

混合正極活物質 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2 (x + y + z = 1)/\text{LiFePO}_4$ を採用した PHEV 用高性能 13 Ah 級 リチウムイオン電池の開発

High Performance 13 Ah-class Lithium-ion Cell with Mixed Positive Active Materials of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2 (x + y + z = 1)/\text{LiFePO}_4$ for PHEV Application

鋤 納 功 治* 松 井 裕 樹* 稲 益 徳 雄* 奥 山 良 一*

Koji Sukino Hiroki Matsui Tokuo Inamasu Ryoichi Okuyama

Abstract

High performance 13 Ah-class lithium-ion cell has been developed by adoption of mixed positive active materials of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2 (x + y + z = 1)/\text{LiFePO}_4$ especially for PHEV application. The values of specific output power and specific energy of the developed cell were 2770 W kg^{-1} at 50% state of charge (SOC) and 129 Wh kg^{-1} at 1 CA discharge, respectively. The specific output power of this cell was improved at the region of low SOC for PHEV application. As a result, the specific output power in the region of $\text{SOC} < 30\%$ was superior to that of the existing cells with $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ positive active material. This advantage resulted from the effect by mixing positive active material of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ and LiFePO_4 having adequate oxidation-reduction potential of 3.4 V vs. Li/Li^+ .

Key words: Lithium-ion cell; Mixed positive active materials; Lithium iron phosphate

1 緒言

リチウムイオン電池は、そのエネルギー密度の高さから、携帯電話やノートブック形 PC など小形携帯機器用途の二次電池としての地位を確立している。また、ハイブリッド自動車 (HEV)、電気自動車 (EV) などの移動体用電源としても、一部実用化が開始され

つある。しかしながら、プラグインハイブリッド自動車 (PHEV) 用のリチウムイオン電池には、EV 走行距離を延ばすために必要な高エネルギー密度と EV 走行後の HEV 走行のために低充電状態 (State of Charge, SOC) における高出力密度が要求され、HEV、EV 以上に過酷な条件下で電池が使用されることとなる。われわれは 2007 年度から新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発 (Li-EAD PJ)」に参画し、次世代自動車、

* 研究開発センター 第二開発部

特にPHEVの早期の実用化を目指してPHEV用高性能リチウムイオン電池開発を実施している¹⁻⁷⁾。

リチウムイオン電池の電池性能は両極の活物質、特に正極活物質に大きく依存している。われわれはLi-EAD PJの目標性能を達成するため、エネルギー密度、出力密度、寿命性能、安全性などの各特性において比較的バランスの取れた正極活物質である三成分系活物質($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, $x + y + z = 1$)⁸⁾と安全性、寿命性能にはすぐれるものの可逆電位が低いリン酸鉄リチウム(LiFePO_4)とを混合し、従来、三成分系活物質($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$)の欠点であった低SOC時の出力改善がはかれることを見出した^{1,6)}。

本報告では、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ と LiFePO_4 とを混合した「複合システム」正極を備えた13 Ah級のリチウムイオン電池の電気化学的性能を評価した結果について、とりまとめる。

2 実験

2.1 電池の製作

正極は、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ と LiFePO_4 との混合活物質(複合システム)粉末、炭素系導電材およびフッ素系バインダー溶液を混合したペーストを、アルミニウム箔上に塗布・乾燥したのち、プレス機を用いて厚み調整することによって製作した。負極は、グラファイト粉末およびフッ素系バインダー溶液を混合したペーストを、銅箔上に塗布・乾燥したのち、プレス機を用いて厚み調整することによって製作した。これらの正・負極およびポリオレフィン製の多孔性セパレータを巻回したのち、アルミニウム製の電池ケースに挿入した。その後、ケース内に、 LiPF_6 を含む炭酸エステル系の有機電解液を注入した後に密封し、13 Ah級のリチウムイオン電池を製作した。電解液は、エチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DMC)、およびエチルメチルカーボネート(EMC)を体積比1:1:1で混合した溶媒に、 1.0 mol dm^{-3} の LiPF_6 を溶解させたものを用いた。製作した電池の仕様および外観をTable 1およびFig. 1にそれぞれ示す。

