

高安全な大型リチウムイオン電池の開発と今後の展望

Development of High Safe Large Lithium Ion Battery

杉山 秀幸

Hideyuki SUGIYAMA

エリーパワー株式会社 技術開発部

ELIYY Power CO., Ltd.

Abstract

ELIYY Power Co., Ltd. (ELP) has commercialized a high safe large format lithium ion cell using LiFePO_4 as the cathode material. The cell shows discharge capacity of 50Ah at room temperature, and has passed safety standard test “S-Mark” certification by T?V Rheinland Japan. The cell’s safety and electrochemical performance is suitable for the large format energy storage system, e.g., HEMS, BEMS.

1. 緒言

夜間に電力を蓄電し、昼間の電力需要ピーク時に使用する手段として、また緊急時の非常用電源として、大型リチウムイオン二次電池やそれを用いた蓄電システムが脚光を浴びている。

この蓄電システムは、夜間電力や自然エネルギーの有効活用手段として、今後広く普及していくことが期待されているが、一方で普及にあたっては、高安全な電池およびシステムであることが大前提として要求されている。

エリーパワー社では、大型リチウムイオン二次電池の開発順序として、安全性を最優先とした開発を進めており、今回、テュフ ラインランドジャパン株式会社が発行する安全基準である TUV -S マーク認証を、大型リチウムイオン二次電池として世界で初めて取得した電池の量産・商品化に至った。

本発表では、蓄エネルギーの媒体として有望な大型

リチウムイオン電池の安全性試験を中心に、充放電特性、サイクル特性などの電池特性についても報告を行う。

2. 二次電池

二次電池には、鉛電池、ニッケル水素電池、ナトリウム硫黄電池、リチウムイオン電池がある。特に鉛電池に比較して、大幅な小形軽量化が期待できるリチウムイオン電池は各種用途に使用され、非常に高い市場成長を遂げている。

表1に蓄エネルギー用途として利用される代表的な電池の特性を記す。

(1) ニッケル水素電池

ニッケル水素電池は、正極にオキシ水酸化ニッケル、負極に水素吸蔵合金、電解液に水酸化カリウム水溶液を用いたものである。

表1 各種大形電池の特徴 (代表例, セルのみの値)

電池種	リチウムイオン	ニッケル水素	ナトリウム硫黄	鉛
電圧 (V)	3.7	1.2	2.08	2.0
エネルギー密度 (Wh/kg)	110	60	200	35
自己放電	○	△	○	○
寿命	○	○	○	△

ニッケル水素電池は高出力、高容量、長寿命の人工衛星のバッテリーとして開発が進められ、開発当初はタンクに圧縮された水素を貯蔵する方式で進められていた。

その後、民生用として水素ガスに代わり水素吸蔵合金であるミッシュメタルを使用し、電圧がニカド電池と同じ1.2Vであることから、カドミウムを使用せず環境への影響が少ないニカド電池の代替として広く普及した。

(2) ナトリウム硫黄電池 (NAS電池)

ナトリウム硫黄電池とは、負極にナトリウムを、正極に硫黄を、電解質にベータアルミナを利用した高温作動型二次電池である。特に、大規模の電力貯蔵用に作られ、昼夜の負荷平準などに用いられる。

ナトリウム硫黄電池は、活物質であるナトリウムや硫黄を熔融状態に保ち、且つベータアルミナ電解質の Na^+ イオン伝導性を保持するため高温(約300℃)で運転される。

負極の熔融ナトリウムは放電時に Na^+ となりベータアルミナ電解質を通過して正極に移動する。正極では Na^+ が硫黄によって還元されて五硫化ナトリウムとなり、充電時にはこの逆反応となる。

