

課題番号	GR020
------	-------

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)  
実施状況報告書(平成24年度)**

本様式の内容は一般に公表されず

研究課題名	プラズマスプレーPVDをコアとする次世代Liイオン電池Si系ナノ複合負極開発
研究機関・ 部局・職名	国立大学法人 東京大学 工学系研究科・准教授
氏名	神原 淳

1. 当該年度の研究目的

本研究では、プラズマスプレーの急速凝縮によるナノ複合粒子の形成過程の理解に基づき、これを負極材として利用するリチウムイオン電池の特性向上を目指している。これまでに、金属Si原料とCH<sub>4</sub>により形成するナノ複合粒子のa-Si:Cシェル構造がSi重量当たりの電池容量維持に効果はあるものの同時に生成するSiCにより負極材重量当たりの電池容量が減少すること、SiO原料の場合にもCH<sub>4</sub>添加により還元・不均化反応が促進し~10nmのnc-SiコアにSiO<sub>x</sub>(x<1)シェルを有する構造が形成されてサイクル安定性と初期効率が改善されるが、SiC生成に伴う電池容量低下の同様の課題も確認された。これらの結果より、ナノ複合構造の制御と同時に電池反応に不活性なSiC形成を抑制し導電性を付与しうる材料系の選択が重要と考えられた。そこで本年度では、ナノ粒子の形成と凝集過程を変化させうるプラズマスプレー条件と第2元素の添加効果に焦点を当て、ナノ複合化過程の基礎理解と当該プロセスの高度化をめざした。

2. 研究の実施状況

【組織複合化】原料粉末の完全蒸発と粒子成長抑制の促進を意図して、より高密度プラズマの発生を可能とする装置改良を施し粉末作製を行った。Si原料の場合、ナノ粒子の更なる微細化傾向は限定的であったが、SiOの場合には還元・不均化反応が促進し、コアシェル構造を維持しながらnc-Si体積率が増加した粒子が形成された結果、電池容量の増加とサイクル効率の安定化が確認された。但し、何れの場合も高温領域が増加したことから、同一CH<sub>4</sub>添加時に比してSiC生成量は増加した。一方、プラズマフレーム直下に強力な水冷式急冷と中温での対流を意図する治具を設計導入した結果、1次粒子径を維持しつつ適度な高温凝集によって粒子間に空隙を内包し、ナノ粒子で構成されながらも全体として比表面積の増大を抑えた粒子が形成され、初期効率の改善、サイクル特性の向上が確認された。なお、SiC生成抑制を意図してプラズマ下部からのCH<sub>4</sub>導入を試みたが、装置の制約上、5000℃程度の温度領域への導入となり十分にSiC形成が抑えられなかった。現在、Si核生成温度以下の領域へのガス導入が可能となる装置改良を進めている。

【多元素合金化】Siと合金相を形成し、これらが電池反応を阻害せず、且つ導電性を有する第2元素としてNiを選択し、プラズマスプレー後のナノ粒子構造と電池特性を評価した。その結果、1at%Ni添加の場合には、無添加Siに比して高い電池容量とサイクル特性を示すことが確認された。Siナノ粒子径と高次の複合構造には顕著な相違は確認できなかったが、Ni添加によって負極材の導電性は向上した。興味深い特徴は、一般に、当該プロセスでは、検討する元素系の高融点合金相或いはコングルエント相が優先的に均質核生成するが、当該条件ではインコングルエント相のSiNiがSiナノ粒子表面に不均質核生成する形で複合構造を形成している点である。この合金相が、粉末混合では得られない、良好な導電性界面と機械的な補強の役割を果たしている可能性が示唆された。

