

電気自動車用マンガン系リチウムイオン電池

Manganese Type Lithium Ion Battery for Electric Vehicle

弘中健介* Kensuke Hironaka 相羽恒美* Tsunemi Aiba 甲斐 剛* Tsuyoshi Kai 松村敏之* Toshiyuki Matsumura
小関 満* Mitsuru Koseki 堀場達雄* Tatsuo Horiba 村中 廉** Yasushi Muranaka

環境問題解決の有効な手段の一つとして電気自動車が注目されている。電源に用いる電池としてリチウムイオン電池が有望であり、とりわけマンガン系リチウムイオン電池が最適の系であるとの評価にもとづき開発に取り組んだ。

寿命特性の改善を中心に検討を進め、実用に耐えるエネルギー密度93Wh/kgの電気自動車用モジュールと、出力密度1350W/kgのハイブリッド電気自動車用モジュールを開発した。

Electric vehicle (EV) have been expected as effective tool for one of the solutions to the environmental disruption.

We have developed the manganese type lithium ion batteries that have been expected for the power source for EV.

We have mainly improved cycle life, and developed battery modules both for pure EV (PEV) have energy density 93Wh/kg and for hybrid EV (HEV) have power density 1350W/kg. These performances are much available for electric vehicles.

〔1〕 緒 言

地球規模の環境破壊の問題から米国加州でのZEV (Zero Emission Vehicles) 規制などによって、近年、急速に電気自動車 (EV: Electric Vehicle) の開発が進められている¹⁾。EVはモータのみで走る純粋なEV (PEV: Pure EV) のみならず、将来の原油供給不足の予測から、低燃費自動車の開発が急務になっており、エンジンとモータを併用するハイブリッドEV (HEV: Hybrid EV) も注目され、トヨタ自動車(株)のプリウスなどが実用化されている²⁾。

これらPEV, HEVの成否は、搭載する電池の性能に大きく依存し、高エネルギー密度、高出力密度の電池の開発が活発におこなわれている。パナソニックEVエナジー(株)のニッケル水素電池³⁾、ソニー(株)のコバルト系リチウムイオン二次電池などの実用化が進んでいる⁴⁾。

当社は(株)日立製作所、日産自動車(株)と共同でPEV用、HEV用マンガン系リチウムイオン二次電池の開発を行ってきた。本報では開発内容と開発電池の特性について報告する。

〔2〕 マンガン系リチウムイオン二次電池の概要

2.1 リチウムイオン電池の原理

一般に、リチウムイオン二次電池は正極にリチウムを含む金属複合酸化物、負極に炭素、電解液に有機系電解液を用いて構成されている。

正極にマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、負極に炭素 (C) を用いた場合の充放電反応の概念図を図1に示す。充電では正極の LiMn_2O_4 からリチウムイオンが放出され、負極のCにリチウムイオンが取り込まれ層間化合物を形成する。放電ではその逆に負極から正極へリチウムイオンが移動する反応となる。正極、負極ともリチウムイオンを容易に出し入れ出来ることが特徴となっている。

2.2 正極活物質について

正極の金属複合酸化物としてはコバルト酸リチウム (LiCoO_2) が一般的であり、小形民生用電池として広く普及している。しかしながら、 LiCoO_2 は高価なため、PEV, HEV用電池のように大量に使用する場合、電池コストを押

*埼玉工場 ** (株)日立製作所日立研究所

し上げる要因となり、PEV、HEVの普及に大きな障害となっている。これに対し、Mnを主原料とするマンガン酸リチウム (LiMn₂O₄) は安価であり、かつ、資源的に豊富でPEV、HEVの普及に充分応えられる材料である。

図2にLiMn₂O₄とLiCoO₂の放電曲線を示す。LiMn₂O₄は放電曲線が2段となっており、実際、可逆的に使える領域は上段域で、容量としては119Ah/kgが得られる。一方LiCoO₂は明確な段は出現せず、容量は137Ah/kgである。

LiMn₂O₄はLiCoO₂に比べ容量でわずかに不利であるが、平均電圧はLiMn₂O₄の方が高く、得られるエネルギーには大差がない。さらに上述のコスト、資源の豊富さ等をも考慮し、EV用リチウムイオン電池の正極活物質にはLiMn₂O₄が最も適していると判断し開発を進めた。

[3] 寿命改善

上述したようにLiMn₂O₄はEV用リチウムイオン電池の正極材料として有望な特性を示す一方、寿命特性がLiCoO₂に比べ劣る欠点を有していた。これはLiMn₂O₄のスピネル結晶構造の不安定性に起因する。

3.1 LiMn₂O₄の改質

図3にLiMn₂O₄の結晶構造と充放電に伴う格子体積変化

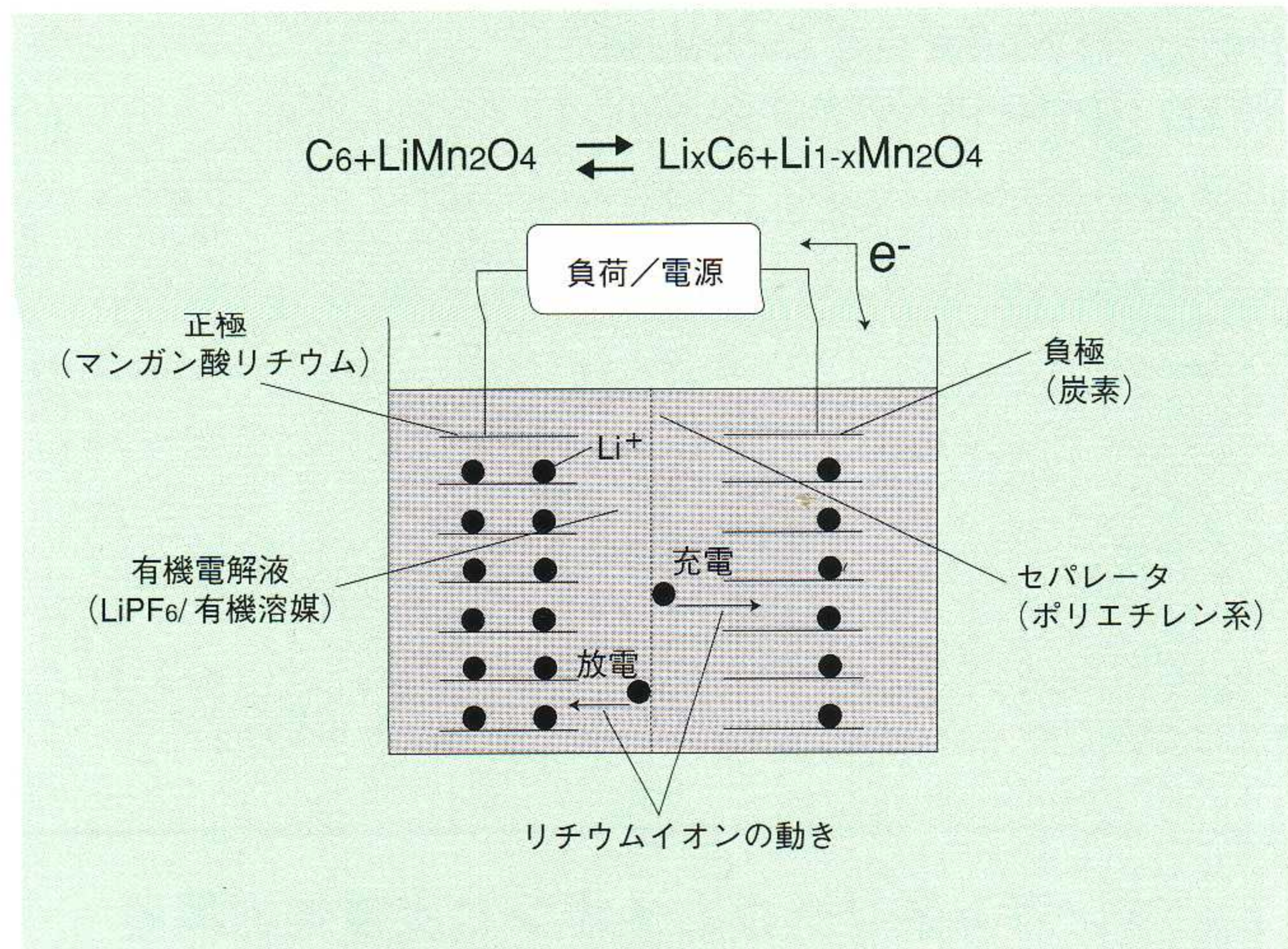


図1 リチウムイオン電池の充放電概念図
Fig.1 Charge/discharge Scheme for Lithium Ion Batteries.

