

電池の性能と品質向上を支える粉体プロセスの役割

Role of Powder Processing to Improve the Performance and Quality of Batteries

横山 豊和

Toyokazu YOKOYAMA

ホソカワミクロン株式会社 粉体工学研究所

Powder Technology Research Institute, Hosokawa Micron Corporation

1. はじめに

充放電可能な二次電池が、携帯電話やノートパソコンなどのモバイル機器の普及や、ハイブリッド車への搭載などにより需要を大きく伸ばしており、今後電気自動車や平準化用蓄電装置としてさらなる展開が見込まれている。これらに対して様々な材料技術の革新が図られ¹⁾、その高能率化と共に大容量、高出力、大型化に向けての検討がなされている²⁻⁵⁾。また、炭酸ガス排出のないクリーンなエネルギー源となる燃料電池が2009年よりいよいよ一般の家庭用定置型電源として使用されるようになると共に、太陽電池の普及率も次第に高まってきている。このようにして、電池は今や、環境・エネルギー問題と関連して一段と重要度を増し、その高性能化、実用化に向けて様々な取組みがなされている。

電池と呼ばれているデバイスの中で、使い捨ての一次電池と再使用可能な二次電池は電気を蓄える装置であり、燃料電池や太陽電池は、燃料や太陽光を使って発電する装置であって、それぞれで機能が大きく異なるが、これらの種々の電池には様々な形で粉体が原料として使用されており、粉体の特性やこれらを用いた微細構造が最終製品の電池特性に大きな影響を及ぼすことが知られている。電池特性としては、起電力、容量、エネルギー密度（体積密度、重量密度）、出力密度、サイクル特性などがあり、安全性や安定性、そしてコストが重要な課題となっている。これらに対して、粉体技術の観点からは、電池を構成する電極や電解質などの原料粒子の元素や組成に加えて、粒子径分布、粒子形状、粒子密度、粒子内部構造（粒子内での

元素の組合せを含む）などを設計、制御して、電池特性の向上を図ることが要求されている。

本稿では、これらの中で主に二次電池と燃料電池について、粒子設計や粒子加工によって電池性能を向上させる粉体技術やプロセスのいくつかの例について紹介したい。

2. 二次電池

二次電池としては鉛蓄電池が古くから使用されているが、その後エネルギー密度の高いニカド電池が開発され、さらに1990年代よりニッケル水素電池、リチウムイオン電池が実用化されるようになり、その性能向上が続けられている。

2.1 リチウムイオン電池

リチウムイオン電池は、一般に図1に示すようなプロセスによって製造される。この中で粉体が直接関係するのはその上流の一部ではあるが、ここでのプロセスが最終製品の特性に大きな影響を及ぼす。リチウムイオン電池では、正極と負極の間でリチウムイオンが移動することによって充放電が行われ、正極活物質としては主にコバルト酸リチウム LiCoO_2 が、負極材料としてはカーボン材料が用いられている。

2.1.1 正極材料

コバルト酸リチウムの一般的な製造プロセスを図2に示す。このプロセスでは、炭酸リチウムと酸化コバルトを混合した後、焼成してコバルト酸リチウムを合成し、それを解砕、粉碎して微粉の製品を得る。これ

