

リチウムイオン電池用正極材料 コバルト酸リチウム 開発の流れと今後の方向性

The History of Development and Future Trend of Lithium Cobalt Oxide for Lithium Ion Battery

山崎 信幸

Nobuyuki YAMAZAKI

1 はじめに

1.1 コバルト酸リチウム この10年の大きな流れ

1980年に水島らによりコバルト酸リチウム(LiCoO_2)がリチウムイオン二次電池(後に命名)の正極活物質として有用であるとの報告¹⁾がなされて以来、リチウム系複合酸化物に関する研究が活発に進められ、これまでにコバルト酸リチウム系、ニッケル酸リチウム系、マンガン酸リチウム系などの化合物について多くの提案がなされている。これらの化合物の中では、特にコバルト酸リチウムは合成が比較的容易で取り扱いやすいことや、作動電圧が高く、優れたサイクル寿命を示す等電池諸特性が良好な点が認められ、早くから正極活物質として検討されて来た。しかし、当初、原料のコバルトは稀少金属で大変高価なことを理由に、直ぐにでもより安価な原料を素材とするニッケル酸リチウム系やマンガン酸リチウム系の正極材料に移行することが予想されていた。ところが技術開発が思うように行かず、総合的な材料特性としては一進一退を繰り返す状況であった。一方、コバルト酸リチウムにおいては実用化された以降もコバルトの金属材料価格が大幅に乱高下し、その度に脱コバルト新規材料開発へのアクセルとブレーキが繰り返されてきた歴史であった。さらに、量産に際しては法的規制の問題もあった。即ち、コバルト酸リチウムは「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)」における新規化学物質に該当するものと考えられた。従ってその取扱量が規制されるわけである。この問題も現在では指定化学物質(二酸化コバルトリチウム No.1-1219)の位置付けで解決されている。

1991年にリチウムイオン二次電池がソニー株式会社から発売されて以来、現在に至るまで今だにコバルト酸リチウムが正極材料の主流の位置付けにある。本章ではコバルト酸リチウムについてこの10年余りの時代背景と開発の流れを追い、また、今後の方向性を探る。

1.2 コバルト価格の変動

リチウムイオン二次電池用途のコバルト酸リチウムは工業的には主に酸化コバルトと炭酸リチウムを原料として作られている。このうち特にコバルト原料はコバルト酸リチウムの価格の7~8割を占めることになる。従ってコバルトメタルの大幅な価格変動はそのままコバルト酸リチウムの価格に影響し、更には脱コバルトへの起動力を左右することにも繋がったと思われる。図1に1990年以降のコバルト地金価格推移を示す。リチウムイオン電池の生産が始まった1992年から量産安定期に入った1999年の間は大きな価格変動があったことがわかる。なお、その後2000年以降は比較的低位安定傾向にあり、2002年にはここ10年来の低価格で推移している現状である。この価格低下が現在でもなおコバルト酸リチウムが主流である理由の一端であると言える。

2 コバルト酸リチウムの構造と特徴

2.1 コバルト酸リチウムの結晶構造

コバルト酸リチウムに代表される LiCoO_2 型層状岩塩構造は、リチウムと中心遷移金属(コバルト)がそれぞれ(111)酸素層間に並んだ単独層を形成し、これが交互に積層することによって六方晶の超格子を構成して

