酸化リチウム粉体を用いたコバルト酸リチウムの メカニカルワンポット合成

One-pot Mechanical Synthesis of LiCoO₂ from Li₂O Powder

中村 衣利^{a*}, 近藤 光^a, 小澤 隆弘^a, 阿部 浩也^a, 内藤 牧男^a,

Eri Nakamura, Akira Kondo, Takahiro Kozawa, Hiroya Abe, Makio Naito,

吉田 淳^b, 中西 真二^b, 射場 英紀^b

Jun Yoshida, Shinji Nakanishi, Hideki Iba

Received 21 October 2013; Accepted 24 December 2013

By using the one-pot mechanical method, the layered rock-salt LiCoO₂ powder was synthesized from Li₂O and Co₃O₄ starting powders without any extra heat assistance. Processing time was only 15 min. The synthesized powders had the granule structure composed of primary nanoparticles. The solid-state synthesis of LiCoO₂ from the same starting materials was also performed for comparison of powder properties. The calcination temperature to obtain LiCoO₂ in the single phase was over 500°C for 2 h. The BET equivalent diameters of the mechanically synthesized LiCoO₂ powders was about 120 nm, which was close to that of the particles synthesized by solid-state reaction at 500°C.

Keywords: Lithium ion battery, Lithium cobalt oxide, Lithium oxide, Mechanical synthesis, Attrition type milling

1. 緒 言

コバルト酸リチウム（以下、LiCoO₂）は現在、リチウムイオン二次電池の正極活物質として広く利用されている。LiCoO₂は工業的には固相反応法によって合成され、一般的に800°C以上での焼成が行われている^{1~6)}。正極の作製においては、LiCoO₂の一次粒子径の微細化により反応界面を増大させ、かつ一次粒子から多孔質の造粒体作製により電極への充填密度を増加させることで、電池性能の向上が図られている。したがって、固相反応法によるLiCoO₂粉体の製造工程で

は、原料粉体の混合、焼成、解砕、造粒といった多段階のプロセスが必要となる。このような背景から、よりシンプルかつ低エネルギー消費による粉体合成プロセスの開発が望まれている。

LiCoO₂合成プロセスにおけるエネルギー消費を低減させる試みとして、ボールミルを用いた機械的処理による原料粉体の微細化や均一化が報告されている^{7~12)}。しかし、高品質のLiCoO₂粉体を得るためには、機械的処理後の粉体に対して400°C以上での焼成を要する。固相反応法のみを用いる場合と比較すると、焼成温度の低下や焼成時間の短縮がなされていないものの、非加熱かつ短時間での合成には至っていない。一方、筆者らは最近、摩砕式ミルを用いた原料粉体の機械的処理により、外部加熱を施すことなく、LiCoO₂の合成と造粒を同時に行うことに成功した¹³⁾。ここでは原料粉体として炭酸リチウム（以下、Li₂CO₃）粉体（BET比表面積換算径、 $d_{\text{BET}}=2\text{ }\mu\text{m}$ ）と四酸化三コバルト（以下、Co₃O₄）粉体（ $d_{\text{BET}}=23\text{ nm}$ ）、およ

a 大阪大学 接合科学研究所
(〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 11-1)
Joining and Welding Research Institute, Osaka University
(11-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan)

b トヨタ自動車株式会社
(〒410-1193 静岡県裾野市御宿1200番地)
Toyota Motor Corporation
(1200 Mishuku, Susono, Shizuoka 410-1193, Japan)

* 責任著者連絡先 e-nakamura@jwri.osaka-u.ac.jp

び流動性向上のためのカーボン粉体（BET 比表面積， $S_w=840\text{ m}^2/\text{g}$ ）を摩砕式ミル内に投入し，30 min の機械的処理により，外部加熱を施すことなく， LiCoO_2 粉体が合成でき，また，得られた粉体はナノ粒子を一次粒子とする多孔質造粒体であることを報告している。