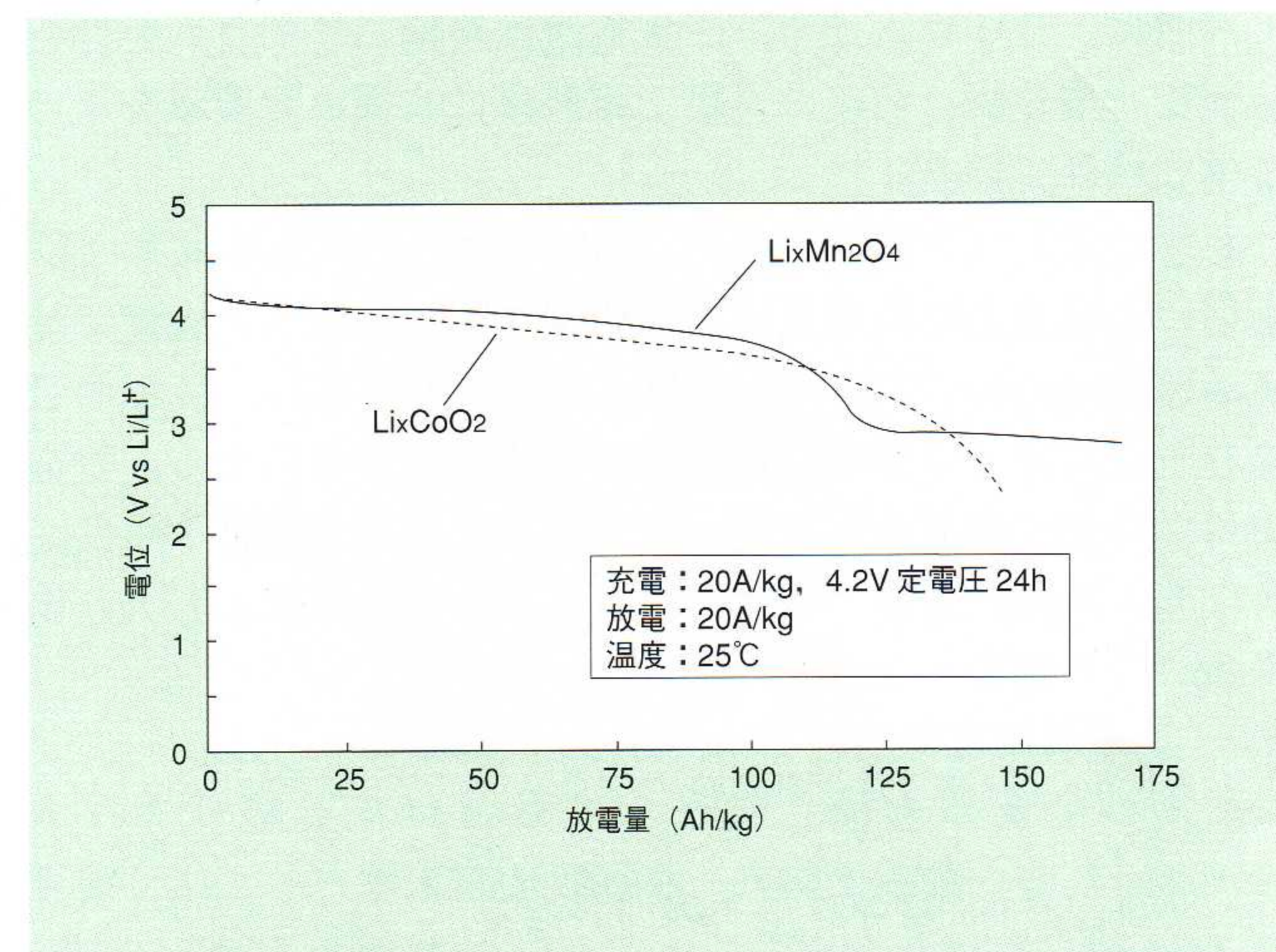


図2 正極材料と放電曲線
Fig.2 Discharge Curves for Cathode Active Materials.

を示す。LiMn₂O₄は放電するに従って、格子体積が増加し、放電終止の状態では充電時の約5.5%の増加となる。この体積変化が充放電サイクルによる劣化を引き起こすと考えられる。そこで、体積変化を小さくし、かつ、結晶構造の安定化を図って改質を行った。改質はLiMn₂O₄のMnの一部をMn以外の元素で置き換える方法をとった。具体的にはCr, Al, Co, Li⁵⁾等である。また、焼成条件等も種々検討し、最適化を図った。

3.2 非晶質炭素負極の改善

負極材料には車両用としての制御のしやすさから、充放電曲線がなだらかに変化する非晶質炭素を採用した。非晶質炭素を負極とした電池のサイクル劣化後の解体調査の結果から、負極の劣化が大きいことがわかった。原因は負極の導電ネットワークの崩壊と考えられる。対策として負極の導電材など、合剤組成の最適化をおこなった。

上記のような正極および負極特性の改善をした電池の寿命特性を図4、図5に示す。常温、高温とも大幅に改善され、コバルト系リチウムイオン電池とほぼ同等な寿命特性を得ることができた。

