

# 寒冷地におけるリチウムイオン電池の効率的な設置手法に関する研究

白土 博康, 保科 秀夫

## Study on an Effective Installation Method of Lithium Ion Batteries in Cold Region

Hiroyasu SHIRATO, Hideo HOSHINA

### 抄 録

寒冷地における分散型電力供給システムの事業化推進のため、蓄電容量が大きく電力貯蔵システムに適したリチウムイオン電池について、環境温度別の充放電試験や氷点下での充放電サイクル試験を実施した。その結果、氷点下での充放電時の内部抵抗による大きな発熱があること、リチウムイオン電池の内部抵抗は充放電サイクル数による劣化よりも環境温度の影響を強く受けることを把握した。また、その熱を断熱容器で保温することにより、電池の温度を上昇させ、低温下での放電性能が向上可能であることを見出した。

キーワード：リチウムイオン電池、氷点下での充放電試験、内部抵抗、発熱、断熱容器

### Abstract

Charge and discharge characteristics of a lithium ion battery were evaluated and cycle tests below zero temperature were carried out in order to utilize lithium ion batteries for distributed energy system effectively in cold region,. As a result, large amount of heat occurred during charge and discharge of the battery due to the internal resistance below zero temperature. The internal resistance of the lithium ion battery was highly affected by the ambient temperature compared to the deterioration by charge and discharge cycles in below zero temperature. It was shown that the discharge characteristics of the batteries packed by the insulating container could be improved due to the temperature rise caused by the heat occurred during charge and discharge of the battery.

KEY-WORDS : Lithium Ion Battery, Charge and Discharge Characteristics Tests below Zero, Internal Resistance, Heat Generation, Insulating Container

## 1. はじめに

北海道は、広大な海岸線や土地を有し、再生可能エネルギー由来の電力供給に適している地域である。近年の小型の風力発電機や太陽光発電モジュールの性能改善や価格低下により、分散型電力供給システムの導入が以前より容易になっている。しかしながら、電力を貯蔵する電池の性能は寒冷地では低下するとされており、現在市販されている電池が実用レベルで使用に耐え得るのか十分に分かっていない。また、電池を保温すれば、充放電量も向上すると考えられるが、その保温方法など、寒冷地における最適な設置方法は明らかではない。

本研究では、蓄電容量が大きく、分散型電源に使用可能な

リチウムイオン電池性能の温度依存性に着目し、温度別の性能評価、実用を想定した充放電サイクルによる電池の劣化を評価するとともに、電池の保温による充放電性能の改善や劣化防止に繋がる設置方法に関して得た知見について報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 リチウムイオン電池の充放電性能の温度依存性評価方法

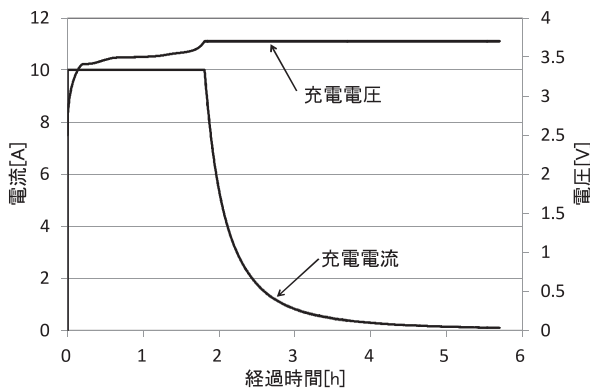
表1に評価した電池の概要を示す。市販のリチウムイオン電池に加えて寒冷地用とされる鉛蓄電池を評価した。このリチウムイオン電池を選定した理由は、安価で入手が容易であること、バッテリーマネージメントシステムが組み込

