

# カーボンニュートラル社会実現に貢献する プラズマスプレー法の進展



研究ノート

神原 淳\*

Advances in Plasma Spray Technologies to Achieve Society with Carbon Neutrality

Key Words : Plasma spray, Mesoplasma, nanoparticles, clusters, energy storage

## はじめに

2050年のカーボンニュートラル達成に向けて、政府はグリーン成長戦略として14の産業を重点領域とする実行計画を打ち出した<sup>[1]</sup>。電化と再エネの最大限の導入を基本に、自動車・蓄電池産業、半導体・情報通信、次世代太陽光を足下から拡大すべき産業として、加速的な開発が進められている。これら領域で導入が検討されている次世代デバイスを材料・生産技術の観点から俯瞰すると、光触媒<sup>[2,3]</sup>、粒子分散強化合金創製<sup>[4-7]</sup>、高効率太陽電池<sup>[8]</sup>、5G対応磁石<sup>[9-11]</sup>、高容量蓄電池<sup>[12,13]</sup>など、いずれの応用においても飛躍的な特性向上の鍵としてナノ材料に期待が寄せられる。ナノ材料による特性向上の基本理解や可能性検証は着実に進められており、このナノ構造体の持つポテンシャルの社会実装が次の重要な課題となっている。たとえば、リチウムイオン電池 (LiB) は車載向け大型蓄電池として精力的に研究開発が進められているが、現行ガソリン車に匹敵する巡航距離を実現するための高容量化と高密度化に加えて、車体寿命にも対応する長期安定充放電サイクル特性も両立する電池性能が求められる。この性能の実現には、新たな電池設計や新材料探索と共に、電極材料のナノスケールでの構造化・複合化が重要とされる。一方でLiB市場は2050年には現在の300倍近い成長が予想されており、このナノ

材料化・構造化を巨大市場からの要求に応えうる高スループットで実現することが将来的な課題となる。ここに、我々は、溶射をはじめとして産業界で既に利用されているプラズマスプレー法の素過程に注目して、新規ナノ構造体および高スループットでナノ材料を実現するプロセスの開発を進めている。本稿では、特にリチウムイオン電池の負極材料に焦点を当て、その組織・構造を制御する製造技術として注目されるプラズマスプレー法について紹介する。

## 次世代LiB負極の材料要件

高エネルギー密度の実現には、比重量容量の大きな材料で平均電位が大きくなる正負極材料の組み合わせが検討される。負極材料には、現行電池で利用されるグラファイトの10倍近い理論容量を持つケイ素 (Si) に期待が寄せられる。Siの高容量はLi含有の大きなLi-Si合金相の生成に因るが、当該合金相がSiに比べて400%近いモル体積を有する事から、充放電時のリチウム (脱) 合金化反応に伴って大きな体積膨張収縮を繰り返す。その結果、数回の充放電でSiが粉碎し、負極内の電気伝導性も失われ、電池として機能しなくなる問題が確認されている。この課題に対して、Si活物質をナノサイズに組織化することで、耐割れ性が向上して粉碎も抑制され、充放電サイクル性が改善される効果が報告されている<sup>[12,14]</sup>。また活物質の小粒径化はリチウムイオンの挿入脱離反応の高速化につながり、電池の高速充放電特性にも有効となる。具体的には、少なくとも初回の充放電に伴う割れ抑制効果が確認されている150nm以下が目標となる<sup>[13]</sup>。また、活物質のナノサイズ化と共に、体積膨張を緩和するポーラス電極構造<sup>[14]</sup>や、電子・イオン伝導性を向上させる金属添加やカーボンコートなどの複合構造化も効果的とされる。一方で、Si活物質表面は電極内で異相界面

### \* Makoto KAMBARA

1971年11月生まれ  
 東京大学 大学院工学系研究科 金属工学専攻 博士課程修了 (1999年)  
 現在、大阪大学大学院工学研究科  
 マテリアル生産科学専攻 教授  
 博士 (工学)  
 TEL : 06-6879-7537  
 FAX : 06-6879-7537  
 E-mail : mkambara@mapse.eng.osaka-u.ac.jp



