

**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 23 年度)**

本様式の内容は一般に公表されません

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	東京大学・大学院工学系研究科・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と、その制御に基づき、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す。前年度までに、冶金級金属 Si を原料にプラズマスプレーを施すことで、20~50nm 程度の単結晶 Si を一次粒子として 100~200nm の凝集体を形成した複合ナノ粒子が形成すること、CH<sub>4</sub> ガス添加により一次粒子コアに 2~3nm 厚の a-Si:C のシェルが形成することを確認した。これら複合粒子を負極としたハーフコインセルにて、プラズマ処理並びに微量 CH<sub>4</sub> ガス添加で特性が向上することが確認された。

以上を踏まえ、本年度では、金属 Si 原料への CH<sub>4</sub> 添加時のナノ複合粒子の構造的特徴と充放電特性との相関を明らかにすると共に、Si コアの更なるナノサイズ化を狙った SiO 粉末を原料としたプラズマスプレーを行い、本手法の理解深化と多様な展開可能性を明らかにすることを目的とした。

### 2. 研究の実施状況

冶金級 Si 粉末と CH<sub>4</sub> のプラズマスプレーPVD により得られる Si:C シェルを有する Si ナノ粒子凝集体粉末を負極とした電池の充放電過程に対して電池分解による負極構造変化を調査した結果、初回充電時には初期 c-Si が c-Si<sub>x</sub>Li<sub>y</sub> 合金相に変化して充電完了し放電後にはアモルファス化すること、2 回目以降は a-Si の a-Si<sub>x</sub>Li<sub>y</sub> 合金化と c-SiLi の結晶化の 2 つの充電過程を経て完全放電時に再び a-Si に戻る過程が示唆された。また、50 回後のサイクルにおいても、原料の C/Si 比を変化させても、微分容量変化は同じ電位で確認されたことから、長期サイクル時・C/Si 比変化においては、電池反応過程に大きな違いは無いことが確認された。従って、C/Si 比の増加に伴う電気容量の減少とサイクル効率の改善の結果は、本質的なコアシェル Si の活物質構造の変調には起因せず、相対的な Si 体積比の減少、SiC 体積比の増加が大きく寄与した結果であることが示唆された。

一方で、SiO 粉末を Si 源にプラズマスプレーを行った結果、平均 15nm 程度の nc-Si をコアに SiO<sub>x</sub>(x<2)のシェルを有するナノ複合粒子の生成が確認された。更に CH<sub>4</sub> 添加により、nc-Si コア径を 10nm 以下に減少させながらも Si 分率を増加しうる事が、HR-TEM 並びに XRD リードベルト解析により確認された。これらのナノ構造解析より「SiO(g)の急速凝縮時には SiO(s)の均質核生成に続く不均化反応により nc-Si が生成し、CH<sub>4</sub> 添加により SiO(g)の還元が促進され nc-Si 分率が増加する」基本的な形成機構が考えられた。本粉末を利用した電池特性は、サイクル効率は 99%以上でサイクル 50 回でも 1000mAh/g を示すと共に、適量の CH<sub>4</sub> 添加による初期不可逆容量の減少も確認された。また、充放電時の AC インピーダンス測定からシェル部の Si-O がサイクルと共に導電性を帯びる構造変化の可能性を確認し、これが高容量と高サイクル特性の両立に効果的である可能性が示唆された。しかし、冶金級 Si 利用時と同様に SiC 相が電池容量を低減することから、SiC 形成を抑制しつつ導電性を付与しうる材料系の選択検討も重要であることが判明した。

