

# リチウムイオン二次電池の容量減少要因と出力低下要因の非破壊診断手法

現在、電気自動車、鉄道、飛行機など、移動体の電源としてリチウムイオン二次電池（LIB）の利用が進んでいる。これらの用途では電池の高出力化・小型化・長寿命化が同時に要求されるため、使用条件に応じて電池劣化を予測する技術が重要となる。ただし、電池の劣化挙動は複雑で、予測手法は確立されていない。この原因として、電池内部で複数の劣化要因が同時発生することがある。

電池の代表的な特性劣化は容量の減少と内部抵抗の上昇である。日立は、劣化要因を個別に把握し、かつ電池特性と劣化要因の関係を考慮することで高精度の劣化予測をめざしている。本稿では、容量減少と内部抵抗上昇の要因を少数のパラメータに還元する非破壊診断手法と、この結果に基づく劣化予測技術について紹介する。

本蔵 耕平 | Honkura Kohei

山内 晋 | Yamauchi Shin

川治 純 | Kawaji Jun

奥村 壮文 | Okumura Takefumi

## 1. はじめに

LIB（Lithium-ion Rechargeable Battery：リチウムイオン二次電池）はエネルギー密度が高く、電気自動車、鉄道、飛行機など大型モビリティ機器の電源として用いられている。これらの用途においては特性劣化が極めて重要な課題である。また循環型社会実現に向けた使用済み電池の二次利用も検討されており、電池の容量と内部抵抗の予測技術のニーズが高まっている。

LIBの正極と負極はLi吸蔵サイトを備え、充放電の際にはLiが正極・負極間を往来する。LIBの容量減少は正極・負極の容量減少、正極・負極電位の対応関係の変化（容量ずれ）に起因する。また、LIBの内部抵抗上昇は大きく分けると正極・負極の抵抗上昇、電解液やその他部材の抵抗上昇に起因する。今回、これらの要因を分離し

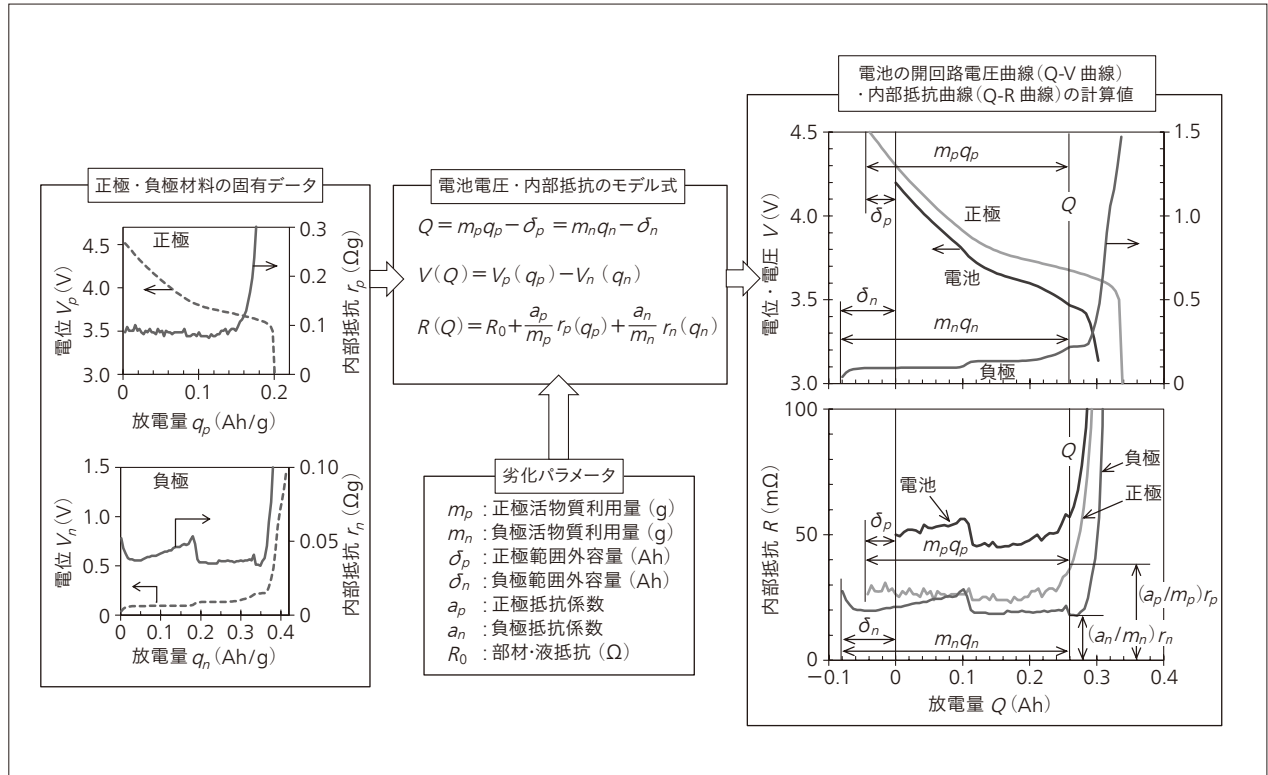
定量評価する非破壊診断手法を開発した<sup>1),2)</sup>。この手法では劣化要因の経時変化データを容易に蓄積することができる。この特徴を生かし、各劣化要因の変化に基づいて電池容量と内部抵抗を予測する手法も開発した。

