

平成 30 年 5 月 21 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04606

研究課題名(和文)ゲルマニウム/ケイ素およびゲルマニウムの一次元ナノ構造の形成と特性の研究

研究課題名(英文)Formation and properties of one-dimensional nanostructures composed of germanium/silicon and germanium

研究代表者

小海 文夫 (Kokai, Fumio)

三重大学・工学研究科・教授

研究者番号：40345997

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：ケイ素およびゲルマニウムから構成される一次元ナノ構造は、次世代リチウムイオン電池の負極材料として興味もたれている。本研究ではゲルマニウム/ケイ素を原料として、高圧アルゴンガス雰囲気中での連続発振レーザー蒸発法による一次元ナノ構造形成を行った。原料組成およびアルゴンガス圧に依存して、酸化ケイ素のナノチューブやナノワイヤーおよびゲルマニウム 酸化ケイ素のコア シェル構造 ナノワイヤーが形成できることがわかった。これらのナノ構造成長には、残留酸素ガスが関与し、高温状態でゲルマニウムやケイ素の溶融ナノ粒子がシード粒子として働く気相 液相 固相機構が寄与していると考えられる。

研究成果の概要(英文)：One dimensional nanostructures composed of silicon and germanium are of interest as anode materials of next-generation lithium ion batteries. We performed continuous-wave laser vaporization of germanium/silicon source targets in high-pressure argon gas atmosphere to grow one dimensional nanostructures. Nanotubes and nanowires of silicon-oxide and germanium-silicon-oxide core-shell nanowires were formed depending on the compositions of the targets and the argon pressure. We suggest vapor-liquid-solid mechanisms to grow the nanotubes and nanowires where molten nanoparticles of germanium and silicon act as seeds at high temperature with the contribution of residual oxygen gas.

研究分野：物理化学

キーワード：ナノワイヤー ナノチューブ ケイ素 ゲルマニウム 二酸化ケイ素

### 1. 研究開始当初の背景

ハイブリッド自動車やスマートグリッドなどに対応可能な次世代リチウムイオン電池の研究が活発である。エネルギーやパワー密度、安全性などの格段の向上を旨としている。現在市販されている通常のリチウムイオン電池の負極には、理論充放電容量 372 mAh/g の黒鉛が使用されているが、黒鉛に比べて一桁以上大きい理論充放電容量を持つケイ素 (4200 mAh/g)、ゲルマニウム (1600 mAh/g)、スズ (992 mAh/g) 等は、次世代の負極材料として、特に注目されている物質である。しかしながら、通常粉末やバルク材料等から電極を作製する場合、充放電を繰り返す際の大きな体積膨張や収縮に伴うひずみが原因となり、クラックの発生などから電極の崩壊に至る欠点がある。その対策の一つとして、ナノメートルサイズのチューブやワイヤー構造、カーボンや他の物質との複合ナノ構造等を負極材料として使用し、ひずみを分散することが試みられている。ナノサイズの物質では、リチウムの拡散距離が短い利点があるが、高容量化と共に、長期間使用するためには、充放電時の現在のサイクル特性を大幅に改善する必要がある。

我々は固体原料(ターゲット)に連続発振レーザー光を照射し、カーボンと金属等を高温で発生させ(ガス状態)、高圧のガス雰囲気を利用して閉じ込め強制的な衝突により相互作用させることから、クラスターや熔融するナノ粒子形成を介して、一次元状ナノ複合構造の形成を行ってきた。成果として、結晶性の銅や炭化ケイ素を内包するカーボンナノチューブが形成できた。従来法とは異なり、異種元素からなる金属や化合物を添加しない金属触媒フリーの条件下でも一次元状ナノ構造を成長させることが可能なこと、中空構造がまったく共存しないナノ構造形成が可能なことなどが特徴である。さらに、ケイ素や酸化ケイ素にレーザー照射を行い、ケイ

素ナノ粒子の自発的な触媒作用から、アモルファス酸化ケイ素( $\text{SiO}_x$ )ナノワイヤーを形成できることがわかった。

### 2. 研究の目的

次世代リチウムイオン電池負極への潜在的適用可能性を有する新規な一次元状ナノ構造の形成を、ゲルマニウム(Ge)に同属元素であるケイ素(Si)を加えたものを原料として検討した。Ge/Si の系は高温状態で全率固溶体を形成する特徴的な二成分系として興味深い。予備実験で組成の異なる Ge/Si ターゲットに連続発振レーザー光照射を行い、生成物を解析した。ナノチューブ、ナノワイヤー、コアシェルナノワイヤーなどのナノ構造の成長を確認したことから、選択的にいくつかのナノ構造を構築することや負極特性との関係などの把握のために、原料固体の組成、アルゴンガス圧などの制御因子の成長機構への役割や詳細なナノ構造への影響を明らかにすることを目的とした。また、リチウムイオン電池の高容量負極としての応用可能性を検討することも目的とした。

