

電力貯蔵用大容量リチウムイオン二次電池

Large-Format Lithium-Ion Batteries for Electric Power Storage

春名博史* Hiroshi Haruna 伊藤真吾* Shingo Itoh

堀場達雄* Tatsuo Horiba 関 栄二** Eiji Seki 河野一重** Kazushige Kohno

電力貯蔵用途に適用可能な高エネルギー密度・長寿命リチウムイオン二次電池の開発を進め、8 Ah級の小型電池を試作した。正極活物質にスピネルマンガン系活物質および層状マンガン系活物質、負極活物質に非晶質炭素を用いた8 Ah級電池のサイクル試験結果の外挿から、10年の稼働負荷に対する耐性を見通した。さらに、保存試験結果との加成性を仮定して、10年間の実使用後の容量を初期値の57%と推定した。また、8 Ah級電池の評価結果から選択された電極材料を用いて、2種類の100Ah級電池を試作した。初期特性として、それぞれ100Wh/kg、106Wh/kgのエネルギー密度を得た。

We have been developing lithium-ion batteries for electric power storage and have chosen cell chemistries having high energy density and long life. The cell chemistries consisted of a positive electrode containing a lithium-manganese spinel or a mixture of it with a layered-manganese-based material and a negative electrode containing a hard carbon. The 8 Ah-class cells consisting of the cell chemistries chosen above showed that their extrapolated lives were long enough to withstand a cycling load for 10 year of use.

Supposing the additivity of the cycle life and storage life data, we expected 57% of the initial capacity after 10-year real use with the extrapolation method of square-root rule. We also manufactured 2 types of 100 Ah-class cells as an experiment based on the results for the 8 Ah-class cells. They showed specific energies of 100 Wh/kg and 106 Wh/kg.

〔1〕 緒 言

低炭素化社会の実現のため、風力・太陽光などの自然エネルギーの有効利用が望まれている。しかしながら、これらのエネルギーは、変動が大きく、出力が不安定である。それらの有効利用のためには、発電したエネルギーを一時的に蓄えることなどにより平準化する蓄電デバイスの導入が必要になる。現在、一般的に使われている電池の中で、最も高いエネルギー密度を示す電池は、リチウムイオン二次電池であり、ノート型パーソナルコンピュータや携帯電話等のモバイル電子機器の電源として広く使用され、自動車用や鉄道用等の移動体用の電源への採用も進みつつある^{1) 2)}。さらに、今後は、電力貯蔵用などの定置型の大容量蓄電装置への適用が進むことが

予想され、大型リチウムイオン電池の市場拡大が期待されている。

当社は、電力貯蔵用途の高容量・長寿命のリチウムイオン二次電池を開発する目的で、平成18年度からのNEDO技術開発機構（独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構）の委託研究「系統連系円滑化蓄電システム技術開発」に(株)日立製作所の再委託先として参画している³⁾。このプロジェクトは5ヵ年計画であり⁴⁾、当社は、重量エネルギー密度が50~200Wh/kgの100 Ah級電池を用いた5 kWモジュールの設計および10年寿命を見通す技術を開発することを目標としている³⁾。

本報では、これまでに試作した8 Ah級および100 Ah級電池の諸特性について報告する。

*技術開発本部 産業リチウムイオン電池開発センタ **(株)日立製作所日立研究所

〔2〕 8 Ah級電池の試作と初期特性

表1に、試作した8 Ah級電池の仕様を示す。電池は、直径40mm、長さ108mmの円筒捲回式であり、ニッケルメッキ銅板製の容器に捲回電極群を収納してカシメ封口により密閉した。正極にスピネルマンガン系のリチウム・金属複酸化物、あるいは、それと層状マンガン系のリチウム・金属複酸化物との混合物を、負極には非晶質炭素あるいは天然黒鉛を用いた⁵⁾。以下、それぞれをCell A, Cell B, Cell Cと表記する。電解液は、カーボネート系の混合溶媒にヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF₆) を溶解したもので、セパレータはポリオレフィン系の微多孔膜である。

電池は、25℃に設定した恒温槽内で試験した。電池の容量確認試験には、充電終止を3時間とする4 A-4.2Vの定電流一定電圧充電と、4 Aで2.7Vまでの定電流放電を適用した。なお、各充電または放電後の休止は30分とした。

