

# 高出力，長寿命HEV用リチウムイオン電池の開発

## High Power and Long-Life Lithium Ion Batteries for HEV

前島敏和\* *Toshikazu Maeshima*   弘中健介\* *Kensuke Hironaka*   小関 満\* *Mitsuru Koseki*   小石川佳正\* *Yoshimasa Koishikawa*  
 八木陽心\* *Youshin Yagi*   新井寿一\*\* *Juichi Arai*   葛西昌弘\*\* *Masahiro Kasai*   山木孝博\*\* *Takahiro Yamaki*

現在，自動車メーカー各社がクリーンエネルギー化の一環として，次世代のハイブリッド車（HEV：Hybrid EV）の開発を進めている。これまでのHEVには主にニッケル水素二次電池が使われていた。しかしながら，次世代HEVにはさらなる小型／軽量の電源が求められ，高出力，高エネルギー密度，長寿命（15年）を有するリチウムイオン二次電池が期待されている。

そこで新神戸電機㈱と㈱日立製作所は共同で，寿命特性の向上を目的に正極活物質の改良と，さらなる出力特性の向上を目的に電解液溶媒の最適化並びに添加剤の検討を実施した。その結果，出力においては初期の充電状態（SOC）50%にて3,000W/kg，寿命においても15年を見通せる高出力，長寿命HEV用リチウムイオン電池を開発することが出来た。

To meet global requirements of clean energy, automakers are concentrating to develop hybrid electric vehicles (HEV) as next generation vehicle. Now, Ni-MH batteries are used as its main power source, but, there is a strong needs to develop a smaller size and lighter weight in this market. So, the lithium ion rechargeable battery is highlighted with its high power and high energy density.

In cooperation with Hitachi Ltd., we have succeeded to develop new batteries with excellent performance of positive active materials for the long life and electrolytes for the high power. As a result, power of the battery obtained the characteristic of 3,000W/kg at SOC50%. And, pulse cycle life characteristic is prospected over 15 years.

### 〔1〕 緒 言

地球規模の環境破壊の問題から米国加州での無排出ガス自動車（ZEV：Zero Emission Vehicle）規制などによって自動車のクリーンエネルギー化が推し進められている。このなかで燃料電池車（FCV）および電気自動車（EV）のみならず，トヨタ自動車㈱のプリウス，エスティマ，日産自動車㈱のティーノおよび本田技研工業㈱のインサイト，シビックな

どのエンジンとモータを併用するHEVが注目されている。また，これらの車輛は，上記のZEV規制で15年15万マイル（24万km）の車輛保証が要求され，車輛に用いられる電池においても15年相当の寿命が必要とされている。

これらの背景から新神戸電機㈱と㈱日立製作所は，これまでに開発してきたHEV用電池の出力特性並びに寿命特性の改善を図った。本報では，今回の開発の内容と開発電池の特性について報告する。

\*EV開発部   \*\*㈱日立製作所 日立研究所

## 〔 2 〕 HEV用電池の高出力化

HEV用電池に求められる特性は、図1に示すように出力 : 入力 : 利用可能エネルギー量である。出力 ( $W_{出力}$ ) および入力 ( $W_{入力}$ ) は一般的には式 (1) および (2) から算出される。

$$W_{出力} = V_{min} \times (OCV - V_{min}) / DCR \quad \dots (1)$$

$$W_{入力} = V_{max} \times (V_{max} - OCV) / DCR \quad \dots (2)$$

: OCV : Open Circuit Voltage

: DCR : Direct Current Resistance (直流抵抗)

したがって、DCRの値を小さくすることによって、( $W_{出力}$ ) および ( $W_{入力}$ ) を向上させることができる。また、の利用可能エネルギー量は、パワーアシストするために最低必要な出力と再生受け入れのための最低必要な入力を併せ持つ範囲がどれだけ広いかを意味し

$Wh = (\text{間の平均電圧}) \times (\text{間の電池容量}) \dots (3)$  で求められ、間の電池容量に依存している。間の電池容量を大きくするためには、電池の絶対容量が大きいこと以外に利用可能なSOC範囲が広いこと、すなわち最低必要な出力を得ることのできるSOCが低いこと、最低必要な入力を得ることができるSOCが高いことが必要となる。したがって、DCRを低くし ( $W_{出力}$ ) および ( $W_{入力}$ ) を向上させることが

