

2015年6月 ClassNK 春季技術セミナー

船用環境対応のリチウムイオン組電池モジュール の安全性確保に関する研究開発

講演内容

1. はじめに
2. リチウムイオン電池の安全性
3. 各種電池セルの安全性試験
4. システム開発に向けた安全性試験
5. 船用電池システムの実証試験
6. まとめ

渦潮電機(株) 川崎裕之
(国)海上技術安全研究所 平田宏一

1. はじめに



BEMAC



データセンター



スターター



パソコン



携帯基地局

デジタルカメラ



スマートフォン



ハイブリッド車



電気自動車



一般家庭

従来の電池と比較し、**軽い・小さい・高出力・長寿命・メンテナンスフリー**という
特長を持ったリチウムイオン電池の出現により、“電池”の応用範囲が**拡大**

船舶における“電池”の有効的な応用範囲についても**拡大**が見込まれる

●研究開発内容



BEMAC

共同研究「船用環境対応のリチウムイオン組電池モジュールの安全性確保に関する研究」
(2011-2013: (一財)日本海事協会, (独)海上技術安全研究所, 渦潮電機(株))

(1) リチウムイオン電池セルの安全性

充放電条件および周囲温度条件等による発熱(熱暴走)・容器破損に至る基礎実験を行い, 安全利用・選定のための知見を得る。

(2) リチウムイオン電池モジュールの安全性

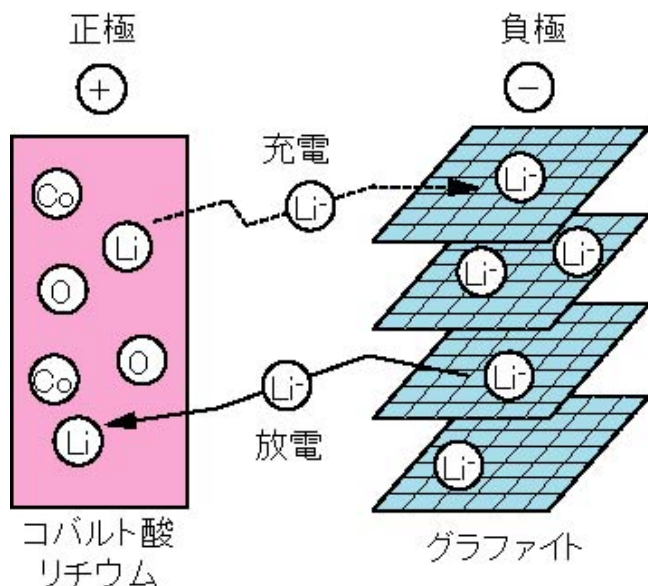
既存のバッテリーマネジメントユニット(BMU)の構成等を調査し, 安全性を判断するための知見を得る。船舶仕様(防火, 防爆, 塩害等)について検討・検証する。

(3) リチウムイオン電池の安全利用技術

リチウムイオン電池を船舶に適用する際の安全性確保のための利用方法, 充放電装置まで含めた全体システムの安全回路設計技術および安全対策についての知見を構築する。

➡ 共同研究の成果に基づき, 船用リチウムイオン電池システムの開発を進めている。

2. リチウムイオン電池の安全性



リチウムイオン電池の反応機構

発熱・過電圧により、
電解液等の内部材料が
可燃性ガスに変化



正極材の熱暴走等により、
電池内部温度が発生ガスの
発火温度を超えると、発火・爆発

リチウムイオン電池の発火発生例

発熱・過電圧の発生要因

発熱	<ul style="list-style-type: none"> ・内部短絡、外部短絡等により発生する過電流や電池劣化により発生する内部抵抗増大によるジュール熱の上昇 ・熱暴走※
過電圧	<ul style="list-style-type: none"> ・過充電

※ 熱暴走

電池内部の発熱をきっかけに、内部材料が連鎖的に発熱反応を起こし、急激に内部温度が上昇する現象。過充電等により内部材料が不安定になった場合に起こりやすい。

●リチウムイオン電池の種類

正極材料	LiCoO ₂ , LiMn ₂ O ₄ , LiNiO ₂ , LiFePO ₄ , LiCo _{1/3} Ni _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ 等
負極材料	LiC ₆ , Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ 等
形状	ラミネート型, 円筒型, 角型 等

