1/3C サイクル試験におけるリチウムイオン電池の劣化機構

Degradation Mechanism of Lithium-Ion Battery Cycled at the current rate of 1/3C

松田 智行 ^{*1}	安藤 慧佑 ^{*2}	明神 正雄 ^{*2}	今 村 大地 ^{*1}
Tomoyuki MATSUDA	Keisuke ANDO	Masao MYOJIN	Daichi IMAMURA

Abstract

Cycle tests using commercial 18650-type lithium-ion cells were conducted at temperatures of 0°C, 25°C, and 45°C and start charging State-of-Charges (SOCs) of 0%, 40%, and 70%. The current rate was 1/3C, which corresponds to the average C-rate for traveling electric vehicles. The discharge capacity decreased faster at 45°C, and high start charging SOC accelerated capacity fade at 45°C. In contrast, a start charging SOC of 0% accelerated the decrease in capacity and the increase in internal resistance at 0°C, and start charging SOC had almost no effect on degradation at 25°C. Differential voltage analyses revealed that the capacity decrease was ascribed to the mismatch of cathode and anode caused by side reactions.

1. はじめに

環境問題に対する意識の高まりから、排ガスを 出さない電動車両の普及が求められている. なか でも、リチウムイオン電池を搭載した電気自動車 が有望視されているが、普及の障害の一つとして リチウムイオン電池の劣化に対する不安があると 言われている.劣化に対する不安を払拭するため には,現状のリチウムイオン電池について種々の 使用条件での劣化機構を明らかにし、電池の耐久 性のさらなる向上を図る必要がある. リチウムイ オン電池の性能(容量,出力)は充放電を繰り返 すことによって劣化(サイクル劣化) いする一方, 電池を使用しなくても劣化(保存劣化)2)するこ とが知られている.劣化機構を明らかにするため には, 種々の使用条件でのサイクル試験および保 存試験により劣化速度を評価した上で、劣化に寄 与する要因の影響度を把握する必要がある. その ための手法として,劣化後の電池を解体して材料 分析を行う手法が行われているが、非破壊で電池 の劣化状態を把握することができれば、効率的に 劣化要因解析を進めることが可能となる.

そこで、本研究では電気自動車の使用条件を考 慮したサイクル試験を行い、さらに、非破壊での 劣化要因解析を行った.電気自動車では使用環境 により、温度や充電を開始する際の充電状態

*1 一般財団法人日本自動車研究所 FC·EV研究部 博士(工学) *2 一般財団法人日本自動車研究所 FC·EV研究部 (SOC: State of Charge)が異なることから,試験温度と充電を開始する際のSOCについて評価した.非破壊での劣化要因解析としては,低電流での放電試験から得られる放電曲線についての微分曲線解析を行った.

2. 実験

サイクル試験は民生用途の18650型リチウムイ オン電池(正極:三元系(LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂), 負極:グラファイト)を用いて実施した. 試験温 度は 0°C, 25°C, 45°C の 3 条件, 充電を開始す る際の SOC (以後、「充電開始 SOC」とする) は 0%,40%,70%の3条件とし,計9条件でのサイク ル試験を実施した.充放電レートは,現在市販さ れている電気自動車の走行時における平均Cレー トに近い 1/3C とした 3). 1C 容量は定格容量 1 時 間率の電流値での放電試験から 2083 mAh と決 定し, 充放電時の電流値は 694.3 mA とした. 充 電開始 SOC が 0%の場合には下限電圧(2.75 V) までの放電とし、充電開始 SOC が 40%、70%につ いては、分極の影響による電圧低下を考慮するた め,各試験温度において,満充電後に 1/3C でそ れぞれ所定の SOC となる時間放電した際の電圧 を下限電圧とした. 放電時は定電流 (CC) 条件, 充電時は上限電圧を 4.2 V とする定電流-定電圧 (CCCV, CV は 1/20C cut-off または 30 分) 条 件とした.

各試験条件における容量と内部抵抗の推移を比 較するために, Table 1 に示すサイクル数(約2 週間)ごとに性能評価として容量測定(25°C, 1C) および直流内部抵抗測定(25°C, SOC 50%(= 3.694 V))を行った.これらの測定のうち3回に 1回低電流での放電試験(25°C, 1/20C)を行った. サイクル試験は約1年間実施し,その中で容量・ 内部抵抗測定は初期を含めて13回,低電流放電 試験は初期を含めて5回行った.

