

正極活物質に LiFePO_4 を採用した EV および PHEV 向け高性能 20 Ah 級リチウムイオン電池の開発

Development of High-performance 20 Ah-class Lithium-ion Cells with Lithium Iron Phosphate Positive Active Material for EV and PHEV Applications

中本 武志* 鈴木 勲* 望月 智匡*
船引 厚志* 鈴木 孝志* 上坊 泰史**

Takeshi Nakamoto Isao Suzuki Tomotada Mochizuki
Atsushi Funabiki Takashi Suzuki Yasushi Uebo

Abstract

Lithium iron phosphate (LiFePO_4) is very attractive as a positive active material for large-sized lithium-ion cells because of its features such as high thermal stability and environmental friendliness. The large-sized prototype 50 Ah LiFePO_4 /graphite cells were fabricated with structural parts used for mass production cells of EV application to evaluate their durability performance of long-term tests over 2 years. The cells were found out to meet the requirements of life performance of EV and PHEV applications. For their much higher performance, 20 Ah cells have been newly developed using prismatic lightweight Al-housing. The developed cells are able to supply the stable output-power more than 1100 W/kg over wide range of SOC from 10 to 90%. The cells also exhibit the higher charge acceptance capability of restoring the level of SOC 90% within 30 minutes at 25 °C. Furthermore, the results of crush and overcharge tests show the superior safety of EUCAR hazard level 3. Thus, the 20 Ah cells are promising for EV and PHEV applications.

Key words: LiFePO_4 /graphite cells; Calendar-cycle life; Safety; EV-PHEV applications

1 諸言

自動車の電動化は、温室効果ガス排出量を削減するために有効な手段のひとつである。当社では、い

ち早く、電気自動車 (EV) 向けの大容量リチウムイオン電池 "LEV50" を開発¹し、子会社の株式会社 リチウムエナジー ジャパンにて、2009 年より世界に先駆けて量産を開始している。電動車に搭載されるリチウムイオン電池には、すぐれた安全性と、他の車載コンポーネントと同等以上の寿命性能とが求められる。リン酸鉄リチウム (LiFePO_4) は、既存の電動車用リチウ

* リチウムイオン電池事業部

** 研究開発センター 第三開発部

ムイオン電池の正極に採用されているマンガン系活物質 (LiMn_2O_4) や三成分系活物質 ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, $x + y + z = 1$) に比べて熱安定性にすぐれており², さらに, 資源的に豊富な鉄材料を用いていることから, 次世代の正極活物質のひとつとして注目されている. われわれは, 正極活物質に LiFePO_4 を, 負極にグラファイト (Gr) を用いた 50 Ah 級の大型電池を試作し, 長期間にわたる寿命試験をおこなってきた. その結果, この電池は, EV および PHEV 用途で求められる寿命性能を満足することを確認できた. そこで, いっそうの高性能化をはかるために, 構造部材として, 軽量化が可能なアルミケースを採用し, さらに組電池時の省スペース化のために溶接タイプの新端子を採用した 20 Ah 級の $\text{LiFePO}_4/\text{Gr}$ 電池を開発した. 本報告では, この 50 Ah 級電池の寿命特性ならびに, 新たに開発した電池の電気的特性および信頼性についてのべる.

2 実験

2.1 50 Ah 級電池の製作および長期寿命特性

50 Ah 級電池は, つぎの手順で製作した. 正極板は, LiFePO_4 活物質粉末, 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のち, アルミニウム箔上に塗布・乾燥することによって製作した. 負極板は, グラファイト活物質粉末およびフッ素系バインダー溶液を混合したのち, 銅箔上に塗布・乾燥することによって製作した. これらの正・負極板およびポリオレフィン製の多孔性セパレータを巻回して電極エレメントを製作した. このエレメントと, "LEV50" 用の構造部材とを組み合わせて電池ケースを封口し, LiPF_6 を含む炭酸エステル系の有機電解液を注入したのちに密封して, 50 Ah 級のリチウムイオン電池を製作した. この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.

50 Ah 級電池の長期寿命特性は, つぎの項目について評価をおこなった.

(1) 反復保存特性の温度依存性

充電: 25 °C にて, 45 A で 3.5 V まで, その後, 定電圧で保持して 4.5 A に電流が垂下するまで
 保存: 0, 25, 45 および 60 °C にて, 1 ヶ月間保存
 放電: 25 °C にて, 45 A で 2.0 V まで

このサイクルを繰り返して, 反復保存特性の温度依存性を調べた.