として電子・イオン伝導特性に直接影響を与える重要な構造因子となるが、特に Si の小粒径化と共に増大する比表面積からも、ナノ構造体の表面制御の重要性が一層高まることとなる。以上を要すると、次世代 LiB の高容量電極材料には、ナノスケールで制御された表面・構造を有するナノ材料化が重要となる。

### プラズマスプレー法

ナノ複合材料を形成する手法として、高価な Si 気相原料を利用する CVD や、低速プロセスを複数回繰り返し長時間を要する手法が多く報告されるが、LiB の巨大市場の生産技術として採用するには未だコスト・量産性の点で大きなハードルがあると指摘されている [15]。対して、プラズマスプレー法は安価な粉末を原料に、高スループットでのナノ粒子の生成を可能としており、一線を画す。

プラズマスプレー法は、流れを有するプラズマ中に各種原料を投入し、プラズマ内部での化学的物理的現象を利用して、高速度で所望の材料を生み出す手法の総称である [16]。一般的な熱プラズマジェットに粒径数 10 $\mu\text{m}$  程度の粉末原料を投入すれば、原料の溶融を介して基材上で厚膜を形成する溶射となり、基材を設置しなければ球状粒子が生成される。対して微粉末原料を投入し粉末の完全蒸発が達成されれば、高温原料ガスの急速凝縮によってナノ粒子生成が可能となり、基板上では成膜前駆体としてのナノクラスターの形成を介して高緻密膜の高速堆積が可能となる (図 1)。原料の瞬間的蒸発と急速凝縮が素過程となることからプラズマフラッシュ蒸発 (PFE) 或いはプラズマスプレー物理蒸着 (PS-PVD) と称される。一方で、原料に多種粉体や反応性ガスを導入すれば、プラズマ内部での化学反応を介して複合構造膜或いは粒子が形成される。この過程はプラズマスプレー化学蒸着 (PSCVD) として区別される。いずれも、原料の蒸発と急速凝縮過程の熱的・流体的な制御によって多様なナノ構造体を粉体原料から高速で実現することの特徴とするプロセスである。

