

ハイブリッド自動車用リチウムイオン電池 EH5

High Power and Long Life Lithium-ion Battery EH5 for HEVs

井 口 隆 明* 落 合 誠 二 郎* 小 園 卓*
新 田 和 司** 阿 部 泰 之** 河 野 健 次*

Takaaki Iguchi Sejiro Ochiai Suguru Kozono
Kazushi Nitta Yasuyuki Abe Kenji Kohno

Abstract

Li-ion batteries as powertrains for electrified vehicles including HEVs have been strongly expected to be upgraded in those performance in terms of larger output power and longer lifetime with smaller size and lighter weight. Blue Energy has developed a new-model lithium-ion cell "EH5" which provides excellent durability over 35,000 cycles in wide range of operating temperature between -40 to 65 °C. Furthermore, EH5 is capable of 60% and 30% larger output power at -10 °C and at 25 °C, respectively, than those of EH4 which was launched onto the market in 2011 as the former model of EH5. Both the high durability and the high output performance have been achieved by adopting amorphous carbon as negative active material and lithium nickel-cobalt-manganese composite oxide as positive active material with new technology in electrode design. EH5 achieved to meet every requirement for HEV powertrain in a good balance such as electrical performance, durability, reliability, safety and controllability. With those distinctive features, EH5 is expected to contribute for reduction of CO₂ emission with improvement of fuel efficiency of vehicles.

Key words: Lithium-ion battery; Hybrid electric vehicles (HEVs); High power

1 はじめに

地球環境やエネルギー問題から、自動車のCO₂排出量抑制や燃費改善を求められ、さまざまなカテゴリーの自動車で電動化が進んでいる。中でも、実用性が高く燃費改善効果の大きいハイブリッド自動車 (HEV :

Hybrid Electric Vehicle) の市場は飛躍的に拡大しつつある。さらなる HEV の市場拡大には、その主要な駆動エネルギーであるバッテリーの進化が不可欠であり、小形化・軽量化・高出力化を可能にするリチウムイオン電池 (LIB : Lithium-ion battery) への期待は大きい。

ブルーエナジーは、当初より、多くの要求品質をバランスよく実現する設計コンセプトを掲げて、HEV 用リチウムイオン電池 EH4 を開発して¹⁻⁴、2011 年の市場投入から現在まで、国内外の HEV 市場で実績を積み上げている。

* (株)ブルーエナジー 技術開発部 兼
研究開発センター 第五開発部

** (株)ブルーエナジー 技術開発部

同時に、燃費と走りの質向上のため HEV のシステム進化が進んでいる。ブルーエネルギーはこれに応えるため、出力性能を大幅に向上しながら、耐久性能・信頼性能、安全性能および制御容易性などの他の品質もバランスよく実現した、EH5 を新たに開発した。本稿では、EH5 の仕様、性能および特長について説明する。

2 仕様と特長

2.1 仕様

EH5 の仕様を Table 1 に、外観を Fig. 1 に示す。

EH5 の定格容量は 5.0 Ah であり、充放電は $-30 \sim 55 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、放置は $-40 \sim 65 \text{ }^{\circ}\text{C}$ の広い温度範囲での使用を許容できる。通電可能な電流は、温度と時間の制限

Table 1 Specifications of EH5 cell.

Cell model	EH5	
Rated capacity	5.0 Ah	
Nominal voltage		
Dimensions	Length	112.2 mm
	Width	15.7 mm
	Height(case)	78.5 mm
	Height(tab)	95.0 mm
Mass	0.28 kg	
Operational temperature	$-30 \text{ }^{\circ}\text{C} - 55 \text{ }^{\circ}\text{C}^*$	
Reservable temperature	$-40 \text{ }^{\circ}\text{C} - 65 \text{ }^{\circ}\text{C}$	
Operational current	200 A $-$ 200 A*	

*Collateral condition with temperature and time

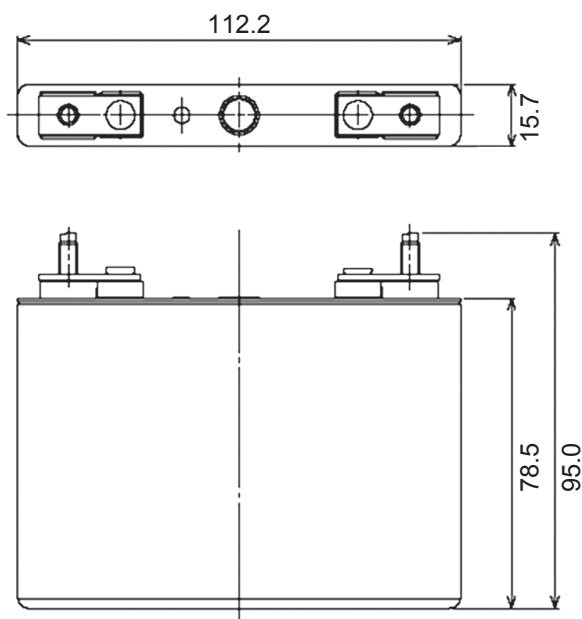


Fig. 1 Outer appearance of EH5 cell.

