

燃焼技術を利用した新たなプロセスの開発

友澤健一¹, 谷山公勇¹, 上出雅男¹, 藤井邦夫¹, 向山泉², 明神賢一², 荻原隆²

Thermosystem Division, Chugai Ro Co., Ltd.

12-4, Chikko-Shinmachi, Nishi-ku, Sakai 592-8331, Japan

e-mail: Kenichi_Tomozawa@n.chugai.co.jp

²Graduate School of Fiber Amenity Engineering, University of Fukui

3-9-1 Bunkyo, Fukui, Fukui 910-8507, Japan

Abstract

「火炎式噴霧熱分解技術」とは、火炎内の化学的活性の高さを利用した技術である。被処理材としては金属塩水溶液を用い、高圧噴霧により炉内に投射する。噴霧された微小液滴はまず溶媒が蒸発し、続いて熱分解が起こり、固体粒子が生成される。我々はリチウムイオン二次電池の正極材として使用される LiMn_2O_4 の噴霧熱分解法に着目し、その熱源に従来法である電熱方式に比べランニング費が大幅に低減可能となるガス燃焼方式を適応した。一方、「火炎内処理技術」とは、火炎内の高温雰囲気を利用した技術である。本法は、酸素火炎中に被処理物を直接投射し、火炎内で溶融を行わせるものであり、被処理物として金属やセラミックスの微粉末を用いる。この代表的な技術としてシリカの火炎内溶融技術が確立されており、この原理は材料を火炎内で溶融し、材料自身の表面張力により球状化させるものである。被処理材として微粉末を用いる場合、本技術が幅広く応用できることが分かってきた。

Keyword : 粉体、火炎式、噴霧熱分解、リチウムイオン電池、球状化、シリカ

1. 緒言

先端技術の急速な進捗は、新しい且つ、様々な機能を持つ材料を要求している。この新しい機能を持つ材料の創世には粉体が深く関わっており、特に希望の性質を持つ粉体を作り、それを高度に制御して材料を作り上げる技術は、現在の材料開発におけるキーテクノロジーと言われている。特にセラミックス分野に於いては原料粒子の微細化技術の発展に伴うナノテクノロジーが材料開発の要をなしている。

我々は燃焼技術即ち火炎を従来の加熱源として利用するのではなく、その燃焼エネルギーを、被処理材料の乾燥、熱分解、固相反応、溶融に直接作用させ、新素材開発のための製造技術として適応すべく研究開発を続けてきた。

粉体製造に火炎を直接作用させる利点として、

- 1) 燃焼エネルギーを直接粉体製造プロセスに利用することにより、プラズマなど電気エネルギーを利用するより製造コストの低減が可能である。
- 2) 瞬時の処理による生産性の向上が可能である。
- 3) 高融点材料の溶融処理が可能である。
- 4) 熱分解、固相反応などの化学反応を伴うプロセス処理が可能である。

- 5) 処理が連続であり且つ被処理材料が浮遊状態で処理されるので非接触であり不純物の混入が防止できる。

本報では Built up process(化学反応を使用して分子あるいはイオンを集合させて微粉体を調整する手法)である「火炎式噴霧熱分解技術」でのリチウムイオン二次電池正極材製造設備開発と、Break down process(固体の塊を粉砕して微粉体を調整する手法)の高度化技術である「火炎内処理技術」でのシリカ球状化設備について、装置概要と粉体特性について報告する。

2. 火炎式噴霧熱分解技術 ～リチウムイオン二次電池正極材～

2-1. 背景

リチウムイオン二次電池は従来の鉛電池、ニッケル水素電池に比べ高容量、小型化が可能な電池であり、主に携帯電話、PC 等のモバイル機器に利用されている。この電池をさらに大型化し、自動車等に積載するために電池の高機能、高出力化に関する研究が盛んに行われている。また近年、正極材粉体性能の向上とともに安価な大量製造技術の開発が重要性を増している。我々は液相法の一つである噴霧熱分解法に着目し、その熱源に電熱方式に比べランニング費が大幅に低減可能となるガス燃焼方式を適応した。

