

リチウムイオン電池用ニッケル系正極材料

Nickel-Based Cathode Materials for Lithium-ion Batteries

1. はじめに

リチウムイオン二次電池は、1990年代の実用化以降、携帯電話やノートブック PC などのモバイル機器の電源として日常生活に無くてはならない存在となっている。主にパワーツール用電源に使用される円筒 18650 型の電池容量は、発売当初の 1.0 Ah から現在は 3.0 Ah 以上にまで高容量化している。これは、正負極材料や電解液、セパレータなどの改善により達成されたものである。このようなりチウムイオン二次電池を更に高容量が必要な電気自動車 (Electric Vehicle/EV) や電力貯蔵システム (Energy Storage System/ESS) などの電源として使用するに当たり、正極材の更なる高容量化が主な課題となっている。

正極材料には、コバルト酸リチウム (LCO) やニッケル・コバルト・マンガン酸リチウム (NCM/3 元系) などが主に使用されてきたが、近年、高容量化の観点から、Ni 配合比率の高い NCM やニッケル・コバルト・アルミニウム酸リチウム (NCA) が注目されている。

JFE ミネラルは、高容量・高安全性・高サイクル特性を特徴とする NCA 系主力製品 503LP を電動工具や掃除機などのパワーツール、デジカメ、無人飛行機などの幅広い分野に供給し、これらの高性能化に貢献してきた。また、近年の更なる高容量化のニーズに応えるため、Ni 配合比率を高めた NCA 正極材の開発にも注力している。

2. 503LP の電池性能

図 1 に対極にリチウム金属、電解液に 1M-LiPF₆/EC+DMC を使用して組み立てた簡易型電池セルを用いて、25°C 雰囲気下で測定した 503LP の充放電特性を示す。充電特性は 0.1 C、4.3 V-CCCV の条件で、放電特性は 0.1 C、3.0 Vcut-off の条件で測定した。放電容量は 188 mAh/g、充放電効率は 89.2% で、LCO や NCM111 (LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂) などと比較して高容量であることが本製品の特徴である。

寿命性能であるサイクル特性および安全性を評価するために試作した積層ラミネート型電池の仕様を表 1 に示す。正極材には 503LP を使用し、その他部材には一般的な材料を使用した。体積エネルギー密度は 370 Wh/L である。

図 2 にサイクル特性評価結果を示す。サイクル特性は、電圧 4.2 V~2.75 V、電流 1 C、室温の測定条件で評価した。

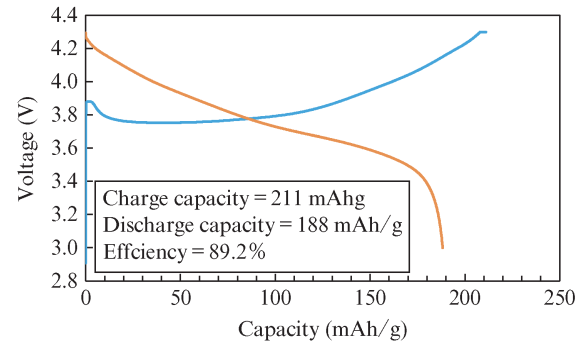


図 1 503LP の充放電特性

Fig. 1 Charge and discharge properties of 503LP

表 1 試作電池の仕様

Table 1 Specification of prototype cell

Cell	Packaging	Aluminum laminated type
	Size	124 × 72 × 2.3 mm
	Volume	20.5 cm ³
Cathode	Product name	503LP
	Compound ratio	Cathode: C: PVDF = 95: 2: 3
	Current collector	Aluminum (15 μm)
Anode	Product	MCMB graphite
	Compound ratio	Anode: C: PVDF = 92.5: 0.5: 7
	Current collector	Copper (10 μm)
Separator	Celgard 2325 (25 μm)	
Electrolyte	1M LiPF ₆ /PC + EC + DEC	
Battery capacity	2.1 Ah	

200 サイクル以降は平坦なカーブとなっており、高いサイクル特性を示している。500 サイクルの放電容量維持率は 92% であった。

表 2 に安全性の評価結果を示す。過充電試験では、あらかじめ 4.2 V まで充電した状態から 1 C 電流値で 12 V まで充電後 5 分間保持し、発火の有無およびセル表面温度を評価した。また、釘刺し試験では、4.2 V 満充電状態で、直径 5 mm のステンレス製釘をセル中央部に貫通させ、発火の有無およびセル表面温度を評価した。安全性試験では、表 1 の電池仕様で 503LP の代わりに NCM111 (高安全性正極材料) を使用して作製した電池を比較用とした。NCM111 の電池容量は 1.75 Ah であった。

