

高容量で安全性の高い リチウムイオン二次電池用ニッケル系正極材料

A High Capacity and Safe Nickel-Based Cathode Material for Lithium-Ion Batteries

1. はじめに

現在、携帯電話やパソコンなどに使用されている電池はリチウムイオン二次電池が主流であり、正極材料としてはコバルト酸リチウムが最も多く使用されている。しかし、携帯電話の高機能化などにとまなない、さらに高容量、長寿命で安全性の高い正極材が求められている。一般に、ニッケル系正極材料は容量がコバルト酸リチウム、マンガン酸リチウムより高いことは以前から知られていた^{1,2)}。しかし、過充電時の温度上昇で酸素が正極材結晶から遊離し、発火や爆発を誘引するという安全性に対する問題があつて、市場ではあまり使用されていなかった。JFE ミネラルで開発したニッケル系正極材料は、ニッケルの他にコバルトやアルミニウムなどを添加(LiNi_{0.78}Co_{0.19}Al_{0.03}M_xO₂、製品番号: 503LP)し、JFE ミネラルの複合酸化物合成技術、組成・結晶制御技術を応用して、独自の合成技術により安全性に対する課題を解決した。また、長寿命を示すサイクル特性についてもマンガン酸リチウムより高い評価が得られた。

以上の特性を持つニッケル系正極材料 503LP について製品紹介をする。なお、503LP は電動バイク用リチウムイオン電池の正極材としてすでに採用されている。

2. 製品の特性

2.1 粉末特性

503LP は原料を混合、焼成して合成する工程からなる。形状は Photo 1 に示すとおり、球形で粒径が 10~20 μm である。平均粒径、比表面積、充填密度および嵩密度の粉体物性値を Table 1 に示す。

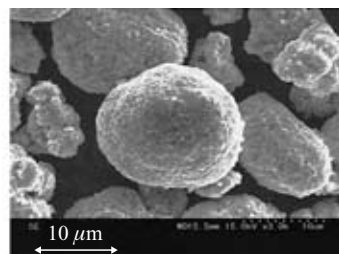
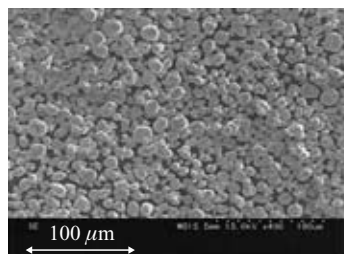


Photo 1 SEM images of 503LP

2.2 電気容量

電気容量を示す充放電特性を Fig. 1 に示す。測定は充電が 4.2 V-CC/CV(CV=1.5 h)、放電は 2.9 V でカットを行い、初期放電容量の測定電流は 40 mA(0.2C)で行った。なお、評価セルは正極に 503LP、導電材およびバインダーを混合した正極材、負極に炭素系負極材、電解液に LiPF₆/EC ベースとし、200 mAh 級の小型シート状電池を作製して使用した。測定結果より 181 mAh/g と高い放電容量となった。この電気容量の値は、一般に使用されているコバルト

Table 1 Powder characteristic of 503LP

Chemical formula	LiNi _{0.78} Co _{0.19} Al _{0.03} M _x O ₂ (x = 0.000 5-0.01) M: Na, Sr, Ba, ...
Average particle size (μm)	12.2
Specific surface area (m ² /g)	0.38
Tap density (g/cm ³)	2.45
Bulk density (g/cm ³)	1.39

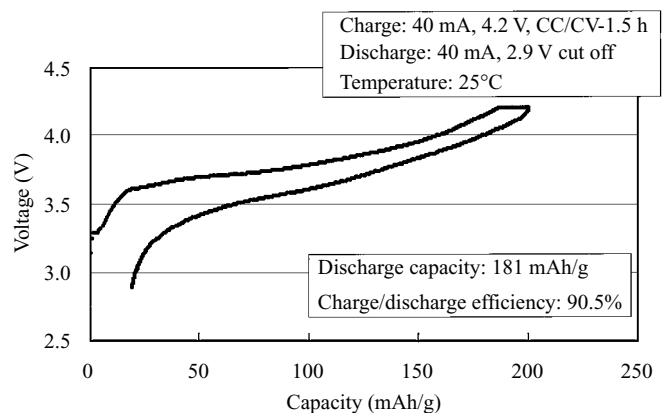


Fig.1 Charge/discharge curve

酸リチウムより 20% 高く、またマンガン酸リチウムより 40% 高い。

2.3 サイクル特性

サイクル特性の測定条件は充電が 4.2 V-CC/CV (CV = 1.5 h)、放電は 3.0 V でカットを行い、測定電流は 200 mA (1C) で行った。評価セルは電気容量の測定と同様のセルを使用した。

