

## ②電動車用リチウムイオン電池の劣化と熱的、電気的負荷の影響度について

環境研究領域

※新国 哲也、小鹿 健一郎、河合 英直

### 1. はじめに

外部から充電した電力を、一部もしくはすべての走行エネルギーとして利用するプラグインハイブリッド車(PHEV)や電気自動車(EV)では、電力を蓄える電池の劣化が、燃費や1充電走行距離といった電動車性能の低下に直接的に影響し、ユーザーにとっても大きな関心事である。一方で現状の自動車試験法には電池劣化評価のための試験法は存在しない。そのため、電動車の要である電池の評価をどのように自動車試験法に取り入れるかを検討する必要がある。

電池の劣化は、その使用条件により劣化の進行速度が異なるので、自動車の使用条件下の劣化を評価するには自動車での使用条件を反映した試験条件設定が必要である。加えて電池の劣化は通常の使用条件であれば時間的に劣化の進行が遅いため、試験において劣化加速を行うことが望ましい。

大容量電池の劣化加速としては、たとえば電力設備用の電池などでは、いわゆる保存劣化が主体なため熱による劣化加速が考えられる。しかし自動車のような激しい充放電が行われる用途では、熱のみの劣化加速試験では不十分と考えられる。その一方で、自動車の使用条件下での劣化特性に関する報告例は少ないのが現状であり、劣化加速試験の電気的な負荷条件を検討するには至っていない。

そこで、本研究では電池の劣化に影響する負荷の要素として熱と充放電サイクルに着目し、自動車の試験として両者をどのように劣化加速試験の条件として取り込むかについて検討を開始した。

前報ではJC08での電動車の走行状況を模擬した負荷条件の下で、高いエネルギー密度を持つという点で電動車用電池として最も有望視されているリチウムイオン電池に繰り返し充放電波形を行い、同電池の劣化特性を測定した。その結果、放電容量の低下が早まったことを観測し報告した<sup>(1)</sup>。

本報告では、放電容量の低下について、熱的な要因による劣化と、充放電サイクルによる劣化が、どのように寄与したかを実験的に求めたので報告する。

### 2. 研究の目的

自動車試験法における劣化加速の負荷条件を検討するため、電池が自動車の使用条件で受けると想定される熱および充放電サイクルについて、それぞれどのように放電容量の低下に影響するかを、供試電池の劣化試験を通して把握する。

### 3. 実験方法

#### 3. 1. 供試電池の熱に対する劣化の観測

前報で報告したJC08による充放電サイクルに対する放電容量の低下のうち、熱的な負荷に対する放電容量の低下の成分を抽出するため、供試電池に負荷として熱のみを与えて、放電容量の計測を行った。測定装置の構成を図1に示す。

温度条件は4種類(25°C、40°C、55°Cおよび70°C)であり、それぞれの恒温槽には、3つの供試電池セルを入れて保存し、その平均の放電容量を求めた。なお保存時の供試セルの電圧は4.0Vに設定した。放電容量は各供試電池セルで1週間に1回測定した。

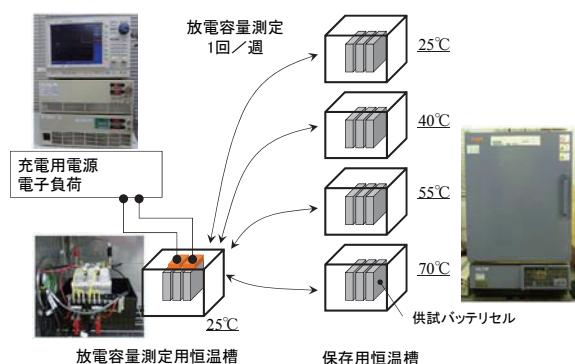


図1 電池保存劣化試験装置の構成

### 3. 2. 供試電池の諸元

供試電池セルの仕様を表1に示した。この供試電池セルは、前報で使用した電池と同じ種類のものであり、負極は LiC<sub>6</sub>、正極は LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、電解液は LiPF<sub>6</sub>を含む有機系の電解液である。なおこの供試電池は寿命を延長化するための特殊な処置は行っていない。