さらに，これまで筆者らは，摩砕式ミルを用いた機械的処理により，前述した LiCoO_2 だけでなく，様々な複合酸化物の合成についても報告している^{14~18)}。なかでも，ストロンチウムを固溶させたランタンマンガン複合酸化物（ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ）粉体の合成では，処理時間，負荷動力，原料の化学種などの諸条件が粒子反応に影響を及ぼすことを示した^{17, 18)}。その中で，同じ負荷動力下においても，原料種を変化させることにより合成時間を大幅に短縮できることを報告している¹⁸⁾。

そこで本報では，原料種に着目し，前報とは異なるリチウム原料種として，酸化リチウム（以下， Li_2O ）粉体を用いて LiCoO_2 粉体の合成を試みた。 Li_2O は空気中の水分や二酸化炭素を吸着しやすく， Li_2CO_3 と比較して不安定であることから， LiCoO_2 合成に関する報告例はほとんどない。しかし，機械的手法による LiCoO_2 の合成においては，分解反応を伴う Li_2CO_3 よりも， Li_2O を用いる方が，合成時間の短縮や，よりエネルギー消費の小さな合成プロセスの確立につながるものと予測される。そこで本報では， Li_2O と Co_3O_4 を原料粉体とした機械的手法による LiCoO_2 粉体の合成実験を行った。さらに，得られた結果を固相反応法による合成結果と比較することにより，反応メカニズムの考察を試みた。

2. 実験方法

2. 1 原料粉体および摩砕式ミルによる粉体処理

実験に用いた摩砕式ミルは前報と同じものを使用した¹³⁾。**Fig. 1** に摩砕式ミルの模式図を示す。容器（内径 80 mm）の内部には，ある曲率を持った先端部を持つローターが設置されており，このローターが高速で回転し，容器内壁とローターとの間（間隔 1 mm）

Fig. 1 Schematic illustration of attrition-type apparatus

Fig. 2 SEM images of (a) Li_2O and (b) Co_3O_4 starting powders

で試料粉体に強力な圧縮力とせん断力が繰り返し与えられる。容器，ローターの材質はともに SUS304 である。

原料粉体には市販の Li_2O 粉体（Sigma-Aldrich，97 %）および Co_3O_4 粉体（Sigma-Aldrich，99.5 %）を用いた。**Fig. 2** に原料粉体の SEM 写真を示す。また，**Table 1** には出発原料の粉体特性を示す。SEM によって観察された Li_2O は鱗片状で，粒子径は約 20 μm であった。一方 Li_2O 粉体の S_w は $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ ， d_{BET} は 3 μm であることから， Li_2O は凝集体を形成していることが分かった。ここで，レーザー回折散乱法（日機装，マイクロトラック MT3300EX II）によって，媒液としてエタノールを用いて粒子径分布を測定したとこ

Table 1 Powder properties of starting materials used in this study

Materials	Supplier	$S_w^*[\text{m}^2/\text{g}]$	$d_{\text{BET}}^{**}[\mu\text{m}]$
Li_2O	Sigma-Aldrich	1.0	3.0
Co_3O_4	Sigma-Aldrich	42	2.3×10^{-2}

* S_w : Specific surface area measured by BET method

** d_{BET} : BET equivalent diameter

ろ、中位径 D_{50} は $63\ \mu\text{m}$ であった。これらのことから、 Li_2O 粉体は Co_3O_4 粉体に比べて大きな粒子であることが分かる。 Co_3O_4 は前報¹³⁾ と同じものを用い、 S_w は $42\ \text{m}^2/\text{g}$ 、 d_{BET} は $23\ \text{nm}$ であった。Fig. 2 (b) の SEM 写真と比較すると、 Co_3O_4 も凝集体を形成している様子が観察される。