があるが最大 200 A 以上を許容する。外装は、角形のアルミニウム (Al) ケースからなり、軽量・コンパクト化、冷却効率化に寄与しながら高い信頼性も有している。

2.2 特長

EH5 の内部構造を Fig. 2 に示す。発電要素と構造要素の特長を以下に説明する。

2.2.1 発電要素

負極活物質には低結晶性カーボンを、正極活物質には特徴的な組成の $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2^5$ を、セパレータには耐熱性の高いポリオレフィンをそれぞれ採用した。それぞれの材料は、以下に説明する重要な特長と役割を担っており、EH5 は主に b-2 および c-1 の設計改良によって出力性能を大幅に向上させた。しかしながら、多くの要求品質をバランスよく実現した点で、EH4 から設計コンセプトは変わっていない。

a. 負極活物質の主要な特長と役割

- a-1. 充放電時の体積変化が小さく、優れた充放電サイクル寿命性能を可能にする
- a-2. 一定の電位傾斜を有し、精度の高い SOC (State of Charge) 検知を可能にする
- a-3. 電解液に凝固点の低い極性溶媒を使用できるため、極低温での使用を可能にする
- a-4. 固相内拡散が速くリチウム電析が起こりにくいため、優れた回生性能を可能にする

b. 正極活物質の主要な特長と役割

- b-1. 独自開発の組成による層状結晶構造によって、優れた出力性能を可能にする
- b-2. 独自開発の表面保護技術によって、優れた出力性能と耐久性能の両立を可能にする
- b-3. 熱安定性が高いため、優れた安全性能を可能にする

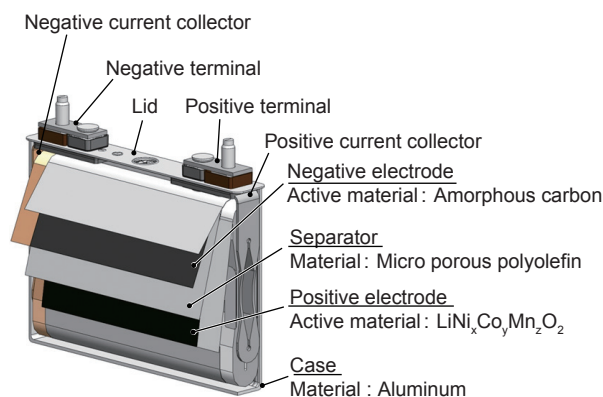


Fig. 2 Inner structure of EH5 cell.

c. セパレータの主要な特長と役割

- c-1. 空隙構造の改良によって、優れた出力性能を可能にする
- c-2. 耐電圧が高いため、優れた耐久性能を可能にする
- c-3. 熱収縮を抑制する機能付加によって、優れた安全性能を可能にする

2.2.2 構造要素

正極、負極およびセパレータが捲回された発電要素は、その捲回軸がケース開口面と並行に挿入され、発電要素の両端に設けた集電箔に集電体を溶接し、集電体から端子へ繋がる通電経路を有している。蓋部分には、絶縁性とシール性の両機能を有する端子構造や、電池破裂を防止するため所定内圧で開放する弁が配置されている。

1) シール設計の主要な特長と役割

Al製の蓋と正極端子 (Al) および負極端子 (Cu) 間のシール性および絶縁性を確保するため、ポリフェニレンサルファイド樹脂 (PPS: Poly Phenylene Sulfide) 製のガスケットを介するカシメ構造を採用した。PPS製のガスケットは、カシメ圧縮によって大きな反発力を生み、経時的なクリープによる反発力の低下が小さいことから、優れたシール信頼性を実現している。

