

特異反応場を駆使した機能性微粒子の作製とその応用



特集
接合科学研究所
産学連携シンポジウム

大阪大学 接合科学研究所 スマートコーティングプロセス学分野

助教 小澤 隆 弘氏
特任研究員 近藤 光氏
教授 内藤 牧 男氏

1. はじめに

私たちの身の回りには粉体に絡んだ品々が多く存在する。砂糖や小麦粉、ファンデーションといった直感的に「粉」で連想されるものから、携帯電話やパソコンなどの電子機器に含まれるコンデンサ、二次電池も「粉」から製造されている。日常生活を支える製品の多くは、その素材や製造プロセスを辿ると「粉」から作られると言っても過言ではない。つまり、粉体の性質によって製品の製造工程や最終的な機能・特性が左右される。

粉体とは、固体微粒子の集合体であり、微粒子のサイズやその分布、形状などの微構造で粉体特性、ひいては最終製品の機能・特性は大きく変化する。そのため、微構造を制御した機能性微粒子の合成が重要となる。筆者らは、固体表面で特異な反応場を形成し、微構造制御された機能性微粒子の合成を進めている。本稿では、粒子同士の接合の他、形状異方性を有するナノ・マイクロ粒子の合成、粒成長の制御を通じて、粒子の微構造設計へ展開した事例について述べる。特に、リチウムイオン電池で用いられる電極粒子の作製を中心に紹介する。

2. 機械的処理によるバルク型全固体電池の複合電極粒子の作製

正、負極の間に固体電解質を用いた全固体電池は優れた安全性と高いエネルギー密度から、現在幅広く普及しているリチウムイオン二次電池（有機電解液を使用）に替わる、次世代蓄電池として有望視されている。特に、電極活物質と固体電解質が複合化されて圧密充填されたバルク型全固体電池は、車載用電池としての実用化が期待されている。この複合電極粒子において、それぞれの微粒子が均質に分散し、良好な接合界面を形成する必要がある。

当研究室では、摩砕式ミルと呼ばれる粉砕機を用い、粉体層に圧縮やせん断などの機械的作用を与えることで、非加熱での粒子間接合や複合化、合成に

成功している [1]。バルク型全固体電池の複合電極粒子の作製では、図1に示すように、電極活物質と固体電解質の各微粒子からなる粉体を摩砕式ミルに入れ、内部ローターを高速で回転させることで機械的処理を施した。例えば、一般的な正極材料である LiCoO_2 と酸化物固体電解質 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) の機械的処理により、各微粒子が均質に分散、接合された LiCoO_2 /LATP 正極複合造粒体を作製することができる [2]。全固体電池を試作して充放電試験を行った結果、LATP を含まない LiCoO_2 正極粒子では放電容量がほとんど得られなかったのに対し、 LiCoO_2 /LATP 複合正極では 50 mAh/g の放電容量が得られ、良好なサイクル性能を示した。

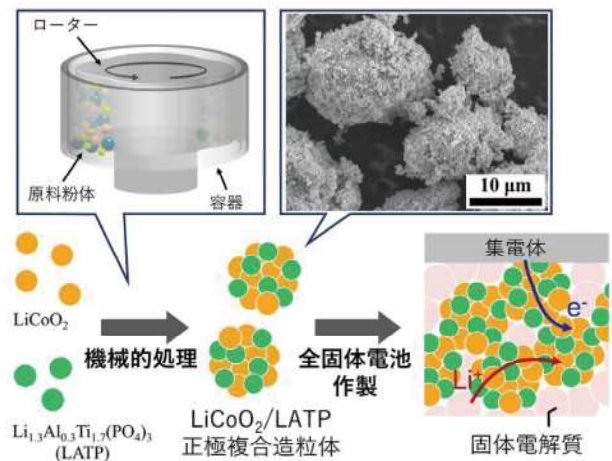


図1 機械的処理によるバルク型全固体電池用複合正極粒子の作製

全固体電池の特徴の一つに、高電位正極材料が使用できることが挙げられる。従来の有機電解液は高電位領域 (4.5 V 以上) で酸化分解するが、固体電解質は幅広い電位窓を有するため、 LiCoPO_4 (4.8 V vs. Li^+/Li) などの高電位正極材料が使用できる。機械的処理により作製した LiCoPO_4 複合正極粒子を成形し、熱処理を施すことで、固体電解質との密

