

電流遮断法過渡応答解析を用いたリチウムイオン二次電池のサイクル劣化の分析

仁科 辰夫 (山形大学 大学院理工学研究科, nishina@yz.yamagata-u.ac.jp)

伊藤 智博 (山形大学 大学院理工学研究科, tomohiro@yz.yamagata-u.ac.jp)

立花 和宏 (山形大学 大学院理工学研究科, h9rbvq3x@yz.yamagata-u.ac.jp)

Analysis on cycle degradation of lithium-ion secondary batteries by applying current interruption methods

Tatsuo Nishina (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)

Tomohiro Ito (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)

Kazuhiro Tachibana (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)

要約

商用の有機電解液系リチウムイオン二次電池の電流遮断時の過渡応答を2段分布定数回路の解析関数を用いて解析した結果とサイクル劣化試験による容量劣化の相関について検討した。サイクル劣化は充放電サイクル数よりも経過時間で整理したほうがよく、容量劣化率は充電側上限SOCに依存し、SOC = 0~70 %、0~90 %の容量劣化率は時間に対してあまり違いがないが、SOC = 0~100 %では容量劣化率が増加した。電流遮断時の過渡応答解析では、 iR ジャンプ及び活物質合剤電極部の過電圧はSOC = 50 %充電、100 %充電、50 %放電に対して違いはわずかであったが、SOC = 0 %放電時の iR ジャンプは1.7倍、合剤電極部の過電圧は6倍程度大きな値となった。合剤電極部の過電圧は容量劣化とともに増大するという仮説に反して減少する傾向がみられたが、 iR ジャンプはサイクル数とともに増加したが、 iR ジャンプの逆数としてのコンダクタンスは劣化の進行とともに直線的に減少した。容量劣化率との相関は iR ジャンプのコンダクタンスと線形の関係で相関が高く、 iR ジャンプのコンダクタンスが初期の半分になると容量劣化率は25%程度になった。一方、合剤電極部の過電圧及びコンダクタンスとは無相関であった。これらの結果から、BMSとしての管理項目は iR ジャンプのコンダクタンスを採用することが簡便で高精度になると結論できた。

Abstract

The correlation between the current interrupted transient response and the cycle deterioration of a commercially available lithium-ion secondary battery have been analyzed by applying a two-stage distributed constant circuit. It was better to take cycle deterioration by elapsed time rather than the charge/discharge cycles. The capacity deterioration rate depends on the upper limit of SOC. The capacity deterioration rate of SOC = 0-70 % and 0-90 % was similar but increased at SOC = 0-100 %. In the transient response analysis, the iR jump and the overvoltage at the composite electrode was similar for SOC = 50 % charge, 100 % charge, and 50 % discharge, but the iR jump at SOC = 0 % discharge was 1.7 times larger, and the overvoltage of the composite electrode was about 6 times larger. Contrary to the hypothesis that the overvoltage at both of the composite electrode and of iR jump increases with the capacity deterioration, only the conductance as the reciprocal of the iR jump showed good linear correlation to deterioration. The conductance of iR jump became the half of the initial value, the capacity loss became 25 %. On the other hand, there was no correlation with the overvoltage and conductance of the composite electrode. From these results, it was concluded that it was recommended to adopt the conductance of iR jump as the control item of BMS.

キーワード

リチウムイオン二次電池, 電流遮断法, 2段分布定数回路, サイクル劣化, iR ジャンプ

1. 序論

リチウムイオン二次電池 (LiB) の寿命評価やバッテリーマネージメントシステム (BMS) では、電池残容量や容量劣化の程度を知るために、電池の過電圧成分の分析が行われる。この目的のために、電流休止法 (Yata et al., 2010) や交流インピーダンス (EIS) 法 (Osaka et al., 2012) が検討されているが、著者等は電流休止法に類する方法として、定電流充放電時に電流遮断を行った際の電池電圧の過渡応答を2段分布定数回路モデルとして解析関数を求め、電流遮断法として検討してきた (仁科他, 2014; 2016; 2019a; 2019b; 2021)。

著者等の電流遮断法は、KRIの矢田等が提案している電流

休止法 (Yata et al., 2010) と基本的には同じである。矢田等は電流遮断時の電圧変化を1秒程度までの時間に依存しない成分と、その後の時間に依存する成分の2つに分類し、それぞれが電池の劣化に伴ってどのように変化するかを追いかけるものであるが、時間に依存して変化する成分を過渡応答として表現する関数を提示していない。これに対して著者等の電流遮断法では、電流遮断時に瞬時 (10 ms以内) に変化する iR ジャンプとその後の過電圧変化を±1 mV以内の精度で表現できた。また、EIS関数を導出することにも成功し (仁科他, 2019b)、電池のEIS応答から合剤電極のインピーダンスを測定するには μHz オーダーまでの周波数スペクトルを計測する必要があり、現実的ではないことを明らかにした。これに対して、電流遮断法では、10分程度の電圧変化の計測で済む。

