

宇宙用リチウムイオン電池の低温保管の検討

Investigation of Low Temperature Storage of Li Ion Cells for Space Applications

久保田 昌明 *
Masaaki Kubota

山本 真裕 *
Masahiro Yamamoto

江黒 高志 *
Takashi Eguro

Abstract

Lithium ion battery (LIB) has begun to be adopted as practical space batteries due to their energy density and reliability. In case of the planetary exploration application, LIB starts to work so only after arriving a planet that its degradation has to be kept as small as possible during the transfer orbit period of time.

Therefore, varied storage performance of LIB was examined for 1 year at low temperature from -10°C to -75°C , at which electrolyte began to freeze. Major findings are as follows;

- 1) No fall of OCV was observed
- 2) No capacity loss was observed
- 3) There was no influence on DOD cycle performance
- 4) No damaging clue of battery constitution elements was observed even in electrolyte freezing.

It is strongly suggested that low temperature storage is an effective measure to the safekeeping of LIB in space applications.

1. はじめに

1.1 宇宙用リチウムイオン電池について

リチウムイオン電池は高いエネルギー密度を有し、かつセル電圧が高いことから、バッテリーの軽量化を図ることができるだけでなく、より少ないセル数によりバッテリーシステムの信頼性を高めることもできる。これらの理由から、リチウムイオン電池が宇宙用バッテリーとして採用され始めている。

我々は、2003年5月に打ち上げられた宇宙航空研究開発機構 (JAXA) 殿の小惑星探査用工学実験探査機『はやぶさ』に世界初の大容量リチウムイオン電池 (13.2Ah) を搭載し、現在も順調に運用されている^{1) 2)}。

惑星探査機用バッテリーの運用方法の一つに、バッテリーは惑星への長期間 (例えば1~3年) にわたるトランスファー軌道中は使用されず、到達した惑星において、様々な用途 (周回衛星、惑星探査など) に使用されることがある。

しかしながら、一般にリチウムイオン電池は長期間開路で保管すると、充放電特性の劣化が生じる。

それゆえ、この長期間にわたるトランスファー軌道の間、リチウムイオン電池の特性劣化をできるだけ抑制できる保管技術の確立が必要とされている。

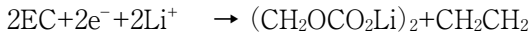
我々が開発した宇宙用セルは、 10°C 環境下にて、満充電状態 (100% SOC) で1年間保存すると約5.5%の容量劣化が生じる³⁾。このため、例えば惑星に到着した後の運用に必要な容量を確保するため、セル設計段階で、容量劣化分を考慮してセル容量を大きくする必要がある。従って、このトランスファー中の容量劣化を抑制すれば、セルの小型・軽量化が可能になる。

1.2 容量劣化のメカニズム

リチウムイオン電池の容量劣化の原因の1つに、電極と電解液の反応がある。これは主として、負極と電解液による反応であり、保管中、負極に吸蔵されているLiイオンが電解液と反応し、固体電解質界面皮膜 (Solid Electrolyte Interphase : SEI) と呼ばれる皮膜の形成に消費されるため、それに相当

* 技術開発部 第4グループ

する容量の損失が起きる。以下に反応式の例を示す。



EC : Ethylene Carbonate

DMC : Dimethyl Carbonate

保管温度と容量の永久損失(容量劣化)の関係は、指数関数で現されることが報告されており^{4) 5)}、例えば、B. V. Ratnakumar 等によって報告された式(1)のような指数関数で示される⁴⁾。

$$y = 0.5524e^{0.0614x} \dots\dots\dots \text{式(1)}$$

y: 容量の永久損失 (%) : 10ヶ月当り

x: 温度 (°C)

この式からも自明のように容量劣化は温度の影響が極めて大きく、劣化抑制には低温保管が効果的であることが示唆される。式から、20°Cでは約1.9%の永久損失が見込まれるのに対して、-10°Cでは約0.58%となり、-10°C以下の低温領域では永久損失が極めて少ないか全く無い可能性が覗える。

一方、電池の充電状態(State Of Charge : SOC)もまた、永久損失を引き起こす要因の1つであり、SOCが高くなるほど永久損失が促進されることが報告されている⁶⁾。しかし、SOCをあまり下げると保管中に自己放電により過放電となる恐れがある。

