

博士論文

次世代 Li 二次電池に資するナノ複合粒子創製に向けた  
プラズマスプレー共凝縮の高度化

太田 遼至

# 目次

緒言 .....	5
第 1 章 序論 .....	6
1.1 リチウム二次電池 .....	6
1.1.1 リチウム二次電池の特徴と原理 .....	6
1.1.2 リチウム二次電池電極用材料 .....	8
1.1.3 全固体電池 .....	9
1.1.4 リチウム二次電池用材料の作製プロセス .....	10
1.1.5 LIB 用ナノ材料 .....	11
1.2 プラズマスプレー法 .....	13
1.2.1 プラズマスプレー法の基本プロセス .....	13
1.2.3 プラズマスプレー法の種類および特徴 .....	14
1.2.4 プラズマプロセスを用いた LIB 材料製造 .....	19
1.3 本研究の目的 .....	21
参考文献 .....	21
第 2 章 高容量 Si:Ni ナノ複合粒子 .....	27
2.1 研究背景 .....	27
2.2 実験方法 .....	30
2.3 結果 .....	34
2.3.1 PFE による高スルーット複合粒子生成 .....	34
2.3.2 Si:Ni ナノ粒子複合構造化 .....	37
2.3.3 電池特性 .....	39
2.4 プラズマプロセス内熱流体シミュレーション .....	40
2.4.1 ハイブリッドプラズマトーチ内シミュレーション .....	40
2.4.2 水冷粉末捕集器内シミュレーション .....	41
2.5 Si:Ni 粒子構造化過程 .....	42
2.5.1 核生成 .....	42
2.5.2 衝突・合体モデルによる粒成長 .....	44
2.4.4 Si:Ni 複合ナノ粒子形状予測 .....	45
2.5 非線形計画法による最適条件の検討 .....	46
2.5.1 モデル .....	46
2.5.2 非線形計画法による最適化 .....	47
2.6 まとめ .....	49
参考文献 .....	50

第3章 Li-La-Zr-O系固体電解質ナノ粒子.....	55
3.1 研究背景 .....	55
3.2 実験方法 .....	58
3.3 結果 .....	59
3.3.1 粉末性状 .....	59
3.3.2 イオン伝導度 .....	62
3.4 Li-La-Zr-O系共凝縮過程の検討 .....	64
3.4.1 平衡化学種計算 .....	64
3.4.2 反応パスの同定 .....	65
3.4.3 非線形計画法による反応パスの定量化 .....	66
3.4.4 反応パスの妥当性評価 .....	70
3.4.5 定量化を踏まえた検証実験 .....	72
3.5 まとめ .....	74
参考文献 .....	74
第4章 5V級Li-Ni-Mn-O系正極材料ナノ粒子.....	80
4.1 研究背景 .....	80
4.2 実験方法 .....	84
4.3 結果 .....	85
4.3.1 粉末性状 .....	85
4.3.2 電池特性 .....	90
4.4 Li-Ni-Mn-O系共凝縮過程の検討 .....	93
4.4.1 平衡化学種計算 .....	93
4.4.2 反応パスの同定 .....	94
4.5 まとめ .....	98
参考文献 .....	98
第5章 プラズマスプレー法の電池材料製造への適用性 .....	103
参考文献 .....	106
第6章 総括.....	108
Appendix .....	111
A1. Runge-Kutta法 .....	111
A2. 一般縮小勾配法 (Generalized reduced gradient method; GRG法).....	112
A3. O <sub>2</sub> プラズマ条件下によるLi-La-Zr-O共凝縮への影響 .....	114
A4. Li-La-Zr-Oナノ粒子作製におけるAl添加の影響 .....	117
参考文献 .....	118

謝辭 ..... 119

## 緒言

リチウム二次電池は 1991 年に実用化されて以来，スマートフォンに代表される携帯電子機器やコードレス電子機器などの様々なデバイスの普及に伴い，急速に市場を拡大している。加えて，地球環境保全の観点から，電気自動車をはじめとする移動体用電源や，太陽光発電や風力発電等の再生可能エネルギーとの併用を目的としたスマートグリッドや分散型エネルギー用蓄電池などの次世代社会基盤の中核として更なる高性能化，高密度化が期待される。しかし，現行の電極材料はほぼその理想容量に達しつつあり，次世代リチウム二次電池の実用化に向けて新規材料の開発が求められる。

また，次世代リチウム二次電池にはエネルギー密度や出力，寿命以外にも安全性も求められる。これらの要件を満たし得る次世代リチウム二次電池として全固体電池が注目を集める。全固体電池は従来の有機液体電解質を無機固体電解質に置き換えたものであり，高性能と安全性を両立し得る可能性から近年研究開発が加速しており，室温で高い Li イオン伝導度を示す固体電解質の開発が急務とされる。

以上のような背景から，本研究では次世代リチウム二次電池向け電極材料及び固体電解質に焦点を当て，高効率・低コストの材料作製プロセスとして期待されるプラズマスプレー法を用いて高特性材料の創製に向けて，高温のプラズマ流内における共凝縮過程の解明及び各材料の作製制御指針提示を目的として行われた。

# 第1章 序論

## 1.1 リチウム二次電池

### 1.1.1 リチウム二次電池の特徴と原理

近年、化石燃料の枯渇や環境への負荷に配慮し、温室効果ガスの排出を抑制する「カーボンフリー」や「カーボンニュートラル」などの概念を掲げた低炭素社会の実現が叫ばれている。そこで、石油への依存を減らすために、ガソリン車に代わり、電気自動車の普及拡大が進んでいる。また、自動車だけでなく船舶や鉄道、更にはロボットなどの多岐にわたる移動体用電源として、小型かつ大容量の二次電池が要求される。加えて、電力の安定供給に課題を抱える太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギーの利用に際して、大型の二次電池を設置することで電力を蓄えて、需要供給を最適化する「スマートグリッド」の導入が提案されていることから、二次電池の高性能化は急務とされる。そこで、高出力・高容量・高サイクル安定性が期待されるリチウム二次電池 (Lithium ion batteries; LIB)が期待を集めている。Fig.1-1 に示すように、LIB は急速に市場が拡大し、特に自動車分野においては今後も更なる需要の増大が見込まれる[1]。また、Fig. 1-2 に示すように、LIB に用いられる各部材の市場に注目しても市場が拡大していく傾向が見られる[2]。

LIB は 1991 年に日本で吉野彰らによって開発・実用化されて以来、急速に普及を拡大してきた。LIB は従来使用されてきた鉛蓄電池やニカド電池、ニッケル水素電池等の二次電池と比較してエネルギー密度が高く、小型・軽量化が可能という利点を持つ。更に、完全放電前に継ぎ足し充電を行うことで容量が低下する「メモリー効果」が起きない。以上のような強みから、ノートパソコンや携帯電話等の小型電子機器をはじめとする様々な機器の電池として開発から現在に至

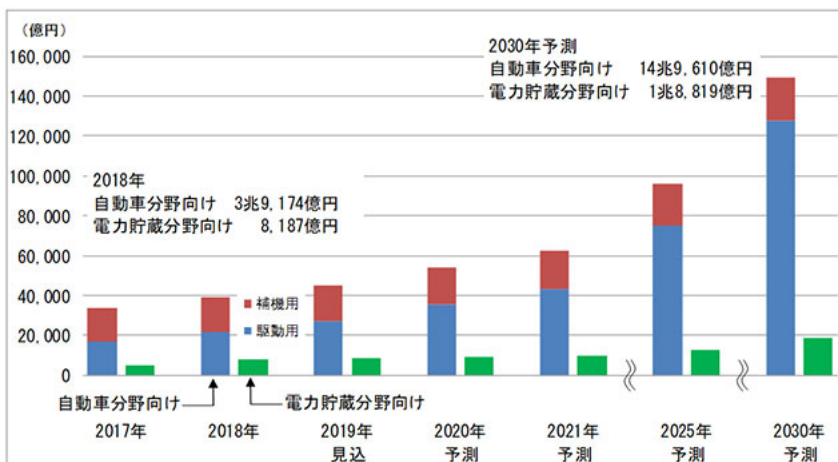


Fig. 1-1 Market forecast of LIB for automotive and electric power storage [1].

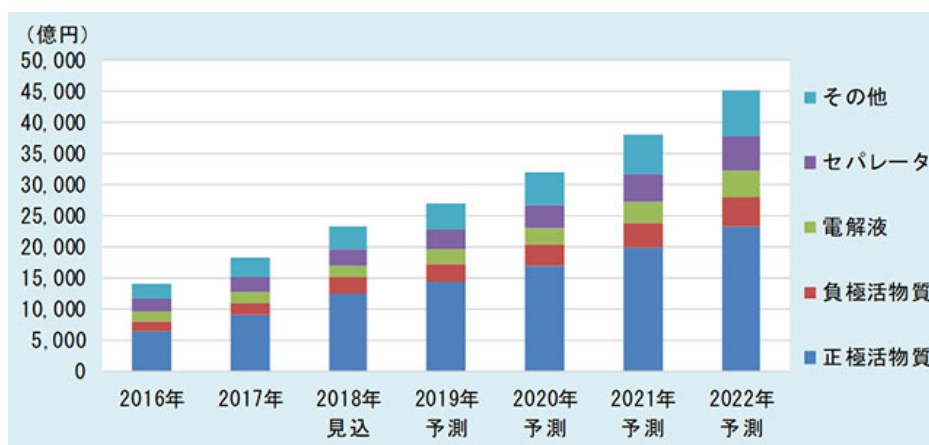


Fig. 1-2 Market forecast of each material used in LIB [2].

るまで広く使われている。

Fig. 1-3 に LIB の動作原理の模式図を示す[3]。LIB は正極と負極の間をリチウム(Li)イオンが移動することで電力を取り出す「ロッキングチェア型」と呼ばれる二次電池である。放電反応では、負極で電子を放出した Li イオンが有機電解液を介してセパレータを通過して正極へと移動する。セパレータは短絡を防ぐために正極と負極を絶縁するための材料であり、Li イオンのみが通過できる。反対に、充電時には正極から負極へ Li イオンが移動する。

現行普及している LIB は、正極材料として層状構造のコバルト酸リチウム (LiCoO<sub>2</sub>)、負極材料としてグラファイト、セパレータにはポリオレフィンが用いられる。また、電解液には LiPF<sub>6</sub>(六フッ化リン酸リチウム)を炭酸エチレン (EC)

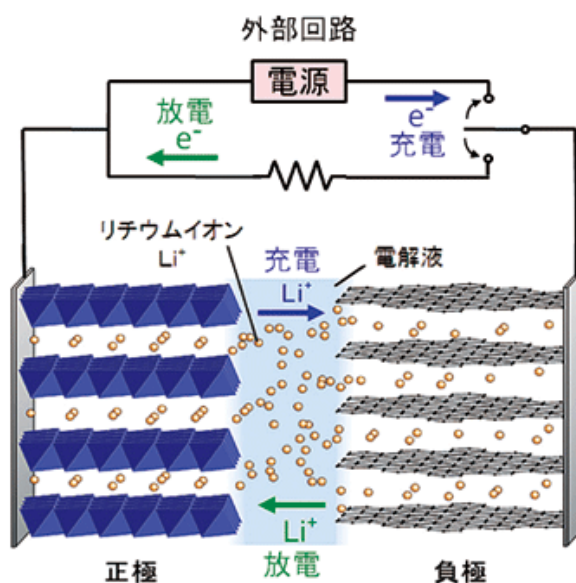


Fig. 1-3 Operation principle of LIB [3].

や炭酸ジエチル (DEC), 炭酸ジメチル (DMC)などの有機溶媒に混合させたものが使用される。一般的に用いられる LIB は Li イオンが充電時にはグラフェンの、放電時には  $\text{LiCoO}_2$  の層間に挿入されるため「インターカレーション型」とも呼ばれる。

### 1.1.2 リチウム二次電池電極用材料

LIB は正極、負極の電極材料、充放電反応を結びつける電解質、正極と負極を隔てる隔膜 (セパレータ), これらを入れる容器により構成される。ここでは電極材料に注目し、求められる特性を述べる[4]。

正極材料には酸化物が活物質として用いられる。電池反応において、正極活物質は充電時に Li イオンを放出するため高電位が求められる。また、二次電池として使用するために、反応が可逆である必要もある。現在は、高出力が得られる層状構造の  $\text{LiCoO}_2$  が用いられている。しかし、 $\text{LiCoO}_2$  は過充電により酸素を放出するため安全性に課題を抱える。また、 $200\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$  で熱分解を起こし、熱暴走による発火の危険性もある。加えて、原料のコバルトがレアメタルで価格の高騰が見込まれる。

負極材料は、放電電位が低であることと、高エネルギー密度が求められる。金属 Li は酸化還元電位が  $-3.045\text{ V vs. SHE}$  と低く、理論エネルギー密度も  $3860\text{ mAh/g}$ ,  $2062\text{ mAh/cm}^3$  と大きいため、負極活物質として最適な特性を持つ。しかし、LIB の電池反応において、充電時に Li がデンドライト状 (樹枝状) に析出し、セパレータを突き破ることで短絡を起こす。また、放電時に孤立した Li が生成し電池反応に寄与しないことでサイクル特性の低下を引き起こす。現行、負極材料としては高サイクル特性を示すグラファイトが用いられる。しかし、グラファイトはその理論容量である  $370\text{ mAh/g}$  にほぼ達しつつあるため、新規材料の開

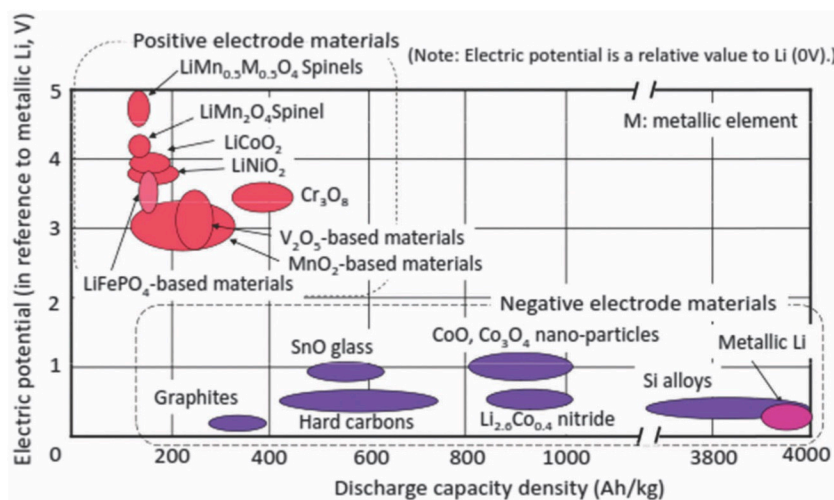


Fig. 1-4 Electric potential vs. discharge capacity density of electrode materials [4].



発が要求される。

以上より、Fig. 1-4 に示す重量当たりの放電容量と電位の関係の図からも分かるように、次世代 LIB には正極材料には高電位材料が、負極材料には高容量材料が要求される[5]。

### 1.1.3 全固体電池

前項までに述べてきた、現在一般的に流通している LIB は Li イオンを媒介する電解質として有機液体電解質を用いている。しかし、有機系の電解液を用いた電池は液漏れや発火・破裂などの危険性を有している。更に、高温では電解液の蒸発、低温では粘度の上昇による内部抵抗の増加など、作動温度範囲にも制限がある。そこで、有機液体電解質を無機固体電解質に置き換えた全固体電池(All-solid-state batteries; ASSB)が注目を集め、活発に研究が進められている。ASSB は固体電解質を用いるため発火や液漏れの危険性を取り除くことができ、使用温度範囲も広い。更に、従来の有機電解液を用いた LIB では電解液が回り込むために、高電圧の電池を得るためには負極と正極を 1 対ずつ封止したセルを直列に繋げる必要があった。しかし、ASSB では負極、電解質、正極を積層させて 1 つのパックにすることができる「バイポーラ積層構造」が可能のため、小型・軽量化した高エネルギー密度の電池を作製することができる。また、設計の自由度も向上しフレキシブル化も望める。Fig. 1-5 には各種二次電池のラゴンプロットを示す[6]。従来の LIB と比較して ASSB はエネルギー密度、出力密度共に大幅な向上が期待される。

Fig. 1-6 に示すように全固体電池には大別して薄膜型とバルク型の 2 種類がある。薄膜型は活物質や固体電解質を基板上に積層して作製され、そのサイクル特

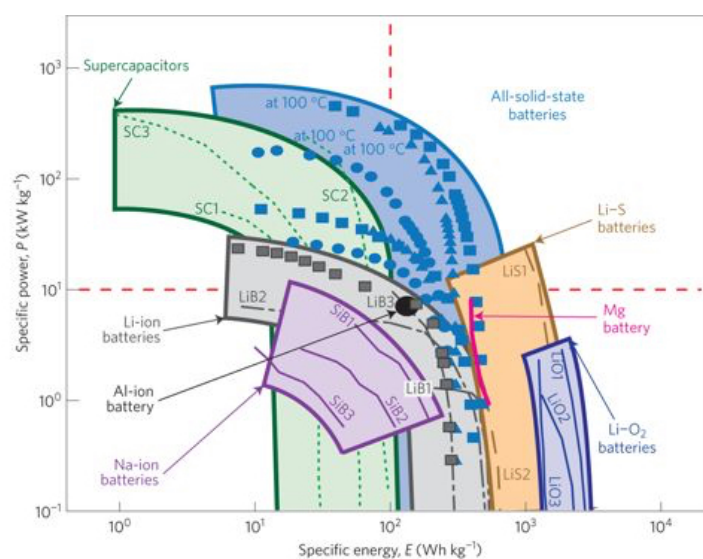


Fig. 1-5 Ragone plot of several rechargeable batteries [6].

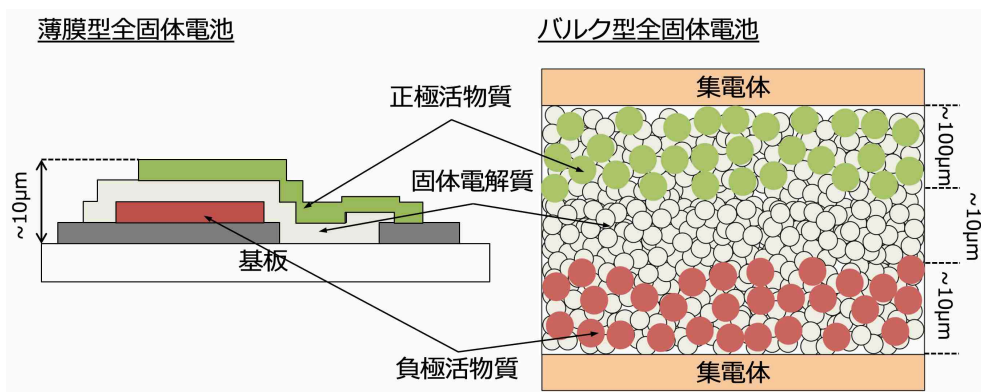


Fig. 1-6 Schematic illustration of all-solid-state batteries.

性の良さから既に実用化されている。しかし、薄膜の堆積にはスパッタリングなどの気相法が用いられるため生産速度が遅く、厚みも高々数  $10 \mu\text{m}$  のため高エネルギー密度も期待できない。一方、活物質と固体電解質の微粒子を積層させることで作製されるバルク型は、多量の活物質を導入できるため高エネルギー密度を得ることができ、車載用の全固体電池として実用化が急務とされる。また、従来の塗布型電極を組み込むことができる可能性もうかがえる。

#### 1.1.4 リチウム二次電池用材料の作製プロセス

Table 1-1 に主な LIB 電極用材料の作製プロセスの比較を示す[7]。更に、電極材料の作製には、噴霧乾燥法 (Spray Drying) [8]–[10]やプラズマ CVD (Plasma Enhanced CVD; PE-CVD) [11]–[14]などの原料の凝縮過程を利用する手法も多く用いられる。噴霧乾燥法は、液体あるいは液体と固体の混合物を原料として使用し、高温気体中に噴霧することで急速乾燥させて微粒子を得る手法である。材料の合成プロセスが単純かつ連続的であるため比較的高い生産性を期待でき、均一な粒径の材料を得ることができる。また、PE-CVD は、気体や液体原料をプラズマ内に投入し、その時に生成するプラズマ化学種を利用することで、複合構造を有する電極材料の作製も可能であり、熱 CVD と比較して低温環境も許容されるが、低圧環境が必要で、生産性も高いとは言えない。

また、固体電解質については 1.1.3 で述べたように、薄膜型については熱蒸着やスパッタリング等の気相法が用いられるため、緻密かつ精巧な薄膜が得られるものの成膜速度に課題を抱える。一方で、バルク型に用いられる固体電解質については、主に固相反応法[15], [16]やメカニカルアロイング[17], [18]などの固相法、ゾルゲル法、共沈法などの液相法[19]が用いられる。固相反応法は原料粉末を混合し、高温での仮焼、焼結を経て作製される。また、メカニカルアロイングは混合した原料粉末を金属やセラミックスのボール等の粉碎媒体と共に投入して回転させることで機械的エネルギーにより目的材料を得る手法であるが、固相

**Table 1-1 Comparison of several method for the production of LIB electrode materials [7].**

Method	Limitations	Cost
Co-precipitation	Irregular morphology	Low
	Impurities	
	Crystallization in liquids	
Solid-state reaction	High aggregation	Low
	Irregular morphology	
	Grinding steps	
Solvothermal	Batch process	Medium-high
	Wide particle size distribution	
	Agglomeration	
Ball-milling	Impurities	Medium
	Low crystallinity	
Sol-gel	Multi steps	Medium
	Limited to ceramics	
Non-thermal plasma	Vacuum	Medium-high
	Low production rate	

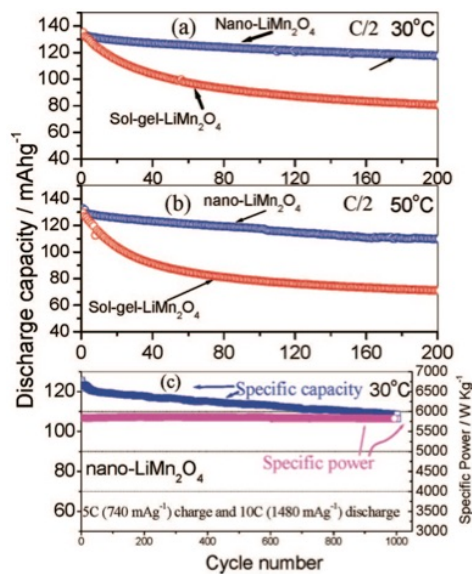
反応法と共通して言えることは作製プロセスが比較的簡易で安価な粉末原料を用いることができるものの、多段階かつ長時間を要するため生産性には課題が残る。ゾルゲル法などの液相法は、液体中に存在するイオンや分子を固相として析出させる手法であり、組成の制御が容易であること、目的物質の形状を選べること、複合化が可能であるなどの長所を持つものの、一度に大量の材料を得られないことや高価な液体原料が必要になる。

### 1.1.5 LIB 用ナノ材料

これまでに述べてきた LIB 用材料 (電極活物質, 固体電解質) を更に性能向上させるために検討されるのが材料のナノサイズ化である。

電極材料のナノサイズ化, ナノ構造化は以下の利点から盛んに研究が進められている[20]–[24]。

1. Li イオンの拡散長の短縮により高レートでの充放電が可能
2. Li の挿入/脱離に伴う構造変化を軽減
3. コンバージョン反応 ( $\text{MX} + y\text{Li}^+ + ye^- \rightarrow \text{Li}_y\text{X} + \text{M}$ ;  $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{F}, \dots$ ,  $\text{M} = \text{Fe}, \text{CO}, \text{Ni}, \dots$ ) に起因する容量特性の向上
4. 比表面積の増加に伴う電極活物質表面及び活物質/電解質界面容量の増加

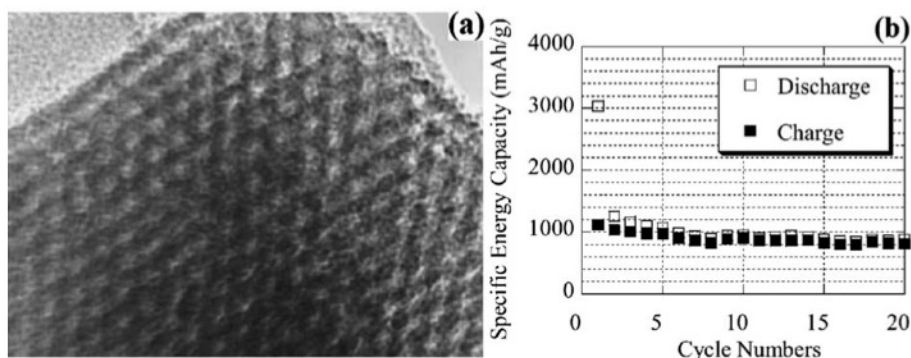


**Fig. 1-7 (a) Cycling performance for nano- and sol-gel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  at  $30^\circ\text{C}$  with 0.5 C rate and (b)  $50^\circ\text{C}$ , and (c) performance of nano- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  with 10 C rate [25].**

Fig. 1-7 には、レゾルシノール/ホルムアルデヒド反応を用いて 50-100 nm のスピネル型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を作製し、通常のゾルゲル法で作製した  $\sim 200$  nm の  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  と比較した電池特性の結果を示す[25]。初期の容量は同様の値が出ているが、ナノサイズ化することで維持性が向上していることが確認できる。また、同じスピネル型の  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  や層状  $\text{LiCoO}_2$ 、オリビン構造  $\text{LiFePO}_4$  など他の正極材料もナノサイズ化による電池特性の向上が確認されている[26]–[28]。

一方、負極材料も多数の報告がされている[29], [30]。Zhou らはメゾポーラス構造のナノサイズ炭素を負極として用い、1000 mAh/g の高容量を達成した (Fig. 1-8) [31]。

固体電解質のナノ材料は現時点では報告は少ないものの、Liu らは湿式法でナ



**Fig. 1-8 (a) TEM image of ordered mesoporous carbon and (b) capacity performance of the ordered mesoporous carbon anode [31].**

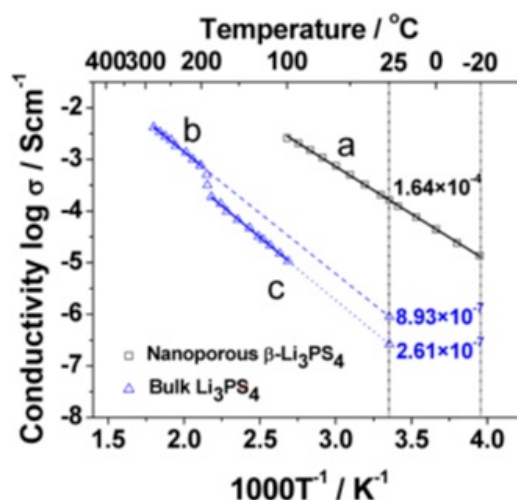


Fig. 1-9 Arrhenius plots for nanoporous  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{PS}_4$  (line a), bulk  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{PS}_4$  (line b), and  $\gamma$ - $\text{Li}_3\text{PS}_4$  (line c) [32].

ノ多孔質化した  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  を作製し、室温でバルク  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  の 1000 倍のイオン伝導度を実現した (Fig. 1-9) [32]。また、同様に NASICON 型  $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$  や  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  のナノサイズ化による特性向上が報告されている[33], [34]。

## 1.2 プラズマスプレー法

### 1.2.1 プラズマスプレー法の基本プロセス

1.1.4 項で述べた様々な手法と比較した時、プラズマプロセスに着目すると、その優位性が確認できる。そもそも、プラズマとは気体分子にエネルギーを与えることで電離させ、イオンと電子が混在した状態を指す「第4の状態」と呼ばれる。中でも、電子温度、イオン温度、中性温度が 5000-20000 K の範囲でほぼ等しく、大気圧近傍の減圧雰囲気が発生させるプラズマは「熱プラズマ」と呼ばれる。熱プラズマはエネルギー密度が高く、プラズマ中に多数のイオンや電子などのラジカルが存在するため、効率的な材料の加熱が望め、活性化エネルギーの高い反応を進行させることも可能である。その熱プラズマを用いたプロセスである「プラズマスプレー法」は、流れを有する高温のプラズマ中に原料を投入し、プラズマ内部での化学的物理的現象を利用して高スループットで処理することで目的物質を得る手法である[35]。既に、工具表面の窒化チタンコーティングや航空機エンジンのタービンブレードへの熱遮蔽コーティング、半導体製造装置のセラミックスコーティングなど様々な分野で応用されている。他の表面皮膜形成技術と比較した時のプラズマスプレー法の特長は以下のものが挙げられる。

- ① 堆積速度が速く、厚膜も形成できるため、優れた生産性を有する。

- ② スプレー材料として、金属、合金、セラミックス、有機材料など、熔融可能な材料であれば多様な種類が使用できる。
- ③ 基板の形状によらずスプレー可能なため、施工上の自由度が高い。
- ④ スプレー雰囲気として、不活性雰囲気や低圧条件など、目的に応じたプロセス設計が可能である。
- ⑤ スプレー中の基板は比較的低温が保たれるため、基板の組織、性質が維持される。

### 1.2.3 プラズマスプレー法の種類および特徴

また、Fig. 1-10 に示すように、プラズマスプレー法の中にもいくつか種類がある[36]。気体あるいは液体原料をプラズマ中に噴霧し、ナノ粒子の合成やコーティングに用いられるプラズマスプレーCVD (Plasma spraying chemical vapor deposition; PS-CVD)、1-10  $\mu\text{m}$  程度の粉体原料をプラズマ内に投入し、原料の蒸発を経てナノ粒子を作製するプラズマスプレーPVD (Plasma spraying physical vapor deposition; PS-PVD)、そして、プラズマスプレーPVDよりは粒径が大きい粉体原料を投入し、熔融させることでコーティングや球状化を目的としたプラズマ溶射 (Plasma powder spraying; PPS)である。また、PS-PVDについては、ナノ粒子を作製する場合には、Fe 微粒子の作製に端を発するプラズマフラッシュ蒸発 (Plasma flash evaporation; PFE)とも呼ばれる[37], [38]。

更に、プラズマスプレーに用いる熱プラズマには大きく 3 種類ある。電極間のアーク放電を利用する直流プラズマ (Direct current plasma; DC Plasma)、高周波による誘導加熱を利用した高周波プラズマ (Radio frequency plasma; RF Plasma)、

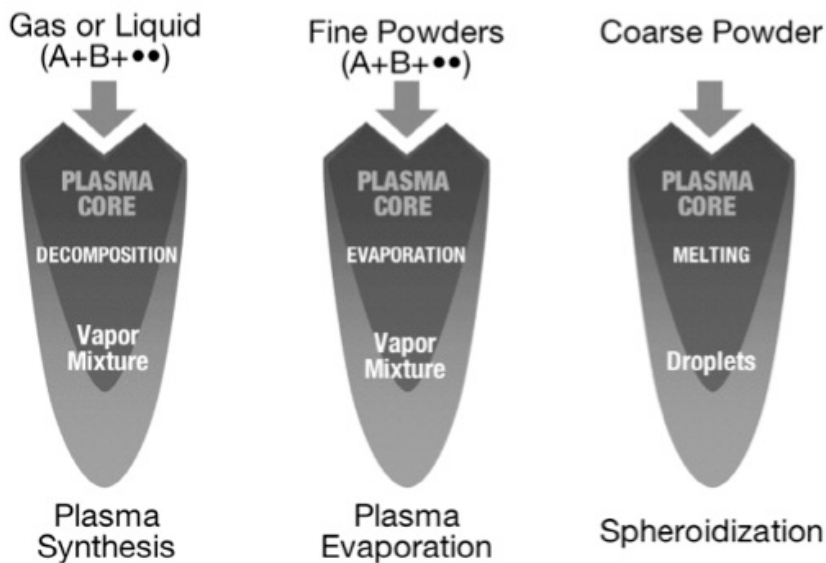


Fig. 1-10 Various elemental processes in plasma spraying with different feedstocks [36].

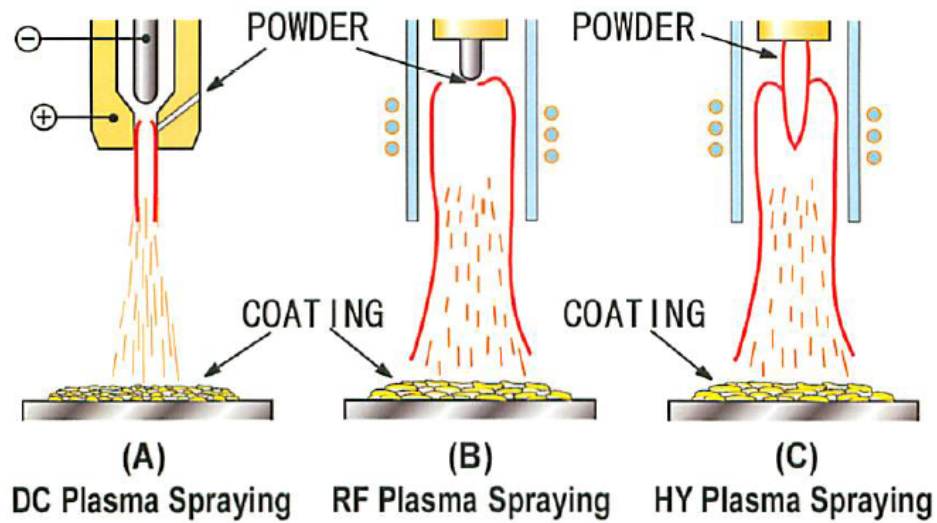


Fig. 1-11 Classification of plasma spray process.

そしてこれら 2 つのプラズマを組み合わせたハイブリッドプラズマ (Hybrid plasma; HY Plasma)である。それらの概念図を Fig. 1-11 に示す。以下には各プラズマの特徴を述べる。

(a) DC Plasma

Fig. 1-12 に典型的な DC プラズマトーチの構成を示す[39]。DC プラズマは、トーチ中心に位置する棒状のタングステンを陰極 (cathode), 外周部の銅製ノズルを陽極 (anode)とし、高周波点火装置を用いて両電極間に高電圧を印加し、絶縁破壊を起こすことでアーク放電を発生させる。そして、作動ガスを

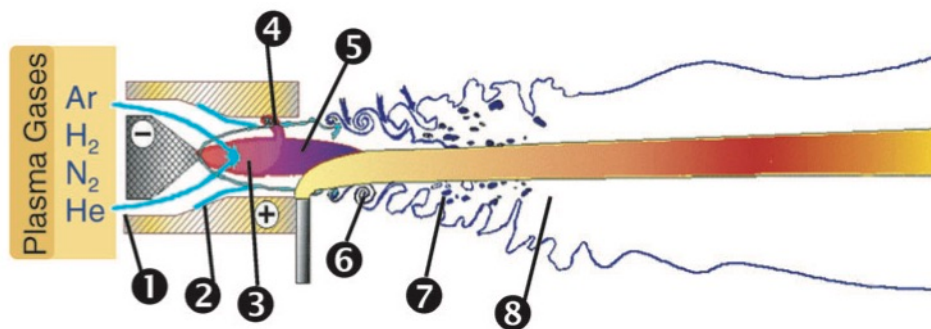
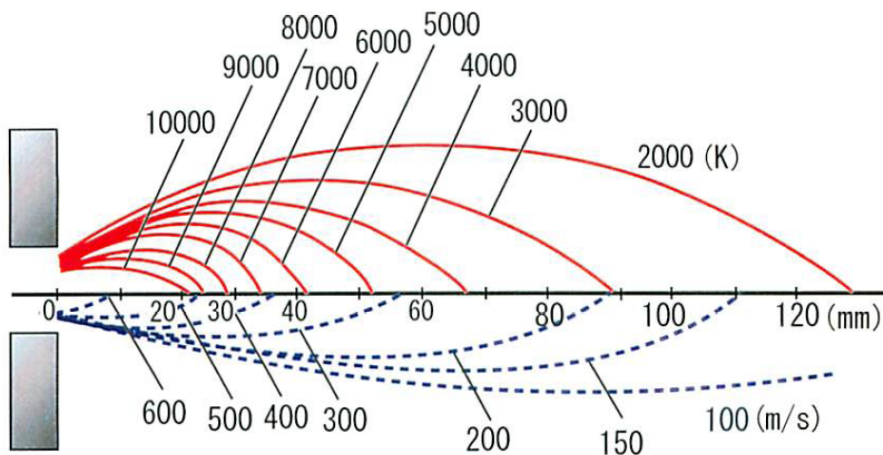


Fig. 1-12 Schematic of conventional DC arc spray torch with: (-) stick type thoriated tungsten cathode, (+) anode, (1) the plasma forming gas injection, (2) the cold boundary layer at the anode wall, (3) the arc column, (4) the connecting arc column, (5) the plasma jet existing the nozzle, (6) the large scale eddies, (7) the surrounding atmosphere bubbles entrained by the engulfment process, and (8) the plasma plume [39].



**Fig. 1-13 Temperature and velocity distribution at the exit of DC plasma torch calculated by Vardelle *et al* [40], [41].**

アーク放電により急激に体積膨張させて熱プラズマをノズルから外部に放出させる。これをプラズマジェットと呼ぶ。作動ガスには、陰極の酸化を防ぐために Ar や He などの不活性ガスを用い、アークを安定させるために接線方向から回転させるように供給されることが多い。また、水冷されたノズル壁に沿って作動ガスが流れるため、プラズマ周辺部を冷却してエネルギー供給部分を中心に絞り、中心部のプラズマ温度を上昇させる熱ピンチ効果を与える。これにより、高エネルギー密度のプラズマを得られる。

プラズマジェットに原料粉末を投入してスプレーするのが直流プラズマスプレーである。Fig. 1-13 にアーク電圧 52 V，アーク電流 500 A，Ar および H<sub>2</sub> の流量をそれぞれ 44 L/min，7 L/min で発生させた Ar-H<sub>2</sub> プラズマジェットの温度・流速分布を示す[40]。分布からも分かるように、プラズマジェットは細く、短く、半径方向および軸方向に急激な温度と流速の勾配が存在する。したがって、原料粉末がプラズマ流に対して垂直に投入される DC プラズマジェットでは、プラズマ中での均一加熱や化学反応を進行させることは難しい[41]。

**(b) RF Plasma**

RF プラズマには大別して容量結合プラズマ (Capacitively coupled plasma; CCP)と誘導結合プラズマ (Inductively coupled plasma; ICP)が存在するが、ここでは ICP について述べる。Fig. 1-14 に典型的な ICP トーチを示す。ICP はコイルに高周波電流を流し、作動ガスを誘導加熱させ熱プラズマを発生させる。一般的に用いられる ICP は 13.56 MHz の周波数が用いられることが多いが、プラズマの直径や種類，出力などによって変動する。チャンバー内に電極がないため、作動ガスとして酸素や塩素，フッ素などの多種多様なガスが



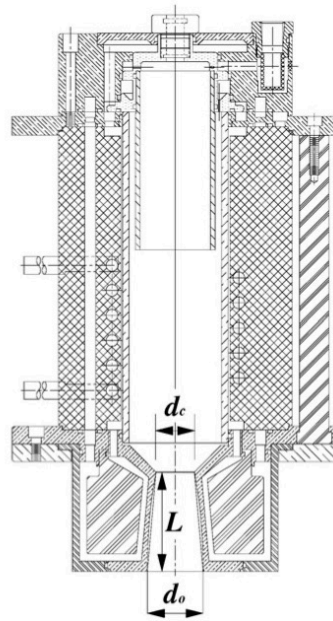


Fig. 1-14 Conventional RF plasma torch [39].

使用可能であり，電極物質による不純物汚染を防げるという利点も持つ。

Fig. 1-15 に ICP の温度・流速分布を示す[42]。ICP ではコイル付近で約 10000 K になり，その下部に 9000 K の領域が広がる。DC プラズマでは不可能だった軸方向からの原料粉末の投入が可能であり，ガス流速も 20-30 m/s と DC プラズマジェットと比較して 1 桁程度小さく，直径数 cm と体積が大きいプラズマが得られる。結果として，プラズマ内での物質の滞留時間は 10 ms 程度となり，DC プラズマジェットの 1 ms と比べて均一な加熱と十分な化学反応

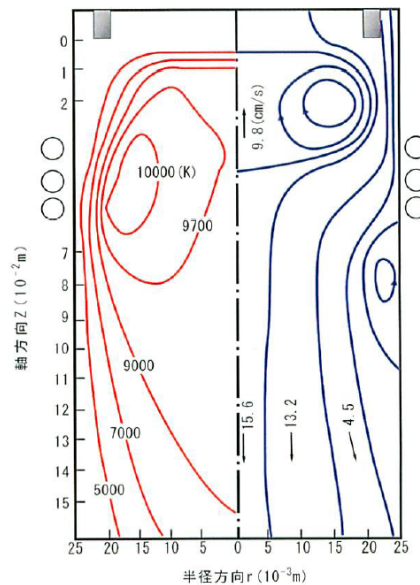


Fig. 1-15 Temperature and velocity distribution of RF plasma [42].

の進行が期待できる。しかし、ICP は電磁流体的に安定性を保ちながら発生していること、無電極放電であることから反応物質をプラズマ中に軸方向に投入すると非常に不安定になり、原料供給に伴う負荷でプラズマが消えてしまうことがある。更に、コイルのプラズマ中心部近傍に上向きの渦流が発生するために、原料粉末がトーチ周辺の低温部を通過して、十分に加熱されない恐れもある[43]。

(c) HY Plasma

HY プラズマは、DC プラズマに RF プラズマを重畳させて発生させたものであり、Yoshida らによって開発された[44], [45]。RF プラズマによる広範囲かつ高エネルギーのプラズマを発生させると同時に、DC プラズマジェットにより渦流が消失するため、RF プラズマの不安定性が DC プラズマからのエネルギー供給によりカバーされる。Fig. 1-16 には HY プラズマの温度・流速分布を示す[44]。RF プラズマで見られた渦流は存在せず、中心部には DC プラズマによる高速かつ高エネルギー部が貫通しているため、DC プラズマ出口から投入される原料粉末はプラズマの高温部に直接入り、効率的な加熱蒸発が期待される。更に、DC プラズマの入力を変えることにより、プラズマ中での粉末の流速を制御することができるため、材料に応じた適切な加熱時間、基板到達までの時間を調節できる点も大きな長所と言える。

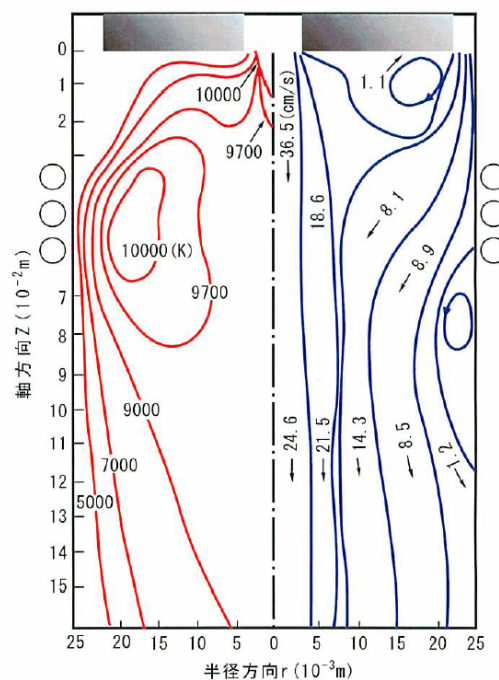


Fig. 1-16 Temperature and velocity distribution of HY plasma [44].