事業名：経常研究

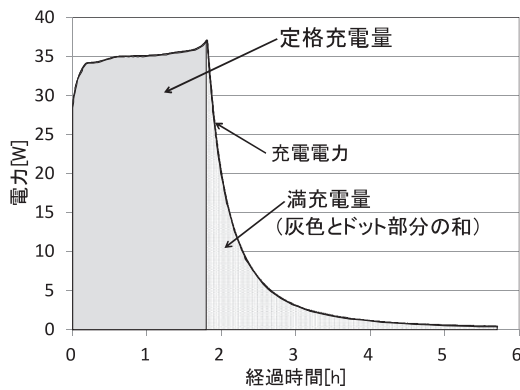
課題名：寒冷地における分散型電源のための蓄電手法に関する研究

表 1 評価した電池の概要

電池種類	公称電圧[V]	公称容量[Ah]	サイズ
リン酸鉄リチウムイオン	3.2	20	95×140×22 mm
鉛蓄電池	12	30	196×132×175 mm



(a) 充電電圧, 充電電流



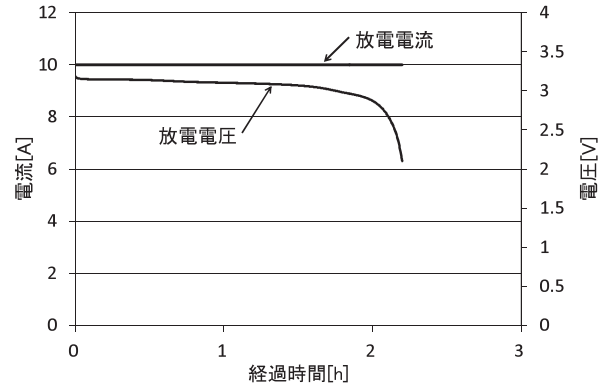
(b) 充電電力

図 1 リチウムイオン電池の充電試験時の経過時間と電流, 電圧, 電力の関係

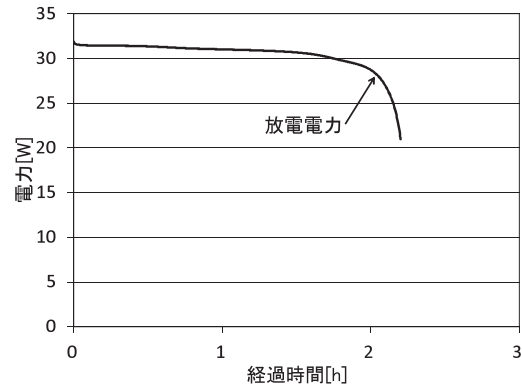
まれておらず, 電池単体で評価できることにある。環境温度を 50, 25, 0, -20℃として恒温恒湿器内に電池を 6 時間以上静置し, 充放電評価装置を用いて所定電圧で電池容量の 0.5, または 0.2 倍の電流値 (0.5, 0.2 C) で充電させた。ここで C とは, 定格容量を 1 時間で放電する電流を 1 C として規格化した表現である<sup>1)</sup>。図 1, 図 2 にそれぞれリチウムイオン電池の充電試験, 放電試験時の試験結果の例を示す。環境温度 25℃, 0.5 C で充電させた場合の経過時間と電流, 電圧, 電力の関係を示した。電池の電圧が充放電評価装置の設定電圧に達すると定電圧となり, 電流値が降下する。電流値が降下する前までの充電量 [Wh] を定格充電量と定義し, 降下した電流値が 0.01 C 以下になり 1 時間経過後までの充電量を満充電量 [Wh] (充電割合) と定義した。次に 6 時間以上静置後, 同じ電流値で所定電圧まで放電させ, その容量を放電量 [Wh] と定義した。充電設定電圧, 放電下限電圧はメーカー指定値とした。