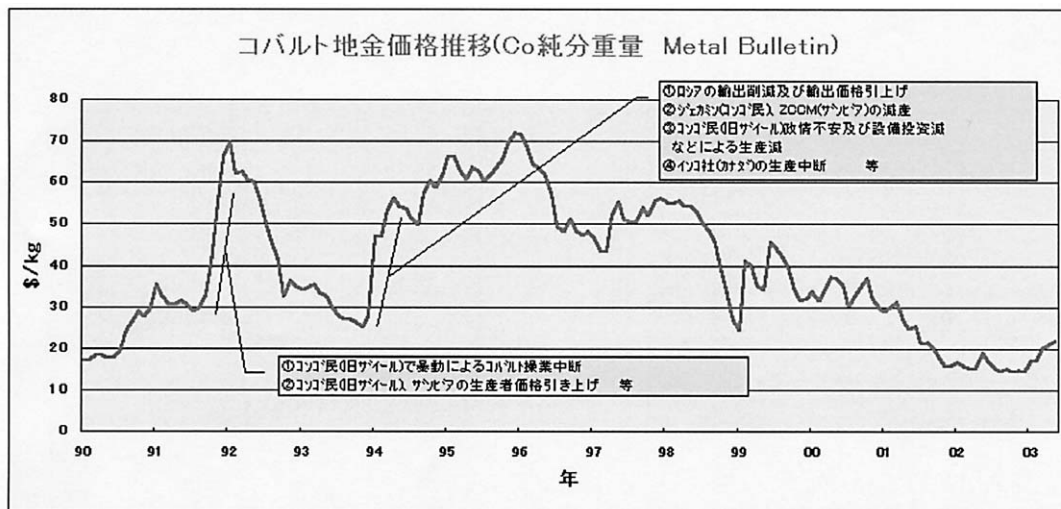


図1 コバルト地金価格推移

出典:金属鉱業事業団

いる²⁾³⁾⁴⁾(図2 図中 A はアルカリ金属, M は遷移金属, O は酸素)。この層間より電氣的に(または化学的にも)リチウムを脱離・挿入させることができる。

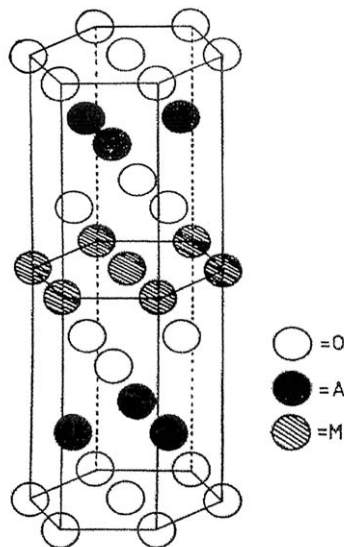


図2 - NaFeO₂ 型層状岩塩構造

2.2 コバルト酸リチウムの電気化学的特徴

リチウムイオン電池の充放電反応は以下のように示される。



LiCoO₂ の電気化学的に計算される理論容量は 274 mAh/g であるが、実効容量は約半分の 150 mAh/g 前後である。これは充電により約半分のリチウムイオンを脱離させると (x = 0.5), 結晶構造的に六方晶から単斜晶への相転移が起こることによるためであると考えられている⁵⁾(図3)。さらに、Ohzuku 等⁶⁾ は x < 0.25 において六方晶と単斜相の共存領域が、また、x > 0.75 で 2 種類

の六方晶が共存することを提案している。このようなことで LiCoO₂ の実効容量をより上げようとする活物質の不可逆容量が増大する傾向になる。また、最近では分子動力学 (MD) 法を用いた計算化学での解析結果も報告されている⁷⁾。図4は、LiCoO₂ ユニットセルから Li を脱離させた場合の構造変化を計算化学によって模式的にあらわしたものである。Li 脱離が進むと酸素層間は拡大し、半分以上の脱離により構造が壊れて行く様子が良くわかる。このようなことで、x = 0.5 での単斜相への相転移の効果を軽減することが、より実効容量の大きいコバルト系正極材料を得るための指針でもある。そのためにはコバルトの一部をニッケルで置換することやアルミニウム、マグネシウム、マンガン、その他多くの元素をドーピングさせることにより構造の安定化を図り、強いては電池特性を向上させようとする多くの試みがなされている⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾。

3 コバルト酸リチウムの開発と工業生産の経緯

3.1 合成方法の経緯

リチウムイオン二次電池の開発初期には各種の合成法が提案されている(表1)。表1に見る様にコバルト酸リチウムはコバルト化合物とリチウム化合物を原料として加熱合成させることにより得られることがわかる。コバルト化合物として、初期には炭酸コバルトが使われていたものと推測する。その後本格的な生産に入り、コバルト化合物としては現在のところ供給と品質の安定性やハンドリングのし易さ等の理由から酸化コバルト (Co₃O₄) が、リチウム化合物としては炭酸リチウム (Li₂CO₃) が主に使われるようになった。表2に主なコバルト化合物と炭酸リチウムとの合成反応における特徴を示すが、反応副生物が少ない Co₃O₄ が有利であることがわかる。