### 1.2.4 プラズマプロセスを用いた LIB 材料製造

これまでにプラズマプロセスを利用した LIB 用の材料製造は多数報告されている[7]。以下にその動向を簡単にまとめる。

#### ・正極材料

Major らは Fig. 1-17 に示すような ICP による熱プラズマ (3 MHz, ~30 kW) を用い、ゾルゲル法で作製した液体原料を投入して  $\text{LiFePO}_4$  の微粒子作製と集電体用 Ni 基板への直接堆積を報告している[46]。50-100 nm の微粒子が生成し、従来のゾルゲル法で作製された  $\text{LiFePO}_4$  より良好な容量の可逆性を示した。また、電極とミリング容器間に高周波を印加し (70 Hz, 0.1-1 kV, 100-300 mA), プラズマを発生させたメカニカルミリング (Electric discharge assisted mechanical milling: EDAMM) による  $\text{LiFePO}_4$  の作製も報告されている[47]。

Jiang らはプラズマ支援固相反応法を用いて低温かつ高速で層状  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  作製を報告している[48]。管状炉に原料を挿入し、高周波 (13.56 MHz, 300 W) をかけて 600 °C の低温で試料を作製し、通常のアニールで作製した試料と比較して、プラズマプロセスを用いた試料の高特性を確認した。

#### ・負極材料

Soucy らのグループは C や Si, チタン酸リチウムなどの LIB の負極材料として機能する種々の材料のナノワイヤの、粉体原料を用いた ICP 熱プラズマ装置

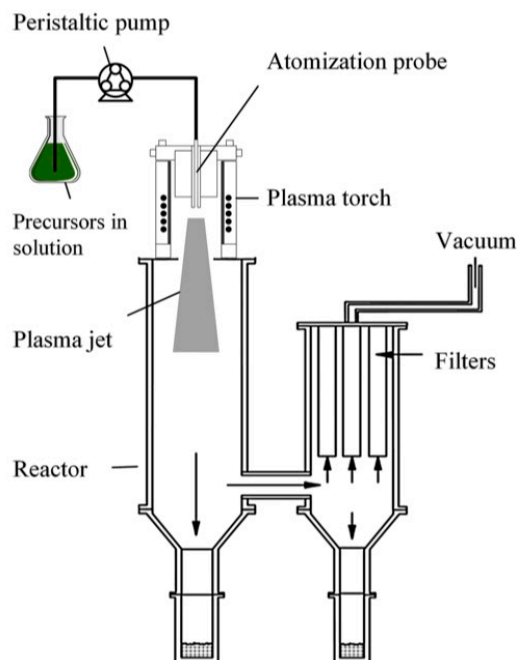


Fig. 1-17 ICP reactor used for the synthesis of  $\text{LiFePO}_4$  powders from precursors in solution [46].

(Tekna Plasma Systems, Inc.) による合成を報告している [49]–[52]。

また、グラフェンナノシート上にマイクロ波 PE-CVD を用いて  $\text{SnO}_2$  を成長させた負極材料の作製が Thomas らによって報告されている[53]。直径 5~10 nm の  $\text{SnO}_2$  ナノワイヤが成長し、良好なサイクル特性が得られた。

また、Kambara らは HY 熱プラズマを用いた PS-PVD (90 kW) で、冶金級 Si 粉末原料と同時にメタン( $\text{CH}_4$ )ガスをプラズマ内に導入することで、C でコーティングされた Si:C 複合ナノ粒子を作製し、電池特性の向上を確認した[54]。同様に、Homma らは  $\text{SiO}$  粉末原料を用いて、HY プラズマで結晶 Si がアモルファス  $\text{SiO}_x$  でコートされたマトリックス構造ナノ粒子の作製を実証している[55]。

#### ・ 固体電解質

プラズマを用いた固体電解質の作製は放電プラズマ焼結 (Spark plasma sintering; SPS)を用いた焼結が多数報告されているが、これらの報告は通常の間相反応を用いて粉末を仮焼したのちに SPS を使用している[56]–[60]。一方で、プラズマを用いた固体電解質材料の作製の報告は比較的少ないが、以下に紹介する。

Kim らはプラズマ支援蒸着 (Plasma-assisted directed vapor deposition; PA-DVD) を用いて  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  ロッドを蒸着源として LIPON 膜の堆積を報告している[61]。従来のマグネトロンスパッタリングと比較して 45 倍の堆積速度を実現し、室温で  $10^{-7}$ – $10^{-9}$  S/cm のイオン伝導度を確認した。

また、Fig. 1-18 に示すように、Westover らはごく最近混合粉体原料を用いた ICP 熱プラズマ (15 kW)による結晶性  $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$  ナノ粒子及びアモルファス  $\text{Li}_{2.7}\text{Si}_{0.7}\text{P}_{0.3}\text{O}_{3.17}\text{N}_{0.22}$  ( $\text{LiSiPON}$ )ナノ粒子の作製を報告している[62]。40~200 nm 程度のナノ粒子が生成し、イオン伝導度は  $10^{-6}$  S/cm を示した。

以上のように、プラズマスプレー法に限らず、プラズマを用いたプロセスによる電池材料の作製は盛んに研究されていることが分かる。

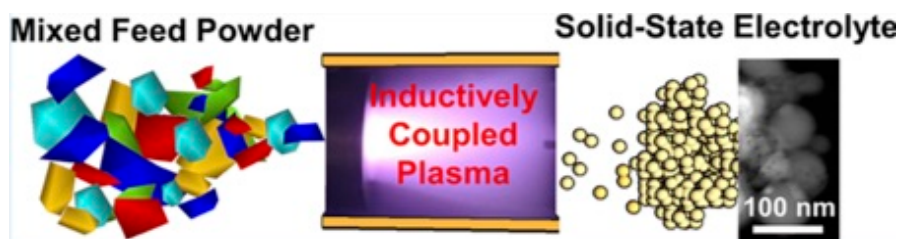


Fig. 1-18 Schematic of ICP synthesis process for solid-state electrolyte [62].

### 1.3 本研究の目的

以上のように、全固体電池を含む LIB の高性能化に向けて、電極及び電解質材料の研究が盛んに行われている。そこで、各材料についてプラズマスプレー法を用いたナノ粒子の作製に注目する。プラズマスプレー法は、安価な粉体を原料として用いて高スループットかつ単一プロセスでナノ粒子作製ができ、多元系の場合には適切なパラメータ制御により化合物相や準安定相の合成だけでなく、自発的に構造化された粒子の生成も可能である手法である。そこで、本論文では代表材料として、高容量負極材料 Si, 酸化物系固体電解質  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ), 高電圧正極材料  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (LNMO) について PFE を用いたナノ粒子作製実験を行い、多元系における共凝縮過程の解明を目指す。更に、プラズマスプレー法の電池材料作製プロセスとしての適用性と課題について提示することを目的とする。

### 参考文献

- [1] 富士経済, “自動車分野向け、電力貯蔵分野向け大型二次電池の市場調査を実施,” 2020. [https://www.fuji-keizai.co.jp/market/detail.html?cid=19067&view\\_type=2](https://www.fuji-keizai.co.jp/market/detail.html?cid=19067&view_type=2).
- [2] 富士経済, “主要4材料（正極活物質、負極活物質、電解液、セパレータ）など リチウムイオン二次電池の材料世界市場を調査,” 2019. [https://www.fuji-keizai.co.jp/market/detail.html?cid=19027&view\\_type=2](https://www.fuji-keizai.co.jp/market/detail.html?cid=19027&view_type=2).
- [3] 田井中麻都佳, “レアメタルフリーのナトリウムイオン蓄電池を実現 ～次世代蓄電池をめざして～.” [http://www.spring8.or.jp/ja/news\\_publications/research\\_highlights/no\\_66/](http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/research_highlights/no_66/).
- [4] 小久見善八, リチウム二次電池. オーム社, 2008.
- [5] M. D. Bhatt and C. O’Dwyer, “Recent progress in theoretical and computational investigations of Li-ion battery materials and electrolytes,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 7, pp. 4799–4844, 2015, doi: 10.1039/c4cp05552g.
- [6] Y. Kato *et al.*, “High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors,” *Nat. Energy*, vol. 1, p. 16030, 2016.
- [7] J. Nava-Avendaño and J. Veilleux, “Plasma processes in the preparation of lithium-ion battery electrodes and separators,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 16, 2017, doi: 10.1088/1361-6463/aa6245.
- [8] D. S. Jung, T. H. Hwang, S. Bin Park, and J. W. Choi, “Spray drying method for large-scale and high-performance silicon negative electrodes in Li-ion batteries,” *Nano Lett.*, vol. 13, no. 5, pp. 2092–2097, 2013, doi: 10.1021/nl400437f.

- [9] M. Su *et al.*, “Silicon@graphene composite prepared by spray-drying method as anode for lithium ion batteries,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 844, no. May, pp. 86–90, 2019, doi: 10.1016/j.jelechem.2019.04.072.
- [10] Y. Zhang *et al.*, “Synthesis of spherical Al-doping LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> via a high-pressure spray-drying method as cathode materials for lithium-ion batteries,” *Jom*, vol. 71, no. 2, pp. 608–612, 2019, doi: 10.1007/s11837-018-2873-5.
- [11] M. W. Forney *et al.*, “High performance silicon free-standing anodes fabricated by low-pressure and plasma-enhanced chemical vapor deposition onto carbon nanotube electrodes,” *J. Power Sources*, vol. 228, pp. 270–280, 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.11.109.
- [12] W. Chang, J. W. Choi, J. C. Im, and J. K. Lee, “Effects of ZnO coating on electrochemical performance and thermal stability of LiCoO<sub>2</sub> as cathode material for lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 1, pp. 320–326, 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.06.104.
- [13] W. Ren, C. Wang, L. Lu, D. Li, C. Cheng, and J. Liu, “SnO<sub>2</sub>@Si core-shell nanowire arrays on carbon cloth as a flexible anode for Li ion batteries,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 43, pp. 13433–13438, 2013, doi: 10.1039/c3ta11943b.
- [14] I. Dogan and M. C. M. Van De Sanden, “Gas-phase plasma synthesis of free-standing silicon nanoparticles for future energy applications,” *Plasma Process. Polym.*, vol. 13, no. 1, pp. 19–53, 2016, doi: 10.1002/ppap.201500197.
- [15] R. Murugan, V. Thangadurai, and W. Weppner, “Fast lithium ion conduction in garnet-type Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 46, no. 41, pp. 7778–7781, 2007, doi: 10.1002/anie.200701144.
- [16] M. Kotobuki, H. Munakata, K. Kanamura, Y. Sato, and T. Yoshida, “Compatibility of Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> solid electrolyte to all-solid-state battery using Li metal anode,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 10, p. A1076, 2010, doi: 10.1149/1.3474232.
- [17] M. Chen and S. Adams, “High performance all-solid-state lithium/sulfur batteries using lithium argyrodite electrolyte,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 19, no. 3, pp. 697–702, 2015, doi: 10.1007/s10008-014-2654-1.
- [18] J. Trevey, J. S. Jang, Y. S. Jung, C. R. Stoldt, and S. H. Lee, “Glass-ceramic Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> electrolytes prepared by a single step ball milling process and their application for all-solid-state lithium-ion batteries,” *Electrochem. commun.*, vol. 11, no. 9, pp. 1830–1833, 2009, doi: 10.1016/j.elecom.2009.07.028.
- [19] I. Kokal, M. Somer, P. H. L. Notten, and H. T. Hintzen, “Sol-gel synthesis and lithium ion conductivity of Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> with garnet-related type structure,”

- Solid State Ionics*, vol. 185, no. 1, pp. 42–46, 2011, doi: 10.1016/j.ssi.2011.01.002.
- [20] Y.-G. Guo, J.-S. Hu, and L.-J. Wan, “Nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage devices,” *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 15, pp. 2878–2887, 2008, doi: 10.1002/adma.200800627.
- [21] H. Li, Z. Wang, L. Chen, and X. Huang, “Research on advanced materials for Li-ion batteries,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 45, pp. 4593–4607, 2009, doi: 10.1002/adma.200901710.
- [22] R. Mukherjee, R. Krishnan, T. M. Lu, and N. Koratkar, “Nanostructured electrodes for high-power lithium ion batteries,” *Nano Energy*, vol. 1, no. 4, pp. 518–533, 2012, doi: 10.1016/j.nanoen.2012.04.001.
- [23] Y. Wang, H. Li, P. He, E. Hosono, and H. Zhou, “Nano active materials for lithium-ion batteries,” *Nanoscale*, vol. 2, no. 8, pp. 1294–1305, 2010, doi: 10.1039/c0nr00068j.
- [24] Y. K. Sun *et al.*, “Nanostructured high-energy cathode materials for advanced lithium batteries,” *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 11, pp. 942–947, 2012, doi: 10.1038/nmat3435.
- [25] K. M. Shaju and P. G. Bruce, “A stoichiometric nano-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel electrode exhibiting high power and stable cycling,” *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 17, pp. 5557–5562, 2008, doi: 10.1021/cm8010925.
- [26] Y. K. Sun, K. J. Hong, J. Prakash, and K. Amine, “Electrochemical performance of nano-sized ZnO-coated LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> spinel as 5 V materials at elevated temperatures,” *Electrochem. commun.*, vol. 4, no. 4, pp. 344–348, 2002, doi: 10.1016/S1388-2481(02)00277-1.
- [27] W. Tang *et al.*, “Nano-LiCoO<sub>2</sub> as cathode material of large capacity and high rate capability for aqueous rechargeable lithium batteries,” *Electrochem. commun.*, vol. 12, no. 11, pp. 1524–1526, 2010, doi: 10.1016/j.elecom.2010.08.024.
- [28] K. F. Hsu, S. Y. Tsay, and B. J. Hwang, “Synthesis and characterization of nano-sized LiFePO<sub>4</sub> cathode materials prepared by a citric acid-based sol-gel route,” *J. Mater. Chem.*, vol. 14, no. 17, pp. 2690–2695, 2004, doi: 10.1039/b406774f.
- [29] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. Proietti Zaccaria, and C. Capiglia, “Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 257, pp. 421–443, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.103.
- [30] L. Ji, Z. Lin, M. Alcoutlabi, and X. Zhang, “Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 8, pp. 2682–2689, 2011, doi: 10.1039/c0ee00699h.

- [31] H. Zhou, S. Zhu, M. Hibino, I. Honma, and M. Ichihara, "Lithium storage in ordered mesoporous carbon (CMK-3) with high reversible specific energy capacity and good cycling performance," *Adv. Mater.*, vol. 15, no. 24, pp. 2107–2111, 2003, doi: 10.1002/adma.200306125.
- [32] Z. Liu *et al.*, "Anomalous high ionic conductivity of nanoporous  $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 3, pp. 975–978, 2013, doi: 10.1021/ja3110895.
- [33] X. Liu, J. Fu, and C. Zhang, "Preparation of NASICON-type annosized solid electrolyte Li<sub>1.4</sub>Al<sub>0.4</sub>Ti<sub>1.6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> by evaporation-induced self-assembly for lithium-ion battery," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, no. 1, pp. 0–4, 2016, doi: 10.1186/s11671-016-1768-z.
- [34] J. Sakamoto, E. Rangasamy, H. Kim, Y. Kim, and J. Wolfenstine, "Synthesis of nano-scale fast ion conducting cubic Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>," *Nanotechnology*, vol. 24, no. 42, p. 424005, 2013, doi: 10.1088/0957-4484/24/42/424005.
- [35] プラズマ・核融合学会, *プラズマの生成と診断 -応用への道-*. コロナ社, 2003.
- [36] T. Yoshida, "Toward a new era of plasma spray processing," *Pure Appl. Chem.*, vol. 78, no. 6, pp. 1093–1107, 2006, doi: 10.1351/pac200678061093.
- [37] T. Yoshida and K. Akashi, "Preparation of ultrafine iron particles using an RF plasma," *Trans. Japan Inst. Met.*, vol. 22, no. 6, pp. 371–378, 1981.
- [38] T. Yoshida, "The future of thermal plasma processing," *Mater. Trans.*, vol. 31, no. 1, pp. 1–11, 1990.
- [39] P. Fauchais, "Understanding plasma spraying," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 9, 2004, doi: 10.1088/0022-3727/37/9/R02.
- [40] A. Vardelle, M. Vardelle, and P. Fauchais, "Influence of velocity and surface temperature of alumina particles on the properties of plasma sprayed coatings," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 2, no. 3, pp. 255–291, 1982, doi: 10.1007/BF00566524.
- [41] 堂山昌男 and 山本良一, *材料のプロセス技術 [II]*. 東京大学出版会, 1986.
- [42] T. Yoshida, K. Nakagawa, T. Harada, and K. Akashi, "New design of a radio-frequency plasma torch," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 1, no. 1, pp. 113–129, 1981, doi: 10.1007/BF00566379.
- [43] M. Shigeta and T. Watanabe, "Numerical investigation of cooling effect on platinum nanoparticle formation in inductively coupled thermal plasmas," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 7, 2008, doi: 10.1063/1.2903918.
- [44] T. Yoshida, T. Tani, H. Nishimura, and K. Akashi, "Characterization of a hybrid plasma and its application to a chemical synthesis," *J. Appl. Phys.*, vol. 54, no. 2, pp. 640–646, 1983, doi: 10.1063/1.332070.



- [45] H. Huang, K. Eguchi, M. Kambara, and T. Yoshida, "Ultrafast thermal plasma physical vapor deposition of yttria-stabilized zirconia for novel thermal barrier coatings," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 15, no. 1, pp. 83–91, 2006, doi: 10.1361/105996306X92640.
- [46] K. Major, J. Veilleux, and G. Brisard, "Lithium iron phosphate powders and coatings obtained by means of inductively coupled thermal plasma," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 25, no. 1–2, pp. 357–364, 2016, doi: 10.1007/s11666-015-0289-0.
- [47] S. A. Needham, A. Calka, G. X. Wang, A. Mosbah, and H. K. Liu, "A new rapid synthesis technique for electrochemically active materials used in energy storage applications," *Electrochem. commun.*, vol. 8, no. 3, pp. 434–438, 2006, doi: 10.1016/j.elecom.2005.12.011.
- [48] Q. Jiang, L. Xu, J. Huo, H. Zhang, and S. Wang, "Plasma-assisted highly efficient synthesis of  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  cathode materials with superior performance for Li-ion batteries," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 92, pp. 75145–75148, 2015, doi: 10.1039/c5ra14274a.
- [49] K. S. Kim, G. Cota-Sanchez, C. T. Kingston, M. Imris, B. Simard, and G. Soucy, "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by induction thermal plasma," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 8, pp. 2375–2387, 2007, doi: 10.1088/0022-3727/40/8/S17.
- [50] K. S. Kim, M. Imris, A. Shahverdi, Y. Alinejad, and G. Soucy, "Single-walled carbon nanotubes prepared by large-scale induction thermal plasma process: Synthesis, characterization, and purification," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 11, pp. 4340–4348, 2009, doi: 10.1021/jp810096k.
- [51] P. Lamontagne *et al.*, "Synthesis of silicon nanowires from carbothermic reduction of silica fume in RF thermal plasma," *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 211, no. 7, pp. 1610–1616, 2014, doi: 10.1002/pssa.201431033.
- [52] F. Quesnel, G. Soucy, J. Veilleux, P. Hovington, W. Zhu, and K. Zaghbi, "Nanowires and nanostructures of lithium titanate synthesized in a continuous thermal plasma reactor," *Chem. Eng. J.*, vol. 306, pp. 640–645, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.07.095.
- [53] R. Thomas and G. Mohan Rao, "SnO<sub>2</sub> nanowire anchored graphene nanosheet matrix for the superior performance of Li-ion thin film battery anode," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 1, pp. 274–280, 2015, doi: 10.1039/c4ta04836a.
- [54] M. Kambara *et al.*, "Nano-composite Si particle formation by plasma spraying for negative electrode of Li ion batteries," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 14, p. 143302, 2014, doi: 10.1063/1.4870600.

- [55] K. Homma, M. Kambara, and T. Yoshida, "High throughput production of nanocomposite  $\text{SiO}_x$  powders by plasma spray physical vapor deposition for negative electrode of lithium ion batteries," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 15, no. 2, p. 025006, 2014, doi: 10.1088/1468-6996/15/2/025006.
- [56] S. Duluard *et al.*, "Lithium conducting solid electrolyte  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  obtained via solution chemistry," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 6, pp. 1145–1153, 2013, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.08.005.
- [57] S. W. Baek, J. M. Lee, T. Y. Kim, M. S. Song, and Y. Park, "Garnet related lithium ion conductor processed by spark plasma sintering for all solid state batteries," *J. Power Sources*, vol. 249, pp. 197–206, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.10.089.
- [58] Y. Kobayashi, T. Takeuchi, M. Tabuchi, K. Ado, and H. Kageyama, "Densification of  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -based solid electrolytes by spark-plasma-sintering," *J. Power Sources*, vol. 81–82, pp. 853–858, 1999, doi: 10.1016/S0378-7753(99)00121-4.
- [59] A. Mei, Q. H. Jiang, Y. H. Lin, and C. W. Nan, "Lithium lanthanum titanium oxide solid-state electrolyte by spark plasma sintering," *J. Alloys Compd.*, vol. 486, no. 1–2, pp. 871–875, 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.07.091.
- [60] T. Takeuchi *et al.*, "All-solid-state lithium secondary battery with  $\text{Li}_2\text{S}-\text{C}$  composite positive electrode prepared by spark-plasma-sintering process," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 11, p. A1196, 2010, doi: 10.1149/1.3486083.
- [61] Y. G. Kim and H. N. G. Wadley, "Lithium phosphorous oxynitride films synthesized by a plasma-assisted directed vapor deposition approach," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 26, no. 1, pp. 174–183, 2008, doi: 10.1116/1.2823491.
- [62] A. S. Westover *et al.*, "Plasma synthesis of spherical crystalline and amorphous electrolyte nanopowders for solid-state batteries," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 10, pp. 11570–11578, 2020, doi: 10.1021/acsami.9b20812.

## 第2章 高容量 Si:Ni ナノ複合粒子

### 2.1 研究背景

1.1.2 項で述べたように、現行 LIB 負極材料として用いられているグラファイトはその理想容量である 370 mAh/g に達しつつあるため、新たな負極材料の開発が望まれる。そこで注目されているのが Li と合金化する元素である。Fig. 2-1 に代表的な LIB 負極材料の理論容量を示す。中でも、Si は Li との合金  $\text{Li}_{12}\text{Si}_5$  で Si 原子 1 個につき 4.4 個の Li を取り込むことで、グラファイトのおよそ 10 倍にも及ぶ 4200 mAh/g という理論容量が期待される。

しかし、Fig. 2-2 に示す Li-Si 二元系状態図からも分かるように[1]、Si は Li との合金化過程においていくつかの合金相を経て  $\text{Li}_{12}\text{Si}_5$  を形成するが、これらの合金相は全て結晶構造やユニットボリュームが異なるために、電池反応に伴う Li との合金・脱合金化反応でおよそ 400%にも及ぶ体積変化を起こす。その結果、Si 活物質が粉砕され、電気的接触が断絶することによる導電性の低下や、粉砕により生成した新生表面に SEI (Solid electrolyte interphase) が形成し、不可逆容量が増加する。その結果、数サイクルで容量が急激に低下する課題を抱える[2]。その対策として、Si のナノ構造化が有効と報告されている。Graetz らは Si のナノ粒子化及びナノフィルム化によって、バルク Si と比較してサイクル容量が大幅に向上したことを確認した[2]。また、Liu らは、Si の粒径を変化させた時の Li 合金化過程の TEM によるその場観察を行い、粒径が 150 nm 以下の Si 粒子は初回の充放電で割れを抑制できることを明らかにした[3]。また、ポーラス構造[4]、

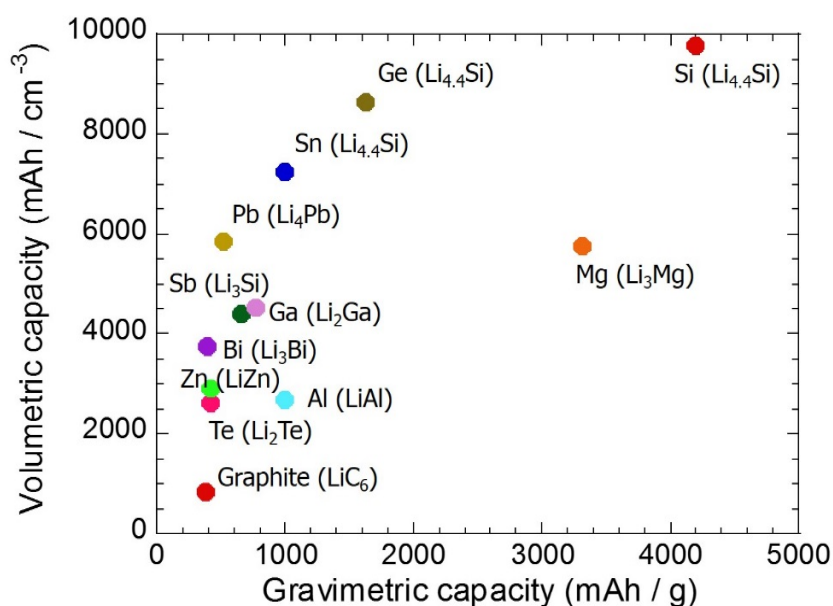


Fig. 2-1 LIB capacity comparison with anode element candidate.

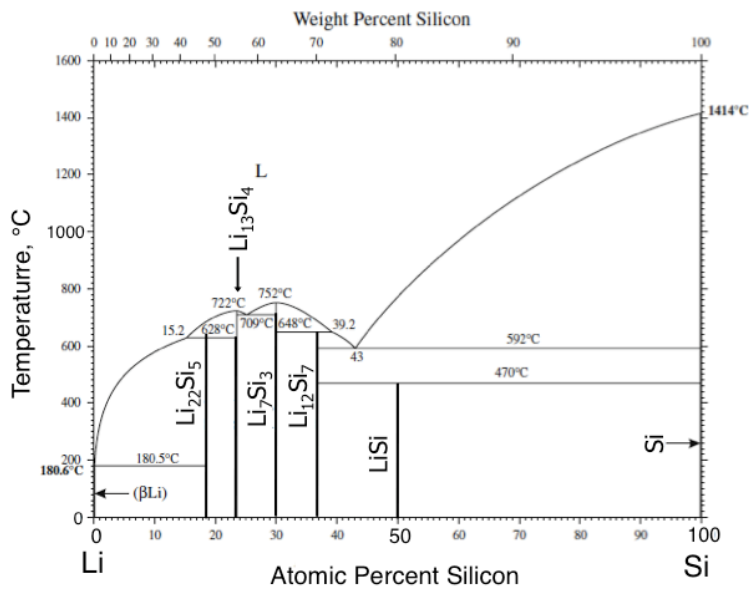


Fig. 2-2 Li-Si binary phase diagram [1].

[5]や Si ナノワイヤ[6], [7]などにする事で Li との合金化反応に伴う割れを抑制できることも報告されている。

更に、効果的な方策として第 2 元素との複合化も報告されている。Si ナノ粒子を C でコーティングすることで体積膨張を緩和すると同時に導電性を付与することで容量維持性を改善できることが確認されている[8]–[10]。また、金属元素の添加も盛んに研究されている。実際に、Si 粒子の金属マトリックス中への導入、Si 電極の金属元素によるコーティング、添加元素が直接担持した Si 粒子などの複合構造化で導電性の付与でサイクル特性の向上が報告されている[11]–[13]。しかし、Fig. 2-3 に示すように、Si が添加金属元素との合金を形成すると、サイクルの安定性は向上するものの、Li と反応する活物質 Si の量が減少することで重量当たりの容量が大きく低下する[14]–[18]。更に、添加金属元素の Si ナノ粒子との混合を検討した場合、金属のナノ粒子は発火や爆発の危険性が伴う

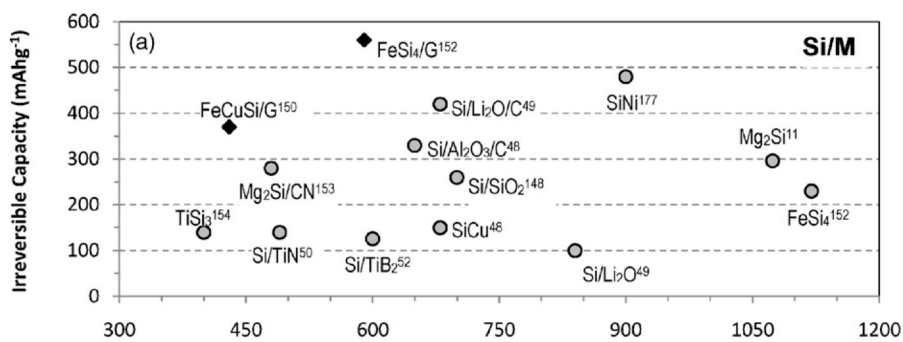


Fig. 2-3 The first-cycle irreversible capacity vs delithiation capacity of Si-based alloy anode [14].

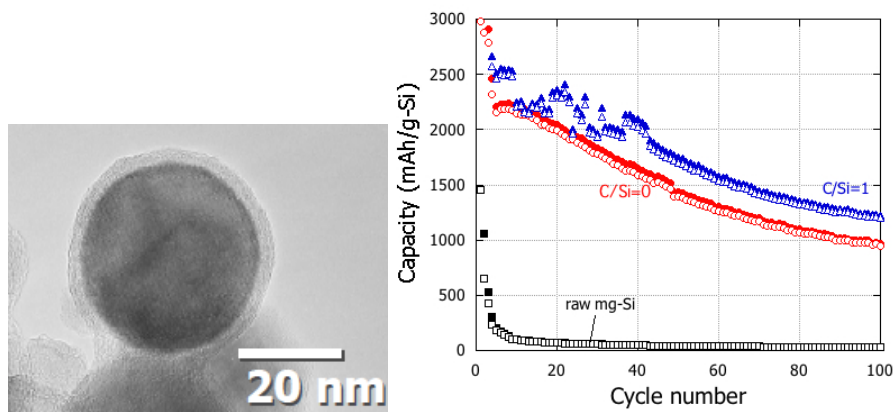


Fig. 2-4 HR-TEM image of plasma-sprayed Si:C nanoparticle and capacity of Si:C nanoparticles [19].

ため現実性に欠ける。したがって、Zhong らが報告したような Si に金属元素が直接担持したようなナノ複合構造が理想的な構造であると考えられる[13]。

そこで、Si ナノ粒子の作製が報告されている PFE に注目する。1.2.4 項でも言及したように、Kambara らは冶金級 Si 粉末 (metallurgical grade silicon; mg-Si) を原料として用い、PFE による Si ナノ粒子及び C コーティングした Si ナノ粒子を作製し、電池特性の向上を確認した (Fig. 2-4) [19], [20]。また、SiO を原料に用いた場合、10-20 nm 程度の結晶性 Si を厚み数 nm のアモルファス SiO<sub>x</sub> がコーティングしたコア-シェル構造粒子の作製も報告されている[21]-[23]。更に、原料粉末に添加金属 M を加えてプラズマ内に投入することで、Si:M の複合粒子作製を確認している。実際に、Cu を mg-Si 粉末に添加して原料として用いたところ、共凝縮過程における元素ごとの核生成温度の違いから Si に Cu が直接担持した複合ナノ粒子が生成し、担持 Cu 粒子による Si 粒子の強度付与と導電性の向上がサイクル特性改善に寄与したことを確認した (Fig. 2-5) [24]。

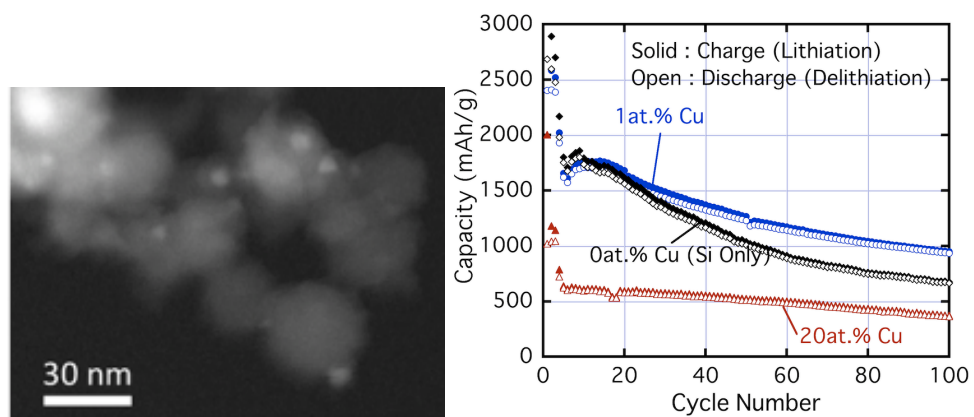


Fig. 2-5 STEM-HAADF image of plasma-sprayed Si:Cu nanoparticle with 1 at.% Cu and cycle capacity of Si:Cu nanoparticles with different Cu addition [24].

そこで、本章では添加元素 M として Ni を選択し、mg-Si 粉末に Ni を混合した粉体原料を用いて PFE による Si:Ni ナノ粒子の作製を行い、その複合構造と電池特性の相関の解明、また、高スループット作製時の構造変調と制御指針の提示を目的とする。

## 2.2 実験方法

試料の作製は DC-RF ハイブリッドプラズマスプレー装置を用いて行われた。装置の概要を Fig. 2-6 に示す。

Fig. 2-7 に本研究で用いるプラズマトーチの概要図を示す。プラズマトーチは、内筒と外筒が窒化ケイ素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )及び石英で作られており、中央上部に設置された DC トーチと、その下部の銅製 3 周巻きの RF コイルにより構成される。RF プラズマについては 2.33 MHz で発生させ、入力パワーの最大値は DC が 15 kW, RF が 150 kW である。トーチは 80 L/min の水流で冷却される。プラズマガスには Ar 及び  $\text{H}_2$  ガスを用い、トーチの直径方向 (radial) と接線方向 (tangential) からマスフローコントローラを介して流量を調節したガスが供給される。チャンバーはロータリーポンプ及び 1200 L/s のメカニカルブースターポンプで初めに 20 Pa まで排気した後、PID 圧力コントローラとバタフライバルブを用いて 2 機の 2500 L/s 水封ポンプにより実験圧力を維持した。入力条件は過去に原料粉末の完全蒸発が確認されている条件を参考に設定した[19], [25], [26]。また、今回は 2 種類のプラズマ条件を設定し、それぞれ B 条件, D 条件と呼ぶことにする。それぞ

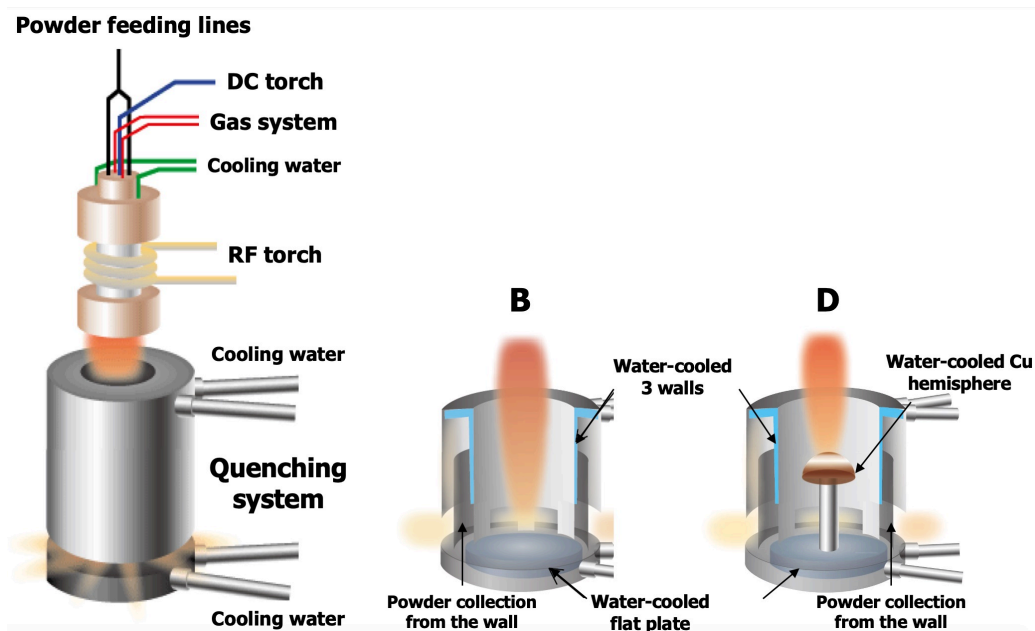


Fig. 2-6 Schematic illustration of PFE apparatus.

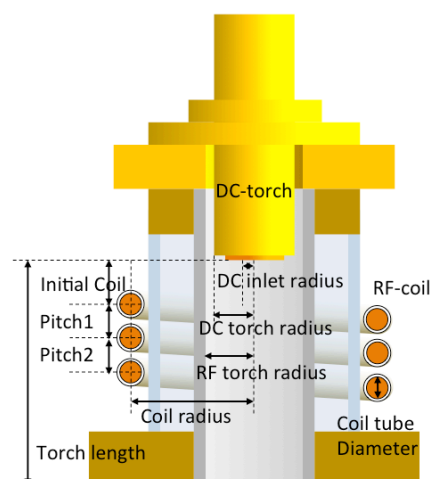


Fig. 2-7 Schematic of HY plasma torch.

れのプラズマの発生条件を Table 2-1 に示す。

原料粉末には mg-Si (99.5%, 19.2 μm) と Ni (99.9%, 20μm) を用いた。Ni 添加粉末については所定の添加量の Ni 粉末を mg-Si 粉末に加えて、ポットミルにより大気雰囲気下で 24 時間混合した。また、今回使われる mg-Si は半導体や太陽電池に用いられる高純度の Si とは異なり、数%の不純物も許容され、非常に安価である (\$2-3 /kg)。粉末の供給には SULZER METCO 製の TWIN 10C POWDER FEEDER を用いた。粉末の供給には Ar ガスを用い、流量は 3.6 slm とした。

粉末供給機から投入された原料粉末はプラズマの高温部に直接入り完全蒸発

Table 2-1 Condition used in PFE

Parameter	Condition	
	B	D
Torch diameter (mm)	40	60
Torch length (mm)	100	150
DC Power (kW)	9	8
RF Power (kW)	100	90
DC Ar (slm)	10	10
Radial Ar (slm)	140	140
Tangential Ar (slm)	30	30
Radial H <sub>2</sub> (slm)	30	30
Ni addition (at.%)	1,5,10,33	1,5
Powder feeding rate (g/min)	1	1
Chamber pressure (Torr)	500	400
Powder Collection Vessel	Flat	Hemisphere

した後に、プラズマフレーム直下に設置された水冷粉末捕集器で急速冷却されることでナノ粒子が生成され、捕集器壁から回収される。

本実験ではパラメータとして、B条件についてはNi添加量を0 at.%, 5 at.%, 10 at.%, 33 at.%と変化させ、D条件についてはNi添加量を0 at.%, 5 at.%と変化させ、加えて粉末供給量は1 g/min とおよそ1 kg/hr に相当する17 g/min で変化させた。

得られたナノ粒子は、走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscopy; SEM) (S-4200, Hitachi), 高分解能透過型電子顕微鏡 (High-resolution transmission electron microscopy; HR-TEM) (JEM-ARM200F, JEOL) 及び走査型透過電子顕微鏡 (Scanning TEM; STEM) 8HD-2700, Hitachi) と、STEM に搭載された電子エネルギー損失分光法 (Electron energy loss spectroscopy; EELS) により粉末形状及び粒子構造の観察を、X線回折法 (X-ray diffraction; XRD) (D2PHASER, Bruker) と Rietveld 解析 (TOPAS, Bruker) により相同定と定量分析を、レーザー散乱 (Static laser light scattering; LLS) (SALD-7100, Shimadzu) により粒度分布測定を行った。

Rietveld 解析は、粉末試料について測定した XRD パターンに対して、計算から得られるパターンとのフィッティングを行い、格子定数や結晶構造パラメータ、結晶子サイズ、混合物における各相の質量分率などの様々な情報を解析する手法である[27]。原理としては、各回折角  $2\theta_i$  における観測強度  $y_i$  に対して、計算強度を  $f_i(\mathbf{x})$ 、統計的重みを  $w_i$  としたときに残差 2 乗和  $S(\mathbf{x})$  を最小とするパラメータ  $\mathbf{x}$  を非線形最小 2 乗法により精密化する。

$$S(\mathbf{x}) = \sum_i w_i [y_i - f_i(\mathbf{x})]^2 \quad (2-1)$$

また、計算強度  $f_i(\mathbf{x})$  はブラッグ反射強度とバックグラウンド強度の和で表され、ピーク形状関数としてはガウス、ローレンツ、ピアソン VII、擬フォイトなどが用いられる。

一方で、Rietveld 解析の進み具合や観測強度と計算強度の一致の程度を見積もるためには幾つか重要な尺度がある[28]。それらを以下に示す。

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i [y_i - f_i(\mathbf{x})]^2}{\sum_i w_i y_i^2}} \quad (2-2)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N-P}{\sum_i w_i y_i^2}} \quad (2-3)$$

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i [y_i - f_i(\mathbf{x})]^2}{N-P}} \quad (2-4)$$

$N$  は全データ点数、 $P$  は精密化するパラメータの数である。最も重要な  $R$  因子



は、分子が  $S(x)$  に等しい  $R_{wp}$  であるが、分母は観測強度の総和に等しいため、回折強度やバックグラウンド強度が大きく影響を与える。そこで、統計的に予想される最小の  $R_{wp}$  に等しい  $R_{exp}$  と  $R_{wp}$  を比較した指標である  $S$  が、フィットの良さ (goodness of fitting; GOF) を示す実質的な尺度として用いられる。 $S=1$  であれば精密化が完璧であることを意味するが、一般的には  $S$  が 1.3 以下であれば十分である。そこで、本研究で Rietveld 解析を行う場合には  $S$  は 1.3 以下を、 $R_{wp}$  は 5% 以下を指標に計算を行った。

また、電池特性の評価については以下の手順で行われた。工程の概略を Fig. 2-8 に示す。

### ① 負極作製

得られたナノ粒子は乳鉢と乳棒で粉碎した後に  $45\ \mu\text{m}$  メッシュのステンレスふるいにより分級を行った。分級後のナノ粒子は活物質として用い、スラリーを混合して厚さ  $12\ \mu\text{m}$  の集電体銅箔上に塗布した。スラリーは活物質 (60 wt.%), ポリイミドバインダー (25 wt.%), 導電助剤 (15 wt.%), そして粘度調整剤として N-メチルピロリドン (NMP) と混合し、遊星ミルを用いて 800 rpm で 5 分間遠心してスラリーを作製した。スラリーは、アプリケーションータを使用して  $75\ \mu\text{m}$  の厚みで集電体銅箔上に塗布した後、大気雰囲気下で  $110\ ^\circ\text{C}$ , 10 分間乾燥させ、10 kN のロールプレスを行った。最後に  $110\ ^\circ\text{C}$  で 45 分間乾燥させて負極を作製した。

### ② 電池作製

作製した負極は直径 15 mm の円形に打ち抜き、CR2016 コイン型ハーフセル

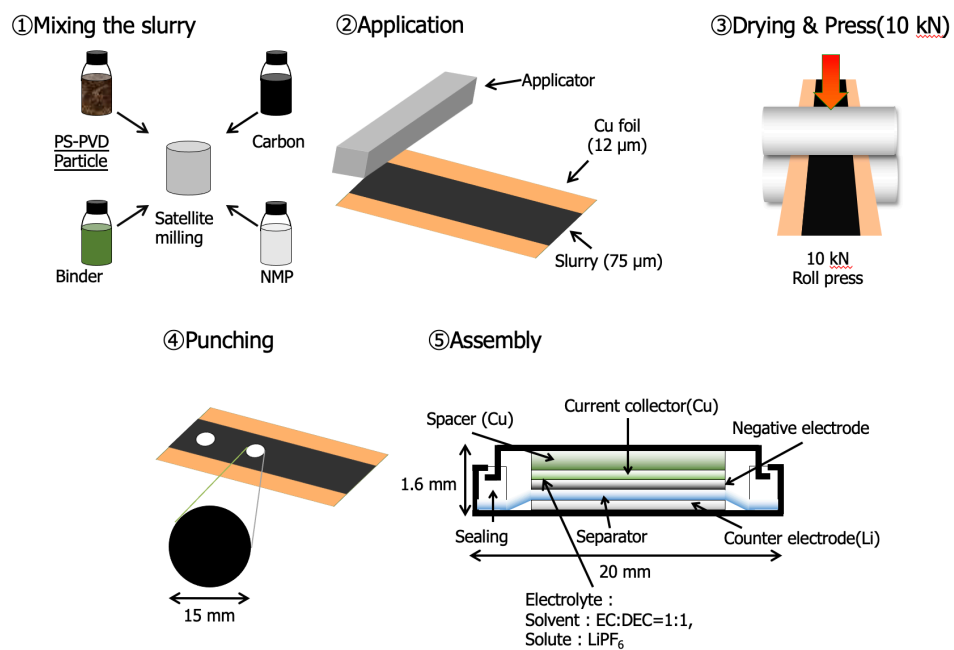


Fig. 2-8 Schematic diagram of battery assembly process.

