

HEV 用リチウムイオン電池 EHW5 の開発

Development of Li-ion cell EHW5 for HEV

十 河 保 宏* 荒 木 貴 葉* 柏 雄 太* 松 好 翼*
小 園 卓* 落 合 誠二郎** 井 口 隆 明*

Yasuhiro Sogo Takanobu Araki Yuta Kashiwa Tsubasa Matsuyoshi
Suguru Kozono Seijiro Ochiai Takaaki Iguchi

Abstract

Li-ion batteries for Hybrid Electro Vehicle (HEV) are required high power, long life, safety, small size, and light-weight. EHW5 achieved 7% downsizing and 20% lightening comparative for the existing cell: EH5 with more than the cell performance of EH5, and its size conforms to VDA standards. It is composed of $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ as a positive active material and amorphous carbon as a negative active material as with EH5. The life of EHW5 was improved according to adjust the composition of positive active material. It has a possibility of using until high temperature because there almost is not crystal structure changing of the surface of positive active material particles after calendar life tests on high temperature.

Key words: Li-ion battery; Hybrid Electro Vehicle; VDA standards

1 はじめに

近年、自動車メーカー各社から電気自動車 (EV) やプラグインハイブリッド自動車 (PHEV) などが次々とリリースされている一方で、実用性・コストの観点から依然としてハイブリッド自動車 (HEV) の需要は高く今後の期待も大きいとみられる。

ブルーエナジーは設立当初から高い出力・耐久・安全性能を有し、トータルバランスに優れた HEV 用のリチウムイオン電池を開発してきた。HEV の燃費は搭載されるリチウムイオン電池の性能によって大きく左右されるため、より出力密度の高いリチウムイオン

電池が求められる。従来機種の EH5 に対して大幅に小型・軽量化しながら、同等以上の電気性能や耐久・安全性能を達成することによって、市場の要求に応えることができる。

また、従来機種の EH5 は長期寿命保証において、劣化メカニズムが変わらないことを根拠に 65℃までの放置使用を許容してきた¹⁾。この上限温度をさらに上げることができれば、その搭載位置や使用条件の制約緩和によって使いやすさが向上する。また、耐久検証においてより高温の加速条件の採用によって、開発期間や製品品質検証の時短化が期待できる。

本報では、従来機種の EH5 から大幅に小型・軽量化しながら、同等以上の電気性能や耐久・安全性能を備えつつ、更に高温耐久性を改良した新規の EHW5 についてその特長を説明する。

* (株)GS ユアサ LIB 技術開発センター

第二技術部

** (株)ブルーエナジー 技術開発部

2 仕様と特徴

2.1 仕様

EHW5の仕様をTable 1に、外観をFig. 1に示す。

EHW5は従来機種のEH5から上位互換を目的として開発した機種であり、定格容量および電池使用条件はEH5と同様である。すなわち、EHW5の定格容量は5.0 Ahであり、充放電可能な温度範囲は $-30 \sim 55^{\circ}\text{C}$ 、保存可能な温度範囲は $-40 \sim 65^{\circ}\text{C}$ である。通電可能な電流は、温度および時間の制限があるが最大300 Aまで許容する。EHW5のセル寸法は $120 \times 85 \times 12.5 \text{ mm}$ とVDA規格（VDA：ドイツ自動車工業会）に適合しており、EH5の体積と比較して7%小型化している。また、その質量は0.219 kgと、EH5の質量と比較して20%軽量化している。

表1 EHW5セルの仕様

Table 1 Specifications of EHW5 cell.

