

# 複合正極 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2(x + y + z = 1)$ - $\text{LiFePO}_4$ を採用した PHEV 用リチウムイオン電池の開発

## Development of Lithium-ion Battery Using $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2(x + y + z = 1)$ - $\text{LiFePO}_4$ Composite Positive for Plug-in Hybrid Vehicle

中 島 修 弘\* 鋤 納 功 治\*\* 松 井 裕 樹\*\*\*  
稲 益 徳 雄\* 奥 山 良 一\*

Nobuhiro Nakajima Koji Sukino Hiroki Matsui  
Tokuo Inamasu Ryoichi Okuyama

### Abstract

Eleven ampere hours class lithium-ion battery has been developed using composite positive electrode with  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2(x + y + z = 1)$  and  $\text{LiFePO}_4$  mixed active materials for PHEV application. The long term stability of output power is dramatically improved by the effect of  $\text{LiFePO}_4$  active material which is more chemically stable than  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2(x + y + z = 1)$  one ; namely, the output power at SOC 30% keeps constant through long term storage test of 630 days at SOC 90% at 25 °C, although the power at SOC 50% gradually decreases in the beginning until 250 days. The adoption of composite positive electrode is one of promising technology to improve the battery life performance for PHEV application.

*Key words:* Lithium-ion cells; Mixed positive active materials; Lithium iron phosphate; PHEV application

## 1 諸言

リチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が高く、携帯電話に代表されるモバイル機器用の電源として広く普及している。また、近年はハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車、電気自動車（以下、それぞれ HEV, PHEV, EV と略す）といった自動車

分野への適用が加速されている。これらの自動車用リチウムイオン電池には、自動車の走行性能確保のため、エネルギー密度、入出力性能、寿命性能および安全性を高いレベルで達成することが求められている。特に、PHEV 用リチウムイオン電池においては、電池の電気容量が充分にある状況の高 SOC（充電状態）領域では、EV と同じように電動走行用電源として使用され、電池の電気容量が少なくなる低 SOC 領域では、HEV のようにエンジンのアシスト用電源として使用されるために<sup>1</sup>、高いエネルギー密度とともにすぐれた入出力性能を備えることが求められている。さらに、自動車

\* 研究開発センター 第二開発部

\*\* 研究開発センター 第四開発部

\*\*\* 研究開発センター 第五開発部

リチウムイオン電池には長寿命が求められている。すなわち、モバイル機器用リチウムイオン電池では、1～3年程度の電池寿命が期待されているのに対し、自動車用リチウムイオン電池は、自動車の車体寿命に相当する10年以上の寿命が要求されている。

当社では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、特にPHEVの早期の実用化を目指して高性能リチウムイオン電池の開発を実施した<sup>2-10</sup>。その結果5年計画の最終年度である2011年度にはエネルギー密度、出力密度、寿命性能および安全性などのLi-EAD PJのすべての目標性能を達成することができた。

このプロジェクトのなかで当社は、諸特性に対し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（ $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ）<sup>11</sup>と、安全性、寿命性能にはすぐれるものの可逆電位がそれよりも卑なりん酸鉄リチウム（ $\text{LiFePO}_4$ ）とを複合化し、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 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<sup>10</sup>。さらに、その後の検討により、これらの複合電極の効果は単なる出力性能の改善のみならず、出力寿命性能の大幅な改善が期待できることを明らかにしたので、その出力寿命性能改善効果について報告する。

## 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 $\text{LiFePO}_4$ の活物質粉末、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、 $\text{LiPF}_6$ 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、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、 $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$ の $\text{LiPF}_6$ 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 寿命試験

#### 2.2.1 保存試験

1 CAの電流で4.08 Vまで充電したのち、定電圧で合計3時間充電してSOC 90%に調整した電池を、25℃の恒温槽に入れ、30日間無負荷状態で保存試験をおこなった。その後、恒温槽から電池を取り出し、25℃、1 CAで下限電圧である2 Vまで放電をおこない、引き続き25℃、SOC 100%となるよう1 CAの電流値で4.2 Vまで、その後、定電圧で合計3時間充電したのち、1 CAで容量確認試験をおこなった。さらに、次項の条件で出力試験をおこない、25℃におけるSOC 30および50%の出力を算出した。以後、保存日数が30日経過するごとにこれを繰り返した。

容量試験、出力試験の終了した電池は再び25℃の恒温槽で保存試験を実施し、以後630日にわたって30日経過するごとに試験を繰り返した。

#### 2.2.2 出力試験および最大出力の算出方法

容量確認試験後の電池を25℃、1 CAの電流で、3.60 および3.70 Vまで充電したのち、定電圧で合計3時間充電して、それぞれSOC 30および50%の電池に調整した。これらの電池について出力試験をおこ

Table 1 Specifications of newly developed 11 Ah-class lithium-ion battery with  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2(x+y+z=1)$ - $\text{LiFePO}_4$  composite positive and graphite negative.

