

機器バックアップ用フロート充電仕様 リチウムイオン電池・電池システム

Lithium Ion Battery and System of Float Charging Specification for Apparatus Backup

林 晃司* *Koji Hayashi* 寺田正幸* *Masayuki Terada*

傳馬寛一** *Hirokazu Denma* 原 享** *Takashi Hara* 金田克哉** *Katsuya Kaneda*

通信機器等のバックアップ用電源として、現在、鉛蓄電池が主に使用されている。近年、バックアップ時間の延長要求や負荷の増大への対応のため、総蓄電容量が大きく、エネルギー密度の高い電池が求められている。そこで、鉛蓄電池よりエネルギー密度の高いリチウムイオン電池で、機器バックアップ用フロート充電仕様の開発に取り組んだ。長寿命化技術ならびに高安全化技術の検討により、鉛蓄電池並みの長寿命と安全性を両立させたフロート充電仕様の 200Ah 級リチウムイオン電池を開発した。

また、新規に開発したフロート充電仕様の監視制御装置と開発した電池を組み合わせることで、より安全性・信頼性の高い電池システムを開発した。Valve-regulated lead-acid (VRLA) batteries are generally used for backup power supplies of telecommunication equipments and so on. Recent years, responding to backup time extension and load increasing, batteries of large capacity with high energy density come to be required. Therefore lithium-ion batteries of higher energy density than VRLA batteries in float charging specification for apparatus backup, consisting of long-life and safety technology, were worked on development. As a result, lithium-ion batteries of high energy density and 200Ah class capacity, with long-life and safety as VRLA batteries, have been developed.

Furthermore, safer and more reliable battery system, combining batteries with newly developed monitoring and control unit in float charging specification, has been realized.

〔1〕 緒 言

現在、鉛蓄電池が通信機器、受変電設備、計装機器などのバックアップ電源ならびに UPS（無停電電源装置）の電源として、幅広く使用されている。鉛蓄電池は、重量エネルギー密度、体積エネルギー密度は小さいが、機器バックアップで用いられるフロート充電*1仕様において長寿命、かつ大容量という他の二次電池にはない特長を有している。

しかし、近年のさらなる長時間バックアップや負荷の増大に対応するためには、設置する建物の床荷重制限や設置スペースの制限等の条件があるため、鉛蓄電池では対応できない場合もあり、鉛蓄電池に代わる高エネルギー密度の電

池が求められている。

エネルギー密度が高い電池として、非水溶液系の電解液を用いたリチウムイオン電池が近年、多く利用されている。

当社は、1996年より新エネルギー・産業技術開発機構（NEDO）のプロジェクト「分散型電池電力貯蔵技術開発」¹⁾に参画し、定置用大型リチウムイオン電池として、80Ah 級角型単電池および 2kWh 級モジュールを開発した²⁾。さらに、これらの技術をもとに、電気自動車（pure-EV 用）およびハイブリッド電気自動車（HEV）用のサイクル仕様のリチウムイオン電池を開発した実績がある^{3) 4)}。

*1 フロート充電（浮動充電）：電池と電源をフロート接続（並列の接続）して、使用しつつ充電する方法

* Li 事業本部 Li 事業統括部 ** Li 事業本部 SE 事業統括部

フロート充電用途にリチウムイオン電池を適用拡大してゆくためには、リチウムイオン電池の特長に加えて、鉛蓄電池の持つ特長を兼ね揃える必要がある。すなわち、リチウムイオン電池の短所である安全性の確保、ならびにフロート充電時の寿命が鉛蓄電池と同等以上であることが必要となる。

今回、鉛蓄電池に代わるフロート充電仕様のリチウムイオン電池の開発に取り組み、鉛蓄電池と同等の寿命であり高安全な 200Ah 級リチウムイオン電池を開発した。

本報告では、開発したリチウムイオン電池の長寿命化技術、ならびに高安全化技術および安全性の評価結果を報告する。さらに、新規に開発した監視制御装置を搭載した電池システムについても報告する。