(2) 反復保存特性の SOC 依存性

充電: 25 °C にて, 完全放電状態から, 45 A で

SOC が 20, 40, 60, 80 および 100% に相当する電気量に到達するまで充電, ただし, SOC 100% は, 45 A で 3.5 V まで, その後, 定電圧で保持して 4.5 A に電流が垂下するまでとした.

保存: 45 °C にて, 1 ヶ月間保存

放電: 25 °C にて, 45 A で 2.0 V まで

このサイクルを繰り返して, 反復保存特性の SOC 依存性を調べた.

(3) サイクル寿命

充電: 45 A の定電流で 3.5 V まで, その後, 定電圧で保持して 4.5 A に電流が垂下するまで

放電: 45 A の定電流で 2.0 V まで

周囲温度: 25 および 45 °C

2.2 20 Ah 級電池の製作および特性

新たに開発した 20 Ah 級電池は, つぎの手順で製作した. 正極および負極活物質は, 50 Ah 級電池と同一のものを使用して, 電極を製作した. 構造部材は, 軽量化のためアルミケースを採用し, 組電池時の省スペース化をはかるため溶接タイプの端子を新たに開

Table 1 Specifications of prototype 50 Ah $\text{LiFePO}_4/\text{graphite}$ lithium-ion cell.

Rated capacity	/ Ah	50
Nominal voltage	/ V	3.3
Dimensions	/ mm	H 100*
		W 44
		T 171
Volume	/ l	0.75
Mass	/ kg	1.70

*Excluding terminal position



Fig. 1 Appearance of prototype 50 Ah $\text{LiFePO}_4/\text{graphite}$ lithium-ion cell.

発・採用した。この電池の仕様および外観を Table 2 および Fig. 2 にそれぞれ示す。

20 Ah 級電池の諸特性は、つぎの項目について評価をおこなった。

(1) 出力の SOC 依存性

充電：完全放電状態から、25 °C にて、20 A で充電電氣量が 2, 6, 10, 14 および 18 Ah に到達するまで

放電：25 °C にて、20, 40 および 60 A でそれぞれ 10 秒間放電

出力値は、放電 V-I 特性にあらわれる直線関係を下限電圧 2.0 V または最大電流 350 A (15 CA) まで外挿して、そのときの電流と電圧の積から算出した。

(2) 出力の温度依存性

充電：完全放電状態から、25 °C にて、20 A で充電電氣量が 10 Ah に到達するまで

放電：-20, -10, 0, 10, 25 および 45 °C にて、20, 40 および 60 A でそれぞれ 10 秒間放電

(3) 充電受入れ特性

放電：25 °C にて、20 A で 2.0 V まで

充電：25 °C にて、20 または 50 A の定電流で 3.5 V

まで、その後、定電圧で保持して 2 A に電流が垂下するまで

(4) 圧壊時の安全性

充電：25 °C にて、20 A で 3.5 V まで、その後、定電圧で保持して 2 A に電流が垂下するまで

圧壊：直径 150 mm の棒にて、X, Y, Z それぞれの方向に、セル寸法が初期の 85% になるまで加圧 (1st stage) し、その後、セル寸法が初期の 50% になるか、または圧力が 14,700 N に到達するまで加圧 (2nd stage)

(5) 過充電時の安全性

充電：20 A で 3.5 V まで、その後、定電圧で保持して 2 A に電流が垂下するまで

過充電：32 A (1.6 CA) で 7.2 V まで、その後、定電圧で保持

(6) サイクル寿命特性

充電：20 A で 3.5 V まで、その後、定電圧で保持して、2 A に電流が垂下するまで

放電：20 A の定電流で 2.0 V まで

周囲温度：45 °C

なお、SOC 50% における出力特性の変化も (2) 項に準じて適宜調べた。

Table 2 Specifications of newly developed 20 Ah LiFePO₄/graphite lithium-ion cell.

