

二次電池用電極の原料粉体の製造と評価 Fabrication and Characterization of Lithium-ion Battery Electrode Base Powder

上原 賢
Ken UEHARA

住友大阪セメント株式会社 新規技術研究所
New Technology Research Laboratory, Sumitomo Osaka Cement Co.,Ltd.

Abstract

Expand in application of lithium ion battery for the renewable energy accumulation and the vehicle applications such as motorcar and electric train, scaling up of the battery capacities are widely studied. Well known for the high thermal stability and long life, and the use of iron for the raw material, which is inexhaustible metal resource, LiFePO_4 is the most suitable cathode material for the large size lithium ion batteries. Sumitomo Osaka Cement had started production and sales of LiFePO_4 as secondary battery cathode material since April, 2010. In this paper, the general information of the hydrothermal process used for the synthesis of LiFePO_4 and the following powder properties of the carbon coated LiFePO_4 and its electrode characteristics will be given.

1. はじめに

弊社では、2010年4月より二次電池用正極材料として、 LiFePO_4 の製造・販売を行っている。本稿では LiFePO_4 の合成法としての水熱法を概説するとともに、水熱合成後カーボンコート処理した LiFePO_4 の粉体物性および電極特性について述べる。

LiFePO_4 は、オリビン型の結晶構造をしており鉱物名は triphylite である。透明度の高いものは宝石として取引される。リチウムイオン電池以前には磁気構造¹⁾や結晶構造²⁾などの結晶学的な研究が行われていた。

1997年に Goodenough のグループにより、リチウムの脱離・挿入が電気化学的に繰り返し行えることが発表されて以来^{3),4)}、レアメタルフリーであること、無害であること、安全性が高いこと、サイクル特性が良いことから大型電池用の正極材として注目される材料となった。

表1に実用化されている正極材の種類と物性比較を示す。 LiFePO_4 は、3.4Vの放電電位と170mAh/gの理論容量があり、重量エネルギー密度は他の正極材に劣

らないが、真比重が小さいため体積エネルギー密度はコバルト・ニッケル系に劣り、スピネル Mn 系と同等である。電気伝導度は他の正極材に比べ3桁から5桁ほど低いことがわかる。

LiFePO_4 の実用化において最も重要な技術は、微粒子化とカーボンコートである。Goodenough らの初期の論文⁵⁾ですでに電極特性の向上には粒子を小さくする必要があることが述べられている。また、その後に発表された Armand らによるカーボンコートによる特性向上の報告^{6), 7)}が実用化に大きな役割を果たした。

2. 水熱法の優位性について

2.1 水熱法の特徴⁸⁾⁻¹²⁾

セラミックス粉末の微粒子化の手段として水熱法が適している。水熱法は、100℃を超える高温・高圧下の熱水を溶媒に用いる合成法であるが、地球上の多くの鉱物が水熱環境下で生成していると考えた鉱物学者らが人工的に鉱物を作るために発展させた合成法であ

表1 リチウムイオン電池正極材料比較

構造式	LiFePO ₄	LiCoO ₂	LiNiO ₂	LiMn ₂ O ₄
放電電位 (V vs.Li/Li ⁺)	3.4	3.8	3.7	4.0
実容量 (mAh/g) (理論容量)	155 (170)	140 (274)	160 (274)	110 (148)
真比重 (g/cc)	3.60	5.05	4.76	4.29
重量エネルギー密度 (Wh/kg)	530	530	590	440
体積エネルギー密度(Wh/L)	1900	2700	2800	1800
電気伝導度(S/cm)	~10 ⁻⁸	~10 ⁻³	~10 ⁻²	~10 ⁻⁵
金属生産量 (万t/y)	30,000	6.5	130	70
資源埋蔵量 (万t)	10 ⁸ <	700	6200	43,000
金属地金価格 (\$/kg)*	1**	45	10	2.2

