

人工衛星用次世代大形リチウムイオン電池の開発

Development of Next Generation Large-sized Lithium-ion Cells for Satellite Application

瀬川全澄* 道畑良太** 今村文隆** 井上剛文*
吉田浩明** 武田浩一*** 内藤均**** 川瀬誠****

Masazumi Segawa Ryota Michihata Nobutaka Imamura Takefumi Inoue
Hiroaki Yoshida Koichi Takeda Hitoshi Naito Makoto Kawase

Abstract

The prototype 110 Ah class next generation lithium-ion cells for satellite application have been developed in order to meet the requirements of higher energy density and longer life performances for future satellite applications. The cells were then subjected to cycle life and safety tests. The cells show extremely small discharge capacity loss ratio of 13% after long term cycling of 1500 cycles. The ratio is only about half of that of the existing cells. Furthermore, the cells show the superior safety against external short circuit, overcharge, and over-discharge tests though the energy density is increased by 10% compared with that of the existing cells.

Key words: Large-sized lithium-ion cells; Satellite; Long life; Safety

1 緒言

当社は人工衛星用大形リチウムイオン電池の開発を世界に先駆けて1997年に開始し、100 Ah級の開発を1998年（第一世代設計）および1999年（第二世代設計）に完了した。その後、ラインアップに50 Ah¹⁾および175 Ah級を加えて、市場への供給を継続している。また、長期間にわたる寿命評価結果および安定し

たコンフィギュレーション管理が宇宙航空研究開発機構（JAXA）に高く評価されて、2008年度に、50 Ahおよび100 Ah級が、人工衛星用の標準形リチウムイオン電池としてコンポーネント登録された。したがって、これらは今後も様々な宇宙用機器の電源として活躍するものと期待される。その一方、将来の人工衛星には、打上げ費用の削減および運用の長期間化が強く望まれている。そこで当社は、JAXAの委託をうけて、第二世代設計をもとに、さらなる高エネルギー密度化および長寿命化を達成する次世代電池の開発に取り組んでいる。今回、試作した110 Ah級の寿命性能および安全性を評価したので、その結果を報告する。

* (株)ジーエス・ユアサ テクノロジー 事業推進部

** (株)ジーエス・ユアサ テクノロジー
大型リチウムイオン技術部

*** (株)ジーエス・ユアサ テクノロジー
特殊・リチウム電池本部

**** 宇宙航空研究開発機構 研究開発本部

2 実験

2.1 電池の製作

次世代電池は、既存と同じコバルト酸リチウム/グラファイト系とした。その理由は、技術蓄積が多く、信頼性の高い同一系を採用することにより、確立済みの寿命予測モデル^{2,3)}を適用できるからである。ただし、高エネルギー密度化および長寿命化を達成するために、Table 1に示す特徴の材料をエレメントおよび電解液に採用した。今回試作した110 Ah級次世代電池の仕様をTable 2に示す。

2.2 試験

各種性能をつぎの試験項目によって評価した。なお、次世代および既存電池の1 CAは、それぞれ110および100 Aとした。

2.2.1 初期放電試験

つぎに示す条件で、放電性能を調査した。

充電：周囲温度 15 °Cにて、0.2 CA の定電流で 4.10

V(次世代)または 3.98 V(既存)まで、その後、定電圧で合計 8 h

放電：周囲温度 15 °Cにて、0.2 および 0.5 CA の定電流で 2.75 V まで

2.2.2 寿命試験

短時間で寿命性能を調査するために、加速試験としてDOD100%の充放電サイクル試験を実施した。また、静止地球軌道(GEO)衛星での実運用条件を加速模擬したDOD80%の充放電サイクル試験を、低周回軌道(LEO)衛星での実運用条件を模擬したDOD25%の充放電サイクル試験を実施した。それぞれの条件をつぎに示す。

