

形状自由度と機械的信頼性を向上させた リチウムイオン二次電池 SCiB™ SUS-CUP

SCiB™ Lithium-Ion Rechargeable Battery Cell with Stainless Steel Outer Package Offering Both High Shaping Flexibility and High Mechanical Reliability

間明田 博清 MAMYODA Hirokiyo 小林 由樹 KOBAYASHI Yoshiki 渡邊 謙次 WATANABE Kenji

近年、リチウムイオン二次電池市場は、電気自動車などの車載用途や電力貯蔵分野で急速に拡大している。その用途により、アスペクト比の大きい薄型低背幅広タイプやA4サイズの大型タイプなど、様々な形状の電池が求められている。また、外装体は、アルミニウムを深絞りした缶型とラミネートフィルムで封止するラミネート型とに大別されるが、前者は形状自由度に、後者は機械的信頼性に課題があった。

そこで、東芝は、形状自由度と機械的信頼性を両立させるため、外装材に薄肉のステンレス(SUS)を採用したリチウムイオン二次電池 SCiB™ SUS-CUPを開発している。今回、27 Ahの顧客評価用リファレンスモデルをモチーフに、端子、外装体、及びガス排出弁といった要素技術の検証と、試作セルによる評価を行った結果、要求仕様を達成できることを確認した。

The market for lithium-ion rechargeable batteries has been rapidly expanding in recent years, particularly in the areas of on-board batteries for electric vehicles and battery energy storage systems for electric-load leveling in various distributed power supply systems. Although lithium-ion rechargeable batteries having different shapes are required to meet user needs, such as thin, low-height, and wide batteries with a large aspect ratio; large A4-size batteries, and so on, their packages can be roughly classified into only two types: can type packages made of deep-drawn aluminum, which have high mechanical reliability but low shaping flexibility, and pouch type packages sealed with laminated film, which have higher shaping flexibility but lower mechanical reliability compared with can packages.

With the aim of overcoming these issues, Toshiba Corporation has developed a new SCiB™ lithium-ion rechargeable battery cell with a stainless steel outer package, which offers both high shaping flexibility and high mechanical reliability by combining the advantages of can and pouch type packages. We have conducted evaluation experiments on key elements including the terminals, package materials, and gas release vent, fabricated a 27 Ah prototype cell based on a reference model, and confirmed that it can meet the requirement specifications.

1. まえがき

近年、リチウムイオン二次電池は、電気自動車などへの車載用途をはじめ、電力貯蔵分野への採用や無人搬送車への搭載などが進んでいる。そして、その用途により、アスペクト比の大きい薄型低背幅広電池や、A4サイズの大型電池など、様々な形状が求められている。

東芝のリチウムイオン二次電池であるSCiB™には、高出力タイプの2.9 Ahセルと10 Ahセル、高容量タイプの20 Ahセルと23 Ahセルがある⁽¹⁾。電池の外装体は、一般に缶型とラミネート型に分類されるが、SCiB™は、これまで缶型のものが量産されてきた。缶型は、アルミニウムを深絞りした容器で、機械的信頼性は高いが形状自由度が低い。一方、ラミネート型は、金属と樹脂をラミネートしたフィルムで封止するタイプであり、形状自由度が高い。しかし、缶型に比べ、電解液漏れのリスクなど長期使用時の耐久性と機械的信頼性に欠けるという弱点があった。

そこで、両者の弱点を補う新たなセル構造として、外装



図1. SCiB™ SUS-CUPセルのリファレンスモデル

缶型やラミネート型セルの弱点を補う新たなセル構造として、外装材に薄肉のSUSシートを採用した。

Reference model of SCiB™ cell with stainless steel outer package

材にステンレス(SUS)を採用し、SUSシートの絞り材を溶接して容器を形成した、SCiB™ SUS-CUPの開発を進めている(図1)⁽²⁾。

SCiB™ SUS-CUPは、モジュール化を容易にするためラミネート型と異なる端子形状を採用したこと、薄肉のSUSシー

トを外装材として採用し、このSUSシートにガス排出弁を形成したことが特徴である。

ここでは、要素技術としての端子、外装体、及びガス排出弁の設計の妥当性検証と、リファレンスモデルとして位置付けた27 Ahセルの試作結果、外装とセル構造に関連する安全性試験結果について述べる。