*2008年末 レアメタル市場取引価格 **鉄粉国内市販価格

る。1905年にトリノ大学の Spezia が水熱法で人工水晶の合成に成功し¹³⁾、その後、水晶振動子としての応用が見出されてから盛んに研究され進歩した。

水熱法は、オートクレーブと呼ばれる耐圧密閉容器を用いるが、容器内で溶解析出反応が逐次的かつ連続的に起こり、出発原料から徐々に目的化合物が作られる。バッチ処理が基本であるが連続化も可能である。水熱法で工業的に生産されているものとして、人工水晶のほかにゼオライト、軽量気泡コンクリートなどがある。近年はナノ粒子やナノチューブの合成法としても注目されている。

水熱法の有効性は、溶媒として的高温・高圧下の水の性質による。高温・高圧下の水は、イオン積が大きく常温では溶けない物質を溶解し、高い反応速度を与えるなど、イオン反応の良好な反応場となる。また、高温の水は、誘電率が小さくなり有機物を溶解することが可能となる。そのため無機-有機の複合材料の合成にも適している。

水熱法の特徴として、

- 1) 低温・短時間で合成できる
 - 2) 粉末が直接合成できる
 - 3) 純度・結晶性の高い結晶が得られる
 - 4) 組成の均一性が高い
 - 5) 第3成分のドーピングが均一にできる
 - 6) 大きさ・形状の制御が可能である
 - 7) 雰囲気調整が容易にできる
 - 8) 原料の選択の巾が広い
- などがあげられる。

2.2 LiFePO₄への水熱法の適用

LiFePO₄の作製方法には主に固相法(焼成法)と水熱法がある。

固相法は、セラミックス粉末を作る方法として最も一般的に用いられているが、粉体同士の接触点におけるイオンの熱拡散が唯一の反応推進力であるため、高温・長時間を要し、均一な組成の生成物を得ることが難しい。また、生成物は一般に焼結塊状物となるために粉碎工程が必要であり、粉碎装置や粉碎媒体からの不純物の混入が避けられない。

一方、水熱法を用いれば、低温・短時間の反応で組成が均一な単結晶性の微粒子を容易に得ることができる。

水熱法によるLiFePO₄の合成は、筆者の知る限りでは1981年にロシア科学アカデミーのBelovらが2 mmの単結晶粒子を合成したとする報告が最初と思われる¹⁴⁾。

リチウムイオン電池の電極特性の報告は、Whittinghamのグループによる2001年の論文が最初である¹⁵⁾。それによると、鉄は全て二価で、平均粒径が3 μm、スクロースの熱分解によるカーボンコートを施し100mAh/gの容量を示し、カーボンコートを最適化すれば性能は良くなるとしている。

水熱法の作製フローの一例を図1に示す。

まず、Li源・Fe源・P源をオートクレーブに仕込み、140~250℃の水熱条件下で反応させると数分から数時間でLiFePO₄が生成する。オートクレーブから取り出した後、不純物として含まれる可溶性塩をろ過・洗浄し、純粋なLiFePO₄とする。