## 2.2 リチウムイオン電池の充放電時の発熱量の測定<sup>2), 3)</sup>

リチウムイオン電池の充放電時の発熱量  $Q$  [W] は(1)式で



(a) 放電電圧, 放電電流



(b) 放電電力

図 2 リチウムイオン電池の放電試験時の経過時間と電流, 電圧, 電力の関係

表される。

$$Q = Q_p + Q_s \quad \dots\dots\dots(1)$$

ここで,  $Q_p$  は内部抵抗に起因する発熱量 [W],  $Q_s$  は充放電時のエントロピー変化に起因する発熱量 [W] で表され,  $Q_p$  は, (2), (3)式により充放電時の電流電圧特性から  $R$  を求め, 算出される。

$$Q_p = I^2 R \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$E = E_{emf} - IR \quad \dots\dots\dots(3)$$

ここで,  $E$  は測定電圧 [V],  $I$  は充放電電流 [A],  $R$  は電池の内部抵抗 [ $\Omega$ ],  $E_{emf}$  は電池の起電力 [V] である。

また,  $Q_s$  は(4)式で表され, (5)式により充放電時の温度差あたりの開放電圧差から  $\Delta S$  を求めることにより算出される。

$$Q_s = -T\Delta S \times I/nF \quad \dots\dots\dots(4)$$

$$\Delta S = nF \times \partial E_{emf} / \partial T \quad \dots\dots\dots(5)$$

ここで,  $T$  は電池温度 [K],  $\Delta S$  : 充放電時のエントロピー変化 [J/K],  $n$  : 電子数,  $F$  : ファラデー定数である。

本研究では, 0.2 C で充電し, 満充電後 0.2 C で 30 分放電し, 1 時間静置後に開放電圧を測定, 電流電圧特性の評価を行うことにより,  $Q_p$  と  $Q_s$  を算出した。この時の充電割合を 0.9 とし, 同様に放電不能となるまで充電割合を 0.1 ずつ低下させ, 開放電圧特性, 電流電圧特性を計測した。

### 2.3 リチウムイオン電池の充放電サイクルに伴う劣化診断

表1のリチウムイオン電池について、環境温度25、-20℃、0.5Cで充放電を行った。この際、充電量が定格充電量に到達後すぐに、放電を開始させた。充放電回数が200, 500, 800, 1000, 1200, 1500, 1800, 2000回となった際に環境温度25℃、0.2Cで充放電（充電時は満充電処理）を行い、その時の充電量を測定した。ここでは、充放電サイクルに伴う蓄電容量（充電量）の変化を(6)式のように $\eta$ [%]を用いて定義した。また、充放電サイクルに伴う定格充電量の変化を(7)式のように $\eta'$ [%]を用いて定義した。

$$\eta = C'/C \times 100 \dots\dots\dots(6)$$

$$\eta' = SC'/C \times 100 \dots\dots\dots(7)$$

ここでC'は各所定回数の充放電サイクル後の電池の満充電量 [Wh]、Cは1サイクル目の電池の満充電量 [Wh]、SC'は各所定回数の充放電サイクル後の電池の定格充電量 [Wh]である。

次に、電子負荷装置（エヌエフ回路ブロック製 As510-3）、周波数発生装置（エヌエフ回路ブロック製 FRA5095）を用い、環境温度25、0、-20℃で満充電状態から0.2Cで放電させながら充電割合1~0.8の交流インピーダンス（周波数測定域1MHz~25mHz）を測定し、そのナイキスト線図からオーム抵抗（電解質も含む）、電極反応抵抗を算出した<sup>4)</sup>。

