

令和 3 年 6 月 15 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01769

研究課題名（和文）次世代リチウムイオン電池の革新的な合成プロセスの創出

研究課題名（英文）Development of a novel synthesis process for next-generation Lithium-ion battery

研究代表者

綿野 哲（Watano, Satoru）

大阪府立大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：40240535

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,600,000円

研究成果の概要（和文）：低炭素社会の実現に向けて、全固体リチウムイオン二次電池の放電容量を向上させる革新的な全固体リチウムイオン電池の創生プロセスの確立が求められる。本研究では、ナノサイズ固体電解質の液相合成、および活物質と固体電解質の液相複合化に焦点を当て、各工程におけるカギとなる物理化学現象を解明すると共に、複合粒子材料の新規合成プロセスを構築する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

全固体電池を実用化するには、素材が有する超イオン伝導体にさらに機能性を付与し、優れた複合材料を作成するプロセス技術の確立が必須である。本課題は、このプロセス構築に焦点を当て、化学工学・粉体工学の見地から切り込む世界初の取り組みである。得られる結果は全固体電池製造プロセスの研究開発を先導するもので、社会的波及効果も極めて大きい。

研究成果の概要（英文）：The all-solid-state lithium-ion batteries (ASS-LiBs) have garnered much attention as the next-generation secondary batteries owing to their high energy densities and high safety. It is important to establish the innovative production processes of ASS-LiBs for realization of a low-carbon society. This study focused on the liquid-phase synthesis of nanosized solid electrolytes and the liquid-phase coating of solid electrolytes on the active materials to elucidate the key physicochemical phenomena in each step.

研究分野：化学工学

キーワード：全固体リチウムイオン二次電池 湿式コーティング 液相加振法 硫化物系固体電解質

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

低炭素社会の実現を背景に、電気自動車の普及を目指す「EVシフト」が全世界で加速している。従来の電解質溶液を用いるリチウムイオン二次電池では、液漏れや衝突時の発火・爆発が危惧されていたが、全て無機固体材料で構成された「全固体電池」は、高い安全性、高出力、長寿命を兼ね備えるため、次世代二次電池として世界中で注目されている。全固体電池(図1)では、活物質粒子と固体電解質が接触した「固固界面」をLi+が伝導することで充放電が行われるため、良好な固固界面を電極層内に構築する必要がある。そのためには、電極層を作成する前に予め活物質粒子表面を固体電解質で被覆することが理想である。これまで固体電解質を乾式のメカノケミカル法で合成する手法が用いられてきたが、乾式法であるがゆえ、粒子間凝集を抑制できず、得られる固体電解質粒子のサイズは十数 μm であった(Sakuda et al., *Solid State Ionics*, 2016)。これは、サブミクロン \sim 10 μm の活物質粒子を被覆するには大きすぎる。すなわち、既存の合成法では活物質表面に固体電解質を被覆することは粒径比の観点から不可能であった。このボトルネックを解消するために、固体電解質の合成過程に着目し、ナノサイズの固体電解質が合成可能な液相合成を着想した。そこで、本研究では、①ナノサイズの固体電解質前駆体を液相合成し、②そのまま液相中で活物質粒子表面に被覆・複合化する新規なプロセスを提案する。

2. 研究の目的

これまでに我々は、乾式で活物質を固体電解質で均一に被覆する技術を確立し、コアシェル構造も持つ複合粒子を合成することに成功している。コーティングにより活物質と電解質の良好な固固界面を構築することで、電子の流れが阻害されずにリチウムイオン導電率が大幅に増加し、容量・出力ともに顕著に向上することを見出した。電池のエネルギー密度を向上させるには、固固界面の構築のみならず、リチウムイオンを包含する活物質を電極層内に可能な限り多く充填し、電極層を薄膜化するのが望ましい。そのためには、サイズや構造が多岐に渡る複合粒子の合成がボトルネックとなる。活物質に関しては、ナノからマイクロオーダーの幅広いサイズ制御が既に可能である。従って、活物質を均一に被覆するには、固体電解質はこれより十分に小さなナノサイズにする必要がある。しかしながら、乾式で合成される固体電解質は粒子間凝集を抑制できないため、得られるサイズは十数 μm である。これまでに、乾式合成した固体電解質粒子の粉碎処理を試みたが、硫化物特有の柔らかさと塑性変形性の高さが起因して、数 μm 程度までしか微細化できなかった。このサイズは、活物質粒子に比べて明らかに大きい。すなわち、乾式合成された固体電解質を出発原料とする限り、電池性能のこれ以上の向上は望めない。よって、粒子径が制御されたナノオーダーの固体電解質をビルドアップで液相合成し、これを液相のまま様々なサイズの活物質と複合化するプロセッシング技術の創出が望まれる。以上の背景から、本研究の目的は、液相合成法より固体電解質粒子のサイズ制御手法を確立し、かつ、活物質/固体電解質の湿式複合化プロセス法を提案することである。

