

耐久性と安全性に優れたハイブリッド自動車用 新型二次電池 SCiB™

New SCiB™ High-Safety Rechargeable Battery for HEV Application

高見 則雄 小杉 伸一郎 本多 啓三

■ TAKAMI Norio

■ KOSUGI Shinichiro

■ HONDA Keizoh

環境やエネルギー問題解決のため二次電池を応用した車載用電源の重要性が増すなか、とりわけハイブリッド自動車 (HEV: Hybrid Electric Vehicle) 用電池の市場は急激に拡大している。

東芝は、HEV用の高出力性能、長い耐久寿命、及び優れた安全性を兼ね備えた新型二次電池 SCiB™を開発した。このHEV用SCiB™は、熱安定性の高い微粒子のチタン酸リチウム (LTO) 負極とマンガン正極を用いることで、20~80%の広い充電率 (SOC: State of Charge) 範囲で2,600 W/kg以上の高い出力性能を持っている。また、低温(-40℃)から高温(60℃)の広い温度範囲において、マンガン正極の溶解劣化が抑制されることやLTO負極上での金属リチウム析出がないことから、耐久寿命特性に優れている。このような特性からSCiB™をHEV用電源に適用すれば、少ないエネルギー量(電池容量)で高い出力密度を引き出すことができ、HEV用電池の小型・軽量化が可能となる。

The market for rechargeable batteries for hybrid electric vehicles (HEVs) will continue to expand to meet the global demand for clean energy.

Toshiba has developed the SCiB™ high-safety rechargeable battery offering high power performance, long life, and high safety for HEV application. The SCiB™ battery has flat high power characteristics exceeding 2,600 W/kg over a wide state-of-charge (SOC) range of 20 to 80 %, due to the use of a lithium titanium oxide (LTO) anode and lithium manganese oxide cathode. Life performance between -40 and 60 °C was enhanced by suppression of the manganese (Mn) dissolution problem in the cathode and no use of lithium (Li) metal plating on the LTO anode. The high-power and long-life characteristics of SCiB™ make it possible to realize light and compact battery systems for HEV application.

1 まえがき

近年、二酸化炭素 (CO₂) 削減やエネルギー問題への対策として、低燃費で低排気ガスのハイブリッド自動車 (HEV: Hybrid Electric Vehicle) や、プラグインハイブリッド自動車 (PHEV: Plug-in HEV)、電気自動車 (EV) の普及に期待が高まっている。そのため車載用電池をターゲットにした二次電池の開発と製品化が世界的に進められている。とりわけHEVは、実用性が高いため、その市場は飛躍的に拡大すると予想されている。

現在、ニッケル水素電池、エンジン、及び電池駆動モータを搭載したHEVが製品化されている。次世代のHEVには、より高出力・高エネルギー密度化による電池パックの小型・軽量化と低コスト化が求められるため、二次電池の中で高いエネルギー密度を持つリチウムイオン電池に期待が寄せられている。このため特にリチウムイオン電池において、出力性能、低温性能、耐久寿命、及び安全性に対して実用レベルで高い性能を実現することが求められている。

リチウムイオン電池は、これまで数百mAから数A程度の電流を必要とする携帯機器に適用されてきた。一方、車載用電池では数十A~数百Aの大電流が要求される。このため電池の高出力化と大型化の開発が必要となり、高い安全性と信

頼性が求められる。

東芝は、卓越した安全性と急速充電性能を持つ新型二次電池 SCiB™を開発⁽¹⁾し、2008年3月から量産を開始した⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。今回、高い安全技術を基本として、更にHEV用の高出力性能と耐久長寿命性能を付加したSCiB™を開発した。以下に、HEV用SCiB™の高出力性能、耐久寿命性能、及び安全性などの特長について述べる。

