

近年、地球環境保全の観点から車両の電動化が加速しており、車載用二次電池として高エネルギー密度のリチウムイオン電池が採用されている。電気自動車(EV)の課題である航続距離の長距離化を実現するため、電池のさらなる高容量化、高エネルギー密度化が要求されている。電極設計の観点では、高容量、高電圧となる活物質の使用、合材層の活物質比率の増加、合材層の厚塗りと高密度化などにより電池の高エネルギー密度化が図られている。加えて、電池パックの部品点数低減による軽量化の観点から、電池セルの大型化も進められており、100Ahを超える大容量セルが実用化されつつある。

本稿では、当社が注力するEV設計支援のための評価技術として、EV向けの高容量電極、大型電池セルの試作技術、および大型電池セルの劣化評価、充放電時の電極の膨張ともなう電池セルの変形可視化、圧力変化計測などの非破壊評価手法について紹介する。



技術本部 EV・電池プロジェクト室  
はやし よしき  
林 良樹



技術本部 EV・電池プロジェクト室  
つばた たかゆき  
坪田 隆之

## E-1 EV向け高容量電極の試作技術

リチウムイオン電池の正極材料である層状化合物LiCoO<sub>2</sub>はモバイル機器に広く使用されてきたが、希少金属であるCoの低減の観点から、Li(Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub>(NCM111)やLi(Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>)O<sub>2</sub>(NCA)が開発されてきた<sup>1-3)</sup>。NCM111における充放電において優先的に起こる酸化還元反応はNi<sup>2+</sup>/Ni<sup>4+</sup>であることから、さらなる高エネルギー密度化のためにNiの比率を高めたLi(Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>)O<sub>2</sub>(NCM523)、Li(Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>)O<sub>2</sub>(NCM622)、Li(Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>)O<sub>2</sub>(NCM811)の適用検討が進められている<sup>4,5)</sup>。一方、負極材料としてはグラファイトが主にもちいられているが、高エネルギー密度化のために、グラファイトよりも理論容量の大きいSi、SiOといった合金系負極の開発と実用化が進められている<sup>6,7)</sup>。当社ではこれらを標準材料として保有しており、ドライルームに設置された各種混練機により適切にスラリー

化し、連続精密塗工機により所定の目付量にて塗工した後、乾燥炉にて乾燥、ロールプレスにより密度調整を行うことで、Si系負極を始めとするさまざまな電極を試作できる。試作工程の例を第1図に、当社標準材料をもちいた電極の放電曲線を第2図に示す。

特にEV向け電池の場合には薄膜旋回型高速ミキサー(フィルミックス:プライミクス社製)をもちいた連続混練処理により、分散性の高い大容量のスラリーを一括処理にて作製する。さらに電極巻回機により円筒電池の円筒型巻回電極、角型電池用の扁平巻回電極の試作が可能である。これら電池試作設備はドライルーム内に設置されており、低露点環境下にて安定した品質で、ご要望に応じた設計の電極を試作している。また、熱電対などのセンサーを電池内部に仕込む特殊電池試作にも対応している。

