

平成24年度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」

研究開発成果等報告書

平成25年 5月

委託者 近畿経済産業局

委託先 テクノロジーシードインキュベーション株式会社

目次

第1章 研究開発の概要	2
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	2
(1)研究開発の背景	2
(2)研究目的	2
(3)研究目標	2
1-2 研究体制	3
(1)研究組織	3
(2)管理体制	4
(3)管理員及び研究員	5
(4)協力者	5
1-3 成果概要	6
(1)リン酸鉄リチウム微粒子の構造最適化	6
(2)反応条件最適化	6
(3)製造装置のスケールアップ	6
1-4 当該研究開発の連絡窓口	8
第2章 本論	9
2-1 研究背景及び目的	9
2-2 リン酸鉄リチウム微粒子の構造最適化	12
(1)実施内容	12
(2)成果等	12
2-3 反応条件最適化	14
(1)実施内容	14
(2)成果等	14
2-4 製造装置のスケールアップ	16
(1)実施内容	16
(2)成果等	16
2-5 プロジェクトの管理・運営	18
最終章 全体総括	19
(1)研究開発成果	19
(2)研究開発後の課題・事業化展開	20

第 1 章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

(1)研究開発の背景

環境問題および資源枯渇問題を背景に、電気自動車や自然エネルギーに注目が集まっている。これらの動力用あるいは蓄電用二次電池としてリチウムイオン電池の普及が始まりつつある。しかし、当該分野で使用するには、安全性、サイクル寿命、急速充放電性能の向上が要求されていると共に、低コスト化が重要な課題となっている。これらの課題を解決するために、リチウムイオン電池の正極材料では、リン酸鉄リチウム、マンガン酸リチウムおよびニッケル・コバルト・マンガンから構成されるリチウム複酸化物等が開発されている。これらの正極材料の中でも、特に、リン酸鉄リチウム正極材料への期待が国際的に高い。これは、リン酸鉄リチウム正極材料は、遷移金属にレアメタルを使用せず、 Li^+ の挿入脱離に伴う結晶格子の安定性が高いことからサイクル寿命に優れ、 400°C 程度まで酸素発生と発熱反応を示さないため安全性が高く、 50°C 環境下でも良好な電池特性を示すためである。リン酸鉄リチウム正極材料の欠点は、導電性が低く、 Li^+ の拡散速度が遅いため急速充放電性能が低いことであるが、リン酸鉄リチウム粒子表面にカーボンコートすることで、導電性を向上させる試みがある。しかしながら、工業的な規模では、急速充放電性能が未だ不十分であり、正極材料の低コスト化のために抜本的な製造技術の改善も望まれている。

(2)研究目的

本研究開発の目的は、リン酸鉄リチウム粒子の内部に炭素によるマイクロ導電ネットワークを形成することで、 10C レート(6分で満充電あるいは放電させる速度)でも使用可能な急速充放電性能まで向上すると共に、リン酸鉄リチウム正極材料の製造と炭素複合化をワンステップで行える製造技術を確立することで、リン酸鉄リチウム正極材料の安価大量生産が可能な製造装置を開発することである。従来の方法では、粉体製造およびカーボンコートのプロセスが、共に多段階プロセスであったために、低コスト化に難があった。本研究開発では、粉体製造から炭素複合化までのプロセスをワンステップで行う製造技術を確立することで、リン酸鉄リチウム正極材料の低コスト化に資する。

(3)研究目標

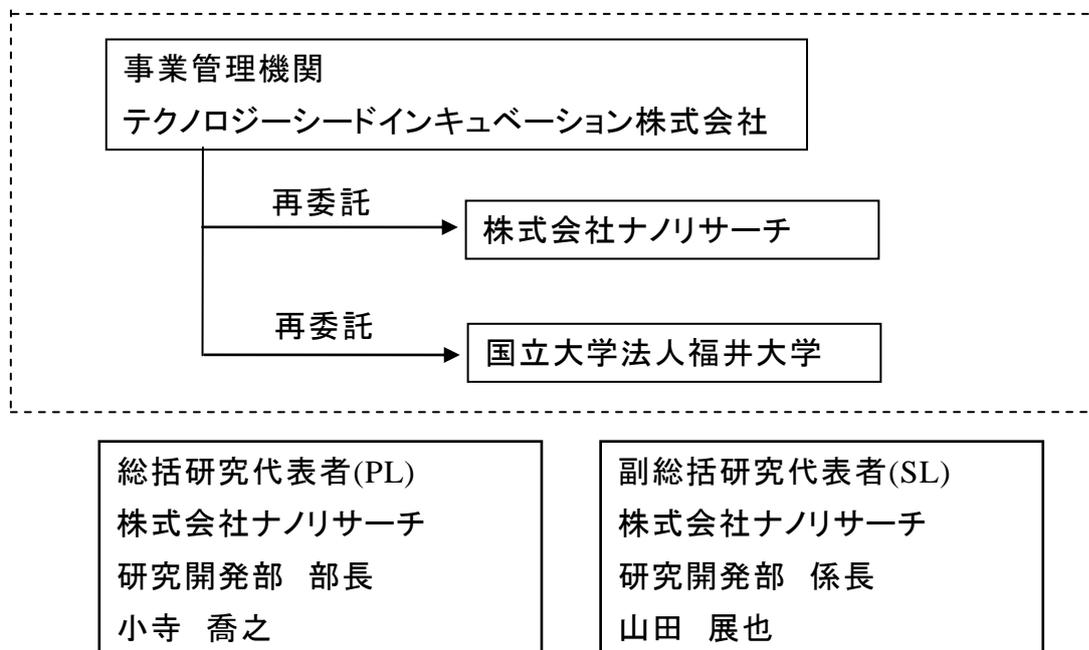
本研究の目標を表 1 に示す。本研究では、リン酸鉄リチウム正極材料の電池特性を、市場要求値以上に向上させることを電池性能の目標値とした。また、リン酸鉄リチウム正極材料の低コスト化を目的として、本製造技術による生産能力の向上を開発課題に設定し、サンプルワークを行うためのパイロット設備に必要な生産能力を目標値とした。