(1) DOD100%の充放電サイクル試験

(a) 次世代電池の場合

充電：0.5 CA の電流で 4.1 V まで、その後、定電圧で合計 4 h

放電：0.91 CA の電流で 2.75 V まで
周囲温度：25 °C

(b) 既存電池の場合

充電：0.5 CA の電流で 3.98 V まで、その後、定電圧で合計 4 h

放電：1 CA の電流で 2.75 V まで
周囲温度：25 °C

(2) DOD80%の充放電サイクル試験

(a) 次世代電池の場合

充電：0.2 CA の電流で 4.1 V まで、その後、定電圧で合計 11.4 h

放電：0.67 CA の電流で 1.2 h

周囲温度：0, 15, および 40 °C

(b) 既存電池の場合

充電：0.5 CA の電流で 3.98 V まで、その後、定電圧で合計 3.6 h

放電：0.5 CA の電流で 1.6 h

周囲温度：0, 15, および 35 °C

(3) DOD25%の充放電サイクル試験

(a) 次世代電池の場合

充電：0.3 CA の電流で 4.1 V まで、その後、定電圧で合計 1 h

放電：0.5 CA の電流で 0.5 h

周囲温度：0, 15, および 40 °C

(b) 既存電池の場合

充電：0.5 CA の電流で 3.98 V まで、その後、定電圧で合計 0.55 h

放電：0.5 CA の電流で 0.5 h

周囲温度：0, 15, および 35 °C

Table 1 Features of materials applied for prototype next generation lithium-ion cells.

Components	Features
Positive electrode	Use of newly developed LiCoO ₂ with very stable crystalline structure Use of thinner aluminum foil
Negative electrode	Use of newly developed graphite with lower specific surface area resulting in smaller SEI growth on its surface Use of thinner copper foil
Separator	Use of thinner polyolefin film
Electrolyte	Addition of effective organic additives suppressing SEI growth on negative active material

Table 2 Specifications of prototype 110 Ah class next generation and 100 Ah class existing lithium-ion cells.

Model	Next generation	Existing
Initial maximum end-of-charging voltage / V	4.10	3.98
Nominal capacity / Ah	122	110
Rated capacity / Ah	110	100
Nominal voltage / V	3.7	3.7
Dimensions / mm	H *	208
	W	130
	T	50
Mass / kg *	2.77	2.79
Energy density / Wh/L *	334	301
	/ Wh/kg *	163