に組み込んだ。対極として金属 Li を用いるため、電池の組み立て作業は全て Ar 雰囲気グローブボックス内で行った。電解液として、炭酸エチレン (EC) と炭酸ジエチル (DEC) を体積比 1:1 で混合した溶媒に、 $\text{LiPF}_6$  を濃度 1 M で混合したものをを用いた。なお、直径 15 mm に打ち抜いた負極の重量から集電体銅箔重量 0.019 g を差し引き、活物質重量比である 60% を乗じることで、活物質の重量を得る。負極の重量はおおよそ 0.021 g であるため、活物質重量はおおよそ 0.0012 g と計算される。

### ③ 充放電試験

作製したハーフセルは ACD-01 充放電試験装置 (ASKA) を用いて電池試験を行った。定電流 (CC) 方式により充放電試験を行い、1~3 サイクルの電流値を 0.1 mA、4 サイクル以降を 0.5 mA に設定し、カットオフ電圧を 0-1.5 V にした。一般に、充放電時の電流値を表すのに C レートが使用される。電池の理論容量を 1 時間で完全充電あるいは完全放電する電流の大きさを 1C と定義する。約 1.2 mg の Si の場合、Si の理論容量を 4200 mAh/g とすると、1C の電流値は約 5 mA となる。したがって、今回の充放電条件では 1~3 サイクルが 0.02C、4 サイクル以降は 0.1C となる。

## 2.3 結果

### 2.3.1 PFE による高スループット複合粒子生成

#### 2.3.1.1 Ni 添加量の変化

Fig. 2-9 に B 条件で作製した Si:Ni ナノ粒子の XRD 測定結果を示す。Ni を 1 at.% 及び 5 at.% 添加した試料では高角側に Ni シリサイド相に起因するショルダーが見られたものの、全体としては明確な結晶性 Si のピークのみが確認できる。一方で、Ni を 10 at.% 添加すると Ni 単体の微弱なピークが確認でき、33 at.% 添加することで Ni リッチ側の Ni シリサイド相 ( $\text{Ni}_2\text{Si}$ ) のピークが明確に現れた。更に、Ni 添加量の増加に伴い高角側のショルダーが顕著になる傾向が見られた。

Fig. 2-9 で示した XRD 結果に対して Rietveld 解析を行った結果を Fig. 2-10 に示す。Ni 添加量の増加に伴い、Si の相割合が減少し、Ni 及び Ni シリサイド相の割合が増加傾向にあることがわかる。また、Rietveld 解析から算出した Ni 濃度と原料粉末における Ni 濃度はおおよそ一致したため、プロセス中に系外に脱離した Ni などはほとんど無いと考えられる。一方、Rietveld から算出された結晶子サイズは、Si に関しては Ni 添加に伴い減少した。これは Si の分圧が減少したことに起因すると考えられる。また、 $\text{NiSi}_2$  の結晶子サイズも Ni 添加増に伴い減少傾向が見られるものの、10 at.% 以上では大きく変化しなかった。

以上より、Ni 添加の増加は Ni シリサイド相の形成を促す傾向がうかがえる。

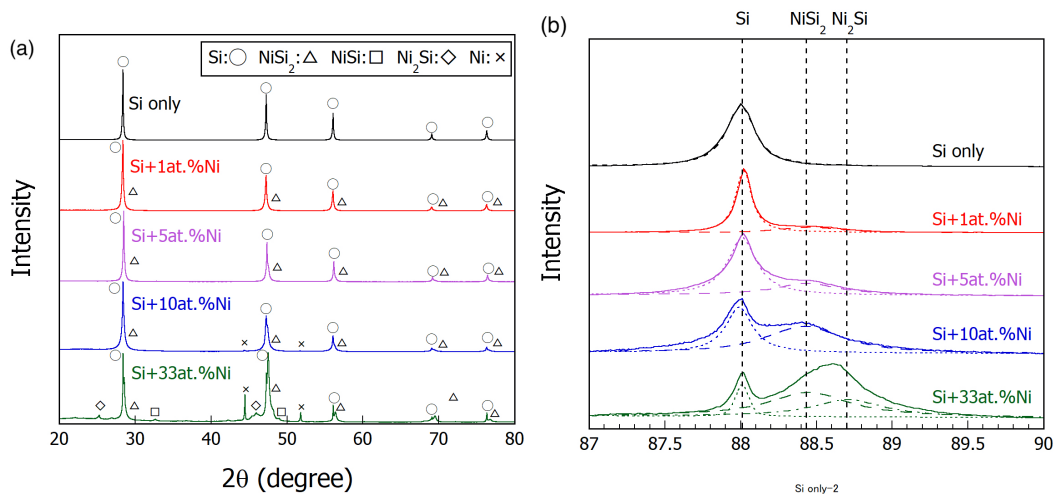


Fig. 2-9 XRD spectra of the Si nanoparticles and Si-Ni nanocomposite particles (a) from 20°-80° and (b) 87°-90°.

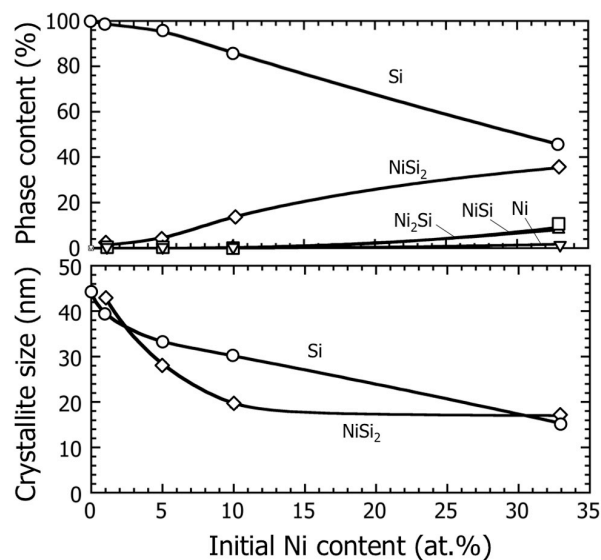
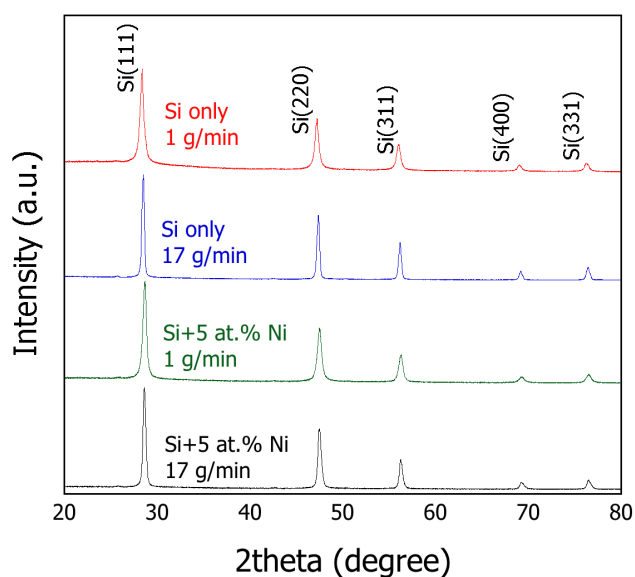


Fig. 2-10 Effect of initial Ni content on the composition of final composites and average crystallite size.

### 2.3.1.2 粉末供給量の変化

一方で、粉末供給量を変化させることで各種分圧を変化させた場合の結果について述べる。Fig. 2-11 に D 条件で作製した Si 及び Si:Ni ナノ粒子の XRD 測定結果を示す。Ni 添加の有無に関わらず明確な結晶性 Si のピークが確認できる。また、非常に微小ではあるが、Ni 添加により高角側の Si ピークにおいて Ni シリサイド相に起因すると考えられるショルダーが見られた。

Fig. 2-11 に示した XRD 測定結果に対して Rietveld 解析を行った結果を Table 2-2 に示す。Ni 添加の有無によらず、粉末供給量を 17 g/min に増やすことで Si



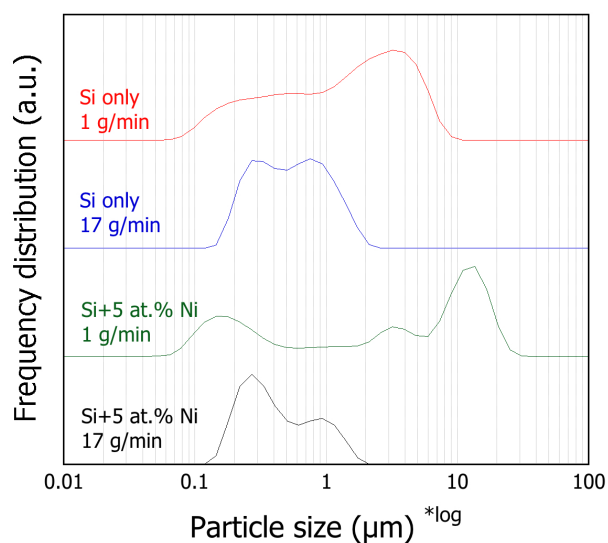
**Fig. 2-11 XRD spectra of the plasma sprayed particles with different feeding rates and Ni additions.**

の結晶子サイズはおよそ 2 倍の 50 nm 程度と算出された。先行研究から、Si の一次粒子サイズは Rietveld の結晶子サイズとおおよそ一致することが確認されているため[19], 17 g/min で作製した粉末の一次粒子サイズは 50 nm 程度であると推測される。一方, Ni 添加試料については, Si リッチの Ni シリサイド相 (NiSi<sub>2</sub>) が粉末供給量の増加に伴い割合が大きくなっていることが確認できる。したがって, 粉末供給量の増加が Si-Ni 間の反応を促進していることがうかがえる。

Fig. 2-12 に各試料の粒度分布測定結果を示す。Si 及び Si:Ni ナノ粒子のどちらの場合も, 1 g/min では 0.1-10 μm にわたる比較的広範囲にわたるブロードなピ

**Table 2-2. Relative molar ratio of Si, Ni and Ni silicide phase in the nanoparticles, and the crystallite size of Si, estimated by Rietveld analysis of the XRD spectra shown in figure 2-10.**

Samples	Si (at.%)	NiSi <sub>2</sub> (at.%)	NiSi (at.%)	Ni <sub>2</sub> Si (at.%)	Ni (at.%)	c-Si (nm)
Si only 1 g/min	100	-	-	-	-	22.3
Si only 17 g/min	100	-	-	-	-	54.8
Si+5 at.%Ni 1 g/min	96.45	0.90	0.70	0.88	1.06	21.6
Si+5at.% Ni 17 g/min	94.12	3.65	1.01	0.74	0.86	41.5

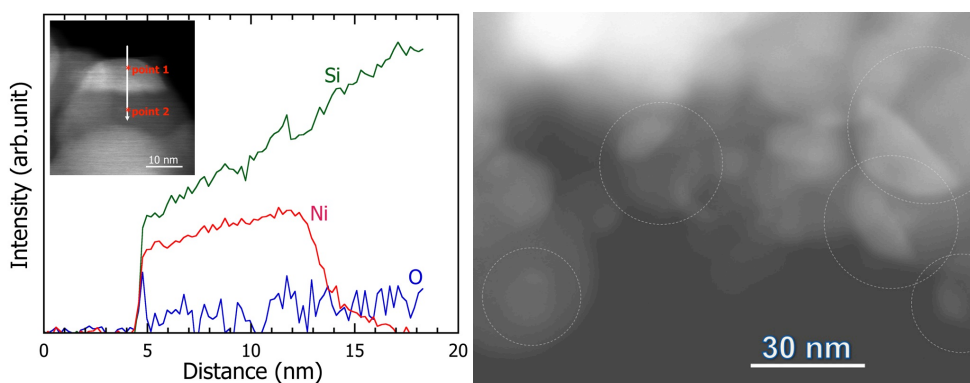


**Fig. 2-12 Particle size distribution measured by LLS (volumetric basis representation) for Si nanocomposite particles with different powder feeding rates and Ni additions.**

ークが確認できる。一方で、17 g/min で作製した粉末は 0.1-1  $\mu\text{m}$  にピークが確認できる。したがって、17 g/min では 1  $\mu\text{m}$  以上の高次粒子に相当する凝集体を形成しにくいという傾向が確認できた。一般に、粉末供給量を増加すると原料粉末の加熱、蒸発に要するエネルギーが増加するため、プラズマの温度が低下すると考えられる。これが高次凝集体の形成を抑制する一因と推測される。

### 2.3.2 Si:Ni ナノ粒子複合構造化

B 条件で作製した Si:Ni ナノ粒子の構造を TEM により観察を行った。Fig. 2-13 (a)に Si:Ni ナノ粒子の ADF-STEM 像と EELS 線分析結果を示す。ADF-STEM 像



**Fig. 2-13 (a) EELS intensity profile of Si, Ni, and O elements across the Si-Ni nanocomposite particle, shown in ADF-STEM image of a Si-Ni particle as inset, and (b) STEM-HAADF image of Si-Ni nanoparticles with 5 at.% Ni.**

から、ナノ粒子に第二元素が直接担持している構造が確認できる。また、EELS線分析結果から担持粒子が Si と Ni の両方を含み、粒子中心に向かうにつれて Ni の強度が減少することから、Si のナノ粒子に Si-Ni 合金のナノ粒子が直接担持した構造であることがわかる。また、Fig. 2-13 (b)に示した STEM-HAADF 像から、白い半円状の領域が複数箇所を確認できる。STEM-HAADF 像では原子量が大きい元素が明るく観察されるため、Ni を含む粒子が担持した Si ナノ粒子が粉末全体に均一に生成していることが推測される。

Fig. 2-14 に Si:Ni ナノ粒子の HRTEM 像を示す。コントラストが暗い担持部分とその下の粒子についてそれぞれ格子像から面間隔を測定したところ、それぞれ  $3.08 \text{ \AA}$ 、 $3.09 \text{ \AA}$  と求められた。これらの面間隔はそれぞれ Si (111)面 ( $3.136 \text{ \AA}$ , PDF 00-027-1402)および  $\text{NiSi}_2$  (111)面 ( $3.119 \text{ \AA}$ , PDF 00-043-0989)と比較的近い値を示したことから、HRTEM 像にフーリエ変換を施して得られたスポットから、Si ナノ粒子に  $\text{NiSi}_2$  がエピタキシャル界面を持って担持していることが確認できる。

Fig. 2-13 (a)の ADF-STEM 像の point 1 における Ni の  $L_{2,3}$  吸収端の EELS 分析結果を Fig. 2-15 に示す。Cheynet らが報告している Ni シリサイド相のスペクトルと比較すると、立ち上がりは 3 つのシリサイド相の中間と言える振る舞いを示すものの、 $880 \text{ eV}$  以降は  $\text{NiSi}$  或いは  $\text{Ni}_2\text{Si}$  に近い振る舞いが確認できる。Fig. 2-15 の結果と合わせると、Si 粒子に直接担持した Si-Ni 粒子は、頂点付近では Ni リッチ側の  $\text{Ni}_2\text{Si}$  や  $\text{NiSi}$  が混合した相が存在し、担持界面近傍では  $\text{NiSi}_2$  が存在することになる。したがって、共凝縮過程において Si ナノ粒子に Ni が不均質核生成したのちに、Si-Ni 間の反応が進むことで Si/ $\text{NiSi}_2$  エピタキシャル界面を持った Si:Ni ナノ複合粒子が形成されたと推察される。

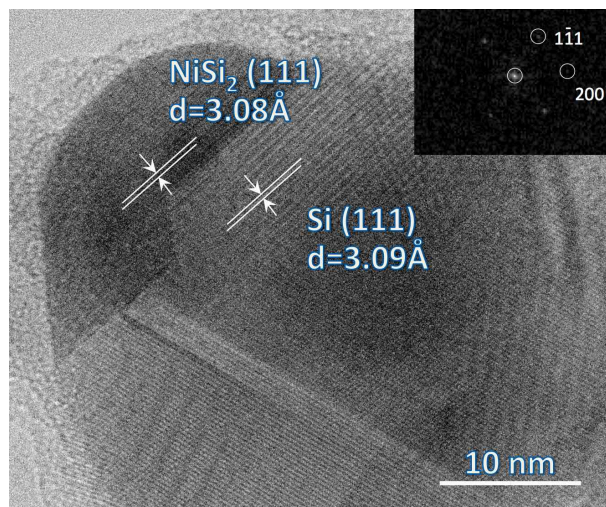


Fig. 2-14 HR-TEM image of Si-Ni nanoparticles with 5 at.% Ni.

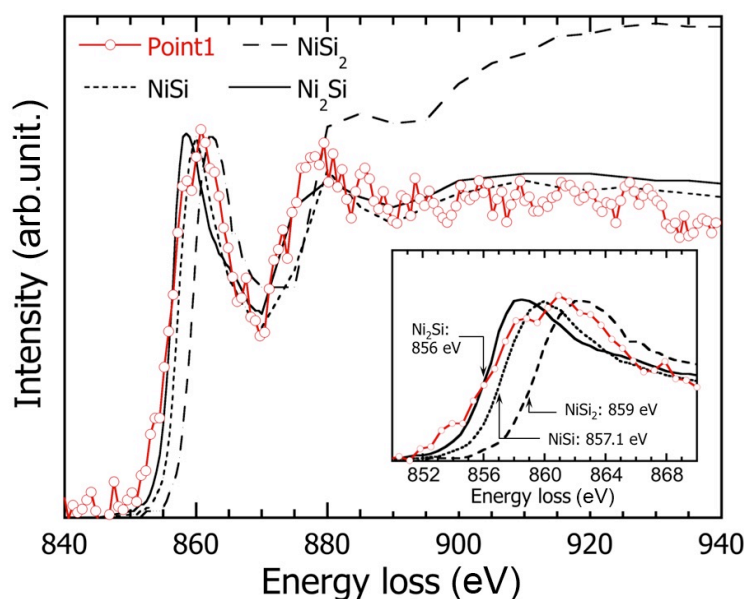


Fig. 2-15 Comparison of the EEL spectra of the Ni-L<sub>2,3</sub> absorption edge of the Ni silicide measured at point 1 of ADF-STEM image shown in Fig. 2-13.

### 2.3.3 電池特性

Fig. 2-16 (a)に B 条件で作製した Ni 添加量を変化させた Si:Ni ナノ粒子のインピーダンス測定結果を示す。Ni 添加量の増加に伴い抵抗が減少する傾向が確認できる。したがって、Ni 添加は導電性の付与に効果的であることがうかがえる。Fig. 2-16 (b)には同様の試料を用いたハーフセルのサイクル充放電試験結果を示す。Ni を 1 at.% 及び 5 at.% 添加したナノ粒子は、Si のみの場合よりサイクル容量の改善が見られたものの、10 at.% 以上添加した場合にはサイクル特性は大きく低下した。インピーダンス測定の結果を踏まえると、導電性付与によるサイク

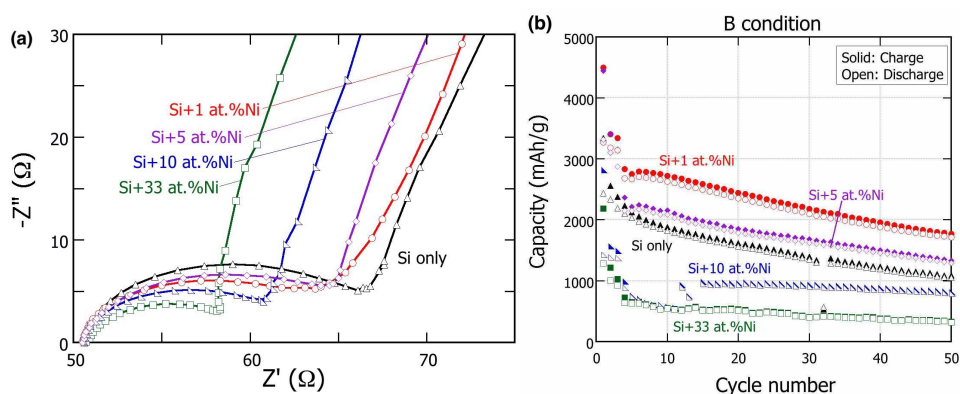
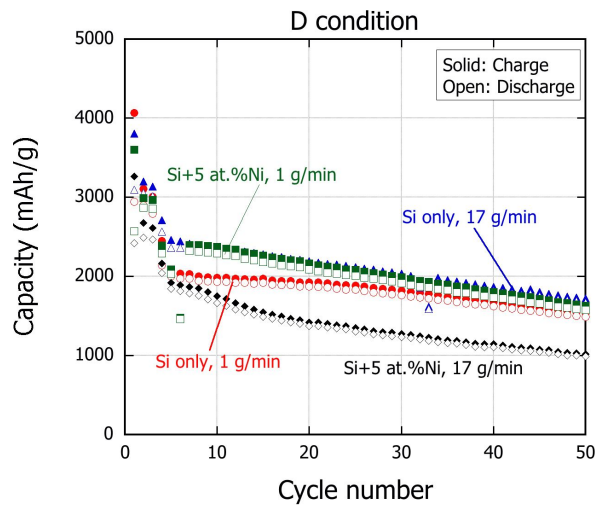


Fig. 2-16 (a). Impedance spectra of anodes prepared from composites with different Ni content and (b) Cycle performance of anodes prepared from Si nanoparticles and Si-Ni composites with different Ni content.



**Fig. 2-17 Capacity of PS-PVD powders with different powder feeding rates and Ni additions.**

ル特性の改善は限定的であると推測される。また、Rietveld 解析の結果より、Ni シリサイド相の増加は活物質 Si を消費するため、Ni 添加時には Ni シリサイド相の生成量が電池特性に大きく影響を与えると考えられる。

Fig. 2-17 には D 条件で作製した粉末を用いたハーフセルの充放電試験結果を示す。まず、Si のみの粉末に注目すると 17 g/min で作製した粉末は 1 g/min より僅かに高いサイクル特性を示した。Si 粒径の増大に起因する割れから容量の落ち方は 17 g/min の方が大きいものの、1 μm 以上の高次の凝集体が抑制されたことで初期の数サイクルの容量の減少が抑えられたことが 50 サイクル後の容量の維持に寄与したと考えられる。一方、Ni 添加粉末では、1 g/min 作製粉末は Si のみより高いサイクル特性を示した。しかし、17 g/min で作製した粉末は容量が大きく低下した。これは、B 条件で作製した粉末と同様に、電池反応にほとんど寄与しない NiSi<sub>2</sub> 相の増加が Rietveld 解析から確認されたためと考えられる。

## 2.4 プラズマプロセス内熱流体シミュレーション

### 2.4.1 ハイブリッドプラズマトーチ内シミュレーション

Si:Ni ナノ複合粒子の生成過程を把握するために、プラズマトーチ内部及び水冷粉末捕集器内部の温度及び速度分布を計算した。まず、プラズマトーチ内は Simulent 社のプログラムを用いて以下の仮定を設定し計算を行った[29], [30]。

- ✓ 2次元かつ軸対称の温度及び濃度分布
- ✓ 変位電流及び粘性消散は無視できる
- ✓ コイルは平面とみなす
- ✓ 層流を仮定



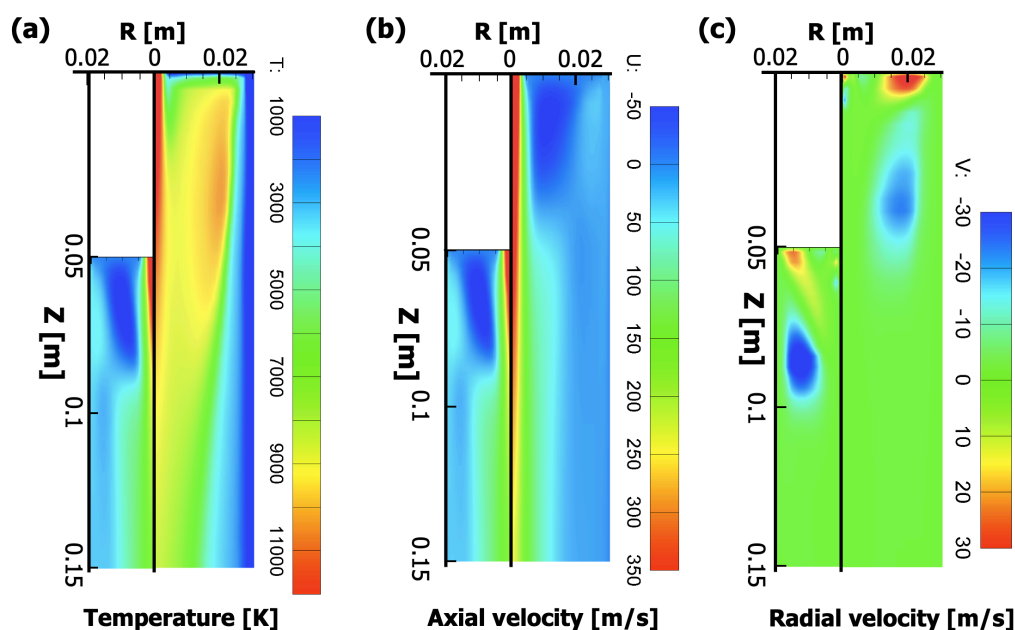


Fig. 2-18 Calculated distribution within the hybrid plasma torch of (a): Temperature, (b): Axial velocity and (c): Radial velocity (L: B condition, R: D condition).

- ✓ 粉体の蒸発に要するエンタルピーは十分に小さく、プラズマに影響を与えない
- ✓ DC 及び RF の入力効率はそれぞれ 40%と 60%を仮定

Table 2-1 に示した実験条件を入力して計算した結果を Fig. 2-18 に示す。温度及び軸方向速度分布より中心部に 10000 K 以上の高温かつ 200 m/s 以上の高速の領域が確認できる。原料粉末はこの領域に直接投入され、効果的に加熱されると考えられる。また、トーチ出口においても温度は 5000 K 以上と高温が維持されている。

#### 2.4.2 水冷粉末捕集器内シミュレーション

また、粉末捕集器内は Comsol 社の“Comsol Multiphysics”を使用した。捕集器の流入部分における温度及び速度は Fig. 2-18 の計算結果におけるトーチ出口のデータを入力した。また、流体の各温度における粘性や熱伝導度、比熱などは文献地を使用し、混合ガスにおける物性は Ar 及び  $H_2$  の重量平均から算出した値を使用した[31]。Fig. 2-19 に各条件ごとの捕集器内部の温度分布及び速度分布を示す。本研究で作製される粒子は高々  $\mu\text{m}$  オーダーであるため、粒子の流体に対する追従性の指標となる無次元数ストークス数  $St$  を計算すると、1 より十分に小さいため、生成した粒子はほぼ流線に沿って移動するものと仮定できる。した

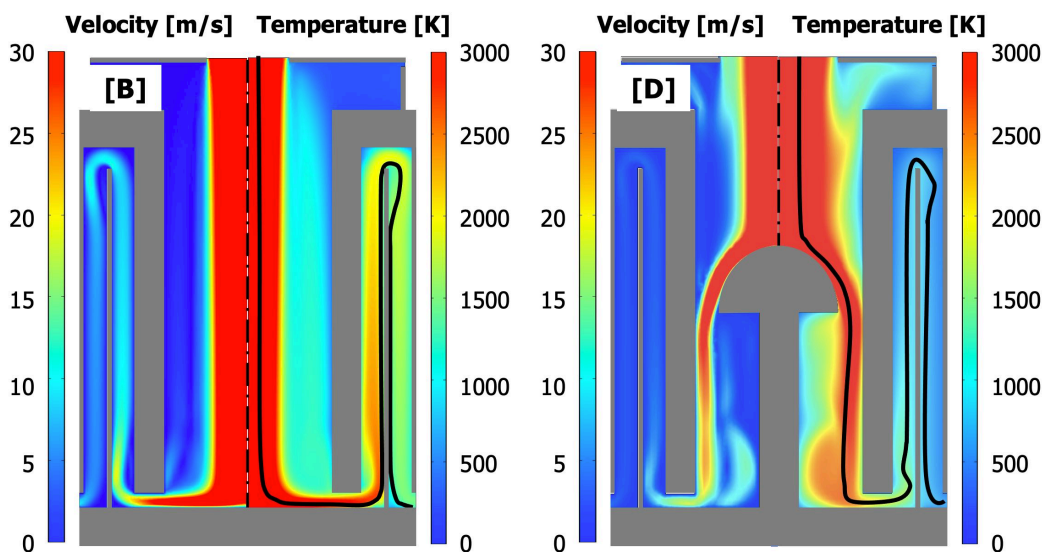


Fig. 2-19 Calculated gas velocity and temperature distribution within the quenching vessel with different quenching condition (L: B condition, R: D condition). Solid line represents the typical gas streamline.

がって、後に述べる核生成や粒成長の計算では流体の温度履歴を粒子の温度履歴として用いる。

## 2.5 Si:Ni 粒子構造化過程

### 2.5.1 核生成

プラズマスプレーにおけるナノ粒子の生成過程は、プラズマ内部での加熱による原料粉末の蒸発、冷却過程における核生成・粒成長、低温領域での凝集という素過程に大別される。ここでは、核生成について述べる。

ナノ粒子の核生成過程は、古典的核生成理論である Becker-Döring 理論にクラスターの持つ並進、回転などのエネルギーを考慮した補正係数 $\Xi_i^*$ を用いた Lothe-Pound 理論に基づき計算される[32], [33]。このとき核生成頻度  $I$  は次式のように表される。

$$I = \frac{\alpha_i^* S P_\infty}{kT} \sqrt{\frac{2\sigma m}{\pi m \rho}} n_i \Xi_i^* \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (2-5)$$

また、臨界核半径  $r^*$  は蒸気圧  $P$  を飽和蒸気圧  $P_\infty$  で除した過飽和度  $S$  を用いた Kelvin 方程式により以下のように表される。

$$r^* = \frac{2\sigma v}{kT \ln S} \quad (2-6)$$

なお  $v$  は液体分子体積である。したがって、臨界核半径  $r^*$  における自由エネルギー

一変化は以下のように表される。

$$\Delta G^* = \frac{4\pi\sigma}{3} \left( \frac{2\sigma v}{kT \ln S} \right)^2 \quad (2-7)$$

これらの式から  $\ln S$  の 3 次方程式として式(2-8)を得る。

$$(\ln S)^3 + \left[ \frac{1}{2} \ln \left( \frac{\alpha_i^* P_\infty^2 \Xi_i^*}{k^2 T^2 \rho I} \sqrt{\frac{2\sigma m}{\pi}} \right) \right] (\ln S)^2 - \frac{8\pi\sigma^3 v^2}{3k^3 T^3} = 0 \quad (2-8)$$

なお、理想気体の状態方程式より  $n_i = SP_\infty/kT$  を用いた。式(2-8)の解  $\ln S_{th}$  は、ある温度において、閾値 (threshold) となる核生成頻度を与える過飽和度を表すこととなる。

実際の計算では、核生成頻度  $I$  の閾値を  $10^{22}$ 、補正係数  $\Xi_i^*$  は Lothe-Pound らにより提唱された  $10^{17}$ 、吸着係数  $\alpha_i^*$  は 1 と仮定した。

また、プラズマ内に投入された粉末は全て完全蒸発すると仮定し、粉末供給量、プラズマガス供給量、チャンバー内圧から、核生成種の分圧を計算し、これを各温度における理論飽和蒸気圧で除して、実験条件における過飽和度  $\ln S_n$  と定義する[34]。

温度の低下とともに  $\ln S_n$  が  $\ln S_{th}$  に近づき、閾値を超えると核生成が起こる。以下、 $\ln S_n$  と  $\ln S_{th}$  が交わる点を核生成温度と呼ぶ。

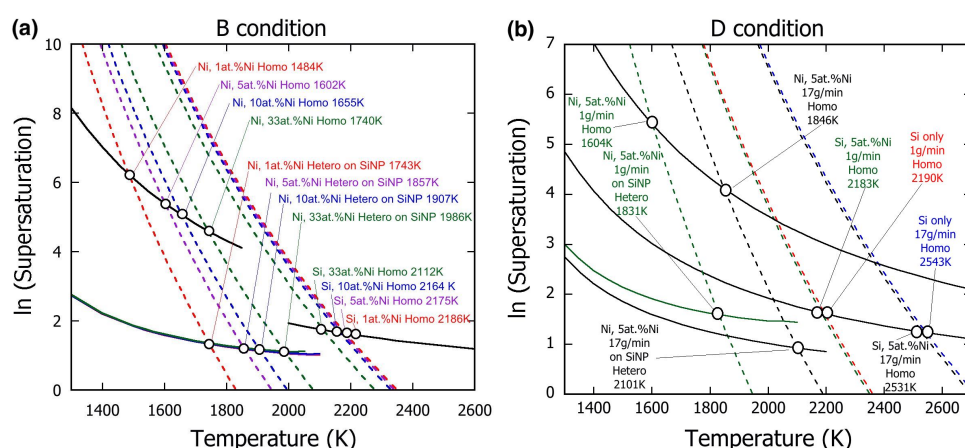
一方、Si ナノ粒子上への不均質核生成は上述の核生成頻度に形状因子を加味する必要がある[35]。そこで、ここでは Si ナノ粒子の各温度における半径  $R(T)$  と接触角  $\theta$  を用いて形状因子  $f\left(\frac{r}{R(T)}, \cos \theta\right)$  を導入する。ただし、 $R(T)$  は Si 粒径の時間変化であり、後ほどの粒成長で説明する。

$$f(b, \cos \theta) = \frac{1}{2} \left[ 1 + c^3 (b - \cos \theta)^3 + b^{-3} \{ c^2 (1 - b \cos \theta)^2 + c(1 + 2 \cos \theta) - 2 \} \{ c(1 - b \cos \theta) - 1 \} \right] \quad (2-9)$$

ただし、 $b = \frac{r}{R}$ 、 $c = \frac{1}{\sqrt{1 - 2b \cos \theta + b^2}}$  である。

Fig. 2-20 に各条件ごとの Si と Ni の均質核生成温度、Ni の Si ナノ粒子上への不均質核生成温度の計算結果を示す。両条件に共通して言えることは、プラズマスプレーの冷却過程においては初めに Si の均質核生成が起こり、次に Ni の不均質核生成が起こることが推測される。したがって、Ni の単独粒子の生成を抑制しつつ Si: Ni 複合ナノ粒子が形成されることが計算結果からも支持されたと言える。

次に、各条件について注目してみる。Fig. 2-20 (a) に示す B 条件については、Ni 添加量の増加に伴い、Si の均質核生成温度は低下し、Ni の均質及び不均質核生成温度は上昇することがわかった。したがって、Ni を多量添加した場合は Ni



**Fig. 2-20 Temperature variation of the critical supersaturation (solid) for Si and Ni nucleation calculated by the classical nucleation theory, and that of the supersaturation evaluated for various experimental conditions (dot) for (a) B condition and (b) D condition. The intersection of the critical one and experimental one corresponds to the nucleation temperature (open circle).**

がより高温で Si ナノ粒子上へ不均質核生成するため、Si-Ni 間の反応が促進されると推測される。

一方、粉末供給量の増加に伴い各元素の分圧は増加し、同時に核生成温度は上昇するため、Ni の不均質核生成温度も上昇する。したがって、同濃度の Ni 添加条件でも粉末供給量が増加することで Ni がより高温で Si 上に核生成し、Si-Ni 間の反応がより促進されるものと考えられる。

### 2.5.2 衝突・合体モデルによる粒成長

Si:Ni 複合粒子形成過程を考慮する上で、Si 粒子の成長も非常に重要な意味を帯びてくる。本節では剛体球粒子の衝突及び合体による成長機構を仮定して、Si の粒成長モデル計算を行った[36], [37]。

Si 粒子の衝突頻度から、粒子濃度  $N$  の時間変化は以下の式のように表される。

$$\frac{dN}{dt} = -4c \left( \frac{3kT}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{3M}{4\pi\rho N_A} \right)^{\frac{1}{6}} C_0^{\frac{1}{6}} N^{\frac{11}{6}} \quad (2-10)$$

ただし、 $C_0$  は分子濃度、 $M$  は分子量である。ここで、空間中に元々存在した Si 分子の個数密度とのバランスから粒子系を算出すると式(2-11)のように表される。

$$d = 2 \left( \frac{3C_0 M I}{4\pi\rho N_A N} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2-11)$$

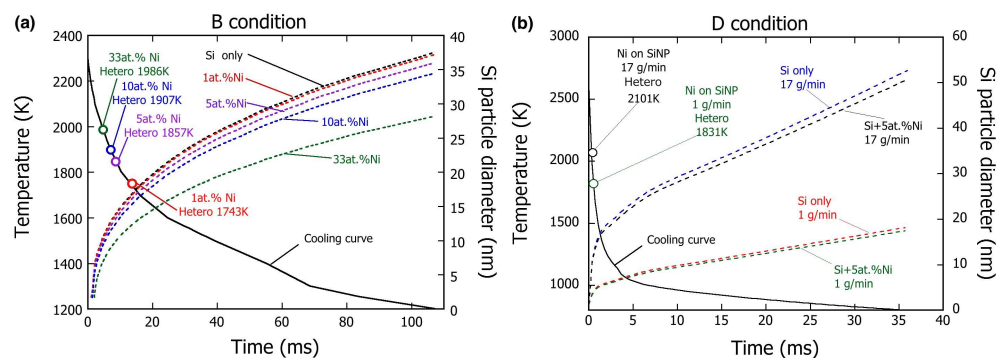


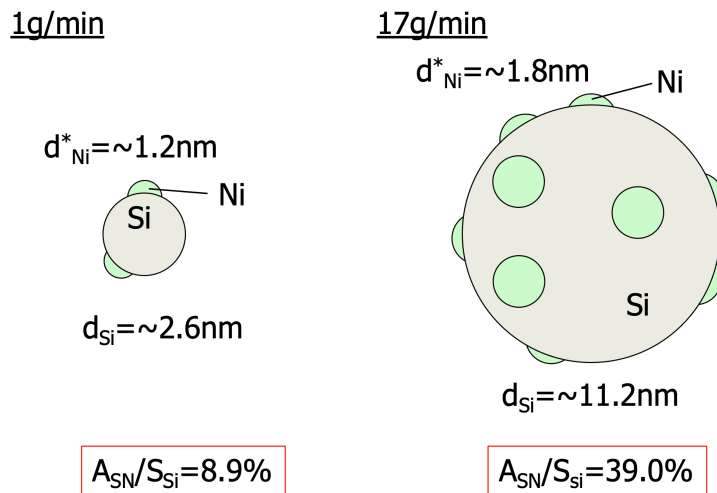
Fig. 2-21 Cooling curve (solid) in the powder collection vessel, and Si particle size evolution for each condition (dot) under (a) B condition and (b) D condition.