これら原料粉体は原子比で $[\text{Li}]:[\text{Co}]=1:1$ 、合計 $49\ \text{g}$ となるよう秤量し、摩砕式ミルに投入した。摩砕式ミルによる粉体処理は空気 ($50\ \text{mL}/\text{min}$) を導入しながら行い、負荷動力が $3\ \text{kW}$ となるように回転数を調整した。このとき、処理時間が進むにつれて負荷動力が増大したため、回転数を $2000\ \text{rpm}$ から $4500\ \text{rpm}$ の範囲で調整することにより、所定の動力を保った。処理時間は $15\ \text{min}$ とした。実験中は容器に設けられている水冷ジャケットに冷却水を流し、冷却しながら実験を行った。粉体処理時における容器の外表面の最高到達温度は 180°C であった。

2. 2 固相反応法による合成

機械的手法によって得られた粉体と比較するため、固相反応法による合成を行った。出発原料は、機械的手法と同じ Li_2O 粉体と Co_3O_4 粉体を用いた。これら原料粉体を原子比で $[\text{Li}]:[\text{Co}]=1:1$ となるよう秤量した後、乳鉢混合し、大気中で $2\ \text{h}$ の焼成を行った。このとき、焼成温度は 300°C から 600°C とした。焼成後の粉体は乳鉢粉砕し、粉体特性評価を行った。

2. 3 粉体特性評価

摩砕式ミルによる機械的処理および固相反応法によって得られた合成粉体について、各種の特性評価を行った。合成粉体の窒素吸着量から BET 法 (micro-meritics, ASAP 2010) を用いて比表面積を計算し、この BET 比表面積から、 LiCoO_2 の理論密度を用いて換算粒子径を求めた。また、X線回折 (XRD, ブルカーエイエックス, D2Phaser) による結晶構造評価を行った。XRD は、 $\text{Cu-K}\alpha$ 線により出力 $0.3\ \text{kW}$ 、電流値 $10\ \text{mA}$ の条件で測定した。さらに、粒子の形態は走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子, JSM-6010LA) により観察した。

3. 実験結果および考察

3. 1 機械的処理による LiCoO_2 の合成

Fig. 3 に原料粉体および機械的処理された粉体試料の XRD パターンを示す。 Li_2O 原料粉体の XRD パターンは、主として Li_2O (Fm-3m, ICDD No. 00-012-0254) のピークと一致しているが、わずかに $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (I2/m, ICDD No. 01-076-1073) および LiOH (P4/nmm,

Fig. 3 XRD patterns of the starting powders and the product obtained by one-pot mechanical method

ICDD No. 00-032-0564) のピークも認められた。これは Li_2O の一部が空気中の水分を吸着し、生成した不純物と考えられる。 Co_3O_4 原料粉体は単相の Co_3O_4 (Fd-3m, ICDD No. 01-073-1701) であることが確認された。これら原料粉体の機械的処理によって得られた生成物の XRD パターンは、層状岩塩型の LiCoO_2 (R-3m, ICDD No. 00-050-0653) のピークと一致し、出発原料のピークの残留や不純物は認められなかった。このことから、 $15\ \text{min}$ の機械的処理によってほぼ単相の LiCoO_2 が合成できた。なお機械的処理条件が同一でないため、直接的な比較はできないが、前報で報告した Li_2CO_3 粉体からの合成時間 ($30\ \text{min}$) よりも、本法による場合の方が、短時間で LiCoO_2 粉体が合成された¹³⁾。 Li_2CO_3 を出発原料として用いる場合、 LiCoO_2 の合成に至る過程で炭酸塩が分解し二酸化炭素が発生するのに対し、 Li_2O 粉体を用いる場合には分解反応を要せず、粉体に与えられた機械的エネルギーが、効率よく合成反応に消費されたものと考えられる。

Fig. 4 に機械的処理によって得られた LiCoO_2 粉体の SEM 写真を示す。 Li_2O から合成された LiCoO_2 粉体は数 μm から数十 μm の造粒体であった。また、この造粒体はナノ粒子から構成されており、空隙も観察された。そこで、比表面積測定を行ったところ、 $S_w = 10.2\ \text{m}^2/\text{g}$ であり、換算粒子径は $d_{\text{BET}} = 15\ \text{nm}$ であった。したがって、本処理によって得られた粉体は、ナ