Capacity / Ah	11.5
Voltage / V	3.62
Dimensions / mm	W 112 × D 21 × H 81
Mass / g	345



Fig. 1 External appearance of newly developed 11 Ah-class lithium-ion battery with  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2(x+y+z=1)$ - $\text{LiFePO}_4$  composite positive.

ない最大出力を算出した。その方法は、1, 3, 5 および 10 CA の定電流で 10 秒間放電をおこない、10 秒目電圧における I-V 特性をもとめた。つぎに、その放電 I-V 特性にあらわれる直線関係を下限電圧の 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最大出力値を算出した。

### 2.2.3 活物質の物性評価

寿命試験後の電池の正極板を、透過型電子顕微鏡 (Transmission electron microscope, 以後 TEM と記す) により観察した。

## 3 結果および考察

### 3.1 初期性能

本開発電池の初期の出力性能を Fig. 2 に示す。図より、SOC 30% より低い領域の出力において、SOC 低下にともなう出力低下が小さくなっていることがわかる。これは、点線で示すような  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  正極は低 SOC 領域での出力低下がかなり大きいものの、混合した  $\text{LiFePO}_4$  がこの領域の出力を補っているためであると考えられる<sup>10</sup>。

### 3.2 寿命試験

25 °C, SOC 90% の保存試験における SOC 30 および 50% における 10 秒目の出力密度と保存日数との関係を Fig. 3 に示す。図より、SOC 50% の場合は 300 日程度まで大きな出力低下を示すものの、それ以降では低下が認められないこと、SOC 30% の場合は初期出力と同様、ほぼ出力低下がおこらないことがわかった。

つぎに、同じ保存試験を実施した電池の保存前後の

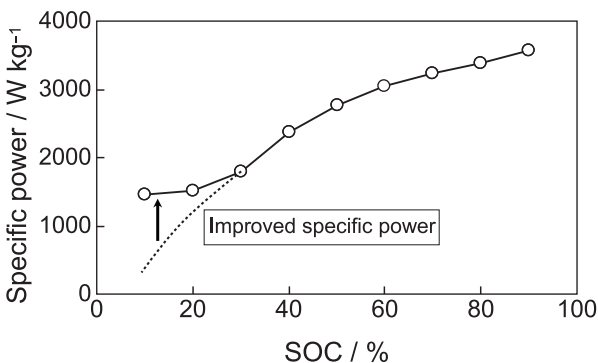


Fig. 2 The specific power performance of newly developed 11 Ah-class lithium-ion battery with  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2(x + y + z = 1)$ - $\text{LiFePO}_4$  composite positive.

各 SOC における出力性能を Fig. 4 に示す。図より、保存後の SOC 20 および 30% の出力性能に低下が認められないこと、および SOC 40% 以上の領域において出力性能の劣化が顕著にあらわれることがわかった。これは、 $\text{LiFePO}_4$  の出力特性を支配している低 SOC 領域では出力低下はほとんどおこらず、出力低

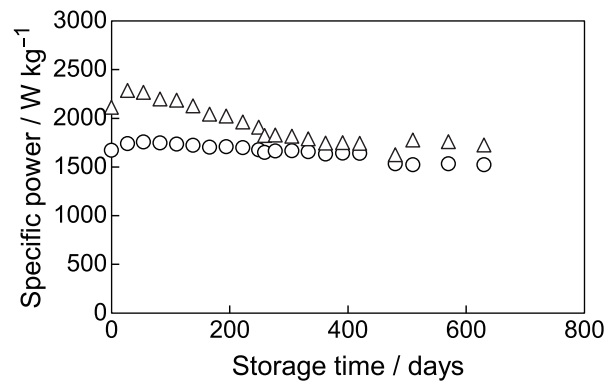


Fig. 3 Change of specific power for newly developed 11 Ah-class lithium-ion battery with  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2(x + y + z = 1)$ - $\text{LiFePO}_4$  composite positive at SOC 90% during long-term storage at 25 °C. Specific power was calculated by voltage and current values at 2.0 V of lower limiting voltage on the extrapolated straight line observed in V-I characteristics obtained by 10-sec discharge voltage at various currents at SOC 30%(○) and SOC 50%(△).