2.2 電気化学的性能の評価

製作した13 Ah級電池の初期性能および寿命性能を、つぎの試験条件を用いて、各種試験をおこない、評価した。

(1) 充放電特性

周囲温度25℃にて、1 CA(13 A)の電流で4.2 Vまで充電し、さらに、その後4.2 Vの定電圧で合計3

h充電したのち、1 CAの電流で2.0 Vまで放電した。

(2) 高率放電特性

周囲温度25℃にて、1 CAの電流で4.2 Vまで充電し、さらに、その後4.2 Vの定電圧で合計3 h充電したのち、1/3, 1, 2および5 CAの電流で2.0 Vまで放電した。

(3) 放電特性の環境温度依存性

周囲温度25℃にて、1 CAの電流で4.2 Vまで充電し、さらに、その後4.2 Vの定電圧で合計3 h充電したのち、周囲温度-20, 0, 25, および45℃にて1 CAの電流で2.0 Vまで放電した。

(4) 出力性能

周囲温度25℃にて、1 CAの定電流でSOC 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80および90%まで充電をおこなったのち、各々のSOCにおいて、1, 3, 5および10 CAの定電流で10秒間放電した。出力の値は、放電V-I特性にあらわれる直線関係を下限

Table 1 Specifications on newly developed 13 Ah-class lithium-ion cell.

Items	Specifications
Nominal capacity / Ah	13
Nominal voltage / V	3.62
Dimensions / mm	W 112 × D 21 × H 81
Mass / g	365
Positive active material	$\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$) + LiFePO_4
Negative active material	Graphite
Separator	Polyolefin microporous film
Base electrolyte	1.0 mol dm^{-3} LiPF_6 in mixed solution of EC : DMC EMC=1 : 1 : 1 in volume



Fig. 1 Outer appearance of newly developed 13 Ah-class lithium-ion cell.

電圧の2.0 Vまで外挿したときの電流値と下限電圧との積から算出した。

(5) 入力性能

25 °Cの環境下にて、1 CAの定電流でSOC 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80および90%まで充電をおこなったのち、各々のSOCにおいて、1, 3, 5および10 CAの定電流で10秒間充電した。入力値は、充電V-I特性にあらわれる直線関係を上限電圧の4.2 Vまで外挿したときの電流値と上限電圧との積から算出した。

(6) 充放電サイクル寿命

PHEV搭載電池の実使用時を模擬して、(財)自動車研究所および(財)電力中央研究所が共同で開発中の充放電サイクル試験^{9,10)}(P-CLT: PHEV-cycle life test)を周囲温度25 °Cにて実施し、その際の電池性能の推移によってサイクル寿命性能を評価した。参考として、充放電サイクル試験の1サイクルの概略図をFig. 2に示す。

(7) 保存寿命

周囲温度25 °Cにて、1 CAの定電流でSOC 90%まで充電をおこなったのち、SOC 90%状態にて、25 °Cで1ヶ月間保存した。充放電性能を確認したのち、再びSOC調整をおこない、繰り返し保存をおこなった。その際の電池性能の推移によって保存寿命性能を調べた。

3 結果および考察

3.1 充放電性能

本開発電池の25 °C、1 CA(13 A)における充放電性能をFig. 3に示す。3.2 ~ 4.2 Vの領域および3.2 V付近に、それぞれ $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ および LiFePO_4 に起

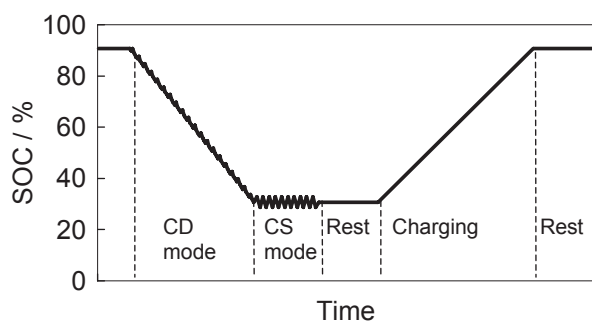


Fig. 2 Pattern of P-CLT for newly developed 13 Ah-class lithium-ion cell.

