

## 高エネルギー密度と高入出力を両立させた高性能HV向けリチウムイオン二次電池20 Ah・5 Ah SCiB™

20 Ah and 5 Ah SCiB™ Lithium-Ion Battery Cells Offering Both High Energy Density and High Input-Output Power Characteristics for High-Performance Hybrid Vehicles

渡邊 祐輝 WATANABE Yuki 中 具道 NAKA Tomomichi 山本 大 YAMAMOTO Dai

近年、海外市場、特に欧州では2021年導入の二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)排出量規制に代表される排ガス規制の強化により、更なる自動車の燃費改善が求められている。自動車メーカー各社は、燃費の改善効果が12VマイクロHV(ハイブリッド車)よりも大きいとされる、48VマイルドHVや高電圧ストロングHVにおいて、より一層の高性能化に取り組んでいる。

東芝は、アイドリングストップシステム(ISS)車やデュアルバッテリーシステムを用いた12VマイクロHV向けに、高入出力タイプの2.9 Ah・10 Ahリチウムイオン二次電池SCiB™を製品化している。今回新たに、高性能化が進むHV用高入出力タイプの二次電池として最適な、20 Ah・5 Ah SCiB™を開発した。これらのSCiB™は、正極活物質の変更と入出力特性に影響を及ぼすパラメーターのチューニングにより、従来の高入出力タイプSCiB™と同等の入出力特性を維持しつつ、エネルギー密度を約1.9倍に増加させることができた。

Further improvement of fuel consumption is required in the automotive field, in line with the recent worldwide trend toward the enforcement of regulations to reduce automobile emissions as typified by the carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) emission regulations that will be implemented in Europe in 2021. Automobile manufacturers are making efforts to enhance the performance of 48 V mild hybrid vehicles (HVs) and high-voltage full HVs in order to further enhance their fuel efficiency compared with 12 V micro HVs.

Toshiba Corporation has been supplying 2.9 Ah and 10 Ah high input-output power type SCiB™ lithium-ion battery cells for idling stop system (ISS) vehicles as well as for 12 V micro HVs using a dual battery system. To address the needs of these high-performance HVs, we have newly developed 20 Ah and 5 Ah SCiB™ cells having both high energy density and high input-output power characteristics. By changing the cathode active material and tuning the design parameters related to power characteristics, we have achieved an increase in energy density of about 1.9 times in these cells while maintaining the conventional input-output power characteristics.

### 1. まえがき

2015年にパリで開催されたCOP21(国連気候変動枠組条約第21回締約国会議)において、温室効果ガス削減に関する国際的な取り決めが合意された。この合意を受けて各国で自動車の燃費規制の導入が進み、その中でもEU(欧州連合)の2021年規制は、自動車のCO<sub>2</sub>排出量を95 g/kmに規制するという最も厳しいものとなっており、これは2015年規制に対し、約30%のCO<sub>2</sub>排出量削減を求めている<sup>(1)</sup>。このような背景から、各国の自動車メーカーは、CAFE(Corporate Average Fuel Efficiency:企業平均燃費)が基準値を下回らないように電動車両の生産比率を増やすことで、これらの規制に対応しようとしている。

東芝は、これまでに減速時回生と、エンジン始動、モーターアシストによる燃費改善を図ったISS車やデュアルバッテリーシステムを搭載した12VマイクロHV向けに、高入出力タイプの2.9 Ah SCiB™(以下、2.9 Ahセルと呼ぶ)及び10 Ah SCiB™(以下、10 Ahセルと呼ぶ)を製造・販

売し、自動車の燃費改善に貢献してきた<sup>(2), (3)</sup>。ISSやデュアルバッテリーシステムの搭載は、従来のガソリン車から大きな設計変更を伴わないため、低コストで燃費抑制の効果が得られるというメリットがあり、近年国内外で広く普及している。一方、ISSやデュアルバッテリーシステムを搭載した電動車両の比率を上げるだけでは、前述のCO<sub>2</sub>排出量規制に対応することは難しい。