その他電解液(電解質), セパレータの種類や定格容量等違いにより, 様々な種類のリチウムイオン電池が存在する。



リチウムイオン電池は様々な種類が存在し,

- 構成材料によって, 性能や特性が大きく異なる。
- 正極材料によって, 過熱時の発生ガス(酸素)や熱暴走の発生温度が異なる。
- セル形状の違いや安全弁の有無によって安全性が異なる。



多種類のリチウムイオン電池の安全性評価試験や船舶搭載のための適切なセルの選定が必要

3. 各種電池セルの安全性試験

2012年に発行された産業用リチウム二次電池のJIS規格(JIS C 8715-2)では、単電池及び電池システムの試験方法等について詳細に記されている。

単電池および電池システムの試験概要 (JIS C 8715-2より一部抜粋)

試験名	条件概要	評価基準
外部短絡試験	正極端子と負極端子を $30 \pm 10\text{m}\Omega$ の外部抵抗で短絡させる。	発火または破裂がないこと
衝突試験	直径15.8mmの丸棒により衝撃を加える。	表面温度が 170°C を超えないこと。 また、発火・破裂がないこと
落下試験	試験対象の質量に応じた高さから落下させる。	発火または破裂がないこと
加熱試験	$85^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ の温度まで上昇させ、3時間保持する。	発火または破裂がないこと
過充電試験	上限充電電圧の120%まで定電流で充電する。(独立の2重保護機能を持たない場合)	発火または破裂がないこと
強制放電試験	1ItA(1C)で90分間強制放電させる。	発火または破裂がないこと
耐熱暴走試験	耐内部短絡試験または耐類焼試験(1つのセルを加熱等で熱暴走させる)を実施する。	左記試験の要求に適合すること



これらの試験を満足すると考えられる複数の電池セルに対して、JISを上回る厳しい条件で加熱試験および過充電試験を行った。

●加熱試験の実施例

JIS C 8517-2

加熱試験は、単電池を室温で安定させた後、周囲温度を $5 \pm 2^\circ\text{C}$ /分の昇温速度で $85 \pm 5^\circ\text{C}$ の温度まで上昇させる。その後、単電池をこの温度で3時間保持し、異常の有無を確認する。

- ➡ 単電池を室温の状態から、周囲設定温度 $100 \sim 130^\circ\text{C}$ の温度まで上昇させる。目視により単電池の膨らみ方や損傷を観察し、保持時間や最高設定温度を適宜決める。
- ➡ 一部のラミネート型電池においては、 $100 \sim 130^\circ\text{C}$ の温度を維持した状態で、外部から針を刺し、内部短絡をさせる。



加熱中の電池セル (Type C)