Table 1	Cycle numbers between	diagnoses

Start charging SOC	0%	40%	70%
Cycle number	40	60	100

3. 結果と考察

3.1 サイクル試験による性能変化

サイクル試験時に定期的に測定した放電容量 (25°C, 1C) について, 充電開始 SOC を揃えて 試験温度で比較した図を Fig.1 左段に, 試験温度 を揃えて充電開始 SOC で比較した図を Fig. 1 右 段に示す. ここで, 試験条件ごとの容量が異なる ことからサイクル数では直接比較できないため, 横軸を総放電容量および等価サイクル数 (= 総放 電容量/1C 容量)とした. 試験温度による比較 では,45°Cにおいて劣化が加速される傾向が見ら れた. 0°C と 25°C においては, 充電開始 SOC が 40%,70%では差はわずかであったのに対し,充電 開始 SOC が 0%では 0℃ で劣化が加速された.充 電開始 SOC で比較した場合には、0°C では充電 開始SOCが0%の際に劣化が加速されたのに対し、 25°Cでは充電開始SOCによる差は見られなかっ た. さらに、45°C では充電開始 SOC が 70%の場 合に劣化が加速される傾向が見られ、温度により 充電開始SOCの影響度が異なることがわかった.

次に、直流内部抵抗の変化について,試験温度 で比較した図を Fig. 2 左段に,充電開始 SOC で 比較した図を Fig. 2 右段に示す.試験温度による 比較では,充電開始 SOC が 0%の場合には,0°C で内部抵抗の増加が加速された一方,充電開始 SOC が 40%,70%では 45°C で劣化が加速される 傾向が見られた.充電開始 SOC で比較した場合 には 0°C において充電開始 SOC が 0%の場合に 増加が顕著に見られたが、25°C、45°C では充電 開始 SOC による差はほとんど見られなかった.



Fig. 1 The capacity retention measured at 25°C as a function of cumulative discharge capacity.





3.2 低電流放電試験における放電曲線解析

リチウムイオン電池における容量低下の原因の 一つとして,正極と負極の充放電領域のずれが報 告されている4)~6). 電極の劣化や充放電領域のず れを定量的に評価する手法の一つとして、低電流 放電曲線における電圧(V)を容量(Q)で微分し て得られるd Vd Q曲線解析が提案されている4),5). そこで, 25°C, 1/20Cで取得した低電流放電曲線を 用いてdVdQ曲線解析を行い、サイクル試験にお ける劣化メカニズムについて検討した. Fig.3 に 初期状態のd Vd Q曲線を示す. ここで、放電終了 時の容量が0となるように横軸を変換している. d V/d Q曲線ではピークが2種類観測され、3つの領 域 (Q1, Q2, Q3) に分割することが可能であった. これらのピークの同定を行うため、試験電池を解 体して得た正極および負極で金属リチウムを対極 とするハーフセルの充放電試験を行うことで、正 極及び負極のd Vd Q曲線を得た. その結果,正極 ではピークが観測されず、負極において2種類の ピークを観測したことから、dVdQピークは負極 由来であることが分かった. 負極におけるピーク は、リチウムイオンの脱挿入に伴うステージ構造 変化に由来することが知られている".



Fig. 3 The discharge curve and differential voltage (d V/d Q) curve of initial cell.

次に, サイクル試験時の d V/d Q 曲線を Fig. 4 に示す.ここでは, 最も劣化が顕著であった 45°C, 充電開始 SOC が 70%条件での結果を示す.劣化 が進行するにつれて, 0.5 Ah 以上に形状の変化が 見られたが, ピーク位置に変化は見られなかった.



Fig. 4 The discharge curves and d V/dQ curves cycled at 45°C and start charging SOC of 70%.

Fig. 5に0°C, 充電開始SOCが70%条件での dVdQ曲線を示す.Q2がわずかに減少し,2種類 のピークがブロード化する様子が確認できた.こ のような変化は充電開始SOCによらず,0°Cサイ クル試験で見られた.



Fig. 5 The discharge curves and d V/dQ curves cycled at 0°C and start charging SOC of 70%.