3. 研究の方法

3.1 固体電解質の液相合成

硫化系固体電解質として代表的な Li_2PS_4 (LPS)を対象とし、液相合成法(Phuc et al., *Solid State Ionics*, 2016)に着目する。原料である Li_2S と P_2S_5 の粉末をプロピレン酸エチルに分散し、ジルコニアボールとともに6時間振盪することで固体電解質の前駆体を得る。得られた前駆体を真空熱処理(200 $^\circ\text{C}$)することで、LPS粒子を合成した。本研究では、原料 Li_2S を微細化処理することで、原料サイズがLPS合成に与える影響を検討した。微細化処理として、遊星ボールミルを用いた粉碎、およびエタノールを溶媒とした溶解析出法を試みた。

3.2 活物質/固体電解質の湿式複合化

活物質粒子が固体電解質粒子で被覆されたコアシェル型複合粒子を湿式で合成する。固体電解質としてLPSを、活物質として $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM)を対象とした。まず、既往の報告例に倣って(Kawaguchi et al., *Powder Technol.*, 2017)、LPSの原料である Li_2S をNCM表面に予めコーティングした。 Li_2S がコーティングされた正極活物質を $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5$ のプロピオン酸エチル溶液に懸濁させた後に、所定温度にて所定時間攪拌することで、NCMがLPSで被覆された複合粒子を液相中で合成した。本研究では、出発原料(Li_2S)からLPSを液相で合成する過程に焦点を当て、基本条件での湿式プロセスの検討、原料濃度および反応時間が液相合成反応に及ぼす影響を検討した。

4. 研究成果

4.1 液相合成法を用いた固体電解質の粒子径制御

遊星ボールミルを用いて異なる回転数の条件下で、原料 Li_2S 粒子を粉砕し、得られた粉砕 Li_2S 粒子の粒度分布を、レーザー回折・散乱法を用いて測定した。 Li_2S 粒子の中位径と回転数の関係から、遊星ボールミルの回転数を上げると、 Li_2S 粒子の中位径は $8 \mu\text{m}$ から $2 \mu\text{m}$ 以下に減少した。なお、 600 rpm と 800 rpm での粒度分布は同程度であり、湿式粉砕による粒度低下の限界を示唆している。また、微細な Li_2S 粒子を合成するために、溶解沈殿法を用いた。 $0.2\text{M Li}_2\text{S}$ のエタノール溶液を加熱してエタノールを蒸発させた後に得られた粉末を 500°C で加熱した。得られた粒子の XRD パターンから、 Li_2S が生成していることを確認している。溶解析出法で得られた Li_2S 粒子の SEM 画像では、加熱前のサブミクロンサイズの粒子よりも丸みを帯びた球状になっていた。また、SEM 像の解析で得られた Li_2S 粒子の円相当径は $0.34 \pm 0.11 \mu\text{m}$ であった。