*Without terminal bolts

2.2.3 安全試験

高エネルギー密度化された次世代電池の安全性を調査するために、外部短絡、過充電、および過放電試験を実施した。それぞれの条件をつぎに示す。

(1) 外部短絡試験

充電：周囲温度 25 °C にて、0.1 CA の電流で 4.10 V (次世代) または 3.98 V (既存) まで、その後、定電圧で合計 15 h

外部短絡：外気温にて、5 mΩ の抵抗を用いて正極および負極端子を接続

(2) 過充電試験

充電：周囲温度 25 °C にて、0.1 CA の電流で 4.10 V (次世代) または 3.98 V (既存) まで、その後、定電圧で合計 15 h

過充電：外気温にて、0.5 CA の電流で 2 h

(3) 過放電試験

放電：周囲温度 25 °C にて、0.1 CA の電流で 2.75 V まで

過放電：外気温にて、1 CA の電流で 1 h

3 結果および考察

3.1 初期放電性能

次世代および既存電池の放電性能を、それぞれ Fig. 1 および 2 に示す。図より、いずれの電池においても、

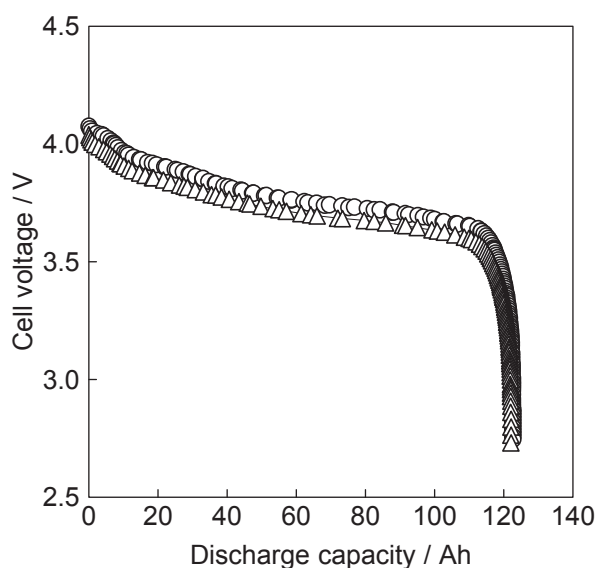


Fig. 1 Representative discharge performance of prototype 110 Ah class next generation lithium-ion cells at 0.2 (○) and 0.5 CA (△) to 2.75 V at 15 °C. Charge: 0.2 CA to 4.10 V followed by constant voltage for 8 hours in total at 15 °C.

0.2 および 0.5 CA 放電にともなう電圧降下は、ほぼ同等であることがわかる。

3.2 寿命性能

3.2.1 DOD100% の充放電サイクル試験

寿命性能を加速評価するために実施した DOD100% の充放電サイクル試験結果を Fig. 3 に示す。図より、1500 サイクル目の次世代電池の放電容量維持率は 87% であるのに対して、既存のそれは 75% であることがわかる。いいかえると、前者の電池の容量低下率は、後者のおよそ 1/2 になることがわかる。このように容量低下が大きく改善される理由は、組成を改善した電解液および比表面積の小さなグラファイトを負極活物質に適用することにより、その表面皮膜の成長が抑制されるからであると考えられる。

次世代および既存電池の放電性能の推移を、それぞれ Fig. 4 および 5 に示す。図より、前者の電池の抵抗上昇は、後者と比較して小さく、その結果、より高い放電電圧を維持できることがわかる。このように抵抗上昇が抑制されるのは、正極活物質に適用した新規なコバルト酸リチウムの結晶構造が安定であり、充放電サイクルにともなう体積変化のストレスに対して強いことが理由であると考えられる。以上の結果より、次世代電池は、これまでよりも長期間の運用にわたって高い出力を人工衛星に供給できるといえる。

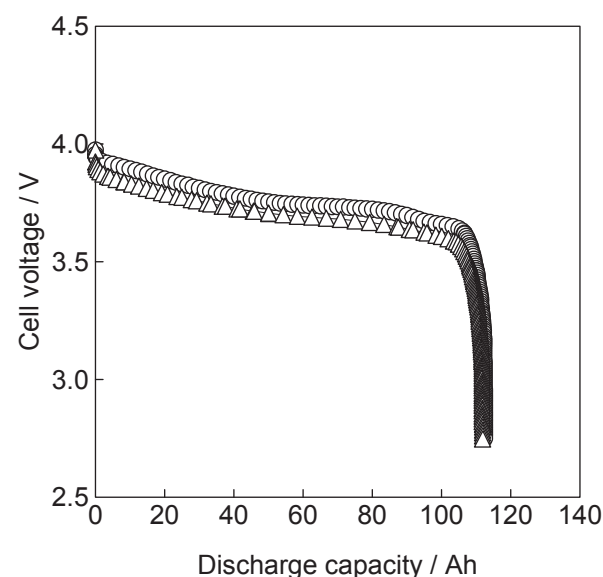


Fig. 2 Representative discharge performance of 100 Ah class existing lithium-ion cells at 0.2 (○) and 0.5 CA (△) to 2.75 V at 15 °C. Charge: 0.2 CA to 3.98 V followed by constant voltage for 8 hours in total at 15 °C.