第1図 電極試作工程



スラリー作製

塗工・乾燥

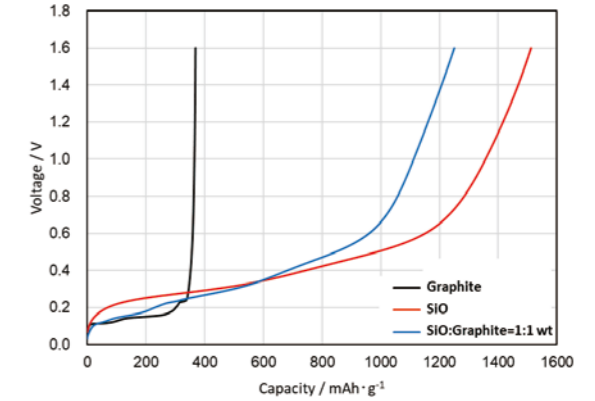
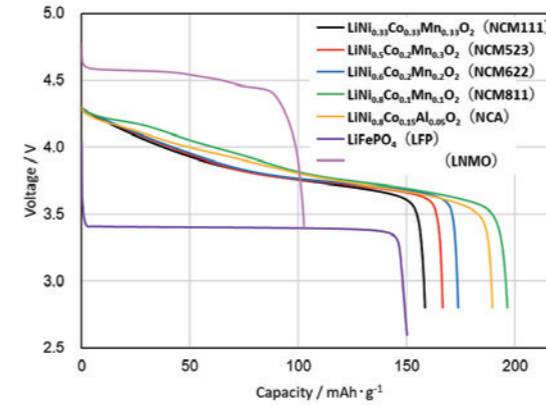
密度調整(プレス)

## E-2 EV向け大型電池セルの試作技術

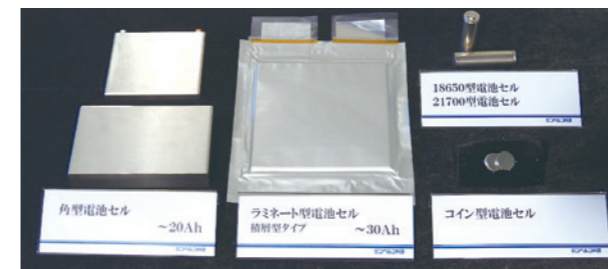
当社ではコインセルなどのラボ用小型電池から、第3図に示す実機形状のテスト用電池の試作が可能である。サイズや形状を比較的自由に設計できる積層型ラミネート型電池をはじめ、円筒型の18650型電池、21700型電池、角型電池など巻回型電池の作製にも対応している(第4図)。NCA正極とグラファイト負極をもち

いた20Ah級角型電池セルの充放電容量を第5図に示す。NCM111正極とグラファイト負極をもちいた30Ahラミネート電池セルの放電レート特性を第6図に示す。5Cレートでの放電においても、28.6Ah(容量維持率95.7%)と良好な出力特性を示している。

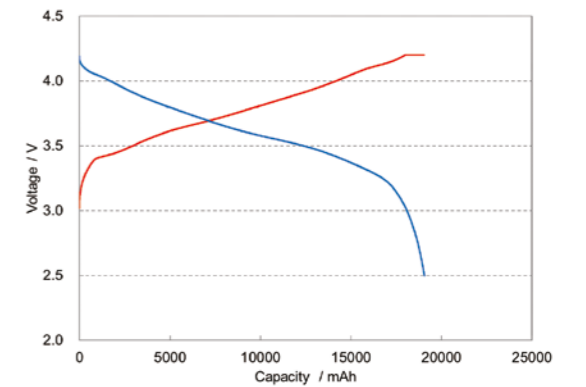
第2図 当社標準活物質の放電曲線



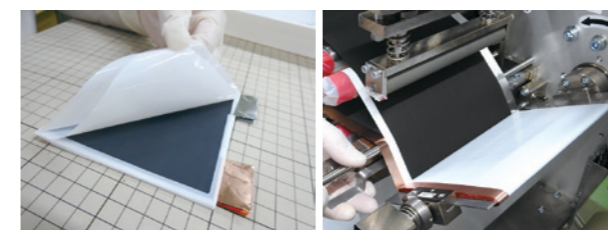
第3図 当社の試作電池



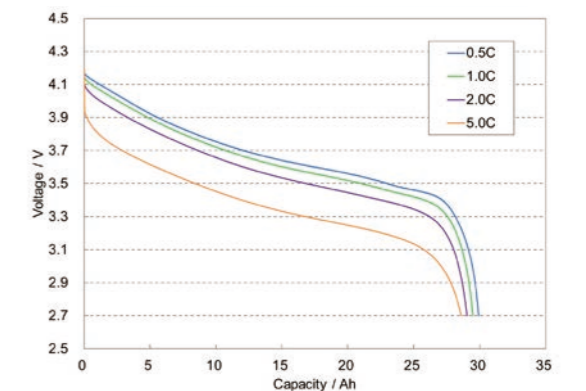
第5図 20Ah角型電池セルの充放電容量



第4図 積層電極(左)、巻回電極(右)



