

CO₂ 排出量の削減に寄与する高入出力型の リチウムイオン二次電池 10 Ah SCiB™

High-Power Type 10 Ah SCiB™ Lithium-Ion Battery Contributing to Reduction of Carbon Dioxide Emissions

村司 泰章 矢嶋 亨

■ MURASHI Yasuaki

■ YAJIMA Akira

燃費改善や環境負荷低減の観点から、アイドリングストップ (ISS) 車や、マイクロハイブリッド車、48Vマイルドハイブリッド車などの自動車用や、鉄道・産業機器での回生電力の充電用として、リチウムイオン二次電池の利用が拡大している。

東芝は、このようなニーズに応じて、高温・低温環境下でも幅広く適用できる高入出力型のリチウムイオン二次電池 10 Ah SCiB™を開発し、量産を開始した。正極活物質と電解液を改善することで、現行の 2.9 Ahセルに対し、高温耐久性及び低温環境下での入出力特性の向上を図った。高温地域を想定した保存試験では、15年後の内部抵抗の増加は約 20 %という結果が得られ、高温地域での使用に適していることを確認した。更に低温環境下では、優れたクランキング能力を備えていることに加え、-20℃でのサイクル試験によって、この環境下でも 25℃での 1C^(注1) (10 Aで充放電を繰り返す) 放電容量の約 65 %の容量を充放電できることを確認した。

The use of secondary batteries has recently been expanding in the automotive field, including vehicles with an idling stop and start (ISS) system, micro hybrid vehicles, and 48V mild hybrid vehicles, as well as in the fields of rolling stock and industrial instruments, due to the demand for efficient use of regenerative energy from the standpoints of improving fuel consumption and reducing the burden on the environment.

In response to these market needs, Toshiba has developed a high-power type 10 Ah SCiB™ lithium-ion battery that can be used in a broad array of applications requiring operation under high- and/or low-temperature conditions, and started to produce it in commercial quantities. Featuring an improved cathode material and electrolyte, the 10 Ah SCiB™ cell provides both superior durability under higher temperatures and superior input-output power characteristics under lower temperatures compared with the existing 2.9 Ah SCiB™ cell. We have confirmed the effectiveness of the 10 Ah SCiB™ cell from the results of a storage test assuming the conditions of a high-temperature region, in which the internal resistance after 15 years was shown to increase only to about 120%. This cell also has superior cranking performance under low temperatures. Furthermore, a cycle test at a temperature of -20°C has confirmed that the charge and discharge capacity is about 65% of the discharge capacity at a 1C discharge rate and a temperature of 25°C.

1 まえがき

全世界の自動車の販売台数は、2020～2021年には1億台を超えると試算されている。これに伴い、CO₂ (二酸化炭素) 排出量を規制する動きが加速しており、もっとも規制が厳しい EU (欧州連合) では、2021年には自動車の燃費 25 km/L 以上が必須になると言われている。そのため、電気自動車 (EV) や、プラグインハイブリッド自動車 (PHEV)、燃料電池自動車 (FCV) に大きな期待が寄せられているが、搭載する電池数量が多いにもかかわらず走行距離が短いことや、充電スタンドなどのインフラ整備がまだ十分に進んでいないこと、充電時間が長いことなどから普及が進んでいない。

一方で、EVやFCVと比較すると、自動車1台当たりのCO₂ 排出量の削減効果は低くなるが、少ない電池数量でCO₂ 排出量を削減できるアイドリングストップ (ISS) 車や、マイクロハイブリッ

ド車、48Vマイルドハイブリッド車などへの期待は大きく、適用数を増やすことで全体のCO₂ 排出量を削減しようとする動きもある。

東芝は、軽自動車向けに高入出力型のリチウムイオン二次電池 2.9 Ah SCiB™セルの量産を2012年より開始しており、ISS車向けの電池として搭載されることで、自動車の燃費改善や環境負荷の低減に貢献してきた。

