

フレキシブルシート型二次電池の変形に対する安全性評価手法の検討

増田峰知*

An Examination of Safety Testing Methods for Flexible Sheet-type Secondary Battery Under Plastic Deformation Stress

Takanori MASUDA

Lithium-ion secondary battery using all-solid-state polymer has new concepts such as light-weight, thin and flexible. However, conventional standards of the lithium-ion battery cannot adapt to evaluate its deformation capacity. The standardization of the battery is required for the safe use. In this paper, I report the effect of compression and deformation test for the sheet battery.

Key words: Lithium-Ion Secondary Battery, Flexible Electronics, Deformation Capacity

1. はじめに

フレキシブルエレクトロニクス¹⁾は、電子機器・部品・材料に対し、機械的な「柔らかさ」を付加する考え方で、新しいエレクトロニクス技術としてその発展が期待されている。図1に示す全固体ポリマーリチウム二次電池²⁾はその一例で、薄型、柔軟性などの従来にない特徴を持つ新しいコンセプトの蓄電池である。これらは、柔らかく曲がる特長を活かして、形状自由度が高い新しい電源として活用が期待される。

しかし、この電池を積極的に曲げる加工やプレス加工による部材との一体成型など、様々な活用ニーズに応じていくためには、既存のリチウム電池関連 JIS 規格等では評価しきれない安全性・特性の確認が必要になってくる。

そこで、本研究では、変形利用を前提としたフレキシブルシート型蓄電池の特性を評価する方法として、「曲げ変形」と「圧縮変形」の2形態について適切な評価基準の探索を目指す。本報では、まず変形に対する電池特性の変化について、実験によりその特徴を明らかにする。

2. 電池の変形利用に関する先行する関連規格等についての事前調査

2.1 曲げ変形

現在、日本では電池そのものの曲げ変形を評価する規格は見当たらない。しかし、シート状の電池を内包した製品（例えば、クレジットカード）の規格は、JIS X 6305-1（識別カードの試験方法—第1部：一般的特性）や、JIS C 5016（フレキシブルプリント配線板試験方法）など既存の規格にもある。しかし、これらの規格の趣旨は、使用時の小変形に対するもの（例、カードを弓なりに反らせた状態での可否を判断）であり、プレス工程のように積極的に変形を与えた時の特性変化を評価する規格ではない。



図1 実験に供したフレキシブルシート電池

* プロジェクト研究課



図2 曲げ試験 (R=10mm)



図3 曲げ試験 (折り曲げ)



図4 圧縮試験外観

2. 2 圧縮変形

電池に圧縮を加える規格としては、JIS C8714 (携帯電子機器用リチウムイオン蓄電池の単電池及び組電池の安全性試験) においてセル単体の圧壊試験がある。これは自動車による踏みつぶしを想定し、13 kN 負荷時の短絡による発火・破裂の有無を見るものである。しかしながら、この規定は電池の安全性評価における規定であり、電池形状の変形利用や圧縮効果による性能の変化を評価する規格ではない。このように電池の圧縮変形の積極利用を目的とした規格は見当たらない。

一方、一般的な電池の構造を考えると、外的な圧縮変形は、電極活物質の密着性に影響を与えて電池特性に変化を与えることが考えられる。特に、電池構成材料 (負極/電解質/正極) を柔らかいフィルムで封印したラミネートセル方式のリチウム電池ではその影響が大きいものと推測される。

2. 3 その他変形を与える要因

本提案では曲げ、圧縮の影響評価を目的としたが、これら以外にも変形を与える外的要因としては、減圧による変形が考えられる。一般に、電池製造工程では常圧またはプレス環境下で部材の積層を行うため、内圧以下の減圧状態においては電池そのものが膨れて内部短絡を引き起こす恐れがある。本研究では、減圧変形に対する調査には至っていないが、これは今後の課題である。

2. 4 その他の影響要因

直接の変形要因ではないが、電池の特性評価においては温度の違いが大きく影響する。変形を与える状況によっては、例えば、樹脂射出成型による鋳ぐるみや、プレス加工時の金型温度のように、大きな熱履歴を与えることが考えられる。特に固体電解質を用いたフレキシブルシート電池は、常温付近の温度に敏感であり、温度のばらつきは電