測定結果は Fig. 2 より 100 サイクル後の放電容量維持率が 97% であった。同条件で測定したマンガン酸リチウムでは 100 サイクルで 90% 以下であり、サイクル特性についても良好な結果である。

2.4 安全性

一般のニッケル酸リチウムの安全性に対する問題点は、過充電時などに発煙や発火などが発生しやすい点である。過充電時には電池セル温度が上昇し、ニッケル酸リチウム結晶からリチウムイオンが過剰に抜けた不安定な状態になり、酸素の遊離反応とともに、さらに電池セル温度が上昇

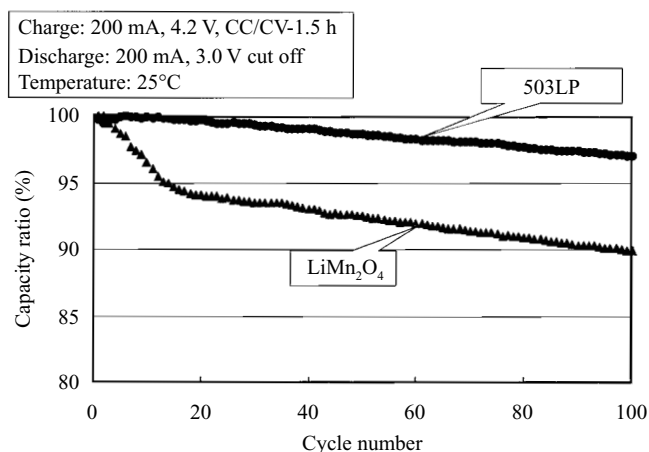


Fig. 2 Cycle performance of 503LP vs. LiMn₂O₄

し酸素遊離反応が加速する。最終的に遊離酸素と電解液中の有機溶媒とが反応し、発煙や発火時には爆発を誘引する。したがって、電池セル温度が上がる高温状態において、できるだけ酸素の発生を抑えることが解決の重要技術になる。

ニッケル系正極材の充電状態における酸素発生量を Fig. 3 に示す。測定は 4.2 V 充電した状態で正極材を取り出し、洗浄、真空乾燥後、不活性雰囲気下、熱重量同時ガス分析で行った。従来のニッケル酸リチウムは 200°C で酸素を発生し、230°C で急激に酸素が増加している。また、Co を添加したニッケル酸リチウムも 200°C から酸素を発生している。しかし、503LP は 250°C でも酸素が発生していない。これはニッケル酸リチウム結晶に Co, Al, Ba, Sr, Na などの添加と JFE ミネラル独自の焼成技術によって、ニッケル酸リチウムの高結晶化を達成することで高温下での酸素の遊離を抑えられたためと思われる。

実際に、503LP, コバルト酸リチウムおよびマンガン酸リチウムで安全性試験を行った。釘刺試験は、160 mA の定電流で 4.4 V まで充電した後、直径 5 mm のステンレス製釘で電池を貫通させた。また、過充電試験は、2.4 A (3C) の定電流で 12 V まで充電を行った。なお、評価用セルは、正極に 503LP, 負極は炭素材料、電解液は LiPF₆-EC/DEC 系、セパレーターはポリオレフィン微多孔膜 (25 μm 厚) を

