

混合正極活物質 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$) / LiFePO_4 を採用した PHEV 用高性能 12 Ah 級リチウムイオン電池

High Performance 12 Ah-class Lithium-ion Cells by Adoption of Mixed Positive Active Materials of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$)/ LiFePO_4 for PHEV Use

鋤 納 功 治* 柴 田 洋 平* 田 渕 徹*
稲 益 徳 雄* 奥 山 良 一*

Koji Sukino Yohei Shibata Toru Tabuchi
Tokuo Inamasu Ryoichi Okuyama

Abstract

The high performance 12 Ah-class lithium-ion cells have been developed by adoption of mixed positive active materials of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$)/ LiFePO_4 especially for PHEV use. The new cells were investigated with focusing on performances in the region of lower level of state of charge (SOC) needed for PHEV use. The values of specific output power and specific energy were 2550 W kg^{-1} at 50% state of charge (SOC) and 125 Wh kg^{-1} at 1 CA discharge, respectively. In particular, in the lower SOC region of $\text{SOC} < 30\%$, the specific output power was superior to that of the existing cells with positive active material of sole $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ during maintaining approximately equal life performance of their cells at high temperature of $45 \text{ }^\circ\text{C}$. These benefit features are derived from the synergy by mixing low-cost positive active material of LiFePO_4 with larger specific surface area than that of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ resulting in the appearance of smooth oxidation-reduction potential of LiFePO_4 at approximately 3.4 V vs. Li/Li^+ towards end of discharge.

Key words: Lithium-ion cells; Mixed positive active materials; Phosphate

1 緒言

リチウムイオン電池は、そのエネルギー密度の高

さから、携帯電話やノートブック形 PC など小形携帯機器用途の二次電池としての地位を確立している。また、ハイブリッド自動車 (HEV)、電気自動車 (EV) などの移動体用電源としても、一部実用化されている。しかしながら、プラグインハイブリッド自動車

* 研究開発センター 第二開発部

(PHEV) の実用化には、技術的な課題が残されている。その課題とは、EV 走行距離を延ばすために必要な高エネルギー密度を有していること、および HEV 走行のために低 SOC において高出力密度を有していることとの両立である。この課題に対して、われわれは、2007 年度から新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 委託事業「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発」において、次世代自動車、特に PHEV 向け高性能蓄電システムを開発している¹⁻⁵⁾。

車載用リチウムイオン電池として開発していた三分系活物質 ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, $x + y + z = 1$) は、安全性能を確保しつつ、すぐれたエネルギー密度を有する特長がある⁶⁾。しかしながら、この活物質は低 SOC において、出力性能が著しく低下するデメリットがある。そこで、低 SOC の出力性能改善に取り組み、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ とリン酸鉄リチウム (LiFePO_4) とを混合した正極活物質を用いることによって改善方法を見出した。また、 LiFePO_4 は、遷移金属を用いていないために、将来的に安価になる可能性が十分ある。

そこで、本研究では、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ と LiFePO_4 とを混合した「複合システム」正極を備えた 12 Ah 級のリチウムイオン電池の電気化学的性能を評価した結果を報告する。

2 実験

2.1 電池の製作

正極板は、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ と LiFePO_4 との混合活物質 (複合システム) 粉末、炭素系導電材およびフッ素系バインダー溶液とを混合したペーストを、アルミニウム箔上に塗布・乾燥したのち、プレス機を用いて厚み調整することによって製作した。比較として、活物質に $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 粉末を単独で用いた正極板も同様に製作した。負極板は、グラファイト粉末およびフッ素系バインダー溶液を混合したペーストを、銅箔

上に塗布・乾燥したのち、プレス機を用いて厚み調整することによって製作した。これらの正・負極板およびポリオレフィン製の多孔性セパレータを巻回したのち、アルミニウム製の電池ケースに挿入した。その後、ケース内に、 LiPF_6 を含む炭酸エステル系の有機電解液を注入してから密封して、12 Ah 級のリチウムイオン電池を製作した。その電解液の組成は、エチレンカーボネート (EC)、ジメチルカーボネート (DMC)、およびエチルメチルカーボネート (EMC) を体積比 1 : 1 : 1 で混合した溶媒に、 1.0 mol dm^{-3} の LiPF_6 を溶解させたものである。なお、高温寿命試験電池用として塗布電極面積の異なる 0.5 Ah 級のリチウムイオン電池も製作した。これらの電池の仕様および 12 Ah 級電池の外観を Table 1 および Fig. 1 にそれぞれ示す。