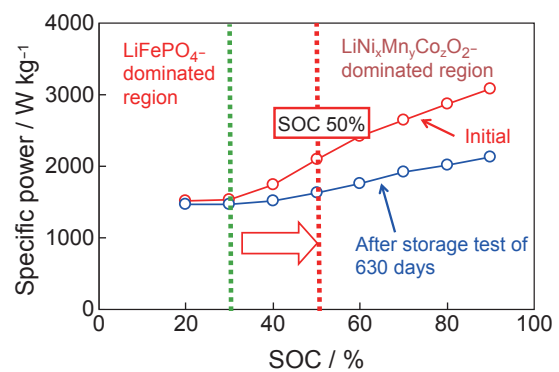


Fig. 4 Dependence of specific power on SOC levels for newly developed 11 Ah-class lithium-ion battery with  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2(x + y + z = 1)$ - $\text{LiFePO}_4$  composite positive after long-term storage of 630 days at SOC 90% at 25 °C (○) and initial values (○). Specific power was calculated by voltage and current values at 2.0 V of lower limiting voltage on the extrapolated straight line observed in V-I characteristics obtained by 10-sec discharge voltage at various currents.

下は  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  が特性を支配している高 SOC 領域で発生していることを意味している。

この原因は、低 SOC 領域における出力は  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  に比べ可逆電位が卑な化学的安定性の高い  $\text{LiFePO}_4$  が特性を支配しているため、出力寿命特性は安定しているものの、高 SOC 領域においては  $\text{LiFePO}_4$  と比較して、やや化学的安定性の劣る  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  が特性を支配しているため、SOC 90% といった厳しい保存条件下では活物質自体の劣化が大きく、出力性能の劣化がおこっているものと考えられる。

さらに、初期においては、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  が特性を支配していた高 SOC 領域においても、正極の劣化が進むと、放電電位の低下がおこり、劣化の小さい  $\text{LiFePO}_4$  によって出力性能が補われているものと考えられる。すなわち、SOC 50% 付近の出力においても  $\text{LiFePO}_4$  の可逆電位に達し、その出力性能を示すものと考えられる。この現象を、寿命評価に通常用いられる時間の平方根を横軸にし、出力密度との関係を図示したものを Fig. 5 に示す。図から  $\text{LiFePO}_4$  を添加するだけで、低 SOC 領域の出力性能を向上できるだけでなく、寿命末期においても、電池出力性能を一定レベルに保持することが可能であることを意味しており、PHEV 用電池の正極として極めて有効な方法であると考えられる。

### 3.3 寿命劣化要因解析

#### 3.3.1 表面観察

$\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  と  $\text{LiFePO}_4$  の劣化状態を確認するた

めに、寿命試験後の電池の正極板を、TEM により観察した。

25 °C、SOC 90% で 630 日間保存した電池の正極における  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  粒子の TEM 像と、その TEM 像における粒子表面および内部の高速フーリエ変換像（逆格子空間の情報。以下、FFT パターンと記す）とを Fig. 6 に示す。粒子表面および内部を比較すると、粒子表面の FFT パターン (1) は、それ以外の内部の FFT パターン (2) ~ (4) に比べ、スポットの位置は変化しないがスポットの数が減少していることから、類似の母構造を形成してはいるものの、多くの結晶面の対称性が失われていることがわかった。これは

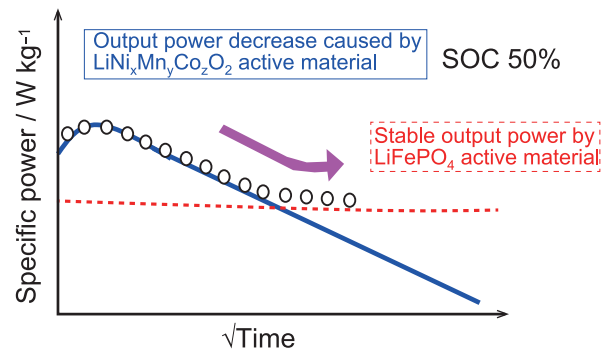


Fig. 5 Image on change behavior of specific power at SOC 50% with square root of time for newly developed lithium-ion battery with  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2(x + y + z = 1)$ - $\text{LiFePO}_4$  composite positive during long-term storage.

