

ピーク電力を平準化する大型二次電池の開発

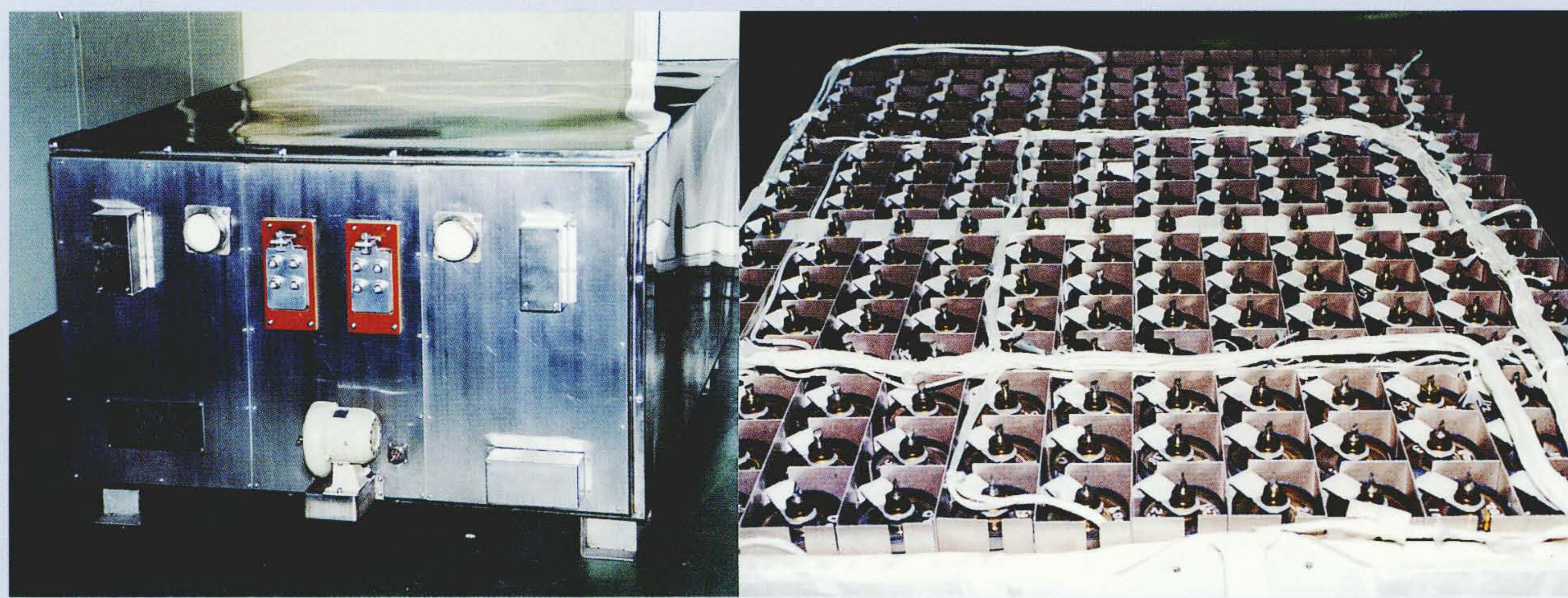
Development of Large Scale Secondary Batteries for Load Leveling

横山 宏* Hiroshi Yokoyama

三吉忠彦** Tadahiko Miyoshi

横井和明*** Kazuaki Yokoi

床井博見**** Hiromi Tokoi



NaS二次電池(ナトリウム-硫黄二次電池)モジュール 単電池を(8直列×12並列)×2直列=192本の組み電池にして断熱容器に収納し、10 kWモジュールとしている。夜間の電力を貯蔵し昼間のピーク電力を補って電力負荷を平均化する電力貯蔵用二次電池の中で、最も実用化が近いのはこのNaS二次電池である。

電力需要の伸びを夜間電力の貯蔵で補えば、発電所の新設を抑制することができる。日立製作所は、この需要に対応した電池の開発を電力会社との共同研究や国家プロジェクトへの参画によって推進している。

電力貯蔵用の大型二次電池システムとして、電力会社向けの集中型電池と、一般業務用および家庭用の分散型電池がある。集中型については、NaS二次電池(ナトリウム-硫黄二次電池)による10 kW試作機を東京電力株式会社との共同研究の中で完成した。ナトリウムイオンを伝導するセラミックスの袋

管を電解質として使用し、2 Vの単電池を直並列モジュールとし、8時間の充放電サイクルで運転する。

家庭用や電気自動車用などの分散型については、NEDO(新エネルギー・産業技術総合開発機構)委託研究による「分散型電池電力貯蔵技術」が平成4年度から発足した。21世紀初頭に数十キロワット時のモジュール開発を目指し、11社で構成するLi(リチウム)電池電力貯蔵技術研究組合がプロジェクトを受託した。この中で日立製作所は、Li合金にC(カーボン)を添加した複合負極型電池の開発を進めている。

* 日立製作所 日立研究所 工学博士

** 日立製作所 日立工場 理学博士

*** 日立製作所 機械研究所

**** 日立製作所 エネルギー研究所

1 はじめに

わが国の夏の昼間の電力消費量は、図1に示すようにここ20年で3倍に伸びている。一方で、夜間電力の伸びはそれほどでもなく、その有効利用によって1日の電力負荷を平均化することが望まれている。例えば図2に示すように、夜間の電力を貯蔵し昼間のピーク電力を補うロードレベリングの有力な手段として、充電と放電が可能な大型二次電池の利用が考えられている。

図3に示すように、二次電池の第一世代をPb(鉛)電池やNi/Cd(ニッケルカドミウム)電池とすると、Ni/H(ニッケル水素)電池が第二世代と考えることができる。これらは民生用、産業用自動車用などに幅広く普及しないし普及開始段階にあり、その市場も2000年に1兆円に達すると言われている。第三世代はNaS二次電池(ナトリウム-硫黄二次電池)およびLi二次電池(リチウム二次電池)であり、鉛電池よりもエネルギー密度が3～4倍高いと期待されている。ここでは、第三世代の二つの電池の開発の現状について述べる。

2 NaS二次電池

電力貯蔵用二次電池で最も実用化に近いのはNaS二次電池であろう。日立製作所は、電力会社向けの集中型電力貯蔵用電池として、NaS二次電池を東京電力株式会社との共同研究によって開発中である。