2.2 電気化学的性能の評価

2.1 節で製作した 12 Ah 級電池を用いて電気化学的な充放電性能を、0.5 Ah 級電池を用いて寿命性能を、つぎの試験項目および条件によって評価した。

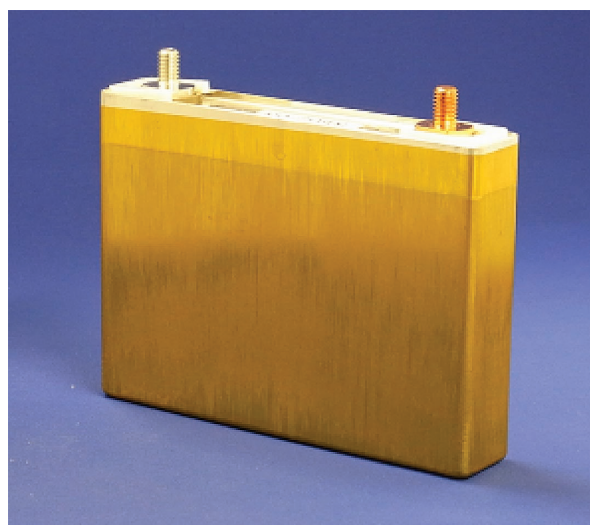


Fig. 1 Outer appearance of 12 Ah-class lithium-ion cells.

Table 1 Specifications on lithium-ion test cells.

Items	Evaluation objectives	
	Basic electrochemical properties	Cycle life performance
Nominal capacity / Ah	12	0.5
Nominal voltage / V	3.62	
Dimensions / mm	W 112 × D 21 × H 81	W 33.7 × D 5.2 × H 49.5
Mass / g	345.5	18
Positive active material	$\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$) + LiFePO_4	
Negative active material	Graphite	
Separator	Polyolefin microporous film	
Base electrolyte	1.0 mol dm^{-3} LiPF_6 in EC : DMC : EMC = 1 : 1 : 1 in volume	

(1) 充放電特性

周囲温度 25 °C にて、1 CA (12 A) の電流で 4.2 V まで、その後定電圧で合計 3 h 充電したのち、1 CA の電流で 2.0 V まで放電した。

(2) 高率放電性能

周囲温度 25 °C にて、1 CA の電流で 4.2 V まで、その後定電圧で合計 3 h 充電したのち、1/3、1、2 および 5 CA の電流で 2.0 V まで放電した。

(3) 環境温度放電性能

周囲温度 25 °C にて、1 CA の電流で 4.2 V まで、その後定電圧で合計 3 h 充電したのち、周囲温度 -20、0、25、および 45 °C にて 1 CA の電流で 2.0 V まで放電した。

(4) 出力性能

出力性能は、放電 V-I 特性にあらわれる直線関係を下限電圧の 2.0 V まで外挿したときの電流値と下限電圧との積から算出した。なお、放電 V-I 特性は、周囲温度 25 °C にて、1 CA の定電流で充電状態 (SOC) 10、20、30、40、50、60、70、80 および 90% まで充電をおこなったのち、各々の SOC において、1、3、5 および 10 CA の定電流で 10 秒間放電してもとめた。

(5) 入力性能

入力性能は、充電 V-I 特性にあらわれる直線関係を上限電圧の 4.2 V まで外挿したときの電流値と上限電圧との積から算出した。なお、充電 V-I 特性は、25 °C の環境下にて、1 CA の定電流で充電状態 (SOC) 10、20、30、40、50、60、70、80 および 90% まで充電をおこなったのち、各々の SOC において、1、3、5 および 10 CA の定電流で 10 秒間充電してもとめた。

(6) 高温充放電サイクル寿命性能

周囲温度 45 °C にて、1 CA (0.5 A) の電流で SOC 90% の開路電圧まで、その後定電圧で合計 30 min 充電したのち、1 CA の電流で SOC 30% の開路電圧まで放電した。

3 結果および考察

3.1 充放電性能

LiNi_xMn_yCo_zO₂ と LiFePO₄ との混合活物質を用いた 12 Ah 級の試験電池の 25 °C、1 CA における充放電特性を Fig. 2 に示す。3.2 ~ 4.2 V の領域および 3.2 V 付近に、LiNi_xMn_yCo_zO₂ および LiFePO₄ に起因する電圧変化が認められる。本電池の質量エネルギー密

度は 125 Wh kg⁻¹ であり、高い質量エネルギー密度が得られた。また、25 °C における高率放電特性を Fig. 3 に示す。5 CA (60 A) においても 1 CA (12 A) のときの約 97% という高い放電容量が得られることがわかった。つぎに、この電池の様々な環境温度における 1 CA の放電特性を Fig. 4 に示す。環境温度が低くなるほど、放電容量が低下するが、-20 °C においても 25 °C の約 85% であり高い放電容量を示した。

この電池の出力性能を、入力性能とともに Fig. 5 に示す。混合活物質を用いた電池は、SOC 30% 以下における出力性能がほぼ一定の値を示すことがわかる。これは、低 SOC 領域に酸化還元電位を有する LiFePO₄ に高比表面積のものを用いていることに