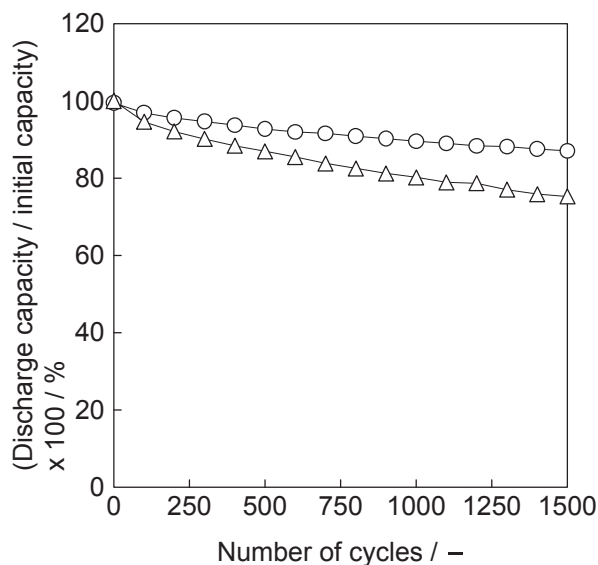


Fig. 3 Cycle life performances of prototype 110 Ah class next generation (○) and 100 Ah class existing (△) lithium-ion cells at 25 °C. The next generation cells were discharged at 0.91 CA to 2.75 V after charged at 0.5 CA to 4.10 V followed by constant voltage for 4 hours in total. The existing cells were discharged at 1 CA to 2.75 V after charged at 0.5 CA to 3.98 V followed by constant voltage for 4 hours in total.

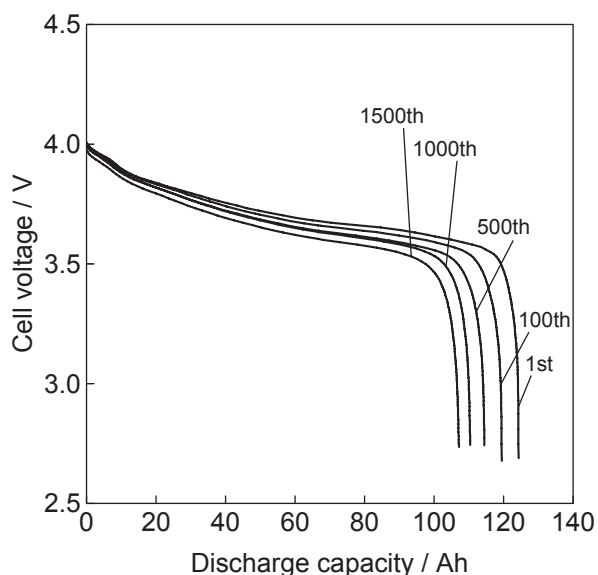


Fig. 4 Change in discharge performance during DOD 100% cycle life test for prototype 110 Ah class next generation lithium-ion cells. Charge: 0.5 CA to 4.10 V followed by constant voltage for 4 hours in total at 25 °C; Discharge: 0.91 CA to 2.75 V at 25 °C.

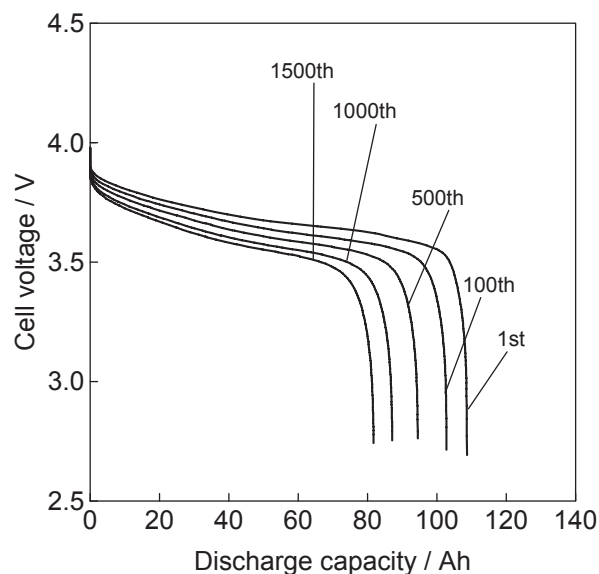


Fig. 5 Change in discharge performance during DOD 100% cycle life test for 100 Ah class existing lithium-ion cells. Charge: 0.5 CA to 3.98 V followed by constant voltage for 4 hours in total at 25 °C; Discharge: 1 CA to 2.75 V at 25 °C.