2.4.1 の各々の捕集器内熱流体シミュレーションの流線から得られた温度履歴を用いて計算した粒成長結果を Fig. 2-21 に示す。また、冷却履歴（実線）と Ni の Si ナノ粒子上への不均質核生成温度を同時に示す。両条件において、本計算結果と Rietveld 解析から得られた Si の結晶子サイズは概ね一致した。また、冷却速度は B 条件では  $10^4 \sim 10^5$  K/s, D 条件では  $10^5 \sim 10^6$  K/s と推算され、D 条件の方がより速く冷却されることが分かる。その結果、Si 粒径増大も D 条件の方が抑えられることになる。

#### 2.4.4 Si:Ni 複合ナノ粒子形状予測

以上の計算から、Si:Ni ナノ粒子の形状を検討する。Ni の Si ナノ粒子上への不均質核生成温度における Si の粒子サイズを粒成長モデルから算出し、更に同温度における過飽和度から式(2-6)の Kelvin 方程式を用いて Ni の臨界核半径を求めることで、Si:Ni 粒子の構造を推測した。ただし、Si 及び Ni の粒径は均一で、Si:Ni 粒子 1 個の Ni 濃度は混合時の Ni 添加量と同じと仮定する。計算結果から検討された D 条件における Si:Ni ナノ複合粒子の概念図を Fig. 2-20 に示す。1 g/min では直径 2.6 nm の Si 粒子 1 個につき直径 1.2 nm の Ni 粒子が 2 個担持し、17 g/min では 11.2 nm の Si 粒子に 1.8 nm の Ni 粒子がおよそ 100 個程度担持すると推測された。また、ここから Si 粒子の表面積に対する Si/Ni 界面積の割合  $A_{SN}$  を計算すると、1 g/min では 8.9%だが 17 g/min にすることによって 39.0%まで増加することが予測された。したがって、核生成の計算結果と合わせると、17 g/min では、より高温で Ni が Si 上に不均質核生成し、Si/Ni 界面積の割合が大きくなるため、Si-Ni 合金の形成が進みやすくなることが推察される。これが電池容量低下の大きな要因と考えられる。

一方で、粉末供給量は変化させずに Ni 添加量のみを変化させた B 条件においても同様に計算したところ、5 at.%添加の時点で  $A_{SN}=52.8\%$ と D 条件の 5 at.%添加、17 g/min 条件より大きい値が算出された。しかし、サイクル特性は 50 サイク



**Fig. 2-22 Schematics of Si:Ni nanocomposite particles at the heterogeneous nucleation temperature of Ni onto Si nanoparticle for different feeding rates.**

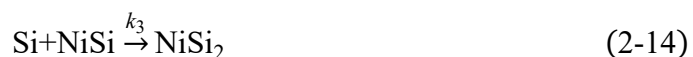
ル時点で B 条件の 5 at.% 添加粉末の方が若干高い容量を示した。これは、最終的な生成物を考えると B 条件の方が D 条件 (17 g/min) より Si 粒径が小さくなるため、長期のサイクルで比較したときに特性に差が出たと考えられる。また、10 at.% では  $A_{SN}=84.1\%$  と推算されたため、10 at.% 以上では Si 粒子を Ni が覆うような形の粒子が形成する可能性がある。したがって、このような構造をとった場合は電池反応において Si 粒子を覆う担持 Ni が Li イオンの挿入を阻害し、電池特性の低下を引き起こすと考えられる。

## 2.5 非線形計画法による最適条件の検討

### 2.5.1 モデル

以上から高スループットで Si:Ni ナノ複合粒子を作製すると共凝縮過程における核生成や粒成長の変化から、Si-Ni 間の反応が進行しやすくなり、Li 不活性な Si-Ni 合金が過剰に形成することで、電池容量の低下に繋がることが推測された。そこで、高スループットと負極の高容量を両立するために実験条件の最適化を検討した。

Si-Ni 合金の形成反応は一般に以下のような逐次反応で与えられると考えられる[38]。



$k_n$  ( $n=1\sim3$ )は各反応の反応速度定数であるが、これらの値については報告が無い  
ため、今回は Ni のシリサイド化反応の反応速度定数を実験結果から推算し、  
最適条件への指針を探る。ただし、以下の仮定を設定する。

- ✓ 反応律速を仮定
- ✓ 反応速度はアレニウス型で規定
- ✓ Si は Ni に比べて多量に存在するため、Si の濃度変化は非常に小さい

上記の Si-Ni 合金化反応における各相の反応速度は以下のアレニウス型の式  
によって与える。

$$\frac{dc_{Ni}}{dt} = -c_{Ni}^2 k_1^0 \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) \times A_{SN} \quad (2-15)$$

$$\frac{dc_{Ni_2Si}}{dt} = \left( c_{Ni}^2 k_1^0 \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) - c_{Ni_2Si} k_2^0 \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right) \right) \times A_{SN} \quad (2-16)$$

$$\frac{dc_{NiSi}}{dt} = \left( 2c_{Ni_2Si} k_2^0 \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right) - c_{NiSi} k_3^0 \exp\left(-\frac{E_3}{k_B T}\right) \right) \times A_{SN} \quad (2-17)$$

$$\frac{dc_{NiSi_2}}{dt} = c_{NiSi} k_3^0 \exp\left(-\frac{E_3}{k_B T}\right) \times A_{SN} \quad (2-18)$$

ただし、 $k_B$  はボルツマン定数、 $A_{SN}$  は 2.4.4 で求めた Si 粒子の表面積に対する  
Si/Ni 界面積の割合である。また、各反応の活性化エネルギー  $E_n$  については、報  
告値をそれぞれ使用する[39]。これらの反応速度式を捕集器内の温度履歴に沿っ  
て各時間ステップにおける温度  $T(t)$  で積分することで、プロセス終了時の各相の  
濃度を求めることができる。なお、解析的に解くことはできないため、ここでは  
Runge-Kutta 法を用いた。

## 2.5.2 非線形計画法による最適化

2.5.1 で与えられた各相の反応速度式から、各反応の反応速度定数における頻  
度因子  $k_n^0$  を求めるために、パラメトリック回帰手法を用いる。実際の計算には、  
非線形計画法 (Non-linear programming: NLP) を解くためのアルゴリズムの 1 つで  
ある一般縮小勾配法 (Generalized reduced gradient method: GRG 法) を採用した[40],  
[41]。今回は制約条件 (constraint function) として式(2-15)~(2-18)が与えられ、変数  
として  $k_n^0$  を変化させる。この時、反応速度式から得られるプロセス終了時の各  
相のモル分率と、Rietveld 解析から実験的に得られた各相のモル分率の差の総和  
が最小になるように  $k_n^0$  を変化させ最適化を行う。したがって、目的変数  
(objective function) は式(2-19)のように表される。

$$\min \sum_i^4 |c_i^{ex} - c_i| \quad (2-19)$$

なお、 $i$ は反応に関与する相の個数 ( $i=1\sim 4$ )、 $c_i^{ex}$ は Rietveld 解析から得られた各相のモル分率、 $c_i$ は各反応速度式から算出される各相のモル分率を示す。今回の計算ではテストデータとして 5 at.%Ni 添加で 1 g/min で作製した試料のデータを用い、初期値として用いる Ni 濃度は Rietveld 解析から算出したものを用いた。また、各 Si-Ni 合金は Si-Ni の 2 元系状態図 (Fig. 2-23)から読み取れる疑似融点以下で生成開始するものと仮定した (Ni<sub>2</sub>Si: 1543 K, NiSi: 1266 K, NiSi<sub>2</sub>: 1266 K)[42]。

Fig. 2-24 (a)に 5 at.%Ni 添加, 1 g/min の場合の各相のモル分率変化を, (b)には最適化された頻度因子を用いて計算した 5 at.%Ni 添加, 17 g/min の場合の各相のモル分率変化を示す。17 g/min の計算結果と Rietveld から得られた実験値にはズレが見られたものの, 粉末供給量を増加させることで Si リッチ側の Ni シリサイド相が増加するという傾向については確認できた。実際には, 粉末供給量が増加するとプラズマへの負荷がかかり, プラズマの温度が低下するため, それを踏まえた温度履歴を用いれば実験値と近づく可能性はある。また, 電池特性の向上が確認された, 1 g/min で作製された試料の NiSi<sub>2</sub> 相のモル分率 0.90 at.%が理想的な濃度と仮定すると, 17 g/min で高特性 Si:Ni ナノ複合粒子を得るには Ni 添加量を 0.1 at.%程度まで抑える必要がある。また, 冷却速度を上げることも高スループットで Si-Ni 合金形成反応を律速し得る, ひとつの対策と考えられる。

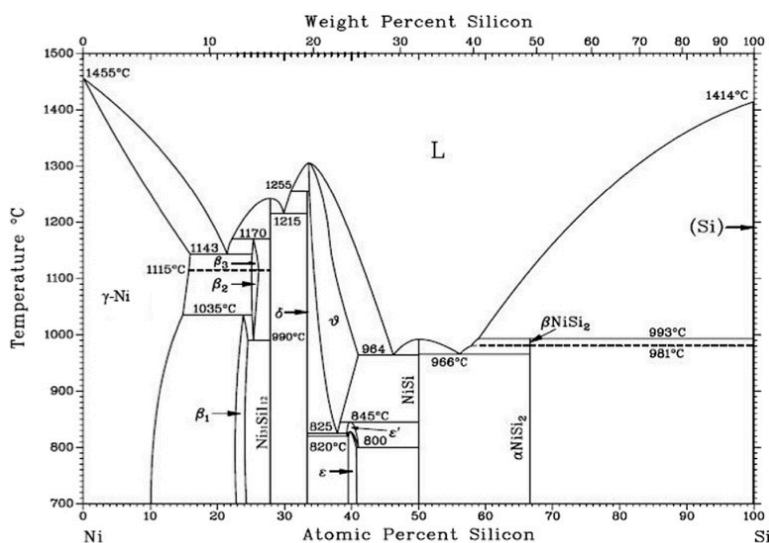
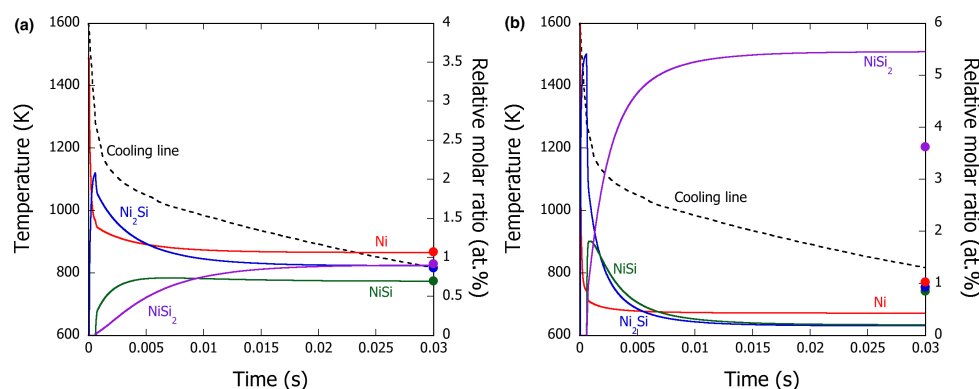


Fig. 2-23 Si-Ni binary phase diagram [42].





**Fig. 2-24 Time variation of various Ni silicide phase ratio estimated Ni silicidation model at (a) 1 g/min (test data) and (b) 17 g/min.**

## 2.6 まとめ

本章では、PFE を用いて作製した Si:Ni ナノ複合粒子の担持構造について詳細な解析を行い、特性向上が発現する機構について検討した。Ni 添加時には Si/NiSi<sub>2</sub> エピタキシャル界面が電池特性の向上に寄与しており、適切な量のシリサイド相が特性発現に重要であることが判明した。

また、高スループットで試料を作製した時の構造変調を共凝縮過程のモデル計算から推測し、NLP を用いて高スループットと高電池特性を両立する制御指針の提示を試みた。粉末供給量を増加させた時には、Si-Ni 合金形成反応が促進されやすい環境になるため、Ni 添加量の調節と冷却速度の向上が必要になることを示した。

以上、本章から得られた知見と先行研究の結果を踏まえて Si:M 系ナノ複合粒子の材料選択の指針について検討する。本研究室では今までに添加 M 元素として Cu と Al の添加が試みられてきた[24], [43]。Si-Cu は合金相を形成する系であり、実際に XRD から η 相 Cu<sub>3</sub>Si が検出されている。また、Fig. 2-5 に示すように TEM では直接担持構造が確認され、電池特性の向上も見られた。ただし、Si-Ni の場合の電池特性と比較してみると、Cu 添加の場合は容量低下の傾きが緩やかになり、一方 Ni 添加では傾きは大きく変化しないものの初期の数サイクルの容量低下が抑えられることで長期のサイクル特性の向上に繋がっているという相違点が見えてくる。Si-Ni と Si-Cu はともに合金を形成する系ではあるものの、Si-Ni では 2.3 節で議論したように導電性付与の効果は限定的であり Si/NiSi<sub>2</sub> のエピタキシャル界面を持つことが粒子の割れを抑制していると考えられ、Si-Cu では粉末全体に均一に担持 Cu 粒子が分散したような構造をとることで容量維持性の向上に寄与していると推測される。一方で、Si-Al 系は合金相を作らない系であり、TEM では担持構造は見たものの電池特性は Al を加えることで低

下した。しかし、Si ナノワイヤを Al でコートすることで特性が改善されたという報告もある[44]。また、Si と合金を形成しない系ではあるものの、Sn や Zn, Ge 添加による担持構造での特性向上も報告されている[13], [45], [46]。したがって、Si と合金を形成する系かどうかは一つの材料選択の指標になり得ると考えられる。

また、添加元素 M が酸化しやすい材料であるか、M 酸化物が電池特性に悪影響を及ぼす可能性があるかなどの観点も重要な指標になる。

## 参考文献

- [1] H. Okamoto, “Li-Si (Lithium-Silicon),” *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 30, no. 1, pp. 118–119, 2009, doi: 10.1007/s11669-008-9431-8.
- [2] J. Graetz, C. C. Ahn, R. Yazami, and B. Fultz, “Highly reversible lithium storage in nanostructured silicon,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 6, no. 9, pp. 197–200, 2003, doi: 10.1149/1.1596917.
- [3] X. H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S. X. Mao, T. Zhu, and J. Y. Huang, “Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 2, pp. 1522–1531, 2012, doi: 10.1021/nn204476h.
- [4] A. Magasinski, P. Dixon, B. Hertzberg, A. Kvit, J. Ayala, and G. Yushin, “High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach,” *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 4, pp. 353–358, 2010, doi: 10.1038/nmat2725.
- [5] X. Li *et al.*, “Mesoporous silicon sponge as an anti-pulverization structure for high-performance lithium-ion battery anodes,” *Nat. Commun.*, vol. 5, no. May, pp. 1–7, 2014, doi: 10.1038/ncomms5105.
- [6] C. K. Chan *et al.*, “High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 1, pp. 31–35, 2008, doi: 10.1038/nnano.2007.411.
- [7] H. Chen, Y. Xiao, L. Wang, and Y. Yang, “Silicon nanowires coated with copper layer as anode materials for lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 16, pp. 6657–6662, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.12.075.
- [8] S. H. Ng, J. Wang, D. Wexler, S. Y. Chew, and H. K. Liu, “Amorphous carbon-coated silicon nanocomposites: a low-temperature synthesis via spray pyrolysis and their application as high-capacity anodes for lithium-ion batteries,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 11131–11138, 2007.
- [9] M. Zhou *et al.*, “Graphene/carbon-coated si nanoparticle hybrids as high-performance anode materials for li-ion batteries,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 8, pp. 3449–3455, 2013, doi: 10.1021/am400521n.

- [10] I. H. Son *et al.*, “Silicon carbide-free graphene growth on silicon for lithium-ion battery with high volumetric energy density,” *Nat. Commun.*, vol. 6, no. May, pp. 1–8, 2015, doi: 10.1038/ncomms8393.
- [11] H. Jung *et al.*, “Nanosize Si anode embedded in super-elastic nitinol (Ni-Ti) shape memory alloy matrix for Li rechargeable batteries,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 30, pp. 11213–11216, 2011, doi: 10.1039/c1jm11020a.
- [12] V. A. Sethuraman, K. Kowolik, and V. Srinivasan, “Increased cycling efficiency and rate capability of copper-coated silicon anodes in lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 1, pp. 393–398, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.06.043.
- [13] L. Zhong, C. Beaudette, J. Guo, K. Bozhilov, and L. Mangolini, “Tin nanoparticles as an effective conductive additive in silicon anodes,” *Sci. Rep.*, vol. 6, pp. 1–8, 2016, doi: 10.1038/srep30952.
- [14] G. X. Wang, L. Sun, D. H. Bradhurst, S. Zhong, S. X. Dou, and H. K. Liu, “Nanocrystalline NiSi alloy as an anode material for lithium-ion batteries,” *J. Alloys Compd.*, vol. 306, no. 1–2, pp. 249–252, 2000, doi: 10.1016/S0925-8388(00)00775-1.
- [15] M. S. Park, S. Rajendran, Y. M. Kang, K. S. Han, Y. S. Han, and J. Y. Lee, “Si-Ni alloy-graphite composite synthesized by arc-melting and high-energy mechanical milling for use as an anode in lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 158, no. 1, pp. 650–653, 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.08.052.
- [16] Z. Wang, W. H. Tian, X. H. Liu, Y. Li, and X. G. Li, “Nanosized Si-Ni alloys anode prepared by hydrogen plasma-metal reaction for secondary lithium batteries,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 100, no. 1, pp. 92–97, 2006, doi: 10.1016/j.matchemphys.2005.12.011.
- [17] U. Kasavajjula, C. Wang, and A. J. Appleby, “Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells,” *J. Power Sources*, vol. 163, no. 2, pp. 1003–1039, 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.09.084.
- [18] W. J. Zhang, “A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 1, pp. 13–24, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.07.020.
- [19] M. Kambara *et al.*, “Nano-composite Si particle formation by plasma spraying for negative electrode of Li ion batteries,” *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 14, p. 143302, 2014, doi: 10.1063/1.4870600.
- [20] R. Ohta, K. Fukada, T. Tashiro, M. Dougakiuchi, and M. Kambara, “Effect of PS-PVD production throughput on Si nanoparticles for negative electrode of

- lithium ion batteries,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 10, p. 105501, 2018, doi: 10.1088/1361-6463/aaab37.
- [21] K. Homma, M. Kambara, and T. Yoshida, “High throughput production of nanocomposite SiO<sub>x</sub> powders by plasma spray physical vapor deposition for negative electrode of lithium ion batteries,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 15, no. 2, p. 025006, 2014, doi: 10.1088/1468-6996/15/2/025006.
- [22] M. Kambara, N. Oda, and K. Homma, “Enhanced cycle capacity retention of plasma-sprayed SiO<sub>x</sub> nanocomposite powders for negative electrode of lithium ion batteries,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 54, no. 1 Supplement, 2015, doi: 10.7567/JJAP.54.01AD05.
- [23] T. Tashiro, M. Dougakiuchi, and M. Kambara, “Instantaneous formation of SiO<sub>x</sub> nanocomposite for high capacity lithium ion batteries by enhanced disproportionation reaction during plasma spray physical vapor deposition,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 17, no. 1, pp. 744–752, 2016, doi: 10.1080/14686996.2016.1240574.
- [24] M. Kambara, T. Hideshima, M. Kaga, and T. Yoshida, “Powders: Plasma spray PVD for high-throughput production,” *Encycl. Plasma Technol.*, pp. 1176–1190, 2016, doi: 10.1081/e-eplt-120053945.
- [25] T. Yoshida, T. Tani, H. Nishimura, and K. Akashi, “Characterization of a hybrid plasma and its application to a chemical synthesis,” *J. Appl. Phys.*, vol. 54, no. 2, pp. 640–646, 1983, doi: 10.1063/1.332070.
- [26] H. Huang, K. Eguchi, M. Kambara, and T. Yoshida, “Ultrafast thermal plasma physical vapor deposition of yttria-stabilized zirconia for novel thermal barrier coatings,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 15, no. 1, pp. 83–91, 2006, doi: 10.1361/105996306X92640.
- [27] 中井泉 and 泉富士夫, *粉末X線解析の実際 - リートベルト法入門*. 朝倉書店, 2002.
- [28] R. A. Young, *The Rietveld Method*. Oxford University Press, 1993.
- [29] J. Mostaghimi, K. C. Paul, and T. Sakuta, “Transient response of the radio frequency inductively coupled plasma to a sudden change in power,” *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 4, pp. 1898–1908, 1998, doi: 10.1063/1.366914.
- [30] H. Huang, K. Eguchi, and T. Yoshida, “High-power hybrid plasma spraying of large yttria-stabilized zirconia powder,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 15, no. 1, pp. 72–82, 2006, doi: 10.1361/105996306X92631.
- [31] M. I. Boulos, P. Fauchais, and E. Pfender, *Thermal Plasmas: Fundamentals and Applications*. Springer US, 1994.
- [32] F. F. Abraham, *Homogeneous Nucleation Theory*. Academic, 1974.

- [33] T. Harada, T. Yoshida, T. Koseki, and K. Akashi, “Co-condensation process of high temperature metallic vapors,” *J. Japan Inst. Met.*, vol. 45, no. 11, pp. 1138–1145, 1981.
- [34] J. L. Margrave, *The Characterization of High-Temperature Vapors*. Wiley, 1967.
- [35] S. Kotake and I. I. Glass, “Flows with nucleation and condensation,” *Prog. Aerosp. Sci.*, vol. 19, no. C, pp. 129–196, 1979, doi: 10.1016/0376-0421(79)90003-4.
- [36] J. R. Brock and G. M. Hidy, “Collision-rate theory and the coagulation of free-molecule aerosols,” *J. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 6, pp. 1857–1862, 1965, doi: 10.1063/1.1714366.
- [37] G. D. Ulrich, “Theory of particle formation and growth in oxide synthesis flames,” *Combust. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 1, pp. 47–57, 1971, doi: 10.1080/00102207108952471.
- [38] F. Nemouchi, D. Mangelinck, J. L. Labar, M. Putero, C. Bergman, and P. Gas, “A comparative study of nickel silicides and nickel germanides : Phase formation and kinetics,” *Microelectron. Eng.*, vol. 83, pp. 2101–2106, 2006, doi: 10.1016/j.mee.2006.09.014.
- [39] P. Gas and F. M. d’Heurle, “Formation of silicide thin films by solid state reaction,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 73, no. C, pp. 153–161, 1993, doi: 10.1016/0169-4332(93)90160-D.
- [40] 福島雅夫, 新版数理計画入門. 朝倉書店, 1996.
- [41] 坂和正敏 and 西崎一郎, 数理計画法入門. 森北出版株式会社, 2014.
- [42] P. Zhang, M. Li, H. Yan, J. Chen, Z. Yu, and X. Ye, “Microstructure evolution of Ni-Mo-Fe-Si quaternary metal silicide alloy composite coatings by laser cladding on pure Ni,” *J. Alloys Compd.*, vol. 785, pp. 984–1000, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.01.191.
- [43] 加賀真城, “PS-PVD法を用いた次世代Li二次電池負極用Si-Cu二元系,” 2014.
- [44] E. L. Memarzadeh, W. P. Kalisvaart, A. Kohandehghan, B. Zahiri, C. M. B. Holt, and D. Mitlin, “Silicon nanowire core aluminum shell coaxial nanocomposites for lithium ion battery anodes grown with and without a TiN interlayer,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 14, pp. 6655–6668, 2012, doi: 10.1039/c2jm16167b.
- [45] Z. Chen, X. Wang, T. Jian, J. Hou, J. Zhou, and C. Xu, “One-step mild fabrication of branch-like multimodal porous Si/Zn composites as high performance anodes for Li-ion batteries,” *Solid State Ionics*, vol. 354, no. May, p. 115406, 2020, doi: 10.1016/j.ssi.2020.115406.
- [46] K. Stokes, G. Flynn, H. Geaney, G. Bree, and K. M. Ryan, “Axial Si-Ge

heterostructure nanowires as lithium-ion battery anodes,” *Nano Lett.*, vol. 18, no. 9, pp. 5569–5575, 2018, doi: 10.1021/acs.nanolett.8b01988.

## 第3章 Li-La-Zr-O系固体電解質ナノ粒子

### 3.1 研究背景

全固体電池の中でも大容量が期待されるバルク型全固体電池を実用化するためには、高特性 (高電圧, 高容量等)の電極材料に加えて、高特性固体電解質の開発が要求される。具体的には、室温で高 Li イオン伝導度を示し、電極との良好な界面を形成する材料が求められる。

Fig. 3-1 に各種電解質におけるイオン伝導度の温度依存性を示す[1]。固体電解質は主に硫化物系と酸化物系に大別される。硫化物系は  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  を代表するガラス系材料を中心に 80 年代から開発が進められてきた[2], [3]。Fig. 3-1 から分かるように、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  は室温でも  $10^{-3}$  S/cm 程度のイオン伝導度を示す。更に、近年は Thio-LISICON や  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  (LGPS),  $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$  などの新規材料も報告されており、これらの材料は従来の有機電解液に匹敵する  $10^{-2}$  S/cm オーダーのイオン伝導度が確認されている[4]–[7]。また、ガラスを結晶化させることで得られる「ガラスセラミックス」も  $10^{-2}\sim 10^{-3}$  S/cm の高 Li イオン伝導度が報告されている[8]–[10]。また、硫化物系材料は成型しやすく、粒界抵抗も小さいという利点を持つ。しかし、空気中の水分と反応して硫化水素を発生するため安全性に課題を抱える。一方で、酸化物系は空気中でも扱うことができるためハンドリングに優れ、安全性も兼ねているが、粒界抵抗が支配的で低減が難しい。代

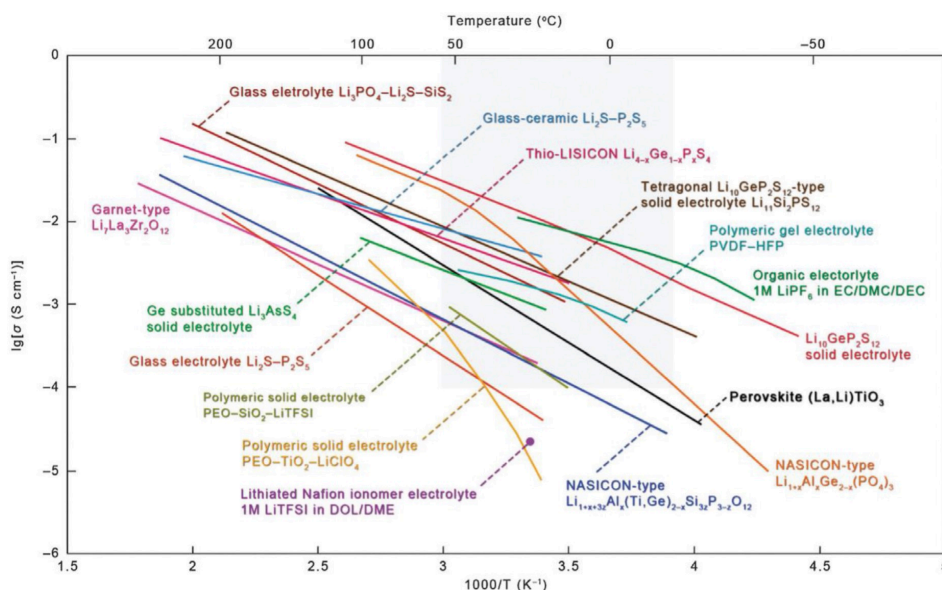


Fig. 3-1 Ion conductivity of several solid lithium ion conductors [1].

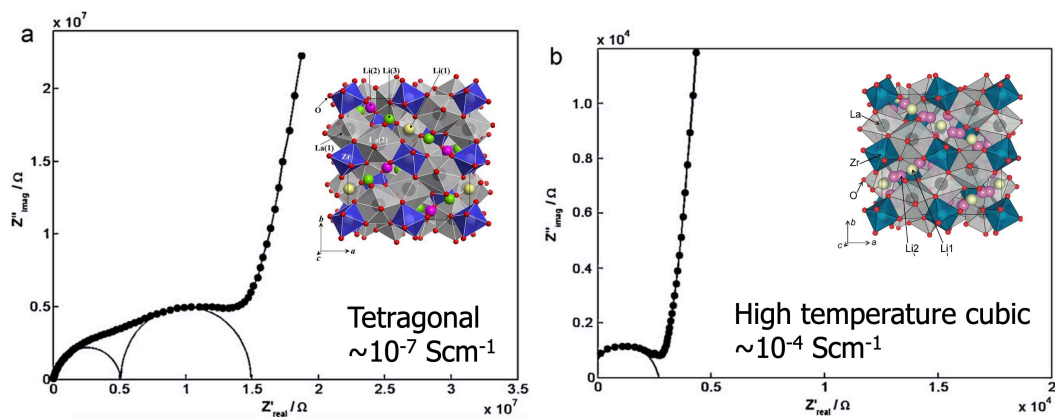


Fig. 3-2 Impedance spectra of (a) tetragonal LLZ, and (b) cubic LLZ (inset: crystal structure of LLZ) [16], [17], [19].

表的な材料として LISICON やペロブスカイトなどが挙げられ、 $10^{-4}$  S/cm 程度のイオン伝導度が報告されているが、これらの材料は金属 Li に対する安定性に課題を抱える[11]–[14]。

一方で、Murugan らに報告されたガーネット構造を有する  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ) も  $10^{-4}$  S/cm という高い Li イオン伝導度を示し、金属 Li に対して安定な広い電位窓を有することから近年注目を集めている[15]。LLZ には室温で安定な正方晶 (tetragonal LLZ; t-LLZ) と、高温でのみ安定な高温立方晶 (cubic LLZ; c-LLZ) が存在する[16], [17]。両者の相違点は、t-LLZ では Li が規則配列するが、c-LLZ は Li が不規則に配列する[18]。 $10^{-4}$  S/cm のイオン伝導度を示す相は c-LLZ のみで、t-LLZ は  $10^{-6}$  S/cm と c-LLZ には劣る (Fig. 3-2)[19]。

そこで、室温でも高 Li イオン伝導度を示す c-LLZ 構造を維持するために、LLZ に対する他元素のドーピングが効果的であることが報告されている。Fig. 3-3 に示すように、LLZ に Al を添加した場合には、Li サイトに Al が入ることで Li が欠損

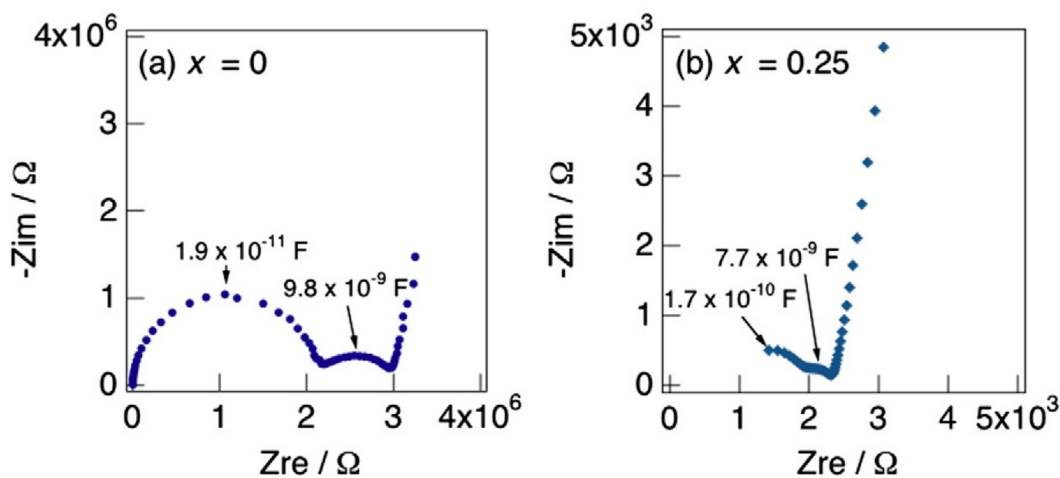


Fig. 3-3 Impedance plots for  $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (a)  $x=0$  and (b)  $x=0.25$  [21].



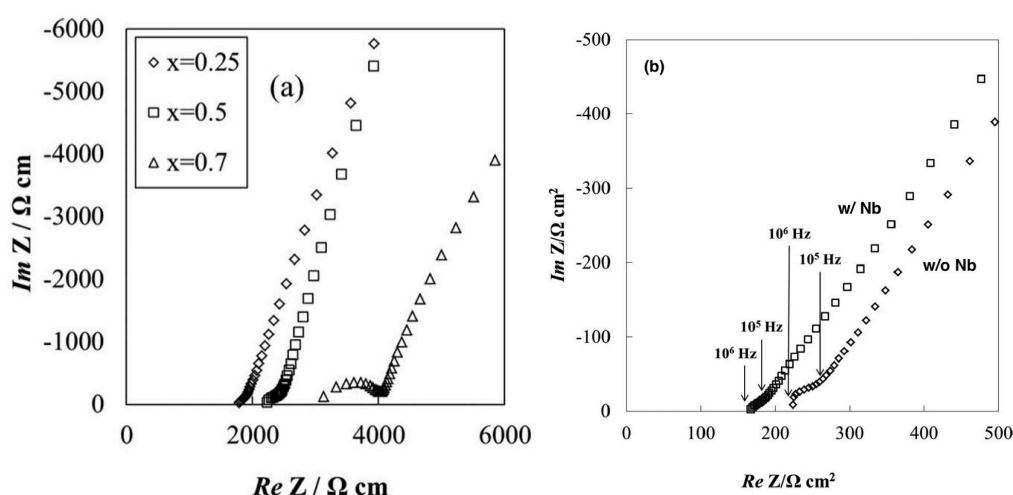


Fig. 3-4 (a) Impedance profiles of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ , and (b)  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$  [25], [26].

し ( $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ), 室温でも c-LLZ が維持されることが確認されている[18], [20]–[23]。また, Zr サイトへの Nb や Ta のドーピングも報告されている (Fig. 3-4(a), (b))[24]–[30]。

LLZ は一般的に固相反応法で合成されることが多い。1.2.1 項で述べたように, 固相反応法は高温, 長時間での仮焼と焼結及び粉碎を繰り返す必要があり, 得られる粒径も  $\mu\text{m}$  オーダーに限られる。また, 緻密度も 90%程度と報告されている[31]。緻密度が低いと粒界に沿って金属 Li がデンドライト成長し, 内部短絡を引き起こす恐れがある[25], [32]–[34]。そこで, ナノサイズの LLZ 粒子が合成できれば, 緻密度の向上が望める。また, 固体電解質と電極活物質の混合電極の作製を考えた場合, ナノサイズにすることで活物質と電解質の界面が増え, 粒界抵抗も増加する可能性があると考えられるが, 裏を返せば Li イオンの伝導パスが増加するという利点も期待できる。実際に, ゼルゲル法などを用いた LLZ ナノ粒子の合成は既に報告されており, 緻密度の向上や焼結温度の低減, イオン伝導度の向上などの利点を確認されている[35]–[39]。更に, LiI などの塑性変形しやすい材料と LLZ ナノ粒子を混合すれば焼結をせずに高緻密材料が得られる可能性もうかがえる[40]。

そこで, 多元系材料への適用も可能な PFE での LLZ ナノ粒子の作製を検討するにあたって, 高温における相平衡関係を把握する必要がある。現在までに, LaO-ZrO 系及び LiO-ZrO 系については報告されている[41]–[43]。しかし, LiO-LaO 系については非常に報告が少なく,  $\text{LaLiO}_2$  と  $\text{La}_4\text{Li}_2\text{O}_7$  の存在はあきらかになっているものの物性値については未知で, LiO-LaO 擬 2 元系状態図の報告はない[44], [45]。また, Li-La-Zr-O 系はごく最近一部の物性値について報告されているものの[46], 高温における安定相やその物性は未知の部分が多い。

そこで本章では, PFE による粉末原料を用いた LLZ ナノ粒子の作製を行い,

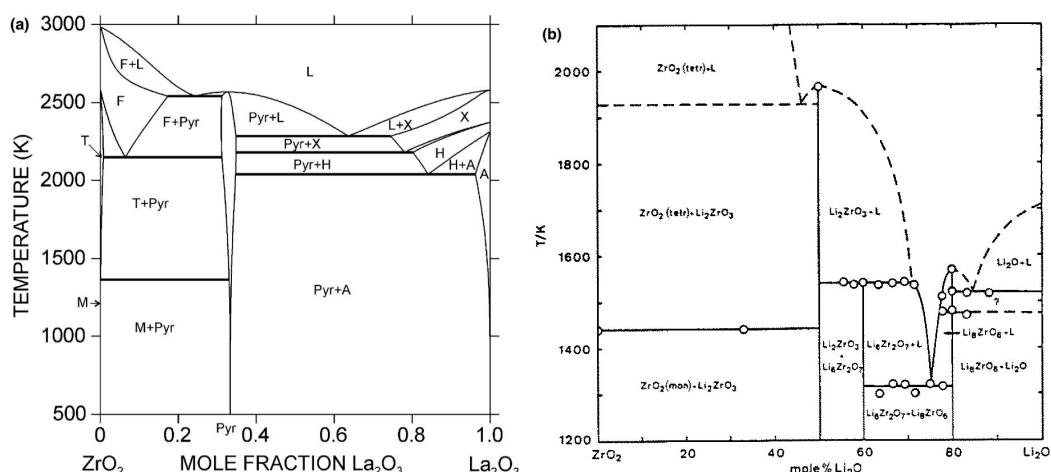


Fig. 3-5 Phase diagram for (a)  $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  system and (b)  $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2$  system [39], [40].

高温プラズマ内における Li-La-Zr-O 系の共凝縮過程の解明を目指し、基本的な反応機構の定量化を通じて LLZ 単相形成に向けた制御指針を提示する。

### 3.2 実験方法

LLZ ナノ粒子の作製については、2.2 節で述べた DC-RF ハイブリッドプラズマスプレー装置を用い、プラズマ発生条件は、入力パワー、ガス種、流量については Table 2-1 の D 条件と同様にし、粉末供給量は  $1 \text{ g/min}$  とした。また、原料粉末は  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (99.9%,  $140 \mu\text{m}$ ),  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99.9%,  $46 \mu\text{m}$ ),  $\text{ZrO}_2$  (99.9%,  $46 \mu\text{m}$ ) をモル比  $\text{Li}:\text{La}:\text{Zr}=7:3:2$  で、ポットミルにより大気雰囲気下で 24 時間混合した。2.2 節と同様にプラズマ中に原料粉末を投入し、水冷粉末捕集器から回収する。粉末の供給には TP-99010FDR (JEOL) を用いた。ただし、本実験ではより詳細に分析を行うために、Fig. 3-6 に示すように捕集器壁を 7 ヶ所に分けて粉末を回収した。また、温度分布から各補習位置の代表温度は以下のように算出した:  $1210 \text{ K}$  (R1),  $1210 \text{ K}$  (R2),  $800 \text{ K}$  (R3),  $900 \text{ K}$  (R4),  $820 \text{ K}$  (R5),  $700 \text{ K}$  (R6),  $600 \text{ K}$  (R7)。

得られたナノ粒子は、SEM (S-4200, Hitachi), TEM (JEM-2010F, JEOL) により粉末形状の観察を、XRD (D2PHASER, Bruker) と Rietveld 解析 (TOPAS, Bruker) により相同定と定量分析を、ラマン分光法 (HR-800UV, Horiba) により構造解析を行った。

得られたナノ粒子はイオン伝導度の測定を行った。ナノ粒子はステンレスふるいで  $45 \mu\text{m}$  以下に分級した後、油圧プレスを用いて  $15 \text{ kN}$  で 10 分間圧粉し、直径  $10 \text{ mm}$  のペレットを作製した。圧粉の際の圧力は換算するとおよそ  $190 \text{ MPa}$  である。作製したペレットは電子ビーム蒸着法 (Electron beam evaporation: EB) により両面に集電体として金薄膜を蒸着した ( $200 \text{ mA}$ ,  $3.5 \text{ kV}$ , 5 分間)。両面に金薄膜を蒸着したペレットは銅電極で挟み、小型の万力で固定して、ポテンショガル

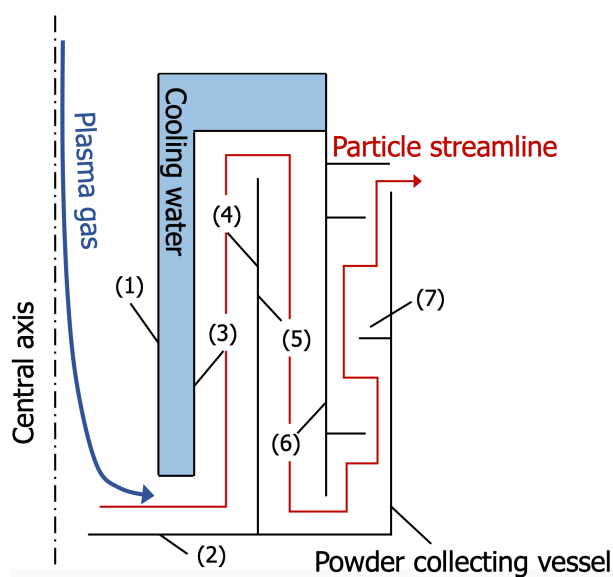


Fig. 3-6 Schematic image of the sample collecting positions in the vessel.

バノスタット (SI1287, Solartron) とインピーダンスアナライザ (SI1260, Solartron) を組み合わせて、イオン伝導度の測定を行った。印加直流電圧を OCV, 印加交流電圧を 10 mV, 測定周波数領域を 0.1 Hz-1 MHz とした。

### 3.3 結果

#### 3.3.1 粉末性状

Fig. 3-7 に原料粉末を投入したプラズマのトーチ出口付近 (~5000 K) における発光種分光の結果を示す。プラズマガスとして用いている Ar と H 以外に, Li,

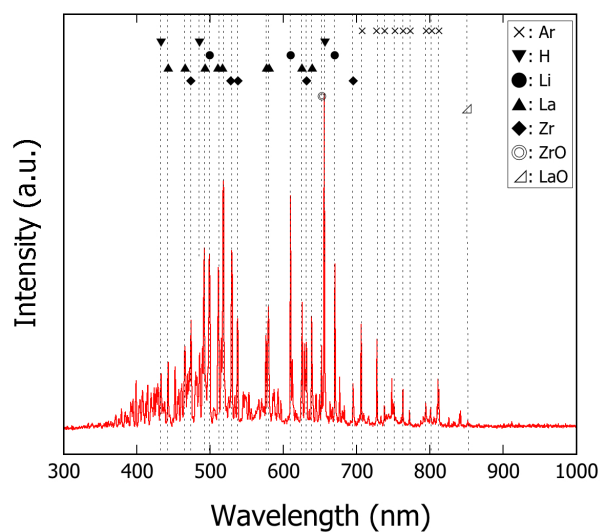


Fig. 3-7 Optical emission spectra of Ar-H<sub>2</sub> plasma at the end of the torch.