第6図 30Ah積層ラミネート電池の放電特性

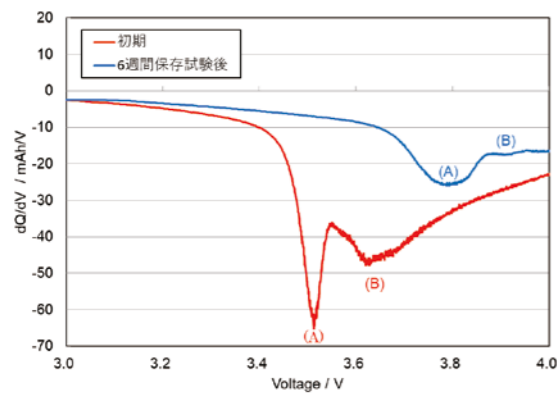


### E-3 充放電曲線解析による非破壊劣化状態解析技術

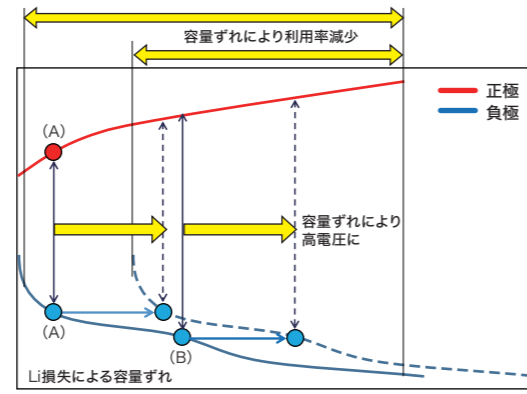
リチウムイオン電池の高温保存における容量低下の原因の1つとして、正極と負極の充放電域のずれ(容量ずれ)があり、この主要因は負極上の被膜にリチウムイオンが捕われ不活性化するためと考えられる<sup>8)</sup>。当社では解体調査による単極容量や反応抵抗などの電気化学評価に加え、被膜の構造解析(大気非開放XPS+TOF-SIMS)や活物質の結晶構造変化(Cs-STEM)を複合した詳細な解析が可能であるが、非破壊での状態解析も必要とされている。ここでは非破壊劣化状態解析の一例として、充放電時の容量を電圧で微分したdQ/dV曲線より、充放電中の活物質の相転移点に対応するピークを得ることで、劣化解析した事例を紹介する。正極活物質にNCM111、負極活物質にグラファイトを使用し試作したラミネート型電池について、SOC100%(State of charge :

充電状態)に調整後、70°C環境にて6週間保持する保存試験を実施した。保存試験前後のdQ/dV曲線解析の結果を第7図に示す。当社保有の単極充放電データベースより、負極のステージ4構造に由来するピーク(A)、正極および負極のステージ3構造に由来するピーク(B)を同定した。一方、保存試験後では電池容量は初期に比べて49%と大きく低下したが、ピーク(A)とピーク(B)は高電圧側へシフトした。第8図に示すように正極と負極の使用範囲にずれが生じたため、正極の利用範囲がピーク(B)を含まない領域となっている。そのため、保存試験後のピーク(A)は負極のステージ4構造であり、ピーク(B)は負極のステージ3構造に由来となった。このように劣化電池のdQ/dV曲線解析により非破壊にて正極、負極の容量ずれを捉えることができる。