次いでカーボン源を混合しこれを熱処理することで

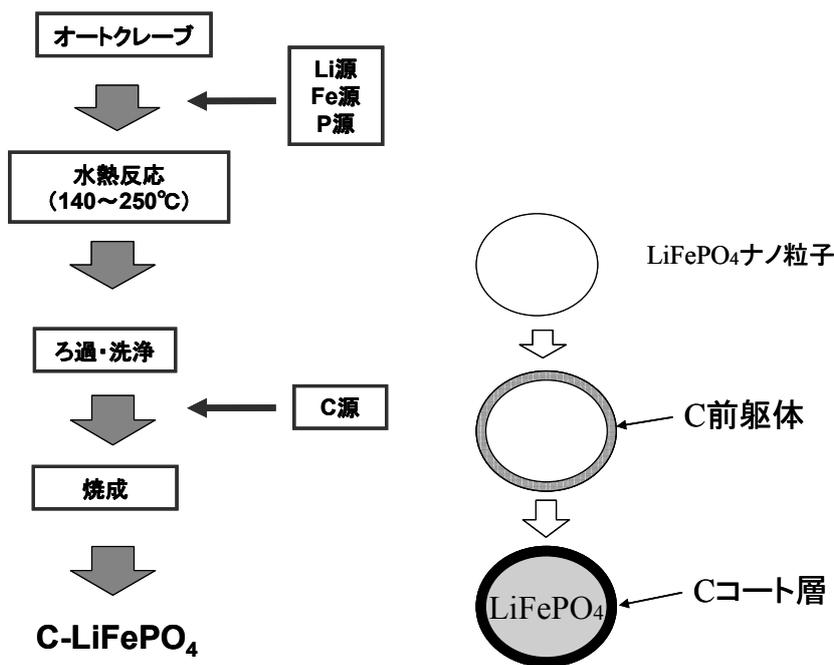


図1 微粒子 LiFePO₄作製方法

カーボンコート LiFePO₄ (以下、C-LiFePO₄と表す。)を得る。

LiFePO₄の大きさ・形状は、電極特性に大いに影響を与えるが、水熱反応時の温度・時間・濃度・pH・圧力・原料の種類およびそれに含まれる不純物などにより著しく変化する。水熱法は、操作パラメータが多く、オートクレーブ内の液相反応は複雑であるため、最適条件の決定には長い時間と経験を要する。しかしながら、パラメータを細かく操作することで、用途・目的に適った材料に作り上げることが可能であり、広範な分野に用いられそれぞれで異なる特性が求められる電池材料の製造には適している。

LiFePO₄の水熱法にはそのほか次のような利点が考えられる。

1) 使用原料の選択性

水熱法は、Li源・Fe源、P源ともに多くの選択肢がありその中から最適なものを選ぶことができる。これは、目的物以外の成分は可溶性塩などの形で洗浄・除去することが可能だからである。

一方、固相法は、目的物以外の成分は焼成時に分解・揮発するものでなければならないため、使える原料に限られる。特に鉄原料は、リン酸鉄・炭酸鉄などの無機鉄塩の一部と、シュウ酸鉄・酢酸鉄・乳酸鉄などの有機鉄塩に限られ、純度・価格・生産量を考えると使える原料は多くない。

2) 生成物の純度・均一性・形態

水熱法では原料はすべて一旦水に溶解し、熱力学的に安定な LiFePO₄のみが選択的に再析出する。そのため純度が高く、組成が均一なものを得られる。

また、密閉容器内の反応であることから、原料および生成物の酸化を防止することが容易で、三価鉄の生成が少ない高純度な LiFePO₄が得られる。

また、導電性や電極特性を改善するために第3成分をドーピングすることが良く行われるが、水熱法を用いれば均一なドーピングが可能である。

生成物は、単結晶性の分散微粒子で、共存するアニオンや添加剤で大きさ・形状が変化する。したがって、特定の形態をもった粒子を合成することも可能である。粒子の分散性が良いため個々の粒子表面に均一なカーボンコートを施すことが可能である。これによる特性向上の効果は非常に大きい。

3) 合成時間・電力消費量

固相法は、仮焼成・本焼成を合わせて少なくとも十数時間以上の高温焼成が必要である。それに対し水熱法は、高くても250℃程度の温度で且つ数時間以内の短時間で目的物が得られる。また、カーボンコートの熱処理時間は、固相法の焼成時間に比べて極めて短い。

4) 不純物混入の危険性

工程のほとんどは密閉系であり、低温のため樹脂素

材を使用できる箇所が多い。また、粉碎工程がない。したがって、環境や装置からの不純物の混入リスクは小さいといえる。

3. 粉体物性と電極特性

3.1 高容量化に向けた粒子設計と粉体物性

LiFePO₄の高性能化には、微粒子化によるLiイオンの拡散経路の短縮および反応界面の拡大と、導電性コートによる電子導電性の付与が重要である。しかしながら、粒子が細かくなりすぎると結晶性の低下や表面酸化による性能低下が懸念される。また、電極を塗工する際の溶剤およびバインダーの所要量が増えるため、塗工膜の仕上がりや電極容量の低下が問題になる。

そこで筆者は、LiFePO₄の作製あたり粒子設計を次のように考えた。

- 1) 一次粒子径は50~200nmの範囲
- 2) カーボンコートを粒子全体に薄く均一に施し連続的な導電パスを形成する
- 3) 二次粒子は数 μm ~数十 μm の真球状で電極合材のスラリー化が容易で塗工しやすい