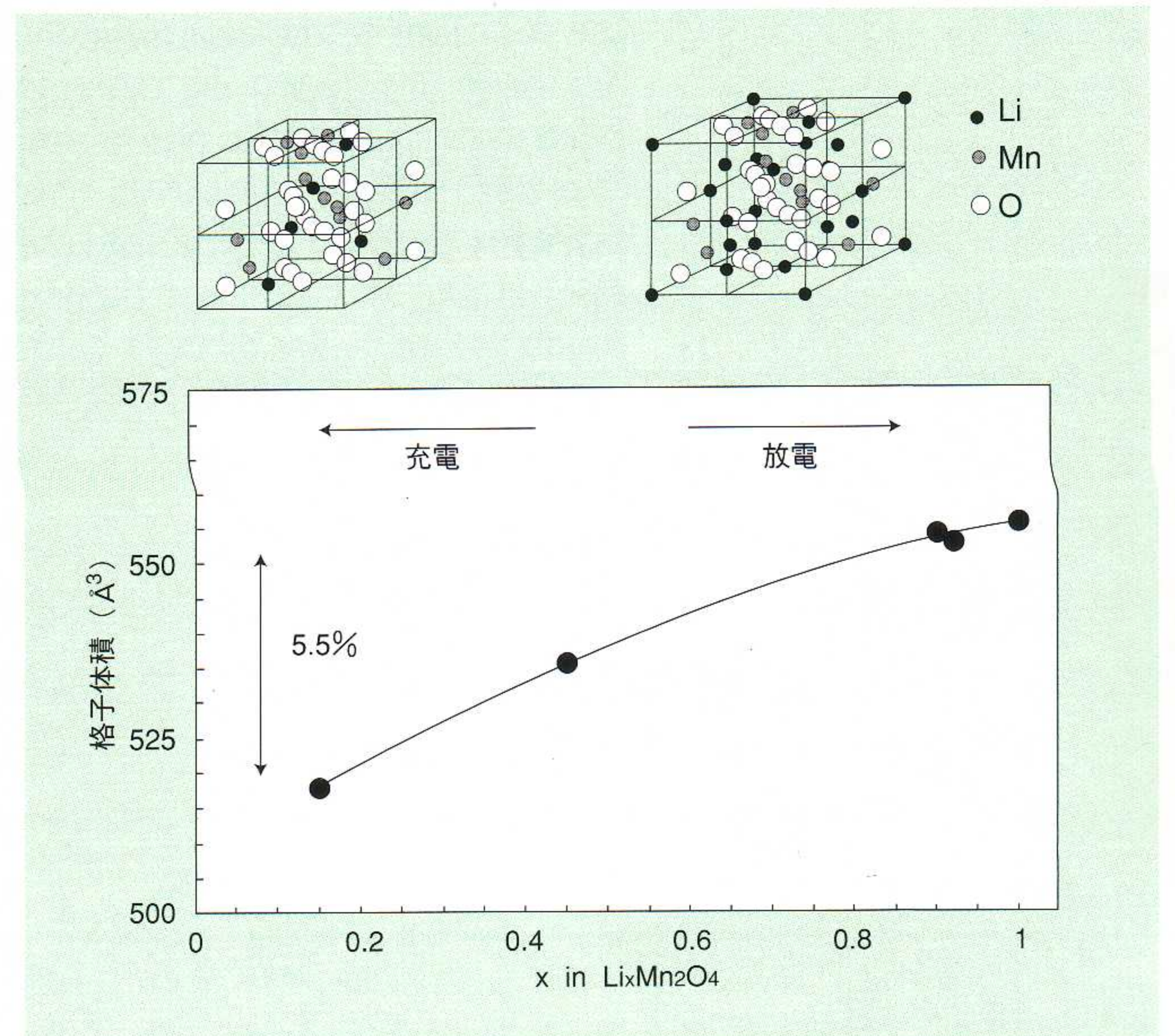


図3 マンガン酸リチウムの充放電による体積変化
Fig.3 Volume Variation of Lithium Manganate Oxide by Charge/discharge.

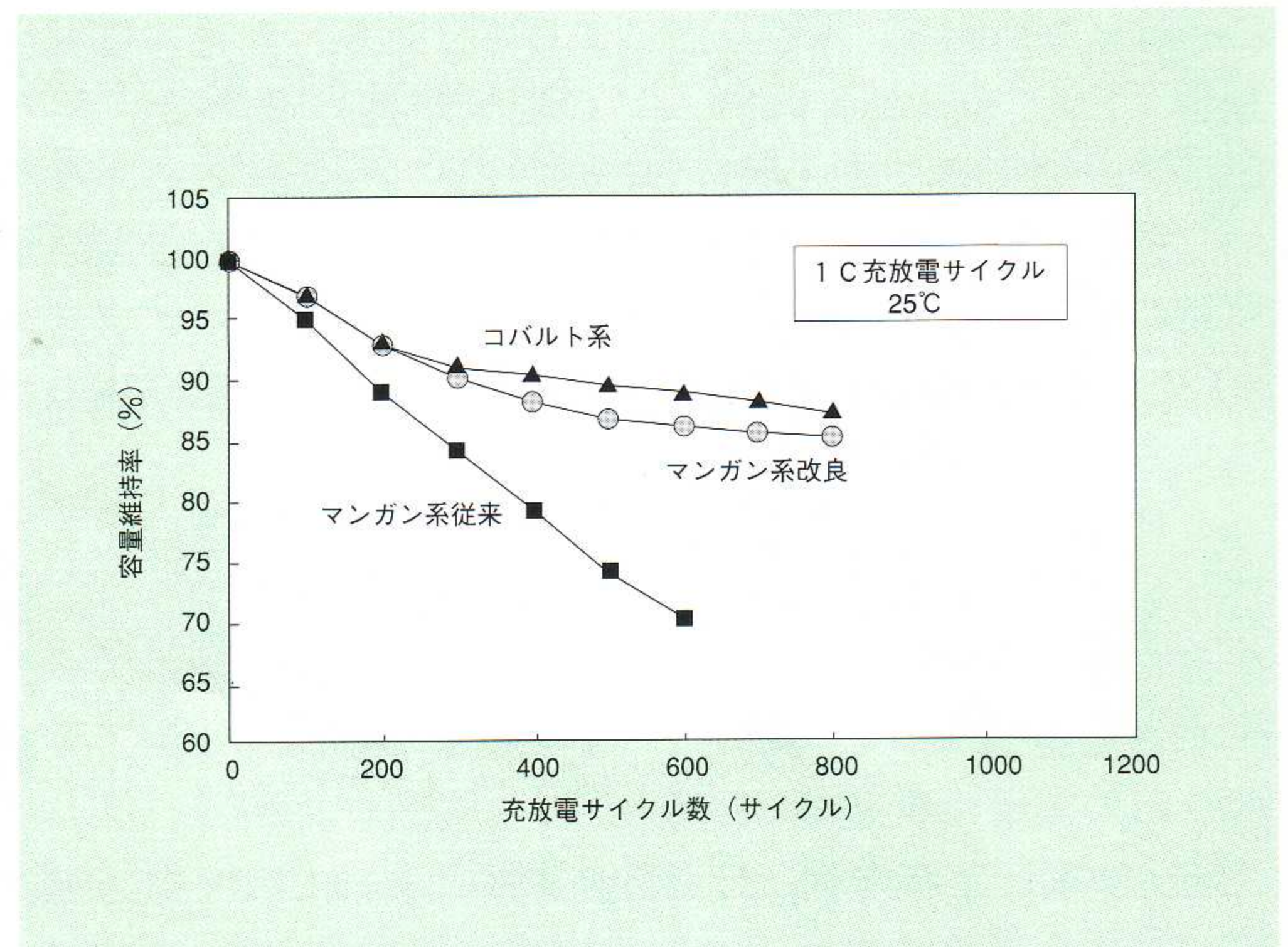


図4 25°C寿命特性
Fig.4 Charge/discharge Cycle Life Test at 25°C.

[4] PEV用マンガン系リチウムイオン電池

当社で開発したPEV用マンガン系リチウムイオン電池のセルおよびモジュールを図6に示す。

この電池は日産自動車株のPEV“ハイパーミニ”に採用されている。ハイパーミニにはこのモジュールを4個搭載する。

4.1 電池構成

電池は前述の改質 LiMn_2O_4 を正極に、非晶質炭素を負極に用いている。セパレータはポリエチレン微孔膜を採用し、電解液にはリチウム塩を炭酸エステルに溶解したものをを用いた。PEVに搭載するモジュールでは円筒形電池8本が4列2段配置で直列に接続されており、過充電防止、過放電防止、容量調整等の機能をもつセルコントローラ基板と一体となって構成される。

表1にセルおよびモジュールの基本仕様を示す。モジュールのエネルギー密度は 93Wh/kg 、出力密度は 350W/kg (DOD85%)となり、従来の電池はもちろんのこと、コバル

