

リチウムアルミニウム合金系熱電池の エージング性能

Aging Performance for Lithium-Aluminum Thermal Batteries

高塚 成昭*

Shigeaki Takatsuka

Abstract

The two type of lithium-aluminum thermal batteries with different output power of ± 28 V and $+ 25$ V have been investigated on the storage performance by their aging test for long period of 13 years. The shelf life to meet the specification has been expected to be more than 70 years by the analysis of obtained test data of this long-term experiment.

1 はじめに

熱電池は、常温で固体の非導電性を示す固体無機塩の電解質を使用し、セル構成品を金属ケースに気密収納した保存形1次電池である。その電解質は、保管・貯蔵中では非電導性の固体無機塩であるので、外部に電力を供給し得ないが、使用時には、内蔵した発熱体を燃焼することによって電解質を加熱して熔融状態にして、その電導性を発現させることにより、外部に電力を供給し得るようにするものである。したがって、その電池性能は、長期間保存しても性能が劣化しないものと考えられているが、実際に保存して、その影響を調査した報告はほとんどないのが実情である。日本電池(株)は、リチウムアルミニウム合金系熱電池を13年間保存して、そのエージング性能がどのように変化するかを調べてきた。本報告では、長期間にわたるエージング性能試験および得られたデータの解析結果から、この熱電池の推定寿命が長期間であり、極めて

信頼性の高いものであるという結果が得られたので、その概要について述べる。

2 リチウムアルミニウム合金系熱電池の特長

リチウムアルミニウム合金系熱電池の特長に関する技術報告は極めて少ない。その理由は、この電池がH-II A ロケット打ち上げ用、航空機の緊急脱出装置用あるいは飛しょう体用、水中用の緊急電源という極めて信頼性の高く、高出力が要求される特殊用途として実用化されていることにも起因している。そこで、この電池の特長について、紹介することにする。使用例としてH-II A ロケットの補助ロケット(SRB-A)の駆動用として使用されている300 V電池の外観を図1に示す。この電池の特長は、つぎのようにまとめることができる。

- (1) 極めて高出力がとりだせる。
- (2) $-55 \sim +75^{\circ}\text{C}$ の広い温度範囲で使用が可能である。
- (3) コンパクトな構造で振動および衝撃などの環境に強い。

*産業電池生産カンパニー 特電・リチウム技術部

とくに、(1)項の高出力性能は、他の一次電池あるいは二次電池と比較して、顕著な特長となっているので、他の電池系と比較をして図2に示す。図から、この電池の出力性能は、マンガン乾電池の500倍以上、リチウムイオン電池の10倍以上という極めてすぐれたものであることがわかる。この電池は、正極活物質に二硫化鉄、負極活物質にリチウムアルミニウム合金を用いており、その起電反応は(1)式で表される。

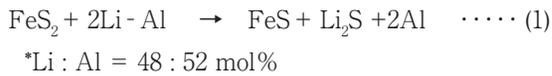


図1 300V級熱電池の外観

Fig. 1 The 300 V type thermal battery.

この電池の作動は、電解質を加熱しなければならないが、その手段には、電気信号により活性化する電気点火式熱電池と機械的な力を加えると活性化する機械式がある。前者の方式の作動手順を図3に示す。そのシーケンスは、まず、点火用端子に規定電流を印加すると、スクイブが作動する。その火により導火材、ついで発熱材が燃焼し、発熱する。その熱を受けて電解質が熔融し、導電性が発現して、起電反応がおこり、電力が発生することになる。この電池の構造の一例を図4に示す。発電要素の単位セル(起電圧2.1V)が仕様電圧範囲になるように積層されている。活物質や

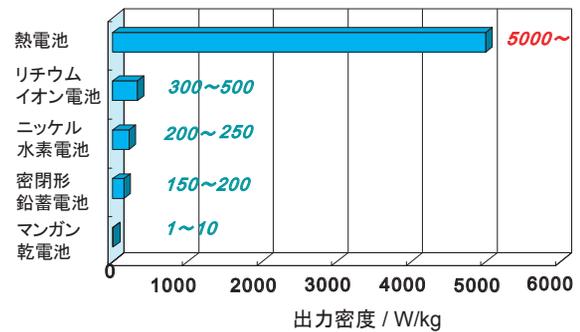
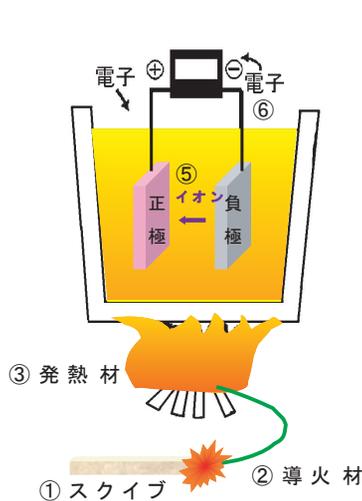


図2 各種電池の出力密度の比較

Fig. 2 Comparison of output power density on typical battery.



