

IWCC2025 発表の概要

2025 年 7 月

過日開催された IWCC2025 での発表の概要を以下にまとめた。
実際に講演で使用したスライドも一部挿入している。



Low-Cost Cathode Materials for Lithium-Ion Cell

****Dr. Toru Amazutsumi***

CEO & CTO * Amaz Techno-consultant LCC. Hyogo, Japan

Co-researcher : *Yoshiyuki Muraoka, *Koji Ueda and *Masakazu Suetsugu

Special Supports : Nippon Light Metal Co., Ltd.

今回の発表では、題名の通り低コスト正極材にフォーカスして発表した。

<背景>

リチウムイオン電池のコンセプトは 1980 年代に開発され、1991 年にソニー(現村田製作所)によって実用化され、多くの日本の電池メーカーが参入した。その後、ノート PC や携帯電話等の携帯用 IT 機器の急速な市場拡大と共に成長し、今では我々の生活に欠かせない存在になっている。

1990 年代半ばから地球温暖化問題が指摘され始めたが、一般の人々は 2010 年代になって問題意識を持ち始める様になってきた。地球温暖化対策の取り組みの中で EV や ESS も普及し始め、大型のリチウムイオン電池も上市してきたが、まだまだ高価であり、更なる拡大にはコストダウンが重要な要素の一つである。

<本論>

このような状況の中で、当社は日本軽金属グループと共同で環境に優しく、適正コストの安全な電池を開発することで合意に至った。

- 【開発目標】
- ・ 低 CFP (Carbon Foot Print) 操業 (原材料, 工程, 電力等)
 - ・ 低コスト操業 (効率的な新工程の導入)
 - ・ 低コスト原材料の採用
 - ・ 高信頼性と高安全性の確保

色々な開発目標の中から今回は低コスト正極の開発経過について報告する。今回候補として選択した活物質は LMO (マンガン酸リチウム) である。

- 豊富な資源 (Mn: 低コストで経済リスクも極めて低い)
- 安全性の高いリチウムイオン電池用正極活物質
- Mn は電池に馴染の深い元素

LMO は市場でも存在するが、比容量が小さいことと高温時の劣化が大きいと言われており、普及拡大の妨げとなっている。材料の比容量の改善は困難であるが、セル単独ではなく電池システムとしてのエネルギー密度は工夫次第で向上できる余地はあり、高温特性の改善については、十分に期待できるところである。

以下の図は色々な正極活物質の特性を比較したものである。容量的に不利であることは否めないが、作動電圧の高さやコスト、安全性面でのメリットもある。



Comparison of various Cathode materials

Objectively compiled from various information

Cemical formula	LiMn_2O_4	LiCoO_2	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	LiFePO_4
Acronym	LMO	LCO	NCM(811)	NCM(523)	LFP
Molecular weight (g/mol)	180.81	97.87	97.28	96.55	157.76
Specific Capacity (mAh/g)	148 (to Mn_2O_4)	150 (to $\text{Li}_{0.45}\text{CoO}_2$)	179 (to $\text{Li}_{0.35}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$)	168 (to $\text{Li}_{0.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$)	170 (to FePO_4)
Operation Voltage (V vs Li)	3.85	3.75	3.65	3.7	3.2
True Density (g/cm ³)	4.2	5.05	4.5-4.7	4.0-4.3	3.6
Cost Index	100	300-400	200-300	220-300	80-120
Safety Level ^{*)}	○	△	×	△	○

***) Cell safety are not only depended on Cathode material but also Anode, Electrolyte, Separator and cell design.**

スライドの表には示されていないが、今回は最も懸念される高温特性の改善に対する取り組みと結果を報告する。

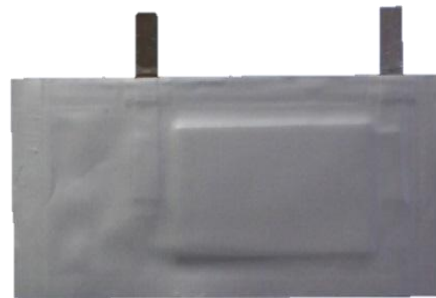
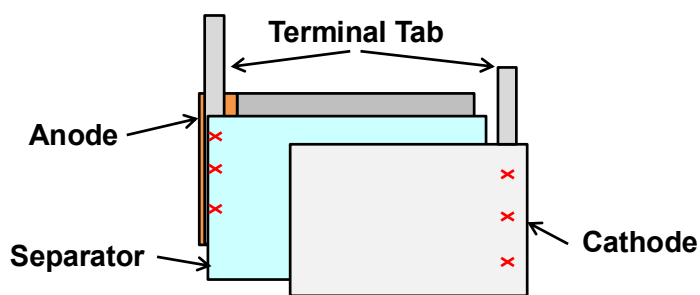
実際の評価に使用したセルの仕様を以下のスライドに示した。Li 金属を対極にした単極セルも同様のセル構成で評価した。

