

令和 6 年 5 月 28 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20H02451

研究課題名(和文)水蒸気焼成による正極活物質-固体電解質の固固界面接合の実現

研究課題名(英文)Solid-solid interface bonding of cathode active material and solid electrolyte by water vapor heating

研究代表者

小澤 隆弘 (Kozawa, Takahiro)

大阪大学・接合科学研究所・助教

研究者番号：40734158

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：酸化物表面での水蒸気作用に着目し、リチウムイオン二次電池の電極活物質と酸化物系固体電解質の固固界面接合を水蒸気焼成で実現することを目的とした。その結果、粒子間接合の促進により高容量酸化物負極の迷路状多孔質化に成功するとともに、その内部に導電性カーボンナノ粒子を挿入することでサイクル性能が向上した。また、水蒸気加熱により正極活物質表面では構造変化が起こることを見出した。さらに、酸化物系固体電解質の超微粒子化を達成し、その再結晶化が水蒸気加熱で促進された。電極活物質と酸化物系固体電解質ナノ粒子とを複合化させたコンポジット電極を作製し、全固体ハーフセルにおいて作動することを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体微粒子どうしの低温接合が水蒸気加熱プロセスで実現したことは、無機材料科学分野における新たな接合手法として期待され、その適用範囲の拡張が想定される。また、コンポジット電極の作製において、電極活物質と固体電解質との低温接合から界面での異相形成は抑制されると考えられる。水蒸気加熱プロセスは汎用的な技術であるため、バルク型全固体電池の実用化の加速に寄与できると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Focusing on the water vapor reaction on oxide surfaces, we aimed to realize solid-solid interface bonding between electrode active material and oxide-based solid electrolyte for lithium-ion batteries by water vapor heating. As a result, we succeeded in synthesizing a maze-like porous oxide with high-capacity anode performance by accelerating particle bonding and inserting conductive carbon nanoparticles into it to improve the cycle performance. We also found that structural changes occur on the surface of the cathode active material during heating in water vapor. Furthermore, the ultrafine particles of the oxide-based solid electrolyte were prepared, and its recrystallization was accelerated by water vapor heating. Composite electrodes were prepared by compositing the electrode active material with oxide-based solid electrolyte nanoparticles and were confirmed to work in an all-solid-state half-cell.

研究分野：無機材料科学

キーワード：水蒸気 固体電解質 ナノ粒子 結晶化 多孔質粒子 微構造制御 粒成長

### 1. 研究開始当初の背景

中東情勢の影響を受けるガソリン価格の高騰や地震・台風等の自然災害のリスクの大きい我が国では、ハイブリッド車を含む電気自動車への移行や家庭用蓄電池の導入が今後さらに増加すると考えられる。現在使用されているリチウムイオン電池 (LIB) は、正極と負極との間の電解質に有機電解液が用いられており、液漏れによる発火の危険性や作動電位の制約が課題として挙げられる。そのため、車両駆動用や定置用の中・大型蓄電池として、無機固体電解質を用いた全固体電池に期待が集まっている。

全固体電池には電極構造に応じて薄膜型とバルク型に大別でき、特にバルク型は電極活物質と固体電解質の微粒子が混合、積層された構造で、大気安定性に優れる酸化物系固体電解質を用いた設計が望まれている。しかし、バルク型全固体電池の実用化を阻む大きなハードルの一つが、活物質-電解質微粒子間的良好な固固界面の構築である。電極内での  $\text{Li}^+$  イオンの拡散は活物質と固体電解質の接点で進行するが、塑性変形しない酸化物系固体電解質の場合、混合粒子を圧密充填させただけの物理的な接触のみでは界面抵抗が極めて高く、作動しない。界面抵抗を下げるため、加熱による元素拡散で両者を化学的に接合 (焼結) し、 $\text{Li}^+$  イオンの伝導経路を構築する必要があるが、材料の焼結温度が異なるため異相形成が問題となる。イオン伝導可能な低融点焼結助剤の添加も一案であるものの、今後想定される多様な活物質-電解質の組み合わせに適合可能な焼結助剤の探索は困難と予想される。

### 2. 研究の目的

本研究では、酸化物表面での水酸基形成と脱水縮合反応を誘起させる水蒸気加熱に着目し、電極活物質と酸化物系固体電解質の固固界面接合を水蒸気焼成で実現することを目的とした。各粒子表面での水蒸気の振る舞いを明らかにする基礎的側面と、コンポジット電極粒子 (電極活物質と固体電解質の微粒子が均質に分散して造粒された電極粒子) や電極・電解質層内における接合界面評価、ならびに電極特性評価を行う実用的側面から研究を行い、バルク型全固体電池の実用化の加速に貢献することを目指した。

