Technical Report

報文



Abstract

We have developed a new large-sized lithium-ion cell and its battery module for electric vehicle (EV) applications. They are based on the advanced technologies inheriting basic features from "LIM series" of large-sized lithium-ion batteries already manufactured so far; therefore, the construction and electrode materials are similar to those of the latter series ones. These new cell and battery module have nominal capacity of 50 Ah and the specific energy is 109 Wh kg⁻¹ and 99 Wh kg⁻¹ for cell and battery module, respectively. This cell is capable to accept quick charge up to about 80% of state of charge (SOC) within 30 minutes at 25 °C. The specific power of the cell is higher than or equal to 550 W kg⁻¹ at 50% SOC at 25 °C. Furthermore, regarding the calendar life, capacity retention of 65% is anticipated after 10 years storage at 25 °C from our life prediction formula. The cycle life test at 25 °C after 1000 cycles showed capacity retention of 85%. These battery modules will be mass-produced in 2009 by newly established joint venture "Lithium Energy Japan" through the stage of in-vehicle verification field tests in 2008.

Key words: Lithium-ion battery; Electric vehicle; Energy density; Life performance

1 緒言

近年,地球温暖化や異常気象といった環境問題や 原油価格高騰といったエネルギー問題が深刻になって きている.これらの問題を解決する必要性から,環境 にやさしく燃費のよい自動車の開発が盛んである.そ のなかでも、電気自動車は走行時に化石燃料を使用せ ず、二酸化炭素を排出しないことから環境対応車とし て注目されている.電気自動車は蓄電デバイスに蓄え た電気でのみ走行するために、高容量・高エネルギー 密度であるという特長から大形リチウムイオン電池が 最も有望な蓄電デバイスとして期待されている.また、 電気自動車用電池には走行距離をガソリン車並に延ば すことや、その製品寿命を延ばすことが求められる.

^{*} 研究開発センター 第二開発部

当社では、すでに大形リチウムイオン電池として、産 業用途用に「LIM シリーズ」¹²⁾を量産している.こ の「LIM シリーズ」は、高率充放電性能および寿命 性能にすぐれ、無人搬送車や鉄道などの用途に採用 されており、5年以上の運用実績がある.そこで、電 気自動車用電池の要求を満たすために、この産業用途 で実績のある「LIM シリーズ」を改良して、新たに 大形リチウムイオン電池「LEV50」を開発した.本 報告では、この電気自動車用大形リチウムイオン電池 「LEV50」およびそのモジュール「LEV50-4」の諸特 性を中心にして、これらの特長についてのべる.

2 電気自動車用大形リチウムイオン電池 「LEV50」の特長

電気自動車用リチウムイオン電池「LEV50」の外 観写真およびその仕様をそれぞれ Fig. 1 および Table 1 に示す. LEV50 電池の公称容量は50 Ah である. この電池は,産業用大形リチウムイオン電池「LIM40」 の電池構造を見直すことによりスペースの有効利用, 電極材料の高容量化,電極設計を最適化し,約20%



Fig. 1 External appearance of LEV50 type lithiumion cells for electric vehicle.

Table 1	Specifications	of	newly	developed	LEV50
type lithiu	m-ion cells.				

Model	LEV50
Nominal capacity / Ah	50
Nominal voltage / V	3.7
Dimension (H x W x L) / mm	113.5 × 43.8 × 171
Mass / kg	1.7
Specific energy / Wh kg ⁻¹	109
Energy density / Wh L ⁻¹	218

の小形・軽量化,および約25%の高容量化を達成し ている.これによって,質量エネルギー密度で109 Wh kg⁻¹,体積エネルギー密度で218 Wh L⁻¹を達成 している.また,この電池は巻回形電極群の両端に配 した集電体と端子とを最短距離で接続した構造を採用 し,集電構造部材による内部抵抗を最小限に抑えるこ とができるため,大電流放電性能にすぐれている.さ らに,電池ケースには角形形状のステンレスケースを 使用しているため,電池の表面積が大きくなり,放熱 性にすぐれている.また金属ケースを用いることによ り,電池の強度および長期使用時の信頼性にもすぐれ たものとなっている.