La, Zr のカチオンに相当するピーク, 更に LaO 及び ZrO のピークも検出された。したがって, 本プロセスでは投入された原料粉末はプラズマ内で完全蒸発・分解を経て凝縮することが推察される。

Fig. 3-8 に PFE で作製した Li-La-Zr-O ナノ粒子の捕集位置ごとの XRD 測定結果を示す。R1, R2, R4 の 3 ヶ所で明確な c-LLZ のピークが確認された。Al や Nb, Ta などの他元素ドーピングをしなくても直接 c-LLZ を作製できたのは特筆すべき点である。一方で, c-LLZ のピークが確認された捕集位置では同時に  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{LaLiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  などの副生成物の形成も確認された。また, R5, R6, R7 の下流にあたる低温領域では LLZ のピークは見られず,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  と  $\text{LaLiO}_2$  のピークのみが確認された。

Fig. 3-8 に示した XRD の測定結果に対して Rietveld 解析を行った結果を Table 3-1 に示す。バックグラウンド強度が高いことも一因として考えられるものの, GOF は 1.3~1.5 程度,  $R_{wp}$  は 5%以下の値に落ち着いた。また, 後述するが Rietveld

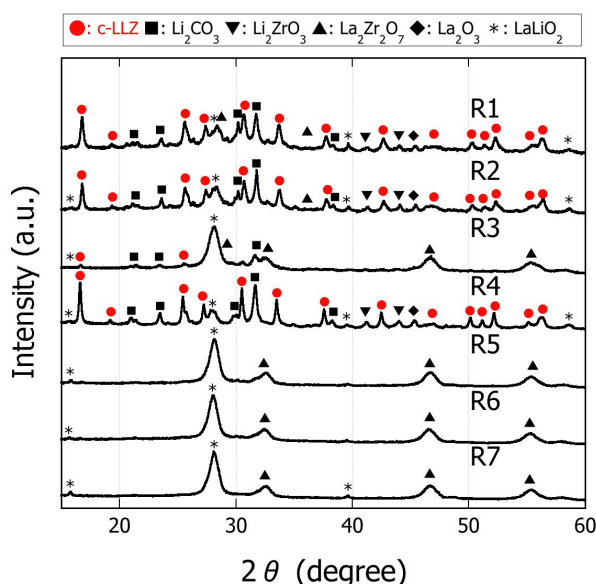
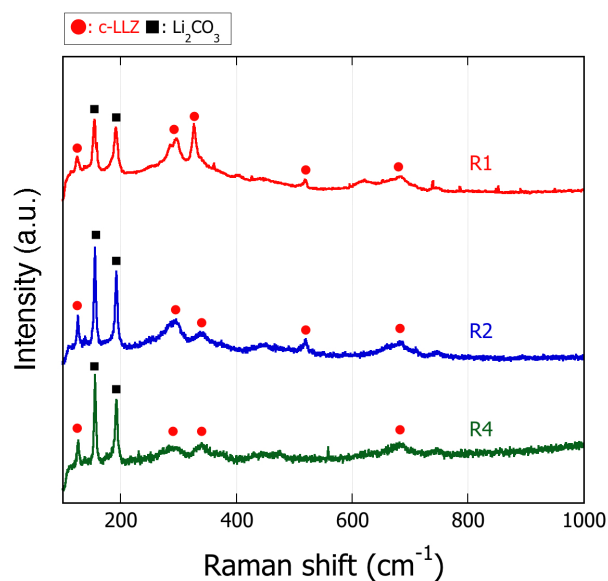


Fig. 3-8 XRD patterns of Li-La-Zr-O nanoparticles produced by PFE.

Table 3-1 Relative molar ratio of LLZ-NPs evaluated by Rietveld analysis of the XRD patterns shown in Fig. 3-8.

Position	LLZ(Cubic) (at.%)	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (at.%)	$\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ (at.%)	$\text{LaLiO}_2$ (at.%)	$\text{La}_2\text{O}_3$ (at.%)	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ (at.%)
R1	3.60	0.163	1.67	8.30	0.693	85.6
R2	11.8	2.33	5.06	25.2	2.05	53.6
R3	1.06	3.97	-	59.06	-	35.91
R4	4.71	0.674	1.06	23.7	1.46	68.4
R5	-	0.140	-	99.86	-	-
R6	-	0.241	-	99.76	-	-
R7	-	0.627	-	99.37	-	-

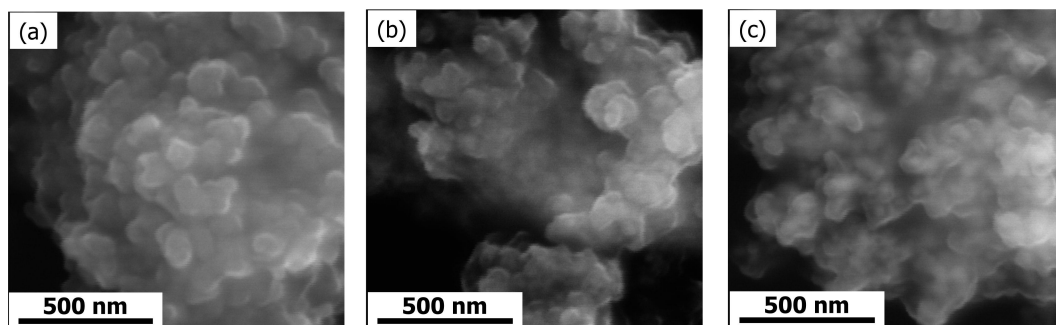


**Fig. 3-9 Raman spectra of Li-La-Zr-O nanoparticles collected at R1, R2 and R4.**

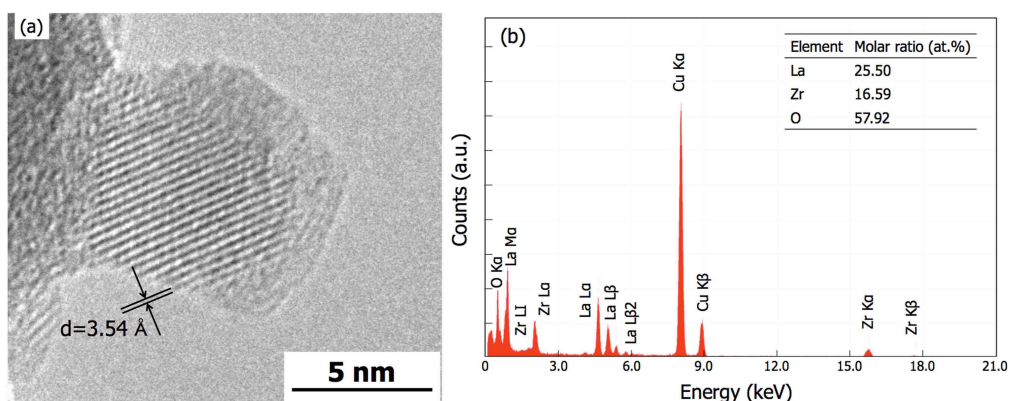
解析結果と回収粉末量から計算されたカチオン比が初期組成に比較的近い値を示したことから、おおよそ信頼できる結果と考えられる。各捕集箇所における相割合を見ると、R2で最も多くのc-LLZが確認され、R1とR4は同程度のc-LLZが見られた。R1とR2の代表温度が近いことを考えると、捕集位置の温度より捕集位置へ至るまでの冷却履歴が重要であることがうかがえる。一方で、R3やR5以降の低温領域では大部分がLaLiO<sub>2</sub>であることがわかった。

Fig. 3-9にR1, R2, R4で回収したLi-La-Zr-O粉末のラマン分光結果を示す。捕集位置の温度によらず、c-LLZと考えられるピークが確認された。c-LLZの特徴として確認されている200 cm<sup>-1</sup>と400 cm<sup>-1</sup>の間のバンドが分かれていることもc-LLZの形成を支持していると考えられる[47]。また、同時にLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>のピークも確認された。

Fig. 3-10にはR1, R2, R4で回収した粉末のSEM画像を示す。捕集位置によらず、数μmの凝集体を形成しているが、その1次粒子はおおよそ100 nm以下の球形粒子であることが分かる。また、観察された粒子のサイズは原料粉末のサ



**Fig. 3-10 SEM images of the PFE particles for (a) R1, (b) R2, and (c) R4**



**Fig. 3-11 (a) TEM bright field image of Li-La-Zr-O nanoparticle collected from R2, and (b) EDX spectra measured at the particle (inset: the relative molar ratio of each element quantitated by EDX).**

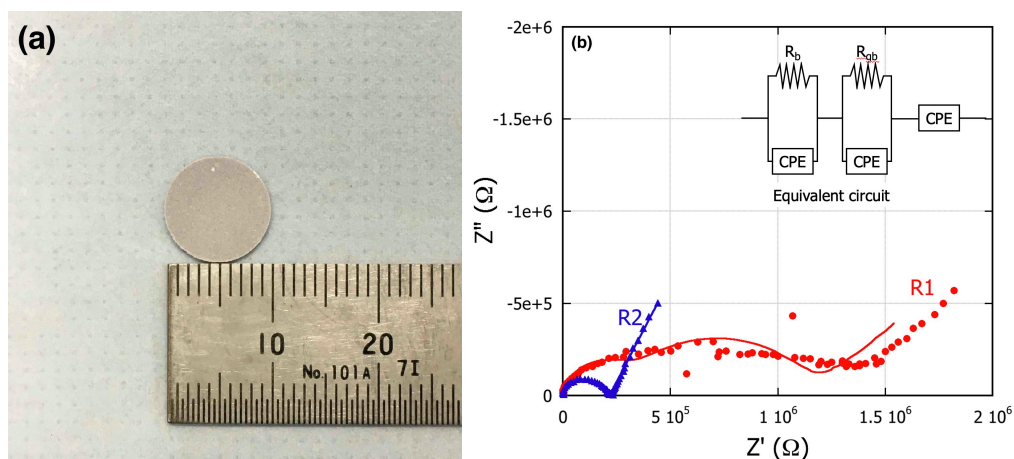
イズより小さいため、プラズマ内に投入した原料粉末が完全蒸発を経て凝縮していることがうかがえる。

更に詳細な粒子性状を得るために、TEM 観察を行った。Fig. 3-11 (a)には R2 で回収した粉末の TEM 明視野像を示す。アモルファス相に包まれた形の結晶性の粒子が見られる。この格子像から面間隔を測定したところ 3.54 Å であった。La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の(220)面の面間隔  $d=3.82$  Å と比較して、既に報告されている c-LLZ(400)面 3.45 Å 及び t-LLZ(400)面 3.50 Å と近い値を示した。また、Fig. 3-11 (b)に(a)で観察されたナノ粒子の EDX 分析結果を示す。観察されたナノ粒子は La と Zr の存在が確認され、その定量結果はモル比で La:Zr=3.07:2 であった。R2 で回収されたナノ粒子の XRD 結果から La と Zr を共に含む相は La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> と LLZ であることから、TEM で観察された粒子は LLZ であることがうかがえる。

### 3.3.2 イオン伝導度

R1 と R2 で回収したナノ粒子を用いて、イオン伝導度の測定を行った。Fig. 3-12 (a)に作製したペレットの写真を、(b)に 30 °C で測定した各試料のナイキスト線図を示す。ペレットのかさ密度は R1 が 2.22 g/cm<sup>3</sup>, R2 が 2.47 g/cm<sup>3</sup> であった。R1, R2 共に容量性半円が確認され、低周波側には直線が確認された。容量性半円が歪んでいることから、CPE (constant phase element)を並列で含む容量性半円が 2 つあり、それぞれバルク抵抗  $R_b$  と粒界抵抗  $R_{gb}$  としてフィッティングを行った[48]。イオン伝導度  $\sigma$  は試料の面積  $S$  及び厚み  $t$  を用いて以下の式で表される。

$$\sigma = \frac{t}{R \times S} \quad (3-1)$$

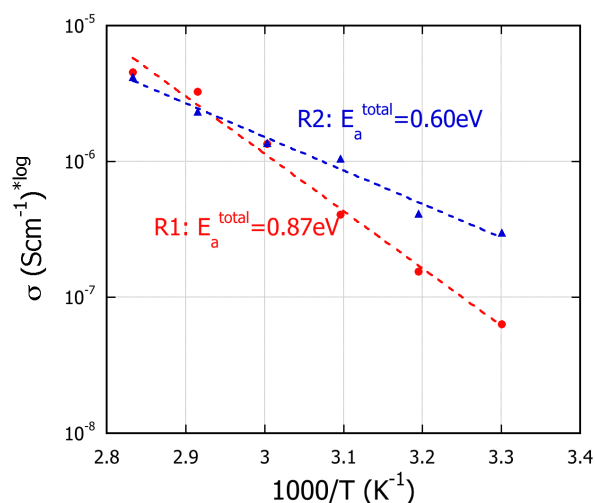


**Fig. 3-12 (a) Pelletized PFE nanoparticle and (b) impedance plots of Li-La-Zr-O nanoparticles collected at R1 and R2 measured at 30 °C. Solid lines correspond to fitted curves using equivalent circuit model.**

バルク、粒界を合わせた全体のイオン伝導度は R1 が  $5.71 \times 10^{-8}$  S/cm, R2 が  $3.00 \times 10^{-7}$  S/cm と算出され, c-LLZ 相が多い試料の方が高いイオン伝導度を示したものの, 一般的に報告されている c-LLZ のイオン伝導度  $10^{-4}$  S/cm より大幅に小さい値を示した。

更に, 各試料のイオン伝導度を 30 °C-80 °C の範囲で測定した結果を Fig. 3-13 に示す。各温度におけるフィッティングは Fig. 3-12 で示した等価回路を用いた。イオン伝導度の温度依存性はアレニウス型の式で表される。

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3-2)$$



**Fig. 3-13 Arrhenius plots for the total conductivity of the pellet of Li-La-Zr-O nanoparticles with different collection position, R1 and R2, measured between 30 °C-80 °C.**

A は頻度因子,  $E_a$  は活性化エネルギー,  $k_B$  はボルツマン定数であり, Fig. 3-13 に示した直線の傾きから活性化エネルギーを求められる。その結果, R1 は  $E_a=0.87$  eV, R2 は  $E_a=0.60$  eV と算出され, 一般的に報告されている LLZ の活性化エネルギーの値 0.30 eV より高い値を示した。イオン伝導度, 活性化エネルギー共に副生成物の影響により従来の c-LLZ に劣る特性を示したと考えられる。また, フィッティングの結果から得られたバルク及び粒界抵抗は捕集箇所, 温度によらず全ての場合で全体の抵抗に占める粒界抵抗の割合は 60~70%ほどであり, ナノサイズであることから比表面積が大きくなり粒界抵抗が支配的になったと考えられる。

### 3.4 Li-La-Zr-O 系共凝縮過程の検討

#### 3.4.1 平衡化学種計算

実際に PFE を用いて作製した Li-La-Zr-O 系ナノ粒子は一部の捕集位置で c-LLZ が確認されたものの, 同時に多くの副生成物が確認された。そこで, 本節ではプラズマプロセス中における Li-La-Zr-O 系共凝縮過程について検討を進める。

まず, プラズマプロセス中における平衡組成を検討する。物質の保存則と電気的中性条件のもとで Gibbs エネルギーを最小にする組成を Ar-H-Li-La-Zr-O-C 系で計算した。計算には株式会社計算力学研究センターの “Factsage” を使用した。Fig. 3-14 に計算結果を示す。ただし,  $\text{LaLiO}_2$  及び LLZ については熱力学データの報告が無いので, 計算には含まれていない。2800 K 以上の高温領域において

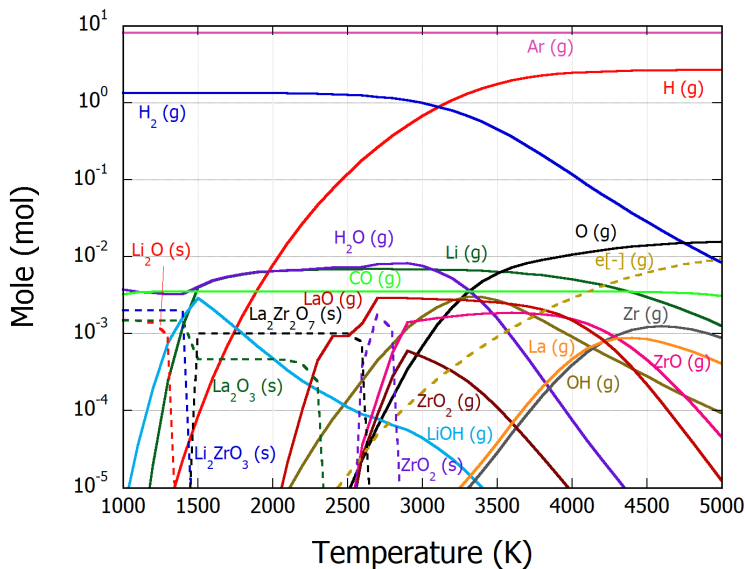


Fig. 3-14 Calculated equilibrium chemistries in the Ar-H-Li-La-Zr-O-C system under the present condition.



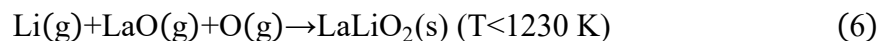
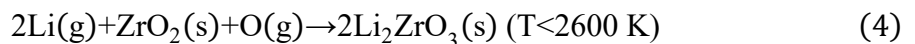
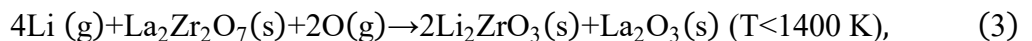
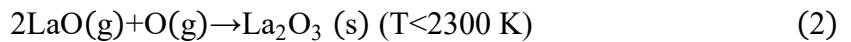
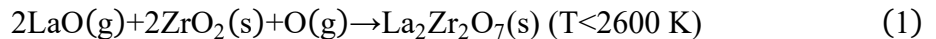
原料は蒸発・分解するためにガス種のみが存在し、冷却に伴い凝縮が起きると推測される。また、凝縮相として 2800 K 付近で  $ZrO_2(s)$ , 2500 K で  $La_2Zr_2O_7(s)$ , 2300 K で  $La_2O_3(s)$ , 1400 K で  $Li_2ZrO_3$  が安定凝縮相として確認され、XRD で見られた相と一致した。

### 3.4.2 反応パスの同定

プラズマ内における Li-La-Zr-O 系の共凝縮過程を明らかにするために、以下の仮定をもとに主要反応パスを検討した。

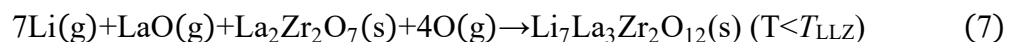
- ✓ XRD 及び平衡化学種計算で確認された相のみを考慮する
- ✓ 原料粉末は粉末捕集器入口までに全て蒸発する
- ✓ 固体-気体の反応が支配的で、固体-固体の反応は無視できるものとする
- ✓ 凝縮相の生成は平衡化学種計算から得られた凝縮開始温度から始まる
- ✓ 粉末捕集器内の流線上において物質量は保存される
- ✓ LLZ は冷却過程で  $ZrO_2(s)$  に分解せず  $ZrO_2(s)$  の凝縮開始温度の 2800 K 以下の領域においてのみ反応パスを考える

以上の仮定を考慮して、Li-La-Zr-O 系の反応パスを 8 つの反応に限定した。



ただし、 $LaLiO_2$  の生成開始温度は報告値を利用した[49]。

LLZ の形成反応は  $La_2Zr_2O_7(s)$  或いは  $Li_2ZrO_3(s)$  から形成すると推察されるが、平衡化学種計算より  $Li_2ZrO_3(s)$  の安定領域では La のガス種が存在しないため、以下の反応を考える。



また、 $Li(g)$  は広い温度領域で安定であり、捕集器壁に付着した  $Li(g)$  は冷却され、低温で  $Li_2CO_3$  に変化するものとし、壁に付着する  $Li(g)$  を  $Li(g)_{ad}$  と定義して、0

次反応として反応(3-9)を導入する。



### 3.4.3 非線形計画法による反応パスの定量化

前項で推定した反応パスを 2.5.2 項と同様にパラメトリック回帰により定量化を行った。主要反応パスを  $n$  ( $n=1-8$ )としたとき、各反応速度定数  $k_n$  の頻度因子  $k_n^0$ 、活性化エネルギー  $E_n$ 、LLZ の生成温度  $T_{\text{LLZ}}$ 、計 17 個の未知数を用いて、8 個の相のモル濃度の時間変化  $dc_i^j/dt$  をアレニウス型の式として以下のように与える。ただし、 $\text{O(g)}$ は多量にあり、濃度変化は無視できると仮定した。

$$\frac{dc_{1(\text{ZrO}_2)}^j}{dt} = -2c_{1(\text{ZrO}_2)}^j c_{2(\text{LaO})}^j k_1^0 \left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) - c_{1(\text{ZrO}_2)}^j c_{8(\text{Li})}^j k_4^0 \left(-\frac{E_4}{k_B T}\right), \quad (3-3)$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_{2(\text{LaO})}^j}{dt} = & -2c_{1(\text{ZrO}_2)}^j c_{2(\text{LaO})}^j k_1^0 \left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) - c_{2(\text{LaO})}^j k_2^0 \left(-\frac{E_2}{k_B T}\right) \\ & - c_{2(\text{LaO})}^j c_{8(\text{Li})}^j k_6^0 \left(-\frac{E_6}{k_B T}\right) - c_{2(\text{LaO})}^j c_{3(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)}^j c_{8(\text{Li})}^j k_7^0 \left(-\frac{E_7}{k_B T}\right), \end{aligned} \quad (3-4)$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_{3(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)}^j}{dt} = & c_{1(\text{ZrO}_2)}^j c_{2(\text{LaO})}^j k_1^0 \left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) - c_{3(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)}^j c_{8(\text{Li})}^j k_3^0 \left(-\frac{E_3}{k_B T}\right) \\ & - c_{2(\text{LaO})}^j c_{3(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)}^j c_{8(\text{Li})}^j k_7^0 \left(-\frac{E_7}{k_B T}\right), \end{aligned} \quad (3-5)$$

$$\frac{dc_{4(\text{Li}_2\text{ZrO}_3)}^j}{dt} = 2c_{3(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)}^j c_{8(\text{Li})}^j k_3^0 \left(-\frac{E_3}{k_B T}\right) + c_{1(\text{ZrO}_2)}^j c_{8(\text{Li})}^j k_4^0 \left(-\frac{E_4}{k_B T}\right), \quad (3-6)$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_{5(\text{La}_2\text{O}_3)}^j}{dt} = & c_{2(\text{LaO})}^j k_2^0 \left(-\frac{E_2}{k_B T}\right) + c_{3(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)}^j c_{8(\text{Li})}^j k_3^0 \left(-\frac{E_3}{k_B T}\right) \\ & - 1/2 c_{4(\text{La}_2\text{O}_3)}^j c_{8(\text{Li})}^j k_5^0 \left(-\frac{E_5}{k_B T}\right), \end{aligned} \quad (3-7)$$

$$\frac{dc_{6(\text{LaLiO}_2)}^j}{dt} = c_{4(\text{La}_2\text{O}_3)}^j c_{8(\text{Li})}^j k_5^0 \left(-\frac{E_5}{k_B T}\right) + c_{2(\text{LaO})}^j c_{8(\text{Li})}^j k_6^0 \left(-\frac{E_6}{k_B T}\right), \quad (3-8)$$

$$\frac{dc_{7(\text{LLZ})}^j}{dt} = c_{2(\text{LaO})}^j c_{3(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)}^j c_{8(\text{Li})}^j k_7^0 \left(-\frac{E_7}{k_B T}\right), \quad (3-9)$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_{8(\text{Li})}^j}{dt} = & -4c_{3(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)}^j c_{8(\text{Li})}^j k_3^0 \left(-\frac{E_3}{k_B T}\right) - c_{1(\text{ZrO}_2)}^j c_{8(\text{Li})}^j k_4^0 \left(-\frac{E_4}{k_B T}\right) \\ & -7c_{4(\text{La}_2\text{O}_3)}^j c_{8(\text{Li})}^j k_5^0 \left(-\frac{E_5}{k_B T}\right) - c_{2(\text{LaO})}^j c_{8(\text{Li})}^j k_6^0 \left(-\frac{E_6}{k_B T}\right) \\ & -2c_{2(\text{LaO})}^j c_{3(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)}^j c_{8(\text{Li})}^j k_7^0 \left(-\frac{E_7}{k_B T}\right) - c_{8(\text{Li})}^j k_8^0 \left(-\frac{E_8}{k_B T}\right), \end{aligned} \quad (3-10)$$

$$\frac{dc_{9(\text{Li-ad})}^j}{dt} = c_{8(\text{Li})}^j k_8^0 \left(-\frac{E_8}{k_B T}\right). \quad (3-11)$$

ただし、 $i$  ( $i=1-9$ )は反応パスに含まれる相の数、 $j$  ( $j=1-6$ )は捕集箇所番号、 $c_i^j$ は反応相  $i$  の捕集位置  $j$  におけるモル分率である。また、捕集器内部の冷却履歴は Fig. 3-15 に示すように一方は R1, R3, R6 を通過し、他方は R2, R4, R5 を通過する。また、3.4.2 で述べたように R1, R3, R6 を通る流線及び R2, R4, R5 を通る流線上では物質は保存される。2.5.2 項同様、これらの反応速度式を捕集器内の温度履歴に沿って各時間ステップにおける温度  $T(t)$  で積分することで、プロセス終了時の各相の濃度を求める。ただし、各流線上における各元素の初期濃度は Rietveld 解析から計算された値を入力し、3.2 節で示した各捕集位置の代表温度に到達時点での生成物は壁に付着し、残留物のみが下流に流れ、次の捕集位置に移動していくものとする。実際に、各流線上の捕集位置における生成物の量からカチオン比を計算し、Li-La-Zr-O 系擬三元系状態図に示した結果が Fig. 3-

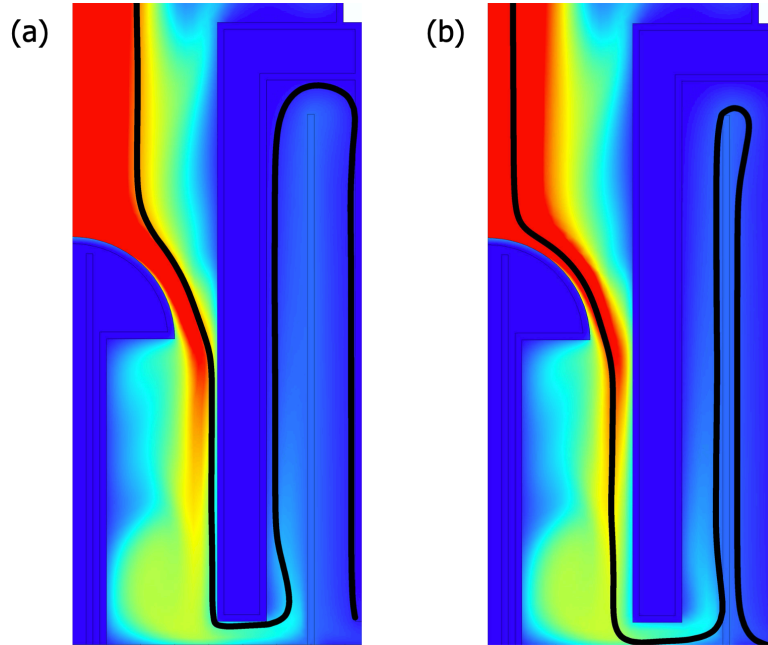
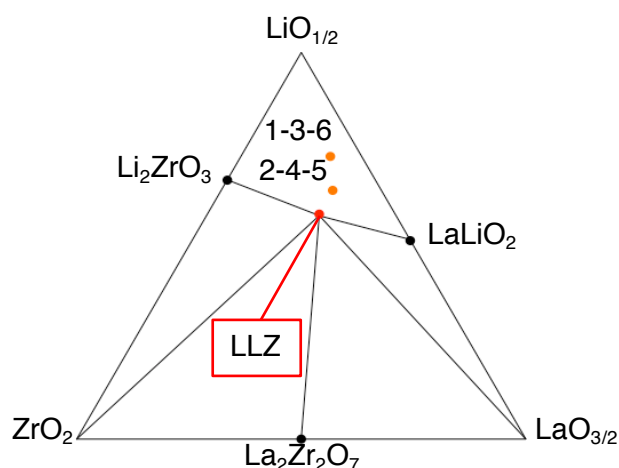


Fig. 3-15 Typical streamline within the powder collection vessel going through (a) R1, R3, R6 and (b) R2, R4, R5.



**Fig. 3-16 Ternary phase diagram of  $\text{LiO}_{1/2}$ - $\text{LaO}_{3/2}$ - $\text{ZrO}_2$  system. Orange circles correspond to the composition of cations estimated from Rietveld analysis.**

16 である。比較的  $\text{Li}:\text{La}:\text{Zr}=7:3:2$  に近い組成を示したため、初期値の入力としては妥当と考えられる。

上記の反応速度式から、GRG 法を用いた最適化により 17 個の未知数を算出する。反応速度式から得られるプロセス終了時の各相のモル分率  $c_i^j$  と、Rietveld 解析から実験的に得られた各相のモル分率  $c_{i,\text{ex}}^j$  の差の総和が最小になるように最適化を行う。したがって、目的関数 (objective function) は式(3-19)のように表される。

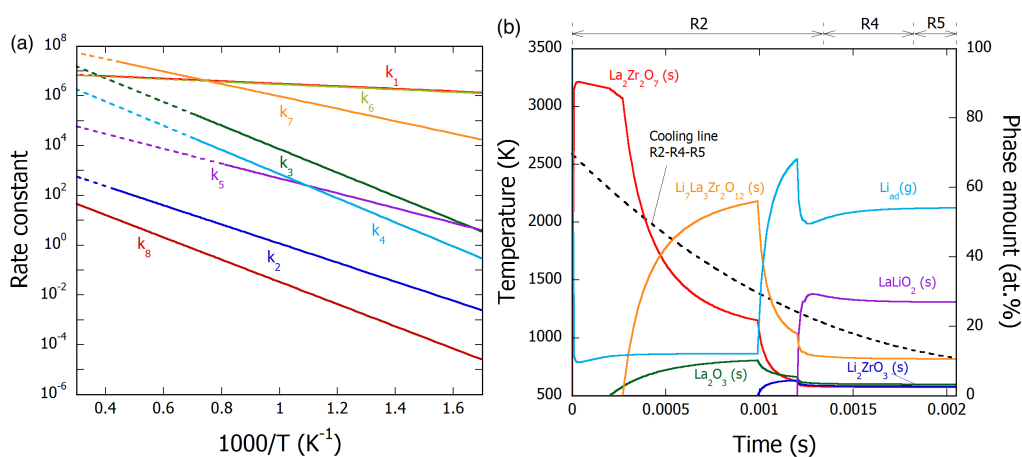
$$\min \sum_j^6 \sum_i^9 |c_{i,\text{ex}}^j - c_i^j| \quad (3-12)$$

ただし、制約条件 (constraint condition) として、各流線上の末端までに  $\text{ZrO}_2(\text{s})$  と  $\text{LaO}(\text{g})$  は全て消費されるものと設定した。また、他の考えられる反応として  $\text{ZrO}_2(\text{s})$  から LLZ が生成する反応を含めて計算を行ったところ、頻度因子が 0 と計算されたため本計算では除外した。

本実験で作製した Li-La-Zr-O ナノ粒子の実験結果をテストデータとして用い、実際に算出された全ての変数を Table 3-2 に、各反応における反応速度の温度変化及び R2-R4-R5 を通る流線に沿った冷却履歴における各生成相の濃度変化を Fig. 3-17 に示す。LLZ の生成温度は 2200 K と算出され、高温部では LLZ が形成する (7) の反応速度が最も大きいことがわかった。一方で、濃度変化より  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3(\text{s})$  や  $\text{LaLiO}_2(\text{s})$  などの副生成物が形成する 1400 K 以下の温度帯においても、LLZ(s) の形成に必要な  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7(\text{s})$  が残っていることが確認できる。すなわち、LLZ の生成反応速度は十分に大きくないために、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7(\text{s})$  を消費し切ることができずに残ることで副生成物の形成に寄与していると考えられる。したがって、

**Table 3-2 Pre-factor and activation energy of each reaction, and the formation temperature of LLZ estimated by NLP.**

Parameters	Value
$k_1^0$ (L/(mol · s))	$9.96 \times 10^6$
$k_2^0$ (s <sup>-1</sup> )	$8.02 \times 10^2$
$k_3^0$ (L/(mol · s))	$4.00 \times 10^8$
$k_4^0$ (L/(mol · s))	$5.20 \times 10^7$
$k_5^0$ (L/(mol · s))	$4.58 \times 10^5$
$k_6^0$ (L/(mol · s))	$9.37 \times 10^6$
$k_7^0$ (L <sup>2</sup> /(mol <sup>2</sup> · s))	$3.02 \times 10^8$
$k_8^0$ (s <sup>-1</sup> )	$1.00 \times 10^3$
$E_1$ (eV)	0.10
$E_2$ (eV)	0.76
$E_3$ (eV)	0.94
$E_4$ (eV)	0.96
$E_5$ (eV)	0.59
$E_6$ (eV)	0.10
$E_7$ (eV)	0.49
$E_8$ (eV)	0.89
$T_{LLZ}$ (K)	2200



**Fig. 3-17 (a) Temperature dependence of rate constants estimated from non-linear programming, and (b) time variation of phase amount for each condensed phase along the streamline going through R2, R4 and R5.**

LLZ の単相形成のためには 1400 K 以上で温度を保持することで、LLZ の形成反応を進めつつ、低温副生成物相の形成を抑制する必要があると考えられる。

一方で、 $\text{LaLiO}_2(\text{s})$ が生成する反応(5)と(6)の反応速度を比較すると、 $\text{La}_2\text{O}_3(\text{s})$ から形成する反応(5)より  $\text{LaO}(\text{g})$ から生成する(6)の方が大きいため、 $\text{LaLiO}_2(\text{s})$ は反応(6)が主反応であると考えられる。更に、 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3(\text{s})$ の形成反応に注目すると、(3)と(4)の反応速度は比較的近い値であることがわかる。しかし、 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3(\text{s})$ の実際の生成量は(3)の反応によるものが支配的だった。これは、反応(4)において  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3(\text{s})$ 形成に必要な  $\text{ZrO}_2(\text{s})$ が、1400 K までに反応(1)で  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7(\text{s})$ の生成に大部分を消費されてしまうためであり、 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3(\text{s})$ の生成は反応(3)が主反応と言える。

以上のように、限られた実験回数で高温物性が未知の系における共凝縮過程や単相形成の指針を提示し得ることが明らかになった。

### 3.4.4 反応パスの妥当性評価

異なるプラズマ条件で作製した Li-La-Zr-O ナノ粒子の実験結果を用いて、3.4.3 で算出した数値の妥当性を検討した。Fig. 2-17 で示した捕集器の銅球冷却部の代わりに捕集器底部からクエンチガス (Ar: 50 slm)を投入する異なる冷却条件 (Fig. 3-18) で作製した Li-La-Zr-O ナノ粒子の XRD 測定結果を Fig. 3-19 に示す。銅球捕集器使用時と同様、R1, R2, R4 で c-LLZ のピークが確認された。Table 3-3 には Rietveld 解析の結果を示す。R1 と R2 で比較的多量の c-LLZ が確認された。

Table 3-4 に、R2 における Rietveld 解析結果と Table 3-2 に示した最適化されたパラメータを用いて Fig. 3-18 から見積もった冷却履歴より算出した各相の割合

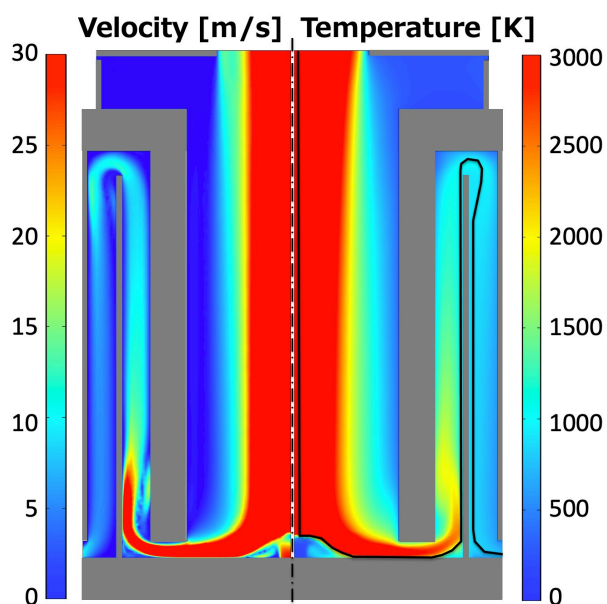


Fig. 3-18 Calculated gas velocity and temperature distributions within the quenching vessel with an additional counter gas flow.

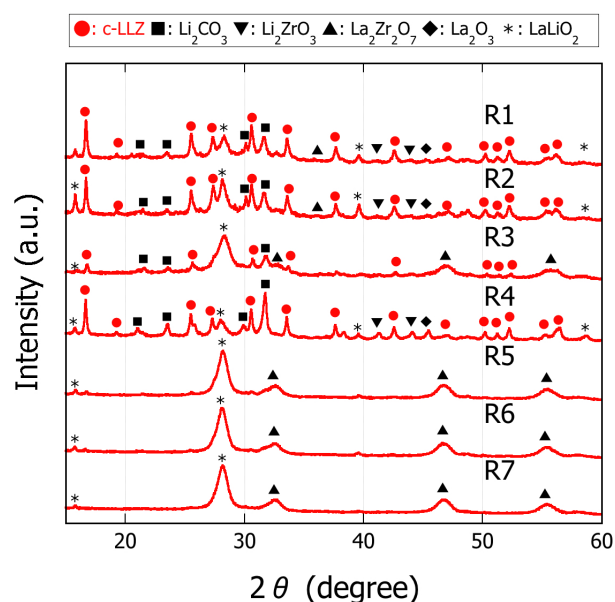


Fig. 3-19 XRD spectra of PFE nanoparticles produced under counter flow condition.

Table 3-3 Comparison of the phase ratio observed experimentally and that estimated by the reaction constants evaluated by NLP for R2.

Position	LLZ (Cubic) (at.%)	La <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (at.%)	Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (at.%)	LaLiO <sub>2</sub> (at.%)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (at.%)	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (at.%)
R1	12.71	1.64	16.66	47.52	1.76	19.71
R2	11.84	1.22	3.17	26.94	7.03	49.80
R3	1.25	0.929	-	24.07	-	73.75
R4	6.93	4.16	13.23	27.68	1.99	46.01
R5	-	3.15	-	96.85	-	-
R6	-	2.49	-	97.51	-	-

Table 3-4 Comparison of the phase ratio observed experimentally and that estimated by the reaction constants evaluated by NLP for R2.

Phase	Experimental (at.%)	Estimated (at.%)
La <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (s)	1.22	8.48
Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (s)	3.17	5.44
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	7.03	3.42
LaLiO <sub>2</sub> (s)	26.9	39.0
LLZ (s)	11.8	3.77
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (s)	49.8	39.9

を比較した結果を示す。おおよその傾向は把握できる可能性はあるものの、Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> (s)や LaLiO<sub>2</sub> (s)などの低温生成相の誤差は大きく、更なるテストデータの導入とモデルの改良が必要と考えられる。

### 3.4.5 定量化を踏まえた検証実験

3.4.3 で検討した LLZ 単相形成に向けた条件の検証実験を行った。

#### (a) LLZ 仮焼粉末を原料として使用した実験

(3-3)による  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7(\text{s})$  の生成反応が LLZ 形成を律速している可能性を考慮して、固相反応法により仮焼した LLZ 粉末を原料として用いる実験を行った。

Li の蒸発分を考慮して、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  は 10 wt.% 過剰に加えて、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  粉末を混合した。この時、カチオンのモル比は  $\text{Li}:\text{La}:\text{Zr}=7.7:3:2$  になる。混合した粉末をアルミナるつぼに入れ、 $900^\circ\text{C}$  で 6 時間仮焼した後、乳鉢で粉砕し  $1125^\circ\text{C}$  で 6 時間仮焼した。昇温速度は  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、降温速度は  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  に設定した。

プラズマ条件は Table 2-1 の D 条件と同様にし、粉末供給量は  $1\text{ g}/\text{min}$  とした。作製した Li-La-Zr-O ナノ粒子の XRD 測定結果を Fig. 3-20 に示す。混合原料使用時同様、一部の捕集位置でのみ c-LLZ と見られるピークが確認されたものの、ピークの強度は混合原料使用時より減少した。LLZ 仮焼粉末をプラズマ内に投入することで、蒸発した後急速冷却されることで凝縮する“PVD-like”なパスで LLZ が形成されることを期待したが、実際には仮焼粉末はプラズマ内で分解したと考えられる。

#### (b) 基板を用いた LLZ 生成温度維持を狙った実験

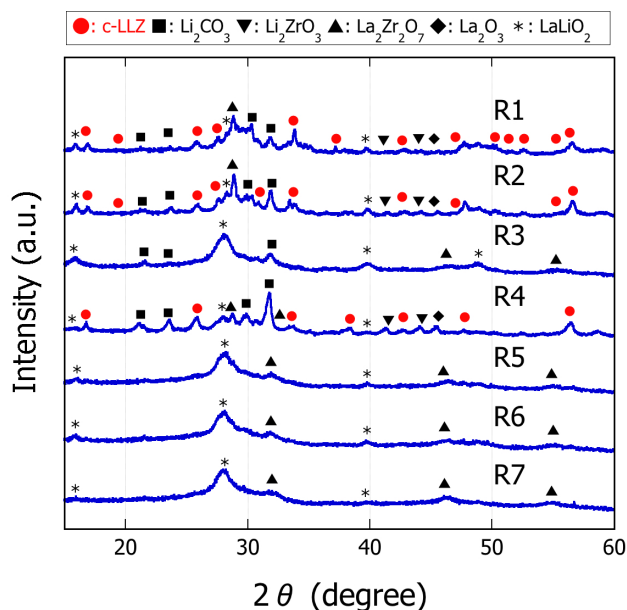
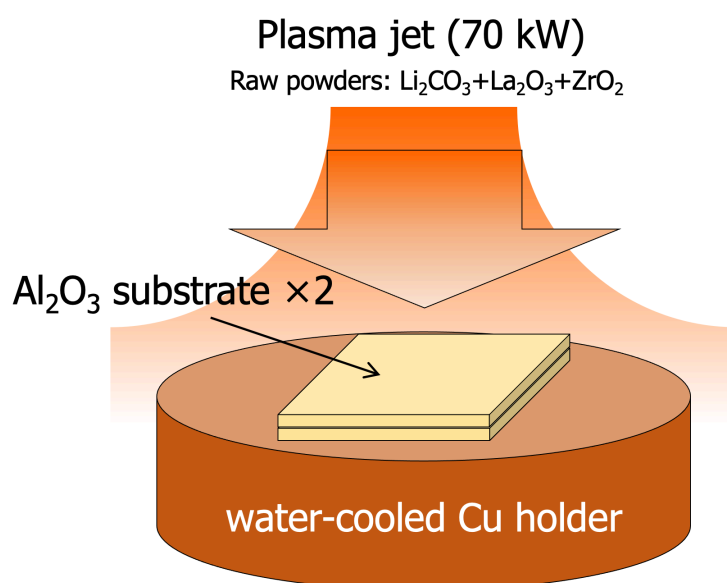


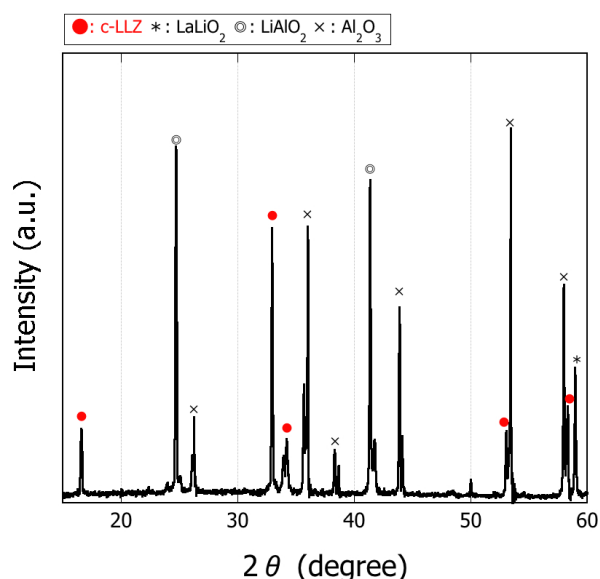
Fig. 3-20 XRD spectra of PFE nanoparticles using calcined LLZ powder as raw powder.