2. 要素技術

2.1 端子

SCiB™ SUS-CUPは、ラミネートセルのタブ形状とは異なり、一般の缶型と同じような円柱状の軸部を持つ端子を設けている。外装材に厚みの薄いSUSを用いているが、別部材で補強することで、缶型と同様のガasketを採用したかしめ構造を取ることが可能となり、ラミネートセルより高い気密性を確保できる。

また、端子は、セル上部の広い面（以下、セル上面と略記）と側面の狭い面（以下、セル短側面と略記）の間の斜面に取り付けられている。これにより、セルとしての体積効率を上げるとともに、モジュール化でのバスバー（セル間、又はセルと外部回路を接続するための金属プレート）の取り付けを2方向から行うことができ、組立自由度の高いモジュール設計を可能としている（図2）。例えば、セルを厚み方向に積層したい場合は、図2(a)のようにセル短側面側にバスバーを配置し、セルを平面状に配置したい場合は、図2(b)のようにセル上面側にバスバーを配置することで、モ

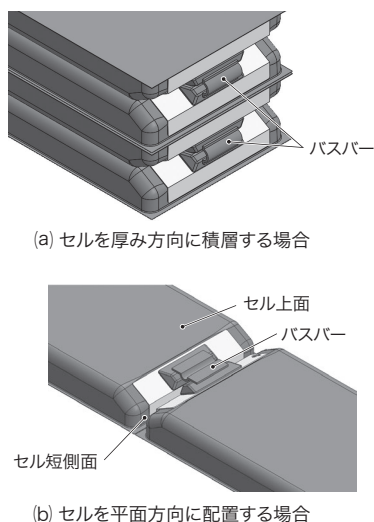


図2. モジュール化でのバスバー取り付け構造

積層方向と平面方向のそれぞれの方向で、バスバー距離を短くできるため、取り付け部の低抵抗化と機械的信頼性の向上が期待でき、組立自由度の高いモジュール設計が可能である。

Attachment structures of bus bar in module assemblies

ジュールを構成できる。

2.2 外装体

SCiB™ SUS-CUPの特徴は、外装体にSUSシートを採用していることである。これにより、外装体の厚みを薄くでき、従来のSCiB™より体積効率を上げやすくなる。一方、缶型セルと同様の機械的信頼性を実現するためには、外装体に着目した要素技術の開発、設計が必要となる。

外装体の主な設計要素は、寿命末期(EOL: End of Life; ここでは15年と定義)まで電池内圧変動による繰り返し疲労に耐えること、電解液漏れを防止する封止強度及び耐圧を確保すること、耐食性を確保すること、が挙げられる。

今回、材質は、耐食性を考慮してSUS304Lを選択した。また、外装体の厚みは、EOLの2倍以上の疲労耐久性を満足した0.15 mmを採用した。

2.3 ガス排出弁

リチウムイオン二次電池は、過充電や過熱などの異常時には、電極や電解液などの様々な分解反応により発生したガスで内圧が上昇し、破裂などの事象を引き起こす場合がある。そこで、この事象を防止するため、外装体にはガスを排出する機構（ガス排出弁）を設ける必要がある。

ガス排出弁の主な設計要素は、電池内で発生するガスによって外装体が破壊しないよう規定圧で作動すること、EOLまで電池内圧変動や環境による腐食によって誤作動しないこと、ガス排出量に耐える開口面積・形状にすること、が挙げられる。

2.3.1 EOL時の減肉量の予測

電池内圧上昇時にガス排出弁を作動させるためには、外装体に薄肉部を形成する必要があるが、一方で、腐食があってもEOLまで誤作動しないだけの肉厚が必要となる。そこで、ガス排出弁肉厚の設計指針を得るため、減肉量の予測を行った。電池内部の腐食環境調査から始め、電気化学測定による腐食速度の推定を行うことで、EOL時の実セルでの減肉量を予測することにした（図3）。

(1) 腐食環境調査 電池内部では、電解液に含まれる電解質塩と水が反応して腐食性の強いフッ化水素(HF)が生成される。EOLにおけるHF濃度を推定するため、電解液の貯蔵試験を行い、貯蔵時間とHF濃度との関係を調べ、試験条件を決定した。