2 HEV用高出力特性

一般に、HEV用として二次電池に高い出力性能を付加するためには、電極抵抗や電解液抵抗を小さくして電池の内部抵抗をできるだけ小さくしなければならない。このため、電極の薄膜化や電極材料の微粒子化の検討と開発が進められている。しかし、このようなリチウムイオン電池の電極では、電池の異常内部短絡時には瞬時に大きな電流が短絡箇所集中して流れるため、急しゅんな発熱を起こす危険性がある。したがって、このような発熱反応の拡大をできるだけ抑制する技術が必要となる。一方、従来の炭素(黒鉛)負極の微粒子化は、比表面積を増大させるため副反応である有機電解液の還元分解反応を引き起こし、黒鉛粒子表面に分解物である絶縁性皮膜を形成して、抵抗を上昇させ電池寿命性能を大幅に

低下させる。更に、100℃以上の高温環境下では、黒鉛材料からの発熱量が増大するなど安全面の課題がある。すなわち、リチウムイオン電池の高出力性能と高い安全性を両立させるための材料設計が重要である。

そこで、HEV用SCiB_{TM}として独自に微粒子化したチタン酸リチウム(LTO)負極とマンガン正極を用いることにより、HEVに適応する高出力性能、耐久長寿命性能、及び高い安全性を実現した。産業用に製品化した角形のSCiB_{TM}(AP146396HA)²⁾と同形状のHEV用SCiB_{TM}(開発品)の初期特性比較を表1に示す。出力密度と入力密度は、25℃環境と50%充電率(SOC: State of Charge)でのHPPC(Hybrid Pulse Power Characterization)テストマニュアル⁵⁾に基づいた10秒間の出力値である。HEV用電池ではより高い出力密度が求められるが、HEV用SCiB_{TM}の出力密度はいずれも3,200 W/kg以上で、産業用SCiB_{TM}の約3倍の高い値を示した。各SOCでの10秒間の出力密度を測定した結果を図1に示す。HEV用SCiB_{TM}では20~80%の広いSOC範囲で2,600 W/kg以上の高い出力密度が得られた。高い出力性能と入力性能を広いSOC範囲でバランスよく維持できる。SCiB_{TM}のフラットな出力特性は、HEV用やPHEV用の電池を小型・軽量化できる重要な特性である。

以上のように、広いSOC範囲においてフラットな出力特

表1. 産業用SCiB_{TM}(AP146396HA)とHEV用SCiB_{TM}(開発品)の初期特性比較

Specifications of SCiB_{TM} batteries for industrial and HEV application

項目	産業用SCiB _{TM} (AP146396HA)	HEV用SCiB _{TM} (開発品)
外形寸法 (mm)	62(幅)×95(高さ)×13(厚み)	62(幅)×95(高さ)×13(厚み)
質量 (g)	155	156
公称容量 (Ah)	4.2	3.3
公称電圧 (V)	2.4	2.5
出力密度 (W/kg)	900	3,250
入力密度 (W/kg)	1,350	3,500

