

# リチウムイオン電池用 $\text{LiFePO}_4$ 正極活物質への 新規カーボン担持方法

## New Carbon-loading Process for $\text{LiFePO}_4$ Positive Active Material of Li-ion Cells

安永好伸\* 江川 崇\* 中川裕江\* 稲益徳雄\*  
片山禎弘\* 温田敏之\* 村田利雄\*

Yoshinobu Yasunaga Takashi Egawa Hiroe Nakagawa Tokuo Inamasu  
Yoshihiro Katayama Toshiyuki Nukuda Toshio Murata

### Abstract

New carbon-loading process for  $\text{LiFePO}_4$  positive active material of Li-ion cells has been developed to improve its low electric conductivity. The feature of the process is to supply methanol vapor to  $\text{LiFePO}_4$  powder in rotary kiln at high temperature such as 600 °C, to load carbon by carbonizing the vapor. The characteristics of thus obtained  $\text{LiFePO}_4$ -C composite as positive active material by this process were evaluated using 12 mAh class cells by electrochemical measurements. The utilization of the composite materials turned out to be increased by 34% as compared with untreated  $\text{LiFePO}_4$  at low discharge rate of 0.1 C. The value was also confirmed to be improved by 13% at high discharge rate of 2 C. These results seem to be attributed to the improvement of electric conductivity of  $\text{LiFePO}_4$ -C composite particles by the formation of carbon material not only on their outer surface but also inside the pore of particles judging from the results of careful observation of cross-sectional views by SEM.

*Key words*: Lithium iron phosphate; Carbon-loading process; Methanol vapor

### 1 緒言

オリビン構造の  $\text{LiFePO}_4$  は、高安全性、低環境負荷および低コスト等の特長を備えており、大形リチウムイオン電池用の正極活物質として、その技術開発が進められている。しかしながら、この活物質には、電子伝導性が低いという問題がある。この問題を

解決するために、 $\text{LiFePO}_4$  に電子伝導性の高いカーボンを担持するさまざまな方法が検討され、たとえば、Belharouak 等<sup>1)</sup> は、そのカーボン源としてプロピレンガス等の炭化水素を用いている。そのほかに、新規なカーボン源として、安価なメタノールを用いる「メタノール法」<sup>2)</sup> がある。この方法は、その材料コストを著しく低減することができるという特長がある。我々は、この方法によってカーボンを担持した  $\text{LiFePO}_4$ -C 複合正極材料の特質およびその活物質を

\* 研究開発センター 第三開発部

備える電池の電気化学的特性を詳細に調べた結果、未担持の  $\text{LiFePO}_4$  のものと比較して、その放電容量および高率放電特性がすぐれていることを見いだした。さらに、その効果は、カーボンが  $\text{LiFePO}_4$  粒子の細孔の表面にいたるまで存在していることに起因するという興味ある知見が得られたので、その概要を報告する。

## 2 実験

メタノール法による  $\text{LiFePO}_4$ -C 複合正極材料は、Fig. 1 に示す装置を用いて製作した。まず、 $\text{LiFePO}_4$  をロータリーキルンに投入したのちに、その炉を  $600^\circ\text{C}$  まで昇温した。つぎに、この炉に、窒素をキャリアガスに用いて、メタノール蒸気を供給することによって、カーボンを担持した  $\text{LiFePO}_4$ -C 複合正極材料を得た。

### 2.1 熱質量分析 (TG)

メタノール法によって担持されたカーボン量を確定するために、その工程の前後の活物質を  $25$  から  $700^\circ\text{C}$  まで  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  の昇温条件で熱質量分析をおこなった。

### 2.2 X線回折分析 (XRD)

メタノール法によるカーボンの担持が  $\text{LiFePO}_4$  の結晶構造におよぼす影響を詳細に検討するために、その工程の前後の活物質の X 線回折分析をおこなった。その条件は、 $\text{CuK}\alpha$  線を用いて  $2\theta$  の範囲  $15 \sim 85^\circ$ 、ス