表 1 本研究の目標

開発課題	研究課題	最終目標
電池性能の向上	①リン酸鉄リチウム微粒子の構造最適化	初期充放電容量 ・160mAh/g 以上 (1C 充放電時) ・120mAh/g 以上 (6C 充放電時) 寿命
	②反応条件最適化	・3000 サイクル後の容量保持率が90%以上 ・5000 サイクル後の容量保持率が85%以上
生産能力の向上	③製造装置のスケールアップ	・生産能力 1t/月以上 ・回収効率 90%以上 ・原材料費 1500 円/kg 以下 (事業化時の目標)

1-2 研究体制

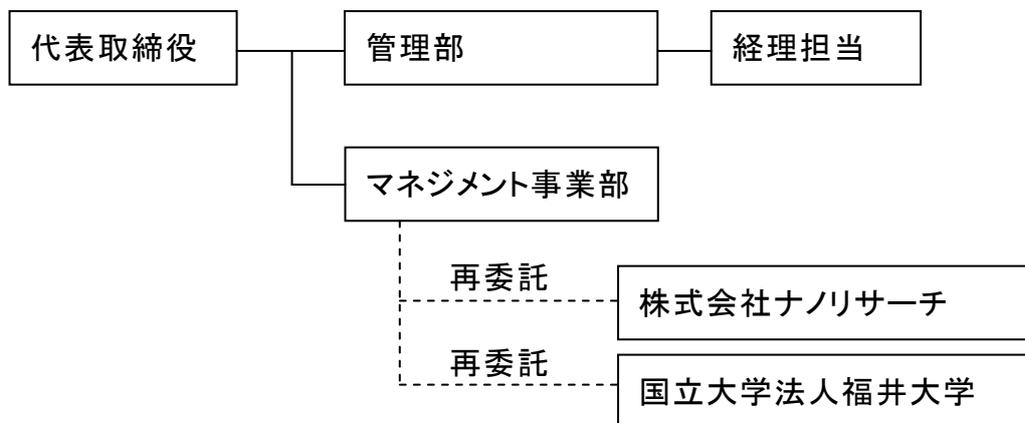
(1)研究組織



(2)管理体制

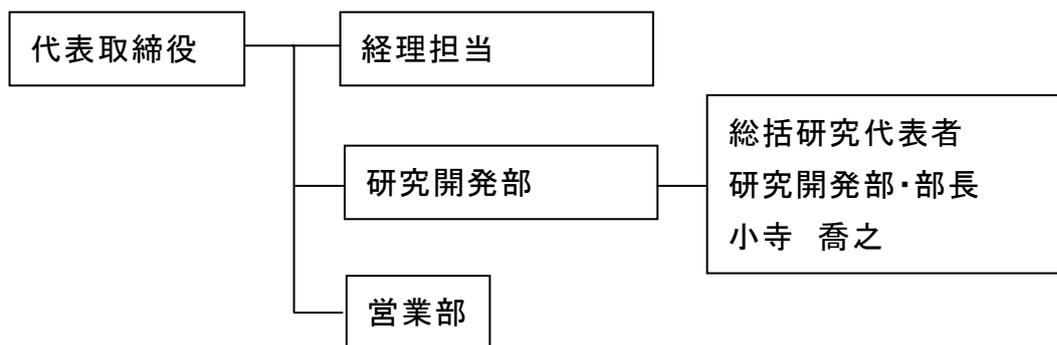
①事業管理機関

[テクノロジーシードインキュベーション株式会社]

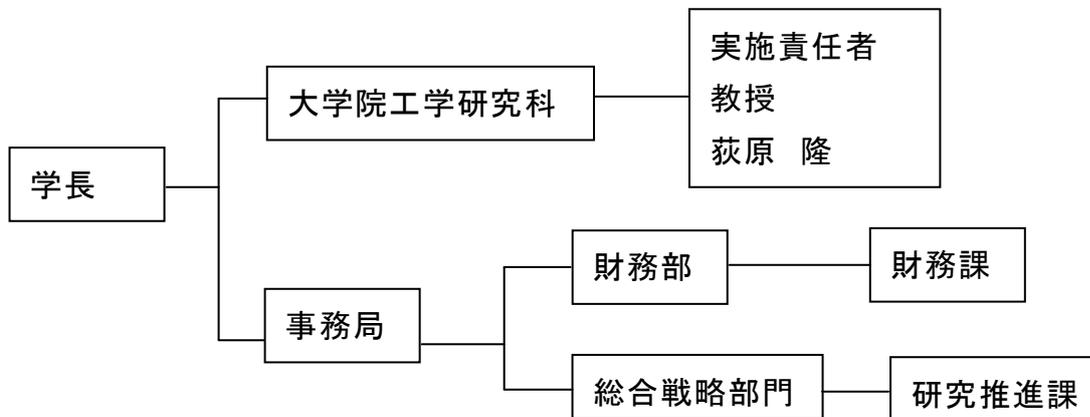


②再委託先

[株式会社ナノリサーチ]



[国立大学法人福井大学]



(3)管理員及び研究員

①事業管理機関

[テクノロジーシードインキュベーション株式会社]

氏名	所属・役職
奥村 幸司	マネジメント事業部 インキュベーションプロデューサー
小野 紗綾子	マネジメント事業部
谷許 博子	マネジメント事業部
並木 聡	管理部

②再委託先

[株式会社ナノリサーチ]

氏名	所属・役職
小寺 喬之	研究開発部 部長
山田 展也	研究開発部 係長
大村 卓也	技術部 主任
渡辺 聡子	研究開発部(兼総務部)
鰐淵 旭志	研究開発部
齊藤 敏機	営業部

[国立大学法人福井大学]