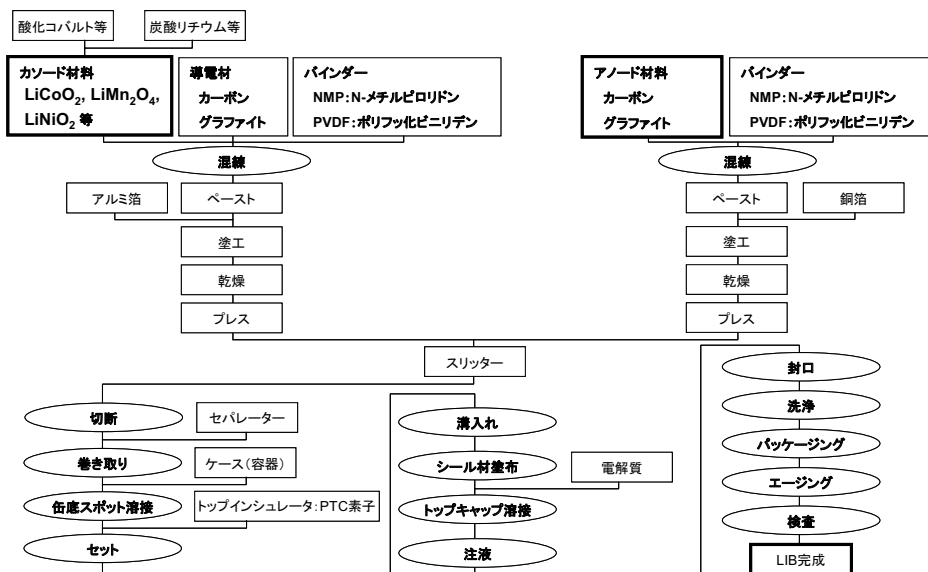


図1 リチウムイオン電池の代表的な製造プロセス

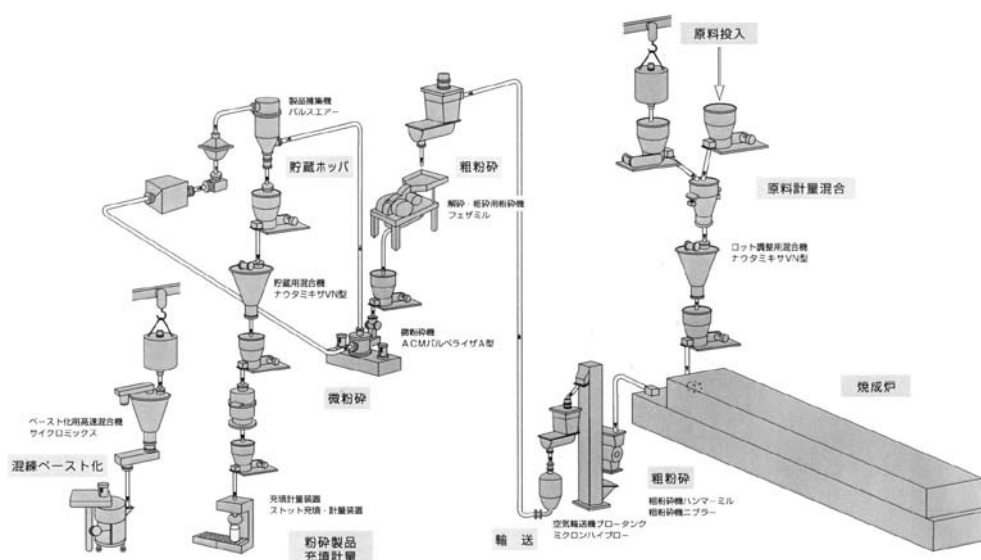


図2 リチウムイオン電池材料の粉体プロセスの一例

を導電剤となる各種カーボン類と、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）等の結着剤などと混練してペーストとしてアルミニウムの集電体に塗布して正極板が作られる。

(1)粉砕，分級による粒径分布制御

焼成して得られたコバルト酸リチウムの微細化，粒度調整はその反応速度の向上にとって重要な操作であり，通常解砕した後，分級機内蔵型の高速回転衝撃式粉砕機ACMパルベライザを用いて，製品平均粒子径が10~30μm程度に調整される。本装置は粉砕部と分級部が独立して回転する2重シャフトを有した分級

機で粒度分布の比較的狭い製品を得ることができる。さらに細かい粉砕のためには分級機構を内蔵した流動層型対向式ジェットミルAFGなどが用いられるが，コバルト酸リチウムを使ったリチウムイオン電池においては，ある一定粒度以下の微粉ダストが含まれていると，ハンドリング上の問題を生じると共に，急激な異常反応を引き起こす可能性があるために，風力分級機を使ってミクロン以下の微粉カットを行う場合もある。このようにして電池のエネルギー密度や安全性の向上が図られている。

(2)粉体の混合と精密分散，粒子複合化

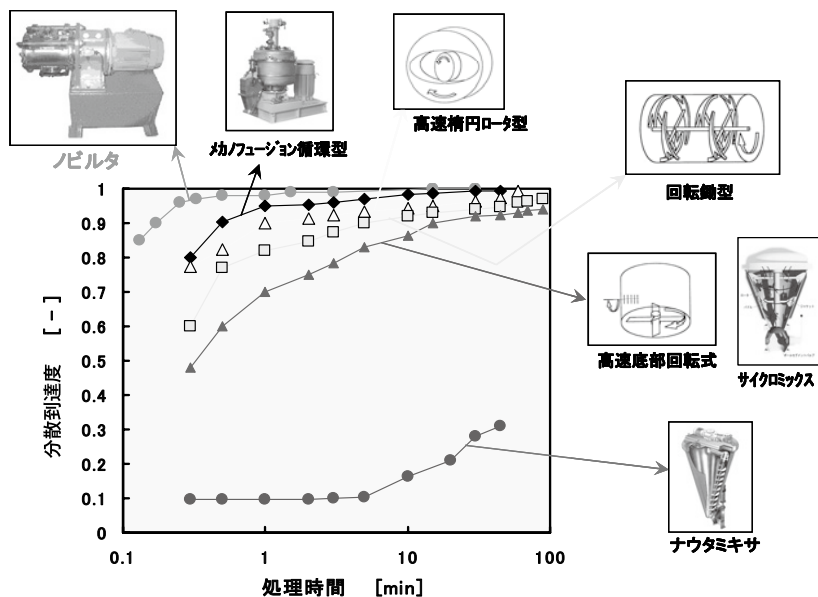


図3 各種粉体混合機、粒子複合化装置の混合度の比較

上記の正極材料製造プロセスにおいて、酸化コバルトと炭酸リチウムを混合したり、焼成により合成されたコバルト酸リチウム微粉と導電剤、ならびに結着剤を混合する必要があり重要な単位操作となっているが、近年は混合の程度をさらに進めて、粒子レベルで分散し複合化する粉体処理が電池性能の向上に大きく貢献している。