本稿では、著者等の電流遮断法をLiBのサイクル試験による容量劣化の解析に適用し、BMSに向けた管理項目として何

が最適かを検討した結果を報告する。

2. 実験方法

実験に供したLiBは市販の2 Ah容量のもので、充電上限電圧は4.2 V、放電下限電圧は2.5 Vとの記述がある以外は仕様が不明のものだが、正極はLiCoO₂、負極はグラファイト系と推測される。初回(0サイクルとした)の充放電時に容量測定を行い、その充放電曲線からSOC = 50 %での充電時と放電時の電池電圧及びSOC = 70 %と90 %充電時の電池電圧を読み、電池電圧を基にサイクル試験を行った。サイクル試験時の充電量は、この電池電圧を制御因子とし、通常は0 ~ 70 %、0 ~ 90 %、0 ~ 100 %の3水準としてサイクル試験を行い、150サイクル毎にSOC = 100 %まで充電を行ってから放電容量測定、SOC = 50 %充電、100 %充電、50 %放電、0 %放電の4点で電流遮断法の測定を行った。この過程で0 ~ 100 %の電池が異常に容量劣化が大きかったことから、予備の電池を0 ~ 100 %用の電池として追加し、合計4本の電池のサイクル試験を行った。この異常に容量劣化が大きかった電池を0 ~ 100 %Bとして区別している。充放電速度は0.5 Cレートで統一し、25 °Cでサイクル試験を行った。

充放電には北斗電工社製のHJ-201B充放電装置を用い、グラフィック社製GL-900データロガーを用いて充放電サイクル(サンプリング時間30 s)及び電流遮断(サンプリング時間10 ms)の電池電圧を計測・記録した。データ解析には著者等が求めた2段分布定数回路をモデルとした解析関数(仁科他, 2016; 2019a)を使用し、データをExcel表計算ソフトに読み込み、ソルバー(GRG非線形)を用いてデータフィッティングを行った。今回の電流遮断時のデータ解析は、SOC = 0 %の場合には2時定数系で、それ以外では1時定数系で±1 mV以内の精度で十分フィッティングできたので、この条件に統一して解析を行った。

3. 結果と考察

3.1 サイクル劣化試験による電池容量維持率

図1にサイクル試験による電池容量維持率の変化を示す。電池業界では電池の容量劣化をサイクル数で表現することが通常であり、(a)は横軸をサイクル数で表現しているが、電池の劣化には経過時間も関係するので、(b)として横軸を経

過時間に換算して表示している。いずれのグラフでもサイクル数とともに容量維持率が低下しているのが明白である。

(a)の横軸をサイクル数で表現したグラフでは、充電上限SOCが大きいほど容量維持率が悪くなるのが分かるが、横軸を経過時間にしたものでは、0 ~ 70 %の場合と0 ~ 90 %の場合とでは容量維持率に大きな差はなく、0 ~ 100 %では劣化が促進されることが読み取れる。ノートPC等では、電池の長寿命運用として充電上限をSOC = 80 %とした運用がなされるが、その効果を見事に再現した結果となった。要するに、SOC = 90 %以上の充電量の状態にある時間が電池の劣化を加速すると言える。SOC = 90 %までの劣化は、このSOC = 100 %までの劣化とは別の要因があると示唆される結果であるが、これが何かを電流遮断時の解析から考察する。

3.2 サイクル劣化試験による*iR*ジャンプの変化

2段分布定数回路の解析関数を用いた電流遮断法では、電流遮断時に瞬時に変化する*iR*ジャンプと、引き続いて観測される合剤電極部の過電圧緩和過程を精度よく分離できる。そこで、まずは*iR*ジャンプに注目して、これが充放電サイクルに伴ってどのように変化するかを検討した。

図2はSOC = 0 ~ 70 %、0 ~ 90 %、0 ~ 100 %の充電上限レベルによる*iR*ジャンプの変化を示している。ここで、(d)はSOC = 0 ~ 100 %の試験で劣化が異常に大きかったもので、これを以後0 ~ 100 %Bと略記する。いずれもサイクル数とともに*iR*ジャンプは大きくなる傾向があり、ここでも100 %の充電上限レベルは*iR*ジャンプの増加率が大きい。また、0 ~ 100 %Bはさらに*iR*ジャンプの増加率が大きくなっており、集電体との接触が悪く、剥離が進行しているものと考えられる。

注目すべきは、いずれの場合でもSOCが50 %と100 %での*iR*ジャンプには違いがみられないが、SOCが0 %での*iR*ジャンプは他のSOCの場合よりも約1.7倍大きく、この関係はサイクル数には依存せず、ほぼ一定である点である。これは、SOC = 0 %以外のものは平均値をとって1つにまとめ、SOC = 0 %とそれ以外の場合の2つに分類でき、充電上限レベルの違いを2つのグラフにまとめることができるということである。その結果を図3に示す。

