

# パルス燃焼噴霧熱分解法により合成したリン酸鉄リチウムナノ粒子の電池特性

古川 安彦 (福井大学 大学院工学研究科総合創成工学専攻, y-furukawa@lilac.plala.or.jp)

荻原 隆 (株式会社ケミカルゲート, ogihara@mbn.nifty.com)

## Battery properties of lithium iron phosphate nano-particles synthesized by pulse combustion spray pyrolysis

Yasuhiko Furukawa (Graduate School of Engineering, University of Fukui, Japan)

Takashi Ogihara (Chemical Gate, Co., Ltd, Japan)

### 要約

パルス燃焼噴霧熱分解法により炭素を複合化したリン酸鉄リチウム (LFP/C) ナノ粒子を合成した。SEM観察からLFP/C粒子は、球状、楕円状、不規則形状などが含まれていた。粒度分布測定により求めたLFP/Cナノ粒子の粒径は50 nmであった。ICP分析によるLFPの化学組成は、出発溶液の組成とほぼ一致していた。熱処理後のXRDからはLFP/Cの結晶構造は、空間群Pnmaのオリビン構造であった。DTGから求めたLFP/Cナノ粒子の炭素含有量は出発溶液濃度と良く一致していた。LFP/Cを正極活物質とした2032コインセルを作製し、2.5 V~4.3 Vの範囲で充放電試験を行った。1C充放電によるLFP/Cの放電容量および500サイクル後の容量維持率はそれぞれ170 mAh/gおよび93 %であった。充放電レートの増加に伴いLFP/Cの放電容量および容量維持率は減少し、30 °Cではそれぞれ95 mAh/gおよび85 %であった。50 °Cのとき、LFP/Cの放電容量は30 °Cで100 mAh/gを示し、100サイクル後の容量維持率は89 %であった。

### キーワード

噴霧熱分解法, パルス燃焼, ナノ粒子, リチウムイオン電池, 充放電特性

### 1. 緒言

リン酸鉄リチウム (以下、LFPと略す) を始めとするリン酸塩系リチウム化合物は、比較的高い起電力とリチウムイオンの透過経路を有している (Padhi et al., 1997; Yamada et al., 2001)。また、LFPは、実用可能な放電容量を有しており、熱的・化学的安定性に優れている。LFPを用いたリチウムイオン電池は、スピネル型マンガ系リチウムイオン電池よりも充放電容量が高く、且つ、長寿命であることから、電力貯蔵や電気自動車への用途として利用されている (Li et al., 2013; Song et al., 2014; Purwadi et al., 2013)。

しかしながら、LFPは、結晶構造がポリリン酸塩であることから、電気伝導度が $10^9 \sim 10^{10}$  S/cmとかなり低い (Wang et al., 2005)。そのため、炭素等の導電剤として付与し、LFPの導電率を $10^4 \sim 10^3$  S/cm程度にまで高めて、リチウムイオン電池として優れた充放電特性を発揮させている。

従来は、高導電性のLFPを得るために、LFPをナノサイズ化し、LFP粒子の表面に炭素層のコーティングや固定化が行われているが、その殆どがLFPを合成した後にコーティング層を付与している (Doeff et al., 2006; Cao et al., 2007; Liu et al., 2008)。そのため、製造効率やコスト等を考慮すると、一段階で導電性に高いLFPを合成できることが望ましい。これまで、噴霧熱分解法により、LFPへの炭素複合化が一段階で行われ、LFP/C粒子の電気化学的特性が報告されている (Yang et al., 2006; Konarova et al., 2008; Koderia et al., 2008; Egawa et al., 2009; Ogihara et al., 2009)。

噴霧熱分解法は、金属イオンを含む水溶液を超音波あるいは二流体ノズルで霧化し、生成したミストを数百°Cの高温雰囲気を送り込み、熱分解して固体の粒子を得る。これまでの

研究では、ミストを加熱して収縮させるため、100nm以下のナノ粒子を直接合成することは困難であった。

パルス燃焼は、ジェットエンジン、ボイラー等の内燃機関として開発されていたものであり、燃焼室と排気ダクトとの容積バランスを利用して間欠燃焼状態を作り出す技術である (赤松他, 2006)。ここで生成する衝撃波をミストに照射することで、ミストを100 nm以下に微細化することができることは、これまでの研究から明らかにされている (Joni et al., 2009; Myoujin et al., 2014)。