### 2.4 リチウムイオン電池の保温による充放電効率の改善

本研究では、断熱容器へ電池を詰め、充放電時に発生する熱を電池内に貯蔵し、外部空気温度よりも電池温度を高く保持することにより、電池の性能の向上を図る手法を試みた。図3に断熱容器への電池の梱包状態の写真を示す。まず、恒温恒湿室内に設置した空の断熱容器（玉井化成製 AC-525、外寸490×295×350H、厚み55mm、(a)）に16個の電池(b)を、電池の端子が上になるように詰め、縦4×横4の状態となるように配置した(c)。各電池には熱電対（補償導線部分の外径は3.4mm）を付け、表面積が一番大きい面（95×140mm）の中央の表面温度を計測した。容器内部には大きな空間があるが、バッテリーマネージメントシステム(BMS)を組み込むスペースとして空けたままとした。次に空間空気温度を測定するために、電池を詰めて残った空間の中央に熱電対を設置した。また、電池毎の電圧を測定するために、各電池の端子に信号線を接続した。最後に蓋を閉め、蓋を固定した(d)。なお、内部の各配線は蓋に孔を開け外部へリードした。表2に電池を16個直列配置したスタックの充放電実験条件を示す。実験は恒温恒湿室内で環境温度20℃（相対湿度30%）と、-20℃で行った。充電条件として単電池3.7V、16セル合計で59.2Vとし、10A(0.5C)または4A(0.2C)の定電流で充電し、電池が59.2Vに達した後は定電圧運転を行い、電流値が1A(0.05C)に低下するまで充電した。この状態を満充電とする。充電時に発生する熱で電池の温度は上昇しているため、

充電後断熱容器の蓋を開けて、環境温度まで冷却後、放電試験を10A(0.5C)または4A(0.2C)で42Vに低下するまで行った。表3にスタックの充放電試験時の測定項目を示す。各データは10秒毎にデータロガーで記録した。

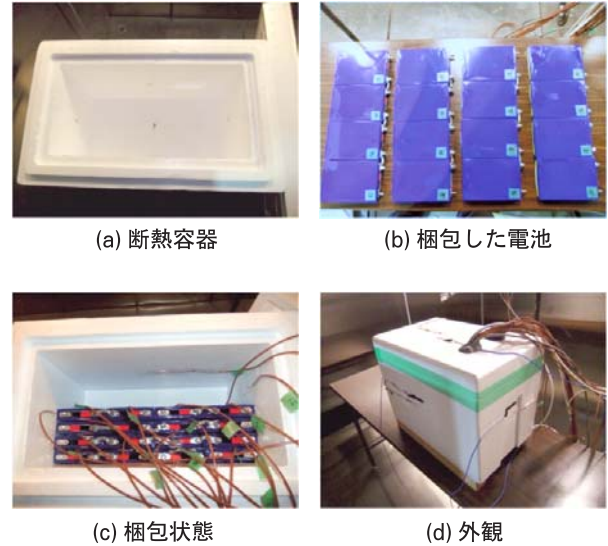


図3 断熱容器への電池の梱包状態の写真

表2 スタックの充放電実験条件

実験No.	環境温度	充電電圧条件	充電電流条件	放電電圧条件	放電電流条件
1	20℃RH30%	DC59.2V (3.7V×16)	定電流DC10A(0.5C)、59.2V到達後1A(0.01C)まで定電圧充電	DC42Vまで放電	DC10A(0.5C)
2	-20℃				
3	20℃RH30%				
4	-20℃				

表3 スタックの充放電試験時の測定項目

測定項目	測定方法
各蓄電池(セル)の電圧	端子電圧をデータロガーに直接入力
スタック電流	シャント抵抗
各蓄電池の表面温度	T型熱電対
容器内部の空気温度	シースT型熱電対
環境試験室内温度	シースT型熱電対

### 2.5 数値計算によるリチウムイオン電池の設置位置の検討

断熱容器内の電池設置位置の電池温度への影響を数値計算により把握した。本研究では図4のように電池横1列4個を一つのグループとして4つに、空間空気を電池の各グループ間3つとその他の大空間2つに分け、電池と空間空気のそれぞれの熱収支を計算することにより、電池温度の経時変化を把握した。表4に計算条件を示す。図4の空間空気1、2、3を2.4章の試験条件(3.4mm)とその他2条件に設定して計算した。

