

民生用リチウムイオン電池を用いた国際標準寿命試験法と 走行模擬寿命試験との劣化比較

Comparison between International Standard Life Test and Driving Cycle Simulation Life Test Using Commercial Lithium-ion Cells

松田 智行^{*1}
Tomoyuki MATSUDA

安藤 慧佑^{*2}
Keisuke ANDO

明神 正雄^{*2}
Masao MYOJIN

今村 大地^{*1}
Daichi IMAMURA

Abstract

An international standard cycle life test method for electric vehicles was evaluated by comparing the IEC62660-1 cycle life test (IEC test) and a driving cycle life test (JC08 test) which simulates the load of Japanese JC08 driving cycles, using two-types of commercial 18650-type lithium-ion cells. The loads during charge/discharge cycles were analyzed, and the average temperature and C-rate were higher for the IEC test. The 1/20C discharge capacities as a function of equivalent cycle numbers showed small differences between the IEC and JC08 tests. For one type of the cells, the capacity of the IEC test decreased at a faster rate than that of the JC08 test, which may be caused by the difference in higher average temperature and the existence of the load of C-rate over 2C. These results suggest showed that the IEC test condition is slightly severer than JC08 test condition for lithium-ion cells for electric vehicles.

1. はじめに

一充電の走行距離が300 kmを超える車両の開発が進められるなど、電気自動車の開発が世界的に加速している。その背景には、動力源であるリチウムイオン電池 (LIB) の性能向上がある。その中で、LIBの課題の一つである寿命 (経時的な容量低下および内部抵抗の増大による出力の低下) についても関心が高まっている。

LIBは、充放電を繰り返すことにより劣化 (サイクル劣化) するほか、放置することによっても劣化 (保存劣化) することから、実車両に搭載されている電池の状態はその使用履歴に依存し、電池寿命を客観的に評価することは困難である。そのため、サイクル劣化、保存劣化を個別に評価する手法が一般的である。国際電気標準会議 (IEC) ではLIB単セルのサイクル寿命および保存寿命を評価する手法として、寿命試験法 (IEC62660-1) を発行²⁾している。IECのサイクル寿命試験法では

Fig. 1に示すように、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動的放電プロファイルAと登坂時の負荷を考慮した動的放電プロファイルBの2種類が用いられている。これまでに、我々は車載用LIBを用いて、これらの放電プロファイルが性能変化に及ぼす影響について評価してきた³⁾。しかし、IECの放電時負荷と実際の走行時の電池負荷との違いが寿命にどのような影響を及ぼすか明らかになっていない。

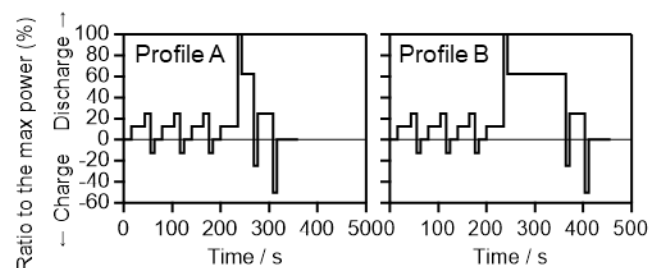


Fig. 1 Dynamic discharge profile A and profile B for battery electric vehicle cycle life test in IEC 62660-1.

*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

本研究では、車載用LIBと同様の正極材料を用いている民生用18650型LIBを2種類用いて、IEC62660-1のサイクル寿命試験条件と実走行を模擬した放電時負荷による試験条件との比較を目的としてサイクル寿命試験を行った。ここでは実走行模擬条件として、排出ガス・燃費試験の認証試験モードであるJC08モード走行時負荷を用いた。それぞれの寿命試験時の電池負荷および劣化傾向について比較したので報告する。

2. 実験

2.1 寿命試験用電池

試験には民生用途の18650型LIBである、LIB A (三元系 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) 正極とグラファイト負極)^{4,6)}、および、LIB B (混合系正極 ($0.25\text{LiMn}_2\text{O}_4 - 0.75\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$) とグラファイト負極)⁷⁾の2種類を用いた。