表1 供試電池セルの仕様

容量	15Ah
体積	0.36L
重量	0.91kg
エネルギー密度	73Wh/kg
出力密度	470W/kg
許容電流	200A

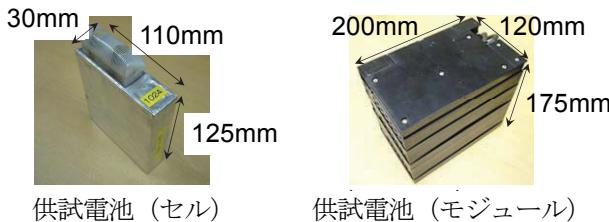


図2 供試電池の外観

### 3. 3. 放電容量の測定方法

放電容量は放電電流の時間積分 Ah により求めた。放電電流は 15A 一定とした。まず初期状態の供試電池セルを 15A で 1 時間放電し、その時に到達する電圧値を下限電圧とした。次に保存劣化した各供試電池セルは一定の間隔で恒温槽から取り出し、15A で放電して、上記で定義した下限電圧にセル電圧が低下するまでの期間、電流を時間積分した。図 3 に放電時の供試電池セルの電圧の変化を示す。青の曲線は、供試電池セルの初期状態(熱劣化の影響を受けていない状態)の 15A での放電時の電圧の変化を示した。一方赤の曲線は、保存劣化の一例として 40°C の環境に 1190 時間保存した後に、15A で放電を行った際の供試電池セルの電圧の変化を示した。40°C の熱環境にさらされた供試電池セルの電圧は、初期状態と比較して早期に電圧が低下し、初期状態の電池セルの下限電圧と同レベルまで電圧が低下するのにかかった時間は約 0.9 時間(3200 秒)であった。したがってこの例の場合は、放電容量は電流の 3200 秒までの時間積分により求めた。

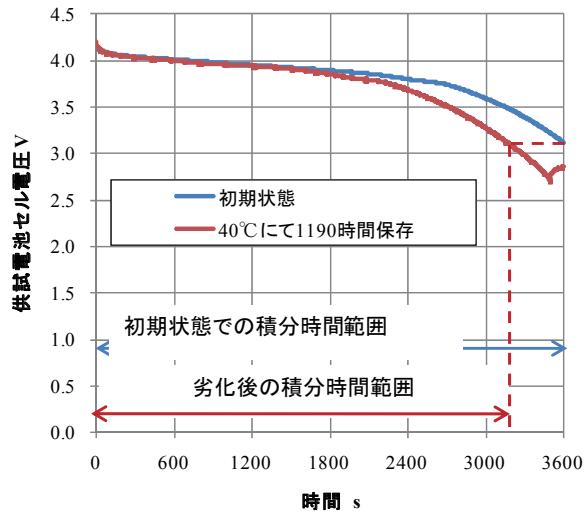


図3 劣化した供試電池の一定放電電流に対するセル電圧の変化（例）

### 4. 結果

各温度環境下に保存した供試電池セルの放電容量の変化について示す。リチウムイオン電池では電解液に有機物を用いるため、使用温度は一般的に低く設定される。今回用いた供試電池セルに対しては 55°C 以下の使用がメーカにより推奨されている。一方で自動車の車室内は外部環境によって 55°C 以上の高温になることもあるため、今回の試験条件としては標準温度である 25°C から、40°C、55°C および 70°C で保存劣化試験を行った。

図4には各温度の恒温槽にそれぞれ保存した供試電池セルの放電容量の保存時間に対する変化を示した。保存時間が 1000 時間以内では、25°C の条件で保管した供試電池セルの放電容量はさほど低下していないが、これに対して 70°C の条件で保存したものは、初期の 6 割程度の放電容量にまで低下した。

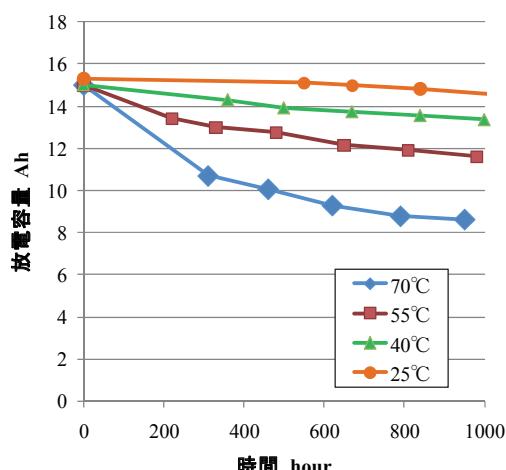


図4 各温度条件で保存した供試電池セルの放電容量の時間変化

ところで、リチウムイオン電池において、保存時の熱と放電容量の関係に関する研究は過去に報告されており、たとえば Brousseley らは、負極の炭素材料の表面に形成される SEI (Solid Electrolyte Interface) が、劣化により厚みが増す点に着目し、SEI の厚みと電池の内部回路とを関係づける式を示した<sup>(2)</sup>。また、Ploehn らは、Brousseley の保存劣化と SEI の厚みの成長との関係から、放電容量の減少が保存時間の  $1/2$  乗に比例することを示した<sup>(3)</sup>。