そこで自動車メーカーは、この規制をクリアするために生産車両に対する電動化のポートフォリオを見直して、ISS車や12VマイクロHVに加え、電気自動車(EV)及びプラグインハイブリッド車(PHEV)の強化、並びに48VマイルドHV及び100V以上のバッテリーパックを搭載した高電圧ストロングHVの高性能化に向けた開発を進めている。これらの高性能HVに求められる電池の仕様は、車両サイズや搭載されるモーターの入出力特性などによって異なる。様々な車両スペックの高性能HVに対応できる搭載電池の仕様を検討したところ、10 Ahセルと同等の高入出力特性と18~20 Ahの容量を持つ電池、2.9 Ahセルと同等の高入出

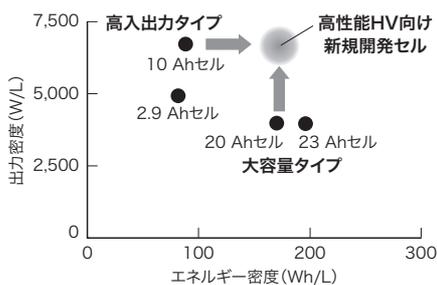


図1. 高性能HV向け新規開発セルの位置付け

従来のSCiB™製品群に対して、高エネルギー密度と高入出力を両立させたセルと位置付けられる。

Positioning of newly developed 20 Ah and 5 Ah SCiB™ cells for high-performance HVs

表1. 新型20 Ahセルの主な仕様

Main specifications of 20 Ah SCiB™ cell



項目	仕様
容量	20 Ah
エネルギー密度	180 Wh/L
出力密度	約7,800 W/L (SOC 50%, 10 s, 25°C)
入力密度	約7,500 W/L (SOC 50%, 10 s, 25°C)
サイズ	116 (幅) × 106 (高さ) × 22 (奥行き) mm
質量	545 g
電圧範囲	1.5 ~ 2.7 V (連続)
直流抵抗	0.57 mΩ (SOC 50%, 10 s, 25°C)

SOC : State of Charge (充電状態)

力特性と4 ~ 5 Ahの容量を持つ電池の2種類が求められていると見積もられた(図1)。これを受けて、新たに高性能HV向けに高入出力タイプの20 Ah SCiB™(以下、新型20 Ahセルと呼ぶ)(表1)、及び5 Ah SCiB™(以下、新型5 Ahセルと呼ぶ)(表2)を開発した。これら新型セルのエネルギー密度は、現在量産中の大容量タイプSCiB™とほぼ同等である。すなわち、これらの新型セルは、従来のSCiB™製品群に対して、高エネルギー密度と高入出力を両立させたセルと位置付けられる。

また、EUでは、CO<sub>2</sub>排出量規制のほかにEUにおける使用済み自動車が環境に与える負荷を低減するためのELV指令(End-of Life Vehicles Directive)などの環境規制への対応も必要になってきており、鉛蓄電池をリチウムイオン電池に置き換える検討も進められている。

ここでは、今回開発した新型セルの設計コンセプトと、そ

表2. 新型5 Ahセルの主な仕様

Main specifications of 5 Ah SCiB™ cell



項目	仕様
容量	5 Ah
エネルギー密度	170 Wh/L
出力密度	約7,800 W/L (SOC 50%, 10 s, 25°C)
入力密度	約7,200 W/L (SOC 50%, 10 s, 25°C)
サイズ	96 (幅) × 63 (高さ) × 13.1 (奥行き) mm
質量	165 g
電圧範囲	1.5 ~ 2.7 V (連続)
直流抵抗	1.86 mΩ (SOC 50%, 10 s, 25°C)

の電池性能について述べる。

## 2. 高エネルギー密度と高入出力の両立に向けた取り組み

新型セルでは、高エネルギー密度化に向け、新規の正極活物質を採用した。また、電池の入出力特性に影響を及ぼすパラメーターとして、電池内部に存在する正極・負極の活物質質量と対向面積(正極塗工面と負極塗工面が対向している部分の面積)の二つが、特に影響度が大きいことを見いだした。そして、電極目付(基材に塗布されている活物質層の単位面積当たりの質量)、電極密度、電極長などのパラメーターをチューニングすることを試みた。その結果、新型セルは従来の大容量タイプSCiB™と同等のエネルギー密度と、従来の高入出力タイプSCiB™と同等の入出力特性の両立を実現した。