氏名	所属・役職
荻原 隆	工学研究科 教授
中村 高大	工学研究科 博士研究員

(4)協力者

氏名	所属
松尾 博	マイクロ・ビークル・ラボ株式会社
河野 通之	エレクセル株式会社
梶原 啓文	アイエフ産業株式会社
根元 源太郎	大川原化工機株式会社

1-3 成果概要

(1)リン酸鉄リチウム微粒子の構造最適化（株式会社ナノリサーチ、国立大学法人福井大学）

リン酸鉄リチウム正極材料の導電剤の種類および添加量が粒子の微構造に及ぼす影響について検討し、導電率向上のための最適条件を見出した。これにより、電池特性が向上し、本技術によるリン酸鉄リチウム正極材料は、1C 充放電で 160mAh/g、6C 充放電で 125mAh/g の充放電容量を示し、3000 サイクル後の容量保持率は 92%、5000 サイクル後の容量保持率が 86%を示すことを成果として得ることができた。

(2)反応条件最適化（株式会社ナノリサーチ）

噴霧熱分解時の熱分解温度および反応時間等の合成条件並びに焼成条件が、リン酸鉄リチウム正極材料の粉体特性および電池特性に及ぼす影響を検討し、電池特性における最適条件を見出した。さらに、反応条件がリン酸鉄リチウム正極材料の粉体特性に及ぼす影響を明らかにしたことで、均質なリン酸鉄リチウム正極材料を得るための製造条件も明らかになった。これにより、製造速度を 10 倍に向上することができた。

(3)製造装置のスケールアップ（株式会社ナノリサーチ）

開発したパイロット設備により、リン酸鉄リチウム正極材料の製造試験を実施し、最適な製造条件を確定して、量産技術を確立した。その結果、1t/月の製造速度および 98%の回収効率を確保することができ、生産能力の向上における最終目標を達成すると共に、リン酸鉄リチウム正極材料の安価大量生産可能な製造装置を開発できた。また、低コスト化のために最適な原料を検討および選定した結果、原材料費を 750 円/kg 以下まで低減することができた。

また、本研究開発における最終目標および達成状況を表 2 に示す。上記の成果から、リン酸鉄リチウム正極材料の電池性能および生産能力の向上の開発課題について、それぞれの研究課題における最終目標を達成することができた。

本研究開発における最終目標および達成状況を表 2 に示す。上記の成果から、リン酸鉄リチウム正極材料の電池性能および生産能力の向上の開発課題について、それぞれの研究課題における最終目標を達成することができた。

表 2 目標の達成状況

開発課題	研究課題	最終目標	達成状況
電池性能の向上	①リン酸鉄リチウム微粒子の構造最適化	初期充放電容量 ・160mAh/g 以上(1C 充放電時) ・120mAh/g 以上(6C 充放電時)	初期充放電容量 ・160mAh/g(1C 充放電時) ・125mAh/g(6C 充放電時)
	②反応条件最適化	寿命 ・3000 サイクル後の容量保持率が 90% 以上 ・5000 サイクル後の容量保持率が 85% 以上	寿命 ・3000 サイクル後の容量保持率が 92% ・5000 サイクル後の容量保持率が 86%
生産能力の向上	③製造装置のスケールアップ	・生産能力 1t/月以上 ・回収効率 90% 以上 ・原材料費 1500 円/kg 以下(事業化時の目標)	・生産能力 1t/月) ・回収効率 98% ・原材料費 750 円/kg

1-4 当該研究開発の連絡窓口

①事業管理機関

[テクノロジーシードインキュベーション株式会社]

所属：管理部

氏名：並木 聡

電話：075-352-2091

FAX：075-352-2092

E-mail：satoshi-namiki@tsi-japan.com

②再委託先

[株式会社ナノリサーチ]

所属：研究開発部

氏名：小寺 喬之

電話：0776-97-6560

FAX：0776-97-6730

E-mail：nanoresearch@nanoresearch.co.jp

[国立大学法人福井大学]

所属：大学院 工学研究科

氏名：荻原 隆

電話：0776-27-8624

FAX：0776-27-8624

E-mail：ogihara@matse.u-fukui.ac.jp

第2章 本論

2-1 研究背景及び目的

リチウムイオン電池はノートパソコンや携帯電話などのモバイル機器から電気自動車や電力負荷平準化システムなどの大型機器まで、種々の用途で幅広く利用されている。日本におけるリチウムイオン電池市場は、2007年に6010億円、2012年に1兆2550億円(富士経済予測)とされており、規模および成長性共に大きい。特に、今後の伸びを期待されるのが自動車・輸送機器、電力貯蔵・負荷平準化および家電・DIY用途の3分野である。これらは概ね大容量が必要とされる用途であり、他の種類の電池も含めて2007年で2802億円、2013年で5401億円(富士経済予測)の市場が見込まれている。しかし、大半が鉛電池とニッケル水素電池であり、容量面で優位性のあるリチウムイオン電池の適用が切望されている。これらの分野へリチウムイオン電池を適用する上で課題となっているのが、「安全性」と「コスト」である。リチウムイオン電池の正極材料ではマンガン酸化物やコバルト酸化物、ニッケル酸化物が主に用いられているが、結晶状態が不安定になった際に酸素を放出するため発火の危険性があることや、資源量および製造の複雑さの問題から「安全性」と「コスト」について課題がある。また、自動車分野におけるリチウムイオン電池の性能は、 $-30\sim 50^{\circ}\text{C}$ の環境で保証されなければならない。当該分野におけるリチウムイオン電池の正極材料では、高出力、高容量、長寿命が要求され、マンガン酸化物が開発されてきたが、上記の発火危険性に加えて、高温環境(50°C)には不向き等の問題から、これらを解決できる正極材料が求められている。

上記課題を解決する材料として、オリビン型リン酸鉄リチウムがある。これは、遷移金属にレアメタルを用いない材料であり、マンガン系と比較して、重量エネルギー密度および体積エネルギー密度の両方で優れ、酸素脱離が少なく、満充電相が化学的に安定で、高温雰囲気下でも良好な性能を発現するなどの特徴を有する。これらのことから、大型電池用正極の本命材料と目されている。リン酸鉄リチウムの欠点は、導電性が低く Li^+ の拡散速度が遅いため急速充放電性能が乏しいことであるが、リン酸鉄リチウム粒子表面にカーボンコートすることによる導電性の改良が試みられている。従来のカーボンコートしたリン酸鉄リチウム正極材料の製造法は、粒子作製→カーボンコーティング→焼成といった多段階プロセスであることから、設備費を含めたプロセスコストが高くなるという問題がある。