(2) 実セルの減肉量の予測 得られた結果を基に、HF濃度を調製した試験液を用い、SUS304L材を作用電極として電気化学測定を行った。得られた分極曲線からターフェル外挿法により腐食電流を求め、ファラデーの法則を用いて腐食速度を求めた。電気化学測定は、温度ごと及びHF濃度ごとに試験を実施してデータを取

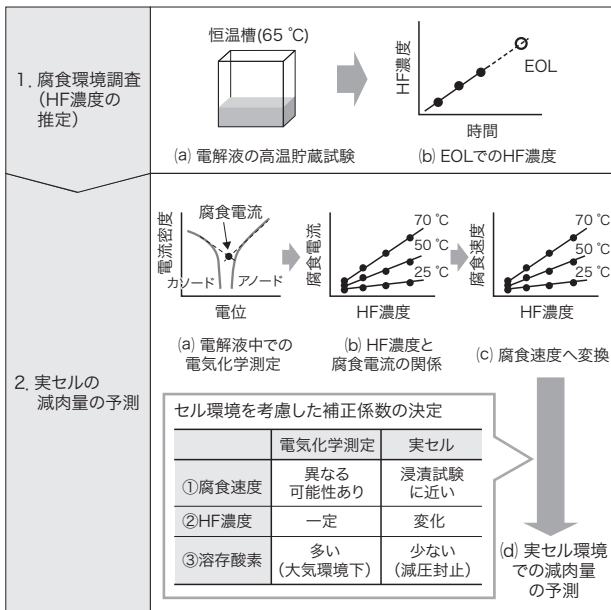


図3. EOLにおけるガス排出弁肉厚の予測フロー

腐食環境調査と電気化学測定で腐食速度を推定し、想定される最も厳しい腐食環境下での減肉量予測を行った。
Flow of processes for gas release vent thickness prediction at end of life (EOL)

得し、求めた関係式から任意の時間及び温度での腐食速度を予測できるようにした。

この電気化学測定は、短時間で結果が得られるものの、実セルの腐食速度とは異なるおそれがある。そのため、実セルの腐食環境に近いと考えられる浸漬(しんせき)試験を別途実施し、得られた結果を腐食速度に反映させることで、減肉量の精度向上を図った。また、電解液中のHF濃度の変化及び溶存酸素の影響についても、別途検討した結果を実セルに合わせた腐食速度に反映させた。その結果、EOLでの減肉量は5 μmであり、外装材厚みの1/30と見積もられた(図4)。

2.3.2 ガス排出弁の形成方法

SCiB™ SUS-CUPは、外装体に薄肉のSUSシートを採用しているため、ガス排出弁の形成自体が非常に困難である。この形成には、精度良く加工でき、加工によりガス排出弁の作動圧が変動しない(加工硬化しない)ことが求められる。

加工方法を検討した結果、金属除去加工を採用することで、精度良く加工でき、作動圧ばらつきも小さいことが分かった。これにより、ガス排出弁は、金属除去加工により薄肉化した肉厚を管理することで、所望の圧力での開弁性能を実現できた。

2.3.3 ガス排出弁の疲労強度の確認

ガス排出弁の肉厚を、設計値からEOLの腐食減肉量を

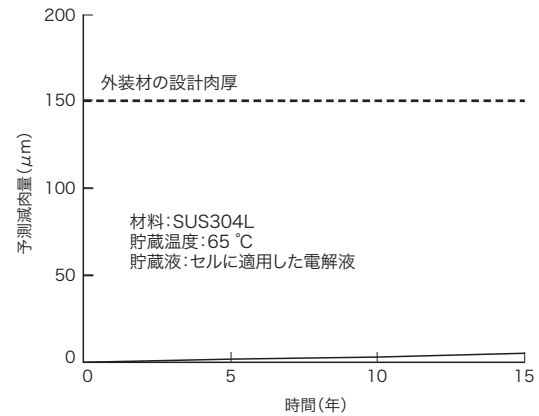


図4. 腐食試験から予測したSUS304Lの耐食性

選定したSUS304L材は、EOLにおいても減肉量は僅かであり、電解液に対して優れた腐食耐性を示した。

Corrosion resistance of SUS304L stainless steel predicted from corrosion evaluation tests

表1. EOL想定肉厚に加工されたガス排出弁の疲労強度試験結果

Results of fatigue strength tests of gas release vent with thickness assumed at EOL

