

# サイクル寿命試験の放電プロファイルの違いが 車載リチウムイオン電池の性能変化に及ぼす影響

The Influence of Differences in Discharge Profile of Cycle Life Tests  
on Performance Changes of Lithium Ion Batteries for EV

安藤 慧佑 \*1  
Keisuke ANDO

明神 正雄 \*1  
Masao MYOJIN

松田 智行 \*2  
Tomoyuki MATSUDA

今村 大地 \*2  
Daichi IMAMURA

## Abstract

Three kinds of standard life tests (rectangular power pulse (IEC), 1C constant current (GB/T-1) and rectangular current pulse discharge (GB/T-2)) were conducted at 45°C to evaluate the effects of the test profiles on battery degradation. A Lithium-ion cell for EV was used for the tests. Faster degradation was observed in the GB/T-2 test. In the comparison of cell voltage distribution during the three kinds of cycle evolution life tests, the ratio at high voltage in GB/T-2 was largest of the three standards. In addition, we clarified the cathode/anode reaction region slip which was accelerated by voltage mainly caused cell capacity fade from disassembly analyses results. These result suggested that the differences in the discharge profile of the cycle life tests affected the influence of the cathode/anode reaction region slip and the cathode degradation.

## 1. はじめに

環境問題に対する意識の高まりから、リチウムイオン電池 (LIB) を搭載した電気自動車の普及が進められているが、課題の一つとして車載LIBの劣化による航続距離の低下が挙げられる。そのため車載LIBには車両と同程度の寿命が求められており、適切な寿命評価が必要である。車載LIBの寿命試験法については、国際電気標準会議 (IEC) や国際標準化機構 (ISO) などからそれぞれ提案されている<sup>1)</sup>。民生用電池の寿命試験<sup>2)</sup>では単純な定電流でのサイクル試験が行われることが多いが、先述のIEC等から提案されている車載LIBの寿命試験法<sup>3)</sup>では、走行時の負荷変動や回生充電を簡易的に矩形波で模擬した出力制御のプロファイルが用いられている。また中国では、中国標準規格 (GB/T) として、定電流によるサイクル試験と、動作サイクル寿命としてIEC等とは異なる電流制御のプロファイルを用いるサイクル試験が寿命試験法として定められている<sup>4)</sup>。各試験法間において手順やプロファイル等の条件に差異が見られるが、電池への影響についての報告例はなかった。そこで我々は、市販大型LIBを対象に寿命試験を行ない、試験プロファイルが性能変化に及ぼす影響について報告してきた<sup>5)</sup>。本報

では、車載LIBセルを対象に寿命試験を実施し、標準寿命試験法のサイクル試験プロファイルがセルの性能変化に及ぼす影響について比較・検討したので報告する。

## 2. 実験

### 2.1 試験電池

寿命試験は車載LIBセル (正極:スピネル型マンガン酸リチウムと層状岩塩型酸化物の混合系, 負極: グラファイト) を用いて実施した。寿命試験時の上限電圧は車両での満充電電圧, 下限電圧は走行試験中に設定出力が得られなくなった時点のセル電圧とそれぞれ設定した。

### 2.2 寿命試験条件

#### 2.2.1 IEC規格 (IEC62660-1<sup>3)</sup>)

IEC規格ではプロファイルAとプロファイルBの二つのプロファイルを使用する (Fig. 1)。IEC規格の規定に沿って、満充電後にまずプロファイルAにより繰り返し放電し、放電容量が基準容量の50±5%に達したのちプロファイルBで一度放電し、再度プロファイルAを放電容量が基準容量の80%に達するまで繰り返し放電した。その後C/3 (1Cとは1時間で充電または放電が完了する電流値) の定電流

\*1 一般財団法人日本自動車研究所 FC-EV研究部

\*2 一般財団法人日本自動車研究所 FC-EV研究部 博士(工学)