3 大形リチウムイオン電池 LEV50 の充放 電性能

今回開発した大形リチウムイオン電池 LEV50 が, 電気自動車用電池として要求される諸特性を満足する かどうかを検証するために,その基本性能である充放 電性能を評価した.また,電気自動車はさまざまな環 境下で使用されるために,低温性能や高温での寿命性 能も重要となる.さらに,ガソリン車並の利便性を得 るには,短時間で充電できる急速充電性能が重要とな るために,これらの性能についても評価した.その結 果の概要についてのべる.

3.1 高率および低温放電性能

LEV50 電池を 50 A (1 I,A) で 4.1 V まで充電し, ひきつづき同じ電圧で合計3時間定電圧充電したのち に、10、50、100、200 および 300 A の電流値で 2.75 Vまで放電した場合の放電性能をFig.2に示す.なお, 試験中の環境温度は25℃とした.電流値が大きくな ると分極の増大による電池電圧の低下が認められる が, 300 A (6 I,A) においても 10 A 時の約 90% とい う高い容量が得られることがわかる。つぎに、環境温 度の影響をみるために、LEV50 電池を先と同じ条件 で充電したのち、環境温度を-25,-10,0および25 ℃とかえて、50 A (1 I_tA)の電流値で 2.75 V まで放 電した. このときの放電性能を Fig. 3 に示す. 環境温 度が低くなるほど、電池電圧および放電容量が低下す るものの, -25 ℃においても 25 ℃での放電容量の約 85%の高い容量が得られることがわかる. すなわち. LEV50 電池は、300 A の大電流および-25 ℃の極低 温での放電性能にすぐれているといえる.

3.2 出力性能

25 ℃における LEV50 電池の出力試験をおこなっ



Fig. 2 Discharge characteristics at various currents at 25 $^{\circ}$ C for LEV50 type lithium-ion cells. The cell was discharged to 2.75 V after charged at 50 A to 4.10 V for 3 hours in total at 25 $^{\circ}$ C.



Fig. 3 Discharge characteristics at a current of 50 A under various temperatures for LEV50 type lithium-ion cells. The cell was discharged to 2.75 V after charged at 50 A to 4.10 V for 3 hours in total at 25 $^\circ$ C.

た. この電池を所定の充電深度(SOC)まで充電し たのちに,引き続き10から300Aの電流値で所定時 間放電して,それぞれのSOCでの最大出力値を求め た.このときの下限電圧は2.5Vとし,最大放電電流 は300Aとした.また,放電開始後10,30および60 秒目の出力をそれぞれ算出した.これらの出力値を SOCに対してプロットしたものをFig.4に示す.60 秒後においても,50%SOCで550Wkg⁻¹以上の出力 を維持しており,LEV50電池の出力性能はすぐれて いることがわかる.また,30%よりも高いSOCでは, 放電時間が長い場合においても出力の低下が小さいこ とがわかる.一方,30%SOC以下では,300Aのよ



2008年6月

第5巻

第1号

Fig. 4 Maximum output power as a function of SOC for LEV50 type lithium-ion cells at ambient temperature of 25 °C. The maximum output power was calculated from the 10, 30, and 60 second V-I characteristics. The maximum allowable current and voltage are 300 A and 2.5 V, respectively.

うな大電流放電時には、電池電圧が放電終止電圧の 2.5 Vに到達するために、通電時間が長くなると出力の低 下が大きくなる.

3.3 充電性能

LEV50 電池を放電状態から, 10 および 100 A の電 流値で 4.1 V まで充電したのち,引き続き,同じ電圧 で所定時間定電圧充電した場合における電池電圧,電 流および充電深度の変化を Fig. 5 に示す. 100 A で充 電した場合に, 30 分間で約 80% の充電が可能である ことがわかる.また,10 A の場合には,6時間で満 充電できることがわかる.このことから,LEV50 電 池は,電気自動車用電池に求められる家庭電源による 小さい電流での夜間充電から,大電流での急速充電に まで対応可能であるといえる.