池特性に与える変形の影響の誤差要因になりうる。ことが想定されるため、評価基準を議論する場合には注意が必要である。

3. 実験方法及び装置

3. 1 試験試料 (フレキシブルシート電池)

実験に用いた試料は、図1に示したフレキシブルシート電池である。この電池は、電解質に全固体ポリマーを採用し、フレキシブルに曲げることが可能で、形状自由度の高さが特徴である。電池の面積は、100 mm×150 mm であり、長手側に正負の電極タグが出ている。電池容量は、電極活物質の量により 20 mAh 級と 100 mAh 級の2種があり、それぞれ8枚を開発元である三重県産業支援センターより提供され実験に供した。

3. 2 曲げ試験方法

曲げ試験は、シート電池の変形がない状態 (平置き)、一定曲げ (曲率半径は約 10 mm, R10 とした)、折り曲げた状態 (電極端子間の中間の位置付近で折った状態) での比較試験とした。

なお、当初計画では治具による連続負荷変形を検討していたが、提供された試験用電池は柔らかく塑性的に曲がり、一定の曲率での変形が維持できることがわかった。よって、図2及び図3に示すとおり、一定曲げ (R10) 及び折り曲げ試験では、その状態を保持したままでの試験とした。

3. 3 圧縮試験装置及び方法

圧縮試験方法は、プレス加工を想定し2枚の平板間の圧縮試験によるものとした。試験用に作製した装置は、図4に示すようなもので、写真中のラック内に充放電試験機 (中)、データロガー (左)、ロードセル表示器 (右) を格納し、ラック上面に

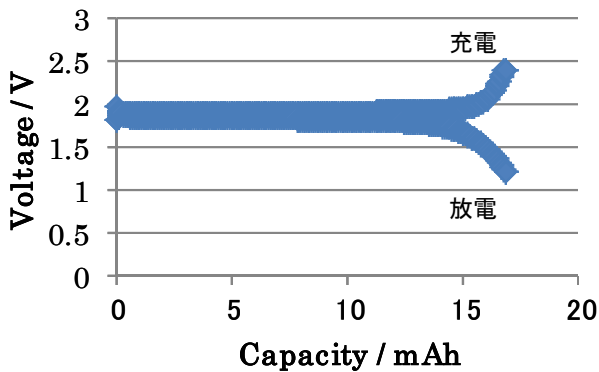


図5 充放電特性 (20mAh 級)
(23°C 0.1C(2mA))

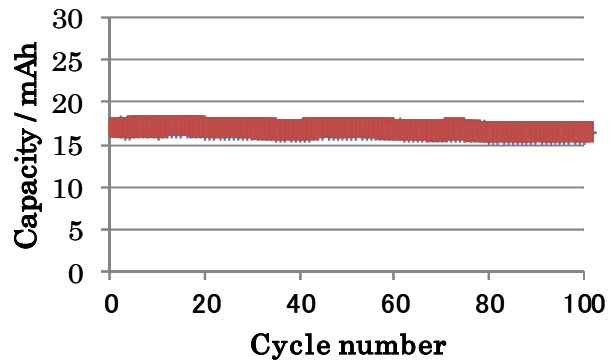


図6 サイクル特性 (20mAh 級)
(23°C 0.1C(2mA) 放電データのみ)

圧縮試験治具とそれを囲うように簡易の温度調整用カバーを設置した。加圧方法は、試験治具内に取り付けられた油圧ジャッキによって行い、試料に負荷が加わった際にロードセルで検出する構造となっている。本装置の最大試験荷重は、JIS の安全性試験規格である 13 kN をカバーできる 20 kN である。圧縮試験では、20 kN までを段階的に負荷して、その変化を計測した。