### 3. 研究の方法

本研究では、水蒸気焼成による固固界面接合の実現を図るため、まず電極活物質として用いられる酸化物材料表面での水酸基形成や脱水縮合過程による粒子の微構造変化を評価する。具体的には、水蒸気焼成による高電位正極材料の構造変化、高容量負極材料の粒子間接合からの多孔質化を検討する。また、コンポジット電極作製のための酸化物系固体電解質の超微粒子化を行うとともに、水蒸気焼成下での再結晶化過程を調査する。さらに、結晶化後の酸化物系固体電解質超微粒子からなる焼結体のイオン伝導度評価を行う。加えて、コンポジット電極粒子の接合界面評価を行う。

### 4. 研究成果

#### (1) 酸化物電極材料の粒子間接合による多孔質化ならびに構造変化

遷移金属酸化物材料はコンバージョン型負極として知られ、既存のインターカレーション型のグラファイト系負極と比較して高容量を示す。しかし、充放電時の体積変化が大きく、また導電性に乏しいため、負極特性の改善が求められている。そこで本研究では、水蒸気焼成による粒子間接合の促進を利用し、 $\text{MnCO}_3$  の熱分解で生じる酸化マンガン微粒子どうしの接合を低温から促すことで、多孔質  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  電極粒子の作製を試みた。水蒸気発生装置を取付けた横型管状炉を用いて、球状  $\text{MnCO}_3$  粉体の熱分解を  $500^\circ\text{C}$  および  $650^\circ\text{C}$  で行った。粉末 X 線回折 (XRD) 測定から、水蒸気雰囲気下、 $500^\circ\text{C}$  で 2 h 加熱した際の結晶相は  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  で、 $650^\circ\text{C}$  に上昇させるとわずかに  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  相が現れた。 $650^\circ\text{C}$  で加熱時間を 8 h に増加させると、ほぼ  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  相へと変化した。走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて得られた粒子の断面観察を行った (図 1)。 $500^\circ\text{C}$  生成物 ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) は約 100 nm の一次粒子が互いに接合することで微小な細孔を形成した。加熱温度を  $650^\circ\text{C}$  に増加させると  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  が生成し始め、一次粒子の大きさは約 160 nm まで成長した。水銀ポロシメーターによる細孔径分布測定から、 $650^\circ\text{C}$  での  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  多孔質球の内部細孔径は 200 nm であった。一方、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  から  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  への相変化は酸素脱離を伴う還元反応であるため、ランダムな粒成長による粒子壁の形成と酸素脱離による細孔の閉塞抑制が競合し、迷路状の細孔構造が形成した。 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  多孔質球の内部細孔径は 300 nm で、 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$  相変化により細孔径は増大した。大気中での熱分解

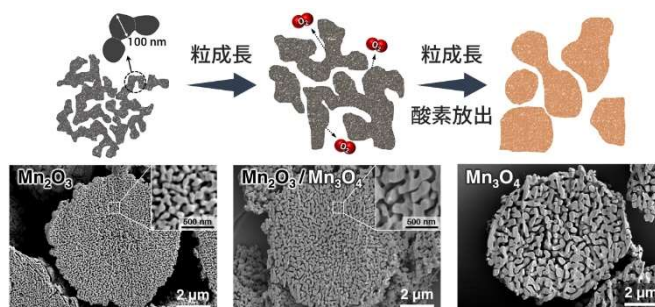


図 1  $\text{MnCO}_3$  球状粒子の水蒸気熱分解と粒子間接合

を行ったところ、750 °C 加熱でも  $Mn_3O_4$  への相変化は起きず、さらに 1000 °C 加熱においても  $Mn_2O_3$  と  $Mn_3O_4$  の混合物として生成し、多孔質形状は消失した。以上の結果より、水蒸気中では大気中よりも低温領域で  $MnCO_3$  の分解と  $Mn_2O_3/Mn_3O_4$  相変化が進行したことで、開気孔を保持したまま  $Mn_3O_4$  多孔質球が生成することが分かった。また、ランダムな粒成長と細孔の閉塞抑制が競合することで、迷路状の細孔構造が自発的に形成された。