本研究開発によるリン酸鉄リチウム正極材料の製造装置は、噴霧熱分解法に基づいており、全ての原料を水溶液として合一し、高温炉中に噴霧して微細液滴を形成させることにより、リン酸鉄リチウム前駆体の粒子形成とマイクロ導電ネットワーク形成をワンステップおよび10秒程度で行うことができる。これまでに、リン酸鉄リチウムの原料を水溶液とし、二流体ノズルから電気炉に噴霧することにより、非常に微細な粒子をワンステップで得ることに成功している。また、原料水溶液中に有機化合物を混合しておくことにより、リン酸鉄リチウム粒子内部に当該有機化合物が取り込まれ、熱分解により炭化しミ

クロ導電ネットワークを形成することを見いだした(図 1)。これが導電性の乏しいリン酸鉄リチウム材料の欠点を補う役割を果たし、急速充放電性能が向上する。

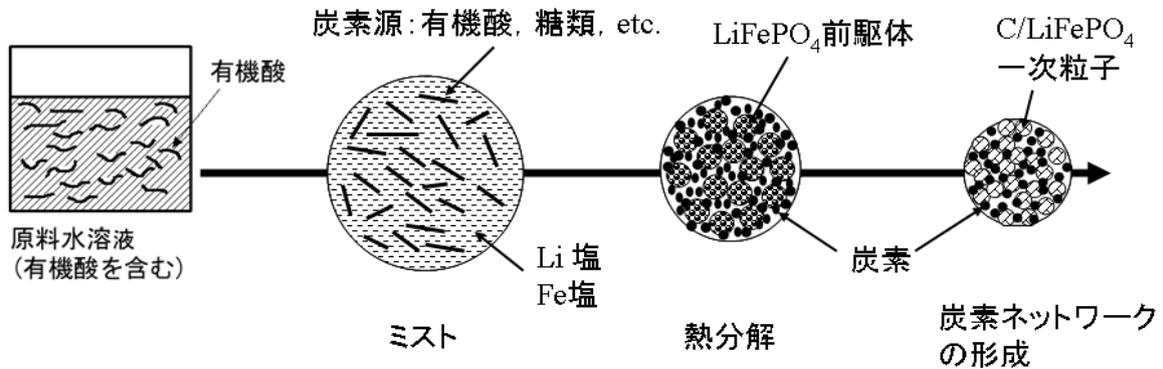


図 1 導電ネットワークの形成方法

本製造技術の課題は、工業レベルでの急速充放電性能(6C:10分で充電または放電を行う速度)を確保するために、リン酸鉄リチウム粒子中に効率良く炭素による導電ネットワークを形成することで、 10^{-8}S/cm の導電率を 10^{-5}S/cm 以上まで向上させ、さらにリン酸鉄リチウム粒子をナノサイズに微細化することである。また、リン酸鉄リチウム正極材料を安価に大量生産するパイロット設備を開発することが課題である。

そこで、本研究開発では、リン酸鉄リチウム粒子の内部に炭素によるマイクロ導電ネットワークを形成することで、従来の3倍以上にまで急速充放電性能を向上すると共に、リン酸鉄リチウム正極材料の安価大量生産が可能な製造装置を開発することを目的として、①リン酸鉄リチウム微粒子の構造最適化、②反応条件最適化、③製造装置のスケールアップの研究課題に取り組んだ。また、本研究開発における開発課題、研究課題および目標を表3にまとめる。

表 3 研究開発の目標

開発課題	研究課題	最終目標
電池性能の向上	①リン酸鉄リチウム微粒子の構造最適化	初期充放電容量 <ul style="list-style-type: none"> ・160mAh/g 以上 (1C 充放電時) ・120mAh/g 以上 (6C 充放電時) 寿命
	②反応条件最適化	<ul style="list-style-type: none"> ・3000 サイクル後の容量保持率が 90% 以上 ・5000 サイクル後の容量保持率が 85% 以上
生産能力の向上	③製造装置のスケールアップ	<ul style="list-style-type: none"> ・生産能力 1t/月以上 ・回収効率 90% 以上 ・原材料費 1500 円/kg 以下 (事業化時の目標)

2-2 リン酸鉄リチウム微粒子の構造最適化 (株式会社ナノリサーチ、国立大学法人福井大学)

(1)実施内容

本研究開発では、導電剤に用いる有機化合物の種類および添加量を変えることにより、導電ネットワーク形成にどのような影響が表れるかを分析し、導電ネットワーク構造の最適化を図った。まず、ラボ試験装置で導電ネットワーク構造について検討した後、試作したパイロット設備により、リン酸鉄リチウム正極材料の製造試験をし、構造最適化を実施した。粉体評価として、炭素含有量、生成相、化学組成、粒径、粒径分布、粒子形態、比表面積、タップ密度、導電率等を詳細に検討すると共に、充放電容量、レート特性およびサイクル寿命等の電池特性との相関関係を検討した。

(2)成果等

有機化合物に、グリコール酸、リンゴ酸、クエン酸、フルクトース、スクロースを用いて、炭素複合リン酸鉄リチウム(以下、 LiFePO_4/C)正極材料を合成した。その際、原料溶液に含まれる炭素量は、モル比で同量となるように原料溶液を調製した。 LiFePO_4/C 正極材料に含まれる炭素量を調べるために、示差熱重量分析を行った。示差熱重量分析から、炭素量は、有機酸を用いるよりも糖類を用いた場合のほうが多くなった。合成した LiFePO_4/C 正極材料を、 750°C で二次焼成し、電池特性を評価した。炭素量の増加に伴い、充放電容量が高くなった。スクロースから得られた LiFePO_4/C 正極材料の放電容量が最も高く、 152mAh/g を示した。これは、リン酸鉄リチウム(以下、 LiFePO_4)に炭素を添加することにより、導電率が 10^{-8}S/cm から $5 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ に向上したためである。また、有機化合物の種類に関わらず優れたサイクル安定性を示した。これは、 LiFePO_4 は、繰り返し充放電による結晶格子の安定性に優れるためである。また、スクロースから得られた LiFePO_4/C 正極材料の初回放電容量に対する 100 サイクル後の放電容量維持率は、92%であった。