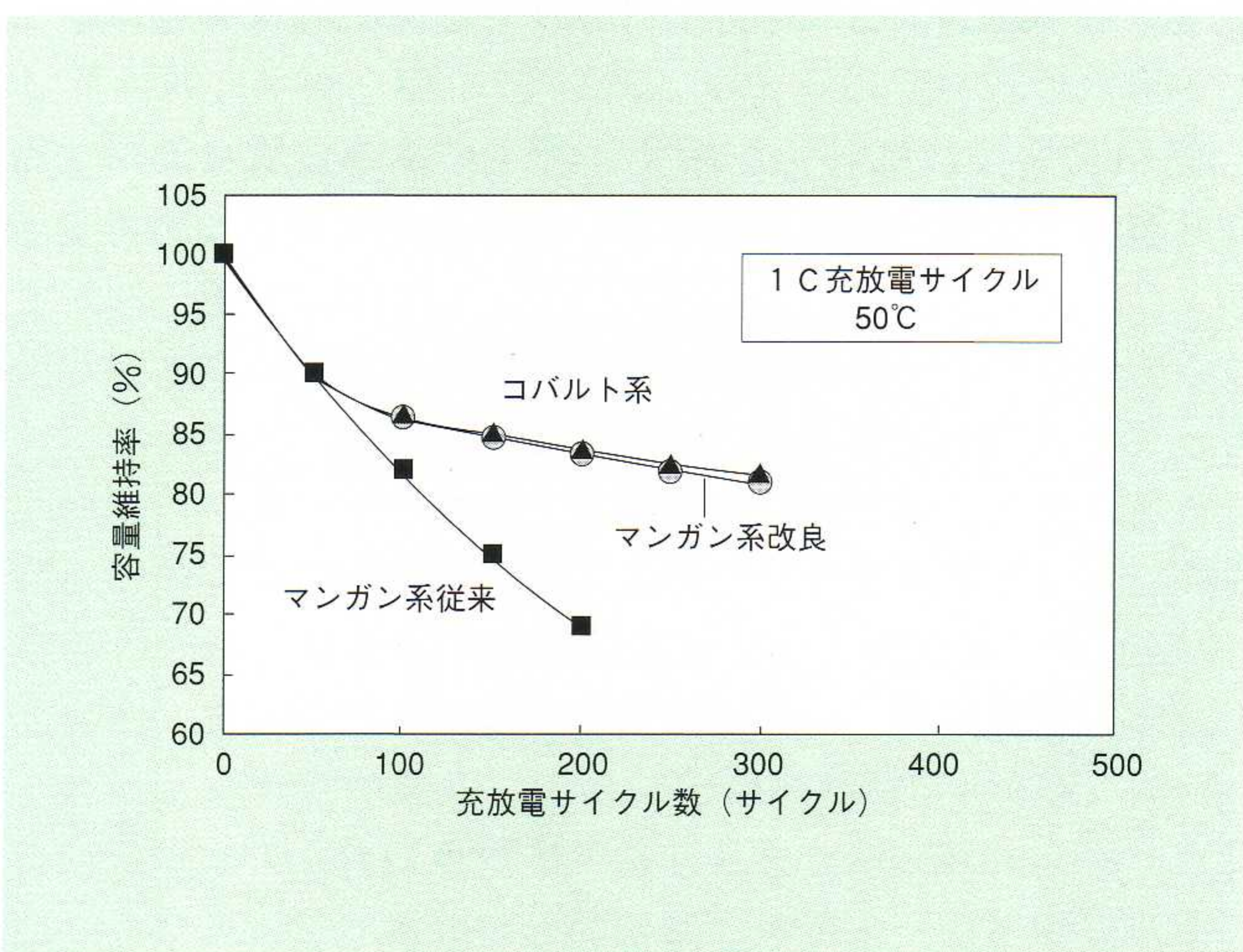


図5 50°C寿命特性
Fig.5 Charge/discharge Cycle Life Test at 50°C.

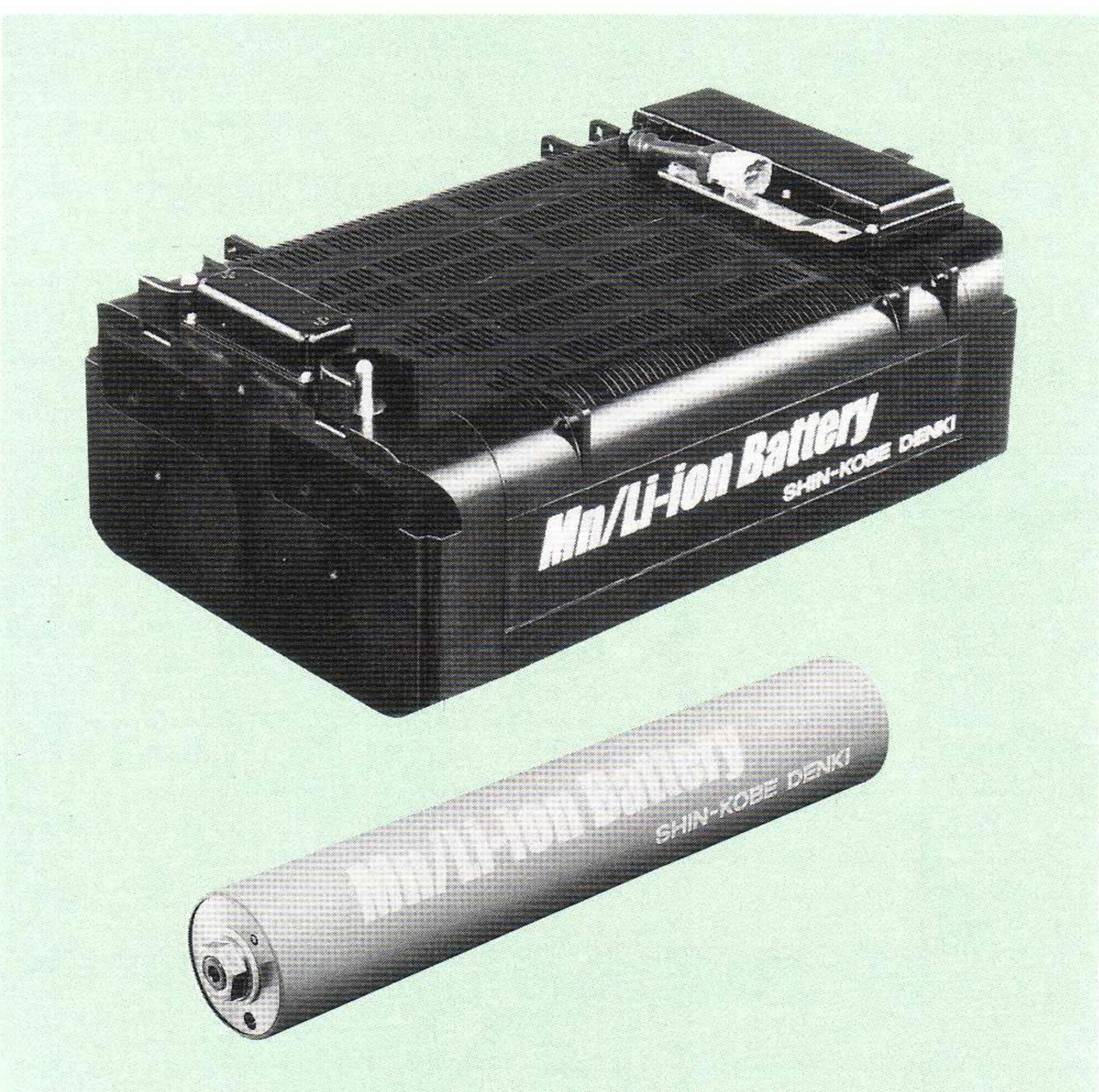


図6 PEV用マンガン系リチウムイオン電池
Fig.6 Manganese Type Lithium Ion Batteries for PEV.

ト系リチウムイオン電池と比べても十分に対抗できる電池となっている⁶⁾。

4.2 電池特性

図7にモジュールの充放電特性を示す。負極に非晶質炭素を用いているため、充放電電圧は充放電深度とともになだらかに変化し、電池の充放電状態を把握しやすく、PEVとしての制御が容易である。充電電圧はマンガン系の特性を生かし、セル当たり、 4.2V 定電圧充電を標準としている。図8に出

表1 PEV用マンガン系リチウムイオン電池仕様

Table 1 Specification of Manganese Type Lithium Ion Battery Module for PEV.

