

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360315

研究課題名(和文)非加熱ワンポットプロセスによる二次電池用多孔質複合粒子の直接合成

研究課題名(英文)One-pot mechanical synthesis of porous composite particles for lithium ion batteries without heat assistance

研究代表者

内藤 牧男(Naito, Makio)

大阪大学・接合科学研究所・教授

研究者番号：40346135

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、原料粉体界面に圧縮・摩擦作用に基づく局所の特異場を適用することにより、リチウムイオン二次電池正極材料用多孔質複合粒子の非加熱でのワンポット合成を試みた。その結果、リン酸鉄リチウムナノ粒子とカーボンから構成される多孔質複合粒子の大気圧下非加熱での合成に成功した。また同様の手法をリチウム・ニッケル・マンガンから成るスピネル系材料の合成にも適用できることを示した。これらの材料より作製されたコインセルは、いずれも良好な電池特性を示した。

研究成果の概要(英文)：This research aimed at developing the one-pot mechanical process to synthesize cathode nanoparticles and prepare the nanoporous composite cathode particles with the synthesized nanoparticles and carbon nanoparticles for lithium ion batteries. As a result, lithium iron phosphate / carbon nanoporous composite particles were successfully synthesized by the proposed method without any heat assistance and atmosphere control. This method also achieved the synthesis of spinel particles composed of lithium, nickel and manganese. The obtained coin cells made by these composite particles exhibited high discharge capacity and favorable cycle performance.

研究分野：微粒子工学

キーワード：省エネルギー セラミックス リチウムイオン二次電池 正極材料 ナノ粒子 複合粒子

1. 研究開始当初の背景

(1)高性能の蓄電技術の開発は、震災後の我が国の復興とともに、地球温暖化防止の観点からも喫緊の研究課題である。蓄電技術の鍵を握る電池の電極は多様な材料の集積体であり、リチウムイオン二次電池正極材料の製造は、焼成を含む複雑な多段製造工程である。したがって、これらの製造プロセスの省エネルギー化が、今後の重要な課題である。

(2)筆者らは、原料粉体界面への圧縮・摩擦作用に基づく局所的反応場を利用して、陽イオンを二種類含む複合酸化物ナノ粒子の非加熱合成に既に成功している。したがって、この方法を基礎とすることにより、非加熱のワンポットプロセスを用いてリチウムイオン二次電池正極材料となる多孔質複合粒子を直接合成できれば、画期的な省エネルギー製造プロセスが実現するものと期待される。

2. 研究の目的

(1)本研究では、近年注目されている陰イオン骨格がリンと酸素の二種類のイオンから成るリチウム系材料を対象として、原料粉体界面への圧縮・摩擦作用に基づく局所の特異場を適用することにより、大気圧下非加熱による多孔質複合粒子の作製を目指す。まず、リン酸鉄リチウムナノ粒子の非加熱合成の研究を行い、生成物の基礎的特性を評価する。

(2)次に、リン酸鉄リチウムの原料粉体へカーボンナノ粒子を添加し、目的物質のナノ粒子合成に加え、多孔質正極材料の構成単位となる多孔質ネットワーク構造の複合粒子形成までをワンポットで実現する製造技術の開発を目指す。

(3)上記の研究で開発された製造技術を他のリチウム系材料にも適用し、正極材料製造プロセスの革新を図る。

3. 研究の方法

(1)リン酸鉄リチウムナノ粒子の非加熱合成プロセスの解析、並びにワンポットによる多孔質複合粒子の直接合成プロセスを解析するための粉体処理装置の試作を行う。筆者らが発案した実験装置の基本原則を基礎として、原料粉体に作用する機械的作用(圧縮力、せん断力)、さらには処理雰囲気それぞれ制御可能な構造を持つ装置を立案、試作する。

(2)ナノ粒子の合成に及ぼす試作装置の処理条件の影響を基礎的に検討するために、既に合成実績のあるランタン・マンガン系の複合酸化物を対象として、原料粉体の種類、処理エネルギーなどが合成プロセスや粒子複合化プロセスに及ぼす影響を検討する。

(3)以上の研究結果を踏まえ、試作された装置を用いて大気圧下非加熱でのリン酸鉄リ

チウムナノ粒子の合成実験を行う。原料粉体として、炭酸リチウム、シュウ酸鉄、リン酸二水素アンモニウム粉体などを選定する。

(4)カーボンナノ粒子を原料粉体にあらかじめ添加することにより、ワンポットでリン酸鉄リチウムナノ粒子の合成、粒子表面へのカーボン被覆による電子伝導性付与、そしてリン酸鉄リチウムとカーボンそれぞれが良好なネットワーク構造を形成した多孔質複合粒子の作製を試みる。得られた粒子から多孔質正極を作製し、電池特性を評価することにより、ワンポットプロセスの開発を目指す。