電池の充放電時の電池の熱収支は(7)、(8)式で示される。また、空間空気の熱収支式は(9)式で示される。なお、本計算では、実測に使用した熱電対補償導線の熱容量、熱電対補償導線と電池の熱伝導は考慮していない。

$$Q = Q_p + Q_s = Q_h + C_{cell} \times dT_{cell}/dt \quad \dots\dots\dots(7)$$

$$Q_h = h_a \times A_{cell a} \times d(T_{cell} - T_a)/dt + (1/(1/h_o + \lambda_b/L_b)) \times A_{cell b} \times d(T_{cell} - T_o)/dt \quad \dots\dots(8)$$

$$C_a \times dT_a/dt = h_a \times A_{cell a} \times d(T_{cell} - T_a)/dt + (1/(1/h_o + \lambda_b/L_b + 1/h_a)) \times A_{a o} \times d(T_a - T_o)/dt \quad \dots\dots\dots(9)$$

ここで、 $Q_h$  は電池から外部へ移動する熱量 [W]、 $C_{cell}$  は電池の熱容量 [J/K]、 $T_{cell}$  は電池代表温度 [K]、 $h_a$  は断熱容器内部空気と電池または断熱容器の総括熱伝達係数 [W/(m<sup>2</sup>·K)]、 $A_{cell a}$  は電池と断熱容器内部空気の伝熱面積 [m<sup>2</sup>]、 $T_a$  は空気温度 [K]、 $h_o$  は断熱容器外部空気と断熱容器外部表面の総括熱伝達係数 [W/(m<sup>2</sup>·K)]、 $\lambda_b$  は断熱容器の熱伝導率 [W/(m·K)]、 $L_b$  は断熱容器の厚み [m]、 $A_{cell b}$  は電池と断熱容器の伝熱面積 [m<sup>2</sup>]、 $T_o$  は環境温度 [K]、 $C_a$  は断熱容器内部空気の熱容量 [J/K]、 $A_{a o}$  は断熱容器内部空気と外部空気の伝熱面積 [m<sup>2</sup>] である。