2-2. 原理

リチウムマンガン酸塩の原料溶液を高温場に噴霧する。処理温度以上の高温雰囲気中において、液滴中の溶媒は蒸発し、目的の物質が周囲のガスと反応し、熱分解することにより固体微粒子を得る(図 1)。従来実験室レベルで行われている噴霧熱分解では、溶液噴霧方法に超音波噴霧を用い、加熱方式に取り扱いの容易なセラミックマッフルを用いた外熱電熱方式を用いることが多かった。しかしながら、超音波発振子の能力は $0.2 \text{ dm}^3/\text{h}$ 程度で、工業レベルを目的とした大容量噴霧には不向きであり、また、電熱方式ではランニングコストが増大するとともに大型反応容器を用いて製造する際、均一温度分布を保持出来ず、材料温度履歴に不均一が出来る可能性がある。それに対して本方式では、炉内に2流体ノズルを用いて大量の溶液を噴霧し、且つ直接火炎を導入し、その燃焼反応熱を乾燥、熱分解に直接寄与させ製造能力の向上を図った。

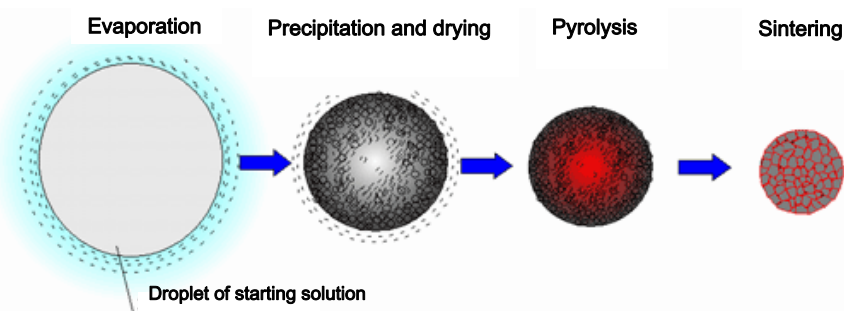


図 1. 噴霧熱分解法の原理

2-3. テスト装置

今回使用したテスト装置の概略を図 2 に、炉内部断面写真を図 3 に示す。本装置は、材料供給装置、バーナ、炉体、捕集装置、吸引ファンにより構成される。溶液中に被処理材料を溶解させ、この溶液を材料供給装置(2流体ノズルスプレー)を用いて微粒化し、これをバ

一ナ火炎により昇温した炉内に導入することで乾燥、熱分解、固相反応を瞬時に発生させ粉体を得る。炉内で発生した燃焼ガスは捕集装置(バグフィルター)にて粉体と分離され、系外へと排出される。

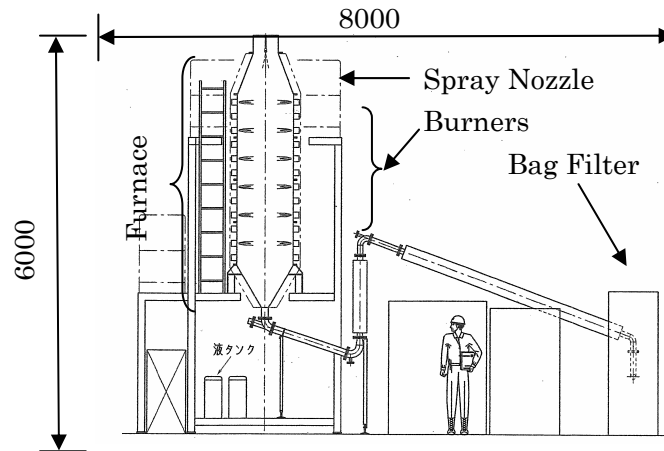


図 2. テスト装置概略

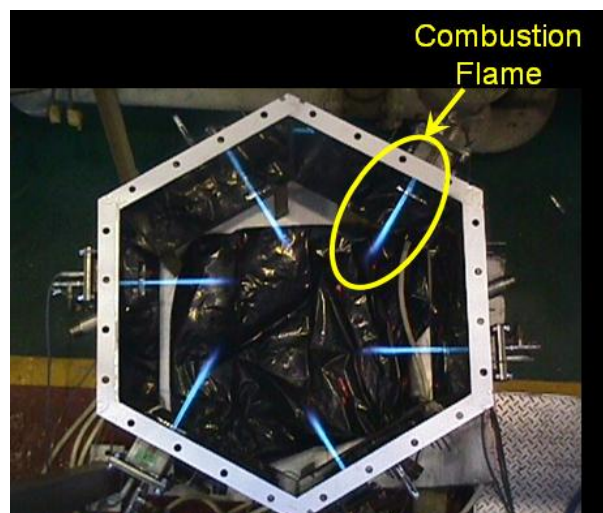


図 3. 炉内部断面写真(炉頂部より撮影)