図3は各種の混合機ならびに粒子複合化装置による粉体の分散到達度を、白色の炭酸カルシウム粉と赤色の酸化鉄粉を一定割合で混ぜ合わせ、光度計を使って反射光の強度で比較したものである。逆円錐型自公転式混合機ナウタミキサは対流による全体混合については優れた混合機であるが、分散到達度はある一定レベルで留まっている。また高速剪断型混合機サイクロミックスでは10分で85%のレベルに達しているが、90%を超えると頭打ちの傾向が見られる。これに対して、圧縮剪断式粒子複合化装置メカノフュージョンでは1分程度で95%に達し、新しい圧縮剪断衝撃式粒子複合化装置ノビルタではさらに混合速度が大きく、短時間で100%の分散到達度が得られている。これらの装置の特長を生かしながら目的に応じて選択し使い分ける必要がある。また、さらにこれらを発展させて、粒子に作用させる力学的なエネルギー密度を一段と高めると同時に、場合によっては熱的、化学的、電磁気的な励起エネルギーを粒子間に作用させて、ナノ粒子同士の強固な結合を図るメカノケミカルボンディング(MCB)の応用を展開している。

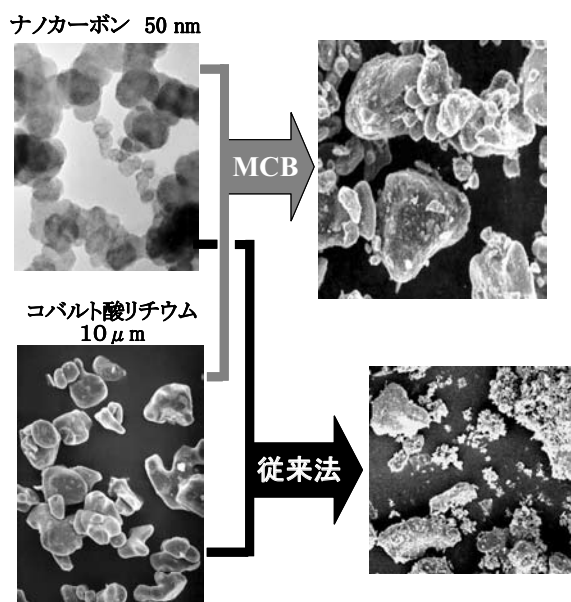


図4 LiCoO₂粒子へのカーボンナノ粒子の混合・分散、粒子複合化状態の従来法と MCB 法との比較

機械的粒子複合化装置の主な機能としては、①表面被覆型複合粒子の作製、②微細粒子同士の精密分散混合、③粒子形状制御がある。特に、微粉碎したコバルト酸リチウム粒子に、導電剤としてナノサイズのカーボン材料を添加する際には通常の混合操作では分散が不十分であるため、粒子複合化装置を使用して、カーボンナノ粒子を精密分散し、複合化することが効果的である。図4はコバルト酸リチウムとカーボンナノ粒子を従来の混合法と上述の粒子複合法により処理し

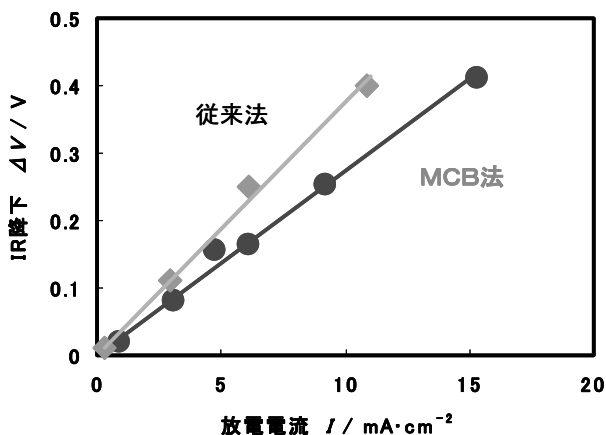


図5 ナノカーボンの添加処理法の違いによるリチウムイオン電池の内部抵抗の比較

た粒子を比較したもので、後者の方が、微細カーボン粒子の凝集が見られず、核粒子となるコバルト酸リチウム粒子の周りに均一に分散し複合化されていることが分かる。

このようにして、正極活物質粒子の周りにカーボンナノ粒子が均一分散して導電性のネットワーク構造を形成することによって、図5に示すように、従来の混合法に比べて電池の内部抵抗を低減し、電池出力を向上させることができる結果が得られている⁶⁾。