項目		セル	モジュール
外形寸法	mm	$\phi 67 \times 410$	$290 \times 440 \times 186$
質量	kg	3.2	29.3
公称電圧	V	3.8	30
容量	Ah	90	90
エネルギー密度	Wh/kg	107	93
エネルギー密度	Wh/dm ³	237	114
出力密度-DOD85%	W/kg	470	350
冷却方式		—	空冷(内部通風)

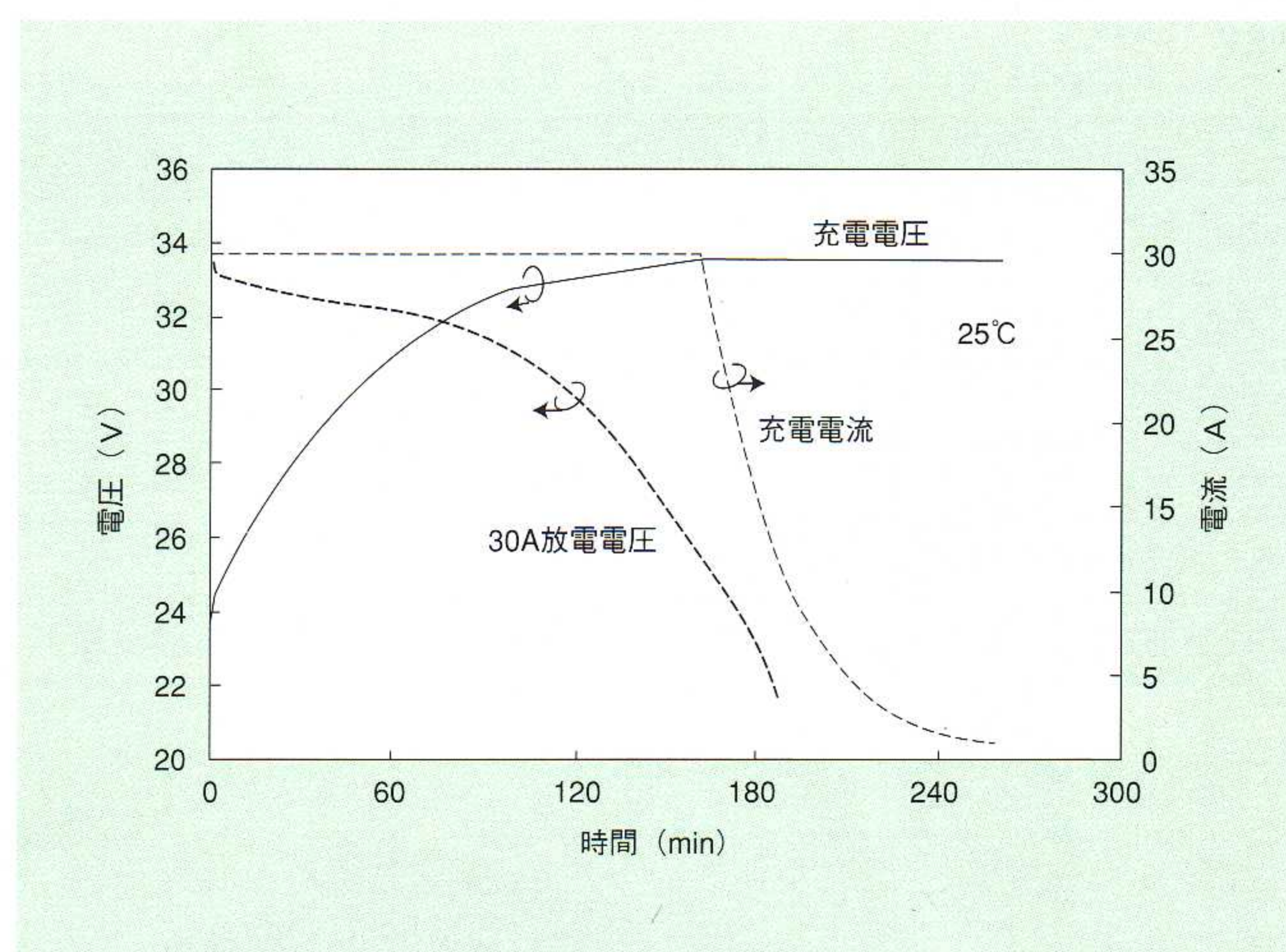


図7 PEV用モジュールの充放電特性
Fig.7 Charge/discharge Characteristic for Battery Module for PEV.

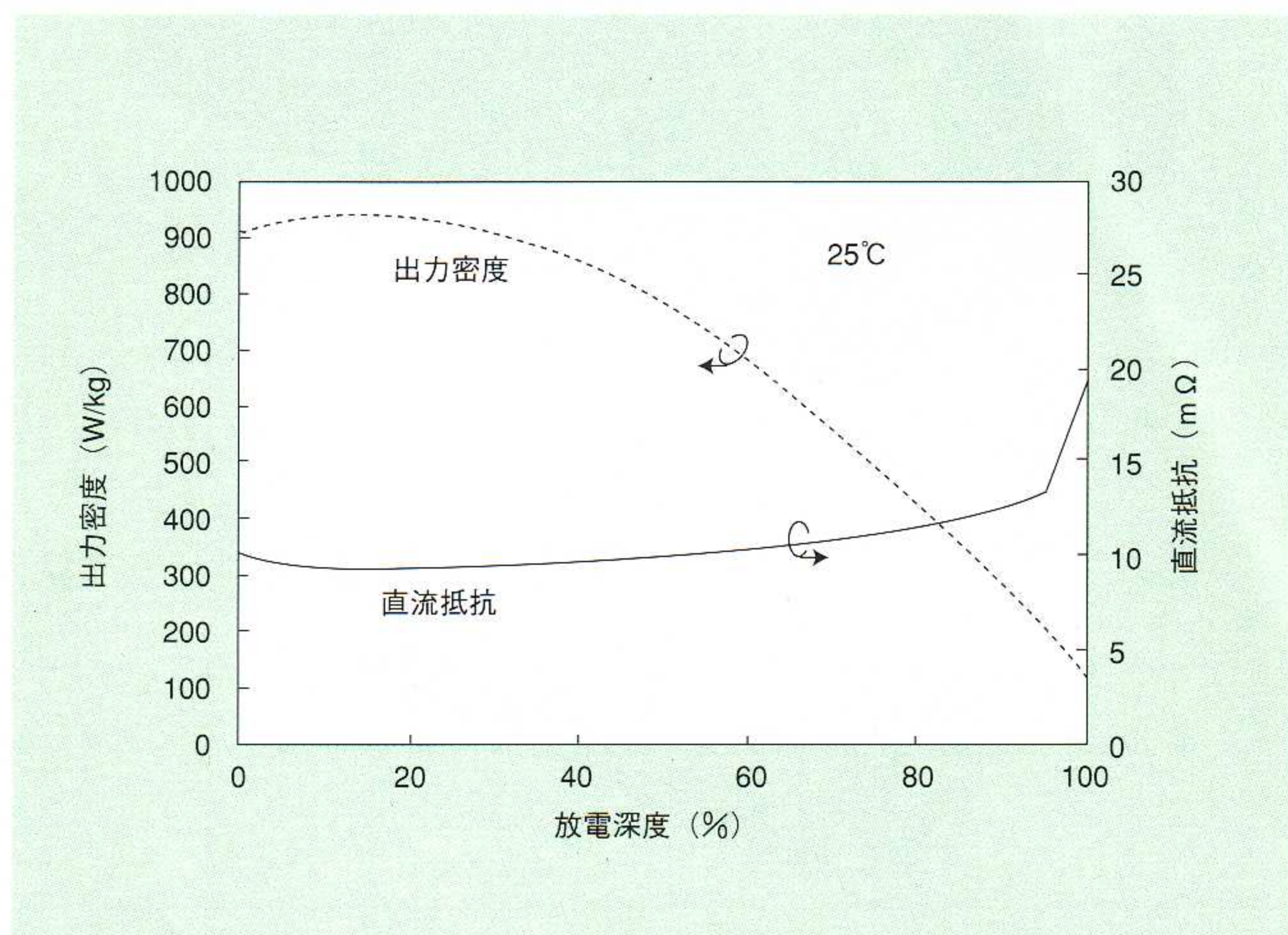


図8 PEV用モジュールの出力特性
Fig.8 Power Characteristic for Battery Module for PEV.