Fig. 4 SEM image of the mechanically synthesized LiCoO_2 granules

ノ粒子を一次粒子とする多孔質造粒体であることが示された。

3. 2 固相合成された粉体との比較

Fig. 5 に焼成温度300℃ から600℃での固相反応によって得られた生成物のXRDパターンを示す。焼成温度300℃におけるXRDパターンは、主として原料の Co_3O_4 および Li_2O のピークと一致し、 LiCoO_2 の生成は認められなかった。焼成温度400℃では、 $2\theta = 31.3^\circ$ 付近において原料の Co_3O_4 のピークの残存が認められるものの、 LiCoO_2 の生成が確認された。焼成温度500℃以上では、原料の残存は認められず、ほぼ単相の LiCoO_2 が合成されていた。焼成温度の増加に伴い、 LiCoO_2 のピーク強度は増大しており、 LiCoO_2 の結晶性が増加していると考えられる。

Fig. 5 XRD patterns of thermal evolution of LiCoO_2 prepared by solid-state reaction

Fig. 6 BET surface area of synthesized LiCoO_2 powders by solid state reaction of 400~600℃

Fig. 6 に固相反応法によって合成された LiCoO_2 粉体の焼成温度ごとのBET比表面積 S_w を示す。焼成温度の増加とともに、 S_w 値は減少し、粒成長が進行していることが分かった。また、 LiCoO_2 が単相で得られた500℃での S_w 値は $S_w = 9.9 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。このことから、機械的処理によって合成された LiCoO_2 粉体($S_w = 10.2 \text{ m}^2/\text{g}$)は、固相反応法で得られた粉体と同程度か若干小さな粒子径を持つことが示唆された。

以上のことから、固相反応法では単相の LiCoO_2 粉体を得るのに、500℃の焼成温度が必要であり、また、焼成温度の増加とともに粒成長することが示された。一方、機械的手法による合成では外部加熱は必要とせず、また、粉体間に加えられた機械的エネルギーにより局所的に発生する熱では、十分な粒成長は進行しないものと考えられる。さらに、Fig. 4で示したように、機械的処理によって得られた LiCoO_2 粉体はナノ粒子を一次粒子とする多孔質造粒体であった。ナノ粒子から成る多孔質構造は、リチウムイオン電池の正極材料として用いる際に、リチウムイオンの拡散距離が短く、かつ、活物質と電解液との界面が大きくなる。さらに、造粒体であることにより、電極作製の際にナノ粒子の凝集を伴うことなく活物質の高密度充填が期待できる。このように、本法で得られた LiCoO_2 粉体は、エネルギー密度が高く高性能なリチウムイオン電池の正極材料として適した構造であり、今後、電池特性の評価を進める予定である。

4. 結 言

摩砕式ミルを用いた機械的手法による LiCoO_2 粉体

の合成において、リチウム原料種として Li_2O を用いた合成を試み、以下の結論を得た。

- (1) リチウム原料として Li_2O を用いた場合、動力 3 kW, 処理時間 15 min でほぼ単相の LiCoO_2 を合成できた。
- (2) 合成された LiCoO_2 粉体は、ナノ粒子を一次粒子とする多孔質造粒体であった。
- (3) 機械的処理によって得られた LiCoO_2 粉体の一

次粒子径は、500℃, 2 h の固相反応によって得られた粉体と同程度か若干小さかった。

[謝辞] 本研究の一部は、NEDO「リチウムイオン電池応用・実用化先端技術開発事業」における「電極のナノコンポジット化による高性能全固体電池の研究開発」の助成を受けたものであり、ここに記して謝意を表する。