これらのことから本実験で用いた供試電池セルについても、他のリチウムイオン電池の劣化と同様に SEI の厚みが増すことで容量が低下することを確認するため、放電容量の低下と保存時間の  $1/2$  乗の関係を求めた。図5には、実測における保存時間の  $1/2$  乗の値と放電容量低下量の関係を示した。結果として、 $55^{\circ}\text{C}$  の温度条件までは放電容量低下量と保存時間の  $1/2$  乗は比例となることが確認された。先に述べたように、今回使用した供試電池セルは、比較的短い寿命であるが、他のリチウムイオン電池と同様に保存劣化により SEI の厚みが増し、これが容量維持の阻害要因となることが示された。一方  $70^{\circ}\text{C}$  の条件では、 $1/2$  乗に比例する特性から外れて、途中から劣化が早まる結果となった。これは SEI 以外に電解液の変質などが考えられるが、これについては別に検討する。

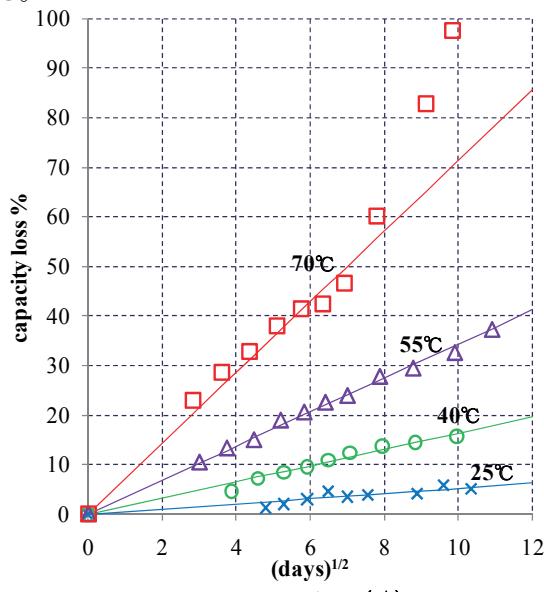


図5 放電容量と時間 $(1/2)$ の関係

## 5. 考察

### 5. 1. JC08 を模擬した試験の概要

ここでは、保存劣化、充放電サイクル劣化の特性の検討の前に、前回の JC08 による試験の内容について簡単に説明する。

図6には充放電サイクルの 4 サイクル分(1 日)を供試電池モジュールに印加した際のモジュールの電圧を示した。水色の部分が JC08 を走行した際の充放電による電圧の変化を示しており、この水色の部分で SOC は 30% 低下した。その後グレーの部分において 3A で充電を行い 30% の SOC を回復させる、この繰り返しを行った。なお、周囲温度は  $25^{\circ}\text{C}$  一定である。

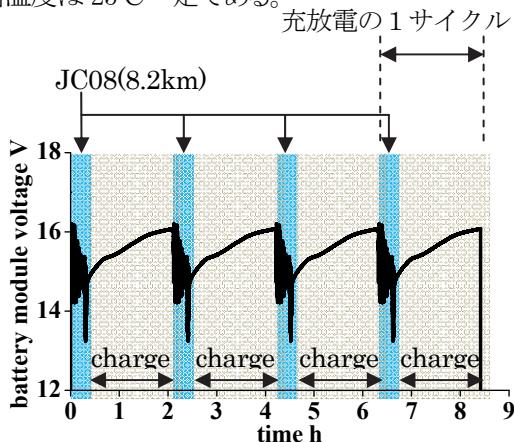


図6 充放電サイクル

### 5. 2. 保存劣化の影響度

前報で報告した JC08 をベースとした充放電パターンを繰り返し供試電池モジュールに印加した時の放電容量の低下には、充放電サイクルの劣化に加え、標準温度である  $25^{\circ}\text{C}$  で保存したことによる熱による劣化が加わった劣化特性になっている。そこで、JC08 をベースとした充放電パターンによる劣化のうち、熱と充放電、それぞれの放電容量低減に対する影響度を調べた。まず熱による保存劣化の特性について検討する。

図6のような充放電サイクルの繰り返しと、 $25^{\circ}\text{C}$  という温度条件に伴う保存劣化が重畠された結果、実測の放電容量の減少は図7に示す赤の曲線のように変化した。同時に図7には同じ期間の充放電サイクルのない保存劣化のみの場合の放電容量の変化( $25^{\circ}\text{C}$  における放電容量ロスの実測値(図5の水色のプロット)より得た近似式から算出)も黒の曲線で示した。

10 カ月(600 サイクル)の範囲でみると、充放電サイクルのない保存劣化のみでの放電容量の低下分は初期容量に対して 10% 分の減であった。

### 5. 3. サイクル劣化の影響度

次に充放電サイクルによる劣化特性について検討する。図7から 10 カ月の範囲でみると、充放電サイクルによる放電容量の減少分は、赤と黒のプロットの差分となる 7% であったと推測できた。