力特性を示す。出力は放電深度に依存して大きく変化するものの、放電深度85%においても350W/kgの出力を示しており、広い放電深度範囲で車両走行に十分な出力が可能である。このことから、本マンガン系リチウムイオン電池はPEV用電源として適したものといえる。

[5] HEV用マンガン系リチウムイオン電池

最近、エンジンとモータを併せ持つハイブリッドEV (HEV) が注目を集めている。HEVは充電の必要がなく、充電スタンドなどのインフラ整備を必要としない。また、ユーザーはガソリン車同等の感覚で使用でき、かつ燃費が向上することから、今後の普及が期待される。

HEVに求められる電池特性は高い入出力性能である。エンジンとモータを併用するため、電池の体積、重量に制約が大きく、小型軽量で高出力かつ、急速な回生電流を受け入れる高入力の電池が望まれる。当社はマンガン系リチウムイオン電池の高い入出力特性を生かし、小型軽量、高出力のHEV用電池を開発した。

図9に開発したHEV用マンガン系リチウムイオン電池の

表2 HEV用マンガン系リチウムイオン電池仕様

Table 2 Specifications of Manganese Type Lithium Ion Battery Module for HEV.

項目		セル	モジュール
外形寸法	mm	φ40×108	541×260×160
質量	kg	0.3	20.2
公称電圧	V	3.6	173
容量	Ah	3.6	3.6
出力密度-DOD50%	W/kg	2000	1350
冷却方式		—	空冷(内部通風)

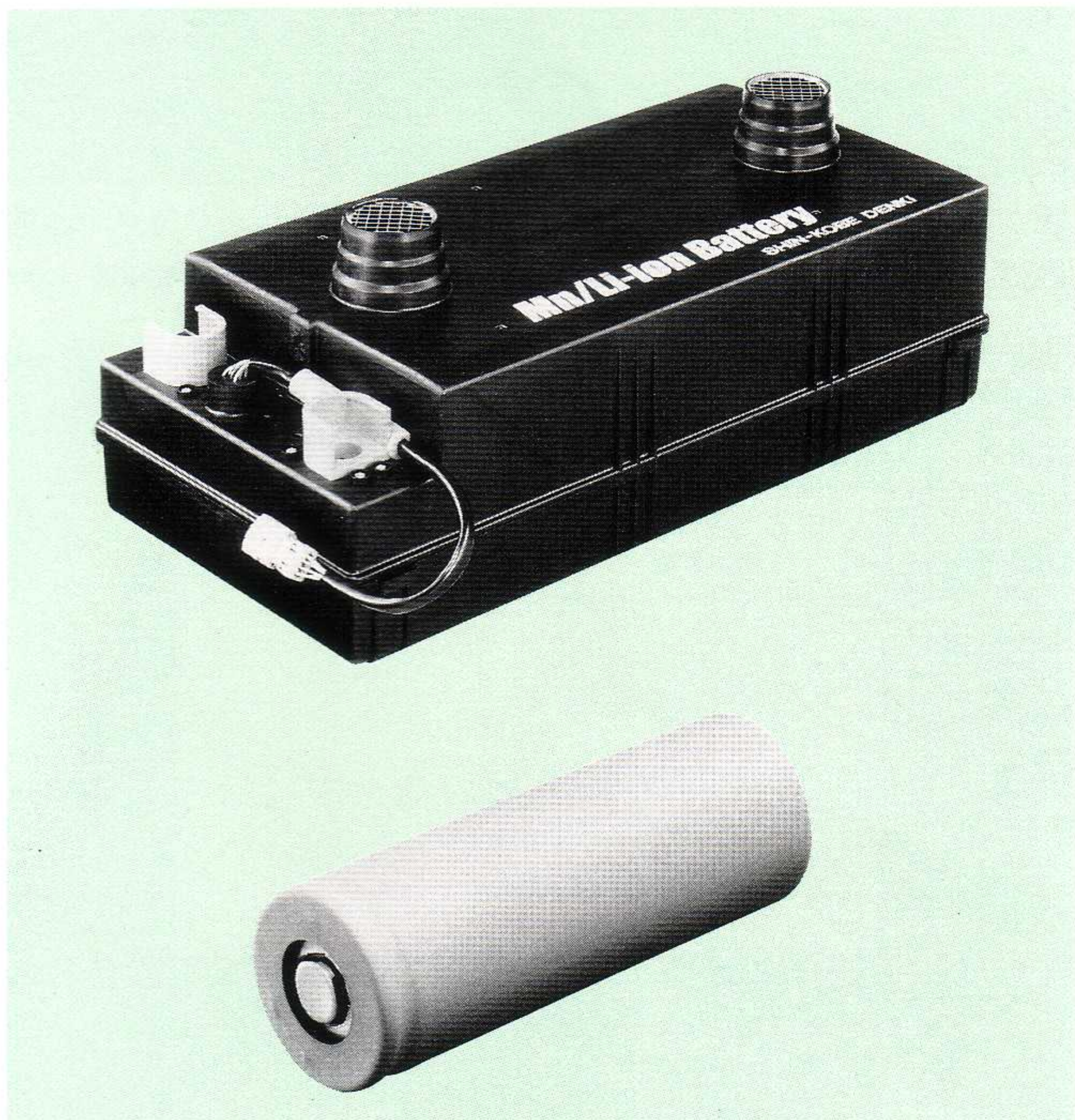


図9 HEV用マンガン系リチウムイオン電池
Fig.9 Manganese Type Lithium Ion Batteries for HEV.

セルとモジュールを示す。本モジュールは日産自動車(株)のHEV“ティーノハイブリッド”に採用されている。

5.1 電池構成

高出力を実現するためには充放電中の反応抵抗と集電抵抗などのオーミック抵抗を下げるのが課題となる。前者については正負極の厚みを薄くすること、活物質の表面積を大きくすること、正負極中の導電材を最適化し導電ネットワークを強固にすること等、活物質表面の電流密度を低減させることで対応した。後者については、溶接方法、蓋構造の改善により、低抵抗化を図った。電池活物質としてPEV用電池と同じく正極に改質LiMn₂O₄を、負極に非晶質炭素を用いた。モジュールはセル48本を直列に接続して構成されている。セルコントローラはモジュール内部に収納する方式とした。