## 2. 劣化診断モデル

電池劣化診断の概要を図1に示す。本手法では、正極・負極活物質の充電状態と開回路電位および内部抵抗の関係は活物質材料に固有の関係であり、劣化によって変化しないと仮定した。正極・負極活物質の充電状態は活物質単位質量当たりの放電量 $q_p$ ,  $q_n$  (Ah/g)、開回路電位は $V_p$ ,  $V_n$  (V)、内部抵抗は活物質単位質量当たりの抵抗 $r_p$ ,  $r_n$  ( $\Omega$ g) で表した。これらを適切に補正して組み合わせることで電池の放電量 $Q$ と開回路電圧 $V$ および内部抵抗 $R$ の関係（ $Q$ - $V$ 曲線、 $Q$ - $R$ 曲線）を計算した。

図1 | 電池劣化診断の概要

正極・負極の固有データと劣化パラメータを電池電圧・内部抵抗のモデル式に代入して電池の開回路電圧曲線と内部抵抗曲線を計算し、実測値（図示せず）と比較した。正極・負極材料の固有データは劣化によって変化しないと仮定した。



まずQ-V曲線解析の考え方を示す。開回路電圧Vは正極と負極の開回路電位 $V_p$ 、 $V_n$ の差である。充放電に寄与する正極・負極の活物質質量（活物質利用量）を $m_p$ 、 $m_n$  (g)として、電池の満充電状態（ $Q=0$ ）より高い充電状態の正極・負極の容量（範囲外容量）を $\delta_p$ 、 $\delta_n$  (Ah)とすると、次のように書くことができる。

- (1)  $Q = m_p q_p - \delta_p = m_n q_n - \delta_n$
- (2)  $V(Q) = V_p(q_p) - V_n(q_n)$

式 (1), (2) によって電池のQ-V曲線を計算した。パラメータ $m_p$ 、 $m_n$ 、 $\delta_p$ 、 $\delta_n$ を調整して電池のQ-V曲線の実測値をフィッティングし $m_p$ 、 $m_n$ 、 $\delta_p$ 、 $\delta_n$ を決定することにより劣化状態を診断した。

次にQ-R曲線解析の考え方を示す。電池の内部抵抗Rには集電箔やタブなどの部材抵抗、電解液の抵抗、正極・負極の電子伝導網の抵抗、電荷移動抵抗、活物質内のLi拡散が含まれるが、これらは正極・負極の充電状態に依存する成分とししない成分に分けられる。前者を電極ごとにまとめて $R_p(q_p)$ 、 $R_n(q_n)$ とし、後者を一括して $R_0$ とした。このとき、電池の内部抵抗R(Q)は次のように書ける。