また、特異な細孔構造を有する  $Mn_3O_4$  多孔質球は、変形により外部応力を緩和できることを単粒子圧縮試験から明らかにした。さらに、連通開気孔と内部での湾曲した粒子壁の特徴から、溶液中に分散したカーボンナノ粒子が容易に多孔質球内部に侵入し、捕集されることを見出した。これら多孔質化による体積変化の緩和と導電性材料との複合化により、LIB 負極としてのサイクル性能の向上に寄与した (図 2)。

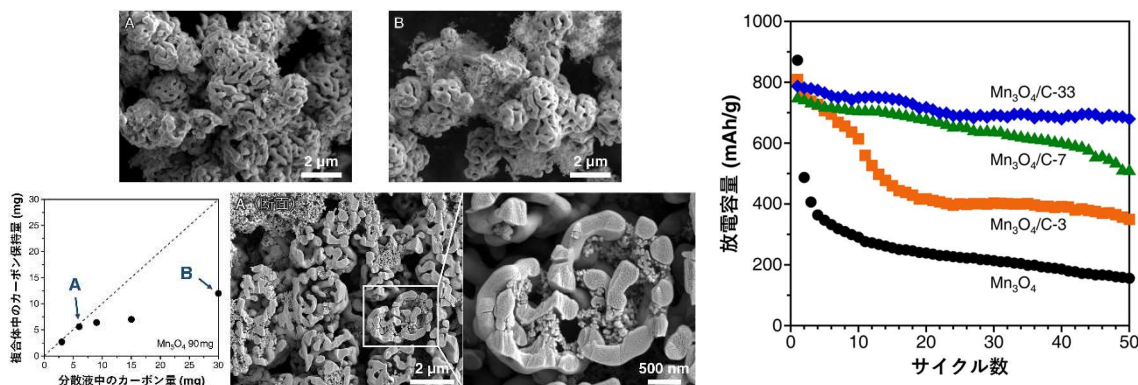


図 2  $Mn_3O_4$  多孔質球を用いたカーボンナノ粒子捕集と  $Mn_3O_4/C$  複合負極のサイクル性能

一方、正極活物質と水蒸気との界面反応を調査するため、種々の正極粉体を水蒸気下で焼成し、結晶構造、粒子形状、ならびに表面状態変化を評価した。その結果、一部の正極材料において粒子表面での Li 欠損が認められ、結晶相も変化することを見出した。また、水蒸気加熱後には特定の結晶面が発達した粒子形状となることが観察された。水蒸気加熱環境下での構造安定性に関する基礎的知見を得ることができた。

### (2) 酸化物系固体電解質材料の超微粒子化と水蒸気焼成による低温結晶化

酸化物系固体電解質として注目されている  $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$  (LATP) の超微粒子化を、エタノール溶媒下での遊星ボールミル処理により行った。その結果、比表面積換算径で 10 nm 以下の超微粒子を得ることができた。粒子径の減少に伴い結晶性は低下し、10 nm 以下まで粉砕された LATP 粒子は非晶質となった。熱重量測定と発生ガスの質量分析の同時測定を行ったところ、非晶質 LATP ナノ粒子表面には、超微粒子化の際の溶媒やその分解生成物が強く結合していることを明らかにした。

非晶質 LATP ナノ粒子の結晶化挙動を、加湿環境下での示差熱重量測定、大気焼成および水蒸気焼成で得られた試料の XRD、種々の分光分析、 $N_2$  吸脱着測定により調査した。水蒸気分圧を変化させた湿潤ガスフロー下での熱分析を行ったところ、雰囲気中に存在するわずかな水蒸気によっても結晶化に起因する発熱ピークが低温側にシフトすることを明らかにした。水蒸気発生装置を取り付けた横型管状炉を用いて非晶質 LATP の焼成を行った。加熱反応場に導入した水蒸気は LATP の結晶化を低温から促し、大気焼成に比べて結晶化温度は 100 °C から 150 °C 低温化した (図 3)。また、結晶化後の粒成長も促進され、加熱保持時間とともに粒子径が増大した。この結果は、水蒸気焼成条件に応じて固体電解質ナノ粒子のサイズや結晶化度が制御可能であり、電極活物質との均質な複合電極粒子の作製に展開可能であると考えられる。

