

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390097

研究課題名(和文)インフライトプラズマプロセスを用いたLiイオン電池用高容量Ge系ナノ複合膜堆積

研究課題名(英文)Development of Ge nanoparticle film by using inflight plasma process for Li ion batteries

研究代表者

内田 儀一郎(Uchida, Giichiro)

大阪大学・接合科学研究所・准教授

研究者番号：90422435

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、プラズマプロセスを用いた新規Geナノ粒子膜堆積法を開発し、さらにGeナノ粒子膜を負極材に用いた高容量Liイオン電池を実証した。具体的には、スパッタ法を用いてGeナノ粒子を気相中で生成し、ガス流により基板へと輸送した。放電アルゴンガスに水素ガスを20%程度添加することにより、ナノ粒子構造はアモルファス構造から結晶構造へと変化し、膜全体の80%以上が結晶成分の結晶Geナノ粒子膜の堆積に成功した。この結晶Geナノ粒子膜を負極材としたLiイオン電池を試作し、初期容量として理論値に近い約1600 mAh/gを、また、充放電50サイクル後の容量として約600 mAh/gを得た。

研究成果の概要(英文)：We have developed a new plasma process for the fabrication of the Ge nanoparticle films, and applied the films to Li ion batteries. In the experiments, we have deposited crystalline Ge nanoparticle films using a radio frequency magnetron sputtering method in argon and hydrogen gas mixture under a high pressure condition. In the process, Ge nanoparticles were generated in the reactive plasma, and were transported to the downstream substrate by neutral gas flow. The Ge nanoparticles transitioned from amorphous to crystalline structure by adding H₂ gas in the Ar discharge gas. We evaluated performance of Li ion batteries with crystalline Ge nanoparticle film as anode material. The first cycle of charge/discharge property showed that the capacity was around 1600 mAh/g. The discharge capacity remained at about 600 mAh/g after 50th cycle.

研究分野：プラズマ理工学

キーワード：ゲルマニウム プラズマプロセス ナノ粒子 Liイオン電池

1. 研究開始当初の背景

リチウム(Li)イオン電池の電気自動車への搭載には、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、なかでも負極材料の高容量化は最優先研究課題である。表1に示すように、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、現在のカーボン(C)系負極容量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12%に比べ極めて高く、充電-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大きな課題がある。これに対し本研究では、Siと同様にLiと合金 $\text{Li}_{4.4}\text{Ge}$ を形成し、大容量化が実現可能なゲルマニウム(Ge)に着目した(表1参照)。Geの利点は高容量化に加え、①Ge中へのLiイオンの拡散速度がSiより2桁高く大電流(高出力)が期待できる事、②体積膨張率がSiの約半分であり、膜の微粉化が抑制できる事、③狭バンドギャップであるため、電気導電率がSiの1000倍と極めて高く、導電性が必要な負極材料に極めて適している事である。しかしながら、Ge材料の負極材開発は、これまでにほとんどないのが現状である。

表1: C, Si, Ge 負極材料の比較。本研究では、Siより体積膨張率が低く、導電率が高いナノGe系ナノ複合材料を探索し、Liイオン電池の高出力化を実現する。

材量	C	Si	Ge
リチウム合金	LiC_6	$\text{Li}_{4.4}\text{Si}$	$\text{Li}_{4.4}\text{Ge}$
比容量 (mAh/g)	372	4198	1625
体積膨張率 (%)	12	420	272
導電率 (S/m)	10^6	10^{-3}	1

2. 研究の目的

次世代の高出力Liイオン電池の実現には、Liを大量に吸蔵できる高容量負極材料の開発が必要不可欠である。本研究では、Siよりも負極材に適した物性値(高導電率、高容量、低膨張率)を有するGe系材料を用いたナノ複合膜を、①ナノ粒子生成、②ナノ粒子表面処理、③ナノ粒子膜堆積を一貫して行える新規プラズマプロセスで実現する。Ge系ナノ複合膜の電氣的、機械的特性を、ナノ粒子に関する①~③の各プロセス(反応性ナノ粒子プラズマプロセス)を用いて制御し、高容量Liイオン電池をブレークスルーすることを本研究の目的とする。