〔2〕長寿命化技術

フロート充電仕様のリチウムイオン電池には、鉛蓄電池と同様に電源装置などの設備寿命と同等の 10 年以上（25℃環境）の寿命が求められる。

フロート充電時の劣化原因については、下記の複合的な原因によるものとの報告がある⁵⁾。①正極活物質として使用されるスピネル系マンガン酸化物から、電解液中でマンガンイオンが溶出し、溶出したマンガンイオンが、負極活物質上で還元され析出することにより、負極の容量低下を起こす。②負極中のリチウムイオンが、電解液との反応により消費される自己放電に伴い正負極の容量バランスが崩れる。

本開発では、①のマンガンイオンの溶出に着目し、その対策として、マンガンイオン発生源であるスピネル系マンガン酸化物からの溶出量の低減を検討した。具体的には、スピネル系マンガン酸化物中のマンガン元素の一部をマグネシウム元素 (Mg)、アルミニウム元素 (Al) などで置換することでマンガンイオン溶出量の低減を検討した。比較のために、リチウム元素 (Li) で置換した試料についても検討した。

図1に置換元素の種類とマンガンイオン溶出量との関係を、図2に置換元素の種類によるフロート寿命への影響を示し

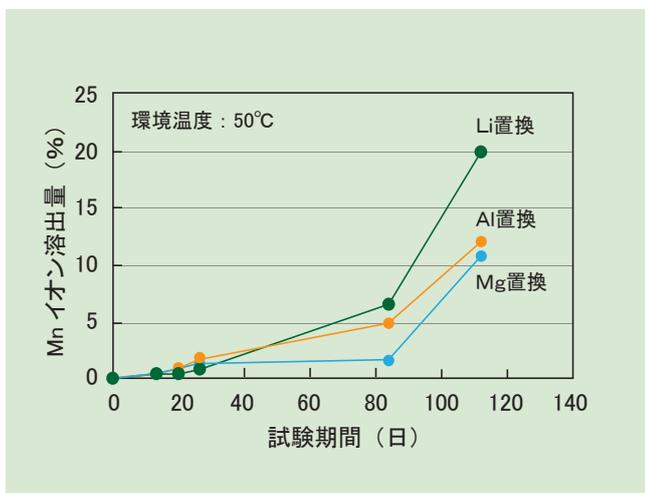


図1 置換元素の種類とマンガンイオン溶出量との関係
Fig.1 Relations between amount of dissolved manganese ion and the kind of substitution element

た。図1, 2から明らかのように、マンガンイオン溶出量と電池容量の変化には相関があり、マンガンイオン溶出量が少ない試料の方が容量の維持率が良いことが分かる。この結果をもとにスピネル系マンガン酸化物の置換元素の種類や置換量を詳細に検討し、マンガンイオン溶出量の少ない材料を正極活物質として選定した。

正極活物質にマンガンイオン溶出量の少ない Mg 置換スピネル系マンガン酸化物、負極活物質には黒鉛系炭素材料、電解液には難燃化剤を添加した新規電解液系⁵⁾を用いた 18650 型電池を作製し、その電池を 25℃の恒温槽内で、4.1V の電圧に維持し、約1ヶ月ごとに 25℃で 0.2CA 放電を実施し、容量を確認した。

図3に試験経過時間と初期容量比の推移を示す。横軸に試験経過時間の平方根でプロットすると、ほぼ直線関係が得られることが分かった。この直線の外挿により、この電池系では鉛蓄電池の寿命と同等である 10 年以上の寿命が期待できると推定した。

