

新規複合酸化物 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$) 正極活物質を用いたリチウムイオン電池「EX25A」の開発

Development of Lithium-Ion Battery “EX25A” with New Positive Active Material of $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$)

井 口 隆 明* 岡 本 勝 彦* 倉 富 純 一*
大 川 浩 二* 河 野 健 次* 井 土 秀 一*

Takaaki Iguchi Katsuhiko Okamoto Junichi Kuratomi
Kouji Ohkawa Kenji Kohno Shuichi Izuchi

Abstract

The 25 Ah lithium-ion battery “EX25A” with high performance has been developed using a new $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$) positive active material for industrial applications. This material is uniformly crystallized and is able to be synthesized by calcination with the special precursor of Co-Mn-Ni composite hydroxide produced by the reactive crystallization and lithium source material resulting in the superior high rate performance and longer life for the positive active material for lithium ion battery. The new battery is able to be charged up to 90% capacity at 5 CA within 15 minutes and the discharge capacity at 5 CA is more than 95 % of that of 0.2 CA. The maximum output power at 30 seconds is 2,500 W, 1,800 W kg^{-1} at the condition SOC 100%. The value of capacity retention after 3000 cycles at 45 °C and after stored for 10 years at 100% SOC at 25 °C is 70% and 60%, respectively. The EX25A battery will be therefore suitable for the industrial applications which strongly demand rapid charge, high power and long life.

1 まえがき

リチウムイオン電池は高エネルギー密度であることから、小形民生用途の市場を確固たるものになっているが、現在さらに産業用および移動体用途への展開が急速に進められている。その理由は、この電池が負荷特性・寿命性能・自己放電等の性能にすぐれ、メモリー効

果もないなどの特長があるからである。当社は、すでに産業用リチウムイオン電池「LIMシリーズ」の製品化¹⁾をおこない、市場のニーズに応じてきた。今回、新規複合酸化物 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$) 正極活物質を用いて負荷性能および寿命性能がすぐれた産業用リチウムイオン電池「EXシリーズ」を開発したので、その概要を紹介する。

* 研究開発センター 第一開発部

2 新規複合酸化物 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$) 正極活物質

「EX シリーズ」の特徴は、正極活物質にコバルト、マンガンおよびニッケルの3成分の遷移金属元素を用いた層状構造の複合酸化物 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$) の正極活物質を採用したことにある。この活物質の合成技術の確立と遷移金属元素比の適正化²⁾によって、はじめて実用性能が達成できたものである。その性能の特長は、現在までにリチウムイオン電池の正極活物質として実用化されている、 LiCoO_2 および LiMn_2O_4 の各々の長所を融合したものであるということが出来る。

2.1 合成技術の確立

高性能の $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$) を合成するためには、Co、Mn および Ni の3成分を均一に複合化する必要がある。そのために、3成分の水酸化物前駆体が均一に安定的に得られる反応晶析法を採用した。その製造模式図を Fig.1 に示す。その方法は、Co、Mn および Ni 塩水溶液とアルカリ水溶液とを連続的に反応槽内に供給し、核発生から結晶成長までの反応を同時に進行させるものである。その反応条件として、温度、pH および錯化剤の添加量などを適正化すると緻