3. 研究の方法

サイズ制御されたゲルマニウムナノ粒子の生成のために、高圧RFスパッタリング法を開発した。図1に実験装置の概略を示す。ゲルマニウムナノ粒子は、1.5 Torrと比較的高いガス圧力環境下で、13.56 MHzのRFマグネトロンスパッタリング法により生成した。1インチサイズのスパッタリングターゲットは、純度99.99%の多結晶ゲルマニウムを使用した。1.5 Torrの高いガス圧力環境下で局所的に高密度のプラズマを生成した。イオンによるスパッタリングにより、ターゲットから放出されたゲルマニウム原子の平均自由行程はミクロンオーダーと短く、ゲルマニウム原子同士の高頻度の衝突により、プラズマ気相中でゲルマニウムナノ粒子の核が形成される。また、図1に示すように、アルゴンと水素の混合ガスを、マグネトロンカソード電極から基板の方向に向かって比較的速いガス流で供給している。ナノ粒子生成の様子を図1下側に示す。スパッタリングターゲットから放出されたゲルマニウム原子は、アルゴン/水素プラズマ気相中で核形成、成長し、その後、ガス流により下流側に設置した基板へと輸送される。本法の特徴は、カソード前面で局所的に生成したプラズマ領域でナノ粒子を成長させ、その後、サイズを保ったままガス流により基板へと輸送する点にある。この方法において、ナノ粒子のサイズは、ナノ粒子のプラズマ滞在時間を決めるガス流速で制御可能である。具体的なナノ粒子膜堆積のためのプロセス条件は、ガス流量50~250 sccm、プラズマ投入電力10~50 W、水素希釈率RH ($\text{H}_2/(\text{H}_2 + \text{Ar})$) 0~60%、基板温度室温~180°Cとなっている。

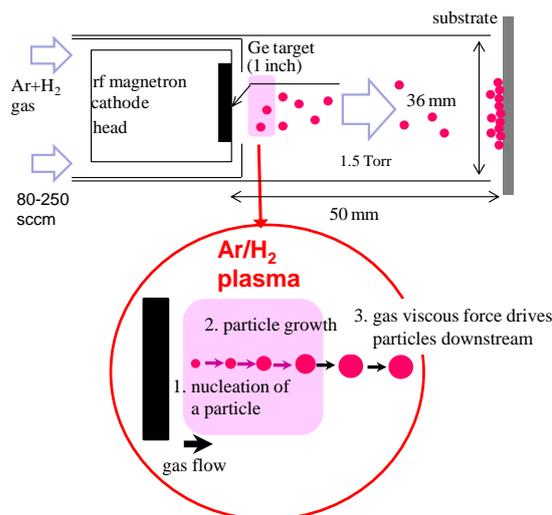


図1: 高圧RFスパッタリング装置図。

4. 研究成果

(1) プラズマ分光計測

まず最初に、RF スパッタリングプラズマの特性を明らかにするために、スパッタカソード前面で局所的に生成されたプラズマの発光分光計測を行った。典型的な発光スペクトルを図2に示す。アルゴン原子と水素原子からの発光に加え、ゲルマニウム原子からの発光が 300 nm 近辺にはっきりと観測された。各原子の発光スペクトル強度のプラズマ投入電力依存性と水素希釈率依存性を図3と図4にそれぞれ示す。発光スペクトル強度は、プラズマ投入電力に比例して増大し、各原子の数密度は、プラズマ投入電力に比例して増大した。この結果は、成膜速度をプラズマ投入電力で制御可能であることを示している。一方、発光スペクトル強度は、水素希釈率に対し複雑な依存性を示した。水素原子発光強度は、水素希釈率 30%程度までは、水素希釈率に比例して増大し、その後、緩やかに低下した。これは、結晶構造に多大な影響を与える水素原子密度が、水素希釈率 30~40%で最大になることを示唆している。一方、ゲルマニウム原子発光スペクトル強度は、水素ガス添加により大きく低下し、その傾向は、アルゴン原子発光スペクトル強度とよく一致した。これは、ゲルマニウムターゲットが、主にアルゴンイオンの衝突によりスパッタリングされていることを示している。

