

## 審査の結果の要旨

氏名 太田 遼至

次世代高密度リチウム二次電池の固体電解質並びに電極材料にはナノ複合構造粒子が有望視され、これら材料を安価原料から高速生成する技術開発が求められる。本論文では、粉体原料からのナノ粒子生成に強みを持つプラズマスプレー法を利用して、多元系電池材料の共凝縮によるナノ粒子化・複合構造化機構の解明と電池特性向上に向けた構造制御の可能性検討、目標構造へのプロセス制御指針を効果的に導出するアプローチの提示を通じて、プラズマスプレー法の高度化を目指した研究であり、全6章からなる。

第1章では、主に次世代リチウム二次電池材料に求められる構造的特徴を、負極・正極・電解質のそれぞれに対して整理し、目標とするナノ複合構造を明確化した。また、電池材料作製に用いられる各種プロセスとプラズマスプレー法を素過程も含めた特徴と課題で対比し整理して、プラズマスプレー法の高度化に求められる要件を明確化して、本研究の目的と目標を定めている。

第2章では、負極材料としてSiに焦点を当てナノ粒子構造化の可能性について議論している。Si系負極材料の課題要因の再検討を踏まえ、Ni添加による活物質構造化の可能性を検討し、実験的に検証した。新たに見出したSi-Ni合金粒子がSiナノ粒子に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の構造的特徴を明らかにすると共に、プラズマ条件による構造変調を通じて、充放電サイクル特性を向上させうる事を示した。また、プラズマの流体計算とエアロゾル核生成、粒成長モデルを連成してSi-Ni粒子の共凝縮の物理モデルを構築すると共に、パラメトリック回帰を利用してプラズマ内でのSi-Ni合金形成反応を定量化し、Si-Ni合金の構造化過程を体系的に説明している。これら結果を踏まえて、高処理量と高電池特性を両立するためのプロセス制御性を明示した。

第3章では、酸化物固体電解質 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ)を多元系材料の対象として取り挙げ、プラズマスプレー法によるナノ粒子化の可能性を検討している。Li-La-Zr-O系は、高温安定相や熱力学的特性などの報告が殆ど無く、プラズマスプレー法での生成前例もない材料系である。この材料に対して、ナノ粒子生成実験を複数条件下で実施し、高Liイオン伝導度が達成される立方晶LLZナノ粒子が直接作製可能

であることを見出した。プラズマ処理粒子には副生成相の共存も確認されるが立方晶 LLZ 相の増加がイオン伝導度の向上に寄与することを明らかにした。一方で、実験データで得られた生成相の定量結果を、プラズマ熱流体計算、平衡化学種計算と連成させて Li-La-Zr-O 系で考えられる反応の速度定数並びに LLZ 生成温度をパラメトリック回帰により予測することで、主要反応過程を導いた。推定された各種定数より逆解析的に LLZ 単相化が促進されるプラズマ条件を予測、同様の条件下での実験と対比することで、実際に LLZ 相分率を飛躍的に高められることを実験的に確認し、高温物性が未知の多元系材料の試行錯誤的な実験に対して、本アプローチが有効であることを実証した。

第 4 章では、高電圧正極材料として期待される  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (LNMO) を多元系材料として選択し、そのナノ粒子生成の特徴を明らかとしている。プラズマスプレー法により LNMO スピネル化合物の単相ナノ粒子作製が可能であること、酸素分圧により Fd-3m 構造と P4<sub>32</sub> 構造の LNMO の生成割合が変調可能であること、Fd-3m 構造の LNMO を多く含む試料では良好なインピーダンス特性を示すことを明らかにした。Li-Ni-Mn-O 系の共凝縮過程に対しても前述のパラメトリック回帰解析に基づく主要反応機構の同定手法を適用して、単相化および構造変調に対する冷却効果を明らかにし LNMO の構造制御の指針を提示している。

第 5 章では、本研究で適用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の共凝縮過程の相違を整理し、特定の相の単相化に必要な要件を抽出するとともに、副生成物を伴わない PVD 過程の導入の可能性ならびに実験的な検証法について議論している。これらを踏まえて、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。

第 6 章では、論文全体を総括し、得られた知見に基づいて次世代電池への応用展開の展望について述べている。

以上、本論文では、高温物性が未知の材料系を含めた多元系材料における共凝縮過程に対して主要な反応過程を把握しプロセスの最適化に適用できるアプローチを示し、プラズマスプレー法の次世代電池ナノ複合材料創製への適用可能性を提示した。本論文の成果は、今後、各種電池材料に限らず幅広い分野での材料開発にも適用されることが期待され、マテリアル工学の発展への寄与は大きいと判断できる。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。