また、最近の車載用電池では、低温下でのエンジン始動のために、低温環境下の特性改善に対する要求が高まっている。具体的には、低温環境下における大電流での入出力特性を向上させることである。更にこの要求は、BOL (Beginning of Life)だけでなく、内部抵抗が増加したEOL (End of Life)にも求められている。そのため、BOLの内部抵抗を低減するだけでなく、電池の使用に伴う内部抵抗の増加要因を解明し、これらを抑制する施策も必要になった。

まず、この内部抵抗の増加要因を解明するため、電池の使用電圧範囲と高温サイクル試験特性の相関について調査を行うとともに、BOLとEOLの電池について交流インピーダンス測定及び解体分析を行った。交流インピーダンス測定の結果、特定の電圧範囲を含めて充放電を繰り返すことにより内部抵抗が増加することを確認し、その主要因が正極活物質の劣化にあると考察した。

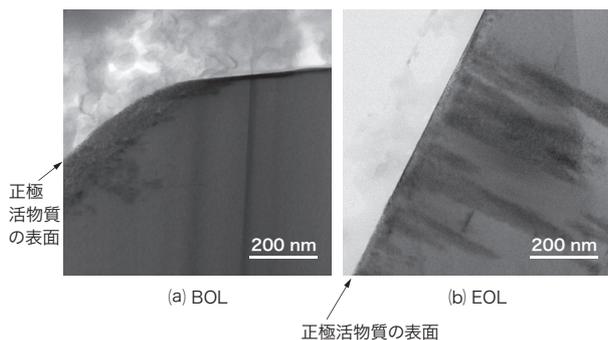


図2. BOLとEOLにおける正極活物質のSTEM像

色の濃い部分が、結晶構造が乱れている部分に対応する。BOLに比べてEOLでは、表層から深層にかけて結晶構造が乱れていることを確認した。

Scanning transmission electron microscope (STEM) images of cathode active material at beginning-of-life (BOL) and end-of-life (EOL) phases

この考察を確認するために、正極を解体してサンプリングした正極活物質の断面に対して走査透過型電子顕微鏡 (STEM: Scanning Transmission Electron Microscope) による観察と電子エネルギー損失分光 (EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy) を用いた局所構造解析を行い、正極活物質 (厚さ: 数100 nm ~ 数 $\mu$ m) の表層から深層までの結晶構造及びLi (リチウム) の分布を確認した。STEM像観察では、BOLの正極活物質は、表層の数nmだけ像が不鮮明となっているのに対し、EOLの正極活物質は、表面から深さ数10 ~ 数100 nmまでの像が不鮮明となっていることが分かった (図2)。また、EELSで表面から深さ40 nmまでのLiの分布を確認したところ、BOLの正極活物質は、表面から深さ5 nmまではLiを検出できず、それより深層ではLiを検出できたのに対して、EOLの正極活物質は、測定した最大深さの40 nmでもLiを検出できなかった。これらのSTEM像及びEELSの結果は、BOLの正極活物質は表層だけ結晶構造が乱れた状態になっているのに対して、EOLの正極活物質は、より深層まで結晶構造が乱れた状態であることを示している。すなわち、電池の使用でより深層まで正極活物質の結晶構造が乱れ、劣化していることが分かった。

次に、この正極活物質の劣化を抑制するために、正極・負極の単位面積当たりの充電容量比などに関係するパラメーターを適正化し、内部抵抗の増加が加速される特定の電圧範囲を回避することを試みた。その結果、低温環境下における内部抵抗の増加を、改善前の約1/2に低減できることを確認した。今回開発した新型セルには、この内部抵抗の増加抑制施策も適用した。

