CSD (Citric Spray Drying) 法による リチウムイオン二次電池用正極活物質の開発

前 川 武 之¹⁾ 野 崎 歩²⁾
宮 下 章 志³⁾ 内 川 英 興⁴⁾

1. 緒 言

モバイル PC や携帯電話が爆発的に普及し、これらの携帯電子機器で使用される軽量で長時間動作可能なバッテリーが強く求められている。これまでは電子機器用の二次電池として、Ni-Cd 電池や Ni-MH 電池などが用いられてきたが、Cd の毒性の問題や繰り返し充放電で見かけの容量が低下するメモリー効果が問題になっていた。1990年に初めて日本市場に投入されたリチウムイオン二次電池は、金属中最も卑なリチウムイオンが電荷を授受し電極間を行き来することにより動作する非水系二次電池で、高い電圧を発生するだけでなく高容量化が可能であることから、将来の二次電池として期待されている⁽¹⁾。さらには、この大容量を活かした電気自動車や蓄電用の大型バッテリーの用途も見込まれており、今後さらなるリチウムイオン二次電池の市場拡大が見込まれる。一方、より高容量、より軽量、より安価に二次電池を提供するための技術開発も正極、負極、電解液、電池構造などの各技術分野で精力的に進められており、日進月歩の特性向上が報告されている。

現在、主に使用されている正極活物質は LiCoO_2 や LiNiO_2 などの LiMO_2 (M = 遷移金属) の組成式で表される層状構造(六方晶空間群: $R\bar{3}m$) の酸化物であり、4 V 級の高い電位を発生できる⁽²⁾。酸化物中のリチウムは活物質結晶内部の層間を拡散して結晶/電解液界面まで移動し、そこで電気化学的な電子授受を行い充放電が進行する。そのため電荷の担い手となるリチウムイオンが結晶内で如何にスムーズに拡

散できるか、つまり、活物質の層状構造が如何に健全で、拡散の妨げとなるディスオーダーを含まないかが二次電池特性を左右する大きな要因となる。この層状構造酸化物にディスオーダーが生成する原因としては次の2つが考えられる。ひとつは、充放電時にリチウムイオンの出入りに伴い結晶が c 軸方向に伸縮し、結晶内部に大きな歪みが生じるためである⁽³⁾。もうひとつは、活物質合成時に遷移金属の一部がリチウムのサイトに侵入し、充放電に関与しない不活性なリチウムを生成するためである。いずれにしても、健全で歪みにくい活物質結晶を合成・適用することが電池特性向上のために不可欠であり、新規な活物質合成方法の開発が望まれていた。

今回我々は活物質に最適な合成法を検討し、CSD (Citric Spray Drying) 法と名付けたユニークな方法で、非常に高性能な活物質が合成できることを実証できたので報告する。

2. CSD 法による活物質合成

通常、リチウムイオン二次電池に用いられる正極活物質の合成には、酸化物などの固体原料を混合して高温焼成する乾式法が用いられる。しかし、リチウム化合物は焼成中に昇華しやすいものが多く、大気中の水分や炭酸ガスの影響を受けやすい。また、乾式法では所望の単一結晶相を得るために何十時間も高温焼成が必要なことも知られている。そのため、活物質の組成が大きくズレたり、活物質粉末の内部と表面とで組成や構造が異なり、充放電特性が大きく低下することが問題となっていた。

そこで我々は、活物質の高性能化を図るためには活物質組成の分子レベルでの均質化が重要であると考え、イオン状態での均一混合が可能である湿式法に注目した。湿式法については活物質合成に限らずこれまで数多くの報告があり、共沈剤を用いて共存する金属イオンを共沈澱とする共沈法や、アルコキシドなどの有機金属系原料を用いるゾル-ゲル法、溶液中でエチレングリコールなどを用いて錯体を形成し重合体を得る錯体重合法などが知られている。我々は活物質セラミ

* 三菱電機株式会社先端技術総合研究所
金属セラミックス技術部: 1, 2) 主任研究員

3) 主席研究員 4) 部長

Development of Cathode Materials for Lithium Ion Secondary Batteries using Citric Spray Drying Method; Takeyuki Maegawa, Ayumi Nozaki, Shoji Miyashita and Fusaoki Uchikawa (Mitsubishi Electric Corp.)

