

燃料電池自動車等用リチウム電池の開発

Li Battery for Fuel Cell Vehicles and HEV

石津竹規* Takenori Ishizu 小島 亮* Tooru Kojima 堀場達雄* Tatsuo Horiba 吉川正則** Masanori Yoshikawa

NEDO技術開発機構との共同研究「燃料電池自動車等用リチウム電池技術開発」の目標値を目指してリチウム電池の開発を進めてきた。非晶質炭素と黒鉛系炭素を併用した負極とマンガン系正極からなる電池系を開発し、新たに開発したカシメ封口部が長円形の扁平形単電池構造に適用した。15 Ah級単電池において、83 Wh/kgの高エネルギー密度と3200 W/kgの高出力密度の特性を実現した。この単電池を用いた4セルモジュールでは、エネルギー密度80 Wh/kgと出力密度2400 W/kgを得た。これらの結果から、3 kWh級の組電池では、75 Wh/kgのエネルギー密度と2200 W/kgの出力密度が得られるものと見積もられた。これらは目標値の70 Wh/kgと1800 W/kgを越える値である。

We have been developing high energy density and high power density lithium batteries to meet the target of NEDO project for "Development of Li Battery Technology for Use by Fuel Cell Vehicles". We developed a new cell chemistry of the negative electrode with hard carbon and graphite and positive electrode with manganese-based material. The single cell developed with 15Ah-class capacity consists of the cell chemistry and is contained and crimp-sealed in an oval-shaped cell case, which showed a high specific energy of 83Wh/kg and a high output specific power of 3200W/kg. A 4-cell module with the single cells showed a specific energy of 80Wh/kg and an output specific power of 2400W/kg. It was estimated that 3kWh-class battery pack of our modules will show a specific energy of 75Wh/kg and an output specific power of 2200W/kg based on our pack design. This achievement is enough to meet the project target of 70Wh/kg and 1800W/kg.

〔1〕 緒 言

燃料電池自動車等に適用可能な高効率、高出力密度のリチウム電池を開発する目的で、平成14年より5ヵ年計画の国家プロジェクトが、経済産業省資源エネルギー庁の補助事業「燃料電池自動車等用リチウム電池技術開発」として発足した¹⁾。その後、このプロジェクトは、NEDO技術開発機構(独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構)との共同開発として受け継がれて推進されてきた。そのプロジェクトにおいて日立ビークルエナジー(株)は(株)日立製作所と共同で「車載用リチウム電池技術開発」に参画し、「高出力長寿命型リチウム電池システムの開発(マンガン系)」のテーマを分担して来た。このプロジェクトの開発目標を表1に示す²⁾。

本報では、このプロジェクトにおいて日立-日立ビークルエナジーが開発してきた単電池および4セルモジュールの主要な開発成果について報告する。

〔2〕 実験方法

電池材料の検討には、18650型の小型電池などを一部用いた。しかし、本報で単電池と表記するものは、15Ah級の扁平形電池である。この電池は、正極、セパレータ、負極からなる電極群を反物状に扁平に捲回して形成したのちに断面が長円形のニッケルメッキ鋼板容器に挿入して、注液後にカシメ封口して密閉したものである。この形状にすることにより、電池の表面積が増大し高い入出力による電池の発熱を外部に放出するのに有利になる。電池材料としては、正極にマンガン系のリチウム・金属複合酸化物を、負極には非晶質炭素あるいは、それと黒鉛系炭素の混合物を用いた。電解液は、有機カーボネート系の混合溶媒にヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF₆)を溶解したものであり、セパレータは、ポリオレフィン系の微多孔膜である。

