

リチウムイオン電池による蓄電システムの開発 —大型ラミネートセルの性能および安全性評価試験—

堀田 剛*

1. はじめに

風力発電や太陽光発電のような新エネルギーは、エネルギー自給率の向上や地球温暖化防止に資するほか、分散型エネルギーシステムとしてのメリット（大規模なインフラ投資と送電損失の回避）も期待できる貴重なエネルギー源である。特に、太陽光発電は、政府の「低炭素社会づくり行動計画」（2008年7月閣議決定）において、その導入量を2020年に10倍、2030年に40倍にするという数値目標が示されたところである。一方で、これらの新エネルギーは、自然の影響を受けやすく出力が不安定な電源であり、電力系統に大量に連系した場合、周波数の維持だけでなく、火力発電などの集中型電源の運用にも大きな制約が発生し、電力系統の運用が困難になることが予想される。

我々は、これらを踏まえ、新エネルギーの出力平滑化に加え、軽負荷時の電力貯蔵、周波数制御、電圧維持機能を兼ね備えたリチウムイオン二次電池による蓄電システムの開発に取り組んでおり、今回は、大型ラミネートセルの性能および安全性評価試験結果について報告する。

2. セルの性能試験

今回、セルの性能を把握する上で重要な放電容量、サイクル寿命を確認する試験を実施した。

(1) 放電容量試験

放電容量試験とは、所定の充放電条件を設定し、充電した後、放電終止電圧まで放電させた時の放電容量(=放電電気量 Ah)を測定する試験である。今回、試験対象としたのは 20Ah セル(エナックス[®]製)であり、外装は、軽量化・小型化が可能なラミネートフィルムを使用し、形状は平板形、正極には安全性に優れたマンガン酸リチウムを採用している。そのセル 20 個について、容量の確認および後述するサイクル寿命試験に使用するセルを選定する目的で、周囲温度 20°Cにおいて放電容量を確認する試験を実施した。試験に使用した 20Ah セルの主な仕様を第 1 表に示す。公称容量 20Ah、定格電圧 3.8V、充放電使用電圧は 2.7V から 4.2V である。

同試験には 5V50A10ch 回生型充放電装置(最大電圧 5V、最大電流 50A で同時に 10 個のセルまで試

験可能な装置)を使用し、恒温恒湿器内にセルを設置し周囲温度を一定に保持した。装置類(充放電装置本体、制御・データ保存用パソコン)および恒温恒湿器を第 1 図に示す。

第 1 表 20Ah セルの主な仕様

項目	数 値	
公称容量	20.0 A h	
最低容量	19.0 A h	
定格電圧	3.8 V	
充放電終止電圧	4.2V(充電), 2.7V(放電)	
標準充電	10.0A, 4.2V	
標準充電	4.0A, 2.7V Cut Off	
急速充電	20.0A, 4.2V	
許容放電電流	≦20.0A	環境温度 -20~45°C
	≦60.0A	環境温度 0~40°C
内部抵抗	≦2.0mΩ	
動作温度範囲	充電	0~45°C
	放電	-20~45°C
重 量	0.55±0.05 k g	
寸 法	325 mm×156 mm×7.5 mm	

※公称容量、最低容量は初期容量



(a) 回生型充放電装置



(b) 恒温恒湿器(右側 2 台), 恒温器(左)

第 1 図 充放電試験に使用した装置

* 技術開発研究所 技術開発チーム

試験パターンは、大型リチウムイオン電池の規格がJIS等で制定されていないため、今回はJIS C 8711「ポータブル機器用リチウム二次電池」¹⁾の”4.2.1 20℃における放電容量試験”に準拠する形で実施した。以下にその手順を示す。

- ① : 0.2C(4A)定電流定電圧充電(定電圧時間 1.5h)
- ② : 1 時間放置
- ③ : 0.2C(4A)定電流放電
- ④ : 放電容量(Ah)計算

ここで、「C」という単位は、電池業界で一般的に使われるもので、1.0C とは公称容量値の容量を有するセルを定電流放電して、ちょうど1時間で放電終了となる電流値のことである。例えば20Ahの公称容量値のセルで“0.2C 充電”とは4.0A(=20×0.2)で充電することを意味する。