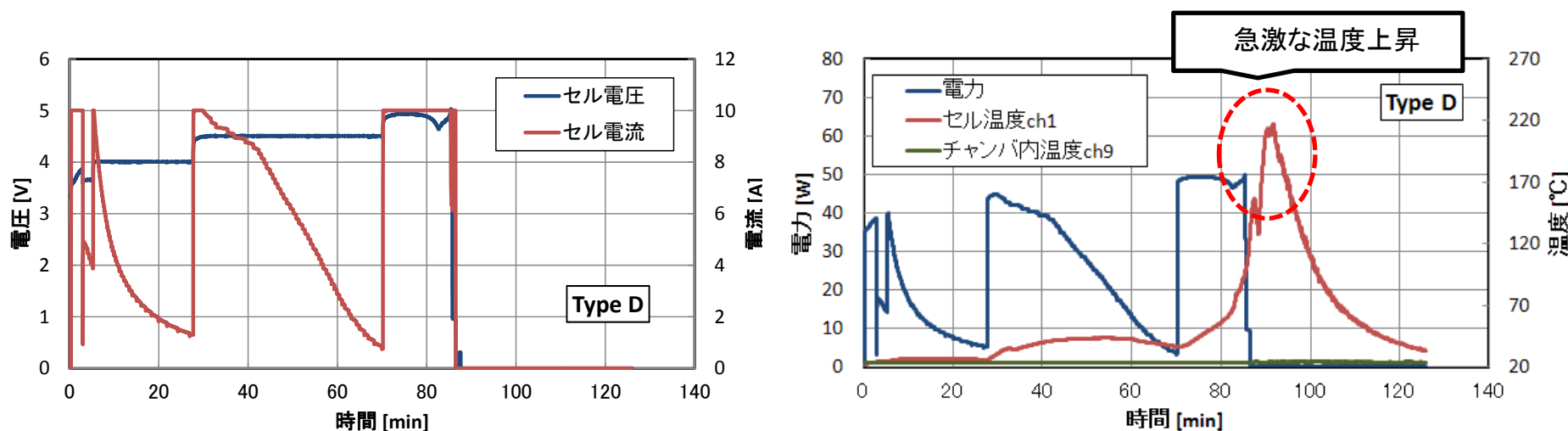
加熱試験により破れた電池セル

● 過充電試験の実施例

JIS C 8517-2

放電した単電池を、単電池の最大充電電流値で定電流充電する。上限充電電圧の120%に単電池の電圧が到達した時点で、定電流充電を停止する。定電流充電を停止後、単電池の表面温度を継続して測定する。試験は、単電池の表面温度が30分間で10℃以内の温度変化にとどまるまで、又は周囲温度にほぼ一致するまで測定を継続し、異常の有無を確認する。

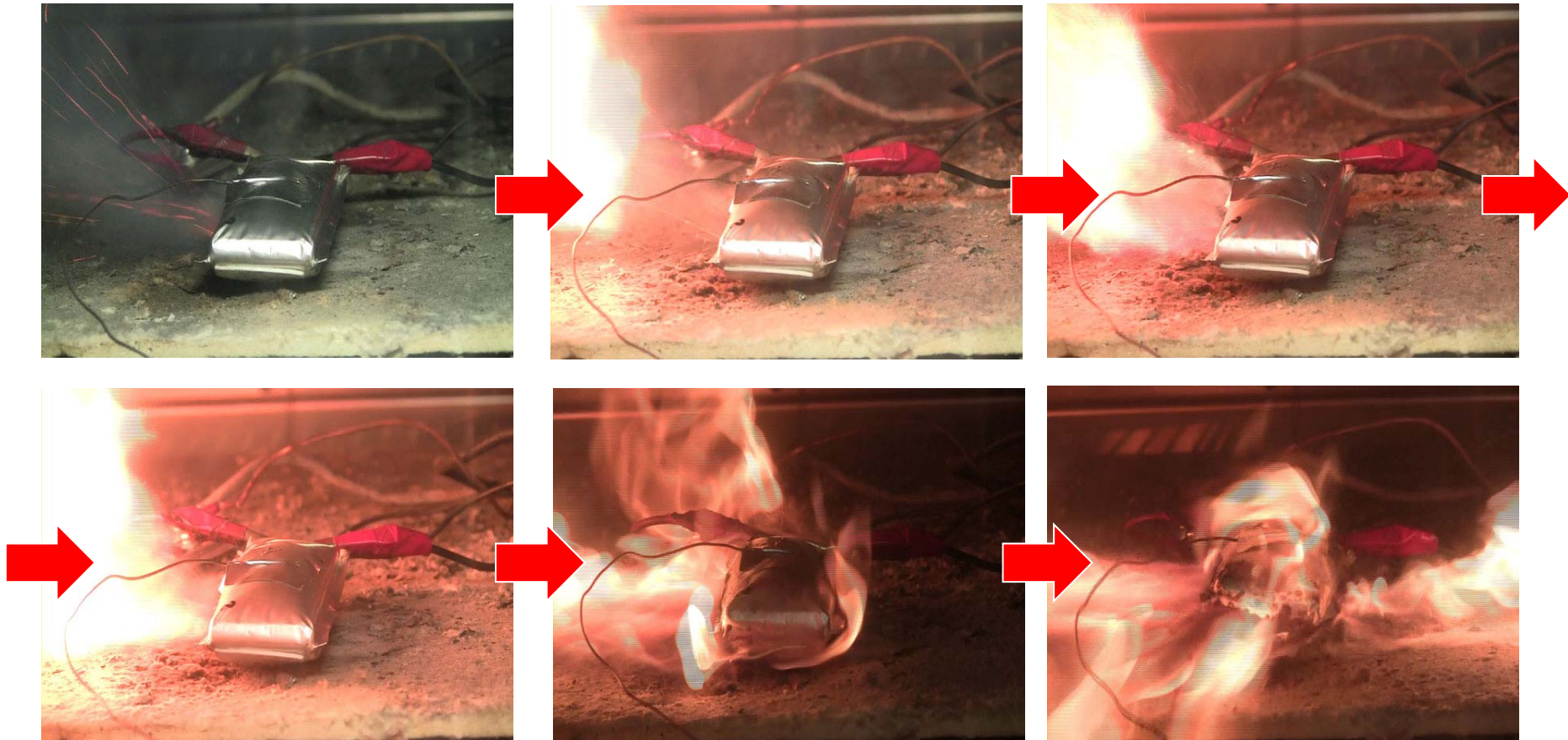
- ➡ 放電した単電池を1C定電流充電する。上限充電電圧まで達した後、約0.5Vずつ段階的に電圧を上昇させて定電圧充電をする。設定電圧および充電時間は、単電池の膨らみ方や電流を見ながら決める。
- ➡ 一部のラミネート型電池においては、過充電をした状態で、外部から針を刺し、内部短絡をさせる。