作動順序

- ① スクイブ点火 (点火電流印加)
- ↓
- ② 導火材着火
- ↓
- ③ 発熱材の燃焼・加熱
- ↓
- ④ 電解質熔融
- ↓
- ⑤ イオン伝導性発現
- ↓
- ⑥ 電力発生

図3 熱電池の作動原理

Fig. 3 Operation mechanism of thermal battery.

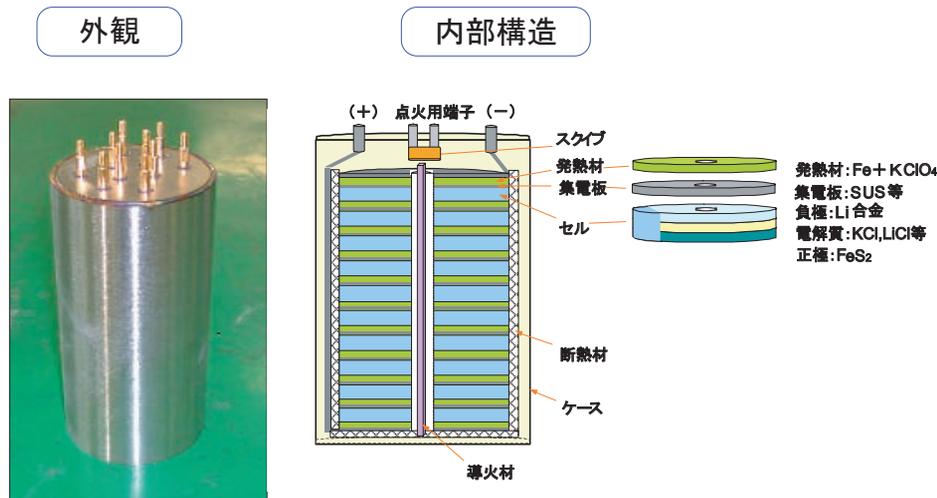


図4 熱電池の構造

Fig. 4 Structure of thermal battery.

電解質は水分により劣化するので、カバーとケース（いずれも SUS304）内に密閉収納している。また、図に示すように点火玉、導火剤、および発熱剤が配置されており、さらに発熱剤の熱を逃がさないように断熱材が起電部とケースとの間にある。発電した電力は、内部のリード線から電池カバーの出力端子を経て外部に取り出される。出力端子はハーメチックガラスによりカバー（ボディ）と絶縁されている。

3 試験条件

試験電池として、出力が±28V と+25V 電池の2種類の電池を用いた。その仕様を表1に示す。熱電池性能の経年変化を調査するために、4年、7年、9年、11年、13年貯蔵後につぎの低温活性化試験をおこなった。その手順はつぎのとおりである。

表1 ±28V および+25V 電池の概要

Table 1 Outline of the battery ±28V type and +25V type

区分	標準電圧	使用可能温度(°C)	定格電流	電池サイズ	質量
±28V形熱電池 (±28V TYPE)	±28V	-45 ~ +74	6 A	φ51×66 mm	380 g
+25V形熱電池 (+25V TYPE)	+25V	-45 ~ +74	0.8 A	φ25×45 mm	45 g

- (1) 電池を -45 ± 2 °C に4時間以上貯蔵する。
- (2) 同温度で点火玉を作動させ、所定の負荷で放電する。その放電電圧および電流変化を測定する。評価項目としては、(a) 立ち上がり特性、(b) 定格時間内最低電圧および (c) 放電持続時間がある。その評価項目を図5に標準電圧特性とともに表示して示す。