2) 機械的耐性の主要な特長と役割

HEVが使用される動的環境 (振動や衝撃) において機械的耐性を確保するため、発電要素を高強度な集電体に溶接して固定している。また、2.2.1項のa-1で説明のとおり、充放電時の体積変化が小さい負極活物質を採用しているため、ケース内空間変動が小さく、さらに安定した反発力が得られる発電要素の構造を有することによって、機械的耐性を確保している。セル自身で優れた機械的耐性を実現しているため、組電池設計の自由度を高めている。

3 電気的性能

3.1 充放電性能

Fig. 3 および Fig. 4 に、EH5 の定格充放電カーブおよび開回路電圧 (SOC-OCV) 特性をそれぞれ示す。負極活物質に低結晶性カーボンを使用しているため、全容量領域に電圧傾斜を有し、その温度依存性が小さいことが特長である。この電圧傾斜によって SOC 検知の精度向上が可能になり、より広い SOC 範囲のエネルギーを使用できる。

3.2 出力性能

Fig. 5 に、EH5 の出力性能を従来の EH4 と比較して示す。代表データとして、最大許容電流を 200 A、上限および下限電圧をそれぞれ 4.3 V および 2.4 V とした時の 10 秒目出力を示している。最大許容電流の制限を受けず、実質的な内部抵抗差を比較できる SOC 領域において、EH5 は EH4 と比較して -10°C で約 60%、 25°C で約 30% の出力性能が向上している。特にリチウムイオン電池で改善が必要とされる、低温性能が大幅に向上しており、寒冷地での燃費向上や始動動力に対応可能である。また、内部抵抗の低減は、大電流や連続通電時の発熱量を小さくすることから、

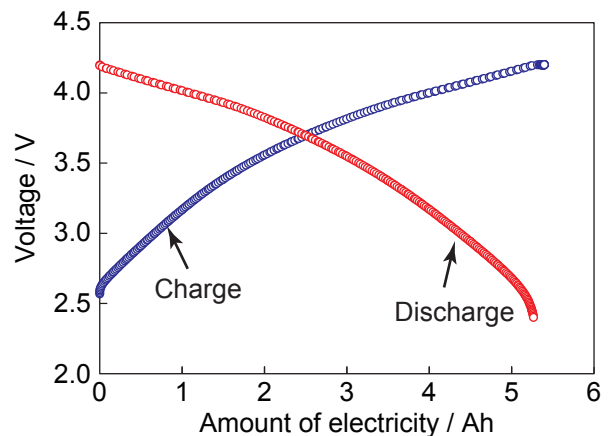


Fig. 3 Charge and discharge characteristics of EH5 cell.

Charge: 5 A, 4.20 V (CC/CV) for 3 hours at 25°C .

Discharge: 5 A to 2.40 V (CC) at 25°C .

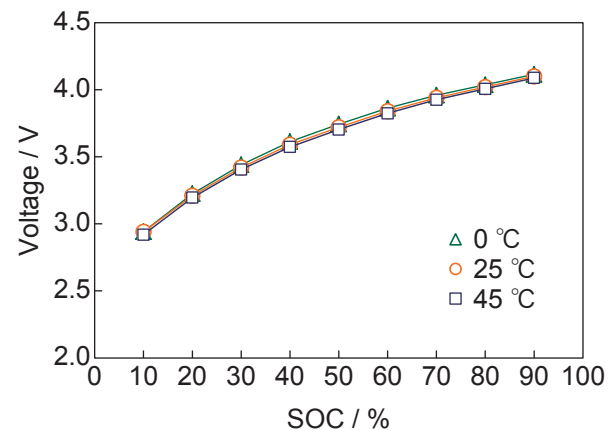


Fig. 4 OCV-SOC characteristics of EH5 cell at 0, 25 and 45°C .

冷却頻度や過昇温によるパワーセーブの緩和によっても、燃費向上への貢献が期待できる。

3.3 耐久性能と特長

3.3.1 充放電サイクル寿命性能

Fig. 6 に、EH5 の充放電サイクル寿命性能を示す。代表的なテスト条件として、HEV の平均負荷を想定

した 40 A 定電流、許容最大温度である 55 °C において、SOC 20 ~ 80% の範囲を休止なしで連続サイクルした。所定のサイクル毎に容量および出力性能を確認して、サイクル経過における各性能の維持率を示した。