Cell model	EH 5	EHW5
Rated capacity (minimum)	5.0 Ah	5.0 Ah
Nominal voltage	3.6 V	3.6 V
Dimensions		
Length	112.2 mm	120.0 mm
Width	15.7 mm	12.5 mm
Height (case)	78.5 mm	85.0 mm
Volume	0.138 L	0.128 L
Mass	0.280 kg	0.219 kg
Operational temperature*	$-30^{\circ}\text{C} \sim 55^{\circ}\text{C}$	$-30^{\circ}\text{C} \sim 55^{\circ}\text{C}$
Reservable temperature*	$-40^{\circ}\text{C} \sim 65^{\circ}\text{C}$	$-40^{\circ}\text{C} \sim 65^{\circ}\text{C}$
Maximum operational current*	300 A	300 A

* Collateral condition with temperature and time

2.2 特徴

EHW5の内部構造をFig. 2に示す。

2.2.1 発電要素

EHW5は負極活物質に非晶質カーボン、正極活物質にLi (Ni, Co, Mn) O_2 、セパレータに耐熱性の高いポリオレフィンを採用しており、出力・耐久性・安全性を高いレベルで実現しトータルバランスを重視した設計コンセプトはEH5から変わっていない¹⁾。一方で、EH5に対して低コストで、且つ大幅に小型・軽量化しつつ、同等以上の電気性能や耐久・安全性能を達成するために、以降の設計変更をおこなった。

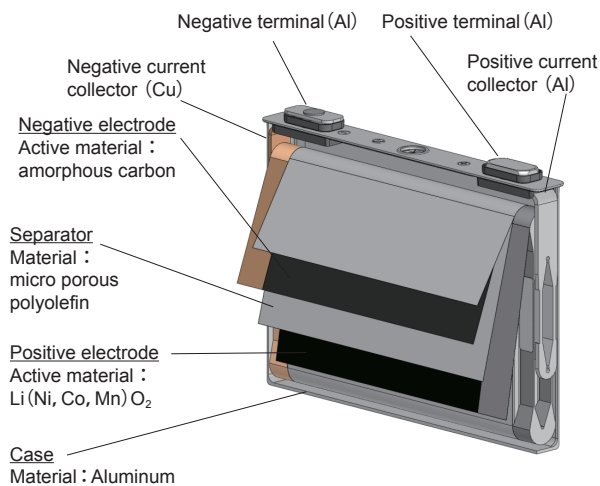
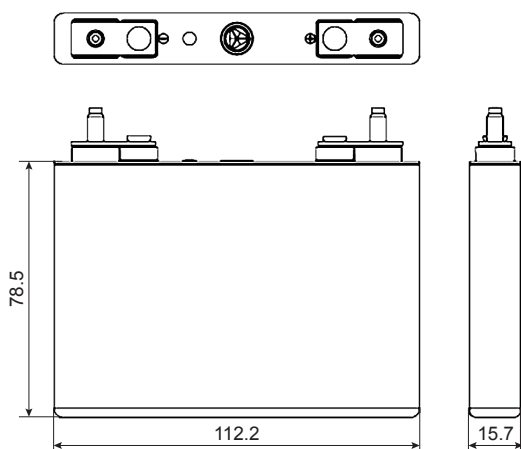


図2 EHW5セルの内部構造

Fig. 2 Inner structure of EHW5 cell.

(a) EH5



(b) EHW5

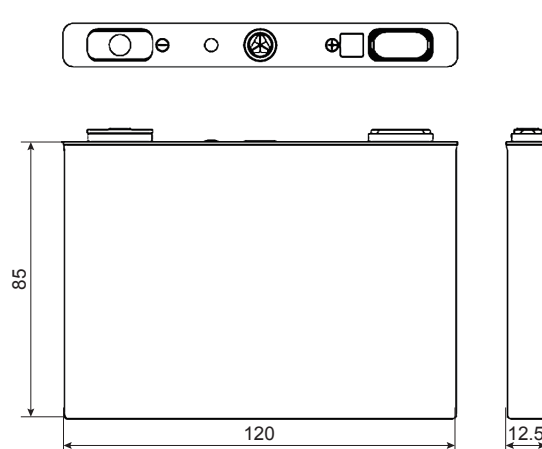


図1 (a) EH5 および (b) EHW5 の外観

Fig. 1 Appearance of (a) EH5 and (b) EHW5 cells.