図1に試作した3種類の8 Ah級電池の放電特性を示す。負極に天然黒鉛を用いたCell Cの放電曲線の形状が、非晶質炭素を負極に用いた他の二つの電池の放電曲線と大きく異なる。Cell A, Cell B, Cell Cの放電容量はそれぞれ6.7, 7.8, 10.2Ahで、重量エネルギー密度はそれぞれ80, 100, 130Wh/kgであった。Cell Cは、最も高容量、高エネルギー密度であったものの、サイクル寿命特性が不十分であった。天然黒鉛材料の利用は、大容量リチウムイオン電池の低コスト化のために非常に重要な技術である。今後、この電池系のサイクル寿命特性の改善に取り組んでいきたい。

〔3〕 8 Ah級電池の寿命試験

電池の寿命試験として保存および充放電サイクル試験をした。保存試験では、一定の充電状態の電池を25℃および50℃に放置し、4週間毎に25℃で上記〔2〕に記した条件による容量確認試験をした。

充放電サイクル試験は、25℃での充放電の繰り返しであり、上記の容量確認試験と同じく、充電終止を3時間とする4 A-4.2Vの定電流一定電圧充電と、4 Aで2.7Vまでの定電流放電および30分の各充電または放電後の休止からなる1サイクル当たり6時間の試験条件である。したがって、1サイクル当りの所要時間は約6時間である。なお、上記の充放電電流の4 Aは、おおよそ0.5CAに相当する。

図2にCell Aの保存特性を示す。保存試験は、保存温度25℃, 50℃および保存電圧3.9V, 4.2Vの計4条件からなる。

表1 試作した8 Ah級電池仕様

Table 1 Specifications of 8Ah-class cells.

	正極電極材料	負極電極材料	略号	重量エネルギー密度 (Wh/kg)
Cell A	Li-Mn-スピネル	非晶質炭素	Sp/HC	80
Cell B	Li-Mn-スピネル/層状	非晶質炭素	Mixed/HC	100
Cell C	Li-Mn-スピネル/層状	天然黒鉛	—	130

容量低下は、高温と高電圧で顕著であるとともに、保存電圧よりも保存温度の影響が大きいことを示している。

図3にCell Bの保存特性を示す。Cell Bの容量推移もCell Aと同様に高温、高電圧で容量低下が顕著であるものの、Cell Aよりも劣化の比率が小さく、保存特性に優れていた。さらに、Cell Bは、25℃, 50℃の何れの温度においても保存電圧の影響は、Cell Aのそれよりも小さかった。これは、高温、高電圧で生ずるスピネルマンガ

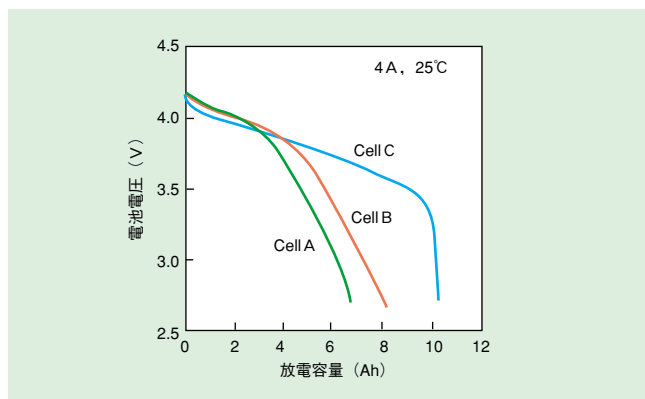


図1 試作した8 Ah級電池の放電曲線

Fig.1 Discharge curves for 8Ah class cells.

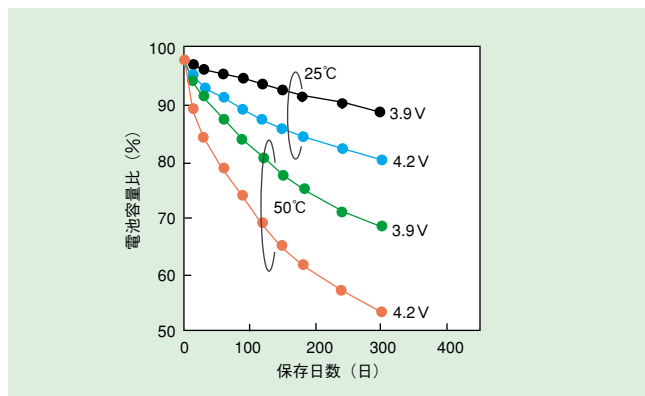


図2 Cell Aの保存特性

Fig.2 Storage performances for cell A.