着性を高めた正極ペレットを試作した [3]。図 2 には、 LiCoPO_4 と固体電解質との接合界面における、走査透過型電子顕微鏡 (STEM) と電子線エネルギー損失分光法 (EELS) による Co 元素の分析結果を示す。固体電解質側への Co 元素の拡散は認められず、良好な接合界面が形成されていることが分かった。従来の有機電解液を用いた LiCoPO_4 正極の充放電試験では、10 サイクル後に放電容量は 70% 低下したが、簡易的な全固体電池での試験では 20% の低下に留まった。さらなる特性向上のためには、イオンならびに電子のスムーズな伝導パスの構築が求められる。

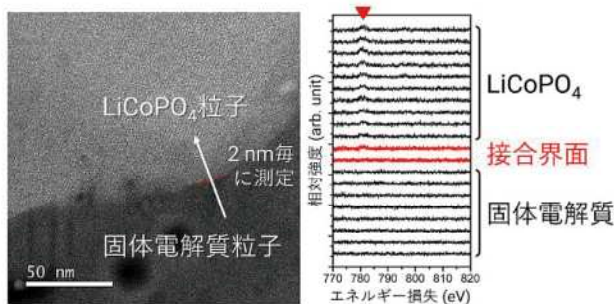


図 2 LiCoPO_4 /固体電解質の接合界面の STEM-EELS 分析 (780 eV のピークは Co 元素に起因)

3. 溶解-析出反応による異形状粒子の合成

媒体ボールとの衝突を利用して粒子の微細化を行うボールミルは、工業的に広く利用される粉砕機である。中でも、容器の自転・公転運動で高い遠心加速度を付与させる遊星ボールミルは、高エネルギー粉砕機として知られる。遊星ボールミルの容器内において、ボール同士の衝突場は局所的な高温、高压条件となる。このとき、水溶液が介在すると、微細化された粒子の溶解-析出反応が誘導され、新たな化合物の合成場として利用できる。

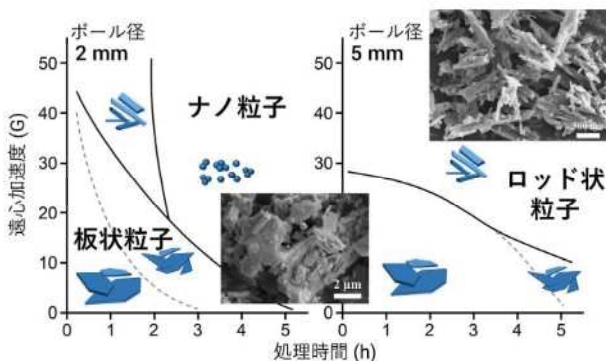


図 3 湿式遊星ボールミルの処理条件に依存した $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粒子の形状状態図

筆者らは、水を添加した湿式遊星ボールミル処理により、ナノ粒子、板状 (シート状、フレーク状) 粒子、ロッド状粒子、さらにはナノチューブ状粒子が合成できることを見出した。例えば、水に可溶性 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ と不溶性 MnCO_3 を用いて湿式遊星ボールミル処理を行うと、図 3 に示すように、処理条件に応じて板状 (フレーク状)、ロッド状の異形状 $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粒子や微細化したナノ粒子が合成できる [4]。類縁化合物の $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の合成にも成功しており、横幅が $10 \mu\text{m}$ を超える板状粒子の合成も可能である [5]。これらの化合物はリチウムイオン二次電池の正極材料 LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$) の前駆体として利用でき、異形状を保ったまま LiMPO_4 正極への変換が可能である。

湿式遊星ボールミルによる粒子合成では、原料粒子の粉碎と生成物の結晶成長の相反するプロセスが共存する。これらの素過程を詳細に解析することで、粒子合成に特化した粉砕機設計へと展開できるものとする。