**Fig. 3-21 Schematic illustration of LLZ deposition experiment apparatus**

算出された LLZ 生成温度  $T_{\text{LLZ}}=2200$  K 付近で温度を維持することで、LLZ 形成反応の促進を狙った実験を行った。Fig. 3-21 に実験の概要図を示す。銅製の水冷基板ホルダーに厚さ 2.5 mm のアルミナ基板を 2 枚重ねて設置することで基板表面の高温維持を期待し、3.2 節で述べた混合原料を用いた堆積を行った。また、下側の基板底面に熱電対を接触させて温度をモニタリングした。基板温度を 2000 K 付近で維持するために入力パワーは 70 kW まで減らした。実際に、熱電



**Fig. 3-22 XRD pattern of LLZ deposited on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate under the Ar- $\text{H}_2$  plasma condition inputting 70 kW power.**

対で測定した温度と熱伝達係数の報告値を用いて、定常の熱伝導を仮定して計算を行ったところ、基板表面は 2040 K と推算された[50], [51]。5 分間堆積実験を行ったところ、アルミナ基板は割れ、一部が溶融している様子が確認された。堆積した試料の XRD 測定結果を Fig. 3-22 に示す。アルミナ基板に起因するピーク以外に、c-LLZ,  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{LaLiO}_2$  のピークが確認された。 $\text{LiAlO}_2$  はアルミナ基板の溶融により形成したものと考えられ、 $\text{LaLiO}_2$  は生成温度が 1230 K であることを考えると[49]、堆積実験後の冷却過程で生成したと考えられる。更なる計算精度と実験条件の制御は必要だが、最適化により検討した条件をもとに行った実験は副生成物が 2 種まで減少したため、LLZ の単相化は一部成功したと言える。

### 3.5 まとめ

本章では、PFE による LLZ ナノ粒子の作製可能性を確認し、その凝縮過程の検討を行った。捕集位置によっては他元素ドーピングをせずに直接 c-LLZ を作製することに成功した。また、イオン伝導度を測定したところ、c-LLZ 相が増加することでイオン伝導度の改善が確認できたものの、副生成物相の割合が大きいことからイオン伝導度と活性化エネルギーは報告値には劣る値を示した。更に、高温物性や相関係が未知の Li-La-Zr-O 系に対して、パラメトリック回帰を用いて共凝縮過程の定量化を行った。その妥当性及び検証を行うことで、プラズマプロセスにおける Li-La-Zr-O 系共凝縮の傾向把握に利用できる可能性を示した。

### 参考文献

- [1] Y. Zhao *et al.*, “A chemistry and material perspective on lithium redox flow batteries towards high-density electrical energy storage,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 22, pp. 7968–7996, 2015, doi: 10.1039/c5cs00289c.
- [2] R. Mercier, J.-P. Malugani, B. Fahys, and G. Robert, “Superionic conduction in  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ -LiI-glasses,” *Solid State Ionics*, vol. 5, pp. 663–666, 1981.
- [3] J. H. Kennedy and Y. Yang, “Glass-forming region and structure in  $\text{SiS}_2$ - $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{LiX}$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ),” *J. Solid State Chem.*, vol. 69, no. 2, pp. 252–257, 1987, doi: 10.1016/0022-4596(87)90081-8.
- [4] R. Kanno, T. Hata, Y. Kawamoto, and M. Irie, “Synthesis of a new lithium ionic conductor, thio-LISICON-lithium germanium sulfide system,” *Solid State Ionics*, vol. 130, no. 1, pp. 97–104, 2000, doi: 10.1016/S0167-2738(00)00277-0.
- [5] R. Kanno and M. Murayama, “Lithium ionic conductor thio-LISICON: the  $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{GeS}_2$ - $\text{P}_2\text{S}_5$  system,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 7, p. A742, 2001, doi:

10.1149/1.1379028.

- [6] N. Kamaya *et al.*, “A lithium superionic conductor,” *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 9, pp. 682–686, 2011, doi: 10.1038/nmat3066.
- [7] Y. Kato *et al.*, “High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors,” *Nat. Energy*, vol. 1, p. 16030, 2016.
- [8] A. Hayashi, S. Hama, T. Minami, and M. Tatsumisago, “Formation of superionic crystals from mechanically milled  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  glasses,” *Electrochem. commun.*, vol. 5, no. 2, pp. 111–114, 2003, doi: 10.1016/S1388-2481(02)00555-6.
- [9] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, and M. Tatsumisago, “New, highly ion-conductive crystals precipitated from  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  glasses,” *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 7, pp. 918–921, 2005, doi: 10.1002/adma.200401286.
- [10] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, and M. Tatsumisago, “High lithium ion conducting glass-ceramics in the system  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ ,” *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 26-32 SPEC. ISS., pp. 2721–2725, 2006, doi: 10.1016/j.ssi.2006.04.017.
- [11] H. Y. P. Hong, “Crystal structure and ionic conductivity of  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$  and other new  $\text{Li}^+$  superionic conductors,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 13, no. 2, pp. 117–124, 1978, doi: 10.1016/0025-5408(78)90075-2.
- [12] J. Kuwano and A. R. West, “New  $\text{Li}^+$  ion conductors in the system,  $\text{Li}_4\text{GeO}_4-\text{Li}_3\text{VO}_4$ ,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 15, pp. 1661–1667, 1980.
- [13] Y. Inaguma, C. Lique, M. Itoh, and T. Nakamura, “High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate,” *Solid State Commun.*, vol. 86, no. 10, pp. 689–693, 1993, [Online]. Available: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0167273894903107>.
- [14] T. Okumura, T. Ina, Y. Orikasa, H. Arai, Y. Uchimoto, and Z. Ogumi, “Effect of average and local structures on lithium ion conductivity in  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ ,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 27, pp. 10195–10205, 2011, doi: 10.1039/c0jm04372a.
- [15] R. Murugan, V. Thangadurai, and W. Weppner, “Fast lithium ion conduction in garnet-type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 46, no. 41, pp. 7778–7781, 2007, doi: 10.1002/anie.200701144.
- [16] J. Awaka, N. Kijima, H. Hayakawa, and J. Akimoto, “Synthesis and structure analysis of tetragonal  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  with the garnet-related type structure,” *J. Solid State Chem.*, vol. 182, no. 8, pp. 2046–2052, 2009, doi: 10.1016/j.jssc.2009.05.020.
- [17] J. Awaka, A. Takashima, K. Kataoka, N. Kijima, Y. Idemoto, and J. Akimoto, “Crystal structure of fast lithium-ion-conducting cubic  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ,” *Chem. Lett.*, vol. 40, no. 1, pp. 60–62, 2011, doi: 10.1246/cl.2011.60.

- [18] C. A. Geiger *et al.*, “Crystal chemistry and stability of ‘Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>’ garnet: A fast lithium-ion conductor,” *Inorg. Chem.*, vol. 50, no. 3, pp. 1089–1097, 2011, doi: 10.1021/ic101914e.
- [19] Y. Jin and P. J. McGinn, “Al-doped Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> synthesized by a polymerized complex method,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 20, pp. 8683–8687, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.05.065.
- [20] A. Düvel, A. Kuhn, L. Robben, M. Wilkening, and P. Heitjans, “Mechanosynthesis of solid electrolytes: Preparation, characterization, and li ion transport properties of garnet-type Al-doped Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> crystallizing with cubic symmetry,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 29, pp. 15192–15202, 2012, doi: 10.1021/jp301193r.
- [21] Y. Matsuda, K. Sakamoto, M. Matsui, O. Yamamoto, Y. Takeda, and N. Imanishi, “Phase formation of a garnet-type lithium-ion conductor Li<sub>7-3x</sub>Al<sub>x</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>,” *Solid State Ionics*, vol. 277, pp. 23–29, 2015, doi: 10.1016/j.ssi.2015.04.011.
- [22] M. Matsui *et al.*, “Phase stability of a garnet-type lithium ion conductor Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>,” *Dalt. Trans.*, vol. 43, no. 3, pp. 1019–1024, 2014, doi: 10.1039/c3dt52024b.
- [23] E. Rangasamy, J. Wolfenstine, and J. Sakamoto, “The role of Al and Li concentration on the formation of cubic garnet solid electrolyte of nominal composition Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>,” *Solid State Ionics*, vol. 206, pp. 28–32, 2012, doi: 10.1016/j.ssi.2011.10.022.
- [24] S. Ohta, T. Kobayashi, and T. Asaoka, “High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide Li<sub>7-x</sub>La<sub>3</sub>(Zr<sub>2-x</sub>, Nb<sub>x</sub>)O<sub>12</sub> (X = 0-2),” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 6, pp. 3342–3345, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.089.
- [25] K. Ishiguro *et al.*, “Stability of Nb-doped cubic Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> with lithium metal,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 10, pp. 1690–1693, 2013, doi: 10.1149/2.036310jes.
- [26] K. Ishiguro *et al.*, “Ta-doped Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> for water-stable lithium electrode of lithium-air batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 5, pp. 668–674, 2014, doi: 10.1149/2.013405jes.
- [27] H. Buschmann, S. Berendts, B. Mogwitz, and J. Janek, “Lithium metal electrode kinetics and ionic conductivity of the solid lithium ion conductors ‘Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>’ and Li<sub>7-x</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>12</sub> with garnet-type structur,” *J. Power Sources*, vol. 206, pp. 236–244, 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.01.094.
- [28] M. Huang, M. Shoji, Y. Shen, C. W. Nan, H. Munakata, and K. Kanamura, “Preparation and electrochemical properties of Zr-site substituted Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>(Zr<sub>2</sub>-

- $xM_xO_{12}$  ( $M = Ta, Nb$ ) solid electrolytes,” *J. Power Sources*, vol. 261, pp. 206–211, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.070.
- [29] T. Thompson *et al.*, “Tetragonal vs. cubic phase stability in Al-free Ta doped  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$  (LLZO),” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 33, pp. 13431–13436, 2014, doi: 10.1039/c4ta02099e.
- [30] A. Logéat *et al.*, “From order to disorder: The structure of lithium-conducting garnets  $Li_{7-x}La_3Ta_xZr_{2-x}O_{12}$  ( $x = 0-2$ ),” *Solid State Ionics*, vol. 206, pp. 33–38, 2012, doi: 10.1016/j.ssi.2011.10.023.
- [31] N. Janani, C. Deviannapoorani, L. Dhivya, and R. Murugan, “Influence of sintering additives on densification and  $Li^+$  conductivity of Al doped  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$  lithium garnet,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 93, pp. 51228–51238, 2014, doi: 10.1039/c4ra08674k.
- [32] H. Yamada, T. Ito, and R. Hongahally Basappa, “Sintering mechanisms of high-performance garnet-type solid electrolyte densified by spark plasma sintering,” *Electrochim. Acta*, vol. 222, pp. 648–656, 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.11.020.
- [33] C. L. Tsai *et al.*, “ $Li_7La_3Zr_2O_{12}$  interface modification for Li dendrite prevention,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 16, pp. 10617–10626, 2016, doi: 10.1021/acsami.6b00831.
- [34] F. Aguesse *et al.*, “Investigating the dendritic growth during full cell cycling of garnet electrolyte in direct contact with Li metal,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 4, pp. 3808–3816, 2017, doi: 10.1021/acsami.6b13925.
- [35] C. K. Chan, T. Yang, and J. M. Weller, “Nanostructured garnet-type  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ : synthesis, properties, and opportunities as electrolytes for Li-ion batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 253, pp. 268–280, 2017.
- [36] J. Sakamoto, E. Rangasamy, H. Kim, Y. Kim, and J. Wolfenstine, “Synthesis of nano-scale fast ion conducting cubic  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ ,” *Nanotechnology*, vol. 24, no. 42, 2013, doi: 10.1088/0957-4484/24/42/424005.
- [37] I. Kokal, M. Somer, P. H. L. Notten, and H. T. Hintzen, “Sol-gel synthesis and lithium ion conductivity of  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$  with garnet-related type structure,” *Solid State Ionics*, vol. 185, no. 1, pp. 42–46, 2011, doi: 10.1016/j.ssi.2011.01.002.
- [38] S. Afyon, F. Krumeich, and J. L. M. Rupp, “A shortcut to garnet-type fast Li-ion conductors for all-solid state batteries,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 36, pp. 18636–18648, 2015, doi: 10.1039/c5ta03239c.
- [39] Y. Matsuki, K. Noi, K. Suzuki, A. Sakuda, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, “Microstructure and conductivity of Al-substituted  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$  ceramics with

- different grain sizes,” *Solid State Ionics*, vol. 342, p. 115047, 2019, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2019.04.274.
- [40] H. Hikosaka, Y. Takeuchi, D. Shishihara, and H. Mizutani, “Preparation and evaluation of non-sintering type all solid state battery using  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid electrolyte,” *Proc 58th Batter. Symp Japan*, p. 2C17, 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2018.08.008.
- [41] Y. Du, M. Yashima, T. Koura, M. Kakihana, and M. Yoshimura, “Thermodynamic assessment of the  $\text{ZrO}_2\text{-LaO}_{1.5}$  system,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 15, no. 6, pp. 503–511, 1995, doi: 10.1016/0955-2219(95)00040-2.
- [42] O. Fabrichnaya, S. Lakiza, C. Wang, M. Zinkevich, and F. Aldinger, “Assessment of thermodynamic functions in the  $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  system,” *J. Alloys Compd.*, vol. 453, no. 1–2, pp. 271–281, 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2006.11.102.
- [43] G. P. Wyers and E. H. P. Cordfunke, “Phase relations in the system  $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2$ ,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 168, pp. 24–30, 1989.
- [44] F. Abbattista and M. Vallino, “Remarks on the  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$  binary system between  $750^\circ$  and  $1000^\circ\text{C}$ ,” *Ceram. Int.*, vol. 9, no. 2, pp. 35–38, 1983, doi: 10.1016/0272-8842(83)90019-6.
- [45] J. P. Attfield and G. Férey, “Preparation and crystal structures of  $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$  solid solutions and evidence for a new oxide with a defect  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  structure:  $\text{La}_4\text{Li}_2\text{O}_7$ ,” *J. Solid State Chem.*, vol. 80, no. 1, pp. 112–119, 1989, doi: 10.1016/0022-4596(89)90037-6.
- [46] E. A. Il’ina, A. A. Raskovalov, and O. G. Reznitskikh, “Thermodynamic properties of solid electrolyte  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 128, pp. 68–73, 2019, doi: 10.1016/j.jct.2018.08.009.
- [47] F. Tietz, T. Wegener, M. T. Gerhards, M. Giarola, and G. Mariotto, “Synthesis and Raman micro-spectroscopy investigation of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ,” *Solid State Ionics*, vol. 230, no. C, pp. 77–82, 2013, doi: 10.1016/j.ssi.2012.10.021.
- [48] 板垣昌幸, *電気化学インピーダンス法 第2版*. 丸善出版株式会社, 2011.
- [49] T. Z. Forbes, J. A. Kurzman, R. Seshadri, and A. Navrotsky, “The energetics of  $\text{La}_4\text{LiAuO}_8$ ,” *J. Mater. Res.*, vol. 26, no. 10, pp. 1188–1192, 2011, doi: 10.1557/jmr.2011.87.
- [50] M. T. Bieberich and S. L. Girshick, “Control of substrate temperature during diamond deposition,” *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 16, no. 1, pp. 157–168, 1996.
- [51] B. C. Pak and Y. I. Cho, “Hydrodynamic and heat transfer study of dispersed fluids with submicron metallic oxide particles,” *Exp. Heat Transf.*, vol. 11, no. 2,

pp. 151–170, 1998, doi: 10.1080/08916159808946559.

## 第4章 5V級Li-Ni-Mn-O系正極材料ナノ粒子

### 4.1 研究背景

現行の LIB には層状構造の  $\text{LiCoO}_2$  が使用されているが、代表的な正極材料として層状構造, スピネル構造, オリビン構造の3種類が挙げられる (Fig. 4-1)[1]。以下に各材料の特徴を述べる。

- 層状構造 ( $\text{LiMO}_2$ ,  $M=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$ ) (Fig. 4-1 (a))  
酸素の層の間に Li と M 元素が一層ずつ互い違いに積層されている構造を持ち、インターカレーション反応により Li イオンの挿入・脱離が起こる。他の正極材料と比較して高容量が得られるものの、過充電により生成する  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  は構造的に不安定であり、熱暴走の危険性を孕む[2]。また、現行材料の  $\text{LiCoO}_2$  は Co がレアメタルであり、高価かつ埋蔵量も少ないため資源的にも課題を抱える。
- スピネル構造 ( $\text{LiM}_2\text{O}_4$ ,  $M=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$ ) (Fig. 4-1 (b))  
M 元素が格子状に配列する構造を有し、安価かつ豊富な埋蔵量から主に  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  が用いられる[3]。非常に安定した結晶構造を持つため過充電による熱暴走の危険もなく、他の材料と比較して熱的安定性も高い。また、定格電圧も高い。しかし、 $\text{LiCoO}_2$  と比較して容量は低いという課題もある。
- オリビン構造 ( $\text{LiMPO}_4$ ,  $M=\text{Fe}, \text{Mn}$ ) (Fig. 4-1 (c))  
酸素とリンが強固な結合を持つことから安定性に優れ、安価な原料を用いることができるため近年注目を集めている材料の一つである。また、理論容量も層状化合物には及ばないものの、スピネル構造よりは高い値を示す。 $\text{LiFePO}_4$  が代表的な材料であるが、導電性が非常に低いため C との複合化や

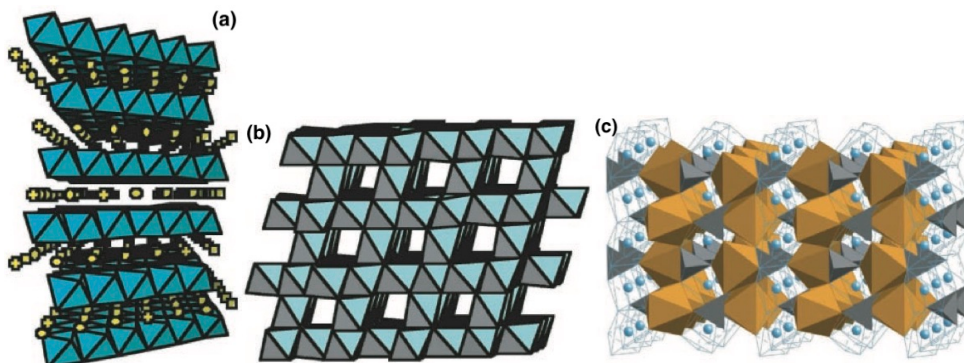


Fig. 4-1 Schematics of crystal structure of (a) layered oxide, (b) spinel, and (c) olivine.



ナノ構造化などの対策が必要になる[4],[5]。また、定格電圧も他の材料と比較して低いことも課題である。

これらの材料の特徴を比較した表を Table 4-1 に、種々の正極材料との容量及び電圧を比較したものを Fig. 4-2 に示す。

今後、車載用バッテリーや全固体電池への適用を考えた場合、現行の  $\text{LiCoO}_2$  に代わる材料として、高電圧による高出力・高速充電が期待でき、安全性も高いスピネル型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO)に注目する[6]-[8]。しかし、LMO は充放電が進むにつれ、不均化反応 ( $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$ ) が進行し、 $\text{Mn}^{2+}$  が電解液へ溶出することでサイクル特性の低下を招く課題を抱える[9]。また、LMO における Mn の平均価数は+3.5 であるが、充放電反応が進み平均価数が 3.5 を下回ると「ヤーン・テラー効果」が起こり、立方晶から正方晶へと不可逆的に構造変化する。その結果、

Table 4-1 Comparison of typical cathode materials.

Structure	Layered	Spinel	Olivine
Formula	$\text{LiCoO}_2$	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{LiFePO}_4$
Voltage (V)	3.7	3.8	3.2
Capacity (mAh/g)	274	148	170
Safety	Low	High	High
Cost	High	Low	Low

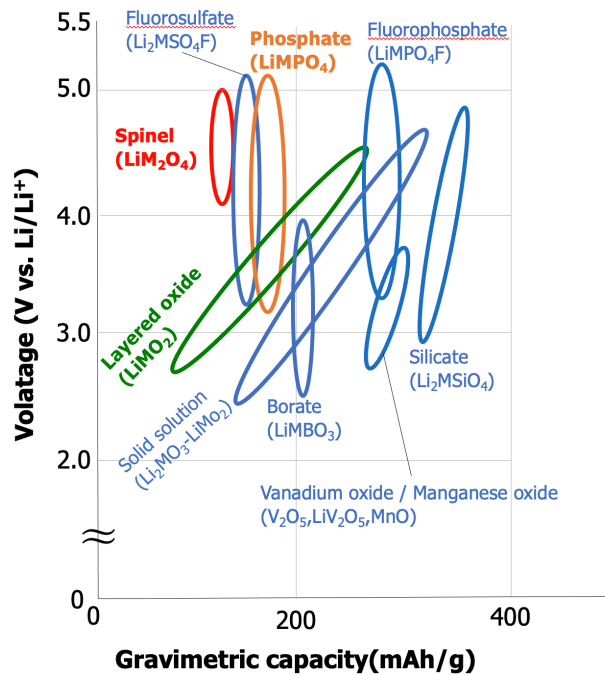


Fig. 4-2 Relationship between potential and capacity for various cathode materials.

Li イオンの拡散速度が低下し、充放電容量の維持率が低下する[9], [10]。その対策として、LMO 粒子表面のコーティングによる  $Mn^{3+}$  の不均化の防止や[11], Mg, Co, Ce などの他元素ドーピングによるヤーン・テラー効果の抑制[12]–[15]などが効果的と報告されている。

一方、LMO の課題を解決する化合物として注目を集めているのがドーピング元素として Ni を用いる  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  (LNMO) である。LNMO は LMO の Mn サイトの一部を Ni で置換したスピネル構造化合物である。LNMO は定格電圧が 4.8 V vs.  $Li^+/Li$  と向上し、初期容量及びサイクル特性が向上することが確認されている (Fig. 4-3) [16]–[21]。また、Ni ドーピングによりヤーン・テラー効果が抑制されることも確認されている[22]–[24]。

Fig. 4-4 に示すように、LNMO には  $P4_332$  と  $Fd-3m$  の 2 種類の空間群が存在する。両者とも O が 8c, 24e サイトに、Li が 8a サイトに配位するが、 $P4_332$  は Ni が 4b サイトに Mn が 12d サイトに配位するのに対し、 $Fd-3m$  は Ni と Mn が 16d

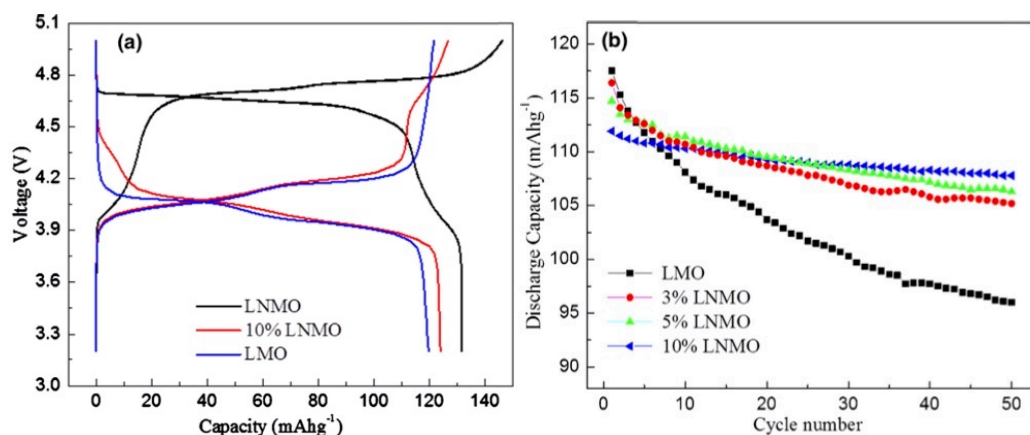


Fig. 4-3 (a) Charge-discharge curves of LNMO, LMO, and LMO with 10% LNMO addition, and (b) discharge capacity of LMO and LNMO/LMO electrodes [18].

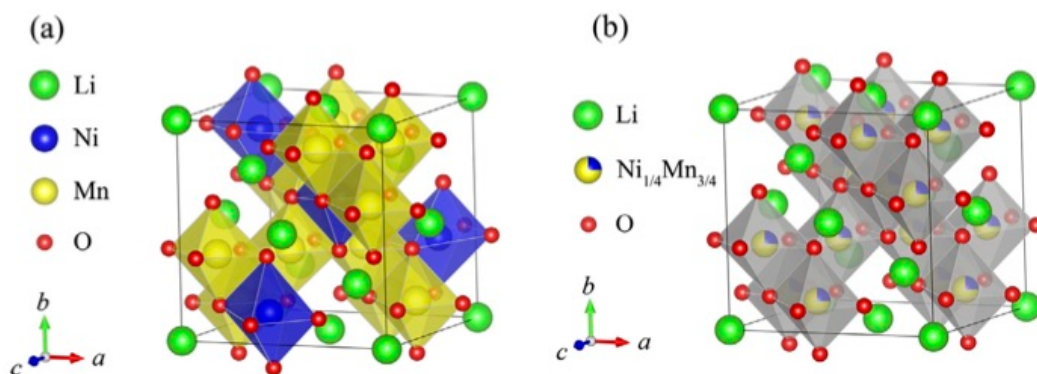


Fig. 4-4 Crystal structure of LNMO with (a) ordered  $P4_332$  structure and (b) disordered  $Fd-3m$  structure [28].

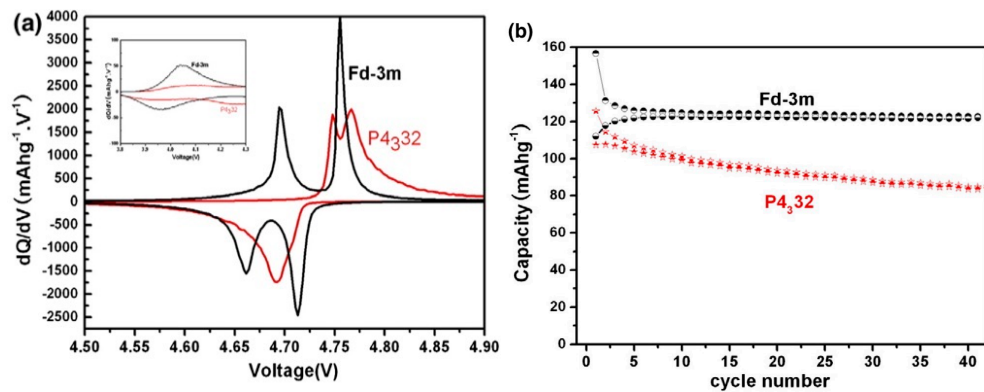


Fig. 4-5 (a) Differential capacity curves and (b) cycle capacity of LNMO with different structures [26].

サイトに 1:3 の比率で不規則に配位する[25]–[30]。その配位の仕方から、P4332 は“ordered spinel”，Fd-3m は“disordered spinel”とも呼ばれる。また、これらの構造の違いには酸素欠損も関与しており、Fd-3m には酸素欠損が存在することがわかっている[31]。そのため、Fd-3m は急冷により生成し、P4332 はポストアニールを施し酸素と十分に反応させることで生成されるという報告もある[29]。

次に、各構造の電池特性に注目する。Fig. 4-5 (a)に各構造の微分容量のグラフを示す[26]。Fd-3m は 4.69 V と 4.75 V 付近にピークが見られるのに対し、P4332 は 4.74 V と 4.77 V 付近にピークが見られる。したがって、定格電圧については P4332 の方が高い。しかし、Fig. 4-5 (b)に示すようにサイクル特性は Fd-3m の方が優れている[26], [29], [32]。これは、Li イオンの拡散速度の違いに起因すると報告されている。P4332 では規則的に配位する Ni 及び Mn が Li イオンの拡散を阻害するために、拡散速度の低下を引き起こすことが報告されている[33]。また、イオン伝導度についても P4332 は室温で  $10^{-7}$  S/cm で活性化エネルギーは 0.45 eV であるのに対し、Fd-3m はそれぞれ  $10^{-5}$  S/cm, 0.34 eV と P4332 と比較して良好

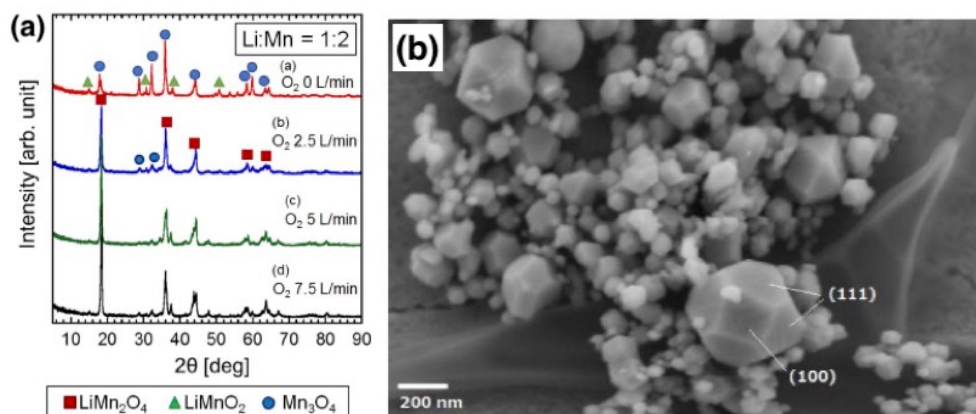


Fig. 4-6 (a) XRD spectra of Li-Mn-O samples produced under the different O<sub>2</sub> flow rate, and (b) SEM image of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles [40].

な特性が報告されている[26]。実際にインピーダンス測定においても Fd-3m の方が P4<sub>3</sub>32 より高い導電性が確認されている[29]。

一方, 1.1.5 でも述べたように電極材料のナノサイズ化は特性向上が期待され, LNMO についてもナノ構造化した材料が多く報告されている[27], [34]–[39]。また, Fig. 4-6 に示すように, Sone らによって PFE プロセスを用いたスピネル LMO ナノ粒子の作製と共凝縮過程の検討がされており, 酸素分圧の増加に伴いスピネル LMO 粒子の单相化が進む傾向が報告されている[40], [41]。

そこで, 本研究では PFE による LIB 正極材料用 LNMO ナノ粒子作製を行い, Li-Ni-Mn-O 系共凝縮過程の理解を目的とする。

## 4.2 実験方法

LNMO ナノ粒子の作製については, 2.2 節で述べた DC-RF ハイブリッドプラズマスプレー装置を用い, プラズマ発生条件は Table 4-2 に示す。本実験では, Sone らの Ar-O<sub>2</sub> プラズマによる LMO ナノ粒子作製を受けて Ar-O<sub>2</sub> プラズマを用い, パラメータとして粉末供給量及び酸素流量を変化させた[40]。粉末供給量を変化させた時の酸素流量は 5 slm に, 酸素流量を変化させた時の粉末供給量は 1 g/min に設定した。また, 原料粉末は Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (99.9%, 140 μm), Ni (99.9%, 63 μm), MnO<sub>2</sub> (99.9%, 46 μm) をモル比 Li:Ni:Mn=1:0.5:1.5 で, ポットミルにより大気雰囲気下で 24 時間混合した。2.2 同様にプラズマ中に原料粉末を投入し, 水冷粉末捕集器から回収する。粉末の供給には TP-99010FDR (JEOL) を用いた。また, 作製粉末は第 3 章と同様に捕集器壁を 7 ヶ所に分けて回収した。

得られたナノ粒子は, TEM (JEM-2800F, JEOL) により粉末形状の観察を, XRD

**Table 4-2 Condition used in PFE for the production of LNMO nanoparticles.**

Parameter	Value
Torch diameter (mm)	60
Torch length (mm)	150
DC Power (kW)	8
RF Power (kW)	90
DC Ar (slm)	10
Radial Ar (slm)	140
Tangential Ar (slm)	30
Radial O <sub>2</sub> (slm)	5,15,30
Powder feeding rate (g/min)	1,10
Chamber pressure (Torr)	400
Powder Collection Vessel	Hemisphere

(D2PHASER, Bruker)と Rietveld 解析 (TOPAS, Bruker)により相同定と定量分析を、ICP 発光分光分析装置 (Inductively coupled plasma optical emission spectrometer; ICP-OES) (SPS3100, SII Nano Technology)により元素分析を行った。

また、得られたナノ粒子で電極を作製し電気的特性の測定を行った。ナノ粒子はステンレスふるいで  $45\ \mu\text{m}$  以下に分級した後、スラリーを混合して厚さ  $25\ \mu\text{m}$  の集電体アルミニウム箔上に塗布した。スラリーの混合比、塗布、乾燥などの過程は 2.2 節と同様にした。

作製した電極は直径  $15\ \text{mm}$  の円形に打ち抜き、CR2016 コイン型セルに組み込んで対称セルを作製し、インピーダンス測定を行なった。また、対極として Li を組み込んでハーフセルを作製した。電解液として、炭酸エチレン (EC)と炭酸ジメチル (DMC)を体積比 1:1 で混合した溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を濃度  $1\ \text{M}$  で混合したものを用いた。作製したハーフセルは ACD-01 充放電試験装置 (ASKA)を用いて電池試験を行った。定電流 (CC)方式により充放電試験を行い、電流値を  $0.1\text{C}$  に、カットオフ電圧を  $3.0\text{--}4.8\ \text{V}$  に設定した。また、充放電試験については、比較試料として固相反応法を用いて作製した LNMO 粉末も試験を行い、電池特性を比較した。固相反応法については、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ( $99.9\%$ ,  $140\ \mu\text{m}$ ), Ni ( $99.9\%$ ,  $63\ \mu\text{m}$ ),  $\text{MnO}_2$  ( $99.9\%$ ,  $46\ \mu\text{m}$ )を乳鉢で 15 分間混合し、アルミナるつぼに入れ熱処理を行った。 $30\ ^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $900\ ^\circ\text{C}$  まで昇温直後、 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $600\ ^\circ\text{C}$  まで降温し、24 時間等温保持し、 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$  で室温まで冷却した[42]。

## 4.3 結果

### 4.3.1 粉末性状

#### 4.3.1.1 高スループット作製粉末

Fig. 4-7 に、酸素流量  $5\ \text{slm}$  で作製した各粉末供給量、捕集箇所ごとの Li-Ni-Mn-O ナノ粒子の XRD 測定結果を示す。粉末供給量によらず全ての捕集位置において LNMO もしくは LMO と考えられるスピネル化合物のピークが確認された。また、R1 及び R2 の高温領域では層状  $\text{LiMnO}_2$ , R5~R7 の低温領域では  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  のピークが見られる。

また、XRD の測定結果をもとに Rietveld 解析を行なった結果を Table 4-3 に示す。両条件に共通して、生成物の大部分が LNMO と LMO のスピネル化合物であることが確認できる。また、各捕集位置ごとに LNMO の割合を比較すると、多くの捕集位置で  $10\ \text{g}/\text{min}$  で作製した試料の方が Fd-3m LNMO が多く生成していることが確認できる。粉末供給量の増加は原料内の含有酸素量から酸素分圧が増加し、また、プラズマへの負荷も大きくなりプラズマ温度も低下すると考えられるため、酸素欠損が存在し急冷によって生成する Fd-3m 構造は減少すると予想されたものの、粉末供給量の変化と LNMO の各構造の生成相割合には一様

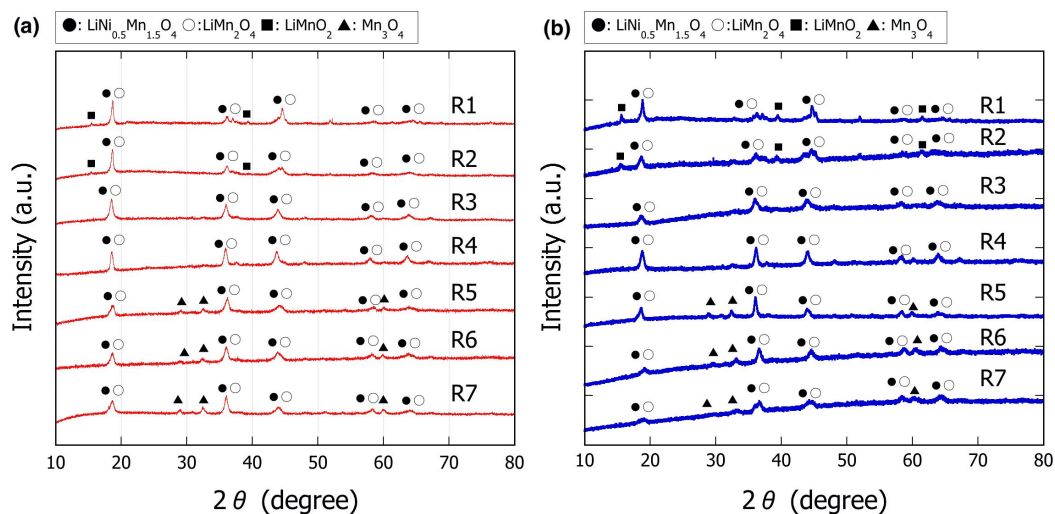
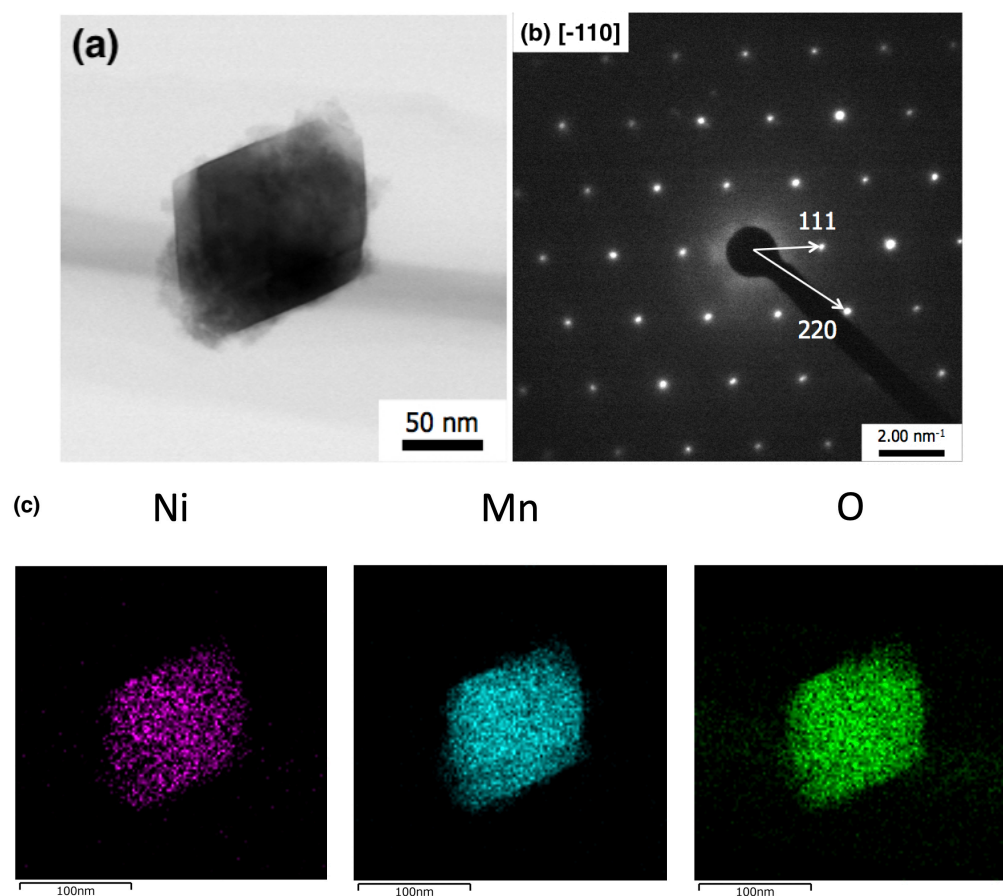


Fig. 4-7 XRD spectra of Li-Ni-Mn-O nanoparticles produced under 5 slm O<sub>2</sub> condition at (a) 1 g/min and (b) 10 g/min.

Table 4-3 Relative molar ratio of Li-Ni-Mn-O nanoparticles evaluated by Rietveld analysis for different powder feeding rates.