2-4. テスト条件

燃焼条件など種々のテスト条件は下記のとおりである。

- 1) 燃料ガス: プロパン ($H_L=91.3\text{MJ}/\text{m}^3\text{N}$)
- 2) 支燃ガス: 空気
- 3) 燃焼量: 45kW
- 4) 処理原料溶液: $\text{LiNO}_3+\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.0mol/L)
- 5) 原料溶液噴霧量: $4\text{dm}^3/\text{hr}$
- 6) 炉内温度: Max.850K

また、本装置より製造した粉体について下記の分析を行った。

- 1) X線回折装置(XRD Shimadzu XRD-6100)による結晶構造の分析
- 2) 電子顕微鏡(SEM Hitachi S-2400)による形状の確認

平均粒径は SEM 写真からランダムに選んだ 100 ケの粒子について、目視にて計測した。

2-5. 結果および考察

図 4 に(a)本法(2 流体ノズル噴霧+火炎式)、(b)従来法(超音波噴霧+外熱電熱式)によって製造された LiMn_2O_4 の XRD パターンを示す。得られた結果より、両者に優位差が認めら

れないことが分かる。外熱方式での熱分解設定温度は約 1050Kであったが、本方式では約 750Kで同程度の粉体を得ることができた。これは、炉内に局所的に存在する火炎(少なくとも 1250K以上)近傍を噴霧溶液が通過する際に、瞬時に乾燥、熱分解に必要な熱量が与えられたことによるものと推定される。

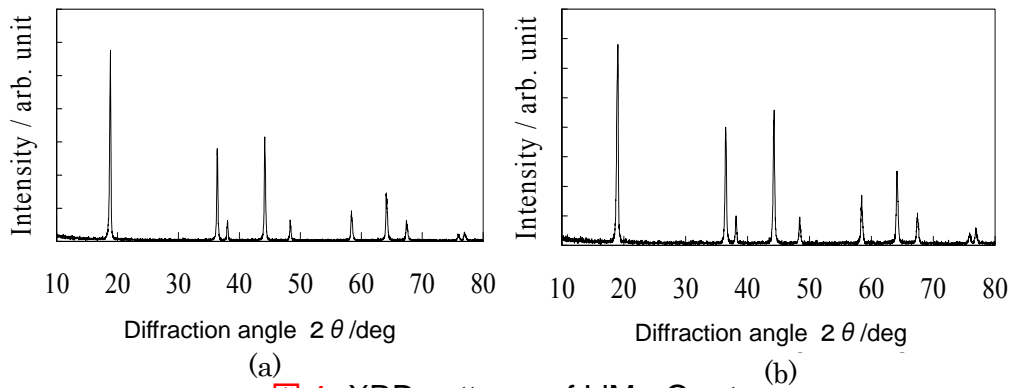


図 4. XRD patterns of LiMn_2O_4 at
 (a) 本法(2 流体ノズル噴霧+火炎式)
 (b) 従来法(超音波噴霧+外熱電熱式)

本装置によって製造された LiMn_2O_4 の SEM 写真を図 5 に示す。得られた結果より、この LiMn_2O_4 は単分散で球形であり、平均粒径は約 $6\mu\text{m}$ であるが、得られた微粉体はナノサイズの一次粒子が凝集した二次粒子体であることが分かる。