i 正極設計

EH5は正極活物質に $\text{LiNi}_{1/6}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/6}\text{O}_2$ を用いていたが、EHW5ではCoの含有比率を下げ、より結晶構造が安定で且つ安価な $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を採用した。従来、民生用のリチウムイオン電池に採用されてきた $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ は抵抗が高く、HEV用途のような高出力が必要な電池への採用は困難であった。しかしながら、本開発において、活物質の結晶構造改良および小粒子化によって低抵抗化し、HEV用として実用可能なレベルへ改良した。また、EH5の耐久による電池の特異劣化については、正極活物質表面の結晶構造変化に起因していると説明している¹。EHW5においてもその劣化メカニズムは変わらない。EHW5は結晶構造がより安定な $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を採用し、且つ、正極活物質表面の保護技術を改良することでより過酷な使用条件でも耐える正極設計とした。

ii 負極設計

通常の電池容量劣化は、負極活物質表面の被膜増加にともない、リチウムが失活することで生じると説明している¹。EHW5の負極活物質は、電池容量劣化を増大させずに、抵抗を下げて高出力化するために、活物質表面の反応面積をEH5から大きくせずに小粒子化する技術を採用した。この技術によって、EH5負極活物質と同等の耐久性を備えつつ低抵抗な負極設計とした。

iii 電極設計

EHW5は、低コスト化および小型・軽量化を目的として、EH5と比較して電極を短尺化した。電極が短くなる分、正負極集電箔、およびセパレータを短くすることができ、また電解液量も減らすことができるため、その分のコスト、体積、質量を削減できる。一方で、短尺化により抵抗増加するが、前述の負極活物質の低抵抗化技術によって相殺し、EHW5はEH5と同等以上の高い出力性能を達成した。

2.2.2 構造要素

正極、負極およびセパレータが捲回されて発電要素を形成し、その捲回軸がケース開口面と並行に挿入されている。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の内圧で開放する弁が配置されている。これらの基本的な設計コンセプトはEH5から変わっていない¹。EHW5は、低コスト化および小型・軽量化のために、ボルト端子から溶接端子への変更を主とした部品点数の低減をおこなった。

3 電気的性能

3.1 充放電性能

Fig. 3に充放電特性を、Fig. 4に開回路電圧特性(SOC-OCV)をそれぞれ示す。EHW5は上限電圧4.2V、下限電圧2.4Vとした時、EH5と同様に定格容量5Ahを示す。SOC0～100%までの全領域で電圧に傾斜を有しており、SOC検知に有利である。また、開回路電圧特性の温度依存性が小さいことも特徴の一つである。EH5の使用SOC範囲を仮に20～80%とすると、EHW5は正極活物質の組成変更により、その開回路電圧特性はSOC20～80%の範囲ではEH5と比較して卑な電圧となる。しかしながら、正極を改良したことで、より高SOCまで使うことができ、例えば使用SOC範囲を25～85%とすることで、EH5とほぼ同じ電圧域で使うことができる。

3.2 出力性能

Fig. 5にEHW5の出力性能を示す。上限電流200A、上限電圧4.3V、下限電圧2.4V、10秒目の出力を示している。セル単体の出力性能はEH5とほぼ同等であるが、軽量化により出力密度は向上しており、たとえば25℃、SOC50%の質量アシスト出力密度で約20%向上している。