微細な Li_2S 粒子を用いた液相振とう法により、LPS 粒子の合成を行った。得られた粒子の XRD パターンには、報告されている LPS 結晶の XRD パターンと同じ位置にピークが見られ、かつ原料等の不純物に由来するピークは見られなかった。ここで、未処理の Li_2S 粒子から得られた LPS 粒子の形態は、板状であることが報告されている(Phuc et al. *Solid State Ionics*, 2016)。その大きさは、長さが約 $3 \mu\text{m}$ 、幅が約 500 nm であることから、アスペクト比は 6、円相当径は 1382 nm であるといえる。図 1(a)は、湿式粉砕して得られた微細な Li_2S 粒子から合成した LPS 粒子の SEM 像である。得られた LPS 粒子は、報告されている LPS 粒子と同様の粒子形態であり、かつ粒子径は小さかった。平均長さは $0.34 \pm 0.11 \mu\text{m}$ 、平均幅は $129 \pm 61 \text{ nm}$ であり、平均アスペクト比は 3.14 ± 1.48 、円相当径は $227 \pm 68 \text{ nm}$ と測定された。報告されている LPS 粒子に比べ、粒子径とアスペクト比が小さくなっていた。さらに、溶解沈殿法で得られた微細な Li_2S 粒子を用いることで、図 1(b)に示すように、LPS 粒子は $93 \pm 34 \text{ nm}$ の球状の形態を示した。この LPS 粒子の大きさは、報告されている中で最も小さい値である。なお、交流インピーダンス測定により得られた LPS 粒子のイオン伝導度を求めたところ、すべての LPS 粒子は、 10^4 オーダーのイオン伝導度を示した。このことから、微細な Li_2S 粒子を用いて得られる LPS ナノ粒子は、高いイオン伝導性が維持されていることがわかった。

原料 Li_2S の粒子径が LPS の粒子径に与える影響を検討するために、回転数を変えた湿式粉砕法と溶解沈殿法で調製した $0.34 \mu\text{m}$ から $3.13 \mu\text{m}$ までの異なる粒子径の Li_2S を用いて LPS を合成した。図 2 は Li_2S 粒子径の二乗と LPS 粒子径との関係をまとめたものであり、両者には強い線形関係があることが明確に示されている。これは、LPS の粒子径が原料 Li_2S の粒子表面積に依存していることを示唆する。 Li_2S の表面積が増加することで、 Li_2S 粒子表面での核形成が促進されたためと考えられる。以上の結果は、原料の前処理を改善することで、LPS の粒子径を制御できることを示唆している。

