# アイドリングストップ車・マイクロ HV 向け二次電池 10 Ah 級 SCiB™

10 Ah-Class SCiB™ Lithium-Ion Battery for Idling Stop Systems and Micro Hybrid Vehicles

猿渡 秀郷 山本

■ SARUWATARI Hidesato

YAMAMOTO Da

大

東芝は、アイドリングストップ (ISS) 車や回生エネルギーを利用するマイクロハイブリッド車 (HV: Hybrid Vehicle) 向けに二次電池 10 Ah級SCiB<sup>TM</sup>を新たに開発した。現在当社では大容量タイプと高入出力タイプのSCiB<sup>TM</sup>を製造しており、高入出力タイプは主に軽自動車向けとして2.9 Ahのモデルを量産中である。10 Ah級SCiB<sup>TM</sup>は、2.9 Ahセルに比べてエネルギー量を高めたことで、燃費改善を目指すより幅広い車種に適用できる。また、電池材料の見直しにより、更なる電池の低抵抗化と信頼性の向上を図った結果、環境温度25  $^{\circ}$ での充電状態 (SOC: State of Charge) 50 %における10 秒間の入出力密度は4,000 W/kgを超え、35  $^{\circ}$ での5 $^{\circ}$ 0  $^{\circ}$ 1 (50 Aの充電と50 Aの放電を繰り返す) ハイレートサイクル試験では8,000 回経過後の容量劣化率3 %、抵抗増加率15 %という優れた寿命特性を実現できた。

10 Ah級SCiB™は,主にISS車やマイクロHVの燃費改善に寄与する12 V又は48 V電源システムに適用していくことにより,自動車による環境負荷の低減に貢献することが期待される。

Toshiba has been supplying two types of SCiB<sup>TM</sup> lithium-ion battery cells: a 20 Ah large-capacity type and a 2.9 Ah high-power type. The 2.9 Ah type cells are currently being mass produced for light vehicles.

We have now developed a 10 Ah-class SCiB<sup>™</sup> cell for idling stop systems and micro hybrid vehicles (HVs) in response to the market demand for batteries with increased energy capacity to improve the fuel consumption of a wider range of vehicles. Lower resistance and higher reliability were achieved by reconsidering the cathode material. As a result, the 10 Ah-class SCiB<sup>™</sup> cell offers a power density exceeding 4,000 W/kg for 10 seconds at a temperature of 25°C and a state of charge (SOC) of 50%. It also has superior lifetime characteristics, as demonstrated by its capacity fade rate of 3% and internal resistance increase rate of 15% after 8,000 cycles in a 5C high-rate cycle test at a temperature of 35°C. The application of the 10 Ah-class SCiB<sup>™</sup> cell to 12 V and 48 V automotive power systems will contribute to a reduction of the environmental load of automobiles.

#### 1 まえがき

自動車による環境負荷を低減するために、様々な燃費改善技術の開発が行われている。その切り札として、電気自動車 (EV: Electric Vehicle) や燃料電池自動車 (FCV: Fuel Cell Vehicle) には非常に大きな効果が期待されるが、実用化は 2020~2025年になるだろうと言われている<sup>(1), (2)</sup>。そのため現在は、ガソリン車の一部の機能に使用するエネルギーをエンジンだけからではなく車載用電源で補う、ハイブリッドシステムでの機能や性能の向上に対する期待が大きい。

わが国においては、自動車のハイブリッドシステムとして、加速時のモータアシストだけでなく電池だけでのモータ走行も可能なストロング HV がよく知られている。ストロング HV は燃費改善効果は大きいものの、従来のガソリン車とは異なる複雑なシステムと大容量の電池が必要で、材料費も高くなる。一方で、ISS車や、回生エネルギーを電池に蓄えてシステムの動作

(注1) 電池の充放電電流値の相対的な比率を表す単位。電流値 (A)/容量 (Ah)で算出される。

や加速時のモータアシストなどを行うマイクロHVは、燃費改善効果は劣るが従来のガソリン車からの大きな設計変更は必

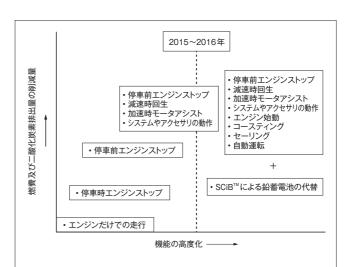


図1. ISS車とマイクロHVの電動化トレンド — 車載用電源には回生やモータアシスト, 更には自動運転など様々な機能が求められる。

Trends in requirements for electronization of idling stop systems and micro HVs

要ない。ガソリン車にもともと搭載されている鉛蓄電池に対する補助電源としての電池容量の小さい入出力特性に優れる電池と、必要に応じて小型モータを配置することで、コストを抑えて燃費改善効果を得ることができる。