しかし、2011年9月21日に、三菱マテリアル株式会社 筑波製作所で発生した火災事故により、ナトリウム硫黄電池の安全性に対する懸念の聲が上がっている。

(3) リチウムイオン電池

リチウムイオン電池は、正極にコバルト酸リチウムなどのリチウム含有複合金属酸化物、負極にカーボンやチタン酸リチウム、電解液にエチレンカーボネートやジエチルカーボネートなどの有機系溶媒を用いている。平均電圧は正極活物質や負極活物質によって2.4V~3.7Vと異なるがエネルギー密度は常温使用電池の中では最も大きく電池の小形・軽量化が可能のため、各種機器に広く用いられている。一方、エネルギー密度が大きい故に、最大の課題は安全性の確立であった。

3. リチウムイオン電池の安全性

(1) 安全性の高い正極活物質

一般にリチウムイオン電池に使われている正極材料

は、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、コバルト・ニッケル・マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウムやリン酸鉄リチウムなどがあるが、それらの材料は、エネルギー密度や熱化学的安定性で一長一短がある。

コバルト酸リチウム、コバルト・ニッケル・マンガン酸リチウムやニッケル酸リチウムは高エネルギー密度電池を達成する上で有利であるが、熱化学的に不安定な面がある。もともとエネルギー密度が高い上に、可燃物の電解液を使用しているため、過充電や短絡(特に内部短絡)、時には大きなエネルギーが放出され発火や破裂などの異常を起こす危険があり、ノートパソコンに搭載されたコバルト酸リチウムを用いた円筒型リチウムイオン電池が発火した事件は記憶に新しい。

表2にリチウムイオン電池の正極材料による安全性の違いを示す。

表から判るように、リチウムイオン電池の特徴を活かし、且つ安全な電池として、エネルギー密度では他の材料に若干劣るが、熱的に非常に安定で、約600℃まで酸素の脱離や発熱がないリン酸鉄リチウムが安全な電池の正極活物質として活用されることが望ましい。

(2) エリーパワー社製セルの特性および安全性

大型リチウムイオン電池の安全性確保は小形のリチウムイオン電池以上に重要な課題であり、小形のリチウムイオン電池の延長線上とは違ったコンセプトで開発する必要がある。

エリーパワー社では、大型リチウムイオン二次電池の安全性確保を最優先課題と位置づけ、リン酸鉄リチウムを正極活物質に採用した電池系について、負極材料、電解液、セパレーター、および電池構造について設計最適化を行い、高安全な電池の商品化に成功した。

(2.1) セルの特性

表3に今回商品化した電池の製品仕様、図1にその写真を示す。負極材には炭素系材料を使用し、支持電解質塩として LiPF_6 を溶解したカーボネート系溶媒を電解液として使用した。また、セパレーターにはポリオレフィン微多孔膜を使用した。

図2にそのセルの放電特性を示す。

表2 各種リチウムイオン電池正極活物質の安全性

正極活物質	コバルト酸リチウム	ニッケル酸リチウム	マンガン酸リチウム	リン酸鉄リチウム
エネルギー密度	○ 160mAh/g	◎ 220mAh/g	△ 110mAh/g	○ 160mAh/g
公称電圧	3.6V	3.5~3.6V	3.7V	3.2V
安全性 (熱分解温度)	× (200℃)	× (180℃)	○ (300℃)	◎ (約600℃)

表3 エリーパワー社製セルの仕様

項目	仕様
型式	PD50S03
容量 (公称)	50Ah
電圧	3.2V
質量	1.5kg
寸法	170.5(W)×43.5(T)×111.9(H)
エネルギー密度	192Wh/L, 106Wh/kg
使用温度範囲	-20~+60℃