電池の試験温度は、通常25℃とした。ただし、寿命試験で

*日立ビークルエナジー(株) ** (株)日立製作所日立研究所

は、25℃の他に加速試験のために50℃をも用いた。電池の寿命試験としては、保存試験とサイクル寿命試験を採用した。保存試験では、一定の充電状態 (SOC, State of Charge) の電池を一定温度で保存し、約4週間毎に容量、直流抵抗 (DCR, Direct Current Resistance)、入出力特性を測定した。サイクル寿命試験では、サイクル試験の負荷パターンの選択により、その結果が大きく異なる。本報においては、財団法人 電力中央研究所により策定された負荷パターンと試験法を用いた³⁾。その負荷パターンを図1に示す。ハイブリッド電気自動車用の負荷を想定して、50% SOCを中心に3%のSOCを変化させる164 s/cycleのパターンである。5000サイクル毎に、保存試験と同様に容量、DCR、入出力特性を測定した。なお、入出力は、定電流の充電または放電における10秒目の電圧を用いた外挿法によって求めた^{4) 5) 6)}。

単電池の安全性試験は、本プロジェクトにおいて策定され

表1 プロジェクトの開発目標
Table 1 Target of the Development.

項目	開発目標 (車載システムとして)
電池容量	3 kWh
入出力密度	1800 W/kg
エネルギー密度	70 Wh/kg
寿命	15年
電池コスト	5万円/kWh
安全性	車載における濫用、使用環境に耐える

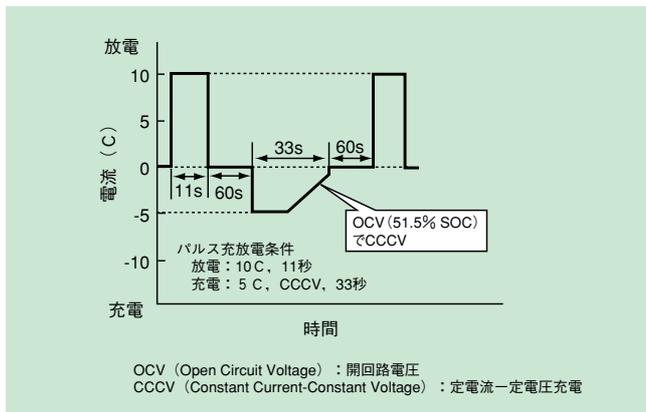


図1 3% ΔSOCパルスサイクル試験負荷パターン
Fig.1 3% ΔSOC Pulse Cycle Test Profile.

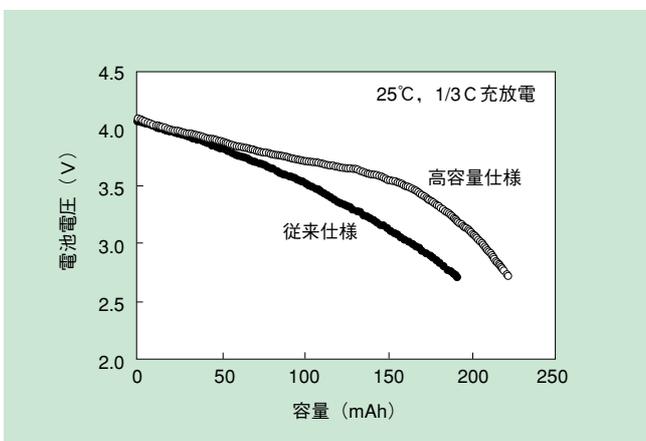


図2 黒鉛添加負極による高容量密度化
Fig.2 Energy Density Enhancement by Graphite-Containing Negative Electrode.