過充電試験の測定例 (Type D)

●リチウムイオン電池の発火事例

●充電最高電圧4.2Vに対して、5.0Vの過充電試験で発火(SOC:約200%)。



過充電試験によって発火した電池セル(Type O)

●各種セルの安全性試験のまとめ



BEMAC

- (1) 入手できた国内外製18種類の電池セルを使用し、JIS C 8715-2 の製品安全性試験を上回る加熱試験，過充電試験および試験後の針刺し（内部短絡）を行った。
- (2) ほぼすべての電池セルは、JIS C 8715-2 の製品安全性試験を十分に満足すると考えられる（過充電120%，加熱85℃）。
- (3) 一連の試験において、発火に至った電池セルは5種類であり、いずれもリン酸鉄系リチウムイオン電池ではなかった。ただし、リン酸鉄系リチウムイオン電池からも可燃性ガスが発生することが確認されており、条件を整えば発火する。
- (4) 一連の加熱試験において、NK殿発行の大容量蓄電池ガイドラインで規定されている130℃の温度に耐えられなかったのは、1種類である。
- (5) それぞれの電池セルによって、温度変化，電圧変化，セルの変形や破損・発火に至る挙動が大きく異なることが確認された。

4. システム開発に向けた安全性試験



BEMAC

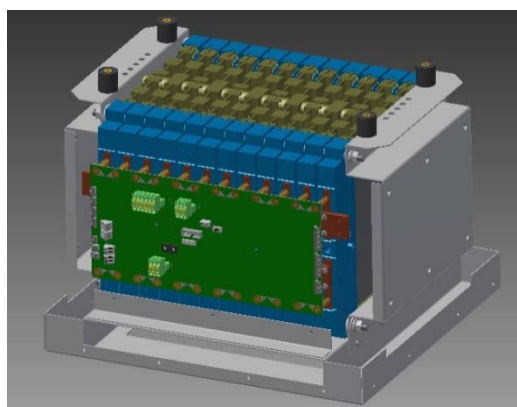
- ・ 船用電池開発に向けた電池セルの選定
- ・ 電池モジュール及び電池パックの開発
- ・ バッテリマネジメントユニット(BMU)の開発



電池モジュール



BMU



電池パックの内部構造



電池パック

電池パック主要諸元

項目	諸元
使用セル	ラミネート型 オリビン系
構成	12直列2並列
定格電圧	DC38.4V
電圧範囲	DC24-43.8V
定格電流容量	44 Ah
定格電力容量	1.69 kWh
充電レート	1C(44A)以下
放電レート	2C(88A)以下

●システム開発における安全性試験



BEMAC

セル

JIS等の試験を実施(一部試験条件を厳しく設定)

- 外部短絡試験
- 高温外部短絡試験
- 低圧試験
- 衝撃試験
- 衝突試験
- 落下試験
- 過充電試験
- 強制放電試験
- 逆充電試験
- 加熱試験
- 高率充電試験
- 圧壊試験
- 釘刺試験