利用可能エネルギー量を大きくすることにつながる。このことから、DCRを改良することによりHEV用電池の出力向上のみでなく、電池の利用可能エネルギーを増やすことができる。すなわちHEV用電池の性能はDCRに大きく依存する。電池のDCRは、電解液組成に大きく依存する。我々はこの点に着目して以下のような電解液の最適化を行った。

電解液がDCRに与える要因としては、電解液自体の (i) 導電率および (ii) 電極界面に形成される被膜 (SEI : Solid Electrolyte of Interface) に由来する界面抵抗が挙げられる。さらに電解液導電率に関しては誘電率、粘性率がその特性に影響する。これらは溶媒の種類およびその配合比により制御することができる。一般に、SEIは初充電での溶媒の分解によって形成されるが、溶媒よりも反応性の高い化合物を用いることで意図的にSEIの特性を制御することができる。導電率を向上するには、リチウム塩の解離度を高くするために誘電率の高い環状分子構造の溶媒を、また、粘度を低くするために低粘度の鎖状分子構造の溶媒を用いることが好ましい。

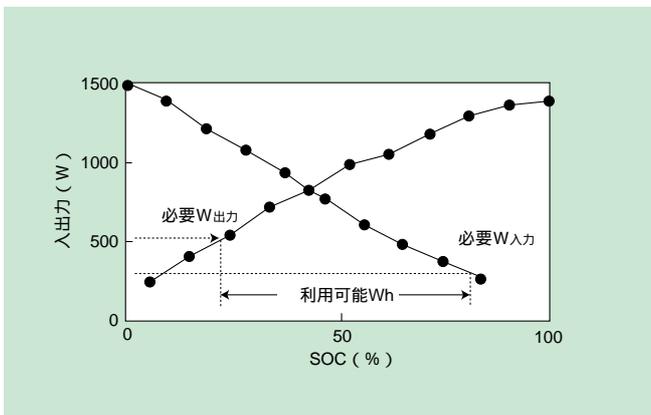


図1 HEV用電池に求められる特性概念図  
Fig.1 Concept Figure of Battery's Character for HEV.

このような観点から、溶媒組成の最適化を行った結果、図2中、に示すように従来に比べ約15%のDCRを低減できる溶媒組成を見出した。さらに先にあげたSEIに由来する界面抵抗を低下させる目的でSEIプレカーサとしてLi金属基準で0.5V以上に還元電位を持つ化合物群を検討した。その結果、図2中、に示すように適量の添加によりDCRをさらに15%低減できる添加剤を見出すことに成功した。この電解液により、25 では従来の電解液に比べ約20%のDCR低減に成功した。また、この電解液を用いたセルは、-30 でも従来電池に比べ約30%DCRを低減できることを確認した。

## 〔 3 〕 寿命特性の改善

前項検討により、電解液自身の導電率の向上および電池としてのDCRの低下を実施したが、HEV用電池としてもう一つ重要な特性がある。先にも記載したがHEVはZEV規制では、15年15万マイル (24万km) の車輛保証が要求されており、当然ながら電池にも15年相当の寿命が要求されている。従来の国内向けに開発したHEV用電池はその寿命が5年相当であることからこの改善は必須である。

HEV用途では、一般に電池は2~10秒程度の短時間に10~30CAの電流での充放電が繰り返される。そのため、電池の容量劣化よりもパルス的な充放電での入出力劣化が重要視される。したがって、長寿命化という観点からもDCRの低減とその劣化の抑制が重要である。現在我々が採用しているマンガン酸リチウム ( $LiMn_2O_4$ ) を正極活物質に用いたりチウムイオン二次電池のDCR劣化メカニズムは、正極ではスピネル型の  $LiMn_2O_4$  がヤン・テラー効果により正方晶へ構造変化を起こし、リチウムイオンの拡散が遅くなること、さらに3価のマンガン (Mn) は電解液と接触することで不均一化を起こして2価と4価のMnを生成し、2価のMnが電解液中に溶出し、これが負極表面で高抵抗の被膜層を形成することが劣化の要因として報告されている<sup>1)~4)</sup>。また、負極では充放電により電解液の分解と被膜形成が進行することが劣化要因として知られている<sup>4)</sup>。この内容は我々の電池を解体調査した結果と良く一致しており、我々の電池は、負極は初期に抵抗皮膜が生成しDCRを上昇させるが、この抵抗皮膜生成後はDCR上昇が飽和しているのに対し、正極は負極のようにDCRの上昇が飽和することなく一直線上昇し