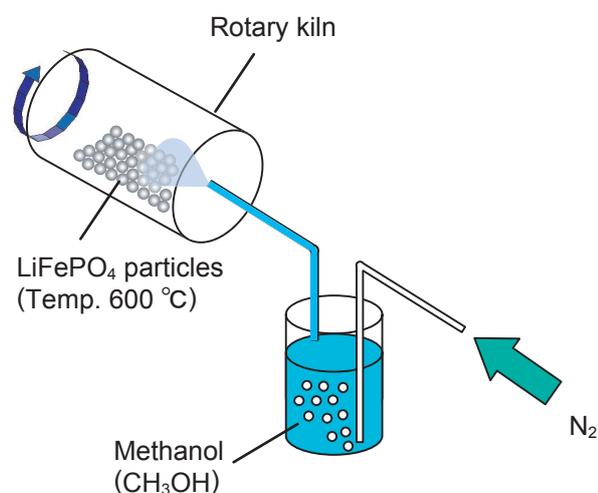


Fig. 1 Schematic diagram of apparatus for new carbon-loading process for  $\text{LiFePO}_4$  positive active material by methanol method.

テップ角度  $0.01^\circ$  ( $2\theta$ ), およびスキャンスピード  $2.0^\circ \text{min}^{-1}$  とした。

### 2.3 走査形電子顕微鏡観察 (SEM)

メタノール法によるカーボンの担持が  $\text{LiFePO}_4$  粒子の状態におよぼす影響を検討するために、その工程の前後の活物質の表面および断面を走査形電子顕微鏡で観察した。後者の場合には、まず、活物質の表面に電子伝導性を付与するために、Pt を蒸着させた。つぎに、ガリウムイオンビームを照射することによって、その表面を削りとった。さらに、それを  $45^\circ$  傾けることによって、その断面の部分に再びガリウムイオンビームを照射し、得られた電子像を観察した。

### 2.4 電池の製作

メタノール法によってカーボンを担持した  $\text{LiFePO}_4$ -C 複合正極材料の電気化学特性を評価するために、その材料とアセチレンブラックと PVDF との混合物を正極に、Li 金属を負極に、 $1.0 \text{ mol l}^{-1} \text{ LiPF}_6$  の EC/DMC/MEC 混合溶媒を電解液とした容量が  $12 \text{ mAh}$  のラミネートフィルムケース式のフラッドタイプ電池を製作した。

### 2.5 初期放電容量

メタノール法によってカーボンを担持した  $\text{LiFePO}_4$ -C 複合正極を備える電池の放電容量を充放電試験により調べた。その条件はつぎのとおりである。

充電条件： $0.1 \text{ CmA}$  の電流で  $3.8 \text{ V}$  まで、その後定電圧で合計  $15 \text{ h}$  ( $25^\circ\text{C}$ )。

放電条件： $0.1 \text{ CmA}$  の電流で  $2.0 \text{ V}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) まで。

### 2.6 高率放電特性

メタノール法によってカーボンを担持した  $\text{LiFePO}_4$ -C 複合正極を備える電池の高率放電特性を各率放電試験により調べた。その条件はつぎのとおりである。

充電条件： $0.1 \text{ CmA}$  の電流で  $3.8 \text{ V}$  まで、その後定電圧で合計  $15 \text{ h}$  ( $25^\circ\text{C}$ )。

放電条件： $0.1, 0.2, 0.5, 1, \text{ および } 2 \text{ CmA}$  の電流で  $2.0 \text{ V}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) まで。

## 3 結果および考察

### 3.1 $\text{LiFePO}_4$ -C 複合正極の特性

まず、メタノール法によって担持されたカーボン量を確定するために、その工程の前後の活物質の TG 分析をおこなった。その結果を Fig. 2 に示す。この図から、未処理の  $\text{LiFePO}_4$  の質量は、 $700^\circ\text{C}$  まで昇温することによって、 $5.8\%$  増加することがわかる。この増加は、その活物質が空気中の酸素によって酸化