た標準試験法に準拠した。詳細はここでは省略するものの、簡単な実験条件は3.3の試験結果の項に付記した。

4セルモジュールには、枠体を高強度かつ軽量にするために合成樹脂製材料を使用した。またセル間の電氣的接続による電気抵抗増大を抑制しながら単電池冷却のための配置の最適化など、配置や材料を工夫した。

〔3〕結果および考察

3.1 電池材料の改良

表1に示した目標値は、3 kWhの組電池としての値である。そのため、単電池においては、これらより更に高い値を達成しなくてはならない。つまり単電池において、より高いエネルギー密度と出力密度を達成し、モジュールおよび組電池の設計において、それらの減少を最小限にすることが必要である。これまでの経験から、70 Wh/kg-1800 W/kgの性能を組電池において達成するには、単電池において、少なくとも80 Wh/kg-3000 W/kgを達成しなければならないと見積もられた。

高出力密度のハイブリッド電気自動車用リチウム電池は、当社において既に開発されて来ている⁵⁾。その入出力特性を損なうことなく、エネルギー密度を向上させる検討を本プロジェクトの当初より進めてきた。そのための一つの方策として、負極に従来用いていた非晶質炭素とともに黒鉛系炭素を併用することが有望であることを見出した。その結果を図2に示す。同一設計仕様の小型単電池において、負極に非晶質炭素のみを用いた従来仕様の電池よりも黒鉛系炭素を併用した高容量仕様の電池の方が、放電電圧の上昇と高容量化が可能なが示された。さらに、同一電池の入出力特性とパルス寿命特性も測定した。結果を図3と図4に示す。黒鉛は、容量密度に優れるものの、入出力特性において非晶質炭素よりも劣ることが一般に指摘されている。しかし、本実験の条件においては、図3に示すように負極に非晶質炭素のみを用いた従来仕様の電池と同等以上の入出力特性が得られることが確認できた。図4においては、黒鉛混合の高容量仕様の電池がパルス寿命試験においても、サイクルの経過による出力の劣化指標となる抵抗上昇が従来仕様と同等以下になっていることが確認できた。

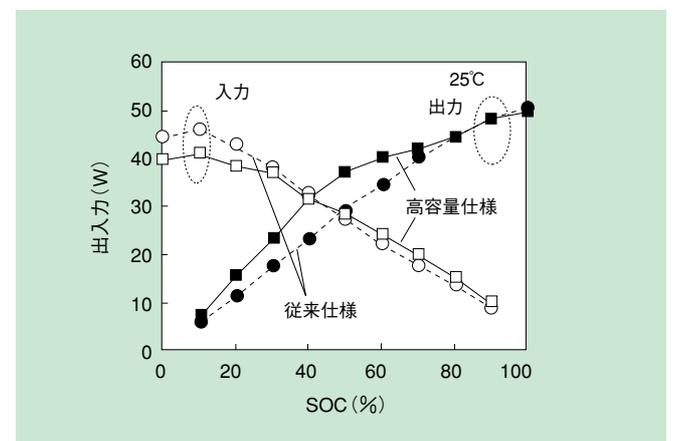


図3 高容量仕様と従来仕様の10秒目入出力特性の比較
Fig.3 10s Power Capability for the High Energy Density Cell and the Conventional Cell.

3.2 単電池の性能

上記3.1の検討結果を利用して試作した単電池の外観を図5に示す。図の上部端面が電池の蓋部分であり、その左寄りにある凸部が正極端子であり、右寄りにある凹部は異常時に内部発生ガスを電池外部へ放出するガス排出弁である。電池の蓋部分は、ガスケットを介して長円形のカシメ部を構成し、それより下の電池容器部分は全て負極の極性を帯びている。

表2にこの単電池の仕様を示す。幅108mm、高さ117mm、厚さ34mmである。この電池と同一高さで同一電極仕様の円筒形電池を設計すると直径が62mmとなる。したがって、円筒形から扁平形にすることにより表面積が約30%増加し、かつ中心から表面までの距離が約半分になることが示される。これらの変化により電池の放熱がより容易になることが期待される。質量は0.8kg、容量は18.4Ah、エネルギー密度は83Wh/kgとなった。図6にこの電池の充放電特性を示す。負極に黒鉛を混合したことにより、図2の「高容量仕様」と同様な放電電圧形状になっている。図7に試作単電池の入出力特性を示す。50%SOC付近を中心に入力曲線と出力曲線が対称の形状となっている。50%SOCにおいて、3220W/kgの10s出力密度と3320W/kgの10s入力密度が得られた。

寿命試験については、プロジェクトとしての試験評価が財団法人電力中央研究所の赤城試験センターにおいて実施されており、そのデータは提案された方法³⁾により解析される。本報では社内における寿命試験結果の紹介に留める。図8と

表2 15Ah級単電池の仕様

Table 2 Specifications for the 15Ah-Class Single Cell.