Rated capacity	/ Ah	20
Nominal voltage	/ V	3.3
Dimensions	/ mm	H 85*
		W 21
		T 173
Volume	/ l	0.31
Mass	/ kg	0.63

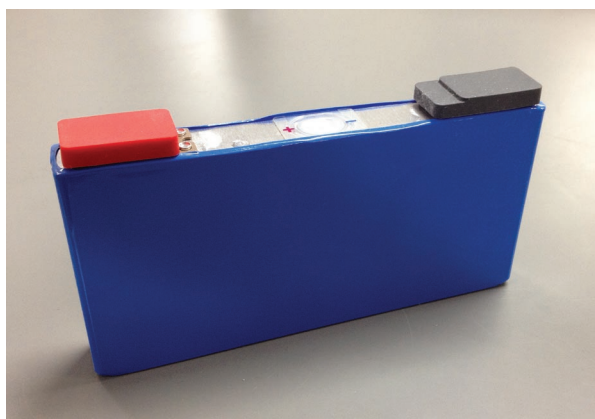


Fig. 2 Appearance of newly developed 20 Ah LiFePO₄/graphite lithium-ion cell.

3 結果および考察

3.1 50 Ah 級電池

50 Ah 級電池の長期寿命特性を調べた。その反復保存特性の温度依存性および SOC 依存性を Fig. 3 および 4 にそれぞれ示す。この電池は、25 °C 以下において、2 年間の保存を連続的に続けても、容量の劣化は 10% 未満である (Fig. 3)。また、45 °C の高温下においても、SOC が 60% 以下であれば、その容量劣化は 10% 未満となる (Fig. 4)。

つぎに、25 および 45 °C におけるサイクル寿命特性を Fig. 5 に示す。図から、25 °C 以下では、6000 回以上の完全充・放電のサイクルを繰り返しても、初期の 80% 以上の容量を得られることがわかる。

これらの 2 年間にわたる長期の寿命試験結果から、電池の劣化係数を抽出して、電池の寿命を推定することができる³。たとえば、日本国内のような温暖な気候下で、1 日 1 回の完全充電・完全放電・待機とを 10 年間繰り返して使用したとすると、この電池は、初期の 80% 以上の容量を維持していると推定できることがわかった。したがって、EV および PHEV 用途での寿命性能に対する高い要求を満たすものといえる。

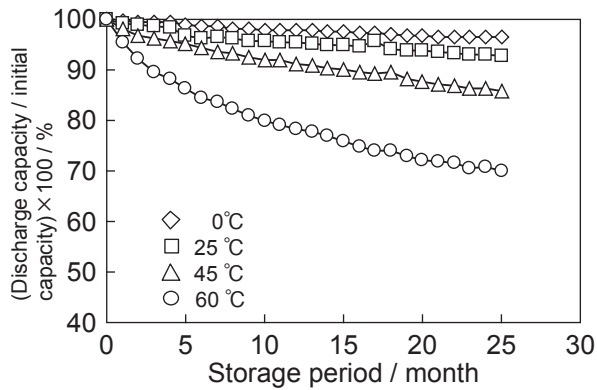


Fig. 3 Change in discharge capacity of prototype 50 Ah LiFePO_4 /graphite lithium-ion cells of SOC 100% during long-term storage under various temperatures. Monthly capacity check conditions: Charge at 45 A to 3.5 V followed by its voltage until cutoff current of 4.5 A at 25 °C; Discharge at 45 A to 2.0 V at 25 °C.

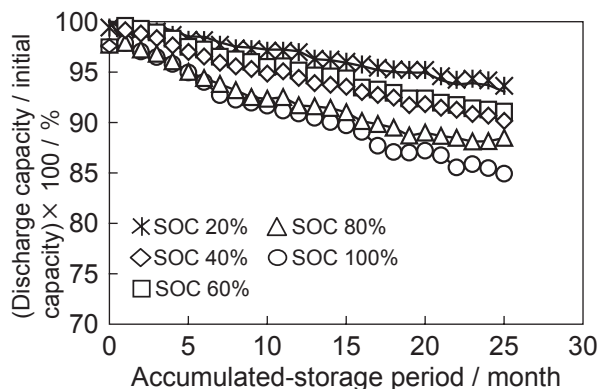


Fig. 4 Change in discharge capacity after one month storage at 45 °C under various SOC conditions for prototype 50 Ah LiFePO_4 /graphite lithium-ion cells. Monthly capacity check conditions: Charge at 45 A to 3.5 V followed by its voltage until cutoff current of 4.5 A at 25 °C; Discharge at 45 A to 2.0 V at 25 °C.