されて、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ と $\text{Fe}_2\text{O}_3$ とが生成することに起因する。一方、メタノール法によってカーボンを担当持した $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ の質量は、この処理によって4.9%の増加にとどまることがわかる。これは、この活物質に含まれるカーボンが700℃まで昇温することによって、空気中の酸素によって酸化されるために、二酸化炭素として遊離することに起因する。したがって、この質量差0.9%が、メタノール法によって担当持されたカーボン量であると推察される。つづいて、メタノール法によるカーボンの担当持が $\text{LiFePO}_4$ の結晶構造におよぼす影響を検討するために、その工程の前後の活物質のXRD分析をおこなった。その結果をFig. 3に示す。この図から、これらのパターンは、ほぼ一致することがわかる。このことは、メタノール法によるカーボンの担当持によって $\text{LiFePO}_4$ の結晶構

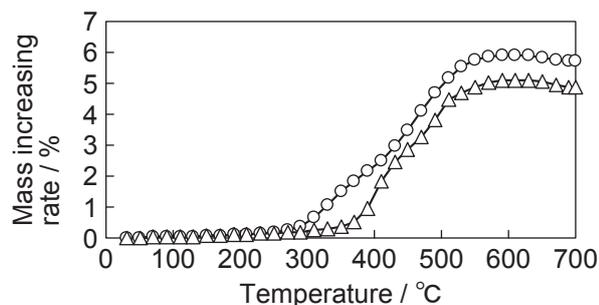


Fig. 2 TG curves of  $\text{LiFePO}_4$  starting material (○) and  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  composite as positive active materials (△) by methanol method for the positive of Li-ion cells. The heating rate was conducted at 10 °C / min..

造が変化しないことを示唆するものである。つぎに、メタノール法によるカーボンの担当持が $\text{LiFePO}_4$ 粒子の表面状態におよぼす影響を検討するために、その工程の前後の活物質の表面を観察した。その結果をFig. 4に示す。この図から、メタノール法でカーボンを担当持した $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ の表面像には、全体的に繊維状の物質が観察され、一方、未担当持の $\text{LiFePO}_4$ の像には、そのような物質が観察されないことがわかる。このことから、この物質がメタノールの炭化によって生成したカーボンであると推定される。さらに、メタノール法によるカーボン担当持前後の活物質断面を観察した。その結果をFig. 5に示す。この断面像の特徴として、電子伝導性が低い部分は暗い像として、その伝導性が高い部分は明るい像として観察される。したがって、暗い像の部分が $\text{LiFePO}_4$ を、

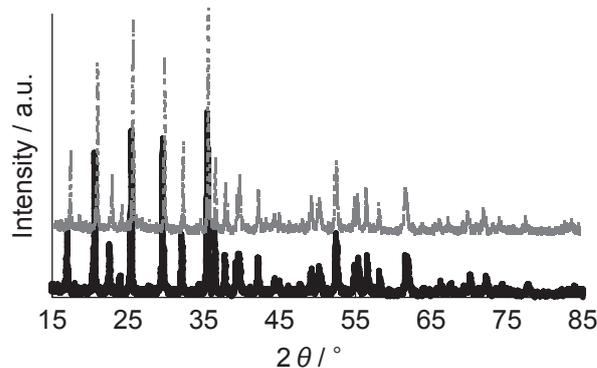
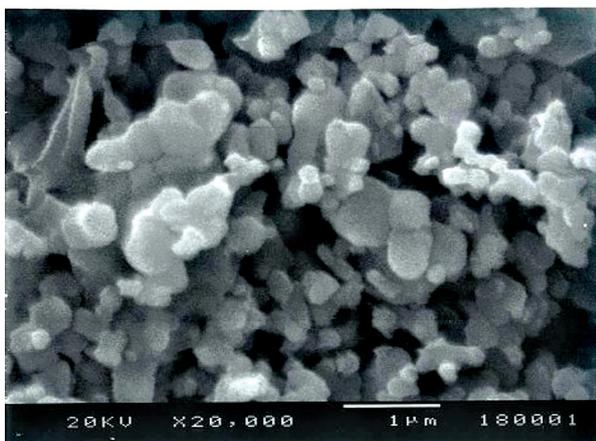


Fig. 3 XRD patterns of  $\text{LiFePO}_4$  starting material (—) and  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  composite materials (---) by methanol method for the positive of Li-ion cells.

