

リチウム二次電池の充放電における電圧降下に関する考察

村山正樹^{*}，濱口 聰^{*}，富村哲也^{*}，丸林良嗣^{*}

Study on Voltage Drop during Charge-discharge Test of Li Ion Secondary Battery

Masaki MURAYAMA, Akira HAMAGUCHI, Tetsuya TOMIMURA
and Ryoji MARUBAYASHI

Li ion secondary battery (LIB) is expected energy rechargeable device because of its high energy density. To develop the LIB, it is important to measure and to evaluate the device appropriately. In this study, we focused voltage drop of commercial LIB during charge-discharge test. The voltage drop is caused by multiple factors. The separation technique of the sources was investigated. The technique is useful as a fast and simple method to evaluate LIB performance.

Key words: Lithium Ion Secondary Battery(LIB), Charge-discharge Test, Voltage Drop

1. リチウム二次電池にかかる期待

リチウム二次電池は、従来の二次電池に比べ重量あたりのエネルギー密度が大きいため、リチウムイオン電池の名称で、ノートパソコン、携帯電話やデジタルスチルカメラ等のモバイル機器に広く利用されている。

近年、プラグインハイブリッド車(PHEV)や電気自動車(EV)といった次世代自動車が急速に現実のものとなりつつある。このような移動体にも、エネルギー密度の大きいリチウム二次電池の搭載が望まれている。次世代自動車の普及過程において二次電池の市場が大きく拡大することは必至であり、需要拡大に対応すべく生産設備の増強が求められる。また、モバイル機器においても、電子ペーパーなどの新しいユビキタスデバイスの普及が始まっている。携帯電話の急激な普及に貢献したリチウム二次電池は、ここでも期待されている。例えば太陽電池で二次電池を充電しておき、使用時の足しにする製品等が出始めている。

更に、系統連系する場合の平滑化用にも、比較

* 電子・機械研究課

的容量の大きい二次電池が要求されている。低炭素社会に向けて太陽電池や風力発電などの新エネルギーの一層の普及が期待されているが、これら自然エネルギーによる発電は気象による変動が大きいため、二次電池でその変動を吸収する必要があるためである。

これらの状況を受け、平成 22 年 5 月 19 日に発表された NEDO ロードマップでは、蓄電池のタイプをその利用分野によって 7 つに分類し、それぞれに目標値を定めている¹⁾。

リチウム二次電池の優位性を表すのに、図 1 に概略を示す Ragone プロットが良く使われる(本間²⁾など)。これは横軸にエネルギー密度(容量)、縦軸に出力密度(パワー)をとったもので、リチウム二次電池はどちらの特性においても他の二次電池を上回っていることを示す。ただし、エネルギー密度を図 1 の重量密度ではなく、容積密度[Wh/L]でとった場合、現状のリチウム二次電池はニッケル水素(Ni-MH)電池と同等の性能しか示さない。すなわち、移動体・モバイル機器に向く軽い電池ではあるが、かさばるという点では従来の