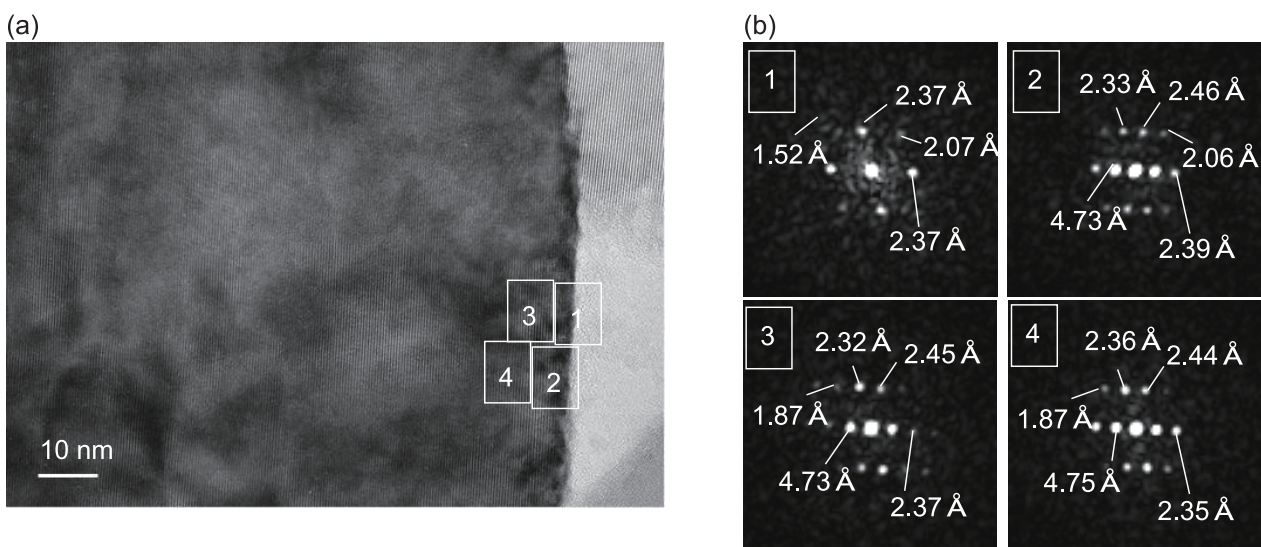


Fig. 6 Ion milling TEM image of  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  active materials (a) and their FFT patterns (b) on the surface positive electrode disassembled from newly developed lithium-ion battery with  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2(x + y + z = 1)$ - $\text{LiFePO}_4$  composite positive after long-term storage life test of 630 days at SOC 90% at 25 °C.

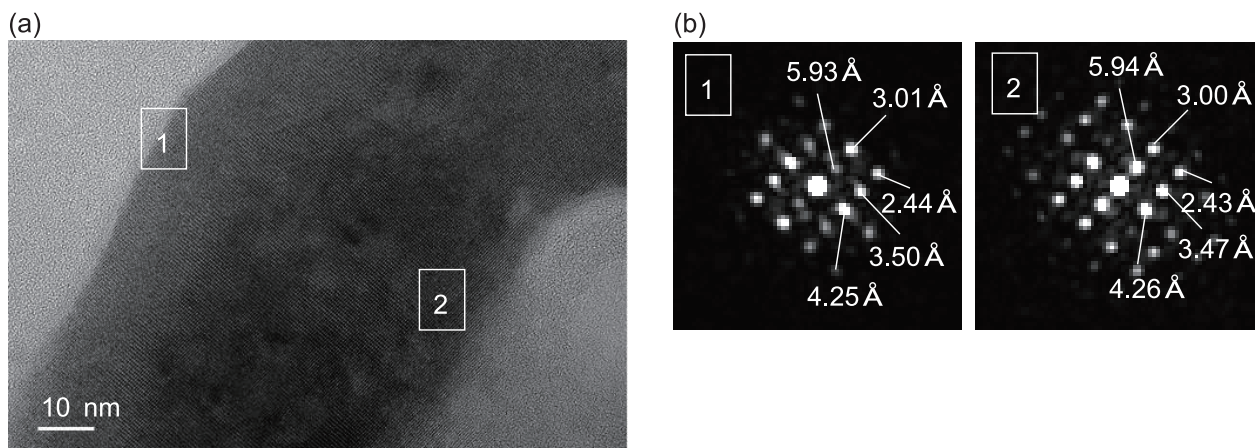


Fig. 7 Ion milling TEM image of  $\text{LiFePO}_4$  active materials (a) and their FFT patterns (b) on the surface positive electrode disassembled from newly developed lithium-ion battery with  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  ( $x + y + z = 1$ )- $\text{LiFePO}_4$  composite positive after long-term storage life test of 630 days at SOC 90% at 25 °C.