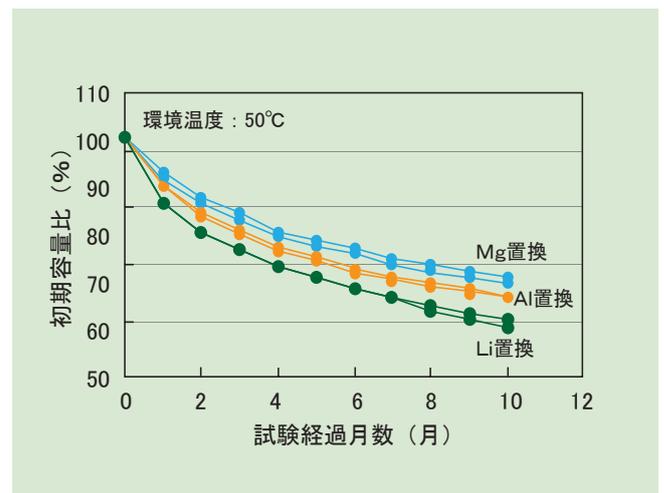


図2 フロート寿命試験
Fig.2 Constant voltage charging test

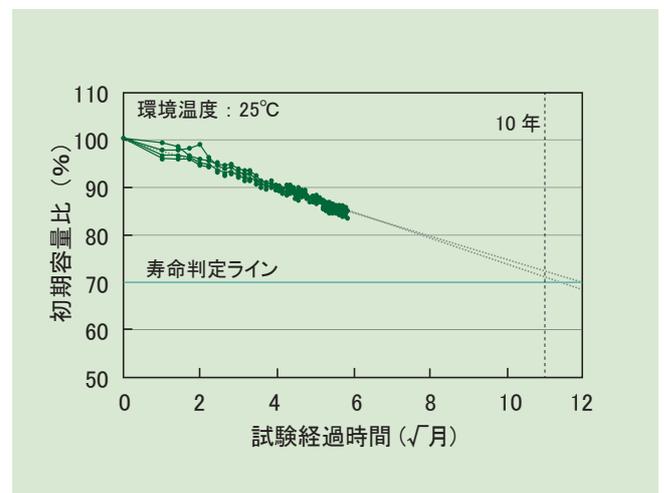


図3 18650 電池による初期容量比の推移
Fig.3 Progress of the initial capacity ratio by 18650 type batteries

[3] 高安全化技術と安全性の評価

3.1 高安全化技術

表1に、リチウムイオン電池と制御弁式鉛蓄電池（以降、鉛蓄電池と記す）の構成材料の比較を示す。表の比較から、リチウムイオン電池と鉛蓄電池との安全性の大きな差異は、電解液の燃焼性の差であると考えられる。そこで、リチウムイオン電池の電解液に難燃性（自己消火性）を付与することができれば、各種電池の異常な状態に対する安全性を大幅に向上させることができると考え、これまでに電解液の難燃化技術の検討を進めてきた。既報⁶⁾にて図4に示す環状ホスファゼン系化合物⁷⁾の電池系への適用技術を検討し、電解液に自己消火性を付与することができた。また、同じく環状ホスファゼン化合物を正極に含有する技術も開発した。

3.2 200Ah 級リチウムイオン電池の安全性評価

長寿命化技術ならびに高安全化技術をもとに、表2に示す200Ah 級リチウムイオン電池を開発し、各種安全性試験による評価を実施した。

3.2.1 限界試験

電池の限界試験として過充電試験（最高電圧約10Vまで印加）、釘刺し試験（半貫通）および類焼性確認試験（安全弁動作時に火点を配置）を行い、安全性の検証を実施した。

(1) 過充電試験

開発した電池の過充電試験途中の状況を図5に示す。満充電状態から0.5CAの電流値で連続充電した（環境温度25±5℃）結果、65分経過時の約6.5V付近で、内圧上昇により安全弁が動作した。その後さらに約10Vまで充電を続けたが、発火や破裂は見られなかった。

表2 開発した200Ah 級リチウムイオン二次電池の仕様
Table 2 Specifications of 200Ah-class cell

項目	内容
正極	Mg 置換スピネル系マンガ氧化物
負極	黒鉛系炭素材料
電解液	新規電解液 ⁵⁾
難燃化剤	電解液に添加、正極に含有
容量	210 Ah
質量	約12 kg
体積	約5L
電池の外観	