項目	内容	
電池系	正極	Mn系異種元素置換材
	負極	非晶質炭素+黒鉛
寸法	W108 × D 34 × H 117 mm	
質量	0.80 kg	
平均動作電圧	3.6 V	
容量	18.4 Ah	
エネルギー密度	83 Wh/kg	

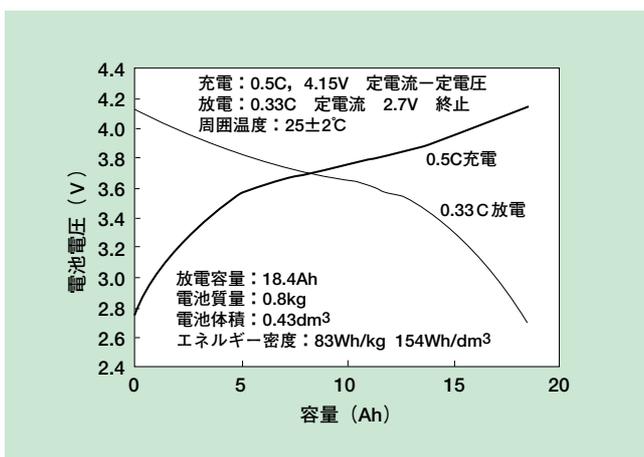


図6 単電池の充放電特性

Fig.6 Charge-Discharge Voltage Profile for the Single Cell.

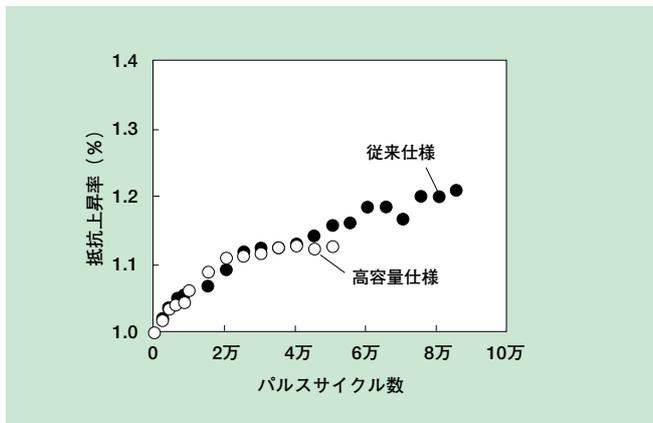


図4 50°Cパルスサイクル試験における直流抵抗 (DCR) の変化

Fig.4 Direct Current Resistance(DCR) Raise Ratio in Pulse Cycling at 50°C.



図5 15Ah級単電池の外観

Fig.5 Appearance for the 15Ah-Class Single Cell.

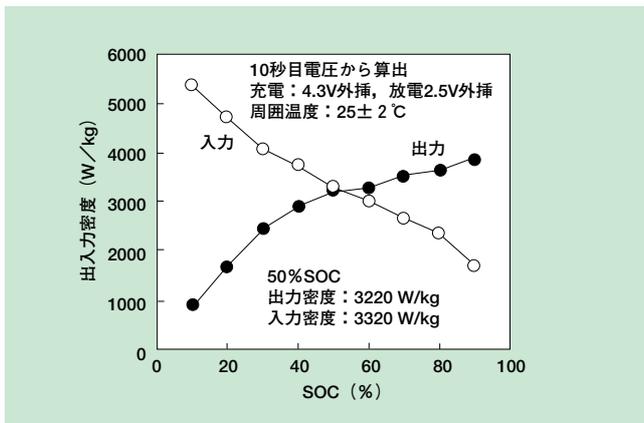


図7 単電池の入出力特性 (10秒間)

Fig.7 10s Power Capability for the Single Cell.