で下限電圧まで放電後、C/3で定電流-定電圧充電（CCCV充電）を実施した。これら一連の操作を1サイクルとした。基準容量は、IEC規格の規定に沿って満充電後から下限電圧までプロファイルAを繰り返して放電することにより得られる容量とした。プロファイルAおよびプロファイルBは最大出力（ $P_{max}$ ）を100%とした出力制御であることから、実施時には $P_{max}$ を把握しておく必要がある。本報においてはIEC規格の規定を参考に $P_{max}$ をセルエネルギー（=放電容量×平均放電電圧）の3倍とした。また、環境温度はIEC規格の規定に沿って試験加速効果がある45°Cとした。

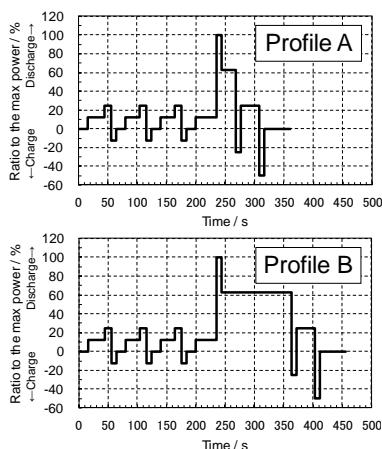


Fig. 1 IEC cycle test Profile A (upper) and Profile B (lower).

### 2.2.2 GB/T規格 (GB/T 31484-2015<sup>4)</sup>)

前述の通りGB/T規格では定電流放電によるサイクル試験と電流制御のプロファイルを用いるサイクル試験が寿命試験法として定められている。さらに、電流制御のプロファイルは、ハイブリッド自動車用と電気自動車用で別々のプロファイルが定められている。本報では、定電流放電によるサイクル試験に該当する部分をGB/T-1規格、電気自動車用の電流制御プロファイルを用いるサイクル試験に該当する部分をGB/T-2規格として、それぞれ実施した。GB/T規格では環境温度は25°Cと規定されているが、本報ではプロファイルの比較が目的であるためIEC規格に合わせて45°Cとした。

#### (1) GB/T-1規格

GB/T-1規格の規定を参考に、C/3でのCCCV充電と1Cでの定電流放電（CC放電）を繰り返した。

#### (2) GB/T-2規格

GB/T-2規格の規定を参考に、満充電後にFig. 2に示すプロファイルを繰り返して、放電容量が基準容量の80%に達するまで放電した後、C/3でCCCV充電を実施した。このプロファイルでの放電と充電を4回繰り返して、満充電の状態でも4時間休止した。その後1Cで下限電圧まで放電してC/3でCCCV充電を実施した後、再度1Cで下限電圧まで放電を実施した。上記の一連の充放電を1サイクルとした。基準容量は、GB/T-2規格の規定を参考に満充電状態から1C定電流で下限電圧まで放電することにより得られる容量とした。

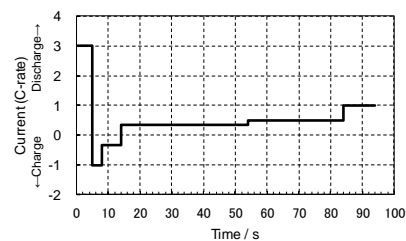


Fig. 2 GB/T-2 cycle test profile.

### 2.3 定期性能評価

IEC規格では28日ごとにセル容量測定と直流内部抵抗測定を行うことが規定されているが、GB/T-1規格、GB/T-2規格では特に規定がない。各寿命試験における性能変化の傾向を比較するため、IEC規格の規定に沿って約1ヶ月おきに25°Cで容量と内部抵抗を測定した。容量測定では、C/3でのCCCV充電とC/3でのCC放電により放電容量を求めた。内部抵抗測定はSOC (State of Charge) 50%に調整した後、10秒間のパルス充放電をC/3, 1C, 2C, 3Cの各電流値で実施し、放電時の10秒目の電圧から作成したI-Vプロットの傾きから内部抵抗を求めた。