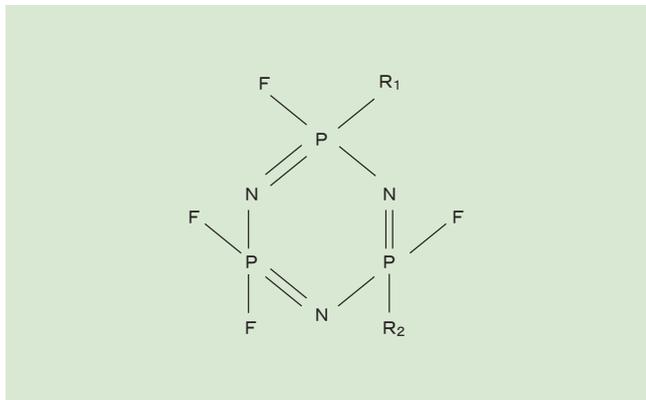


図4 環状ホスファゼンの分子構造式の例
Fig.4 Example of molecular structure for cyclic phosphazene



図5 過充電試験結果
Fig.5 Result of over-charging test

表1 リチウムイオン電池と鉛蓄電池の構成材料の比較

Table 1 Comparison of component materials for lithium-ion battery and VRLA battery

電池構成材料	リチウムイオン電池				制御弁式鉛蓄電池		
	材料	内容	安全性	材料	内容	安全性	
電極活物質	正極	マンガ氧化物	約300℃で熱分解し、酸素発生	△	二酸化鉛	約200℃で熱分解し、酸素発生	△
	負極	グラファイト	酸素共存下で燃焼 280℃付近でリチウムと六フッ化リン酸リチウムが反応（発熱反応）	△	海綿状鉛	酸素共存下で燃焼し、一酸化鉛生成 硫酸共存下でさらに燃焼が加速	△
セパレータ	多孔性ポリオレフィン膜 ^{*1}	可燃性 約150℃でシャットダウン 約200℃で溶融	△	ガラス繊維不織布	不燃性	○	
電解液	有機溶媒 ^{*2}	可燃性	×	希硫酸溶液	不燃性	◎	
電槽、蓋	金属製	不燃性	◎	合成樹脂 ^{*3}	自己消火性 難燃性（UL94-V0規格）を付与	△	

◎：非常に安全、○：安全、△：劣る、×：非常に劣る

*1：PP (polypropylene) や PE (polyethylene) など、*2：危険物第4類第2石油類、*3：ABS (acrylonitrile butadiene styrene) または PP

(2) 釘刺し試験

開発した電池の釘刺し試験途中の状況を図6に示す。満充電状態の電池に、直径5mmのセラミック製釘を約1.6mm/秒の速度で半貫通させた。電圧の低下が見られてから約17秒後に安全弁が動作し、発煙を確認したが、発火や破裂は見られなかった。

(3) 類焼性確認試験

外部に火点がある状況下で安全弁が動作したことを想定し、前述の(1)過充電試験時の電池近傍に電熱線ヒータを配置して試験を実施した。安全弁動作直後には火点があるため噴出ガスに引火したが、その後、噴出ガスが減少することで自然鎮火した。継続しての燃焼がなく、破裂は見られなかった。

以上の結果から、新たに開発した電池は、破裂や発火（(3)を除く）に至らず高安全であることを確認した*2。

3.2.2 予見可能な状況を想定した安全性試験

さらに、検査や設置時の不具合、過酷な使用環境、保護回路異常を想定した各種安全性試験を実施した。表3に結果を示す。本試験の条件は、ユーザーの実際の使用時・異常時の状態を想定した独自の条件である。

(1) 外部短絡試験（設置時の配線ミスを想定した試験）

満充電状態の電池を30mΩ以下の外部抵抗に接続し、外部短絡試験を実施した。試験中の電池表面温度は最高120℃にまで達したが、安全弁は作動せず、熱暴走等の事象は見られなかった。