Feed (g/min)	Position	LNMO (Fd-3m) (at.%)	LNMO (P4 <sub>332</sub> ) (at.%)	LMO (at.%)	LiMnO <sub>2</sub> (at.%)	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (at.%)
1	R1	26.75	50.65	13.08	9.53	-
	R2	18.27	19.64	36.93	25.15	-
	R3	20.01	20.04	59.96	-	-
	R4	33.20	8.00	58.80	-	-
	R5	7.41	29.14	59.69	-	3.76
	R6	16.67	8.16	70.21	-	4.97
10	R1	20.51	36.35	31.61	11.53	-
	R2	34.33	11.75	19.92	34.00	-
	R3	42.20	23.63	34.17	-	-
	R4	41.94	23.28	34.78	-	-
	R5	11.51	26.71	54.96	-	6.82
	R6	35.47	33.05	28.98	-	2.49

な相関は見られなかった。そこで、1 g/min と 10 g/min で粉末供給量を変化させたときに、各条件下における酸素分圧  $P_{O_2}$  を計算すると、それぞれ 1 g/min で 11.3 Torr, 10 g/min で 16.1 Torr と計算された。したがって、これらの結果から高スループット条件下の酸素分圧の増加は LNMO の構造には大きな影響を与えないと考えられる。しかしながら、スループットを上げて Fd-3m 構造の LNMO が製造



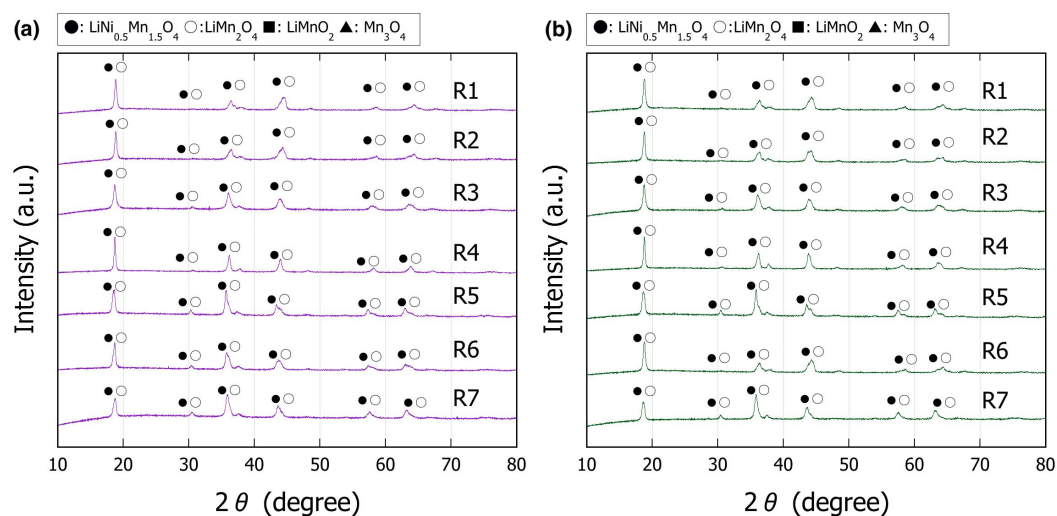
**Fig. 4-8 (a) STEM image of LNMO nanoparticle produced at 1 g/min for R3, (b) electron diffraction pattern in the [-110] zone, and STEM-EDS image of LNMO nanoparticle shown in (a).**

できるのは重要な意味を持つと考えられる。

Fig. 4-8 (a)に 1 g/min で作製した Li-Ni-Mn-O ナノ粒子の R3 捕集位置における STEM 像を示す。スピネル化合物に特徴的な八面体の、粒径~100 nm 程度の粒子が確認できた。また、この粒子の電子線回折を Fig. 4-8 (b)に示す。指数付けから [-110]入射と考えられるパターンが確認できた。先行研究から、 $P4_332$  構造の LNMO は超格子スポットが現れることが報告されているため[16], [32], Fig. 4-8 (a)で観察された粒子は  $Fd-3m$  構造であると考えられる。さらに、同粒子の EDS 測定結果を Fig. 4-8 (c)に示す。LMO も八面体構造であるが、EDS から Ni の存在も確認されたため、PFE による  $Fd-3m$  LNMO 粒子の作製が実証された。

#### 4.3.1.2 酸素流量変化粉末

Fig. 4-9 に酸素流量を 15 slm, 30 slm に増やして作製した Li-Ni-Mn-O ナノ粒子の XRD 測定結果を示す。酸素流量を増加させることで Fig. 4-7 で確認された  $\text{LiMnO}_2$  や  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  などの副生成物のピークは確認できず、スピネル化合物の明確



**Fig. 4-9 XRD spectra of Li-Ni-Mn-O nanoparticles produced under (a) O<sub>2</sub> 15 slm condition and (b) O<sub>2</sub> 30 slm condition.**

なピークのみが見られた。Sone らが報告したように酸素流量を増加させることでスピネル単相化が進む傾向が同様に確認できた[40]。

Table 4-4 に酸素流量を変化させて作製した各粉末の Rietveld 解析結果を示す。酸素流量の増加に伴い P4<sub>3</sub>32 構造 LNMO の割合が増加する傾向が見られる。前述したように、Fd-3m LNMO は酸素欠損が存在するため、酸素流量を増やすこ

**Table 4-4 Relative molar ratio of Li-Ni-Mn-O nanoparticles evaluated by Rietveld analysis for different O<sub>2</sub> flow rates.**

O <sub>2</sub> flow rate (slm)	Position	LNMO (Fd-3m) (at.%)	LNMO (P4 <sub>3</sub> 32) (at.%)	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (at.%)
15	R1	12.49	32.98	54.53
	R2	16.86	20.97	62.17
	R3	13.22	14.95	71.83
	R4	12.21	11.16	76.63
	R5	16.46	13.14	70.40
	R6	13.42	13.09	73.49
30	R1	12.14	38.00	49.86
	R2	27.45	24.72	47.83
	R3	8.45	27.41	64.14
	R4	11.44	26.35	62.21
	R5	16.42	20.85	62.72
	R6	5.06	13.78	81.16



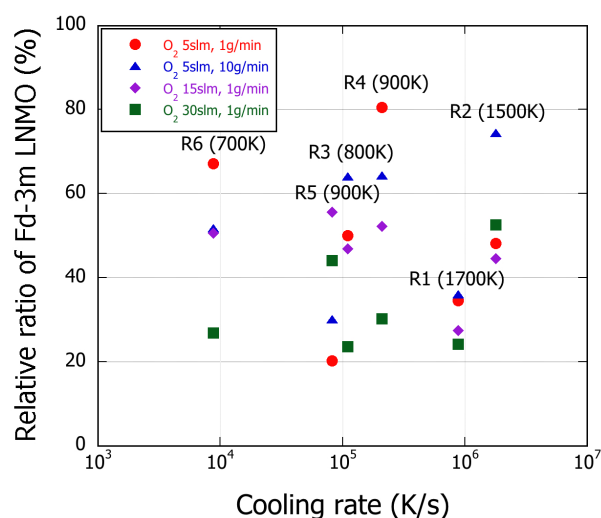


Fig. 4-10 Relative ratio of Fd-3m LNMO for each collection region under different condition along with cooling rate.

Table 4-5 Partial pressure of O<sub>2</sub> for each plasma condition.

Conditions	$P_{O_2}$ (Torr)
O <sub>2</sub> 5 slm, 1 g/min	11.3
O <sub>2</sub> 5 slm, 10 g/min	16.1
O <sub>2</sub> 15 slm, 1 g/min	31.2
O <sub>2</sub> 30 slm, 1 g/min	57.6

Table 4-6 Relative ratio of each cation estimated from Rietveld analysis and collected powder weight.

Conditions	Li (at.%)	Ni (at.%)	Mn (at.%)
Raw powder mixture	33.3	16.7	50.0
O <sub>2</sub> 5 slm, 1 g/min	34.2	10.4	55.3
O <sub>2</sub> 5 slm, 10 g/min	34.5	9.77	55.7
O <sub>2</sub> 15 slm, 1 g/min	33.3	6.90	59.8
O <sub>2</sub> 30 slm, 1 g/min	33.3	5.65	61.0

とで P4<sub>3</sub>32 構造の形成が促進されたと考えられる。

Fig. 4-10 に各捕集位置の冷却速度と、Rietveld 解析から算出した各条件で作製した Li-Ni-Mn-O ナノ粒子中の Fd-3m LNMO の割合を示す。各捕集位置における冷却速度と Fd-3m の生成量に大きな相関は見られなかった。そこで、各条件の酸素分圧に注目する。Table 4-5 に各条件における酸素分圧をまとめたものを示す。前述したとおり、1 g/min と 10 g/min では酸素分圧の影響は大きくないので、酸素流量を 5 slm, 15 slm, 30 slm と増加させたときには酸素分圧は大き

**Table 4-7 ICP-OES results of Li-Ni-Mn-O nanoparticles produced by PFE.**

Conditions	Position	Li	Ni	Mn
Initial composition	-	1	0.5	1.5
O <sub>2</sub> 5 slm, 1 g/min	R1	2.17	0.5	2.18
	R4	1.93	0.5	3.46
O <sub>2</sub> 30 slm, 1 g/min	R1	1.38	0.5	1.22
	R4	0.83	0.5	1.35

く変化することが見て取れる。更に、Fig. 4-10 から大凡の傾向として捕集位置によらず酸素分圧の増加に伴い Fd-3m LNMO 相の減少、つまり P4<sub>3</sub>32 LNMO の増加が確認できた。したがって、酸素分圧が LNMO の構造に大きな影響を与えることがうかがえる。

また、各条件で作製した試料について、回収された粉末量から算出したカチオン比を Table 4-6 に示す。混合時のカチオン比 Li:Ni:Mn=1:0.5:1.5 と比較すると全ての試料で Ni の割合が減少していることが確認できる。XRD からは結晶性のピークは確認されなかったものの、Ni 酸化物 (NiO, NiO<sub>2</sub> 等) のアモルファス相が生成している可能性が考えられる。

更に、酸素流量 5 slm 及び 30 slm で作製した Li-Ni-Mn-O ナノ粒子の R1, R4 で回収したものの ICP-OES 測定結果を Table 4-7 に示す。ただし、Ni 存在比を初期組成と揃えて 0.5 として表記している。原料粉末の初期組成と比較すると、O<sub>2</sub> 5 slm で作製した粒子は R1 については Ni, Mn と比較して Li リッチになっているため、LNMO 以外の相として XRD では確認できなかった Li 系のアモルファス相の存在が考えられる。一方、R4 回収粒子については LNMO:LMO のモル比が 1:0.9 のときのカチオン比が Li:Ni:Mn=1.9:0.5:3.3 と大凡一致したものの、Rietveld 解析から得られた相割合である LNMO:LMO=1:1.4 とはずれた値を示した。O<sub>2</sub> 30 slm で作製した粒子は、R1 回収粒子については 5 slm 条件と同様に Ni 及び Mn が損失しており、Li 系アモルファス相が形成していると考えられる。一方、R4 については比較的初期組成に近いものの、他の粒子とは逆に Li と Mn がレスになっているため、Ni 酸化物系のアモルファス相が形成していると考えられる。Rietveld 解析の結果を踏まえると、バックグラウンド強度が高かったことから、GOF 及び  $R_{wp}$  は大凡目標値である 1.3 及び 5% を下回ったものの、ICP-OES の結果からは、実際にはアモルファス相の形成が示唆される形となった。したがって、本実験で作製した Li-Ni-Mn-O ナノ粒子は捕集箇所ごとに各カチオンのアモルファス相の偏りが存在する可能性がうかがえる結果となった。

### 4.3.2 電池特性

Fig. 4-11 (a) に酸素流量を変えて作製した R4 回収 Li-Ni-Mn-O ナノ粒子の対称

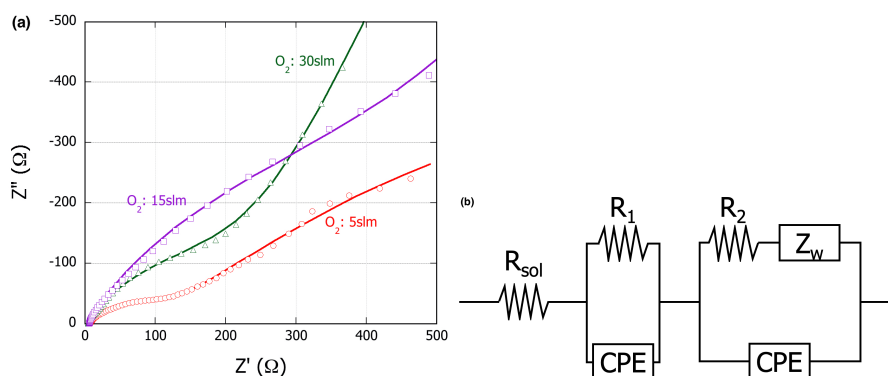


Fig. 4-11 (a) Impedance plots of Li-Ni-Mn-O nanoparticles collected at R4 with different O<sub>2</sub> flow condition measured at room temperature, and (b) equivalent circuit used for fitting.

Table 4-8 Impedance data estimated from equivalent circuit model for symmetric cell.

O <sub>2</sub> flow rate (slm)	R <sub>sol</sub> (Ω)	R <sub>1</sub> (Ω)	R <sub>2</sub> (Ω)
5	3.564	109.1	2.974
15	3.466	457.5	1.983
30	2.774	231.2	1.362

セルインピーダンス測定結果, (b)にはフィッティングに用いた等価回路を示す。また, Table 4-8 にフィッティングから算出された各抵抗値を示す。R<sub>1</sub>を粒内, R<sub>2</sub>を粒界と仮定すると, 酸素量 5 slm の条件で作製した粉末が最も小さい粒内抵抗を示し, 酸素量 15 slm で作製した試料は最も高い値を示した。R4で回収された粉末は Rietveld の結果, 全条件で LMO の割合が 50 at.%を超えているため,

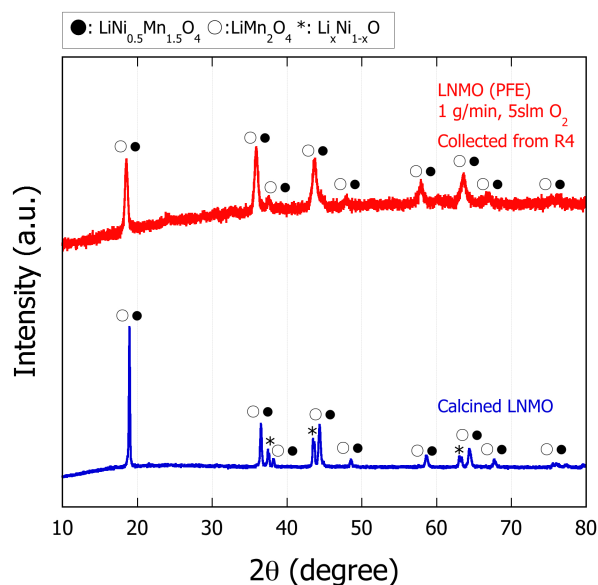
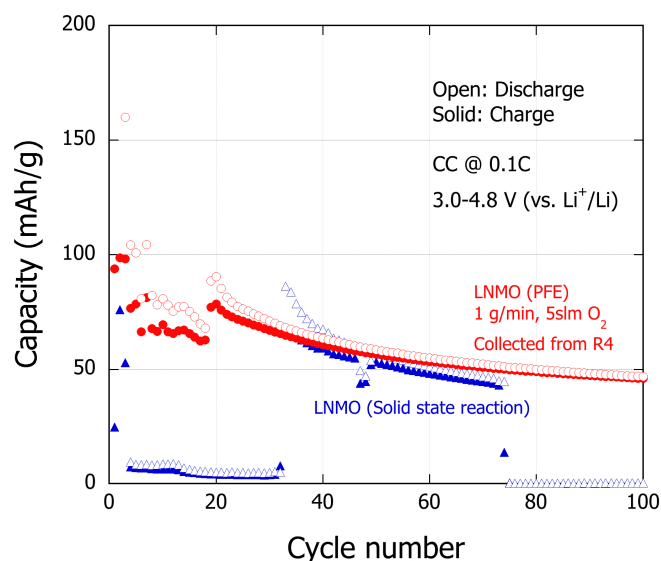


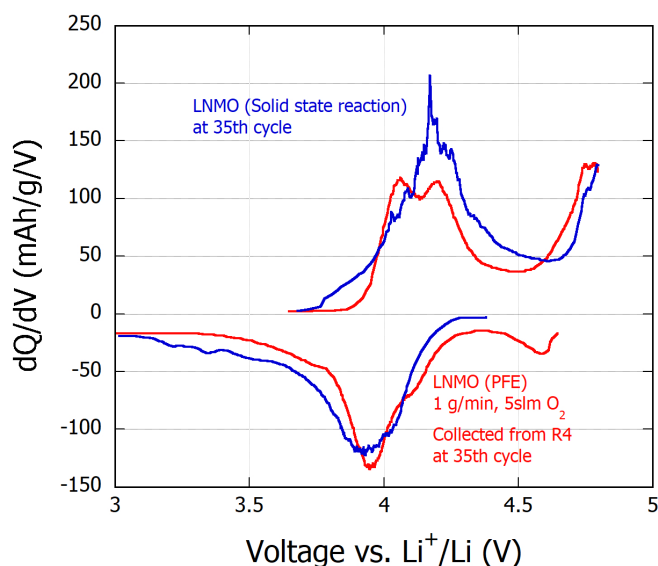
Fig. 4-12 XRD patterns of LNMO particles produced by PFE and solid-state reaction.



**Fig. 4-13 Cycle capacity of LNMO particles produced by PFE and solid-state reaction.**

抵抗に一番大きな影響を与えていると考えると、LNMO は LMO より高い導電性を示すことが確認されているため、3つの試料中 LMO 相割合が最も少ないものが抵抗が小さく、LMO 相割合が増加するにつれて抵抗が増加したと考えられる。また、酸素流量 5 slm の試料は Fd-3m の LNMO 相が多いことも相まって、他の試料と比較してもかなり小さい抵抗値を示していると推測される。

また、充放電試験の比較用として作製した LNMO 粉末と 5 slm で作製した LNMO ナノ粒子の R4 回収粉末の XRD 測定結果を Fig. 4-12 に示す。PFE 作製時と同様にスピネル相のピークが確認されたものの、固相反応法で作製した試料は  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  のピークが確認された。したがって、副生成物の形成を抑えることができるという点で PFE の優位性が確認できる。Fig. 4-13 に充放電試験の結果



**Fig. 4-14 dQ/dV profiles of LNMO particles produced by PFE and solid-state reaction.**

を示す。PFE で作製した粒子は 20 サイクル目付近までは不安定な挙動を示し、それ以降は比較的安定したものの、容量は 100 mAh/g と LNMO の理論容量 140 mAh/g よりもかなり低い値を示した。一方、固相反応法で作製した LNMO は 30 サイクル目付近まではほとんど容量を示さず、その後 80 サイクル目付近までは容量が出たものの、その後再び容量は 0 になった。Fig. 4-14 に 35 サイクル目における  $dQ/dV$  グラフを示す。PFE 作製粉末は、放電時には 4.2 V 付近に 2 つに分かれたピークが確認され、これは LMO に起因すると考えられる。固相反応法で作製した試料も 4.2 V 付近にピークがあることから LMO が同時に生成し、反応していると考えられる。一方、4.8 V 付近では両試料に共通してピークが確認されることから、LNMO が電池反応に寄与していることがうかがえる。また、充電時には共に 4 V 弱にピークがあることから、LMO が反応していると考えられる。以上の結果を踏まえると、一般的に用いられる固相反応法で作製したセルも正常に反応しなかったことから、セル作製の手順を見直す必要があると考えられる。また、PFE 作製粉末についてはアモルファス相の存在も示唆されたため、電池反応の不安定性に影響を与えた可能性も考えられる。

## 4.4 Li-Ni-Mn-O 系共凝縮過程の検討

### 4.4.1 平衡化学種計算

第 3 章と同様に、Li-Ni-Mn-O 系共凝縮過程を明らかにするために、プラズマプロセス中における平衡組成を検討する。Fig. 4-15 に  $O_2$  流量 5 slm, 粉末供給量 1 g/min の条件における平衡化学種計算結果を示す。ただし、LNMO, LMO,  $LiMnO_2$  については熱力学データの報告が無いため、計算には含まれていない。

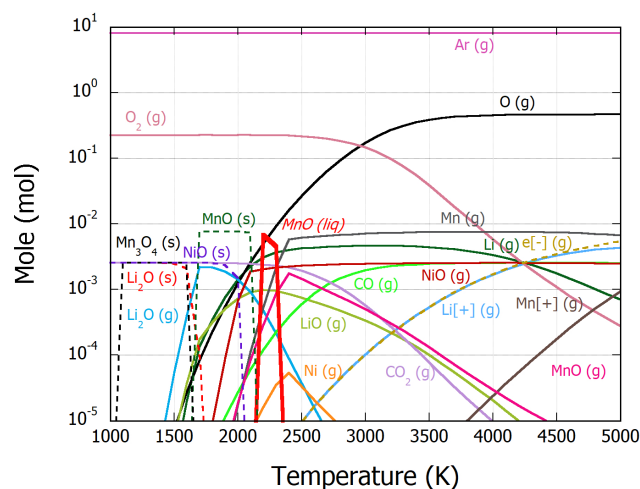


Fig. 4-15 Calculated equilibrium chemistries in the Ar-Li-Ni-Mn-O-C system under the condition with 5 slm  $O_2$ .

冷却過程において、凝縮相として  $\text{MnO (l)}$  が 2400 K で初めに凝縮し始め、その後  $\text{MnO (s)}$ ,  $\text{NiO (s)}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{(s)}$ ,  $\text{Li}_2\text{O (s)}$  などの凝縮相が生成することが推定された。

#### 4.4.2 反応パスの同定

Sone らは PFE プロセスにおける LMO の生成過程として、 $\text{MnO (l)}$  を核とした反応機構を提案したため、本研究における共凝縮過程でも同様の機構が考えられるが、気相同士の反応等の可能性を探るために、 $\text{Ar-O}_2$  プラズマの代わりに  $\text{Ar-}$

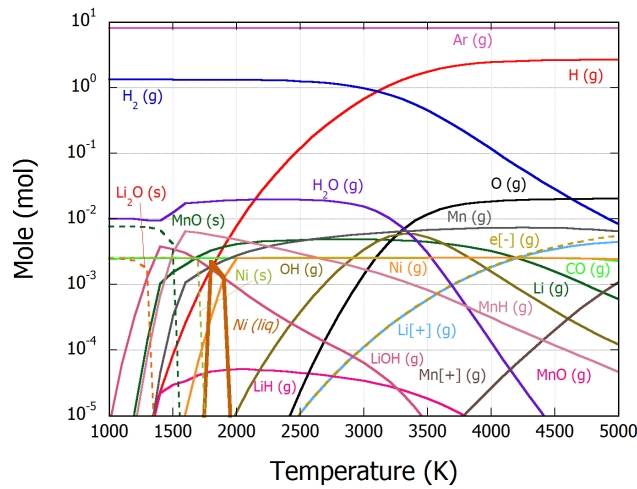


Fig. 4-16 Calculated equilibrium chemistries in the Ar-H-Li-Ni-Mn-O-C system under the Ar-H<sub>2</sub> plasma condition.

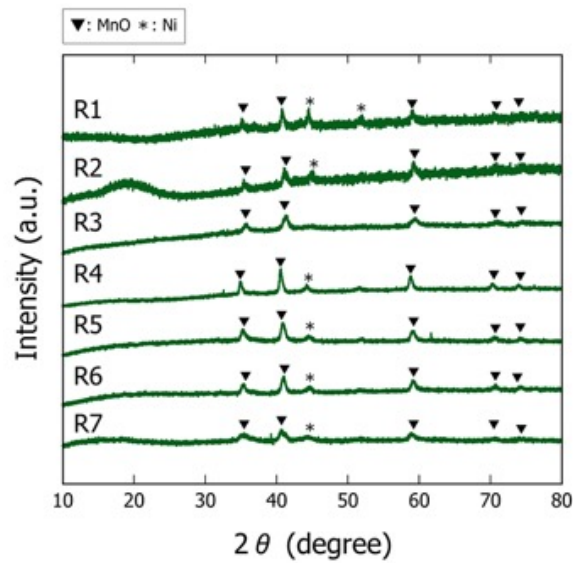
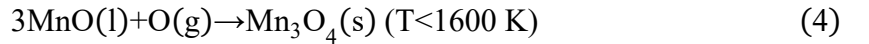
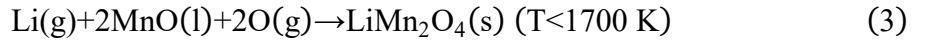
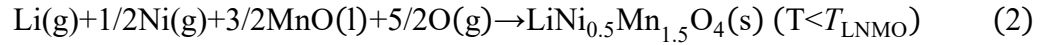
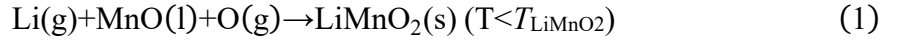


Fig. 4-17 XRD spectra of Li-Ni-Mn-O nanoparticles produced under Ar-H<sub>2</sub> plasma condition.

H<sub>2</sub> プラズマを用いた実験を行なった。

実験条件は O<sub>2</sub> の代わりに H<sub>2</sub> を 30 slm 導入し、粉末供給量を 1 g/min に設定した。同条件下における平衡化学種計算結果を Fig. 4-16 に示す。Ar-H<sub>2</sub> プラズマでは MnO (l) は生成せず、Ni (l) や Ni (s)、MnO (s)、Li<sub>2</sub>O (s) などの凝縮相が確認された。Ar-H<sub>2</sub> プラズマで作製した Li-Ni-Mn-O ナノ粒子の XRD 測定結果を Fig. 4-17 に示す。全ての捕集箇所スピネル化合物のピークは見られず、MnO と Ni に相当する結晶性のピークのみが確認された。また、Li 系の結晶性ピークは確認できなかったものの、一部でなだらかなピークが確認できるため、Li はアモルファス相として存在する可能性がうかがえる。したがって、Li-Ni-Mn-O 系において MnO(l) を核とした反応機構であることが示唆された。

以上より、3.4.2 項で設定した仮定をもとに、Li-Ni-Mn-O 系の反応パスは以下の反応が考えられる。



ただし、LMO の生成温度に関しては報告されている融点を生成開始温度と仮定した[43]。

これらの反応パスを 3.4.3 項と同様にパラメトリック回帰により定量化を行った。主要反応パスを n (n=1-4) としたとき、各反応速度定数  $k_n$  の頻度因子  $k_n^0$ 、活性化エネルギー  $E_n$ 、LiMnO<sub>2</sub> 及び LNMO の生成温度  $T_{\text{LiMnO}_2}$ 、 $T_{\text{LNMO}}$ 、計 10 個の未知数を用いて、7 個の相のモル濃度の時間変化  $dc_i^j/dt$  をアレニウス型の式として以下のように与える。

$$\begin{aligned} \frac{dc_{1(\text{MnO})}^j}{dt} = & -c_{1(\text{MnO})}^j c_{6(\text{Li})}^j k_1^0 \left( -\frac{E_1}{k_B T} \right) - 3/2 c_{1(\text{MnO})}^j c_{5(\text{Ni})}^j c_{6(\text{Li})}^j k_2^0 \left( -\frac{E_2}{k_B T} \right) \\ & - 2c_{1(\text{MnO})}^j c_{6(\text{Li})}^j k_3^0 \left( -\frac{E_3}{k_B T} \right) - 3c_{1(\text{MnO})}^j k_4^0 \left( -\frac{E_4}{k_B T} \right) \end{aligned} \quad (4-1)$$

$$\frac{dc_{2(\text{LiMnO}_2)}^j}{dt} = c_{1(\text{MnO})}^j c_{6(\text{Li})}^j k_1^0 \left( -\frac{E_1}{k_B T} \right) \quad (4-2)$$

$$\frac{dc_{3(\text{LMO})}^j}{dt} = c_{1(\text{MnO})}^j c_{6(\text{Li})}^j k_3^0 \left( -\frac{E_3}{k_B T} \right) \quad (4-3)$$

$$\frac{dc_{4(\text{LNMO})}^j}{dt} = c_{1(\text{MnO})}^j c_{5(\text{Ni})}^j c_{6(\text{Li})}^j k_4^0 \left( -\frac{E_4}{k_B T} \right) \quad (4-4)$$

$$\frac{dc_{5(\text{Ni})}^j}{dt} = 1/2 c_{1(\text{MnO})}^j c_{5(\text{Ni})}^j c_{6(\text{Li})}^j k_4^0 \left( -\frac{E_4}{k_B T} \right) \quad (4-5)$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_{6(\text{Li})}^j}{dt} = & -c_{1(\text{MnO})}^j c_{6(\text{Li})}^j k_1^0 \left( -\frac{E_1}{k_B T} \right) - c_{1(\text{MnO})}^j c_{5(\text{Ni})}^j c_{6(\text{Li})}^j k_2^0 \left( -\frac{E_2}{k_B T} \right) \\ & - c_{1(\text{MnO})}^j c_{6(\text{Li})}^j k_3^0 \left( -\frac{E_3}{k_B T} \right) \end{aligned} \quad (4-6)$$

$$\frac{dc_{7(\text{Mn}_3\text{O}_4)}^j}{dt} = 3c_{1(\text{MnO})}^j k_4^0 \left( -\frac{E_4}{k_B T} \right) \quad (4-7)$$

ただし、 $i$  ( $i=1-7$ )は反応パスに含まれる相の数、 $j$  ( $j=1-6$ )は捕集位置の番号、 $c_i^j$ は反応相  $i$  の捕集位置  $j$  におけるモル分率である。計算を行う上での仮定や、冷却履歴、初期濃度、計算の手順等の詳細については 3.4.3 項を参照されたい。また、本計算でも  $\text{O}(\text{g})$ は多量にあるものと仮定し、濃度変化は無視できると仮定する。

反応速度式から得られるプロセス終了時の各相のモル分率  $c_i^j$  と、Rietveld 解析から実験的に得られた各相のモル分率  $c_{i,\text{ex}}^j$  の差の総和が最小になるように最適化を行う。したがって、目的関数は式(4-12)のように表される。

$$\min \sum_j \sum_i |c_{i,\text{ex}}^j - c_i^j| \quad (4-8)$$

ただし、制約条件として、各流線上の末端までに  $\text{MnO}(\text{l})$ ,  $\text{Ni}(\text{g})$ ,  $\text{Li}(\text{g})$ は全て

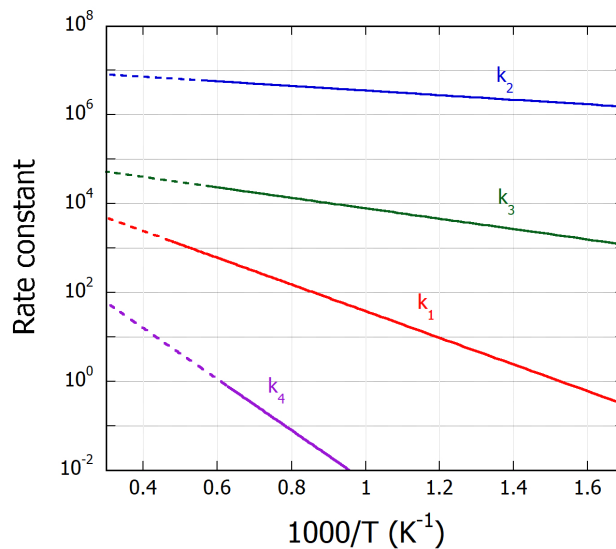


Fig. 4-18 Temperature dependence of rate constants estimated by NLP.

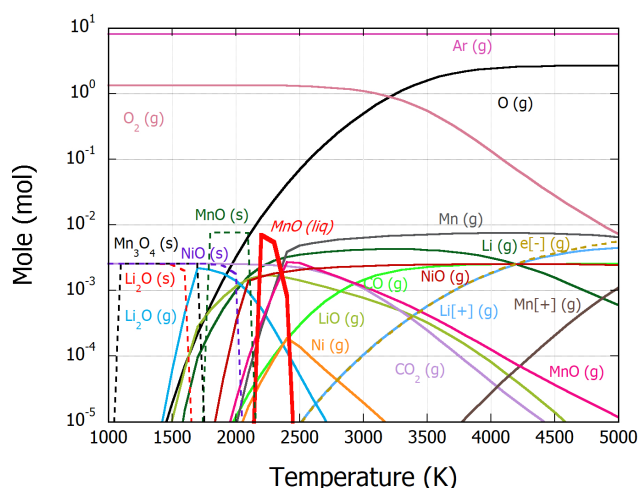


**Table 4-9 Pre-factor and activation energy of each reaction, and the formation temperature of LiMnO<sub>2</sub> and LNMO estimated by NLP.**

Parameters	Values
$k_1^0$ (L/(mol · s))	$3.86 \times 10^4$
$k_2^0$ (L <sup>2</sup> /(mol <sup>2</sup> · s))	$1.15 \times 10^7$
$k_3^0$ (L/(mol · s))	$1.17 \times 10^5$
$k_4^0$ (1/s)	$3.19 \times 10^3$
$E_1$ (eV)	0.596
$E_2$ (eV)	0.102
$E_3$ (eV)	0.232
$E_4$ (eV)	1.14
$T_{\text{LiMnO}_2}$ (K)	2106
$T_{\text{LNMO}}$ (K)	1745

消費されるものと設定した。

酸素流量 5 slm, 粉末供給量 1 g/min で作製された Li-Ni-Mn-O ナノ粒子の実験結果をテストデータとして用い, 実際に算出された各パラメータの値を Table 4-9 に, 各反応の反応速度定数の温度依存を Fig. 4-18 示す。LiMnO<sub>2</sub> の生成温度及び LNMO の生成温度がそれぞれ  $T_{\text{LiMnO}_2}=2106$  K,  $T_{\text{LNMO}}=1745$  K と見積もられた。したがって, 2100 K 付近での冷却速度を高めることで反応(4-1)を省略し LiMnO<sub>2</sub> の生成を抑制し, 1600 K 付近での冷却速度を高めることで Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の生成を抑えつつ, 1745 K で生成した LNMO の急冷による Fd-3m 構造の形成が期待できる。また, 酸素流量を増やすことでスピネル単相化が進んだが, 平衡化学種計算を



**Fig. 4-19 Calculated equilibrium chemistries in the Ar-Li-Ni-Mn-O-C system under the condition with 30 slm O<sub>2</sub>.**

もとに検討する。酸素流量を 30 slm まで増加させた時の平衡化学種計算結果を Fig. 4-19 に示す。酸素流量 5 slm 条件下で計算した Fig. 4-15 と比較して、生成する凝縮相は同じだが、MnO (l)の存在温度範囲が僅かに広がっていることが確認できる。一方、MnO (s)の存在温度範囲は酸素流量を増やすことで僅かに狭まっている。したがって、MnO (l)がスピネル相の形成に、MnO (s)が層状 LiMnO<sub>2</sub>の形成に影響していると考えられる。

以上の考察を踏まえると、高サイクル特性が望める Fd-3m 構造 LNMO の単相化への最適プロセスとして、副生成物が生成しうる温度帯 (LiMnO<sub>2</sub>: ~2100 K, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: ~1600 K)で急冷しつつ、酸素流量を上げてスピネル相の割合を高める必要があると考えられる。

## 4.5 まとめ

本章では、PFE による混合原料粉末を用いた LNMO ナノ粒子の作製を実証し、PFE プロセス内における基本的な共凝縮過程を解明した。PFE 特有の急冷凝縮を利用することで、良好なサイクル特性が報告されている Fd-3m 構造の LNMO ナノ粒子の作製に成功した。更に、酸素流量を増加させることでスピネル単相化が促進され、LMO 及び LNMO のスピネル化合物は MnO (l)を核とした反応機構によって進むことを提示し、反応パスの定量化により最適プロセスへの指針を提示した。

## 参考文献

- [1] R. Kanno, “Structural aspects of materials for lithium battery electrodes,” *GS Yuasa Tech. Rep.*, vol. 3, no. 1, pp. 1–11, 2006.
- [2] Z. Chen, Z. Lu, and J. R. Dahn, “Staging phase transitions in Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, no. 12, p. A1604, 2002, doi: 10.1149/1.1519850.
- [3] M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, and J. B. Goodenough, “Lithium insertion into manganese spinels,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 18, no. 4, pp. 461–472, 1983, doi: 10.1016/0025-5408(83)90138-1.
- [4] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, “Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 4, pp. 1188–1194, 1997.
- [5] B. Kang and G. Ceder, “Battery materials for ultrafast charging and discharging,” *Nature*, vol. 458, no. 7235, pp. 190–193, 2009, doi: 10.1038/nature07853.
- [6] M. J. Lee, S. Lee, P. Oh, Y. Kim, and J. Cho, “High performance LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode materials grown with epitaxial layered nanostructure for Li-Ion

- batteries,” *Nano Lett.*, vol. 14, no. 2, pp. 993–999, 2014, doi: 10.1021/nl404430e.
- [7] K. R. Ragavendran *et al.*, “On the theory of high rate capability of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  with some preferred orientations: Insights from the crystal shape algorithm,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 6, pp. 2553–2560, 2014, doi: 10.1039/c3cp54439g.
- [8] S. Li, D. Lei, Y. Xue, S. Geng, and X. Cui, “One-step solid-state synthesis of nanosized  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode material with power properties,” *Ionics (Kiel)*, vol. 23, no. 8, pp. 1979–1984, 2017, doi: 10.1007/s11581-017-2060-7.
- [9] R. J. Gummow, A. de Kock, and M. M. Thackeray, “Improved capacity retention in rechargeable 4 V lithium/lithium-manganese oxide (spinel) cells,” *Solid State Ionics*, vol. 69, no. 1, pp. 59–67, 1994, doi: 10.1016/0167-2738(94)90450-2.
- [10] M. M. Thackeray, “Spinel electrodes from the Li-Mn-O system for rechargeable lithium battery applications,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, no. 2, pp. 363–366, 1992, doi: 10.1149/1.2069222.
- [11] H. Şahan, H. Göktepe, Ş. Patat, and A. Ülgen, “The effect of LBO coating method on electrochemical performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode material,” *Solid State Ionics*, vol. 178, no. 35–36, pp. 1837–1842, 2008, doi: 10.1016/j.ssi.2007.11.024.
- [12] M. Xiang *et al.*, “Study on the electrochemical performance of high-cycle  $\text{LiMg}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  cathode material prepared by a solid-state combustion synthesis,” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 7 PART B, pp. 10839–10845, 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.03.077.
- [13] M. Xiang, C. W. Su, L. Feng, M. Yuan, and J. Guo, “Rapid synthesis of high-cycling performance  $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x \leq 0.20$ ) cathode materials by a low-temperature solid-state combustion method,” *Electrochim. Acta*, vol. 125, pp. 524–529, 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.01.147.
- [14] L. Zhao, E. Han, L. Zhu, and Y. Li, “The optimized preparation and electrochemical properties of  $\text{LiMn}_{1.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -coated  $\text{LiMn}_{1.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$ ,” *Ionics (Kiel)*, vol. 20, no. 8, pp. 1193–1200, 2014, doi: 10.1007/s11581-014-1156-6.
- [15] M. Michalska *et al.*, “Improved electrochemical performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode material by Ce doping,” *Electrochim. Acta*, vol. 276, pp. 37–46, 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.04.165.
- [16] J. Xiao *et al.*, “High-performance  $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel controlled by  $\text{Mn}^{3+}$  concentration and site disorder,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 16, pp. 2109–2116, 2012, doi: 10.1002/adma.201104767.
- [17] L. Zhou, D. Zhao, and X. Lou, “ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  hollow structures as high-

- performance cathodes for lithium-ion batteries,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 51, no. 1, pp. 239–241, 2012, doi: 10.1002/anie.201106998.
- [18] Z. Han, X. Jia, H. Zhan, and Y. Zhou, “LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> composite with improved electrochemical property,” *Electrochim. Acta*, vol. 114, pp. 772–778, 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.10.078.
- [19] A. Manthiram, K. Chemelewski, and E. S. Lee, “A perspective on the high-voltage LiMn<sub>1.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> spinel cathode for lithium-ion batteries,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 4, pp. 1339–1350, 2014, doi: 10.1039/c3ee42981d.
- [20] E. Zhao *et al.*, “Rapid hydrothermal and post-calcination synthesis of well-shaped LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> cathode materials for lithium ion batteries,” *J. Alloys Compd.*, vol. 695, pp. 3393–3401, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.12.022.
- [21] Y. Ma, L. Wang, X. Zuo, and J. Nan, “Co-precipitation spray-drying synthesis and electrochemical performance of stabilized LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> cathode materials,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 22, pp. 1963–1969, 2018.
- [22] Y. K. Sun and S. H. Jin, “Synthesis and electrochemical characteristics of spinel phase LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-based cathode materials for lithium polymer batteries,” *J. Mater. Chem.*, vol. 8, no. 11, pp. 2399–2404, 1998, doi: 10.1039/a804483j.
- [23] Y. K. Sun and Y. S. Jeon, “Overcoming Jahn-Teller distortion of oxysulfide spinel materials for lithium secondary batteries,” *J. Mater. Chem.*, vol. 9, no. 12, pp. 3147–3150, 1999, doi: 10.1039/a906811b.
- [24] F. X. Wang *et al.*, “Spinel LiNi<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> as cathode material for aqueous rechargeable lithium batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 93, pp. 301–306, 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.01.106.
- [25] K. Ariyoshi, Y. Iwakoshi, N. Nakayama, and T. Ohzuku, “Topotactic two-phase reactions of Li[Ni<sub>1/2</sub>Mn<sub>3/2</sub>]O<sub>4</sub> (P4332) in nonaqueous lithium cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 2, p. A296, 2004, doi: 10.1149/1.1639162.
- [26] L. Wang, H. Li, X. Huang, and E. Baudrin, “A comparative study of Fd-3m and P4<sub>3</sub>32 ‘LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>,’” *Solid State Ionics*, vol. 193, no. 1, pp. 32–38, 2011, doi: 10.1016/j.ssi.2011.04.007.
- [27] J. Yang, X. Han, X. Zhang, F. Cheng, and J. Chen, “Spinel LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> cathode for rechargeable lithium ion batteries: Nano vs micro, ordered phase (P4<sub>3</sub>32) vs disordered phase (Fd3̄m),” *Nano Res.*, vol. 6, no. 9, pp. 679–687, 2013, doi: 10.1007/s12274-013-0343-5.
- [28] Y. Chen, Y. Sun, and X. Huang, “Origin of the Ni/Mn ordering in high-voltage spinel LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>: The role of oxygen vacancies and cation doping,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 115, pp. 109–116, 2016, doi: 10.1016/j.commatsci.2016.01.005.
- [29] S. Feng, X. Kong, H. Sun, B. Wang, T. Luo, and G. Liu, “Effect of Zr doping on

- LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> with ordered or disordered structures,” *J. Alloys Compd.*, vol. 749, pp. 1009–1018, 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.03.177.
- [30] B. Aktekin *et al.*, “How Mn/Ni ordering controls electrochemical performance in high-voltage spinel LiNi<sub>0.44</sub>Mn<sub>1.56</sub>O<sub>4</sub> with fixed oxygen content,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, no. 6, pp. 6001–6013, 2020, doi: 10.1021/acsaem.0c01075.
- [31] M. Hu, X. Pang, and Z. Zhou, “Review Recent progress in high-voltage lithium ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 237, pp. 229–242, 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.024.
- [32] J.-H. Kim, S.-T. Myung, C. S. Yoon, S. G. Kang, and Y.-K. Sun, “Comparative study of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4-δ</sub> and LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> cathodes having two crystallographic structures: Fd-3m and P4<sub>3</sub>32,” *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 5, pp. 906–914, 2004, doi: 10.1021/cm035050s.
- [33] D. Liu *et al.*, “Synthesis of pure phase disordered LiMn<sub>1.45</sub>Cr<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.45</sub>O<sub>4</sub> by a post-annealing method,” *J. Power Sources*, vol. 217, pp. 400–406, 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.06.063.
- [34] Y. C. Jin *et al.*, “Fabrication of high power LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> battery cathodes by nanostructuring of electrode materials,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 19, no. 30, pp. 16231–16239, 2013, doi: 10.1016/j.jiec.2012.12.019.
- [35] J. H. Kim, Y. J. Hong, B. K. Park, and Y. C. Kang, “Nano-sized LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> cathode powders with good electrochemical properties prepared by high temperature flame spray pyrolysis,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 19, no. 4, pp. 1204–1208, 2013, doi: 10.1016/j.jiec.2012.12.019.
- [36] H. B. Lin *et al.*, “LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Synthesis with synergistic effect of polyvinylpyrrolidone and ethylene glycol and performance as cathode of lithium ion battery,” *J. Power Sources*, vol. 257, pp. 37–44, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.089.
- [37] L. Xue, X. Li, Y. Liao, L. Xing, M. Xu, and W. Li, “Effect of particle size on rate capability and cyclic stability of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> cathode for high-voltage lithium ion battery,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 19, no. 2, pp. 569–576, 2014, doi: 10.1007/s10008-014-2635-4.
- [38] H. M. Cho, M. V. Chen, A. C. MacRae, and Y. S. Meng, “Effect of surface modification on nano-structured LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> spinel materials,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 30, pp. 16231–16239, 2015, doi: 10.1021/acsami.5b01392.
- [39] M. A. Kiani, M. S. Rahmanifar, M. F. El-Kady, R. B. Kaner, and M. F. Mousavi, “Fabrication of high power LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> battery cathodes by nanostructuring of

- electrode materials,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 62, pp. 50433–50439, 2015, doi: 10.1039/c5ra08170j.
- [40] H. Sone, T. Kageyama, M. Tanaka, D. Okamoto, and T. Watanabe, “Induction thermal plasma synthesis of lithium oxide composite nanoparticles with a spinel structure,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 7S2, p. 07LE04, 2016, doi: 10.7567/JJAP.55.07LE04.
- [41] M. Tanaka, T. Kageyama, H. Sone, S. Yoshida, D. Okamoto, and T. Watanabe, “Synthesis of lithium metal oxide nanoparticles by induction thermal plasmas,” *Nanomaterials*, vol. 6, no. 4, p. 60, 2016, doi: 10.3390/nano6040060.
- [42] H. S. Fang, Z. X. Wang, X. H. Li, H. J. Guo, and W. J. Peng, “Exploration of high capacity  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  synthesized by solid-state reaction,” *J. Power Sources*, vol. 153, no. 1, pp. 174–176, 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.179.
- [43] R. S. Ledwaba, M. G. Matshaba, and P. E. Ngoepe, “Molecular dynamics simulations of spinels:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  at high temperatures,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 80, no. 1, pp. 1–6, 2015, doi: 10.1088/1757-899X/80/1/012024.