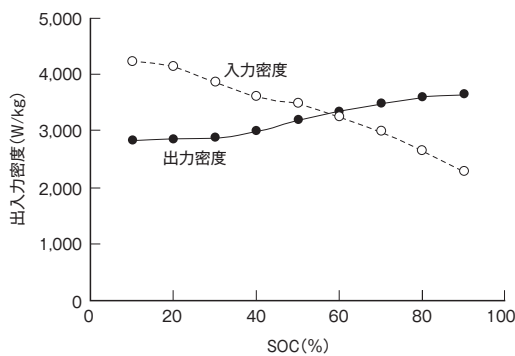


図1. HEV用SCiB_{TM}の出力特性 — SCiB_{TM}はフラットな出力特性を持つため、広いSOC範囲で高い出力が得られる。

Output and input power performance of SCiB_{TM} for HEV application

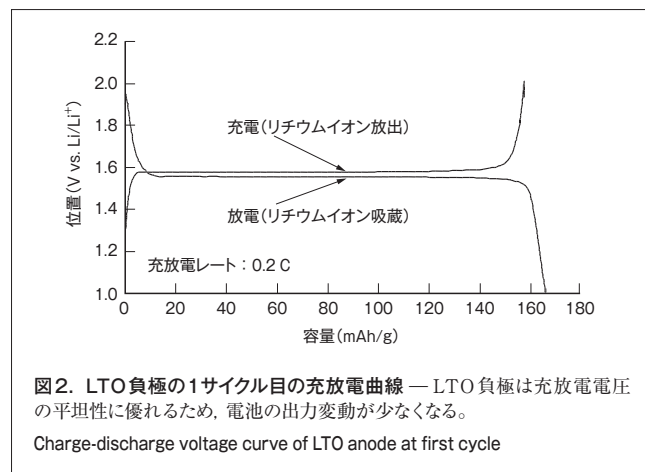


図2. LTO負極の1サイクル目の充放電曲線 — LTO負極は充放電電圧の平坦性に優れるため、電池の出力変動が少なくなる。

Charge-discharge voltage curve of LTO anode at first cycle

性を示す理由は、LTO負極のリチウムイオンを吸蔵放出する電極電位が約1.55 V(リチウム電極基準)の一定電位であるため、SOC変化による電池電圧の変化が小さくなり出力値(電圧×電流)の変化が緩和されるためである(図2)。また、負極電位が約1.55 V(同)の一定電位であるため、高入力充電しても有機電解液の還元分解や金属リチウム析出は生じない。そのため実用レベルで高いSOC値まで高入力充電することができる。一方、従来の黒鉛負極で高いSOC値まで高入力充電を繰り返すと、黒鉛負極表面に金属リチウムの析出が起きやすくなるため、上限のSOC値を低くする必要がある。更にLTO負極材を、従来の炭素粒子に比べ1/100程度に微粒子化することで、LTO粒子内のリチウムイオン移動時間(拡散時間)を短縮でき、出力(放電)入力(充電)速度を高めることができる。このため出力時の過電圧を軽減でき、出力値を高く維持できる。

3 耐久寿命特性

HEV用電池では長期間の耐久性が求められる。ZEV(Zero Emission Vehicle)規制では、15年24万kmの車両保証が求められている。同様に車載用電池にも15年相当の耐久寿命が要求されている。HEV用途では、2~10秒程度の短時間に10~30 Cレート^(注1)のパルス充放電が-40~60℃の幅広い温度環境下で繰り返される。したがって、このパルス充放電サイクルにおける電池の容量劣化及び出力劣化の挙動が重要視される。更に、15年間の貯蔵に伴う電池劣化も同様に重要視される。

一般のリチウムイオン電池では、高温環境下と低温環境下での耐久寿命に課題がある。例えば、高温環境下では正極及び黒鉛負極いずれも、電解液との副反応が加速され、電極抵抗上昇とともに容量劣化が加速される。特に正極にマンガン

(注1) 電池の充放電の電流値はCレート(=電流値(A)/容量(Ah))で表される。容量1 Ahの電池を10 Aで充放電すると10 Cとなる。

正極を用いると、電解液中にマンガンイオンが溶解して黒鉛負極にマンガンが析出し、結果として電池の容量劣化に至ることが知られている。一方、低温環境下で充放電サイクルを繰り返すと、黒鉛負極上に金属リチウムを析出するため急激な容量劣化を引き起こす問題がある。

マンガン正極と黒鉛負極から成るリチウムイオン電池と、マンガン正極とLTO負極から成るHEV用SCiB_{TM}を60℃の高温で貯蔵したときの電池容量変化を図3に示す。リチウムイオン電池ではマンガンイオンの溶解による容量劣化が顕著に現れるが、HEV用SCiB_{TM}では、電池容量劣化は非常に少ないことがわかる。貯蔵試験後、SCiB_{TM}を分解してLTO負極を分析した結果、マンガン析出は非常に少なく、LTO負極の性能劣化もなかった。LTOを負極とするSCiB_{TM}にマンガン正極を使用した場合、LTO負極上にマンガン析出が電気化学的に起きにくく、高温環境下でも電池容量の劣化は抑制される。