図3の(a)と(c)はSOC = 0 %以外の平均値を使った場合で

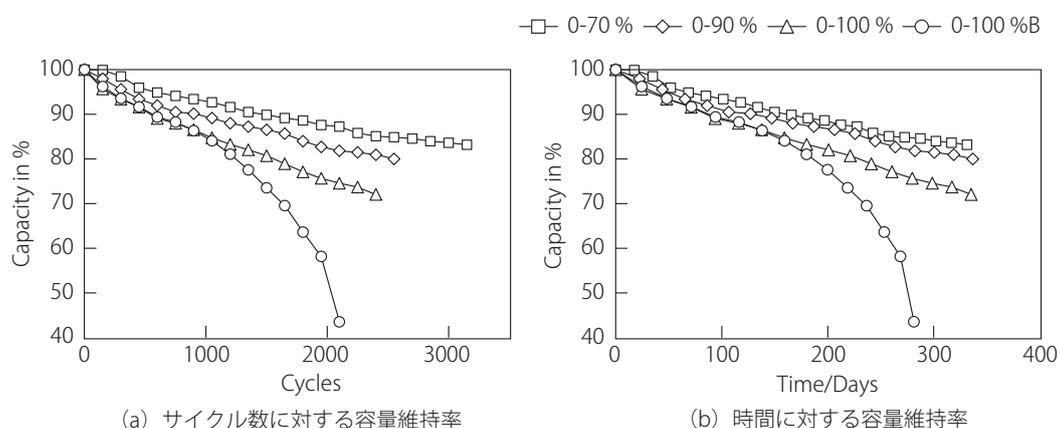


図1：電解液系リチウムイオン二次電池の充放電サイクル試験による電池容量維持率

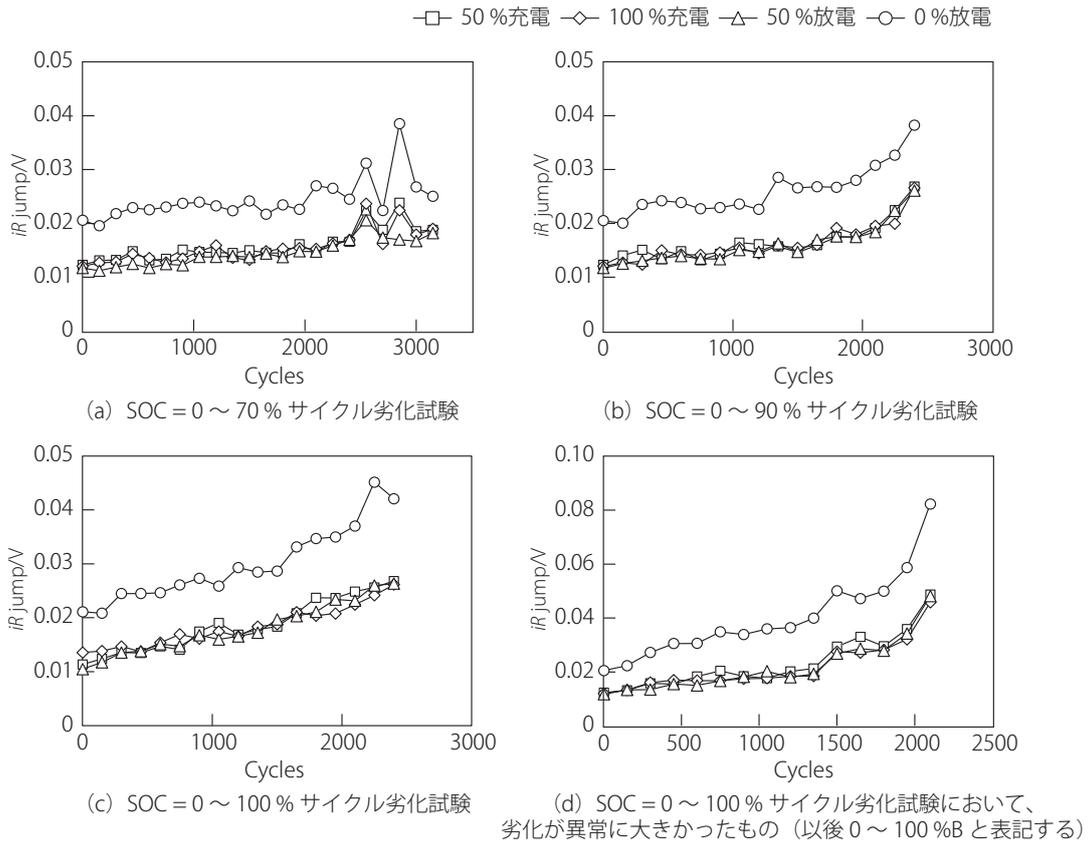


図2：サイクル劣化試験における*iR*ジャンプの変化
注：電流遮断時のSOCレベルをパラメータとして分類した。

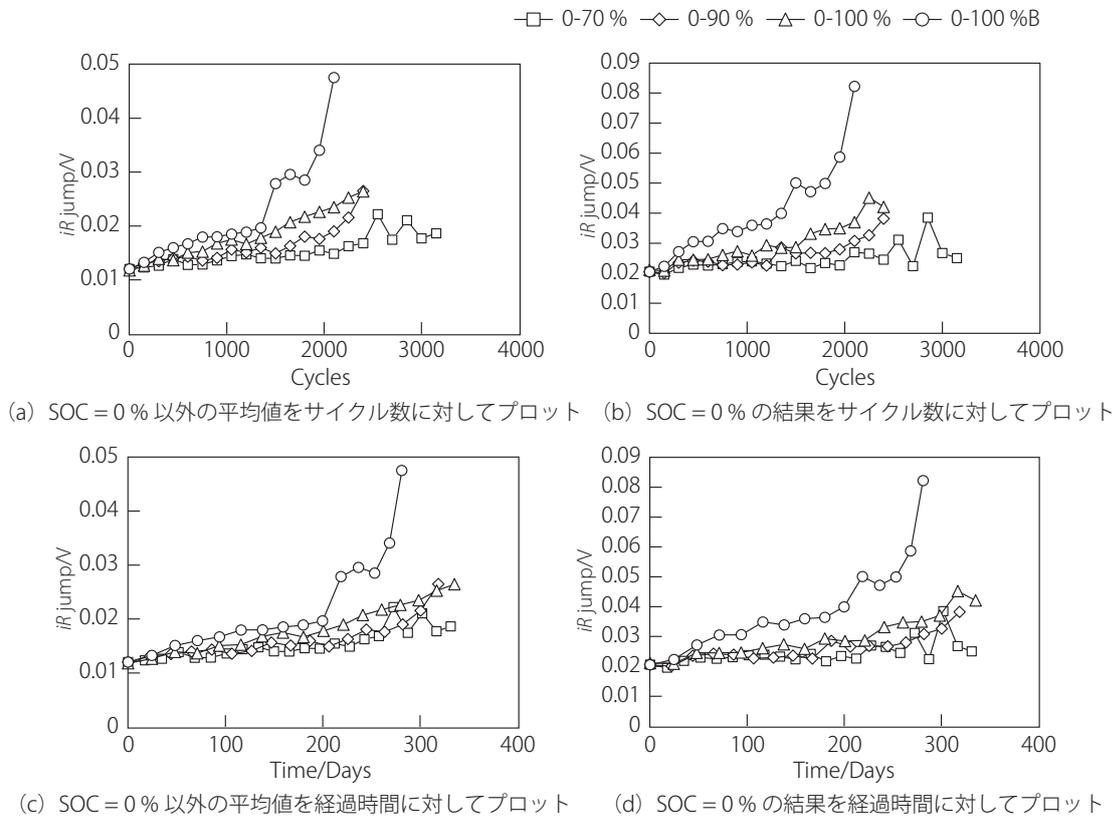


図3：サイクル劣化試験における*iR*ジャンプの変化。
注：充電時の上限容量をパラメータとして分類した。

あり、(b)と(d)はSOC = 0%の場合のもので、上段の(a)と(b)は横軸をサイクル数で表現したものの、下段の(c)と(d)は横軸を経過時間で表現したものである。図1に示した場合と同様に、横軸を時間にしたものではSOC = 0~70%、0~90%はほぼ同じと見てよく、図1の傾向と一致しているとみてよい。この傾向は、右側の(b)と(d)でも成立している。すなわち、電池の容量劣化はサイクル数よりも経過時間で整理した方が良く、SOC = 100%の高電位な充電状態は劣化を加速させると言える。

サイクル数を重ね、容量劣化が大きくなってくると、 iR ジャンプの増加率が大きくなるようである。サイクル試験では電流値は最後まで0.5Cで一定であり、 iR ジャンプの増加は抵抗 R の増加を意味する。 R の逆数 R^{-1} はコンダクタンス G となる。この G は活物質への配線の数とも言えるもので、容量劣化が活物質への配線が切れることによると仮定すれば、縦軸をコンダクタンス G として見たほうが、より劣化の本質に近づけると予想できる。