その工程において、ペーストを作製する場合に添加する溶媒量は、後の乾燥工程を考慮するとできるだけ少なくする必要があるが、このような機械的な粉体処理により図6に示すように、同じ溶媒の添加で、ペーストの流動性が一桁以上飛躍的に向上している。ここでは流動性の指標として粘度の逆数を用いている。このような機械的処理によって、電池の電気的出力特性の面からだけでなく、ペーストのレオロジー面からも特性の向上がみられる。また、コバルト酸リチウム(平均径 $5\ \mu\text{m}$)に導電剤として炭素繊維のVGCF(直径 150nm 、長さ $8\ \mu\text{m}$)を添加した場合、圧縮剪断衝撃式粒子複合化装置ノビルタを用いることにより、通常の混合機に比較して放電容量が10%程度向上したことが報告されている⁷⁾。

一方、コバルト原料の資源枯渇の問題より、コバルト酸リチウムに代わって、原料がより安価で安全性の高いスピネル型マンガン酸リチウム LiMn_2O_4 の他、ニッケル酸リチウム LiNiO_2 や、オリビン型 LiFePO_4 などの使用が検討されるようになってきているが、このような正極材料への金属粒子の複合化にも粒子複合化装置が用いられている。また、比表面積の異なる2種類

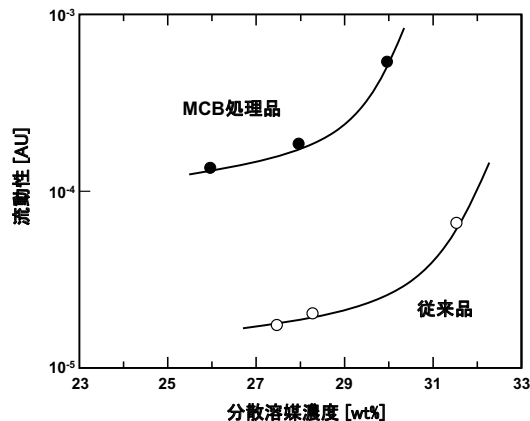


図6 ナノカーボンの添加処理法の違いによるペーストの流動性の比較

のカーボン材料を正極活物質粒子に被覆することによって正極での電気抵抗を減少させると共に瞬間出力特性に優れた電池の開発も進められている。

2.1.2 負極材料

リチウムイオン電池では負極材料として用いられるカーボン材料も電池特性に大きな影響を及ぼすことが知られている⁸⁾。このカーボン材料は、大きく黒鉛(グラファイト)系炭素材料と、コークス系炭素材料に分類される。黒鉛を負極に用いた場合には、リチウムイオンをその結晶内にインターカレートする容量に限界があり、単結晶黒鉛のような理想的な構造を有する炭素の場合の理論放電容量は 372mAh/g であるが、低温焼成炭素では黒鉛の理想容量を大幅に上回ることがある⁹⁾。これらのカーボン材料は粒子の大きさだけでなくその構造や形状が重要な因子となり、繊維状、球形、粉末状など様々なものがある。これらの負極材料についても粒子複合化処理による高性能化の可能性が追求されている。炭素材料のグラファイトには天然黒鉛と人工黒鉛があり、また炭化度の低いコークスも含めて粒子特性が大きく異なるが、これらに強力な圧縮剪断力を加えて粒子の球形化処理が行われている。この処理には図7に示すメカノフュージョン装置が多く用いられている。本装置は回転する容器内に粉体を固定して、その容器と異なる曲率半径を持ったプレスヘッドにより強力な圧縮剪断力を粉体層に印加するものである。この機構により粒子を破壊することなく表面に集中的な力が作用することによって粒子の球形化が図られる(図8)。これによって粒子の円形度が高まり、粒子の流動性が向上し、充填密度が50%以上高