1.3 研究の目的

本報告では、リチウムイオン電池の保管方法としての低温保管方法の有効性の検証について報告する。

また、例えば惑星探査機のトランファー中に電池を太陽照射の無い極低温環境で保管することが可能であれば、ヒーター消費電力の削減など設計・運用上のメリットが大きいが⁷⁾、一方で低温環境下での保管では、

- 1) 電解液の凍結による悪影響
- 2) 結着剤の劣化⁸⁾

などが懸念されることからこれらについても調査を行った。

2. 電解液凍結による電池構成要素への影響

保管試験に先立ち、電解液の凍結による電池構成要素(電解液、セパレーター、電極)への影響について調べた。

2.1 電解液の体積変化

電解液の凍結による体積変化の測定結果を表1に示す。電解液は開発している宇宙用リチウムイオン電池に使用されているものを用いた。試験の結果、本評価に使用した電解液は、凍結により約6.7%収縮することが示された。

表1 電解液の体積変化
Table 1 Change of electrolyte volume in freezing

	volume (%)
frozen & defrost (20°C)	100
non frozen (-75°C)	93.33

2.2 セパレータの収縮・膨張

セパレータを電解液に浸漬し、凍結させ解凍したサンプルと、凍結させていないサンプルを用い、走査型電子顕微鏡(SEM)観察と透気度測定を実施した。SEM像を図1に、透気度測定の結果を表2に示す。

SEM観察の結果、電解液の凍結の有無による違いはほとんど見られなかった。しかし、透気度測定の結果では、電解液を凍結させたセパレータは透気度が多少低下している結果が示された。

これは、セパレータ中の電解液が凍結・収縮する際に、セパレータ中の空隙も収縮し、解凍時に空隙の体積が元へ戻らなかったものと考えられる。

表2 セパレータの透気度
Table 2 Gurley of separator

	Gurley (sec/100ml)
frozen & defrost	498
non frozen	551

2.3 電極の結着強度

正負極電極を電解液に浸漬し凍結させ解凍したサンプルと、凍結させていないサンプルについて、ピール試験機により、活物質層と集電体の結着強度を測定した。結果を表3に示す。正負極の両方とも、凍結による結着強度への影響はほとんど無いことが判った。

表3 電極の結着強度
Table 3 Binding strength of electrodes

	Binding strength (N/m)	
	cathode	anode
frozen & defrost	5.37	5.36
non frozen	5.31	5.42

