

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：13401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760559

研究課題名(和文) 絶縁性リチウム複酸化物をモデルとした導電ネットワークの制御

研究課題名(英文) Formation of a conductive path in an insulating lithium double oxide particle

## 研究代表者

小寺 喬之 (KODERA, TAKAYUKI)

福井大学・工学(系)研究科(研究院)・特命助教

研究者番号：80456433

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、絶縁性の酸化物に炭素による均一な導電ネットワークを形成して、粒子中および粒子間における電子およびイオンのスムーズな拡散が可能な粒子構造を実現することを目的とした。原料エアロゾルを、振動波でアシストしながら熱分解することで絶縁性複酸化物粒子を合成し、原料の種類、熱分解温度および振動波の周波数等の合成条件が、粒子の微構造に影響することがわかった。これは、原料の熱分解挙動および振動波のエネルギーに起因することが示された。

研究成果の概要(英文)：In this study, we tried to form a conductive path in an insulating lithium double oxide particle in order to improve the diffusion reaction of electrons and lithium ions in the lithium double oxide particle. The lithium double oxide particles were prepared by spray pyrolysis process. The conductive path was formed by carbon particles. It was found that changing the starting materials, pyrolysis temperature and frequency of oscillatory wave in spray pyrolysis process influence the microstructure of lithium double oxide particles. It was suggested that changing of the microstructure of lithium double oxide particles are attributable to the thermal behavior of the starting materials and the energy of oscillatory wave.

研究分野：材料工学

キーワード：複合効果 複合化 複合材料 粉体合成 イオン導電パス 正極材料 リチウム電池

## 1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン二次電池は、動力用や電力貯蔵用のデバイスとして注目され、応用開発にも大きな期待がある。リチウムイオン二次電池用正極活物質には、リチウム複酸化物が用いられているが、絶縁性のイオン結晶であることから電子伝導性が極めて低く、リチウムイオンの拡散速度も遅い材料が多い。それ故、急速充放電に対応できないことや、理論容量に対して非常に小さい電気容量しか得られないことが問題となる。この問題を解決するには、電子伝導性の向上およびリチウムイオンの拡散距離短縮を両立させることが重要である。そこで、リチウム複酸化物と導電剤の複合化、ナノ構造粒子の作製が研究されている。電子伝導性の向上では、粒子表面への炭素コーティングあるいは炭素粒子の固定化について研究され、これにより急速充放電における充放電容量が向上することが明らかにされている。また、リチウムイオンの拡散距離短縮では、リチウム複酸化物の粒子径を 100nm 以下にすることで急速充放電性能が向上することが実証されている。しかし、ナノ粒子であるために電極作製時のハンドリングが悪いことから、サブミクロンあるいは数  $\mu\text{m}$  のナノ構造二次粒子へ造粒することが必要となる。

ナノ構造粒子を形成するには、ナノ粒子の合成、凝集体の解砕、炭素複合化、再解砕、造粒等の工程が必要となり、高い電子伝導性とナノ構造を両立して有する粒子作製は容易では無く、リチウム複酸化物粒子に導電剤としての炭素が均一に分散したナノ構造粒子の新規な形成手法が重要とされている。

## 2. 研究の目的

本研究は、絶縁性の酸化物に炭素による均一な導電ネットワークを形成して、粒子中および粒子間における電子およびイオンのスムーズな拡散が可能な粒子構造を実現することを目的とした。合成モデルは、絶縁性リチウム複酸化物粒子であるリン酸鉄リチウム粒子(正極活物質)とした。原料塩および炭素源を蒸留水に溶解して調製した原料溶液のエアロゾルを、振動波でアシストしながら瞬時に熱分解することで、リン酸鉄リチウム粒子に炭素による導電ネットワークを形成し、炭素複合リン酸鉄リチウム粒子を合成した。原料塩の種類、炭素源濃度、熱分解温度および振動波の周波数等の合成条件が、炭素複合リン酸鉄リチウム粒子の微構造に及ぼす影響について研究した。また、炭素複合リン酸鉄リチウム粒子の電気化学的特性への影響を検討した。

本研究では、原料溶液のエアロゾルを瞬時に熱分解するのに必要な振動波発生装置を試作した。得られる粒子の微構造には、原料塩の熱分解挙動および振動波の周波数等が大きく影響すると予想され、粒子生成のメカニズムを解明するため、これらの合成因子が、