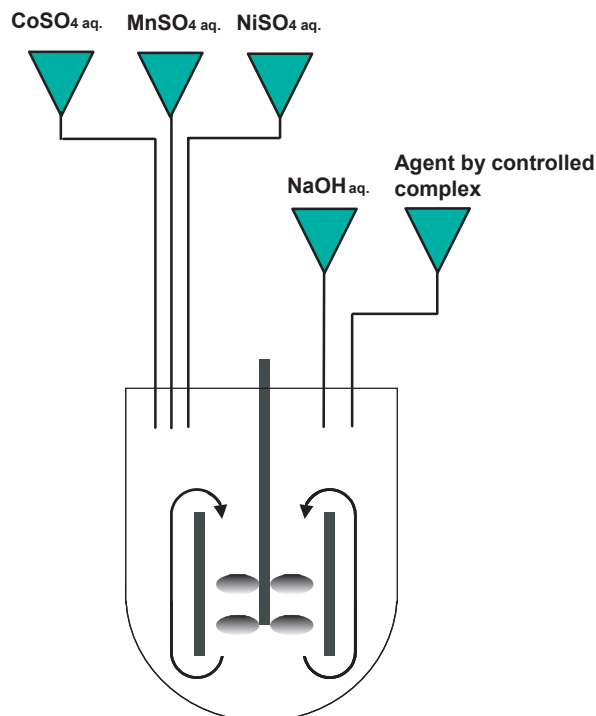


Fig. 1 Schematic illustration of production system for reactive crystallization process.

密な結晶成長を安定して進行させることができる。この前駆体をリチウム原料と混合して焼成することによって、3成分が均一な $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ を得ることができた。その合成例として、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ のX線回折図形を Fig. 2 に示す。図から、この物質は単一相の六方晶系の結晶構造群に帰属され、3成分の遷移金属が均一に複合されていることがわかる。また、そのSEM像を Fig. 3 に示す。図から、十分に結晶成長した緻密で高密度な粒子から構成されていることもわかる。

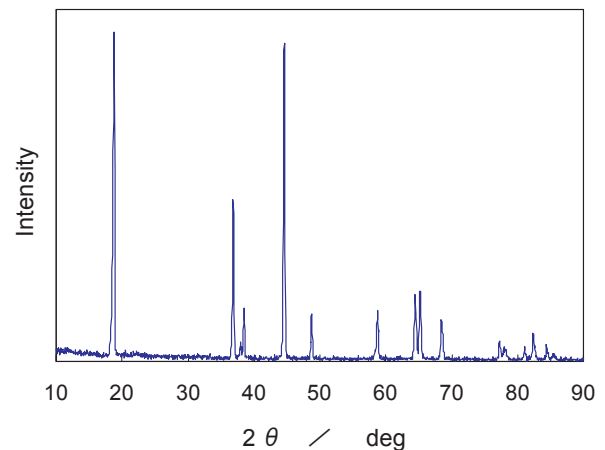


Fig. 2 Representative X-ray diffraction pattern of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ powder sample.

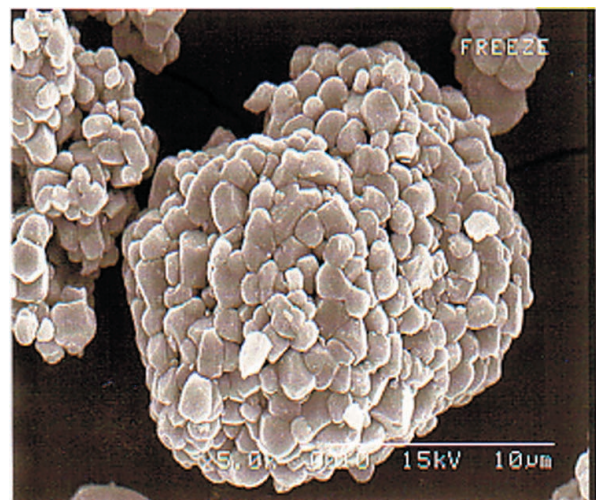


Fig. 3 SEM photograph of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ powder sample.