(5)以上の研究により得られた結果をもとに、リチウム・ニッケル・マンガンから構成されるスピネル系活物質の合成も試み、正極材料のワンポット製造プロセスの基盤技術構築を図る。

4. 研究成果

(1)既に合成実績のあるランタン・マンガン系の複合酸化物を対象として、原料粉体の種類、処理エネルギーなどが合成プロセスに及ぼす影響を検討した。その結果、原料粉体によって合成プロセスは大きく影響されること、また処理エネルギーが大きいほど、合成は短時間で進むことなどを明らかにした。

(2)正極材料であるリン酸鉄リチウムナノ粒子の合成のために、原料粉体として、炭酸リチウム、シュウ酸鉄、並びにリン酸二水素アンモニウムを使用した。その結果、外部加熱を施さずに原料粉体の大気圧下の非加熱処理により、リン酸鉄リチウムナノ粒子の合成に成功した。しかし、大気中処理に伴う鉄の酸化により、一部不純物相が得られた。

(3)以上の結果を踏まえ、リン酸鉄リチウムの原料粉体にカーボンナノ粒子を微量添加することにより、ナノ粒子の合成と同時に合成されたナノ粒子とカーボンが複合化した多孔質複合粒子のワンポット合成に成功した。

炭酸リチウム、シュウ酸鉄、リン酸二水素アンモニウムを原料粉体とし、これにカーボンナノ粒子を添加した場合には、図1(a)に示す造粒体粒子が得られた。この粒子は、さらに、高倍率で観察すると、図1(b)に示すように緻密構造の複合造粒体となっていた。透過型電子顕微鏡で高倍率にて観察した結果、図1(c)に示すように粒子径が200nm程度のナノ粒子から構成されており、またナノ粒子表面にはカーボンナノ粒子が結合していることが分った(図1(d)参照)。次に、得られた粒子のX線回折測定を行った結果を図2に示す。図より、カーボンナノ粒子を添加して3kWの処理動力で合成を行うことにより、大気圧下においても不純物相のないリン酸鉄リチウ

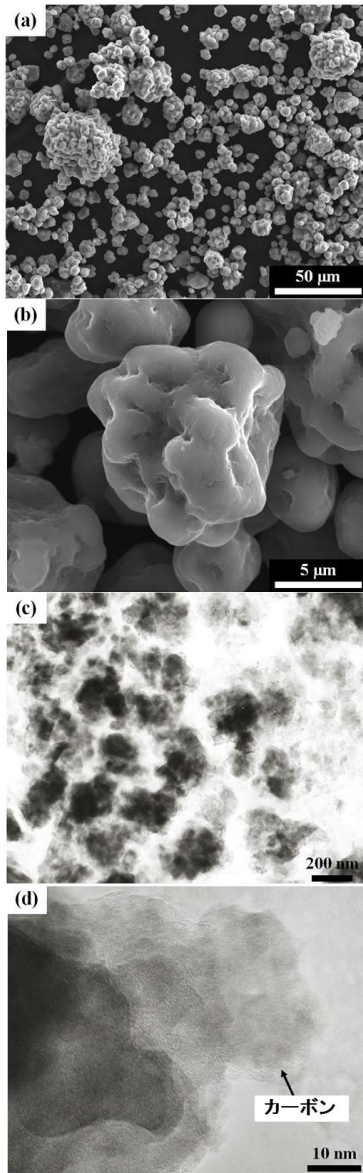


図1 合成したリン酸鉄リチウム/カーボン複合造粒体の電子顕微鏡写真 (a)外観 (SEM 像)、(b) (a)の拡大、(c) 内部構造 (TEM 像)、(d) (c)の拡大

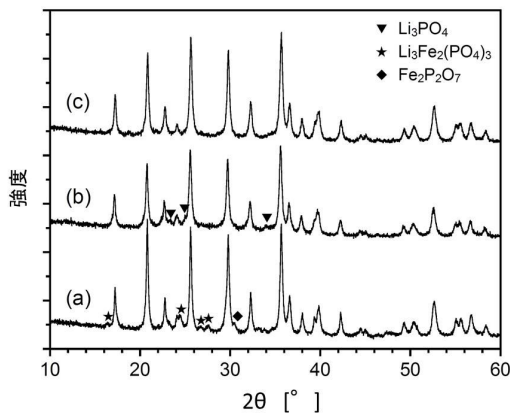


図2 合成したリン酸鉄リチウム粉体のX線回折パターン (a) 1.5kW,カーボンなし、(b)1.5kW,カーボンあり、(c)3kW,カーボンあり

ムが合成できた。一方、カーบอนを添加しない場合は、図2(a)にみるように鉄の酸化に伴う不純物相が検出されることから、カーボンが鉄の酸化を抑制する働きをしていることが示唆された。