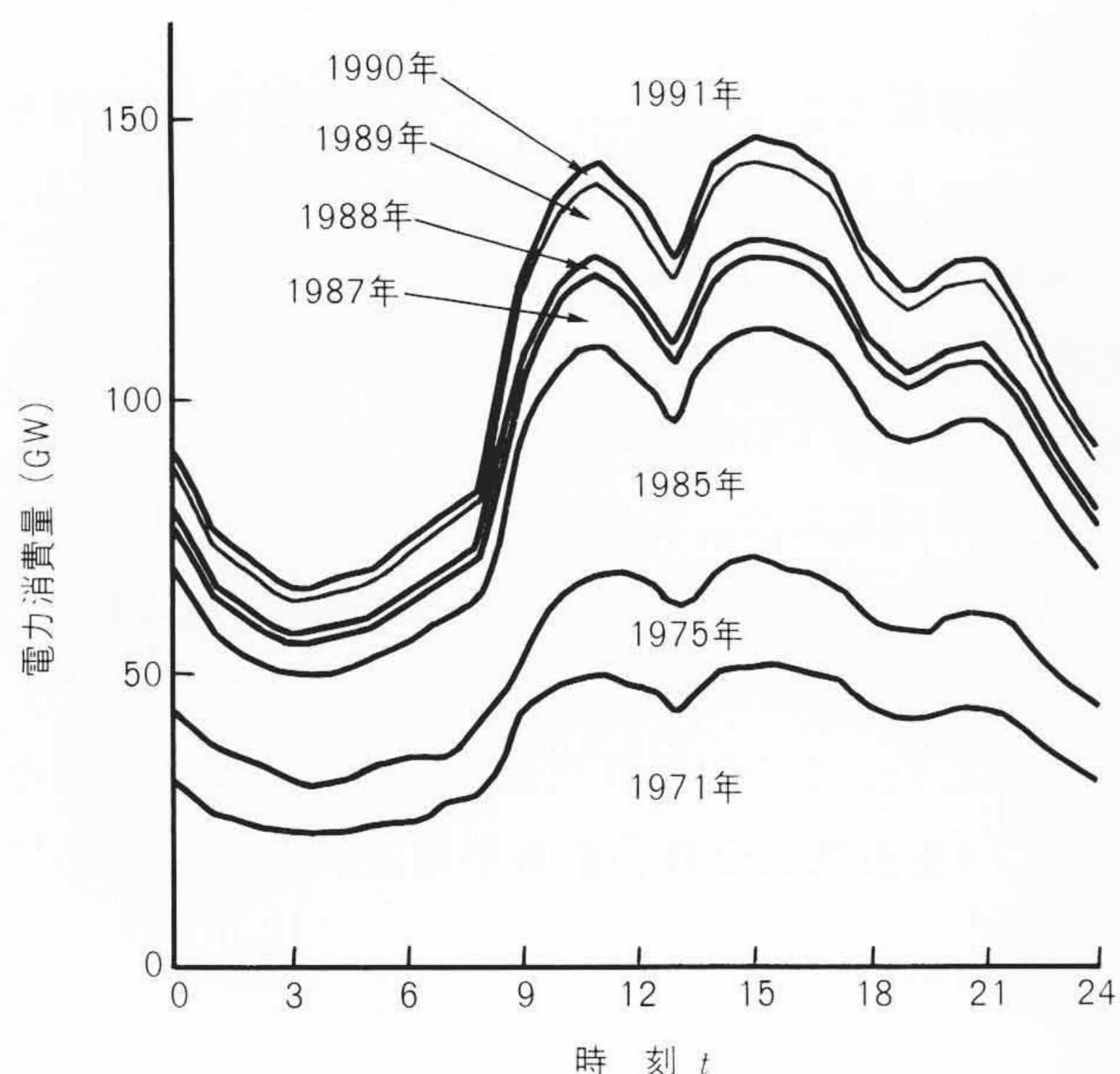


図1 真夏の1日の電力量の推移 昼間の電力需要が増大する一方で、夜間の電力需要との差が拡大している。

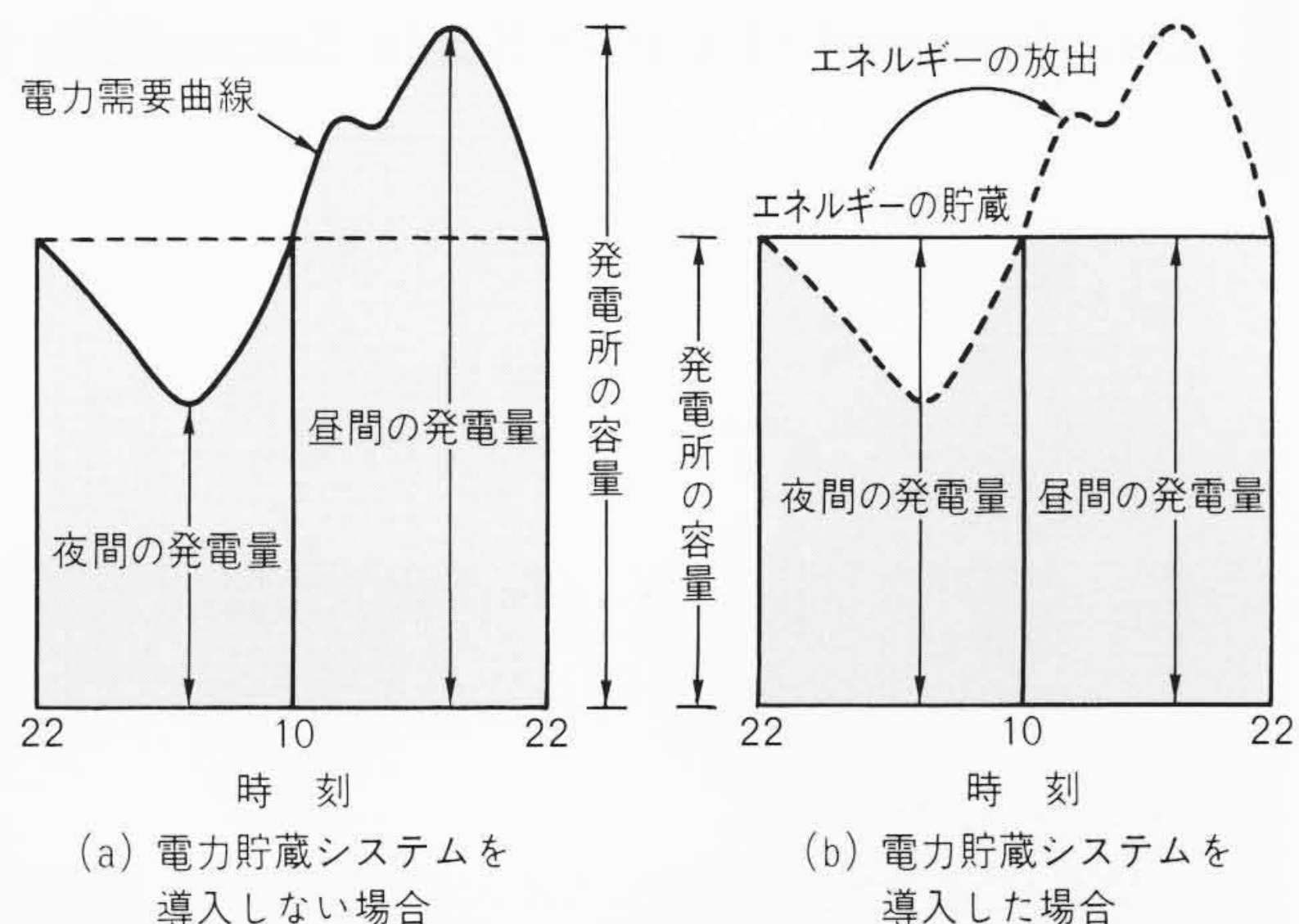


図2 電力貯蔵システム導入の効果 昼の発電量のピークを夜間の電力貯蔵量から補うことにより、電力負荷を平均化することができる。

2.1 NaS二次電池の原理

NaS二次電池は、ナトリウムイオン伝導性を持つ β'' -アルミナを電解質として使用するのが特徴である。図4に示すように、Na(ナトリウム)がS(硫黄)と反応して多硫化ナトリウムを形成する反応が放電反応であり、逆反応が充電反応である。このとき、電池の内部抵抗の低減および多硫化ナトリウムの融点の制約から、温度を300～350℃に維持する必要がある。

