

## 特集

## 開発が進む二次電池

## EV用リチウムイオン二次電池

## Lithium-Ion Battery for EV

古賀 靖 信\*・片 山 喜代志\*\*・西 美 緒\*\*\*

Yasunobu Koga Kiyoshi Katayama Yoshio Nishi

## 1. はじめに

1991年に登場したりチウムイオン二次電池は、僅か7年の間に携帯電話、カムコーダー、ノート形パソコン等の携帯機器の電源として主役を演じるまでに至った。これは、最近の小型、軽量さらには多機能化が進むポータブル機器の電源に求められる要求（小型、軽量、高容量）をリチウムイオン二次電池が満たしていたためである。

リチウムイオン二次電池が有する高いエネルギー密度と優れた出力特性を生かすため、当社では1992年より電気自動車用リチウムイオン二次電池の開発に着手した。100Ah級の電気自動車用円筒型リチウムイオン二次電池を開発し、この電池が電気自動車用電池として非常に期待が持てることを実証した<sup>1), 2)</sup>。この実証試験を通して、リチウムイオン二次電池の優れた出力特性が確認された。この結果は、高出力が要求されるハイブリット型電気自動車用電池への可能性を期待させるものであった。

電気自動車の開発は、排気ガスによる大気汚染問題、エネルギー・資源の有効利用という立場から、以前よりさまざまな研究機関において進められてきた。昨年末に開催された“地球温暖化防止京都会議”は、環境に対する関心をより一層高めることとなり、電気自動車開発の促進剤になるものと考えられる。電気自動車の開発は、1998年よりZEV（Zero Emission Vehicle）の導入を義務付けた、1990年のカリフォルニア決定により拍車がかかった。この規制は、1996年3月のCARB（California Air Resources Board）とカーメーカーとの覚書締結により、1998年～2000年

の間に3750台のデモフリートを実施し、2003年より10%の本格導入を行なうという内容に変わり一歩後退したかに見えたが、電気自動車の開発は一向に衰えず、低公害を目指したハイブリットタイプの電気自動車の登場など、電気自動車の開発と関心はますます高まっている。

本報では、ZEV用リチウムイオン二次電池の紹介を行なうとともに、リチウムイオン二次電池のハイブリット型電気自動車用電池への適応性について紹介する。

## 2. リチウムイオン二次電池の特徴

リチウムイオン二次電池は、電解液として有機系電解液を用い、炭素材料からなる負極とリチウムを含む金属酸化物からなる正極より構成され、充放電時にリチウムイオンが正極と負極間を行き来するロッキングチェアー型の電池である。この電池は、以下に示すような特徴を有する。

- (1) エネルギー密度が高い。
- (2) 出力密度が高い。
- (3) サイクルが長い。
- (4) 充放電効率が高い。
- (5) 急速充電が可能である。
- (6) 自己放電が少ない。
- (7) 動作温度範囲が広い。
- (8) 残容量表示が容易である。
- (9) メンテナンスフリーである。
- (10) メモリー効果がない。
- (11) 無公害である。

リチウムイオン二次電池の特徴の一つに出力密度の良さが上げられる。出力特性は、電気自動車用電池にとって重要な特性の一つであり、電気自動車の加速性能に影響する。有機電解液を用いた電池は、電解液の導電性の悪さから低出力型電池という認識があり、残念ながらリチウムイオン二次電池に対してもこのよう

\* (株)ソニー・エナジー・テックIB開発部統括課長

\*\* " " 統括部長

〒963-0531 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1

\*\*\*ソニー(株)常務取締役コーポレートリサーチフェロー

〒141-0001 東京都品川区北品川6-3-35

な誤った認識がなされている。この有機系電解液が有する問題は、電極の薄型化による電流密度低減により解決され、有機電解液電池の高出力化を可能としている。充放電における活物質の構造変化が少ないという点が、この電池の薄型化を可能にしている。

電気自動車用電池には、高い一充電走行距離を得るための高いエネルギー密度と、使い易さという点から急速充電性、残存容量表示の容易性それにメンテナンスフリーなどが要求される。上に示すように、リチウムイオン二次電池は、電気自動車用電池に求められる要求特性をバランスよく併せ持っている。