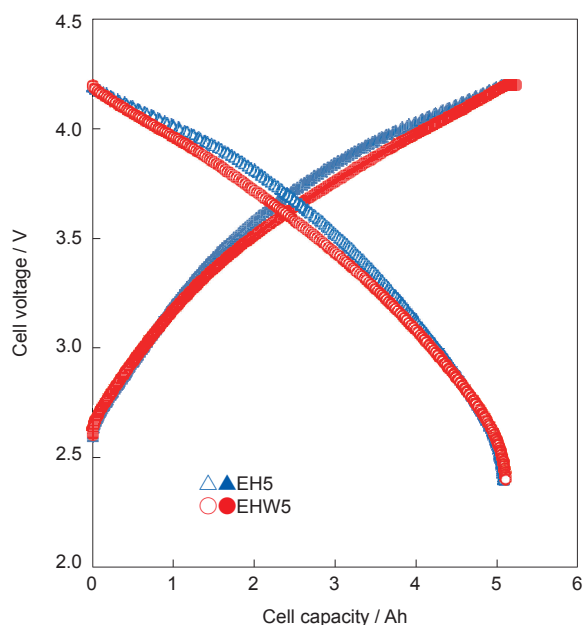
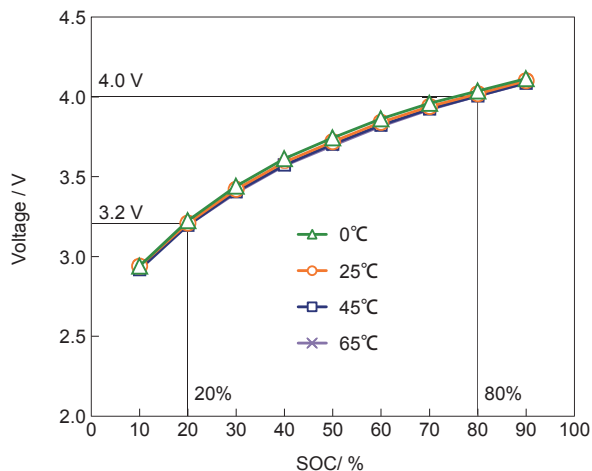


図3 EHW5セルの充放電特性

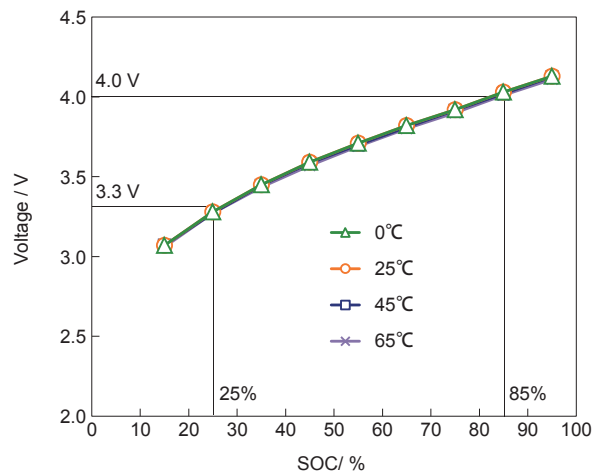
Fig. 3 Charge and discharge characteristics of EHW5 cell.

Charge: 5 A to 4.2 V (CC/CV) for 2 hours at 25 °C.

Discharge: 5 A to 2.4 V (CC) at 25 °C.