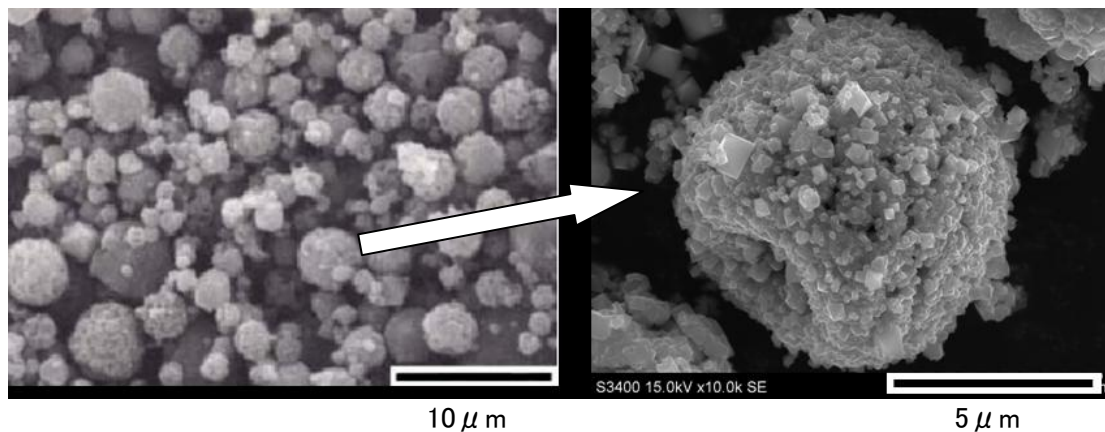
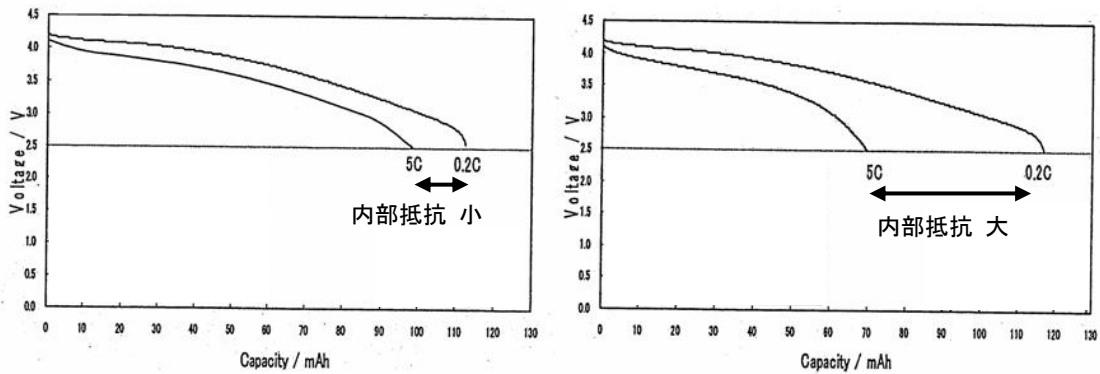


図 5. LiMn_2O_4 の SEM 写真

図 6 に(a)本法(2 流体ノズル噴霧+火炎式)、(b)従来法(超音波噴霧+外熱電熱式)によって製造された粉体を正極材料としてリチウムイオン電池を製作し、その放電サイクル特性を調査したときの結果を示す。得られた結果より、従来製造方法に比べ本方式は、放電負荷を増加させたとき(0.2C→5C)放電維持率は 60%→87%と向上した。これは本方式で製造された粉体が、従来法と比較して大きな比表面積を持つため、電解質へのリチウムの脱離挿入が容易となり、その結果内部抵抗が低下した為と推測される。これは、本方式によって製造された粉体が、高速充放電特性を要求される負荷変動の大きい自動車などの電池材料に適していることを意味している。



(a) 火炎式 維持率 87%

(b) 固相法 維持率 60%

図 6. 放電サイクル特性 of LiMn_2O_4 at
 (a) 本法(2 流体ノズル噴霧+火炎式)
 (b) 従来法(固相法)

3. 火炎内処理技術 ～セラミックス粉体の球状化～

3-1. 背景

ファインセラミックスは現在多種多様な用途があるが、その一つとして半導体等の封止材用フィラーとして重要な存在である。近年の半導体業界の急速な発展により、その重要性はますます高まると共に、機能的な要求も高まりを見せている。その機能の一つとして形状があり、現在は球状が主流である。これは球状化することで、流動性や充填密度が高められるためである。これらの製造法として、プラズマ法や造粒法が知られているが高価であるため、現在では火炎溶融を利用する方法が主流である。

3-2. 原理

本プロセスの原理は、高温火炎内に破碎粉体を噴射すると個々の粒子が融点以上に達し、溶融・液状化する事で自身の表面張力により球状になるものである。粉体粒子が融点に至るまでの時間は式(1)により近似される。

$$\tau_m \doteq 0.84 \frac{C \rho D^2}{\lambda} \ln \left(\frac{T_f - T_0}{T_f - T_m} \right) \quad \dots\dots \text{式(1)}$$