種々の正極活物質でセルを作製し、特性の比較を行った。特性が安定している LCO に加えて、低コストと安全性で再注目されている LFP、容量が高い N i リッチ系の活物質として NMC (811) と LMO 単独及び高温特性改善のために NCM(523) を添加した LMO の 5 種の正極活物質で特性比較を行った。今回の試験ではそれぞれに正極活物質に合わせて最適化はしておらず、負極活物質及び電解液は同じ仕様とした。ただし、正負極容量比をキープするため、負極の目付量については、それぞれの正極容量に合わせて調整した。

概要の中では詳細な仕様には触れないこととする。



Cell Design for basic evaluation



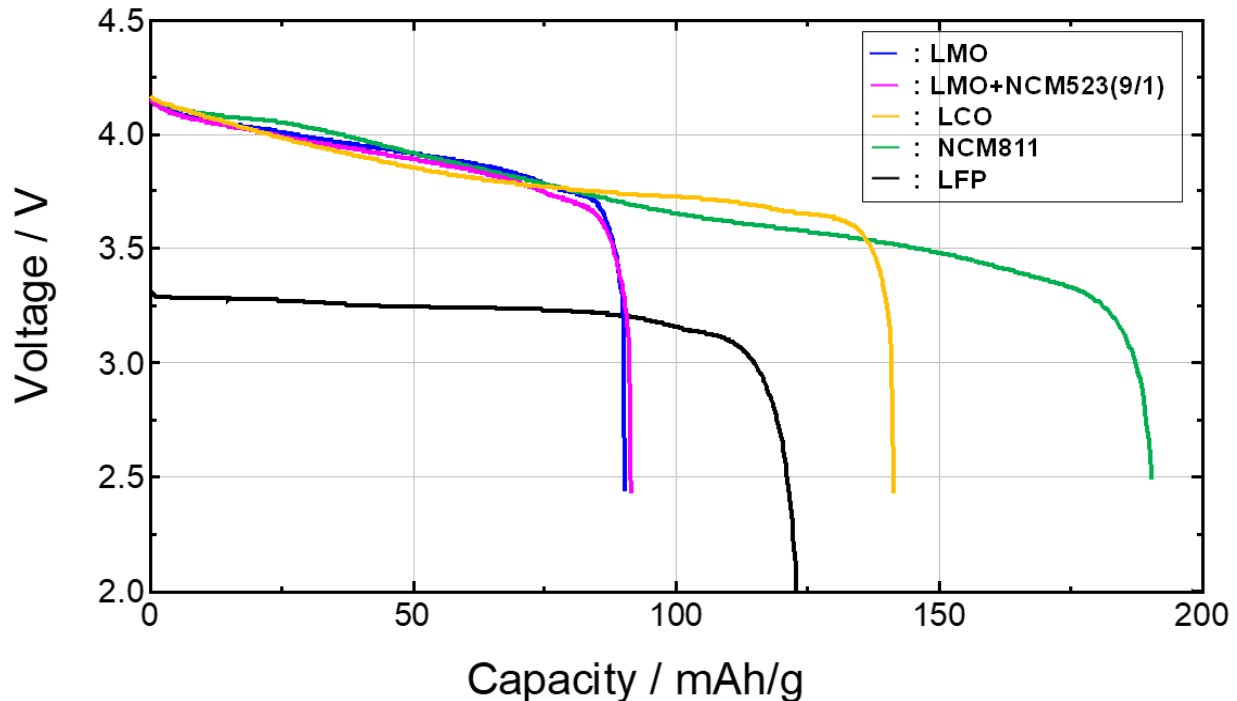
Pair Cell	Single side coted Cathode / Single side coated Anod (or Li metal)	
Casing	Laminated film (pouch type)	
Cathode	Active materials	LMO, LMO+NCM ₅₂₃ (9/1), LCO, NCM ₈₁₁ , LFP
	Mixing ratio	Active martials : Conductor : Binder = 95:3:2(LFP 93:5:2)
	Substrate	Alminum foil (t 15μm)
	Size(effective area)	40mm X 50mm t : 41 - 96 μm
Anode	Active materials	Artificial graphite
	Mixing ratio	Active martials : Conductor : Binder = 96:2:2
	Substrate	Cupper foil (t 12μm)
	Size(effective area)	45mm X 55mm t : 52 - 65 μm
Electrolyte	1M LiPF ₆ EC/EMC(3/7)	
Capacity	50mAh(Target / depended on Active materials)	