第7図 保存試験(SOC100%-70°C)前後のdQ/dV解析



第8図 容量ずれのメカニズム



### E-4 充放電時の電池セルの膨張収縮可視化技術、反力計測技術

リチウムイオン電池は充放電にともない膨張・収縮を繰り返すことが知られている。理論容量の大きいSi、SiOなどの合金負極活物質を使用する場合、Li吸蔵時の体積膨張が最大4倍と大きいことから、高容量となるEV電池セルにおいてはその膨張収縮もますます顕著となる。車両搭載時にはモジュール化して電池パックフレームに固定されるが、エンドプレートやバインドバーなどの拘束部材に対して加圧、減圧が生じるため、使用中の安定的な固定や拘束部材の耐久性を考慮した電池パックの安全設計のために、充放電中の電池セルの膨張収縮の挙動を把握することは、筐体設計において重要な観点である。

#### 4.1 電池セルの膨張収縮可視化技術

電池セルの変形挙動は3D画像相関法により可視化する。3D画像相関法とは、サンプルに白と黒のランダムパターンを塗布し、変形にともなうパターンの移動を2台のカメラで撮影して画像処

理を行うことで、3次元的な変位を可視化する手法である。

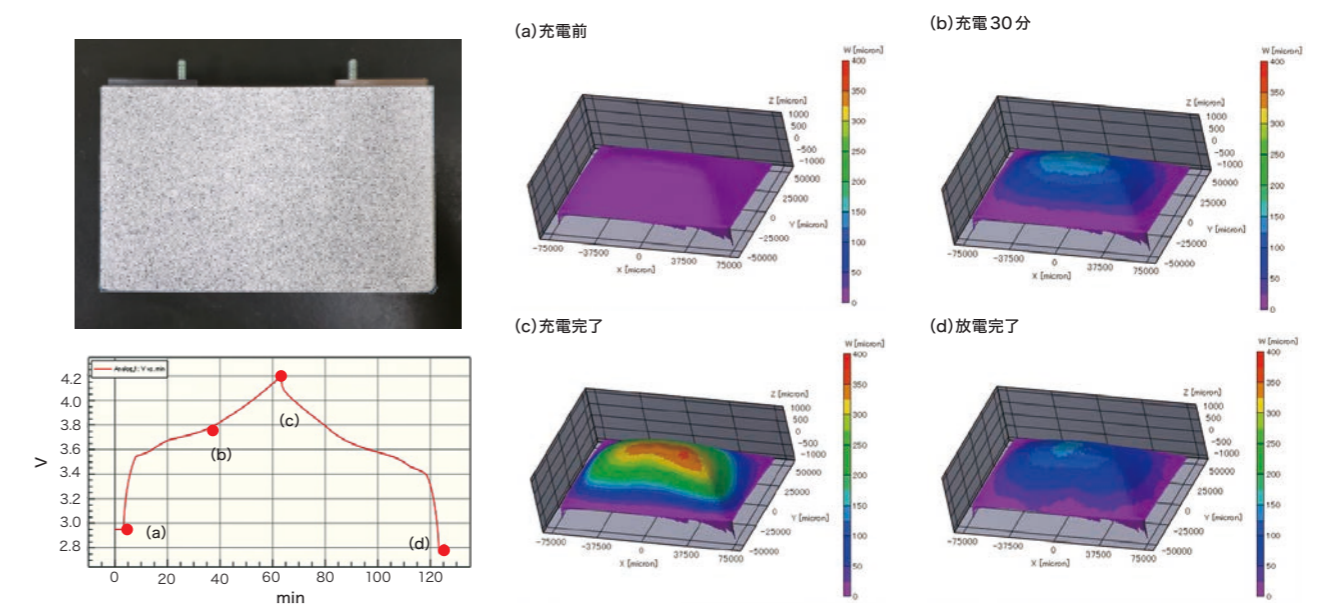
第9図に3D画像相関法より捉えた、充放電中の角型電池セルの変形挙動を示す。充電にともない電池セルの中央付近が膨張し、放電では収縮して充電前の形状に戻っていく様子が可視化されている。