そこで、本研究は、パルス燃焼噴霧熱分解法によりLFP/Cナノ粒子を直接合成し、その粒子特性および電気化学的特性について研究した。ここで、生成粒子の粒径が100 nm以下 (東レリサーチセンター, 2010)の粒子をナノ粒子とする。

### 2. 実験方法

#### 2.1 リン酸鉄リチウムナノ粒子の合成

硝酸リチウム ( $\text{LiNO}_3$ )、硝酸鉄 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) およびリン酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) をモル比1:1:1で混合し、蒸留水に溶解して0.1 mol/dm<sup>3</sup>の原料水溶液を調製した。これに炭素源となるヒドロキシルカルボン酸または糖類を添加して出発溶液を得た。これらの添加濃度は10 wt%までとした。LFP/Cナノ粒子の合成にはパルス燃焼噴霧熱分解装置を用いた。パルス燃焼装置の模式図を図1に示す。パルス燃焼装置 (大川原化工機) は自作の縦型噴霧熱分解装置の上部に設置した (図2)。パルス衝撃装置の二流体ノズルからミストを10 L/minで供給し、プロパンガスと空気の混合ガスを点火プラグで発火させ、その際に発生する衝撃波をミストに与えた。このときの衝撃は115 dBである。衝撃波で微細化されたミストは、そのまま噴霧熱分解装置のアルミ管 (38 mmφ × 1000 mm) へ送り込まれた。アルミ管は400 °Cから500 °Cの範囲で加熱されており、ミストは熱分解された。得られたLFP/Cナノ粒子はバグフィルターで回収し、濾布に付着したLFP/Cナノ粒子は一定時間毎に振

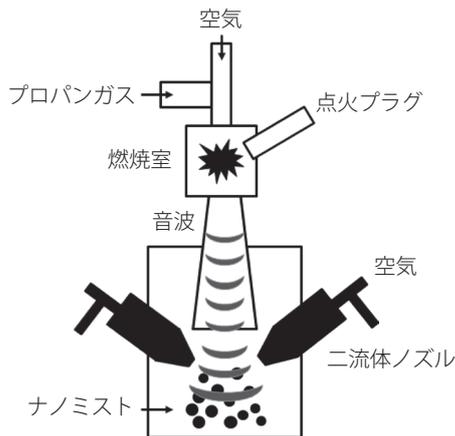


図1：パルス燃焼装置の模式図

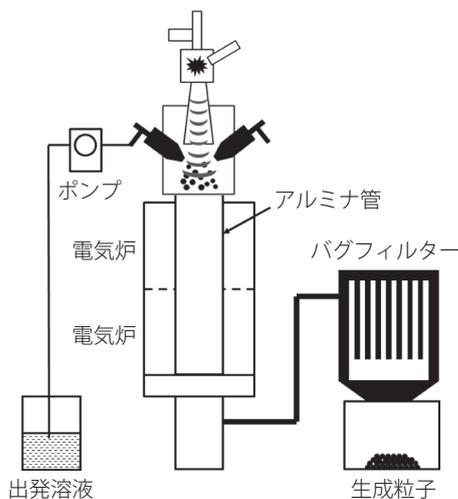


図2：噴霧熱分解装置の模式図

るい落とす。

LFP/C粒子は、アルゴン/水素（5%）雰囲気中、600℃から1000℃で2時間焼成した。二次焼成後の結晶相の同定は、粉末X線回折（XRD、XRD-6100、島津）で行い、LFP/Cの粒子形態、表面状態及び凝集状態の観察は、走査型電子顕微鏡（SEM、S-2670、JEOL）を用いた。LFPナノ粒子中の炭素含有量は、示差熱重量分析（DTG、DTG-60H、島津）により求めた。LFP/Cナノ粒子に含まれるLi、Fe、Pの元素濃度比は、ICP発光分光分析（ICP、SPS-7800、SII）により求めた。LFP/Cナノ粒子の粒径は、レーザー光散乱による粒度分布計（FPAR-1000、大塚電子）により求めた。

## 2.2 リン酸鉄リチウムナノ粒子の電池評価

LFP/Cは、導電剤（アセチレンブラック）及び結着剤（ポリフッ化ビニリデン）と共に重量比で80:10:10の割合で混合した後、溶剤としてn-メチル-2-ピロリドンを加え、スラリーを得た。これをアルミニウム集電体上にドクターブレードを用いて塗工し、120℃で24時間真空乾燥した。負極は金属リチウムを用いた。電解液は、濃度1 mol/dm<sup>3</sup>のLiPF<sub>6</sub>（EC/DMC）を用いた。セパレータはポリプロピレン不織布（セルガード