$\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  では SOC 90% での保存にともなって表面の数 nm レベルで劣化層<sup>12</sup>が形成されていることを示唆している。

同様に  $\text{LiFePO}_4$  の TEM 像および FFT パターンを Fig. 7 に示す。図より  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  と異なり、 $\text{LiFePO}_4$  の 1 次粒子の表面と粒子内部には結晶構造の顕著な差異は確認されなかった。

これらの結果は先にのべた電池試験の結果を裏付けるものであり、複合正極による出力寿命性能改善効果のメカニズムを補完するものである。

#### 4 結言

諸特性に対し比較的バランスの取れた正極活物質である  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  と安全性、寿命性能にはすぐれるものの可逆電位がやや卑な  $\text{LiFePO}_4$  とを複合化し、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  の欠点であった低 SOC 時の電池出力改善のみならず、出力寿命性能の大幅な改善ができることを明らかにした。

また、このような効果は比較的、化学的安定性が低く、劣化の大きい  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  を劣化の生じにくい  $\text{LiFePO}_4$  が補っているものと考えられる。

本検討で開発した正極は、 $\text{LiFePO}_4$  を正極に添加するだけで、低 SOC 領域の出力性能のみならず、寿命末期においても、電池出力性能を一定レベルに保持することが可能であり、PHEV 用電池に極めて有効である。

#### 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する。また、本研究で使用したデータの一部は、一般財団法人電力中央研究所で測定したものであり、関係各位に深く感謝する。

#### 文 献

1. Kenji Morita, Motoaki Akai, and Hisashi Hirose, 自動車研究, **30** (7), 7 (2008).
2. Koji Sukino, Takashi Egawa, Toru Tabuchi, Tokuo Inamasu, and Toshio Murata, *Proceedings of the 50th Battery Symposium in Japan*, p. 3 (2009).
3. Hiroe Nakagawa, Yohei Shibata, Yukiko Fujino, Toru Tabuchi, Tokuo Inamasu, and Toshio Murata, *Proceedings of the 50th Battery Symposium in Japan*, p. 39 (2009).
4. Hiroe Nakagawa, Yohei Shibata, Tokuo Inamasu, and Toshio Murata, *GS Yuasa Technical Report*, **6** (2), 7 (2009).
5. Yohei Shibata, Koji Sukino, Toru Tabuchi, Tokuo Inamasu, and Ryoichi Okuyama, *GS Yuasa Technical Report*, **7** (1), 8 (2010).
6. Hiroe Nakagawa, Yohei Shibata, Yukiko Fujino, Toru Tabuchi, Tokuo Inamasu, and Toshio Murata,

- Electrochemistry*, **78** (5), 406 (2010).
7. Koji Sukino, Yohei Shibata, Toru Tabuchi, Tokuo Inamasu, and Ryoichi Okuyama, *GS Yuasa Technical Report*, **7** (2), 7 (2010).
  8. Koji Sukino, Hiroki Matsui, Tokuo Inamasu, and Ryoichi Okuyama, *Proceedings of the 52nd Battery Symposium in Japan*, p. 65 (2011).
  9. Mariko Kohmoto, Tokuo Inamasu, and Ryoichi Okuyama, *GS Yuasa Technical Report*, **8** (2), 8 (2012).
  10. Koji Sukino, Hiroki Matsui, Tokuo Inamasu, and Ryoichi Okuyama, *GS Yuasa Technical Report*, **8** (2), 16 (2012).
  11. Takeshi Sasaki, Shinsuke Yoshitake, and Toshio Murata, *Proceedings of the 48th Battery Symposium in Japan*, p. 426 (2007).
  12. M. Shikano, H. Kobayashi, S. Koike, H. Sakaibe, Y. Saito, H. Hori, H. Kageyama, and K. Tatsumi, *Proceedings of the 51st Battery Symposium in Japan*, p. 71 (2010).