- (3)  $R(Q) = R_p(q_p) + R_n(q_n) + R_0$

充電状態に依存する成分 $R_p(q_p)$ 、 $R_n(q_n)$ は電荷移動抵抗やLi拡散で構成される。これらは反応表面積に反比

例して現れるので、近似的に $m_p$ 、 $m_n$ に反比例する。そこで、この抵抗成分の基準値として活物質単位質量当たりの正極・負極の内部抵抗 $r_p$ 、 $r_n$ を定義した。また、電池劣化に伴い活物質の表面状態が変化する効果を表す係数として正極・負極抵抗係数 $a_p$ 、 $a_n$ を導入した。以上を踏まえて上の式を以下とした。

- (4)  $R(Q) = R_0 + (a_p/m_p) r_p(q_p) + (a_n/m_n) r_n(q_n)$

式 (1), (4) によって電池のQ-R曲線を計算し、実測値と比較した。 $m_p$ 、 $m_n$ 、 $\delta_p$ 、 $\delta_n$ はQ-V曲線の解析で決定した値を用い、 $R_0$ 、 $a_p$ 、 $a_n$ をフィッティングパラメータとした。

### 3. 放電曲線の測定と解析

#### 3.1

##### 正極・負極のq-V曲線とq-r曲線

正極・負極の固有データの測定方法を記す。正極・負極を作用極とし、リチウム金属を対極兼参照極としたハーフセルを満充電状態まで充電した後、1時間率の電流で72秒間放電して30分休止する操作を所定の電圧に到達するまで繰り返した。得られた電圧応答から累積放電量 $Q_p$ 、 $Q_n$ に対する開回路電位 $V_p$ 、 $V_n$ と放電1秒後、10

秒後, 72秒後の内部抵抗 ( $R_{p,1}$ ,  $R_{n,1}$ ,  $R_{p,10}$ ,  $R_{n,10}$ ,  $R_{p,72}$ ,  $R_{n,72}$ ) を抽出した。これらの値を正極・負極活物質質量で規格化した結果を図2に示す。同図 (a) に  $q_p$ - $V_p$  曲線, (b) に  $q_n$ - $V_n$  曲線, (c) に  $q_p$ - $r_p$  曲線, (d) に  $q_n$ - $r_n$  曲線をそれぞれ示す。電池制御には幅広い放電時間の内部抵抗が必要であることを踏まえて, 3種類の異なる放電時間で内部抵抗を抽出した。

図2 正極・負極材料の固有特性

正極または負極とリチウム金属から成るハーフセルの間欠放電で得た正極・負極材料の固有データを示す。(a), (b) は正極・負極活物質単位質量当たりの開回路電位曲線, (c), (d) は正極・負極活物質単位質量当たりの内部抵抗曲線を示す。