35,000 サイクル経過後において、初期比で容量 85% 以上、出力 85% 以上の性能を維持している。

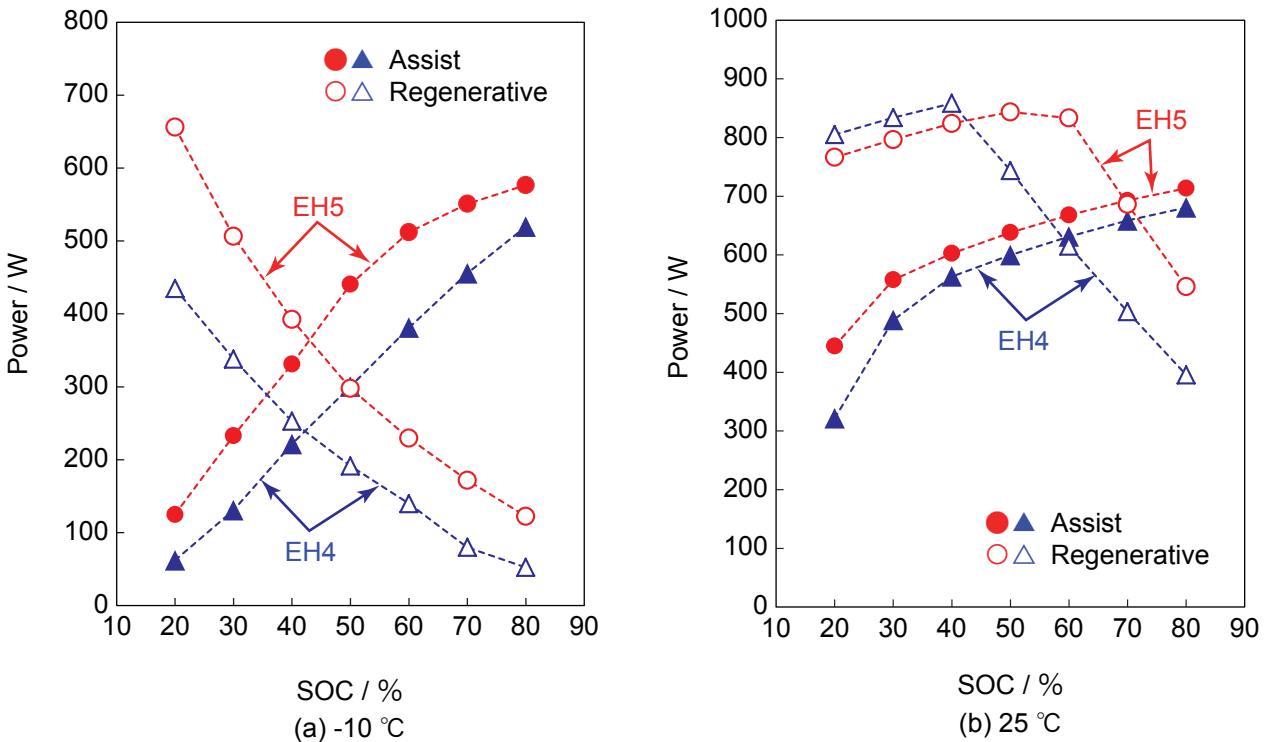


Fig. 5 Assist and regenerative power characteristics of EH5 and EH4 cells for 10 second operation as a function of SOC at (a) -10 °C and (b) 25 °C. The allowable limit current and voltage range are 200 A and 4.3 - 2.4 V, respectively.