3.4 カレンダーおよび充放電サイクル寿命性能

環境温度が25および45℃におけるカレンダーお よび充放電サイクル寿命試験をおこなった.カレン ダー寿命試験としては、それぞれの環境温度において LEV50 電池を50 A で 4.1 V まで充電して、引き続き、 4.1 V で 30 日間定電圧充電したのちに、10 A で 2.75 V まで放電するという定電圧充電寿命試験を合計 270 日間繰り返しおこなった.そのときの放電容量の推移 を Fig. 6 に示す.環境温度が高くなると、放電容量の 低下が大きくなるが、270 日後においても、25 ℃で 90%、45 ℃で76%の放電容量を維持できることがわ かる.さらに、これらの結果から、25 ℃における 10 年後の放電容量の推定を試みた.われわれのこれまで



Fig. 5 Representative charging characteristics of LEV50 type lithium-ion cells at 10 (-) and 100 (-) A at 25 °C. The cells were charged at 10 and 100 A to 4.10 V for 3 and 8 hours in total, respectively at 25 °C.



Fig. 6 Constant voltage charge calendar life performance of LEV50 type lithium-ion cells at 25 and 45 °C. The cells were charged at 50 A to 4.10 V for 30 days in total at 25 and 45 °C. Monthly capacity check was performed every month to confirm the retained cell capacity at the condition of a 10 A to 2.75 V at 25 °C.

の検討結果から,カレンダー寿命試験時の放電容量の 低下量は,試験期間の平方根に比例することがわかっ ている^{3.4}. このときの負極板界面での容量低下に起 因する反応の模式図をFig.7に示す.定電圧充電の間, 負極板の界面では次式(1)に示す反応が副反応として おこると考えられる.

 $Li^+ + e^- + electrolyte \implies Li \text{ compounds} \cdot \cdot \cdot \cdot (1)$

すなわち、リチウムイオンと電解液とが負極表面上



Fig. 7 Interface model at the boundary of negative electrode and electrolyte during long term constant voltage-charging for analysis on capacity deterioration of lithium-ion cells. X is thickness of solid electrolyte interface (SEI) and k is rate constant.

で反応して,負極上に被膜を形成する.この反応速度 は,形成される被膜の厚さに反比例するため,次式(2) に表すことができる.

SEI formulation rate $dx/dt = k/x \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (2)$

ここで、x は被膜の厚さ、t は定電圧充電期間,k は被膜形成速度定数である.この被膜形成のときに、 リチウムイオンが消費されることによって、電池の放 電容量が低下すると考えることができる.すなわち、 被膜の厚さと放電容量の低下が一致すると考えられ る.したがって、放電容量の維持率は式(2)を積分し て得られる放電容量の低下率を用いて次式(3)に表す ことができる.

Capacity retention (%) = $100 - k_f \cdot t^{0.5} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (3)$

ここで、k_f は容量低下係数として求められる定数、 t は定電圧充電期間である。Fig. 6 の放電容量の推移 を定電圧充電期間の平方根に対してプロットし直した ものを Fig. 8 に示す.この図から、放電容量は定電圧 充電期間の平方根に対して比例関係にあることがわか る.したがって、LEV50 電池を 25 ℃で定電圧充電し た場合の 10 年後の容量維持率は約 65% と予測するこ とができる.

LEV50 電池の 25 および 45 ℃における 100% DOD 充放電サイクル試験結果を Fig. 9 に示す. 充電および 放電電流は 50 A (1 I_t A) とした. 25 ℃では 1000 回 の充放電サイクル後においても 85%, 45 ℃では 70% の放電容量を維持できることがわかる. このように, LEV50 電池のカレンダーおよび充放電サイクル寿命



Fig. 8 Change in capacity retention as a function of the square root of floating-charge period for LEV50 type lithium-ion cells.



Fig. 9 Charge and discharge cycle life performance of LEV50 type lithium-ion cells at 25 and 45 $^{\circ}$ C. The cells were discharged to 2.75 V after charged at 50 A to 4.10 V for 3 hours in total at 25 and 45 $^{\circ}$ C.

性能は、広い温度範囲ですぐれたものであるといえる.

4 大形リチウムイオン電池モジュール 「LEV50-4」の特長および放電性能

電気自動車用リチウムイオン電池モジュール 「LEV50-4」の外観写真およびその仕様をそれぞれ Fig. 10 および Table 2 に示す. LEV50-4 モジュール の公称容量は50 Ah である. このモジュールは, 直 列に接続した4 セルの LEV50 電池とセル監視装置 (CMU) とから構成される. CMU には, セル電圧と 温度とをモニターする機能, それらのデータをバッテ



Fig. 10 External appearance of LEV50-4 type lithium-ion battery module for electric vehicles.