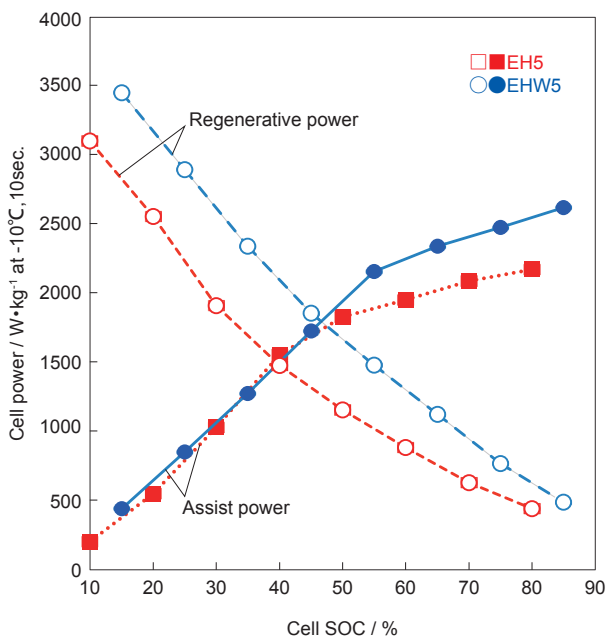
(a) EH5



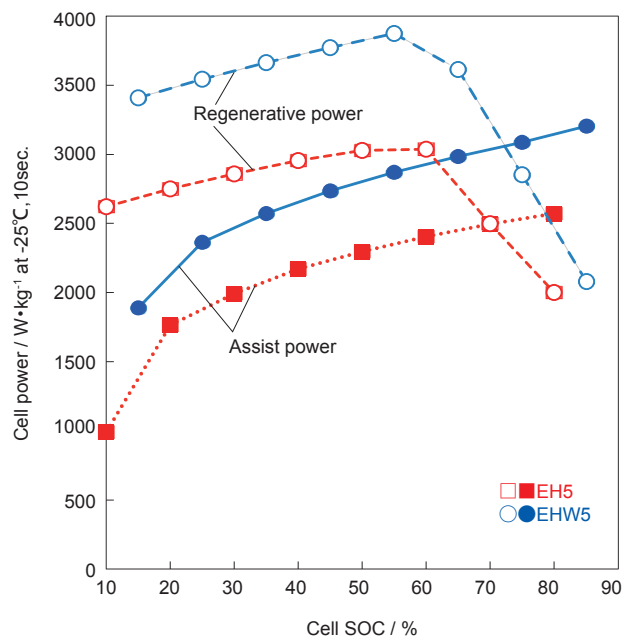
(b) EHW5

図4 (a) EH5 および (b) EHW5 の SOC-OCV 特性

Fig. 4 OCV-SOC characteristics of (a) EH5 and (b) EHW5 cells at 0, 25, 45, and 65°C.



(a) -10°C



(b) 25°C

図5 EHW5 セルの (a) -10°C および (b) 25°C 10 秒アシスト / 回生出力特性

Fig. 5 Assist and regenerative power characteristics of EHW5 cell for 10 seconds operating 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.

3.3 耐久性能と特徴

3.3.1 充放電サイクル寿命性能

Fig. 6 に EHW5 の充放電サイクル寿命性能を示す。試験条件は、HEV の平均負荷を想定した 40 A 定電流、許容最大温度の 55 °C において、SOC15 から 85% の範囲を連続サイクルし、所定のサイクル毎に容量および出力性能を確認した。EHW5 の充放電サイクル寿命性能は、30,000 サイクル経過後も初期容量と比較

して 85% 以上の維持率、および初期出力と比較して 90% 以上の高い維持率を示し、優れたサイクル特性を有している。

3.3.2 カレンダー寿命特性

Fig. 7 に EHW5 のカレンダー寿命性能を示す。試験条件は、SOC85%、温度 65°C で放置し、所定の期間毎に容量および出力性能を確認した。390 日経過後において、初期容量、および出力と比較して 80%