3.2 20 Ah 級電池

3.2.1 出力および充電受け入れ特性

新たに開発した 20 Ah 級電池の出力特性を調べるために、種々の SOC・温度にて 10 秒間のパルス放電をおこない、そのときの電圧変化の大きさから、出力を算出した。その結果を Fig. 6 および 7 に示す。図から、この電池は、SOC 10 から 90% までの広い SOC 幅で、安定的に出力の取り出しができることがわかる。また、低温においては、常温域に比べ出力が低下する

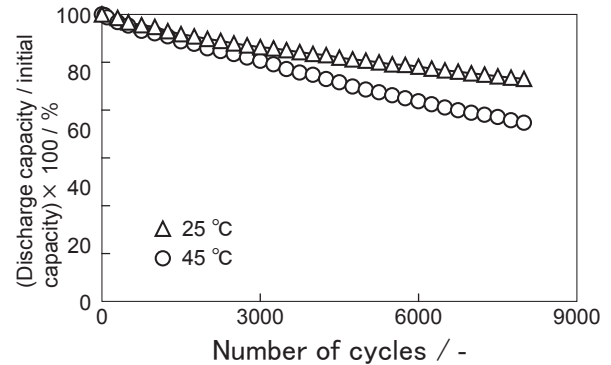


Fig. 5 Change in discharge capacity of prototype 50 Ah LiFePO_4 /graphite lithium-ion cells with number of cycles at 25 and 45 °C. Charge: 45 A to 3.5 V followed by its voltage until cutoff current of 4.5 A; Discharge: 45 A to 2.0 V.

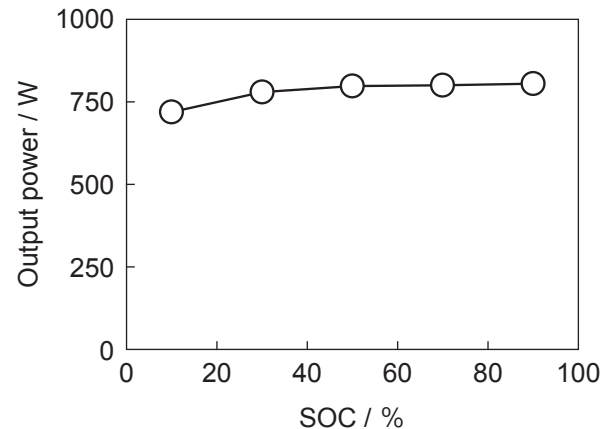


Fig. 6 Ten-second output power performance of newly developed 20 Ah LiFePO_4 /graphite lithium-ion cells as a function of various SOC at 25 °C. Power was calculated from voltage and current values at either of 350 A of maximum current or 2.0 V of lower limiting voltage on the extrapolated straight line observed in V-I characteristics.

が、電動車両の駆動に十分な出力をパワートレインに供給することができる。なお、この出力低下については、電極の処方や電解液の最適化などによって、さらなる改善を検討中である。

つぎに、この電池の充電受け入れ性を調べるために、2つの異なる電流条件で充電し、そのときの充電レベルの変化を調査した。その結果を Fig. 8 に示す。図から、この電池は、最大 20 A の通常充電でも、60 分以内に 90% 以上の容量を充電可能であることがわかる。さらに、急速充電では、わずか 30 分以内で SOC 90%

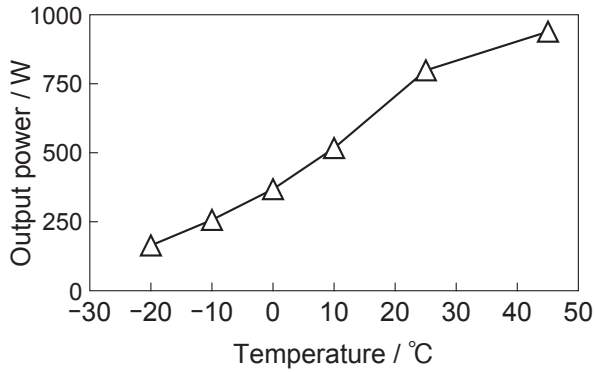


Fig. 7 Ten-second output power performance of newly developed 20 Ah LiFePO₄/graphite lithium-ion cells at various temperatures at SOC 50%. Power was calculated from voltage and current value at either of 350 A of maximum current or 2.0 V of lower limiting voltage on the extrapolated straight line observed in V-I characteristics.