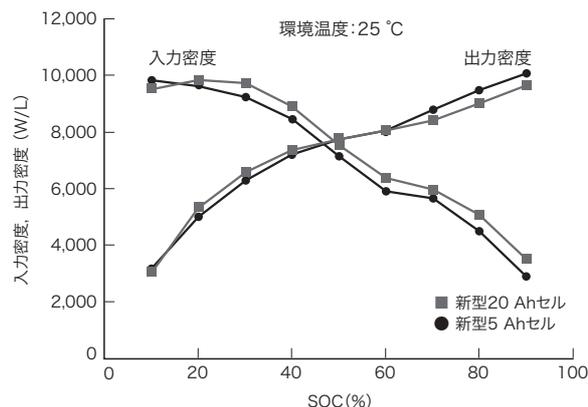


図3. 新型20 Ahセル及び新型5 Ahセルの入出力特性

新型セルは、どちらも広いSOC範囲で優れた入出力特性を示した。

Input-output characteristics of 20 Ah and 5 Ah SciB™ cells

### 3. 新型セルの電池特性

新型20 Ahセルと新型5 Ahセルの入出力特性を図3に示す。環境温度25°C、充電状態 (SOC: State of Charge) 50%、10 s通電における新型20 Ahセルの出力密度は約7,800 W/L、入力密度は約7,500 W/Lであり、新型5 Ahセルの出力密度は約7,800 W/L、入力密度は約7,200 W/Lであった。これらは、それぞれ現在量産中の高入出力タイプの10 Ahセル (出力密度: 7,650 W/L、入力密度: 6,400 W/L)、及び2.9 Ahセル (出力密度: 6,800 W/L、入力密度: 5,750 W/L) と、同等の入出力特性となっている。

また、新型20 Ahセルのエネルギー密度は180 Wh/L、新型5 Ahセルのエネルギー密度は170 Wh/Lであり、高入出力タイプ製品の10 Ahセル (エネルギー密度: 95 Wh/L)、2.9 Ahセル (エネルギー密度: 90 Wh/L) に対し、それぞれ約1.9倍に増加させることができた。

次に、新型20 Ahセルを用いて、環境温度45°C、SOC 0 ~ 100%の範囲で、放電から充電への切り替え休止時間を0として、1C (20 Aで充電と放電を繰り返す) サイクル試験を行った。環境温度45°Cにおける2,000サイクル経過後の容量維持率は90% (図4(a)) であり、2,000サイクル経過後に測定した環境温度-20°Cにおける内部抵抗増加率は100% (図4(b)) であった。従来設計では、環境温度-20°Cにおける2,000サイクル経過後の内部抵抗増加率は200%であったことから、2章で述べたパラメーターの適正化により内部抵抗の増加を抑制できたと考えられる。また、環境温度65°C、SOC 80%における貯蔵試験を行った結果、196日後の容量維持率は97%、貯蔵後に測定した環境温度-20°Cにおける内部抵抗増加率は40%となり、

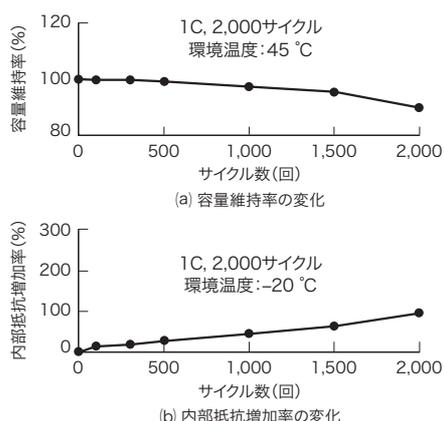


図4. 新型20 Ahセルの1Cサイクル試験結果

1Cサイクル試験で、新型20 Ahセルは優れた耐久性を示した。

Results of 1C rate charge-discharge cycle tests of 20 Ah SCiB™ cell

高温環境下に対しても優れた耐久性を示した。更に、内部短絡による安全性を評価するため、SOC 100%の状態から直径3 mmの鉄製の釘(くぎ)を10 mm/sの速度で貫通させる試験を行った。その結果、発火や破裂をすることなく放電が終了し、安全に収束することが確認された。新型20 Ahセルは電池容量が2倍に増加しても、従来の10 Ahセルと同等の安全性を確保できていることが分かった。

