液中レーザープロセスによる Si/SiO_x 粒子のナノ構造および表面状態制御技術の開発

産業技術総合研究所　エレクトロニクス・製造領域
グループ付　石川　善恵
（2022 年度 一般研究開発助成 AF-2022227-B3）

キーワード：液中レーザー溶融法，サブマイクロメートル球状粒子

１．研究の目的と背景

電気自動車やスマートフォンなどのモバイル機器に用いられているリチウムイオンバッテリー(LIB)は、その性能から最も重要な電源と位置づけられている。現在の LIB で用いられている負極材料はグラファイトであり、すぐれたサイクル寿命と高いクーロン効率を達成しているが、その理論容量は 372 mAh g^{-1} であり、より高い比容量をもつ負極材料が求められている。Si を負極とした場合の充電時に生成する相の一つである $Li_{3.75}Si$ 合金では理論容量が 3580 mAh g^{-1} と非常に高く、Si は最も有望な負極材料と考えられているが、充放電の繰り返しに伴う体積変化率が約 400 %と大きく、電極の機械的な粉砕が起こりやすい [1-4]。

一方で SiO_x は充電時には $Li_2Si_2O_5$ や Li_4SiO_4 などが生成し理論容量は 1200 mAh g^{-1} と小さいが、充放電に伴う体積変化が 120 %と比較的少なく、Si をコア、SiO_x をシェルとした構造により電極容量に影響を与えずに安定な構造を目指す研究が数多くなされている。特に、Si/SiO_x の構造や化学状態は充放電特性に大きく影響することから、安定な酸化状態である Si^{4+} の割合を抑制しながら Si^{3+}、Si^{2+}（最も理想的）、Si^{+}で構成される SiO_x 層を構築する必要がある。

Si/SiO_x を形成する方法としては、プラズマスプレー物理気相成長や真空蒸着、スパッタリングなどの乾式法や、ゾルゲル法などの湿式法が検討されており、ナノレベルでの SiO_x 層の厚さの制御が可能である。しかしこれらの手法のように低温での酸化成長で得られる SiO_x は比較的不安定で容易に SiO_2 と Si に不均化するため望ましい充放電特性が得にくい。より安定な SiO_x を得るためには高温環境下での SiO_x の形成が必要であるが、一般的な高温酸化手法では熱制御が難しく、ナノサイズの Si 粒子に対して Si/SiO_x の構造・化学状態を高度に制御することは困難である。

液中レーザープロセスには、液中に固定した基板ターゲットに高強度(＞1 J cm^{-2} $pulse^{-1}$)のパルスレーザーを照射し、発生するプラズマ反応場を利用してナノ粒子を得る液中レーザーアブレーション法(pulsed laser ablation in liquid; PLAL)や、粒子の分散液に PLAL と同様に高強度のパルスレーザーを照射してプラズマ反応場や衝撃波を利用して粒子を微細化する液中フラグメンテーション法(pulsed laser fragmentation in liquid; PLFL)が以前より広く研究されてきた。提案者のグループもこれらの研究に携わってきた中で、あらたに液中レーザー溶融法(pulsed laser melting in liquid; PLML)という手法を提案してきた [5,6] 。

PLML では形状が不揃いな粒子の分散液に PLAL や PLFL よりも低強度(～0.3 J cm^{-2} $pulse^{-1}$)のナノ秒パルスレーザーを照射すると、レーザー光を吸収した粒子の温度が直ちに上昇して溶融液滴が生じる。このとき光学的に透明な周囲の媒体（水やエタノールなど）は低温のままであることから、生じた溶融液滴はパルス停止後、速やかな冷却を経て球状粒子となる。PLML では粒子の加熱速度は約 10^{11} K s^{-1}、冷却速度は約 10^{9}～^{10} K s^{-1} といずれも極めて高速であり、例えば 1 パルス照射毎に対象粒子を 20 ns 間だけ 1500 K 以上の高温に保つといった、極短時間の高温加熱が可能である。さらに照射パルス数を精密に制御すれば、個々の粒子の累積加熱時間を 20 ns オーダー毎に制御することもできる。このような極短時間の高温加熱は他の一般的な加熱手法（電気炉やイメージ炉等）で実現することは難しい [7] 。