電池は負極であるNaを封入する容器、電解質である β'' 管(β'' -アルミナ袋管)、硫黄を含浸したモールド、および正極である耐食性容器で構成する。

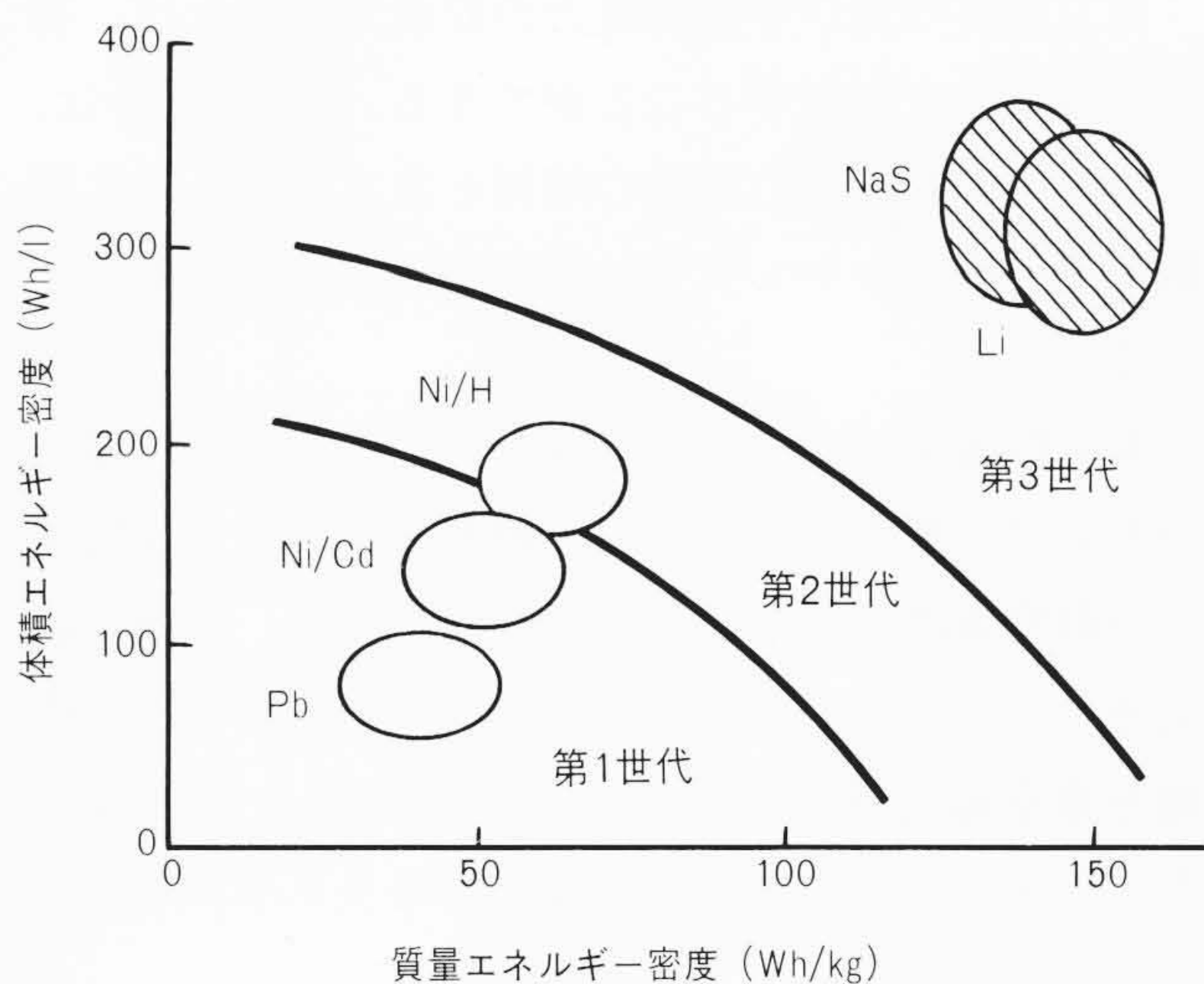


図3 二次電池のエネルギー密度 NaS二次電池およびLi二次電池は従来のPb電池よりもエネルギー密度が3～4倍であり、小型・軽量化が期待できる。

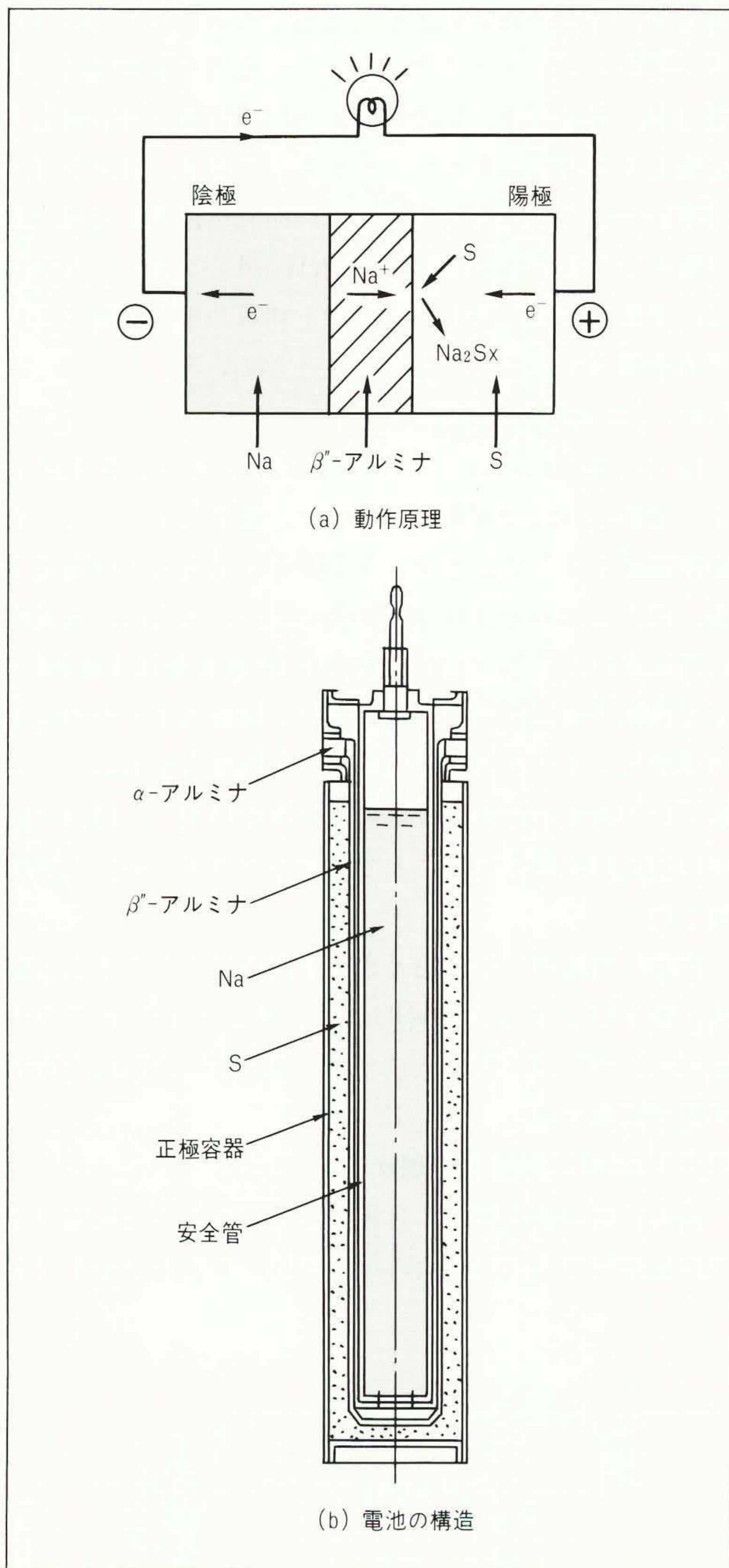


図4 NaS二次電池の動作原理と構造 電池反応は $2\text{Na} + 3\text{S} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{S}_3$ であり、正反応が放電状態、逆反応が充電状態である。 β' -アルミナは $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ の化学組成で、Naイオン伝導性がある。

2.2 NaS二次電池開発の現状

NaS二次電池の開発目標を表1に示す。実用化には信頼性と経済性の向上が重要課題であり、材料、電池、モジュールなどの各階層で、各種の先端技術を駆使して課題を解決する必要がある。

電池組み立て時には、まず β' 管と電気絶縁用 α -アルミナリングとを無機質材を介して接合し、その後、正極容

表1 NaS二次電池の開発目標 開発項目は効率、寿命および充放電時間であり、これらを組み電池で達成する。

項 目	内 容
エネルギー効率	総合 75%(変換器を含む。)以上
寿 命	10年以上 充放電サイクル1,500回以上
充 放 電 時 間	各 8 時間

器と α -アルミナとの間にAl(アルミニウム)を介して熱圧接する。このときの材質や接合条件を適正化することにより、長期使用の耐腐食性および昇降温時の内部構成部材の耐応力強度を確保することができる。

電池が充放電を繰り返すとき、ナトリウムイオンは β' 管を通過して硫黄と反応、解離する。このとき、電池内部では反応を均一な状態で進行させ、単電池の容量を十分に発揮させることが望まれる。充放電運転後の電池の