試験結果を第2表に示す。同表の放電容量(Ah)欄をみると、最大放電容量は19.190Ah、最低放電容量は19.028Ah、平均放電容量は19.136Ahとなり、全てのセルにおいて、第1表で示した公称容量を下回ったものの、最低容量の19.0Ah以上であった。また、標準偏差σは充電容量(Ah)は0.052、放電容量(Ah)は0.041であり、20個のセルのバラツキは非常に少ないと言える。同表右側の充放電効率(放電容量Wh/充電容量Wh)は全て95%以上であった。

同表の”順位”の欄は、充電容量・放電容量が大きいものから順位をつけたものである。サイクル寿命試験に使用するセルを選定(製品のバラツキの影響を確認するためのランク分け)については、放電容量の大きい方から順に、Aランクセル6個(セルNo.13,14,2,9,12,4)、Bランクセル8個(セルNo.8,7,16,6,5,10,20,17)、Cランクセル6個(セルNo.19,3,18,1,11,15)とした。

第2表 放電容量試験結果

ランク	セル No.	放電容量		充電容量		充放電効率(%)
		(Ah)	順位	(Ah)	順位	
A	13	19.190	1	73.716	19.313	95.8%
	14	19.169	2	73.683	19.277	96.1%
	2	19.169	3	73.707	19.333	95.4%
	9	19.165	4	73.717	19.318	95.5%
	12	19.157	5	73.603	19.286	95.8%
	4	19.155	6	73.643	19.303	95.4%
B	8	19.154	7	73.680	19.329	95.4%
	7	19.150	8	73.674	19.342	95.4%
	16	19.150	9	73.588	19.285	95.9%
	6	19.147	10	73.643	19.328	95.4%
	5	19.144	11	73.616	19.330	95.3%
	10	19.137	12	73.548	19.306	95.4%
	20	19.127	13	73.523	19.344	95.3%
	17	19.126	14	73.504	19.276	95.8%
C	19	19.125	15	73.521	19.232	96.1%
	3	19.117	16	73.521	19.291	95.4%
	18	19.110	17	73.456	19.253	95.9%
	1	19.102	18	73.416	19.229	95.9%
	11	19.100	19	73.369	19.245	95.7%
	15	19.028	20	73.126	19.164	95.9%
	平均	19.136	—	73.563	19.289	95.7%
	最大	19.190	—	73.717	19.344	96.1%
	最小	19.028	—	73.126	19.164	95.3%
	標準偏差	0.041	—	0.166	0.052	—

(2) サイクル寿命試験

次に、同様の20Ahセル(エナックス㈱製)を試験セルとして、サイクル寿命試験を実施した。サイクル寿命試験とは、一定の条件で繰り返し充放電を行い、容量の低下を確認する試験である。第1図(b)に示す3台の恒温恒湿器・恒温器を使用し、各周囲温度を0℃、20℃、40℃に一定とし、前述した放電容量試験でランク分けしたA、B、Cランクのセル各1個計3個を一つの器内に収めた。第2図に恒温恒湿器内の試験中のセルを示す(恒温高湿器内を上下2段に分け、セルを上段に2個、下段に1個設置)。セルを縦置きにするために配線用ダクトに切り込みを入れてセルを設置し、セルの+、-端子には、電力線(充放電電流が流れる電線)とセル電圧測定用センシング線を接続するとともに、セル表面と端子の2箇所の温度をK型熱電対で測定した。



第2図 恒温恒湿器内の試験中セル

試験パターンは、放電容量試験と同様にサイクル寿命試験についても大型リチウムイオン電池用の規格が制定されていないため、今回はエナックス㈱が通常実施しているパターンとした。以下にその手順を示す。①から④を繰り返すとし、サイクル毎に放電容量(Ah)を計算する。