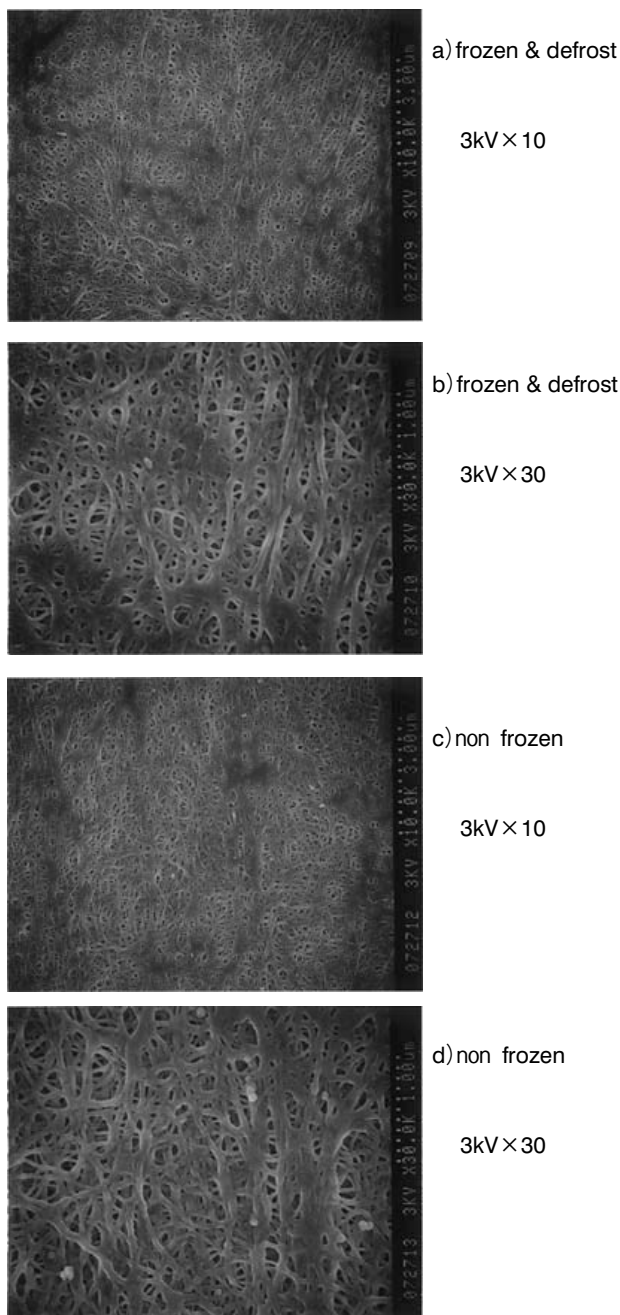


図1 セパレータのSEM像
Fig.1 SEM images of separator “frozen & defrost” and “non frozen”.

3. 実験

評価に用いたセルは、正極（コバルト酸リチウム）と負極（人造黒鉛）とをセパレータを介して捲回したものを、ステンレスの角型電槽に挿入したもので、地上評価用の簡易シール電槽を用いたこと以外は宇宙用として開発したセル構成^{1) 2)}と同様である。以下に評価に使用したセルの諸元と外観、そして保管条件を、図2、表4、表5に示す。



図2 評価セルの外観
Fig.2 Outside view of test cell

表4 評価セルの諸元
Table 4 Specification of test cell

Nominal Capacity (Ah)	21.0
Nominal Voltage (V)	3.6
Size (W × H × T) (mm)	69.3 × 137 × 24.4
Weight (g)	640
Specific Energy (Wh/kg)	118
Specific Energy (Wh/L)	326

表5 評価セルの保管条件
Table 5 Storage condition of test cell

SOC	Temperature	Time
10%	-75°C	12 months
	-40°C	
	-10°C	
50%	-40°C	
100%		

保管温度は前述の式（1）を参考に定めた。また事前の調査から、凍結保管の温度条件を-75°Cとした。

今回は12ヶ月保管の結果について報告する。惑星間のトランスファーはミッションにより様々で概ね1～3年と言われており、保管特性を把握する上で1年間の保管は最低限必要と考える。

調査項目は、保管中の開回路電圧、保管前後の充放電特性の変化、保管後のサイクル性能である。

4. 結果及び考察

4.1 低温保管中のセルの電圧挙動

図3に、低温保管中の試験セルのOCV（開放電圧：Open Circuit Voltage）を示す。図から保管中の自己放電によるOCVの低下は確認されず、ほぼ一定の値を維持している。

この結果から、本評価に使用したセルは低温はもとより、凍結状態で長期間保管してもセル電圧には異常は発生しないことを確認した。

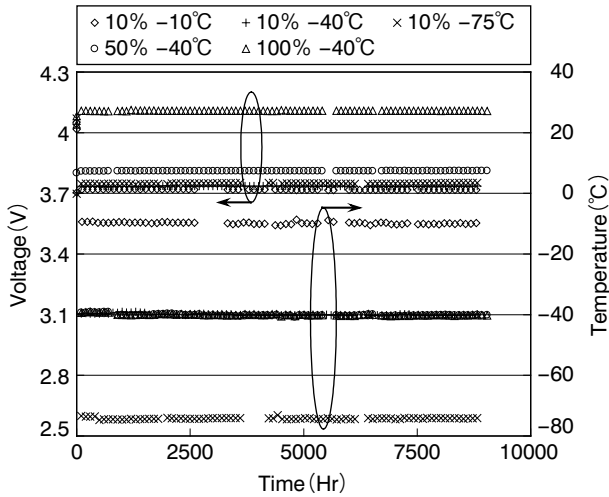


図3 保管セルのOCVの推移
Fig.3 Change of OCV in storage at varied temperature

4.2 保管後の特性調査

6ヶ月及び12ヶ月保管後の容量試験の結果を表6に示す。尚、容量試験は环境温度20°Cで実施した。試験の結果、いずれの保管温度や充電状態においても、保管後の電池に容量劣化が無いことが示された。また、保管による内部抵抗の変化を示す放電平均電圧もほとんど差異が無く、ほぼ一定の内部抵抗を維持していることが推察できる。