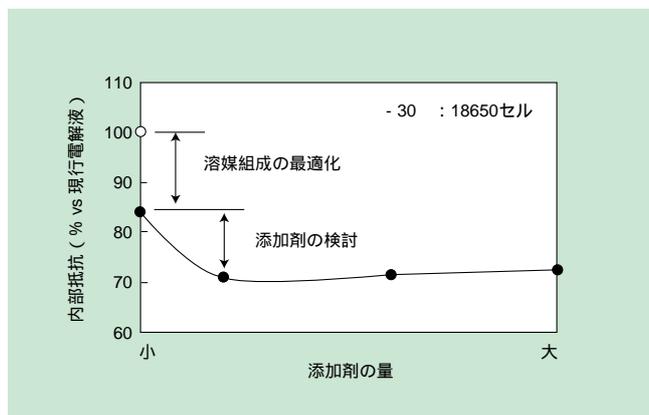


図2 電解液溶媒および添加剤の効果  
Fig.2 Effect of Electrolyte and Inhibitor.

た。以上のことから、電池寿命を向上させるには、正極活物質の充放電による歪を解消することによるイオン拡散性低下の抑制およびMn溶出の抑制による負極の被膜形成とDCR上昇の低減が重要な検討課題となる。そこで、正極活物質中に含まれるMnの一部を他の元素に置き換えることによりMn溶出を抑制した材料を得た。具体的にはCr, Al, Co, Ni, LiなどをMnの一部と置き換え最適化を実施した。この改良によって得た正極活物質の充電状態と格子体積変化率の関係を図3に示す。従来の材料と比較し大幅にその格子体積変化が小さくなっていることがわかる。この材料を80%の充電状態で50・10日間保存した後、Mnの溶出量を確認したが、検出限界以下であった。

〔4〕その他の改善

電極反応に関与する部分のDCRを低下させるという観点から、上記以外に電極設計の最適化を実施した。具体的には正極活物質の充電状態とDCRの関係および電極厚みとDCRの関係を明確化し、最適な厚みを設定した。さらに、その厚みにおける活物質、導電助剤、バインダーなどの混合比を最適化することによりDCRを低下させた。

〔5〕改良電池の特性

以上の材料および電極のDCR向上検討結果を反映し、従来品と同等の大きさ(40×108mm)の電池を作製した。電池の初期特性比較を表1に示す。また、25および-30における入出力特性を図4および図5に示す。改良品では、25での容量が5.5Ah、25SOC50%で出力は3000W/kg、入力は2200W/kgでそれぞれ従来品の約1.5倍の性能向上となった。さらに低温特性に関しては、従来品では実現できなかった-30での入出力性能を評価できるレベルに改善できた。

次にパルスサイクル試験結果を図6および図7に示す。DCRの初期値は、約3mΩで、従来品の約70%に低減された。また、パルスサイクル試験において、改良品はほとんどDCR上昇を示さず、従来品のDCR上昇の速度に比べて大幅に改善されていることがわかる。従来品の実際の走行実績か

ら見積もった電池寿命はDCR上昇率が80%となる5年であるが、改良品は現在のところDCRが80%まで上昇する傾向は見られていない。

また、容量に関しても、改良品は5年相当時に4.5Ah以上の容量であり、従来品の約1.5倍の容量を維持している。また、15年相当時の推定でも従来品の5年相当の容量より大きいことが推測可能であり、以上のことから改良品は15年寿命の達成が見通せる実力を有しているものと考えられる。今後本試験を継続し、改良品の寿命を検証していきたい。

次に改良品と従来品の50℃でのSOC50%保存特性の結果を図8に示す。改良品は、従来品に比べ保存初期のDCR上昇も大きく抑制されており、保存時の寿命に関しても大幅な改善効果が期待できる。今後も評価を継続し、改良品の効果を検証していく。

表1 従来品と改良品の初期特性比較

Table 1 Comparison of Specifications.