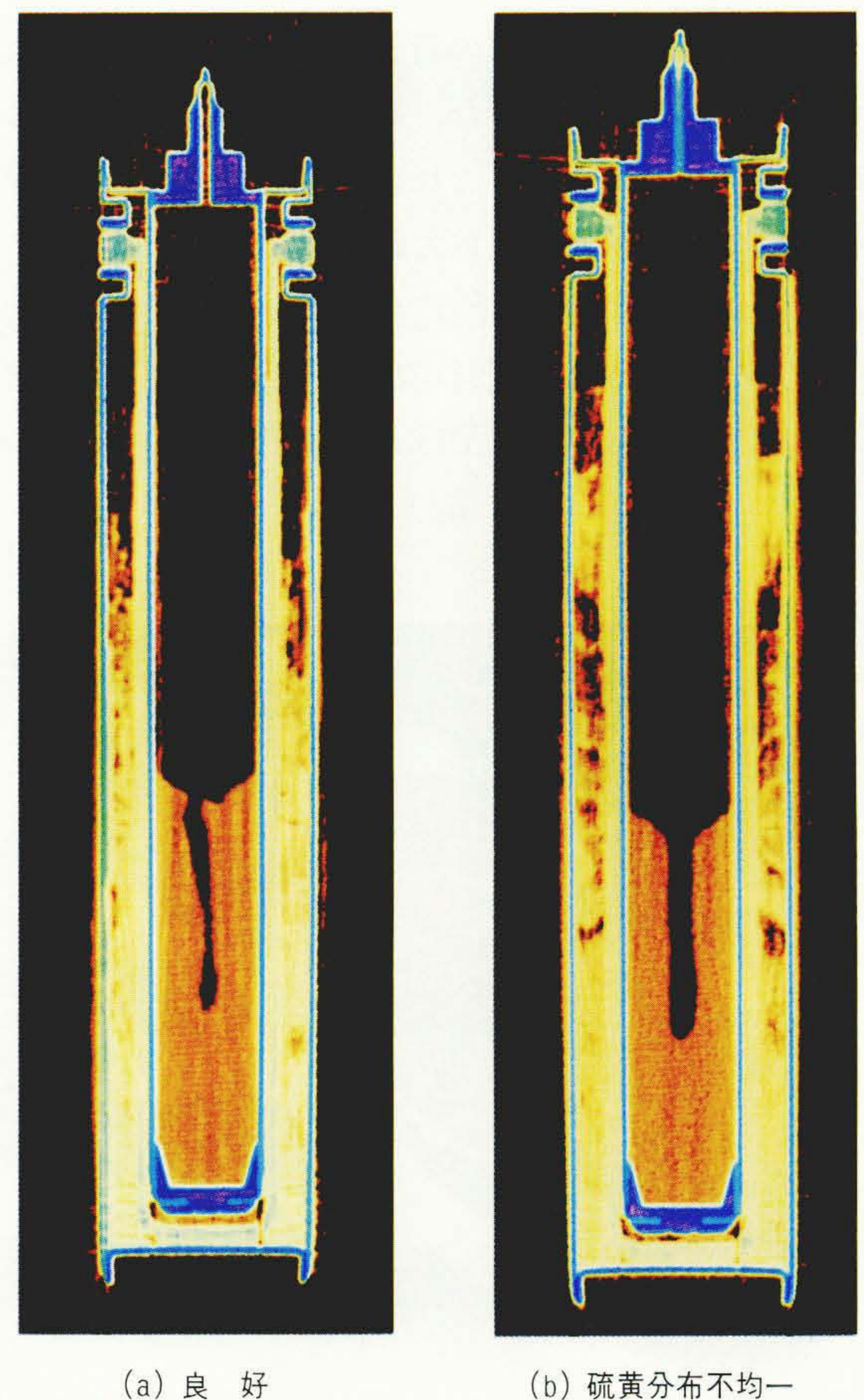


図5 X線CTによるNaS二次電池の内部観察 黄色部で示す硫黄および多硫化ナトリウムの分布が均一である電池は、運転結果が良好であった。

X線CT(Computed Tomography)による断面を図5に示す。同図(a)は良好な性能を示した場合であり、硫黄および多硫化ナトリウムが均一に存在している。これに対し同図(b)は性能の悪い電池でモールド内の硫黄含有量に不均一な分布があり、反応の不均一に起因することを示している。これは電池設計時に、モールドの密度分布や表面性状による影響を考慮する必要があることを示唆している。

システムとしての作動では電池の最適直・並列接続や逆充電時の挙動を解析し、性能を最大限に引き出すシステム設計が重要である。単電池192本を組み合わせた10 kWモジュールを図6に示す。定格容量は80 kWhで良好な運転性能を得ている。

今後、電池モジュールのいっそうの大型化に取り組んでいきたい。

3 Li二次電池

負荷平準化のためにユーザー側で深夜電力を有効利用するシステム、すなわち家庭用の分散型電池電力貯蔵システムや電気自動車などの新システムの普及・拡大は今後の重要課題である。また、それに対応する社会インフラの整備も必要である。これらの背景から通商産業省工業技術院は、分散型電池電力貯蔵用としての大型Li二次電池の開発を10年間、総予算140億円の予定で平成4年度からスタートさせた。そのスケジュールと開発目標を表2に示す。家庭用分散型電力貯蔵電池などを目指す長

寿命型、および電気自動車用電池などを目指す高エネルギー型がターゲットになっている。電力中央研究所、電機会社、電池会社、材料メーカーなど11社が研究組合を結成してこのプロジェクトを受託しており、日立製作所はその一員として長寿命型電池の開発を担当して鋭意取り組んでいる。平成10年度に2 kWh級モジュールを開発し、平成13年度に数十キロワット時級の分散型電源システムを開発することを主要目標としている。