この粒子設計に基づいて作製したLiFePO₄粒子とその粉体物性を図2(1)~(3)及び表2に示す。

50~300 μm の一次粒子が数 μm の球状二次粒子を形成している。一次粒子は約2nmのカーボンで連続的に被覆され、これにより電気伝導率は、 10^{-8}S/cm 以下から 10^{-2}S/cm 以上まで改善されている。このときのカーボン量は少なく、LiFePO₄に対して約1重量%である。

3.2 電極特性

3.2.1 ハーフセル充放電試験

2016型コインセルを用いてC-LiFePO₄の電極性能を評価した。充放電曲線を図3に示す^{16), 17)}。分極が小さく平坦部が長い理想的な放電曲線を描いている。0.1C放電時の容量は、160mAh/gと理論容量の94%以上を示しており、3C放電時においても140mAh/gと0.1C時の87%以上の容量を維持している。

3.2.2 3Ahラミネートフルセルの電池特性^{18), 19)}

3Ahラミネートフルセルを作製して3000サイクルまで充放電試験を行った。充放電曲線を図4に、サイクル特性を図5に示す。長期サイクルにわたり内部抵

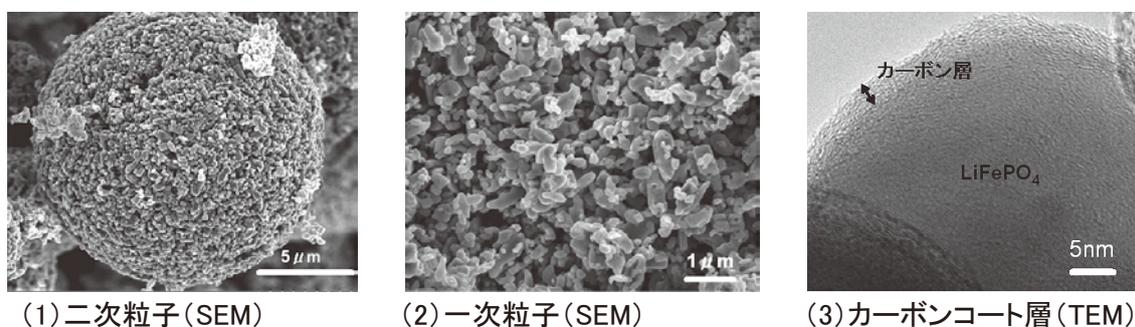
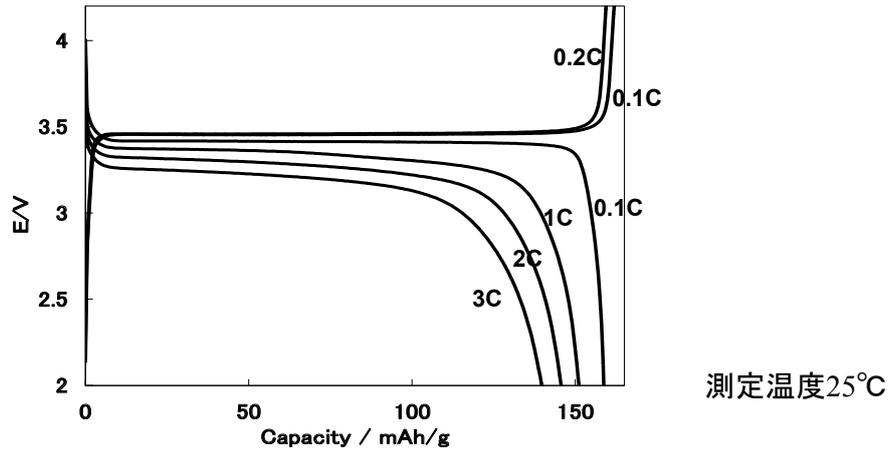