## 2. ZEV (Zero Emission Vehicle) 用電池

### 2.1 電池構成

図-1に筆者らが開発した円筒型リチウムイオン二次電池を示す。この電池は、難黒鉛性カーボンからなる負極とコバルト酸リチウムからなる正極とで構成される。また、構成材料に有害物質を使用しておらず無公害な電池である。正極はコバルト酸リチウム、フッ素系バインダー及び黒鉛導電材からなる混合物を帯状アルミニウム集電体の両面に塗布することにより作製する。一方、負極は難黒鉛性カーボンとフッ素系バインダーからなる混合物を帯状銅集電体の両面に塗布して作製する。単電池は、正極と負極との間にポリプロピレン製セパレーターを挟み、この正極、セパレーター、負極からなる積層体をスパイラル状に巻いた電極素子を円筒状のスチールケースに収納し、有機炭酸エステルからなる電解液を注入して完成する。この電池は、完全密閉式の電池であり、補液等のメンテナンスを必要としない。

今回開発したEV用電池は、直径67mm、長さ410

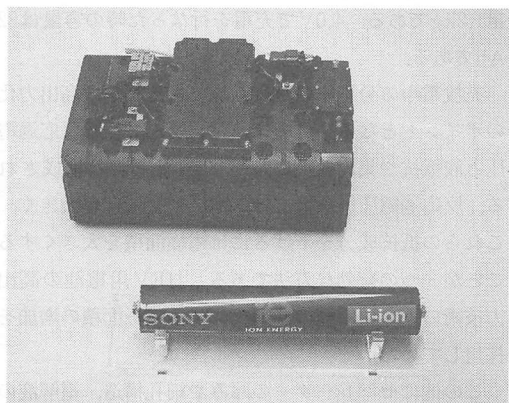


図-1 単電池及びモジュール電池 (ZEV用電池)

mm、重量3.3kgであり、100Ah、360Whの容量を有する。

電気自動車用電池の形状は角形が一般的であるが、筆者らが開発した電池は円筒形を採用している。角形の場合、高温下において電池内ボイドの体積膨脹等により容易にケースの膨らみを生じる。円筒形採用は、高温における耐圧性を考慮したものである。

電気自動車に搭載するときの単位電池をモジュール電池と呼ぶ。図-1にモジュール電池を示す。モジュール電池は、直列に接続された8本の単電池から構成され、単電池はモジュールケース中に上下2段に収納されている。モジュール電池は、幅440mm、長さ290mm、高さ150mm、重量29kgである。このモジュール電池の重量エネルギー密度及び体積エネルギー密度は、それぞれ100Wh/kg、150Wh/Lとなり、従来電池に比べ高いエネルギー密度を有する。

### 2.2 電池特性

図-2は、難黒鉛性カーボンを用いたリチウムイオン二次電池の放電特性を示す。この電池は、放電の進行とともに放電電位が減少するという挙動を示し、放電深度と電池電位の関係から容易に残存容量を知ることができ、残存容量計システムが簡素化できるという特徴を有する。

本電池は、上限電圧を4.15Vとし1C (100A) の定電流充電を行なう定電流定電圧充電を標準充電としている。標準充電法で充電を行なった時の電流、電圧及び電池温度を図-3に示す。

この電池の充電反応は吸熱反応である。1C充電では、ジュール熱と反応熱 (吸熱) のバランスがとれ、図-3に示すように充電中の発熱はほとんどない。図-4は、充電時間と充電受け入れ量との関係を示しており、1時間の充電で87%の充電受け入れを示し、急速充電

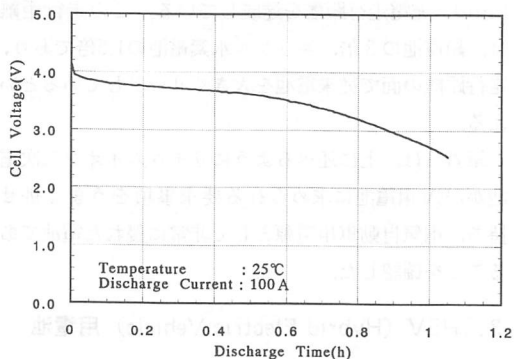


図-2 リチウムイオン二次電池の放電曲線

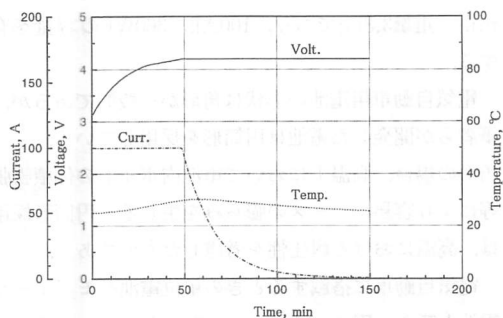
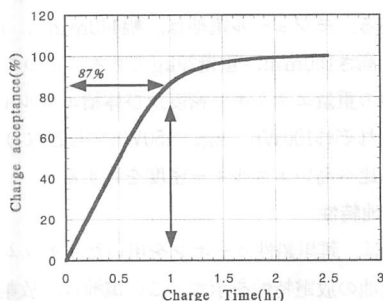