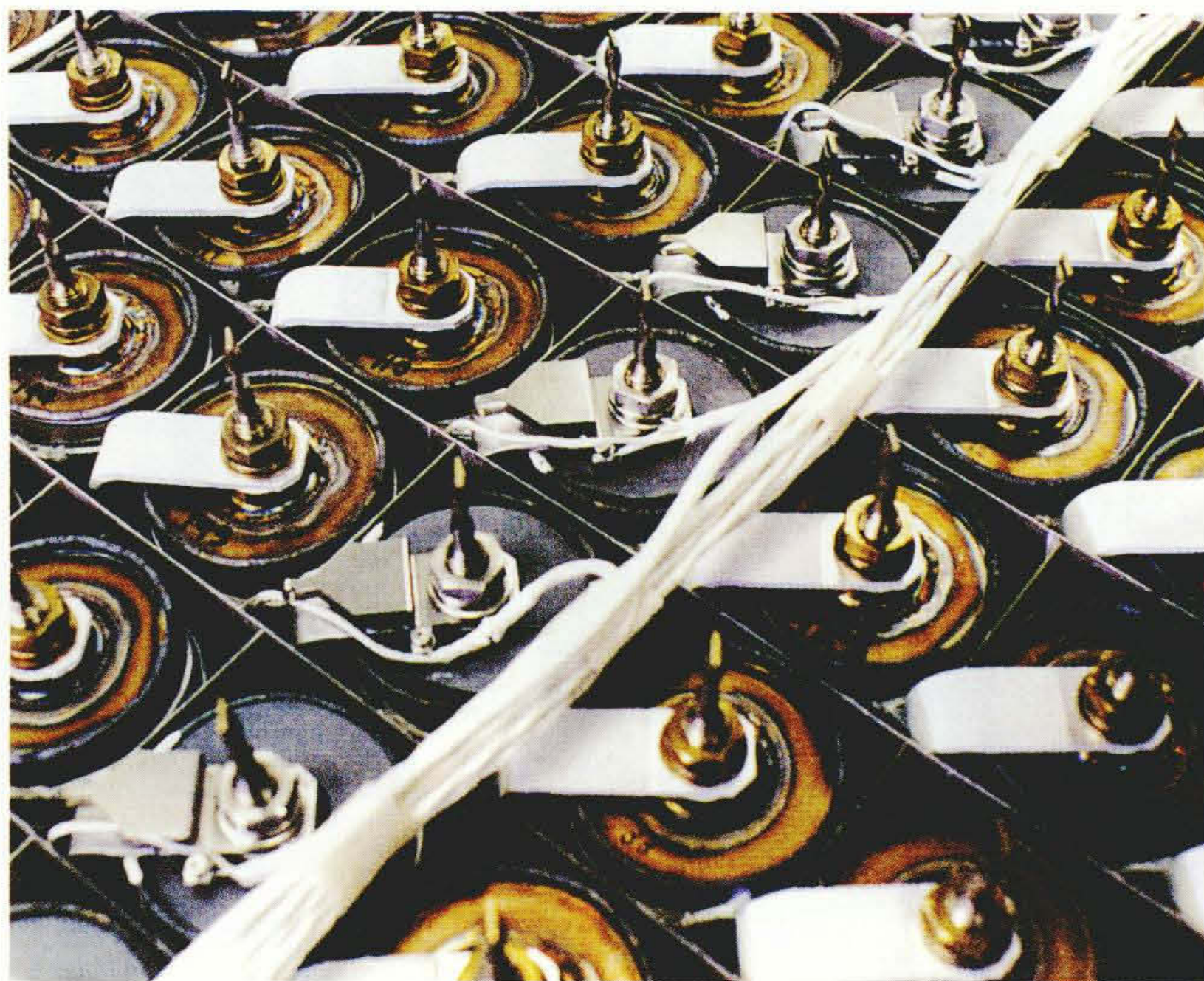
3.1 Li二次電池の原理

Li二次電池は、エネルギー密度が従来の鉛蓄電池の3～4倍高いLi金属を負極に用い、図7に示すように有機電解液を介してLiイオンを移動させ放電および充電する。ただし、Li金属単体を負極に用いた場合は、充電時に還元された金属がデンドライト(樹枝状金属生成物)として金属表面に析出し、それがはく離脱落するため電池の充放電サイクル寿命が短いという問題点がある。この問題を解決するため、負極にLi合金を使用し、母材金属中に還元Liを取り込むことで、デンドライトの生成を抑制した。

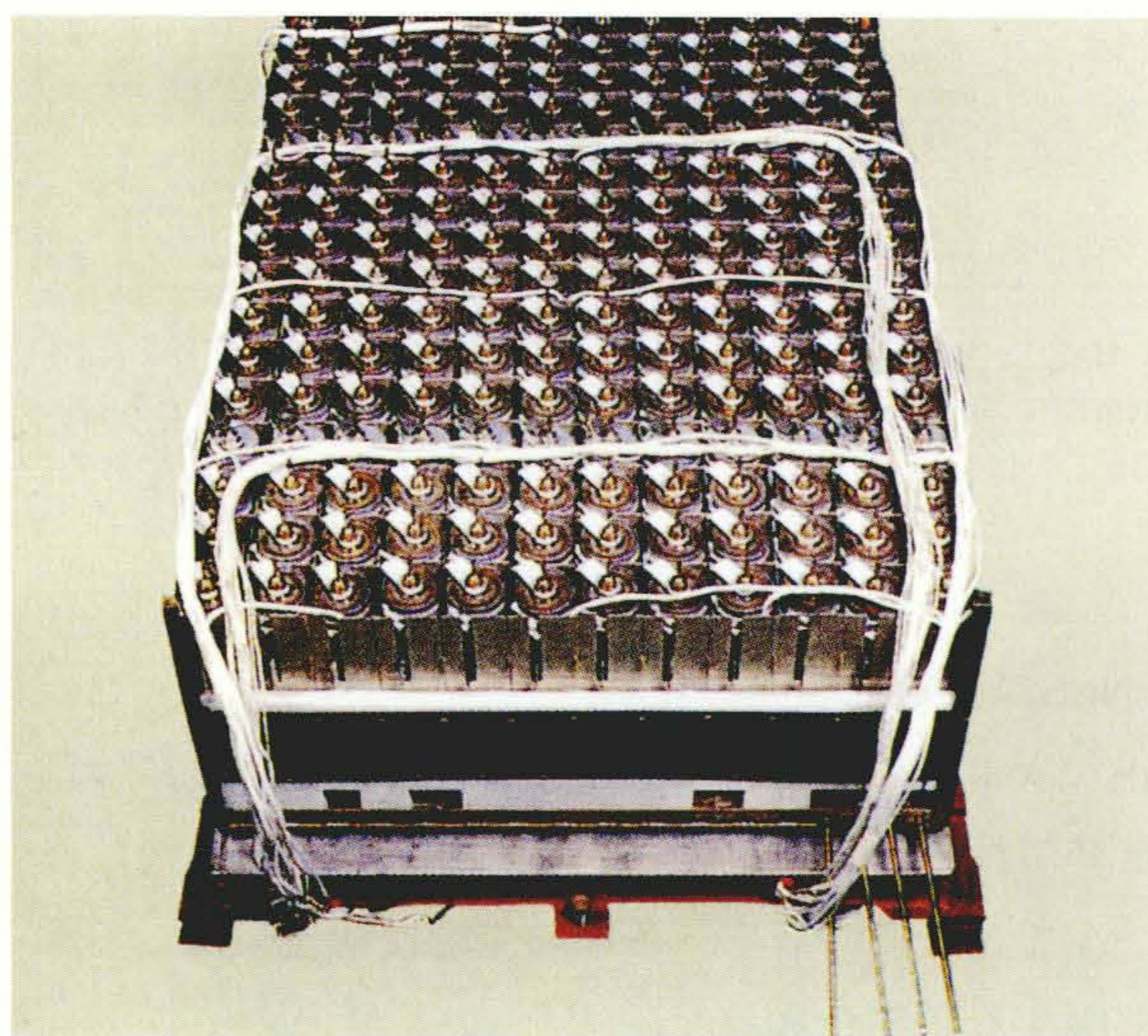
電池は負極のほか、Liイオンを保持できる非水系電解液、およびLiイオンを層間にインターカレートできるMn(マンガン)系、V(バナジウム)系などの金属酸化物の正極で構成する。