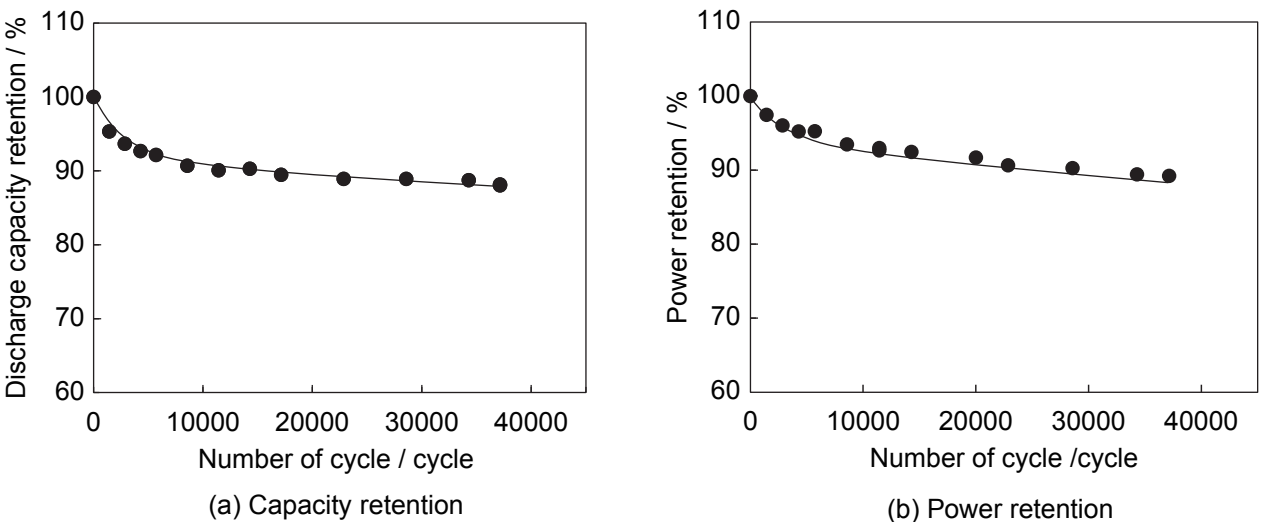


Fig. 6 (a) Capacity and (b) power retentions of EH5 cell throughout 40 A constant current cycle test between 80% and 20% SOC at 55 °C.

35,000 サイクルは、時間換算で約 6,000 時間に相当し、仮に HEV の生涯平均速度を 25 km/h とした場合には、15 万 km に相当するテストと考えることができる。よって、EH5 は HEV の生涯走行において優れた性能を発揮し続けることが期待できる。

3.3.2 カレンダー寿命性能

Fig. 7 に、EH5 のカレンダー寿命性能を示す。代表的なテスト条件として、SOC 80%、温度 65 °C で放置し、所定期間毎に容量および出力性能を確認して、放置時間の経過における各性能の維持率を示している。

400 日経過後において、初期比で容量 83% 以上、出力 85% 以上の性能を維持している。EH5 は、放置時の劣化速度に一定の SOC および温度依存性がある。仮に、HEV の生涯平均 SOC 60% および温度 30 °C とした場合、本テストは 10 倍以上の加速条件になり、4,000 日以上つまり 10 年以上の期間に相当すると考えることができる。EH5 は 65 °C まで放置温度を許容しており、車載位置や冷却の制約を緩和できる。よって、EH5 は HEV の生涯放置において優れた性能を発揮し続けることが期待できる。

3.3.3 性能劣化メカニズム

EH5 の耐久テスト中の容量性能および出力性能の劣化メカニズムを説明する。EH5 は、2.2.1 項の a-1、c-2 で説明した設計の特長によって、複雑な劣化メカニズムを簡素に表現することができ、性能劣化の分類と主要因を以下のように整理している。

1) 容量性能

- a) 通常劣化* 負極活物質表面の被膜増加 (リチウムの失活)
- b) 特異劣化** 負極上の金属リチウム電析 (リチウムの失活)
正極活物質表面の結晶構造の著しい変化 (リチウム脱挿入量の減少)

2) 出力性能

- a) 通常劣化 負極活物質表面の被膜増加 (リチウム移動の阻害)
正極活物質表面の結晶構造の変化 (リチウム移動の阻害)

* 劣化メカニズムが変わらず、劣化速度が使用条件の負荷 (温度、SOC など) に対して一定の依存性がある

** 劣化メカニズムが変動し、劣化速度が使用条件の負荷 (温度、SOC など) に対して依存性がなく特異的な挙動を示す

集電抵抗の増加

- b) 特異劣化 正極活物質表面の結晶構造の著しい変化 (リチウム移動の阻害)

ここで通常劣化とは、使用中に劣化メカニズムが変わらず、その劣化速度が使用条件 (温度、SOC など) に対して一定の依存性があることを定義としている。Fig. 8 は、EH5 を各温度で放置テストした際の容量および出力性能の劣化速度について、その温度依存性を示している。容量性能は 85 °C、出力性能は 70 °C まで、劣化速度に一定の関係性があることがわかる。劣化メカニズムが変わらず長期寿命の保証ができる根拠に基づいて、65 °C の高温まで放置使用を許容している。