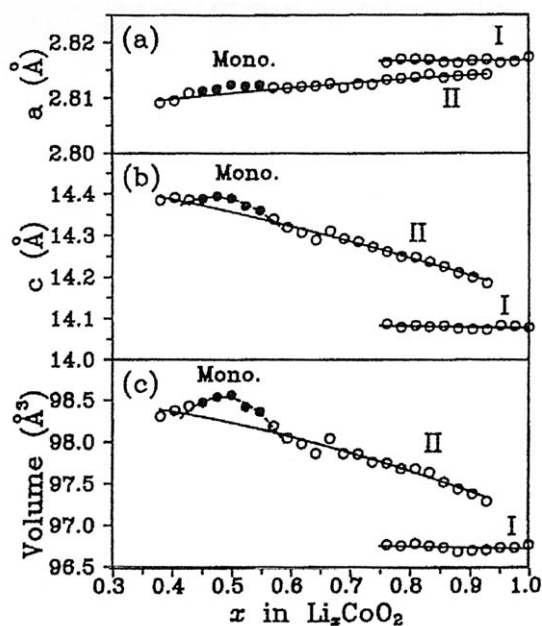


図3 リチウム脱離による相変化
(a)格子定数, (b)格子定数, (c)格子体積

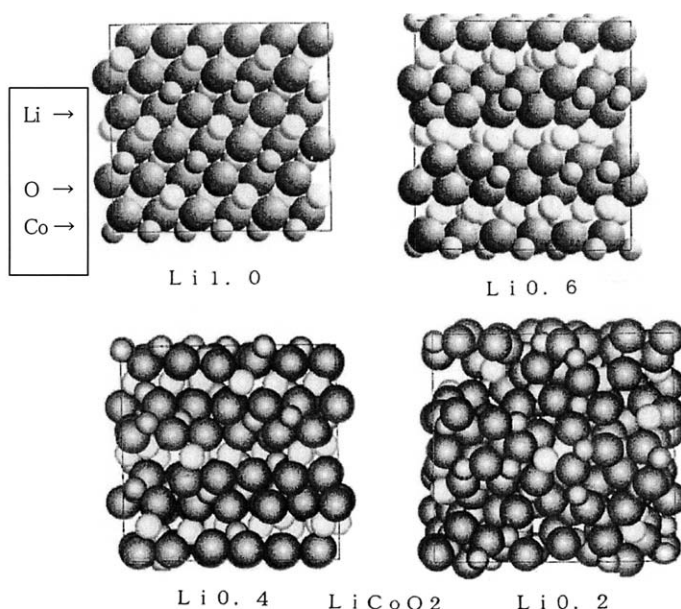


図4 Li 離脱模式的構造変化 (Li_xCoO_2)

表1 コバルト酸リチウム合成方法の例

文献	合成法
1) 1980年, Mizushimaら	炭酸リチウムと炭酸コバルトの混合ペレットを仮焼の後, 空气中 900 , 20 Hr 熱処理。分析の結果, 組成は $\text{Li}_{0.99}\text{Co}_{1.01}\text{O}_2$ と推定。
11) 1989年, J. Molendaら	化学量論量の炭酸リチウムと酸化コバルトを混合後, 加圧して $0.8\text{ cm} \times 0.1\text{ cm}$ のペレットとする。1170 K, 4 日間加熱。
5) 1992年, J. N. Reimerら	化学量論の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と CoCO_3 を空气中, 850
12) 1992年, R. J. Gummowら	低温 (400) 合成品 (LT- LiCoO_2) は結晶性が低く, 高温 (900) 合成品に比べて電解液に対してより安定である。
6) 1994年, T. Ohzukuら	化学量論量の Li_2CO_3 と CoCO_3 を空气中 650 , 12 Hr 仮焼後, 850 , 24 Hr 熱処理。
14) 1996年, R. Guptaら	Li_2CO_3 と Co_3O_4 を空气中 550 , 5 Hr 仮焼後, 850 , 24 Hr 熱処理。

表2 主なコバルト化合物と炭酸リチウムとの合成反応における特徴

	Co含量 (%)	LiCoO ₂ 1 kg 合成の必要量 (g)		LiCoO ₂ 1 kg 合成の反応副生成物 (g)		保存安定性
		Co塩	Li ₂ CO ₃	CO ₂	H ₂ O	
酸化コバルト	73	820	380	225	-	○
炭酸コバルト	49	1220	380	675	-	×
水酸化コバルト	63	950	380	225	180	