(2) 落下試験（設置時の作業ミスを想定した試験）

満充電状態の電池を10cmの高さから3回続けて落下させる試験を実施した。安全弁は作動せず、熱暴走等の事象は見られなかった。

(3) 加熱試験（過酷な環境を想定した試験）

満充電状態の電池を環境温度が85℃になるまで約2℃/分で昇温し、その後約3時間保持する試験を実施した。安全弁は作動せず、熱暴走等の事象は見られなかった。

(4) 過放電試験（保護回路異常を想定した試験）

放電終了電圧まで放電した電池を、1/3CAで3時間放電する試験を実施した。電池電圧は、約-1Vまで低下したが、安全弁は作動せず、熱暴走等の事象は見られなかった。

(5) 過充電試験（保護回路異常を想定した試験）

満充電状態の電池を0.2CAで5Vに達するまで充電する試験を実施した。安全弁は作動せず、熱暴走等の事象は見られなかった。

以上の結果から、開発した電池は高い安全性を有していることを確認した。

*2: 電池工業会が制定した産業用リチウム二次電池の安全性試験の条件の一部を含む。本報にて報告していない項目についても現在評価実施中である。

〔4〕電池システム

4.1 監視制御装置の開発

フロート充電仕様の電池システムは、組電池として常時満充電状態で使用されるため、電気自動車などサイクル仕様のリチウムイオン電池と異なった電池制御技術が必要になる。

リチウムイオン電池を安全かつ有効に使用するためには常に電池の状態を監視し、併せて電池の電圧ばらつきを補正し、電圧を揃える制御を行う必要がある。そこで、セルコンローラ(C/C)ならびにバッテリーコントロールユニット(BCU)と解列回路からなる監視制御装置を開発した。

C/Cは各電池の電圧や温度を計測し、その情報をBCUに伝達する機器である。BCUはC/Cの情報を元に電池全体の状態を常時把握し、必要な場合にC/Cに対して電圧ばらつきを補正するように指示する機能を有する機器である。

サイクル用途の場合、システム起動時に計測した無負荷セル電圧を基準にばらつきを補正する方法を用いていたが、今回、フロート充電用途向けに、充電中のセル電圧推移を見ながら、すべてのセルが目標電圧範囲内に収まるよう制御する新たな補正方式を開発した。

開発した監視制御装置の機能を下記にまとめて示す。

(1) 電池保護機能(C/C, BCU)

過大な充放電電流、または運用範囲外の電池電圧、温度が検出された場合、解列回路を動作させ、組電池を負荷や電源から切り離す。これによって、電池の過放電や過充電等を防止する。



図6 釘刺し試験結果
Fig.6 Result of nail crushing test

表3 各種安全性試験結果
Table 3 Result of abuse test

項目	試験開始電池状態	条件	試験結果
(1) 外部短絡	満充電	短絡抵抗 30mΩ以下で6時間実施	熱暴走無し
(2) 落下	満充電	10cmの高さから底面を下にして3回落下	熱暴走無し
(3) 加熱	満充電	2℃/分で85℃まで昇温し、85℃で3時間保持	熱暴走無し
(4) 過放電	放電状態	SOC 0%の電池を1/3CAで3時間過放電	熱暴走無し
(5) 過充電	満充電	電流: 0.2CA, 電圧: 5Vまで通電	熱暴走無し

(2) 電池電圧調整機能 (C/C)

単電池毎に接続した電圧調整回路を用いて、電池システム内の各電池の電圧ばらつきを補正し、一定の電圧範囲内に入るよう調整する。

(3) 上位システム通信機能 (BCU)

電池の電圧や温度、電圧調整の状態などの電池に関わる情報を電池データユニットなどの上位システムに通信する。

4.2 電池システムの概要

開発した電池とフロート充電仕様の監視制御装置を組み合わせた電池システムを開発した。図7に電池システムおよびシステムに内蔵される監視制御装置の外観を、図8に電池システムの構成を、表4に電池システムの諸元表を示す。

開発した電池システムは、開発した電池を12直列にしたものを1組とし、最大4並列(48個)まで拡張可能である。通



図7 電池システムと監視制御装置の外観
Fig.7 Appearance of battery system and BCU

信機器等の機器バックアップ用(定格電圧48V系)として、210Ahから840Ahをキュービクル1台で構築できる。蓄電能力は最大約37kWh、設置面積は約0.36㎡である。従来の同容量の当社の鉛蓄電池を使用した場合と比べて、設置床面積を約半分にすることが可能となった。

