

INDEX 用ラミネート式リチウムイオン二次電池の耐環境性能  
**Development of the Lithium-Ion Secondary Battery Based on Pouch Type Cells for  
 Piggyback Satellite ‘INDEX’**

宇宙科学研究本部

Institute of Space and Astronautical Science

鵜野将年、曾根理嗣、田中孝治、三田信、齋藤宏文、田島道夫

Masatoshi Uno, Yoshitsugu Sone, Koji Tanaka, Makoto Mita, Hirobumi Saito, Michio Tajima

Abstract:

Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA) developed piggyback satellite named INDEX. We applied lithium-ion secondary battery based on pouch cells for the satellite. The cell is designed using manganese oxide for the positive electrode and graphite carbon for the negative. The electrolyte for the lithium-ion cell is dissolved by organic solvent. Due to this configuration of the cell, the cell expands under the vacuum conditions. Since the expansion increases the DC impedance of the cell, we observed the degradation of the performance under vacuum conditions. In order to prepare the battery which is tolerant against the vacuum environment, the pouch cells were potted with resin and reinforced by the aluminum housing. More than 3,300 cycles of the charge/discharge performance was confirmed. We also tested the tolerance against the radiation using bare cells, and observed no degradation of capacity.

Through these experiments, we confirmed the appropriate performance of the lithium-ion pouch cells for the operations of INDEX.

1. はじめに

INDEX(INnovative technology Demonstration EXperiment)は宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究本部(ISAS/JAXA)において開発され、2005年度8月に打ち上げられた小型ピギーバック衛星である。主なミッションは「JAXAにおけるインハウス技術の蓄積」、「小規模、高頻度化する科学観測ミッションの実現」、「次世代の先進的な衛星技術の軌道上での実証」、「オーロラ観測」等である。

INDEXにおける電源系技術として、マルチジャンクション太陽電池、反射板付太陽電池パドル、ラミネート式マンガン系リチウムイオン二次電池等の新規技術について軌道上実証を兼ねたバス機器としての適用が進められた。中でもリチウムイオン二次電池は従来のNi-Cd電池やNi-MH電池等(40～60Wh/kg)と比較して高電圧、高エネルギー密度(100Wh/kg以上)を有しており衛星の小型軽量化に寄与するとともに、運用面においてもメモリー効果が見られない等の利便性を備えていることから、将来の宇宙機において極めて有望な蓄電デバイスとして注目される。

INDEXでは将来にわたり継続的な使用が見込めるマンガン系リチウムイオン二次電池の適用を目指すと共に、電池セル外装材として軽量化のためにアルミラミネート材料を使用する民生電池の宇宙機への適用技術の確立を目指した。このようなラミネート式リチウム電池は軽量化の必要性の高い民生モバイル機器用に活発な研究開発が進められている。その一

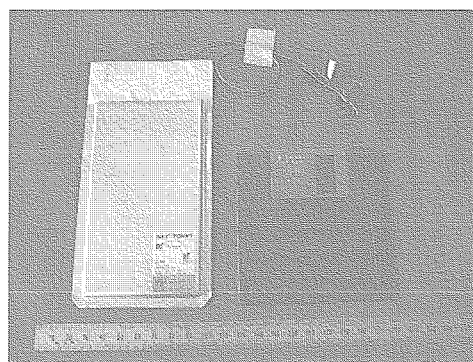


Fig. 1 3Ah lithium-ion pouch cell.

方で宇宙機への適用を目指した場合には、耐放射線性能、長期にわたる充放電サイクル寿命、耐減圧性能等が要求される。ここでは、これらの課題に対して各種性能確認試験を実施したので報告する。

## 2. 実験

### 2.1 供試体

リチウムイオン二次電池としては NEC/TOKIN (株) 製 3Ah マンガン系ラミネート式セルを使用した。Fig. 1 にセルの概観、Table 1 にセルの主要緒元をそれぞれ示す。このセルは正極にスピネル型マンガン酸リチウム、負極にグラファイトカーボンを使用しており、薄い Al ライナー付フィルムにより電解液が封止されている。