3.2 工業的製造プロセスとこの10年の流れ

工業的な製造プロセスの1例を図5に示す。ここではこの10年の流れを見るに当たり、原料の品質及び金属不純物の低減にポイントを絞って概説する。

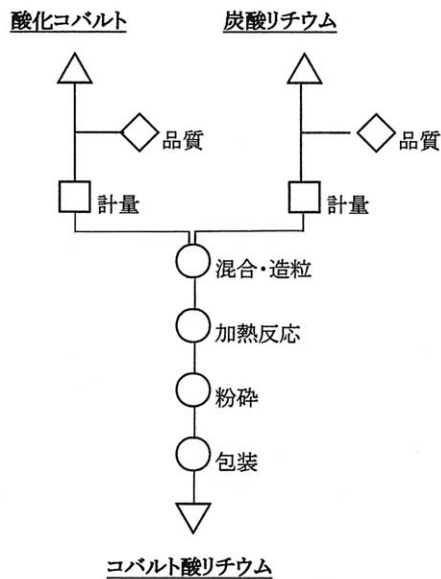


図5 コバルト酸リチウム製造プロセスの1例

3.2.1 原料の品質

酸化コバルト原料の粉体物性及び不純物特性は、合成されるコバルト酸リチウムの性状や電気化学的性能に大

きく影響する。粉体物性として重要な因子は粒子の形、大きさ、粒度分布や結晶性等である。1例として図6に粒子の大きさの異なる2種類の酸化コバルトと炭酸リチウムの混合物を熱分析した結果を示す。これから加熱反応の進行に伴う重量減少をもとに推算したそれぞれの反応率は大きく異なり、粒子の大きさの違いが加熱反応速度に影響を与えていることがわかる。更に、これらの因子は合成されるコバルト酸リチウムの粒子の形、大きさ、粒度分布や結晶性等にも影響を与えるものである(図7)。最近では粉体物性の異なる多種多様の酸化コバルトが手に入るようになったが、開発当時は顔料用酸化コバルトを代用するか又は、独自に沈殿生成させ熱処理を施した酸化コバルトを原料として使用した。また、不純物に関しては、一般に開発の当初はよくあることであるが、この材料も高純度、低不純物であることが必要であるかのように言われていた。しかし、果たして非常に高純度である必要があるかどうかは現在でもわからないことが多い状況である。概念的には、永年の実績から見ると許容できる不純物イオンの量は非金属系イオンで概ね数百ppm以下、金属系イオンで概ね数十ppm以下が必要ではないかと考えられる。しかし逆に、異種金属を始め添加物を加えて性能を上げることも検討されており、相応の電池系での最適化が必要なのではないかと考える。