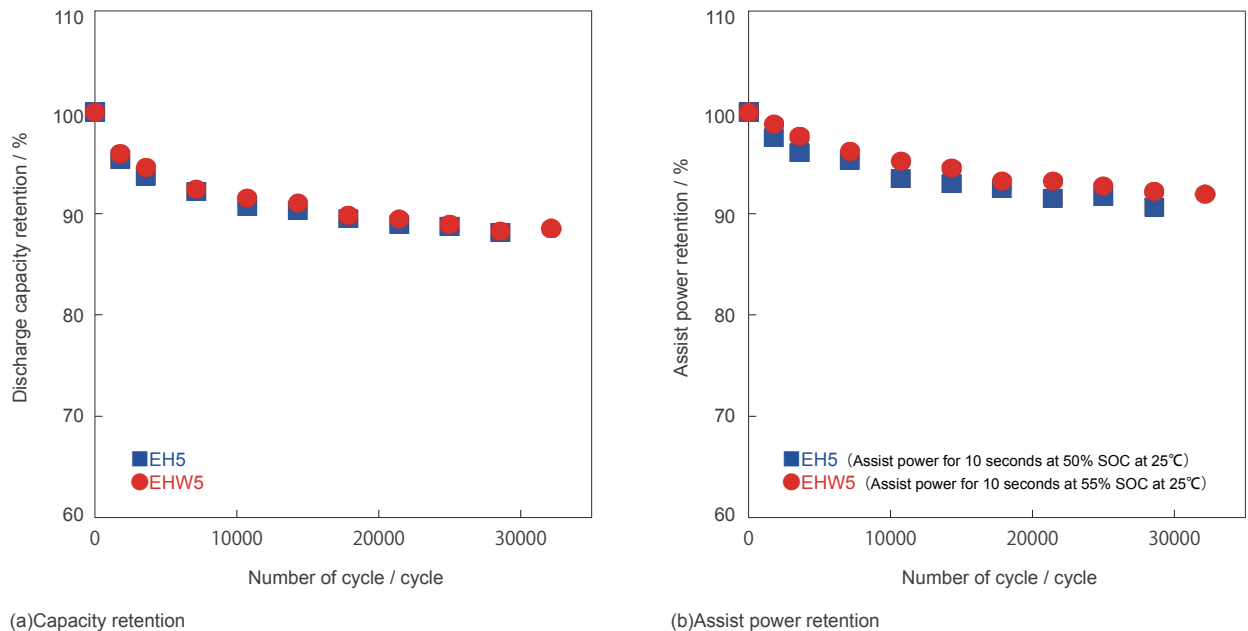


図 6 EHW5 セルの 40 A 定電流サイクル試験における (a) 容量および (b) アシスト出力維持率

Fig. 6 (a) Capacity and (b) assist power retention of EHW5 cell throughout 40 A constant current cycle test between 85% and 15% SOC at 55 °C. (between 80% and 10% for EH5)

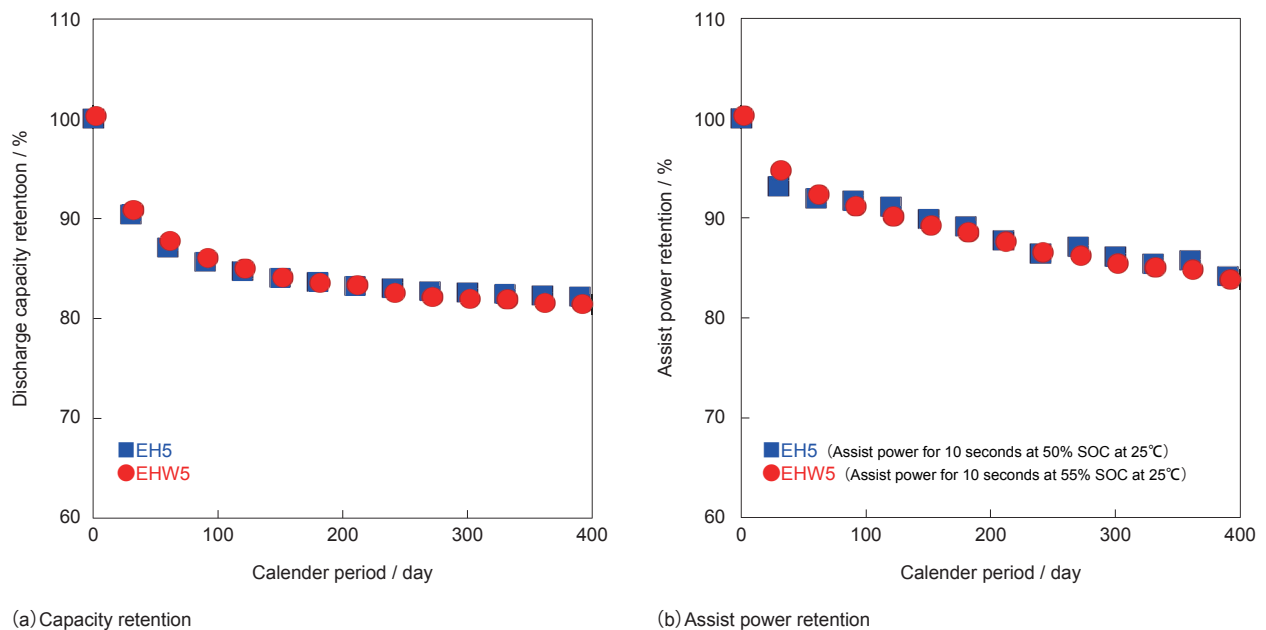


図 7 EHW5 セルのカレンダー試験の (a) 容量および (b) アシスト出力維持率

Fig. 7 (a) Capacity and (b) assist power retention of EHW5 cell throughout calendar life test at 85% SOC at 65 °C. (at 80% SOC for EH5)