自動車は、様々な温度環境下で使用されるため、搭載される電池にも、高温・低温環境下で使用できることが要求される。そこで今回、当社は、自動車の燃費改善や環境負荷の低減に更に貢献するため、正極活物質の改善による高温耐久性の向上⁽¹⁾と、電解液の改善で低温環境下における入出力特性の向上を実現した。そして、ISS車や、マイクロハイブリッド車、48Vマイルドハイブリッド車といった幅広い車種に適用できる、高入出力型のリチウムイオン二次電池 10 Ah SCiB™セル (以下、10 Ah SCiB™と略記) (図1) の量産を開始した。ここでは、高温・低温環境性能を中心に、10 Ah SCiB™の特長について述べる。

(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。例えば、公称容量が 10 Ah の電池では、1C が 10 A、3C が 30 A、5C が 50 A の充放電電流値を表す。

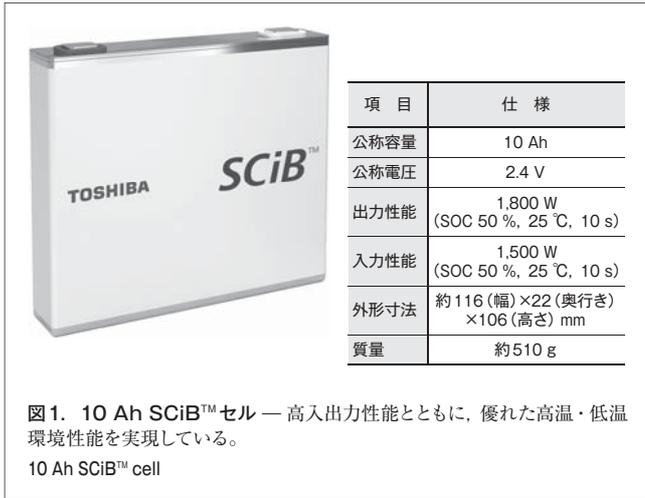


図1. 10 Ah SCiB™セル — 高入出力性能とともに、優れた高温・低温環境性能を実現している。
10 Ah SCiB™ cell

2 10 Ah SCiB™の高温耐久性

1章で述べたように、自動車の販売台数は右肩上がり、特に新興国での販売台数の増加が見込まれている。自動車の市場拡大に伴い、搭載される二次電池には、高温・低温地域でも使用できることが要求される。また、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) によると、2020年以降の出力密度重視型二次電池の保存寿命は10～15年、サイクル寿命は4,000～6,000回を目標としており⁽²⁾、耐久性に対する要求は高い。

そこで当社は、10 Ah SCiB™の高温耐久性を向上させるため、正極活物質の劣化抑制に取り組んできた。既に、35℃での5Cサイクル試験では、8,000サイクル後の容量維持率が97%で、内部抵抗の増加が15%という優れた寿命特性を実現している⁽¹⁾。

今回は、10 Ah SCiB™の保存試験を行い、高温地域での使用を想定した寿命予測として、内部抵抗の増加予測を行った。この予測を行う条件として、保存時の気温は、気象庁が発表しているインド ニューデリーの2015年11月から2016年10月までの月平均最高気温を参考にし、自動車に搭載されることで、電池の暴露温度は気温プラス10℃程度になると想定した(表1)。また、保存時の電池状態としては、充電状態(SOC: State of Charge)90%を前提とした。

予測にあたっては、まず、表1を考慮してSOC 90%に調整した10 Ah SCiB™の試験サンプルを35～75℃の範囲で10℃刻みの温度で保存し、14日ごとにSOC 50%、25℃での放電抵抗(内部抵抗に相当)を測定した。この結果、図2に示すように、高温になるほど放電抵抗が増加し、内部抵抗の劣化が加速されるが、45℃以下での内部抵抗の劣化は小さいことが確認できた。