図4は縦軸をコンダクタンス G としてプロットしたものである。ばらつきはあるものの、劣化試験の終盤までコンダクタンスは直線的に変化しているといつてよい。特に(c)のSOC = 0%以外の平均値をとったもので、横軸を経過時間とした場合は、図1(b)の横軸を経過時間とした場合の容量維持率のグラフと似ており、SOC = 0~70%と0~90%はほぼ一致し、SOC = 0~100%ではコンダクタンスの減少が大きくなることも同じ傾向である。これは、 iR ジャンプのコンダクタンスから、容量劣化を推測できることを示唆している。

コンダクタンスは活物質への配線の数といえるもので、 iR ジャンプのコンダクタンスは集電体から活物質合剤電極層への配線の数といえる。 iR ジャンプのコンダクタンスが経過時間に比例して減少することは、この配線が切れる確率が時間に対して一定であることを示していると考えてよいだろう。

この iR ジャンプのコンダクタンスは正極側と負極側のどちらが支配的なのだろうか。負極側は集電体が銅箔であり、負極集電体は強い還元雰囲気となっていて表面に不働態皮膜の生成は考えられず、炭素負極とオーミック接触していると考えてよい。接触抵抗は十分に小さく、かつSOC = 0%で接触抵抗が1.7倍も大きくなるとは考えにくい。これに対して正極側は集電体がAlであり、酸化雰囲気によって表面に不働態被膜が生成し、Alの腐食を抑制している。一方正極活物質はLiCoO₂であり、完全放電状態では電子抵抗が大きい、Li⁺が少し脱離しただけで電子抵抗が大きく減少するとされている。このことは、SOC = 0%では集電体との接触抵抗が大きくなることを意味しており、他のSOCの状態に対して iR ジャンプが1.7倍ほど大きくなるという今回の実験結果と矛盾しない。すなわち、 iR ジャンプの大きさは正極側が支配的と考えて良い。

3.3 活物質コンポジット電極部のサイクル劣化

これまでは集電体と合剤電極の接触抵抗に着目して、 iR ジャンプの変化を見てきた。電池の蓄電原理の要は合剤電極内の活物質の電極反応であり、この部分のサイクル劣化はどうなっているのか考える。活物質が劣化して電池反応を起こさ