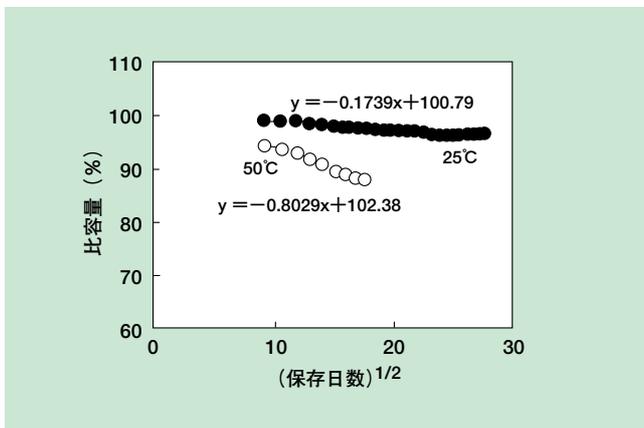


図8 保存による容量劣化の温度依存性(横軸は保存日数の平方根)

Fig.8 Capacity Fading in Storage at Different Temperatures as a Function of Square Root of Storage Days.

図9は50% SOCの電池を25℃と50℃で保存した時の放電容量量の相対変化と出力密度の相対変化をそれぞれ示す。なお、両図において横軸を保存日数の平方根としているのは、これらの特性の劣化が経過時間の平方根と直線関係を示すという経験則に基づいている^{3) 7)}。両図より、保存において容量と出力は明瞭な温度依存性を示し、温度が高くなるほど劣化が促進されることが確認できた。また、容量よりも出力の劣化の方が大きいことも明らかであり、今後、この特性を更に改善することが望まれる。なお、容量よりも出力の方が測定データのばらつきが大きいのは、この測定値は微妙な電圧変化などによって変動し易い値であることによる。正確な寿命評価をするには、パルス寿命試験のデータも合わせて用いる必要がある。しかし、一般の車載用電池における生涯寿命時間のうちの90%以上が未使用の放置時間になるので、負荷が極端に大きな使用条件で無い限り、保存特性が電池の寿命を支配することになる。

3.3 単電池の安全性試験

安全性試験の試験項目と結果を表3に示す。電氣的試験として、過充電、過放電、外部短絡の3項目、機械的試験として、釘刺し、圧壊の2項目の試験をした。過充電以外の試験では、いずれも100% SOCが試験の出発点となっている。すべての項目において、発火なし・破裂なしの穏やかな現象が確認された。とりわけ、過充電と過放電においては、温度上昇が低く抑えられており、ガス排出弁の作動も無かった。このように良好な安全性試験結果が得られたのは、電極材料の選択のみによるものではなく、電池材料選択、電極・電池設

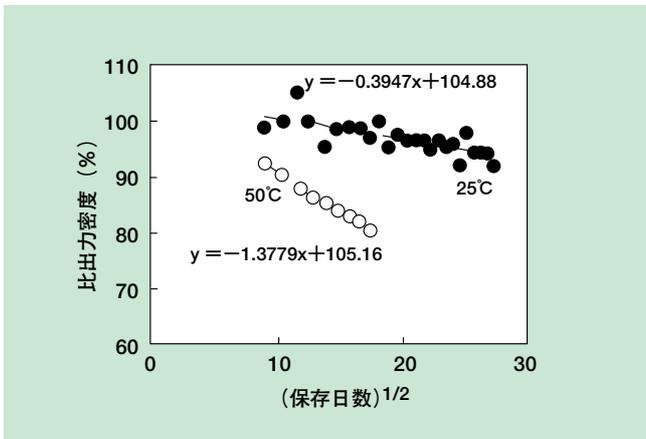


図9 保存による出力劣化の温度依存性(横軸は保存日数の平方根)
Fig.9 Power Fading in Storage at Different Temperatures as a Function of Square Root of Storage Days.