References

- 1) Johnston, W. D., R. R. Heikes and D. Sestrich: "The preparation, crystallography, and magnetic properties of the $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{O}$ system", *J. Phys. Chem. Solids*, **7**, 1-13 (1958)
- 2) Mizushima, K., P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough: " Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$): A new cathode material for batteries of high energy density", *Mater. Res. Bull.*, **15**, 783-789 (1980)
- 3) Fernández-Rodríguez, J. M., L. Hernán, J. Morales and J. L. Tirado: "Low-temperature hydrothermal transformations of LiCoO_2 and HCoO_2 ", *Mater. Res. Bull.*, **23**, 899-904 (1988)
- 4) Ohzuku, T. and A. Ueda: "Solid-state redox reactions of LiCoO_2 (R-3m) for 4 volt secondary lithium cells", *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2972-2977 (1994)
- 5) Carewska, M., A. Di Bartolomeo and S. Scaccia: "Thermoanalytical study of synthesis of mixed lithium cobalt oxides", *Thermochimica Acta*, **269/270**, 491-506 (1995)
- 6) Lundblad, A. and B. Bergman: "Synthesis of LiCoO_2 starting from carbonate precursors I. The reaction mechanisms", *Solid State Ionics*, **96**, 173-181 (1997)
- 7) Fernandez-Rodriguez, J. M., J. Morales and J. L. Tirado: "Mechanochemical preparation and degradation of LiCoO_2 ", *React. Solids*, **4**, 163-171 (1987)
- 8) Jeong, W. T. and K. S. Lee: "Synthesis and structural characteristics of LiCoO_2 powders prepared by mechanical alloying of $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Co}(\text{OH})_2$ ", *J. Alloys Compd.*, **322**, 205-210 (2001)
- 9) Kosova, N. V., V. F. Anufrienko, T. V. Larina, A. Rougier, L. Aymard and J. M. Tarascon: "Disordering and electronic state of cobalt ions in mechanochemically synthesized LiCoO_2 ", *J. Solid State Chem.*, **165**, 56-64 (2002)
- 10) Jeong, W. T. and K. S. Lee: "Electrochemical cycling behavior of LiCoO_2 cathode prepared by mechanical alloying of hydroxides", *J. Power Sources*, **104**, 195-200 (2002)
- 11) Ning, L. J., Y. P. Wu, S. B. Fang, E. Rahm and R. Holze: "Materials prepared for lithium ion batteries by mechanochemical methods", *J. Power Sources*, **133**, 29-242 (2004)
- 12) Grigorova, E., T. S. Mandzhukova, M. Khristov, M. Yoncheva, R. Stoyanova and E. Zhecheva: "Soft mechanochemically assisted synthesis of nano-sized LiCoO_2 with a layered structure", *J. Mater. Sci.*, **46**, 7106-7113 (2011)
- 13) Kondo, A., H. Abe, M. Naito, J. Yoshida, S. Nakanishi and H. Iba: "Direct synthesis of porous composite particles for rechargeable batteries by mechanical processing", 25th Fall Meeting of The Ceramic Society of Japan, Nagoya (2012)
- 14) Sato, K., J. Chaichanawong, H. Abe and M. Naito: "Mechanochemical synthesis of $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ fine powder assisted with water vapor", *Material Letters*, **60**, 1399-1402 (2006)
- 15) Ohara, S., A. Kondo, H. Shimoda, K. Sato, H. Abe and M. Naito: "Rapid mechanochemical synthesis of fine barium titanate nanoparticles", *Material Letters*, **62**, 2957-2959 (2008)
- 16) Yoshida, J., S. Nakanishi, H. Iba, A. Kondo, H. Abe and M. Naito: "One-step mechanical synthesis of the nanocomposite granule of LiMnPO_4 nanoparticles and carbon", *Adv. Powder Technol.*, **24**, 829-832 (2013)
- 17) Kondo, A., K. Hosokawa, E. Nakamura, M. Okumiya, H. Abe and M. Naito: "Synthesis process of the lanthanum manganite powders by mechanical method", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **49**, 745-749 (2012)
- 18) Hosokawa, K., A. Kondo, M. Okumiya, H. Abe and M. Naito: "Synthesis of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ fine particles by mechanical method", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **51**, 4-9 (2014)