

長寿命形電気自動車用 大形リチウムイオン電池の開発

Development of Large-sized Long-life Type Lithium-ion Cells for Electric Vehicle

植 木 健一郎* 北 野 真 也** 鳥 山 順 一**
瀬 山 幸 隆* 西 山 浩 一*

Kenichiro Ueki Shinya Kitano Jun-ichi Toriyama
Yukitaka Seyama Koichi Nishiyama

Abstract

We have developed new large-sized 50 Ah lithium-ion cells with specific energy of 110 Wh kg⁻¹ for electric vehicle (EV) applications. The cells were redesigned on the basis of advanced technologies: optimized composition of lithium manganese oxide positive active material and adoption of electrolyte additive. The cells exhibit excellent performances: namely, the high rate discharge capability at 6 C rate at 25 °C is 96% based on 0.2 C rate, and the retained discharge capacity is 90% after 700 cycles under the condition of D.O.D. 100% at 45 °C.

Key words: Lithium-ion battery; Electric vehicle; Long-life performance

1 緒言

地球温暖化に代表される環境問題が大きくクローズアップされ、また、消費者の省エネ志向の高まりもあり、環境にやさしく燃費の良いエコカーの開発が加速している。この中でも、電気自動車は車両走行時に化石燃料を一切使用せず二酸化炭素を排出しない「究極のエコカー」として注目を集めている。

電気自動車の加速性や走行距離などの性能を左右するのはその動力源となる二次電池である。大形リチウムイオン二次電池 (LIB) は、他種の二次電池と比較

して大容量・高エネルギー密度・長寿命のすぐれた特長をもち、本用途における最も有望な蓄電デバイスとして注目されてきた。当社は、電気自動車用大形 LIB 「LEV50」の開発にいち早く成功¹し、2009年から市場に投入してきた。その一方で、電気自動車のさらなる性能向上に対する要求が高まっているのも事実であり、これに搭載する LIB の性能向上が電池メーカーとしての急務となっている。そこで、われわれは、高性能かつ長寿命な電池の実用化を目的として電池設計の最適化をはかり、改良形セル「LEV50N」の開発に成功した。本報告では、この開発電池 LEV50N の性能を中心にのべる。

* (株)リチウムエナジー ジャパン 技術部

** 研究開発センター 第三開発部

2 要素技術

従来のLEV50からLEV50Nへの性能改良の目的は、高率放電特性と寿命性能の向上にある。われわれはこれら目的達成の手段として正極活物質と電解液添加剤の要素技術に着目して、その改良をおこなった。以下に、改良点と材料特性についてのべる。

2.1 正極活物質

正極活物質には、寿命性能向上を目的として最適組成に改良をおこなったマンガン酸リチウム(LMO)を適用した。この改良形のものと比較のために、従来形LMOのものを用いて600 mAhの小形電池を試作し、環境温度が45℃におけるカレンダー寿命性能を評価した。その試験条件としては、電池を1 CmAで4.1 Vまで充電して30日間保存し、その後、1 CmAで2.75 Vまで放電するというサイクルを180日の間、繰り返しおこなった。そのときの放電容量の推移をFig. 1に示す。両者の180日経過後の放電容量を比較すると、改良品では85%であり、従来品の場合の81%に比較して、約4ポイント高い容量維持性能を示すことがわかった。

2.2 電解液添加剤

電解液添加剤には、負極表面上に低抵抗な皮膜を形

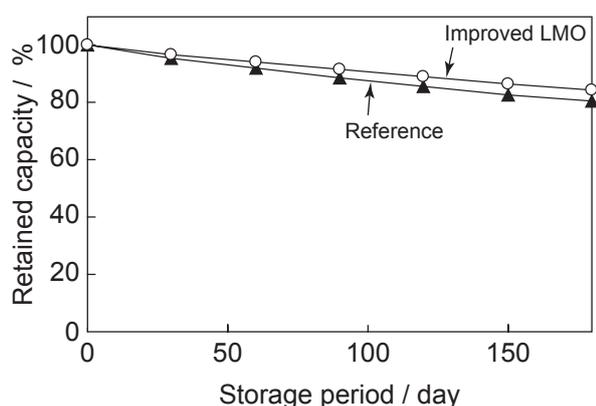


Fig. 1 Calendar life performance of lithium-ion cells with lithium manganese oxide (LMO)-based active material improved by its composition optimization at 45℃. The cells were stored after charged at 1 CmA to 4.10 V. Capacity check was performed every month to confirm the retained capacity at the condition of 1 CmA to 2.75 V at 25℃.