2.2 3成分比の適正化

$\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$) は構成される遷移金属元素 Co, Mn, Ni の比によって、種々の特長のある性能を得ることができるので、用途に応じた電池の正極活物質を合成することができる。一例として、今回検討した組成 $[\text{LiCo}_{1-a}(\text{MnNi})_a\text{O}_2 : \text{Mn/Ni}=1/1, a = (a) 1/6, (b) 1/3, (c) 2/3]$ の材料の相図を Fig. 4 に示す。なお、比較材料としては、すでに実用化されている LiCoO_2 と LiMn_2O_4 を用いた。その $\text{LiCo}_{1-a}(\text{MnNi})_a\text{O}_2$ 正極板の放電特性を Fig. 5 に示す。図から、 a の値が $1/6, 1/3, 2/3$ と変化しても、その放電容量の値は、 LiCoO_2 の場合とほぼ同等であった。しかしながら、放電特性は電圧傾斜が大きくなるという特徴があり、Co の含有量が少なくなるほど卑になった。つぎに、黒鉛負極板と組み合わせた 1 Ah 級試験セルを製作して、その放電負荷性能を調べた。DOD 50% における電池を種々の電流で 30 秒放電した場合の過電圧 (開路電圧と放電電圧との差) の変化を Fig. 6 に示す。図から、 $\text{LiCo}_{1-a}(\text{MnNi})_a\text{O}_2$ 正極板の過電圧は、 LiCoO_2 および LiMn_2O_4 の場合よりも小さく、その負荷性能がすぐれていることがわかる。とくに、 a の値が $1/6, 1/3$ の場合には、その過電圧が著しく小さくなり、従来の活物質よりも格段の高負荷性能を向上することができるといえる。また、このセルの放置寿命性能を Fig. 7 に示す。図から、 $\text{LiCo}_{1-a}(\text{MnNi})_a\text{O}_2$ 正極板を用いたセルは、 LiCoO_2 および LiMn_2O_4 材料を用いたものより放置寿命性能が向上することがわかる。また、Co 量の減少、すなわち Mn および Ni 量の増加にともなって、その効果が大きいこともわかる。

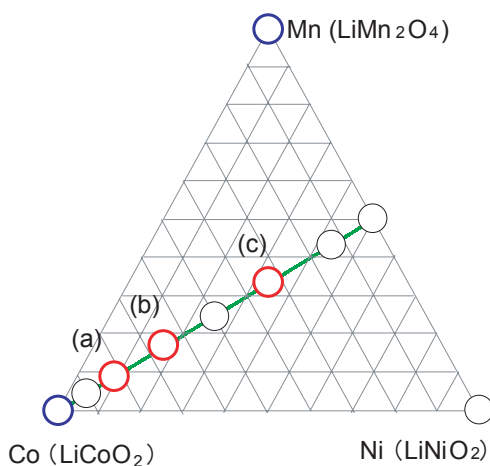


Fig. 4 Phase diagram of the stoichiometry of $\text{LiCo}_{1-a}(\text{MnNi})_a\text{O}_2$.

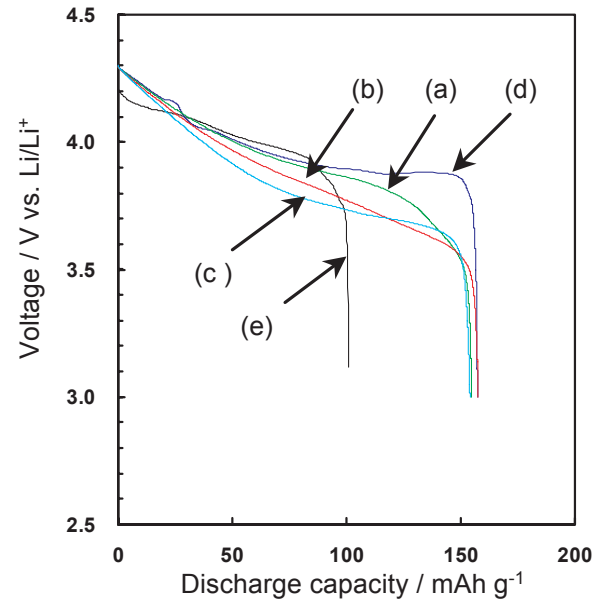


Fig. 5 Discharge characteristics of $\text{LiCo}_{1-a}(\text{MnNi})_a\text{O}_2$ positive electrode.

(a) $\alpha = 1/6$, (b) $\alpha = 1/3$, (c) $\alpha = 2/3$,
(d) LiCoO_2 , (e) LiMn_2O_4 .