図-3 定電圧定電流充電での、電圧、電流及び温度変化



(環境温度：25°C)

図-4 充電時間と充電受け入れ量との関係

が可能であることを示す。

水溶液系電池に比べ高い充電効率が得られる点もこの電池の大きな特徴である。1C充電を行なった場合、ほぼ100%の充電Ah効率と90%の充電Wh効率が得られる。これは、リチウムイオン二次電池が、電力の有効利用、省エネルギーという点で優れた電池系であることを示している。

当社は日産自動車㈱とリチウムイオン二次電池を搭載した電気自動車の共同開発を行なっており、日産ルネッサをベースとした新型電気自動車「ルネッサEV」での車載試験（12個のモジュール電池を搭載）で、230kmの一充電走行距離を達成している。この走行距離は、鉛電池の3倍、ニッケル水素電池の1.5倍であり、走行距離の面で従来電池を大きくリードしているといえる。

筆者らは、上に述べるようにリチウムイオン二次電池がZEV用電池に求められる要求事項をうまく併せ持ち、電気自動車用電源として非常に優れた電池であることを確認した。

### 3. HEV (Hybrid Electric Vehicle) 用電池

電気自動車は優れた特性を持ちながらなかなか実用

化に至らない。これは、一回の給油で走れるガソリン車の走行距離（400km～500km）に比べ電気自動車の走行距離が短い、コストが高い（電池のコストが高い）、またガソリンスタンドに代る充電スタンドの整備が整っていない等の理由により、利用者の満足を十分満たしていないためである。

最近、エンジンと電池を併せ持つハイブリット車（HEV）が雑誌、新聞の紙面を賑している。HEVは、エンジンと電池を併せ持つため、ZEVで使用する電池をそのまま搭載したのでは車体重量が重くなる。このためHEV用電池には小型化が要求される。しかし、ZEVと同じ出力が求められるためHEV用電池には非常に高い出力能力が要求されることになる。従って、ZEV用は容量重視の電池、HEV用は出力重視の電池となり、両者の開発ポイントは全く異なる。

筆者らは、ZEV用電池の開発を通してリチウムイオン二次電池が優れた出力特性を潜在的に有することを確認しており、この確認は、HEV用リチウムイオン二次電池の開発へと筆者らを導いた。

#### 3.1 HEV用電池構成

難黒鉛性カーボンからなる負極とコバルト酸リチウムからなる正極とで構成されるHEV用円筒型リチウムイオン二次電池（図-5）を試作した。

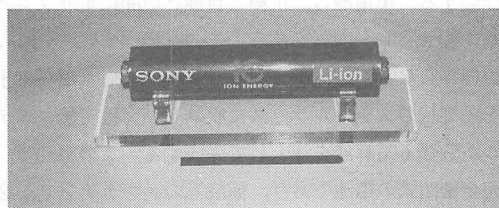


図-5 HEV用リチウムイオン二次電池

試作した単電池は、直径50mm、長さ250mm、重量1.2kgである。4.0Vで充電を行なった時の容量は22Ahである。

充放電中の分極をいかに低減できるかが、高出力化のポイントとなる。分極は、化学反応に伴う反応過電圧と液抵抗や集電抵抗に基づくIR降下より構成される。反応過電圧、液抵抗は、電流密度依存が大きく、これらの抵抗成分を下げるには電極面積を大きくすることが一つの有効な方法である。HEV用電池の高出力技術の一つに電極の薄型化による電極面積の増加を採用している。

この他にセパレーターの厚みや細孔構造、電解液の導電率あるいは集電構造も高出力化を行なう上で重要

な要素となる。

### 3.2 HEV用電池特性

以下に示すいずれの評価も、4.0V充電を完全充電状態としている。図-6は、HEV用電池の25℃環境下における放電負荷特性を示す。約10C (300A)の高負荷放電においても30A放電で得られる容量の84.7%の容量が得られ、優れた負荷特性を示す。

図-7は、放電の電流-電圧特性(10秒目特性)より求めた出力密度特性を示す。放電深度(DOD: Deep of Discharge)70%で650W/kgの出力が得られ、これは、リチウムイオン電池の高出力電池としての可能性を示すものである。