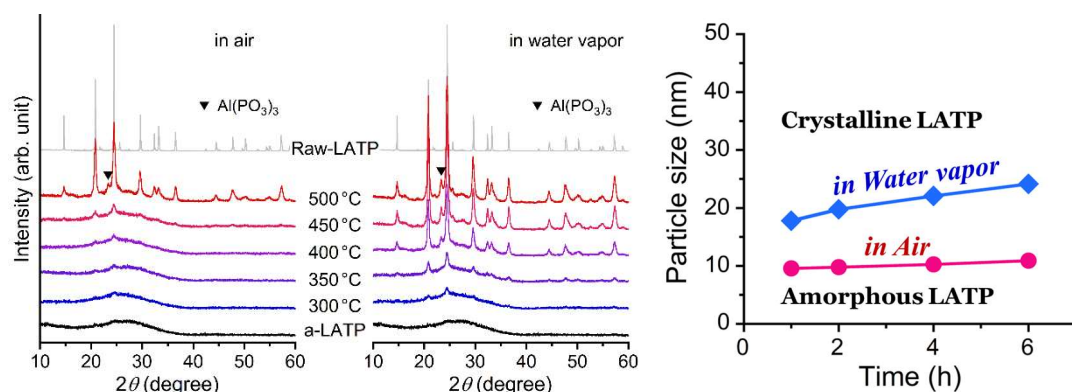


図 3 (左) 非晶質 LATP (a-LATP) の大気および水蒸気焼成後の試料の XRD パターン (右) 400 °C 焼成での LATP 比表面積換算径

LATP 超微粒子を用いて 800 °C から 950 °C で焼結体を作製した。かさ密度から算出された相対密度は 71% から 80% に増加した。LATP 焼結体の両面に集電膜として Au を蒸着させたセル (Au/LATP/Au) を作製し、Li<sup>+</sup>イオン伝導度を測定した。その結果、950 °C 焼結体では 0.35 mS/cm の Li<sup>+</sup>伝導率を示した。

### (3) 電極活物質と固体電解質とのコンポジット電極粒子の作製と全固体電池評価

高電位正極材料である LiCoPO<sub>4</sub> (LCP) と遊星ボールミル処理で作製した非晶質 LATP ナノ粒子とを配合比を変えて混合し、LCP@LATP 複合粒子を調製した。その後、LATP の結晶化および固固界面接合を目的に、大気焼成および水蒸気焼成を行った。LATP の結晶化が生じる加熱温度 (水蒸気焼成 400 °C、大気焼成 600 °C) で処理した結果、どちらも LCP 粒子表面に LATP 超微粒子が被覆した構造をとっており、凝集等は見られなかった (図 4)。一方、大気焼成ではより高温での加熱処理となるため、LCP の粒成長がやや認められた。

作製した LCP@LATP 複合粒子から薄膜正極を調製し、高分子電解質フィルムと Li 金属負極からなるハーフセルを試作した。コイン型電池として、その正極特性を評価した。LCP:LATP 比が 1:1、500 °C での水蒸気焼成で作製したコンポジット電極において全固体ハーフセルは作動した。

一方、多孔質 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子においても LATP ナノ粒子との複合化を検討した。超微粉碎後の LATP ナノ粒子が分散した溶液に多孔質 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子を添加、攪拌することで、上記のカーボンナノ粒子捕集と同様に、LATP ナノ粒子も多孔質球に侵入可能であることを確認した。