因する電圧変化が見られる。また、1 CAの放電曲線から得られる質量エネルギー密度は 129 Wh kg^{-1} であり、Li-EAD PJの目標値である 125 Wh kg^{-1} 以上の高い質量エネルギー密度が得られた。このときの充放電エネルギー効率は、95.3%であった。また、25 °Cにおける高率放電特性をFig. 4に示す。5 CA(65 A)においても1 CA放電時の約98%の放電容量が得られることがわかった。

つぎに、本開発電池の様々な環境温度における1 CAの放電性能をFig. 5に示す。環境温度が低くなるほど、放電容量が低下することがわかる。また、-20 °Cにおいても25 °C放電容量の約84%を維持できることがわかった。

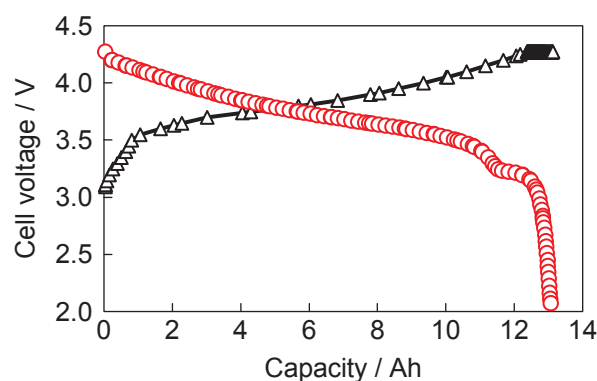


Fig. 3 Representative charge-discharge characteristics for 13 Ah-class lithium-ion cell with mixed positive active materials of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$)/ LiFePO_4 at 25 °C. Charge: 1 CA (13 A) to 4.2 V for 3 hours in total; Discharge: 1 CA to 2.0 V.

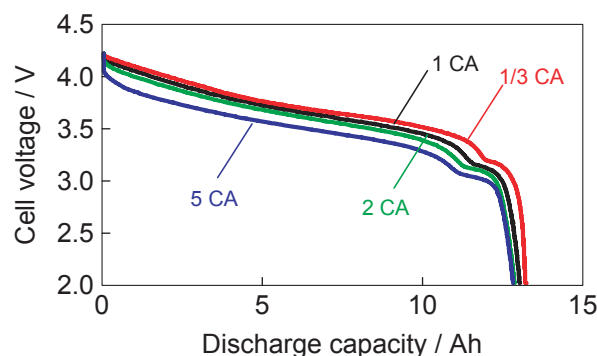


Fig. 4 Discharge characteristics for 13 Ah-class lithium-ion cell with mixed positive active materials of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$)/ LiFePO_4 at various currents at 25 °C. Charge: 1 CA (12 A) to 4.2 V for 3 hours in total; Discharge: 1/3, 1, 2, and 5 CA to 2.0 V.

本開発電池の入力および出力性能を Fig. 6 に示す。図より、SOC 30% 領域の出力において、SOC 低下とともに出力低下が小さくなっていることがわかる。これは、 LiFePO_4 がこの領域に酸化還元電位があり、比較的高出力を示すからである。また、25 °C、SOC 50% における質量出力密度は、 2770 W kg^{-1} であり、SOC 30% 以下における質量出力密度は 1450 W kg^{-1} 以上であることがわかった。PHEV は、低 SOC 領域ではガソリンとモーターとで HEV 走行するため、高い出力性能が要求される。これまでに、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ を単独で用いて製作した電池では、低 SOC 領域になると出力性能が低下することが知られている⁶⁾。しかしながら、本開発電池では、低 SOC 領域における出力低下が小さいため、PHEV において低 SOC 領域ま