表3 単電池の安全性試験結果

Table 3 Results for the Abuse Tests of the Single Cell.

項目	条件	結果
過充電	充電電流：2 C 試験終了条件：200% SOC	発煙なし・発火なし・破裂なし 最高温度46℃
過放電	放電電流：2 C 試験終了条件：0 V	発煙なし・発火なし・破裂なし 最高温度28℃
外部短絡	電池の状態：100% SOC 短絡抵抗：2 mΩ	霧状の電解液噴出あり、発煙なし・発火なし・破裂なし 最高温度118℃
釘刺し	電池の状態：100% SOC 釘の直径：5 mm、釘の材質：銅	発煙あり・発火なし・破裂なし 最高温度302℃
圧壊	電池の状態：100% SOC 圧壊治具の直径：20mm、圧壊量：電池缶厚さの1/2	発煙あり・発火なし・破裂なし 最高温度319℃

N = 3

計、熱・構造設計などの総合的效果によるものである。リチウム電池の安全については、今後もさらに高い目標に挑戦していくことが重要である。

3.4 4セルモジュールの性能

図10に4セルモジュールの外観を示す。図5に示した単電池の上端面が図10の前面または背面に来るように90°ずつ交互に逆方向に横転した配置である。モジュールの枠体は実使用時の振動に対する強度を考慮しながら軽量化を図った。4個の各セルの間には冷却に必要な間隙を設けた配置になっている。電氣的接続のためのブスバーを電池端子間の最短距離に渡した構造であり、4セルモジュール前面の左上に正極端子があり、右下に負極端子がある。4セルモジュールの外寸は図に示した通りであり、質量は3.3 kgであった。

図11に4セルモジュールの入出力特性を示す。出力曲線、



図10 4セルモジュールの外観
Fig.10 Appearance for the 4-Cell Module.

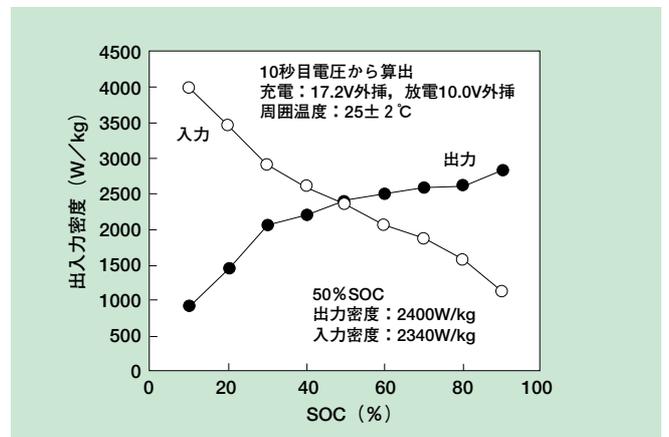


図11 4セルモジュールの入出力特性 (10秒間)
Fig.11 10s Power Capability for the 4-Cell Module.

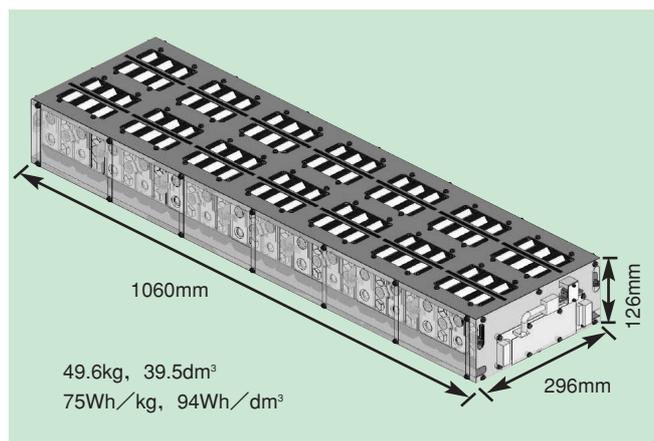


図12 3 kWh級組電池モックアップの設計図

Fig.12 Design for the 3kWh-Class Battery Pack.