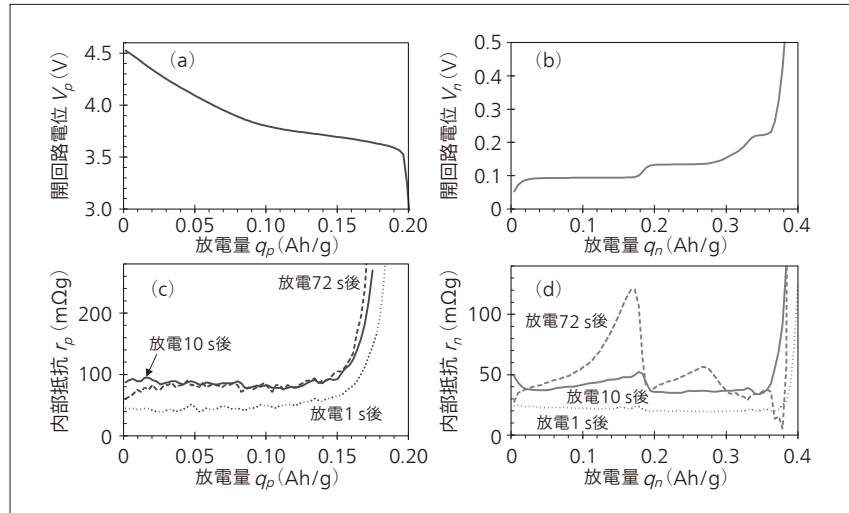
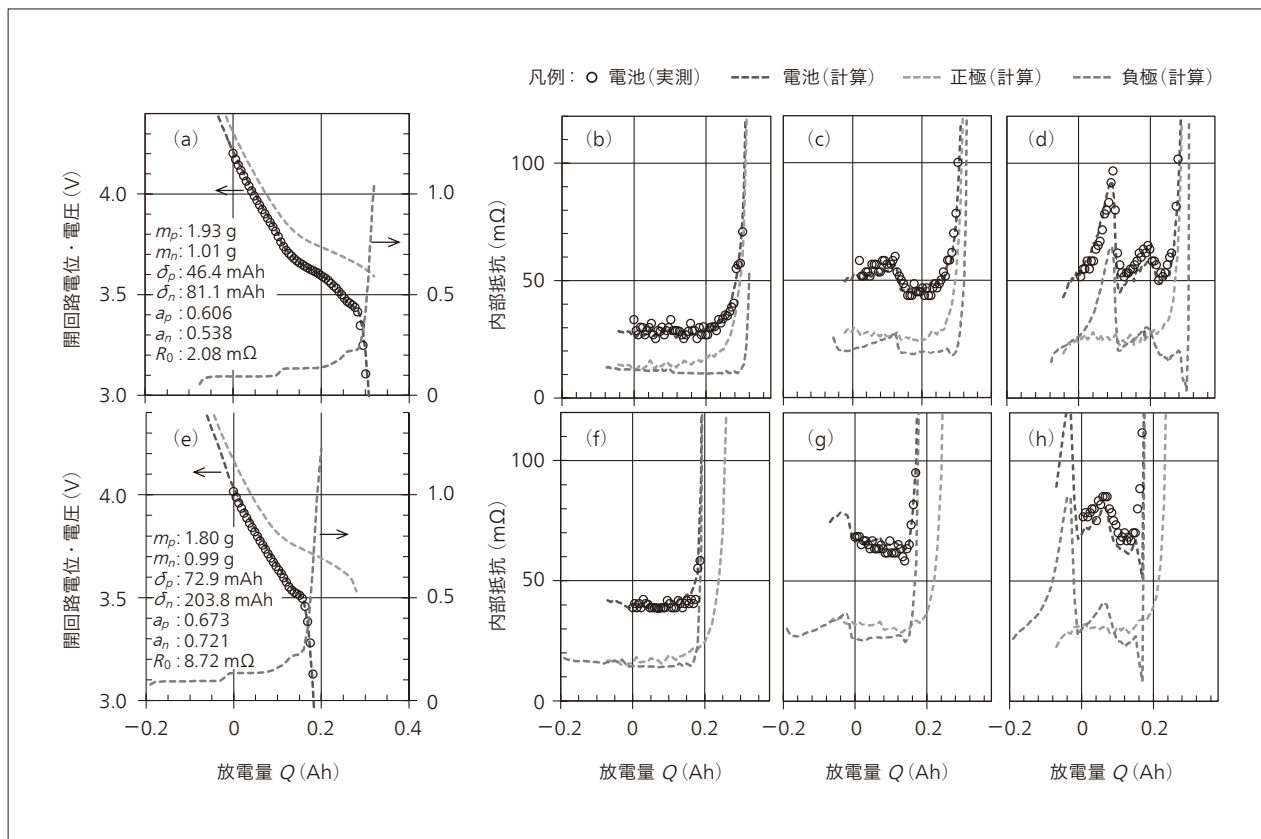


図3 初期状態と劣化後の電池のQ-V曲線とQ-R曲線の解析例

(a)~(d) は初期状態, (e)~(h) は50°C, 90%SOC (State of Charge) で1,020日保存した状態の電池の解析結果を示す。(a), (e) は開回路電圧, (b), (f) は放電1秒後の内部抵抗, (c), (g) は放電10秒後の内部抵抗, (d), (h) は放電72秒後の内部抵抗をそれぞれ示す。