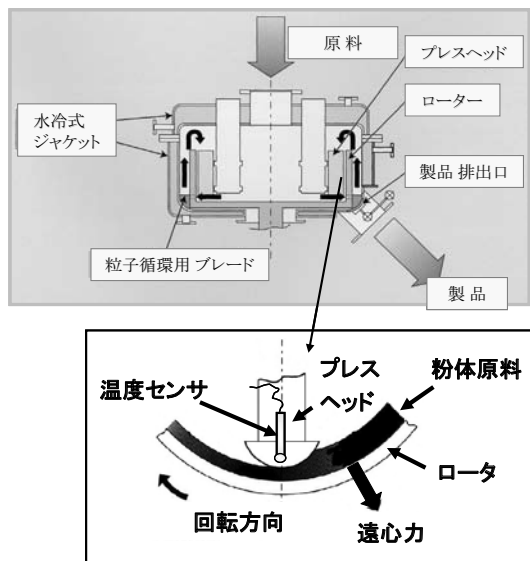


図7 メカノフュージョン装置の基本原理（下）と3次元循環型の構造（上）

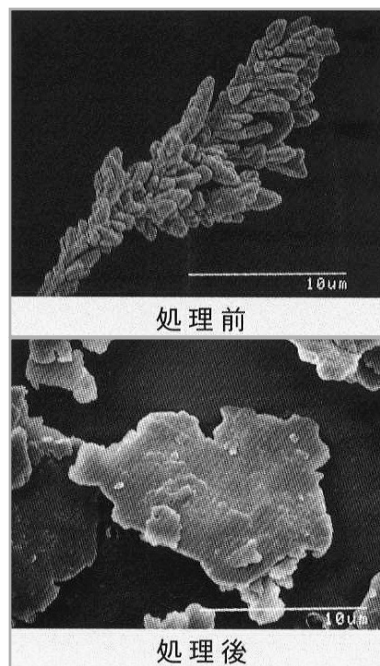


図9 メカノフュージョン処理による銅粒子の扁平化例

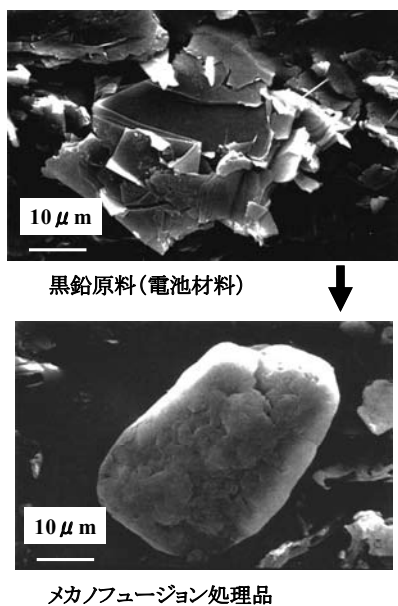


図8 メカノフュージョン処理による黒鉛粒子の球形化例

まる結果も得られており、粒子を破壊して出力を低下させることなく電池の小型化に寄与している。

2.2 ニッケル水素電池

(1) 粉碎、分級による粒子径分布制御

ニッケル水素電池は正極に水酸化ニッケル、負極に水素吸蔵合金が用いられている。ペースト法で負極を作製する際にはミッシュメタルと呼ばれる希土類系合金を100 μm 前後に粉碎し、導電剤であるカルボニル

ニッケル粉等と混合し、有機バインダーと共にペースト状にして厚さ30~50 μm のパンチングメタルに塗布し、乾燥後プレス成形して電極化される。このような粒径範囲の微粉碎には高速回転衝撃式粉碎機や媒体式粉碎機が用いられる。一方、高容量化のために必要な発泡ニッケル基体などの三次元集電体を粉末焼結法で作製する場合には十分な機械的引張強度を得るために1~2 μm 程度の金属ニッケルが必要となり、この材料の微粉碎にはローラミルと風力分級機を組み合わせた粉碎システムなどが用いられている。

(2) 粒子形状の制御によるサイクル特性の改善

ニッケル水素電池の負極の水素吸蔵合金に若干量の銅やニッケル等の金属粉体を添加することによって電池特性の向上が図られているが、その際に添加粒子の形状が重要であることが明らかになっている。上記のメカノフュージョン装置において処理条件を工夫することによって、不定形の粒子を球形化するだけでなく、樹枝状の粒子をフレーク状に変えることが可能である(図9)。これによって、図10に示すように、樹枝状粒子よりも扁平なフレーク状粒子を使用の方が、同じ添加量でもサイクル特性が大幅に改善されている¹⁰⁾。これは粒子を扁平化することによって同量の金属材料でも単位体積当たりの導電性付与効果が高めるためと考えられる。さらに充填密度が高い球形状水素吸蔵合金を高圧ガスアトマイズ法により作製し、こ