2400）を用いた。

これらは、グローブボックス中で組み合わせて、コインセル（CR2032）を作製した。コインセルは充放電装置（BTS2004、Nagano）に接続し、24時間待機後、4.3Vまで充電を行い、その後、2.5Vまで放電して充放電容量を測定した。充放電時の電流密度は1 A/cm<sup>2</sup>（1C）から30 mA/cm<sup>2</sup>（30C）とした。サイクル特性は、室温において充放電レートを1Cから30Cの範囲で500サイクルまでの充放電を繰り返して充放電容量を測定した。また、高温での充放電特性を検討するために、50℃に維持したホットプレート上でコインセルを30Cで100サイクルまで充放電を繰り返して充放電容量の変化を測定した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 リン酸鉄リチウムナノ粒子の合成

生成したLFP/Cナノ粒子の前駆体について、パルス燃焼の有無による粒子形態の違いを図3に示す。ここで、炭素源にはスクロースを用い、添加濃度は10 wt%とした。パルス燃焼を用いない場合、平均粒径8 μmの球状粒子が得られた。一方、パルス燃焼を用いた場合、平均粒径は50 nmの粒子が得られ、ミストがパルス燃焼により微細化されていることがわかった。SEM観察からLFP/C粒子の前駆体は球状、楕円状、不規則形状など様々な形状を有していた。これは、パルス燃焼による衝撃波がミストに与えられ、ミストがより微細に分裂した際に、衝突や合一が起きたことが原因ではないかと考えられる。

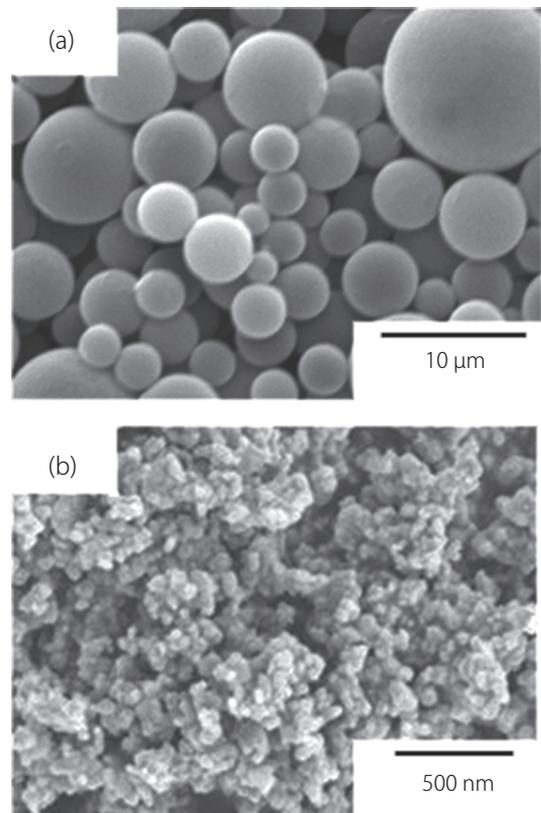


図3：LFP/C粒子のSEM写真

注：(a)噴霧熱分解法、(b)パルス燃焼噴霧熱分解法

表1：炭素源の種類と元素濃度成との関係

炭素源	モル比		
	Li	Fe	P
ヒドロキシカルボン酸	1.00	1.01	0.99
1. クエン酸	1.00	1.02	0.98
2. 乳酸	0.99	1.01	1.00
3. リンゴ酸			
糖類			
1. スクロース	1.00	1.01	0.99
2. フルクトース	1.00	1.02	0.98

