

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 19 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630002

研究課題名(和文)成膜条件制御によるポーラスSn薄膜創製とリチウムイオン電池の高容量・長寿命化

研究課題名(英文) Fabrication of Porous Sn Thin Film by Modulating Deposition Conditions for Capacity Enlargement and Life Extension of Lithium Ion Battery

研究代表者

坂 真澄 (SAKA, Masumi)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20158918

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：リチウムイオン電池(LIB)における現有炭素負極の代替材料として期待される高容量負極材料Snに焦点を当て、充放電時のLiとの合金化・脱合金化、ならびに熱に伴う体積変化に起因した破壊を緩和するために、成膜条件を調製することでSn薄膜構造を意図的に制御することを提案し、LIBの高容量・長寿命化に貢献した。ここに、異なる成膜条件で作製したSn薄膜負極を用いて、組み立てたLIB評価用コインセルの充放電特性を評価することにより、成膜条件とSn薄膜構造、ならびに充放電特性の相関関係を明らかにすることで、LIBの高容量・長寿命化に資する知見を得た。

研究成果の概要(英文)：To break up the capacity bottleneck of current lithium ion battery (LIB), Sn thin-film negative electrode with higher theoretical capacity than current carbon has raised great attention. However, the large volume expansion-contraction of Sn thin film accompanied with charge-discharge cycles will result in pulverization and whisker formation, which will lead to the degradation of cycling performance. With the hope of mitigating such enormous volume change and therefore improving the performance of the corresponding LIB, the optimization of surface morphologies of Sn thin film by modulating the sputtering parameters was proposed. Here, the electrochemical performance of a series of Sn thin-film negative electrodes deposited at various conditions was investigated. The characterization of the relationship among sputtering parameters, surface morphologies of Sn thin films, and the cycling performance will provide fundamental insights for the capacity enlargement and life extension of LIB.

研究分野：工学

キーワード：機械材料・材料力学 Sn薄膜 リチウムイオン電池 充放電特性 ポーラス構造

1. 研究開始当初の背景

近年、リチウムイオン電池 (LIB) は携帯電話やパソコンなどの小型モバイル機器から、飛行機や電気自動車などの大型交通機械まで、幅広く応用されている。これらの機器・機械の高性能化の進展に伴い、LIB の高容量・長寿命化も不可欠になってきている。そこで、現在実用化されている炭素 (理論容量: 372mAh/g) に比べ格段に高エネルギー密度を有する Sn (理論容量: 994mAh/g) は、次世代の LIB における負極材料の有力候補の一つとして期待されている。しかし、実際に作動した場合、初期容量は確かに高いが、充放電ならびに熱に伴う急激な体積変化により、サイクル特性の低下につながる電極の崩壊や、電極間の短絡の原因となる Sn ウィスカの発生という重大な問題がある。これらの問題を解決するために、他金属との合金化や酸化物材料の適用等、様々な手法が試みられているが、難題ゆえに未だに十分な特性が得られていない。

一方、熱応力誘起 Sn ウィスカの創製実験により、異なる薄膜構造を持つ Sn 薄膜における熱による表面変化の違いが報告された。これは薄膜構造の違いで熱膨張による体積変化の緩和に違いができることによると推測する。これより、成膜条件の調製に基づき、最適化した Sn 薄膜を作製できれば、充放電時の Li イオンの挿入・放出に伴う体積変化を緩和でき、LIB 負極の高容量・長寿命化を実現することが期待できる。

2. 研究の目的

本研究は携帯電話から電気自動車まで広範囲の応用分野において不可欠であるリチウムイオン電池 (LIB) を対象として、その高容量化と長寿命化の両立を図ることを目的とする。具体的に LIB の高容量負極材料として期待される Sn 薄膜を扱い、成膜条件を調製することで薄膜構造を意図的に制御することを提案し、充放電時に Li との合金化・脱合金化に伴う急激な体積変化に起因した破壊を緩和することにより、LIB の高容量・長寿命化に貢献する。

2年継続により、(1)ポーラス Sn 薄膜の最適成膜条件、(2)ポーラス構造で Sn 薄膜における体積変化の緩和と内部応力の抑制に関する実証、(3)リチウムイオン電池評価セルの試作、(4)充放電サイクルによる充放電容量の変化の計測、(5)充放電サイクルによる Sn 薄膜構造変化の観察、なる 5 項目を推進する。