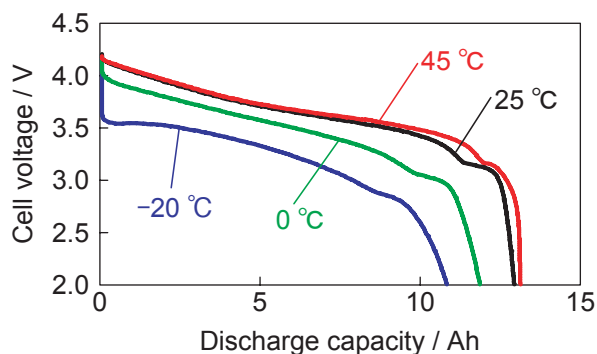


Fig. 5 Representative discharge characteristics of 1 CA (13 A) for 13 Ah-class lithium-ion cell with mixed positive active materials of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$)/ LiFePO_4 under various temperatures. Charge: 1 CA (13 A) to 4.2 V for 3 hours in total at 25 °C; Discharge: 1 CA to 2.0 V at -20, 0, 25, and 45 °C.

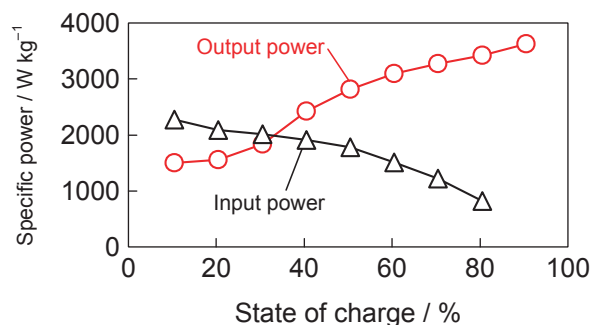


Fig. 6 10-sec input and output specific powers of 13 Ah-class lithium-ion cell with mixed positive active materials of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$)/ LiFePO_4 at 25 °C under various states of charge.

で HEV 走行が可能となり、モーターのみで走行する (EV 走行) 距離を長く設定することができる。したがって、本開発電池は、PHEV に適した特長のある電池といえる。

3.2 寿命性能

PHEV 搭載電池の実使用時を模擬した寿命性能を評価するために、本開発電池を用いて、25 °C での充放電サイクル試験を実施した。サイクル初期の電圧と時間との関係を、Fig. 7 に示す。さらに、この充放電サイクルにおける放電エネルギー密度の推移を、Fig. 8 に示す。800 サイクル経過においても初期の約 94% (121 Wh kg^{-1}) の質量エネルギー密度が得られることがわかった。また、この充放電サイクルにおける 25 °C、SOC 30% の質量出力密度の推移を調査した。その結

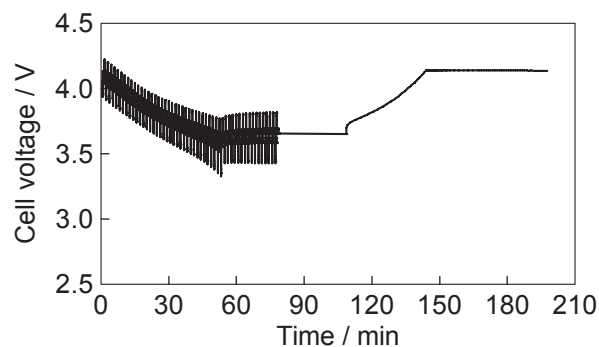


Fig. 7 Representative P-CLT profile of 13 Ah-class lithium-ion cell with mixed positive active materials of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$)/ LiFePO_4 at 25 °C.