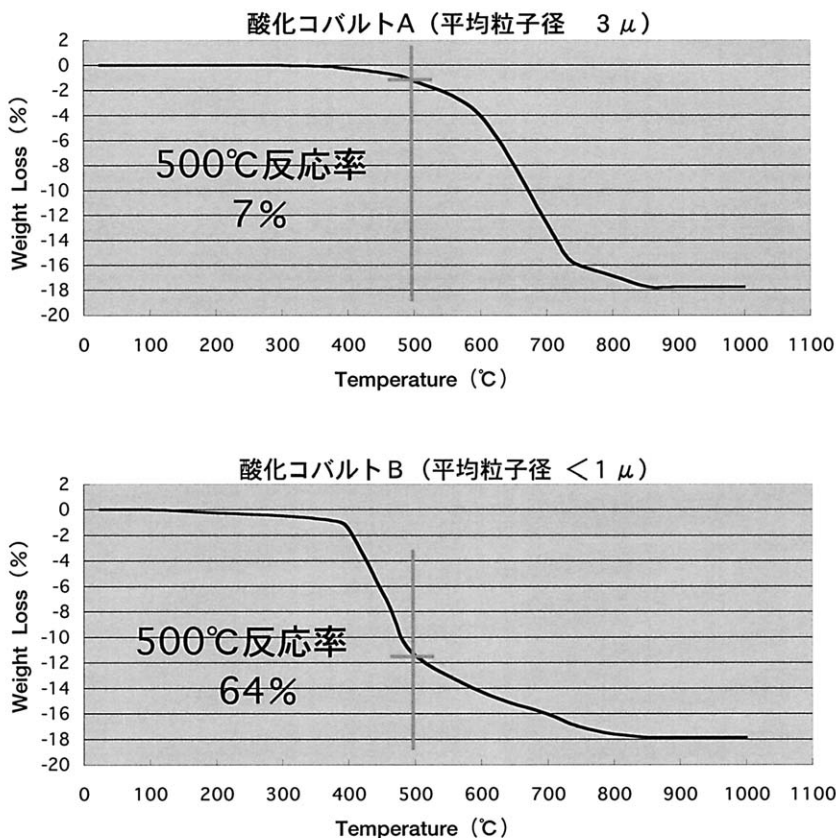


図6 酸化コバルトと炭酸リチウム混合物の熱分析結果

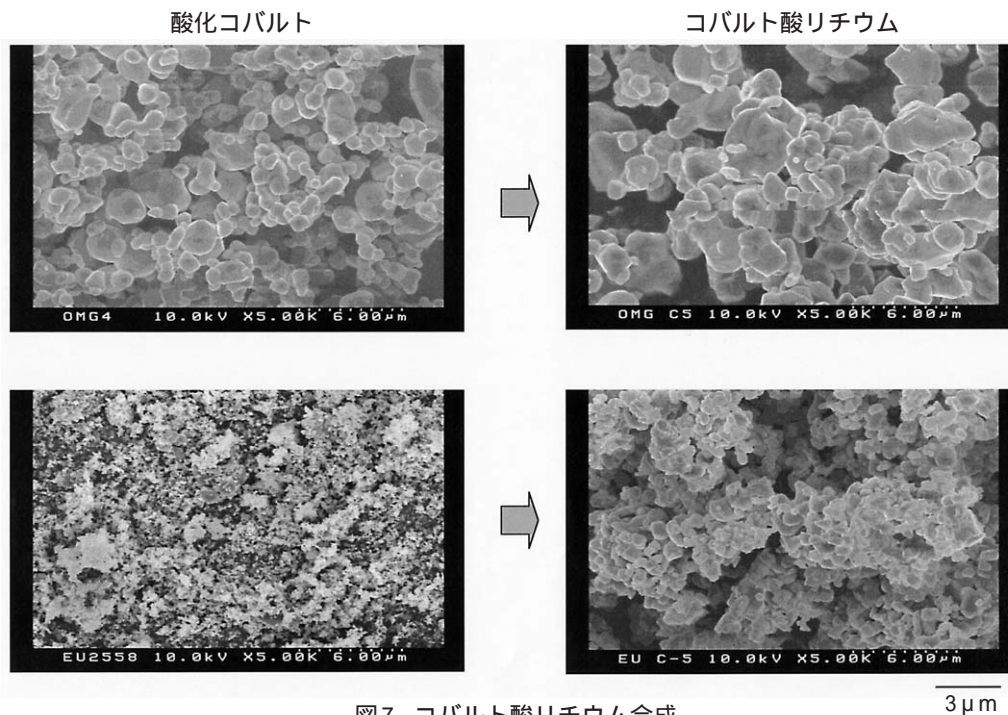


図7 コバルト酸リチウム合成

3.2.2 金属不純物の低減

金属不純物は極力少ないことが肝要である。従って原料からの混入や製造設備からの混入には細心の注意を払わなければならない。原料の酸化コバルト及びコバルト酸リチウムの製造設備では金属系材質を多用しており、工程からの金属の磨耗による混入が電池の内部ショートの原因になり得る。特にコバルト酸リチウムは硬度が高く、粉碎機や輸送機を磨耗させる可能性が強い。マイクロビッカース法で押し込み硬さを測定した結果をモース硬度との関連図¹³⁾に照らし合わせて推定したコバルト酸リチウムの硬度はモース硬度で6～8に相当する(図8)。石英(硬度7)に匹敵する硬さである。従って製造設備には金属磨耗対策を施すことが重要である。現在では18650型で2000mAh以上の電池系が主流と成っており、開発初期の2倍以上の高容量化が進んでいる。電池の品質を確保するためには、高容量化が進むほど金属不純物の量を低減する必要がある。

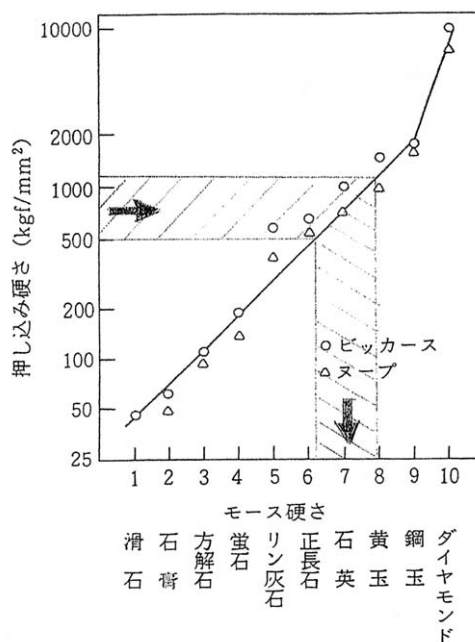


図8 コバルト酸リチウムの硬度 (モース硬度と押し込み硬さとの関連図¹³⁾から推定)