上記の原料粉体から合成された造粒体は緻密構造であったため、電解液が活物質ナノ粒子層に浸透するための気孔を形成させる必要がある。そこで、原料粉体の炭酸リチウムをリン酸リチウムに変えることによって、合成実験を行った。その結果、図3(a)に示すように、図1(a)と類似した構造の複合粒子が得られた。しかし高倍率で粒子の表面を観察したところ、図3(b)に示すように、粒子合成に伴い発生した気体の作用により造粒体粒子内部に多数の気孔が観察された。また、X線回折結果より、リン酸鉄リチウムが合成されていることが明らかにされた。得られた造粒体からコインセルを作製し、電池特性を評価した。セルの充放電特性を、図4に示す。

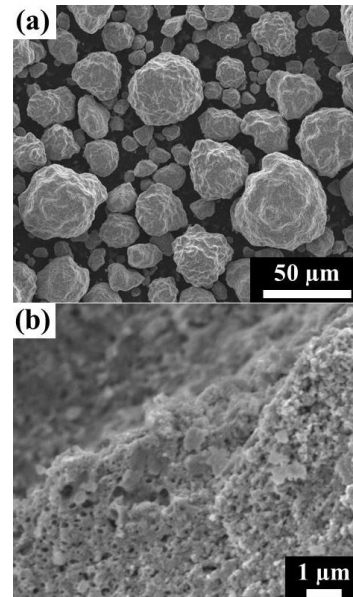


図3 リン酸リチウムを用いて合成したリン酸鉄リチウム/カーボン複合造粒体 SEM 像(a)外観、(b) 断面拡大

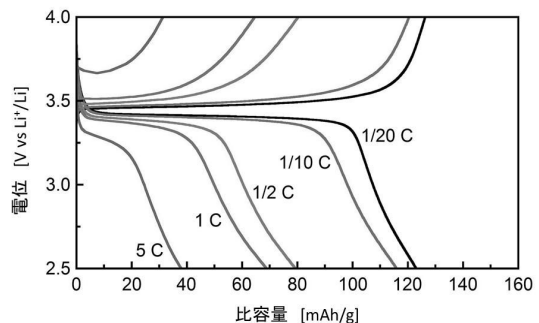


図4 合成したリン酸鉄リチウム/カーボン複合造粒体を用いた電池の充放電特性

図より、低レートでは良好な放電容量を示すことが分った。また、図5にはコインセルのサイクル特性を示した。図より、サイクル数は15回であるものの、クーロン効率は約95%を維持しており、比較的良好なサイクル特性を示すことが分った。

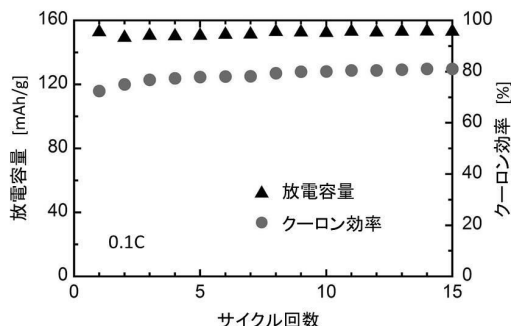


図5 合成したリン酸鉄リチウム/カーボン複合造粒体を用いた電池のサイクル特性

(4)以上明らかにしたリン酸鉄リチウムの合成プロセスが、他の正極材料の合成にも適用可能かどうか検討を行った結果、リチウム・ニッケル・マンガンから成るスピネル系の活物質の合成に成功した。ここで原料粉体には、炭酸リチウム、酸化ニッケルと酸化マンガンを使用した。その結果、核となる酸化マンガン粒子と、炭酸リチウムと酸化ニッケルの微粉体に機械的作用を加えることにより、酸化マンガン粒子表面にリチウム・ニッケル・マンガンから構成されるスピネル相が合成できた。さらに、700 で加熱処理した複合粒子を用いてコインセルを作製し、その電池特性を評価した。図6に加熱処理後の複合粒子の EDS による組成分析結果を示す。ここで、明るい色の部分はニッケルがリッチな相を示している。その結果、図7に示すように、良好な充放電特性を示すことが分った。さら