項目	EOLまでの電池内圧変動回数に対する疲労耐久回数比
試験1	2.9
試験2	2.7

差し引いた値に加工して、セルの内圧変動を想定した疲労試験をn=2で実施した(表1)。

この結果、EOLの2倍以上の変動回数まで破断せず、十分な疲労強度を備えていることが確認できた。

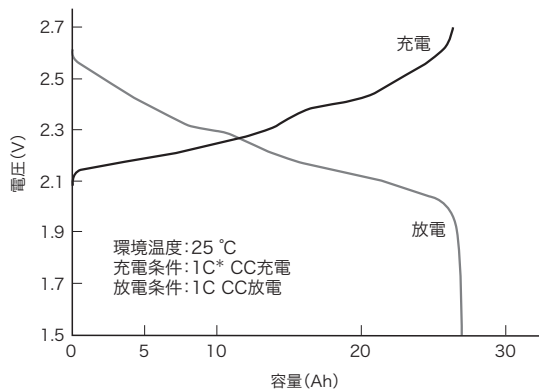
3. 試作セルによる設計確認

SCiB™ SUS-CUPの設計コンセプトを確認するため、リファレンスモデルとして放電容量27 Ahのセルを試作した。セルの主な仕様を表2に、充放電曲線を図5にそれぞれ示す。容量、エネルギー密度、及び外形寸法について、設計どおりであることを確認した。また、充電状態(SOC: State

表2. 27 Ah試作セルの主な仕様

Main specifications of 27 Ah prototype cell

項目	仕様
容量	27 Ah
エネルギー密度	103.8 Wh/kg
外形寸法	84(幅)×225(長さ)×16(厚さ)mm
質量	約620g
電圧範囲	1.5~2.7V(連続通電)
直流抵抗	1.00 mΩ(SOC50%, 10s, 25°C)



CC:定電流

* 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。

図5. 27 Ah 試作セルの充放電曲線

1 C (27 A)、環境温度 25 °Cでの放電容量は 27 Ahとなり、設計どおりの容量が得られていることが確認できた。

Charge/discharge curves of 27 Ah prototype cell

表3. 27 Ah 試作セルの安全性試験結果

Results of safety tests of 27 Ah prototype cell

項目	条件	セル状態, 環境温度	結果
外部短絡	外部回路抵抗 4 mΩ	SOC100%, 55 °C	破裂発火なし
圧壊	圧子(直径 75 mm) 全圧壊	SOC100%, 25 °C	破裂発火なし
くぎ刺し	SUSくぎ(直径 5 mm) 貫通速度 5.5 mm/s	SOC100%, 25 °C	破裂発火なし
落下	高さ 1 m 落下面はセルX, Y, Z方向	SOC50%, 25 °C	破裂発火なし

of Charge) 50%での直流抵抗も、設計値 0.95 mΩ に対し実測値 1.00 mΩ とほぼ設計どおりであることを確認した。

次に、外装体及びセル構造に関連する安全性試験結果を表3に示す。いずれの安全性試験においても、破裂や発火をすることなく試験が終了し、安全に収束することが確認できた。

4. あとがき

形状自由度と機械的信頼性を両立した SCiB™ SUS-CUP を実現するため、要素技術の検討から始め、セルの試作と特性評価を行って、設計コンセプトを確認した。搭載されるアプリケーションに応じたセル外形寸法の調整は必要であるが、今回、リファレンスモデルとして位置付けた 27 Ah セルをモチーフに、要素設計の妥当性が検証できた。今後、更にセルを大型化した際の安全性などについても検証していく。

文献

- (1) 村司泰章, 矢嶋 亨. 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™. 東芝レビュー. 2017, **72**, 3, p.65-68. <https://www.toshiba.co.jp/tech/review/2017/03/72_03pdf/f06.pdf>, (参照 2020-03-02).
- (2) 東芝. “SCiB™ SUS-CUP 缶型とラミネート型の合わせワザ” 第三のセルパッケージ”. 東芝の二次電池 SCiB™. <<https://www.scib.jp/next/sus-cup.htm>>, (参照 2020-03-02).



間明田 博清 MAMYODA Hirokiyo
電池事業部 セル開発部
Battery Cell Development Dept.



小林 由樹 KOBAYASHI Yoshiki
電池事業部 セル開発部
Battery Cell Development Dept.



渡邊 謙次 WATANABE Kenji
電池事業部 セル開発部
Battery Cell Development Dept.