このセルを用いて製作したバッテリーの概観を Fig. 2 に示す。INDEX においては 7 直列を 1 バッテリーとし、それを 2 系統並列に接続して使用した。本稿における充放電試験はバッテリー筐体内でのセルの直列接続は行わず、単セルレベルで筐体内にてウラレンおよびエポキシを用いてポッティングし、バッテリー構造を模擬した状態において耐減圧環境評価を行った。また耐減圧環境試験用に単セルを Al カップ内においてウラレンおよびエポキシを用いてポッティングしたサンプルを併せて製作した。ポッティングサンプルの概観を Fig. 3 (a) および (b) にそれぞれ示す。

### 2.2 充放電サイクル試験

INDEX では地球周回に要する時間は 100 分であり、この間に 65 分間の日照期間と 35 分間の日陰期間がある。このサイクルを模擬して 65 分間充電後に 35 分間放電する充放電サイクル試験を電池用充放電装置 (東洋システム (株) TOSCAT-3000) を用いて行った。充放電サイクル試験時における設定条件を Table 2 に示す。定電流/定電圧(CC/CV)充電、定電流(CC)放電により充放電サイクル試験を実施し、放電深度 (DoD : Depth of Discharge) は 20% に設定した。これらの充放電サイクル試験は恒温槽 (ヤマト科学 (株) IN601) を用いて所望の設定温度において実施した。

### 2.3 耐放射線環境試験

供試体として単セルのラミネート式リチウムイオン二次電池を 2 セル用いた。充放電サイクル試験における 270 サイクル後にそれぞれのセルに  $1.5 \times 10^4$  rad および  $1.0 \times 10^4$  rad の放射線照射を実施した。放射線照射前後において

Table 1 Specifications of 3Ah lithium-ion cell.

Electrode	Positive	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	Negative	Graphite Carbon
Rated Capacity		3 Ah
Weight		75 g
Dimension		145 × 80 × 4 mm
Energy	Weight	158 Wh/kg
Density	Volume	340 Wh/L
Charge Voltage		4.2 V / 4.1 V
Lower Limited Voltage		3.0 V

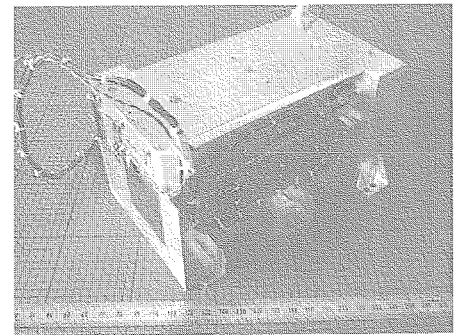
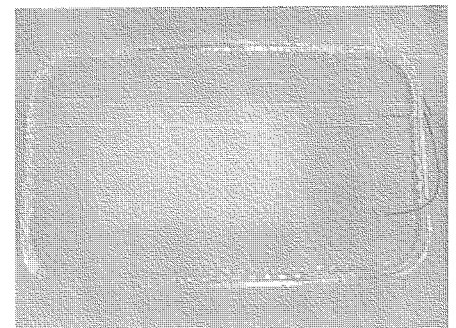
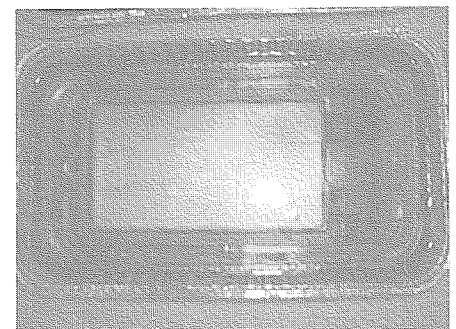


Fig. 2 The lithium-ion pouch battery.



(a)



(b)

Fig. 3 (a) Uralene and (b) epoxy potting samples for the vacuum endurance test.