τ_m	: 溶融温度到達時間
C	: 粒子の比熱
ρ	: 粒子の密度
D	: 粒子の直径
λ	: 粒子の熱伝導率
T_f	: 火炎の温度
T_0	: 粒子の初期温度
T_m	: 粒子の溶融温度

前述の通り、火炎内処理では材料の火炎内滞留時間を自由に制御する事が出来ないため、上式に示す粒子の融点到達時間は非常に重要である。式中の主なパラメータは、粉体個々の性状であるが、上式より、融点到達時間に最も影響を与えるのは粒径であることが分かる。図7に火炎温度が2500Kの場合のシリカとアルミナにおける粒径と融点到達時間との関係を示す。この図からも明らかなように、粒径が大きいほど溶融に時間がかかる。しかし、火炎長には限界がある為本プロセスにおいては一次粒径に留意する必要がある。

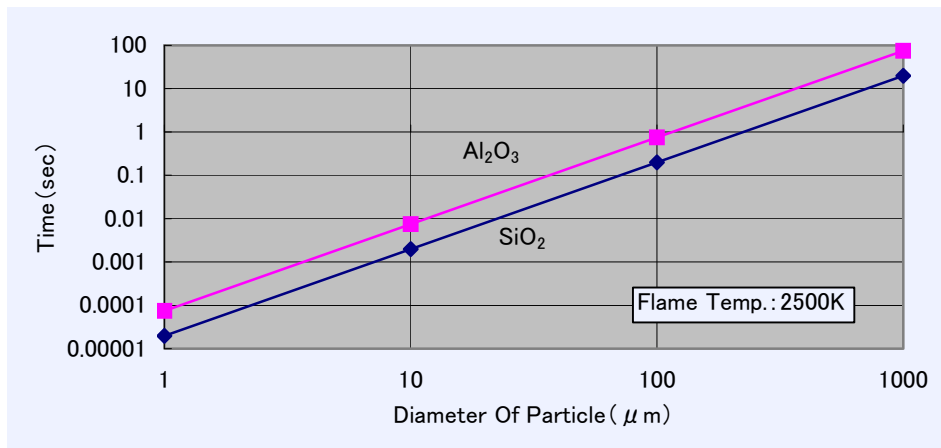


図7. 粒径と溶融温度到達時間の関係

3-3. テスト装置

今回使用したテスト装置の概略を図8に、その全景写真を図9に示す。本装置は、材料供給装置、バーナ、炉体、捕集装置、吸引ファンにより構成される。材料供給装置(テーブルフィーダ)から供給された破碎状の原料粉体がバーナへ供給され、バーナノズル先端より酸素燃焼による高温火炎内に投入される。酸素燃焼火炎の放熱量を少なくする為に耐火物で周囲を囲まれた溶融帯、高温ガスと処理粉体を冷却する為に水冷ジャケット構造で形成された冷却帯を通過して、捕集装置(バグフィルター)にて回収される。また、炉内で発生した燃焼ガスは捕集装置(バグフィルター)にて粉体と分離され、系外へと排出される。

