

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25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	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

本課題では、原理的に高い生産性が期待されるプラズマスプレーPVD法の急速凝縮によるナノ粒子形成の特徴を利用して、電池特性向上を可能とするリチウムイオン電池の負極ナノ材料開発を目指している。これまでに、安価な冶金級SiとCH₄ガスにより20~40nmのSi:Cコアシェル粒子を1次粒子とした複合粒子を毎時360g以上の高処理量で製造可能であり、電池サイクル特性も明確に向上する基本的な特徴を明らかにした。更に、第2金属元素粉末の同時投入によって、金属相粒子がSiナノ粒子に直接担持した高次複合粒子の製造も可能であることを示した。特にNi添加時には、NiSi合金がエピタキシャル界面を有してSi粒子に直接担持した特異構造が形成することで、電池サイクル特性が大きく改善した。そこで最終年度では、熱プラズマ流と共凝縮のモデル解析を通じて高次ナノ複合粒子形成制御の指針と産業移転に向けた技術可能性と課題を抽出すると共に、複合粒子の特徴を効果的に利用したポストプロセスによる高特性化を検討することで、プラズマスプレーPVD法の産業化、高度化の展開可能性を明示することを目的とした。

2. 研究の実施状況

【ナノ複合構造最適化, 技術移転指針】

Si粉末と第2元素M粉末をプラズマへ同時投入した際のSi-M高温合金蒸気の共凝縮に伴うナノ複合粒子形成過程について、プラズマ熱流体解析と均質・不均質核生成を錬成させたモデル解析を行った。特に後者では第2相の直接担持過程をナノサイズ粒子への不均質凝縮として展開し検討した。その結果、プラズマトーチ出口で5000℃を超えるガスで噴出し、直下に設置した急冷式捕集器の冷却壁近傍で凝縮が開始して、捕集器出口に至る流路で成長と共に複合化する形成過程と共に、そのプラズマスプレー条件変化による影響も明らかとなった。更に、Ni並びにCu添加の場合には、実験で検討した濃度・供給量範囲では、Siが初相として核生成し20nm程度まで成長した後にNiが第2相としてSi粒子上に不均質核生成して複合体が形成されるのに対して、Siよりも凝縮点の高い調和融相を有するTi添加の場合には、同様の条件範囲であっても、Si上への不均質核生成よりもTi或いはTiSi合金相の形成が先に開始し目標とする構造は困難となる、材料系の相違と特徴を確認し、ナノ複合構造制御と応用展開に際して検討すべき指針を得た。

【ナノ複合粒子の高機能化】

PS-PVDの複合粒子には負極厚みを超える凝集体も存在するが、5μm以下の粒子に特殊分級し作成した電池では明確なサイクル特性の向上が確認され、粗大な凝集構造を形成させないプラズマ条件設定の重要性が示唆された。また、PS-PVD粒子が30~60nm程度の空隙を有した複合構造である特徴を利用して、SiC生成を抑制しつつ1次Si粒子へのCコートと空隙へのC充填を目指したポストアニールによる高機能化を行った。その結果、カバレッジモデルで説明されるCコーティングがSiナノ粒子上に形成され、電池サイクル特性も更に向上することが確認された。