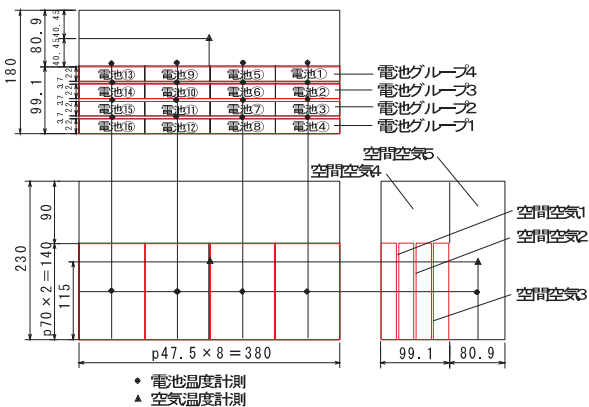


図4 電池・空間空気温度計算モデル

表4 計算条件

空間空気1~3の厚み[mm]
3.4
5.0
10.0

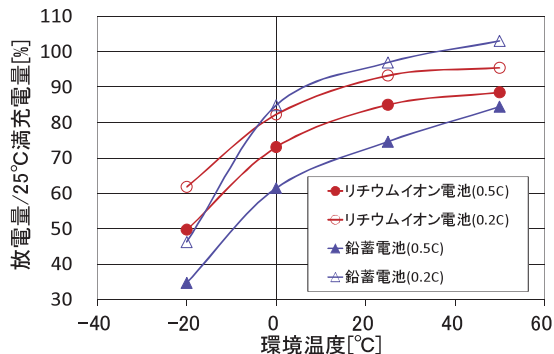


図5 25°C満充電量に対する放電率の環境温度依存性

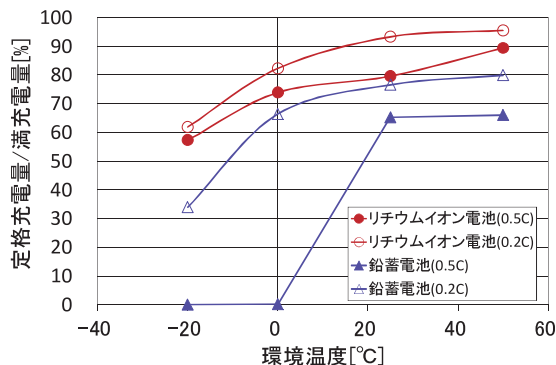


図6 満充電量に対する定格充電量の環境温度依存性

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 リチウムイオン電池の充放電性能の温度依存性

図5にリチウムイオン電池の25°Cにおける満充電量に対する放電率の環境温度依存性を、図6に各環境温度での満充電量に対する定格充電量を寒冷地用の鉛蓄電池と比較して示す。両電池ともに25°Cの満充電量に対する放電率、満充電量に対する定格充電率は環境温度が高くなると増加する傾向にあり、環境温度-20°Cでは値が低い。鉛蓄電池は0、-20°Cにおいて、0.5Cのような高レートでは定格値で充電できず、リチウムイオン電池の水点下における充放電特性は鉛蓄電池と比較して良好である。

#### 3.2 リチウムイオン電池の充放電時の発熱量

図7に放電時の充電割合に対する内部抵抗に起因する発熱量の推定値を、図8にエントロピー変化に伴う発熱量の推定値を示す。測定電流値は0.5Cとした。内部抵抗に起因する発熱量は、低い環境温度や低い充電割合の時に大きくなる。また、エントロピー変化に伴う発熱量から本電池は放電時に吸熱となるが、内部抵抗による発熱量と比較してエントロピー変化に伴う発熱量の環境温度の依存性は少ないと考えられる。図2で示す30W程度の放電に対して、内部抵抗による発熱量とエントロピー変化に伴う発熱量を合算した充放電時の電池の発熱量は1Wから最大10W程度であり、積層したスタックの場合、保温(断熱)により電池性能の向上が期待できる。