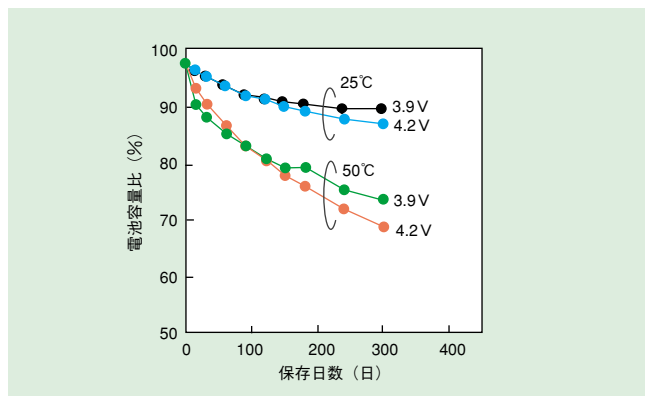


図3 Cell Bの保存特性

Fig.3 Storage performances for cell B.

ン系の正極活物質からのマンガン溶出による性能低下が、層状マンガン系活物質の混合により抑制されたためと考えられる^{6) 7)}。

図4に25℃でのCell AおよびCell Bのサイクル試験結果を示す。Cell A, Cell Bともに同じ傾向の容量推移を示した。1500サイクル後の容量は、Cell Aで初期容量比78%, Cell Bで84%であった。この図の縦軸を相対値に変換し、横軸のサイクル数は1サイクルを6時間とした経過時間の平方根に変換した。図5にその結果を示す。Cell A, Cell Bともに容量低下は、試験時間の平方根に対して良好な直線性を示した⁸⁾。直線性を示す相関係数Rの2乗は、Cell Aで0.994, Cell Bで0.992であった。一般に、金属の表面において経過時間と被膜生成量は、放物線別に従い経過時間の平方根に対して直線関係になることが知られている⁹⁾。さらなる検証が必要であるものの、図5に示した容量劣化も、同様に電極表面での被膜形成が支配要因であると類推される。今後、サイクル試験を継続し、寿命推定に資する測定データの積み上げを図りたい。

[4] 8 Ah級電池の寿命予測

本プロジェクトの電池寿命の目標値は、10年後に初期容量の60%以上の容量を維持することである。以下の方法により10年後の容量を推定した。サイクル試験を1日1サイクルとして、10年間は3,650サイクルつまり21,900時間、平方根にして148となる。図5に示したようにサイクル試験の測定値は、1,500サイクルまでであるものの、それ以降も直線関係が成り立つと仮定して、外挿法により寿命推定をした。近似直線とx=148との交点は、それぞれCell Aで66%, Cell Bで73%となり、目標の60%以上を示している。この結果は、Cell AおよびCell Bの両方の電池系が、10年間分のサイクル稼働負荷に対して十分な耐性を有することを示している。

しかしながら、電池の実寿命推定には、休止時間の劣化分をも加味する必要がある。そこで、Cell Bについて、サイクル試験と保存試験結果との間に加減性が成立つとして、10年間の実使用後の容量を推定した。図3に示したCell Bの3.9V-25℃の試験結果の横軸を時間の平方根に変換し、図5と同様の良好な直線関係を得た。なお、3.9Vはサイクル試験範囲の中間点の50%SOCに相当し、充放電を繰り返す電池電圧の代表値と考えられる。1日のサイクル負荷は6時間で休止時間は18時間、10年間分では65,700時間であり、外挿により初期容量の16%だけ容量低下すると見積もられた。よって、10年後の容量比はサイクル負荷による容量比73%から放置による劣化分を差引いた57%になると推定された。