図4に-75°Cでの保管セルの保管前後の充放電特性を示す。セルを凍結状態で保管しても、解凍後の充放電特性は保管前の特性と何ら変わりが無いことが示された。-10°Cと-40°C保管セルについても同様の結果であった。

これらの試験結果から、12ヶ月間-10°C~-75°Cで低温保管することで、容量劣化は全く無いこと、懸念された電解液の凍結による体積収縮やセパレータ透気度の低下もセル特性へ影響を与えていないことを確認した。

4.3 セル保管後のサイクル試験

12ヶ月保管後のセルを20°C環境下で放電深度(Depth Of Discharge : DOD) 50%でサイクル試験を行った。放電終止電圧と放電平均電圧の変化を図5に示す。サイクル試験前の保管条件の違いに関わらず、どのセルも同様の電圧挙動を示した。

表6 セル保管後の充放電特性
Table 6 Charge-discharge characteristic performance after storage

SOC	Temperature	Discharge Capacity (Ah)		
		before Storage	after 6 months	after 12 months
10%	-10°C	25.85	25.95	25.84
	-40°C	25.97	26.04	25.96
	-75°C	25.93	26.10	25.98
50%	-40°C	26.07	26.07	26.03
100%		25.97	26.00	25.83
10%	10°C	25.79	26.01	25.86

SOC	Temperature	Average Voltage of Discharge (V)		
		before Storage	after 6 months	after 12 months
10%	-10°C	3.741	3.750	3.752
	-40°C	3.747	3.751	3.752
	-75°C	3.748	3.753	3.751
50%	-40°C	3.745	3.750	3.750
100%		3.747	3.753	3.749
10%	10°C	3.747	3.749	3.748

Charge : 0.5CA, 4.1V, CCCV, 3hr charge
Discharge : CC 0.5C, cut off 2.75V

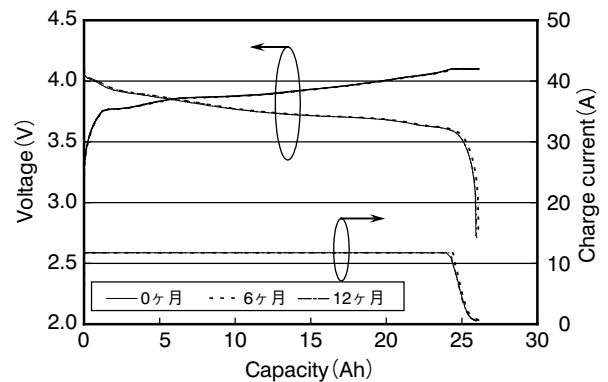


図4 -75°C保管セルの保管前後の充放電特性
Fig.4 Charge-discharge property before and after storage at -75°C

Charge : 0.5CA, 4.1V, CCCV, 3hr charge
Discharge : CC 0.5C, cut off 2.75V

また、100サイクル毎に実施した容量確認試験の結果は表7の通り。サイクル試験による容量劣化挙動も保管条件に因らずおおよそ同等で、300サイクル後においても約95%の良好な容量維持率を示した。

この値は保管前のセルと同等であり、低温保管することで保管前のセル特性を保持できることを示唆している。

以上、今回の低温保管試験の結果、電極活物質、電解液、結着剤等は特性の変化もなく良好な状態で

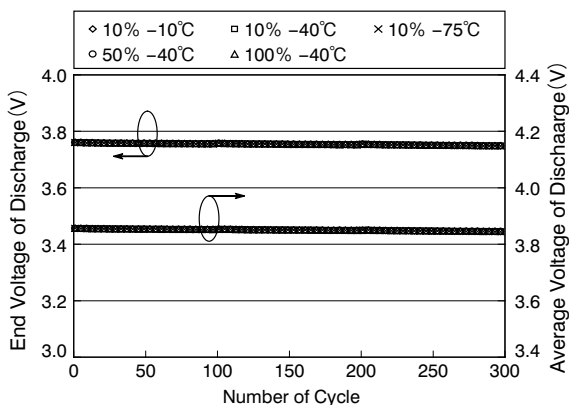


図5 保管後セルのサイクル特性
 Fig.5 Cycle performance of cells after storage at varied temperature and SOC
 Charge : 0.08CA, 4.0V, CCCV
 Discharge : CC 0.25CA, 50% DOD