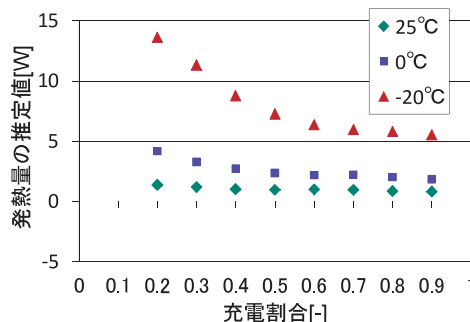


図7 放電時の充電割合に対する内部抵抗に起因する発熱量の推定値

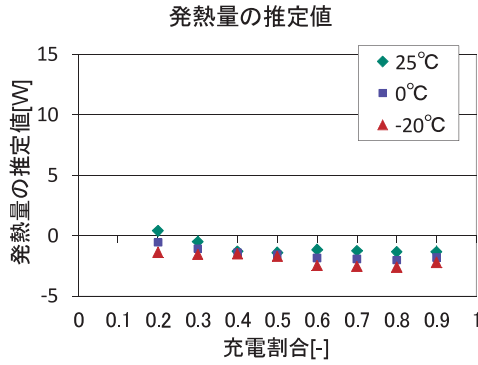


図8 放電時の充電割合に対するエントロピー変化

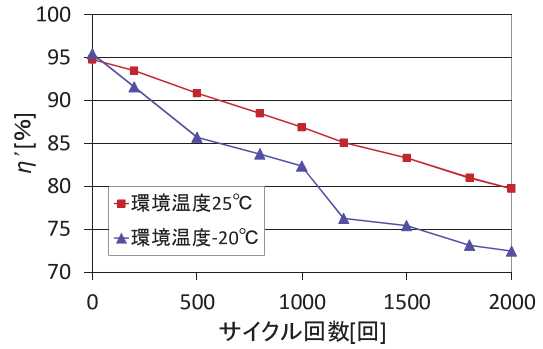


図10 電池の充放電サイクルと定格充電量の割合の関係

### 3.3 リチウムイオン電池の充放電サイクルによる劣化評価

図9に電池の充放電サイクルと満充電量の割合(η)の関係を、図10に電池の充放電サイクルと定格充電量の割合(η')の関係を示す。電池の環境温度25、-20°Cにおける充放電サイクルに対する満充電量の割合は、1000サイクルまではほぼ同等であったが、1200サイクルで明かな差が認められた。また、電池の環境温度25、-20°Cにおける充放電サイクルに対する定格充電量の割合は、200サイクルから差が認められた。これらの原因は明らかではないが、今回使用した電池の場合、-20°Cにおける充放電サイクルを行った後の外観に明らかな膨潤が認められた。また、1000サイクル目までは同じサイクル数でも満充電量の割合と定格充電量の割合に差が生じており、電池を氷点下で充放電することにより、充放電反応に遅れが生じる物理的变化が発生していることが考えられる。

図11に25°Cで1サイクル充放電試験を行った電池と-20°Cで2000サイクル充放電試験を行った電池の測定環境温度別の抵抗値を示す。電池抵抗成分をオーム抵抗(電解質を含む)成分と電極反応抵抗成分を分離した結果、環境温度が低下するとリチウムイオン電池のオーム抵抗はやや高く、電極反応抵抗は大幅に高くなること、抵抗成分の増加は2000サイクルの充放電よりも環境温度に依存することがわかった。このことから、環境温度制御でサイクル特性の改善が期待できることがわかる。

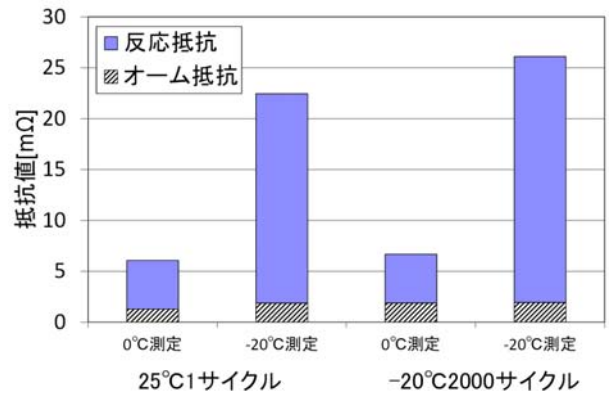


図11 電池の測定環境温度別抵抗値

### 3.4 リチウムイオン電池の保温による充放電効率の改善

表5に電池を断熱容器で保温した際の25°Cにおける満充電量に対する放電量の割合を示す。また、図12に実験No.2の放電時における電池温度(図4の電池⑤, ⑦)、空気温度の経時変化を示す。表5から単電池で断熱容器なしの条件と比較して0.5C, 0.2Cともに環境温度-20°Cの条件で25°Cにおける充電量に対する放電量の割合が増加していることがわかる。その原因は図12から電池温度の上昇によるものと判断できる。