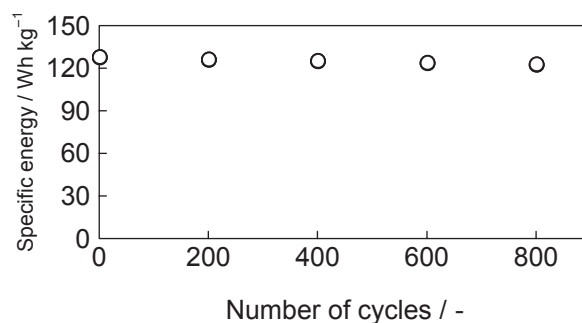


Fig. 8 Change in specific energy of 13 Ah-class lithium-ion cell using mixed positive active materials of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$)/ LiFePO_4 with number of cycles at 25 °C under P-CLT condition. Capacity check condition: Charge : 1 CA (13 A) to 4.2 V for 3 hours in total. Discharge : 1 CA to 2.0 V.

果を、Fig. 9 に示す。低SOC領域においても、800 サイクル経過後に、初期の約98% (1750 W kg^{-1}) の出力維持率を示すことがわかった。これらのサイクル試験の結果から、本開発電池は、すぐれた容量維持率および出力維持率を示すことがわかる。

保存寿命性能を評価するために、本開発電池を用いて、 25°C で保存した場合の質量エネルギー密度の推移を調べた。その結果を Fig. 10 に示す。180日経過においても初期の約95% (122 Wh kg^{-1}) の質量エネルギー密度が得られることがわかった。また、 25°C で保存した場合の 25°C 、SOC 30% における質量出力密度の推移を、Fig. 11 に示す。180日保存後においても初期の約90% (1620 W kg^{-1}) の出力維持率を示した。

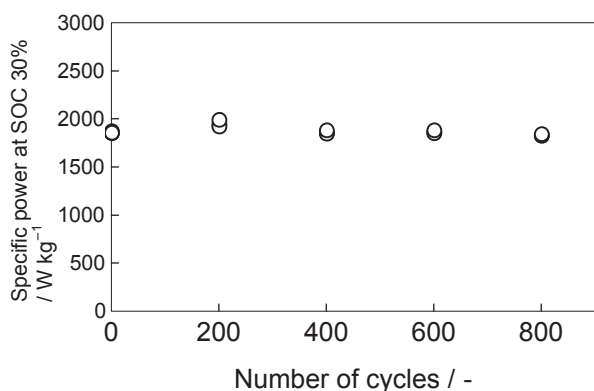


Fig. 9 Change in 10-sec output specific power at SOC 30% for 13 Ah-class lithium-ion cell using mixed positive active materials of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$)/ LiFePO_4 with number of cycles at 25°C under P-CLT condition.

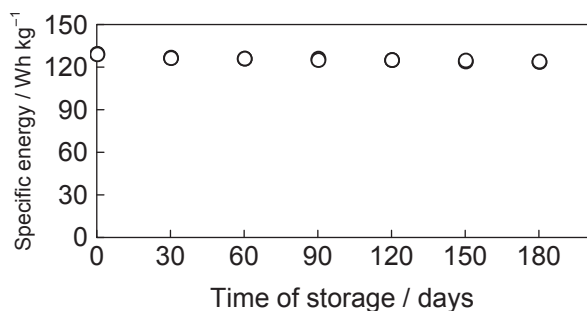


Fig. 10 Change in specific energy of 13 Ah-class lithium-ion cell using mixed positive active materials of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$)/ LiFePO_4 as a function of storage time at SOC 90% at 25°C .

Capacity check condition:

Charge : 1 CA (13 A) to 4.2 V for 3 hours in total.

Discharge : 1 CA to 2.0 V.