3. 研究の方法

まずスパッタリングにおける異なる成膜条件 (成膜時間すなわち膜厚 h 、成膜出力 P) で熱酸化膜を形成したシリコン基板に Sn 薄膜試験片を作製し、成膜条件が Sn 薄膜構造に与える影響を探究した。またこれらの試験片に熱処理を行い、異なる薄膜構造を持つ Sn 薄膜において、熱による体積変化を調査した。次に同条件で Cu 箔上に作製した Sn 薄膜を

負極、対極をリチウム金属とし、電解液には LiPF₆ EC:DEC、セパレータは多孔質ポリプロピレンを用い、リチウムイオン電池評価用電池、すなわちコイン型のハーフセルを組み立て、充放電実験を行い、サイクル特性を評価した。これより、異なる薄膜構造による Sn 薄膜の充放電特性変化を解明した。

4. 研究成果

(1) ポーラス Sn 薄膜の最適成膜条件

スパッタリングにおける異なる成膜条件 (成膜時間と成膜出力) で Sn 薄膜を作製し、その構造変化を観察することにより、成膜条件が Sn 薄膜構造に与える影響を明らかにした。具体的には、まず Sn 薄膜における成膜速度のスパッタ出力依存性を定量化した。次に、Sn 薄膜の成長プロセスを解明した。どんな成膜出力 (すなわち成膜速度) においても

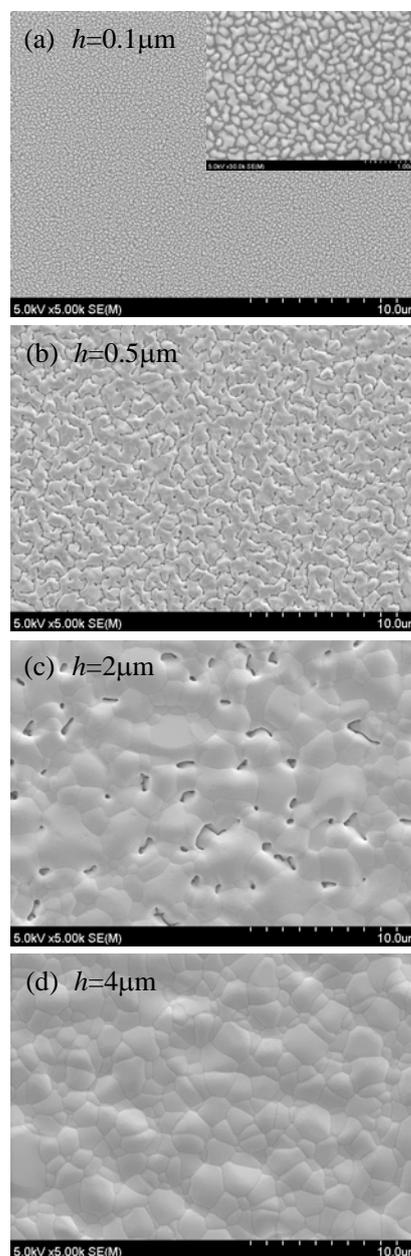


図1 一定成膜出力 ($P=300W$) における Sn 薄膜構造の経時変化

成膜時間が長くなるにつれて、Sn 薄膜は独立した島状構造から連続した島状の合体を経てポーラス構造になり、その後緻密な柱状構造へ変化していくことがわかった (図 1)。最後に、同一膜厚において、Sn 薄膜構造の成膜条件依存性を明らかにした。出力が大きくなるにつれて、すなわち成膜速度が速いほど島状あるいは微細孔の寸法が大きくなる傾向が見られた。上記の結果を踏まえ、成膜条件と Sn 薄膜構造の関係を解明し、ポーラス Sn 薄膜の成膜条件を見出した。

(2) ポーラス構造で Sn 薄膜における体積変化の緩和と内部応力の抑制に関する実証

上記で作製した Sn 薄膜を用いて異なる温度における熱処理を行い、Sn 薄膜構造の変化を観察した。その結果、Sn の融点付近において低出力かつ短時間で作製した独立島状構造を持つ Sn 薄膜にはヒロックが発生する一方、高出力かつ長時間で作製したポーラス構造を持つ Sn 薄膜には顕著な変化がなかった。これより、ポーラス構造が熱による体積膨張を緩和することにより、内部応力を抑制できると考えられた。