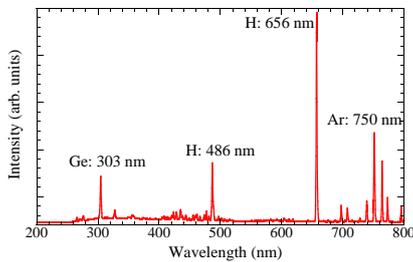


図2: Ge スパッタリング Ar/H₂ RF 放電プラズマの発光スペクトル。

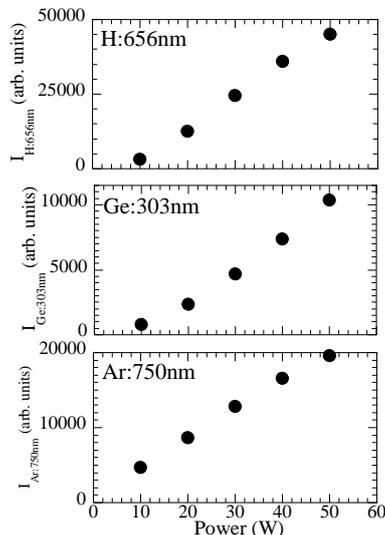


図3: 発光スペクトル強度のプラズマ投入電力依存性。

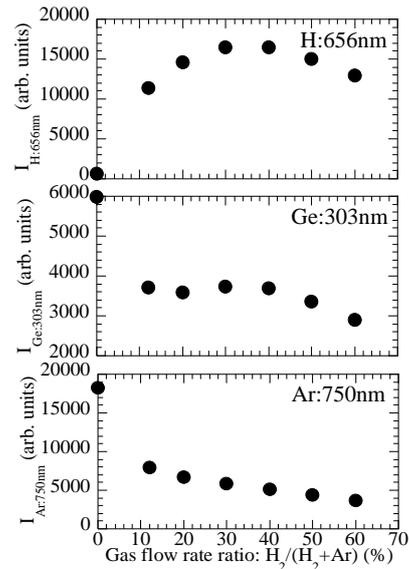


図4: 発光スペクトル強度の放電アルゴンガス水素希釈率依存性。

(2) Ge ナノ粒子含有膜の堆積

開発した高圧 RF スパッタリング法を用いてゲルマニウムナノ粒子含有膜の堆積を行った。最初にナノ粒子膜の結晶性を評価するために X 線回折パターンを測定した。図5に示すように放電アルゴンガスに水素ガスを添加することにより、Ge 結晶の (111) 面、(220) 面、(311) 面に相当するピークが観測され、結晶化に水素添加が有効であることが明らかになった。また、基板温度を室温から 180°C に上昇させると信号半値幅が 0.28 deg. から 0.17 deg. へと減少し、結晶性が大きく向上した(図6参照)。

次に水素希釈率 20%、ガス流量 250 sccm、基板温度を室温に固定し、プラズマ投入電力をパラメータに成膜を行った。投入電力を 10 W から 50 W に増大させた時、成膜レートは 0.0039 nm/s から 0.042 nm/s へと電力に比例して増大した。この結果は、図3に示した発光スペクトル強度のプラズマ電力依存性と良く一致する。図7にナノ粒子含有膜のラマンスペクトルを示す。全てのプラズマ投入電力の膜において 300 cm⁻¹ 近辺に鋭いピークが観測され、結晶ゲルマニウムの堆積が確認できた。このラマンスペクトルを単結晶ゲルマニウムのスペクトルと比較したところ、ピーク位置の低波数側へのシフトが観測された。このピーク波数シフトから、ナノ粒子の粒径を導出したところ、結晶粒径は 6.3~6.4 nm と見積もられた。ゲルマニウム材料のエキシトンのボーア半径は 24.3 nm であり、これ以下の結晶サイズにおいて電子の閉じ込め効果が顕在化し、量子効果が発現する。これより結晶粒径 6 nm を有する本ゲルマニウム結晶ナノ粒子膜において、多重励起子生成などの量子効果が期待できることが明らかになった。

また、ナノ粒子の表面末端構造を明らかにするためにフーリエ変換赤外分光測定を行った。図8に示すようにGeH、GeH₂ stretching bondに相当するピークがそれぞれ観測され、Ge ナノ粒子表面が水素で末端されていることが推測された。