Negative : Graphite.

Separator : Microporous polyolefin films.

Electrolyte : Lithium salt dissolved in mixture of alkylcarbonate solvents.

成し、かつ、寿命性能向上に寄与できる添加剤を適用した。上記同様、電解液添加剤の異なる600 mAhの小形電池を試作して、カレンダー寿命性能の評価結果をFig. 2に示す。改良品の180日後の放電容量は、88%であり、従来品の86%と比較して2ポイント高い容量維持性能が得られた。また、上記の小形電池で各率放電性能を評価した結果をFig. 3に示す。図には、比較のために従来品の4 CmA特性も合わせて示す。改良品の4 CmA容量は、0.2 CmA容量の76%であり、従来品の場合の68%と比較すると8ポイント高くなることがわかった。このように、電解液添加剤の改良によって高率放電性能を向上させることができる。

3 開発電池 LEV50N の性能

第2章に示した基礎評価結果をもとに開発電池LEV50Nを設計した。以下、この電池の性能についてのべる。

3.1 放電性能

LEV50Nの25℃各率放電性能をFig. 4に示す。なお、放電電流は0.2, 1, 2, 4, 6 CAの5種類とした。この開発電池の6 CA放電容量は、0.2 CAの96%であり、従来の場合の88%と比較すると、8ポイントの向上

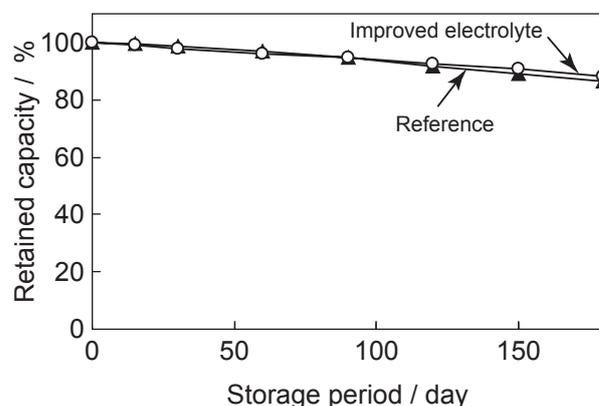


Fig. 2 Calendar life performance of lithium-ion cells with improved electrolyte additive at 45℃. The cells were stored after charged at 1 CmA to 4.10 V. Capacity check was performed after first half month followed by every month to confirm the retained capacity at the condition of 1 CmA to 2.75 V at 25℃.

Positive : Lithium manganese oxide (LMO)-based active material.

Separator : Microporous polyolefin films.

Electrolyte : Lithium salt dissolved in mixture of alkylcarbonate solvents.

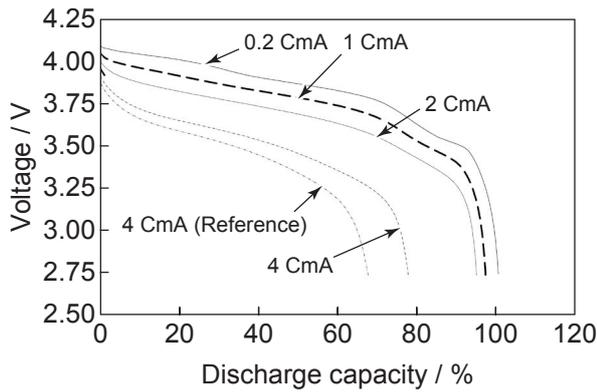


Fig. 3 Discharge characteristics at various currents for the cell with improved electrolyte additive. The cell was discharged to 2.75 V after charged at 1 CmA to 4.10 V at 25 °C.

Positive : Lithium manganese oxide (LMO)- based active material.
 Negative : Graphite.
 Separator : Micro porous polyolefin films.
 Electrolyte : Lithium salt dissolved in mixture of alkyl carbonate solvents.