図1 セルの外観

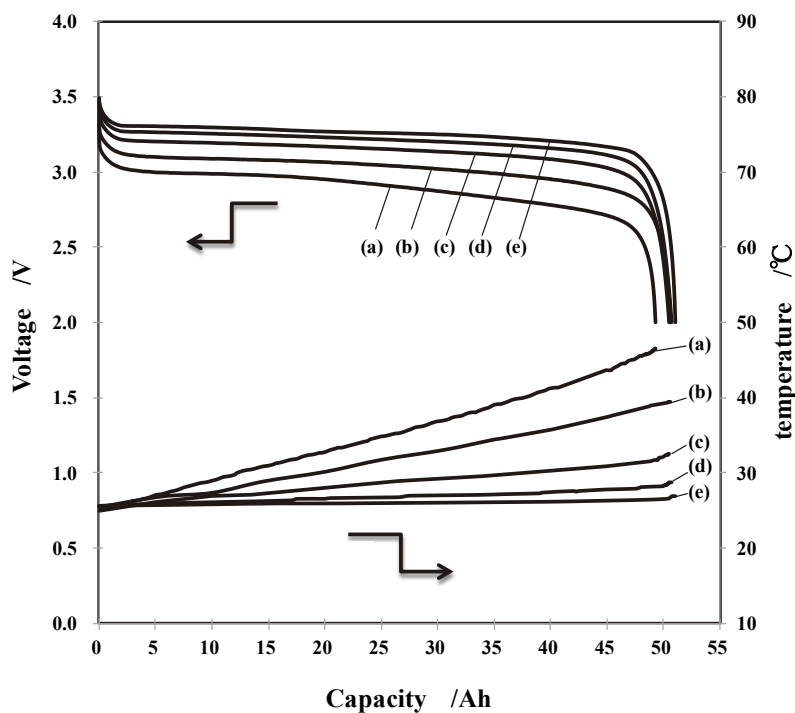


図2 25℃での放電特性

(a) 3.0C (150A), (b) 2.0C (100A), (c) 1.0C (50A), (d) 0.5C (25A), (e) 0.2C (10A)

(2.2) 安全性

安全性試験は、テュフ ラインランドジャパン株式会社にて、指定の試験 (Test Manual for Lithium-ion cells v.2) を実施した。試験項目は機械的安全性試験 (振動, 落下, 釘刺し, 塩水浸漬, 衝撃, 圧壊, 冷熱サイクル, 加熱) と, 電気的安全性試

験 (外部短絡, 過充電, 強制放電) から構成されており, それぞれ満充電状態の電池 (n= 5) について試験を行った。試験合否の判定については, 試験中の電池電圧, 温度および試験前後の電池寸法, 重量, OCV, 電気容量, 内部抵抗を測定し, 指定の判定基準に従った。

表 4 安全性試験の内容とその結果

Test identification	Condition outline	Criteria	Results
Vibration (SOC 100%)	10Hz - 500Hz 0.35mm peak 3axes, 5cycles	No leakage No explosion No fire OCV < 90%	Pass
Free Fall (SOC 100%)	100cm	No leakage No explosion No fire OCV < 90%	Pass
Penetration (SOC 100%)	3mm ϕ steel rod 80mm/sec	No explosion No fire Cell temp. < 170°C	Pass (26.0°C)
Immersion (SOC 100%)	3.5% salt water	No explosion No fire	Pass
Mechanical Shock (SOC 100%)	average:75gn peak:125gn - 175gn	No leakage No explosion No fire OCV < 90%	Pass
Crush (SOC 100%)	13kN	No explosion No fire	Pass
Thermal Shock Cycling (SOC 100%)	-40°C to 80°C	No leakage No explosion No fire OCV < 90%	Pass
Thermal Abuse (SOC 100%)	130°C, 10min.	No Venting No explosion No fire	Pass
Short Circuit (SOC 100%)	5m Ω	No explosion No fire Cell temp. < 150°C	Pass (118°C)
Overcharge	50A or 150A 10V CCCV, 24hrs	No explosion No fire Cell temp. < 150°C	Pass (105°C)
Forced Discharge (SOC 100%)	100A, 1hr	No Venting No explosion No fire	Pass