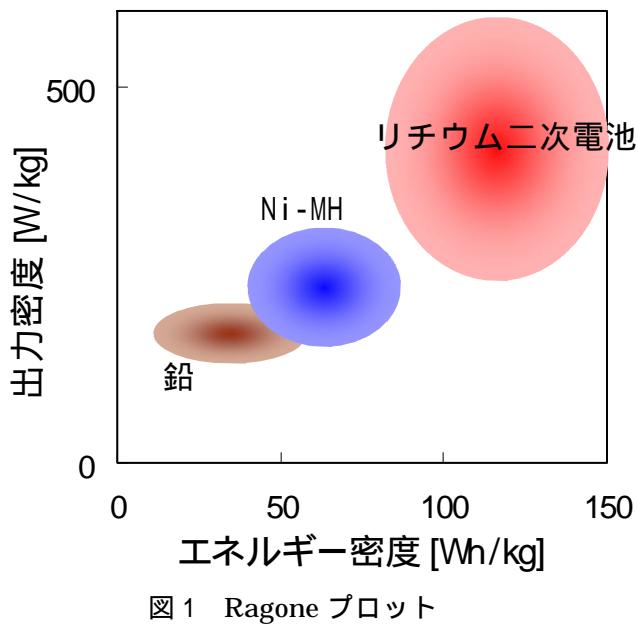


図 1 Ragone プロット

二次電池とまだ同等の性能である。

リチウム二次電池において、より高性能なものを開発していくためには、その性能を正確に評価することが重要である。特に電池容量を測定するためには、実際にある程度の時間をかけて充放電試験を行う必要がある。本報告では、リチウム二次電池の充放電試験時に見られる電圧降下から電池の特性を解析する方法について明らかにした。

2. 二次電池性能の評価方法 - 充放電試験

充放電試験では、一定の電流値で放電・休止・充電・休止を繰り返し、図 2 に概念を示す時間 - 電圧プロファイルから図 3 に示す充放電曲線を描くことで、電池の容量ほかの仕様を決定している。

この充放電試験の際、図 2 に示すように休止時に電圧が変化する。特に、充電後の休止において電圧が降下するという挙動が見られる。この電圧降下について考察を行った。

充放電試験には充放電試験装置を用い、市販のモバイル機器用リチウム二次電池（公称：3.7V, 700mAh）を試験した。上限電圧 4.0V まで一定の電流値で充電し、1 時間(3600sec)の休止後、3.0V まで充電時と同じ電流値で放電、再び 1 時間休止した。この充放電試験を、電流値（＝充放電レート）を変えて繰り返した。

一般に充電方法にはいくつかの種類がある。一定の電流値で充電 / 放電し、規定の電圧に達した

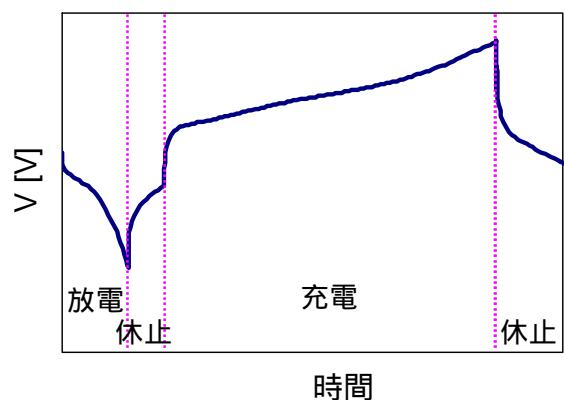


図 2 充放電試験における時間 - 電圧プロファイル (t-V 曲線) の概念

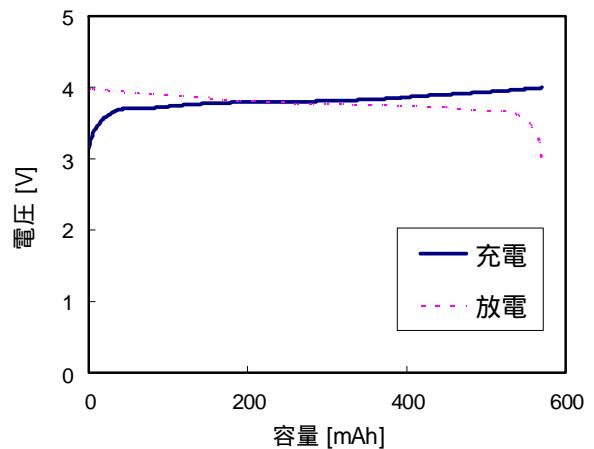


図 3 充放電曲線 (Q-V 特性)の例

ら充電 / 放電を停止する方法を、定電流(CC: Constant Current)充電 / 放電という。これに対し、実際にモバイル機器に使用されているリチウム二次電池では、容量を増やすため充電時に定電流定電圧(CCCV: Constant Current- Constant Voltage)充電を行うことが多い。CCCV 充電とは、最初に一定の電流値で充電し、規定の電圧に達した後は、その電圧を維持するために電流値を下げながら充電を続ける方法である。しかし、二次電池の基本的な性能を把握するためには CC 充電が用いられることが多い、本報告では CC 充電を採用することとした。