### 2.4 解体分析

寿命試験前の電池および各規格にて約4ヶ月間の寿命試験を行った電池をそれぞれ2.7Vまで完全放電した後、アルゴン雰囲気下で解体し、正極および負極を取り出した。取り出した正極および負極を作用極に、金属リチウムを対極に、1 mol dm<sup>-3</sup> LiPF<sub>6</sub> / 炭酸エチレン : 炭酸ジエチル (1 : 1 in vol.) を電解液に用いたハーフセルをそれぞれ作

製し、C/20 で充放電することで各電極の劣化度を評価した。また、負極を専用溶媒に浸漬し、溶出した被膜成分を核磁気共鳴分光 ( $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ -NMR) 法により評価した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 サイクル試験中の電圧分布

各試験法における1サイクルの電圧分布を Fig. 3 に示す。横軸は電圧範囲 (0.1 V 刻み) であり、縦軸は1サイクルの試験時間に対する割合を表す。各試験法を比較した場合、IEC 規格と GB/T-1 規格は比較的類似した分布であるのに対し、GB/T-2 規格は 3.4 ~ 3.6 V の範囲が小さく、4.0 ~ 4.1 V の範囲が大きいことが確認された。これは IEC 規格や GB/T-1 規格では SOC100 ~ 0% までの充放電を繰り返すのに対し、GB/T-2 規格では SOC100 ~ 20% までの充放電を 4 回繰り返す、さらに満充電状態 (SOC100%) での長時間の休止があるためだと考えられる。

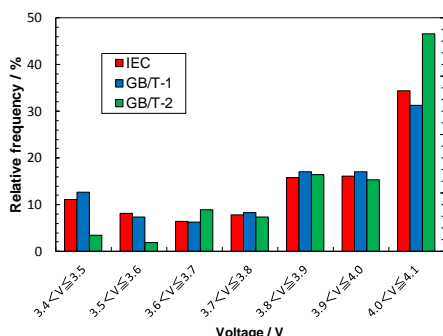


Fig. 3 Comparison of cell voltage distribution during the 3 kinds of cycle life tests.

#### 3.2 サイクル試験中の電流分布

各試験法における1サイクルの電流分布 (C レート分布) を Fig. 4 に示す。横軸は C レート範囲 (0.4C 刻み) であり、正数は充電、負数は放電を表している。縦軸は1サイクルの試験時間に対する割合を表す。各試験法を比較した場合、平均放電 C レートは IEC 規格が最も低く (0.4C)、GB/T-1 規格が最も高かった (1C)。最大放電 C レートは IEC 規格と GB/T-2 規格で 3C を越えたが、その保持時間の割合は低かった。

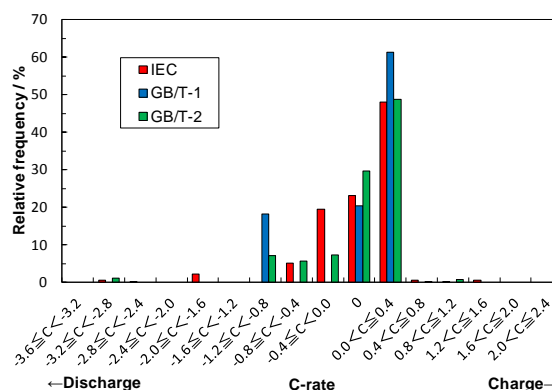


Fig. 4 Comparison of C-rate distribution during the 3 kinds of standard cycle life tests.

#### 3.3 容量測定・内部抵抗測定

IEC 規格、GB/T-1 規格、GB/T-2 規格の各寿命試験での性能評価 (25°C) における容量維持率の変化を Fig. 5 に示す。横軸は、積算放電容量で表している。サイクル試験の進行に伴い各寿命試験毎に容量維持率の低下が確認され、GB/T-2 規格の容量低下が最も速い結果となった。また、内部抵抗の変化を Fig. 6 に示す。寿命試験が進むに伴い各試験で内部抵抗の増加が見られた。特に GB/T-2 規格の内部抵抗増大が最も速く、容量試験と同様の結果が得られた。サイクル試験中の電圧分布の違いを反映しているものと考えられる。なお本電池では内部抵抗が一度低下し、その後増加する傾向が確認された。

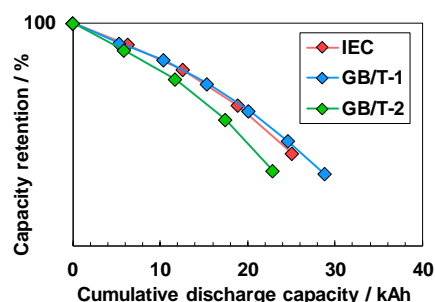


Fig. 5 Comparison of capacity retention at 25°C during the 3 kinds of life tests.