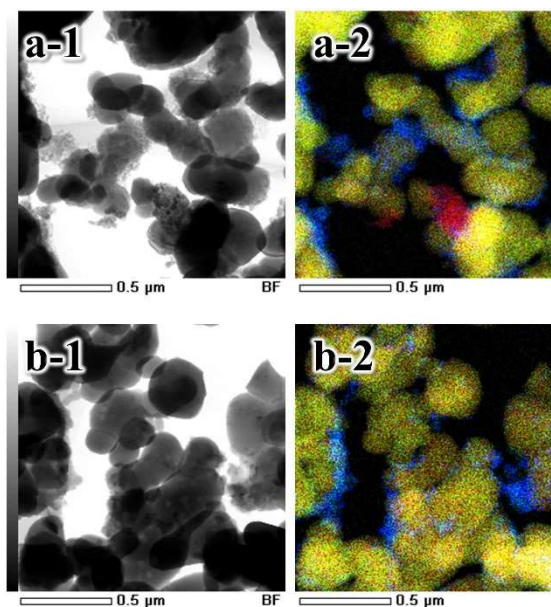


図 4 LCP@LATP 複合粒子の焼成後 TEM 像および重ね合わせ元素マッピング像 : (a) 400 °C の水蒸気焼成、(b) 600 °C の大気焼成  
(主に赤色は LCP 由来、青色は LATP 由来)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 9件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Kozawa Takahiro, Kitabayashi Fumiya, Fukuyama Kayo, Naito Makio	4. 巻 12
2. 論文標題 Carbon nanoparticle-entrapped macroporous Mn304 microsphere anodes with improved cycling stability for Li-ion batteries	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 11992
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-022-16383-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Kozawa Takahiro, Li Yuexuan, Hirahara Kaori	4. 巻 33
2. 論文標題 Formation mechanism of maze-like open macropores in Mn304 microspheres by heating in water vapor and their single-particle compressive behavior	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Powder Technology	6. 最初と最後の頁 103844
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.appt.2022.103844	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Takahiro Kozawa	4. 巻 11
2. 論文標題 Combined wet milling and heat treatment in water vapor for producing amorphous to crystalline ultrafine Li1.3Al0.3Ti1.7(P04)3 solid electrolyte particles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 14796-14804
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d1ra02039k	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 小澤隆弘	4. 巻 56
2. 論文標題 水蒸気固相反応プロセスによる粒子合成	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 526-530
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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 小澤隆弘, 近藤光, 内藤牧男	4. 巻 73
2. 論文標題 特異反応場を駆使した機能性微粒子の作製とその応用	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 生産と技術	6. 最初と最後の頁 22-24
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 Kozawa Takahiro, Nishikawa Kei	4. 巻 24
2. 論文標題 Macroporous Mn3O4 microspheres as a conversion-type anode material morphology for Li-ion batteries	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 1283-1290
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10008-020-04625-y	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15件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 小澤隆弘
2. 発表標題 資源循環ナノ粒子回収に適用可能なマクロ多孔体の開発
3. 学会等名 実装フェスタ関西2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小澤隆弘
2. 発表標題 多孔質球を用いた炭酸リチウムナノ粒子の捕集とリチウムイオン電池用正極合成への応用
3. 学会等名 日本セラミックス協会第36回秋季シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小澤隆弘
2. 発表標題 微構造制御された機能性粒子の開発とエネルギー分野への応用
3. 学会等名 第141回マイクロ接合研究委員会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小澤隆弘, Li Yuexuan, 平原佳織
2. 発表標題 水蒸気熱分解法による多孔質酸化マンガン球の形成機構とその単粒子解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kozawa Takahiro, Kitabayashi Fumiya, Fukuyama Kayo, Naito Makio
2. 発表標題 Template-free preparation of macroporous Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> and its application as anodes for Li-ion batteries
3. 学会等名 The 7th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials and the 57th Summer Symposium on Powder Technology (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小澤隆弘
2. 発表標題 水蒸気固相反応プロセスによる粒子合成への展開
3. 学会等名 電子セラミック・プロセス研究会 第188回研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小澤隆弘, 北林史弥, 福山香代, 内藤牧男
2. 発表標題 多孔質Mn3O4/C複合粒子によるコンバージョン型リチウムイオン二次電池負極のサイクル性能向上
3. 学会等名 日本セラミックス協会2022年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Fumiya Kitabayashi, Takahiro Kozawa, Makio Naito
2. 発表標題 Preparation of conversion-type porous Mn3O4/C composite anode for lithium-ion batteries
3. 学会等名 The 8th Asian Particle Technology Symposium (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 今崎充康, 今泉純一, 菊池剛, 福山香代, 小澤隆弘, 内藤牧男
2. 発表標題 LATP被覆LiNi1/2Mn3/2O4の電気化学インピーダンス法による評価
3. 学会等名 第62回電池討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小澤隆弘
2. 発表標題 微構造制御された正極活物質粒子の合成と全固体電池用コンポジット正極の作製
3. 学会等名 全固体リチウムイオン電池技術の研究開発動向 (招待講演)
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 小澤隆弘
2. 発表標題 水蒸気焼成による非晶質固体電解質の低温結晶化
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小澤隆弘
2. 発表標題 高エネルギー粉砕による酸化物固体電解質の超微粒子作製と表面特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小澤隆弘, 近藤光, 内藤牧男
2. 発表標題 特異反応場を駆使した機能性微粒子の作製とその応用
3. 学会等名 第18回産学連携シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 今泉純一, 今崎充康, 菊池剛, 福山香代, 小澤隆弘, 内藤牧男
2. 発表標題 表面コーティングLNMO/LTOリチウムイオン電池のガス抑制効果
3. 学会等名 第61回電池討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 樽美良紀, 小澤隆弘, 内藤牧男
2. 発表標題 湿式メカニカル法による異方性ナノ粒子の合成と高電位正極材料への展開
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

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

大阪大学接合科学研究所 <a href="http://www.jwri.osaka-u.ac.jp/">http://www.jwri.osaka-u.ac.jp/</a>
--

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

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
---------	---------