Charge : 25 °C 0.1 CA to 4.3 V for total 20 h.
Discharge : 25 °C, 0.2 CA to 3.0 V.

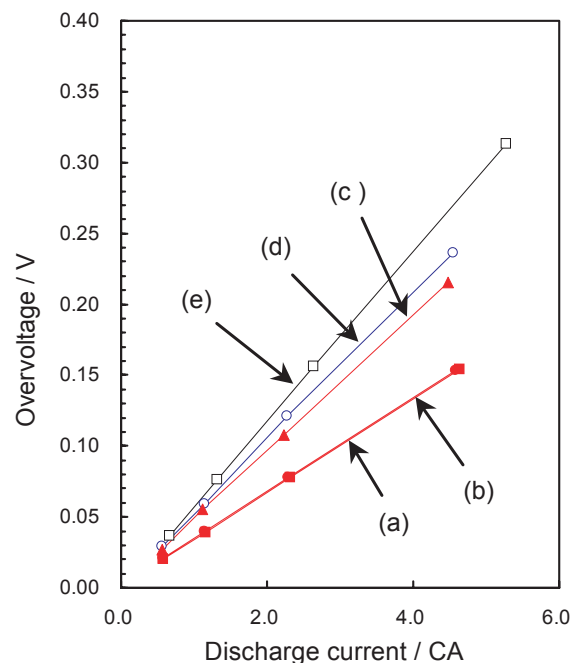


Fig. 6 Over discharge voltage for 1 Ah class various $\text{LiCo}_{1-a}(\text{MnNi})_a\text{O}_2/\text{C}$ system lithium-ion cells of SOC of 50% at 25 °C.

(a) $\alpha = 1/6$, (b) $\alpha = 1/3$, (c) $\alpha = 2/3$,
(d) LiCoO_2 , (e) LiMn_2O_4 .

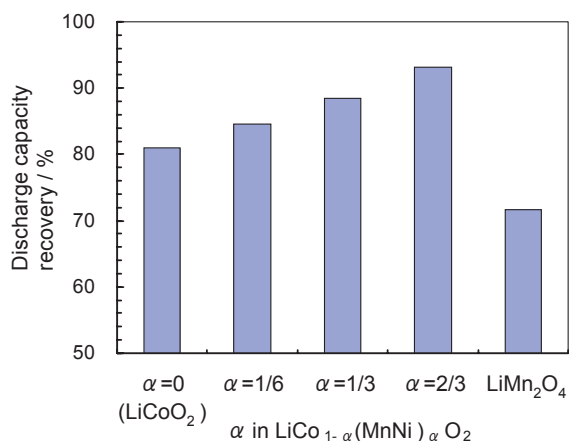


Fig. 7 Storage life performance of 1 Ah class $\text{LiCo}_{1-\alpha}(\text{MnNi})_{\alpha}\text{O}_2/\text{C}$ system of lithium-ion cells of SOC 100%.

Recovery : After stored at 50 °C for 84 days.

以上のことから、 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ は遷移金属の比によって特徴の異なる電池性能が得られ、放電容量は同等で、高負荷性能および保存性能は、 LiCoO_2 および LiMn_2O_4 の場合よりもすぐれているといえる。

3 産業用リチウムイオン電池「EX25A」の性能

産業用途においては、とくに高負荷性能と寿命性能が要求される。これに適した3成分比の $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ 正極活物質を採用して、産業用リチウムイオン電池「EX シリーズ」を開発した。その1機種である 25Ah 級の「EX25A」電池の主要性能を紹介する。

3.1 仕様

今回、開発した 25 Ah 級の EX25A 形リチウムイオン電池の仕様を Table 1 に、その外観写真を Fig. 8 に示す。

Table 1 Specifications of EX25A lithium-ion cell.