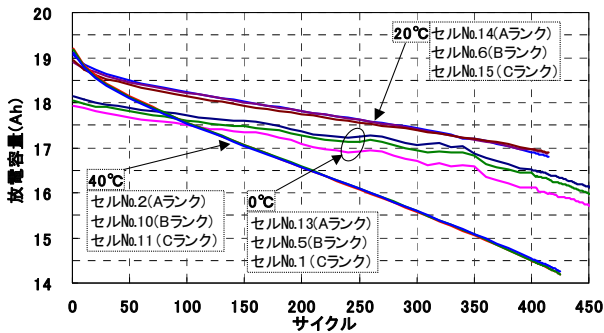
- ① : 1C(20A)定電流定電圧充電(4.2V,1.5h)
- ② : 10 分放置
- ③ : 1C(20A)定電流放電(2.7V CutOff)
- ④ : 10 分放置

第3図にサイクル毎の放電容量の推移を、第3表には20℃の場合の3つのセルの放電容量推移および1サイクル目の容量を100%とした場合の放電容量維持率の推移を示す。また、約400サイクルのデータから1000サイクルまでを直線近似した結果を第4図に示す。

第3図および第3表をみると、20℃、40℃については20サイクル以降は直線的に減少し、容量維持率は400サイクルで、それぞれ89.1%、75.7%(各3セルの平均)まで低下した。また、0℃については、1サイクル目から容量が低下し、400サイクル目の容量維持率は91.3%(3セルの平均)であり、150サイクル以降は、振動しながら減衰しているのが特徴

である。なお、前述の放電容量試験データからランク別したものの、20℃、40℃ではほとんど差異は見られなかった。

JIS C 8711 では、“周囲温度 20±5℃において、400 サイクルで定格容量の 60%以上でなければならぬ”と規定されている。第 4 図に示すように直線近似の外挿線をみると、定格容量の 60%である 12(Ah)まで低下するのは、20℃の場合は約 1600 サイクルであることがわかる。

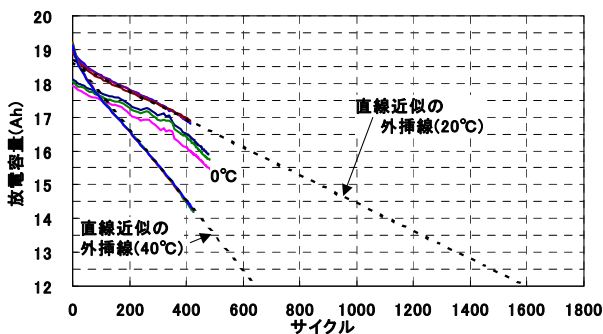


第 3 図 放電容量推移(サイクル寿命試験)

第 3 表 放電容量・容量維持率推移(20℃のみ)

サイクル	20℃					
	セルNo.14(Aランク)		セルNo.6(Bランク)		セルNo.15(Cランク)	
	容量 (Ah)	維持率 (%)	容量 (Ah)	維持率 (%)	容量 (Ah)	維持率 (%)
1	19.05	100.0	19.10	100.0	18.95	100.0
50	18.50	97.1	18.53	97.0	18.39	97.0
100	18.23	95.7	18.26	95.6	18.14	95.7
150	18.02	94.6	18.05	94.5	17.93	94.6
200	17.82	93.5	17.85	93.5	17.74	93.6
250	17.62	92.5	17.66	92.5	17.56	92.7
300	17.43	91.5	17.46	91.4	17.39	91.8
350	17.19	90.2	17.23	90.2	17.20	90.8
400	16.90	88.7	16.97	88.9	16.98	89.6

※維持率(%)=各サイクル時の容量/1 サイクル目の容量



第 4 図 放電容量推移(直線近似の外挿法)

3. セルの安全性評価試験

安全性試験の実施に際し、小型二次電池の JIS 規格(JIS C 8711「ポータブル機器用リチウム二次電池」¹⁾、JIS C 8712「密閉形小型二次電池の安全性」²⁾、JIS C 8713「密閉形小型二次電池の機械的試験」³⁾)に基づき、想定される実際の状況(上記 JIS 規格の解説欄に記載)を考慮し、大型リチウム二次電池を使用し