2.2 寿命試験条件

寿命試験時の出力制御の放電条件は IEC サイクル寿命試験条件 (IEC 条件) と JC08 走行模擬条件 (JC08 条件) の2条件で行った。

IEC 条件では IEC 規格の規定を参考に、セルエネルギー (=放電容量×平均放電電圧) の3倍を最大出力とした動的放電プロファイルA,Bを用いた。IEC 条件における放電過程は、まず放電容量が基準容量 (満充電状態から下限電圧までプロファイル A を繰り返して放電して得られた容量) の $50 \pm 5\%$ となるまでプロファイル A で繰り返し放電した後、プロファイル B で一回放電、再度プロファイル A で総放電容量が基準容量の80%に達するまで繰り返し、その後1C (電池を1時間で放電する電流値) で下限電圧 (LIB A : 2.75 V, LIB B : 2.5 V) まで放電した。

JC08 条件については、電気自動車を用いた台上試験により、1サイクル1204秒のJC08モード走行時の入出力値を取得、LIBの定格電力量で入出力値を換算し、1秒おきの試験時負荷をJC08動的放電プロファイルとして用いた。ここで、電気自動車は現在市販されている一般的な走行距離の車両を使用した。JC08条件における放電過程は、放電容量が初期容量(1C)の80%となるまで、

JC08 動的放電プロファイルを繰り返し、その後1Cで下限電圧まで放電した。

IEC条件とJC08条件において、充電条件 (1Cの定電流一定電圧充電)、および、休止条件 (満充電後と1Cでの放電後に各30分) については統一した。サイクル試験は25°Cで行った。

各試験条件における電池性能を比較するため、28日おきに1Cおよび1/20Cでの容量測定を25°Cで行った。

3. 結果と考察

3.1 サイクル試験時の温度・Cレート分布比較

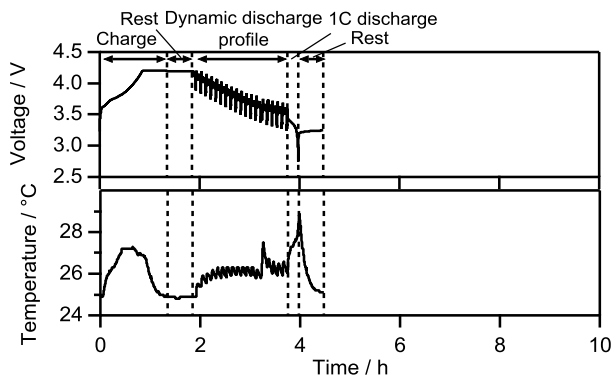
サイクル寿命試験開始時における充放電時の電圧および電池表面温度を Fig. 2 に示す。LIB A, LIB B ともに IEC 条件では1サイクル4.5時間程度であったのに対し、JC08 条件では9時間程度であり、今回評価を行った民生用電池では、後述する平均Cレートの違いにより、1サイクルに約2倍の時間差があった。

電池表面温度について、同条件の充電時および残放電時において差は見られなかった。負荷変動放電時について、LIB A の IEC 条件では、プロファイル A, プロファイル B それぞれの負荷に応じた温度上昇が見られたが、JC08 条件では温度変化は小さかった。LIB B では IEC 条件, JC08 条件ともに顕著な温度上昇は見られなかった。サイクル試験時1サイクルの平均温度はIEC条件の方が高く、その差はLIB A において0.6°C程度、LIB B において0.4°C程度であった。

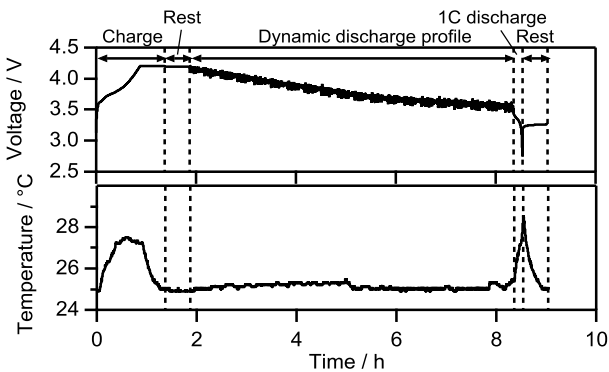
サイクル試験時の電池負荷について比較するため、放電時のCレート分布について評価を行った。結果を Fig. 3 に、また、最大放電Cレート、最大充電Cレートおよび平均Cレートを Table 1 にまとめた。LIB A, LIB B ともに IEC 条件でCレート分布が広く、最大放電Cレートと平均Cレートについて IEC 条件で負荷が高いことが分かった。