ラボ試験装置による検討で得られた結果を基に、導電剤にスクロースを用いて、試作したパイロット設備により、 LiFePO_4/C 正極材料を製造した。製造した LiFePO_4/C 正極材料の粉体特性および電池特性を、表 4 および図 2～図 4 に示す。 LiFePO_4/C 正極材料の生成相は、均質なオリビン型リン酸鉄リチウムの相であった。その粒子は、 $0.1\mu\text{m}$ の1次粒子からなる球状の2次粒子であり(図 2)、2次粒子の平均粒径は $7.5\mu\text{m}$ であった。比表面積は $100\text{m}^2/\text{g}$ であり、非常に大きい値であった。これは、1次粒子がナノサイズの粒子であるためである。また、タップ密度は $0.83\text{g}/\text{cm}^3$ であった。平均粒径が約 $4\mu\text{m}$ 以下で粒径分布が狭い種々の LiFePO_4/C 正極材料と、正極スラリーの塗工性等について比較したところ、正極スラリーの流動性、正極材料と集電箔との結着性、正極表面の平滑性および正極密度について高い評価がユーザーから得られた。図 3 は LiFePO_4/C 正極材料のレート特性であり、図 4 は LiFePO_4/C 正極材料のサイクル特性である。図 3 から、1C で 160mAh/g 、6C で 125mAh/g の充放電容量を示し、10C の高レートな条件でも 110mAh/g の高い充放

電容量を示した。また、3000 サイクル後の容量保持率は 92%を示し、5000 サイクルまでの放電容量の減少を推定すると、5000 サイクル後の容量保持率は 86%であった。パイロット設備による LiFePO_4/C 正極材料は、高い充放電容量、レート特性およびサイクル安定性を示すことを成果として得ることができ、電池性能の最終目標を達成した。

表 4 LiFePO_4/C 正極材料の粉体特性

粉体特性の項目	値
生成相	オリビン型リン酸鉄リチウム
粒子形態	球状
平均粒径	1 次粒子: $0.1\mu\text{m}$ 2 次粒子: $7.5\mu\text{m}$
粒径分布	2 次粒子として $0.4\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の範囲
比表面積	$100\text{m}^2/\text{g}$
炭素量	10wt%
タップ密度	$0.83\text{g}/\text{cm}^3$

図 2 LiFePO_4/C 正極材料の SEM 写真

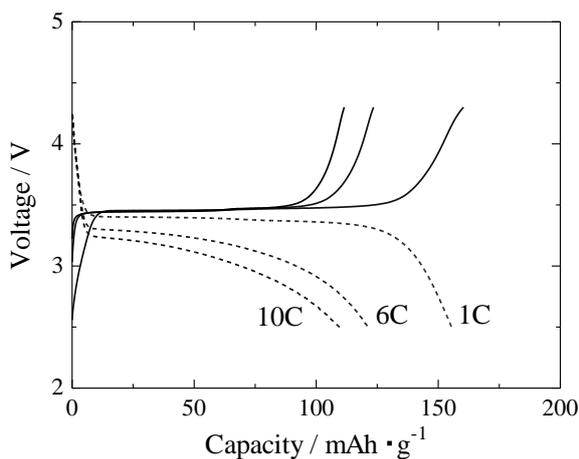
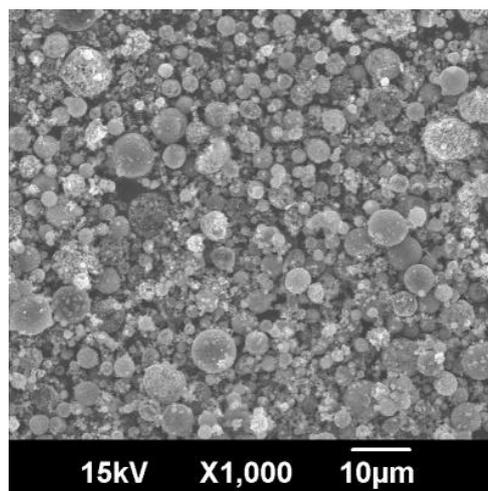


図 3 LiFePO_4/C 正極材料のレート特性

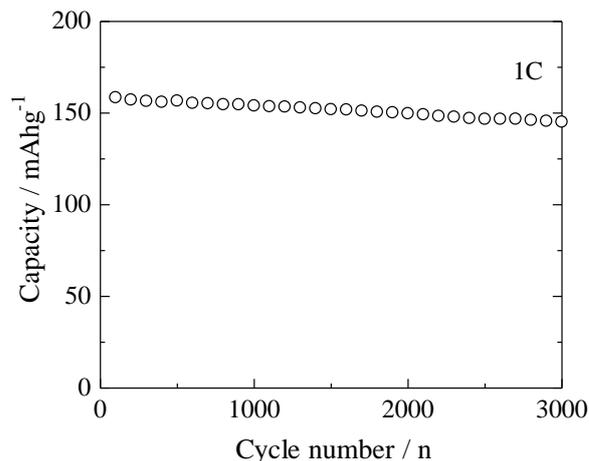


図 4 LiFePO_4/C 正極材料のサイクル特性

2-3 反応条件最適化（株式会社ナノリサーチ）

(1)実施内容

リン酸鉄リチウム微粒子の構造最適化検討と関連して、反応条件の最適化検討を実施した。本研究開発では、噴霧熱分解時の合成条件および焼成条件のパラメーターについて、得られる LiFePO_4/C 正極材料の粉体特性および電池特性に及ぼす影響を調べた。粉体評価として、炭素含有量、生成相、化学組成、粒径、粒径分布、粒子形態、比表面積、タップ密度、導電率等を詳細に検討すると共に、充放電容量、レート特性およびサイクル寿命等の電池特性との相関関係を検討した。また、生産能力向上のための合成条件および焼成条件についても検討した。