### 3. 研究の方法

高圧アルゴンガス雰囲気と連続発振レーザー照射を併用するレーザー蒸発法をナノ構造作製に用いた。Ge および Si 粉末を混合し成型することから Ge/Si ターゲット(組成を変えたもの)を作製した。ステンレス製の反応容器を用いて、0.01 から 0.9 MPa までの圧力のアルゴンガス中で、Ge/Si ターゲットにレーザー照射を行った。反応容器中の堆積物として得られた生成物の走査型電子顕微鏡および透過型電子顕微鏡による観察、エネルギー分散 X 線分光による組成元素の解析を行った。また、X 線光電子分光スペクトル、X 線回折パターンおよびラマンスペクトル測定から生成物の解析も行った。生成物の様々な形態の比較、ナノチューブやナノワイヤーの直径、元素分析、結晶性などの評価を行っ

た。さらに、形成されたナノワイヤーを用いてコインセルを作製して充放電試験を行い、リチウムイオン電池負負極特性を評価した。

#### 4. 研究成果

組成の異なる Ge/Si ターゲットをレーザー照射に用いることにより、3種類の一次元状ナノ構造(中空のナノチューブおよびナノワイヤー、コアシェル構造を持つナノワイヤー)がナノ粒子と共に生成することがわかった。研究を展開させる途中で、これらのナノ構造の成長過程には、ターゲットからの Ge および Si 原子等に加えて、酸素ガス(反応容器中の残留ガスと推定される)の影響が大きく、酸化物形成が関与することが判明した。以下、ターゲット組成を変えた場合での様々な生成物の同定、ナノチューブおよびナノワイヤーの元素分析等(成長核として働くシード粒子の解析を含めて)について述べる。

多くのGe(95原子量%)を含有するターゲットからの生成物の大部分はナノ粒子(アモルファスGeやその酸化物で、それらのサイズは40から600 nm)であったが、図1の透過型電子顕微鏡像に示すように、片方の先端に球状または長球状ナノ粒子が付着する直径100 nm程度までの中空ナノチューブが形成されることがわかった。同種類の先端粒子を持つナノチューブが凝集して観察されることが多かった。さらに高分解能の透過型電子顕微鏡による観察や元素分析の結果から、ナノチューブはアモルファス $\text{SiO}_x$ ナノチューブと同定された。ナノチューブ組成に関して、ケイ素原子に対する酸素原子は1.9程度であり、安定な $\text{SiO}_2$ の組成に近いこともわかった。また、ナノチューブの片方の先端に付着する球状または長球状ナノ粒子は結晶性のGeであると同定された(形状の違いは、結晶化の際の温度勾配の違いが影響していると推定)。球状または長球状ナノ粒子のサイズは100-300 nmであり、100本のナノチューブを評価したところ、ナノチューブの平均直径は、それぞ