1999年10月28日受理

ックスの合成にこれら公知の手法を試みたが、リチウムイオンと遷移金属イオンの化学的性質の差違は大きく、均質な活物質を生産性よく得ることは困難であった。

我々はこれらの欠点を克服すべく新しい合成法の検討を開始した。まず、リチウムと遷移金属を含む水溶性化合物の水溶液を準備し、これにさらに溶媒除去時にも均質性が損なわれにくいよう錯化剤としてクエン酸を添加した溶液を調整した。溶液中でこれらの金属イオンが複合錯体構造を形成することにより、化学的性質が大きく異なるアルカリ金属イオンと遷移金属イオンの組み合わせにおいても均質性を維持することができる。さらに、錯体重合法のように長時間を要する溶媒除去方法では溶媒除去時に前駆体の分離・吸湿により均質性が低下するため、錯体状態で結びついたアルカリ金属イオンと遷移金属イオンを直径 10 μm 程度の微小な液滴にして加熱し、数 ms オーダーの時間で瞬時に溶媒を除去するスプレードライの手法を適用した。つまり、本来均質性を維持するのが難しい溶液混合系にクエン酸を導入することで溶液の均質性や安定性を向上し、さらに、スプレードライで瞬時に溶媒を除去することにより、その溶液の均質性を維持したまま、液体→固体(前駆体)への形態変化が可能となった。これを我々は CSD 法と名付けた⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。比較のためにクエン酸を含まない原料溶液系で同様の実験を行ったが、スプレードライ直後から潮解が始まり、リチウム成分と遷移金属成分が分離してしまい、均質化の目的は達成できなかった。CSD 法による活物質合成のフローチャートを図 1 に示す。

ところで、遷移金属イオンは水溶液中では通常 2 価が安定であるが、活物質中では組成式が示すように 3 価として結晶に取り込まれる必要がある。Co は 3 価が比較的安定であるため焼成中に酸化され、 LiCoO_2 中に問題なく取り込まれるが、 LiNiO_2 では Ni の 3 価が熱力学的に不安定であるため、酸素中で焼成した場合でも Ni の一部が 2 価の状態のまま結晶中に存在しディスオーダーの原因となる。そこで、我々は原料溶液に硝酸塩を導入し、溶液中に共存する硝酸根がスプレードライ時に酸化剤として働き、前駆体合成の段階から Ni イオンの高酸化状態が得られるように工夫した。図 2 にこれらの原理を説明する模式図を示す。

図 1 CSD 法による正極活物質合成のフローチャート。

図 2 CSD 法による前駆体合成の模式図。

3. 従来の合成法との比較

(1) 反応性、結晶性

スプレードライにより得られた前駆体は、さらに結晶化を促進するために 500~800°C の熱処理を行う。そこで活物質の反応性と結晶性を評価するために、公知の乾式法で LiCoO_2 、 LiNiO_2 を合成し、CSD 法で得られたそれと比較した。活物質の焼成条件は 750°C 一定とし、焼成時間を 2, 5, 10, 20 時間と変えたそれぞれの試料について X 線回折を測定した。活物質の層状構造の発達具合は、X 線回折で得られる特定のピーク強度比 $(003)/(104)$ を計算することにより容易に類推できる。つまり、(003) 面からのピークは層状構造(六方晶)だけに起因するピークであるのに対し、(104) 面からのピークは層状構造とそれが崩れた岩塩構造(立方晶)のピーク強度の和となるため、これらのピーク比が大きいほど層状構造が発達していることになる⁽⁸⁾。図 3 にそれぞれの合成法で得られた LiNiO_2 の各焼成時間におけるピーク強度比を示す。

CSD 法におけるそれは 2 時間という極めて短時間の焼成で最も高いピーク強度比を示しており、短時間で層状構造が発達することがわかる。しかし、焼成時間が長くなるにつれ、ピーク強度比は徐々に低下し、10 時間以上の長時間焼成では乾式法でのそれとほとんど変わらなくなる。これは、 LiNiO_2 系活物質の結晶は過度の熱処理により分解する可能性があるという報告⁽⁹⁾と一致している。活物質に長時間の焼成を加えることにより、組成ズレや層状構造の欠陥が発生する可能性があり、短時間で層状構造を発達させる CSD 法は活物質合成法として極めて有効であることがわかる。

また、今回データは示していないが、CSD 法は一般的な活物質合成法に比べ、焼成温度を 50~100°C 程度低下させても所望の単一結晶相が得られることが確認されている⁽⁵⁾。さらには、乾式法では酸素中で焼成が不可欠であった LiNiO_2 も、CSD 法を適用すれば大気中での焼成で製造可能であることがわかった。

(2) 粒子形状

CSD 法による活物質粒子はスプレードライ時の噴霧条件を変えることにより、ある範囲で任意にサイズや形状をコントロールすることができる。また、溶液原料がスプレード

図3 焼成時間を変えた場合のピーク強度比の変化.