### 3.5 数値計算によるリチウムイオン電池の設置位置の検討

図13に空間空気厚みをパラメータとした場合の図4の電池4温度の推定値を示す。図13には空間厚みを3.4mmとした

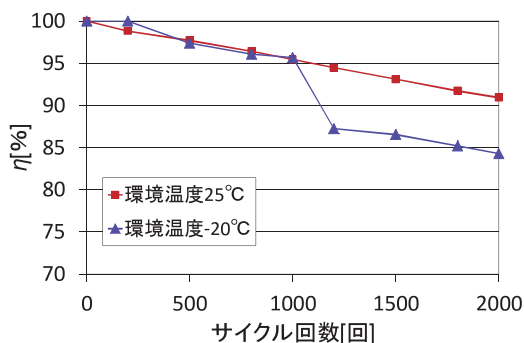


図9 電池の充放電サイクルと満充電量の割合の関係

表5 25°Cにおける充電量に対する放電量の割合

実験No.	実験条件	環境温度	充放電電流条件	25°Cの満充電量に対する放電量の割合[%]
1	断熱容器あり 単電池16個直列接続(スタック)	25°C	DC10A (0.5C)	92.1
2		-20°C	DC10A (0.5C)	79.8
3	断熱容器あり 単電池16個直列接続(スタック)	25°C	DC4A (0.2C)	97.6
4		-20°C	DC4A (0.2C)	85.3
ref-1	断熱容器なし 単電池	25°C	DC10A (0.5C)	85.0
ref-2		-20°C	DC10A (0.5C)	49.7
ref-3		25°C	DC4A (0.2C)	93.2
ref-4		-20°C	DC4A (0.2C)	61.8

場合の実測値も示した。空間厚みを3.4mmとした場合の計算結果は図12の電池⑤の実測値とおおむね一致した。電池を密に詰めた方が電池温度をやや高く維持することができるが、夏期に電池を冷却する必要がある場合も想定されるため、今後はその検討も必要である。

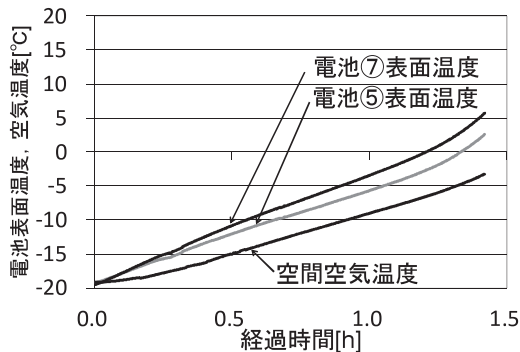


図 12 電池温度, 空気温度の経時変化 (実験 No.2 放電時)

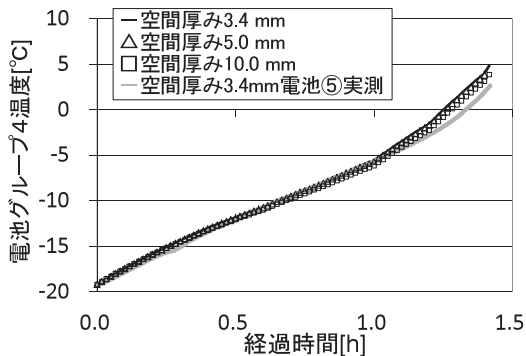


図 13 電池グループ 4 温度の推定値

#### 4. 結言

分散型電源に使用可能なリチウムイオン電池性能の温度依存性に着目し、温度別の性能評価、実用を想定した充放電サイクルによる電池の劣化を評価するとともに、断熱容器により充放電の際に発生した熱を貯蔵して電池の温度を上昇させ、性能を改善する手法について試みた。本研究で得た知見を以下にまとめる。

- ①リチウムイオン電池は鉛蓄電池と比較して氷点下でも優れた性能を有する。
- ②リチウムイオン電池の充放電時の発熱量は内部抵抗とエントロピー変化の計算値から推定可能である。
- ③リチウムイオン電池の内部抵抗はサイクル数による劣化よりも環境温度の影響を強く受ける。
- ④断熱容器による充放電時に発生する熱の貯蔵により、電池の温度を上昇させ、その性能を向上させることができる。

#### 参考文献

- 1) 福田健一・大森吉剛・若原健二他：小型リチウムイオン二次電池の急速充放電時の発熱挙動，日本機械学会論文誌，Vol.71 No.709，pp.155-162，(2005)
- 2) 亀山 寿・花本武史・伊藤衝平他：小型リチウムイオン二次電池の発熱挙動の研究，電気学会論文誌，Vol.122-B No.11，pp.1192-1199，(2002)
- 3) 大島孝昌・中山正人・福田健一他：小型リチウムイオン二次電池の急速充放電時の発熱挙動，電気学会論文誌，Vol.124-B No.12，pp.1521-1527，(2004)
- 4) Allen J.Bard and Larry R.Faulkner：ELECTRO-CHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications，pp.383-387，(2001)