また、特に HEV 用途で重要な出力性能の耐久性に

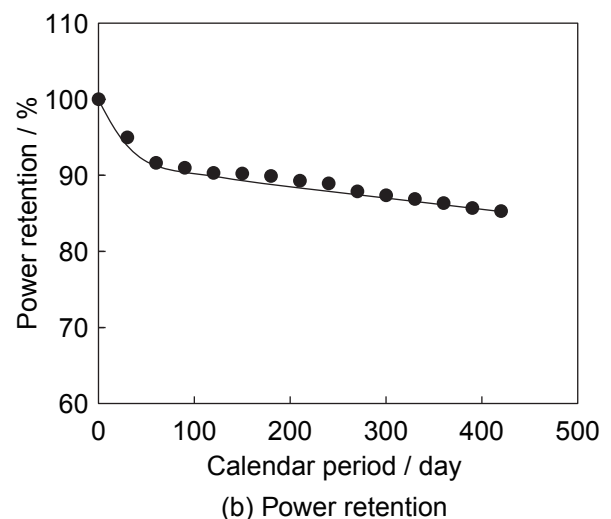
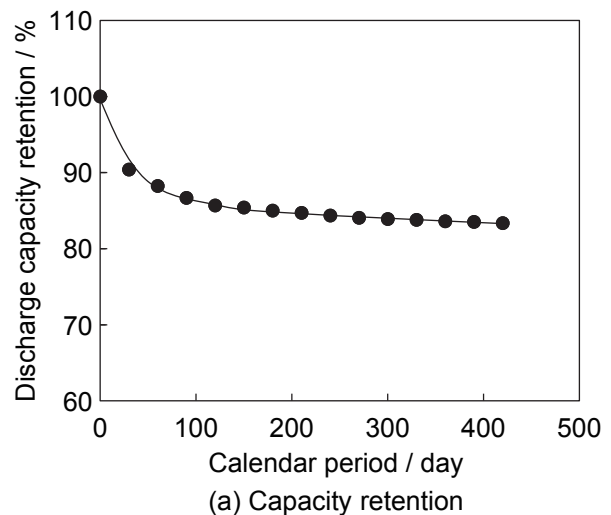


Fig. 7 (a) Capacity and (b) power retentions of EH5 cell throughout calendar life test at 80% SOC and at 65 °C.

ついて説明する。EH5は、出力性能の特異劣化を抑制するため、正極活物質表面に特殊な表面保護技術を導入している。Fig. 9は、EH5と表面保護技術以外は

EH5と同じ仕様の比較セルについて、3.3.2項で説明した放置テストを実施した前後で、それぞれの正極活物質表面の結晶構造を解析した透過電子顕微鏡（TEM）

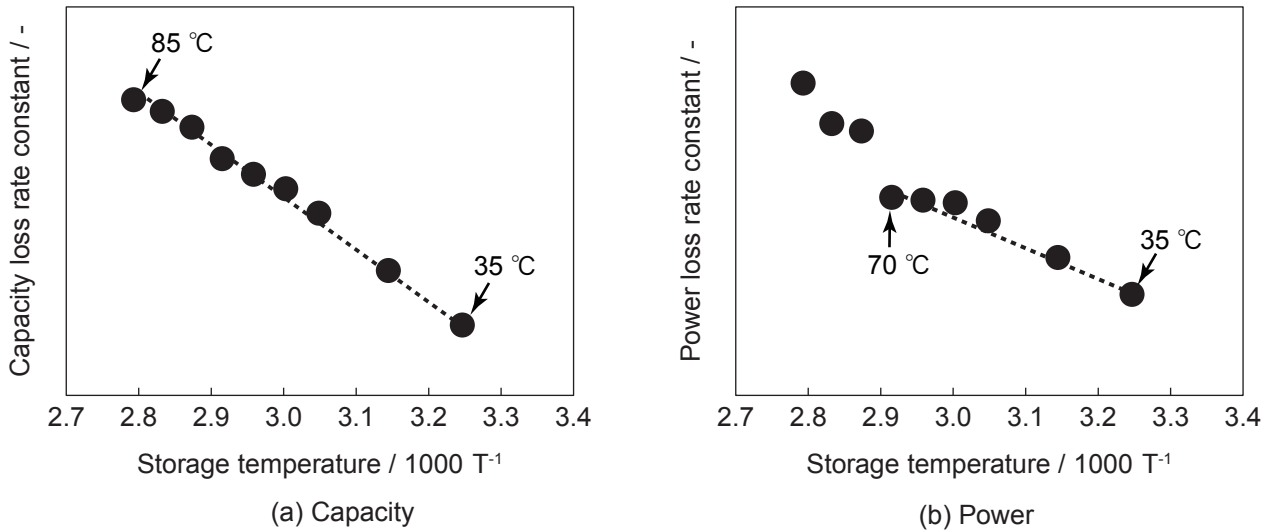


Fig. 8 Dependence of rate constants of (a) capacity loss and (b) power loss rate constant on temperature of calendar life test range of 35 - 85 °C.