3.2.2 DOD80%の充放電サイクル試験

GEO衛星の運用条件を加速模擬したDOD80%の充放電サイクル試験結果をFig. 6に示す。現在のところ、次世代電池の試験は、約700サイクルまで進んでおり、その放電終止電圧（End of discharge voltage: EODV）は、0から40℃の範囲にわたって、高く、安定していることがわかる。また、EODVの低下の程度は、既存品よりも改善されていることがわかる。この理由は、前節でものべたとおり、結晶構造の安定性にすぐれたコバルト酸リチウムを適用することにより、DC抵抗の増大が抑制されるからであると考えられる。既存の寿命予測モデル^{2,3)}にもとづいて、次世代電池の本試験での寿命を推定した結果をFig. 7に示す。図より、2,000サイクル以上の長期間にわたって、GEO衛星の運用に必要な出力を供給できることがわかる。2,000サイクルは、軌道上では約20年に相当することから、この電池は長寿命化に大きく貢献するものといえる。

なお、0℃での既存電池のEODVの顕著な低下は、低温雰囲気、0.5 CAという高い電流、および3.6 hという短い時間のために、充電電容量不足が進行することが原因である。一般的な運用条件（充電電流: 0.1 CA、充電時間: 約22.8 h）であれば、長期間にわたって安定したEODVを示すことを確認している。

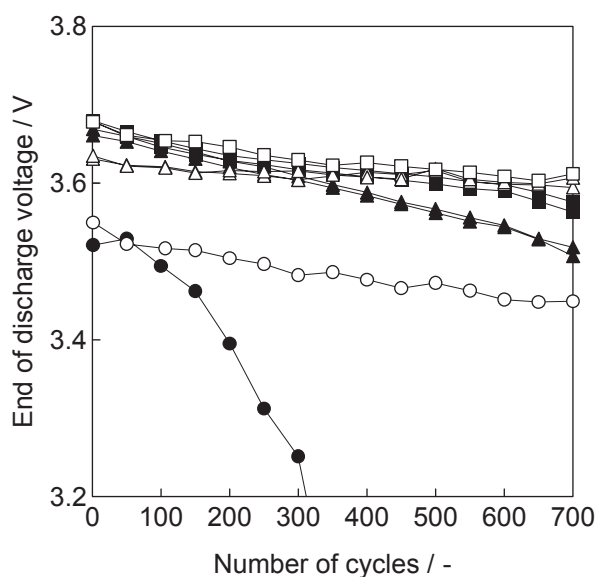


Fig. 6 Changes in end of discharge voltage during DOD 80% cycle life tests for prototype 110 Ah class next generation and 100 Ah class existing lithium-ion cells. The next generation cells were discharged at 0.67 CA for 1.2 hours after charged at 0.2 CA to 4.10 V followed by constant voltage for 11.4 hours in total at 0 (○), 15 (△), and 40 °C (□). The existing cells were discharged at 0.5 CA for 1.6 hours after charged at 0.5 CA to 3.98 V followed by constant voltage for 3.6 hours in total at 0 (●), 15 (▲), and 35 °C (■).

3.2.3 DOD25%の充放電サイクル試験

LEO衛星の一般的な運用条件を模擬したDOD25%の充放電サイクル試験結果をFig. 8に示す。現在のところ、次世代電池の試験は、約6,000サイクルまで進んでおり、そのEODVは、0から40°Cの範囲にわたって、高く、安定していることがわかる。また、0°Cの結果を除くと、既存電池のそれも同じ傾向であることがわかる。このように、いずれの電池もEODVの推移が安定しているのは、DOD25%では充放電にともなう電極板の体積変化が小さく、その結果、導電ネットワークの崩壊^{2,3)}が進みにくいためであると考えられる。したがって、現在のところ、その違いは明確ではないが、今後、サイクル数が進むにつれて次世代品の優位性が確認できるようになるものと考えられる。既存の寿命予測モデル^{2,3)}にもとづいて、次世代電池の本試験での寿命を推定した結果をFig. 9に示す。図より、40,000サイクル以上(軌道上の約7年以上)もの長期間にわたって、人工衛星に出力を供給できることがわかる。