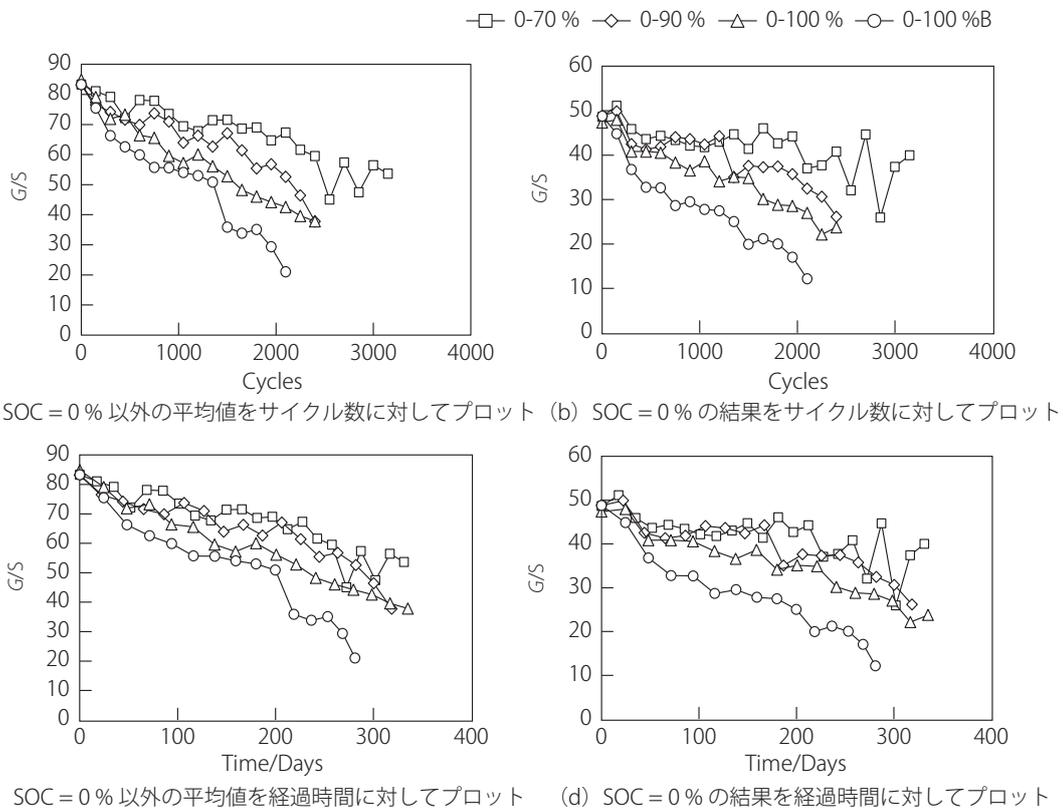


図4：サイクル劣化試験における iR ジャンプの変化をコンダクタンスとして表現した結果
 注：充電時の上限容量をパラメータとして分類したもので、図3に対応する。

なくなれば、その部分では電流が流れなくなり、抵抗が大きくなると考えられる。したがって、合剤電極の過電圧はサイクル劣化に伴って増加すると予想される。この仮説を確認するため、電流遮断法により合剤電極部の過電圧緩和量を評価し、その変化をサイクル数に対して分析した。

図5は合剤電極部の過電圧をサイクル数に対してプロットしたもので、*iR*ジャンプの場合の図2に相当する。SOC = 0% 以外の場合では合剤電極部の過電圧は*iR*ジャンプの場合よりも5倍程度大きく、SOC = 0%での過電圧はSOC = 0%以外の場合よりも約6倍大きく、*iR*ジャンプの場合の1.7倍程度よりも約3倍大きい。この*iR*ジャンプの場合との違いは、おそらくSOC = 0%では活物質の平衡電位変化が大きく、微分容量が小さくなるためであろう。活物質層の時定数は電解液側が100 s程度であり、10 ms以内で終了する*iR*ジャンプに対して10,000倍は大きい。このことから、*iR*ジャンプは集電体と合剤電極層の接触抵抗であり、電極反応の過電圧成分は*iR*ジャンプには含まれないと判断しているのだが、過電圧は合剤電極層のほうがはるかに大きく、容量劣化に対しての影響が大きいと予想される。しかし、結果は予想に反してサイクル数に対する過電圧の増加はほとんどなく、SOC = 0 ~ 70%、0 ~ 90%では、むしろ過電圧は減少している。

SOC = 0% 以外の場合では合剤電極部の過電圧は小さく同じ程度であり、SOC = 0%のみが過電圧が大きくなる点は*iR*ジャンプでも見られたものであり、SOC = 0% 以外の場合では合剤電極部の過電圧の平均とし、SOC = 0%は別にして結果をまとめることで、充電側上限SOCによる違いを浮き彫りに

にできると考えられる。こうして結果をまとめたものが図6であり、*iR*ジャンプでの図3に相当する。SOC = 0% 以外の場合の図6 (a) と (c) では、合剤電極部の過電圧はサイクル数とともに増加するどころか、明らかに減少する傾向にある。これに対して図6 (b) と (d) のSOC = 0%での過電圧は、異常な劣化が見られたSOC = 0 ~ 100%Bのみが明確に増加する傾向がみられるが、SOC = 0 ~ 100%では少し増加傾向があるように見える程度で、他は明確な増加傾向はない。すなわち、合剤電極部の過電圧は容量劣化との相関は低いとみて良い。

3.4 サイクル劣化試験による容量劣化率と過電圧要素との相関

容量劣化率と*iR*ジャンプ、合剤電極の過電圧との相関を検討した。これまでの結果から、容量劣化率は*iR*ジャンプとの相関は強く、合剤電極の過電圧との相関は弱いと予想される。

図7は容量劣化率と*iR*ジャンプとの相関を見るための散布図である。SOC = 0% 以外の*iR*ジャンプの平均値を用いた場合とSOC = 0%の*iR*ジャンプを用いた場合の双方で強い相関がみられるが、どちらも容量劣化率が10%を超える辺りで勾配が変化している。