図4 CSD法により得られた活物質のSEM像.
LiNiO₂: 700°C焼成サンプル

イ工程で直径数~数十 μm の液滴形状を経るため、その形状を最終活物質形状に反映させることができ、微小で形状の揃った粒子を合成することが可能である。図4にCSD法により得られた典型的な粒子形状(SEM像)を示す。

図より明らかなように、約1 μm の微小な球状粒子が得られており、TEM観察によりそれぞれの粒子が単結晶であることも確認している⁽¹⁰⁾。一般に、電解液との接触面積が大きくなる微小粒子は電池特性面からも有利であり、CSD法のようなビルトアップ法で合成した活物質小粒子は、粉碎などのブレイクダウン手法で発生するダメージも少ない。ただし、長寿命化の観点からは活物質の粒径が適度に大きい方が有利であるという報告もあり、CSD法による活物質粒子を造粒などの二次的な手法を用いて大粒子化できることも確認している。

(3) 放電特性

CSD法および乾式法で得られた活物質の初期放電特性を図5に示す。LiNiO₂で比べると、CSD法によるものの方が明らかに大きな容量をもつことがわかる。それぞれの放電曲線を比較してみると、高電圧部(4.2~3.7 V)では両者の曲線は完全に一致している。しかし、CSD法活物質の放電曲線は3.7 V以下の低電圧部でプラトーな放電領域が長くなっており、トータル容量特性の差として現れている。この放電終盤領域では、従来法による活物質の場合、結晶中にリチウムイオンがインターカレートしにくくなっていると考えられる。これに対して、CSD法による活物質は良好な結晶性を

図5 CSD法と乾式法で合成した活物質の放電特性.

有するために、放電終盤までスムーズな放電、すなわちスムーズなリチウムイオン挿入が可能であると推定できる。

4. まとめと今後の展開

高性能のリチウムイオン二次電池の実現を目標に、CSD法による正極活物質の合成法を開発した。CSD法ではこれまで用いられてきた合成法にはみられない大きな特長があり、一般的なセラミックス合成、特に活物質合成に有利な面を数多く持ち合わせていることが確認できた。また、原料系に安価な水溶液系を用い、スプレードライ手法という量産性にも優れているプロセスを用いることから、今後活物質に限らず、誘電体や磁性体セラミックス粉末の合成や触媒粉末合成への適用も期待できる。なお、CSD法関連の特許は国内外あわせ10件以上出願済み⁽¹¹⁾であり、その基本特許については近々成立の見込みである。

文 献

- (1) 日経エレクトロニクス, No. 727 10-5(1998).
- (2) K. Mizushima, P. C. Johns, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough: *Mat. Res. Bull.*, **15**(1980), 783.
- (3) T. Ohzuku, A. Ueda and M. Nagayama: *J. Electrochem. Soc.*, **140**(1993), 1862.
- (4) 前川武之, 野崎 歩, 内川英典: 第65回電気化学会要旨集, 1G33(1998), 179.
- (5) T. Maegawa, A. Nozaki, S. Miyashita and F. Uchikawa: 194th Electrochemical Society Meeting Abstracts, No. 110(1998).
- (6) 前川武之, 野崎 歩, 宮下章志, 内川英典: 第39回電池討論会講演要旨集, 3C14(1998), 318.
- (7) T. Maegawa, A. Nozaki, S. Miyashita and F. Uchikawa: *American Ceram. Soc. 投稿中*.
- (8) J. Morales, C. Peres-Vincente and J. L. Tirado: *Mat. Res. Bull.*, **25**(1990), 623.
- (9) R. Kanno, H. Kubo, Y. Kawamoto and Y. Takeda: *Denki Kagaku*, **61**(1993), 1453.
- (10) 前川武之, 野崎 歩, 宮下章志, 内川英典: *Electrochemistry*, **67**(1999), 1054.
- (11) 例えば, PCT 国際公開番号 WO98/29915 出願先(JP, CA, KR, US, EP)など。