-40℃の低温環境下での充放電サイクル特性を図4に示す。25℃から-40℃に環境を変化させて充放電を繰り返すと、25℃に比べ容量は50%程度に低下するが、サイクル中の容量劣化は見られない。その後、25℃環境下に戻して充放電を繰り返すと、ほぼ100%の容量に回復した。すなわち、温度変

化によるダメージはほとんどなかった。

以上の耐久試験結果から、マンガン正極を適用したHEV用SCiB_{TM}を高温環境下で使用しても、電気化学的にLTO負極上にマンガン析出が起きず、電池容量劣化は大幅に抑制できることが確認された。また、HEV用SCiB_{TM}は、低温環境下でLTO負極上に金属リチウムが析出しないため、充放電を繰り返しても容量劣化など電池性能へのダメージは発現せず、低温環境下での耐久性も優れていることが確認された。

4 安全性

HEV用電池など、電池を大型化する際には、異常時の発熱挙動を抑制する方策が重要となる。電池が通常の発熱から熱暴走に至る非安全な状態になる原因としては、なんらかの外部のあるいは内部的な異常に伴う電池温度上昇が考えられる。このとき、いくつかの発熱反応が電池内部で起こり、更に温度上昇する。そして電池内部からの発熱が熱拡散を上回ったときに熱暴走に至る。リチウムイオン電池の主な発熱反応として低温側から、①負極による電解液の還元反応、②電解液の熱分解、③正極上での電解液の酸化、④負極の熱分解、⑤正極の熱分解、⑥正極と負極の反応、の順で発熱し、熱暴走へ至ることが知られている。

従来は、主に反応⑤の正極の熱分解による酸素発生と発熱を抑制する観点から、マンガン正極やリチウムリン酸鉄(LiFePO₄)を採用した高出力リチウムイオン電池が注目されている。しかし、より低い温度で発熱トリガとなる①と④の反応を抑制することは、更なる熱暴走の抑制に効果的である。そこで、従来のリチウムイオン電池の黒鉛負極と熱安定性の高いLTO負極を比較して、①と④の反応に伴う高温環境下の熱暴走反応の抑制効果を調査した。

黒鉛負極とLTO負極を用いたリチウムイオン電池を充電後、300℃まで環境温度を段階的に昇温したときの電池温度変化を図5に示す。黒鉛負極を用いた電池は、環境温度160℃付近で熱暴走を開始し、発火に至った。一方、LTO負極では、200℃まで温度上昇したが、その後、300℃まで昇温しても著しい発熱はなく、熱暴走には至らなかった。すなわち、負極にLTOを用いることで高温環境下の熱的安定性が非常に高められることが確認できた。

一方、電池異常として、外部から保護できない現象である内部短絡がある。特に内部抵抗の小さいHEV用電池では、短絡部の急激な発熱による電池全体への発熱拡大及び暴走反応を抑制することが重要な課題である。そこで、同じ正極(LiCoO₂)に対して黒鉛負極とLTO負極を用いた模擬実験セルで、内部短絡反応の速度を比較した⁶⁾。実験の結果、LTO負極では黒鉛負極に比べ内部短絡反応の速度が約1/1,000となっている(図6)。LTOは、リチウムイオンを完全に放出し