(2)成果等

LiFePO_4/C 正極材料を合成する際の熱分解温度を、 200°C から 800°C の範囲で 100°C 刻みに変化させながら製造試験を行った。熱分解温度が 400°C 以下の場合には、原料溶液のミストの乾燥および熱分解が不十分なために、水分を多く含んだ粉体が得られた。一方、熱分解温度が 500°C の場合には、ミストの熱分解が均一に行われ、 LiFePO_4/C 正極材料が得られた。また、熱分解温度が 600°C 以上の場合には、ミストの熱分解は均一に行われたが、熱分解温度が高すぎるために炭素の分解量が多くなり、 LiFePO_4/C に含まれる炭素量は 2wt% 以下になった。反応時間を 3 秒から 40 秒の範囲で調整しながら製造試験を行った結果、10 秒以上の反応時間を確保することで、均一な LiFePO_4/C 正極材料を得られることが明らかとなった。

また、事業化の製造コスト低減のために、焼成条件を検討した。 LiFePO_4/C 正極材料を、 Ar/H_2 雰囲気、 N_2 雰囲気および大気雰囲気中で二次焼成し、焼成時間を 1 時間から 10 時間の範囲で変化させた。二次焼成した LiFePO_4/C 正極材料の放電容量を調べ、焼成条件との関係を調べた。その結果を、図 5 に示す。大気雰囲気中で二次焼成した場合、 LiFePO_4/C 正極材料は、 110mAh/g 以下と低い放電容量を示した。これは、大気雰囲気中で二次焼成した LiFePO_4/C 正極材料を示熱重量分析および粉末 X 線回折による構造解析した結果から、 LiFePO_4/C 正極材料中の炭素が燃焼し、炭素量が 4wt% 以下にまで減少したことおよび LiFePO_4/C 正極材料の結晶性が非常に高くなったことに起因していると考えられる。 Ar/H_2 雰囲気中で二次焼成した場合には、1 時間の焼成で 135mAh/g の放電容量を示し、3 時間以上の焼成で 155mAh/g 以上の高い放電容量を示した。この時、 LiFePO_4/C 正極材料中の炭素量は 7wt% ~ 15wt% の範囲であった。一方、 N_2 雰囲気中で二次焼成した場合にも、3 時間の焼成で約 160mAh/g の放電容量を示し、 LiFePO_4/C 正極材料中の炭素量は 10wt% であった。焼成時間が 10 時間になると、放電容量は減少した。焼成条件の検討結果から、 Ar/H_2 ガスよりも安価な N_2 ガスを使用して二次焼成できることが分かった。

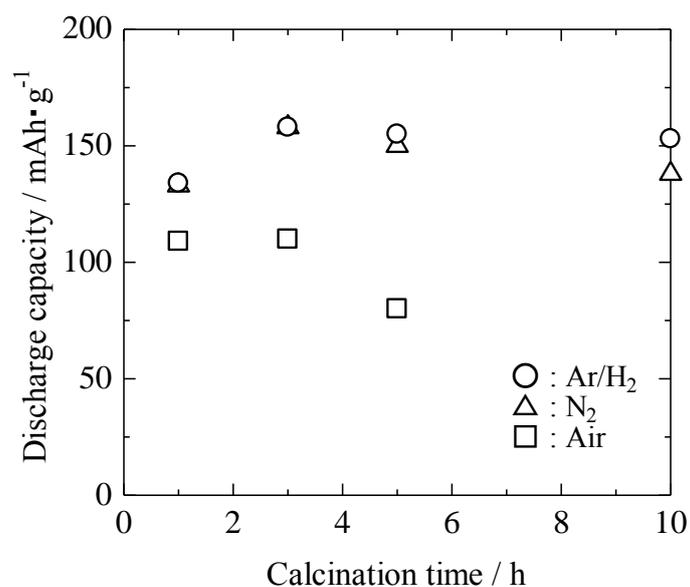


図 5 焼成条件と放電容量の関係

噴霧熱分解時の熱分解温度および反応時間並びに焼成条件が、LiFePO₄/C 正極材料の粉体特性に及ぼす影響を明らかにしたことで、均質な LiFePO₄/C 正極材料を製造することができた。また、熱分解温度および反応時間が LiFePO₄/C 正極材料の粉体特性に及ぼす影響を明らかにしたことで、原料濃度を高くすることができ、製造速度が 10 倍に向上したことを成果として得ることができた。

2-4 製造装置のスケールアップ (株式会社ナノリサーチ)

(1)実施内容

本研究開発では、噴霧熱分解法に基づいたパイロット設備を試作し、噴霧ミストの微細化装置、熱分解炉および回収装置の開発を行った。開発したパイロット設備により、 LiFePO_4/C 正極材料の製造試験を実施し、製造速度および回収効率のデータを取得した。また、事業化までに原材料費を低コスト化するために、低コスト化のために最適な原料塩の検討および選定を行った。

(2)成果等

試作したパイロット設備の概念図を図 6 に示す。本研究開発によるパイロット設備は、原料溶液の供給部、噴霧ミストを発生するための微細化装置、熱分解炉、バッグフィルターを用いた回収装置およびこれらの制御装置からなる。本製造装置による LiFePO_4/C 正極材料の製造では、 LiFePO_4 原料の無機塩および導電剤としての有機化合物を溶解した水溶液を原料溶液とし、これを噴霧ノズルに送り込んで霧化し、微細化する。次に、熱分解炉内で噴霧ミストの熱分解および有機化合物の炭化が行われる。熱分解により生成した LiFePO_4/C 正極材料は、熱分解炉から流路を通過して回収装置内に送り込まれ、バッグフィルターにより回収される。