さらに、Ge ナノ粒子膜の高導電率化のために、Ge ナノ粒子膜にSnを添加した。Geスパッタターゲットの表面の一部にSn板を設置し、GeとSnを同時にスパッタした。GeSnナノ粒子膜をラマン分光法で解析したところ、図9に示すように結晶Geと比べピークが低波数側に大きくシフトし、これより結晶Geナノ粒子膜中にSnが1割程度添加されていると見積もられた。

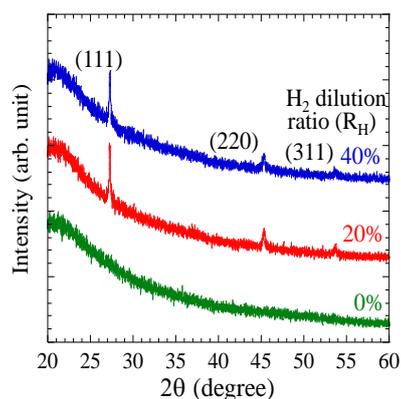


図5: Ge ナノ粒子膜 X 線回折パターンの放電ガス水素希釈率依存性。

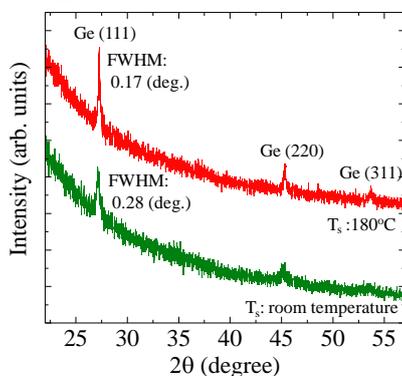


図6: Ge ナノ粒子膜 X 線回折パターンの成膜基板温度依存性。

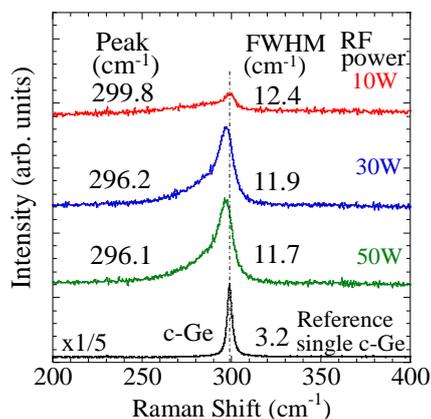


図7: Ge ナノ粒子膜ラマンスペクトルの放電供給パワー依存性。

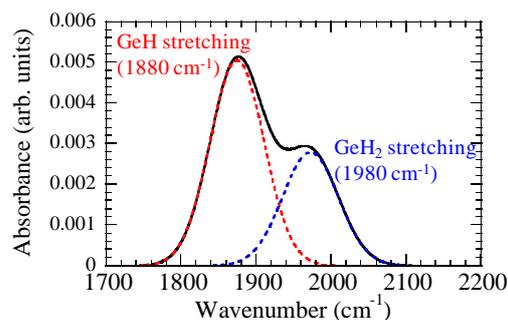


図8: Ge ナノ粒子膜のフーリエ変換赤外分光スペクトル。

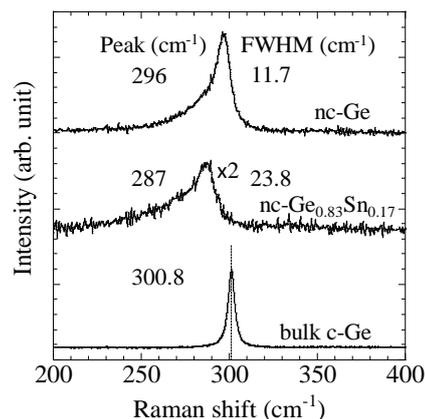


図9: GeSn ナノ粒子膜のラマンスペクトル。

(3) Ge ナノ粒子膜を負極材とした Li イオン電池の試作と評価

最後に、Ge 結晶ナノ粒子膜を負極材とした Li イオン電池 (2016 コインセル) を試作し、充放電特性から重量比容量を評価した。初期容量として理論値に近い約 1600 mAh/g が得られた。図 10 に示すように充放電のサイクル数とともに、容量は緩やか低下し、50 サイクル後の容量は約 600 mAh/g であった。これは従来型のカーボン負極材電池の 300 mAh/g を大きく超える容量であり、Ge ナノ粒子生成・堆積プラズマプロセスの Li イオン電池応用への有効性を示す結果である。