### 3.2

#### 電池の寿命試験とQ-V曲線・Q-R曲線

電池の寿命試験とQ-V曲線・Q-R曲線の測定について記す。小型の円筒型電池を試作し, (1) 25°C, 3.65 V (50%SOC), および (2) 50°C, 4.06 V (90%SOC) の2条件で保存試験を実施した。ここでSOC (State of Charge) とは, 電池容量を100分割して満充電状態を100%, 全放電状態を0%とする充電状態である。保存試

験では、電池を所定電圧に充電した後、恒温槽内で保存し、30日ごとに25°CでQ-V曲線とQ-R曲線を測定した。測定の際には、電池を4.2 V (100%SOC) まで充電した後、1時間率の電流で72秒 (2%SOC相当) 放電した後に30分休止する操作を電圧が2.6 Vに到達するまで繰り返した。

抽出したQ-V曲線とQ-R曲線のフィッティングでは測定値と計算値の二乗誤差の和が最小になるように劣化パラメータを調整した。初期状態の電池と、50°C、4.06 Vで1,020日保存した電池のQ-V曲線とQ-R曲線の解析結果を図3に示す。

同図 (a)~(d) は初期状態、(e)~(h) は劣化後の状態を示す。(a)、(e)はQ-V曲線、(b)、(f)はQ-R<sub>1</sub>曲線、(c)、(g)はQ-R<sub>10</sub>曲線、(d)、(h)はQ-R<sub>72</sub>曲線を示す。劣化パラメータの値を図中に示した。

解析結果より、正極・負極の活物質利用量 $m_p$ 、 $m_n$ の変化は小さく電池容量減少の主要因ではないことが分かる。一方、正極・負極の範囲外容量 $\delta_p$ 、 $\delta_n$ の変化は大きくなった。放電開始時の電圧が低いことによる増加分を排除するために $(\delta_n - \delta_p)$ を比較すると、初期で34.7 mAh、劣化後で130.9 mAhであり、電池容量減少幅と同程度の変化であった。 $(\delta_n - \delta_p)$ は充電中に正極から放出されたLiの一部が副反応で失活して負極に吸蔵されず、正極と負極の充電量がずれることによって変化する。この副反応が容量減少の主要因であることが分かった。一方、内部抵抗の上昇は正極・負極の抵抗係数 $a_p$ 、 $a_n$ の上

昇、部材・電解液抵抗 $R_0$ の上昇、活物質利用量 $m_p$ 、 $m_n$ の減少が複合的に作用して発生していた。

## 4. 電池容量と内部抵抗の予測

### 4.1

#### 予測の手順

劣化診断結果を活用した劣化予測手法の手順を記す。まず、寿命試験で定期的に測定したQ-V曲線、Q-R曲線を解析し、保存480日以前の劣化パラメータを関数に回帰した。次に、この関数を1,020日まで外挿して得た劣化パラメータを式 (1)、(2)、(4)に代入して電池のQ-V曲線とQ-R曲線を構築した。最後に、Q-V曲線から電池の開回路電圧3.13~4.01 Vの範囲の電池容量を計算し、Q-R曲線から電池の開回路電圧が3.3 V、3.7 V、4.0 Vにおける内部抵抗を計算した。