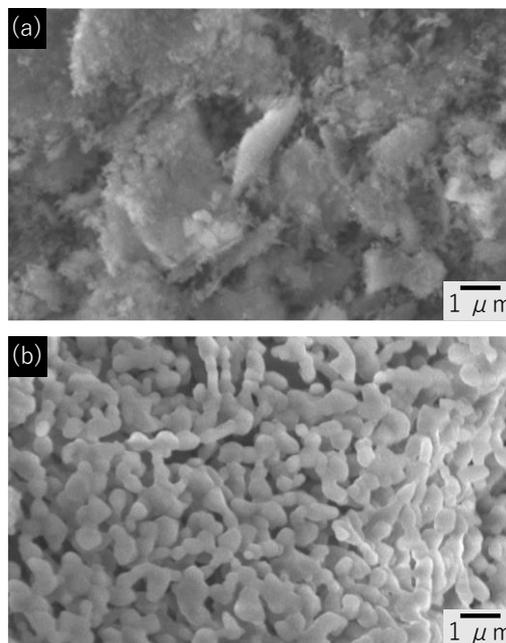


図 1 (a)粉砕および(b)溶解析出法により得られた微細 Li_2S を用いて得られた LPS 粒子

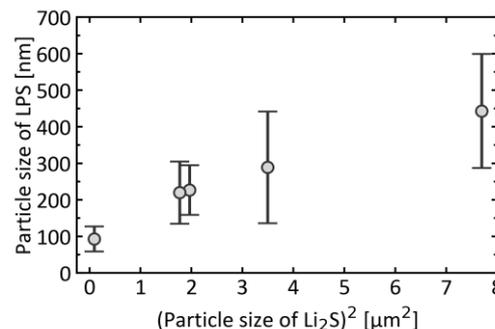


図 2 原料 Li_2S サイズと LPS 粒子サイズの関係

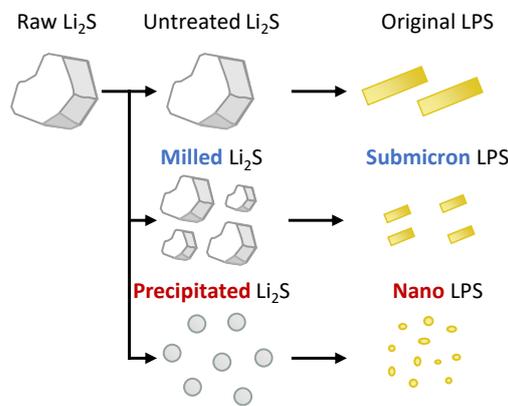


図 3 ナノサイズ LPS 粒子の形成メカニズム

以上の考察に基づいて得られた結果を図 3 にまとめた。未処理の Li_2S 粒子を用いると、ミクロンオーダーの板状の形状を持つ LPS 粒子が得られる。湿式粉碎処理と溶解沈殿処理では、それぞれ $2\ \mu\text{m}$ 、 $0.3\ \mu\text{m}$ の微細な Li_2S 粒子が得られた。また、微細な Li_2S を用いて LPS を合成することで、サブミクロンオーダーからナノオーダーの LPS 粒子が得られた。さらに、粒子径は Li_2S の粒子径に強く依存していた。これらの結果は、 Li_2S 粒子の表面積が大きくなることで、表面反応が促進され、より小さな LPS 前駆体が生成されるためと考えられる。本研究では、溶解沈殿法で得られた微細な Li_2S 粉末を用いることで、結晶構造とイオン伝導性を維持したまま、ナノオーダーの大きさ（約 $100\ \text{nm}$ ）の LPS 粒子を生成することに成功した。

4.2 液相プロセスによる NCM への LPS コーティング

予め Li_2S をコーティングした NCM を $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5$ のプロピオン酸エチル溶液に懸濁させた後に、6 時間攪拌することで、NCM が LPS で被覆された複合粒子を液相中で合成した。図 4 に液相複合化プロセスの原料である Li_2S -coated NCM と得られた LPS-NCM の複合粒子の SEM 像および元素マッピング象を示す。なお、Mn の元素マッピング像は NCM、S のマッピング像は Li_2S もしくは LPS の存在を示している。SEM 像より、 Li_2S -coated NCM は NCM 特有の凹凸な表面構造を有している一方で、液相プロセスで得られた複合粒子の表面構造はなめらかであることが分かる。これは、液相プロセスによって NCM 表面に LPS 粒子がコーティングされていることを示唆すると言える。また、元素マッピング像から、液相プロセス後においても、Mn と S のマッピングが良好に重なっていることが分かる。以上の結果より、本研究で提案する液相プロセスによって NCM への LPS コーティングが可能であることを実証した。