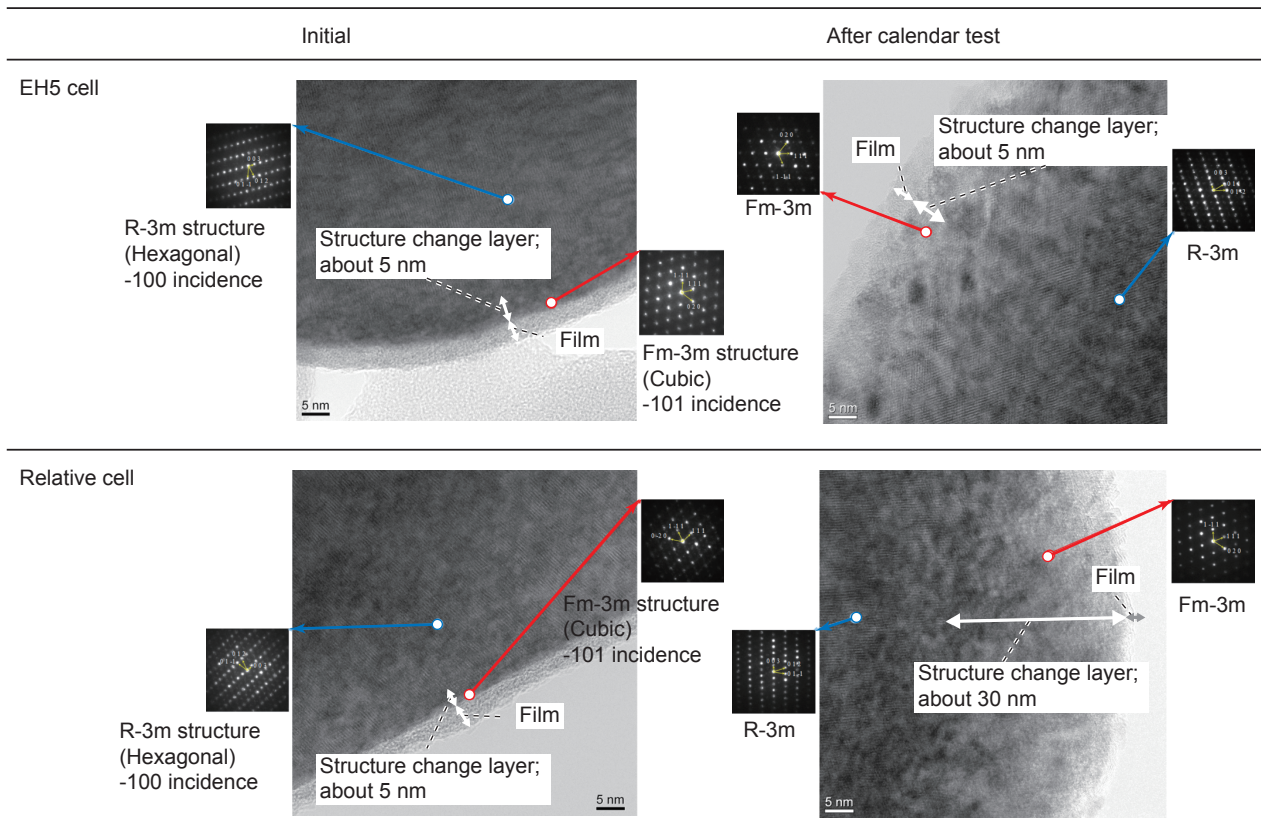


Fig. 9 TEM(Transmission Electron Microscopy) images for surface of positive active particles before and after calendar life test for 300 days under the condition of 80% SOC at 65 °C.