次に、得られた結果をアレニウスプロットで整理して各温度でのSOC 90%保存時の内部抵抗の劣化速度を算出し、以下

表1. 寿命予測に用いた高温地域の温度頻度表

Temperature frequency table in high-temperature region for life prediction

暴露温度(°C)	頻度(%)
25	0
30	0
35	25
40	8
45	42
50	25
55	0
60	0

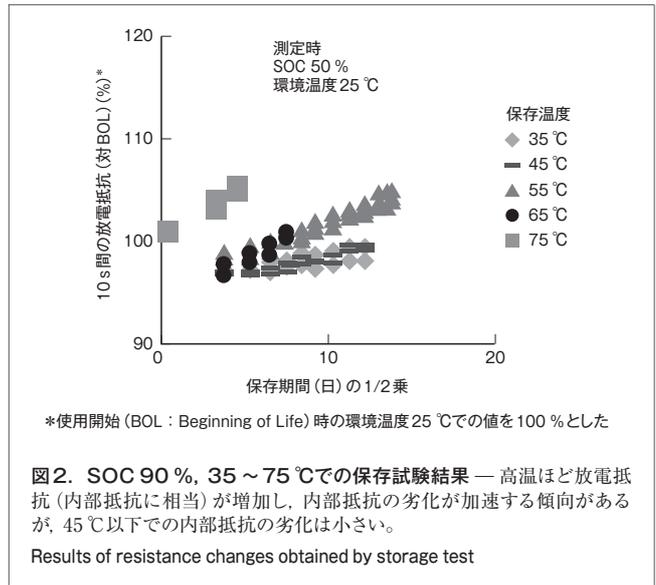


図2. SOC 90%、35～75℃での保存試験結果 — 高温ほど放電抵抗(内部抵抗に相当)が増加し、内部抵抗の劣化が加速する傾向があるが、45℃以下での内部抵抗の劣化は小さい。

Results of resistance changes obtained by storage test

の手順で15年後の内部抵抗の増加を予測した。

- ① 保存試験による内部抵抗の変化は、経過時間の1/2乗に対して1次式で記述できるとする。
- ② 各温度 n での内部抵抗の劣化速度を k_n 、保存されている時間を t_n として、式(1)により内部抵抗の平均劣化速度を算出する。

$$\text{内部抵抗の平均劣化速度} = \frac{\sum (k_n \times t_n)}{\sum t_n} \quad (1)$$

- ③ 得られた内部抵抗の平均劣化速度から15年後の内部抵抗の増加を予測する。

高温地域での使用を想定した内部抵抗増加の予測結果を図3に示す。10 Ah SCiB™は、高温環境下でも15年後の内部抵抗の増加は約20%で、高温地域での使用に適した二次電池であることを確認した。