0°Cでの既存電池のEODVの顕著な低下は、3.22

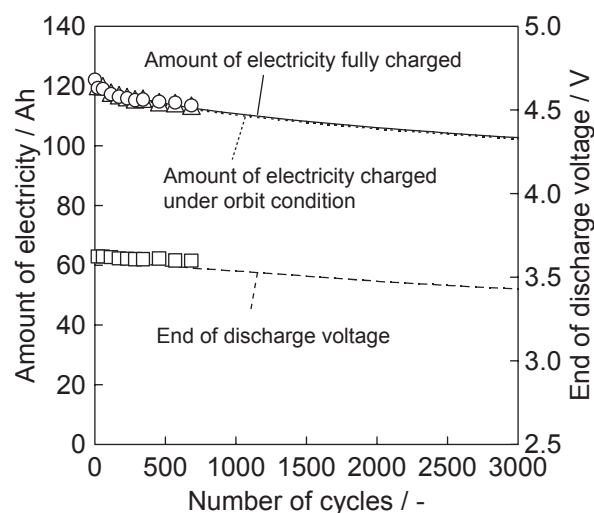


Fig. 7 Changes in amount of electricity and end of discharge voltage prediction lines during DOD 80% cycle life test at 15 °C for prototype 110 Ah class next generation lithium-ion cells. Each symbol shows actual test result of amount of electricity fully charged (○), amount of electricity charged under orbit condition (△), and end of discharge voltage (□). Each amount of electricity is periodically confirmed by the following conditions: Amount of electricity fully charged: discharge at 0.2 CA to 2.75 V after charging at 0.2 CA to 4.10 V followed by constant voltage for 8 hours in total at 15 °C; Amount of electricity charged under orbit condition: discharge at 0.2 CA to 2.75 V after the charge process of DOD 80% cycle life test at 15 °C.

節でのべたのと同じ理由により、充電電流量不足が進行することが原因である。なお、充電電流およびその時間条件を見直すことにより、長期間にわたって安定したEODVを示すことをすでに確認している。

3.3 安全性

外部短絡時の挙動を調査するために5 mΩの抵抗を正極および負極端子間に接続して、そのときの短絡電流、電圧、および温度の変化を調査した。その結果をFig. 10に示す。図より、次世代および既存電池のいずれの場合も、約600 Aの短絡電流が流れて、それにもなると表面温度が約70°Cまで上昇することがわかる。ただし、いずれの電池も試験後の外観に変化はなく、ガス排出弁も作動しなかった。

過充電時の挙動を調査するために、満充電状態から、さらに0.5 CAで2時間充電したときの電圧および温度の変化を調査した。その結果をFig. 11に示す。図より、次世代電池では、過充電開始から約100分経過後、電圧上昇が顕著になることがわかる。ただし、そ