この安全性試験では、NCM111 と同等以上の安全性が確

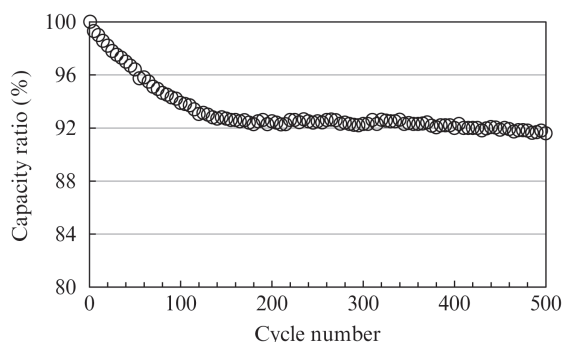


図2 503LPのサイクル特性

Fig. 2 Cycle performance of 503LP

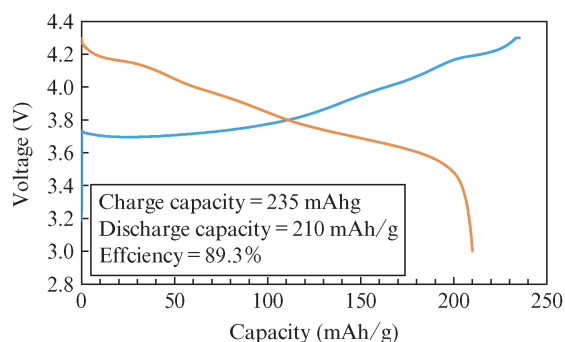


図3 721NTの容量特性

Fig. 3 Charge and discharge properties of 721NT

表2 安全性試験結果
Table 2 Safety test results

Cathode material	Overcharge test		Nail penetration test	
	Cell temperature (°C)	Evaluation	Cell temperature (°C)	Evaluation
503LP	42	Good	155	Good
NCM	56	Good	258	Good

保できている結果となった。

3. 高ニッケル配合正極材 721NT

現在主流の正極材 NCM の発売当初の Ni 比は 0.33 mol (Ni/Metal モル比, Metal=Ni, Co, Al, Mn など) であったが、現在、高容量化と高価な Co の低減を目的として、Ni 比=0.50 mol, または、Ni 比=0.60 mol が主流となっており、更なる高 Ni 化による高容量品の開発が精力的に行われている。503LP の Ni 比は 0.78 mol であるが、当社では近年の高容量化ニーズに対応するとともに NCM との差別化を図るため、更に Ni 配合比率の高い高容量 NCA を開発している。

503LP の高容量品として開発した 503EF は、Ni 比=0.82 mol で、196 mAh/g の放電容量を有する。お客様の認定作業が終了し、主にパワーツール用途で 503LP から 503EF への置換えが進んでいる。お客様から要望される容量は用途によって異なるが、EV 用途では 210 mAh/g 以上の放電容量を求められる場合が多い。

Ni 配合比率を高めると、放電容量だけは向上するものの、特に充放電効率およびサイクル特性が著しく低下する傾向にある。そのため、Ni 配合比率を高めるとともにそれ以外の元素の組成比や合成条件などの最適化が必要である。新製品として開発した 721NT は、Ni 比=0.87 mol で組成比と合成条件を最適化した材料で、図 3 に示す通り、放電容量 210 mAh/g、充放電効率 89.3% を達成した。対極にリチウム金属を使用したコインセルを作製し、測定電圧 4.25~

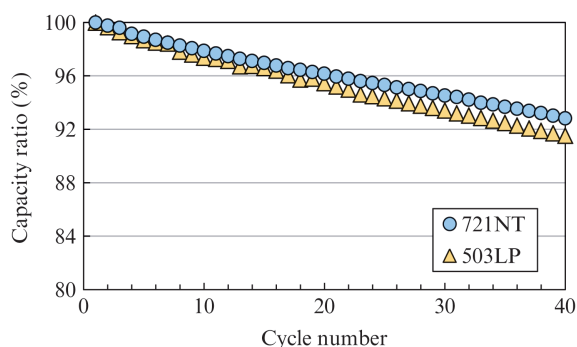


図4 721NTのサイクル特性

Fig. 4 Cycle performance of 721NT

表3 高ニッケル系正極材の特性評価結果

Table 3 Characteristics of high nickel-based cathode materials

Item		503LP	721NT
Ni/Metal	mol	0.78	0.87
Charge capacity	mAh/g	211	235
Discharge capacity	mAh/g	188	210
Efficiency	%	89.2	89.3
Particle size distribution	D10 μm	8.8	9.3
	D50 μm	13.5	14.2
	D90 μm	19.4	20.0
Compression density	g/cm ³	3.55	3.55
BET Specific surface area	m ² /g	0.55	0.47
Alkali impurities	LiOH %	0.10	0.13
	Li ₂ CO ₃ %	0.03	0.11

2.75 V, 1 C 電流値で 25°C の環境下で評価したそのサイクル特性を 503LP と比較して図 4 に示す。放電容量は 503LP より 10% 以上向上し、充放電効率およびサイクル特性では 503LP と同等以上の結果が得られている。その他の特性評価結果も、表 3 に示す通り、503LP とほぼ同等な値となっている。

4. おわりに

JFE ミネラルは、高容量と高サイクル特性を特徴とする新製品 721NT のハイグレードパワーツールでの早期認定を目指し、サンプルワークを実施している。また、充電一回当たりの走行距離を向上させるニーズが高い EV 用途へも同製品

を展開中である。

〈問い合わせ先〉

JFE ミネラル 機能素材事業部 第2営業部
TEL : 03-5445-5212 FAX : 03-5445-5222
ホームページ : <https://www.jfe-mineral.co.jp>