3. 電圧降下の複雑な原因

この電圧降下の原因として、まず考えられるのは、充放電時の電流と内部抵抗による IR ドロッ

プである。図 4 に示す、電池容量成分と直列内部抵抗からなる等価回路を仮定し、内部抵抗 R_s を持つ電池を電流 I で充電し、外部端子にて測定している電圧が規定値 V_{up} に達したとき充電を停止する場合を考える。このとき、実際の蓄電容量成分には、 $V_{up} - V_{loss}$ 分の電圧しかかっておらず、従って充電停止した瞬間に V_{loss} 分の電圧降下があることになる。特に、短時間で充電しようとして高レート（大電流）での充電を行うと、このロスが大きくなってしまうため、特に内部抵抗の大きい二次電池では注意が必要である。

しかし、電圧降下の要因は IR ドロップだけではないと考えられる。もし、電圧降下が IR ドロップのみで説明できるのであれば、電流を止めた瞬間に直ちに電圧降下するはずである。充電直後の t-V 曲線（図 5）をみると、確かに休止状態に入った直後に急激な電圧降下が起こっているが、その後も 30 分から 1 時間程度かけてゆっくり下降していく。

IR ドロップは電流値 I に比例する。実際に、 I を変化させたときの電圧降下をプロットしてみると、図 6a のように両者は正比例しているように見える。しかし、図 6a の各点から “ R_s ” を算出すると、 I が大きくなるに従い “ R_s ” は小さくなっている（図 6b）。

すなわち、図 6a の解像度では比例しているように見えるが、その比例係数である “ R_s ” は一定の値になっていない。ここであらためて図 6b をみると、仮に求めた “ R_s ” の値が電流値の増加に従って低下し、ある値に漸近するように見える。この