### PS-PVD による複合ナノ粒子生成と電池特性

PS-PVD を利用して、数ドル/kg 程度の冶金級粉末原料から Si ナノ粒子を 1kg/h 程度の高速度で生成し、負極活物質として電池特性を改善できるこ

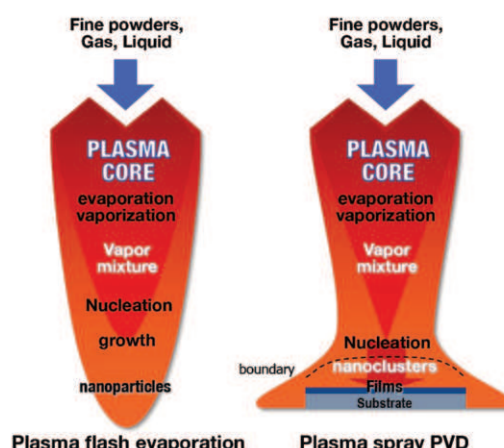


図 1 プラズマスプレー法によるナノ粒子生成 (左) および高速成膜 (右) の素過程。

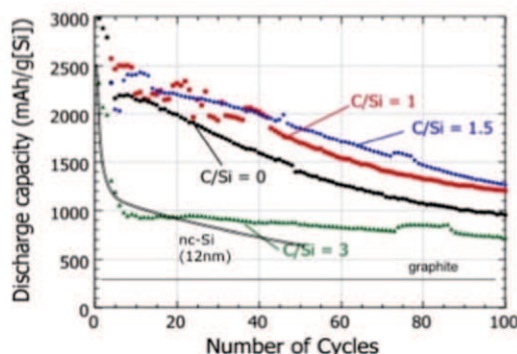


図 2 PS-PVD による Si-NP を負極とした電池の放電容量のサイクル依存性 [17]。

とが示されている [17-19]。プラズマ中のナノ粒子の成長は過飽和 Si 蒸気の核生成と続くクラスター合一過程として良く説明され、原料粉末のプラズマ中への供給速度によりナノ粒子の 1 次粒子径を典型的には 20 nm から 150 nm の範囲内で調整可能である。この Si ナノ粒子を活物質として液系電解質と共に半電池を形成したときの電池容量のサイクル依存性を図 2 に示す。数サイクルで容量が低下する粗大 Si 粒子を利用した場合と比べて、容量のサイクル維持性が改善される様子が確認される。また、Si 原料と同時に例えば CH<sub>4</sub> ガスをプラズマに導入すれば、Si ナノ粒子表面に数 nm のカーボンコートを有するコアシェル粒子が形成され [17]、Si のみを活物質とした電池に対してサイクル維持性の向上が可能となる。但し、Si/C=3 程度の多量の CH<sub>4</sub> ガスを添加すると、Li 反応性が極めて低い SiC ナノ粒子も生成し、重量損として電池重量比容量を著しく低下させる原因となる。従って、プラズマ内部

での安定相生成と構造化の競合を適切に制御することが重要となる。

一方、第2元素としてNiをSiに5at%添加した混合粉末をプラズマに供給すると、Siナノ粒子上に直接Niが担持する構造化が可能となり(図3)、電池サイクル容量も向上する(図4)。Si-Ni合金蒸気の冷却に伴う核生成は、Siの均質核生成が2175K、Niの均質核生成は1602K、Siナノ粒子上への不均質核生成は1857Kと古典モデルにより推算される。即ち、はじめSiナノ粒子が形成し、成長途中の液滴の段階でNiが不均質核生成する凝縮過程が予測される。実際、その結果を顕す粒子構造が認められる(図3)。特徴的な点は、Si-Ni界面が原子レベルで平滑であり、Siと同一結晶構造を有するSiNi<sub>2</sub>相が原子整合エピタキシャル界面を形成して担持している点である。電極内の電子伝導性を高めるべく、金属ナノ粒子をSiナノ粒子と混合して電極内部に均質に分散させるアプローチでは、凝集しやすいナノ粒子の均質分散は難しく、またSiナノ粒子とはあくまで物理的な点接触となり電氣的に良好な接触は期待しにくい。そもそも金属ナノ粒子のハンドリング自体、有機系の安定剤のコーティングを施さない限り、ナノ粒子の発火の恐れもある。この点、原子整合する化学結合でSiと面で接触する本構造粒子では、良好な電子・イオン伝導性も認められる。また分子動力学計算からは、Liとの合金化しにくい電池不活性なSiNi<sub>2</sub>相がSiのLi合金化に伴う膨張を機械的に補強する効果も期待され、実験的にも脱合金化に伴うSiの非晶質化をSiNi<sub>2</sub>相が核としてSiの結晶化を促す興味深い電池反応特性も付与できる構造となっている<sup>[21]</sup>。

Siに代えてSiOを原料とする場合、プラズマの高温度の特徴から効果的に還元反応を進行させ酸素量を低減されたSiOナノ粒子の生成が可能となり、さらに粒子冷却過程でのSiOの不均化反応を介して、一貫プロセスでもc-Si/a-SiO<sub>x</sub>のコアシェルナノ粒子の形成も可能となり、容量向上とサイクル安定性の向上を両立する活物質の生成も可能となっている<sup>[22,23]</sup>。