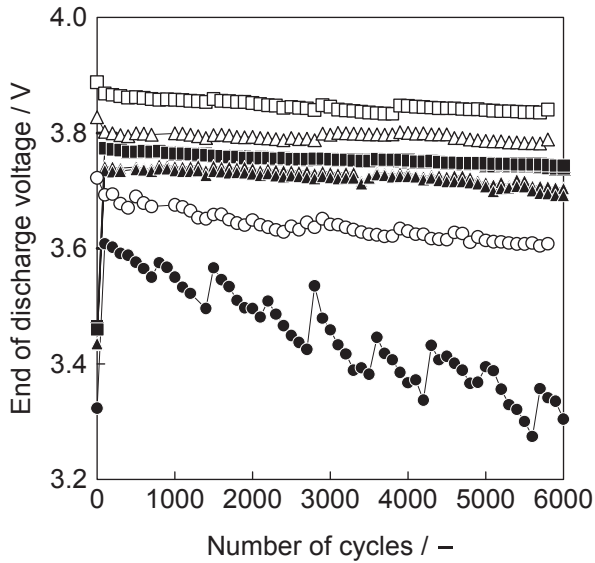


Fig. 8 Changes in end of discharge voltage during DOD 25% cycle life tests for prototype 110 Ah class next generation and 100 Ah class existing lithium-ion cells. The next generation cells were discharged at 0.5 CA for 0.5 hours after charged at 0.3 CA to 4.10 V followed by constant voltage for 1 hour in total at 0 (○), 15 (△), and 40 °C (□). The existing cells were discharged at 0.5 CA for 0.5 hours after charged at 0.5 CA to 3.98 V followed by constant voltage for 0.55 hours in total at 0 (●), 15 (▲), and 35 °C (■).

れにともなう表面温度上昇は約 10 °C と小さいことがわかる。SOC200% まで過充電した場合も、電池の外観に変化はなく、ガス排出弁は作動しなかった。なお、既存電池においても、2 時間を越えて過充電を継続すると、次世代と同様の電圧上昇が確認される。

過放電時の挙動を調査するために、電池を 2.75 V まで放電した状態から、さらに 1 CA で 1 時間放電したときの電圧および温度の変化を調査した。その結果を Fig. 12 に示す。図より、次世代および既存電池のいずれの場合も、放電開始とともに電圧が低下するものの、7 分後には上昇に転じて、約 10 分後に -0.15 V 付近で一定になることがわかる。この地点では、負極板の集電体箔に用いた銅の溶解析出によって、電池が短絡しているものと考えられる。また、過放電にともなう温度上昇は、約 20 °C と小さいことがわかる。いずれの電池も、試験後の外観に変化はなく、ガス排出弁も作動しなかった。

以上の結果より、次世代電池は、既存品よりも高エネルギー密度化されているにもかかわらず、すぐれた安全性を示すものといえる。

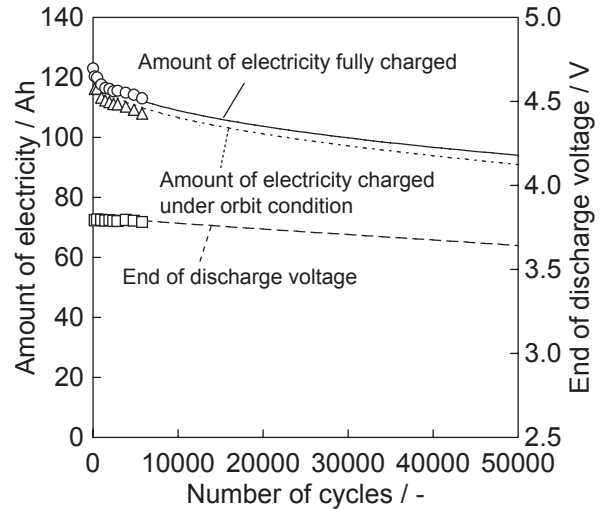


Fig. 9 Changes in amount of electricity and end of discharge voltage prediction lines during DOD 25% cycle life test at 15 °C for prototype 110 Ah class next generation lithium-ion cells. Each symbol shows actual test result of amount of electricity fully charged (○), amount of electricity charged under orbit condition (△), and end of discharge voltage (□). Each amount of electricity is periodically confirmed by the following conditions: Amount of electricity fully charged: discharge at 0.2 CA to 2.75 V after charging at 0.2 CA to 4.10 V followed by constant voltage for 8 hours in total at 15 °C; Amount of electricity charged under orbit condition: discharge at 0.2 CA to 2.75 V after the charge process of DOD 25% cycle life test at 15 °C.