表4に試験項目とその結果を示す。また、図5に試験に合格した証の証明書を記す。

全ての試験において破裂、発火は認められず、高い安全性が確認された。また、強制的な破壊を伴わない機械的安全性試験（振動、落下、衝撃、冷熱サイクル、加熱）については電解液の漏出も認められなかった。これらの結果は、材料面からの安全性へのアプローチだけでなく、大型電池としての電池構造最適化について考慮した結果であると考えている。電気的安全性試験では、外部短絡と強制放電試験においては安全弁の作動がなく、過充電試験においては安全弁の作動は認められたものの、過度な温度上昇（>150℃）は認められなかった。

本電池を用いた大型蓄電システムでは、電池制御システムが故障した場合においても、単電池自身が熱暴走など過度の発熱を起こすことがないため、より安全な蓄電システムの構築が可能となる。

4. 高安全なリチウムイオン電池を用いた可搬型蓄電システム

リチウムイオン電池の特徴である小形軽量で、かつ安全となるリン酸鉄リチウムを用いた可搬型蓄電システムの商品化例を示す（図3）。

エリーパワー社では高安全なリチウムイオン電池を用いて、可搬型蓄電システム「パワーイレ」を開発・商品化し、2010年10月からまずは法人向けにリース販

売している。その仕様を表5に示す。このシステムは、16セルを用い、総容量2.5kWh（使用可能容量約2kWh）、出力1kWhのシステムである。

このシステムは通常は商用電源、もしくは太陽光パネルからの電力で充電を行う。

充電は商用電源ではAC100Vに対し、太陽光パネルからは直流で充電できるのが特徴で、放電に関しては、電池が満充電時には商用電源をバイパスするため、充電・放電双方において電力効率が非常に高いシステムとなっている。

また付加機能としても充実しており、タイマーによるピークシフト機能や緊急地震速報受信機能が内蔵しており、災害対応機能が充実している。つなぎ換えを必要としないシステムであるため、一般のユーザーが直ぐに使えるシステムとなっている。

安全性に関しては内蔵する電池セルの絶対的な安全性に加え、遠隔監視システムを内蔵。出荷した全てのシステムを遠隔監視することにより、故障のみならず故障の兆候も検知できる高度なシステムが構築されている。



図3 パワーイレ外観

表5 パワーイレの仕様

	項目	基本仕様	備考
形式		PPS-10	
	寸法	320(W)×550(D)×702(H)	キャスター、ハンドル含む
	質量	約62kg	個体差があります
蓄電池容量		2kWh	
出力		AC100Vコンセント×2口 (トータル1000Wまで)	停電時には電池供給へ自動的に切り替わります
入力	商用電源	AC100V, 15A (最大)	
	ソーラーパネル	当社推奨品 シャープ(株)製NQ-260LW×2枚	ソーラーパネル、接続ケーブルは別売です
	室温	0℃～40℃	
	湿度	5%～95%RH	結露しないこと
	使用場所	屋内	
充電時間		約6時間(完全放電状態から)	
使用可能時間		約500W出力で連続約3時間	
電池寿命		約3500回の充放電可能	

5. 今後の展望

これまで、リチウムイオン電池は安全性が課題となっていたが、これを解決する手段として安全性が高いリン酸鉄リチウムを正極に使用した電池の出現により、この課題は一挙に解決した。

このような電池の出現により、この電池を使用した蓄電システムとして、電力支援の無いイベント会場での電源、工事現場での電源、緊急時での電源、災害時での電源など、広い分野での活躍が期待できる。さらには、①家庭向けの太陽電池などと組み合わせた独立型電源、②地域に密着し、自然エネルギーを有効利用できる電力源およびスマートグリッドの主機能として新たな電力網の実現に大きな期待ができる。

Captions

- Fig. 1 Outside view of a cell
 Fig. 2 Discharge curves of a cell at 25°C
 Fig. 3 Outside view of POWER YIILE
 Table 1 Characteristics of various large battery (Representative example, value of cell only)
 Table 2 Safety of each type of cathode active materials used in lithium ion cell
 Table 3 Specification of ELIY POWER Co., Ltd., cell
 Table 4 Contents and results of safety tests
 Table 5 Specification of POWER YIILE