次頁のスライドに各正極活物質の放電特性を示した。予測通りの結果が得られたものと考えられる。L F P は LMO に比べて容量は大きい、作動電圧が低いため、エネルギー量的には大差はない。N C M(811)は容量的には魅力ある材料であることは明白であるが放電終止電圧が高くなるとメリットは薄れてくることになる。



Discharge Characteristics for various Cathodes

Based on Amaz's Pair-cell Design



ここでは詳細は示さないが、LMO 初期の充放電効率についても特に遜色はなく、高い効率を得ることができた。

ここからが本題となる高温特性の比較検討となる。

まず、25°Cと 45°C下でのサイクル特性についての比較を行った。100 ㍲毎に容量確認も行った。

<サイクル条件>

充電 : 1.0CA(CC)-4.2¹⁾V(CV) 0.02CA cut off 1) 3.6V for LFP

放電 : 1.0CA(CC) 3.0²⁾V cut off 2) 2.5V for NCM811 and 2.0V for LFP

容量確認時の条件

充電 ; 0.2CA(CC)-4.2¹⁾V(CV) 0.02CA cut off 1) 3.6V for LFP

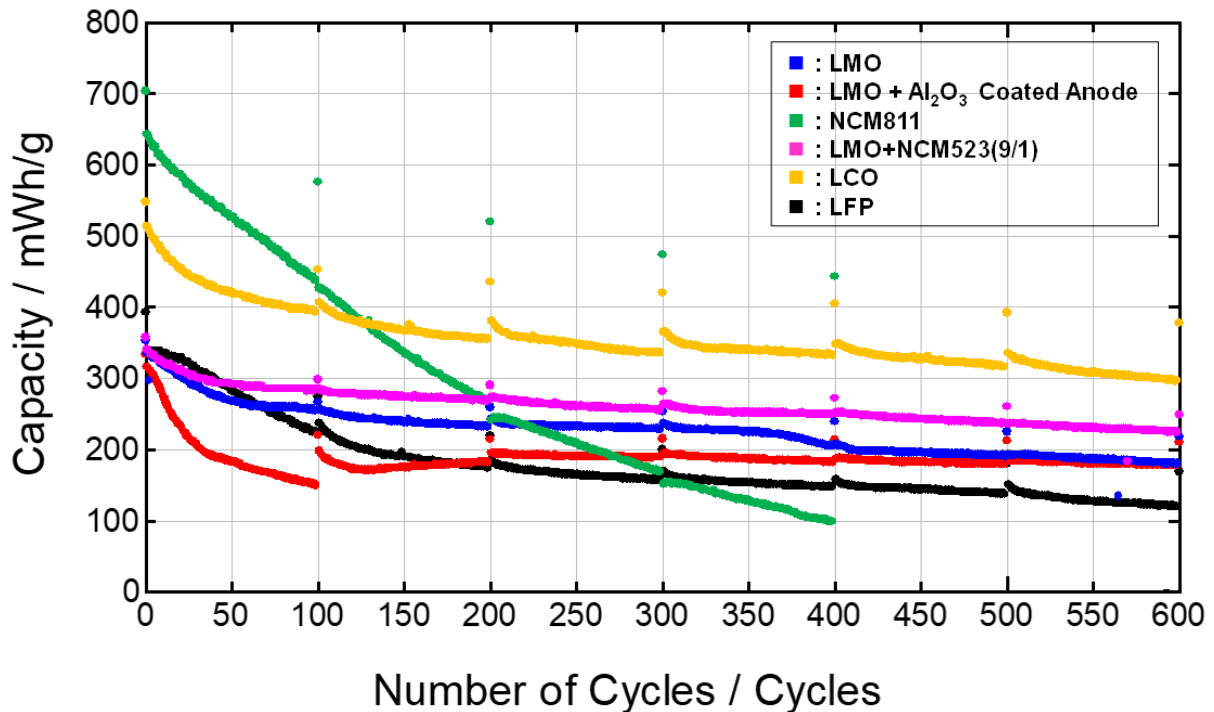
放電 : 0.2CA(CC) 2.5²⁾V cut off 2) 2.0V for LFP