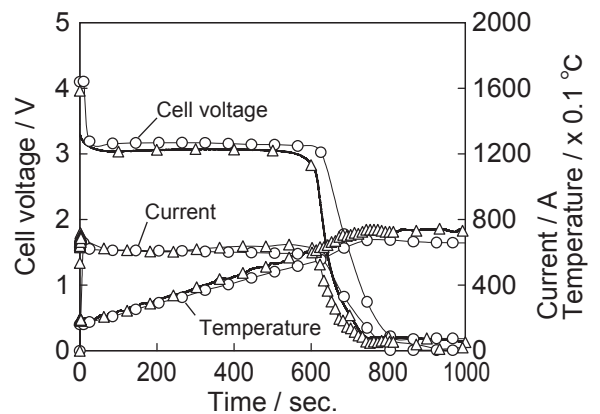


Fig. 10 Changes in voltage, current, and temperature during external short circuit test with a resistance of 5 mΩ for prototype 110 Ah class next generation (○) and 100 Ah class existing (△) lithium-ion cells after fully charged.

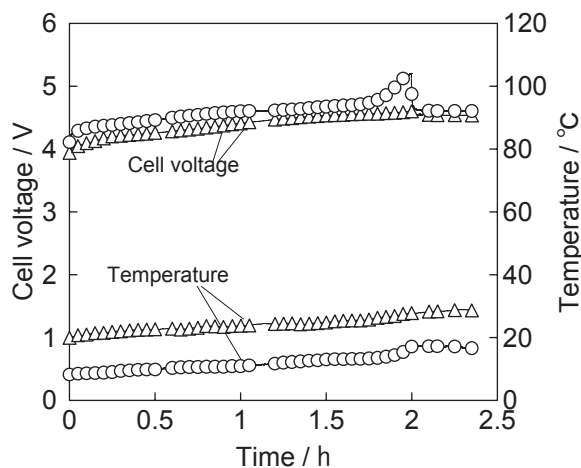


Fig. 11 Changes in voltage and temperature during overcharge test of 2 hours at 0.5 CA for prototype 110 Ah class next generation (○) and 100 Ah class existing (△) lithium-ion cells after fully charged.

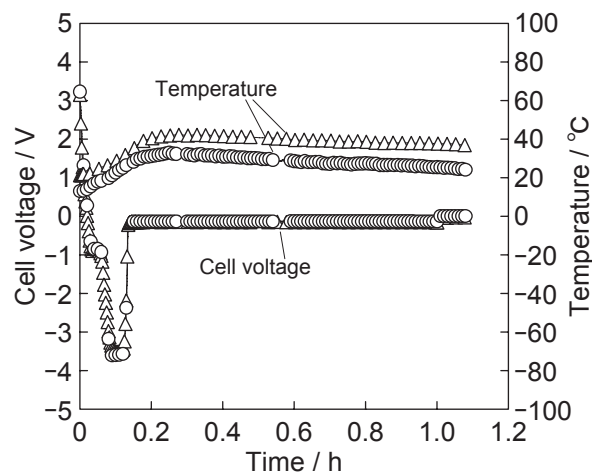


Fig. 12 Changes in voltage and temperature during overdischarge test of 1 hour at 1 CA for prototype 110 Ah class next generation (○) and 100 Ah class existing (△) lithium-ion cells after fully discharged.

4 結言

人工衛星用次世代電池として 110 Ah 級のリチウムイオン電池を試作し、その電気的特性を評価した。その結果、この電池は、既存の 100 Ah 級と比較して、充放電サイクルにともなう容量低下が約 1/2 と小さく、DC 抵抗上昇も著しく抑制されることが明らかになった。したがって、人工衛星の運用期間のさらなる長期化および高出力化に大きく寄与するものと考えられる。さらに、この電池の安全性を評価したところ、エネルギー密度が従来よりも約 10% 向上しているにもかかわらず、高い安全性を示すことが明らかになった。今後は、実用化に向けて、さらに寿命評価結果を蓄積するとともに、寿命予測モデルの高精度化を進める予定である。

文献

- 1) H. Yoshida, T. Gonai, and K. Hama, *Denki-Hyoron*, **90**, 64 (2005).
- 2) H. Yoshida, N. Imamura, T. Inoue, and K. Komada, *Electrochemistry*, **71** (12), 1018 (2003).
- 3) H. Yoshida, N. Imamura, T. Inoue, K. Takeda, and H. Naito, *Electrochemistry*, **78** (5), 482 (2010).