得られる粒子の微構造に及ぼす影響を調べた。

炭素複合リン酸鉄リチウム粒子を合成する際には、炭素源の種類、熱分解温度、振動波の周波数等が、粒子の微構造に影響すると予想され、これらの合成因子が炭素複合リン酸鉄リチウム粒子の微構造に及ぼす影響を調べた。また、電子伝導性およびリチウムイオン伝導に及ぼす影響を調べるために、リチウムイオン電池用正極活物質としての電気化学的特性の評価を行った。

また、炭素複合リン酸鉄リチウム粒子中の炭素含有量の違いが、電子伝導性およびリチウムイオン伝導に影響すると予想されるため、炭素含有量を変化させながら、リチウムイオン電池用正極活物質としての電気化学的特性の評価を行った。

本研究で得られる知見は、リン酸鉄リチウム正極活物質の電池特性の向上に繋がると同時に、これまで報告されている絶縁性のリチウム複酸化物について、同じメカニズムを適用することで、活物質として機能させることが期待でき、新規な活物質の探索研究の発展に繋がる。また、炭素を粒子内部に複合化する手法は、キャパシター用材料や誘電体材料への応用が期待でき、炭素以外の材料を分散させた複合粒子の合成手法への応用が期待できる。

## 3. 研究の方法

## (1) リン酸鉄リチウム粒子の合成

原料溶液のエアロゾルを振動波でアシストしながら熱分解するための振動波発生装置を試作し、リン酸鉄リチウム粒子を合成した。原料塩、振動波の周波数、熱分解温度等の合成条件の違いによる粒子特性への影響を調べた。原料塩には、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩および水酸化物等を用いた。また、原料の熱分解挙動を調べた。粒子特性として、残存未分解塩、結晶相および粒子の微構造等を分析した。

## (2) 合成条件が炭素複合リン酸鉄リチウム粒子の微構造に及ぼす影響の研究

炭素複合リン酸鉄リチウム粒子を合成し、炭素源の種類、熱分解温度および振動波の周波数等の合成条件の違いが、粒子特性に及ぼす影響を調べた。粒子特性として、炭素含有量、結晶相、粒子の微構造および炭素の分散状態等を分析した。

## (3) 合成条件が炭素複合リン酸鉄リチウム粒子の電気化学的特性に及ぼす影響の評価

リン酸鉄リチウム粒子への炭素の分散効果を調べるために、炭素複合リン酸鉄リチウム粒子を正極活物質とした試験用リチウム電池を作製し、電気化学的特性を評価した。電気化学的特性として、導電率、充放電容量、急速充放電性能を評価した。

## (4) 炭素複合量が炭素複合リン酸鉄リチウム粒子の電気化学的特性に及ぼす影響の研究

炭素複合リン酸鉄リチウム粒子の炭素複

含量を調整し、電気化学的特性への影響を調べた。粒子特性および電気化学的特性の分析結果から、効果的な導電ネットワークの形成手法を確立する検討を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) リン酸鉄リチウム粒子の合成

原料溶液のエアロゾルを振動波でアシストしながら熱分解して複合酸化粒子を合成する場合の粒子生成メカニズムを解明するために、炭素を複合化せずにリン酸鉄リチウム粒子を合成した。また、得られる粒子の微構造には、原料塩の熱分解挙動および振動波の周波数が大きく影響すると予想される。そこで、原料塩、振動波の周波数、熱分解温度に関する合成条件を変化させて、リン酸鉄リチウム粒子を合成した。原料塩については、熱分解挙動の違いが影響すると考えられるため、示差熱重量分析により原料塩の熱分解挙動を調べ、粒子特性との関係を検討した。その結果、噴霧熱分解時に析出し易い原料塩ほど、および振動波の周波数が低いほど得られる粒子の粒子径が小さくなることがわかった。典型的なエアロゾルの熱分解では、溶媒が蒸発し、その後、塩の析出および熱分解反応が起こる。その際、一次粒子が生成し、一次粒子からなる二次粒子が形成される。それ故、エアロゾルを振動波でアシストしながら熱分解した場合には、エアロゾルに作用する振動波の力が、一次粒子の凝集力よりも大きくなると、二次粒子を形成せずにナノサイズの一次粒子として生成粒子が得られるメカニズムであると考えられる。

X線回折の結果から、得られた粒子の結晶相は、粒子径に関わらず、均質なオリビン構造のリン酸鉄リチウムの相であった。また、熱分解温度は、残存未分解塩量および結晶性に影響し、これは、典型的なエアロゾルの熱分解における粒子合成の結果と同様であった。