#### 4. 新型20 Ahセルの自動車用鉛蓄電池の代替検討

今後のELV指令の改訂により、鉛蓄電池は新たに生産される自動車に搭載できなくなる可能性があることが示唆されている。これを受けて、自動車に搭載される鉛蓄電池をリチウムイオン電池に置き換える検討が進められている。

今回開発した新型20 Ahセルは、6個直列に接続することで平均作動電圧が13.2 Vとなり、既存の鉛蓄電池の電圧範囲に適合する。また、鉛蓄電池の規格に基づき、低温環境下でのエンジン始動を想定した放電試験(環境温度-18°C, SOC 90%から700 Aで放電)を行った結果、下限セル電圧1.25 V(6個の直列接続では7.5 V)に達するまでに5 s間の放電が可能であることを確認した(図5)。この結果は、新型20 Ahセルを6個直列に接続することで、低温環境下でもエンジン始動が可能であることを示しており、新型20 Ahセルは鉛蓄電池の代替としても有望であると考えられる。

#### 5. あとがき

高エネルギー密度と高入出力を両立させた新型セルの詳細性能について述べた。2020年を目標にこれらの電池を市場投入し、燃費改善を目的とした高性能48 VマイルドHVシステムや、高電圧ストロングHVシステム、環境負荷

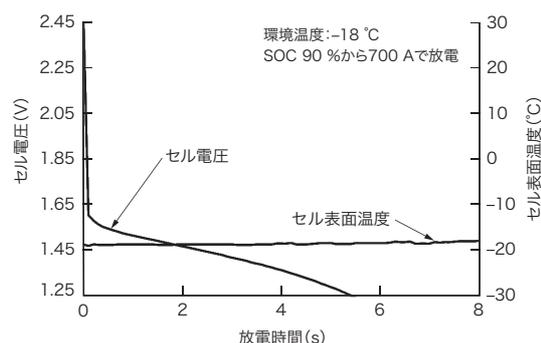


図5. 低温環境下でのエンジン始動を想定した新型20 Ahセルの放電試験結果

700 Aで約5 s間の放電が可能であり、低温環境下でも優れた出力特性を示した。

Results of discharge tests simulating engine starting in low-temperature environments using 20 Ah SCiB™ cell

の低減を目的とした自動車用鉛蓄電池などの代替に適用していく。

今後、自動車以外にも重機や、物流システム、ロボットなどの幅広い分野でリチウムイオン電池が適用されると考えられる。これらのアプリケーションに対しても、今回開発した電池の適用を拡大し、より快適な社会の実現に向けて一層貢献していく。

#### 文 献

- (1) 西野浩介. 戦略研レポート 世界の燃費規制の進展と自動車産業の対応. 三井物産戦略研究所, 2017, 19p. <[https://www.mitsui.com/mgssi/ja/report/detail/\\_icsFiles/afiedfile/2017/03/15/170315\\_nishino.pdf](https://www.mitsui.com/mgssi/ja/report/detail/_icsFiles/afiedfile/2017/03/15/170315_nishino.pdf)>, (参照2018-01-23).
- (2) 猿渡秀郷, 山本 大. 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. 2016, 71, 2, p.44-47.
- (3) 村司泰章, 矢嶋 亨. CO<sub>2</sub>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™. 東芝レビュー. 2017, 72, 3, p.65-68. <[http://www.toshiba.co.jp/tech/review/2017/03/72\\_03pdf/f06.pdf](http://www.toshiba.co.jp/tech/review/2017/03/72_03pdf/f06.pdf)>, (参照2018-01-23).



渡邊 祐輝 WATANABE Yuki  
電池事業部 セル開発部  
Battery Cell Development Dept.



中 具道 NAKA Tomomichi  
研究開発本部 生産技術センター  
材料・デバイスプロセス技術研究部  
電気化学会会員  
Process Technology Research Dept.



山本 大 YAMAMOTO Dai, D.Eng.  
電池事業部 電池提携・戦略部  
博士(工学) 電気化学会会員  
Strategy & Alliance Dept.