以上の維持率を示しており、SOC80%、温度 65℃ 放置した EH5 とほぼ同等のカレンダー寿命特性である。

3.3.3 高温耐久性

Fig. 8 に EHW5 のカレンダー寿命試験による容量および出力の劣化速度の温度依存性を示す。容量および出力ともに 90℃の高温まで劣化速度に一定の相関

がみられる。また、Fig. 9 にカレンダー寿命試験前後の正極活物質の TEM 像を示す。これらの正極電位はほぼ同じ電位に調整した。90℃で 60 日経過し容量劣化率が 24% の正極活物質表面の状態は、65℃で 450 日経過し容量劣化率が 20% の正極活物質表面と同程度であり、試験前の状態からほとんど変化していない

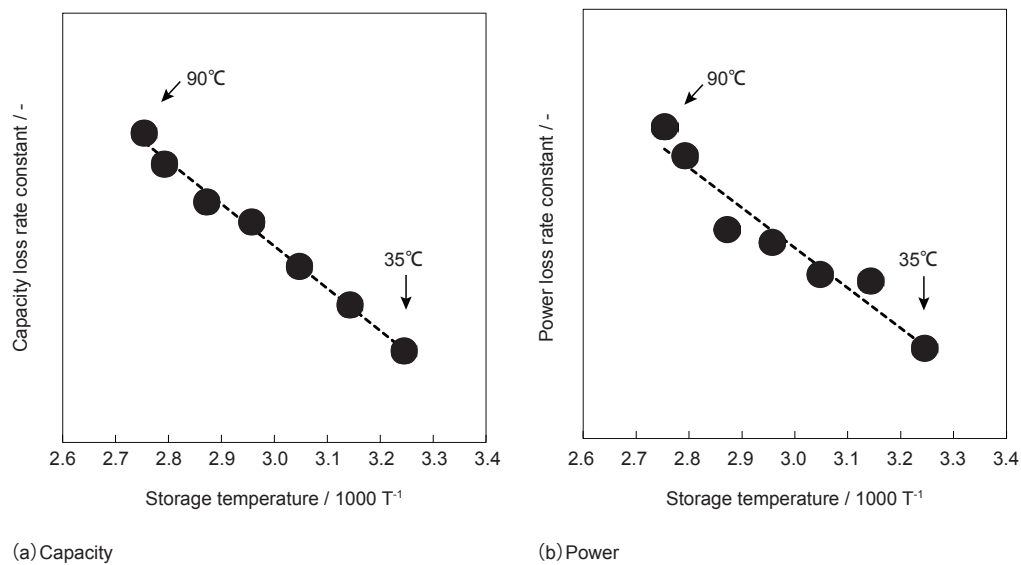


図8 35～90°Cの温度範囲におけるカレンダー寿命テストの(a)容量劣化速度定数および(b)出力劣化速度定数の依存性

Fig. 8 Dependence of (a) capacity loss rate constant and (b) power loss rate constant on temperature of calendar life test range of 35 – 90°C at 85% SOC.