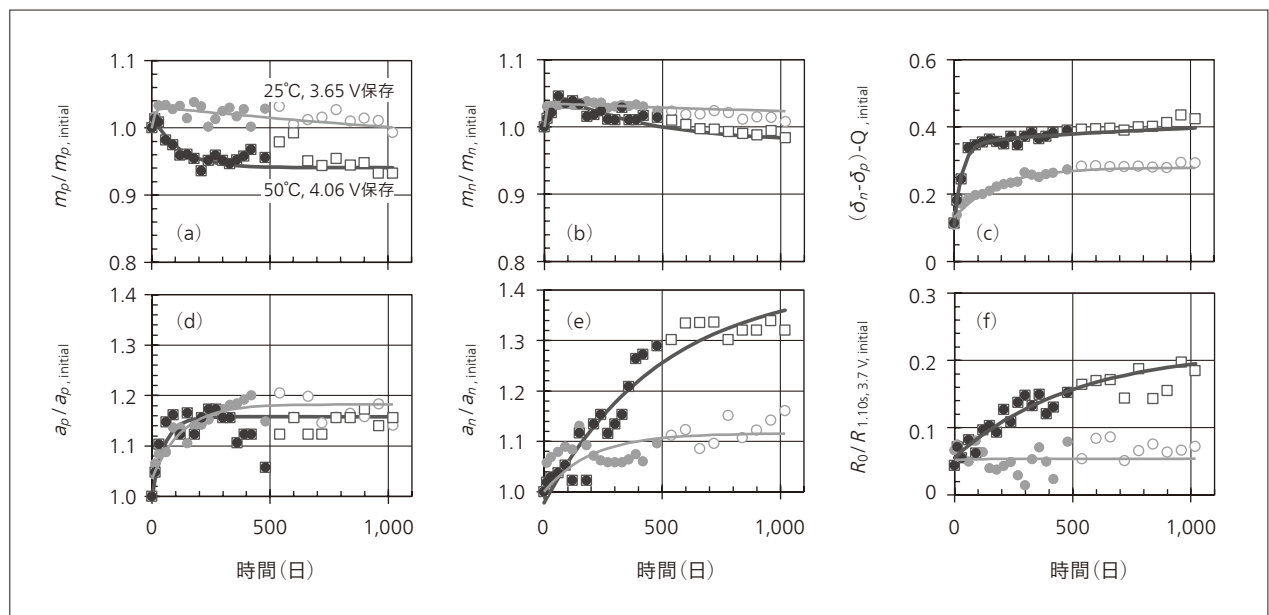
### 4.2

#### 予測結果

寿命試験データの解析で得られた劣化パラメータを図4に示す。(a)は正極活物質利用量 $m_p$ 、(b)は負極活物質利用量 $m_n$ 、(c)は正極・負極の範囲外容量の差 $(\delta_n - \delta_p)$ 、(d)は正極抵抗係数 $a_p$ 、(e)は負極抵抗係数 $a_n$ 、(f)は部材・液抵抗 $R_0$ である。また、(a)、(b)、(d)、(e)の縦軸は初期状態の値に対する比率、(c)の縦軸は初期状

図4 寿命試験データの解析で得られた劣化パラメータの推移

(a)は正極活物質利用量、(b)は負極活物質利用量、(c)は正極・負極の範囲外容量の差、(d)は正極抵抗係数、(e)は負極抵抗係数、(f)は部材・液抵抗をそれぞれ示す。縦軸は初期状態の解析値、容量、内部抵抗(放電10秒後、3.7 V)のいずれかに対する比率で示した。