このISS車やマイクロHVの補助電源である高入出力電池を高性能化すれば、その電源が担う役割を増やすことができ、より高い燃費改善効果が期待できる(図1)。具体的には、停車時のエンジンストップだけの役割から、停車前のエンジンストップや、加速時のモータアシスト、エンジン始動、コースティング(高速での定速走行時にエンジンとトランスミッションを切り離し、燃料消費を抑える走行方法)、セーリング(コースティング中にエンジンを停止する走行方法)、更には自動運転などの機能を補助電源で補うというデュアルバッテリーシステムである。また、この補助電源の働きにより主電源である鉛蓄電

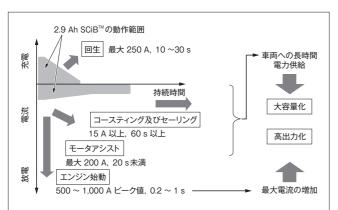


図2. ISS車及びマイクロHV向け電源の要求仕様 — 各種機能からの 電源への要求仕様はそれぞれ異なり、網羅的に対応するには大容量で高 入出力な電池が必要である。

Requirements for battery in idling stop systems and micro HVs



項	目	仕 様
容量	(Ah)	10
サイズ	(mm)	116 (幅) ×106 (高さ) × 22 (厚み)
質量	(g)	515
電圧範囲	(V)	1.5~2.9 (10 s), 1.8~2.8 (連続)
直流抵抗	(mΩ)	0.65 (10 s, SOC 50 %, 25 °C)
最大電流	(A)	1,000 (1 s)

図3. 10 Ah級SCiB™の主な仕様 — 最大1,000 Aの電流を流せる。 10 Ah-class SCiB™ cell

池の負荷を軽減できれば、過負荷による寿命劣化が大きいと 言われる鉛蓄電池の延命効果も期待できる。

一方、これらの各機能で求められる、電池の充放電特性に対する仕様はそれぞれ異なる(図2)。このような背景から、前述のデュアルバッテリーシステムにおけるいっそうの燃費改善並びに幅広い車種への適用に対しては、現在量産中である2.9 Ah SCiB™よりも大容量かつ高入出力が可能な電池が求められていると考え、図3に示す仕様のISS車及びマイクロHV向け10 Ah級 SCiB™を開発した。

## 2 SCiB™の内部抵抗増加抑制に対する取組み

自動車設計が多様化し、電池が現在より過酷な環境で使用される可能性が出てきている。例えば、エンジンルームのような高温環境に長時間さらされる使用方法も予想される。高温環境下ではSCiB™の内部抵抗値は増加しやすくなるため、内部抵抗増加に対して現状の仕様値を超えた条件についても改善施策を講じておく必要がある。リチウム(Li)イオン二次電池の内部抵抗の構成因子は複雑だが、一般的に、活物質層の電気抵抗、活物質と電解液界面の電荷移動抵抗、及び活物質中と電解液中のLiイオンの拡散抵抗が主成分であることが知られている。これまでの経験で得られた、SCiB™の内部抵抗増加の特徴は次の三つである。

- (1) 内部抵抗値は貯蔵日数の1/2乗に比例して増加
- (2) 電荷移動抵抗が内部抵抗増加の主成分
- (3) 電気抵抗と拡散抵抗の増加は小さい

これらから,高温貯蔵時の抵抗増加は,正極活物質中の遷移金属の溶出による負極への析出と正極活物質表面の結晶構造の変化が主要因であると推定した。

電池劣化前後のセルを解体し、遷移金属の電解液中溶存量と負極上の析出量を誘導結合プラズマ発光分析によってそれぞれ定量化した結果、正極から溶出したと考えられる遷移金属は電解液中ではほとんど確認されず、多くが負極上に析出することを確認した。また、その析出形態をエネルギー分散型 X 線分光と電子エネルギー損失分光のマッピングによって観察した結果、遷移金属は負極表面に析出し、ほぼ全面を覆っていることを確認した。

一方,正極結晶構造について劣化前後の正極を走査透過型電子顕微鏡 (STEM)を用いて調査した。その結果,劣化後の正極は表面から約3 nmまでの範囲において原子像が不鮮明となるとともに高速フーリエ変換 (FFT) パターンが散漫になっていたことから,結晶性が初期に比べて低下していることがわかった(図4)。いずれからも仮説を裏づける結果が得られた。