サイクル評価の結果として、残存容量率の変化と 100 ㍲毎の放電特性変化として次頁以降のスライドに示した。LMO 単独正極は 25°Cでは極端な劣化は見られなかったが、45°Cでは極端な容量低下が確認された。しかし、NCM(523)を添加することで、25°Cでも改善が確認され 45°Cサイクルにおいては、大幅に改善できることが確認でき、容量維持率という点では LCO をも上回る特性が得られた。



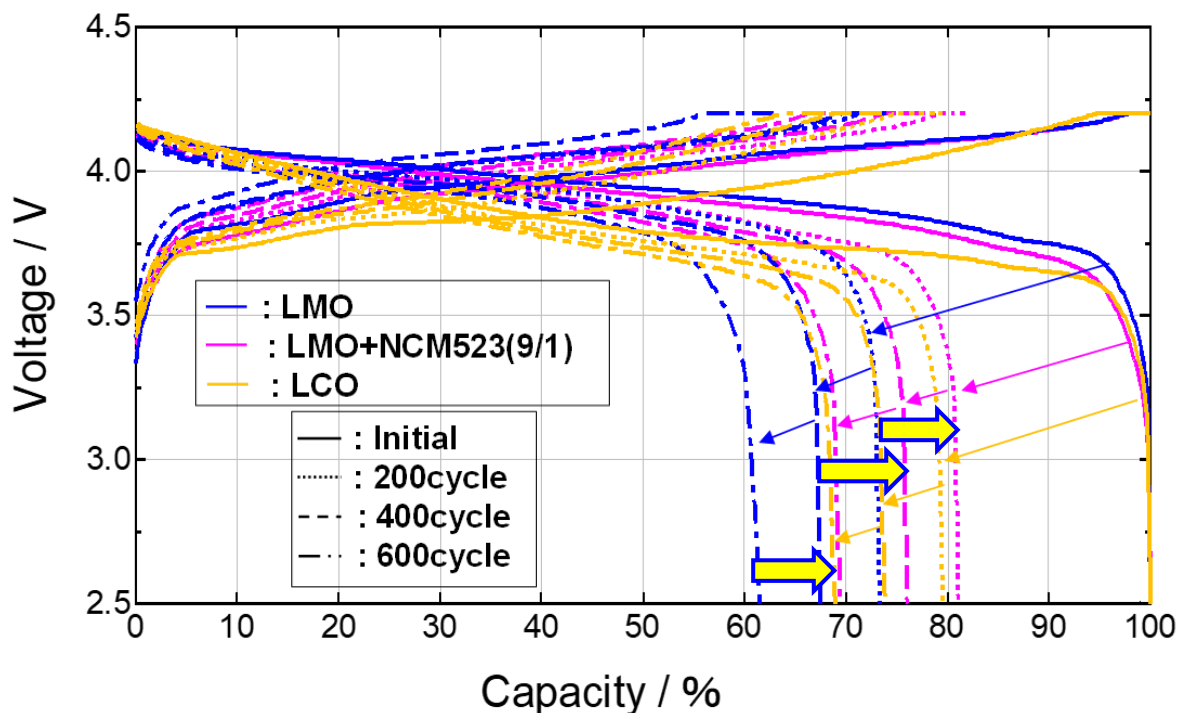
Cycle Characteristics at 25°C

Including 0.2CA capacity check every 100cycles



0.2CA Capacity Retention every 200cycles at 25°C

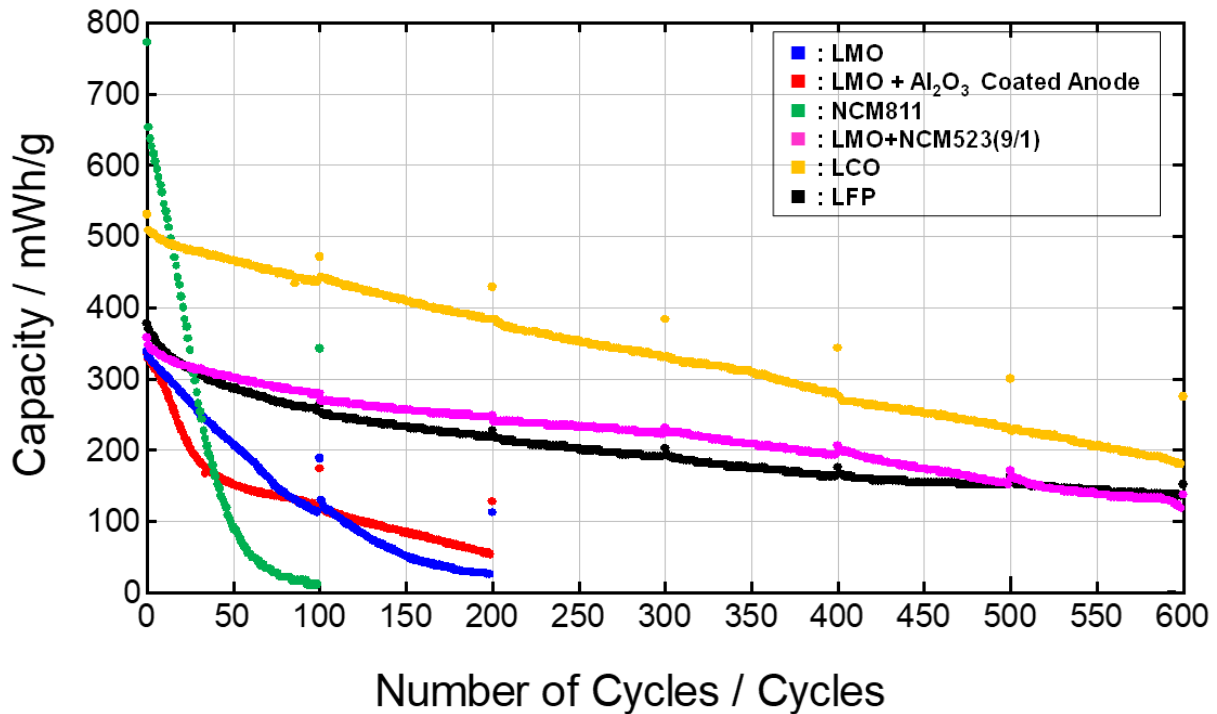