項目	従来品	改良品
外形寸法 (mm)	40 × 108	40 × 108
重量 (g)	300	300
公称電圧 (V)	3.6	3.6
容量 (Ah)	3.6	5.5
出力密度 (W/kg)	2000	3000
入力密度 (W/kg)	1500	2200

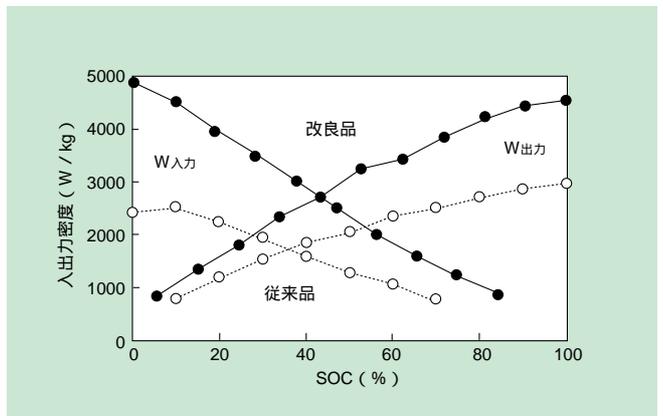


図4 25℃における入出力特性比較

Fig.4 Power Characteristics for a Single Cell at 25℃

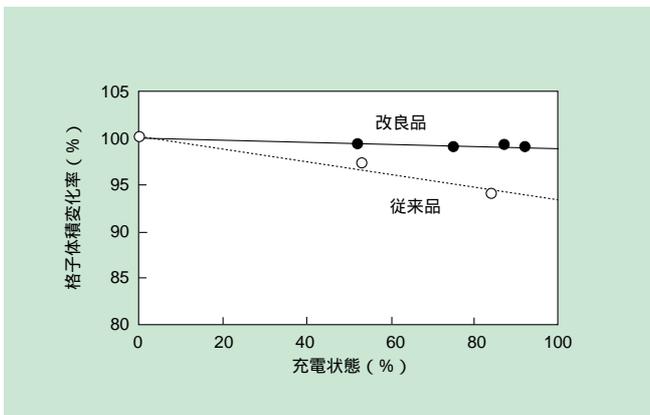


図3 充放電における正極活物質の格子体積変化

Fig.3 Volume Change of a Unit Cell of Positive Active Material.

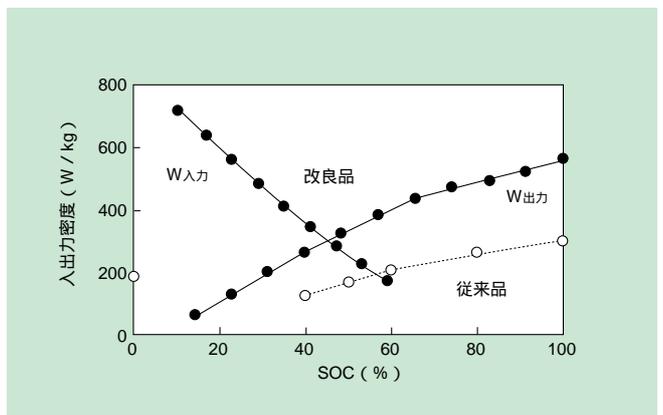


図5 -30℃における入出力特性比較

Fig.5 Power Characteristics for a Single Cell at -30℃

〔6〕結 言

正極活物質および電解液を最適化することにより、

- (1) 従来品と比較して入出力ともに約1.5倍の特性を有する電池を開発した。
- (2) パルスサイクル寿命試験において、従来品の3倍以上の特性を示す電池を開発した。

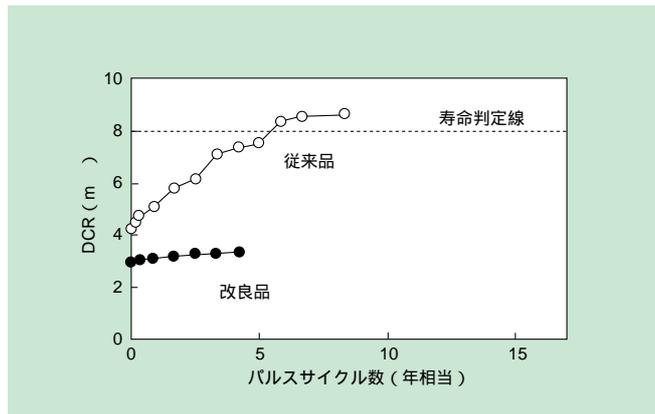


図6 50 パルスサイクル時のDCR推移

Fig.6 Pulse Cycle Life Characteristics of DCR at 50 .