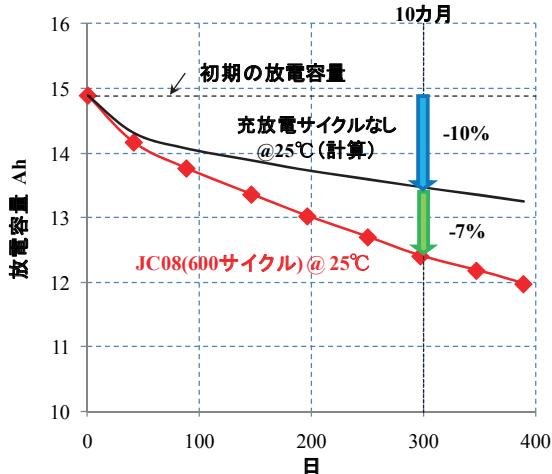


図7 JC08 をベースとした充放電サイクルと25°Cの保存劣化による放電容量の変化

さらにJC08の充放電サイクルの影響による放電容量の低下に関する特性を抽出するため、赤の曲線(JC08+25°C保存)と黒の曲線(25°C保存)の差分を求めた。図8にその結果を示す。図8から、JC08の充放電サイクルのみにより影響を受けた放電容量の劣化成分は、充放電サイクルに比例したことが分かった。

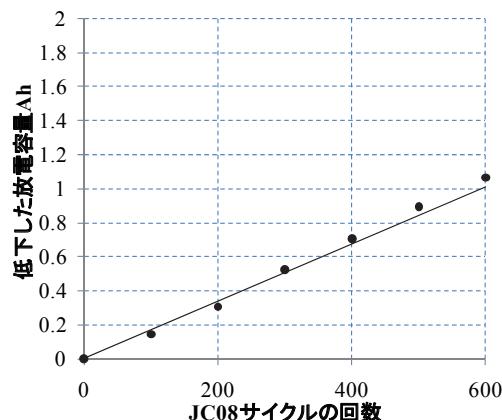


図8 JC08 サイクルの回数と放電容量の低下

今回の結果は、充電のCレートが低いため、充放電サイクルによる温度上昇が顕著でなかったことが原因して、サイクル数に単純比例する形となったと思われる。

ところで、図5と図8から、熱による放電容量の低下と充放電サイクルによる放電容量の低下は異なる特性の下に生じたことが分かる。即ち、熱による劣化(保存劣化)は保存時間の1/2乗に比例して放電容量が低下し、JC08をベースとした充放電による劣化は、JC08の回数に比例して放電容量が低下した。

充放電サイクルでは当然電池内部の温度上昇を伴う

ため、保存劣化と同様に熱による化学的な劣化が起こることが予想される。しかし充放電ではリチウムイオンが物理的に電極表面材料へ出入りし、それにより電極表面材料にストレスが加わることで生じる劣化過程があり、これは保存劣化とは基本的に異なる。そのメカニズムを解明するための研究<sup>(4)</sup>も行われている。このようなことからも、自動車試験の負荷条件としては熱と充放電サイクルの両方を印加することが必要であると判断された。

## 6. 結論

電池が自動車の使用条件で受けると想定される熱および充放電サイクルについて、それぞれどのように放電容量の低下に影響するかを、JC08による放電容量の低下のうち熱による容量低下を差し引いて求めた。その結果、熱による容量低下は保存時間の1/2乗に比例し、充放電サイクルによる容量低下は充放電サイクルの回数に比例する形となり、両者は異なる特性を示すことを確認した。結果として自動車用電池の劣化を評価するには、負荷条件として熱と充放電サイクルの両方を印加することが必要である。

## 7. 今後について

自動車の耐久走行後の状態を迅速に再現するため、熱と充放電サイクルの複合的な電池劣化加速条件について今後検討していく予定である。

## 8. 参考文献

- (1) T. Niikuni, T. Kawai and Y. Goto, An evaluation of the degree of battery degradation in plug-in hybrid-electric vehicles, EVS24 International Battery, Hybrid and Fuel Cell Electric Vehicle Symposium, 13 To 16.May 2009, Stavanger, Norway
- (2) M. Broussely, S. Herreyre, P. Biensan, P. Kasztejna, K. Nechev and R.J. Staniewicz, Aging mechanism in Li ion cells and calendar life predictions, Journal of Power Sources, vol. 97-98 (2001), p. 13-21
- (3) H. J. Ploehn, P. Ramadass and R. E. White, Solvent Diffusion Model for Aging of Lithium-Ion Battery Cells, Journal of the Electrochemical Society, vol. 151(3) (2004), p. A456-A462
- (4) C. Dudézert, P. Gyan, S. Franger, Y. Reynier and H. Burlet, Application of a mechanical methodology for lithium-ion battery life prediction, EVS24, 2009, Stavanger, Norway