3 10 Ah SCiB™の低温環境性能

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

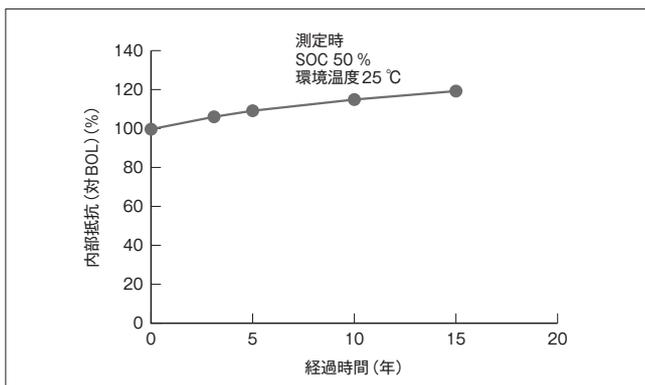


図3. 内部抵抗の推移 — 高温地域での使用を想定した15年後の内部抵抗の増加は、約20%と予測され、高温地域での使用に適している。

Changes of internal resistance

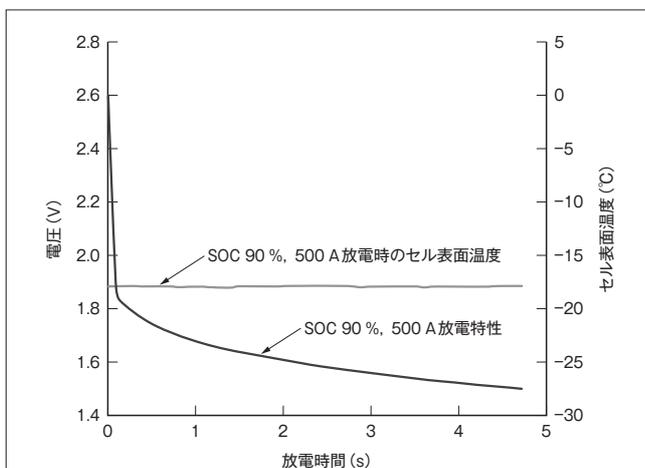


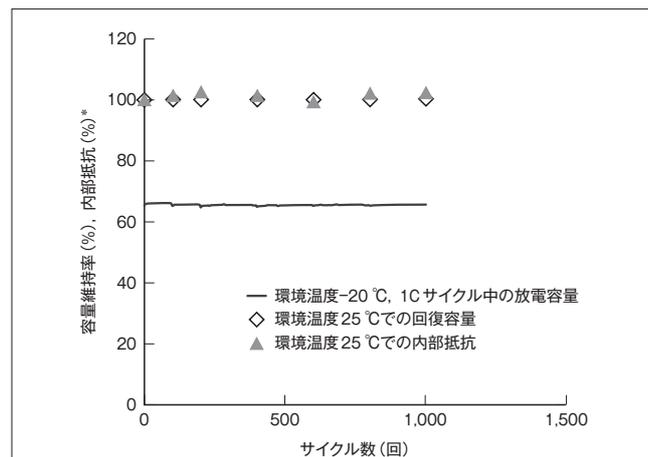
図4. クランキングを想定したSOC 90%, 500 Aの出力試験結果 — 500 Aで約4 sの出力が可能で、低温環境下でも優れたクランキング能力を備えている。

Discharge test results under assumption of cranking

及び48Vマイルドハイブリッド車向けの二次電池では、低温環境下でのクランキング^(注2)能力についても要求がある。そこで、10 Ah SCiBTMのSOC 90%, 500 Aでの出力可能時間を、環境温度-18℃で測定した。10 Ah SCiBTMは、図4に示すように、-18℃でも500 Aで約4 sの出力が可能であることや、セル表面の温度上昇も見られず低温環境下でも優れたクランキング能力を備えていることを確認した。また、低温環境下での通常使用が可能かを検証するため、環境温度-20℃での1Cサイクル試験を行い、100, 200, 400, 600, 800, 及び1,000サイクル到達時にSOC 50%, 25℃での容量維持率と内部抵抗の増加を測定した。

試験結果を図5に示す。低温環境下で繰り返し充放電を行っても、容量の劣化や内部抵抗の増加は小さく、環境温度-20℃

(注2) 停止状態のエンジンを、モーターなど外部からの力で始動させること。



*試験開始前の環境温度25℃での値を100%とした

図5. -20℃での1Cサイクル試験の結果 — 環境温度-20℃でも、25℃での1C放電容量の約65%を充放電できる。

Results of 1C charge-discharge cycle test at -20℃

でも25℃での1C放電容量の約65%を充放電できた。更に、電流値を3C, 5Cとしたサイクル試験も実施したが、1Cサイクル試験の結果と同様に、容量の劣化や内部抵抗の増加は見られなかった。これらのことから、10 Ah SCiBTMは、低温環境下での使用にも適した二次電池であることが確認できた。

4 48Vマイルドハイブリッド車への適合性

2016年に、欧州で48Vマイルドハイブリッドシステムを搭載する自動車市場投入され、2017年以降には米国や中国でもリリースされるとされており、欧州や、中国、新興国での48Vマイルドハイブリッド車の普及が進むと推測される。

2016年時点の48Vマイルドハイブリッド車では、48 V系の10 ~ 15 kWのジェネレーターモーターで回生を行う。12 V系の電源に比べ、回生エネルギー効率の向上や、電装品の高電圧化による燃費改善効果が期待できる。このため、2020年から2025年には20 ~ 25 kWのジェネレーターモーターが適用されると考えられ、搭載するバッテリーの性能向上が求められる。

そこで、10 Ah SCiBTMの48Vマイルドハイブリッド車への適合性を検討した。10 Ah SCiBTMを18直列モジュールとして使用すれば、作動電圧範囲が32.4 ~ 52.2 Vとなり、48Vマイルドハイブリッド車に最適となる。このため、18直列モジュールとしての入出力特性の試算を行った。