は Table 2 の条件において容量確認試験を実施し、セルの劣化状態を評価した。放射線照射後には充放電サイクル試験を再び実施した。

2.4 耐減圧環境試験

供試体としては単セルを Al カップ内においてウラレンおよびエポキシを用いてポッティングしたものとバッテリー筐体内でウラレンおよびエポキシによりポッティングしたモジュールを用いた。耐減圧環境試験の試験系統図を Fig. 4 に示す。真空容器内に設置した冷却板上に供試体を置き、冷却板の温度を冷媒循環器を用いて調節することにより電池表面温度を所望の温度に設定した。油回転ポンプを用いて真空容器内を約 0.1 hPa の真空度に維持し、Table 2 に示す条件を用いて充放電サイクル試験を行った。

また減圧下における充放電サイクル試験後にオフガス試験を実施した。40℃において 10~400 Pa 程度の減圧環境下において 5 時間放置し、電池から放出されるガス（オフガス）を採取し電池内電解液の漏洩の有無を確認した。

3. 結果および考察

3.1 耐放射線環境試験

放射線によるラミネート式リチウムイオン電池への影響は電極や電解液、ラミネートフィルム、フィルムを封止している接着剤等の劣化が考えられる。このような劣化は電池の内部インピーダンスの増加として検知可能と考えられる。この場合、インピーダンスの増加にともなう電圧降下により放電末期電圧および充放電カーブに変化が見られものと推察される。

Fig. 5 に放射線照射セルの充放電サイクル試験時における放電末期電圧の推移を示す。サイクル試験開始後 270 サイクル目に放射線照射を行った。放射線照射による電池インピーダンスの増加が懸念されるが、放射線照射前後においてセルの放電末期電圧に変化は見られなかった。

Fig. 6 には放射線照射前後における容量確認試験の結果を示した。放射線照射前後における容量はいずれも約 2.8 Ah であり、充電および放電のいずれにおいても照射前後において特性の変化は見られなかった。

ここで得られた結果は放射線照射により電池電圧に変化がなかったことから電池性能に劣化が及ばなかったことを示しており、INDEX 適用を目指した場合に想定される放射線環境が電池運用の支障とならないことが確認された。

容量確認試験後には充放電サイクル試験を再開した。INDEX においては 1300 サイクル(約 3 ヶ月)以

Table 2 Test conditions for the charge/discharge cycle test and the capacity measurement.

	Cycle Test (DoD = 20%)	Capacity Measurement
Charge	CC/CV 1500 mA (0.5 C) / 4.1 V 65 min	CC/CV 1500 mA (0.5 C) / 4.1 V 5 h
Discharge	CC 1000 mA (0.33 C) 35 min	CC 1000 mA (0.33 C)
Temperature	0 ~ 27°C (controlled)	20°C (controlled)

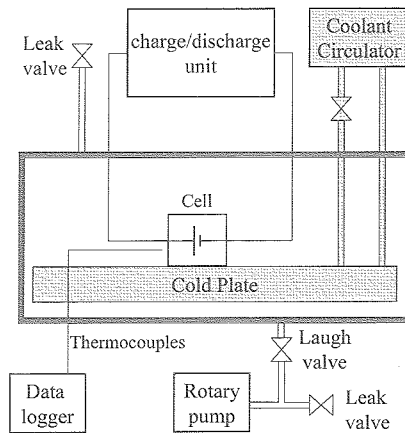


Fig. 4 Schematic diagram for the charge/ discharge cycle test under the vacuum condition.

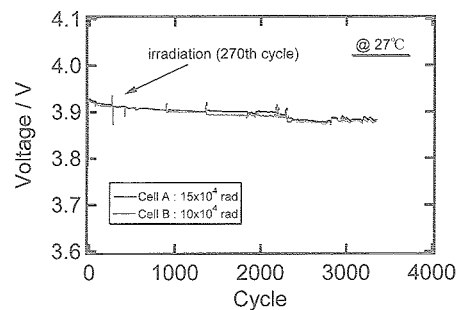


Fig. 5 Trend of the end of discharge voltage (EoDV) for the irradiated cells.