本開発電池では、低SOC領域において、すぐれた出力寿命性能を示すため、寿命末期においてもHEV走行の走行性能の低下が小さく、燃費性能低下抑制が期待できる。今後、長期間の評価をおこなうことによって、実用化へのさらなる課題を抽出していく予定である。

4 結言

$\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ と LiFePO_4 とを混合した「複合システム」正極をそなえた13 Ah級のリチウムイオン電池を開発し、その電気化学的性能を評価した。その結果、三成分系活物質とリン酸鉄リチウムとを混合した「複合システム」正極を用いた電池は、低いSOCにおける出力性能およびその寿命性能がすぐれていることがあきらかになった。三成分系活物質とリン酸鉄リチウムとを混合した「複合システム」正極を適用することによって、次世代PHEV用に最適な電池システムとなる可能性がある。

今後、さらに改良を進めるとともに、長期間の評価をおこなうことによって、実用化への問題点を抽出していく予定である。

謝 辞

本研究の一部は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO 技術開発機構) 委託事業「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発」により実施したものであり、関係各位に深く感謝いたします。

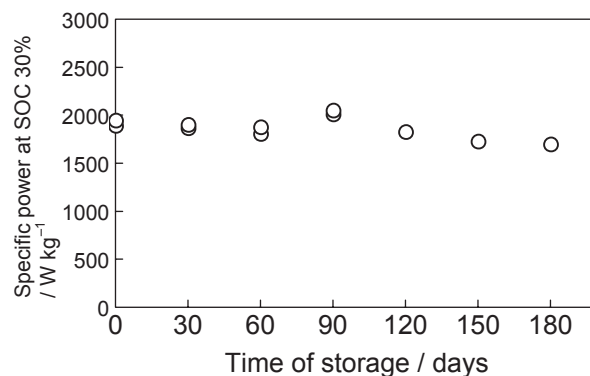


Fig. 11 Change in 10-sec output specific power at SOC 30% for 13 Ah-class lithium-ion cell using mixed $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$)/ LiFePO_4 as a function of storage time at SOC 90% at 25°C .

文献

- 1) Koji Sukino, Takashi Egawa, Toru Tabuchi, Tokuo Inamasu, and Toshio Murata, *Proceedings of the 50th Battery Symposium in Japan*, p. 3 (2009).
- 2) Hiroe Nakagawa, Yohei Shibata, Yukiko Fujino, Toru Tabuchi, Tokuo Inamasu, and Toshio Murata, *Proceedings of the 50th Battery Symposium in Japan*, p. 39 (2009).
- 3) Hiroe Nakagawa, Yohei Shibata, Tokuo Inamasu, and Toshio Murata, *GS Yuasa Technical Report*, **6** (2), 7 (2009).
- 4) Yohei Shibata, Koji Sukino, Toru Tabuchi, Tokuo Inamasu, and Ryoichi Okuyama, *GS Yuasa Technical Report*, **7** (1), 8 (2010).
- 5) Hiroe Nakagawa, Yohei Shibata, Yukiko Fujino, Toru Tabuchi, Tokuo Inamasu, and Toshio Murata, *Electrochemistry*, **78** (5), 406 (2010).
- 6) Koji Sukino, Yohei Shibata, Toru Tabuchi, Tokuo Inamasu, and Ryoichi Okuyama, *GS Yuasa Technical Report*, **7** (2), 7 (2010).
- 7) Koji Sukino, Hiroki Matsui, Tokuo Inamasu, and Ryoichi Okuyama, *Proceedings of the 52th Battery Symposium in Japan*, p. 65 (2011).
- 8) Takeshi Sasaki, Shinsuke Yoshitake, and Toshio Murata, *Proceedings of the 48th Battery Symposium in Japan*, p. 426 (2007).
- 9) K.Morita, M.Araki, and H.Hirose, "Development of Cycle Life Test Profile of Lithium-ion Batteries for Plug-in Hybrid Electric Vehicles", *Proceedings of EVS24, Stavanger, Norway, May 13-16* (2009).
- 10) Y.Mita, S.Seki, N.Kihira, H.Miyashiro, K.Morita, and N.Terada, *Proceedings of the 50th Battery Symposium in Japan*, p. 301 (2009).