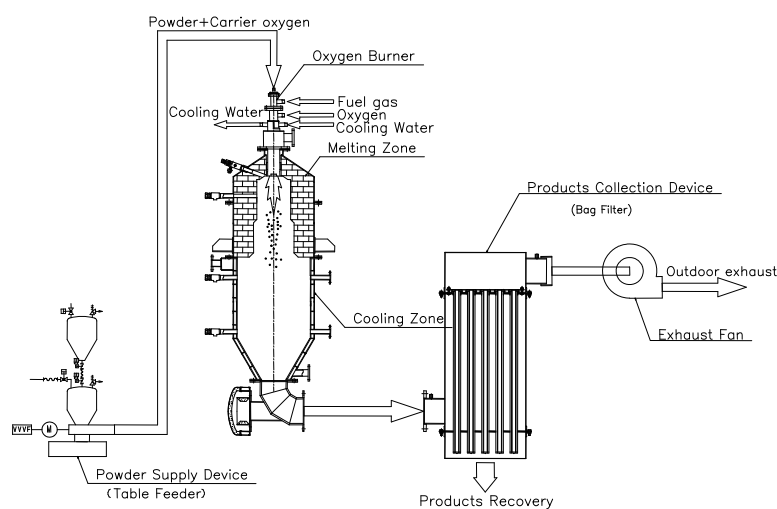


図8. テスト装置概略



図 9. テスト装置全景

3-4. テスト条件

燃焼条件など種々のテスト条件は下記のとおりである。

- 1) 燃料ガス:天然ガス ($H_L=40.6\text{MJ}/\text{m}^3\text{N}$)
- 2) 支燃ガス:純酸素
- 3) 燃焼量:110kW
- 4) 処理原料粉体:シリカ(平均粒径: $5\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $17\mu\text{m}$)
- 5) 原料粉体投入量:10kg/hr
- 6) 炉内温度:1550K(溶融帯)

また、球状化処理前後の粉体について下記の分析を行った。

- 1) 光学顕微鏡 (Leica DMLM) による形状の確認
- 2) 粒度分布計 (Shimadzu SALD-3000J) による平均粒径および粒度分布測定
- 3) パウダーテスター (Hosokawam micron PT-R) による安息角の測定

球状化率については、光学顕微鏡写真からランダムに選んだ 100 ケの粒子について、目視にて測定した。

3-5. 結果および考察

原料粉体および本装置によって球状化処理された粉体の光学顕微鏡写真を 図 10, 11 にそれぞれ示す。これらの写真より、破碎状の原料粒子が球状化処理後にほぼ真球状になっていることが分かる。

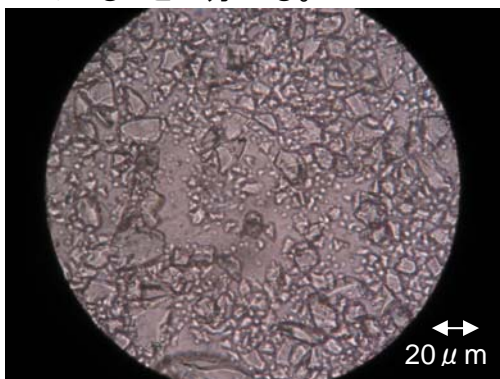


図 10. 原料粉体の光学顕微鏡写真
(Sample No.2, 倍率:1000 倍)

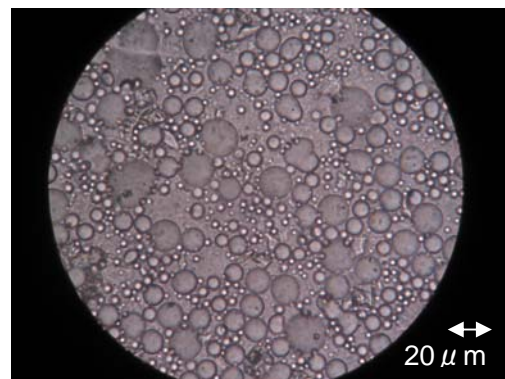


図 11. 球状化処理粉体の光学顕微鏡写真
(Sample No.2 倍率:1000 倍)

また、表 1 に球状化処理前後における分析結果を、図 12 に代表的な粒度分布測定結果をそれぞれ示す。原料と比較して処理後の平均粒径は少し大きくなる傾向が見られた。この現象は特に小粒径原料の場合に顕著に見られた。これは、原料粒径が小さいほど粒子が凝集しやすい為、粒子が凝集した状態で溶融したために大きな球状粒子を形成したと推測される。また、処理前後の安息角の結果より、本装置による球状化処理によって、流動性が飛躍的に向上していることが確認できた。

表 1. 球状化処理前後における分析結果

		サンプル 1		サンプル 2		サンプル 3	
		処理前	処理後	処理前	処理後	処理前	処理後
平均粒径	μm	4.7	9.8	8.5	11.2	17.7	16.7
球状化率	%	—	98.0	—	99.7	—	99.5
安息角	$^{\circ}$	43.7	43.5	50.1	38.9	52.2	30.2