図-8は、充電の電流-電圧特性(10秒目特性)より求めた充電受入パワー密度を示す。この測定では、電池電圧が4.15Vになる時の入力電力を可能な充電受入パワーとした。DOD30%で350W/kg, DOD70%で700W/kgが得られる。充電受入パワーは、電気自動車の回生能力に影響するものであり、充電受入パワーが大きい程、回生電力範囲が広がり、エネルギーの有効利用が可能となる。

図-7、図-8から、放電の進行に伴う充電受入能力と放電出力の変化は反対の関係にあることが分かる。図-9は、各DODにおける開路電圧(Open circuit voltage: 以下OCVと略す)を示す。ある放電深度における充電受入能力と放電出力は、それぞれに許される分極(充電側:  $\Delta V_c$ , 放電側:  $\Delta V_d$ )と電池の内部抵抗(R)により決まる。充電、放電で流せる電流は、それぞれ $\Delta V_c/R$ ,  $\Delta V_d/R$ となり、充電では $\Delta V_c$ が、放電では $\Delta V_d$ が大きいほど良い。 $\Delta V_c$ は、充電の上限電圧とOCVとの差であり、 $\Delta V_d$ は、放電下限電圧とOCVとの差である。 $\Delta V_c$ と $\Delta V_d$ の和は一定であるため、OCVが放電と共に減少する電池系では、

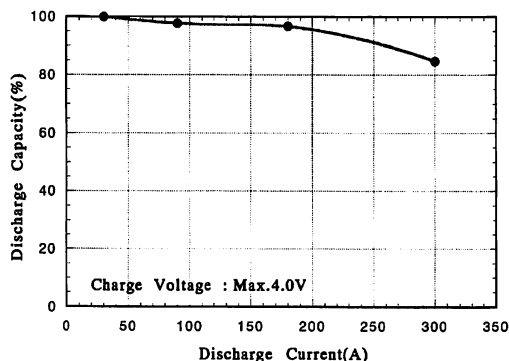


図-6 25℃での放電負荷特性

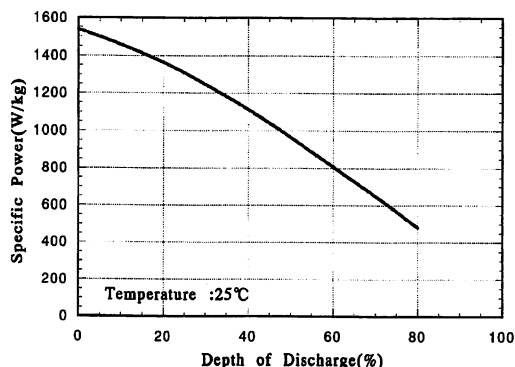


図-7 放電深度と出力密度の関係

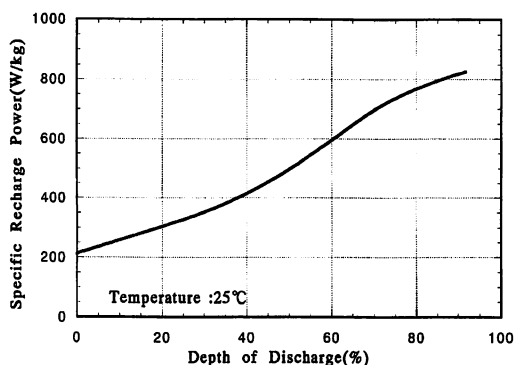


図-8 放電深度と充電受け入れ能力との関係

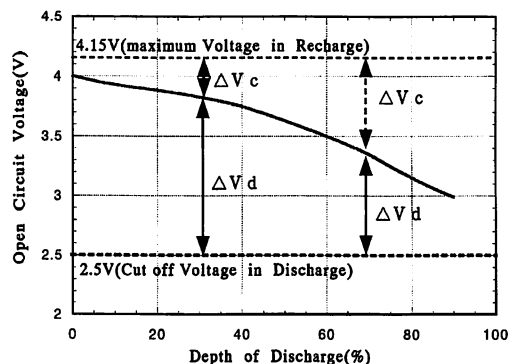


図-9 放電深度に伴う充電側許容分極 ( $\Delta V_c$ ) と放電側許容分極 ( $\Delta V_d$ ) の変化

放電の進行と共に $\Delta V_c$ は増加し、 $\Delta V_d$ は減少することになる。従って、先に述べたように放電の進行に伴う充電受入と放電出力の変化は反対の関係となる。