(a)  $\text{LiFePO}_4$



(b)  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$

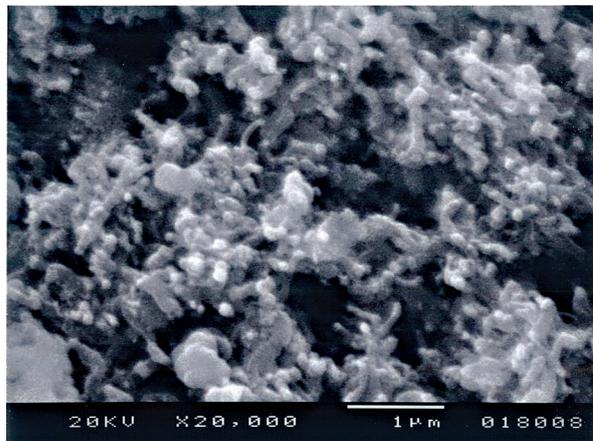


Fig. 4 Surface morphology of  $\text{LiFePO}_4$  starting material (a) and  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  composite materials (b) by methanol method for the positive of Li-ion cells.

明るい像の部分カーボンをそれぞれ示すものと考えられる。未担持の  $\text{LiFePO}_4$  の断面像をみると、全体的に非常に暗いことがわかる。このことは、その活物質の電子伝導性が低いことを示唆するものである。なお、像の上下の明るい部分は、前処理として蒸着させた Pt を示している。一方、メタノール法でカーボンを担持した  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  の断面の像では、暗い領域で形成された粒子を囲い込むように明るい領域が配置されていることがわかる。このことは、 $\text{LiFePO}_4$  粒子の細孔にカーボン源であるメタノール蒸気が供給されたのちに炭化が生じるので、その細孔の表面にいたるまでカーボンが担持されることを示唆するものである。

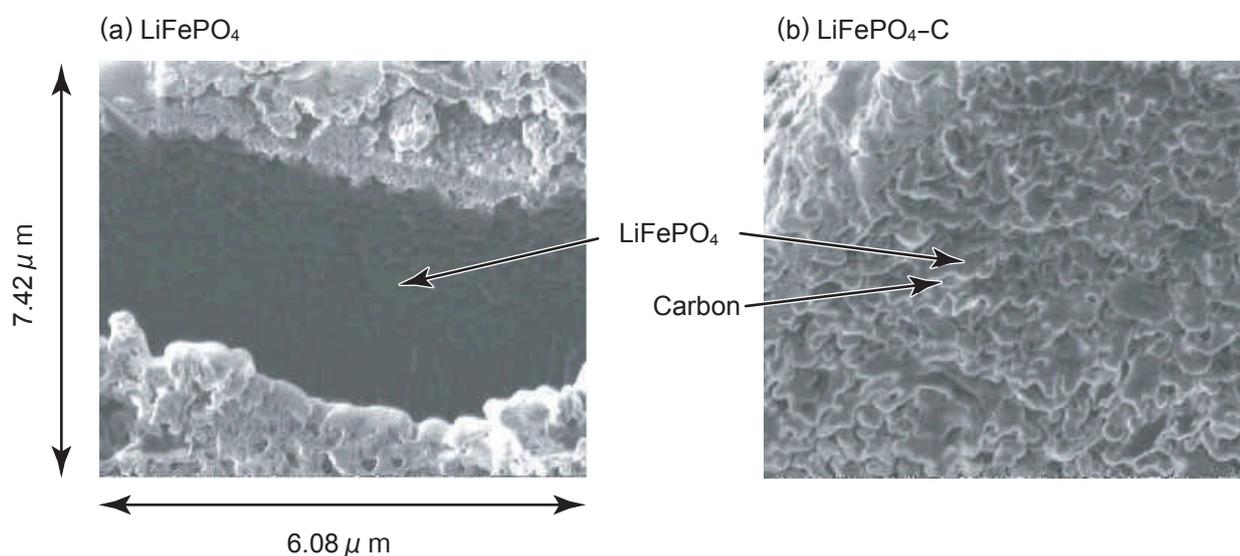


Fig. 5 Cross-sectional views of  $\text{LiFePO}_4$  starting material (a) and  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  composite materials (b) by methanol method for the positive of Li-ion cells.