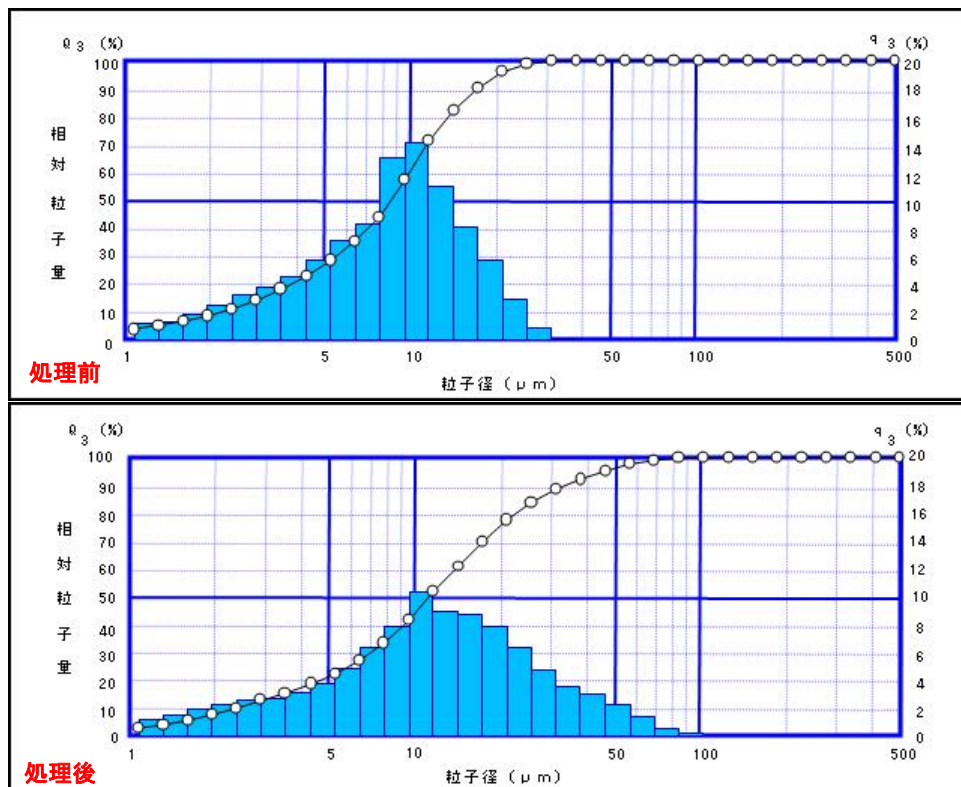


図 12. 球状化処理前後における粒度分布測定結果 (Sample No.2)

4. 結言

燃焼技術を利用した「火炎式噴霧熱分解技術」と「火炎内処理技術」について、弊社における取り組みを述べた。粉体や微粒子は様々な分野で活用され、これらの材料に対して要求される性能や機能も広範囲に、また高精度になっている。その製造法も様々なものが広く研究・開発されているが、工業的に様々な課題を抱えているのが実状である。これらの取

り組みの中でプロセスとしては確立しているが、工業化へのステップで問題を抱えるケースも多い。ここで述べた2つのプロセスは、燃焼技術を単なる「加熱源」としてではなく、火炎が被処理物に対してより能動的に機能する事で従来の手法では対応不可能であった分野への進出を可能にし、粉体製造における様々な分野で応用できる可能性を示した。本技術の確立は、高機能に制御された粉体を連続的に、効率的に生産することを可能にする。今後は、更なる開発を重ねる事で様々なデータを蓄積し、市場からの高度な要求に対してもフレキシブルに対応できる様にしていくことが重要であると考えている。

5. 参考文献

- [1] K.Mizushima, P.C.Jones, P.J.Wiseman and J.B.Goodenough. *Li_xCoO₂ (0<X<-1):A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density*, Mater.Res.Bull., **15**, 783-789 (1980).
- [2] D.Guyomard and J.M.Trascon, *The Carbon/Li_{1+x}Mn₂O₄ System*, Solid State Ionics, **69**, 222-237 (1994).
- [3] I.Mukoyama, T.Kodera, N.Ogata and T.Ogihara, *Synthesis and Lithium Battery Properties of LiM(M=Fe,Al,Mg)_xMn_{2-x}O₄ Powders by Spray Pyrolysis*, *Electroceramics in Japan* 8, 167-170 (2005)
- [4] K.Myojin, T.Ogihara, N.Ogata, N.Aoyagi, H.Aikiyo, T.Ookawa, S.Omura, M.Yanagimoto, M.Uede and T.Oohara, *Synthesis of Nonstoichiometric Lithium Manganate Fine Powders by Internal Combustion Type Spray Pyrolysis Using Gas Burner*, *Advanced Powder Technol.*, **15**, 1-7 (2004)