

# 高周波熱プラズマによるリチウムイオン二次電池電極材料のナノ粒子合成

曾根, 宏隆

<https://hdl.handle.net/2324/4060135>

---

出版情報 : Kyushu University, 2019, 博士 (工学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :

氏 名 : 曾根 宏隆

論 文 名 : 高周波熱プラズマによるリチウムイオン二次電池電極材料のナノ粒子合成

区 分 : 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

近年、熱プラズマを高温反応場として活用する材料プロセスが注目されている。高周波熱プラズマによるナノ粒子の材料合成は、無電極放電のため電極からの汚染を防ぐことが可能である。また、合成中の雰囲気制御の選択、異なる元素化合物の合成および高純度材料の製造など、多くの利点を有している。

リチウムイオン二次電池は高エネルギー密度の向上が望まれている。高エネルギー密度の向上の研究として正極・負極材料の元素選定、結晶構造の選定および粒子径の改良が多数報告されている。しかしながら、その多くは液相法や固相法による合成例である。一般的に液相法および固相法は、組成の制御が容易であるという利点を持っているが、不純物の混入が避けられず、電池容量の変動および高純度のナノ粒子合成に課題がある。そこで本研究では、数ミリ秒の短時間合成および純度の高いナノ粒子の合成プロセスである高周波熱プラズマを用い、リチウムイオン二次電池の正極・負極材料ナノ粒子の合成を行い、その特性および生成機構について解明することを目的とした。

第 1 章では、熱プラズマ、ナノ粒子、電池の特徴、リチウムイオン二次電池のナノ粒子応用例について記述した。さらに、高周波熱プラズマを用いたナノ粒子合成に関する既往の研究とその動向を記述した。最後に本研究の目的を示した。

第 2 章では、高周波熱プラズマを用いた合成の実験装置、実験条件、分析方法を記載した。

第 3 章では、Li-Mn 酸化物ナノ粒子合成に関する実験結果、考察および電池特性について記述した。合成した Li-Mn 酸化物ナノ粒子は、低酸素分圧では斜方晶層状岩塩構造の  $\text{LiMnO}_2$ 、高酸素分圧では立方晶スピネル構造の  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を生成した。異なる酸素分圧および Li モル分率によって、選択的に合成できることを見出した。Li-Mn 酸化物ナノ粒子の生成機構は、 $\text{MnO}$  が 2113 K で最初に核生成を生じる。その後、 $\text{Li}_2\text{O}$  が核生成することを明らかとした。高酸素分圧では、 $\text{Li}_2\text{O}$  が過剰に生成され、最安定な  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  が生成した。合成した  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ナノ粒子は市販の  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  に比べ高い正極利用効率を示した。

第 4 章では、Li-Ni 酸化物ナノ粒子合成に関する実験結果、考察および電池特性について記述した。合成した Li-Ni 酸化物ナノ粒子は、立方晶岩塩構造を有する非化学量論的構造の  $\text{Li}_{0.4}\text{Ni}_{1.6}\text{O}_2$  であった。異相として、単斜晶の  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の生成を確認した。Li-Ni 酸化物ナノ粒子の生成機構は、 $\text{NiO}$  が 2257 K で最初に核生成を生じる。その後、 $\text{NiO}$  核上で  $\text{Li}_2\text{O}$  蒸気が凝縮し非化学量論的  $\text{Li}_{0.4}\text{Ni}_{1.6}\text{O}_2$  および未凝縮の  $\text{Li}_2\text{O}$  を生成した。 $\text{Li}_{0.4}\text{Ni}_{1.6}\text{O}_2$  ナノ粒子の電気化学特性は、非化学量論的組成の  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  と同じ挙動であることを示した。

第 5 章では、高電圧の正極電池材料として期待される Li-Ni-Mn 酸化物ナノ粒子合成に関する実験結果、考察および電池特性について記述した。単相の Li-Ni-Mn 酸化物ナノ粒子は高酸素分圧の条件

で生成することを見出した。Li-Ni-Mn 酸化物ナノ粒子の生成機構は、NiO が 2257 K で最初に核生成を生じ、NiO 核上で MnO と Li<sub>2</sub>O 蒸気が凝縮し Li-Ni-Mn 酸化物を生成した。高酸素分圧の条件では、Li<sub>2</sub>O の生成が促進され立方晶スピネル構造の Li-Ni-Mn 酸化物の生成が促進された。合成した Li-Ni-Mn 酸化物ナノ粒子の電気化学特性は高電圧特性を示した。

第 6 章では、高容量の正極電池材料として期待される Li-Nb-Mn 酸化物ナノ粒子合成に関する実験結果、考察および電池特性について記述した。単相 Li-Nb-Mn 酸化物ナノ粒子は低酸素分圧の条件で生成することを見出した。Li-Nb-Mn 酸化物ナノ粒子の生成機構は Nb が 3100 K で最初に核生成し、酸化した NbO 核上に MnO と Li<sub>2</sub>O 蒸気が凝縮し Li-Nb-Mn 酸化物が生成した。低酸素分圧条件では、Li-Nb-Mn 酸化物は安定に生成した。Li-Nb-Mn 酸化物の電池特性は、充電放電ともに高容量を示した。

第 7 章では、高容量の負極電池材料として期待される Si-Ti 系の Si 複合酸化物ナノ粒子合成に関する実験結果、考察および電池特性について記述した。熱プラズマにより合成した Si-Ti 複合ナノ粒子は単結晶 Si、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、TiSi<sub>2</sub> および Ti を含むことを明らかにした。TiSi<sub>2</sub> および Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> ピークの強度は、Ti 比率 21.2 at% で増加が見られた。Si-Ti 複合ナノ粒子の生成機構は、Si は Ti より先に核生成を生じ、Ti が Si の核に凝縮し Si-Ti 複合ナノ粒子が生成した。Si は核生成温度と融点との間の広い液体範囲を示した。Si 核生成後の Si 液相領域では、Ti 蒸気が液相 Si 表面上で不均一核生成しながら凝縮し、Si ナノ粒子表面に Ti シリサイドを形成することが示唆された。Si-Ti 複合ナノ粒子の電池特性は Si-Ti 複合ナノ粒子は、Si ナノ粒子よりも高い容量を示した。

第 8 章では、本研究のまとめと今後の課題・展望について述べた。本研究では高周波熱プラズマによりリチウムイオン電池向け正極および負極活物質ナノ粒子材料の合成を可能とした。合成した電極ナノ粒子材料は、高エネルギー密度向上に不可欠な高電圧材料および高容量材料を得ることができた。本研究を通じて、高周波熱プラズマにより、気相法では初めてリチウム複合酸化物の合成プロセスを確立することができた。