Model	EX25A	
Nominal capacity	/ Ah	25
Nominal voltage	/ V	3.7
Dimensions	/ mm	
Length		145
Width		37
Height		124
Typical mass	/ kg	1.4



Fig. 8 Photograph of EX25A lithium-ion cell.

3.2 特長

EX25A 形リチウムイオン電池の特長はつぎのとおりである。

(1) 大電流放電設計

10 CA の連続放電および短時間（～30 秒）の 30 CA の大電流放電が可能である。

(2) 急速充電設計

最大 5 CA での充電が可能であり、15 分で定格容量の 90% の充電が可能である。

(3) 長寿命設計

寿命判定基準を初期容量の 70% とした場合、45 °C、放電深度が DOD 100% の充放電下で 3000 サイクル以上としている。同様に、25 °C、充電状態が SOC 100% の放置下において 10 年以上としている。当然ではあるが、放電深度が 100% 未満の充放電サイクル、あるいは充電状態が 100% 未満の放置においては、前述の性能を上回ることになる。

(4) エネルギー密度

小形・軽量であるため省設置スペース化や移動体用に最適である。

(5) メモリー効果

ニッケル・カドミウム蓄電池やニッケル・水素蓄電池にみられるメモリー効果がない。

(6) モジュール化（組電池）

当社が開発した管理装置 BMU（Battery Management Unit）を設置することで、組電池化が可能である。BMU は、単電池の過充電や過放電を防止するための電圧監視機能とセル間バランス機能を有しており、安全にかつ最高の能力を引出すことが可能である。

3.3 充放電性能

EX25A 形リチウムイオン電池の性能はつぎのとおりである。

3.3.1 充電性能

定格充電は定電流定電圧 (CCCV) 方式とし、定電圧設定値は 4.1 V である。100% を 1 CA (25 A) および 5 CA (125 A) の電流で 4 時間充電した場合における電圧、電流および電気量の変化を Fig. 9 に示す。1 CA で充電した場合、65 分で定格容量の 90% 以上の充電が可能であり、80 分で満充電できる。高率の 5 CA で充電した場合、15 分の短時間で 90% 以上の充電が可能であり、30 分で満充電できることがわかる。つぎに、この電池を -20℃、0℃ および 25℃ の温度において、1 CA (25 A) で 4 時間充電した場合における電圧、電流および電気量の変化を Fig.10 に示す。0℃ および 25℃ では約 1 時間で 90% 以上の充電が可能であり、4 時間でほぼ満充電に達する。また -20℃ の低温の充電でも 2 時間で 90%、4 時間で 95% 以上の充電が可能である。以上のことから、この電池は急速充電性能および低温ですぐれた充電受け入れ性能があるといえる。

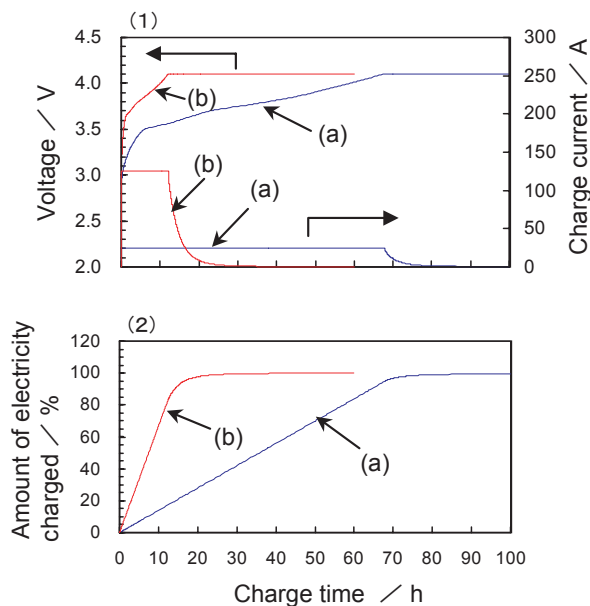


Fig. 9 Change in voltage and current (1) and amount of electricity (2) for EX25A lithium-ion cell at charge current of 1 CA (a) and 5 CA (b) at 25°C. Charge : 1 CA and 5 CA to 4.1 V for total 4 h.