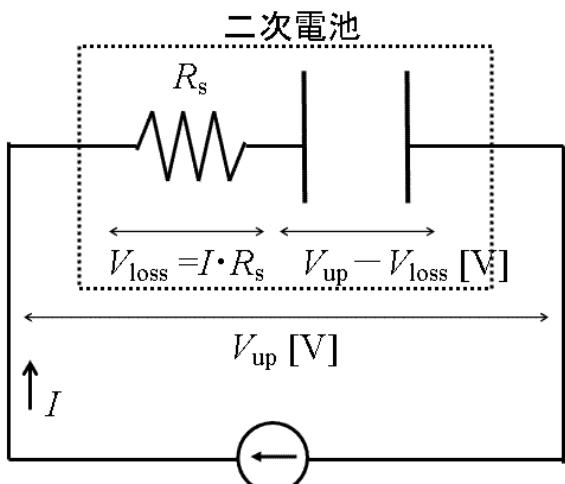


図 4 IR ドロップの概念図

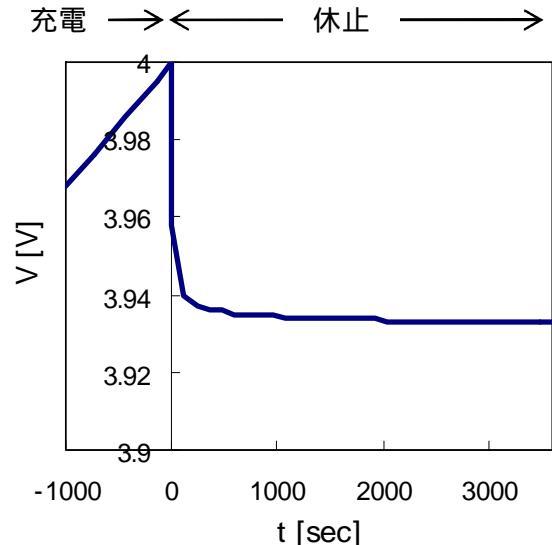


図 5 t-V 曲線、充電後のドロップ部分拡大

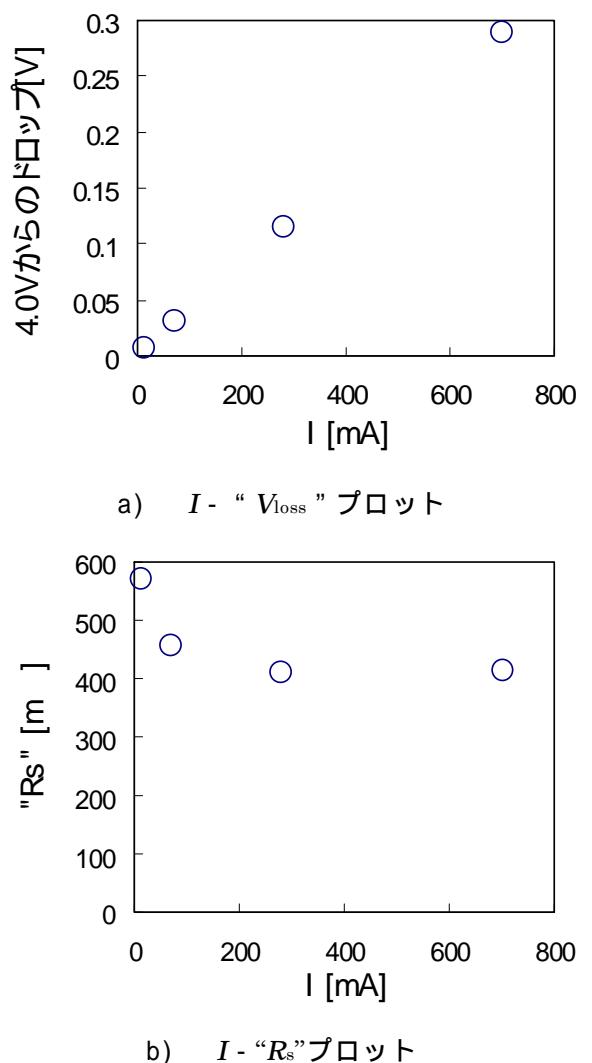


図 6 電流値を変えたときの、a)電圧降下 および b)そこから求めた内部抵抗の値

値が真の R_s ではないかと考え(図 7a), 別の測定手法により計測を試みた.

4 . 内部抵抗の直列成分の見積り

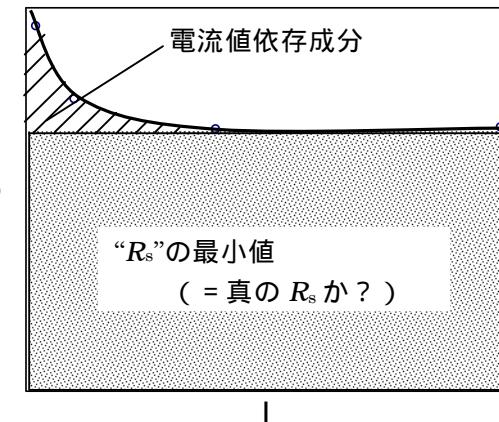
内部抵抗の直列成分は, 充放電試験とは別に測定することが可能である. ここでは JIS に規定されている組電池の直流内部抵抗測定方法³⁾に準拠して測定を行った. 具体的には, 充電した二次電池を, 5 時間率(公称容量を 5 時間で充電する電流値)に相当する 140mA で放電したときの 10 秒後の電圧と, その直後に放電電流を(1 時間率に相当する)700mA に上げ, 1 秒経過後の電圧を計測し, その電圧変化を電流値の変化で割ることにより, 直流内部抵抗を求めた.