4. 水蒸気固相反応プロセスによる材料合成

金属、有機高分子と並んで、セラミックスは私たちの日常生活を支える重要な材料である。セラミックスの製造において、原料粉体や圧粉成形体の焼成は欠かせない工程である。構成イオンの酸化や還元を考慮する場合を除き、多くのセラミックスは大気圧下の空気雰囲気中で焼成されるが、多大なエネルギー消費が課題である。筆者らは焼成雰囲気に着目し、固体を加熱する反応場へ水蒸気を導入した水蒸気固相反応プロセスを展開している [6,7]。代表的なセラミックスであるチタン酸バリウム (BaTiO_3) はコンデンサに用いられ、工業的には BaCO_3 と TiO_2 の混合粉を焼成して合成される。この反応場へ水蒸気を導入すると生成反応が加速され、合成温度を下げることができる [8]。焼成工程における消費エネルギーが水蒸気導入のみで低減できるメリットは大きい。

最近、水蒸気雰囲気下での球状 MnCO_3 の熱分解から、特異な細孔構造を有した Mn_3O_4 多孔質球が合成できることを見出した [9]。図 4 に示すように、一次粒子がランダム状に連結することで 50 nm 以上の開気孔が形成し、球の断面観察から、ランダム成長した粒子壁により開気孔が迷路状の構造をとる

ことが分かった。この特異な構造は大気焼成では得られず、平滑表面を有した粒子が強固に接合した焼結粒子として生成することを確認している。水蒸気導入で MnCO_3 の熱分解反応が加速され、 Mn_3O_4 の生成温度域が低下し、低温から一次粒子の粒子間接合が進行したことで特異な細孔構造が形成されたと考えられる。

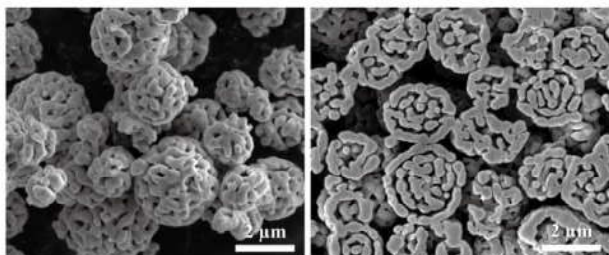


図4 Mn_3O_4 多孔質球の走査型電子顕微鏡像 (右図は断面像)

今回作製された Mn_3O_4 多孔質球は開気孔であるため、液相あるいは気相からの微粒子捕集に利用できる。環境浄化用フィルターとしての応用の他、微粒子との複合化のためのスキャフォールドとして開気孔が利用できる可能性がある。また、リチウムイオン二次電池の負極活物質としての評価を進めており [10]、特異な細孔構造が充放電時の体積変化を緩和する緩衝空間、あるいは導電パス形成の空間として利用できるものと期待している。

5. おわりに

粉碎機を活用した固固界面、固液界面での特異反応場形成による粒子間接合や異形状粒子の合成、

加熱反応場への水蒸気導入による固気界面を利用した多孔質粒子の作製について紹介した。固体表面で展開される様々な反応を制御することで、微構造制御された機能性微粒子の設計・合成が可能となる。「粉碎操作で粒子をつなぐ、形を変える」「水蒸気を流すだけで反応が加速する」。プロセスの観点からも粉体を扱う面白さが溢れてくる。優れた特性を有する粉体を作製するためには、固体表面での諸現象をさらに解析し、高度に利用することが求められる。

参考文献

- 1) 小澤隆弘、近藤光、内藤牧男、セラミックス、51 (2016) 377-380.
- 2) E. Nakamura et al., Adv. Powder Technol., 27 (2016) 825-829.
- 3) T. Kozawa et al., J. Solid State Electrochem., 23 (2019) 1297-1302.
- 4) T. Kozawa et al., ACS Omega, 4 (2019) 5690-5695.
- 5) T. Kozawa et al., Mater. Res. Bull., 135 (2021) 111149.
- 6) 小澤隆弘、まてりあ、54 (2015) 466-470.
- 7) 小澤隆弘、セラミックス、56 (2021) 526-530.
- 8) T. Kozawa et al., J. Eur. Ceram. Soc., 29 (2009) 3259-3264.
- 9) T. Kozawa, ChemistrySelect, 3 (2018) 1419-1423.
- 10) T. Kozawa and K. Nishikawa, J. Solid State Electrochem., 24 (2020) 1283-1290.