この結果は、開発目標の初期容量比60%以上という値に及ばないものの、差違はわずかである。電極材料と仕様の最適化等により60%の達成は可能であると期待できる。また、今後、より正確な実寿命の推定のためのデータ蓄積と推定方法の確立が必要である。

[5] 100 Ah級電池の試作と評価

8 Ah級電池の評価結果に基づき、目標とする100Ah級電池の材料系を設計・試作した。100Ah級電池は、直径67mm、長さ410mmの円筒捲回式であり、ステンレス鋼製の容器に捲回電極群を収納してレーザ溶接により密閉封口した¹⁰⁾。電極には、8 Ah級電池のCell AおよびCell Bの2仕様を適用した。図6に100Ah級電池の外観を示す。

8 Ah級電池の容量確認試験条件に準じて初期性能を計測した。測定温度は25℃であり、充電終止を3時間とする45A-4.2Vの定電流一定電圧充電と、30Aから270Aの範囲で2.7Vまで放電および30分の各充電、または放電後の休止からなる。

図7に試作した2種類の100Ah級電池の放電特性を示す。45A放電において、Cell Aは81Ah, Cell Bは93Ahの放電容量を示した。それぞれの重量エネルギー密度は、100, 106Wh/kgとなった。図8に放電容量の電流値依存

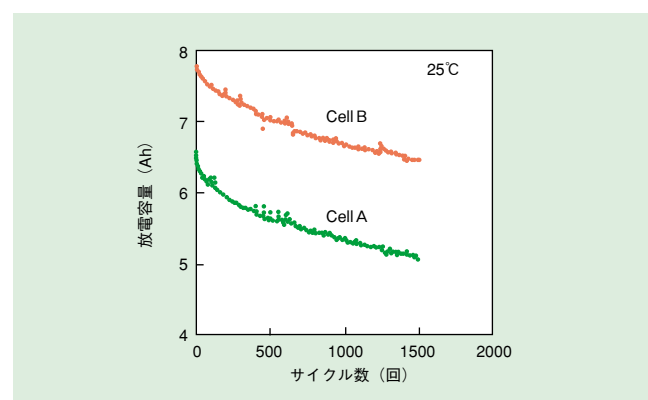


図4 Cell AおよびCell Bのサイクル特性

Fig.4 Cycle performances for cell A and cell B.

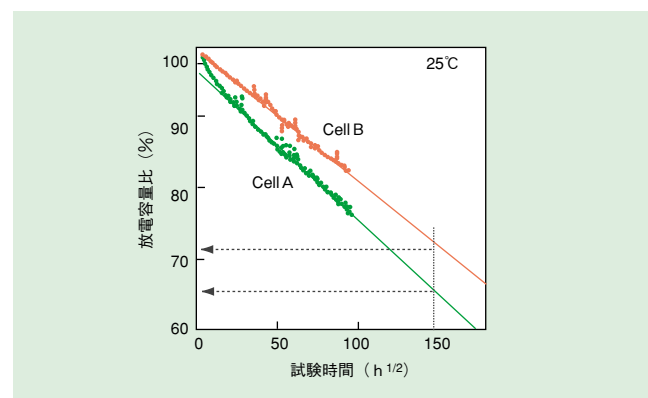


図5 縦軸と横軸の変換後のCell AおよびCell Bのサイクル特性

Fig.5 Cycle performances for cell A and cell B after converting vertical and horizontal axes.



図6 試作した100Ah 電池の外観

Fig.6 Photograph of 100 Ah class cell.

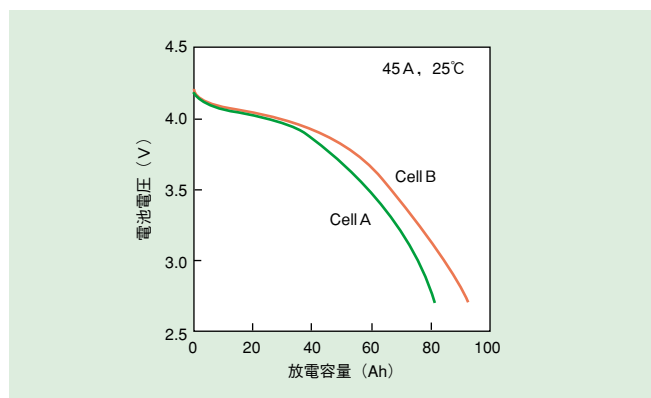


図7 試作した100Ah級電池の放電曲線
Fig.7 Discharge curves for 100Ah class cells.