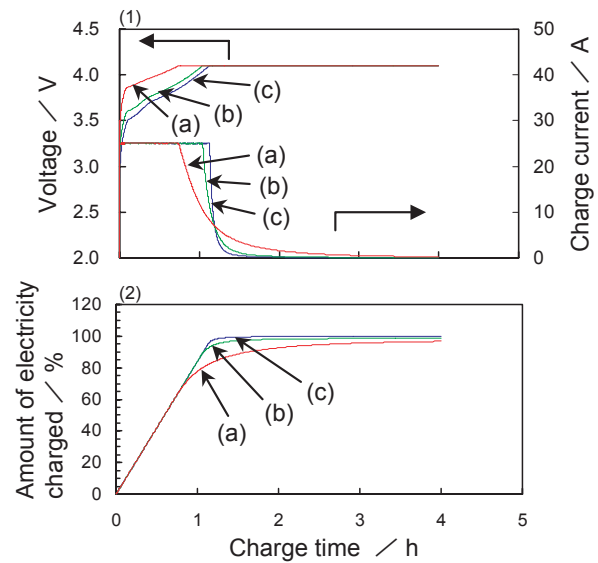


Fig. 10 Change in voltage and current(1) and amount of electricity(2) for EX25A lithium-ion cell at 1 CA charge at 0°C (a), 25°C (b) and 45°C (c). Charge : 1 CA to 4.1 V for total 4 h.

3.3.2 放電性能

EX25A 電池を 1 CA で 4 時間の定格充電をした後、0.2 CA、1 CA、3 CA、5 CA および 10 CA の電流で定格放電電圧 2.7 V まで放電した場合の性能を Fig.11 に示す。放電率が大きくなると分極の増大による電圧の低下が認められるが、5 CA までは 95% 以上、10 CA においても 90% 以上の放電容量が得られた。つぎに、温度による影響を見るために、1 CA で定格充電

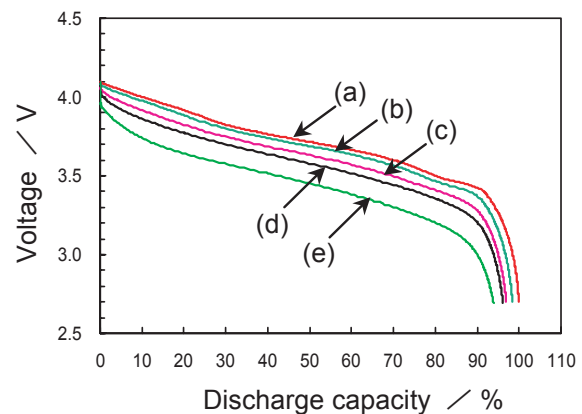


Fig. 11 Discharge performance for EX25A lithium-ion cell at various currents of 0.2 CA (a), 1 CA (b), 3 CA (c), 5 CA (d) and 10 CA (e) at 25°C. Charge : 1 CA to 4.1 V for total 4 h at 25°C. Discharge : Various currents to 2.7 V.

した後、 -20°C 、 -10°C 、 0°C 、 25°C および 45°C において、 1 CA の電流で 2.7 V まで放電した場合の性能を Fig.12 に示す。 25°C に比べて、 0°C で約95%、 -10°C で約90%、 -20°C で約85%以上の放電容量が得られた。すなわち、この電池は高率および低温での放電特性がすぐれた電池であるといえる。また、この電池は、放電時に緩やかに傾斜した電圧特性を有するので、電圧による放電容量の検出も容易である。

3.3.3 入出力性能

EX25A 電池の充電状態 (SOC) が 0%, 10 %, 25%, 50%, 75%, 90% および 100% の場合における 25°C での入出力性能を Fig. 13 に示す。図から、SOC 50% においては、最大出力 2500 W (1800 W kg^{-1}),