3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計 7 件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計 4 件 (1) M. Kaga, T. Hideshima, M. Kambara, Plasma sprayed Si nano composite powders for negative electrode of lithium ion batteries, JPS Conf. Proc. 1 (2014) 015073. (2) Narengerile, M. Kaga, M. Kambara, Synthesis and characterization of the plasma sprayed Si-Ni composite powders as negative electrode of lithium ion batteries, JPS Conf. Proc. 1 (2014) 015057. (3) M. Kambara, A. Kitayama, K. Homma, T. Hideshima, M. Kaga, K.Y. Sheem, S. Ishida, T. Yoshida, Nanocomposite Si particle formation by plasma spraying for negative electrode of Li ion batteries, J. Appl. Phys. 115 (2014) 143302. (4) K. Homma, M. Kambara, T. Yoshida, High throughput production of nanocomposite SiO_x powders by plasma spray physical vapor deposition for negative electrode of lithium ion batteries, Sci. Technol. Adv. Mater. 15 (2014) 025006. (掲載済み一査読無し) 計 1 件 (5) Narengerile, M. Kambara, Synthesis of Si-Ni composites by plasma spray PVD for negative electrode of lithium ion batteries, ISPC21 Proc. (2014) 581. (未掲載一査読有り) 計 2 件 (1) 神原淳, 秀島輔, 加賀真城, プラズマスプレーPVD による次世代リチウムイオン電池用ナノ Si 負極開発, エアロゾル研究 (2014) (掲載決定, 印刷中). (2) M. Kambara, N. Oda, K. Homma, Enhanced cycle capacity retention for plasma sprayed SiO_x nano composite powders as negative electrode of lithium ion batteries, Jpn. J. Appl. Phys. (2014) In press.</p>
<p>会議発表 計 16 件</p>	<p>専門家向け 計 14 件 (1) Narengerile, M. Kaga, M. Kambara, APPC 2013, "Synthesis and characterization of Si-Ni composites as negative electrode of lithium-ion batteries by plasma spraying", Makuhari, Japan, 2013/7/14-19 (2) M. Kaga, T. Hideshima, M. Kambara, APPC 2013, "Plasma sprayed Si nano composite powders for negative electrode of lithium ion batteries", Makuhari, Japan, 2013/7/14-19 (3) Narengerile, M. Kambara, ISPC21, "Synthesis of Si/Ni composites by plasma spray PVD for negative electrode of lithium-ion batteries", Cairns, Australia, 2013/8/4-9 (4) Narengerile, M. Kambara, AEPSE2013, "Synthesis of Si aggregates as negative electrode of lithium ion batteries by plasma spraying", Cairns, Australia, 2013/8/4-9 (5) 神原淳, マテリアルズステラリング研究会, "プラズマスプレーによるリチウムイオン電池負極向け Si ナノ複合粒子創製", 軽井沢, 2013/8/1 (6) 加賀真城, 神原淳, マテリアルズステラリング研究会, "プラズマスプレーによるリチウムイオン電池用 Si-Cu ナノ複合粒子創製", 軽井沢, 2013/8/1 (7) Narengerile, M. Kambara, JSAP Fall meeting, "Synthesis of Si-Ni nano-composites as negative electrode of lithium ion batteries by PS-PVD", Kyoto, Japan, 2013/9/18 (8) 神原淳, 未踏科学技術協会 (招待講演) "プラズマスプレーによる次世代リチウムイオン電池用 Si ナノ複合粒子の開発", 東京, 2013/9/12 (9) M. Kambara, Narengerile, M. Kaga, T. Hideshima, 66th GEC, "Production of nanocomposite Si-Ni powders by plasma spraying for next generation lithium ion batteries", Princeton, USA, 2013/10/2 (10) M. Kambara, T. Hideshima, M. Kaga, Narengerile, T. Yoshida, 224th ECS Fall meeting, "Production of nanocomposite Si(+Ni) powders by plasma spraying for negative electrode of lithium ion batteries", San Francisco, USA, 2013/10/28 (11) 神原淳, 仙台プラズマフォーラム(招待講演) "プラズマスプレーによる共凝縮を利用した高次複合ナノ粒子創製とそのリチウムイオン電池応用", 仙台, 2013/11/1 (12) 神原淳, MRS-J (招待講演) "Enhancement in the lithium ion battery performance with Si-M nano-composite negative electrode produced by plasma spraying", 横浜, 2013/12/10 (13) M. Kambara, N. Oda, K. Homma, ICRP-8 (招待講演) "Enhanced capacity retention for plasma sprayed SiO_x nano composite powders as negative electrode of lithium ion batteries", Kyushu, Japan, 2014/2/5 (14) T. Tashiro, M. Kaga, M. Kambara, ICRP-8, "Synthesis of SiO-Ti nanostructured composite powders by plasma spray PVD for negative electrode of lithium ion batteries", Kyushu, Japan, 2014/2/5 一般向け 計 2 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次世代エネルギー社会" 岐阜, 2013/11/13 (2) 神原淳, プラズマスプレー技術講演会, "プラズマスプレー技術の最新動向～高品質化と高速化の両立に向けて～", 島根県, 2014/3/4</p>

様式19 別紙1

図書 計0件	
産業財産権 出願・取得状 況 計2件	(取得済み) 計2件 (1) 産業財産権名称:複合粒子, その製造方法, 及び複合粒子を用いたリチウムイオン 2 次電池用負極材料, 発明者: 神原淳, ナレンゲルン, 加賀真城, 田代亘, 権利者: 東京大学, 出願年月日: 2014/1/14, 産業財産権の種類番号: 特願 2014-004634(日本) (2) 産業財産権名称: 多元系化合物の高速・高効率エピタキシャル堆積技術, 発明者: 神原淳, 秋山卓也, 渥美翔太郎, 権利者: 東京大学, 出願年月日: 2013/7/8, 産業財産権の種類番号: 61/843468(アメリカ合衆国)
Webページ (URL)	http://www.plasma.t.u-tokyo.ac.jp/jp/NGWLR/NGWLR-j.html (最先端・次世代研究開発支援プログラム: Plasma Spray for LIB @ UT-DME-PME)
国民との科 学・技術対話 の実施状況	(1) 「東京大学五月祭」、2013/5/17、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」、2013/8/1、東大工学部、岐阜高校、100 名、模擬講義並びに研究室見学 (3) 「大学とのジョイントセミナー」、2013/11/13、岐阜高校、高校生 400 名、講演「プラズマ材料工学で拓く次世代エネルギー社会」 (4) 神原淳, プラズマスプレー技術講演会, “プラズマスプレー技術の最新動向～高品質化と高速化の両立に向けて～”, テクノアークしまね, 島根県, 2014/3/4
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, 「講演奨励賞」, 第 61 回応用物理学会春期学術講演会, 東京, 2014/3/17-20

(2) 論文(4)が学術誌 STAM により「注目論文」として選定された(2014/3/28):

http://e-materials.net/stam/pickuppaper/detail.html?pp_id=35

実施状況報告書(平成25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	101,800,000	18,200,000	0	0
間接経費	36,000,000	30,540,000	5,460,000	0	0
合計	156,000,000	132,340,000	23,660,000	0	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	9,154,807	18,200,000	0	27,354,807	27,354,807	0	0
間接経費	30,540,000	5,460,000	0	36,000,000	36,000,000	0	0
合計	39,694,807	23,660,000	0	63,354,807	63,354,807	0	0

3. 当該年度の執行額内訳 (単位:円)

	金額	備考
物品費	13,414,904	DC/RF結合プラズマトーチ、プラズマ用アルゴンガス、原料粉末等
旅費	2,206,428	研究成果発表旅費(MRS,ISPC,GEC,ECS)等
謝金・人件費等	9,672,149	博士研究員人件費
その他	2,061,326	STEM観察および元素分析等
直接経費計	27,354,807	
間接経費計	36,000,000	
合計	63,354,807	

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
プラズマスプレー装置1式	(株)太陽イービーテック	1	3,500,000	3,500,000	2013/7/31	東京大学
ビジュアルマッチングユニット	(株)アドテック	1	3,685,500	3,685,500	2013/9/18	東京大学