Improvement was confirmed by adding NCM





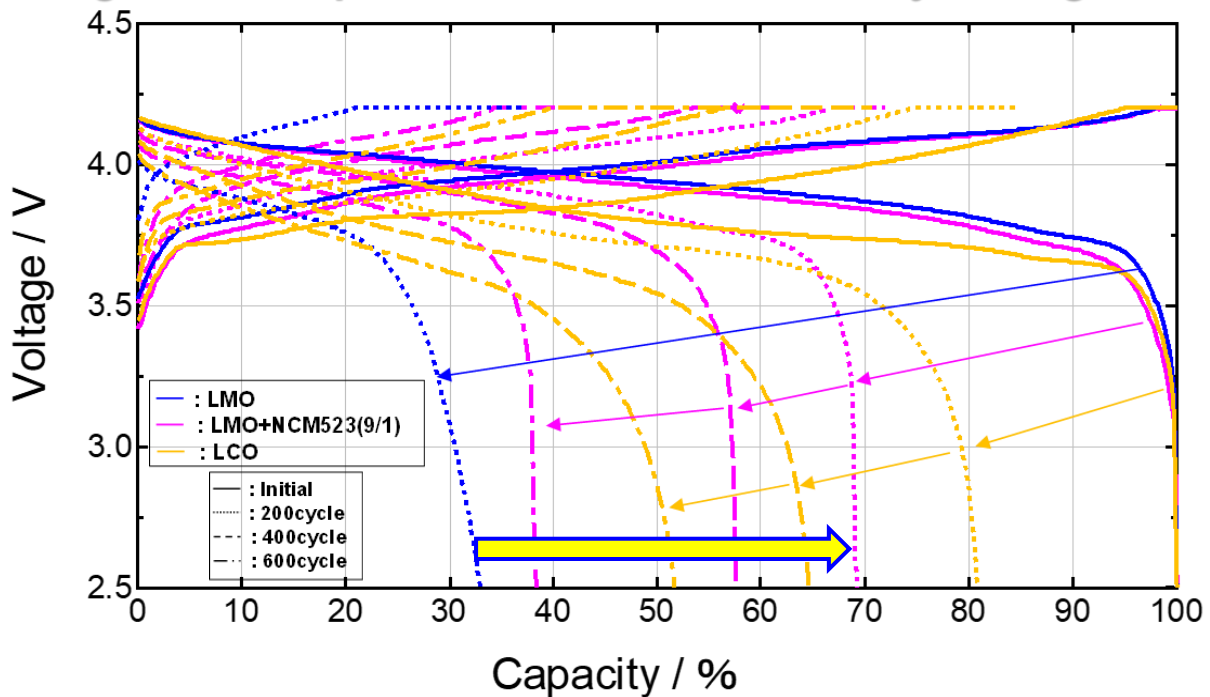
Cycle Characteristics at 45°C

Including 0.2CA capacity check every 100cycles



0.2CA Capacity Retention every 200cycles at 45°C

Significant Improvement was confirmed by adding NCM



!!! No data for LMO after 400 and 600cycles

添加する材料の比率の最適化により更なる効果も期待できる。

次に保存特性についての検討結果である。保存試験では LMO 単独正極とアルミナコート負極を組み合わせた仕様も投入した。