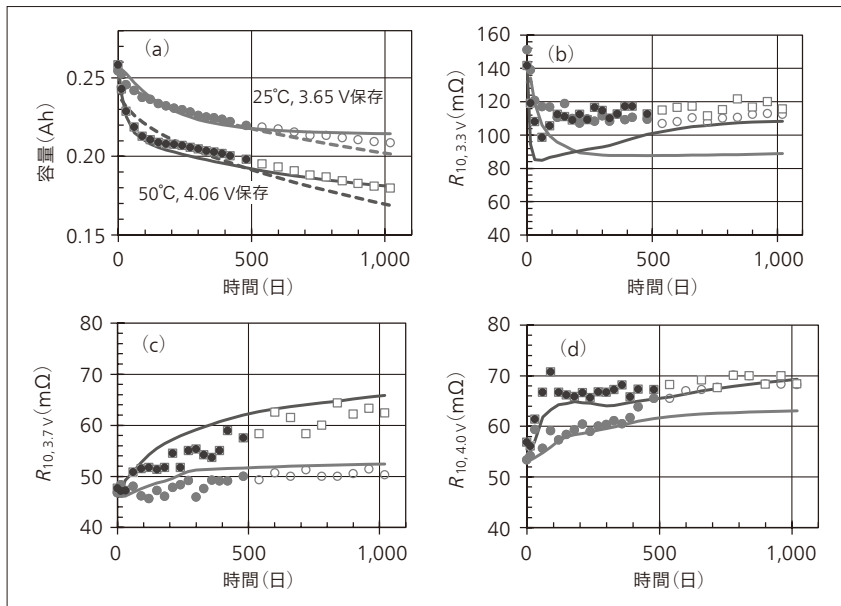


図5| 電池容量と内部抵抗の予測結果

(a) は電池容量, (b) は電池の開回路電圧が3.3 Vのときの放電10秒後の内部抵抗, (c) は電池の開回路電圧が3.7 Vのときの放電10秒後の内部抵抗, (d) は電池の開回路電圧が4.0 Vのときの放電10秒後の内部抵抗の予測結果をそれぞれ示す。

態の容量に対する比率, (f) の縦軸は初期状態の内部抵抗 (放電10秒後, 3.7 V) に対する比率である。図中の塗り潰しプロットは480日までの実測データの解析値, 白抜きプロットは480日以降の解析値, 実線は480日までの解析値から求めた回帰関数である。

電池容量と内部抵抗の予測結果を図5に示す。(a) は電池容量, (b) は電池の開回路電圧が3.3 Vのときの放電10秒後の内部抵抗 $R_{10}$ , (c) は電圧3.7 Vの $R_{10}$ , (d) は電圧4.0 Vの $R_{10}$ を示す。図中の塗り潰しプロットは保存480日以前の実測データの解析値, 白抜きプロットは480日以降の解析値, 実線は予測曲線である。破線は広く知られている時間の平方根に比例する関数による予測である。図5 (b)~(d) に示したように, 内部抵抗の経時変化の傾向は電圧によって異なるが, 予測曲線はそれぞれの挙動にほぼ追従してきた。ただし (b) に示すとおり, 電圧3.3 V周辺では電池の開回路電圧および内部抵抗が急激に変化するために予測誤差が大きくなった。

本手法によって各劣化パラメータの経時変化から電池特性の複雑な経時変化を予測できることが分かった。今後は, 予測精度のさらなる向上に向けた取り組みを進める。

## 5. おわりに

本稿では, LIBの容量減少・内部抵抗上昇の要因分離を可能にする非破壊診断手法と, 診断結果に基づく劣化予測手法について紹介した。

冒頭で触れたように, LIBの状態診断・劣化予測技術

は長期用途におけるLIBの最適運用や使用済みEV (Electric Vehicle) 用電池の残存価値判断の場面において必要であり, 今後その重要度がさらに高まると予想される。本技術により, LIBの長寿命化と二次利用の効率化を実現して環境負荷を低減できると考えている。

### 参考文献

- 1) K. Honkura et al.: Capacity-fading prediction of lithium-ion batteries based on discharge curves analysis, Journal of Power Sources, Vol. 196, Iss. 23, pp. 10141-10147 (2011.12)
- 2) 本蔵耕平: 放電曲線解析法に基づくリチウムイオン電池の容量減少・内部抵抗上昇の要因診断, 電気化学, 89巻, 2号, pp. 133~139 (2021.6)

### 執筆者紹介



**本蔵 耕平**

日立製作所 研究開発グループ  
脱炭素エネルギーイノベーションセンタ 環境システム研究部 所属  
現在, リチウムイオン電池の状態診断・寿命予測技術の開発に従事  
博士(工学)  
電気化学会会員



**山内 晋**

日立製作所 研究開発グループ  
脱炭素エネルギーイノベーションセンタ 環境システム研究部 所属  
現在, リチウムイオン電池の開発・電池活用ソリューション構築に従事  
電気化学会会員, 自動車技術会会員



**川治 純**

日立製作所 研究開発グループ  
脱炭素エネルギーイノベーションセンタ 環境システム研究部 所属  
現在, リチウムイオン電池の材料開発および状態診断・寿命予測技術の開発に従事  
博士(工学)  
電気化学会会員



**奥村 壮文**

日立製作所 研究開発グループ  
脱炭素エネルギーイノベーションセンタ 環境システム研究部 所属  
現在, 脱炭素エネルギーの技術開発・ソリューション構築に従事  
博士(工学)  
電気化学会会員, 日本固体イオニクス学会会員