4.3 開発した電池システムの機能確認

図7に示した電池システムの充電中の電圧の挙動を確認した。図9に示すように、セル電圧の目標範囲(4.1V±20mV)に向けて、すべての電池電圧がその範囲に収束していることを確認した。このことより、フロート充電中にセル電圧調整機能が有効に機能していることを確認した。

表4 電池システムの諸元

Table 4 Specifications of battery system

項目	内容
構成	12直列 × 4並列
公称電圧 (V)	44.4 (3.7/セル)
フロート電圧 (V)	49.2 (4.1/セル)
容量 (Ah/5HR)	840 (210/セル × 4並列)
エネルギー (kWh)	37.3
設置面積 (㎡)	0.36

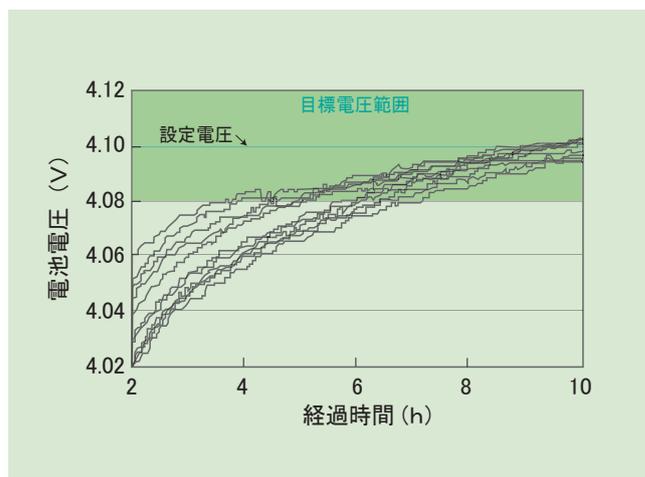


図9 電池システム中の開発した電池の充電挙動
Fig.9 Charging behavior of battery system

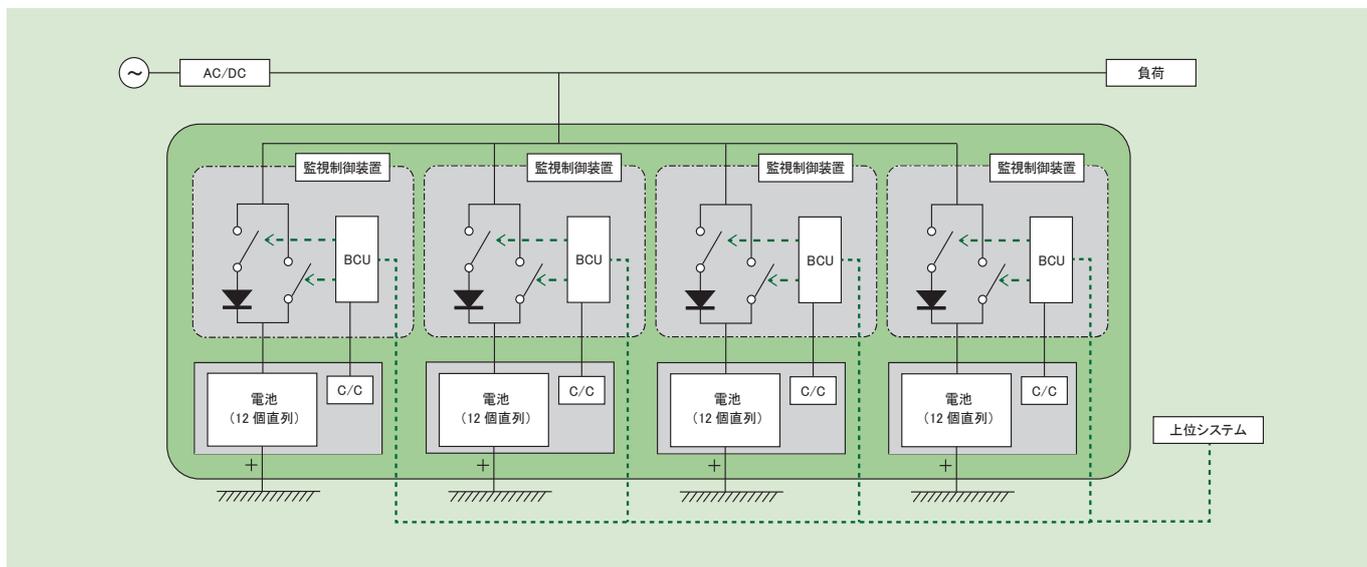


図8 電池システムの構成
Fig.8 Configuration of battery system

この電池システムで、0.2CAの電流で放電した。図10に示すように、放電時間は約5時間であり、定格容量を満足していることを確認した。

電池電圧がばらついていると、電圧の低いセルが早く放電終止電圧に達してしまい、定格容量が満足できない可能性があるが、電池電圧調整機能により電圧ばらつきが抑えられ、開発した電池の性能がシステムとしても仕様を満足することが確認できた。

新規に開発した電池電圧調整機能により、電池の充電状態をそろえることができ、開発した電池の性能を低下させることなく、利用できることが検証できた。また、この試験において、同時に過放電保護機能の実験を行った。過放電設定値に到達すると自動的に主回路が遮断され、電池が切り離されることを確認した。

以上のことより、開発した電池システムは、電池電圧調整機能により電池の放電容量性能を十分に引き出すことができ、かつ電池保護機能により異常時に電池を負荷や電源から切り離すことができる安全性の高いシステムであることが確認できた。