3. 4 電池特性評価方法

電池の特性変化は、一般的な充放電試験（北斗電工製 HJ-201）で評価した。充放電試験条件は、CC 充放電、カットオフ上限電圧 2.4 V、下限 1.2 V、休止時間 10 min を共通条件とした。試料として用いた 20 mAh 級電池の代表的な充放電特性（図 5）及び、サイクル特性（図 6）を示す。なお、試験開始時の試料個体差を排除するため、充放電特性は断りのない限り 2 サイクル目からの値を採用している。

4. 実験結果と考察

4. 1 曲げの影響

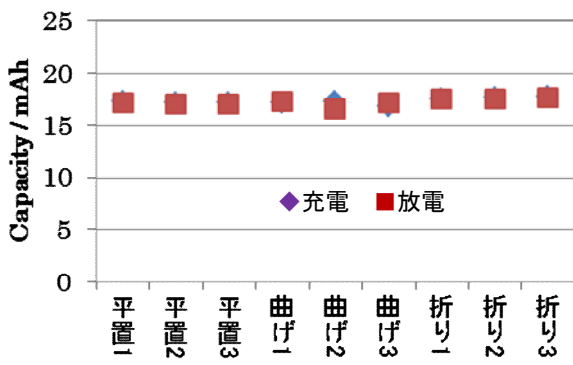


図7 20mAh 級電池の曲げ影響
(23±5°C 0.1C(2mA))

曲げ試験結果は、20 mAh 級、100 mAh 級それぞれ平置き、R10 曲げ、折り曲げの 3 種の状態で充放電試験を行った。試験条件は、いずれも、充放電レート 0.1C、試験温度 23°C±5°C（室温）で、3 回分のサイクルデータを採用した。図 7 に 20 mAh の、図 8 に 100 mAh 級の結果を示す。データは全体にばらつきが大きく、曲げの影響は明確には見られなかった。データのばらつきは、実験に用いた温度調整用カバーの 23°C 付近の温度調整能力が弱く、試験温度が不安定になったことが一因と考えられる。一般的に、電池容量は電極面積と厚み等により決まるため、対面する電極面積が曲げ変形によって大きく変わらない限り、容量の変化は大きくないものと思われ、今回のような結果になったと考えられる。

4. 2 圧縮の影響

図 9 は、40°C における非圧縮時のサイクル特性を示す。図 8 の平置データと比較すると、温度の違いによりみかけの容量が約 50 % 程度増え、また安定した結果となった。一般的に、固体電解質電池は、室温域において温度上昇により容量が増

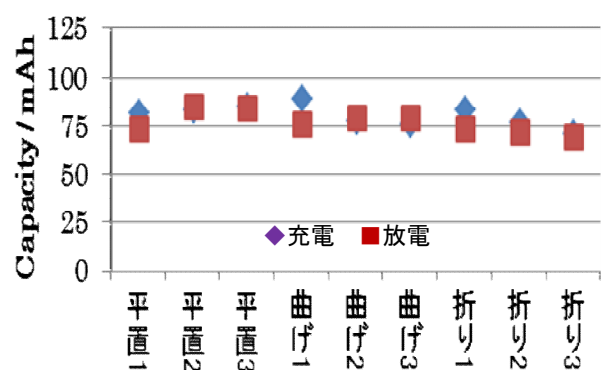


図8 100mAh 級電池の曲げ影響
(23±5°C 0.1C(10mA))

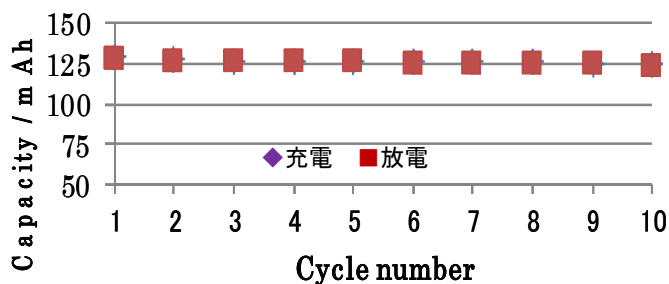


図9 無負荷時のサイクル特性 (100mAh 級)
(40°C 0.1C(10mA))