表2にセルおよびモジュールの基本仕様を示す。モジュールの出力密度は1350W/kg (DOD50%)を実現している。

5.2 電池特性

図10にモジュールの充放電特性を示す。充電電圧はPEV用電池とは異なり、セル当たり、4.1V定電圧充電を標準としている。

図11に各率放電特性を示す。25°Cの高率放電においても1C放電の72%の容量が得られ、高率放電に優れた特性を示

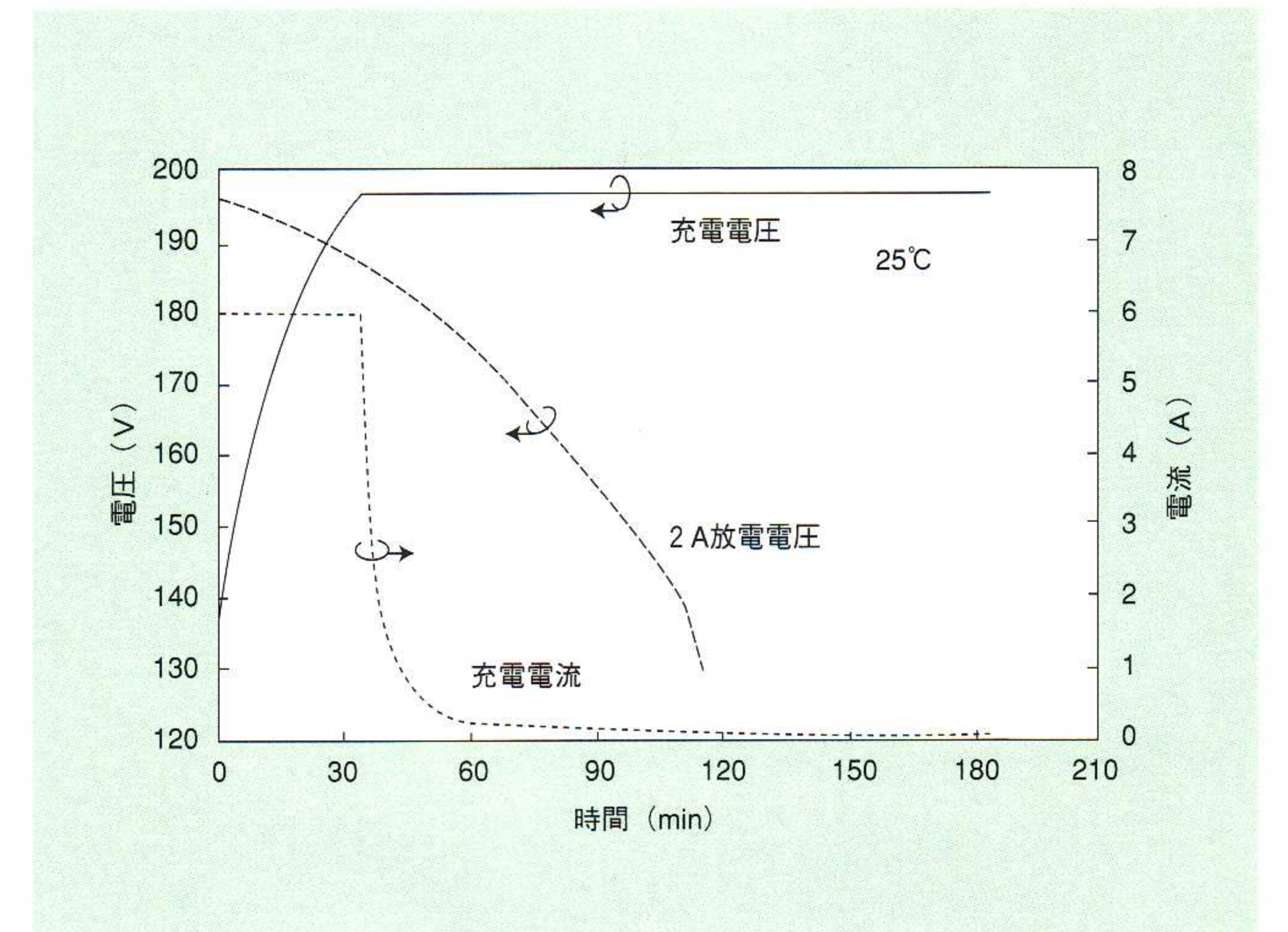


図10 HEV用モジュールの充放電特性
Fig.10 Charge/discharge Characteristic for Battery Module for HEV.

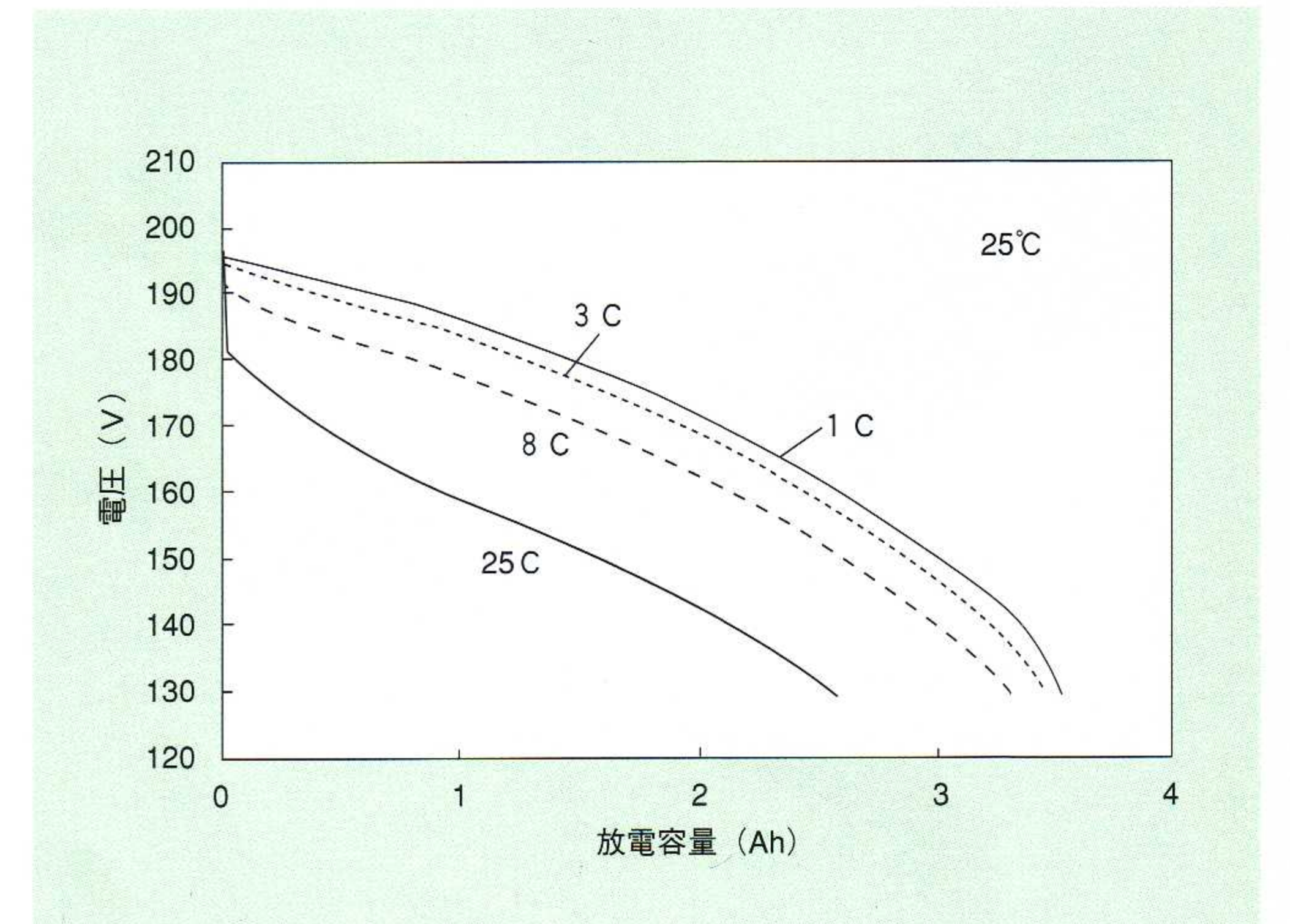


図11 HEV用モジュールの各率放電特性
Fig.11 Discharge Rate Characteristic for Battery Module for HEV.

している。図12に放電深度に対する入出力特性を示す。この特性は充放電電流－電圧特性の5秒目電圧から求めたものであり、HEVの車両性能を支配する最も重要な特性である。放電深度に対して出力が高いレベルを維持できればできるほど、加速、アシストできる時間を長くでき、燃費が向上する。また、放電深度に対して入力が高いレベルを維持できればできるほど、回生電力を有効に蓄積することができ、エネルギーの有効利用になる。すなわち車両で必要な入出力に対し、放電深度の広い範囲で電池が使用できることが望まれる。本開発電池は、図12からわかるように下限入出力に対し、放電深度範囲が広く、HEV用電池として適した電池であると言える。

〔6〕EV用電池の開発動向

電池技術の進歩により、EV用電池としてリチウムイオン電池の他に、ニッケル水素電池が新たに加わり、従来から用いられてきた鉛蓄電池と合せて、利用できる電池の種類が増えてきた。今後、EVが多様化してくるにつれ電池の棲み分けが起こってくるものと思われる。

ここで、マンガン系リチウムイオン電池の特徴を他電池と比較して表3に示す。

エネルギー密度、出力密度ともリチウムイオン電池が優れている。EVの場合、電池を搭載して移動しなければならないため、エネルギー密度と出力密度が優れるリチウムイオン電池は最適な電池と言える。また、リチウムイオン電池は電解液の分解、吸収などの副反応がなく、充放電効率が高い。さらに、充放電による温度変化が小さく、温度管理を簡略化することが可能である。このことは車両設計上有利であり、車両の低コスト化にも寄与することとなる。特に、マンガン系リチウムイオン電池はその材料の性質上、温度変化が小さく有利である。温度に対する容量、出力特性の変化もリチウムイオン電池は小さく、自然な運転感覚を持つ車を提供できる。また、リチウムイオン電池はセル電圧が高く、搭載する電池の本数を減らすことができるため、組電池の信頼性確保に著しく有利である。以上から電気自動車用電池としてリチウムイオン電池が最も優れていると言える。マンガン系リチウムイオン電池は基本的にマンガン、リチウム、カーボンで