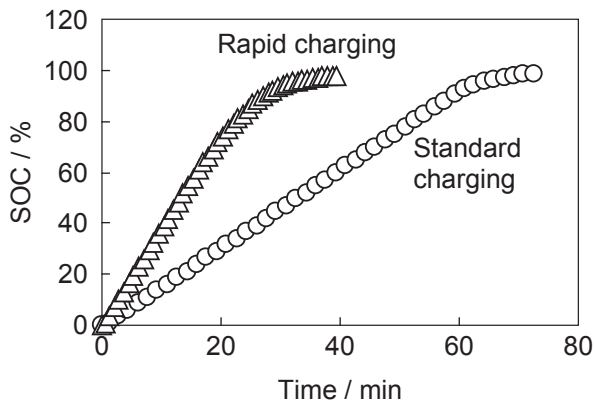


Fig. 8 Charge acceptance profiles of newly developed 20 Ah LiFePO₄/graphite lithium-ion cells at standard charging of 20 A and rapid one of 50 A to 3.5 V followed by constant voltage until cutoff current of 0.1 CA at 25 °C.

まで充電できており、この電池の充電受入れ特性の高さを確認することができる。

3.2.2 安全性

電池の安全性試験は、FreedomCARに記載の試験手順を参考にしておこなった。まず、車両の衝突事故などにより、電池が異常な外力を受けたときの挙動を確認するために、直径150 mmの丸棒で完全充電の電池をX、YおよびZ軸方向にそれぞれ圧壊し、そのときの電池電圧とケース表面温度の変化を調査した。X、YおよびZ方向の試験結果をFig. 9、10および11にそれぞれに示す。図から、X、YおよびZのす

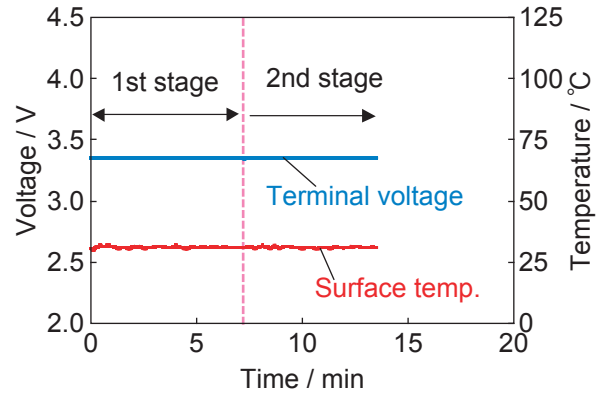


Fig. 9 Change in terminal voltage and surface temperature during crush test in X-axis direction for newly developed 20 Ah LiFePO₄/graphite lithium-ion cell.

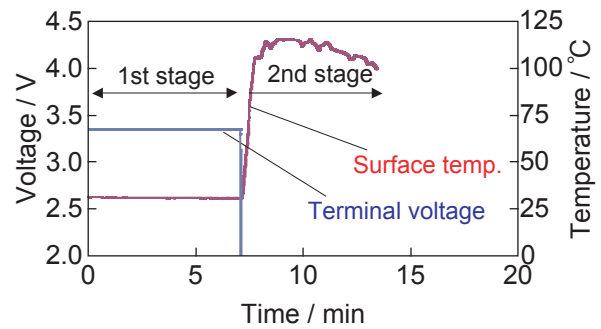


Fig. 10 Change in terminal voltage and surface temperature during crush test in Y-axis direction for newly developed 20 Ah LiFePO₄/graphite lithium-ion cell.

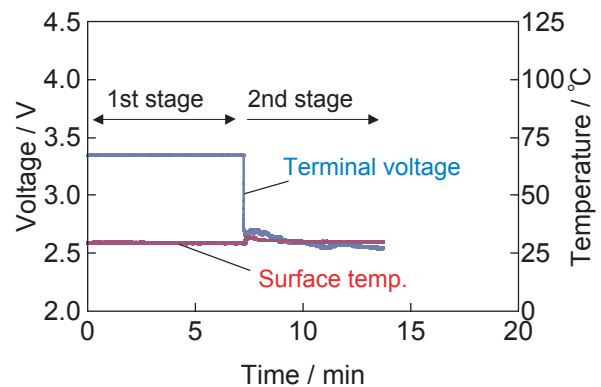


Fig. 11 Change in terminal voltage and surface temperature during crush test in Z-axis direction for newly developed 20 Ah LiFePO₄/graphite lithium-ion cell.