充電により SOC100%にしたセルを 45°C環境下に投入して 2 週間毎に電気特性を確認した。特性確認後に Mn 溶出量確認のため一部のセルは分解し、更に一部のセルは再度保存に投入(パターン A) し、残りのセルは充放電容量確認(サイクル試験の容量確認と同条件)を行った後に再度 SOC100%に充電して試験に投入(パターン B)して試験を継続した。

以下のスライドの表には 45°C保存後の電気特性の変化を示した。



45°C Storage Characteristics (Voltage & Resistance)

< Storage Condition >

Pattern A : Keep storage without any charge and discharge

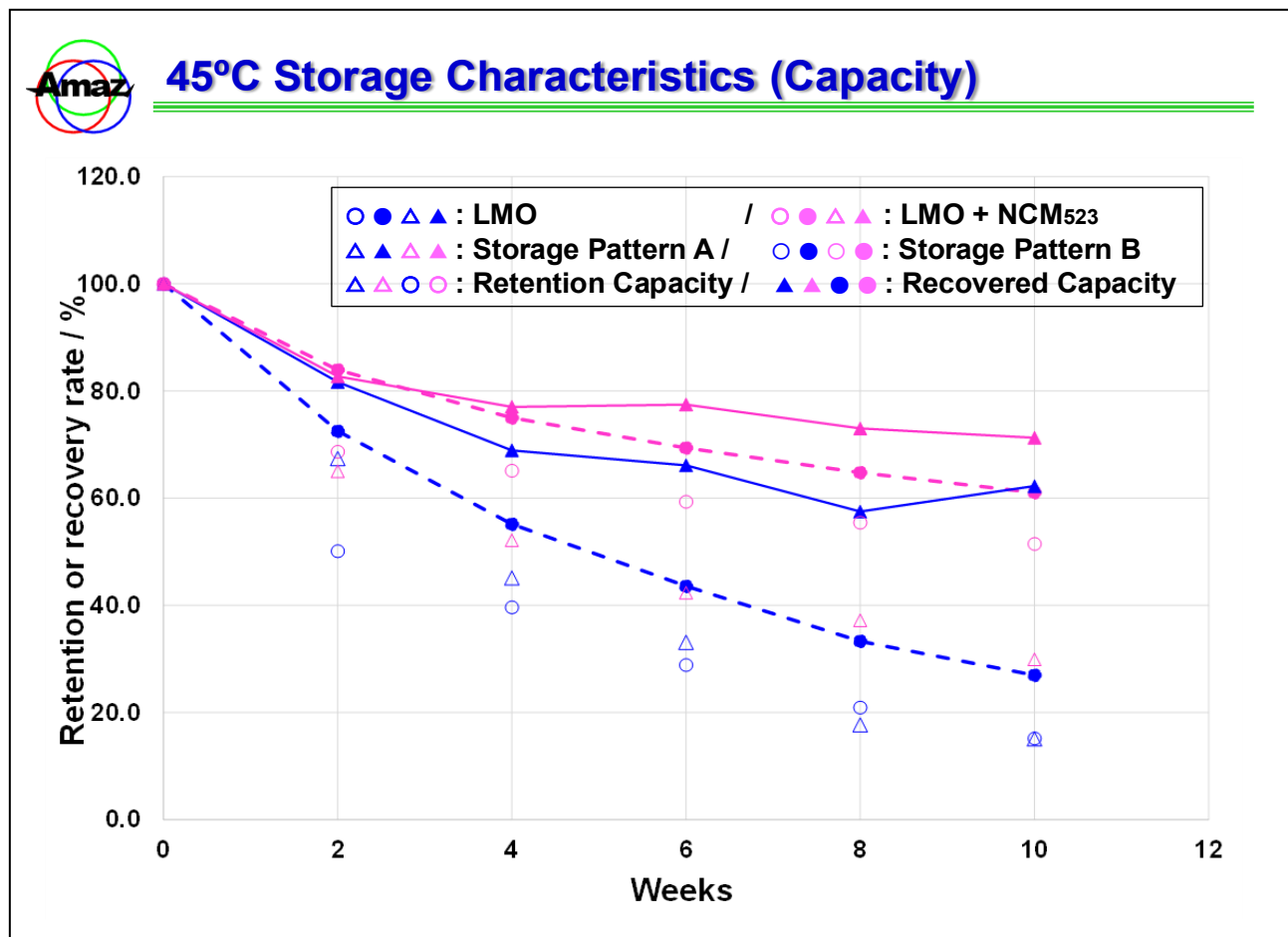
Pattern B : Storage while checking capacity every 2 weeks