そこで本研究では PLML を基とした液中レーザープロセスによる極短時間の高温加熱を、LIB の負極材料として着目されているナノサイズ Si/SiO_x 粒子の合成を目指した研究に適用し、ナノレベルでの構造制御や化学状態制御及び精密熱処理プロセスとしての可能性を実証することを目的とした。

PLML による Si 粒子の球状化に関するこれまでの研究では、融点(1410℃)以上の高温を経てもコアの Si が保持されており、SiO_2 の生成は限定的であったことから液中レーザープロセスによる Si/SiO_x 粒子合成の可能性は高いと考えられる [8]。なお、本研究ではレーザー光のエネルギーを熱として利用することから、フェムト秒などの超短パルスレーザーではなくナノ秒レーザーを使用する。

PLML では分散媒分子と粒子との高温化学反応を利用することができるが、水を分散媒とした場合ゲル状物質が生成することから [9]、エタノールとアセトンを分散媒として用いて生成粒子表面の化学状態に及ぼす影響について検討した。

２．実験方法

Si の原料粒子は nanografi 社製ナノ粒子(>97%, 25-35 nm, NG04EO1806)を用い、エタノールあるいはアセトン中に

100 ppm(0.005 g in 50 mL)になるように分散した液体を用意した。この液体 5 mL に Nd:YAG パルスレーザー光(355 nm，30 Hz，powerlite 9030)を 20 min、25，50，100 mJ pulse^{-1} cm^{-2} のフルーエンスで照射した。照射後、エタノール中で生成粒子の遠心洗浄を行った。

粒子の形状は走査型電子顕微鏡(SEM，Hitachi S4800)および収差補正走査型透過電子顕微鏡(Cs-corrected STEM，Titan3 G2 60-300)、表面の化学状態は X 線光電子分光装置(XPS，ULVAC-PHI PHI5000 VersaProbe)、粒子の結晶構造は X 線回折(XRD，Rigaku Ultima IV)を用いて分析した。

３．研究成果

3.1　レーザー照射による形態の変化

図 1 は、レーザー照射実験前の原料粒子の SEM 写真である。レーザー照射による表面酸化の効果を検討することから、原料粒子はフッ酸処理後、MilliQ 洗浄、アセトン洗浄を行った後、アセトン中で保存し、表面酸素量をできるだけ低減したものを用いた。約 100 nm の Si ナノ粒子が観察され、それ以外に約 300 nm の球状粒子も散見された。

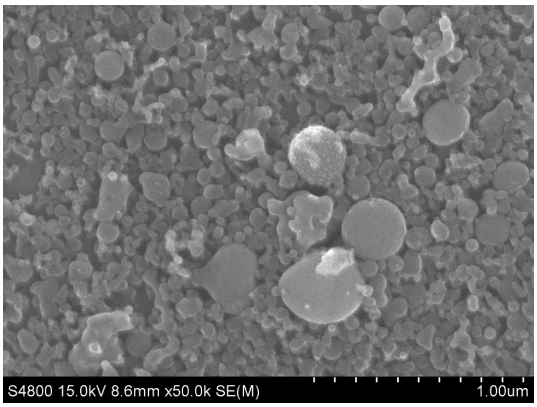


図 1　フッ酸処理後の Si 原料粒子の SEM 写真

図 2 は、エタノール中に分散した原料粒子に 25 mJ (a)及び 100 mJ (b)でレーザー照射した後の生成粒子の SEM 写真である。25mJ では明確なサイズ増加は認められなかったが、融点近くに到達していると考えられる表面の平滑化が認められた。一方、100mJ ではサイズの大幅な増加と粒子表面の平滑化が観察された。

PLML では粒子のサイズやレーザーのフルーエンスから加熱中における最高到達温度を推定する手法が既に開発されている[10]。この手法では、レーザー光照射により粒子が吸収するエネルギーすべてが室温からの粒子加熱に熱損失なしに使われるという仮定のもとに計算される。

$$J(d,\lambda) = \frac{2}{3}\rho_p \Delta\widetilde{H}(T)\frac{d}{Q_{abs}^{\lambda}(d,\lambda)} \qquad (1)$$