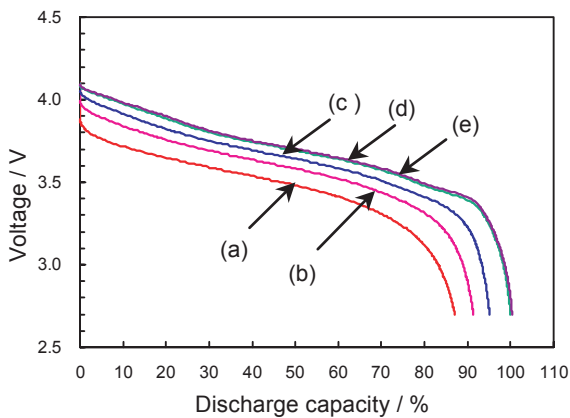


Fig. 12 Discharge performance for EX25A lithium-ion cell at -20°C (a), -10°C (b), 0°C (c), 25°C (d) and 45°C (e).
 Charge : 1 CA to 4.1 V for total 4 h at 25°C .
 Discharge : 1 CA to 2.7 V .

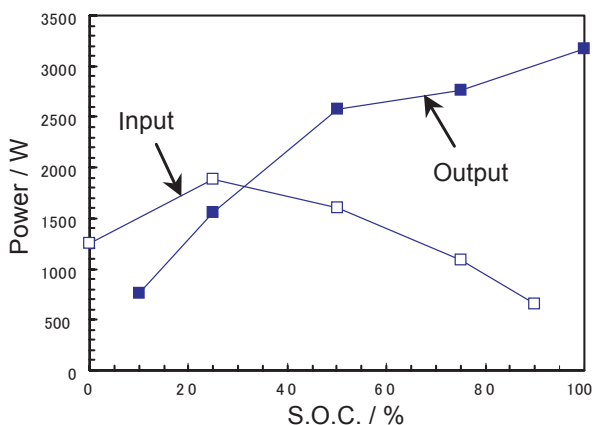


Fig. 13 The 30 sec. power characteristic for EX25A lithium-ion cell at various states of charge at 25°C .
 Input : 12.5 A , 25 A , 75 A , 125 A , limit voltage 4.2 V .
 Output : 25 A , 75 A , 125 A , 250 A , limit voltage 2.5 V .

最大入力 1600 W (1100 W kg^{-1}) を 30 秒間まで得ることが可能であることがわかる。また、 30 CA での大電流放電が可能であった。したがって、この電池は瞬間的な大電流充放電性能にすぐれることがわかる。短時間で高い出入力性能が要求されるバスおよびトラック等の大形ハイブリッド車などの用途が期待される。

3.4 寿命性能

3.4.1 充放電サイクル性能

温度が 25°C および 45°C における EX25A 電池の充放電サイクル試験をおこなった。試験条件は、充電は 1 CA で 4 時間、放電は 1 CA で放電深度 (DOD) が 100% になるように 2.7 V までとした。サイクルの経過にともなう放電容量の推移を Fig.14 に示す。 3000 サイクル後において、 25°C の場合は初期容量の約 80% を、 45°C の場合は約 70% を維持できるものと推定される。以上のことから、この電池は充放電サイクル性能にすぐれ、高温で長寿命であるといえる。

3.4.2 放電性能

充電状態 (SOC) が 100% の EX25A 電池を、 25°C および 45°C の各温度で放置することにより放置試験を実施した。放置日数の 2 乗根に対する容量維持率の変化を Fig.15 に示す。初期容量の 60% を寿命判定基