まず、10 Ah SCiBTM単体で、SOC 10 ~ 90%の範囲で10%刻みに、25℃での10 s入出力抵抗と開回路電圧 (OCV: Open Circuit Voltage) を測定した(表2)。そして、得られた抵抗値を18倍して各SOCでの18直列モジュールのセル抵抗とし、セルの接続抵抗を4.5 mΩと想定して加算することで、全体のモジュール抵抗とした。

表2. SOC, OCV, 及び25℃での10s入出力抵抗の関係
Relationships between state of charge (SOC), open circuit voltage (OCV), and input-output resistances for 10 seconds at 25℃

項目	測定結果									
	SOC (%)	10	20	30	40	50	60	70	80	90
OCV (V)		2.34	2.38	2.41	2.45	2.47	2.50	2.53	2.56	2.59
入力抵抗 (25℃, 10s) (mΩ)		0.71	0.64	0.60	0.58	0.58	0.59	0.61	0.62	0.62
出力抵抗 (25℃, 10s) (mΩ)		1.28	0.87	0.72	0.67	0.65	0.63	0.63	0.63	0.62

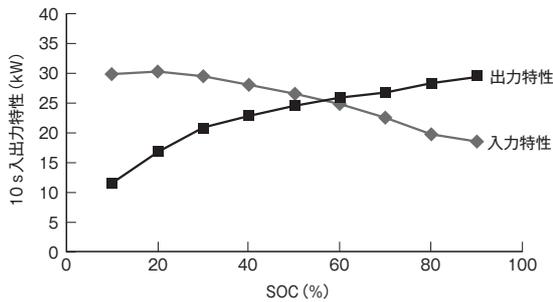


図6. 18直列モジュールでの10s入出力特性の予測結果 — SOC 10%以上で10kW以上, SOC 30%以上で20kW以上の出力特性を備えており, 48Vマイルドハイブリッド車への適合性が高い。

Results of calculation of input and output power characteristics of 18-series-connected module for 10 seconds

次に, 各SOCでのモジュールのOCV (セル単体でのOCV×18)とモジュール上下限電圧の差分を求め, この差分と算出したモジュール抵抗から, 各SOCでの上下限電圧到達時の最大電流を算出した。そして, この最大電流値に上下限電圧を乗ずることで, 各SOCの25℃での10s入出力特性とした(図6)。

18直列モジュールは, 図6に示すように, SOC 10%以上で10kW以上の出力特性を備えているので, 10~15kWのジェネレーターモーターに十分に適應できる。また, SOC 30%以上では, 20kW以上の出力特性を備えており, 2020年目標のジェネレーターモーターにも適應できる可能性がある。したがって, 10Ah SCiB™の18直列モジュールは, 48Vマイルドハイブリッド車への適合性が高いと考えられる。

5 あとがき

量産を開始した10Ah SCiB™は, 幅広い温度環境下で使用できる。また, 18直列モジュールは, その入出力特性の試算結果から, 48Vマイルドハイブリッドシステムへの適合性が高い。

当社は, 今後も, 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及び48Vマイルドハイブリッド車などの自動車とともに, 鉄道・産業機器の回生電力システムに10Ah SCiB™を適用することで, 燃費改善や環境負荷の低減にいっそう貢献していく。

この成果の一部は, NEDOの「リチウムイオン電池応用・実用化先端技術開発事業」の結果得られたものである。

文献

- (1) 猿渡秀郷 他, アイドリングストップ車・マイクロHV向け二次電池10Ah級 SCiB™, 東芝レビュー. 71, 2, 2016, p.44-47.
- (2) NEDO. NEDO 二次電池技術開発ロードマップ 2013 (Battery RM2013). 2013-08, 22p. <<http://www.nedo.go.jp/content/100535728.pdf>>, (参照 2017-04-25).



村司 泰章 MURASHI Yasuaki

インフラシステムソリューション社 産業・自動車システム事業部
電池開発部主務。
高機能二次電池の開発・設計に従事。
Industrial & Automotive Systems Div.



矢嶋 亨 YAJIMA Akira

インフラシステムソリューション社 産業・自動車システム事業部
電池開発部参事。
高機能二次電池の開発・設計に従事。
Industrial & Automotive Systems Div.