電池パック

一部試験では保護回路なしでも実施

- 落下試験
- 過充電電圧制御確認試験
- 過大充電電流制御確認試験
- 強制放電試験
- 外部短絡試験
- 加熱制御確認試験
- 耐類延焼試験



外部短絡試験(保護なし)のセル

環境試験

鋼船規則等を基準に試験を実施

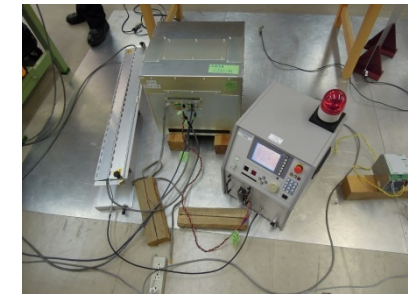
- 環境試験
- ・高温試験
- ・低温試験
- ・振動試験
- ・傾斜試験



振動試験

EMC試験

- ・バーストイミュニティ試験
- ・高周波伝導イミュニティ試験
- ・低周波伝導イミュニティ試験
- ・放射電磁界イミュニティ試験
- ・静電気試験
- ・雷サージ試験
- ・放射エミッション試験
- ・伝導エミッション試験

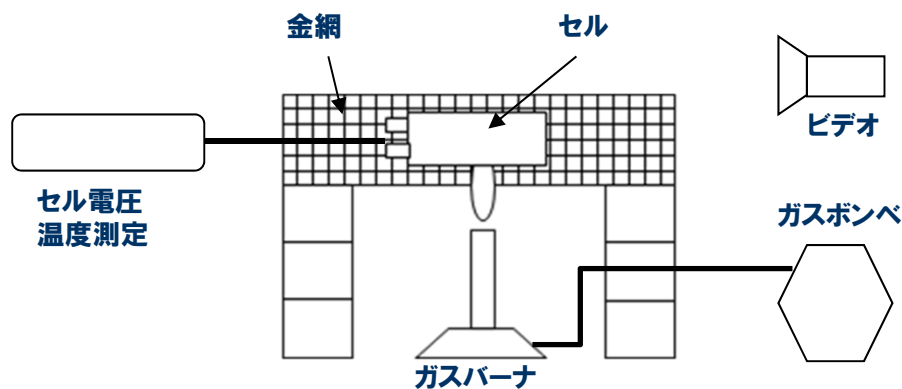


バースト試験

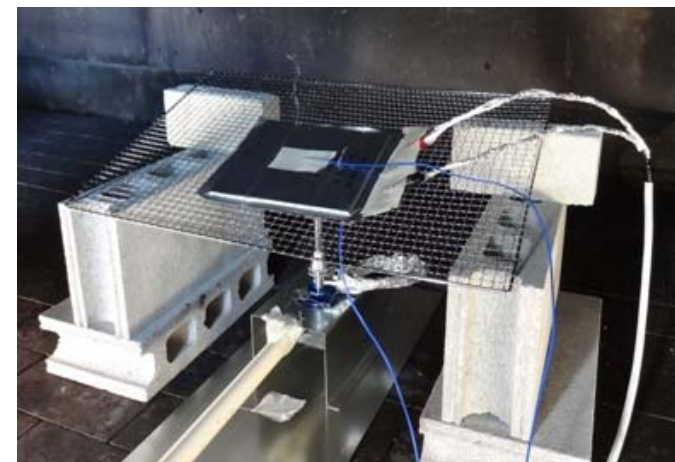
→ 全ての試験で破裂・発火がないこと, 全ての環境試験で誤動作しないことを確認した。

●電池セルの類焼確認試験

外部で火災が発生した場合を想定し、5種類の電池セルに着火して燃焼時のふるまいを確認



測定構成



試験風景

試験結果一覧

	形状	種類	発煙 (着火後)	発火 (着火後)	備考
Type A	ラミネート	リン酸鉄	約26秒	約48秒	渦潮電機採用品, ラミネートが破れて発火
Type P	円筒	リン酸鉄	—	約3分43秒	安全弁から噴射
Type D	角型	リン酸鉄	約19秒	約6分40秒	安全弁から噴射
Type Q	角型	LTO	約6分9秒	—	約8分10秒後に安全弁から噴射(発火なし)
Type F	ラミネート	マンガン	約13秒	約21秒	ラミネートが破れて発火

●電池セルの類焼確認試験



Type P



Type F



Type A
(渦潮電機採用品)

- ・ 試験を実施した5種類の電池において、4種類は一定時間経過後に電解液に着火するものの、爆発や破裂は発生しなかった。
- ・ 1種類の電池については、発火はしなかったものの、安全弁から激しく黒煙が放出された。
- ・ 電池の種類によって類焼度合いに違いが見られた。