これに対して図8に示した容量劣化率と*iR*ジャンプのコンダクタンスとの相関は、ほぼ全領域で直線関係が得られ、サイクル試験時の上限SOCレベルには依存していない。すなわち、*iR*ジャンプのコンダクタンスを管理項目とすることで、精度よく容量劣化率を評価できると考えてよい。

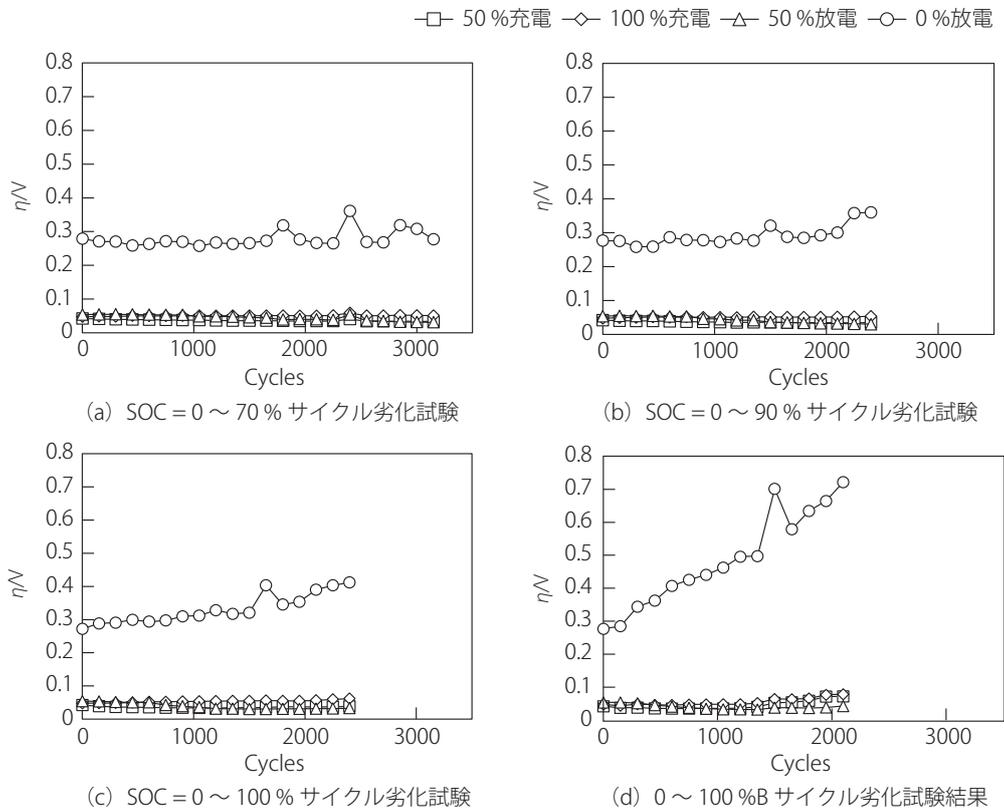
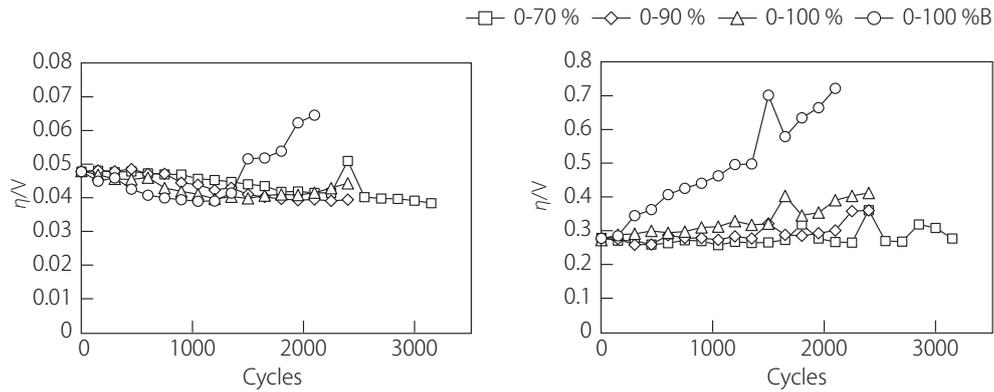
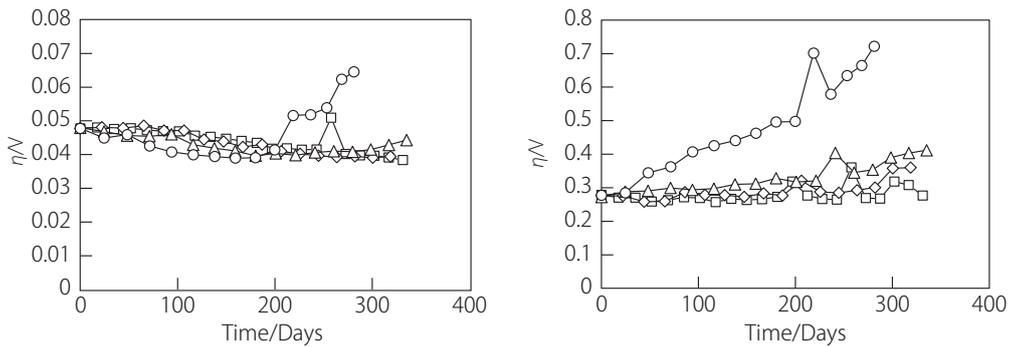