た蓄電システムとして安全性を確認すべき重要試験を選定した。第 4 表に JIS C 8711 で規定されている安全性評価試験項目を示す。同表の試験実施欄の●印の試験が今回選定した重要試験項目である。選定に当たっては、試験内容が似ている試験(例えば、連続過充電試験・過充電試験、高温保存試験・加熱試験・熱暴露試験等)は試験条件が厳しい方を選定した。評価試験分類別にみると、電気的試験が 3 項目、機械的試験が 4 項目、環境試験 1 項目で計 8 項目となる。

最終的には、セルが大量に集積されたシステムとしての安全性を評価する必要があるが、最小単位であるセルの状態での安全性を確実に把握することが重要であると考えられる。

第 4 表 セルの安全性評価試験項目

試験名	評価試験分類			試験実施
	電気的	機械的	環境	
連続充電試験	○			
衝撃試験		○		●
振動試験		○		●
高温保存試験			○	
加熱試験			○	●
低圧試験			○	
短絡試験	○			●
過放電試験	○			●
過充電試験	○			●
高率充電試験	○			
圧壊試験		○		●
衝突試験		○		
自然落下試験		○		
熱暴露試験			○	
釘刺し		○		●

※「釘刺し」は JIS 規格には記載なし

(製造メーカーが内部短絡を模擬し独自に実施している)

今回は、8 つの試験の内、「過充電」、「圧壊」、「釘刺し」の 3 つの試験を実施した。

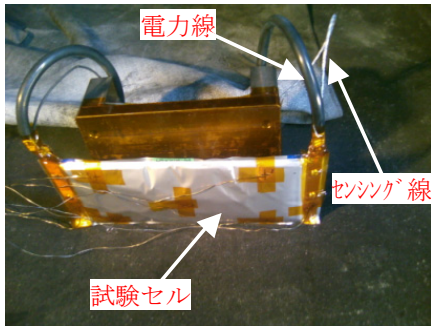
3 試験とも試験ピット内に試験用装置、対象セルを設置し、別室の試験制御室内から油圧圧縮装置を遠隔で操作、撮影を行った。充放電は 20V×100A の充放電装置を使用し、試験状況は CCD カメラにより動画で撮影し、セル電圧、電流、セル表面温度はデータロガーにより記録した。

(1) 過充電試験

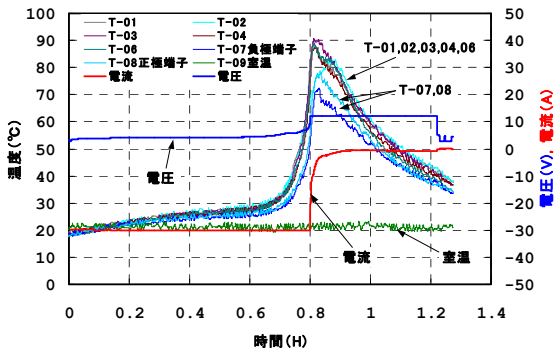
過充電試験は、放電終了状態のセルを充電電流・電圧とも標準の約 3 倍の 30A、12V で充電した。第 5 図に試験状況、試験中の電圧・電流・セル表面の温度推移、試験後のセルを示す。同図(b)の”T-01”から”T-06”は 5 箇所熱電対を取り付けて測定したセル表面温度を表し、測定箇所は同図(c)に記して

ある。

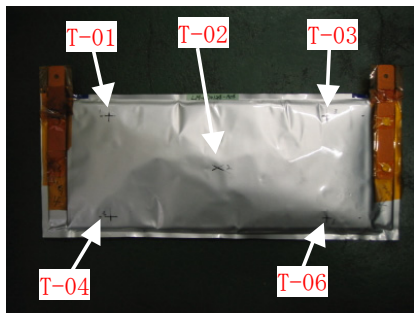
試験中、「破裂・発火」は認められなかった。第5図(b)に示すとおり、試験開始当初からセル各表面温度が徐々に上昇し始め、約40分(0.66H)辺りから肉眼で確認できる程度にセルが膨れ始めた。セル電圧が12Vになり、定電圧充電モードになった約48分(0.8H)で温度測定点の全ての箇所で80°C以上となり、最高温度は約90°Cに達した。それに対して正極端子、負極端子の温度はセル表面よりも低く、最高温度は約80°Cであった。その後、各温度は徐々に低下し始め、充電を停止し、セル表面温度が40°C以下になった時点で試験終了とした。第5図(c)のセルの写真は、試験終了後、放電し、セル表面温度が40°C以下になり、試験設備から取外し後の写真であるため、膨れが治まった時の写真である。