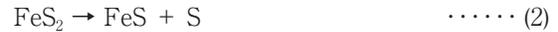
4 結果および考察

出力が±28V 形熱電池の立ち上がり0.2秒目電圧、定格時間内最小電圧および放電持続時間の経年変化にともなう変化を図6、図7および図8にそれぞれ示す。同様に、出力が+25V 形熱電池を図9、図10および図11に示す。いずれも、規格を十分に満足するものであった。

これらのデータから、0.2秒目電圧、定格時間内最小

電圧および放電持続時間の経年変化による寿命予測をおこなうために、その指数近似式を求め外挿して推定した。その結果を出力が± 28 V 形熱電池の場合を図 12、図 13 および図 14 に示す。また出力が+ 25 V 形熱電池の場合を図 15、図 16 および図 17 に示す。これらの図から出力が± 28 V 形熱電池の3項目の規格を全て満たす寿命年数は70年(図 13)、出力が+ 25 V 形熱電池の場合、80年(図 16)であることがわかった。このように、リチウムアルミニウム合金系熱電池の経年性能の劣化は極めて少ないことが立証できた。その劣化現象とは、正極の分解および負極の酸化に大別される。まず、正極の分解反応は(2)式で表さ

れる。正極活物である二硫化鉄 FeS₂ が分解して、硫



化鉄 FeS とイオウ S を生成する。この正極活物質が減少すると、生成したイオウ S が負極に移動してリチウムアルミ Li-Al を酸化させることになり、放電持続時間の減少として現れる。その負極の酸化反応は(3)式で表される。この分解反応は外部から侵入した水分

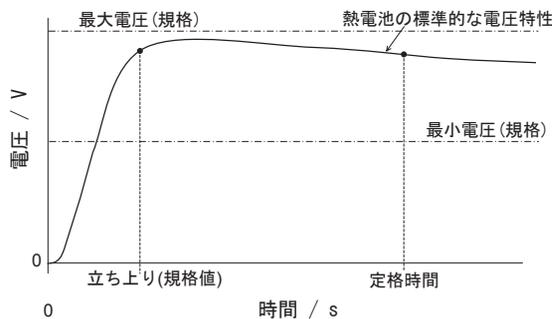


図 5 リチウムアルミニウム合金系熱電池の標準電圧特性

Fig. 5 Output voltage profile of typical Li-Al thermal battery.

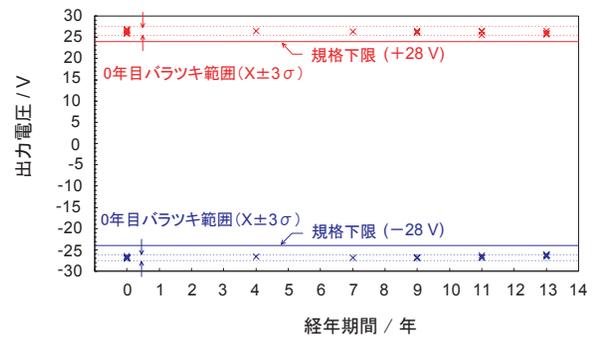


図 7 ± 28 V 形熱電池の最小電圧の経年変化特性

Fig. 7 Aging characteristic on minimum operation voltage for ± 28 V type thermal battery.

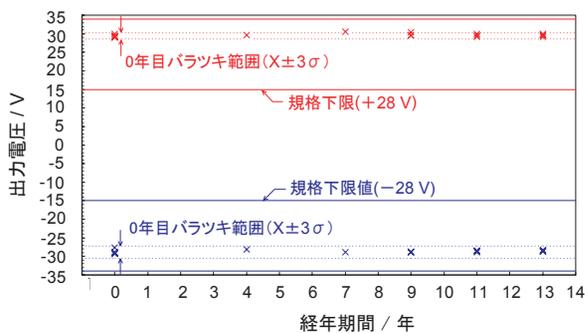


図 6 ± 28 V 形熱電池の立ち上がり 0.2 秒目電圧の経年変化特性

Fig. 6 Aging characteristics for ± 28 V type thermal battery on starting operation voltage at 0.2 sec.

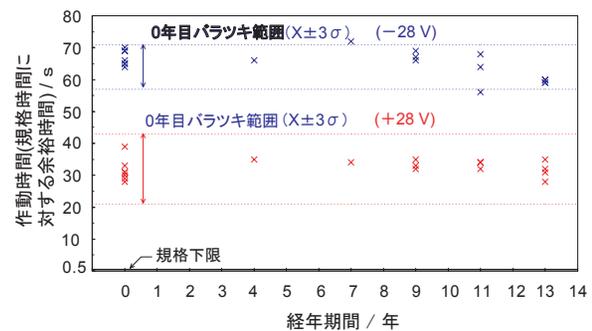


図 8 ± 28 V 形熱電池の放電持続時間の経年変化特性

Fig. 8 Aging characteristics on discharging time for ± 28 V type thermal battery.