図2 LiFePO₄粒子の電子顕微鏡写真

一次粒子径(SEM)	50-300nm
二次粒子径(レーザー回折散乱法)	D10=1-2 μm , D50=5-10 μm , D90=20-25 μm
結晶子径(Scherrer式)	100-110nm
比表面積(BET法)	8-10m ² /g
かさ密度	0.7-0.8g/cm ³
タップ密度	1.0-1.1g/cm ³
カーボンコート量(燃焼-IR吸収法)	0.9-1.0wt%
電気伝導度(四探針法)	>1.25 $\times 10^{-2}\text{S/cm}$

表2 LiFePO₄粒子の粉体物性



正極配合 : C-LiFePO₄:導電剤:バインダ =90:5:5
 正極厚 (片面) : 60 μm (集電体含まず)
 正極密度 : 2.0

図3 LiFePO₄充放電曲線

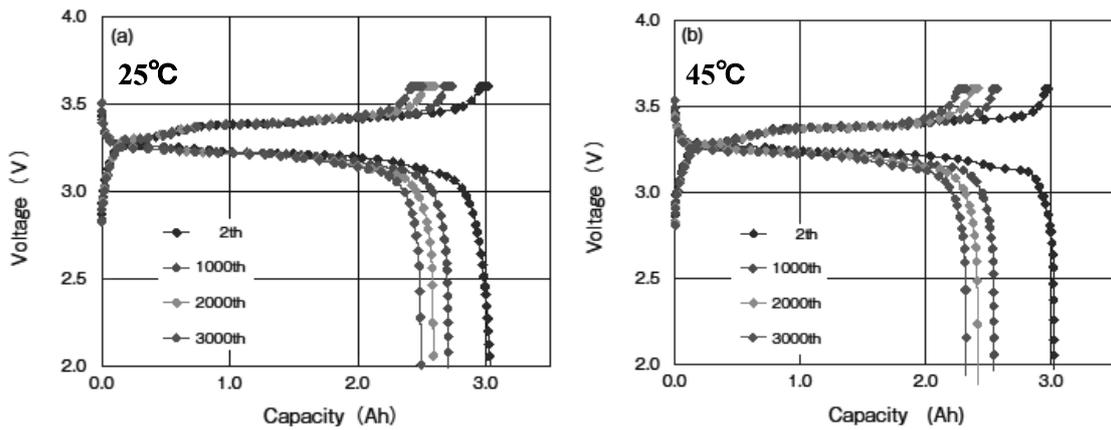


図4 3Ah ラミネートフルセル充放電曲線

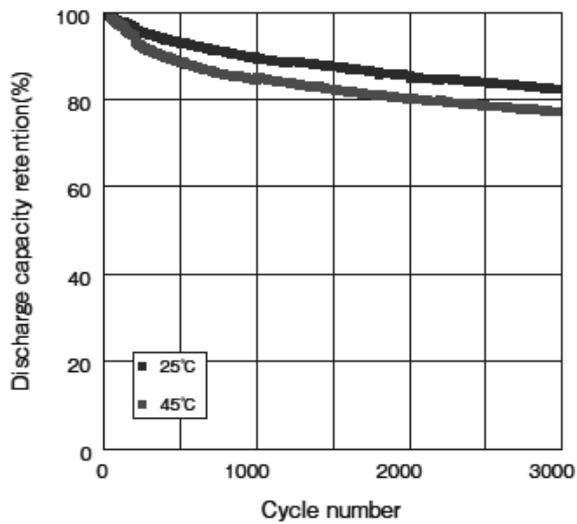


図5 3Ah ラミネートフルセル サイクル特性

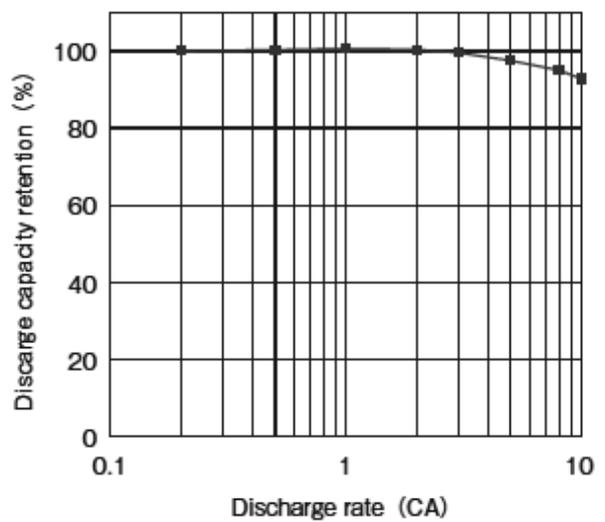


図6 3Ah ラミネートフルセル レート特性

抗の上昇はほとんどなく、3000サイクル後の容量維持率は、25℃では約82%、45℃では約77%と高い維持率を示している。また、このセルの負荷特性を図6に示す。10Cの高レートにおいても92%の容量を維持している。

このような電池としての良好な特性は、LiFePO₄の粒径が適度に小さく、純度および結晶性が高いこと、ならびに、カーボンコートによる導電性の付与が適切であることによりもたらされる。

4. おわりに

リチウムイオン電池は、大型化により、自動車・電車などの移動体用や再生可能エネルギーの蓄電用など、新たな用途展開が図られている。LiFePO₄は、無尽蔵の金属資源である鉄を原料とし、熱安定性が高く長寿命なことから、大型リチウムイオン電池の正極材として最も相応しい材料である。

今後、リチウムイオン電池の利用分野は急速に拡大することが見込まれ、材料に求められる機能や特性は、益々高度になってくることが予測される。水熱法の条件設定の多様性や優れた量産性は、正極材、なかでもLiFePO₄の合成法に適しており、より高度な要求にも十分応えられるものと考えている。

参考文献

- 1) R. P. Santro *et al.*, *Acta Cryst.*, **22**, 344 (1967).
- 2) O. V. Yachovich *et al.*, *Sov. Phys. Dokl.*, **22**, 347 (1977).
- 3) A. K. Padhi *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1188 (1997).
- 4) A. K. Padhi *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1609 (1997).