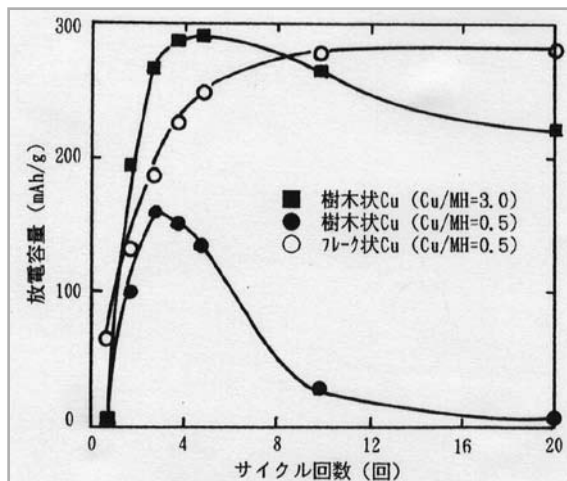


図10 ニッケル水素電池の放電容量に及ぼす負極材料(水素吸蔵合金)への添加粒子(銅)の形状の影響

れに扁平化した金属粉を混合、成形して電極を作ることによって単位体積当たりの放電容量を1800Ah/ℓと従来の20%程度向上した結果も報告されている¹¹⁾。

(3)粒子の表面改質によるエネルギー密度の向上

ニッケル水素電池の正極活物質としては主に水酸化ニッケルが用いられているが、その活物質の利用効率を向上させる手段の一つとして、水酸化ニッケル粒子表面に水酸化コバルトを析出した後、アルカリ溶液共存下で加熱処理するアルカリ熱処理が行われる。これに対して、流動乾燥造粒装置アグロマスタを用いることによって、酸素共存下で熱風による熱処理を行いながら、アルカリ水溶液とコバルト含有水溶液とを同時に噴霧添加することにより、空気による酸化を抑制しアルカリ熱処理による効果が十分に発揮されると共に生産工程も簡略化できる¹²⁾。この水酸化ニッケル粒子は通常10~20μm程度の大きさであるが、この目的で使用されているアグロマスタは、流動層造粒、攪拌造粒、転動造粒といった造粒機構に加えて、高压空気のバルスジェット印加による分散、解砕機構を取り入れて、従来よりも細かい50μmまでのマイクロ造粒や10μm程度のマイクロコーティングを可能にしている¹³⁾。これによって正極の導電性を向上させると共にコバルトの添加量の削減による低コスト化を図りながら、放電特性の向上に繋がっている。

3. 燃料電池

燃料電池は1839年に発明されて以来、いくつかの形式が開発され、出力や作動温度などによって応用分野

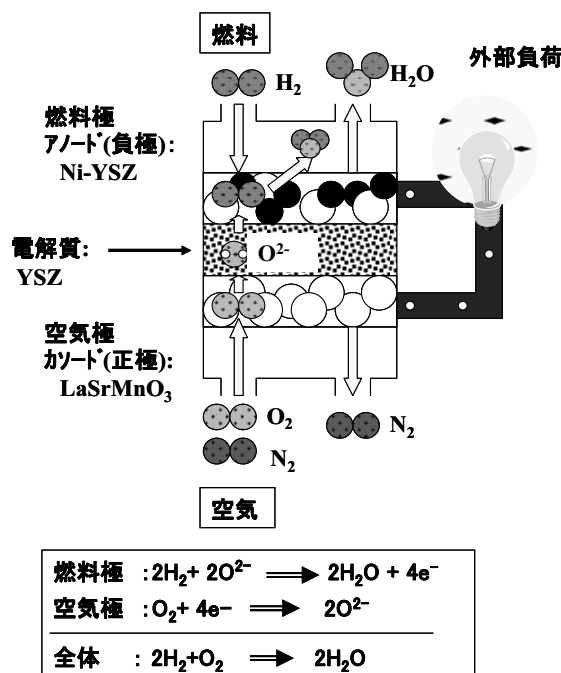


図11 SOFCの基本原理と構造

が異なっている。特に最近応用開発が進んでいるのは固体高分子形燃料電池 (PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell) で、2009年より定置形燃料電池エネファームとして販売が開始された。一方、固体酸化物形燃料電池 (SOFC: Solid Oxide Fuel Cell) は作動温度が高いもののエネルギー効率に優れ、かつ貴金属の触媒を使用しないというメリットがあり今後の展開が有望視されている。

3.1 固体酸化物形燃料電池 (SOFC)

SOFCは燃料電池の中で効率的に特に優れているものの、従来は作動温度が800~1,000℃と高いことが実用化への大きなネックとなっていた。そこでこの作動温度を下げながら発電性能の良いSOFCを開発することが重要な課題となっている。SOFCは、図11に示すように燃料極(負極)と空気極(正極)が電解質を挟む構造になっており、それぞれの電極において図に示す反応が起こり、電解質中を酸素イオンが正極から負極に移動し、負極から電子が取り出される。その際、特に燃料極では水が発生し、燃料ガスと、イオンそして電子が効率的に移動できる構造が必要となる。そのために、高い電極活性を持った粒子で、化学反応促進のための大きな比表面積を持ち、かつ熱的、化学的安定性を有する材料を使って、電子やイオンパスを保ちながら、ガス拡散に必要な空隙を持つような微細