4 コバルト系正極 今後の方向性

4.1 高性能化を目指した方策

リチウムイオン二次電池の更なる高容量化をキーワードとした場合、付随する品質の多くはトレードオフの関係に有る。従って、高容量化するための技術と共に安全性、サイクル特性やレート特性等を向上させる技術が必要となってくる。以下に今後有効と思われる技術の一端を簡単にまとめた。ただ、現在に至るまで色々な技術が

報告されているが実用に供されているものはまだ少ないと推測している。

4.1.1 他元素添加

リチウムイオンの吸蔵放出に伴う結晶格子の変化を軽減し、サイクル特性や安定性等を改善する目的でコバルトサイトを他元素(Ni, B, Al, ..他)で置換する方法^{16) 17) 18) 19)}、または、コスト改善を目的としたFe置換する方法²⁰⁾等多くの報告がなされている。

4.1.2 表面被覆 他

導電性を改善するための導電材による表面被覆²¹⁾や、高容量化に向けた充填性改良のための粒度分布の適正化²²⁾、または、金属酸化物により表面被覆を施すことによる負荷特性やサイクル特性の改善²³⁾等多くの報告がある。

5 おわりに

リチウムイオン二次電池用正極活物質のコバルト酸リチウムについて10年を振り返りながら技術変化の一端を述べてきた。負極材料に比べて、正極材料によるリチウムイオン二次電池の容量アップはそれほど進んでいないと言われている。大きな理由はLiCoO₂の置き換えとなるバランスの良い材料が見当たらないことである。この10年で最も変化したことを敢えて言うならば、皮肉にも、今だにコバルト酸リチウムが主流である、ということである。即ち、開発初期の段階で1~2年の内には直ぐニッケル系又はマンガン系に変わると言われていたものであったのに反し、今や10年以上の実績と近未来でもコバルト系の有用性が言われている状況である。

なお、本解説は「二次電池材料この10年と今後」監修：吉野彰(シーエムシー出版)(2003年5月30日発行)の第3章に掲載された内容を一部技報用に手直したものである。

文 献

- 1) K. Mizushima *et al.*, *Mater. Res. Bull.*, 15, 783(1980)
- 2) C. Delmas *et al.*, *Rev. Chim. Miner.*, 19, 343(1982)
- 3) J. P. Kemp *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2, 9653



著 者

氏名 山崎 信幸

Nobuyuki YAMAZAKI

所属 有機事業本部

有機研究部

- (1990)
- 4) 芳尾真幸 ほか, リチウムイオン二次電池, 日刊工業新聞社, p.32(1996)
- 5) J. N. Reimers *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 2091(1992)
- 6) T. Ohzuku *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 141, 2972(1994)
- 7) 鈴木 研 ほか, 第39回電池討論会講演要旨集, 3C08, 307(1998)
- 8) J. N. Reimers *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 2752(1993)
- 9) 鹿野昌弘 ほか, 大阪工業技術研究所季報, 46, 96(1995)
- 11) リチウム電池電力貯蔵技術研究組合, 第1回研究報告会資料
- 11) J. Molenda *et al.*, *Solid State Ionics*, 36, 53(1989)
- 12) R. J. Gummow *et al.*, *Mat. Res. Bull.*, 27, 327(1992)
- 13) 兵頭申一 ほか: 材料の物性, 朝倉書店, p.152(1982)
- 14) R. Gupta *et al.*, *J. Solid State Chem.*, 121, 483(1996)
- 15) 新田芳明, 最先端電池技術 - 2001, 103(2001)
- 16) H. Tsukamoto *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 3164(1997)
- 17) S. Levasseur *et al.*, *Solid State Ionics*, 128, 11(2000)
- 18) 小槻 勉 ほか, 第35回電池討論会講演要旨集, 2C01, 129(1994)
- 19) 三島洋光 ほか, 第35回電池討論会講演要旨集, 3C06, 175(1994)
- 20) 田淵光春 ほか, 第40回電池討論会講演要旨集, 1C02, 231(1999)
- 21) 門脇宗広 ほか, 第42回電池討論会講演要旨集, 1A01, 86(2001)
- 22) Y. Sato *et al.*, *Electrochemistry*, 69, 603(2001)
- 23) Z. Wang *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 149, 466(2002)