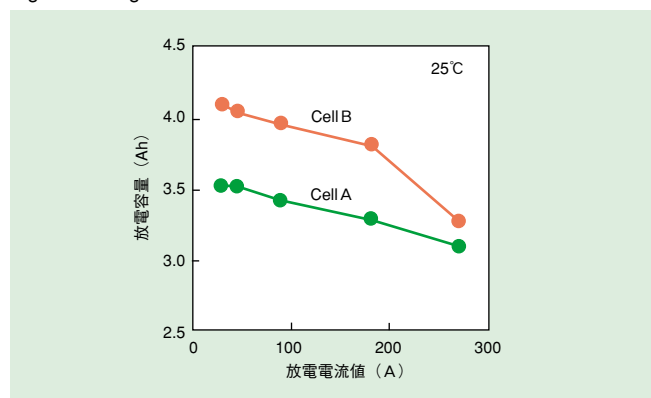


図8 100Ah級電池の放電容量の電流値依存性
Fig.8 Current dependency of the discharge capacity of 100Ah cells.

性を示す。約3CAに相当する270A放電においても45A放電容量比は、CellAで89%，CellBで91%をそれぞれ示した。今後は、この100Ah級電池の安全性試験および寿命試験をするとともに、実用性能を確認するために12本を直列接続した5kW級のモジュールの開発に取り組む予定である。

〔6〕 結 言

電力貯蔵に適用可能な大型リチウムイオン電池の基本仕様を開発した。

- (1) スピネルマンガン系と層状マンガン系の正極活物質および非晶質炭素の負極活物質からなる8Ah級電池評価では、10年稼働負荷に対する耐性があることが判った。
- (2) 保存試験とサイクル試験結果から、10年間の実使用後の容量を初期値の57%と推定した。
- (3) 8Ah級電池の評価結果に基づき、100Ah級電池を試作し、初期エネルギー密度として、106Wh/kgを得た。

〔7〕 今後の課題

- (1) 寿命試験データの蓄積による寿命推定の精度向上
- (2) 100Ah級電池の評価推進
- (3) 5kWモジュールの設計と試作・評価

〔8〕 謝 辞

本開発は、新エネルギー・産業技術総合開発機構の「系統連系円滑化蓄電システム技術開発」の委託研究としてなされたものであり、関係各位に記して謝意を表します。

〔参考文献〕

- 1) 小関満他：配送用ハイブリッドトラック向けリチウムイオン電池システムの開発，新神戸テクニカルレポート，18，P.15 (2008) .
- 2) 和嶋武典，中村恭之：鉄道システムにおける環境負荷低減ソリューション，日立評論，90-5，P.30 (2008) .
- 3) 春名博史他：電力貯蔵用リチウム二次電池の開発，第49回電池討論会要旨集，1F09，P.328 (2008) .
- 4) S. Yumitori : NEDO's Development of High-Performance Batteries for Next-Generation Vehicles and Grid-connection of New Energy Resources, IMLB 2010, Montreal, 2010-06-27/07-02.
- 5) T. Horiba et al. : Manganese-based lithium batteries for hybrid electric vehicle applications, J. Power Sources, 119-121, 893(2003).
- 6) X. Wang et al. : Storage and cycling performance of Stoichiometric spinel at elevated temperatures, J. Power Sources, 66, 129(1997).
- 7) S. Komaba et al. : Influence of Manganese(II), Cobalt(II), and Nickel(II) Additives in Electrolyte on Performance of Carbon Anode for Lithium Ion Batteries, Electrochim. Acta, 47, 1229(2002).
- 8) H. Yoshida et al. : Verification of Life Estimation Model for Space Lithium-Ion Cells, Electrochemistry, 78, 482(2010).
- 9) 廣田鋼藏，桑田敬治：反応速度学，共立出版，P.206 (1982) .
- 10) T. Horiba et al. : Manganese type lithium ion battery for pure and hybrid electric vehicles, J. Power Sources, 97-98, 719(2001).