上の寿命が要求されている。本電池は現在までのところ、経過実績として最大 3300 サイクル(約 7.5 ヶ月)の充放電試験を経ており、INDEX の下限電圧制限(UVC : Under Voltage Control)レベルである 3.75 V よりも十分に高い約 3.9V 程度の電圧を維持していることから INDEX の要求を満足することが確認された。

### 3.2 耐減圧環境試験

INDEX 用ラミネート式電池は薄い Al ライナー付フィルムにより電解液が封止されている。そのため減圧下においてはセルの形状を保持する力が弱く、電解液の気化等によりセルが膨張し電極と電解液の接触抵抗の増大につながり電池性能の大幅な低下が予想される。このことから耐減圧性向上のためにセルの樹脂モールド手法を検討した。樹脂としては月探査衛星 LUNAR-A のペネトレータにおいて電池セルの構造補強材として採用実績のあるウラレン系およびエポキシ系樹脂を用いて性能比較を行った。

Fig. 7 には単セルをウラレンによりポッティングしたサンプルの減圧下における充放電サイクル試験時の放

電末期電圧の推移、Fig. 8 には減圧下におけるポッティングサンプルの状態をそれぞれ示す。常圧において試験を行った初期約 70 サイクル目までにおいては非常に安定した電圧トレンドが得られた。常圧から減圧への移行後はセルが膨張するとともに、放電末期電圧が急激に低下し揺らぐ傾向が見られた。その後、再び減圧から常圧に移行させると電圧は回復したが、減圧前と比較すると完全には回復しなかった。

ここで見られたセル電圧の低下の原因としては、ウラレンがエラストメリックな物質であり減圧下におけるセル膨張を抑制するのに十分な硬度がなかったためにセルが膨張し、この膨張により電解液と電極の接触界面の状態が変化し、セルの DC インピーダンスが増加したことに起因するものと考えられる。また本減圧試験後に常圧移行させてもセル電圧も完全には回復しなかったのは、常圧移行後においても電解液と電極の接触界面が完全に回復しなかったためであると推測される。

減圧下におけるセルの膨張を抑制するために Al 製のバッテリー筐体内においてウラレンポッティングしたモジュールを作製し評価を行った。ここではバッテリー筐体を用い

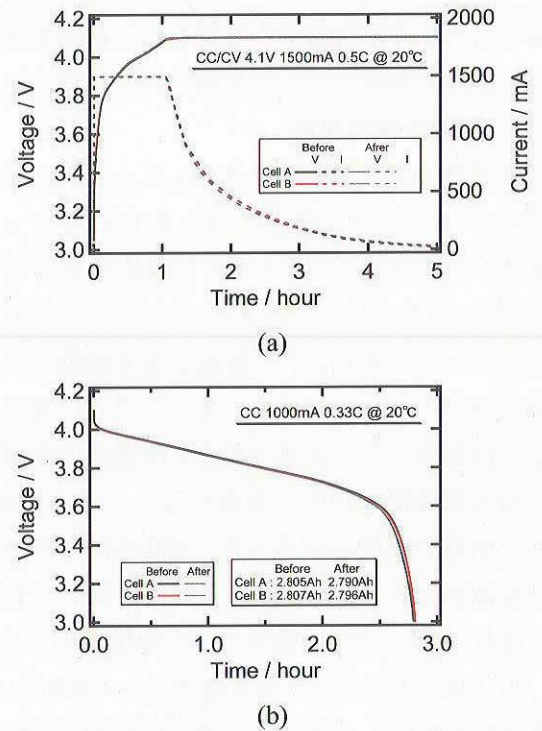


Fig. 6 (a) Charge and (b) discharge curves of the capacity measurement before/after the irradiation test.

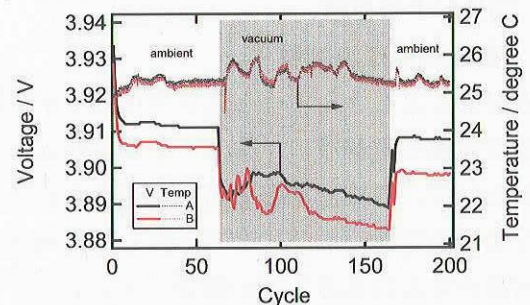


Fig. 7 Trend of the EoDV for the uralane potting samples.