様式19 別紙1

3. 研究発表等

雑誌論文 計0件	(掲載済み－査読有り) 計0件 (掲載済み－査読無し) 計0件 (未掲載) 計0件
会議発表 計9件	<p>専門家向け 計6件</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) 219<sup>th</sup>ECS(口頭発表), M.Kambara, A. Kitayama, K. Homma, T. Hideshima, H.J. Kim, K.Y. Sheem, S. Ishida, T. Yoshida, "High throughputs production of nano-Si composites by plasma spray for negative electrode of LIB", Montreal, 2011-5-4</li> <li>2) 220<sup>th</sup> ECS(口頭発表), K. Homma, T. Hideshima, M. Kambara, T. Yoshida, "Production of Si-O-C nano composites by plasma spray for negative electrode of Li-ion batteries", Boston, 2011-9-13</li> <li>3) 2011 MRS Fall(ポスター発表), T. Hideshima, K. Homma, M. Kambara, T. Yoshida, "Structural analysis of nano Si-Cx composites produced by plasma spray evaporation for lithium ion batteries", Boston, 2011-12-3</li> <li>4) MRS-J(基調講演), 神原淳"プラズマスプレーPVDを利用した次世代リチウムイオン電池用ナノ複合負極の開発", 横浜, 2011-12-20</li> <li>5) 応用物理学会(口頭発表)、本間啓一郎、秀島輔、神原淳、吉田豊信、"Production of Si-O-C nano composites by plasma spraying for negative electrode of Li ion batteries", 東京, 2012-3-17</li> <li>6) 金属学会(口頭発表), 神原淳、秀島輔、本間啓一郎、吉田豊信、"プラズマスプレーPVDによるリチウムイオン電池用ナノ複合 Si-C 系粉末の開発", 横浜、2012-3-28</li> </ol> <p>一般向け 計3件</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) 【招待講演】2012 KJ-Workshop, M. Kambara, "Plasma spray PVD for nano composites devices", 博多, 2012-1-8</li> <li>2) 【招待講演】神原淳, 特別講演会, "プラズマスプレーPVDによるナノ複合 Si-O-Cx 系粉末の開発", 2012/2/29, 若狭湾エネルギー研究センター、福井県</li> <li>3) 【招待講演&amp;パネリスト】2012 ISPlasma, M. Kambara, "High throughputs production of Si composites powders by PS-PVD for negative electrode of Li ion batteries", 名古屋, 2012-3-8</li> </ol>
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/">www.plasma.t.u-tokyo.ac.jp/</a>
国民との科学・ 技術対話の実 施状況	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 理数科セミナー (平成 23 年 8 月 3、高校生、徳島市立高等学校, 40 名@東京大学): プラズマに関する一般向け講義、質疑に引き続き、実験施設の見学</li> <li>2. 東大オープンキャンパス (平成 23 年 12 月 23 日、高校生、八戸高等学校, 2 名@東京大学): プラズマに関する一般向け説明と実験施設の見学</li> <li>3. 最先端・次世代公開シンポジウム(KJ-workshop 併設開催)(平成 24 年 1 月 8 日、研究者含む一般の方、50 名以上@九州大学): プラズマ PVD に関する講義、質疑</li> <li>4. 特別講演会 (平成 24 年 2 月 29 日、研究者含む一般の方、50 名以上@若狭湾エネルギー研究センター、福井県) : プラズマ PVD に関する一般向け講義、質疑に引き続き、実験施設の見学</li> <li>5. ISPlasma パネルディスカッション(平成 24 年 3 月 7 日、100 名以上@中部大学) : エネルギー環境応用に向けたプラズマ技術に関する公開討論</li> </ol>
新聞・一般雑誌 等掲載 計0件	
その他	

4. その他特記事項

- (1) 受賞: 加賀真城, 「優秀ポスター賞」, 第 6 回プラズマエレクトロニクスインキュベーションホール, 2011/9/21

実施状況報告書(平成23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す

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	0	46,000,000	0
間接経費	36,000,000	22,200,000	0	13,800,000	0
合計	156,000,000	96,200,000	0	59,800,000	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	65,244,575	0	0	65,244,575	56,942,675	8,301,900	0
間接経費	22,200,000	0	0	22,200,000	0	22,200,000	0
合計	87,444,575	0	0	87,444,575	56,942,675	30,501,900	0

3. 当該年度の執行額内訳 (単位:円)

	金額	備考
物品費	47,072,551	EDX分析装置、プラズマ用アルゴンガス、原料粉末等
旅費	4,690,800	研究成果発表旅費(ECS, MRS)等
謝金・人件費等	3,939,180	博士研究員人件費
その他	1,240,144	透過電子顕微鏡等測定装置使用料等
直接経費計	56,942,675	
間接経費計	0	
合計	56,942,675	

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
エネルギー分散型 X線分析装置(EDS)	EMAX EX-270 X- Max80・堀場製	1	14,999,250	14,999,250	2011/11/25	東京大学
高性能電気化学測 定システム	12608W・ソーラト ロン製	1	9,878,400	9,878,400	2011/10/26	東京大学
卓上型X線回折装 置	D2 Phaser・ブル カー社製	1	9,450,000	9,450,000	2011/9/1	東京大学
小型プレス機	SA-602-S(荷重 調整型)・タクミ技	1	2,520,000	2,520,000	2011/8/15	東京大学