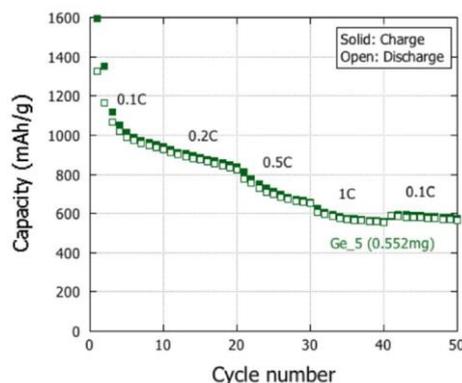


図10: Ge ナノ粒子膜負極材を用いた Li イオン電池重量比容量の充放電サイクル特性。

謝辞

Li イオン電池(2016 コインセル)の試作、ならびに容量評価は東京大学工学系研究科マテリアル工学専攻の神原淳准教授のご協力のもと行った。ここに深く御礼申し上げます。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① D. Ichida, G. Uchida, H. Seo, K. Kamataki, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani, Deposition of crystalline Ge nanoparticle films by high-pressure RF magnetron sputtering method, J. Phys.: Conf. Series, 査読有, 518, 2014, pp. 012001-1 - 5.
DOI: 10.1088/1742-6596/518/1/012002
- ② 内田儀一郎, 市田大樹, 徐鉉雄, 古閑一憲, 白谷正治, 反応性微粒子プラズマを用いたゲルマニウム結晶ナノ粒子含有膜の堆積と量子ドット太陽電池への応用, スマートプロセス学会誌, 査読有, 4, 2015, pp. 6-11.
- ③ M. Shiratani, K. Kamataki, G. Uchida, K. Koga, H. Seo, N. Itagaki, T. Ishihara, SIC nanoparticle composite anode for Li-ion batteries, Mat. Res. Soc. Proceedings, 査読有, 1678, 2014, pp. n08-58-1 - 6.
DOI: 10.1557/opl.2014.742

[学会発表] (計 6 件)

- ① G. Uchida, T. Ito, Y. Mino, K. Takenaka, Y. Setsuhara, Development of atmospheric pressure plasma sources for energy device materials processing, International Symposium on Energy Research and Applications, Kyushu Univ., Fukuoka, Japan, 2017. 2. 9-2. 10.
- ② 内田儀一郎, 微粒子プラズマプロセスの開発とナノ粒子デバイスへの応用展開, 東北大学電気通信研究所 共同研究プロジェクト研究「荷電現象がもたらす微粒子-流体混成系の多様性と機能性」, 東北大学, 仙台, 2016. 9. 26-27.
- ③ G. Uchida, K. Koga, M. Shiratani, Measurements of Ar metastable atom and void structure in reactive dusty plasma, 16th Workshop on Fine Particle Plasmas, National Institute for Fusion Science, Toki, Japan, 2015. 12. 10-11.
- ④ G. Uchida, Fabrication of Si and Ge nanoparticle films using discharge plasma and their application to solar cell, Workshop on Nanomaterials for Energy Applications, The National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba, Japan, 2015. 9. 29-30.

- ⑤ G. Uchida, Fabrication of Ge nanoparticle composite films by reactive dusty plasma process for next generation energy devices, The 10th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, Ramada Plaza Hotel, Cheju, Korea, 2015. 9. 20-9. 24.
- ⑥ G. Uchida, D. Ichida, H. Seo, S. Hashimoto, K. Kamataki, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani, Size-controlled Ge nanoparticle synthesis and their application to quantum-dot solar cells, 15th Workshop on Fine Particle Plasmas, National Institute for Fusion Science, Toki, Japan, 2014. 10. 16-17.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内田 儀一郎 (UCHIDA, Giichiro)
大阪大学・接合科学研究所・准教授
研究者番号: 90422435