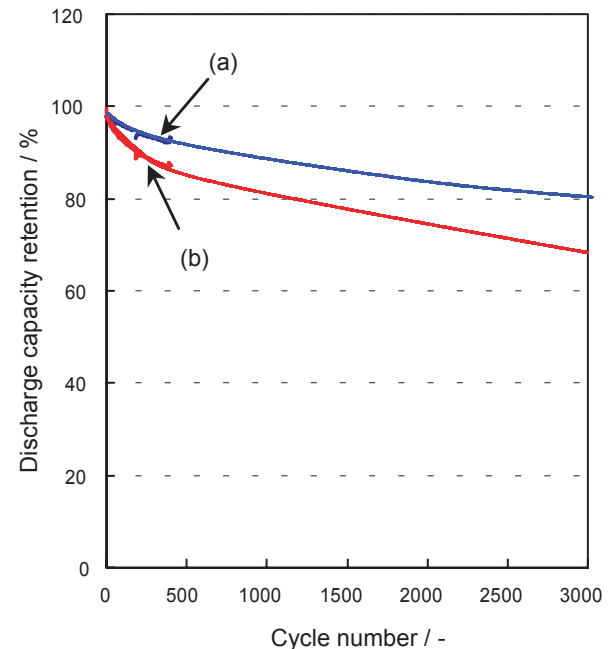


Fig. 14 Cycle performance for EX25A lithium-ion cell at 25°C (a) and 45°C (b).
 Charge : 1 CA to 4.1 V for total 4 h .
 Discharge : 1 CA to 2.7 V .

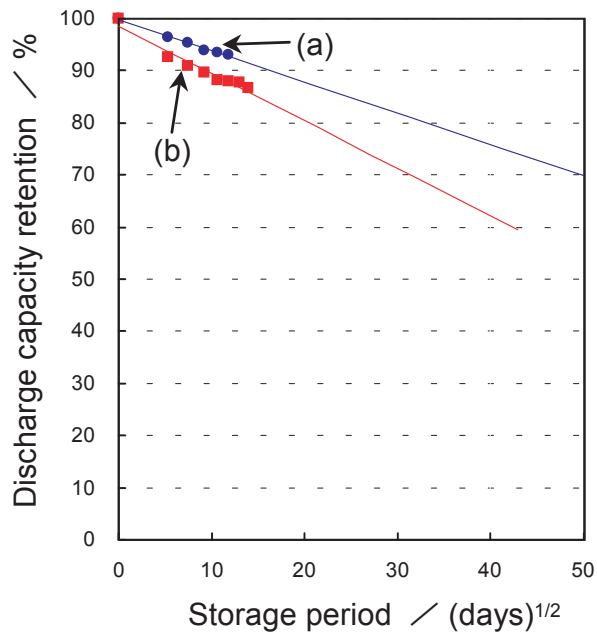


Fig. 15 Storage performance for EX25A lithium-ion cell after stored at 25 °C (a) and 45 °C (b).
 Storage condition : 100% SOC.
 Charge : 1 CA to 4.1 V for total 4 h at 25 °C.
 Discharge : 0.2 CA to 2.7 V at 25 °C.

準とすると、25 °Cで約10年、45°Cで約5年の放置寿命が推定でき、放置性能がすぐれているといえる。

5 まとめ

新規な3成分系正極活物質 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$) を採用した産業用リチウムイオン電池「EX25A」を開発した。この電池は、新規正極活物質の効果によって、広い温度範囲における急速充放電性能および入出力性能を実現することができた。また、すぐれた寿命性能を示す。また、当社が有するモジュール管理装置 (BMU) を設置することによって組電池を提供できるので、幅広い産業用途へ貢献できるものと考えている。今後は、この電池に採用した技術を、近い将来に大きな需要が期待されるハイブリッド自動車用途に適用することによって、高入出力、高エネルギー密度、および長寿命の要求に応えることができるものと考えている。

文献

- 1) 瀬山幸隆, 下藪武司, 西山浩一, 中村秀司, 園田輝男, *GS News Technical Report*, **62** (2), 73. (2003).
- 2) T.Nukuda, T.Inamasu, A.Fujii, D.Endo, H.Nakagawa, S.Kozono, T.Iguchi, J.Kuratomi, K.Kohno, S.Izuchi, M.Oshitani, *IMLB 12 Meeting Abstracts* No.317, Nara (2004).