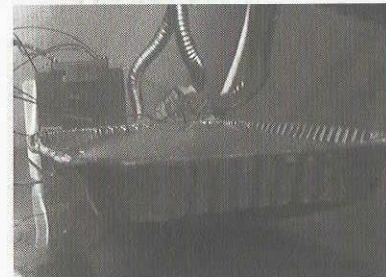


Fig. 8 Uralane potting sample under the vacuum condition during the charge/ discharge cycle test.



でバッテリー構造を模擬した状態において単セルレベルでの試験を行った。Fig. 9 に減圧/常圧下において充放電サイクル試験を実施した時の放電末期電圧の推移を示す。常圧から減圧への移行時における放電末期電圧の低下は見られず、減圧下においても安定した電圧トレンドが得られた。本試験で用いたモジュールはポッティング材の使用に加え Al 製のバッテリー筐体を使用したために、減圧下におけるセルの膨張が抑制されてセル電圧の低下に至らず安定した特性が得られたものと考えられる。

充放電サイクル試験後にオフガス試験を実施した。その結果、電解液の主成分と思われるジエチルカーボネートが検出された。これは減圧下において電解液が気化し、ラミネート材の接着面等を通じて漏洩したものが検出されたものと考えられる。このような電解質の漏洩は長期間の軌道上運用を想定した場合において電池性能の低下を招くものと考えられる。

ウラレンは LUNAR-A に使用する缶タイプのリチウム一次電池を固定するポッティング材としての採用実績があるが、ラミネート式リチウムイオン二次電池の固着においては気密性が十分ではなく電解液の漏洩を完全に防止することは困難であった。以上のような問題点はあるものの 2700 サイクル(約 6 ヶ月)後においても UVC レベルである 3.75 V/cell よりも十分高い 3.9 V/cell 程度の電圧を維持しており、INDEX の要求を満足し得ることが確認された。

更なる性能向上を目指し、ウラレンと比較して高硬度で気密性の高いエポキシをポッティング材に用いた単セルポッティングサンプルを試作し減圧下における充放電サイクル試験を行った。Fig. 10 にその結果を示す。約 30 サイクル後において常圧から減圧へ移行させたときに放電末期電圧は低下したが、ウラレンをポッティング材に用いたセルの場合と比較すると電圧低下の程度は小さかった。また減圧下においてもウラレンの時にみられたようなセルの膨張は確認されなかった。その後の数十サイクルは時間の経過とともに電圧は徐々に低下した。約 130 サイクル後に減圧から常圧へ再び移行させたが電圧は回復しなかった。

エポキシはウラレンと比較して高硬度であるために減圧下におけるセルの膨張が抑制され、常圧から減圧に移行させたときの電圧の低下が小さくなったものと考えられる。ただし減圧下での充放電サイクル試験においてセル膨張は目視では確認されなかったが、セル電圧の低下が見られたことからセルの膨張により若干 DC インピーダンスが増加したものと考えられる。

減圧下でのセル膨張を抑制するために Al 筐体内においてエポキシポッティングしたモジュールを試作し、減圧下における充放電サイクル試験を行った。Fig. 11 はその結果を示している。常圧から減圧への移行時におけるセル電圧の低下は見られず、減圧下においても非常に安定した電圧が得られた。

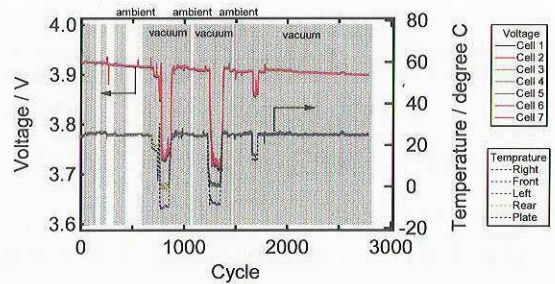


Fig. 9 Trend of the EoDV for the cells potted with uralane in an Al case.