そこで、正極活物質中の遷移金属状態の安定化について検討を行い、正極活物質の改質により、75℃という高温環境下の貯蔵試験で、電池内部抵抗の増加を改質前の約1/2にでき

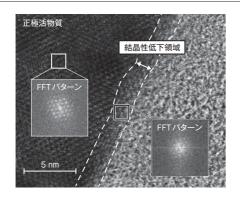


図4. 劣化後における正極表面のSTEM像 — 劣化後,正極は表面から 3 nmまでの範囲でバルク内と比べて結晶性が低下しており,この薄い劣 化層が内部抵抗増加を引き起こしている。

Scanning transmission electron microscope (STEM) image of cathode active material surface after degradation

ることを確認した。このような高温状態における特性改善は 内部抵抗増加を本質的に抑制するものであり、室温において も効果を確認した。今回開発した10 Ah級 SCiB™には、こ の技術が用いられている。

### 3 車載用補助電池向け性能評価

10 Ah級 SCiB™の入出力特性を**図5**に示す。環境温度 25 ℃, SOC 50 %における 10 秒間の出力密度は約 4,200 W/kg,入力密度は約 4,000 W/kgであり,入出力特性に非常に優れていることがわかる (42)。

次に各種実走モードを想定した電池性能評価を行った。減速時の電力回生動作での厳しい条件としてSOC 90%(充電可能容量は電池容量の10%であり充電反応が起こりにくい状態)からの20C(200Aに相当)入力試験を行った結果,15秒以上の充電が可能であり、広いSOCレンジで高い充電能力を持つことを確認した。また、エンジン始動を想定したSOC

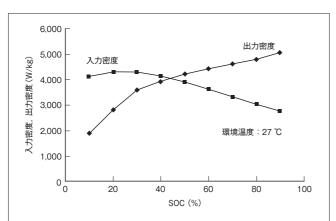


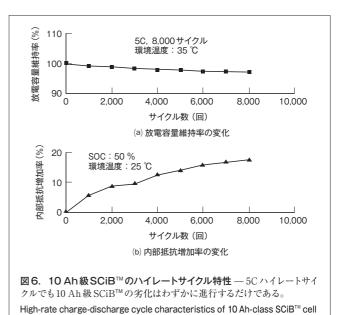
図5. 10 Ah級SCiB™の入出力特性 — SOCによる入出力特性の違いは小さく、広いSOC範囲で大きな入出力密度が得られることがわかる。

Output and input power densities of 10 Ah-class SCiB™ cell

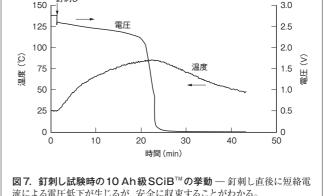
50%からの100C(1,000 Aに相当) 出力試験では、1 秒以上の放電が可能であり、エンジン始動を行えることを確認した。これらの結果から10 Ah級  $SCiB^{TM}$ は、大電流の充放電能力を持っており、車載用補助電池として担える役割が拡大でき、車両のいっそうの燃費改善を実現できることが示唆された。

また、大電流パルス充放電の繰返しを想定した35 ℃環境における5C (50 Aの充電と50 Aの放電を繰り返す) ハイレートサイクル試験では、8,000回経過後の容量劣化率が3%、内部抵抗増加率が15%という優れた特性を確認した(図6)。これは2章で述べた正極活物質の改良が、車両での動作パターンを想定した実験においても効果を発揮したためと考えられる。

安全性の評価のため、内部短絡ないし外部破壊を模擬した 試験として、SOC 100%のセルの長側面中央に、直径3mm



新劇し 150 ゴ刺し 7.3.0



流による電圧低下が生じるが、安全に収束することがわかる。 Changes in behavior of 10 Ah-class SCiB™ cell during nailing test

(注2) 入出力密度の値は、電池に流れる電流値の制限がないとしたときの 電池内部抵抗からの計算値である。

のステンレス製の釘 (くぎ) を $10 \,\mathrm{mm/s}$ の速度で貫通させる試験を実施した。その結果,電池温度は最高 $85 \,\mathrm{C}$ に達するが破裂や発火などは起こらず,釘刺し後約 $20 \,\mathrm{G}$ で放電が終了して安全に収束することを確認した(図7)。 $10 \,\mathrm{Ah} \,\mathrm{MSCiB}^\mathrm{TM}$ においても $\mathrm{SCiB}^\mathrm{TM}$ 特有の自己保護機能が発現 $^{(3), (4)}$ し,優れた安全性を維持できた。