Cathode		LMO		LMO with Al ₂ O ₃ coated Anode		LMO+NCM ₍₅₂₃₎		LCO		NCM(811)		LFP	
Storage Period		OCV (V)	IR (Ω)	OCV (V)	IR (Ω)	OCV (V)	IR (Ω)	OCV (V)	IR (Ω)	OCV (V)	IR (Ω)	OCV (V)	IR (Ω)
Initial		4.167	0.556	4.163	0.676	4.163	0.655	4.175	0.526	4.155	1.334	3.336	0.396
2W		4.024	1.230	4.021	1.244	4.062	0.839	4.068	0.658	4.093	1.672	3.302	0.530
4W	Pattern A	3.988	1.352	3.982	1.694	4.005	1.026	4.017	0.919	4.059	1.799	3.293	0.564
	Pattern B	4.014	2.964	4.024	1.342	4.060	1.028	4.115	1.004	4.094	3.048	3.291	0.824
6W	Pattern A	3.946	1.352	3.922	1.965	3.986	0.913	3.981	0.814	4.007	1.660	3.291	0.597
	Pattern B	4.011	3.117	4.029	1.345	4.047	0.902	4.115	0.976	4.081	2.658	3.290	0.921
8W	Pattern A	3.895	1.545	3.851	2.110	3.961	1.173	3.952	0.975	3.950	2.033	3.290	0.617
	Pattern B	4.009	3.789	4.028	1.482	4.042	1.133	4.123	1.228	4.028	2.709	3.289	0.915
10W	Pattern A	3.837	1.560	3.822	2.291	3.930	1.187	3.924	0.985	3.919	2.023	3.289	0.614
	Pattern B	3.995	4.195	4.023	1.538	4.039	1.114	4.117	1.311	3.973	2.365	3.291	0.889

LMO 単独品保存による内部抵抗の上昇が大きく、負極にアルミナコートした組み合わせではパターン B で僅かな改善が見られたものの、他の正極と比べて見劣りのする結果となった。サイクル特性と同様に、NCM(523)を添加することで大幅な改善効果が確認され、他の正極と比べ遜色のないレベルまで改善された。

ただし、NCM(532)を添加した仕様でも、保存による電圧低下は大きく自己放電が大きいような傾向が見られており、原因の究明と対策が必要である。

次のスライドは LMO 単独と NCM(523)添加の LMO の保存 2 週間毎の容量残存と復帰容量の変化を示した。



NCM(523)の添加による改善効果が顕著であることは明白であるが、特にパターン B の高 SOC 状態で保存した際に自己放電及び復帰容量に対して改善効果が大きいことが判る。

一方で、パターン A での自己放電には効果が限定的であるのに、パターン B の自己放電は大幅に改善されていた。いずれにしても前述の様に自己放電については更なる工夫が必要であると考えられる。