注：炭素源含有量 10 wt%

表2：炭素源の種類と含有量との関係

炭素源	含有量 (wt%)
クエン酸	9.8
乳酸	9.5
リンゴ酸	9.3
スクロース	9.5
フルクトース	9.9

LFP/C ナノ粒子の前駆体について、ICP分析により求めた元素濃度比を表1に示す。LFP/C ナノ粒子の前駆体におけるLi：Fe：Pの濃度比は、ヒドロキシカルボン酸、糖類の種類に関係なくモル比で、ほぼLi：Fe：P=1：1：1であった。この結果は、原料水溶液のモル比と良く一致しており、パルス燃焼中にミストから出発原料の揮発は起きていないと考えられる。DTGから求めたLFP/C ナノ粒子の炭素含有量を表2に示す。ヒドロキシカルボン酸および糖類の添加濃度は10 wt%とした。表2から前駆体の炭素含有量は、炭素源の種類に関係なく炭素含有量は添加濃度とほぼ一致していた。本実験では、ミストがアルミナ管を通過する時間は約2秒である。それ故、ミストの滞留時間が非常に短いため、分解後に炭素が揮発せずにそのまま粒子内部に取り残されているためであると考えられる。

また、本実験では、パルス燃焼時にプロパンガスを用いているため、ミストの微細化の過程で、プロパンガスの成分が炭素含有量へ影響を及ぼすことが考えられた。しかしながら、DTGの結果から、どの炭素源においても炭素含有量は10 wt%以下であり、プロパンガスの影響は受けていないものと考えられる。

図3 (b) のLFP/C粒子およびそれを600℃から1000℃で二次焼成した試料のXRDを図4に示す。生成粒子は非晶質であった。これは、ミストの滞留時間が非常に短いためミスト内部で結晶化する前にバグフィルターに捕集されていることに起因している。二次焼成温度が600℃のとき、斜方晶オリビン構造(空間群Pnma)の回折ピークと一致し、二次焼成温度と共に結晶性は高くなった。600℃から1000℃の試料の回折ピークには、原料塩や他の酸化物等の回折ピークは見られなかった。DTGによる各二次焼成後の炭素含有量を調べた結果、

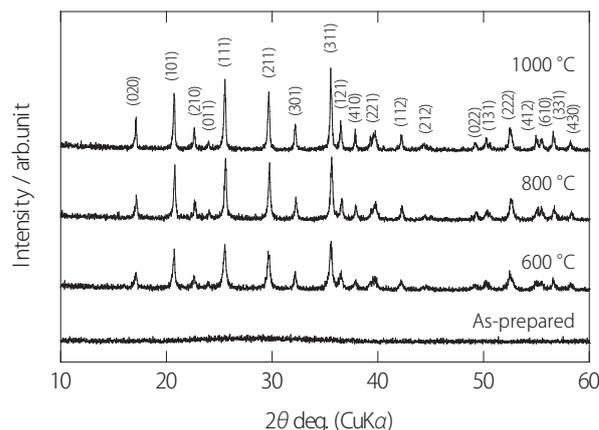


図4：二次焼成温度と生成相との関係

600℃では10 wt%であったが、800℃では9 wt%、1000℃では8.5 wt%へと減少していた。そのため、電池特性の測定には600℃で二次焼成した試料を用いた。

### 3.2 電池特性

炭素含有量の違いによるLFP/Cナノ粒子の充放電特性への影響を調べるために、スクロースの添加量を変えてLFP/Cナノ粒子を調製した。LFP/Cナノ粒子の充放電曲線を図5に示す。ここで、充放電レートは1Cとした。ここで、LFP/C正極の充放電容量は、炭素を含んだ値である。炭素を含まないLFP/C正極の放電容量は25 mAh/gであった。LFP/C粒子内部に炭素がないため、LFP/Cの電気伝導度が非常に低いことによるものである。一方、炭素含有量が5 wt%のとき、LFP/C正極の放電容量は150 mAh/gまで向上した。これは、LFP/C粒子内部で炭素による導電パスが形成(図6)されたことによるものと考えられるが、5 wt%では、LFP/Cの充放電特性は依然として十分ではないことがわかる。炭素含有量が10 wt%のとき、1C充放電での放電容量は170 mAh/gとなり、理論容量(174 mAh/g)の97%を示した。この時、LFP/C粒子内部で炭素の導電パスが均一に形成されているものと考えられる。本実験