3.2 Li二次電池開発の現状

開発目標の達成には、負極として長寿命の充放電サイクルを達成できるLi合金の最適組成、および合金中に含



(a) 直・並列接続の電池モジュール



(b) 10 kWモジュールの内観

図6 10 kW NaS二次電池モジュール 電池を(8直列×12並列)×2直列=192本の組み電池として、断熱容器に収納している。

表2 通商産業省工業技術院ニューサンシャイン計画プロジェクトの概要 長寿命型は家庭用分散型電池電力貯蔵用, 高エネルギー密度型は電気自動車用電池などを対象としている。

(a) スケジュール

年 度	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
研究項目	第Ⅰ期(要素研究)				第Ⅱ期(大型化研究)				第Ⅲ期(信頼性向上研究)	
1. 高能率未来型電池の研究										
(1) 電池試作・利用技術研究	設計, 要素技術開発, 電池セル製作				モジュール製作				組電池製作・総合試験	
(2) 基礎支援研究	調査検討	基	礎		支	援		研	究	
2. トータルシステムの研究	所要性能, 最適形態, 安全性, 経済性, 導入方法などの調査・検討									
3. 評価技術	電池評価など									

(b) 開発目標

種 別	長寿命型	高エネルギー密度型
質量エネルギー密度 (Wh/kg)	120	180
体積エネルギー密度 (Wh/l)	240	360
寿 命 (サイクル)	3,500	500
エネルギー変換効率 (%)	90以上	85以上
そ の 他	環境・安全の確保, メンテナンスフリー	

まれるLi量と充放電時に析出溶解するLi量の比, すなわちLi利用率の増大が技術のポイントである。

長寿命の電極を開発するために, 例えばLiの合金に微量の金属を第三成分として添加すると, 電極性能は変化せずに強度を格段に向上できる。また, Li合金粒子にC粒子を添加した複合合金電極とすることで, 充放電に伴う体積変化を緩和して電極の寿命を向上させることができる。

電極上でのLi金属の析出および溶解の挙動を図8に示

す。溶解時に形成された粒子状析出物は, 溶解後その表面被膜が残留している。この成分分析結果からLi, 電解液および溶媒の相互反応を解明しながら, 負極のLi利用率の向上による高エネルギー密度化を目指している。現状の利用率を20%に引き上げて3,500回の寿命を達成する必要がある。