##### (2) 合成条件が炭素複合リン酸鉄リチウム粒子の微構造に及ぼす影響の研究

炭素複合リン酸鉄リチウム粒子を合成し、炭素源の種類、熱分解温度および振動波の周波数等の合成条件の違いが、粒子特性に及ぼす影響を調べた。粒子特性として、炭素含有量、結晶相、粒子の微構造および炭素の分散状態等を分析した。振動波の周波数を変化させた場合、振動波の周波数が低いほど得られる粒子の粒子径が小さくなり、リン酸鉄リチウム粒子の合成と同様の結果であった。

そこで、一次粒子からなる二次粒子が得られる周波数条件で、炭素複合リン酸鉄リチウム粒子を合成し、合成条件と粒子特性の関係を調べた。X線回折の結果から、得られた粒子の結晶相は、均質なオリビン構造リン酸鉄リチウムの相であり、炭素を複合化してもリン酸鉄リチウムの結晶を得られることがわかった。リン酸鉄リチウム粒子と炭素複合リン酸鉄リチウム粒子の結晶性を比較した結

果、炭素複合リン酸鉄リチウムの結晶性が低かった(図1)。また、リン酸鉄リチウム粒子と炭素複合リン酸鉄リチウム粒子の表面構造および断面構造を電子顕微鏡観察により調べた結果、リン酸鉄リチウム粒子は密な断面構造であり、明確な一次粒子はみられなかった。二次粒子径は約1 $\mu\text{m}$ であり、二次粒子同士の焼結が顕著にみられたことから、結晶成長が進んでいるものと考えられる。一方、炭素複合リン酸鉄リチウム粒子は、疎な断面構造であることがわかった(図2)。炭素複合リン酸鉄リチウム粒子の一次粒子径は20から100nmの範囲であり、二次粒子径は約1.2 $\mu\text{m}$ であった。X線回折および粒子断面の電子顕微鏡観察の結果から、炭素複合リン酸鉄リチウム粒子は、リン酸鉄リチウム粒子よりも結晶成長していないために、結晶性が低くなったことがわかり、炭素を複合することで結晶成長の抑制効果があることがみいだされた。

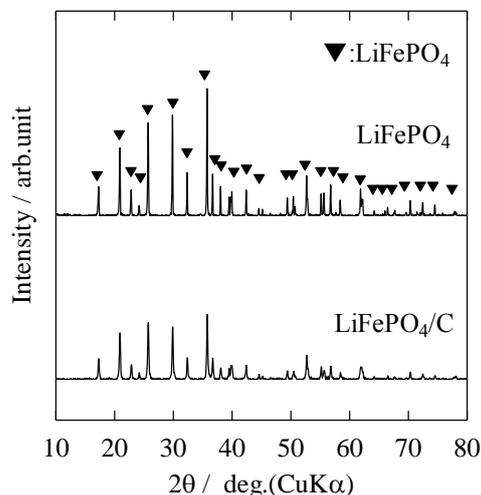


図1 リン酸鉄リチウムおよび炭素複合リン酸鉄リチウム粒子の結晶相

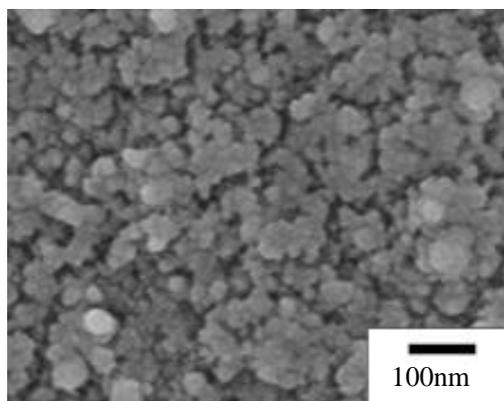


図2 炭素複合リン酸鉄リチウム粒子の断面構造

炭素源および熱分解温度の違いは、炭素複合リン酸鉄リチウム粒子の炭素含有量に影響した。炭素含有量は、熱分解温度の高い炭素源ほど、および熱分解温度が低いほど多くなることがわかった。炭素源にクエン酸およびスクロースを用い、原料溶液中の炭素源濃度を  $0.1\text{mol/dm}^3$  とした場合、クエン酸由来の炭素含有量は 1wt% であり、熱分解温度の高いスクロース由来の炭素含有量は 5wt% であった。炭素複合リン酸鉄リチウム粒子中の炭素分布を、粒子断面のオージェ電子分光分析により調べた。その結果、炭素源に関わらず、炭素複合リン酸鉄リチウム粒子の内部および表面に炭素が分散していることがわかった(図3)。しかし、炭素は偏析して分散していることがわかった。