〔5〕 結 言

長寿命化技術ならびに高安全化技術の検討により、安全性に優れ、鉛蓄電池と同等の寿命を有するフロート充電仕様 200Ah 級のリチウムイオン電池を開発した。

また、電池電圧調整機能、解列回路を搭載した監視制御装置を開発し、開発したフロート用大容量リチウムイオン電池と組み合わせることで、より安全でかつ電池の性能を十分に活用できる信頼性の高い電池システムとなっている。

〔6〕 謝 辞

本開発は(株)NTT ファシリティーズ殿との共同開発にもとづくものであり、関係者各位の御協力に感謝いたします。

〔参考文献〕

- 1) 小関満 他：大形リチウムイオン二次電池の開発，新神戸テクニカルレポート，第9号，p.19 (1999)。
- 2) 石津竹規 他：電力貯蔵用大型リチウム二次電池，新神戸テクニカルレポート，第12号，p.11 (2002)。
- 3) 弘中健介 他：電気自動車用マンガン系リチウムイオン電池，新神戸テクニカルレポート，第10号，p.3 (2000)。
- 4) T.Horiba et al., : Manganese Type Lithium Ion Battery for Pure and Hybrid Electric Vehiles, J.Power Sources, 97-98, p.719(2001)。
- 5) T. Tsujikawa, et al., : A Study on the Cause of Deterioration in Float-charged Lithium-ion, Journal of Electrochemical Society, 158, 322-325 (2011)。
- 6) 林晃司 他：通信バックアップ用リチウムイオン電池の要素技術，新神戸テクニカルレポート，第20号，p.3(2010)。
- 7) 梶原鳴雪：フォスファゼン化学の基礎，シーエムシー出版，p.76, p.94(2002)。

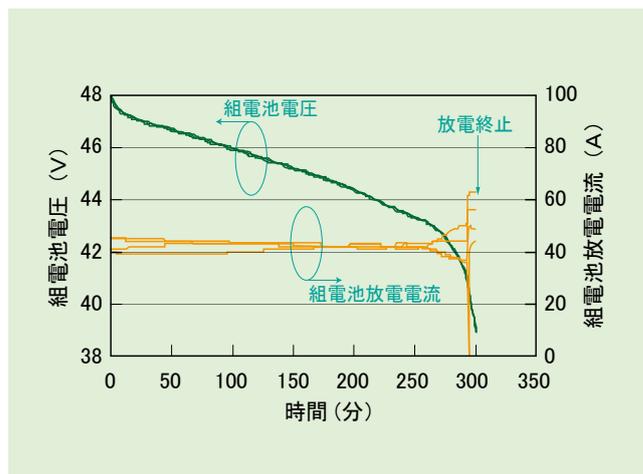


図10 電池システムの放電特性

Fig.10 Discharging characteristics of battery system