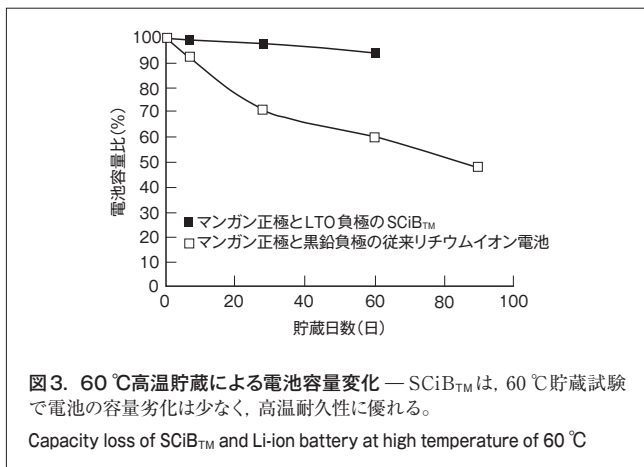


図3. 60℃高温貯蔵による電池容量変化 — SCiB_{TM}は、60℃貯蔵試験で電池の容量劣化は少なく、高温耐久性に優れる。
Capacity loss of SCiB_{TM} and Li-ion battery at high temperature of 60℃

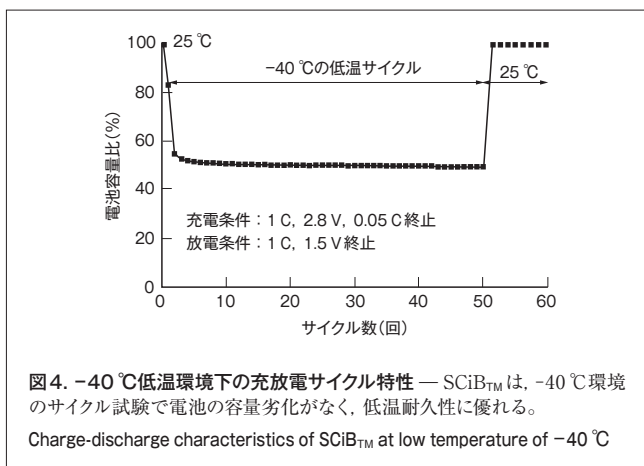


図4. -40℃低温環境下の充放電サイクル特性 — SCiB_{TM}は、-40℃環境のサイクル試験で電池の容量劣化がなく、低温耐久性に優れる。
Charge-discharge characteristics of SCiB_{TM} at low temperature of -40℃

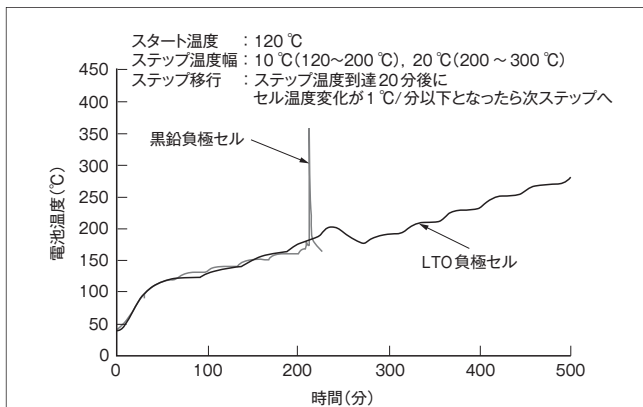


図5. 黒鉛負極とLTO負極を用いた電池の過熱試験 — SCiB™はLTO負極を用いるため300℃の高温下でも熱暴走を起こさず、高温下の安全性に優れる。

Results of overheating tests of graphite anode of Li-ion battery and LTO anode of SCiB™

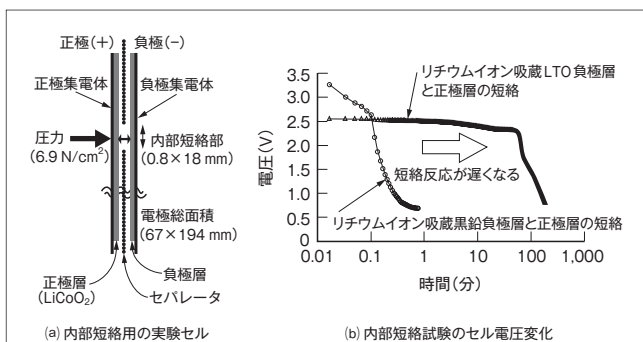


図6. 黒鉛負極とLTO負極による電池の内部短絡模擬試験 — LTO負極は黒鉛負極に比べて内部短絡速度が1/1,000のスピードに抑制されるため、SCiB™は内部短絡の安全性に優れる。