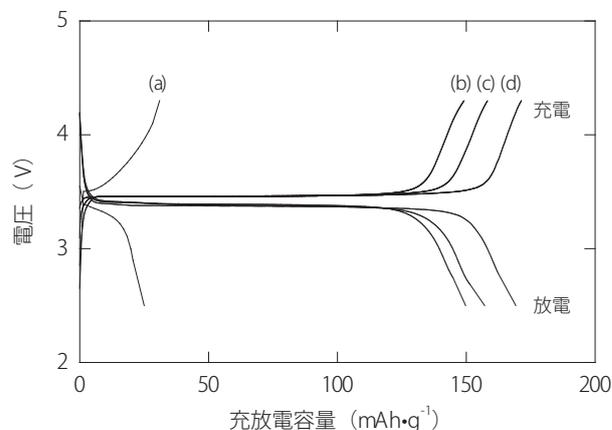


図5：炭素含有量とLFP/Cの充放電曲線との関係

注：スクロース添加濃度 (a) 0 wt%、(b) 5 wt%、(c) 7 wt%、(d) 10 wt%

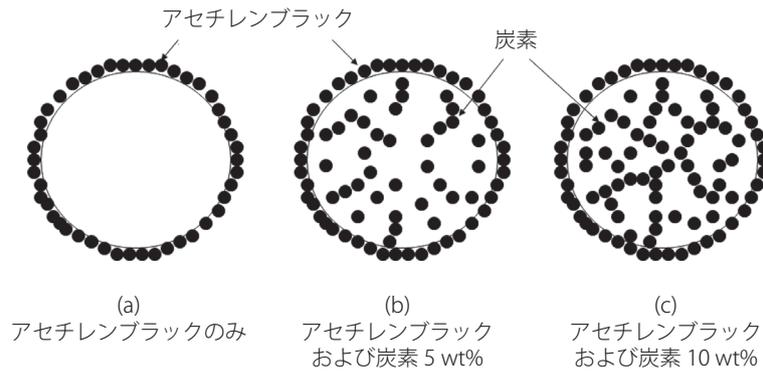


図6 炭素複合化の概念

の結果から、LFP/Cの充放電特性を最大限に発揮させるためには、炭素は10 wt%程度添加されていることが必要であるとわかった。

図5 (d) の試料を用いて充放電レートによるLFP/Cナノ粒子の充放電容量への影響を調べた。充放電レート10 Cから30 Cの充放電曲線を図7に示す。充放電レートの増加と共にLFP/Cの放電容量は減少し、30 Cでは95 mAh/gであった。また、電圧平坦部での充電電圧と放電電圧の電圧差が徐々に大きくなり、10 Cでは0.11 Vであったが30 Cでは0.16 Vであった。このことから、放電レートの増加に伴い、正極と集電体との接触抵抗が大きくなり、内部抵抗への影響が顕著に現れてきているものと考えられる。今後、ナノ粒子に適したスラリーの調製方法を検討する必要がある。

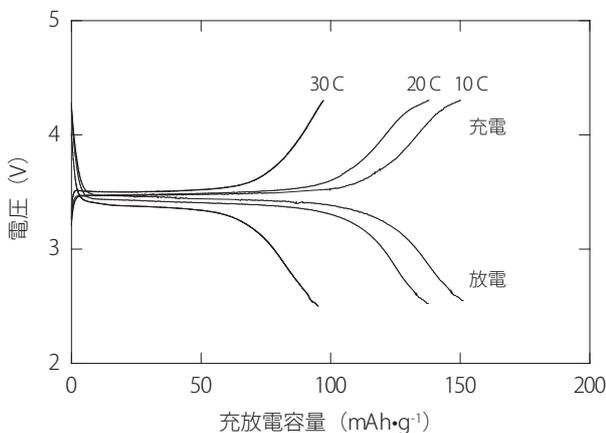


図7：充放電レートによるLFP/Cの充放電曲線  
注：スクロース添加濃度 10 wt%

次に、LFP/Cナノ粒子の充放電サイクルに伴う放電容量の変化を調べるために、1 Cから30 Cの充放電レートで500サイクルまでの充放電を行った。ここで、充電レートと放電レートは同じに設定した。LFP/Cのサイクル数と放電容量との関係を図8に示す。各放電レートにおいて、サイクル数の増加と共に放電容量は徐々に低下しており、500サイクル後の容量維持率は、1 Cで93 %であった。また、容量維持率は放電レートの増加に伴い、20 Cで87 %、30 Cで85 %まで減少した。