Q1, Q2, Q3 およびその和 Qall (= Q1 + Q2 + Q3) の推移をプロットした図を Fig. 6 に示す. 45°C においては,充電開始 SOC によらず Q2 と Q3 は値がほとんど変化せず,Qall の低下は Q1 の減少で説明することができた.一方,0°C にお いては Q1 の減少のほかに,Q2 もわずかに減少す る傾向が見られた.Q2 はグラファイトのステー ジ構造の変化に関する領域であることから,Q2 の減少は負極の劣化を示唆していると考えられる.





3.3 試験条件によるサイクル劣化の差異

d VdQ曲線において観測されたQ1の減少の原 因として正負極のずれの進行が考えられ,電解液 の分解などの副反応がその要因として挙げられる. 電解液溶媒の分解は高温で促進され,さらに電解 質の分解は高SOC時に促進される¹⁾.45°Cにおい て充電開始SOCが高い条件で劣化が促進された が,これは高SOC状態が保持される時間が長いた めであると考えられる.一方,0°Cのサイクル劣 化では25°Cと比較して大きな違いが見られなか った.これは正負極のずれに加え,0°CではQ2の 減少に見られる負極の劣化が生じたことに起因す ると考えられる.さらに,0°Cでのサイクル試験 では,グラファイトのステージ構造に乱れが生じ ることが示唆されたが,この乱れが電池性能に及 ぼす影響は不明であり,今後検討を行っていく.

容量測定において、0°C,充電開始SOCが0%の 場合に容量低下が見られた(Fig.1)が、低電流での 放電試験におけるQallでは大きな劣化は見られな かった(Fig.6).これは、容量測定での容量減少が 内部抵抗の増大に起因することを示唆している. 交流インピーダンス測定の結果、0°C,充電開始 SOCが0%の場合に、正極の電荷移動抵抗増大が 見られたことから、正極表面変質等が内部抵抗増 大および1C容量低下の原因として考えられる.

4. まとめ

市販リチウムイオン電池において、車両での平

均 C レートに近い 1/3C でのサイクル試験を実施 した. その結果, 電池の劣化は高温で促進され, 45°C では充電開始 SOC が高い場合に劣化が進行 したのに対し、25℃では充電開始 SOC の影響は 見られず、0°C では充電開始 SOC が低い場合に 劣化が進行した. リチウムイオン電池では広い SOC 範囲での利用により容量の低下や内部抵抗 の増大が生じるといわれているが、今回得られた 結果から、使用温度によって SOC 範囲の影響度 が異なることが分かった. さらに, dVdQ曲線解 析の結果,25℃以上では活物質自体の劣化はわず かであり,容量低下は副反応に起因する正負極の ずれにより生じることが分かった.一方,0℃で はグラファイトのステージ構造の乱れなど、負極 の劣化も容量低下に寄与していたために、充電開 始 SOC の影響が試験温度により異なったと考え られる.

非破壊での劣化要因解析が可能な d V/dQ 曲線 解析は非常に有用な手法である.今回は三元系正 極であったために,正極のピークが見られなかっ たが,他の材料系や混合正極ではピークが見られ る場合がある.その場合には,正極の劣化度を定 量化することも可能であることが分かってきてい る.今後は,本解析手法を電気自動車用のリチウ ムイオン電池に適用し,劣化要因解析を進めたい.

参考文献

- 1)Matsuda, T. et al. : Degradation Analyses of Commercial Lithium-Ion Cells by Temperature/C-rate Controlled Cycle Test, ECS Trans., in press
- 2)明神正雄ほか:リチウムイオン電池の劣化要因解析, JARI Research Journal, 2014-02-01
- 3)前田安正ほか:大規模なデータ収集による電気自動車の 電池性能評価,自動車技術会前刷集,20145761 (2014)
- 4)Bloom, I. et al. : Differential voltage analyses of high-power, lithium-ion cells 1. Technique and application, J. Power Sources, 139, 295-303 (2005)
- 5)Honkura, K. et al. : Capacity-fading prediction of lithium-ion batteries based on discharge curves analysis, J. Power Sources, 196, 10141-10147 (2011)
- 6)小林剛ほか:リチウムイオン電池劣化解析手法の開発
 (I)-正・負極電位解析による電池容量低下要因の解析-, 電力中央研究所報告,Q10026 (2011)
- 7)Dahn, J.R. : Phase diagram of Li_xC₆, Phys. Rev. B, 44, 9170-9177 (1991)

- 4 -