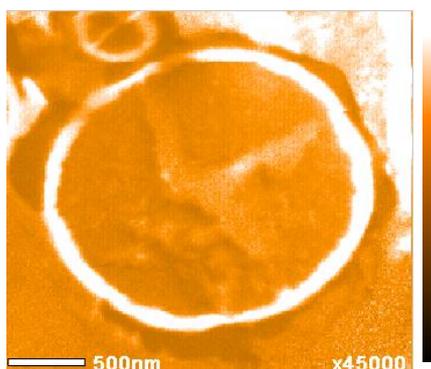


図3 オージェ電子分光法による炭素複合リン酸鉄リチウム粒子断面における炭素分布の分析結果

### (3) 合成条件が炭素複合リン酸鉄リチウム粒子の電気化学的特性に及ぼす影響の評価

リン酸鉄リチウム粒子への炭素の分散効果を調べるために、炭素複合リン酸鉄リチウム粒子の電気化学的特性を評価した。導電率を調べた結果、リン酸鉄リチウム粒子の導電率は約  $10^{-8}\text{S/cm}$  であり、炭素複合リン酸鉄リチウム粒子(炭素含有量: 5wt%)の導電率は約  $10^{-6}\text{S/cm}$  であった。絶縁性の高いリン酸鉄リチウム粒子に炭素を分散させることで、導電率を 100 倍にまで向上させることができた。導電率向上への炭素分散の効果は、粒子内部の導電ネットワークだけでなく、粒子表面にも炭素が分散していることで粒子間の接触部における電子伝導性が高くなり、粒子表面および内部における電子伝導性向上の相乗効果で作用したものと考えられる。

また、電池特性を調べた結果、0.1C(10 時間で放電する電流)で放電させた場合、リン酸鉄リチウム粒子の放電容量は約  $50\text{mAh/g}$  であり、炭素複合リン酸鉄リチウム粒子(炭素含有量: 5wt%)の放電容量は約  $120\text{mAh/g}$  であった。充放電容量の結果から、炭素による導電ネットワークは、電子およびリチウムイオンの拡散に効果的であることが示された。しか

し、炭素複合リン酸鉄リチウム粒子の放電容量は、1C(1 時間で放電する電流)で約  $70\text{mAh/g}$  まで減少し、5C(12 分で放電する電流)では約  $50\text{mAh/g}$  まで減少し、リチウムイオン電池用正極活物質としてのレート特性は低かった。これは、導電ネットワークを形成する炭素が不連続的にリン酸鉄リチウム粒子に分散しているためであると考えられる。

### (4) 炭素複合量が炭素複合リン酸鉄リチウム粒子の電気化学的特性に及ぼす影響の研究

炭素による導電ネットワークを連続的なネットワークにするために、炭素複合量を変化させて炭素複合リン酸鉄リチウム粒子を合成し、粒子特性および電気化学的特性への影響を調べた。炭素源濃度を 0.1 から  $2.0\text{mol/dm}^3$  の範囲で変化させた場合、炭素源濃度が高くなるにつれて炭素含有量は多くなり、炭素含有量は 1 から 20wt% の範囲で変化した。この結果から、炭素源濃度を変化させることで炭素含有量を制御できることが明らかとなった。また、炭素含有量が多いほど、炭素複合リン酸鉄リチウム粒子の導電率は高くなり、炭素含有量が 5 から 8wt% の範囲では約  $10^{-6}\text{S/cm}$  の導電率であり、15 から 19wt% の範囲では約  $10^{-4}\text{S/cm}$  まで高くなった。これは、リン酸鉄リチウムの導電率と比較して、約 10,000 倍の導電率に向上したことを示している。顕著な導電率の向上がみられたのは、炭素複合リン酸鉄リチウム粒子中の炭素含有量が多くなったことで、炭素が連続的に導電ネットワークを形成したためであると考えられる。また、炭素複合リン酸鉄リチウム粒子の電池特性を調べた結果、0.1C で放電させた場合、約  $155\text{mAh/g}$  の放電容量が得られ、10C(6 分で放電する電流)では約  $115\text{mAh/g}$  の放電容量が得られ、優れたレート特性であることがわかった。導電率および電池特性の結果から、絶縁性酸化物粒子への導電ネットワークの形成は、電気化学的特性の向上に効果的であることが示された。また、絶縁性酸化物への導電ネットワークの形成手法について基盤技術を確立できた。

しかしながら、振動波の周波数と炭素分散状態の詳細な相関関係について十分にわかっていない。今後、一次粒子からなる二次粒子が形成される範囲で周波数を変化させるなど、詳細な検討を順次行う予定である。

### 5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 0 件)

### 6. 研究組織

#### (1) 研究代表者

小寺 喬之 (KODERA TAKAYUKI)

福井大学・大学院工学研究科・特命助教

研究者番号: 80456433