Results of internal short-circuit tests of LTO anode of SCiB™ and graphite anode of Li-ion battery

た状態（電池放電状態）では、高電子伝導体相から絶縁性に近い低電子伝導体相に変化する性質がある。このような相移行により短絡反応が電池全体に拡大しにくくなる。したがって、内部短絡を起こしても短絡箇所のLTO表面は絶縁化して放電反応の進行を抑制する自己保護機能を発現する。このため内部短絡を起こしても、電池の発熱反応は非常に緩やかとなる。

一般に、電池の安全性を評価する過酷試験として、外部短絡試験、内部短絡を模擬するくぎ刺し試験、圧壊（押しつぶし）試験、昇温試験、過充電試験、及び過放電試験などがある。特にHEV用に用いられる高出力タイプの電池では、内部抵抗が小さいため内部短絡試験のくぎ刺し試験や圧壊試験において急激な発熱が生じやすい。そこでHEV用SCiB™では直径10 mmの丸棒により、加圧する強制内部短絡試験を実施した。電池の最高温度は73℃で、漏液、ガス発生、及び発火はなく、高い安全性が確認された。このような緩やかな発熱は、

①と④の反応に伴う発熱量が非常に小さいことと、短絡箇所でのLTO表面の絶縁化により放電反応の進行が抑制されることに起因する。SCiB™は、LTO負極材の高い熱安定性と電子伝導性の変化により、内部短絡時の発熱反応が効果的に抑制されるため、大電流性能を引き出すHEV用電池として優れた安全性が確保された。

5 あとがき

今回開発した高出力タイプの新型二次電池 SCiB™は、高出力性能、低温から高温までの長い耐久寿命、及び優れた安全性を兼ね備え、HEV用途に適した特性を持っている。従来のリチウムイオン電池に比べ、20～80%の広いSOC範囲で高い出力性能と長い耐久寿命が得られる。このためHEV用電池として適用すれば、少ないエネルギー量（電池容量）で高い出力を引き出すことができ、HEV用電池の小型・軽量化が期待できる。今後は更に、PHEV及びEVに向けた車載用電池の開発を進めていく。

文献

- 高見則雄, ほか. ナノ材料電極を用いた新型電池. 東芝レビュー. 61, 2, 2006, p.6-10.
- 小杉伸一郎, ほか. 安全性に優れた新型二次電池SCiB™. 東芝レビュー. 63, 2, 2008, p.54-57.
- Kosugi, S., et al. New High-Power Battery Product with Advanced Safety Future. AABC 2008. Tampa, Florida, U.S.A., 2008-05, Advanced Automotive Batteries. Session 3, No.6.
- 高見則雄, ほか. 安全、高出力性能に優れた急速充電電池. 化学工学. 72, 7, 2008, p.349-351.
- U.S. Department of Energy. FreedomCAR Battery Test Manual for Power Assist Hybrid Electric Vehicles. DOE/ID-11069, 2003-10. 40p.
- Takami, N., et al. Electrochemical kinetics and performance of 2-volt class battery system with safety, quick-charging, and high power. 213th ECS Meeting. Phoenix, Arizona, U.S.A., 2008-05, The Electrochemical Society. Abstract No.145.



高見 則雄 TAKAMI Norio, D.Eng.

研究開発センター 機能材料ラボラトリー技監, 工博。
新型電池の開発に従事。電気化学会, 米国電気化学会会員。
Functional Materials Lab.



小杉 伸一郎 KOSUGI Shinichiro, D.Eng.

電力流通・産業システム社 SCiB事業推進統括部 SCiB技術部長代理, 工博。新型電池の事業開発に従事。
Super Charge Battery Div.



本多 啓三 HONDA Keizoh, D.Eng.

電力流通・産業システム社 SCiB事業推進統括部技術責任者, 工博。新型電池の事業開発に従事。
Super Charge Battery Div.