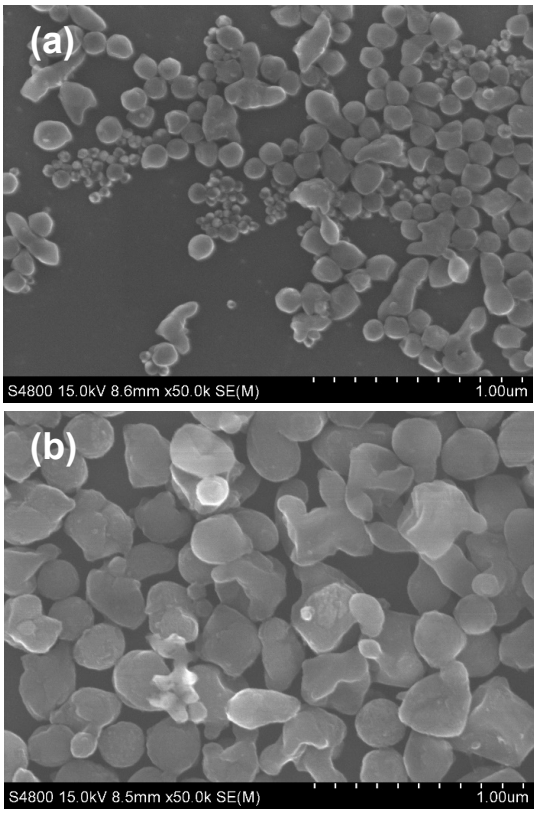


図 2　エタノール中レーザー照射後の Si 粒子の SEM 写真
(a) 25 mJ，(b)100 mJ

式(1)は、サイズ d の粒子をある温度 T に到達されるために必要なレーザーフルーエンスを与える式であり、粒子の光学吸収効率 Q、温度 T まで加熱するために必要なエンタルピー ΔH、密度 ρ などが計算には必要になる。粒子が融点に到達すれば溶融して球状化が進むと考えられ、この考えに基づいてこれまでに多くの球状粒子を開発してきた。

Si に関して、融点に到達させるために必要なレーザーフルーエンスを式(1)を使って計算したものが図 3 のカーブである。サイズが小さいと光吸収効率が悪いため、またサイズが大きいと熱容量が大きくなるため必要なレーザーフルーエンスが大きくなるが、カーブの最小値を与える 60 nm の粒子が最も効率よく粒子を溶融させることができると期待でき、本実験で用いる粒子のサイズは比較的溶融しやすいものと考えられる。

図 4 は図 1 及び図 2 の SEM 写真から求められる粒子サイズを等価円直径に対する個数分布としてプロットしたものである。原料粒子は公称値と比較して若干大きく評価され、凝集が示唆された。一方、25 mJ では若干の平均サイズの増加が観測され、100 mJ ではさらに大きくサイズが増加した。このような粒子サイズとレーザーフルーエンスの関係を赤及び青で図 3 に合わせてプロットした。いずれも粒子が溶融する領域に位置しており、式(1)の評価方法は比較的妥当なものであると考えられた。

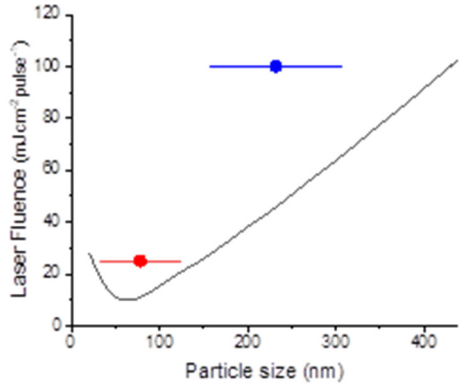


図 3　Si 粒子を溶融させるのに必要なレーザーフルーエンスと粒子サイズとの関係。赤及び青の記号が実験データを示している。標準偏差分のサイズの広がり幅も合わせて示してある。