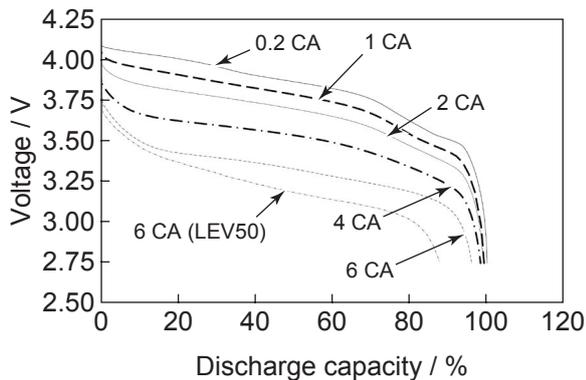


Fig. 4 Discharge characteristics at various currents to 2.75 V for newly developed LEV50N type lithium-ion cells after charged at 1 CA to 4.10 V at 25 °C.

が認められた。つぎに、1 CA 放電特性の温度依存性を Fig. 5 に示す。開発電池の環境温度 -25 °C における放電容量は、常温 25 °C の場合の 94% であり、従来電池の 86% と比較すると、8 ポイントの向上が認められた。このように、改良技術を適用した LEV50N は、高率放電性能および低温特性が、従来のものより、向上していることがわかる。

3.2 出力特性

LEV50N の出力性能 (60 秒目放電 I-V 特性) を Fig. 6 に示す。このグラフの傾きを直流内部抵抗と規

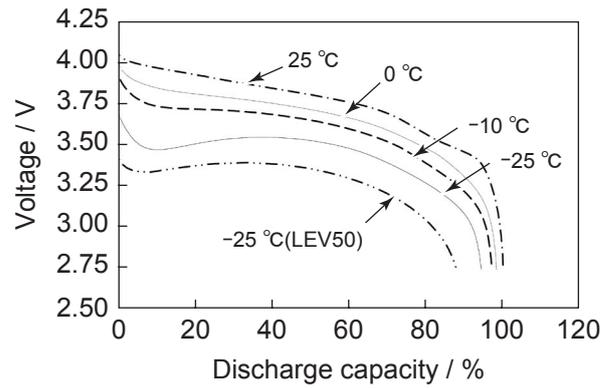


Fig. 5 Discharge characteristics at a current of 1 CA to 2.75 V under various temperatures for newly developed LEV50N type lithium-ion cells after charged at 1 CA to 4.10 V at 25 °C.

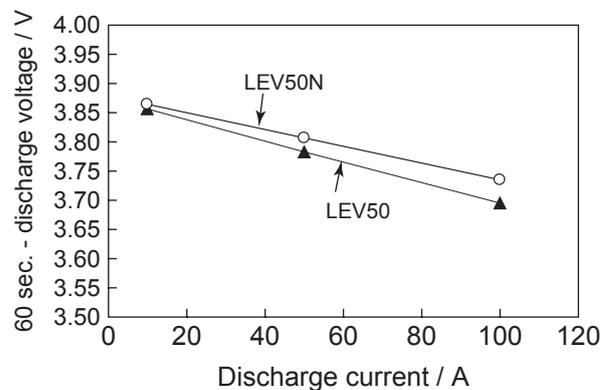


Fig. 6 V-I characteristics for newly developed LEV50N and existing LEV50 types lithium-ion cells at 25 °C. The cells were discharged at 0.2, 1, 2 CA for 60 sec. after charged at 1 CA to SOC 50% at 25 °C.

定すると、開発電池の値は 1.4 mΩ であり、従来の 1.8 mΩ と比較すると、約 20% 低下することが認められた。すなわち、出力性能が向上することがわかった。これは、新規電解液添加剤の適用により、従来の場合よりも、負極に低抵抗の皮膜が形成されるために、その内部抵抗が低下するものと考えられる。

3.3 充電性能

電気自動車用途において重要視されるのが急速充電性能である。開発電池の LEV50N の急速充電特性を Fig. 7 に示す。2 CA 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。したがって、LEV50N は、すぐれた急速充電性能をもつ電池であるといえる。なお、0.2 CA の場合には、約 6 時間で満充電できる。

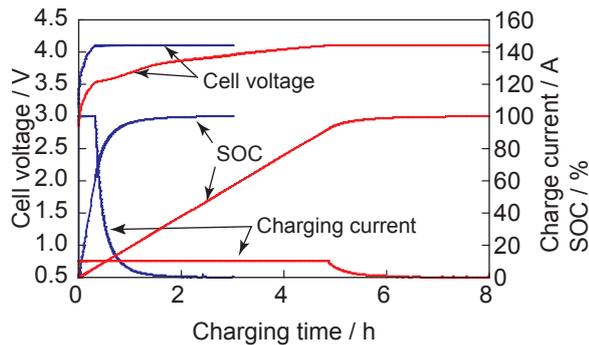


Fig. 7 Representative charge characteristics of newly developed LEV50N type lithium-ion cells at 0.2 (-) and 2 (-) CA at 25 °C. The cells were charged at 0.2 and 2 CA to 4.10 V for 3 and 8 hours in total, respectively at 25 °C.