(3) リチウムイオン電池評価セルの試作

作製した Sn 薄膜を負極とし、対極にリチウム箔を用いて、リチウムイオン電池評価用コインセルを構築した。また購入した充放電装置を用いて動作を確認した。

(4) 異なる条件で作製した Sn 薄膜における充放電サイクルと充放電容量の関係の解明

異なる成膜条件で Cu 箔上に作製した Sn 薄膜を用いたリチウムイオン電池評価用コインセルで充放電サイクル試験を行った。これより、成膜条件が充放電容量の充放電サイクル数依存性に与える影響を解明した (図 2)。具体的には、まず初期容量は、膜厚が一定の場合、薄い薄膜に対して成膜速度の速い方が大きい、厚い膜に対しては、成膜速度の遅い方が大きい。成膜速度が一定の場合には、膜厚の厚い方が大きい。次に、サイクル特性は、膜厚が一定の場合、成膜速度の速い方がよい。成膜速度が一定の場合には、薄膜の薄い方がよい。

(5) 薄膜構造が Sn 負極における充放電特性に与える影響の解明

上記の充放電試験による Sn 薄膜負極構造変化を観察し、薄膜構造が Sn 負極における充放電特性に与える影響を解明した。まず成膜速度が速くて膜厚が薄い場合に得られた島状微粒子構造がより良い初期特性ならびにサイクル特性を持つことがわかった。次に、同一膜厚における異なる構造を持つ Sn 薄膜負極において、初期サイクル後の表面変化が異なることがわかった。成膜速度を遅くして作製した島状構造を持つ Sn 薄膜における微粉化もしくは局部的剥離の発生から、成膜速度を速くして作製した連続結晶構造を持つ Sn 薄膜におけるき裂の発生に変わった (図 3)。