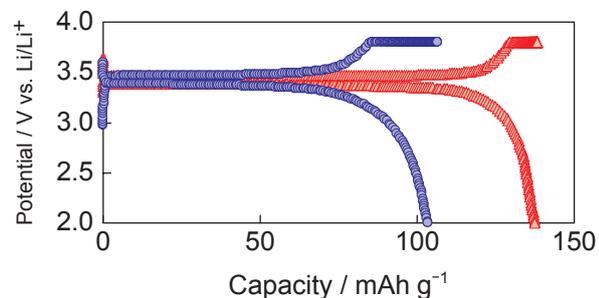


Fig. 6 Initial charge and discharge characteristics of positive electrodes with  $\text{LiFePO}_4$  starting material (●) and  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  composite materials (▲) by methanol method. Cell capacity: 12 mAh; Discharge: 0.1 CmA to 2.0 V; Charge: 0.1 CmA to 3.8 V followed by constant voltage for 15 hours in total.

### 3.2 $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ を複合正極とした電池特性

まず、メタノール法によってカーボンを担持した  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  複合正極を備える電池の放電容量を充電試験により調べた。その結果を未担持のものとともに Fig. 6 に示す。この図から、この電池の放電容量は、未担持の場合の  $103 \text{ mAh g}^{-1}$  と比較して、 $138 \text{ mAh g}^{-1}$  と著しく大きいことがわかる。このことは、 $\text{LiFePO}_4$  の活物質利用率がカーボン担持による電子伝導性の向上によって、34% 増加することを意味するものである。つぎに、これらの電池の高率放電特性を各率放電試験により調べた。その容量維持率と放電電流値との関係を Fig. 7 に示す。なお、この維持率は、0.1 CmA で得られた放電容量を 100% として算出した。

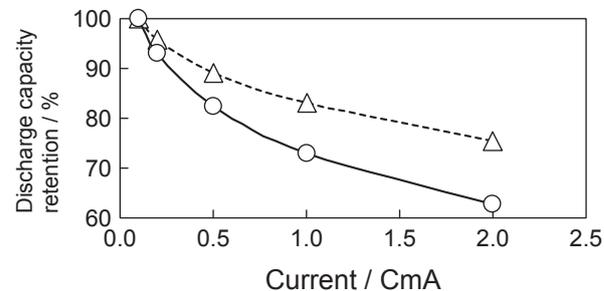


Fig. 7 Discharge performance of positive electrodes with  $\text{LiFePO}_4$  starting material (○) and  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  composite materials (△) by methanol method. Cell capacity: 12 mAh; Charge: 0.1 CmA to 3.8 V followed by constant voltage for 15 hours in total.

この図から、未担持の電池における2 CmAでの容量維持率は、61.3%であり、一方、 $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  複合正極を備える電池の容量維持率は75.5%と大幅に向上することがわかる。したがって、メタノール法によりカーボンを担持することによって、その活物質の利用効率および高率放電特性が著しく向上するものと結論づけられる。

#### 4 結論

$\text{LiFePO}_4$  正極活物質への新規なカーボン担持方法として、「メタノール法」を開発した。この方法によってカーボンを担持した  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  複合正極の特質はつぎのとおりである。

(1) メタノール法によってカーボンを担持した

$\text{LiFePO}_4\text{-C}$  複合正極は、 $\text{LiFePO}_4$  粒子の細孔の表面にいたるまでカーボンが担持される。

(2) メタノール法による  $\text{LiFePO}_4\text{-C}$  複合正極を備える電池の2 CmAでの放電容量維持率は、75.5%であり、未担持の  $\text{LiFePO}_4$  の場合の61.3%よりも著しく高くなる。

#### 文献

- 1) I. Belharouak, C. Johnson, and K. Amine, *Electrochem. Commun.*, **7** (10), 983 (2005).
- 2) 安永好伸, 江川崇, 中川裕江, 稲益徳雄, 片山禎弘, 温田敏之, 村田利雄, 第48回電池討論会講演要旨集, p.68 (2007).