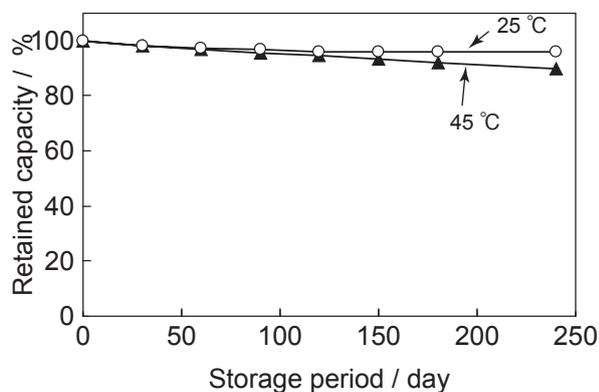


Fig. 8 Calendar life performance of newly developed LEV50N type lithium-ion cells at 25 and 45 °C. The cells were stored at each temperature for 30 days after charged at 1 CA to 4.10 V. Capacity check was performed every month to confirm the retained capacity at the condition of 1 CA to 2.75 V at 25 °C.

3.4 カレンダー寿命

開発電池 LEV50N の 25 および 45 °C カレンダー寿命性能を Fig. 8 に示す。25 °C の 240 日後における放電容量維持率は 96%、45 °C の 240 日後においても 90% と高い値であった。したがって、LEV50N は高温における保存特性も、すぐれた電池といえる。

3.5 充放電サイクル寿命

開発電池 LEV50N の 25 および 45 °C における 100% DOD 充放電サイクル寿命試験を Fig. 9 に示す。25 °C、1000 回の充放電サイクル後の開発電池の容量維持率は、92% であり、従来の電池の 86% に対して

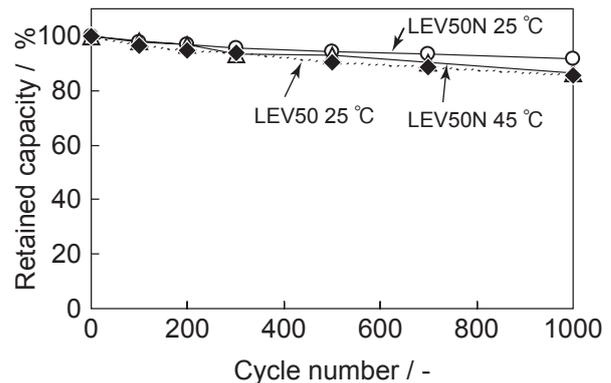


Fig. 9 Charge and discharge cycle life performance of newly developed LEV50N type lithium-ion cells at 25 and 45 °C. The cells were discharged to 2.75 V after charged at 1 CA to 4.10 V for 3 hours in total at each temperature. Dotted line denotes LEV50 type cell for reference.

6 ポイント向上した。また、45 °C、1000 サイクル後では 86% と良好であった。したがって、高温でもすぐれたサイクル寿命性能を示す電池であるといえる。

4 まとめ

電気自動車用電池として、正極活物質および電解液添加剤の改良により、放電性能および寿命性能を改善した新規セル「LEV50N」を開発した。その 6 CA 放電容量は、0.2 CA 容量比の 96% となり、従来形よりも 8 ポイント向上した。また、45 °C カレンダー寿命性能は、240 日経過で初期容量比の 90%、さらに、45 °C の充放電サイクル寿命性能は、1000 サイクル後で初期容量比の 92% であり、すぐれた寿命性能を示すことがわかった。なお、今回、開発した電池は、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、2012 年 2 月から製造・販売を開始し、すでに市場投入している。当社では、今後も、電気自動車用大形リチウムイオン電池のさらなる性能向上や低コスト化を目指し、開発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).