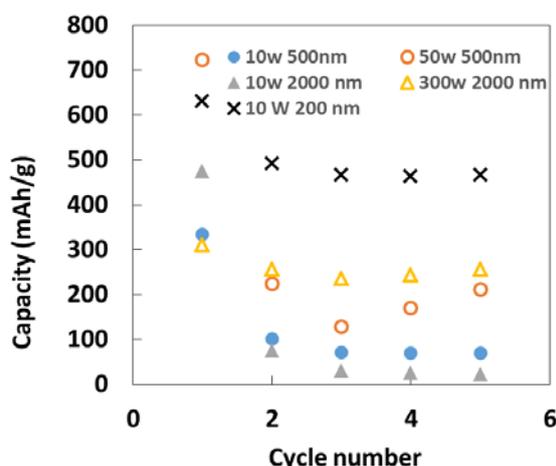


図 2 成膜条件が充放電容量の充放電サイクル数依存性に与える影響

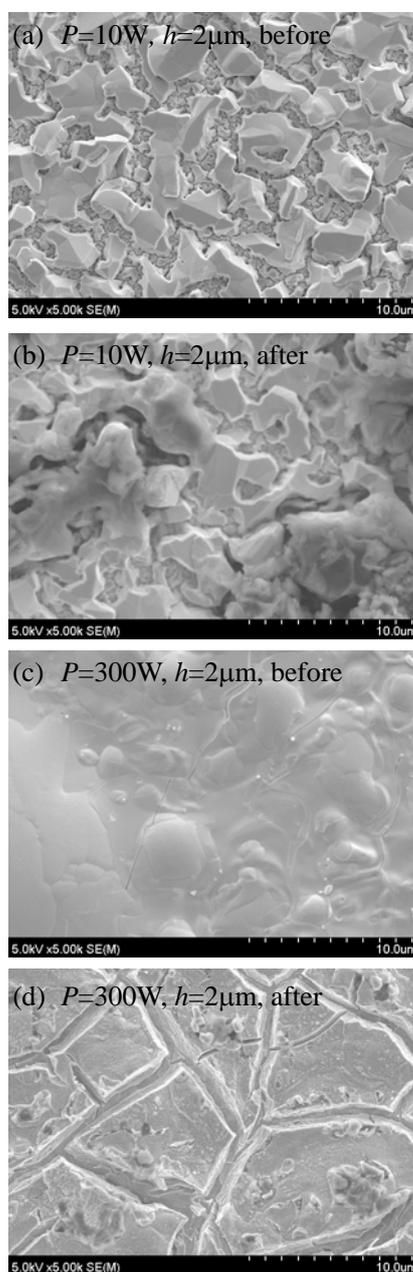


図 3 異なる構造を持つ Sn 薄膜における初期サイクル前後の形態変化

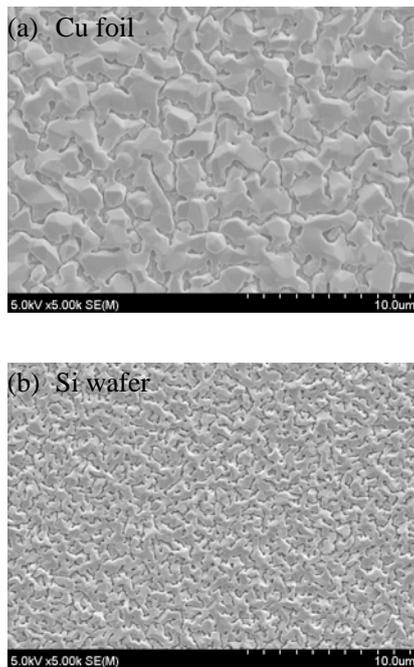


図4 同一成膜条件において異なる基板上に作製した Sn 薄膜 (a) Cu 箔 (b) Si 基板

これより、Cu 箔上に作製した Sn 薄膜における成膜条件とリチウムイオン電池評価用コインセルの充放電特性の相関関係による島状微粒子構造の有効性と、Si 基板上に作製した Sn 薄膜における成膜条件と熱処理により誘起される熱膨張の抑制効果の相関関係によるポーラス構造の有効性には相違性があることがわかった。これらの違いは、基板の違いによる Sn 薄膜構造の変化 (図 4) と、充放電サイクルに伴う体積膨張・縮小の繰返しと熱処理による体積膨張の違いにより生じると考えられる。

以上により、本研究では Sn 薄膜負極の充放電特性を向上するために、異なる Sn 薄膜構造における充放電サイクルにより生じる体積変化の抑制効果の違いを解明した。具体的には、はじめに簡易的に熱処理により誘起される体積変化を扱い、Si 基板上に多様な成膜条件で作製した Sn 薄膜を加熱して構造変化を観察した。次に充放電サイクルにより誘起される体積変化を考慮して、Cu 箔上に上記と同じく多様な条件で作製した Sn 薄膜における充放電特性の違いを調査して充放電サイクル後の構造変化を観察した。そして加熱による熱処理の場合と比較して充放電特性の特徴を抽出し、充放電特性の向上には成膜速度が速くて膜厚が薄い場合に得られた島状微粒子構造が良いことを明らかにした。

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)

[学会発表] (計 4 件)

- (1) 松浦稜、李淵、坂真澄、スパッタリングにより作製した Sn 薄膜の表面形態に及ぼす基板の影響、日本機械学会東北支部第 50 期秋季講演会、2014 年 9 月 5 日、東北学院大学工学部 (宮城県多賀城市)
- (2) 松浦稜、李淵、坂真澄、リチウムイオン電池用 Sn 薄膜負極の充放電特性評価に関する研究、日本機械学会 M&M2014 カンファレンス、2014 年 7 月 19~21 日、福島大学金谷川キャンパス (福島県福島市)
- (3) Y. Li, R. Matsuura, and M. Saka. Effect of sputtering parameter on surface morphologies of Sn thin films. The 7th International Conference on Technological Advances of Thin Films & Surface Coatings (ThinFilms2014). 2014 年 7 月 15-18 日、重慶、中国
- (4) 松浦稜、李淵、坂真澄、スパッタリング条件が Sn 薄膜構造に与える影響に関する研究、日本機械学会東北学生会第 44 回卒業研究発表講演会、2014 年 3 月 11 日、山形大学工学部 (山形県米沢市)

[その他]

ホームページ等

<http://king.mech.tohoku.ac.jp/saka/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂 真澄 (SAKA, Masumi)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：20158918

(2) 研究分担者

李 淵 (LI, Yuan)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：50625001