

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 1 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17917

研究課題名(和文) 焼成雰囲気がありなす水蒸気アシスト接合の実証と二次電池用多孔質電極創製への応用

研究課題名(英文) Demonstration of water vapor-assisted joining in heating environment and application to fabricating porous electrodes for secondary batteries

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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：リチウムイオン二次電池の性能向上を目的に、水蒸気雰囲気下での粒子間接合や粒成長を利用して高安定化、高性能化に資する正極粒子の作製を試みた。スピネル型正極材料を対象とし、空気中および水蒸気中での固相合成を行った結果、粒成長が水蒸気中で大幅に加速され、結晶面の発達が認められた。また、良好なレート特性を示す正極粒子が水蒸気中で得られた。さらに、球状炭酸塩の熱分解反応への水蒸気導入によって、孔径が50 nmを超える特異な細孔構造を有する酸化物多孔質球状粒子が作製できた。本研究成果は、簡便な焼成工程における粒子の微構造制御に水蒸気が効果的に利用でき、材料特性の向上にも寄与できることを示している。

研究成果の概要(英文)：We prepared cathode particles with better properties using particle joining and particle growth in water vapor for improving the performances of lithium-ion batteries. The solid-state syntheses of spinel-type cathode materials in air and water vapor showed the promoted particle growth in water vapor and the development of crystal facets, and consequently, cathode particles with a good rate property were obtained in water vapor. Furthermore, macroporous (pore size, >50 nm) microspheres with a unique pore structure were prepared from carbonate spheres via thermal decomposition in water vapor. These results suggest that water vapor can be effectively utilized for the microstructure control of particles in a simple heating process, and then contribute to improve material properties.

研究分野：無機材料化学

キーワード：水蒸気 固相反応 熱分解 多孔体 接合 粒成長 リチウムイオン二次電池 正極

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン二次電池 (LIB) は従来の蓄電池と比較してエネルギー密度が高いため、電子機器の小型化、自動車の電動化に寄与している。LIB の動作原理は正・負極活物質での Li^+ イオンの脱挿入反応に基づくため、充放電時には活物質の体積変化が生じる。繰り返し使用することによって、活物質粒子内のクラックの発生、カーボンなどの導電助剤との通電パスの遮断の恐れがあり、サイクル劣化の要因となり得る。体積変化を緩和する手段の一つとして、活物質粒子の多孔質化が挙げられ、気孔形成剤やテンプレート材を使用した作製方法が検討されている。

しかし、添加剤のディスパーザブル、多段階による作製手法では、持続可能な社会の構築には逆行する。環境にやさしい物質を使用し、低エネルギー消費な方法で、無駄なく、欲しいものをつくる革新的材料設計を構築し、よりスマートに粒子間を接合させることが出来れば、多孔質粒子の低コスト製造方法の開発に繋がると期待される。

本研究課題では、焼成によって粒子を作製する固相反応において、その焼成場に水蒸気を導入し、粒子界面での水酸基形成を利用した粒子間接合を実証した。特に、1 気圧の水蒸気を固相反応場に導入することを特徴としており、従来の空気中での反応との有意差を明確に引き出すことが可能である。水蒸気を導入するだけで多孔質粒子が作製できれば、低コストでの製造方法として提供できると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、水蒸気雰囲気下での酸化物粒子の焼成において展開される特異な界面反応を利用し、異種粒子間における水蒸気アシスト接合を実証するとともに、LIB の高安定化、高性能化に資する多孔質電極の創製へ応用することを当初の目的とした。中でも、LIB の高電位正極活物質として近年注目されている Ni が固溶した LiMn_2O_4 スピネル化合物 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) をモデル材料として研究を推進した。一方、研究を進める中で、水蒸気雰囲気下での熱分解反応でマクロ孔 (孔径 50 nm 以上) を有する粒子が作製できる知見を得たことから、LIB の負極活物質として利用可能な酸化物粒子の作製とその生成メカニズムの解明にも発展させた。