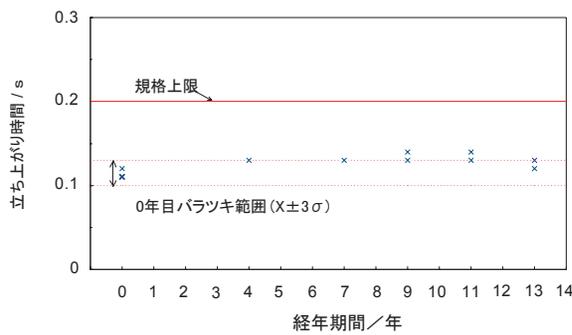


図9 +25 V形熱電池の立ち上がり時間の経年変化特性

Fig. 9 Aging characteristics on voltage rising time

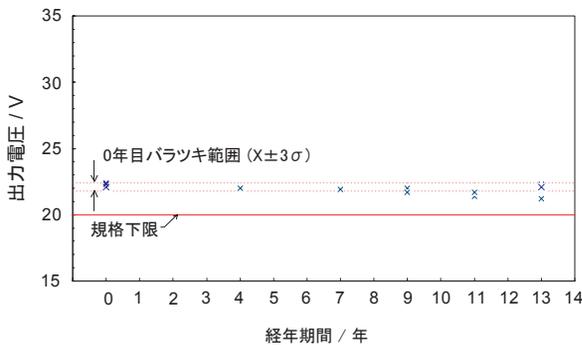


図10 +25 V形熱電池の最小電圧の経年変化特性

Fig. 10 Aging characteristics on minimum voltage for +25 V type thermal battery.

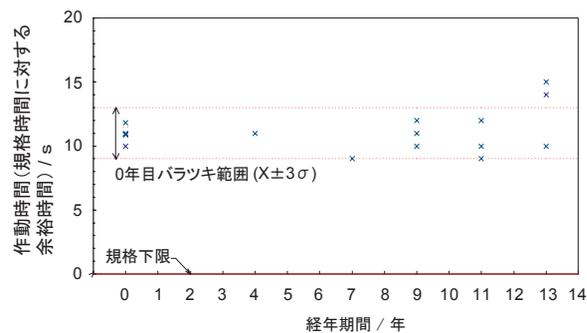


図11 +25 V形熱電池の放電持続時間の経年変化特性

Fig. 11 Aging characteristics on discharging time for +25 V type thermal battery.

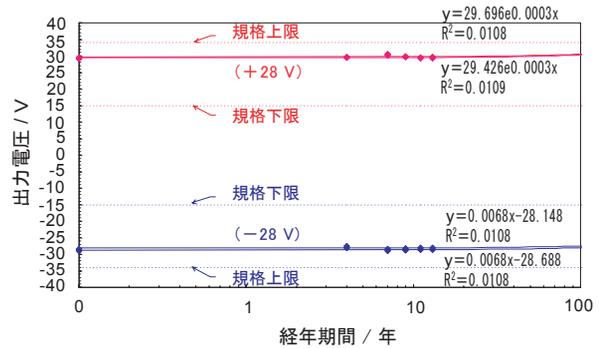


図12 ± 28V形熱電池の0.2秒目立ち上がり電圧の経年変化特性からの寿命予測

Fig. 12 Life prediction from aging characteristics on starting operation voltage at 0.2 sec. for ± 28 V typethermal battery.

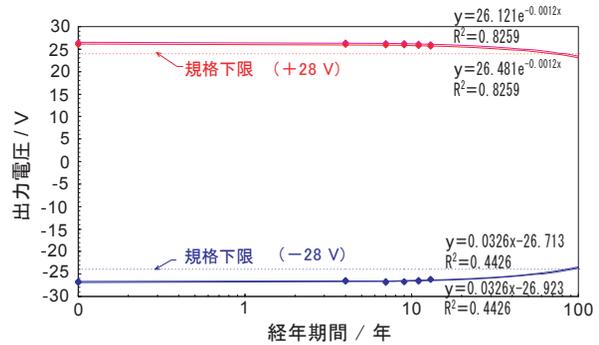


図13 ± 28 V形熱電池の最小電圧の経年変化特性からの寿命予測

Fig. 13 Life prediction from aging characteristic on minimum voltage for ± 28 V type thermal battery.