(a) 過充電試験状況



(b) 過充電試験時の電圧・電流・温度推移

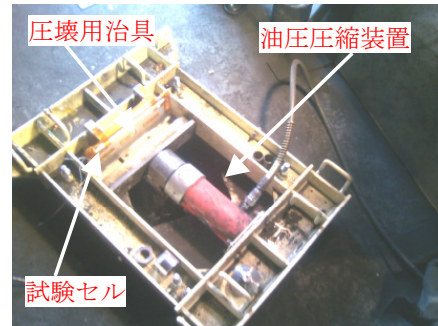


(c) 過充電試験後のセル
第5図 過充電試験

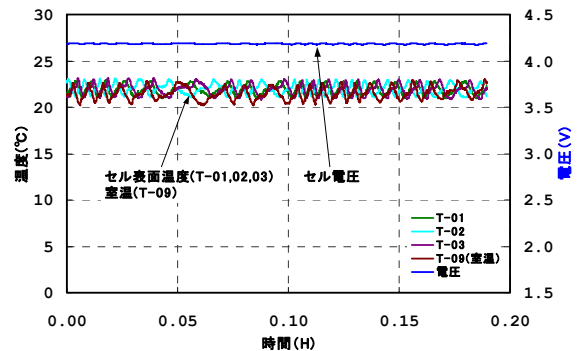
(2) 圧壊試験

圧壊試験は満充電状態のセルを先端に圧壊用治具を取り付けた油圧圧縮装置で押しつぶした。第6図に試験状況、試験中の電圧・電流・セル表面の温度推移、試験後のセルを示す。圧壊用治具の当たる箇所を端子(タブ)下とし、約30tの力でセルを押し続けた。

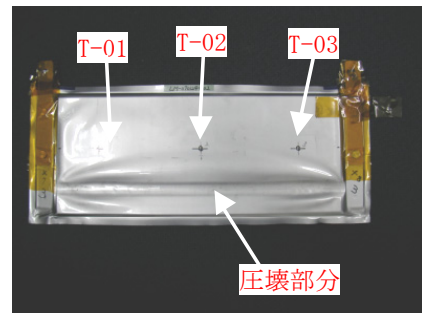
試験中、「破裂・発火」は認められなかった。同図(b)でセルに圧力が加わった時点を時間(0)とし、これに示すとおり、圧力を加えている間、セル電圧は約4.19Vで変化がなく、セル表面の各温度は急激な上昇もなく室温と同様であった。試験終了後の放電容量は定格20Ahの約60%にあたる12Ahを記録した。試験後のセルの状態は、第6図(c)に示すように、約3~4mmの窪み(試験前のセル厚みは7mm)が発生していた。角型セルの場合は、破壊するケー