図5：活物質合剤電極の過電圧のサイクル劣化試験における変化
注：電流遮断時のSOCレベルをパラメータとして分類した。



(a) SOC = 0 % 以外の平均値をサイクル数に対してプロット (b) SOC = 0 % の結果をサイクル数に対してプロット



(c) SOC = 0 % 以外の平均値を経過時間に対してプロット (d) SOC = 0 % の結果を経過時間に対してプロット

図6：活物質合剤電極の過電圧のサイクル劣化試験における変化
注：充電時の上限容量をパラメータとして分類した。

一方、図9に示した容量劣化率と合剤電極の過電圧との相関は弱く、無相関とみてよい。これは先に述べたように、合剤電極の過電圧がサイクルとともに減少するという挙動だったことから、当然の帰結といえる。

以上より、BMSにおける容量劣化率の管理は*iR*ジャンプのコンダクタンスを用いる選択がベストと考えてよい。*iR*ジャンプのコンダクタンスは集電体と合剤電極との接触抵抗であり、2次元の面での値となる。例えるならば、壁に設置されたコンセントの数で、活物質への配線の数とも言える。*iR*ジャンプのコンダクタンスが経過時間に比例して減少することは、この配線が切れる確率が時間に対して一定であることを示している。一旦配線が切れれば、そのコンセントには電流が流れることはなく、周りからのバックアップのようなものはない。

一方、合剤電極でも配線が切れる確率が時間に対して一定であると考えても良いが、3次元の広がりを持ち、周囲から複数の接触点があり、1つの配線が切れても周囲からのバックアップ配線から電流が供給され、機能しうる。図8では*iR*ジャンプのコンダクタンスが50%減少しても、容量劣化率は20%程度に留まっていることが、このバックアップ配線によるものと理解して良いだろう。

このバックアップ配線概念は、*iR*ジャンプのコンダクタンスが50%以下となり、容量劣化率が20%を超えてから劣化率が加速するような挙動に関して1つの示唆を与える。パーコレーション理論によれば、2枚の電極間の空隙をメッシュ

で切り、各メッシュに対して良導体をランダムに配置していくと、良導体の占有率が50%くらいになると電極間の導通が生成しはじめ、良導体の占有率が大きくなれば抵抗値が小さくなるというものである。これは、図8の結果と合致しており、80%の容量劣化に至るまでには、*iR*ジャンプのコンダクタンスが50%に減少するという点を支持する根拠になりうる。

4. 結論

液系LiBに対する電極モデルとしての2段分布定数回路の解析関数を用い、サイクル試験による容量劣化と、*iR*ジャンプ及び合剤電極の過電圧との相関を分析した。その結果、以下の結論を得た。

- *iR*ジャンプはサイクルとともに増加し、特に容量劣化が大きくなった高サイクル数領域での増加が激しい。しかし、*iR*ジャンプの逆数を取った*iR*ジャンプのコンダクタンスは、容量劣化が大きくなる高サイクル数領域までサイクル数に対して直線関係が得られた。*iR*ジャンプのコンダクタンスは集電体から活物質合剤電極層への配線の数といえる。*iR*ジャンプのコンダクタンスが経過時間に比例して減少することは、この配線が切れる確率が時間に対して一定であることを示している。
- SOC = 50%充電、100%充電、50%放電の*iR*ジャンプはほぼ同じ値となったが、SOC = 0%放電時の*iR*ジャンプは他のSOC状態よりも1.7倍ほど大きな値となった。これは、