3. 研究の方法

1 気圧の水蒸気雰囲気下で固相反応をおこなうため、水蒸気発生部を取り付けた横型管状炉を作製した。本実験装置を用いて、 LiMn_2O_4 (LMO) や $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) のスピネル化合物の固相合成を実施した。原料粉体として、球状の MnCO_3 粒子を溶液法で作製し、Mn 源とした。LMO の合成では、エタノール中で MnCO_3 球状粒子と LiOH を混合し、蒸発乾固によって前駆体粒子を得た。

一方、LNMO の合成では、 MnCO_3 球状粒子を予め熱分解させ、得られた Mn_2O_3 球状粒子を LiOH と $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ が溶解したエタノール内で混合し、蒸発乾固により前駆体粒子とした。各前駆体粒子を空気中および水蒸気中で固相反応させ、LMO または LNMO 粒子を合成した。得られた生成物の粉体特性を評価・比較することで、水蒸気導入の影響を調査した。また、LNMO に関しては、LIB 正極としての特性を評価した。

さらに、 MnCO_3 球状粒子の熱分解挙動に及ぼす水蒸気作用を詳細に検討した。制御された水蒸気分圧下での熱分析や、焼成温度、焼成時間を変化させたときの熱分解物の生成相を調査した。

4. 研究成果

(1) 固相合成による LMO 粒子の形態変化

空気中および水蒸気中での前駆体粒子の焼成による LMO の合成を行った結果、粒成長挙動に優位な差が見られた。球状前駆体粒子の空気中での焼成では、中空の LMO 球状粒子が生成したのに対し、水蒸気中では中実で面発達した LMO 粒子が得られた。空気中での中空粒子の生成は Kirkendall 効果によって説明できる。 MnCO_3 の熱分解によってメソ細孔が形成し、Mn イオンは粒子表面で析出した Li 源の方向 (外側) に拡散する。球状粒子の表面での固相反応により、中空の LMO 粒子が生成する。一方、Li 化合物は水蒸気中で蒸気圧の高い LiOH に変換され易いため、熱分解で生成したメソ細孔内に気相を介して輸送され、粒子内部からも LMO が生成し、中実粒子が生成したと推察される。

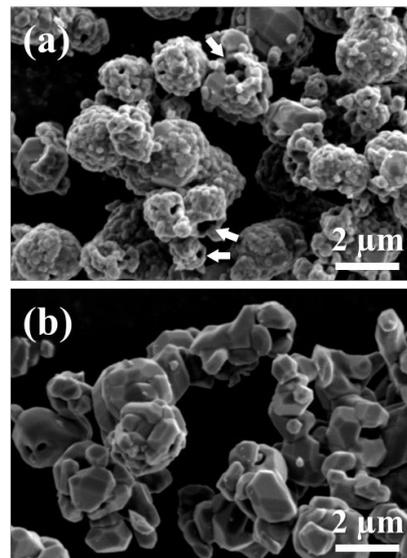


図 1. 800 °C で合成された LMO 粒子の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像 : (a) 空気中, (b) 水蒸気中

(2) LNMO 粒子の正極特性の向上

上述の LMO の固相合成と同様に、LNMO 粒子の合成も空気中および水蒸気中で行った。水蒸気中では、低温から LNMO の一次粒

子の成長が顕著に観察された。透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察において、500 °C で得られた LNMO 一次粒子の大きさは、空気中で 20-30 nm であったのに対し、水蒸気中では 100 nm 程度まで成長した。この粉体を用いて正極を作製し、レート特性を評価した結果、水蒸気中で得られた LNMO 正極は 5C レートで 85 mAh/g の放電容量を示した。空気中で合成した LNMO 粒子は結晶性に乏しく、高レート領域では十分な放電容量が得られなかった。

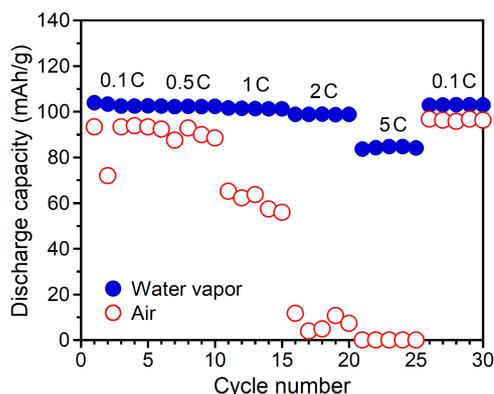


図 2. 500 °C で得られた LNMO 正極のレート特性

前駆体粒子を高温で焼成することで、LMO 粒子と同様に、顕著な粒成長が水蒸気中で観察された。空気中では球状形態が維持されていたのに対し、水蒸気中では、LNMO の {111} 面や {100} 面が発達していた。このような露出結晶面が LNMO 正極のサイクル特性に影響を及ぼすことが示唆された。