表7 サイクル試験後の充放電特性
 Table 7 Charge-discharge performance after cycle test

SOC	Temperature	Discharge Capacity (Ah)		
		before cycle test	after 100th cycle	after 300th cycle
10%	-10°C	25.84	25.12	24.39
	-40°C	25.96	25.21	24.51
	-75°C	25.98	25.24	24.57
50%	-40°C	26.03	25.31	24.68
100%	-40°C	25.83	25.23	24.62
10%	10°C	25.86	25.18	24.47

Charge : 0.5CA, 4.1V, CCCV, 3hr charge
 Discharge : CC 0.5C, cut off 2.75V

保管されていることが示された。電解液は凍結により凝縮するが、セパレータの透気度以外とくに影響しないことが示された。また、結着剤もある温度以下になるとガラス転移し機能しなくなることが考えられたが、その影響も観られなかった。仮に冷却・凍結状態のまま特性試験をすることが可能であれば、低温保管の影響が現れたかもしれないが、本試験に使用したセルは常温に戻した時にセル構成材料の物性も大部分は復元するようである。

5. 結論

リチウムイオン電池を低温（-75、-40、-10°C）で保管し、保管中の状態、保管後の充放電特性及びセル構成要素の状態変化と物性の変化を調査した結果を以下にまとめる。

- 1) 12ヶ月間の低温保管中、セルの自己放電に起因するOCV低下は無く、ほぼ一定のOCVを維持していた。

- 2) 12ヶ月間の低温保管前後の充放電特性は、全水準において保管前と同等の特性であり容量劣化は全く無く、電解液凍結の影響も見られなかった。
- 3) 12ヶ月間の低温保管セルの50% DODサイクル特性は、保管温度、保管中のSOCによる差が無く、サイクル後の容量維持率も同等であった。
- 4) 電解液の凍結による体積収縮は、セパレータの透気度を僅かに低下させたが、活物質と集電体との結着性への影響は見られなかった。

以上の結果から、

- ・ 低温保管はリチウムイオン電池の保管中の容量劣化抑制に対し有効な手段である
- ・ 低温における電解液の凍結は保管性能に悪影響を及ぼさないことが示唆された。

今後、更に長期間（目標3年）の低温保管の影響について調査を行う予定である。

謝辞

本研究は宇宙航空研究開発機構殿の平成14年度、16年度SA-5の受託研究により実施した。ここに、御指導・御協力を賜った、田島教授、曾根助教授、廣瀬助教授ならびに関係各位に感謝申し上げます。

(参考文献)

- 1) 大登裕樹, 山本真裕, 吉田浩之, 江黒高志, FBテクニカルニュース, No.59, 69 (2003)
- 2) 大登裕樹, 山本真裕, 吉田浩之, 久保田昌明, 江黒高志, FBテクニカルニュース, No.60, 18 (2004)
- 3) 山本真裕, 大登裕樹, 江黒高志, 田島道夫, 廣瀬和之, 高橋慶治, 第22回宇宙エネルギーシンポジウム要旨集, (2003)
- 4) B.V.Ratnakumar, M.C.Smart, J.O.Blosiu, S.Surampudi, STORAGE CHARACTERISTICS OF LITHIUM ION CELLS
- 5) Bor Yann Liaw, E.Peter Roth, Rudolph G. Jungst, Ganesan Nagasubramanian, Herbert L. Case, Daniel H. Doughty, J.Power Source, 874, 119-121 (2003)
- 6) 竹井勝仁, リチウムイオン電池の寿命評価, 2001 バッテリー技術シンポジウム, 3-1-1
- 7) 久保田昌明, 山本真裕, 大登裕樹, 江黒高志, 高橋慶治, 廣瀬和之, 田島道夫, 第23回宇宙エネルギーシンポジウム要旨集, 7 (2004)
- 8) Hiroaki Yoshida, et.al, 電気化学及び工業物理解化学, 71, No.12, 1018-1024 (2003)