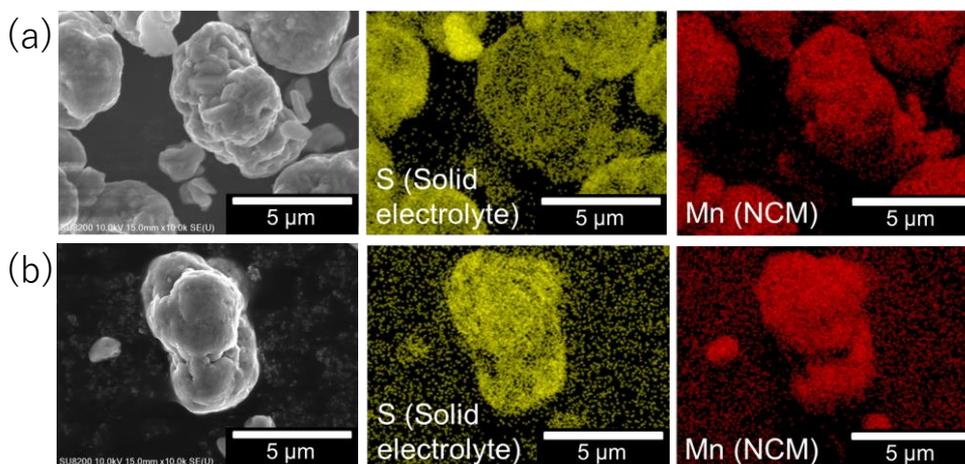


図 4 (a) Li_2S -coated NCM と (b) 液相プロセスで得られた NCM-LPS 複合粒子の SEM 像と元素マッピング象

なお、上記の条件では、反応時の仕込み配合比を $\text{NCM}:\text{LPS}=82:18$ としたところ、液相プロセス後の配合比は $\text{NCM}:\text{LPS}=96.2:3.8$ （6 時間）であり、LPS の反応率は 17.5% であった。一方で、 Li_2S を予めコーティングしない NCM を用いて、液相プロセスを行ったところ、ほぼ仕込み配合比で LPS 粒子が生成したことを確認している。これは、CM にコーティングした Li_2S は反応液との接触面積が小さいため反応速度が低下したことを示唆する。したがって、 Li_2S -coated NCM を用いた場合の液相プロセスは反応が十分に進行していないことが考えられる。そこで、 Li_2S -coated NCM を用いた液相プロセスの反応時間を 6 時間から 24 時間に延長した。得られた粒子の SEM 像および元素マッピング象を図 5(a) に示す。SEM 像から、24 時間反応させた試料では被覆層を形成していない LPS が存在することが確認できた。LPS の反応率は 65.3% であり、反応時間が長いほど反応率が高くなった。図 5(b) に試料の充放電試験の結果を示す。充放電試験から、6 時間反応させた試料の初期放電容量は $5.12\ \text{mAh/g-NCM}$ を示したのに対し、24 時間させた試料の初期放電容量は $63.50\ \text{mAh/g-NCM}$ となり、反応時間が長いほど充放電容量が高くなった。以上より、24 時間反応させた試料ではコーティング層が厚くなり、一部の LPS は NCM から剥離しているものの、電解質の配合割合が増加したことで、充放電容量が高くなったといえる。

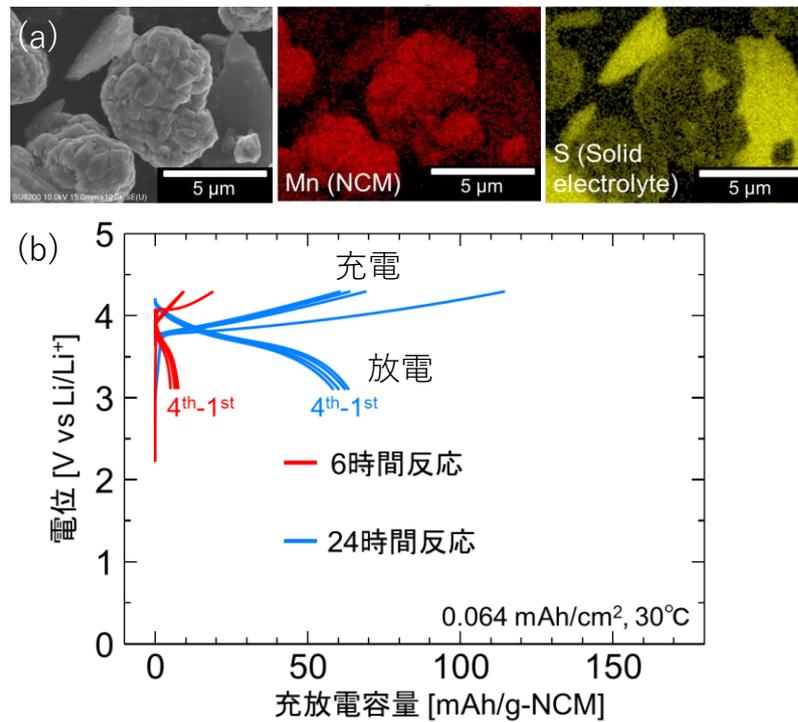


図 5 (a)反応時間 24 時間での液相プロセスで得られた NCM-LPS 複合粒子の SEM 像と元素マッピング象 (b) 異なる反応時間で得られた NCM-LPS 複合粒子を用いて作成した電池の充放電曲線