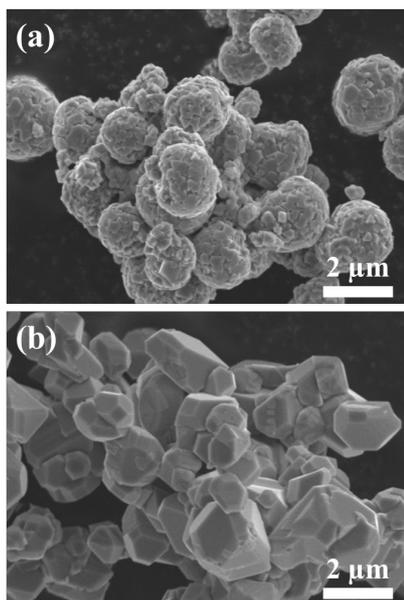


図 3. 800 °C で合成された LNMO 粒子の SEM 像：(a) 空気中，(b) 水蒸気中

(3) マクロ孔を有する Mn₃O₄ の低温合成

気孔形成剤やテンプレートを用いることなく多孔質粒子を作製するには、炭酸塩や水

酸化物の熱分解によって自発的に発生する分解ガスを用いる方法が最も簡便である。しかし、このような熱分解法によって作製できる気孔径は 50 nm 以下のメソ孔やマイクロ孔に限られ、50 nm を超すマクロ孔を単純な熱分解反応によって得ることは困難である。本研究では、水蒸気による炭酸塩の熱分解促進と引き続く粒成長促進を利用し、MnCO₃ 球状粒子からのマクロ孔を有する Mn₃O₄ の作製を試みた。

MnCO₃ は焼成温度の上昇とともに、MnO₂、Mn₂O₃ を経て Mn₃O₄ へと分解する。空気中での焼成では、900 °C で Mn₃O₄ が得られたが、細孔は消失し、粒子表面が滑らかな凝集粒子として生成した。一方、水蒸気中では、750 °C で Mn₃O₄ が得られ、マクロ孔を有する球状粒子であった。粒子表面は一次粒子がネットワーク上に連結した構造であり、またその内部は、迷路状の細孔構造が形成されていた。水蒸気の導入により、熱分解温度の低下と、細孔を残したままの粒成長の進行により、マクロ孔が生成したと考えられる。

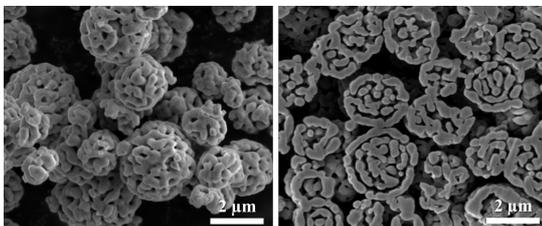


図 4. 水蒸気中で作製された多孔質球状 Mn₃O₄ 粒子およびその断面の SEM 像

本研究で得られた特異な細孔構造は、Mn₃O₄ の再焼成による Mn₂O₃ への酸化変換においても維持されることを確認した。また、簡易的な実験により、液中でのナノ粒子捕捉にも利用できることを示した。

Mn₃O₄ あるいは Mn₂O₃ は LIB の負極活物質として利用可能であることから、多孔質構造がもたらす体積変化の緩和が期待される。

(4) Sr-hydrogarnet の熱分解挙動の解析

当初の計画には無い成果として、水蒸気存在下での Sr-hydrogarnet (Sr₃Al₂(OH)₁₂) の熱分解挙動を明らかにした。Hydrogarnet は重金属イオンやハロゲン化物イオンをイオン交換反応によって捕捉することが可能であるため、環境浄化用途での使用が期待されている。一方で、排ガス浄化用途のような高温環境下では、熱安定性あるいは雰囲気中に含まれる水蒸気との反応性に注意を払う必要がある。そこで、Sr-hydrogarnet を湿式遊星ボールミル法で合成し、その熱分解挙動を高温 X 線回折 (XRD) によるその場観察と、空気中および水蒸気中での焼成で解析した。