このようにして求めた直流内部抵抗と, 図 7a における " R_s " の最小値(700mA で充電したときの値)を比較したものを図 8 に示す(同一のリチウム二次電池で内部抵抗を変えるために, 温度を変化させている). 電圧降下から求めた " R_s " の最小値は直流内部抵抗の値より大きいことから, " R_s " の最小値は直流内部抵抗(= 真の R_s)に起因する成分と, それ以外の成分の和になっていると考えられる. この考えに基づいた最終的な抵抗成分分離のモデルを図 7b に示す.(ここで, " R_s " の最小値と書いたが, もっとレートを上げれば " R_s " がより低下して, 最終的には直流内部抵抗に一致するのではないかとも思われるが, 上述のように " R_s " はここで示した "最小値" 辺りに漸近する様子を示すことから, 一致することはないと考える.)

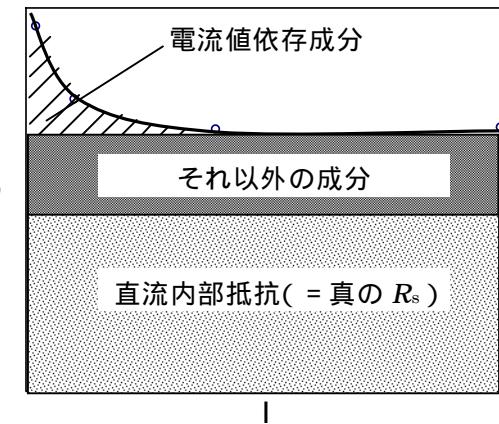
5 . 直流内部抵抗成分

矢田は, 電流休止法という直流による内部抵抗成分の分離方法を提唱している⁴⁾. これは, パルス電流を印加する従来の電流遮断法^{5,6)}に対し, 充放電試験中に電流を一時停止するだけという使いやすい方法である⁷⁾.

電流休止法では, 電流を停止した時の電圧降下(放電停止時は電圧上昇)に相当する内部抵抗を, オーム成分および平衡成分の和であるとしている. これに対し, Shau らは, 充放電中の 20sec のインターバルで測定した内部抵抗を IR ドロップと分極による成分とに分けて解析している⁸⁾(この, 充放電中にインターバルを設ける手法は電流休止法的ではあるが, Shau らは電流遮断法



a) $R_s + \text{電流値依存成分}$ モデル



b) $R_s + \text{それ以外の成分} + \text{電流値依存成分}$ モデル

図 7 $I - "R_s"$ プロットにおける抵抗成分分離の概念図

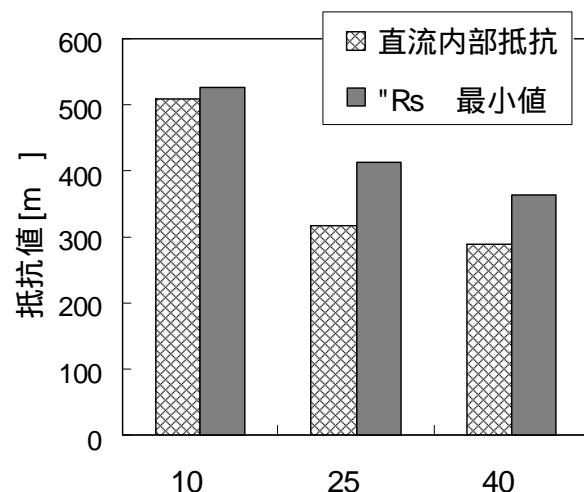


図 8 直流内部抵抗と " R_s " の最小値の比較

の名称を用いている). いずれも, 応答が速い成分をオーミックな抵抗成分による IR ドロップと位置づけており, 上述の直流試験内部抵抗がこれに当たると考えられる. しかし, 直流内部抵抗成分と(平衡 and/or 分極とされる)残りの成分を実際にどのように分けるかについては, 議論の余地が残されている. 電流休止法においては, 初期の 1 秒の電圧降下が内部抵抗のオーム成分, 60 秒までの降下のうち残りの成分が平衡成分に帰属しているが, 1 秒で分けるのは便宜的なものであり, 理論的根拠はないと述べている⁹⁾.