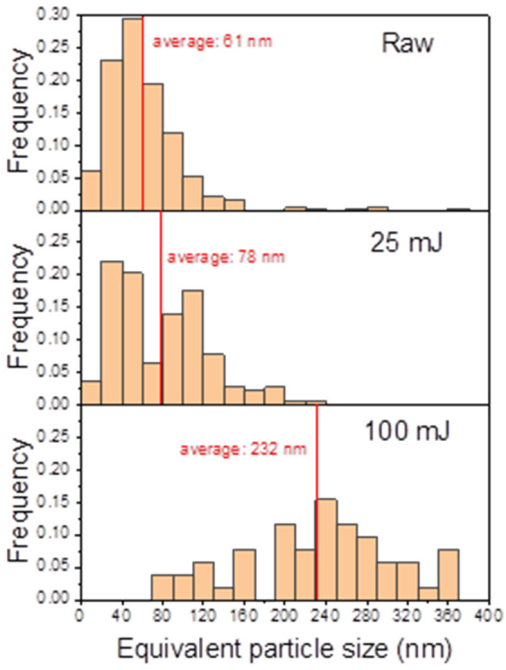


図 4　Si 原料粒子、エタノール中レーザープロセスにより生成した Si 粒子の個数サイズ分布とその平均値。

3.2　粒子表面の酸化状態の変化

得られた粒子の表面酸化状態を評価するため XPS 測定を行った。図 5 はレーザー照射後の試料の Si2p スペクトルである。99.5eV と 100.1eV 付近の最強ピークは $Si2p_{3/2}$ と $Si2p_{1/2}$ のダブレットピークであり、表面酸化皮膜の厚さは大きくないことが示唆される。一方、次に強い 103.7 eV のピークは SiO_2 のピークである。レーザーフルーエンスが大きくなるほど SiO_2 ピークが大きくなるが、これら 2 つのピークの間には Si^{3+}や SiC 起因のピークなどが存在し、それらの強度はフルーエンスが 25mJ から 100mJ に大きくなるに伴い 26%から 34%に増加した。このように得られた粒子表面には SiO_2 以外の低次の酸化状態の Si が比較的多く得られることがわかった。

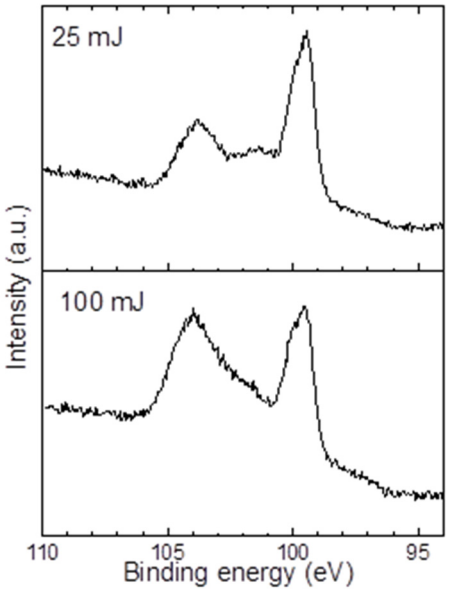


図 5　レーザー照射後の Si 粒子の Si2p XPS ピーク

3.3　粒子内部の酸化状態

より詳細な酸素の存在状態を解析するために収差補正走査型透過電子顕微鏡による粒子内部の組成分布の検討を行った。図 6 はアセトン中レーザー照射を行って得られた Si 粒子の HAADEF 像を示す。100～500nm の球状粒子が観測されたが、対応する Si と O の元素マッピングでは、Si は粒子内にほぼ均一に存在するが、O はほぼ表面のみに存在していることがわかる。すなわち、液中レーザープロセスにより Si からなる球状粒子が生成するが、表面近傍に有機溶媒中に含まれる酸素との反応により SiO_2 が生成するが、同時に Si の低次の酸化状態の物質が合わせて生成することが明らかとなった。

4．まとめ

液中レーザー溶融法を利用して、Si 粒子の表面を低次の Si 酸化物で被覆された球状粒子の作製を試みた。粒子の融点以上での瞬間的な加熱により、粒子表面の平滑化と液相中に含まれる酸素原子との弱い酸化を引き起こさせることにより、酸素被覆量を制御した Si のサブミクロン粒子を合成することができた。近年の研究では粒子の急速加熱により液相が気化した蒸気相あるいはその超臨界相が生成し、これが粒子の冷却速度を遅らせる熱伝導バリヤーとして働くことがわかってきており、粒子が受ける温度履歴が推定できるようになりつつある [11,12]。表面被覆層の組成や厚さと粒子の温度履歴及びこれに影響を与える粒子サ

イズやレーザーエネルギーの関係から SiO_x 相の精密制御につながる検討を更に進めて行きたい。

謝　辞

XPS 分析および解析に関して、多大なご協力を頂いた産業技術総合研究所の古賀健司氏に深く感謝いたします。また、STEM 観察は、北海道大学工学部の装置を利用して行われ、観察にご協力いただいた大多亮氏に感謝いたします。また、本研究の一部は、文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ(ARIM)」事業の支援を受けて実施された。