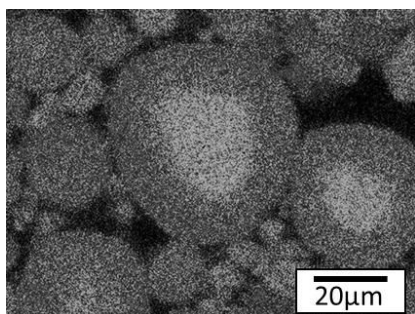


図6 合成したリチウム・ニッケル・マンガンスピネル粒子のEDS分析によるニッケルのマッピング像

に、20回のサイクル試験後も、図7,8に示すように特性の低下は認められなかった。その原因として、活物質粒子表面に組成が傾斜したスピネルコーティング層が形成されたため、正極材料の電解液への溶出が抑制されたものと考察された。以上より、本プロセスは、リン酸鉄リチウムのみならず、他の正極材料のワンポット合成にも適用可能であることを明らかにした。

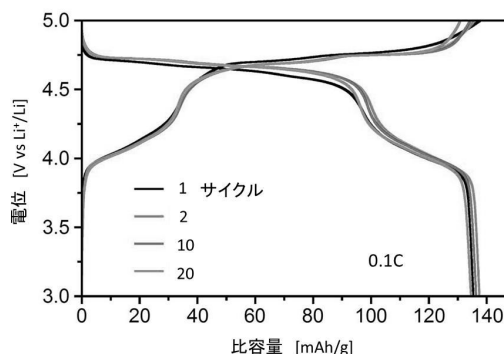


図7 合成したリチウム・ニッケル・マンガンスピネル粒子を用いた電池の充放電特性

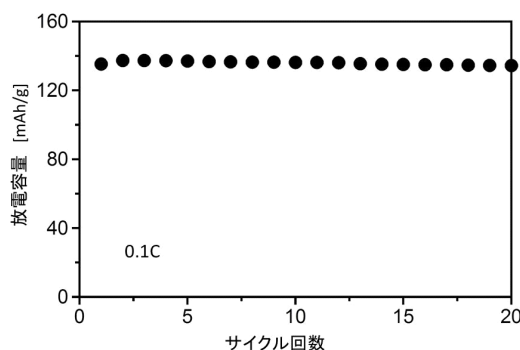


図8 合成したリチウム・ニッケル・マンガンスピネル粒子を用いた電池のサイクル特性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

Takahiro Kozawa, Noriaki Kataoka, Akira Kondo, Eri Nakamura, Hiroya Abe, Makio Naito, Facile preparation of porous LiFePO_4/C composite granules by mechanical process, *Materials Chemistry and Physics*, 査読有、155 巻、2015、246-251
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.02.038>

Takahiro Kozawa, Makio Naito, Facile preparation of core@shell and concentration-gradient particles for Li-ion battery cathode materials, *Science and Technology of Advanced*

Materials, 査読有、16 巻、2015、
015006(8pp)
DOI:10.1088/1468-6996/16/1/015006

Takahiro Kozawa, Noriaki Kataoka,
Akira Kondo, Eri Nakamura, Hiroya Abe,
Makio Naito, One-step mechanical
synthesis of LiFePO_4/C composite
granule under ambient atmosphere,
Ceramics International, 査読有、40
巻、2014、16127-16131
DOI:http://dx.doi.org/10.1016/
j.ceramint.2014.07.043

Kouhei Hosokawa, Akira Kondo, Masataro
Okumiya, Hiroya Abe, Makio Naito,
One-step mechanical processing to
prepare LSM/ScSZ composite particles
for SOFC cathode, Advanced Powder
Technology, 査読有、25 巻、2014、
1430-1434
DOI:http://dx.doi.org/10.1016/j.appt.
2013.12.006

〔学会発表〕(計 3 件)

小澤隆弘、片岡紀明、近藤光、中村衣利、
阿部浩也、内藤牧男、大気雰囲気下での
メカニカル処理による LiFePO_4 正極材料
の直接合成と電池特性評価、第 24 回無機
リン化学討論会、2014 年 9 月 25 日～26
日、高知会館(高知市本町)

小澤隆弘、近藤光、中村衣利、阿部浩也、
内藤牧男、機械的手法による複合酸化物
粒子の合成とその応用、粉体工学会第 49
回技術討論会、2014 年 6 月 17 日～18 日、
東京大学生産技術研究所(東京都目黒区)

小澤隆弘、片岡紀明、近藤光、中村衣利、
阿部浩也、内藤牧男、メカニカル法によ
る LiFePO_4/C 複合ナノ粒子造粒体のワン
ステップ合成、粉体工学会 2014 年度春
期研究発表会、2014 年 5 月 29 日～30 日、
メルパルク京都(京都市下京区)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内藤 牧男 (NAITO, Makio)
大阪大学・接合科学研究所・教授
研究者番号: 40346135

(2) 研究分担者

阿部 浩也 (ABE, Hiroya)
大阪大学・接合科学研究所・准教授
研究者番号: 50346136