入力曲線とも単電池と同様に50% SOC付近を中心に対称な形であり、出力・入力のどちらにも偏りを持たない優れた特性を示した。このモジュールは、エネルギー密度80 Wh/kgを示し、50% SOCで2400 W/kgの10s出力密度と、2340 W/kgの10s入力密度を示した。

3.5 組電池の特性推定および目標の到達度

本プロジェクトでは、目標とする3 kWh級の組電池は試作・実測をすることなく、200 Wh級のモジュールを試作評価し、そこから3 kWhの組電池の特性を見積もることになっている。当社では、3 kWh級組電池を単電池56セル（14モジュール）の直列接続で構成する設計とし、そのモックアップの設計試作を繰り返して、完成度を上げてきた。図12に3 kWh級組電池モックアップの設計図を示す。電池制御回路（セルコントローラ）を含む質量は49.6 kg、体積は39.5 dm³とそれぞれ見積もられた。それらの値から、エネルギー密度は75 Wh/kgおよび94 Wh/dm³と見積もられた。同様に、50% SOCでの10s出力密度は2200 W/kg、10s入力密度は2100 W/kgと見積もられた。これらの値は、本プロジェクトの目標値である70 Wh/kg、1800 W/kgを越える値であり、高エネルギー密度と高入出力密度を兼ね備えた電池が開発できたことを示している。

以上により、表1に示した目標値の6項目のうち、電池容量、入出力密度、エネルギー密度、安全性について達成できたことを示した。寿命とコストについては、別途報告する予定である。

〔4〕 結 言

本研究により、高エネルギー密度と高入出力密度を兼ね備えたりチウムイオン電池の開発の緒についたことになる。今後は、燃料電池自動車を初めとした車両用およびその他の多様な用途へ向けたりチウムイオン電池のさらなる高性能化、高耐久性の追求を進めていくことが、この電池の本格的な実用化には不可欠と思われる。

〔5〕 謝 辞

本研究は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構との共同研究として実施されたものであり、関係各位のご支援、ご指導に感謝申し上げます。

〔参考文献〕

- 1) 大東道郎：“リチウム電池技術開発に関わる国の取り組みについて”，Electrochem., **71**, 135(2003).
- 2) T. Ikeya, et al.,：“R&D of Lithium Batteries for Fuel Cell Hybrid Vehicles in National Projects of Japan”, Proc. EVS-21, Monaco, Apr. 2-6, 2005.
- 3) N. Kihira, et al.,：“Development of Evaluation Test Method for Lithium Batteries for Fuel Cell Vehicles(FCVs)”, Proc. EVS-22, p.244-250, Yokohama, Japan, Oct.23-28, 2006.
- 4) FreedomCAR：Battery Test Manual for Power Assist Hybrid Electric Vehicles, DOE/ID-11069, October 2003.
- 5) T. Horiba, et al.,：“Applications of High Power Density Lithium ion Batteries”, J. Power Sources, **146**, 107-110(2005).
- 6) JEVS D713：“ハイブリッド電気自動車用密閉形ニッケル-水素電池の出力密度および入力密度試験法”，(財)日本電動車両協会, 2003.
- 7) T. Mankyu, et al.,：“A Life Estimation Method of Lithium-Ion Rechargeable for HEV”, 第46回電池討論会講演要旨集, p.614-615, 名古屋, Nov. 16-18, 2005.