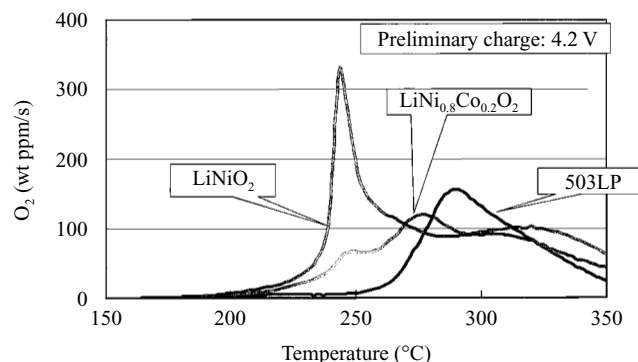


Fig. 3 Oxygen generation curve of cathode materials

Table 2 Safety test and nail penetration test

Cathode material	Nail penetration			Overcharge test	
	Cell temperature (°C)	Nail temperature (°C)	Evaluation	Cell temperature (°C)	Evaluation
503LP	52	48	Good	73	Good
LiCoO ₂	-	134	Ignition	94	Good
LiMn ₂ O ₄	59	50	Good	104	Good

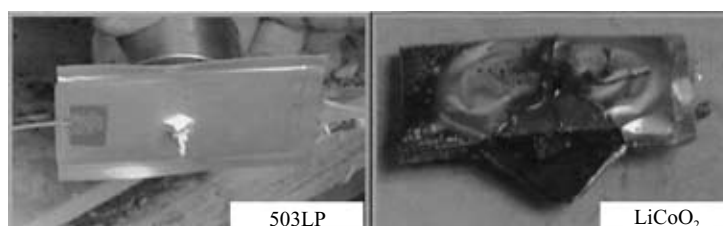


Photo 2 Safety test and nail penetration test

使用し、800 mAh 級、83 mm × 49 mm × t 3 mm サイズのアルミニウムラミネートタイプ電池を試作し、使用した。

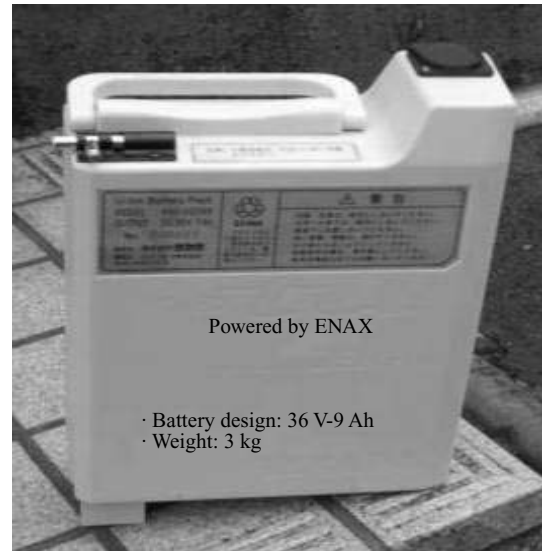
評価結果について **Table 2** に示すが、釘刺試験では 503LP を使用した電池は発煙、破裂、発火が認められなかった。コバルト酸リチウムを使用した電池は発火・爆発した。釘刺試験後の状況を **Photo 2** に示す。また、過充電試験ではすべての電池が発煙、破裂、発火が認められなかったが、503LP を用いた電池はコバルト酸リチウムおよびマンガン酸リチウムと比較し、電池セル温度の上昇が 73°C と最も低く安全性が高いことを示した。

3. 製品の採用例

リチウムイオン電池用正極材として 503LP が採用されている電動バイク用バッテリーを **Photo 3** に示す。503LP を正極材に使用することで走行距離の延長、バッテリーの軽量化が可能になった。

4. おわりに

JFE ミネラルは高容量とともに安全性が高く、サイクル特性に優れたニッケル系正極材料 503LP を開発した。2004 年 12 月からパイロット規模の 5 t/月の生産設備を稼働させて、量産品のサンプルワークを開始した。今後は、さらに 50 t/月の生産設備に拡張する計画である。



Lithium ion battery

Photo 3 Example of application

参考文献

- 1) 浜野嘉昭ほか、第 45 回電池討論会予稿集、2004。
- 2) 浜野嘉昭ほか、第 12 回リチウム電池国際会議予稿集、2004。

〈問い合わせ先〉

JFE ミネラル 機能素材事業部 機能素材営業部
TEL : 03-5288-6849 FAX : 03-5288-6876