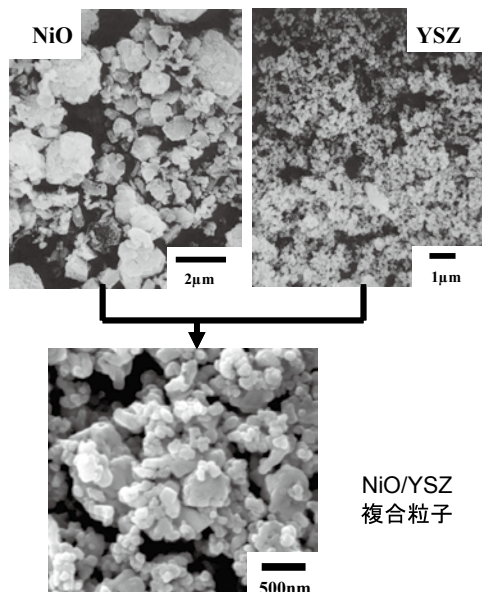


図12 SOFC 燃料極原料の NiO(平均径:1.8µm/レーザ回折法)と YSZ(平均径80nm/BET 換算径)との粒子複合化例

構造が必要となる。一般に、燃料極には Ni-YSZ (Y₂O₃安定化 ZrO₂), 空気極には La(Sr)MnO₃などが使用されているが、これらの部材についても粉体技術による高性能化が図られている。例えば、燃料極については、図12に示すように平均径 2 µm 程度の NiO 粒子と YSZ のナノ粒子を上述の機械的粒子複合化装置ノビルタを使って微細分散ならびに粒子複合化を行うことによって、電極分極による電池の内部抵抗を抑え、図13に示すように、700℃という従来よりも低い温度でも、従来の800℃での結果を上回る性能を得ている¹⁴⁾。さらに、このような微粒子の微細構造制御に加えて、電解質の薄膜化を図ることによってセルの内部抵抗を低減し、SOFC の出力密度を大幅に改善することが可能となった(図14)。現在、新たな組成の材料を用いて構造の最適化を図りながら、600℃以下での発電も可能となっており¹⁵⁾、さらなる性能の改善と安定性の向上に取り組んでいる。

3.2 固体高分子形燃料電池 (PEFC)

PEFC は80~100℃という比較的低い温度で発電ができ、起動が速く小型化できるというメリットがあるが、通常白金などの貴金属の触媒を使用する必要があるが、その触媒量の低減や、貴金属に置き換わる触媒材料の探索、ならびにイオン交換樹脂の耐久性の向上が課題となっている。これらに対して、上述の流動層造

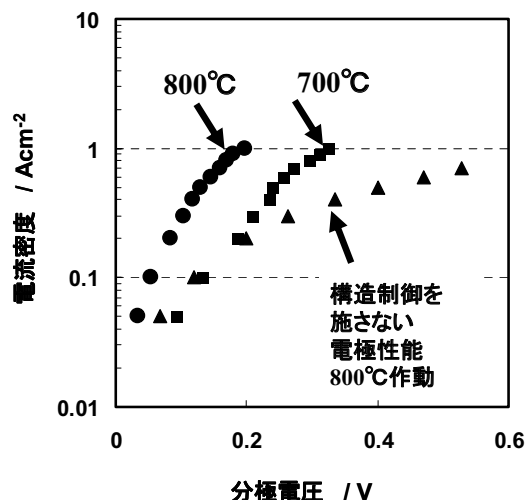


図13 SOFC 電極の粒子構造制御の有無による発電特性の違い

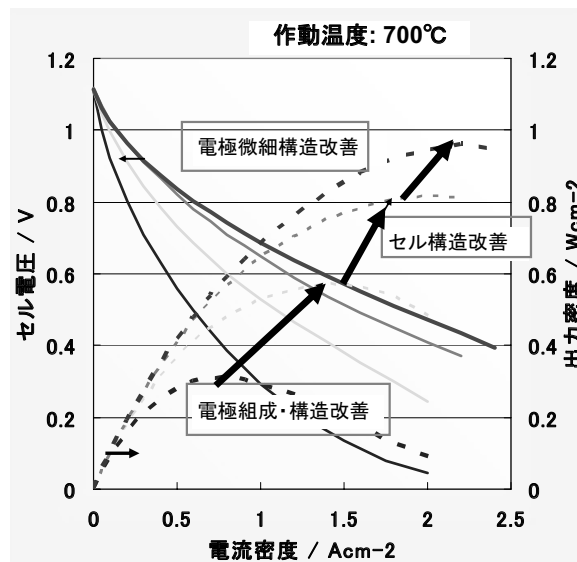


図14 SOFC のセル構造の最適化による出力密度の向上

粒装置アグロマスタを用いて、白金担持カーボンナノ粒子に高分子を被覆して電解質との親和性を改善しつつハンドリング性の向上を図ったり、上述の MCB 技術を用いてセパレータ製造用材料として数10µm の黒鉛粒子の表面にポリマー超微粒子を表面融合するなどの試みが行われている。