参考文献

1） Y. Yao, X. Xu, H. Zhao, Y. Tong, Y. Li, Ceram. Int., 48, 12217 (2022).
2） Y.-S. Hu, R. Demir-Cakan, M.-M. Titirici, J.-O. Müller, R. Schlögl, M. Antonietti, J. Maier, Angew. Chem. Int. Ed., 47, 1645 (2008).
3） K. Homma, M. Kambara, T. Yoshida., Sci. Technol. Adv. Mater. 15, 025006 (2014).
4） N. Shimoi, Adv. Powder Tech., 28, 2366 (2017).
5） V. Amendola, D. Amans, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, S. Scirè, G. Compagnini, S. Reichenberger, S. Barcikowski, Chem. Eur. J., 26, 42, (2020).
6） 石川 善恵、越崎 直人、レーザー研究、45, 262 (2017).
7） Y. Ishikawa, T. Tsuji, S. Sakaki, N. Koshizaki, Prog. Mater. Sci., 131, 101004 (2023).
8） Y. Wakatsuki, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, Nanotechnology, 31, 095601 (2020).
9） Y. Ishikawa, N. Koshizaki, A. Pyatenko, N. Saitoh, N. Yoshizawa, Y. Shimizu , J. Phys. Chem. C, 120, 2439 (2016).
10） A. Pyatenko, H. Wang, N. Koshizaki, T. Tsuji, Laser & Photonics Rev., 7, 596 (2013).
11） S. Sakaki, H. Ikenoue, T. Tsuji, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, ChemPhysChem, 18, 1101 (2017).
12） M.I. Arefev, A.S. Valavanis, L.V. Zhigilei, J. Phys. Chem. C, 130, 1042 (2026).

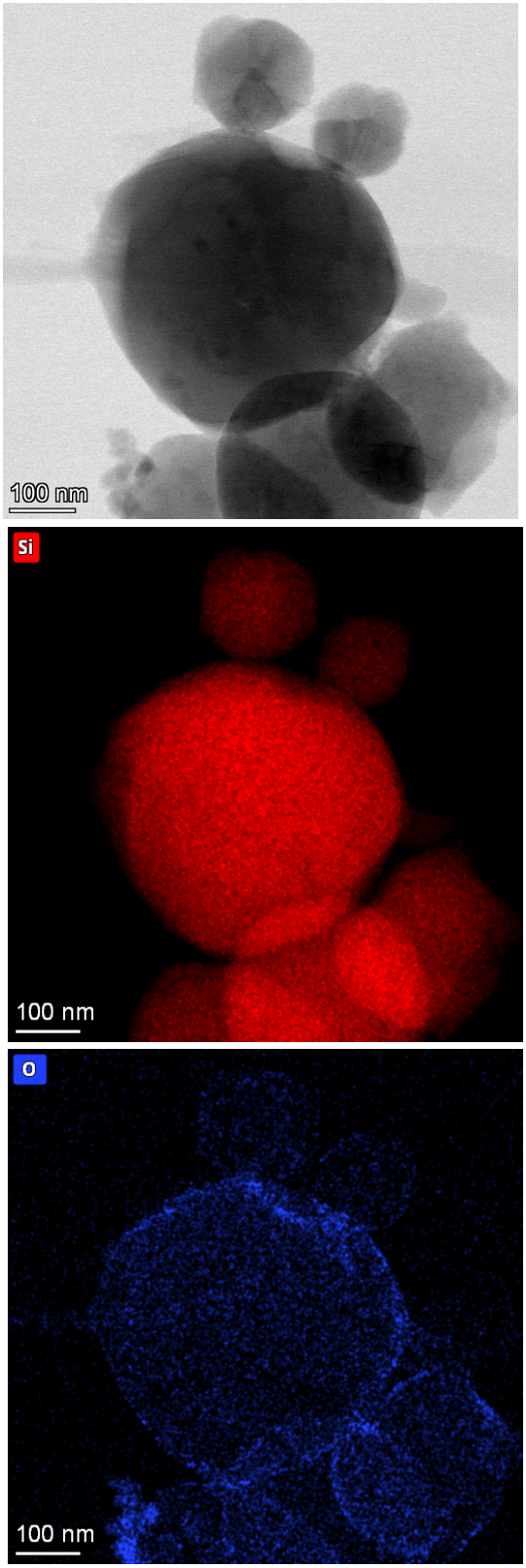


図 6　アセトン中レーザー照射(100 mJ)後の Si 粒子の HAADEF 像と Si, O の EDS マッピング