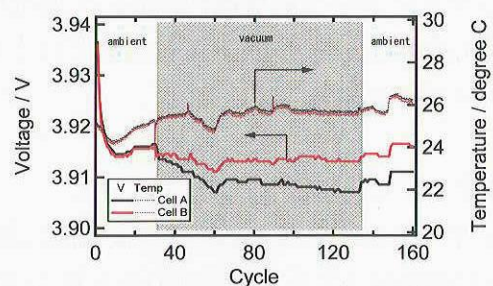


Fig. 10 Trend of the EoDV for the epoxy potting samples.

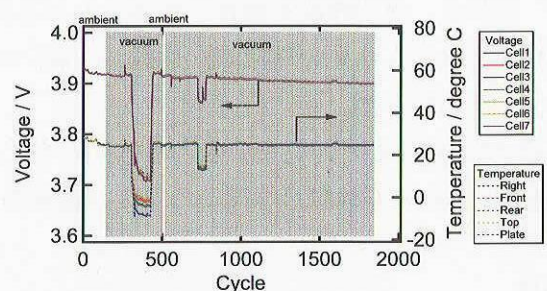


Fig.11 Trend of the EoDV for the cells potted with epoxy in an Al case.

このように電池セルの構造補強材として高強度が期待されるエポキシ系樹脂ではあるが、高強度ゆえの低温度下における割れが懸念されたことから充放電サイクル試験において約300サイクルを経過した後にチャンバ内温度を0℃に移行して試験を行った。温度の低下に伴いセル電圧は低下したが、0℃においても安定した電圧値が得られた。更に再び常温(25℃)に移行させても低温試験前とほぼ同等の電圧が得られている。

低温履歴によりエポキシに割れが生じた場合、オフガス試験により電解液が検出されると考えられることから0℃での充放電サイクル試験後にオフガス試験を行った。その結果、電解液の成分は全く検出されず減圧下においてもほぼ完全な気密性を維持していることが確認された。エポキシはウラレンと比較して気密性が高いため、減圧下における電解液の漏れを防ぐことが可能であったと考えられる。一方、エポキシは低温下における割れが懸念されたが、低温試験後においてもセル電圧の低下や電解液の漏れが検出されなかったことから、軌道上で想定される低温運用(約0℃)においても割れ等は生じず、性能を維持することが期待された。

#### 4. FM バッテリー製作

上記の試験結果を反映し、ポッティング材にウラレンおよびエポキシを用いた二種類のバッテリーを製作した。それぞれのスペックをTable 3にまとめた。ウラレンをポッティング材に用いたバッテリーの方がエネルギー密度の点で若干勝ってはいるが、前述の試験に見られるようにエポキシをポッティング材に使用したバッテリーにおいて耐環境性において優位性が認められたことからINDEXにおいてはこれらのバッテリーを搭載している。

Table 3 Specifications of the lithium-ion batteries.

Composition	7-series 2-parallel	
Potting Material	Epoxy / Uralane	
Dimension	168 × 102 × 96 mm	
Weight	2.42 kg / 2.3 kg	
Energy	Weight	70 Wh/kg / 72Wh/kg
Density	Volume	102.2 Wh/L

#### 5. まとめ

ラミネート式リチウムイオン二次電池に対して耐宇宙環境試験を実施し、以下の事項が確認された。

- (1) 放射線照射によるセル電圧の低下および容量の劣化は見られなかった。
- (2) 低軌道を模擬した充放電を最大3300サイクル(軌道上約7.5ヶ月)以上実施したが、UVCレベルである3.75 V/cellよりも高い電圧を維持することを確認した。
- (3) セルをAI筐体内でエポキシにより封止することにより減圧下におけるセル膨張および電解液漏れを防ぎ、電池性能を維持させることが可能であることを見出した。
- (4) 本手法により他の電池系と比較して高いエネルギー密度を有するINDEX用リチウムイオンバッテリーを製作した。

以上の結果よりラミネート式リチウムイオン二次電池を耐宇宙環境性のあるバッテリーとして構築し、INDEXに対して適用可能であることが確認された。

#### 謝辞

本試験においては宇宙科学研究本部 LUNAR-A 関係者の皆様、および総合技術研究本部マテリアル機構グループの皆様に多くの支援を頂きましたことを心より感謝申し上げます。