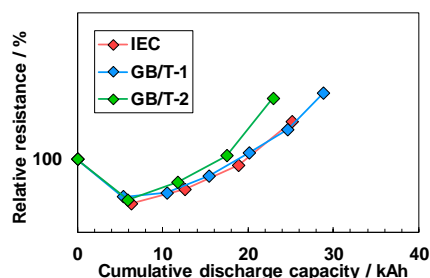


Fig. 6 Comparison of internal resistance at 25°C during the 3 kinds of life tests.

この理由については、添加剤による適切な被膜形成や電池の劣化（正極と負極の反応領域のずれ）による電極状態の変化（後述）などが考えられる。

### 3.4 解体分析

2.7 V まで完全放電した寿命試験前後のセルを解体し作製した負極および正極のハーフセルの初回充電容量と初回放電容量を Fig. 7 に示す。負極ハーフセルは、いずれも初回充電容量と放電容量はほぼ等しかった。また、放電容量の劣化率は GB/T-2 規格試験品 > IEC 規格試験品  $\geq$  GB/T-1 規格試験品であった。これは試験法による差（広 SOC 範囲のサイクルによる膨張収縮や被膜成長による電氣的絶縁など）が起因したものと考えられるが、詳細は不明である。

一方、寿命試験後の正極は初回充電容量が放電容量を大きく下回り、寿命試験後のセルでは放電状態でも正極電位が下がりきっていないことを確認した。本報では正極ハーフセルの放電容量と初回充電容量の差を容量ずれと呼ぶ。この容量ずれの順は GB/T-2 規格試験品  $\geq$  GB/T-1 規格試験品 > IEC 規格試験品であった。また正極ハーフセルの放電容量の順は GB/T-2 規格試験品 > IEC 規格試験品 > GB/T-1 規格試験品であり、容量ずれの順と

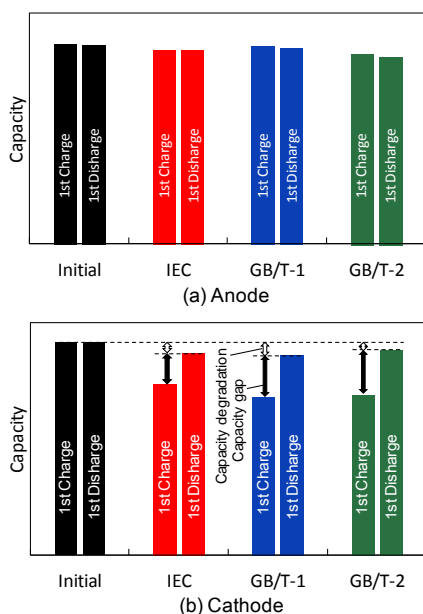


Fig. 7 Capacities of charge and discharge tests of the anode half-cell (a) and the cathode half-cell (b) before and after the 3 kinds of cycle life tests.

一致しなかった。容量ずれ量と容量減少量の合計に対する劣化因子の割合を Table 1 にまとめた。かつこの数字は 2 つの劣化因子の合計に対する割合を示している。この結果から、高電圧での保持時間が長い GB/T-2 規格試験品では IEC 規格試験品、GB/T-1 規格試験品に比べて容量ずれが大きいことがわかった。これは GB/T-2 規格試験品は高電圧での保持時間が長く、電解液の分解に伴う有効 Li の消費が進行し、正極と負極の反応領域がずれたためだと考えられる<sup>6)</sup>。

いずれの条件においても、正極の容量減少量に比べて、容量ずれ量の方が大きく、電池劣化の主要因は正極と負極の反応領域のズレであることがわかった。

Table 1 Ratios of capacity gap and capacity degradation of the cathode half-cells after the 3 kinds of standard life tests.