また最近、首都大学東京と大阪大学との共同研究により、この MCB 技術を用いて、PEFC の電極に使用する白金触媒をタングステン化合物などの安価な材料とコンポジット化することによって、白金の使用量を従来の 1/4 以下に低減することができることが明ら

かになった。これは、市販されている白金／炭素触媒とタングステンカーバイド（WC）粒子を MCB 処理することにより、白金触媒の微細分散が促進され、電気化学的に活性な白金表面積が増加したことによることが確認されている。

4. おわりに

このようにして、現在大きな注目を浴びている二次電池や燃料電池において粒子設計・加工技術、粉体処理技術は重要な役割を果たしている。本稿では、二次電池、燃料電池を対象を絞ったが、環境・エネルギー問題に関連して、太陽電池も重要なデバイスであり、その普及が進んでおり、この太陽電池材料製造プロセスにも粉碎、分級、混合などの様々な粉体プロセスが使用されている。そこでは特に、粒子径分布の制御や不純物混入の抑制が重要になっている。また最近では、色素増感型太陽電池などについてもナノ粒子を用いた材料の高機能化が図られ、上述のメカノフュージョンによる粒子複合化処理の効果が認められている¹⁶⁾。

これらの電池材料については元素や組成の材料研究が進歩し、新しい微細構造のアイデアや元素の組合せなどに対応した粉体プロセスの設計が要求されているが、さらに不純物混入の抑制や雰囲気制御などにも注意が必要となる。これらの電池材料について、今後そのさらなる性能向上を目指して粉体技術が大いに活用されることを期待している。

参考文献

- 1) 境哲男：粉体と工業，39, 7, 26-34 (2007).
- 2) 山田淳夫：セラミックス，44, 5, 387-391 (2009).
- 3) 森口勇，山田博俊：工業材料，57, 69-72 (2009).
- 4) 石川勝也：化学装置，48, 10, 64-68 (2006).
- 5) 村田利雄：39, 7, 26-34 (2007).
- 6) 門脇宗広，猪木雅裕，横山豊和，大石鮎太：第36回技術討論会（平成13年6月26, 27日，東京）・テキスト「電池の高性能化と粉体技術」，p.70 (2001).
- 7) 特開2009-16265.
- 8) 嘉数隆敬，矢田静那：第36回電気化学セミナー「電池材料開発の最先端」（1996.7.16-17），p.11.
- 9) 藤本宏之：セラミックス，43, 2, 92-95 (2008).
- 10) 吉永弘，和田仁，境哲男，宮村弘，栗山信宏，上原斎：DENKI KAGAKU，63, No.9, 847 (1993).
- 11) 吉永弘：工業材料，48, 11, 39-43 (2000).
- 12) 特開平9-213326.
- 13) 辻本広行，横山豊和：粉体工学会誌，33, 476-480 (1996).
- 14) Murata, K., T. Fukui, C. C. Huang, M. Naito, H. Abe, K. Nogi: *J. of Chemical Engineering of Japan*, 37, 4, 568-571 (2004).
- 15) Misono, T., K. Murata, T. Fukui, J. Chaichanawong, K. Sato, H. Abe, M. Naito: *J. of Power Sources*, 157, 754-757 (2006).
- 16) Chou, C. S., R. Y. Yang, M. H. Weng and C. H. Yeh: *Advanced Powder Technology*, 19, 541-558 (2008).

Captions

- Fig. 1 Typical production process of lithium ion battery
- Fig. 2 Example of powder processes of the materials for lithium ion battery
- Fig. 3 Comparison of mixing degree of various kinds of powder mixers and particle composing machines
- Fig. 4 Comparison of mixing/dispersion and particle composing states of nanocarbon particles with LiCoO₂ particles treated by conventional and MCB methods
- Fig. 5 Comparison of internal resistance of lithium ion battery treated by different addition methods of nanocarbon
- Fig. 6 Comparison of flowability of pastes treated by different addition methods of nanocarbon
- Fig. 7 Fundamental mechanism of Mechanofusion System (lower) and the structure of 3-D circulation type (upper)
- Fig. 8 Example of sphericalization of graphite particles by Mechanofusion treatment
- Fig. 9 Change of bulk density of a graphite powder by Mechanofusion treatment
- Fig. 10 Example of flaking of copper particles by Mechanofusion treatment
- Fig. 11 Effect of shape of copper particles added to negative electrode material (hydrogen absorbing alloy) on charged capacity of nickel hydride battery
- Fig. 12 Fundamental principle and structure of

SOFC

- Fig. 13 Example of particle composing of NiO (ave. particle size:1.8 μ m/by laser diffraction method) and YSZ (ave. particle size:80nm/BET equivalent dia.) for fuel electrode material of SOFC
- Fig. 14 Difference of power generation performance with and without particle structure control of SOFC electrode
- Fig. 15 Improvement of output power density by optimization of cell structure of SOFC