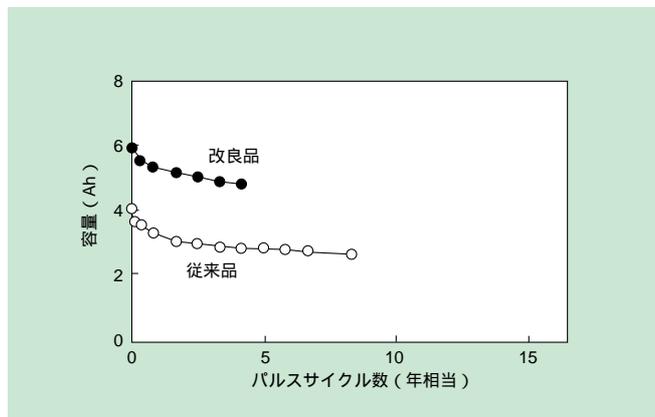


図7 50 パルスサイクル時の容量推移

Fig.7 Pulse Cycle Life Characteristics of Capacity at 50 .

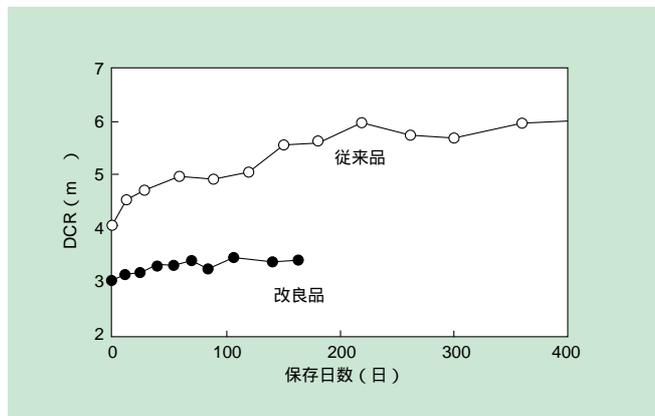


図8 50 SOC50%保存特性

Fig.8 Storage Life Characteristics of SOC50% at 50 .

〔参考文献〕 .....

- 1) Y.Joo Lee et al : "Li and Li MAS NMR Studies of Lithium Manganate Cathode Materials.", J.Am.Chem.Soc., 120, 12601(1998).
- 2) M.M.Thackeray et al : "Spinel Electrodes from the Li-Mn-O System for Rechargeable Lithium Battery Applications."J.Electrochem.Soc., 139, 363(1992).
- 3) R.J.Gummow et al : "Improved capacity retention in rechargeable 4V lithium -manganese oxide(spinel) eells." Solid State Ionics, 69, 59(1994).
- 4) 藤登 他 : " リチウムイオン電池の劣化過程における電極のキャラクタリゼーション ", 日本化学会誌, No.2, p.189 (2002) .

〔執筆者紹介〕 .....



**前島 敏和**

1992年入社  
技術開発本部EV開発部 所属  
現在, リチウム二次電池の開発に従事



**弘中 健介**

1980年入社  
技術開発本部EV開発部 所属  
現在, リチウム二次電池の開発に従事



**小関 満**

1976年入社  
技術開発本部EV開発部 所属  
現在, リチウム二次電池の開発に従事



**小石川 佳正**

1997年入社  
技術開発本部EV開発部 所属  
現在, リチウム二次電池の開発に従事



**八木 陽心**

2000年入社  
技術開発本部EV開発部 所属  
現在, リチウム二次電池の開発に従事



**新井 寿一**

1991年入社  
㈱日立製作所日立研究所 二次電池部 所属  
現在, リチウム二次電池の研究・開発に従事



**葛西 昌弘**

1987年入社  
㈱日立製作所日立研究所 二次電池部 所属  
現在, リチウム二次電池の研究・開発に従事



**山木 孝博**

1990年入社  
㈱日立製作所日立研究所 二次電池部 所属  
現在, リチウム二次電池の研究・開発に従事