(a) 圧壊試験状況



(b) 圧壊試験時の電圧・電流・温度推移

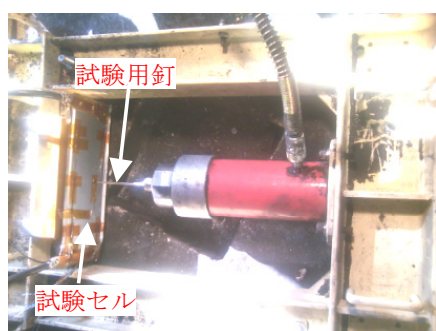


(c) 圧壊試験後のセル
第6図 圧壊試験

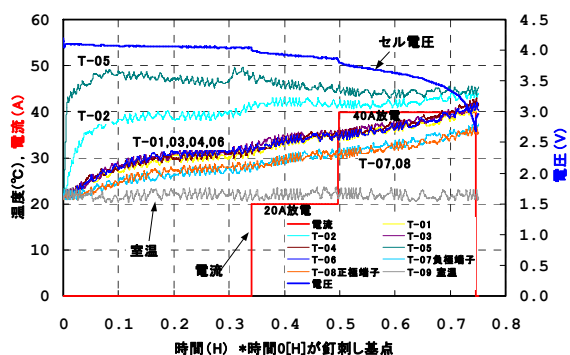
スがあるが、ラミネートセルの場合は、今回の方向から圧力を加えても耐力が高いものと考えられる。圧壊試験というのは、完全に破壊させた場合のセルの状態を確認するのか、決められた圧力で圧した場合のセルの状態を見るのかは、JISには明記されていない。ラミネートセルを完全に破壊に至らしめるには、セルに対し、縦方向から力を加える必要があると思われる。

(3) 釘刺し試験

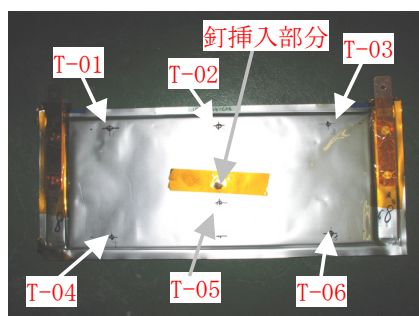
釘刺し試験は油圧圧縮装置の先端に釘(Φ5mm)を取り付け、セル中央付近に挿入させた。第7図に試験状況、試験中の電圧・電流・セル表面の温度推移、試験後のセルを示す。同図(b)では、釘が挿入



(a) 釘刺し試験状況



(b) 釘刺し試験時の電圧・電流・温度推移



(b) 釘刺し試験後のセル
第7図 圧壊試験

された時点を経験時間 0(H)としてある。釘が挿入時に発煙およびガス噴出が認められたが、発火・破裂には至らなかった。釘挿入後、約 20 分間、状態観察し、その後 20A 放電、40A 放電で最低電圧まで下げた。

第 7 図(b)に示すように、セル表面温度は釘挿入部付近の T-05 が急激に上昇し、約 20 秒後には 40°C を超過し、最高で約 50°C に至った。セル電圧は釘が挿入した瞬間に約 0.1V 低下しその後、約 4(V) までなだらかに低下した。釘刺し試験というのは、本来、内部短絡試験を模擬した試験であるが、今回は第 7 図(c)に示すように、釘挿入部以外は、セルの状態は全く変化なく、挿入したままの状態に放電(20A 放電、途中から 40A 放電)も可能であり、13Ah の容量を維持していた。

4. あとがき

これまで、蓄電システムの開発の一環として、セルの性能および安全性評価等、基本的な研究を実施してきた。性能については、最低容量である 19Ah は満足し、製品のバラツキが少ないことを確認できた。安全性については、過充電、圧壊、釘刺しの 3 試験で、いずれも発火・破裂はなく、安全であることが確認できた。今後は、電池の短絡試験、加熱試験等、セル安全性評価試験を継続して実施した後、電池パックの安全性についても検討していきたい。

また、システム制御に関連する研究については、インバータ回路と電池モジュールとを組み合わせた充放電試験、電圧維持機能(DVS:Dynamic Voltage Support)の検証を実施し、平成 22 年度には志賀風力・太陽光発電センターにおいて、250kWh 級蓄電システムを設置して、実フィールドでの総合的な性能検証試験を実施する予定である。

なお、本研究開発は、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)の委託事業(「系統連系円滑化蓄電システム技術開発」)として行われたものである。

参考文献

- 1) JIS C 8711「ポータブル機器用リチウム二次電池」日本規格協会、2004 年 12 月制定
- 2) JIS C 8712「密閉形小形二次電池の安全性」日本規格協会、2006 年 2 月制定
- 3) JIS C 8713「密閉形小形二次電池の機械的試験」日本規格協会、2006 年 2 月制定

(本論文の一部は、電気評論 2009 年 1 月号「リチウムイオン二次電池による蓄電システムの開発」より、許諾の上転載しております。)