## おわりに

プラズマスプレー法を利用した次世代リチウムイオン電池向けナノ材料の開発について紹介した。粉

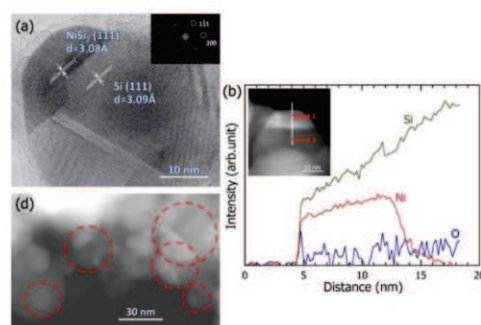


図3 Ni担持Siナノ粒子の高分解TEM像(a)とSTEM像(b)およびSTEM-EELSのライン分析結果(c)<sup>[19]</sup>。

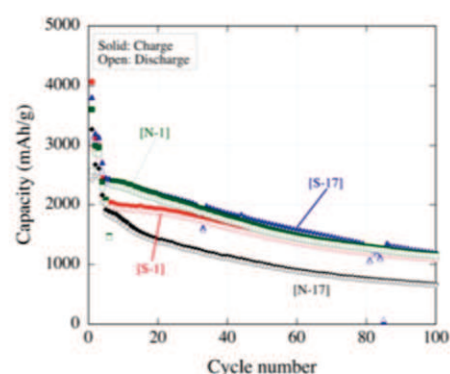


図4 液LiBでのサイクル特性比較<sup>[19]</sup>: S-はSiナノ粒子のみ、N-はNi担持Siナノ粒子。1及び17は原料供給量が1g/min、17g/min。

末を原料にナノ粒子を高速生成可能であり、プラズマ内部での共凝縮過程の制御によって、さらに様々なナノ粒子の構造化も可能となる。これらナノ粒子は負極活物質としてLiB特性向上に寄与し、高容量化と高サイクル安定性の両立も達成されつつある。著しい市場拡大が予想される蓄電池だけでなく、様々な次世代デバイスに求められるナノ粒子の製造技術としてもプラズマスプレー法は期待されており、カーボンニュートラルを推進する製造技術としての展開に期待が寄せられる。

## 参考文献

- [1] [https://www.meti.go.jp/policy/energy\\_environment/global\\_warming/ggs/index.html](https://www.meti.go.jp/policy/energy_environment/global_warming/ggs/index.html)
- [2] H. Chen, et al., Chem. Soc. Rev. 42 (2013) 2679.
- [3] D. Beydoun, et al., J. Nanoparticle Res. 1 (1999) 439.
- [4] Z. Zhang, W. Pantleon, Acta Materialia, 149 (2018) 235.

- [5] L. Han, et al., Mater. Sci. Eng. A 817 (2021) 141274.
- [6] T. de Castro, et al., J. Phys. Conf. ser. 241 (2010) 012107.
- [7] D. Pilone, et al., Metals, 10 (2020) 1457.
- [8] H. Hosokawa, et al., Nat. Comm. 10 (2019) 43.
- [9] S. Ohnuma, et al., J. Appl. Phys. 79 (1996) 5130.
- [10] T. Suetsuna, et al., Acta Mater. 78 (2014) 320.
- [11] T. Suetsuna, et al., J. Appl. Phys. 106 (2009) 084321.
- [12] J. Graetz, et al., Electrochem. Sol. -State Lett. 6 (2003) A194.
- [13] X.H. Liu, et al., ACS Nano 6 (2012) 1522.
- [14] K. Zhao, et al., J. Appl. Phys. 108 (2010) 073517.
- [15] C. Martin, Nature Nanotechnol. 9 (2014) 327.
- [16] T. Yoshida, Pure Appl. Chem. 78 (2006) 1093.
- [17] M. Kambara, et al., J. Appl. Phys. 115 (2014) 143302.
- [18] R. Ohta, et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 54 (2021) 494002.
- [19] R. Ohta, et al., Nanotechnol. 32 (2021) 265703.
- [20] A. Tanaka, et al., Sci. Rep. 11 (2021) 22445.
- [21] K. Fukada, et al., ECS Trans. 77 (2017) 41.
- [22] T. Tashiro, et al., Sci. Technol. Adv. Mater. 17 (2016) 744.
- [23] K. Homma, et al., Sci. Technol. Adv. Mater. 15 (2014) 025006.