図-10は、温度とOCVとの関係を示す。OCVは、放電の進行と共に変化を示すため、OCVによる残存容量確認が容易である。また、OCVは温度の上昇とともに低下するが、温度による変化量は小さいため、

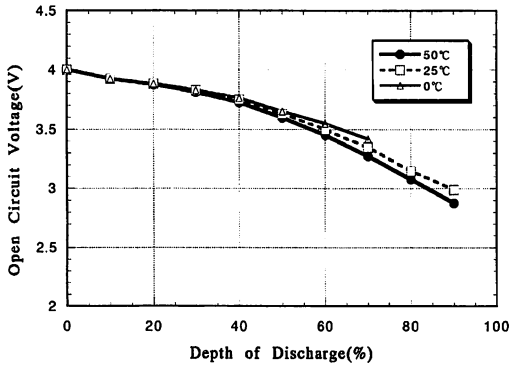


図-10 開放電圧の放電深度依存性と温度依存性

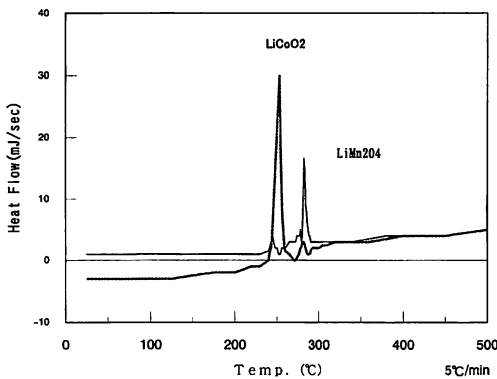


図-11 正極材料のDSC測定

使用温度が異なっても容易に残容量の確認が可能である。

#### 4. 電池材料

電池コストが電気自動車の普及を妨げる要因の一つになっていることを先に述べた。コスト比率の高いコバルト酸リチウムについては、マンガン酸リチウムに置き換えようとする研究が活発に行なわれている。

マンガン酸リチウムはコストの面で期待が持てる材料であり、安全性の面でも優れた特性を示す。図-11は、コバルト酸リチウムとマンガン酸リチウムのDSC (Differential Scanning Calorimetry)結果を示す。いずれのサンプルも発熱ピークが確認されるが、マンガン酸リチウムの発熱ピーク温度はコバルト酸リチウムに比べ高温側にある。この結果は、コバルト酸リチウムに比べマンガン酸リチウムの方が熱的に安定

であることを示すもので、マンガン酸リチウムの使用による安全性向上が期待できる。

以上述べるような特徴を有する一方で、マンガン酸リチウムは、サイクル、高温保存での課題を有する。マンガン酸リチウムのサイクル劣化及び高温保存劣化は、スピネル構造の安定性に起因する。

構造安定化のためにCr, Co, Ni<sup>3+</sup>などの金属添加あるいは、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の酸素の一部をフ素で置換したものの<sup>4)</sup>などが報告されている。

マンガン酸リチウムの開発は、実用化段階に到達しつつあり、マンガン酸リチウム正極を用いた大形電池の登場が期待される。

#### 5. まとめ

リチウムイオン二次電池は、ZEV用電池として求められる要求事項をバランスよく併せ持つことから、ZEV用として非常に期待がもてる電池であることを示した。

ZEV用電池の実証試験を通じリチウムイオン二次電池が出力特性に優れた電池であるということが確認され、高出力が要求されるHEV用電池へのリチウムイオン二次電池の適応について検討を行なった。650 W/kg (放電深度70%) の出力が得られ、リチウムイオン二次電池がHEV用電池として十分適応できることを確認した。

今後、リチウムイオン二次電池のHEV用としての適応検証を行なうとともに、実用化に向けた検討を進めていく。

#### 謝辞

本報告の一部は日産自動車(株)との共同研究に基づくものであり、同社技術車両開発室、川原崎課長、宮本主担；同社総合研究所、社会・商品研究所 堀江主査に謝辞を呈する。

#### 参考文献

- 1) 古賀, 化学工業, VOL48, NO.1, 12 (1997)
- 2) 古賀, 片山, 西, 電気化学及び工業物理化学, VOL65, No 2, 101 (1997)
- 3) M. wakiyama et al, J. Electrochem. Soc., 143, 178 (1996)
- 4) J. M. Tarascon et al, 14th International Seminar on Primary Secondary Batteries, 178 (1997)