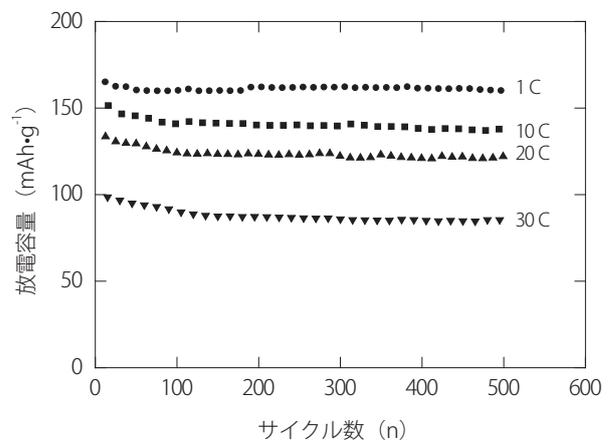


図8：放電レートによるLFP/Cのサイクル特性  
注：スクロース添加濃度 10 wt%

サイクル数に伴う放電容量の低下は、負極表面でのSEIの増大やLFPの結晶構造の劣化等が考えられるが、放電レートに伴う減少は、集電体との接触抵抗の増加が影響しているのではないかと考えられる (Takeno et al., 2004)。今後、LFP/C正極の交流インピーダンスを測定して検討する必要がある。

さらに、高温でのサイクル安定性を調べるために、30 Cにおける50 °Cでの充放電容量の変化を調べた。サイクル数と放電容量との関係を図9に示す。50 °Cのとき、初期放電容量は110 mAh/gであった。これまでの報告にもあるように、放電容量は室温よりも高く、本実験では約15 %高い。これは、結晶構造中のLiイオンの拡散速度が高くなっていることに起因している (Takahashi et al., 2002)。100サイクル後、LFP/Cの放電容量は100 mAh/gであった。室温と同様に、放電容量の低下は見られ、容量維持率は89 %であった。20サイクルから100サイクルまでの放電容量の変化を見ると減少量が少ないことから、高温においてもサイクル安定性が高いものと考えられる。

#### 4. 結論

パルス燃焼噴霧熱分解法によりLFP/Cナノ粒子を合成した。パルス燃焼によりミストは微細化され、生成粒子の平均粒径

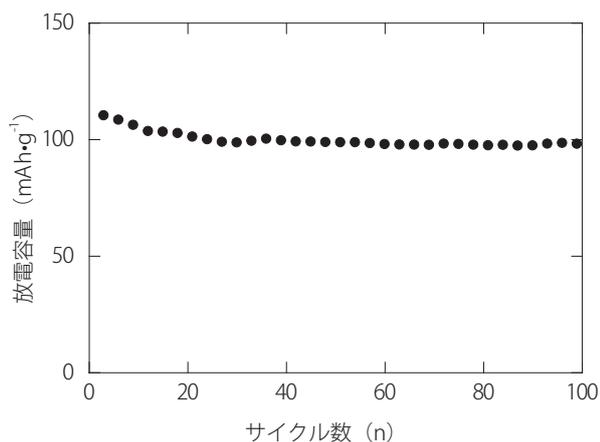


図9：50°CにおけるLFP/Cのサイクル特性

注：スクロース添加濃度 10 wt%

は50 nmとなり、従来の噴霧熱分解法に比べて微細なLFP/C粒子が合成できることが明らかとなった。ICP発光分光分析およびDTG分析から、LFP/Cナノ粒子の化学組成および炭素含有量は、溶液組成および濃度と良く一致し、パルス燃焼の影響を受けないことがわかった。XRDから、LFP/Cナノ粒子は非晶質であったが、二次焼成後の生成相はオリビン構造で一致していた。

LFP/Cナノ粒子の充放電容量は、炭素含有量と共に高くなり、10 wt%のとき1 Cで170 mAh/gを示した。充放電レートの増加と共に充放電容量は減少し、30 Cのとき放電容量は95 mAh/gを示した。500サイクル後の容量維持率は、放電レートと共に減少したが、30 Cにおいても85%を維持していた。また、高温での放電容量は、室温に比べて15%向上し、高いサイクル特性を有していた。

#### 謝辞

本研究の一部は、平成24年度経済産業省戦略的基盤技術高度化支援事業「次世代リチウムイオン電池用正極材料の革新的製造装置開発」の支援により行われたものである。関係各位に深く感謝する。

#### 引用文献

東レリサーチセンター (2010). ナノ粒子への挑戦. 黎明社.

Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S., and Goodenough, J. B. (1997). Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 144, 1188-1194.

Yamada, A., Chung, S. C., and Hinokuma, K. (2001). Optimized LiFePO<sub>4</sub> for lithium battery cathodes. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 148, A224-A229.