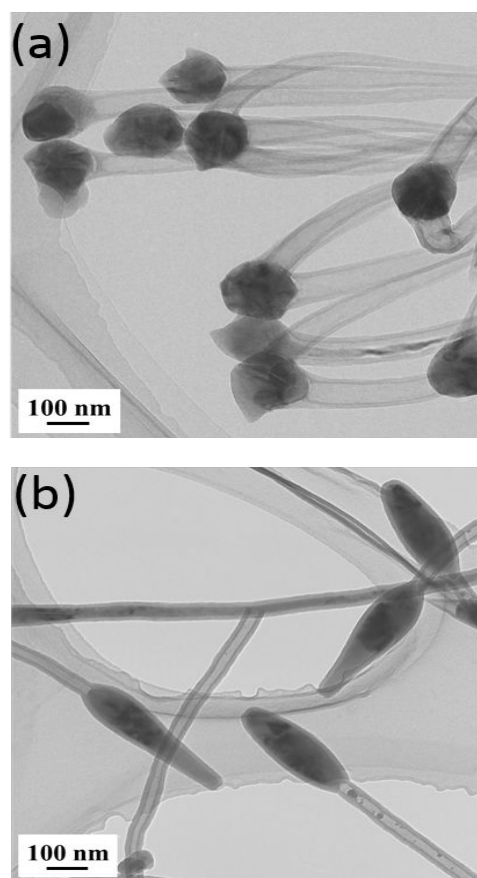


図1. Geを95原子量%含むターゲットからの生成物の透過型電子顕微鏡像

れ、64.1および51.6 nmであり、長球状ナノ粒子が付着するナノチューブの方が細いことがわかった。雰囲気アルゴンガス圧が0.9 MPaの高圧条件で、ナノチューブが最も多く形成され、生成物全体の30%程度を占めていた。X線光電子分光スペクトルには金属性および酸化されたGe、 $\text{SiO}_x$ に由来するピークが存在した。ラマンスペクトルには低強度のSi-Geバンドおよび高強度のGe-Geバンドが、それぞれ、393および289  $\text{cm}^{-1}$ に観測され、電子顕微鏡観察や元素分析等からの解析と一致する結果となった。

さらに、アルゴンガス圧を低下させると、ナノチューブの生成は抑制されてしまうこと、30 nm程度までの細いナノチューブが形成されることがわかった。また、ナノチューブの先端に付着する粒子のサイズとナノチューブの直径には強い相関性が見られ、高温で溶融状態のGe粒子が成長のシードとして

働く気相 液相 固相機構により，固体の  $\text{SiO}_x$  の析出からナノチューブ成長が起こると考えられる。

Geを70および50原子量%含有するターゲットからの生成物として，図2の透過型電子顕微鏡像に示すように，成長方向で太さが大きく変化する棍棒状でコアシェル構造を持つナノワイヤー(長さは1  $\mu\text{m}$ 程度まで，外径は150 nm程度まで)が多く形成されることがわかった。内側のコア部分はGe，外側のシェル部分は $\text{SiO}_x$ であることが，元素分析の結果から判明した。また，Geを95原子量%含有するターゲットからのナノチューブ構造とは異なり，中空ではない構造の細い $\text{SiO}_x$ ナノワイヤーも観察された。ラマンスペクトルには，同等な強度を示すSi-Siバンド，Si-GeバンドおよびGe-Geバンドが，それぞれ，496，402 および289  $\text{cm}^{-1}$ に観測され，X線回折パターンにはSi(111)およびGe(111)他に帰属されるシャープな回折線が観測された。ラマンスペクトルおよびX線回折パターンによる解析結果は，結晶性のSiおよびGeの存在を示していた。コアシェルナノワイヤーの形成には，溶融するGeナノ粒子が成長のシードとして働き，気相 液相 固相機構により，高温でGeと $\text{SiO}_x$ が析出後，相分離する機構が考えられる。

