

高出力、長寿命、安全なりチウムチタン酸化物負極系二次電池の リチウム吸蔵反応と性能

Lithium Insertion and Performance of Lithium Titanium Oxide Anode for Li-Ion Batteries with High-Power, Long-life, and Safety

東芝 研究開発センター, [○]高見 則雄、稲垣 浩貴、保科 圭吾、原田 康宏

Toshiba R&D Center, [○]Norio Takami, Hiroki Inagaki, Keigo Hoshina, Yasuhiro Hara

E-mail: norio.takami@toshiba.co.jp

1. はじめに 電気自動車 (EV)、ハイブリッド車 (HEV)、アイドリングストップシステム (ISS) 車等の環境対応車向け二次電池は、高出力、急速充電、長寿命、安全性、低温性能等の車載動力源特有の高い性能が求められる。筆者らは、従来のリチウムイオン電池の炭素系負極に替わって Li 吸蔵反応に伴う体積変化がほとんど無いスピネル結晶構造のリチウムチタン酸化物 ($\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_5/3\text{O}_4$:LTO) を負極として着目し、LTO 粒子を高品質に微粒子化することで高出力、長寿命、安全な車載用二次電池を開発、実用化した^{1, 2)}。本発表では、LTO 負極の原理的特徴と改良を概説するとともに、車載用の高出力型 LTO 負極系二次電池の基本的性能・技術を紹介する。

2. Li 吸蔵反応と負極性能 LTO 粒子の Li 吸蔵反応は、図 1 に示すように高電子伝導性の岩塩構造 LTO-rock-salt 相と低電子伝導性のスピネル構造 LTO-spinel 相からなるコア・シェル構造を形成する二相共存反応となる。Li 吸蔵過程 (電池充電反応) においては、LTO 粒子表面のシェル層の厚膜化により LTO-rock-salt 相中の Li イオン拡散が支配的となる。このため LTO の高結晶性を維持して微粒子化することで急速充電性能を向上することができた (図 2)。一方、Li 放出過程 (電池放電反応) においては、粒子表面の低電子伝導性 (高抵抗) の LTO-spinel 相からなるシェル層が生成され、電池放電性能を支配するようになる。このような高抵抗なシェル層生成は、電池異常時の内部短絡電流を大幅に抑制し高い安全性を示した²⁾。したがって、LTO 粒子特有の速度論的特性に基づいて LTO の高結晶、高品質、微粒子化を行うことで高い出力性能、長寿命、安全な LTO 負極系二次電池を実現した。

3. LTO 負極系二次電池の性能 開発した LTO 負極を用いた高出力型 3Ah 電池の概観と各充電状態 (SOC) の出力性能を示す (図 3)。10% から 80% の広い SOC 範囲で 2600 W/kg 以上の高い出力密度が得られた。高い出力・入力性能を広い SOC 範囲でバランス良く維持した出力特性は、電池パックを小型、軽量化に設計できる。さらに、LTO 負極は高入力充電や低温環境下で充電しても金属 Li 析出は生じない。そのため電池にダメージ無く高い SOC 値まで高入力充電 (急速充電) できる利点がある。また、長期サイクル試験において、HEV 用の狭い SOC 範囲のパルスサイクル性能に加え、ISS 用の広い SOC 範囲で急速充電放電を必要とするサイクル性能においても容量低下、抵抗上昇、セル膨れが小さく優れた性能を示した。このような長寿命・耐久性能は、LTO を微粒子化しても不純物の少ない高品質な LTO 粒子を開発することで実現した。現在、LTO 負極系二次電池は、優れた寿命性能と安全性から量産 EV や ISS 車に採用されている。今後、定置用大型蓄電池システムへの展開が期待される。

参考文献

1) 高見 他, 東芝レビュー, **63**(12),54(2008), 2) N. Takami et al., *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A126(2009)

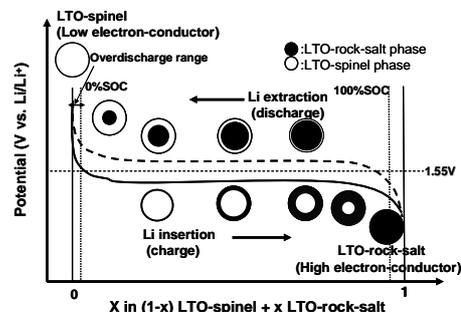


Fig.1. Illustration of lithium insertion and extraction process of LTO particle based on core-shell model.

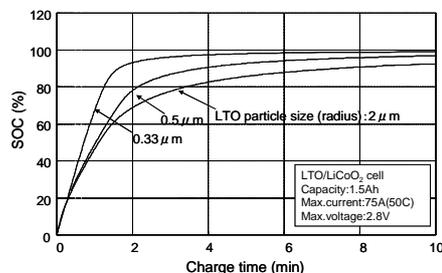


Fig.2. Influence of LTO particle size on charge performance.

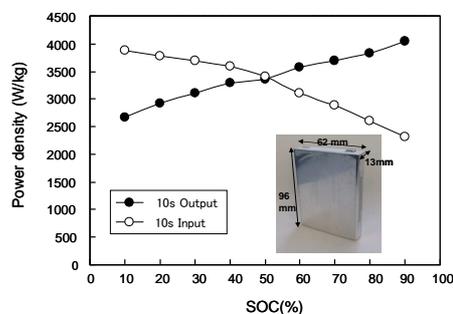


Fig.3. 10s Power capability of 3Ah-class LTO cell.