#### 4.2 電池セルの反力計測技術

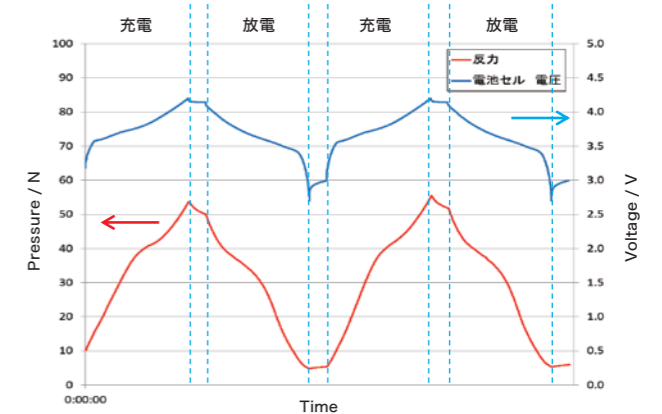
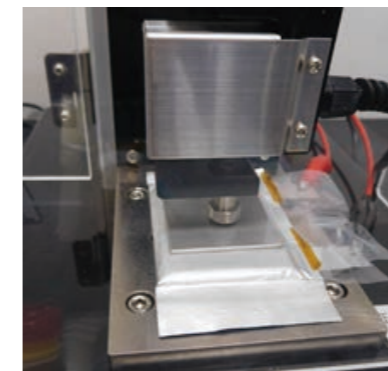
車両搭載時には、電池セルはエンドプレートなどで拘束されるが、充放電にともない圧力変化(反力)が生じる。拘束下でのラミネート型電池セルの圧力変化計測事例を第10図に示す。充電にともない徐々に圧力が高く強くなり、放電では圧力が低下する様子を明確に捉えている。

このように3D画像相関法による電池セルの変形挙動と圧力変化を電池パック設計にフィードバックすることで、電池パックの安全設計が可能となる。

第9図 3Dデジタル画像相関法による電池セルの変形可視化



第10図 充放電における電池セルの反力計測



EV向けの大容量電極試作技術、電池セル試作技術を紹介した。これらの電池をもちいて電池モジュールの試作も可能である。さらにEV向けにはBMS(Battery management system)を搭載した電池モジュールの提供も行っており、熱マネジメント評価用の試験体として注目いただいている。充放電曲線解析、GITT法による非破壊電気化学評価については、EVのみならず定置型蓄電池システムの劣化診断、リユース電池の評価に寿命予測シミュレーションと併せてご活用いただきたい。充放電中の電池セルの膨張収縮の可視化、反力計測技術、別稿で紹介した発熱計測技術は、安全な電池設計と使用に関して重要な制御因子であり、実測による把握が必要である。

今後も電池試作・特性評価技術によりEVや定置型大型電源の研究開発を支援し、持続可能な社会の発展に貢献したい。

参考文献 \*1) N. Yabuuchi, et al. : J. Electrochem. Soc., 152 (7) (2005) A1434.  
 \*2) N. Yabuuchi and T. Ozuku : J. Power Sources, 146 (2005) 636.  
 \*3) C.H. Chen, et al. : J. Power Sources, 128 (2004) 278.  
 \*4) H.-J. Noh, et al. : J. Power Sources, 233 (2013) 121.  
 \*5) A. Verma, et al. : J. Electrochem. Soc., 164 (13) (2017) A3380.  
 \*6) Y. Hwa, et al. : J. Power Sources, 222 (2013) 129.  
 \*7) K. Pan, et al. : J. Power Sources, 413 (2019) 20.  
 \*8) 西内ほか : 第57回電池討論会, 3C05(2016).  
 \*9) 坪田ほか : 神戸製鋼技報 Vol.65(2015), No.2, p.92-97.  
 \*10) 山上ほか : 神戸製鋼技報 Vol.64(2015), No.2, p.99-104.