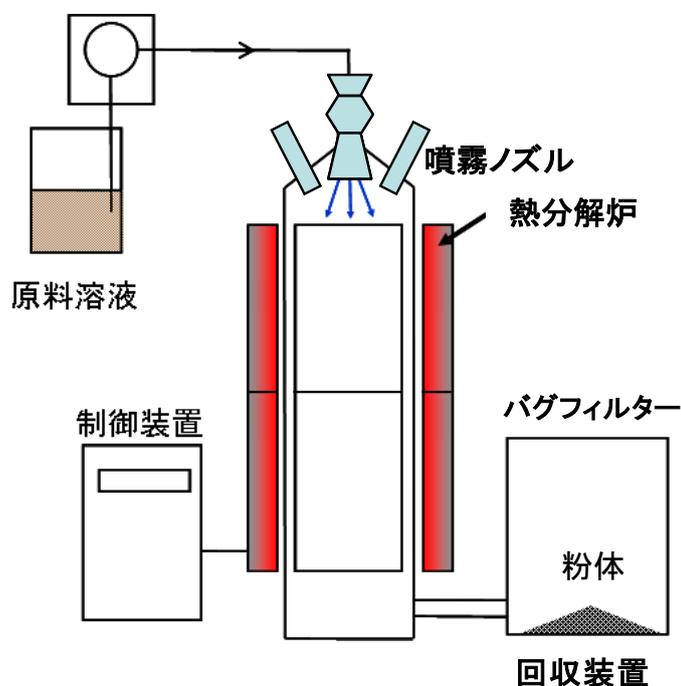


図 6 パイロット設備

熱分解により生成した LiFePO_4/C 正極材料は、キャリアーガスおよび熱分解により発生した分解ガスと共に回収装置内に送り込まれるが、バグフィルターの耐熱温度は 200°C 以下であることから、キャリアーガス、 LiFePO_4/C 正極材料および熱分解により発生した分解ガスを冷却しなければならない。また、加熱されたキャリアーガスおよび分解ガスの冷却により、それら気体成分の体積が減少するため、回収装置の小型化が可能となる。しかし、流路内の流速が遅いと流路の内壁への LiFePO_4/C 正極材料の堆積量が多くなる。

そこで、流路内の流速を $1\text{m/s}\sim 20\text{m/s}$ の範囲で変化させて、 LiFePO_4/C 正極材料の堆積量との相関関係を調べた。冷却用の混合空気の量は、回収装置内の温度が $50^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ を保持できるように調整した。 $50^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ に調整したのは、回収装置内の結露および LiFePO_4/C 正極材料への分解ガスの再吸着を防ぐためである。流路内流速と堆積量の関係を調べた結果、 8m/s を変位点として堆積量が減少することがわかり、 10m/s の流速を確保することで流路における LiFePO_4/C 正極材料の堆積の問題を解決できた。

流路内流速と堆積量の関係の結果から、 10m/s の流速を確保しつつ、キャリアーガス、 LiFePO_4/C 正極材料および熱分解により発生した分解ガスを室温の空気と混合することで $50^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ まで冷却できるように、流路を改良した。回収装置は、 10m/s の流路内流速による流量換算から、バグフィルターの通過風速が 1m/min となるように設計し、試作した。

改良したパイロット設備により、 LiFePO_4/C 正極材料の製造試験を実施し、製造速度および回収効率のデータを取得した。製造試験は、120 時間の連続製造で行った。得られた LiFePO_4/C 正極材料について、残存未分解塩、水および分解ガスの再吸着の有無を示差熱重量分析により調べた。その結果、残存未分解塩、水および分解ガスの再吸着に起因するような発熱および吸熱ピークはみられず、それに伴う重量減少もなかった。また、二次焼成した LiFePO_4/C 正極材料の生成相を、粉末 X 線回折により調べた結果、オリビン型リン酸鉄リチウムの相と一致し、不純物に起因する回折ピークはみられなかった。ICP 発光分析により、化学組成を調べた結果、化学量論比の LiFePO_4/C 正極材料であることもわかった。示差熱重量分析、粉末 X 線回折および ICP 発光分析の結果から、噴霧ミストの均一な熱分解および均質な LiFePO_4/C 正極材料の製造を確認した。

製造速度の安定性について調べた結果を図 7 に示す。5 時間までの製造時間では、1 時間当たりの製造量は、原料溶液の噴霧量から計算した製造量よりも少なかった。これは、バグフィルターの表面に粉体層が形成されるまでに時間を要したためであると考えられる。しかし、10 時間以上の製造時間では、2kg/h の安定した製造速度であることを成果として得、最終目標の 1t/月の生産能力を達成した。また、LiFePO₄/C 正極材料の回収効率を 98%まで向上できたことを成果として得、回収効率の最終目標を達成した。

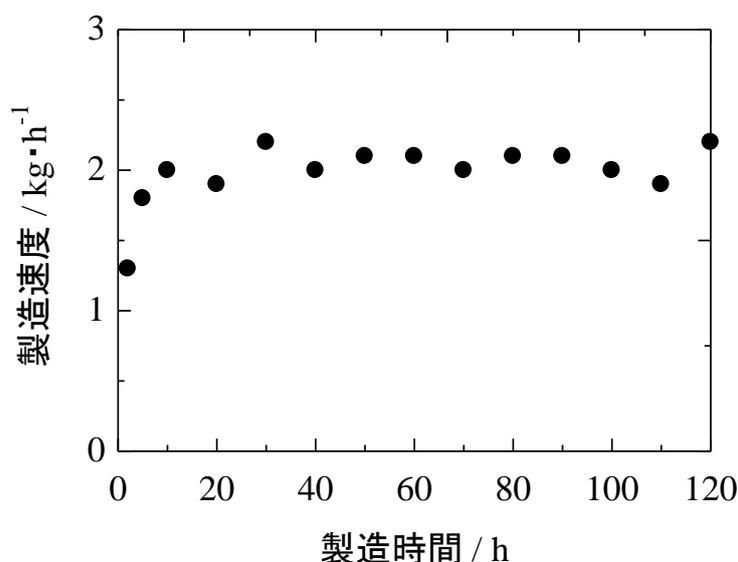


図 7 製造速度の安定性

また、原材料費の低コスト化検討を行った。低コストで LiFePO₄/C 正極材料を製造するために最適な無機塩および有機化合物を選定した結果、LiFePO₄/C 正極材料を 1kg 製造するのに必要な原材料費を 750 円/kg で実現できたことで、市場要求の製品価格を確保した。また、原材料費について 460 円/kg までの低コスト化の見通しを得た。低コスト化検討により選定した原材料を用いた製造試験においても、LiFePO₄/C 正極材料の電池性能および生産能力について最終目標値を達成した。