このための最適複合電極の組成, 電極製造プロセス, および化学的に安定な電解液の開発が今後の重要課題である。

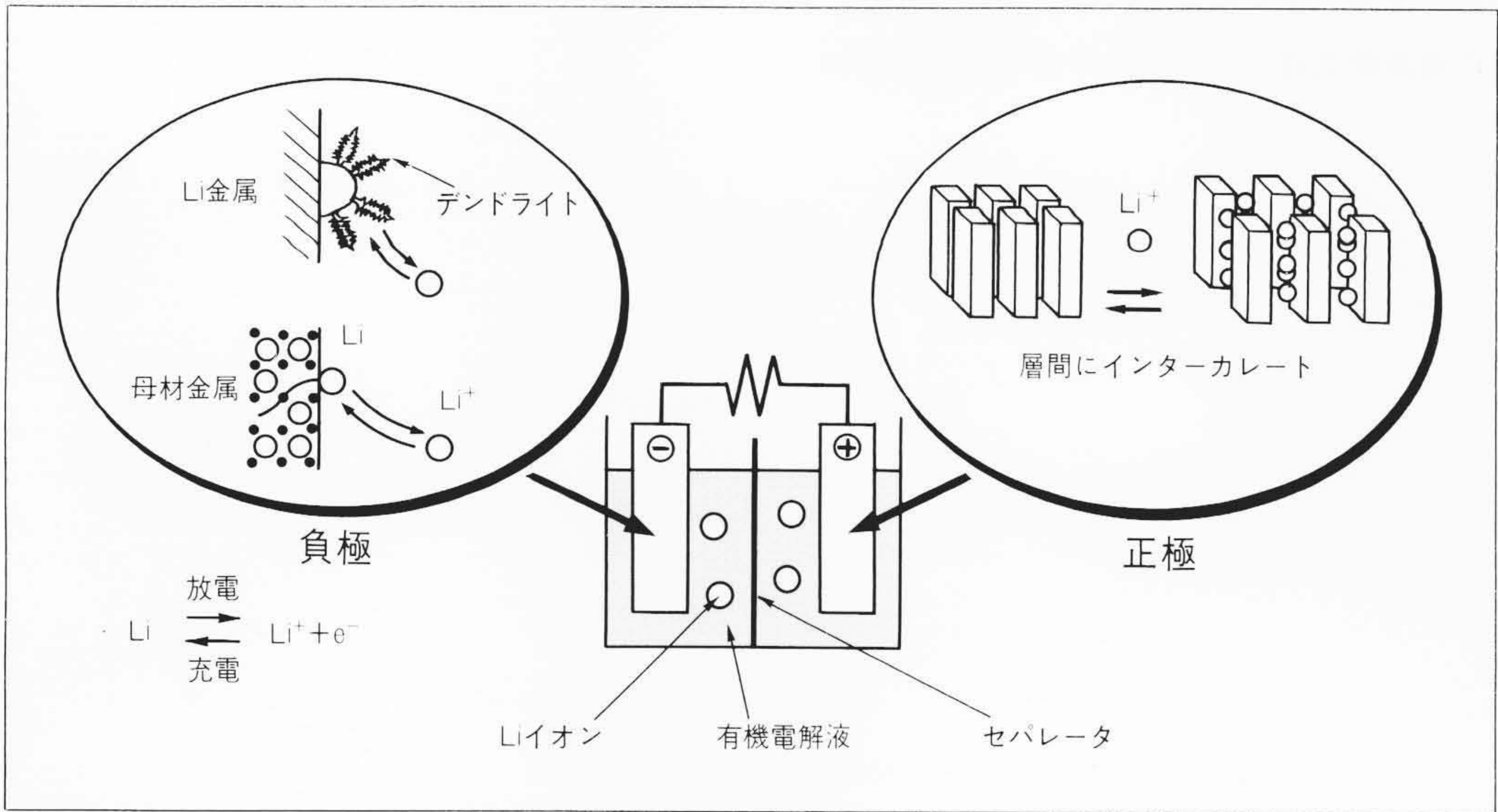


図7 Li二次電池の原理 電池の負極でLi金属が樹枝(デンドライト)状に析出すると, はく離などによって劣化が進行する。

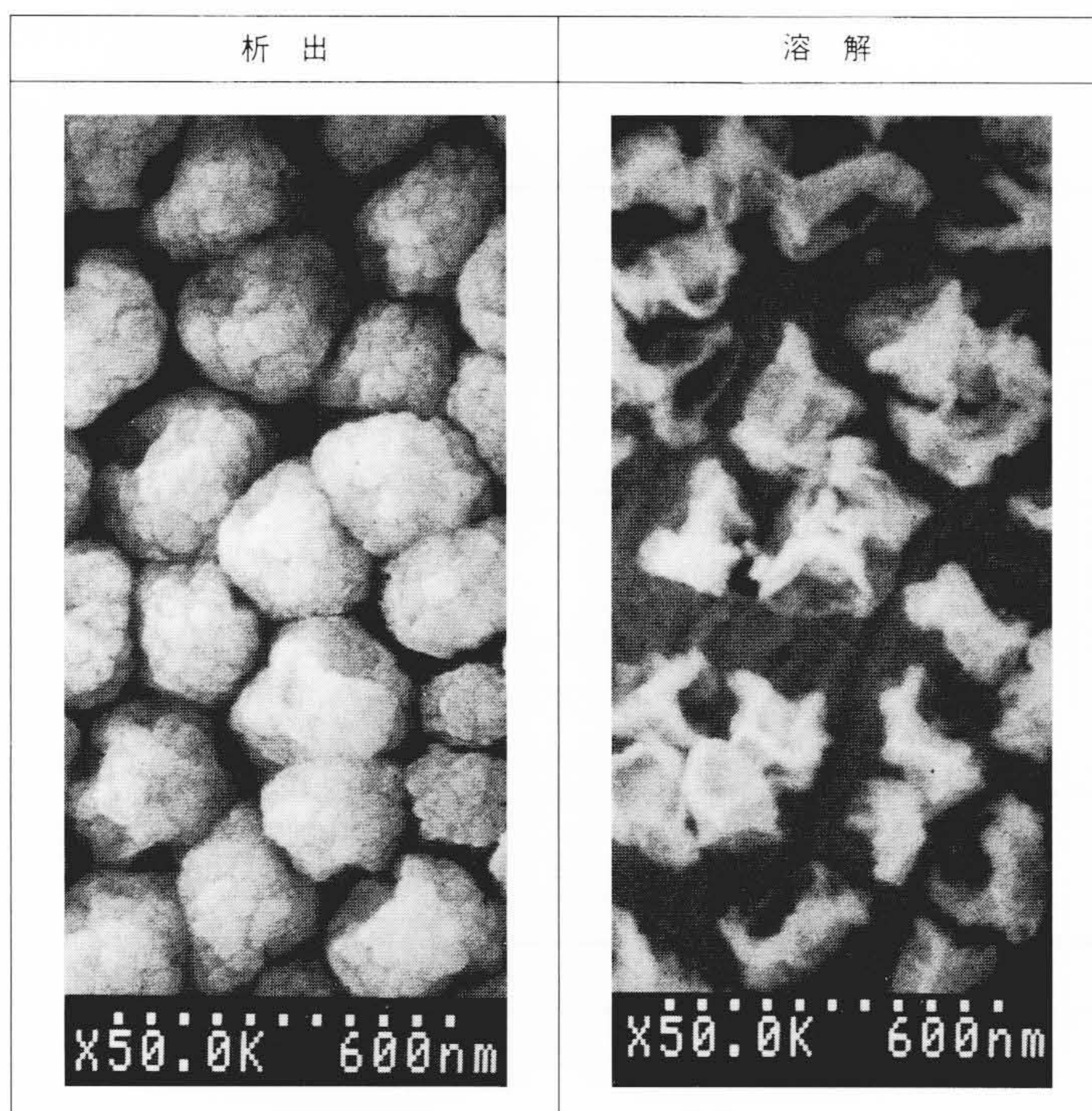


図8 電極上におけるLi合金の析出および溶解 Li金属が粒子状に析出した後、被膜を残して溶解している。

4 大型二次電池の展望

21世紀を展望すると、電力需要はある割合で確実に増大する。集中型および分散型の電力貯蔵システムで新規発電所の建設を抑制し、夜間電力を有効に活用しようとするニーズはますます増大しつつあり、そのための技術開発が急がれている。一方、二次電池は電気自動車用としても最近注目されており、米国カリフォルニア州では、地球環境問題への対応から2003年に自動車販売台数の10%を電気自動車とすることを義務づける法律が施行された。わが国でも通商産業省の電気自動車普及目標を2000

年に20万台と決めており、そのための社会インフラ作りが急がれよう。このように、大型二次電池は21世紀の期待される新分野である。

5 おわりに

ここでは、第三世代の二つの電池の開発の現状について述べた。日立製作所は、東京電力株式会社との共同研究や国家プロジェクトを通じて、大型二次電池を将来の新製品として開発し、新分野からの期待にこたえていきたい。