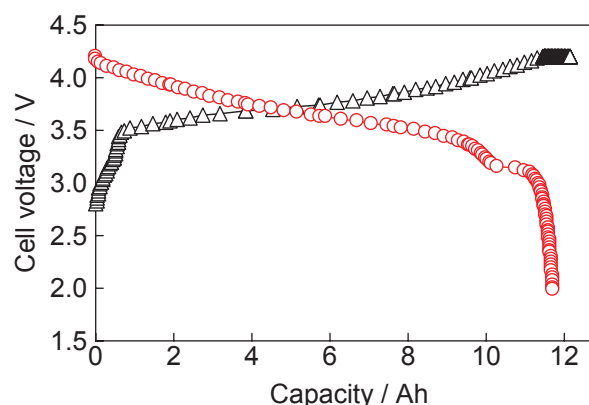


Fig. 2 Representative charge-discharge characteristics for 12 Ah-class lithium-ion cells with mixed positive active materials of LiNi_xMn_yCo_zO₂ ($x + y + z = 1$)/LiFePO₄ at 25 °C. Charge: 1 CA (12 A) to 4.2 V for 3 hours in total; Discharge: 1 CA to 2.0 V.

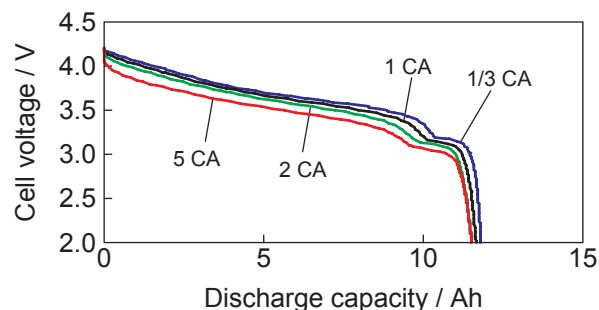


Fig. 3 Discharge characteristics for 12 Ah-class lithium-ion cells with mixed positive active materials of LiNi_xMn_yCo_zO₂ ($x + y + z = 1$)/LiFePO₄ at various currents at 25 °C. Charge: 1 CA (12 A) to 4.2 V for 3 hours in total; Discharge: 1/3, 1, 2, and 5 CA to 2.0 V.

起因するものである。つまり、高比表面積であるために、活物質の比表面積当たりの電流密度が低減されるものと推察される。また、25℃、SOC 50%における質量出力密度は、 2550 W kg^{-1} であり、SOC 30%以下における質量出力密度は 1500 W kg^{-1} であった。つぎに、SOC 50%における出力性能を100%としたときの各SOCにおける出力性能維持率を、活物質に $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ を単独で用いて製作した電池のそれと比較したものを、Fig. 6に示す。活物質に $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ を単独で用いて製作した電池は、低SOC領域になると急激に出力性能が低下することがわかる。プラグインハイブリッド自動車は、低SOC領域ではガソリンとモーターとでハイブリット走行

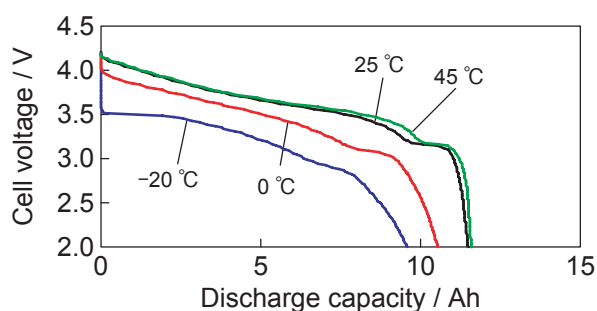


Fig. 4 Representative discharge characteristics of 1 CA (12 A) for 12 Ah-class lithium-ion cells with mixed positive active materials of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$)/ LiFePO_4 under various temperatures. Charge: 1 CA (12 A) to 4.2 V for 3 hours in total at 25℃; Discharge: 1 CA to 2.0 V at -20, 0, 25, and 45℃.

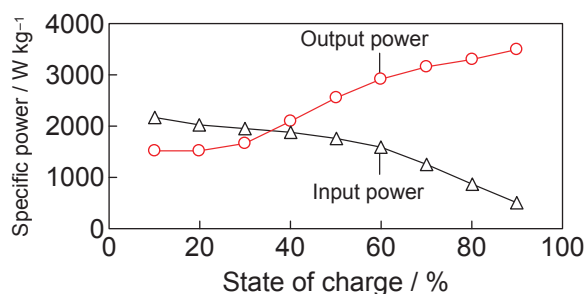


Fig. 5 In-output specific powers of 12 Ah-class lithium-ion cells with mixed positive active materials of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$)/ LiFePO_4 at 25℃. In-output time is 10 sec. State of charge conditions: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, and 90%.