すべての方向において、変形量 15% では電池内部での短絡や異常な発熱は起こっていないことがわかる。なお、X 方向については、さらに加圧して最大 14,700 N を印加しても、急激な電圧低下は起こらなかった。一方、Y および Z 方向は、初期の 50% の寸法まで変形させると、電圧が大きく低下した。特に、Y 方向については、電圧の急低下と同時に電池温度が急上昇したことから、電池内部でデッドショートがおこったものと考えられる。この試験では、ケースの開口部から電解液のミストが発生したが、電池の最高温度は 120 °C 以下であり、試験後の電池質量の減少は注液した電解液量の 50% 未満であった。なお、参考のために、試験後の電池の外観を Fig. 12 ~ 14 に示す。

つぎに、バッテリーマネジメントシステムや急速充電装置のシステム故障時を想定して、過充電試験をおこなった場合の電圧、電流およびケース温度の変化を Fig. 15 に示す。図から、過充電にともない、電圧は 5.5 V 付近まで上昇したのち、ゆるやかに低下していくことがわかる。その後、上限電圧の 7.2 V まで急激に電圧が上昇し、電池ケース温度は最高で 80 °C になった。上限電圧到達後は、電流が徐々に垂下していくとともに、電池ケース温度も低下していった。試験中に、電池のガス排出弁が作動し、わずかな電解液のミストが認められたが、試験後の電池質量の減少は、注液した電解液量の 50% 未満であった。

以上のように、この電池は、車両事故やシステム故障などによって異常な状態になる場合を想定しても、高い安全性を示す。

3.2.3 サイクル寿命特性

20 Ah 級電池の寿命特性を調べて、その容量変化を 50 Ah 級電池の場合と比較した。その結果を Fig. 16 に示す。図から、20 Ah 級電池は、50 Ah 級電池に比べ、サイクル初期の容量低下が若干大きいものの、500 サイクル以降はほぼ同一の容量低下傾向を示すことが確認できる。両電池の設計上の主な違いは、電池容量の大きさおよび電池形状であり、これらの要因が、サイクル初期の容量低下傾向の差異に作用しているものと考えられる。

つぎに、45 °C における 20 Ah 級電池のサイクルにともなう出力特性の変化を Fig. 17 に示す。出力はサイクルにともなって低下していくが、その傾向は 1000 サイクル以降になると緩和している。また、2000 サイクル後の出力の値は、初期の 89% を維持しており、著しい出力の低下は認められていない。

これらの結果から、20 Ah 級電池は、50 Ah 級電池

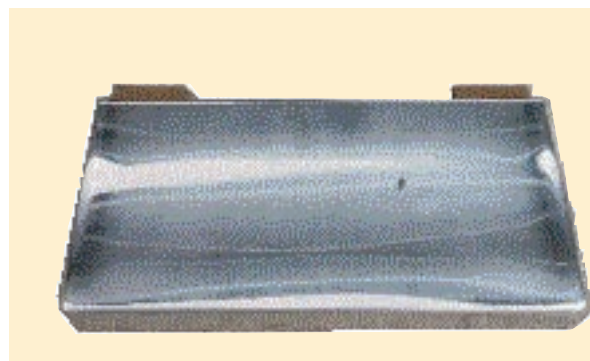


Fig. 12 Outer appearance of newly developed 20 Ah LiFePO₄/graphite lithium-ion cell after crush test in X-axis direction.



Fig. 13 Outer appearance of newly developed 20 Ah LiFePO₄/graphite lithium-ion cell after crush test in Y-axis direction.



Fig. 14 Outer appearance of newly developed 20 Ah LiFePO₄/graphite lithium-ion cell after crush test in Z-axis direction.