空気中での焼成では、熱分解によって生じる水分子が系外に排出できるため、最終生成物として Sr₃Al₂O₆ が生成した。一方、高温 XRD による測定では、気密ホルダーを使用す

るため、発生した水蒸気が系内に留まることで分解生成物同士の固相反応を促進し、 SrAl_2O_4 が主生成物として検出された。また、1気圧の水蒸気中では、固相反応が複雑に進行し、多様な Sr-Al 複合酸化物が生成した。雰囲気中に存在するわずかな水蒸気量であっても、固相反応に大きく影響を及ぼすことを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

(1) 査読有

Takahiro Kozawa, Daiki Hirobe, Kunika Uehara, Makio Naito, Low-temperature synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ grains using a water vapor-assisted solid-state reaction, *J. Solid State Chem.*, 263 (2018) 94-99.

DOI: 10.1016/j.jssc.2018.04.020

(2) 査読有

Takahiro Kozawa, Preparation of macroporous Mn_3O_4 microspheres via thermal decomposition in water vapor, *ChemistrySelect*, 3 (2018) 1419-1423.

DOI: 10.1002/slct.201702983

(3) 査読有

Takahiro Kozawa, Yoshikazu Suzuki, Makio Naito, Scalable synthesis of $\text{Sr}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ hydrogarnet by wet milling and its thermal decomposition behavior, *Mater. Chem. Phys.*, 212 (2018) 245-251.

DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.03.060

(4) 査読有

Takahiro Kozawa, Kazumichi Yanagisawa, Takeshi Murakami, Makio Naito, Growth behavior of LiMn_2O_4 particles formed by solid-state reactions in air and water vapor, *J. Solid State Chem.*, 243 (2016) 241-246.

DOI: 10.1016/j.jssc.2016.08.033

〔学会発表〕(計9件)

(1) Takahiro Kozawa, Preparation of macroporous Mn_3O_4 microspheres using water vapor-assisted thermal decomposition, 6th International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference, Sendai, Japan (2018).

(2) Takahiro Kozawa, Kazumichi Yanagisawa, Water vapor-assisted solid-state synthesis and particle shape evolution of ceramic powders, 42nd International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, Florida, USA (2018).

(3) Daiki Hirobe, Takahiro Kozawa, Makio Naito, Low-temperature synthesis of micron-sized $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ particles by solid-state reaction in water vapor, 42nd International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, Florida, USA (2018).

(4) Takahiro Kozawa, Kazumichi Yanagisawa, Accelerated solid-state synthesis and particle shape evolution of ceramic powders in water

vapor environment, International Symposium on Advanced Materials: Golden Era in Hydrothermal Research, Kochi, Japan (2017).

(5) 広部大樹, 小澤隆弘, 内藤牧男, 水蒸気雰囲気下での固相反応によるリチウムイオン電池用高電位正極材料の合成とその特性評価, 日本セラミックス協会第30回秋季シンポジウム, 神戸 (2017)

(6) 小澤隆弘, 村上猛, 内藤牧男, 柳澤和道, 水蒸気焼成による球状 LiMn_2O_4 粒子の低温成長, 日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム, 東広島 (2016)

『第29回秋季シンポジウム優秀賞を受賞』

〔図書〕(計1件)

(1) Takahiro Kozawa, Makio Naito, Improvement of lithium-ion battery performances by controlling nanocomposite structure, *Nanoparticle Technology Handbook Third Edition*, Elsevier, (2018) 551-557.

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称:多孔質球状酸化物粒子及びその製造方法

発明者:小澤隆弘

権利者:大阪大学

種類:特許

番号:特願 2017-172776

出願年月日:2017年9月8日

国内外の別:国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.jwri.osaka-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 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