Table 2 Specifications of newly developed LEV50-4 type lithium-ion battery module.

Model	LEV50-4
Nominal capacity / Ah	50
Nominal voltage / V	14.8
Dimension (H \times W \times L) / mm	116 × 194 × 175
Mass / kg	7.5
Specific energy / Wh kg ⁻¹	99
Energy density / Wh L ⁻¹	188

リー管理装置 (BMU) に送信する機能,およびそれ ぞれのセル電圧を均等化するバランサー機能がある. また,このモジュールのサイズは,SAE J1797 で規 格されたサイズの半分,いわゆる SAE ハーフサイズ とした⁵⁾. その質量は7.5 kg であり,エネルギー密度 は99 Wh kg⁻¹ である.

25 ℃において、LEV50-4モジュールを50 Aで 16.4 Vまで充電し、引き続き、同じ電圧で合計3時 間定電圧充電したのちに、10,50,100,200 および 300 Aの電流値で11.0 Vまで放電した場合の放電性 能をFig. 11 に示す、単セルの場合と同様に電流値が 大きくなると分極の増大による電池電圧の低下が認 められるが、300 A においても10 A の場合に対して 約 89%の容量を維持していることがわかる.また、 LEV50-4モジュールを-25、-10、0 および25 ℃の環 境下で、50 A の電流値で11.0 Vまで放電したときの 放電性能をFig. 12 に示す.ここでも単セルの場合と 同様に-25 ℃においても25 ℃での放電容量の約 91% の高い容量が得られており、LEV50-4モジュールは 単セルと同様に放電性能にすぐれたものとなってい る.



Fig. 11 Representative discharge characteristics of LEV50-4 type lithium-ion battery module at various currents at 25 °C. The module was discharged to 11.0 V at 10, 50, 100, 200, and 300 A after charged at 50 A to 16.4 V for 3 hours in total at 25 °C.

5 まとめ

電気自動車用大形リチウムイオン電池およびその モジュールとして、LEV50 電池および LEV50-4 モ ジュールを開発した. 単セルは 109 Wh kg⁻¹の高エネ ルギー密度,および 550 W kg⁻¹の高出力密度であり, また, そのモジュールでも 99 Wh kg⁻¹の高エネルギー 密度である. さらに, 高率および低温放電性能, 急 速充電性能,寿命性能にすぐれており,電気自動車用 電池としての利用が期待できる。今後は、2008年度 にこれらの電池の実車によるフィールド試験を実施し て、電気自動車への適応性を評価したのち、さらに改 良する予定である. これらの電池は、三菱商事株式会 社および三菱自動車工業株式会社と共同で設立した大 形リチウムイオン電池製造会社である株式会社リチウ ムエナジー ジャパンにおいて、2009年度から製造・ 販売する予定である. 今後, さらなる性能向上, 低コ スト化を目指して、電気自動車用大形リチウムイオン 電池の開発に注力し、電気自動車の普及に尽力してい きたい.



Fig. 12 Representative discharge characteristics of LEV50-4 type lithium-ion battery module at a current of 50 A under various temperatures. The module was discharged to 11.0 V at -25, -10, 0, and 25 °C after charged at 50 A to 16.4 V for 3 hours in total at 25 °C.



- Y. Seyama, T. Shimozono, K. Nishiyama, H. Nakamura, and T. Sonoda, GS News Technical Report, 62 (2), 76 (2003).
- I. Suzuki and T Shizuki, *IEICE/IEEE INTELEC* 2003 Proceedings, p. 317, Yokohama (2003).
- T. Inoue, T. Sasaki, N. Imamura, H. Yoshida, M. Mizutani, and M. Goto, NASA Aerospace Battery Workshop, Huntsville, AL (2001).
- H. Yoshida, N. Imamura, T. Inoue, and K. Komada, *Electrochemistry*, **71**, 1018 (2003).
- 5) SAE Standards, J1797 (1997).