## 第5章 プラズマプレー法の電池材料製造への適用性

以上の結果を踏まえて、PFE プロセスを用いた電池材料のナノ粒子作製とその共凝縮過程の理解からプラズマプレー法の、他の電池材料製造への適用可能性について検討する。Fig. 5-1 に PFE プロセス内の共凝縮パスを模式図で示す。投入された原料粉末は高温のプラズマ内で蒸発・分解された後に冷却されることで共凝縮過程を経る。ここでは、共凝縮過程は大別して2種類のパスを考える。ひとつは、蒸発・分解した材料が混合し、フリーズインされるような形で急速冷却されることで構造化、単相化が進む“PVD-like”のパス、もう一方は、分解された材料から生成した分子やラジカルが冷却過程に沿って逐次的に反応が進むことで、副生成物と共に最終的な生成物が得られる“CVD-like”のパスの2種類である。

これらの2種のパスのうち、どちらを経ることで最終的な生成物が得られるかは、電池材料作製において非常に重要な意味を持つ。そこで、その適用性の検討方法について考える。

第一に、投入される材料系の特性が関係すると考えられる。多元系の材料系において、高温環境下の相関係や安定相の反応性、熱力学的特性が明らかになっている系であれば、PVD-like パスを通ることで単相形成が可能か、CVD-like パスを通ることで副生成物が形成するかどうかの判断材料になり得る。一方で、本研究で扱ったLi-La-Zr-O系及びLi-Ni-Mn-O系などの高温における相平衡関係や熱力学的特性などが未知の系についても、パラメトリック回帰手法を用いることで限られた実験回数で安定相の生成温度や共凝縮過程をある程度は予測し得る

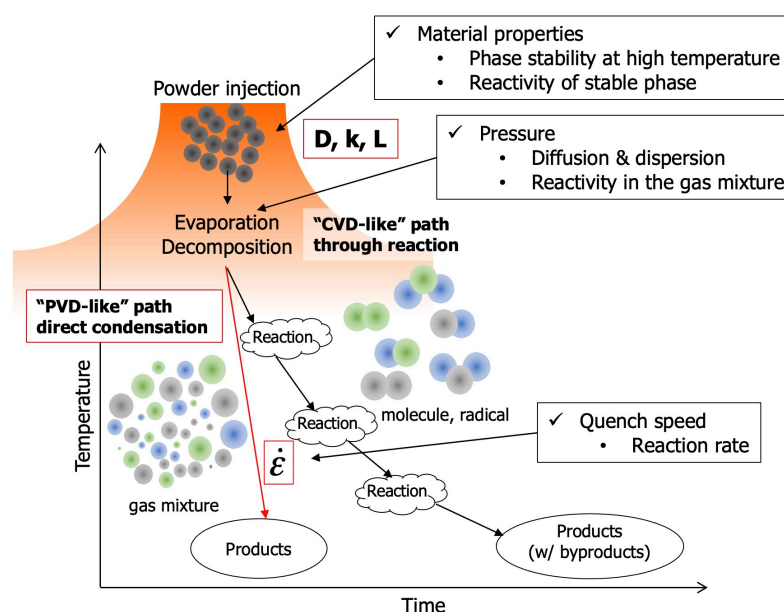


Fig. 5-1 Co-condensation path within the PFE process.

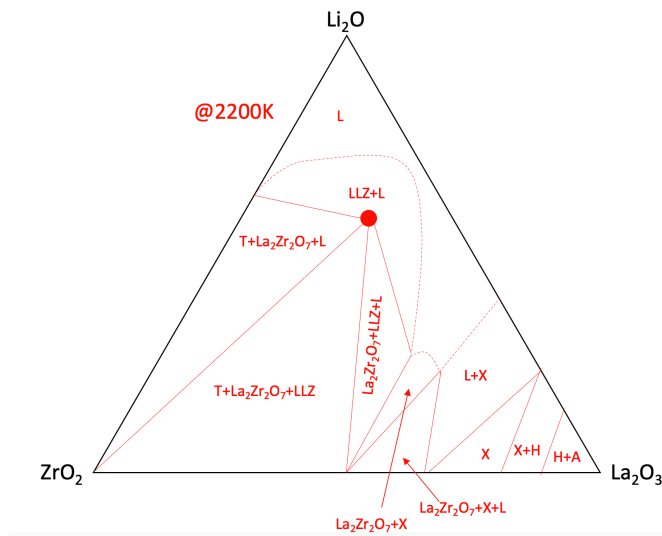
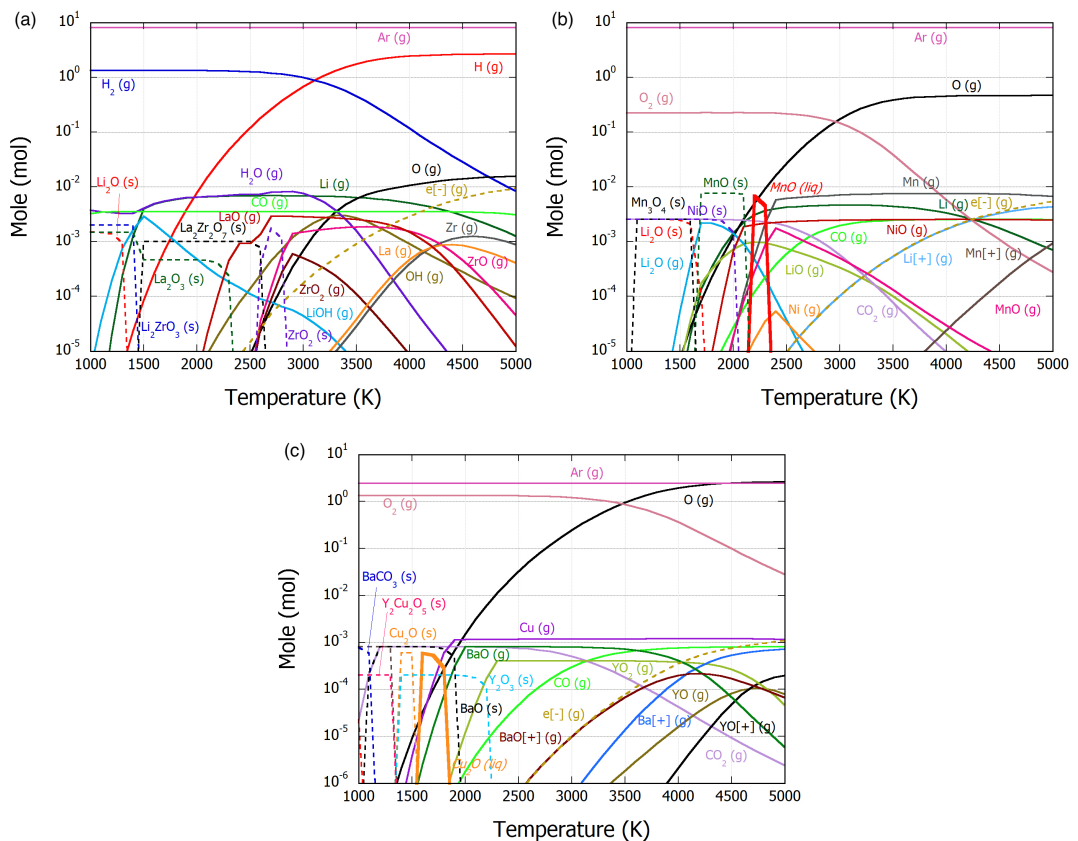


Fig. 5-2 Estimated quasi-ternary phase diagram in the Li-La-Zr-O system at 2200 K.

ことを明らかにした。また、Li-La-Zr-O 系については今回の PFE では目的物質である LLZ の単相は得られなかったが、現状分かり得る範囲でこの理由を推測する。既に報告されている LaO-ZrO 系及び LiO-ZrO 系の状態図(Fig. 3-5)より推測した、LLZ の生成温度と推算される 2200 K における Li-La-Zr-O 擬 3 元系状態図を Fig. 5-2 に示す。LiO-LaO 系については擬 2 元系状態図が報告されていないため断定はできないものの、LLZ の近傍には液相領域が広がると考えられる。したがって、PFE プロセス内の冷却過程において、LLZ 形成に際しては近傍の液相の存在が副生成物の生成を促進している可能性が示唆された。

また、第 3 章及び第 4 章で計算を行った平衡化学種計算結果も共凝縮過程の理解には重要な指標となり得る。Fig. 5-3 には、本研究で実験を行った Li-La-Zr-O 系及び Li-Ni-Mn-O 系と、Terashima らにより同様のプラズマスプレー法で超伝導材料である単相 Y-Ba-Cu-O (YBCO)の成膜が確認された報告の実験条件における平衡化学種計算の結果を示す[1]。ただし、LLZ, LNMO, LMO,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{Y}_2\text{BaCuO}$  などの一部の凝縮相については熱力学データが無いため、計算結果としては含まれていない。まず、全ての系において、投入粉体原料が蒸発・分解することは共通している。一方で、冷却過程において初めに生成する凝縮相に注目すると、Li-La-Zr-O 系では 2800 K で  $\text{ZrO}_2(\text{s})$ , Li-Ni-Mn-O 系では 2400 K で  $\text{MnO}(\text{l})$ , Y-Ba-Cu-O 系では  $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{s})$  が 2200 K で形成することが確認できる。すなわち、Li-La-Zr-O 系は他の 2 つの系と比較してより高温で凝縮相が生成することがわかる。したがって、高温で凝縮相が生成する Li-La-Zr-O 系では、高温部で気相同士が反応する時間が短くなるために PVD-like なパスを辿りにくくなる可能性がある。一方、Li-Ni-Mn-O 系では Li-La-Zr-O 系と比較すると副生成物の形成は少なかったものの、目標物質の LNMO 以外に LMO や XRD では検出できな





**Fig. 5-3** Calculated equilibrium chemistries in the (a) Ar-H-Li-La-Zr-O-C system, (b) Ar-Li-Ni-Mn-O-C system, and (c) Ar-Y-Ba-Cu-O-C system.

いアモルファス相の存在がうかがえる結果となった。したがって、Li-La-Zr-O系よりは凝縮相の生成温度が低いことから、PVD-like パスを通りやすい可能性はうかがえるものの、主にはCVD-like パスを通った凝縮過程が考えられる。一方で、実際にPVD-like パスが報告されているY-Ba-Cu-O系については基板への堆積であるため、本研究のようなインフライトにおける冷却より高速で冷却される可能性があり、更に凝縮相の生成温度も低いため、PVD-like パスからYBCOの単相が得られたと推測される。

更に、第3章でも述べたように、主要反応パスの中にPVD-likeと考えられるLi(g), LaO(g), ZrO<sub>2</sub>(s)からLLZが直接生成するパスを追加して計算を行ったところ、反応速度が他の反応と比べて最小でも8桁近く小さかったため、主要パスから除外されたこともLi-La-Zr-O系ではLLZを生成するPVD-likeパスは辿りづらいことがうかがえる。また、Li-Ni-Mn-O系については、逐次的な反応ではないものの副生成物の形成が確認されたためCVD-likeパスを通ったと考えられるが、冷却速度を大きくすることで高温蒸気がフリーズインされLNMOの単相形成が近づく可能性はある。

また、実験パラメータの設定も重要な指標になると考えられる。全圧はプラズ

マ内で蒸発・分解した材料の空間的な拡散や分散及び反応性に、また冷却速度は生成相の反応性や安定性に影響を与え得る。したがって、実験パラメータによって構造や生成相が変化し得るため、各種パラメータの適切な設定が重要になる。更に、プラズマスプレー法ではプラズマガスとして用いるガス種の選択も重要である。第4章で確認したように、酸素プラズマと水素プラズマでは共凝縮過程が大きく変化することも考えられるため、平衡化学種計算や材料系の特性と踏まえて適切なガス種を選択する必要がある。

更に、各材料系の PFE プロセスへの適用可能性を実験的に探る手法として、プラズマ内における四重極型質量分析系 (quadrupole mass analyzer; QMS) の利用が考えられる。QMS によりプラズマ内の各ガス種の濃度を分析し初期組成と比較すれば、材料系ごとの PFE プロセスにおける可能性を検討するにあたって定量的な指標になり得る。

一方で、実際に、PFE プロセスを用いた多元系材料として、 $\text{LiFePO}_4$ [2] や  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ [3],  $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$  及び  $\text{Li}_{2.7}\text{Si}_{0.7}\text{P}_{0.3}\text{O}_{3.17}\text{N}_{0.22}$  (LiSiPON)[4] などの電池材料の作製が報告されている。また、電池材料以外にも Nb-Al, Nb-Si, Si-V などの様々な合金粒子[5], [6] や、熱遮蔽コーティング用イットリア安定化ジルコニア (YSZ) の堆積[7], [8], 超伝導材料 Y-Ba-Cu-O 膜の堆積[1], [9], [10] などとも報告されているため、これらの報告も重要な指標になる。また、今回は共凝縮過程を推測する際に、主に核生成や粒成長、アレニウス型で規定した反応速度等を計算に用いたが、将来的には本研究で明らかにした材料系や既に報告されている多元系材料などのデータの蓄積を利用することで、ノンパラメトリック回帰手法による未知の材料系における電池材料のプラズマスプレー法の適用可能性を機械学習的に探ることもできると考えられる。

## 参考文献

- [1] K. Terashima, K. Eguchi, T. Yoshida, and K. Akashi, "Preparation of superconducting Y-Ba-Cu-O films by a reactive plasma evaporation method," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 52, no. 15, pp. 1274–1276, 1988, doi: 10.1063/1.99679.
- [2] K. Major, J. Veilleux, and G. Brisard, "Lithium iron phosphate powders and coatings obtained by means of inductively coupled thermal plasma," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 25, no. 1–2, pp. 357–364, 2016, doi: 10.1007/s11666-015-0289-0.
- [3] H. Sone, T. Kageyama, M. Tanaka, D. Okamoto, and T. Watanabe, "Induction thermal plasma synthesis of lithium oxide composite nanoparticles with a spinel structure," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 7S2, p. 07LE04, 2016, doi: 10.7567/JJAP.55.07LE04.

- [4] A. S. Westover *et al.*, “Plasma synthesis of spherical crystalline and amorphous electrolyte nanopowders for solid-state batteries,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 10, pp. 11570–11578, 2020, doi: 10.1021/acsami.9b20812.
- [5] T. Harada, T. Yoshida, T. Koseki, and K. Akashi, “Co-condensation process of high temperature metallic vapors,” *J. Japan Inst. Met.*, vol. 45, no. 11, pp. 1138–1145, 1981.
- [6] Y. Anekawa, T. Koseki, T. Yoshida, and A. Kazuo, “The co-condensation process of high temperature metallic vapors,” *J. Japan Inst. Met.*, vol. 49, no. 6, pp. 451–456, 1985.
- [7] H. Huang, K. Eguchi, M. Kambara, and T. Yoshida, “Ultrafast thermal plasma physical vapor deposition of yttria-stabilized zirconia for novel thermal barrier coatings,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 15, no. 1, pp. 83–91, 2006, doi: 10.1361/105996306X92640.
- [8] H. Huang, K. Eguchi, and T. Yoshida, “High-power hybrid plasma spraying of large yttria-stabilized zirconia powder,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 15, no. 1, pp. 72–82, 2006, doi: 10.1361/105996306X92631.
- [9] K. Terashima, H. Komaki, and T. Yoshida, “Synthesis of high transition temperature superconducting Y-Ba-Cu-O films by radio-frequency plasma flash evaporation,” *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 18, no. 6, pp. 980–984, 1990, doi: 10.1109/27.61513.
- [10] K. Terashima, T. Akagi, H. Komaki, and T. Yoshida, “As-grown preparation of high-critical- temperature superconducting  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  films by radio-frequency plasma flash evaporation,” *J. Appl. Phys.*, vol. 71, pp. 3427–3430, 1992.

## 第6章 総括

本研究では、次世代リチウム二次電池の実現に向けて電極材料、そして全固体電池の開発に際して重要な固体電解質材料のナノ複合粒子の創製に焦点を絞り、粉体原料を用いたプラズマスプレー法、主に PFE による代表的な電池材料のナノ複合粒子作製を通じて、その特性及びプラズマプロセス内における共凝縮過程を解明することで、各材料の制御指針とプラズマスプレー法の電池材料作製における適用性の提示を目指した。

まず、負極材料としてその理想容量の高さから注目される Si に焦点を当て、充放電に伴う Si の体積変化と急激なサイクル特性の低下を解決し得る Si に Ni を添加したナノ複合粒子作製実験を行った。その結果、プラズマ内における各元素の核生成温度の違いから、Si ナノ粒子に Si-Ni 合金粒子がエピタキシャル界面を有して直接担持した特異な構造のナノ複合粒子が生成し、充放電サイクル特性の向上を実証した。また、プラズマ流内の熱流体計算と核生成、粒成長計算を組み合わせることで Si:Ni 粒子の共凝縮過程を検討した。プラズマ中に投入する粉末量を増やして処理量上げた場合には、粒子サイズや凝集体構造が変化すると共に、Si-Ni 合金形成反応が促進されることを明らかにした。また、Ni 添加量を増やした場合にも Si-Ni 合金が多量に形成し、活物質 Si が消費されることが判明した。更に、非線形計画法 (NLP) の GRG 法アルゴリズムを利用して、パラメトリック回帰によりプラズマ内の高温場における Si-Ni 合金形成反応に基づく構造化の観点から、Si:Ni ナノ粒子の生成過程の定量化を行った。その結果、高処理量と高電池特性を両立するためには、適切な Ni 添加量と冷却速度の調節による Si-Ni 合金形成の制御が重要であることを明示した。

また、大気中で取り扱いが可能で安全性に優れる酸化物固体電解質の中でも、化学的安定性とイオン伝導度の高さから期待される  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ) のナノ粒子の粉体原料からの作製実験を行った。一方で、混合粉末原料から PFE を用いて LLZ を作製し、単相化を目指すにあたって、Li-La-Zr-O 系における高温安定相や熱力学的特性、相平衡関係などの理解深化は不可欠である。しかしながら、Li-Zr-O 系及び La-Zr-O 系については部分的に報告されているものの、Li-La-O 系及び Li-La-Zr-O 系については明らかになっていない。そこで、粉体原料を用いた PFE による LLZ ナノ粒子の作製と同時に、単相 LLZ 形成に向けた理解深化を目指し、制御指針の最適化を検討した。混合粉末原料を用いた PFE による実験の結果、副生成物の形成があったものの、一般的に高 Li イオン伝導度が報告されている立方晶 LLZ ナノ粒子が直接作製されることを実証した。また、作製したナノ粒子のイオン伝導度を測定したところイオン伝導度は約  $10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$  であり、立方晶 LLZ 相の増加がイオン伝導度の向上に寄与することを確認した。更に、生成相の定量評価とプラズマ流内の冷却過程に関する熱流体計算、高温場に

おける平衡化学種計算から、パラメトリック回帰を利用して Li-La-Zr-O 系における主反応過程の定量化を行った。その結果、本研究では LLZ の生成温度が 2200 K であることを示した。更に、最適化の妥当性検証と実証実験を行い、LLZ 単相化にはプロセス内における温度制御が重要であるという指針を提示した。以上より、高温場における相平衡関係が未知の多元系においても最適化手法を用いることで主反応過程を明らかにし得ることを明らかにした。

更に、スピネル構造を有する  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  は高電圧かつ熱的に安定であることから、LIB 用正極材料として期待されている。一方で、充放電に伴うヤーン・テラー効果による Li イオン拡散速度の低下や、 $\text{Mn}^{3+}$  の不均化反応 ( $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$ ) による  $\text{Mn}^{2+}$  の電解液中への溶出による容量低下などの課題も抱える。そこで、LMO に Ni をドーブした材料であるスピネル型  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (LNMO) は 5 V の高い定格電圧を持ち、LMO の課題を解決する材料として注目を集める。今回は、混合粉末原料を用いた PFE による LNMO のナノ粒子作製実験を行った。その結果、LNMO と LMO を含むスピネル化合物の単相ナノ粒子作製を実証した。また、酸素流量を増加させることでスピネル単相化が促進され、電池特性の異なる Fd-3m 構造と P4<sub>3</sub>32 構造の LNMO の内、P4<sub>3</sub>32 構造の形成が進行することを明らかにした。また、作製材料のインピーダンス測定を行い、スピネル化合物の内、LMO が少なく、Fd-3m LNMO を多く含む試料が良好なインピーダンス特性を示すことを明らかにした。更に、Li-Ni-Mn-O 系のプラズマ内におけるスピネル化合物の基本的な反応機構を明らかにすることで、単相化に必要な冷却過程を提示し、適切なプラズマ条件設定により LNMO の構造を選択できる可能性を示した。

本研究で調査した各種多元系電池材料のプラズマスプレー法によるナノ粒子作製と共凝縮過程の理解を通じて、プラズマスプレー法の電池材料作製プロセスとしての適用可能性と課題を明らかにした。また、多元系電池材料のプラズマスプレー法による作製を考慮するにあたって、限定された実験数からプロセス最適化のアプローチを用いることで高温物性が未知の材料系に対しても、プラズマ内の共凝縮過程が予測し得ることを実証した。一方で、目的とする材料系の熱力学的物性や相平衡関係の把握及び適切な実験条件の設定が単相化もしくは構造化に対する重要な指標となり得ることを示した。

以上、本研究ではプラズマスプレー法を用いた各種代表的な電池材料のナノ複合粒子作製実験を通じて、解析による定量評価とプラズマ内熱流体計算や核生成、粒成長等の凝縮に関する計算を組み合わせることで、多元系におけるプラズマ内共凝縮過程を解明した。更に、本研究から得た知見と既往の研究結果から、電池材料作製プロセスとしてのプラズマスプレー法の適用性に関する指針を提示した。本研究を踏まえて、プラズマスプレー法がリチウム二次電池用材料の製造プロセスにおいて有望な選択肢となり、次世代リチウム二次電池の実現に寄

与することを期待したい。

## Appendix

### A1. Runge-Kutta 法

2.5 節などで微分方程式を解く際に用いた Runge-Kutta 法は時刻  $t_0$  における初期値  $y_0$  が与えられている関数, すなわち  $y(t_0)=y_0$  が満たされる未知関数  $y(t)$  について, 次のような微分方程式を近似的に解く手法である。

$$\frac{dy}{dt}=f(t, y) \quad (\text{A-1})$$

ただし, 時刻  $t$  における  $y(t)$  の勾配が  $f(t, y)$  により,  $t$  と  $y(t)$  の関数として与えられている。ここで, 時刻  $t_n$  における値  $y_n=y(t_n)$  が既知であれば, 十分に小さなステップ幅  $h$  を設定することで,  $y_{n+1}$  及び  $t_{n+1}$  を次式のように与える。

$$y_{n+1}=y_n+\frac{h}{6}(k_1+2k_2+2k_3+k_4) \quad (\text{A-2})$$

$$t_{n+1}=t_n+h \quad (\text{A-3})$$

ただし,

$$k_1=f(t_n, y_n) \quad (\text{A-4})$$

$$k_2=f\left(t_n+\frac{h}{2}, y_n+\frac{h}{2}k_1\right) \quad (\text{A-5})$$

$$k_3=f\left(t_n+\frac{h}{2}, y_n+\frac{h}{2}k_2\right) \quad (\text{A-6})$$

$$k_4=f(t_n+h, y_n+hk_3) \quad (\text{A-7})$$

である。この時,  $y_{n+1}$  は  $t_{n+1}$  の 4 次精度の近似で与えられる。このステップを逐次的に繰り返すことで, 初期値  $y_0$  から任意の時刻  $t_n$  における近似値  $y_n$  を求めることができる。

## A2. 一般縮小勾配法 (Generalized reduced gradient method; GRG 法)

GRG 法は非線形計画問題に対する最適化手法の一つであり，線形計画問題を解くアルゴリズムとして一般的な“シンプレックス法”の考え方を非線形計画問題に拡張することから着想を得たアルゴリズムである[1]。

スラック変数などを導入し，次のような非線形計画問題を考える。

$$\begin{aligned} \min f(x) \\ \text{subject to } h(x)=0, h(x) \in \mathbb{R}^m \end{aligned} \quad (\text{A-8})$$

ただし， $x \in \mathbb{R}^n$ ， $x \geq 0$ である。

GRG 法の基本的な考え方は， $m$  個の等式制約式  $h_i(x)=0$  ( $i=1,2,\dots,m$ ) を用いて  $m$  個の基底変数 (従属変数) を残りの  $(n-m)$  個の非基底変数 (独立変数) で表すという点にあり，これはシンプレックス法と同様の考え方である。

いま，制約式を満たす任意の点  $x$  において， $m$  個の規定変数のベクトル  $x_B$  と  $(n-m)$  個の非基底変数のベクトル  $x_N$  に分割した

$$x = (x_B, x_N) \quad (\text{A-9})$$

に対して，制約式は以下のように表される。

$$h(x_B, x_N) = 0 \quad (\text{A-10})$$

したがって，以下の等式が成り立つ。

$$dh(x_B, x_N) = \nabla_{x_B} h(x) dx_B + \nabla_{x_N} h(x) dx_N = 0 \quad (\text{A-11})$$

よって，

$$\frac{\partial x_B}{\partial x_N} = -B^{-1}(x) \nabla_{x_N} h(x) \quad (\text{A-12})$$

が得られることで，

$$\frac{df}{dx_N} = \nabla_{x_N} f(x) - \nabla_{x_B} f(x) B^{-1}(x) \nabla_{x_N} h(x) = \nabla F(x_N) \quad (\text{A-13})$$

が導かれ，これが縮小勾配の公式である。よって，(A-13)式に対して，方向ベクトル  $d$  について，以下の式のように選ぶことで目的関数の値を減らす方向が導かれる。

$$d_N = -\nabla F(x_N) \quad (\text{A-14})$$

以上より，GRG 法のアルゴリズムは以下のようにまとめられる。

- ① 制約式と非退化の仮定を満たす初期点  $x^1 = (x_B^1, x_N^1)$  を選び， $i=1$  とする。
- ② 現在の点  $x^i = (x_B^i, x_N^i)$  において停止基準を満たせば終了。そうでなければ  $\nabla F(x_N^i)$  を計算して適当な降下方向  $d_N^i$  を定める。



③ 1次元探索問題

$$\min F(\mathbf{x}_N^i + \alpha \mathbf{d}_N^i) \quad (\text{A-14})$$

を解き、ステップ幅 $\alpha^i$ と $\mathbf{x}_N^{i+1} = \mathbf{x}_N^i + \alpha^i \mathbf{d}_N^i$ に対応する $\mathbf{x}_B^{i+1}$ を求める。ここで、基底変数が上下限制約を破る場合には、 $\alpha^i$ を縮小して境界上の点を求め基底変換を行う。 $i=i+1$ として②に戻る。

### A3. O<sub>2</sub>プラズマ条件下による Li-La-Zr-O 共凝縮への影響

第3章における LLZ ナノ粒子作製は Ar-H<sub>2</sub> プラズマを用いて行われたが、第4章の LNMO ナノ粒子同様に Ar-O<sub>2</sub> プラズマを用いた LLZ ナノ粒子の作製を行い、その影響を検討した。

実験条件を Table A-1 に示す。酸素流量は 5 slm とし、粉末供給量を 1 g/min と 10 g/min で変化させることで原料粉末による酸素分圧の影響も確認することにした。ただし、本実験では Li の蒸発を考慮して Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を 10 wt.% 過剰に加えた。

初めに、酸素プラズマ条件下における反応機構について検討するために、Table A-1 の条件下の平衡化学種計算を行った。その結果を Fig. A-1 に示す。水素プラ

Table A-1 Condition used in PFE for the production of LNMO nanoparticles.

Parameter	Value
Torch diameter (mm)	60
Torch length (mm)	150
DC power (kW)	8
RF power (kW)	90
DC Ar (slm)	10
Radial Ar (slm)	140
Tangential Ar (slm)	30
Radial O <sub>2</sub> (slm)	5
Powder feeding rate (g/min)	1, 10
Chamber pressure (Torr)	400
Powder collection vessel	Hemisphere

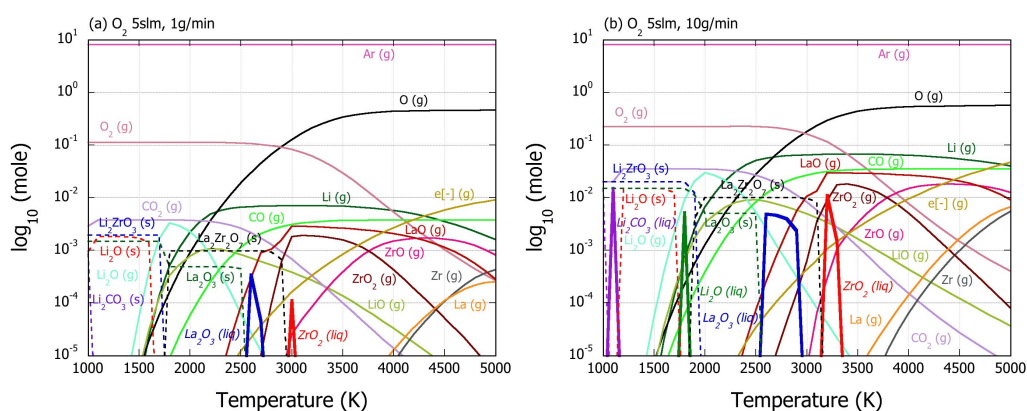
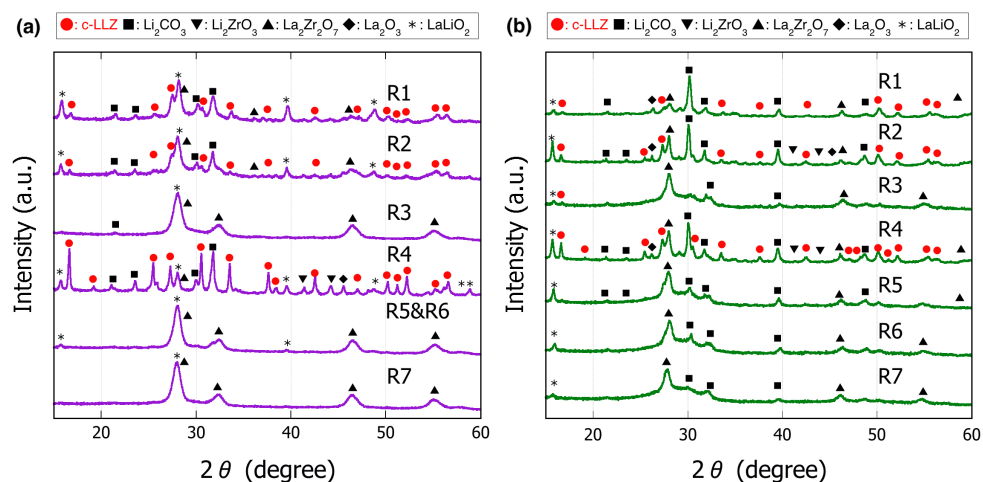


Fig. A-1 Calculated equilibrium chemistries in the Ar-Li-La-Zr-O-C system under the condition with 5 slm O<sub>2</sub> produced at (a) 1 g/min and (b) 10 g/min.



**Fig. A-2 XRD spectra of Li-La-Zr-O nanoparticles produced under 5 slm O<sub>2</sub> condition at (a) 1 g/min and (b) 10 g/min.**

ズマとの大きな違いとして、1 g/min では ZrO<sub>2</sub> (l)及び La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (l)が凝縮相として現れることがわかった。更に、粉末供給量を 10 g/min まで増加させることで Li<sub>2</sub>O (l)及び Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (l)の形成も確認された。水素プラズマで形成しない液相が存在することで、気相-固相反応より気相-液相反応の方が進みやすいと予測した。

Fig. A-2 に各条件で作製したナノ粒子の XRD 測定結果を示す。両条件について、XRD のピークから確認できる相は、水素プラズマ条件との大きな差は見られなかった。また、Rietveld 解析結果を Table A-2 に示す。c-LLZ が形成した捕集位置では、水素プラズマと比較して増加している位置もあるものの、大きな差や傾向は見られなかった。一方で、LaLiO<sub>2</sub> や La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの副生成物相は水素プラズマと比較して増加している部分が多く、平衡化学種計算において確認された液相は LLZ ではなく副生成物の形成に寄与したと考えられる。

**Table A-2 Relative molar ratio of LLZ-NPs evaluated by Rietveld analysis of the XRD patterns shown in Fig. A-2.**

Feed rate (g/min)	Position	c-LLZ (at.%)	La <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (at.%)	Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (at.%)	LaLiO <sub>2</sub> (at.%)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (at.%)	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (at.%)
1	R1	4.34	0.386	5.97	32.32	6.52	50.46
	R2	5.85	2.76	8.74	23.09	3.61	55.94
	R3	-	5.76	-	94.24	-	-
	R4	10.27	2.25	8.62	28.23	7.77	42.86
	R5&R6	-	0.878	0	99.12	-	-
	R7	0	6.29	-	93.71	-	-
	10	R1	4.64	15.16	13.26	40.99	25.91
R2		8.18	2.07	6.06	59.76	23.46	0.480
R3		2.62	10.73	-	86.64	-	-
R4		13.08	4.76	9.46	54.17	18.48	0.042
R5		4.41	8.41	-	87.18	-	-
R6		4.11	13.55	-	82.33	-	-
R7		-	4.30	-	95.70	-	-

#### A4. Li-La-Zr-O ナノ粒子作製における Al 添加の影響

第 3 章で述べたように、高温でのみ安定な c-LLZ を室温でも維持するために Al ドープが有効と報告されているため、PFE においても Al を添加することで c-LLZ 形成が促進することを期待して実験を行った。

実験条件は Table 2-1 の D 条件と同様にし、粉末供給量は 1 g/min とした。また、原料粉末は Li の蒸発を考慮して  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を 10 wt.% 過剰に加え、更に Al 粉末を  $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  で  $x=0.5$  となるように加えた。

Fig. A-3 に Al を添加して作製したナノ粒子の XRD 測定結果を示す。Al 添加しない条件と同様に、R1, R2, R4 でのみ c-LLZ のピークが確認され、他の捕集位置では LLZ は生成しなかった。また、Rietveld 解析結果を Table A-3 に示す。R4 での LLZ の生成量は他の条件と比較して大きかったものの、その他の捕集位置については Al 添加による顕著な変化や傾向は見られなかった。実際に検出された c-LLZ が Al ドープされているかを検証する必要があるものの、粉末作製時点では Al 添加の効果は確認できなかった。

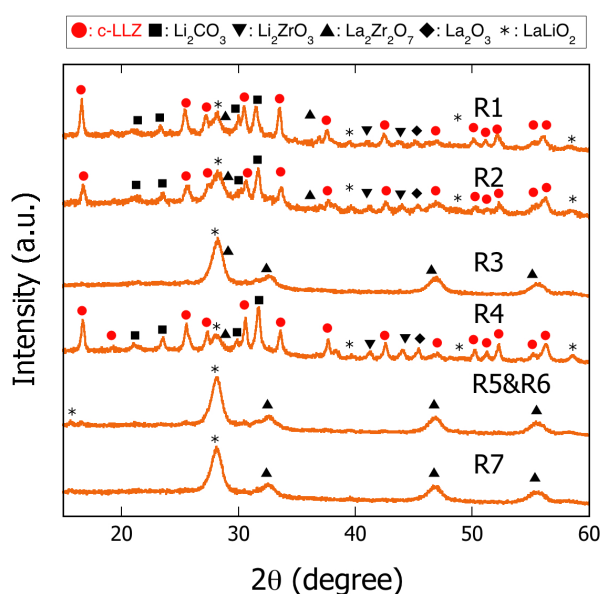


Fig. A-3 XRD spectra of Li-La-Zr-O nanoparticles produced with Al addition.

**Table A-3 Relative molar ratio of LLZ-NPs evaluated by Rietveld analysis of the XRD patterns shown in Fig. A-3.**

Position	c-LLZ (at.%)	La <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (at.%)	Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (at.%)	LaLiO <sub>2</sub> (at.%)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (at.%)	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (at.%)
R1	4.46	0.483	3.05	14.17	0.880	76.96
R2	4.90	0.954	6.98	31.77	2.68	52.71
R3	-	1.41	-	98.59	-	-
R4	21.46	4.98	10.87	58.83	2.67	1.19
R5&R6	-	2.23	-	97.77	-	-
R7	-	18.71	-	81.29	-	-

## 参考文献

- [1] 坂和正敏 and 西崎一郎, 数理計画法入門. 森北出版株式会社, 2014.

## 謝辞

本論文は東京大学工学系研究科マテリアル工学専攻プラズマ材料工学研究室にて行われた研究の成果をまとめたものです。

卒業論文時に配属になってから、約7年間に渡りご指導頂きました神原淳准教授に心から感謝の意を申し上げます。充実した研究環境を与えて頂き、多くのディスカッションを重ね、研究指針や助言を頂き、更に研究者としての姿勢や心構えなどを学ばせていただきました。

本論文執筆にあたり、副査という立場からご指導、ご助言頂いた東京大学の寺嶋和夫教授、長汐晃輔教授、八木俊介准教授、金沢大学の田中康規教授に感謝いたします。また、八木俊介准教授にはインピーダンス装置を、長汐晃輔教授にはラマン分光装置を貸して頂き、大変お世話になりました。心から感謝いたします。

島根産業技術センターの道垣内将司様には、お忙しい中ハイブリッドプラズマ装置を用いた実験のサポートだけでなく様々な分析も引き受けてくださり大変感謝しております。また、竹内電機株式会社の田中暁巳様にも大変ご助力いただきました。ありがとうございました。

SEMの使用にあたってお世話になりました機器室の中村光弘様、江口敬祐様、田中和彦様、TEMの使用にあたってお世話になりました工学系研究科総合研究機構の押川浩之様、伊藤俊男様に深く感謝いたします。また、退職されてしまいましたが秘書の鈴木さん、服部さんにも研究室生活で大変お世話になりました。ありがとうございました。

実験方法の確立や科学的な知見を蓄積してくださった研究室の先輩方に感謝申し上げます。また、4年生で右も左も分からずに配属された際にお世話になった先輩の秋山さん、田代さん、渥美さん、小谷野さん、井口さん、深田さんには多くのことを教えていただきました。ありがとうございました。同期として修士まで共に頑張った山田令君、本当にありがとう。また、共に研究室生活を送ったWangさん、浜崎さん、角さん、東原君、田中章裕君、山田秀人君、石橋君、大畑君、Duさん、楠元君、平井君、石山君、村田君、福田君、田中翔斗君、平岡君、三木君にも感謝します。特に、研究室以外でも多くの時間を共有した東原君には先輩という立場ながら多くのことを学び、励まされることもたくさんありました。心から感謝します。

最後に、家族・親族には様々な面で支えて頂きました。心から感謝申し上げます。ここまでお世話になった皆様に改めて御礼を申し上げ、これを謝辞と致します。

2020年12月1日

太田遼至