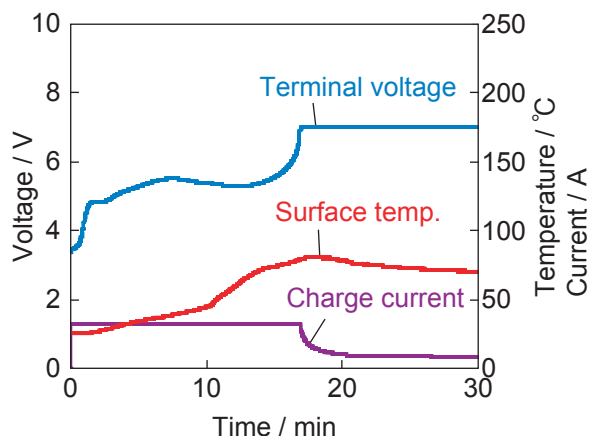


Fig. 15 Change in terminal voltage, charge current, and surface temperature during overcharge test for newly developed 20 Ah LiFePO₄/graphite lithium-ion cell. The fully charged cell was overcharged at 1.6 CA to 7.2 V followed by its voltage holding.

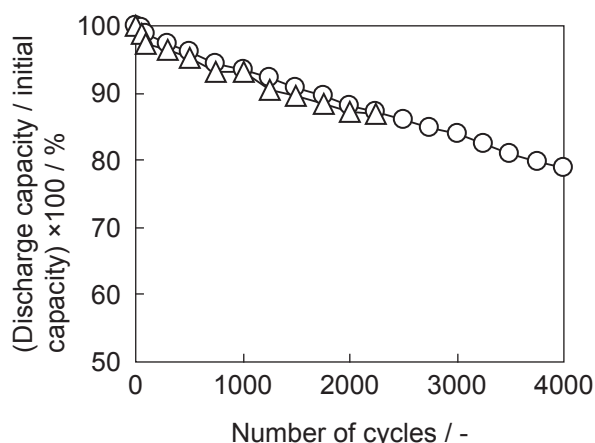


Fig. 16 Comparison of cycle life characteristics between 50 Ah(○) and 20 Ah(△) LiFePO₄/graphite lithium-ion cells during cycling at 45 °C.

Charge: 1 CA to 3.5 V followed by its voltage until cutoff current of 0.1 CA; Discharge: 1 CA to 2.0 V.

と同様のすぐれた容量維持特性をそなえており、また、使用にともなう出力低下も小さいと想定されることから、長期間にわたって安定的にパワートレインにエネルギーを供給できるものと考えられる。

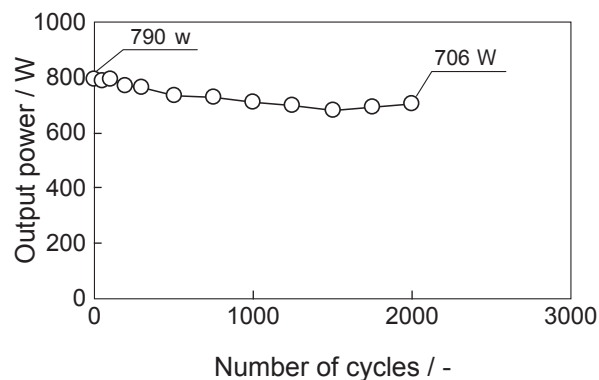


Fig. 17 Change in the output power during cycling of 20 Ah LiFePO₄/graphite lithium-ion cells at 45 °C. Charge: 1 CA to 3.5 V followed by its voltage until cutoff current of 0.1 CA; Discharge: 1 CA to 2.0 V at 45 °C. Power was calculated by the method shown in Fig. 7.

4 結言

正極に LiFePO₄、負極に Gr を用いた 50 Ah 級のリチウムイオン電池は、2 年間にわたる長期評価結果から得られた電池の劣化係数による推定寿命性能が極めて良好であり、EV および PHEV 用途で必要とされる高水準の寿命特性が達成可能である。また、この材料系を採用して 20 Ah 級のリチウムイオン電池を新たに開発し、その特性を評価した結果、安定した出力特性と、すぐれた充電受入れ性能と、高い安全性とを合わせ持つことがあきらかとなった。さらに、この電池は、その特性を長期間にわたり維持できるものと考えられることから、EV および PHEV 用途に好適な電池であるといえる。今後は、20 Ah 級電池のさらなる長期特性評価をおこない、実使用における課題の抽出およびその改善を進めていく予定である。

文 献

1. S. Kitano, K. Nishiyama, J. Toriyama, and T. Sonoda, *GS Yuasa Technical Report*, **5**(1), 21(2008).
2. A. Yamada, S.C. Chung, and K. Hinokuma, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A224 (2001).
3. H. Yoshida, N.Imamura, T. Inoue, and K. Komada, *Electrochemistry*, **71**, 1018 (2003).