引火による危険性は自己発火による危険性に比べ低く、その類焼度合いはセルの種類によって違いがあることが確認された。

●電池パックの類焼及び消火試験

電池パックに着火し、その類焼度合いとCO₂消火設備の有効性を確認



消火器メーカーの試験施設
において試験を実施



着火後の電池パック



CO₂消火器噴射時

- ・ 電池セルの類焼試験と同じく、一定時間経過後にセルに着火するものの、爆発や破裂は発生しなかった。
- ・ CO₂消火器噴射後、直ちに消火が確認され、一定時間経過後も再着火は確認されなかった。



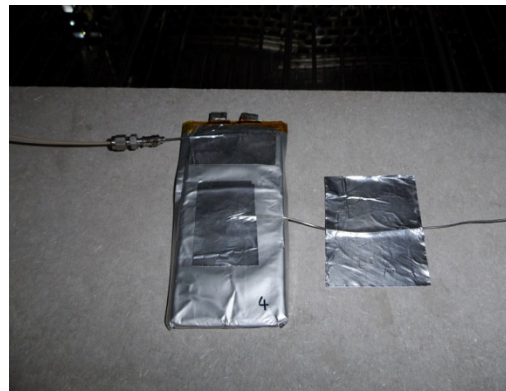
引火による危険性は低く、また、CO₂消火器が有効であることが確認された。

●電池異常時に発生するガスの分析

電池異常時に発生するガスの成分をガスクロマトグラフによって分析



ガスを発生させた後に注射針を刺して吸引



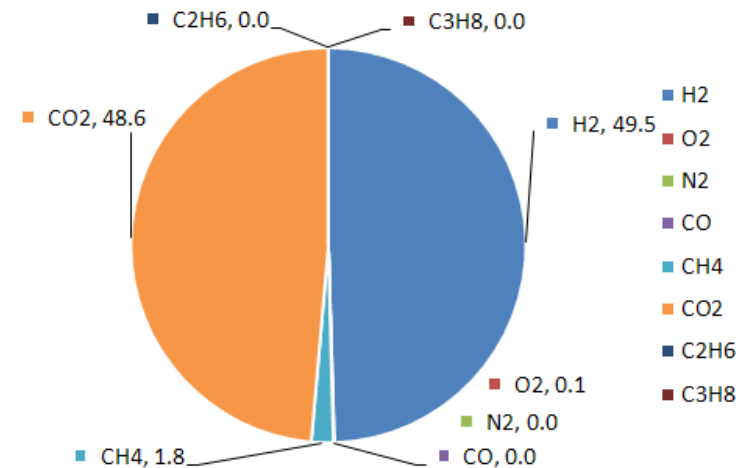
注射針を電池セルに刺した状態で試験



真空パック内での試験

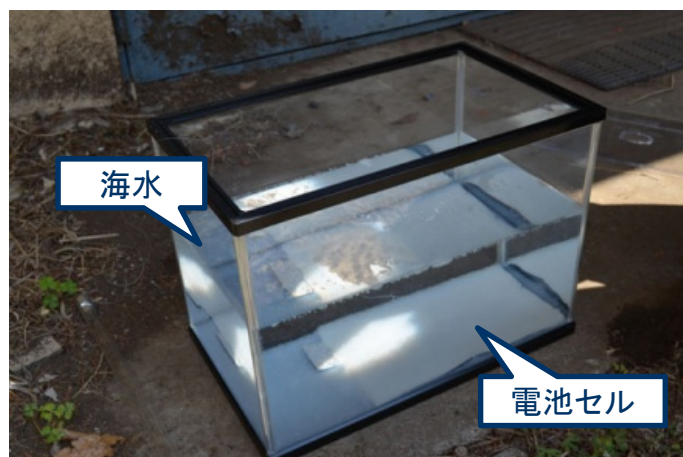
- ・ 過渡的に発生するガスの正確な分析はかなり難しい。
- ・ ガスの成分は経過時間や電池セルの種類によって大きく異なる。