3. 研究発表等

雑誌論文 計 1 件	(掲載済み一査読有り) 計 0 件 (掲載済み一査読無し) 計 1 件 M. Kambara and T. Yoshida, Production of Si nano composite powders for lithium ion batteries by plasma spray PVD, Proc. SCSII-XI (2012) 275-280. (未掲載) 計 0 件
会議発表 計 7 件	専門家向け 計 6 件 (1) M. Kambara, Y. Hideshima, K. Homma, T. Yoshida, 2012 MRS Spring Meeting & Exhibit, "Si-based nano-composite powders for lithium ion batteries produced by plasma spray PVD", CA, USA 2012/4/9-14 (2) M. Kambara and T. Yoshida, Silicon for the Chemical and Solar Industry XI, "Production of Si nano composite powders for lithium ion batteries by plasma spray PVD, Bergen, Norway, 2012/6/25-29 (3) M. Kambara, Gordon Research Conferences 2012, "Plasma spray PVD for synthesis of nano composite Si powders as negative electrode of lithium ion batteries (invited)", Boston, USA, 2012/7/22-27 (4) 神原淳、2012 将来ビジョン研究会、"熱プラズマの将来ビジョン"、福岡、2012/9/17 (5) M. Kambara, APS Annual Gaseous Electronics Conference (invited), "Si-O-Cx nano composite negative electrodes for next generation lithium ion batteries formed by plasma spray PVD", Austin, USA, 2012/10/22-26 (6) M. Kambara, 2013 TMS Annual Meeting & Exhibition (Invited), "Production of nano-structured silicon composite by plasma spraying with SiO for negative electrode of lithium ion batteries", San Antonio, USA, 2013/3/5-9 一般向け 計 1 件 (1) 神原淳、大学とのジョイントセミナー、"プラズマ材料工学で拓く新しいエネルギー社会" 岐阜、2012/11/14
図書 計 0 件	
産業財産権 出願・取得状 況 計 0 件	(取得済み) 計 0 件  (出願中) 計 0 件
Webページ (URL)	<a href="http://www.plasma.t.u-tokyo.ac.jp/jp/NGWLR/NGWLR-j.html">http://www.plasma.t.u-tokyo.ac.jp/jp/NGWLR/NGWLR-j.html</a>
国民との科 学・技術対話 の実施状況	(1) 「東京大学五月祭」、2012/5/19、東大工学部 4 号館、高校生 3 名、東大生 1 名、研究展示説明と実験室説明 (2) 「ジョイントセミナー at 東大」、2012/8/2、東大工学部 1 号館、岐阜高校、100 名、模擬講義並びに研究室見学 (3) 「国民との科学・技術対話ポスター展示《未来からの招待状》」、2012/8/17-23、東大医学部付属病院、"プラズマスプレーPVDをコアとする次世代 Li イオン電池 Si 系ナノ複合負極開発" (4) 「東京大学オープンキャンパス」、2012/8/7、東大工学部 4 号館 138 実験室、高校生 4 名、研究室説明と実験室説明 (5) 「第 11 回東京大学ホームカミングデー」ポスター展示《未来からの招待状》、2012/10/20、東大安田講堂、"プラズマスプレーPVDをコアとする次世代 Li イオン電池 Si 系ナノ複合負極開発" (6) 「大学とのジョイントセミナー」、2012/11/14、岐阜高校、高校生 400 名、講演「プラズマ材料工学で拓く新しいエネルギー社会」 (7) 「東大の研究室をのぞいてみよう!」、2012/12/21、東大工学部 4 号館、山梨学院高校・浦和第一女子高校、14 名、模擬講義並びに研究室見学 (8) 「文京シビックセンターにおけるポスター展示」、2013/1/16-17、文京シビックセンター、"超高温プラズマで作る次世代電池は二兎を得るか?" (9) 「東大の研究室をのぞいてみよう!」、2012/3/29、東大工学部 4 号館、向陽高校・武生高校・仙台第二高校 8 名、模擬講義並びに研究室見学
新聞・一般雑 誌等掲載 計 0 件	
その他	

4. その他特記事項

## 実施状況報告書(平成24年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されません

## 1. 助成金の受領状況(累計)

(単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の 累計)	③当該年度受 領額	④(=①-②- ③)未受領額	既返還額(前 年度迄の累 計)
直接経費	120,000,000	74,000,000	27,800,000	18,200,000	0
間接経費	36,000,000	22,200,000	8,340,000	5,460,000	0
合計	156,000,000	96,200,000	36,140,000	23,660,000	0

## 2. 当該年度の収支状況

(単位:円)

	①前年度未執 行額	②当該年度受 領額	③当該年度受 取利息等額 (未収利息を除 く)	④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入	⑤当該年度執 行額	⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額	当該年度返還 額
直接経費	8,301,900	27,800,000	0	36,101,900	26,947,093	9,154,807	0
間接経費	22,200,000	8,340,000	0	30,540,000	0	30,540,000	0
合計	30,501,900	36,140,000	0	66,641,900	26,947,093	39,694,807	0

## 3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	12,638,256	マスフローコントローラ、プラズマ用アルゴンガス、原料粉末等
旅費	5,039,420	研究成果発表旅費(MRS,TMS)等
謝金・人件費等	6,968,412	博士研究員人件費
その他	2,301,005	透過電子顕微鏡等測定装置使用料等
直接経費計	26,947,093	
間接経費計	0	次年度に繰越したため
合計	26,947,093	

## 4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能 等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関 名
充放電試験装置 (増設ボード)	アスカ電子(株)	1	2,572,500	2,572,500	2012/6/4	東京大学
赤外顕微鏡システム	日本分光(株)	1	4,832,100	4,832,100	2012/5/31	東京大学