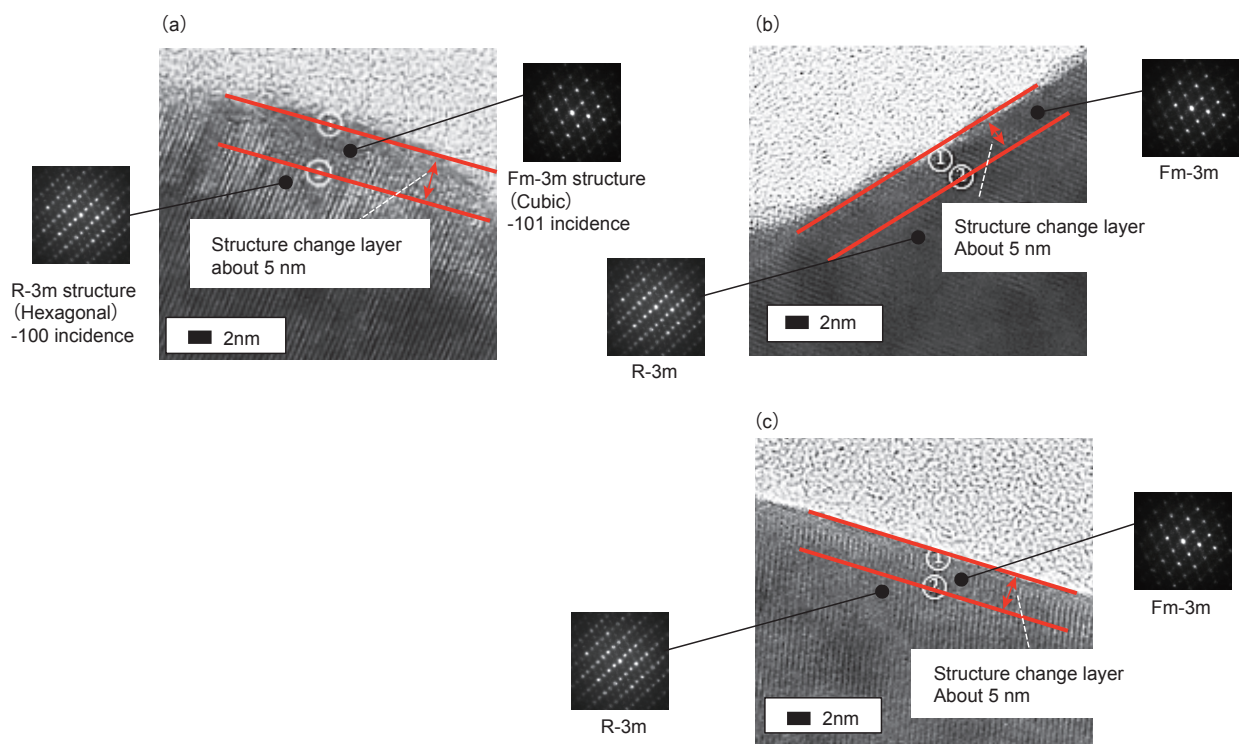


図9 正極活物質粒子表面のTEM(透過電子顕微鏡)画像

Fig. 9 TEM(Transmission Electron Microscopy) images for surface of positive active material particles (a) before calendar life test, after calendar life test for (b) 450 days under the condition of 85% SOC at 65°C with capacity degradation rates of 20% and (c) 60 days under the condition of 95% SOC at 90°C with capacity degradation rates of 24%. Potentials of these positive electrodes are about 3.6 V.

ことがわかる。以上のことは、EHW5 は 90℃まで正極活物質の結晶構造の著しい劣化が発生せず、劣化メカニズムが変化しないことを示している。

HEV 用リチウムイオン電池の上限温度は、高温耐久性能のほかシール構造の特性なども考慮が必要であるが、今後、高温域での使用頻度について十分な検証をおこなうことで、EHW5 は従来の上限温度 65℃よりも高い温度で利用できる可能性を有している。

4 まとめ

本報で説明した EHW5 は、従来機種 EH5 から

7%の小型化、および 20%の軽量化しつつ、同等以上の電気性能や耐久・安全性能を達成した。また、この EHW5 は正極活物質の組成の改良により、より高温での耐久性能が向上している。この発電要素技術をベースに、市場ニーズを取り入れた高品質な電池の開発を継続する。

引用文献

1. T. Iguchi, S. Ochiai, S. Kozono, K. Nitta, Y. Abe, and K. Kohno, *GS YUASA Technical report*, **2**(11), 24–30(2014).