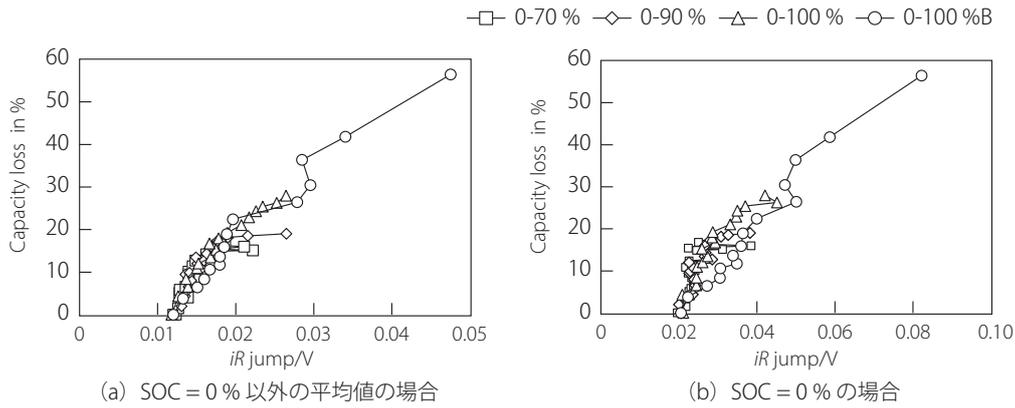


図7：容量劣化率と*iR*ジャンプとの相関
注：充電時の上限容量をパラメータとして分類した。

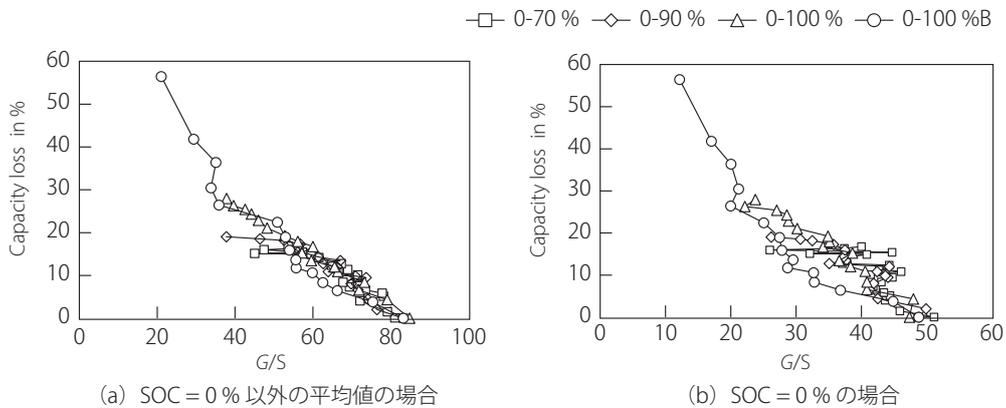


図8：容量劣化率と*iR*ジャンプのコンダクタンスとの相関
注：充電時の上限容量をパラメータとして分類したもので、図7に対応する。

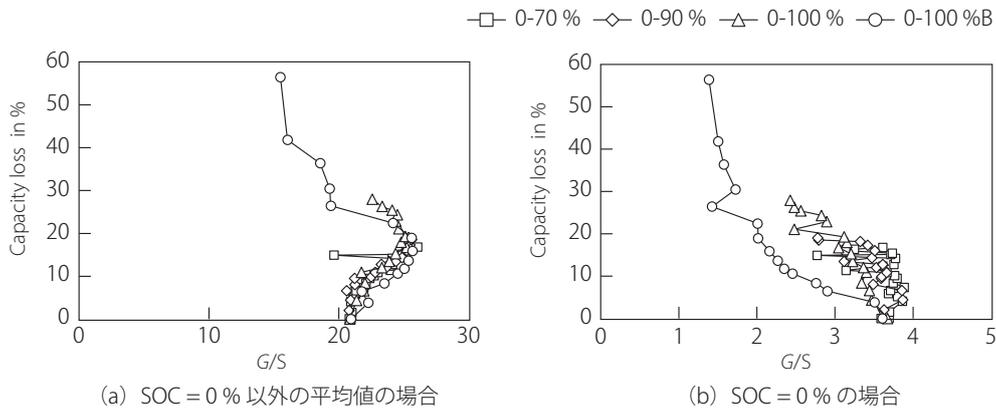


図9：容量劣化率と活物質コンポジット電極の過電圧のコンダクタンスとの相関
注：充電時の上限容量をパラメータとして分類したもので、図8に対応する。

観測された*iR*ジャンプは正極支配であり、完全放電状態では正極活物質表面の電子抵抗が大きくなるためと考えられた。

- 合剤電極部の過電圧は、*iR*ジャンプの場合よりも5倍程度大きい。SOC = 50% 充電、100% 充電、50% 放電時の過電圧はほぼ同じであり、SOC = 0% 放電時の過電圧は他のSOCの場合よりも6倍大きく、*iR*ジャンプでの1.7倍よ

りもはるかに大きい。これは、SOC = 0% 付近では活物質の平衡電位の変化が激しく、微分容量が小さくなるためと考えられ、*iR*ジャンプには活物質の平衡電位の変化は含まれず、集電体と合剤電極層との接触抵抗のみが観測されているものと考えられる。

- 合剤電極部の過電圧は*iR*ジャンプの場合とは異なり、サイクル数に伴って過電圧が小さくなるという結果となった。

このことから、サイクル数に伴う電池容量の減少と合剤電極部の過電圧とは無相関であった。

- 容量劣化率と*iR*ジャンプのコンダクタンスには強い相関がみられ、*iR*ジャンプのコンダクタンスが半分になると25%程度の容量劣化率となることが分かった。この事実から、BMSには*iR*ジャンプの計測を基準に置くことが簡便で合理的と考えられる。

引用文献

- 仁科辰夫・伊藤智博・立花和宏・川平孝雄 (2014). LiSB 電流遮断後の電解液の濃度変化と電位変化. 科学・技術研究, Vol. 3, No. 2, 137-144.
- 仁科辰夫・伊藤智博・立花和宏 (2016). LiSB 電流遮断後の過電圧緩和過程のモデル化. 科学・技術研究, Vol. 5, No. 2, 217-223.
- 仁科辰夫・伊藤智博・立花和宏 (2019a). LiSB 電流遮断後の過電圧緩和過程—2段分布定数回路の解析関数の導出と実電池への応用—. 科学・技術研究, Vol. 8, No. 1, 53-59.
- 仁科辰夫・伊藤智博・立花和宏 (2019b). LiSB 系の AC インピーダンス応答—2段分布定数回路による解析関数の導出—. 科学・技術研究, Vol. 8, No. 2, 119-122.
- 仁科辰夫・伊藤智博・立花和宏 (2021). 2段分布定数回路による全固体電池のLi析出抑制法の考察. 科学・技術研究, Vol. 10, No. 1, 57-60.
- Osaka, T., Momma, T., Mukoyama, D., and Nara, H. (2012). Proposal of novel equivalent circuit for electrochemical impedance analysis of commercially available lithium ion battery. *Journal of Power Sources*, Vol. 205, 483-486.
- Yata, S., Satake, H., Kuriyama, M., Endo, T., and Kinoshita, H. (2010). Evaluation of positive electrode resistance by "current-rest-method" using "four-electrode cell" (Co-, Ni- and Mn-based cathode materials). *Electrochemistry*, Vol. 78, No. 5, 400-402.

(受稿：2022年6月24日 受理：2022年7月7日)