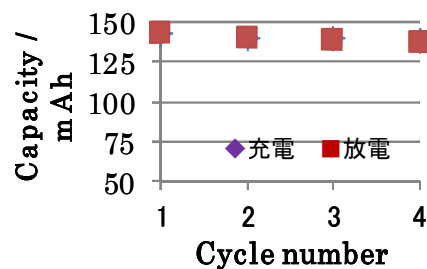


図10 13kN 負荷時の充放電特性 (100mAh 級)
(40°C 0.1C(10mA))

加することが知られている。

図10は、13kN 圧縮負荷を与えた時の充放電特性である。負荷を与えることによって10%程度の容量向上が確認された。このことは、外部から圧縮により電極活物質の密着性が向上したことによることが考えられるが、本報ではその検証にまでは至らなかった。

図11は、実験効率を上げるため充放電試験レートを0.2C (5時間率)とした場合のサイクル特性である。全体に少ない容量が観測された。これはレートを上げたことで充放電深度が浅くなったことによると考えられ、圧縮の効果を評価するには不適切である。

図12は、順次負荷を加えた時の充放電特性である。最初の負荷により容量がいったん下がり、その後負荷を加えると容量が増える挙動を示した。この原因としては、電極内の接触抵抗が改善された可能性があり、この現象を積極的に活用すれば電池容量を向上させる可能性があると考えられる。

5. まとめ

本研究では、下記の知見を得た。

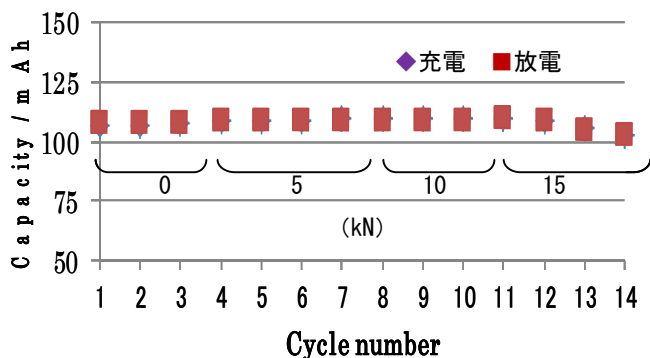


図11 負荷を変化させた充放電特性 (100mAh 級)
(40°C 0.2C(20mA))

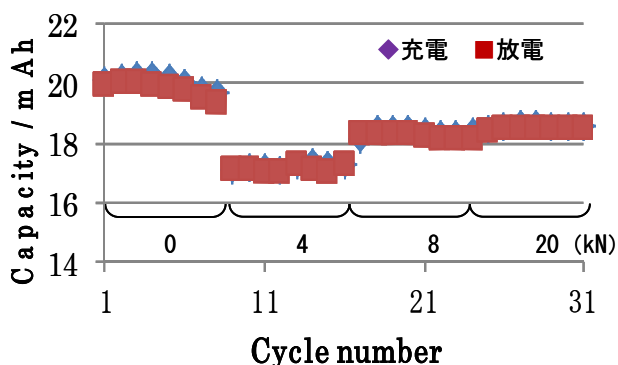


図12 負荷を変化させた充放電容量 (20mAh 級)
(40°C 0.1C(2mA))

(1) 圧縮の効果を評価するためには、試験温度及び試験レートの管理が必要であり、推奨する評価条件は40°C、0.1Cである。

(2) 曲げ変形が、電池特性そのものを与える影響は、見られなかった。

(3) 圧縮負荷により電池容量の変化が見られた。

今後の課題としては、圧縮時の容量増加の原因解明と、この効果を活用した電池容量の向上方法の検討である。

謝辞

本研究は、平成23年度独立行政法人科学技術振興機構 (JST) 研究成果活用事業 (A-STEP) FS 探索型により実施しました。

参考文献

- 1) 生駒グループ：戦略プログラム「柔らかい」エレクトロニクス基盤技術の研究開発，JST 研究開発センター，CRDS-FY2006-SP-05 (2006)
- 2) 村山正樹ほか：“新しい全固体ポリマーリチウム二次電池の安全性評価に関する研究”．三重県工業研究所報告，35，p8-14(2011)