3.2 サイクル試験結果

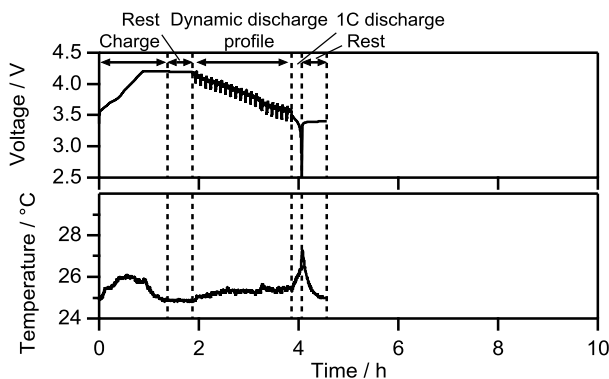
IEC条件とJC08条件のサイクル試験において、28日おきに測定した25°C、1/20Cでの容量維持率推移を Fig. 4 に示す。ここで、1サイクルに要する時間が長いJC08条件では、IEC条件と比較



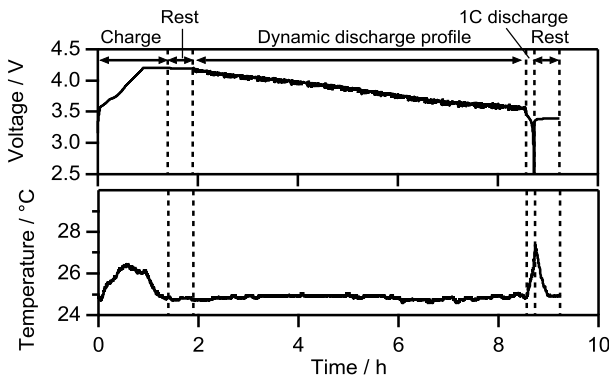
a) IEC condition of LIB A.



b) JC08 condition of LIB A.

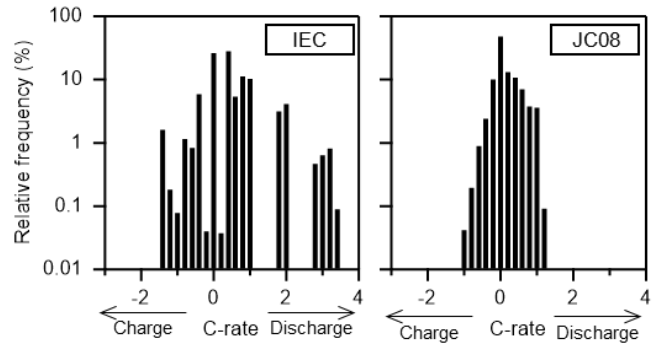


c) IEC condition of LIB B.

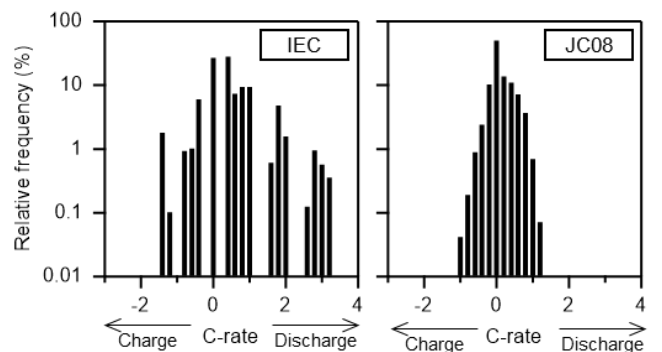


d) JC08 condition of LIB B.

Fig. 2 Voltage and temperature curves for one cycle of initial cycle life tests.



a) LIB A.



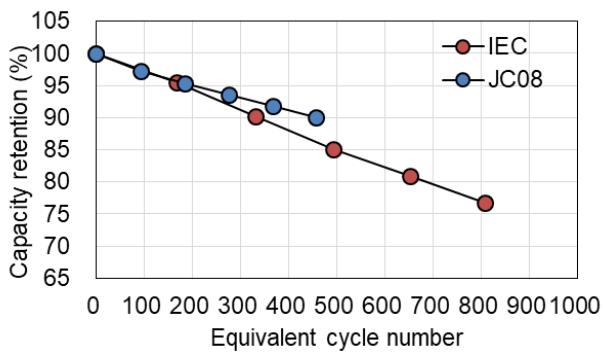
b) LIB B.