## 4 10 Ah級SCiB™と鉛蓄電池の並列接続試験

10 Ah級 SCiB™を鉛蓄電池と並列接続したときの挙動を確認するために、10 Ah級 SCiB™の5直列簡易モジュールと

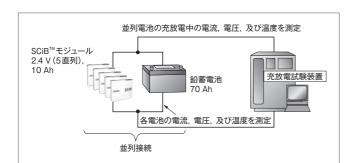


図8. 10 Ah級SCiB™と鉛蓄電池の並列接続試験装置の構成 — 10 Ah 級SCiB™の5直列簡易モジュールと鉛蓄電池を直接並列接続することで、 車両中のデュアルバッテリーシステムを模擬している。

Configuration of parallel connection test of 10 Ah-class  $SCiB^{TM}$  cell and lead-acid battery

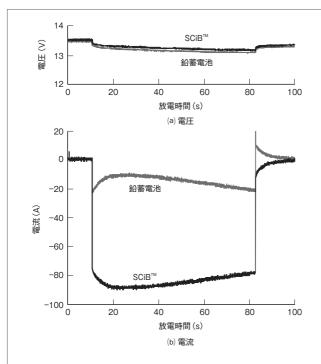


図9. 並列接続試験時の電圧と電流の挙動 — 並列接続した場合, 放電中の電流のほとんどをSCiB™が担うことがわかる。

Current behavior during parallel connection test

車載用 $12\,\mathrm{V}$ 鉛蓄電池 (70 Ah, 市販品) を並列接続したシステムを作製した。 $25\,\mathrm{C}$ の環境下で, $100\,\mathrm{A}$ で $2\,\mathrm{Ah}$ の放電を行ったときの, $\mathrm{SCiB}^{\mathrm{TM}}$ と鉛蓄電池それぞれに流れる電流,電圧,及び温度を測定した(図8)。

100 Aの放電を行ったときのSCiB™及び鉛蓄電池それぞれの電流と電圧の変化を図9に示す。この装置では、鉛蓄電池の内部抵抗値はSCiB™簡易モジュールの約3倍である。放電電流の分担率はSCiB™のほうが鉛蓄電池より大きく、最大ではSCiB™が90%以上を担っていることが確認された。このように大電流放電動作を行ったとき高入出力電池であるSCiB™がより多くの電流を放電するため、実際の車載システムにおいても高い燃費改善効果が見込める。また、鉛蓄電池の負荷軽減による延命効果も期待できる。

## 5 あとがき

高入出力が可能な10 Ah級 SCiB™について詳細を述べた。 今後は、この電池を市場投入し、鉛蓄電池とSCiB™から成る デュアルバッテリーシステムの燃費改善効果を向上させ、より 幅広い車種への適用を実現していく。更に、車載用鉛蓄電池 そのものを、軽量で長寿命なSCiB™で代替することを目指し、 ますますの燃費改善と環境負荷低減に向けていっそう貢献し ていく。

この成果の一部は、国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の助成事業の結果得られたものである。

### 文 献

- NEDO. NEDO二次電池技術開発ロードマップ2013. NEDO, 2013, 22p. <a href="http://www.nedo.go.jp/content/100535728.pdf">http://www.nedo.go.jp/content/100535728.pdf</a>>, (参照 2015-12-01).
- (2) NEDO. 固体高分子形燃料電池 (PEFC) ロードマップ. NEDO, 2010, 2p. <a href="http://www.nedo.go.jp/content/100642943.pdf">http://www.nedo.go.jp/content/100642943.pdf</a>, (参照 2015-12-01).
- (3) 高見則雄 他. 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<sub>TM</sub>. 東芝レビュー. **63**, 12, 2008, p.54 57.
- (4) Takami, N. et al. Electrochemical Kinetics and Safety of 2-Volt Class Li-Ion Battery System Using Lithium Titanium Oxide Anode. J. Electrochemical Soc. 156, 2, 2009, p.A128 - A132.



猿渡 秀郷 SARUWATARI Hidesato, D.Eng. 社会インフラシステム社 鉄道・自動車システム事業部 SCiB 技術部長附, 博士 (工学)。高機能二次電池の開発及びエン ジニアリング業務に従事。電気化学会会員。 Automotive Systems Div.



## 山本 大 YAMAMOTO Dai, D.Eng.

社会インフラシステム社 鉄道・自動車システム事業部 SCiB 開発部主務,博士(工学)。高機能二次電池の開発・設計に従事。電気化学会会員。

Railway & Automotive Systems Div.