構成されており、コスト的にも資源の面でも将来EV用電池として主流になる電池と言える。

〔7〕結 言

電気自動車用電池としてマンガン系リチウムイオン電池を開発した。

- (1) 寿命特性の改善として正極LiMn₂O₄の改質、負極構造の強化を図り、コバルト系リチウムイオン電池同等の寿命特性を得た。
- (2) PEV用マンガン系リチウムイオン電池として、エネルギー密度93Wh/kg、出力密度350W/kg（放電深度85%）のモジュールを開発した。このモジュールは日産自動車(株)“ハイパーミニ”に採用された。
- (3) HEV用マンガン系リチウムイオン電池として、出力密度1350W/kg（放電深度50%）の高出力型モジュールを開発した。このモジュールは日産自動車(株)“ティーノハイブリッド”に採用された。

今後さらにより使いやすい高性能な電池を開発し、電気自動車の普及と環境問題の解決に寄与していきたい。

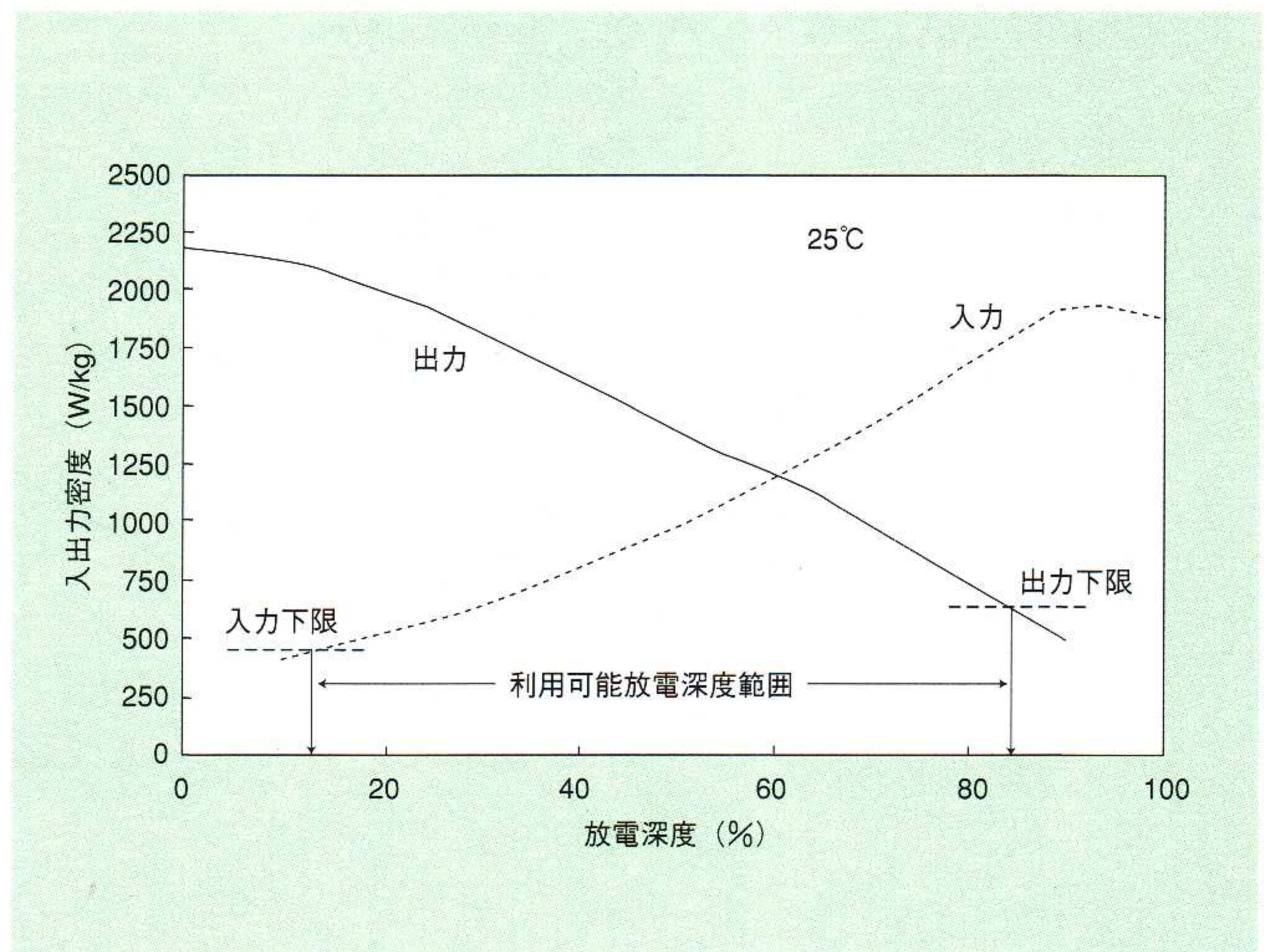


図12 HEV用モジュールの入出力特性
Fig.12 Power Characteristic for Battery Module for HEV.

表3 EV用電池比較表

Table 3 Comparison with Various Batteries for EV.

項目		マンガン系リチウムイオン	コバルト系リチウムイオン	Ni-MH	鉛蓄電池
セル電圧	V	3.8	3.6	1.2	2.0
エネルギー密度	Wh/kg	93	100	70	35
出力密度	W/kg	350	300	200	200
充放電効率	%	90<	90<	65~	65~
耐久性		△	△	○	×
高温、低温特性		○	○	△	△
熱管理容易性		◎	○	△	△
制御性		○	○	△	○
資源量		○	△	△	○
コスト		△	×	△	◎

〔8〕謝 辞

本開発は(株)日立製作所，日産自動車(株)との共同開発に基づくものであり，(株)日立製作所 日立研究所，日産自動車(株)次世代パワートレイン開発グループの関係者各位に謝意を表します。

通産省工業技術院のニューサンシャイン計画の「分散型電池電力貯蔵技術開発」の一部として新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）よりの委託を受けて行われた研究開発の成果の一部が本研究に利用されている。記して謝意を表します。

〔参考文献〕

- 1) “自動車産業が巻き起こす グリーン革命”，日経エコロジー，創刊号，p.20 (1999) .
- 2) 竹下秀夫 他：“ハイブリッド車，2003年の販売数が10万台強に”，日経エレクトロニクス，741，p.129 (1999) .
- 3) 生駒宗久：“EV & HEV用ニッケル水素蓄電池の開発”，エネルギー・資源，19，p.35 (1998) .
- 4) 古賀靖信 他：“EV用リチウムイオン2次電池”，エネルギー・資源，19，p.46 (1998) .
- 5) 葛西昌弘 他：“スピネル型Li-Mn-O正極材料の充放電特性と結晶構造”，第39回電池討論会予稿集，p.227 (1998) .
- 6) 古賀靖信 他：“電気自動車用リチウムイオン二次電池”，電気化学および工業物理化学，65，p.101 (1997) .

〔執筆者紹介〕



弘中 健介
1980年入社
埼玉工場 EVリチウム電池部 所属
現在，リチウム電池の開発に従事



相羽 恒美
1986年入社
埼玉工場 EVリチウム電池部 所属
現在，リチウム電池の開発に従事



甲斐 剛
1978年入社
埼玉工場 EVリチウム電池部 所属
現在，リチウム電池の開発に従事



松村 敏之
1977年入社
埼玉工場 EVリチウム電池部 所属
現在，リチウム電池の開発に従事



小関 満
1976年入社
埼玉工場 EVリチウム電池部 所属
現在，リチウム電池の開発に従事



堀場 達雄
1974年入社
埼玉工場 EVリチウム電池部 所属
現在，リチウム電池の開発に従事



村中 廉
1979年入社
(株)日立製作所日立研究所 エネルギー素子研究部 所属
現在，リチウム電池及び固体高分子燃料電池の開発に従事