Li, J., Barillas, J. K., Guenther, C., and Danzer, M. A. (2013). A comparative study of state of charge estimation algorithms for LiFePO<sub>4</sub> batteries used in electric vehicles. *Journal of Power Sources*, Vol. 230, 244-250.

Song, Z., Hofmann, H., Li, J., Hou, J., Han, X., and Ouyang, M.

(2014). Energy management strategies comparison for electric vehicles with hybrid energy storage system. *Applied Energy*, Vol. 134, 321-331.

Purwadi, A., Dozeno, J., and Heryana, N. (2013). Testing performance of 10 kW BLDC motor and LiFePO<sub>4</sub> battery on ITB-1 electric car prototype. *Procedia Technology*, Vol. 11, 1074-1082.

Wang, C. W., Sastry, A. M., Striebel, K. A., and Zaghbi, K. (2005). Extraction of layerwise conductivities in carbon-enhanced, multilayered LiFePO<sub>4</sub> cathodes. *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 152, A1001-A1010.

Doeff, M. M., Wilcox, J. D., Kostecki, R., and Lau, G. (2006). Optimization of carbon coatings on LiFePO<sub>4</sub>. *Journal of Power Sources*, Vol. 163, 180-184.

Cao, Y. L., Yu, L. H., Li, T., Ai, X. P., and Yang, H. Y. (2007). Synthesis and electrochemical characterization of carbon-coated nanocrystalline LiFePO<sub>4</sub> prepared by polyacrylates-pyrolysis route. *Journal of Power Sources*, Vol. 172, 521-525.

Liu, H., Feng, Y., Wang, Z., Wang, K., and Xie, J. (2008). A PVB-based rheological phase approach to nano-LiFePO<sub>4</sub>/C composite cathodes. *Powder Technology*, Vol. 184, 313-317.

Yang, M. R., Teng, T. H., and Wu, S. H. (2006). LiFePO<sub>4</sub>/Carbon cathode materials prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Power Sources*, Vol. 159, 307-311.

Konarova, M. and Taniguchi, I. (2008). Preparation of LiFePO<sub>4</sub>/C composite powders by ultrasonic spray pyrolysis followed by heat treatment and their electrochemical properties. *Materials Research Bulletin*, Vol. 43, 3305-3317.

Kodera, T., Egawa, K., Myoujin, K., and Ogihara, T. (2008). Synthesis and electrochemical property of LiFePO<sub>4</sub>/Carbon composite powder spray pyrolysis. *Transactions of the Material Research Society of Japan*, Vol. 33, 989-992.

Egawa, K., Mukoyama, I., Kodera, T., Myoujin, K., and Ogihara, T. (2009). Electrochemical properties of carbon doped LiFePO<sub>4</sub> cathode materials prepared by spray pyrolysis. *Key Engineering Materials*, Vol. 388, 81-84.

Ogihara, T., Kodera, K., Myoujin, K., and Motohira, S. (2009). Preparation and electrochemical properties of cathode materials for lithium ion battery by aerosol process. *Materials Science and Engineering B*, Vol. 161, 109-114.

赤松史光・梁泳準・香月正司 (2006). パルス状混合気供給と自励振動燃焼現象の検知による燃焼制御. *ながれ*, Vol. 25, 229-238.

Joni, I. M., Purwanto, A., Iskandara, F., Hazata, M., and Okuyama, K. (2009). Intense UV-light absorption of ZnO nanoparticles prepared using a pulse combustion-spray pyrolysis method. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 155, 433-441.

Myoujin, K., Kodera, T., Minami, R., Omura, T., Ogihara, T., and Yamada, N. (2014). Synthesis and characterization of BaTiO<sub>3</sub> fine powders by pulse jet spray pyrolysis. *Key Engineering Materials*, Vol. 582, 36-39.

Takano, K., Ichimura, M., Takano, K., Yamaki, J., and Okada, S.

---

(2004). Quick testing of batteries in lithium-ion battery packs with impedance-measuring technology. *Journal of Power Sources*, Vol. 128, 67-75.

Takahashi, M., Tobishima, S., Takei, K., and Sakurai, Y. (2002). Reaction behavior of  $\text{LiFePO}_4$  as a cathode material for rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics*, Vol. 148, 283-289.

(受稿：2016年5月6日 受理：2016年5月25日)