Fig. 3 C-rate distributions during discharge processes.

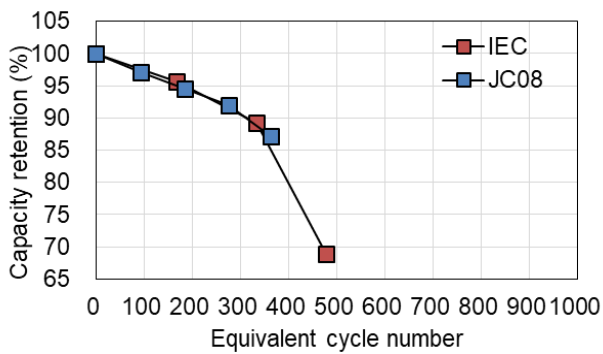
Table 1 Maximum discharge/charge C-rate and average C-rate during discharge processes.

Cell	Test condition	Maximum discharge C-rate	Maximum charge C-rate	Average C-rate
LIB A	IEC	3.33	1.47	0.46
	JC08	1.28	1.28	0.15
LIB B	IEC	3.17	1.50	0.44
	JC08	1.26	1.26	0.12

して同じ試験期間での充放電サイクル数が少なくなるため、劣化比較を行うことが困難になる。そこで、サイクル試験時の積算放電容量を初期容量(1C)で割った、見かけのサイクル数を表す等価サイクル数を横軸としてプロットすることで、サイクル劣化の影響を比較した。LIB Aにおいては等価サイクル数200程度までは、IEC条件とJC08条件と同様の劣化傾向であったが、それ以降、IEC条件で劣化がわずかに加速する傾向が見られた。一方、LIB Bにおいては、等価サイクル数350回程度まで、IEC条件とJC08条件で同様の劣化傾向であった。



a) LIB A.



b) LIB B.

Fig. 4 The 1/20C capacity retentions measured at 25°C during cycle life test.

3.3 保存劣化の影響度評価

サイクル試験においては、保存劣化の寄与も含む。そこで、保存劣化の影響度の評価を行うため、25°C条件での保存試験^{5,7)}を別途実施した。保存試験結果のうち、LIB Aについて133日間、LIB Bについて110日間保存後における、容量維持率(25°C, 1/20C)と保存時の充電状態(SOC)の関係をFig. 5に示す。LIB A, LIB Bともに保存時のSOCが70%以上で劣化が進行する傾向が見られた一方、容量低下は5%以内程度と小さかった。サイクル試験時の1サイクルでのSOCの時間分布評価を行った結果をFig. 6に示す。LIB A, LIB Bともに負荷の高いIEC条件ではSOC95%以上、およびSOC5%以下の割合が大きいことが分かった。これは、放電時間が比較的短いため、休止時間の寄与が大きく見られたと考えられる。一方、JC08条件では1Cでの放電の影響でSOC25%以下の割合が少なかった。

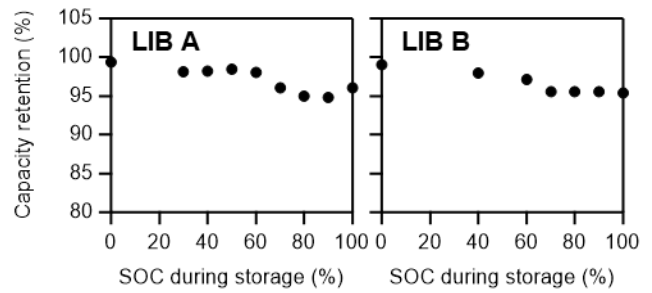
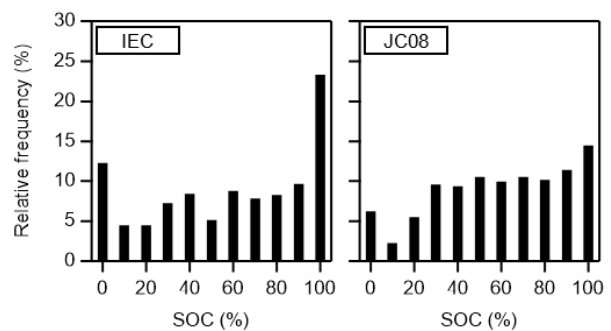
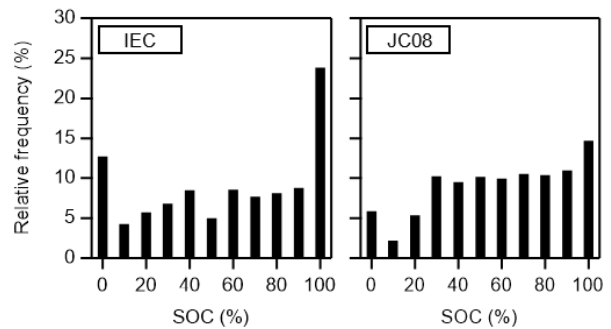