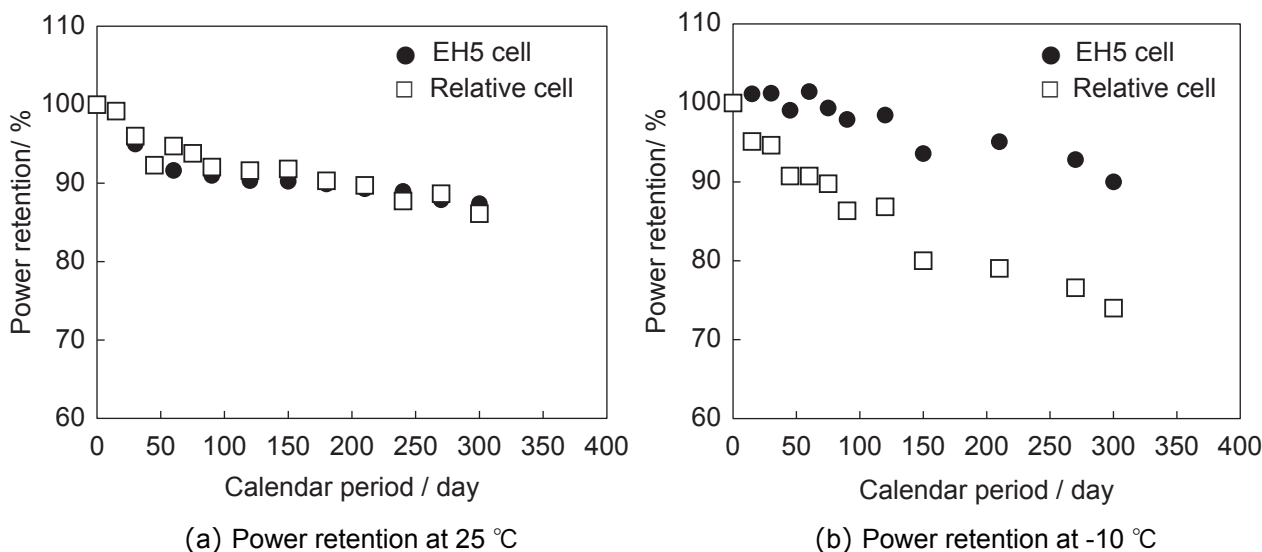


Fig. 10 Retention of output power at (a) 25 °C and (b) -10 °C throughout calendar life test under the condition of 80% SOC at 65 °C.

: Transmission Electron Microscopy) 像である。表面保護技術を適用していない比較セルは、放置テスト後では初期と比べて約6倍も活物質表面の結晶構造が変化しているが、EH5では結晶構造の変化がほとんどないことがわかる。比較セルの著しい結晶構造の変化（主として六方晶構造から立方晶構造への変化）は、リチウムの移動を阻害するため、抵抗が増加し、大きな出力性能の低下をとまなう。

Fig. 10にEH5と表面保護技術以外はEH5と同じ仕様の比較セルの耐久テスト中の出力性能の変化を示す。EH5と比較セルでは、25 °Cの出力性能に明確な有意差はないが、-10 °Cでは比較セルの著しい劣化が認められる。低温の出力性能でのみ特徴的な差があるのは、低温ほど電池の内部抵抗に占める正極活物質表面の抵抗成分の寄与率が高いためである。また、劣化速度も速く、長期の寿命保証ができない。

これらのことより、EH5は正極活物質表面の表面保護技術で特異劣化を抑制しつつ、大幅な出力性能の向上（内部抵抗減）を実現している。よって、EH5は生涯にわたり、高温下での使用に耐えつつ、寒冷地での燃費向上や始動動力にも対応でき、広い温度範囲で優れた性能を発揮し続けることが期待できる。

4 まとめ

本稿で説明したEH5は、EH4から出力性能を大幅に向上しながら、劣化メカニズムに基づいた広い温度

範囲で使用できる。同時に、進化するHEVの多くの要求品質をバランスよく満足しており、生涯にわたってHEVのCO₂排出量抑制や燃費改善に貢献し続けることが期待できる。現在、EH5は国内外のHEVに搭載され、性能品質の確かさが証明されつつある。ブルーエナジーは、市場実績から得られる貴重な情報を活かして、進化し続けるHEVの要求に応えるための製品開発を着実に継続している。

文 献

1. T. Iguchi, K. Okamoto, J. Kuratomi, Y. Harada, M. Tsutsumi, K. Kohno, S. Izuchi, and M. Oshitani, *Proceedings of the 45th Battery Symposium in Japan*, p. 520(2004).
2. T. Iguchi, T. Sasaki, K. Kohno, and M. Oshitani, "Development of Lithium-ion Battery for Hybrid Electric Vehicles (HEVs)", *23rd International Electric Vehicle Symposium (EVS23)*, USA, 12.2-5 (2007).
3. T. Iguchi, J. Nakamura, J. Kuratomi, T. Sasaki, Y. Harada, K. Kohno, *Proceedings of the 52nd Battery Symposium in Japan*, p. 304(2011).
4. K. Oguri and N. Maruno, *SAE2011 World Congress & Exhibition*, USA, Paper Number 2011-01-1372.
5. T. Iguchi, K. Okamoto, J. Kuratomi, K. Ohkawa, K. Kohno, and S. Izuchi, *GS Yuasa Technical Report*, **1**(1), 25(2004).