最後に、液相プロセスにおける原料濃度や乾燥・加熱条件が得られる NCM-LSP 複合粒子の配合比に与える影響を検討した。その結果、NCM への LPS コーティング割合を 1.5~17.7 wt% の間で制御できることを見出した。これまでに報告している乾式プロセスでは、LPS の NCM へのコーティング割合の下限は 5 wt% であった (Nakamura et al. *J. Power Sources* (2020))。本研究で提案する湿式プロセスは、従来の手法では不可能であったごく少量の LPS コーティングが可能であることを実証した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shuji Ohsaki, Takeru Yano, Akihiro Hatada, Hideya Nakamura, Satoru Watano	4. 巻 387
2. 論文標題 Size control of sulfide-based solid electrolyte particles through liquid-phase synthesis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Powder Technology	6. 最初と最後の頁 415-420
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.powtec.2021.04.050	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shuji Ohsaki, Takeru Yano, Akihiro Hatada, Hideya Nakamura, Satoru Watano	4. 巻 32
2. 論文標題 Numerical study on compression processes of cohesive bimodal particles and their packing structure	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Powder Technology	6. 最初と最後の頁 1362-1368
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.powtec.2021.04.050	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 矢野武尊, 大崎修司, 仲村英也, 綿野 哲
2. 発表標題 全固体電池の実用化に向けた付着性異径粒子の塑性圧縮過程に関する数値解析
3. 学会等名 化学工学会第86年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大崎修司, 矢野武尊, 畠田陽広, 仲村英也, 綿野 哲
2. 発表標題 液相加振法を用いた硫化物系固体電解質粒子の微細化
3. 学会等名 化学工学会第85年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 仲村英也
2. 発表標題 粉体混合技術の基礎と全固体電池材料設計への応用
3. 学会等名 日本セラミックス協会関西支部 第14回学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 仲村英也
2. 発表標題 精密微細混合技術を用いた全固体電池材料の設計
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2019 年度春季大会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hideya Nakamura, Risa Sakurai, Shuji Ohsaki, Satoru Watano
2. 発表標題 Enhancement of Battery Performance of All-Solid-State Lithium-Ion Battery with Structural Control of Dry Coated Particles
3. 学会等名 AIChE Annual Meeting 2020（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takeru Yano, Shuji Ohsaki, Hideya Nakamura, Satoru Watano
2. 発表標題 Numerical Simulation of Packing Structure and Compression Process of Cohesive Bimodal Particles
3. 学会等名 AIChE Annual Meeting 2020（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 安東圭太, 仲村英也, 大崎修司, 綿野 哲
2. 発表標題 乾式コーティングによる電極活物質の表面改質
3. 学会等名 粉体工学会2020年度秋期研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大崎修司
2. 発表標題 全固体リチウムイオン電池用固体電解質の粒子サイズ制御
3. 学会等名 国際粉体工業展 東京2020 アカデミックコーナー
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 矢野武尊, 大崎修司, 仲村英也, 綿野 哲
2. 発表標題 全固体電池の実用化に向けた付着性異径粒子の充填・圧縮過程に関する数値解析
3. 学会等名 化学工学会第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 畠田陽広, 矢野武尊, 大崎修司, 仲村英也, 綿野 哲
2. 発表標題 液相加振法を用いた固体電解質のナノ粒子合成
3. 学会等名 粉体工学会2020年度春期研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 畠田陽広, 矢野武尊, 大崎修司, 仲村英也, 綿野 哲
2. 発表標題 液相加振法を用いた固体電解質粒子の微細化
3. 学会等名 第22回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hideya Nakamura, Risa Sakurai, Tomoyuki Masuyama, Shuji Ohsaki, Satoru Watano
2. 発表標題 Dry coating of active material with solid electrolyte for all-solid-state secondary battery
3. 学会等名 PARTEC 2019 International Congress on Particle Technology (国際会議) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮本大海, 仲村英也, 大崎修司, 綿野 哲
2. 発表標題 全固体電池用複合粒子の湿式合成
3. 学会等名 第21回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 矢野武尊, 大崎修司, 仲村英也, 綿野 哲
2. 発表標題 液相加振法による硫化物系固体電解質のナノ粒子化とサイズ制御
3. 学会等名 化学工学会第84年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	仲村 英也 (Nakamura Hideya) (00584426)	大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授 (24403)	
研究 分担者	大崎 修司 (Ohsaki Shuji) (40802426)	大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・助教 (24403)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------