裕, 小海 文夫, レーザー蒸発法によるシリコンナノワイヤーの触媒フリー成長(2), 第42回中部化学関係学協会支部連合会秋季大会 2011年11月16日, 信州大学(長野市)

井上 聖介, 日高 浩規, 小塩 明, 高橋 裕, 小海 文夫, レーザー蒸発法によるシリコンナノワイヤーの触媒フリー成長(1), 第42回中部化学関係学協会支部連合会秋季大会 2011年11月16日, 信州大学(長野市)

Fumio Kokai, Seisuke Inoue, Hiroki Hidaka, Akira Koshio, Catalyst-free growth of silicon nanowires by laser ablation, 11th International Conference on Laser Ablation, 2011年11月15日, プラヤデルカーメン(メキシコ)

〔図書〕(計1件)

小海 文夫, 他, コロナ社, カーボンナノチューブグラフェンハンドブック, 2011, 368(208-211)

〔産業財産権〕

なし

〔その他〕

ホームページ等

http://www.chem.mie-u.ac.jp/lab_introduction.htm

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小海 文夫 (KOKAI, Fumio)

三重大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 40345997