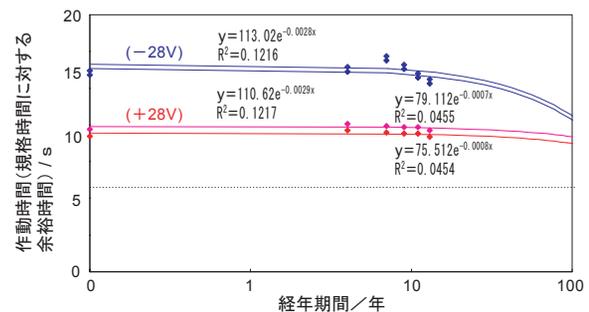


図14 ± 28 V形熱電池の放電持続時間の経年変化特性からの寿命予測

Fig. 14 Life prediction from aging characteristics on discharging time for ± 28 V type thermal battery.

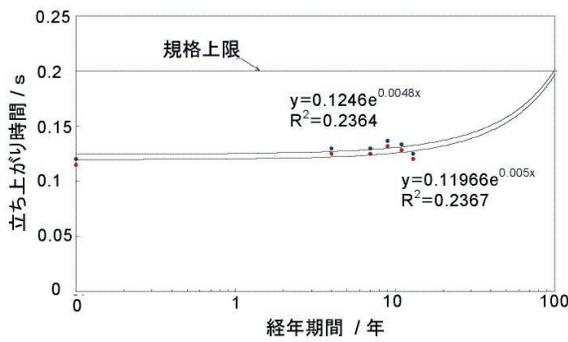


図 15 +25 V 形熱電池の立ち上がり時間の経年変化特性からの寿命予測

Fig. 15 Life prediction from aging characteristics on rising time for +25 V type thermal battery.

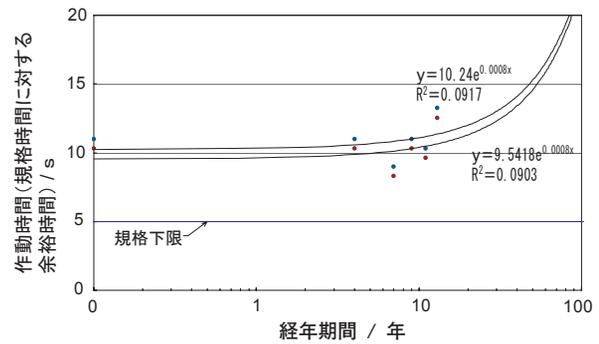


図 17 +25 V 形熱電池の放電持続時間の経年変化特性からの寿命予測

Fig. 17 Life prediction from aging characteristics of discharging time for +25 V type thermal battery.

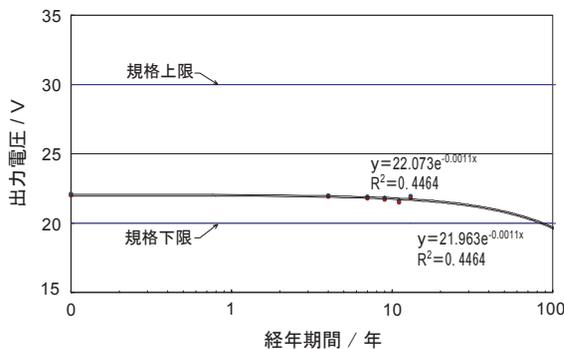


図 16 +25 V 形熱電池の最小電圧の経年変化特性からの寿命予測

Fig. 16 Life prediction from aging characteristics on minimum voltage for +25 V type thermal battery.

H₂O によっても起こる。この反応によって、その表面が不働態化するために、電池活性化時の電圧の発現が遅くなる。この現象は、立ち上がりの電圧の遅れあるいは放電持続時間の減少として、低温下で顕著に現れる。

5 終わりに

産業電池生産カンパニーの特殊電池工場では 300 V 級熱電池の実用化に成功し、科学技術の最先端技術に貢献している。今回得られた経年試験の成果をもとに、より一層信頼性の高い電池の開発に努力を注いでいくつもりである。