

論文の内容の要旨

論文題目

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

氏 名 太田 遼至

近年、石油への依存を軽減し、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に向けて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。加えて、船舶や鉄道、また介護用ロボットなど多岐にわたる移動体用電源として、高性能の二次電池が要求される。また、太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギーの抱える電力の安定供給への課題を解決する手段として、電力を蓄える二次電池の設置により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。そのため、高出力・高容量・高サイクル安定性が期待されるリチウムイオン電池(Lithium ion batteries; LIB)が急速に市場を拡大している。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、次世代リチウムイオン電池の実用化に向けて新規材料の開発が求められる。

次世代リチウムイオン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型リチウムイオン電池として全固体電池が注目を集めている。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いる。中でも、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全固体電池は、高密度、高容量が期待できるため車載用全固体電池として実用化が強く望まれる。

一方で、LIBの更なる性能向上のために電池材料のナノ構造化が検討される。電極材料はナノサイズ化することで、Liイオンの拡散長短縮やLiイオンの挿入・脱離に伴う

構造変化の軽減が可能であり、電池特性が向上することが正極、負極共に多数報告されている。固体電解質については、ナノサイズ化により緻密度向上が可能になり、粒界に沿った Li 金属のデンドライト成長による内部短絡の防止や Li イオン伝導性の向上が望める。また、焼結を要する材料系については低温・短時間の焼結が実現しうる。

電極物質及び固体電解質材料は一般的に固相反応法やメカニカルアロイングなどの固相法、ゾルゲル法や共沈法などの液相法を用いて作製されるものの、生産性やコストに課題を抱える。そこで、熱プラズマを用いたプラズマスプレー法に注目する。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、高スループットで目的材料を得ることができる手法である。特に、粉体原料をプラズマ内に投入し、蒸発・分解を経てナノ粒子を作製する場合にはプラズマフラッシュ蒸発 (Plasma flash evaporation; PFE) と呼ばれ、他のナノ粒子作製プロセスと比較して、生産性、コストの両面において優位性を有する。これまでに、PFE を用いた負極材料 C や Si、正極材料 LiMn_2O_4 、固体電解質 $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$ などの電池材料を含めた様々な材料のナノ粒子作製が報告されている。そこで本研究では、プラズマスプレー法を用いた LIB 用電池材料ナノ複合粒子作製に注目し、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) に焦点を当て、PFE を用いたナノ粒子作製を行い、多元系共凝縮における生成・構造化過程の解明を目指す。更に、プラズマスプレー法の LIB 材料作製プロセスとしての適用性についての検討と指針提示を目的とした。

現行 LIB 用負極材料として用いられるグラファイトの約 10 倍の理論容量を持つ Si は充放電反応に伴う Li 合金・脱合金化により膨大な体積変化を起こし、初期の数サイクルで容量が急激に低下する課題を抱える。対策として、Si のナノサイズ化や C、Cu など他元素とのナノ複合構造化が有効と報告される。そこで、Si に Ni を添加したナノ複合粒子を PFE により作製し、その電池特性や構造化過程について検討した。冶金級 Si 粉末に Ni を混合した原料粉末を用いて PFE によるナノ粒子作製実験を行ったところ、プラズマプロセス内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、サイクル特性の向上を実証した。また、プラズマ流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 ナノ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、1 次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 添加量の増加も Si-Ni 合金の形成促進に繋がり、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、プラズマ内の高温度場における 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。

全固体電池実用化のためには室温で高い Li イオン伝導率を示し、電解質と良好な界面を構築する固体電解質の開発が要求される。そこで、大気中での取り扱いが可能であることから安全性が高く、プラズマプロセスとの親和性も高いと言える酸化物系固体電解質の中でも、 10^{-4} Scm^{-1} の高 Li イオン伝導率を示し、Li 金属に対して安定な広い電位窓を有するガーネット構造の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) に注目した。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約 10^{-7} Scm^{-1} であり、副生成物の影響で報告値には及ばなかったものの、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、NLP の最適化手法を利用して 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。

スピネル構造を有する LiMn_2O_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、 Mn^{3+} の不均化反応 ($2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$) による 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 をドーピング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 P4₃32 構造の LNMO の内、P4₃32 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示した。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。