2-5 プロジェクトの管理・運営 (テクノロジーシードインキュベーション株式会社)

(1)実施内容および成果等

再委託先との契約締結、委員会の準備・開催、報告書のとりまとめ、国及び再委託先との連絡調整、委託費の管理・執行、本プロジェクトの進捗把握等を行い、研究開発を円滑に進めた。

最終章 全体総括

(1)研究開発成果

リチウムイオン電池の低コスト化及び安全性の向上を実現する正極材料として、 LiFePO_4/C 正極材料に対する期待が最も高いが、工業的に安価で大量供給可能なプロセスは確立されていない。本研究開発では、粒子内部への導電ネットワーク形成技術により、 LiFePO_4/C 正極材料の急速充放電性能を向上させると共に、 LiFePO_4/C 正極材料を一段階で製造する技術の開発、並びに、安価で大量供給が可能な製造装置の開発を行った。

本研究開発では、 LiFePO_4/C 正極材料の量産技術を確立し、その製造装置を実現するために、①リン酸鉄リチウム微粒子の構造最適化、②反応条件最適化、③製造装置のスケールアップの研究開発を実施した。平成 22 年度は、ラボ試験装置で製造条件および二次焼成条件等の要素技術を確立し、パイロット設備を試作した。平成 23 年度は、平成 22 年度の成果を基に、 LiFePO_4/C 正極材料の導電ネットワーク形成に最適な炭素源の確定、 LiFePO_4/C 正極材料のナノサイズ化技術の開発、パイロット設備のスケールアップ、パイロット設備における製造条件と LiFePO_4/C 正極材料の粉体特性並びに電池特性との相関関係に関する詳細な検討、パイロット設備の生産能力についてのデータ取得に取り組み、最終目標を達成するための基盤技術を確立した。平成 24 年度には、 LiFePO_4/C 正極材料の導電ネットワーク構造、粉体特性および電池特性の相関関係を詳細に検討した。また、パイロット設備の回収装置を開発すると共に高効率で LiFePO_4 正極材料を製造するための製造条件を確定して、量産技術を確立した。それらの研究開発の結果、以下の成果を得ることができた。

1. 導電剤の種類および添加量、噴霧熱分解時の合成条件および焼成条件から、 LiFePO_4/C 正極材料の電池特性における最適条件を見出し、 LiFePO_4/C 正極材料の製造技術基盤を確立した。
2. 炭素複合化技術および粒子のナノサイズ化技術を確立し、1 次粒子が $0.1\mu\text{m}$ で 2 次粒子が $7.5\mu\text{m}$ であり、且つ、炭素が粒子内部および表面に分散している球状の LiFePO_4/C 正極材料を製造できた。ナノサイズの 1 次粒子および均一な炭素の分散状態を実現し、電池特性に最適な焼成条件を見出したことで、本技術による LiFePO_4/C 正極材料が、1C 充放電で 160mAh/g 、6C 充放電で 125mAh/g の充放電容量を示し、3,000 サイクル後の容量保持率は 92%を示すことを成果として得ることができ、電池性能における最終目標を達成した。
3. 噴霧熱分解時の熱分解温度および反応時間並びに焼成条件が、 LiFePO_4/C 正極材料の粉体特性に及ぼす影響を明らかにしたことで、均質なリン酸鉄リチウム正極材料を製造できた。また、熱分解温度および反応時間が LiFePO_4/C 正極材料の粉体特性に及ぼす影響を明らかにしたことで、原料濃度を高めることができた。これに

より噴霧速度および原料濃度が高まったことで、製造速度が 10 倍に向上したことを成果として得ることができた。

4. LiFePO₄/C 正極材料の製造速度の向上および高効率な回収装置を開発したことで、1t/月の製造速度および 98%の回収効率を確保することができ、生産能力の向上における最終目標を達成した。
5. 均質な LiFePO₄/C 正極材料の最適な製造条件を確定し、量産技術を確立したことにより、LiFePO₄/C 正極材料の安価大量生産可能な製造装置を開発できた。

(2)研究開発後の課題・事業化展開

本研究開発によるリン酸鉄リチウム正極材料の製造装置を本事業終了後 1 年以内にユーザーワークし、装置の完成度を高めながら、順次、量産機の製品化を進める計画である。しかしながら、開発したパイロット設備を生産装置にスケールアップする際、噴霧ミストの発生量を大幅に増加させると、現在の噴霧技術では噴霧ミストの微細化サイズに限界があるため、均質な LiFePO₄ 正極材料の製造が困難になる課題があるため、引き続き補完研究を続けながら解決を図る。残された課題の解決を図りながら、ハイブリッド自動車、電気自動車、電気バス、電池船、電車、電力貯蔵、負荷平準化システム、大型家電、ロボット、電動自転車などに用いられるリチウムイオン電池用正極材料への適用を目指す。

事業化スケジュールを図 8 に示す。本事業終了後 1 年目にユーザーワークを行い、フィールドテストする。このユーザーワークで提示された課題の解決も行いながら装置改良を重ね、装置の完成度を高める。ユーザーとしては、電池メーカーおよび自動車メーカー、材料メーカーを当面想定している。この期間を 1 年半と設定しており、生産装置開発のための装置改良は、本研究開発終了後 2 年間で行い、3 年目から生産装置の販売を開始し、事業化に移行する。また、5 年目以降、製造装置を IT、エレクトロニクス、環境、バイオ、医療等の分野における粉体製造に技術展開し、多分野にユーザーワークを展開することで販路拡大を行う。

	ステップ1		ステップ2		ステップ3
	1年目 2013年	2年目 2014年	3年目 2015年	4年目 2016年	5年目 2017年
サンプルの出荷		ユーザーモニタリング、PR活動			
追加研究		装置改良、ユーティリティ整備			
設備投資					
製品等の生産					
製品等の販売					コストダウン
技術展開					ラインナップ拡充

図 8 事業化スケジュール