- 5) J. B. Goodenough *et al.*, *DENKI KAGAKU*, **66**, 1173 (1998).
- 6) N. Ravet *et al.*, Abstract127, The Electrochemical

Society and The Electrochemical Society of Japan Meeting Abstracts, Vol. 99-2, Honolulu, HI, Oct 17-22, 1999.

- 7) N. Ravet *et al.*, *J. of Power Source*, **97-98**, 503, (2001).
- 8) 小泉光恵, 化学と工業, **19**, 168 (1966).
- 9) 大原儀作, 窯業協会誌, **77**, (4), 111, (1969).
- 10) 平野真一, 宗宮重行, セラミックス, **6**, 822(1971).
- 11) 平野真一, セラミックス, **8**, 664 (1973).
- 12) 宗宮重行, 材料化学, **13**, 55 (1976).
- 13) G. Spezia, *Atti. Accad. Sci. Torino*, **40**, 254 (1905).
- 14) N. V. Belov *et al.*, *Mineral. J.*, **3**, 56 (1981) (In Russian).
- 15) S. Yang *et al.*, *Electrochem. Commn.*, **3**, 505 (2001)
- 16) 中野雅嗣ほか, マテリアルインテグレーション, **23**, 36 (2010).
- 17) 斉藤光正, リチウムイオン電池技術 材料・製造技術と安全性評価, 114, サイエンス&テクノロジー (2010).
- 18) 鈴木智統ほか, FBテクニカルニュース, **65**, 28 (2009).
- 19) 阿部英俊ほか, FBテクニカルニュース, **64**, 27 (2008).

Captions

- Fig. 1 Fabrication method of LiFePO₄ fine particle
 Fig. 2 SEM and TEM images of LiFePO₄ particle
 Fig. 3 The charge-discharge curves of LiFePO₄
 Fig. 4 The charge-discharge cycles in Carbon/LiFePO₄ 3Ah laminate cells
 Fig. 5 Discharge capacity retention for Carbon/LiFePO₄ 3Ah laminate cell
 Fig. 6 Discharge rate capability for Carbon/LiFePO₄ 3Ah laminate cell
 Table 1 Comparison of Lithium-ion battery cathode materials
 Table 2 Particle properties of LiFePO₄