	IEC	GB/T-1	GB/T-2
Capacity gap*1	73%	75%	85%
Capacity degradation*2	27%	25%	15%

\*1: 1st discharge – 1st charge

\*2: 1st discharge (initial) – 1st discharge (IEC, GB/T-1 or GB/T-2)

続いて、抽出 NMR 法により行った負極の被膜成分分析結果を Table 2 に示す。寿命試験前との比較の結果、寿命試験後の電極では、電解液溶媒の分解生成物である  $-OCH_2CH_2O-$  や  $-OCH_3$ 、 $-OCH_2CH_3$  が増加し、8 倍程度の有機分量の増加が確認された。また、寿命試験後では  $LiF$  量の増加が確認された。有機分量は正極の容量ずれ量と傾向が一致していた。しかし、検出された成分比率に顕著な差は確認されなかったことから、各試験のプロファイルの違いによる被膜成分の顕著な違いは確認されず、類似した被膜が形成されたものと考えられる。

Table 2 SEI component amounts of the anode before and after the 3 kinds of cycle life tests.

( $\mu\text{g cm}^{-2}$ )	H				LiF
	$-OCH_2CH_2O-$	$-OCH_3$	$-OCH_2CH_3$	total H	
Initial	0.15	0.03	0.00	0.3	8.5
IEC	0.001	0.13	0.38	2.3	124
GB/T-1	0.001	0.14	0.39	2.6	121
GB/T-2	0.002	0.14	0.40	2.6	122

#### 4. まとめ

各標準寿命試験法間の試験条件を比較した結果、試験法間の容量低下傾向を比較すると、GB/T-2 規格における容量低下が他の条件に比べて速い傾向が見られた。GB/T-2 規格では他の試験法に比べて高 SOC での保持時間が長いことが劣化を早める要因となったと考えられる。内部抵抗の増加は、容量低下と同様の傾向が見られた。さらに解体分析結果から標準寿命試験法により劣化原因の影響度が異なることが分かった。具体的には、GB/T-2 規格試験品は総放電容量が少ない割に被膜生成量が多く、正極と負極の反応領域のずれによる容量減少が目立つのに対し、IEC 規格試験品と GB/T-1 規格試験品は正極劣化による容量減少が GB/T-2 に比べて大きかった。一方で生成する被膜成分に関しては、試験法の違いによる影響はほとんど確認されなかった。

以上より、本条件におけるサイクル寿命試験の放電パターンの違いは、正極と負極の反応領域のずれ（生成する被膜量）と正極劣化の影響度に作用するものの、生成する被膜成分に大きな差はないことがわかった。

#### 謝辞

本研究は、経済産業省資源エネルギー庁／三菱総合研究所の新エネルギー等共通基盤整備促進事業「車載蓄電池・電動車両等に関する国際標準化および試験法の研究開発」の一部として実施された。

#### 参考文献

- 1) 高橋雅子: 電動車両用電池・充電に関する国際標準化の進捗, JARI Research Journal 20130705 (2013).
- 2) IEC61960: Secondary cells and batteries containing alkaline or other non-acid electrolytes –Secondary lithium cells and batteries for portable applications (2011).
- 3) IEC62660-1: Secondary lithium-ion cells for the propulsion of electric road vehicles - Part 1: Performance testing (2010).
- 4) GB/T 31484-2015: Cycle life requirements and test methods for traction battery of electric vehicle (2015).
- 5) 明神正雄ら: 標準寿命試験法のサイクル試験プロファイルが電動車両用LIBの性能変化に及ぼす影響, 自動車技術会前刷集, 20145884, No.106-14, 1 (2014).
- 6) K. Ando, et al.: Calendar degradation mechanism of lithium ion batteries with a  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  blended cathode, ECS Transactions, 75 (23) 77-90 (2017).