Geを30原子量%含有するターゲットからの生成物として，図3の透過型電子顕微鏡像に

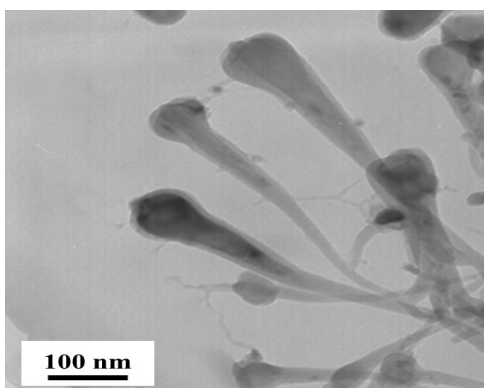


図2. Geを70原子量%含むターゲットからの生成物の透過型電子顕微鏡像

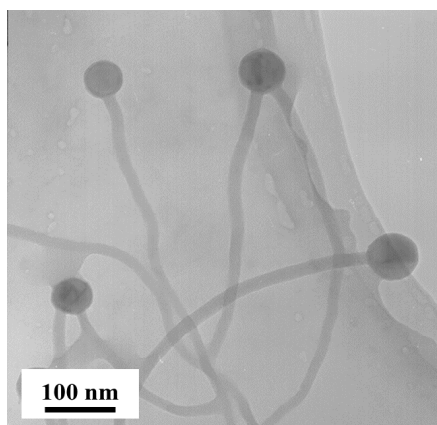


図3. Geを30原子量%含むターゲットからの生成物の透過型電子顕微鏡像

示すように，片方の先端に球状ナノ粒子(直径40-100 nm)が付着した多くの $\text{SiO}_x$ ナノワイヤーが観察された。0.9 MPaの条件ではその直径は20-30 nmであった。低いアルゴンガス圧条件では，細いナノワイヤーが形成される傾向がみられ，0.1 MPaで，直径が10-20 nmのナノワイヤーが形成された。透過電子顕微鏡像でのコントラストは同様であったが，先端の球状ナノ粒子は結晶性のGeもしくはSiであることが元素分析の結果からわかった。ラマンスペクトルには，強度の強いSi-Siバンド，Si-GeバンドおよびGe-Geバンドが501，402および291  $\text{cm}^{-1}$ 観測され，X線回折パターンにはSi(111)およびGe(111)他に帰属されるシャープな回折線が観測された。結晶性のSiおよびGeの存在と一致する結果となった。 $\text{SiO}_x$ ナノワイヤーの形成には，溶融するGeもしくはSiナノ粒子が成長のシードとして働き，気相 液相 固相機構により高温で $\text{SiO}_x$ が析出する機構が考えられる。

Geを30原子量%含有するターゲットから形成された $\text{SiO}_x$ ナノワイヤー50 mgを用いて，コインセルを作製後，充放電試験を行った。充放電容量として約1300 mAh/gが得られた。市販のリチウムイオン電池の負極に使用されているグラファイトの理論容量の3倍以上の容量に相当しており，高容量を持つ負極材

料として適用可能性があることがわかった。

本研究で得られた一次元状ナノ構造は次世代のリチウムイオン電池の負極の他，特異的なナノ構造に由来するフォトルミネセンスの発現から発光センサー材料などへ適用できる可能性を有しており，さらに研究を進めることに努力したい。

#### 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3件)

F. Kokai, N. Sawada, K. Hatano, A. Koshio, Silicon-catalyzed growth of amorphous  $\text{SiO}_x$  nanowires by continuous-wave laser ablation of SiO in high-pressure gas, Applied Physics A, 査読有, 124, 2018, 40 (11 Pages)  
DOI:10.1007/s00339-017-1427-y

K. Hatano, Y. Asano, Y. Kameda, A. Koshio, F. Kokai, Formation of germanium-carbon core-shell nanowires by laser vaporization in high-pressure Ar gas without the addition of other metal catalysts, Material Science and Applications, 査読有, 8, 2017, 838-847  
DOI:10.4236/msa.2017.812061

小海 文夫, 金属触媒無添加でのナノワイヤーの成長, 東海化学工業会報, 査読無, 289, 2016, 10-14

[学会発表](計6件)

北村 拓也, 木村 敏彦, 秦野 和也, 小塩 明, 小海 文夫, Si/Fe ターゲットの高圧 Ar ガス中レーザー蒸発により形成される  $\text{SiO}_x$  ナノワイヤーにおける2つの成長機構, 第65回応用物理学会春季学術講演会, 2018

吉田 宗倫, 平岩 昂, 秦野 和也, 小塩 明, 小林 慶太, 坂田 孝夫, 保田 英洋, 小海 文夫, レーザー蒸発法による Si/Ge ターゲットからの酸化ケイ素ナノチューブの形成, 第65回応用物理学会春季学術講演会, 2018

石井 圭一, 澤田 直樹, 小塩 明, 小海 文夫, 高圧ガス中レーザー蒸発法による  $\text{SiO}_x$  ナノワイヤー形成への雰囲気ガ

ス種およびターゲット組成の影響, 第48回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2017

平岩 昂, 小崎 拓也, 森下 翔太, 久保田 稜, 小塩 明, 小海 文夫, Si/Ge ターゲットの高圧ガス中レーザー蒸発法による一次元ナノ構造体の形成, 第63回応用物理学会春季学術講演会, 2017

F. Kokai, N. Sawada, A. Koshio, Silicon-catalyzed growth of amorphous  $\text{SiO}_x$  nanowires by laser ablation of SiO in high-pressure gas, The 14th International Conference on Laser Ablation, 2017

小崎 拓也, 森下 翔太, 久保田 稜, 平岩 昂, 小塩 明, 小海 文夫, 高圧ガス中レーザー蒸発法による Si-Ge ナノ構造体の形成, 第46回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2015

[その他]

ホームページ等

<http://www.nano.chem.mie-u.ac.jp/>

#### 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: 403459997