次頁のスライドには高温保存に伴う金属イオンの溶出量を調査した結果を示した。

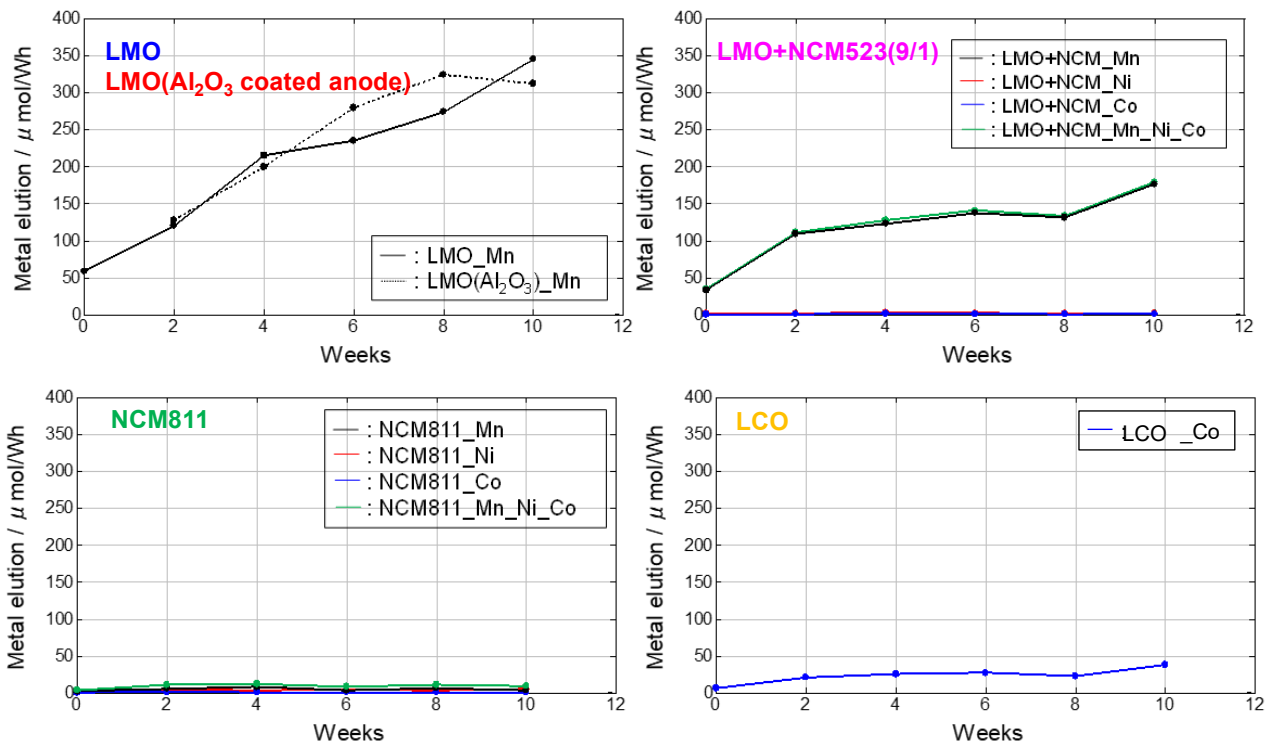
従来から指摘されている様に金属イオン(Mn)の溶出量は他の活物質と比べて突出している。NMC(523)添加で溶出量の増加傾向は抑えられてはいるが、依然として他の活物質と比較すると違いは明らかである。Mn の溶出が特性劣化に起因していると言われていたが、今回の結果では特性は改善されているのに、溶出には大きな変化がないという結果となり、特性劣化の要因は単純に Mn 溶出によるものだけではない可能性も高まった。

Mn 溶出が許容されるということではないが、NCM(523)添加で溶出量増加にある程度の歯止めが掛かっている傾向も見られており、更なる調査検討が必要である。



Amount of Dissolved Metal ions

After Pattern A Storage



<結言>

今回の評価結果から以下の内容が明確化された。

- LMO は安定した電圧プロファイル得られる
- LMO 単独では高温特性に課題があることが改めて明確となった
- LMO に少量の添加物で高温特性を劇的に改善することができた
- 他の活物質より自己放電が大きそうである（要改善）
- 高温での特性劣化と Mn イオン溶出は直接的な関係ではない様である

更なる改善の余地は残されているが、LMO は魅力的な正極活物質である。

添加物種と添加量の最適化を図ると共に、LMO 自体の改善も含めて検討を行うことでローコストで信頼性の高いリチウムイオン電池として仕上げて行きたい。

以上