➡ **電池異常時に発生するガスの主成分は水素であることが確認された。**



●海水浸水試験

電池室への海水の侵入など不慮の事故を想定し、数種類の電池セル・電池パックの海水浸水時のふるまいを確認



Type A(渦潮電機採用品)の海水浸水試験

- それぞれの電極から発生するガス量を計測した(陽極:約0.02cc/sec, 負極:約0.1cc/sec)。

➡ 海水浸水時に発生する時間当たりのガス量は、電池異常時に発生するガス量と比べて極めて少ない。



Type Mの海水浸水試験

●システム開発に向けた試験のまとめ



BEMAC

本研究で試作を行った電池パック及びシステムにおいて、

- (1) 全てのJIS規格準拠の安全性試験において、発火や破裂が発生しないことが確認された。また、一部規格以上の試験も行ったが、これらについても全て発火や破裂が発生しなかった。
- (2) 鋼船規則を基準にした全ての環境試験において、システムの誤動作が発生しないことが確認された。
- (3) 引火による危険性は自己発火による危険性に比べ低いことが確認された。
- (4) CO₂消火設備の有効性が確認できた。
- (5) 電池異常時に発生するガスは水素が支配的であることが判明した。また、それを検知する手法についても検討を行い、一般的なガス検知器によって検知できることが確認された。
- (6) 海水浸水時に発生する時間当たりのガス量は、電池異常時に発生するガス量と比べて極めて少ないことなど、船舶搭載に向けた有効な知見を得た。



船舶運用において、十分に安全といえるシステムの開発が完了

5. 船用電池システムの実証試験



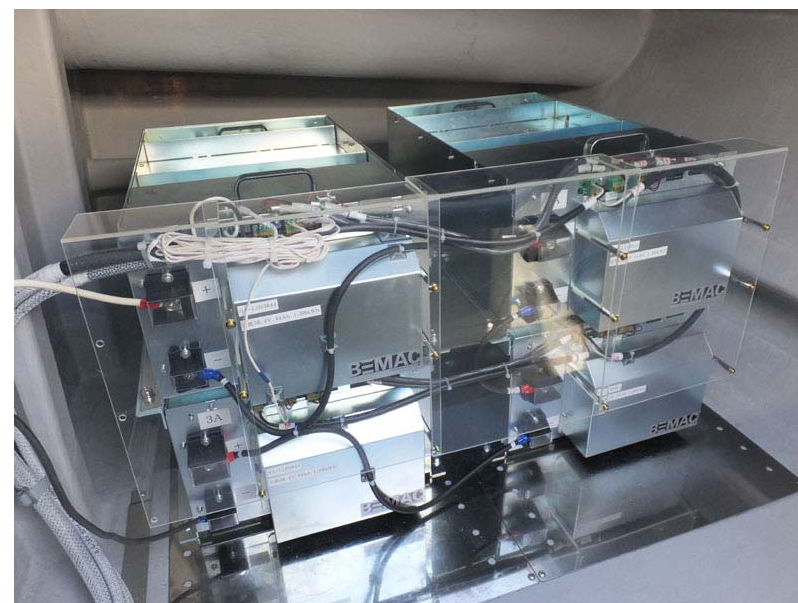
BEMAC

2015年4月より、本研究で開発したリチウムイオン電池システムを小型船舶に搭載して、実船搭載試験を実施している。



シームレス船「神峰」

- ・全長: 16.5m, 幅: 4.6m
- ・最大搭載人員: 33名
- ・総トン数: 約17トン
- ・主機定格出力: 450kW



搭載電池システム 13.4kWh
(1.69kWhを4直列2並列)

➡ **今後、段階的に各種充放電試験を実施し、長期船内使用における性能劣化特性等を調べる。**

※本シームレス船は海上技術安全研究所が、国土交通省による交通運輸技術開発推進制度「離島の交通支援のためのシームレス小型船システムの開発」として社会実験を行っているプロジェクトである。
※本船はディーゼル推進であり、搭載した電池システムは主に船内電力等の補助電源に使用する。

6. まとめ



BEMAC

- 従来の電池に比べ、小型・軽量・長寿命・高出力といった特長を持つリチウムイオン電池の出現により、任意に船内エネルギーを一時的に蓄える、もしくは使用するという新しい概念を得ることができた。
- 本研究では、それを船舶に応用する場合に最重要課題となるリチウムイオン電池の安全性について、現行規格以上の試験も含め、様々な観点から試験や検証を実施し、船舶に求められる高い安全性を確保できるシステムを開発することができた。
- 本研究の成果が船舶の技術発展により貢献できるよう、今後も実船搭載試験や具体的なシステム検証を継続していく予定としている。



本研究開発は、国立研究開発法人海上技術安全研究所、渦潮電機株式会社、一般財団法人日本海事協会との共同研究体制により実施すると共に、同協会の「業界要望による共同研究スキーム」による支援を受けて実施しました。