するために、高出力性能が要求される。本試験電池では、低SOC領域における出力性能維持率がすぐれているため、ハイブリット走行を開始する充電状態を低く設定することが可能となり、モーターのみで走行する(EV走行)距離が長くなるプラグインハイブリット自動車に適した特長を有する電池といえる。

3.2 寿命性能

高温環境下における寿命性能を評価するために、0.5 Ah級電池を用いて、45℃での充放電サイクルにおける放電容量の推移を調査した。その結果を、Fig. 7に示す。なお、各サイクルにおける容量は、1サイクル目のものに対する割合として示す。 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ と LiFePO_4 との混合活物質を用いた電池の3000サイ

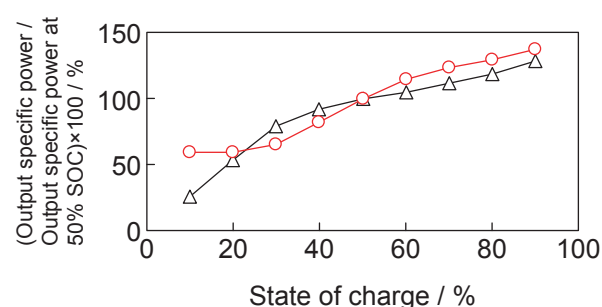


Fig. 6 Relation between state of charge and output specific power for 12 Ah-class lithium-ion cells with mixed positive active materials of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$)/ LiFePO_4 (○) and existing material of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (△) at 25℃. Output time is 10 sec.

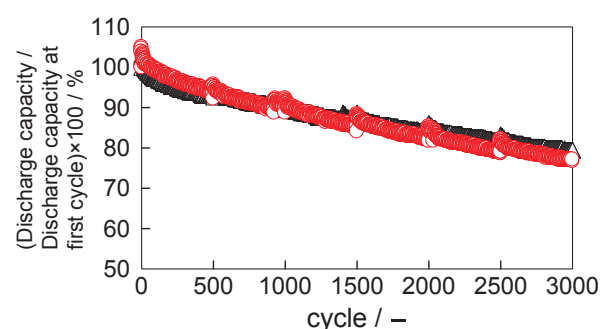


Fig. 7 Cycle life performances of 0.5 Ah-class lithium-ion cells with mixed positive active materials of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$)/ LiFePO_4 (○) and sole material of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (△) at 45℃. Charge: 2 CA (1 A) to SOC 90% for 30 minutes in total at 45℃; Discharge: 2 CA to SOC 30% at 45℃.

クル経過後における容量保持率は $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 単独の場合とほぼ同等であり、高温下においても良好な寿命性能を示す。

4 結言

$\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ と LiFePO_4 とを混合した「複合システム」正極を備えた 12 Ah 級のリチウムイオン電池を製作し、その電気化学的性能を評価した。その結果、三成分系活物質とリン酸鉄リチウムとを混合した「複合システム」正極を用いた電池は、三成分系活物質の場合と同等の高温寿命性能を示し、さらに、低い SOC における出力性能がすぐれていることがあきらかになった。三成分系活物質とリン酸鉄リチウムとを混合した「複合システム」正極を適用することによって、低い SOC におけるすぐれた出力性能と高エネルギー密度とを兼ね備えた次世代自動車用高性能リチウムイオン電池の構築が期待できる。

謝 辞

本研究の一部は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO 技術開発機構) 委託事業「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発」により実施したものであり、関係各位に深く感謝いたします。

文 献

- 1) Koji Sukino, Takashi Egawa, Toru Tabuchi, Tokuo Inamasu, and Toshio Murata, *Proceedings of the 50th Battery Symposium in Japan*, p. 3 (2009).
- 2) Hiroe Nakagawa, Yohei Shibata, Yukiko Fujino, Toru Tabuchi, Tokuo Inamasu, and Toshio Murata, *Proceedings of the 50th Battery Symposium in Japan*, p. 39 (2009).
- 3) Yohei Shibata, Koji Sukino, Toru Tabuchi, Tokuo Inamasu, and Ryoichi Okuyama, *GS Yuasa Technical Report*, **7** (1), 8 (2010).
- 4) Hiroe Nakagawa, Yohei Shibata, Tokuo Inamasu, and Toshio Murata, *GS Yuasa Technical Report*, **6** (2), 7 (2009).
- 5) Hiroe Nakagawa, Yohei Shibata, Yukiko Fujino, Toru Tabuchi, Tokuo Inamasu, and Toshio Murata, *Electrochemistry*, **78** (5), 406 (2010).
- 6) Takeshi Sasaki, Shinsuke Yoshitake, and Toshio Murata, *Proceedings of the 48th Battery Symposium in Japan*, p. 426 (2007).