Fig. 5 The 1/20C capacity retentions measured at 25°C after storage test at 25°C for 133 days and 110 days for LIB A and LIB B, respectively.



a) LIB A.



b) LIB B.

Fig. 6 SOC distributions of initial charge/discharge cycle of cycle life test.

このSOC分布および保存試験の結果をもとに、サイクル試験時の保存劣化量の差異を見積もった。140日間のサイクル試験期間における保存劣化量は、LIB Aにおいて、IEC条件で2.2%程度、JC08条件で2.1%程度、LIB Bにおいて、IEC条件で1.8%程度、JC08条件で1.7%程度と保存劣化の影響は小さいことが分かった。

3.4 放電時負荷の影響について

LIB AではIEC条件においてJC08条件よりも劣化が進行しやすいことが分かった。保存劣化量の影響が小さかったことから、劣化に差が生じた原因として、サイクル試験時の温度の違い、およびCレート分布の違いが挙げられる。温度の違いについては、電池表面の平均温度がIEC条件で0.6°C程度高かったことから、この平均温度の違いが劣化速度に影響を及ぼしたと考えられる。また、Cレート分布の違いについて、**LIB A**では、25°C、2Cのサイクル試験において、炭酸塩の生成等に伴って劣化が加速する⁶⁾ことが分かっている。IEC条件では、放電時においてCレートが2Cを超える時間割合が6%あるのに対し、JC08条件では最大Cレートが1.28Cと2C以上の充放電を行わないため、IEC条件で劣化が加速したと考えられる。

一方、**LIB B**ではIEC条件とJC08条件で劣化は同程度であった。これは、電池表面の平均温度について、IEC条件で0.4°C高い程度であり、高Cレートの影響も小さかったためと考えられる。

4. まとめ

2種類の民生用LIBを用いてIECのサイクル寿命試験と実走行模擬寿命試験として市販電気自動車から取得したJC08負荷によるサイクル試験を実施し、等価サイクル数で劣化比較を行った。その結果、**LIB A**では放電時の温度分布およびCレート分布の違いによりIEC条件で劣化がわずかに加速した一方、**LIB B**では同程度の劣化であることが分かった。このことから、IECのサイクル寿命試験法は実使用時と同程度か、より厳しい試験条件になっているといえる。

今回用いたJC08負荷は、現行の電気自動車を用いたものであり、今後電池容量の増大とともに航続距離が延びることによって、実走行時の電池負荷（Cレート）は減少すると考えられる。また、今回のサイクル寿命試験では保存劣化の影響は小さかったが、実走行車両では保存劣化の寄与がより大きくなることから、引き続き車載用LIBの寿命評価法について検討を進めていく。

参考文献

- 1) Vetter, J. et al.: Ageing mechanisms in lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 147, 269-281 (2005)
- 2) IEC62660-1: Secondary lithium-ion cells for the propulsion of electric road vehicles – Part 1: Performance testing (2010)
- 3) 安藤慧佑ほか：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, *JARI Research Journal*, JRJ20170801 (2017)
- 4) 松田智行ほか：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, *JARI Research Journal*, JRJ20150402 (2015)
- 5) 松田智行ほか：市販リチウムイオン電池の劣化における使用条件の影響評価, 第56回電池討論会, 3M02 (2015)
- 6) Matsuda, T. et al.: Degradation analyses of commercial lithium-ion cells by temperature/C-rate controlled cycle test, *ECS Trans.*, 64, 69-75 (2015)
- 7) Ando, K et al.: Calendar degradation mechanism of lithium ion batteries with a LiMn_2O_4 and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ blended cathode, *ECS Trans.*, 75, 77-90 (2017)