25 での充放電試験においてレートを変えたときの電圧降下の様子を, 用いた充放電試験装置における時間の最大分解能である 10msec ごとにプロットしたものを図 9 に示す. 図より, 充電終了直後の最初の 10msec の降下が大きく, 初期における降下量をほぼ決定づけていると言える. よって, 10msec 後の降下が IR ドロップに起因すると考え, その内部抵抗を算出すると図 10 のようになつた.

この抵抗はレートに依存せず, 300mΩ 前後の一定した値を示す. この値は, JIS 法に準拠した方法で求めた直流内部抵抗 303m との誤差の範囲で一致することから, 直流内部抵抗を表していると考えられる. 以上のことから, 電圧降下の最初の成分は直流内部抵抗に起因する IR ドロップによるものと決定できた.

残りの抵抗成分は, 上記の考察から更に複数の成分に分かれると考えられる(図 7b における電流値依存成分 + “それ以外の成分”)が, ここでは

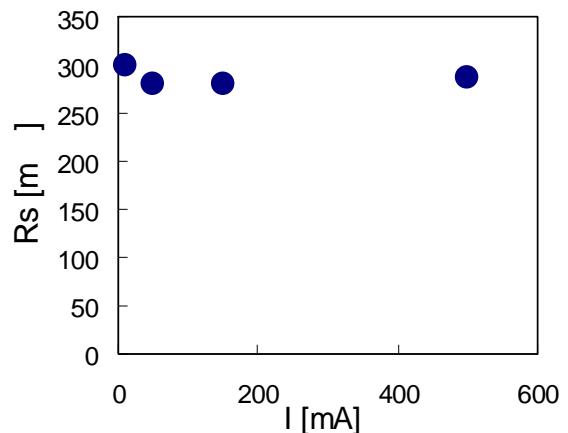


図 10 10msec 後の電圧降下から求めた内部抵抗

まとめて“緩和”成分と呼ぶことにする. 本研究での休止時間は 1 時間と長く取っていることから, このようなネーミングにしたが, そのうちの一部は電流値に依存することから, “平衡”電位と“分極”電位をあわせたようなものかもしれない.

6. “緩和”による電圧降下成分

次に, この“緩和”成分は本質的にはどのようなものであるか検討した. 図 11 に, 充電時と併せ, 放電時の電圧変化から同様に解析した抵抗成分について示す. ここでは放電直後の電圧上昇分について, 充電直後の場合と同じく 10msec 後の電圧変化分を直流内部抵抗による IR ドロップ, 残りを“緩和”に由来する成分とし, それぞれに相当する抵抗値を求めた.

図 11 より, 直流内部抵抗に相当する内部抵抗成分は, 上述のように電流値に依存しないだけでなく, 充電時でも放電時でもほぼ同じ値を示した. 充電の場合と放電の場合で再現性が取れたことからも, 10msec 後の電圧変化から算出する直流内部抵抗は, 電池内部の特性を良く反映していると言える. 一方, 残りの“緩和”した成分は, 電流値を小さくすると抵抗が増大する傾向にある. 放電直後の“緩和”成分は充電直後のそれよりも大きな値を示し, 150mA での放電直後には 1 (1000m)を超える, 50mA での放電時には 5 を超えた(プロット範囲外). この大きな電圧変化は, 下限電圧を 3V としていることにも関係していると思われる. すなわち, 放電曲線の放電末期(図 3 の右端部分)において大きく電圧が変化しているところを取っているため, その反動で大きな“緩

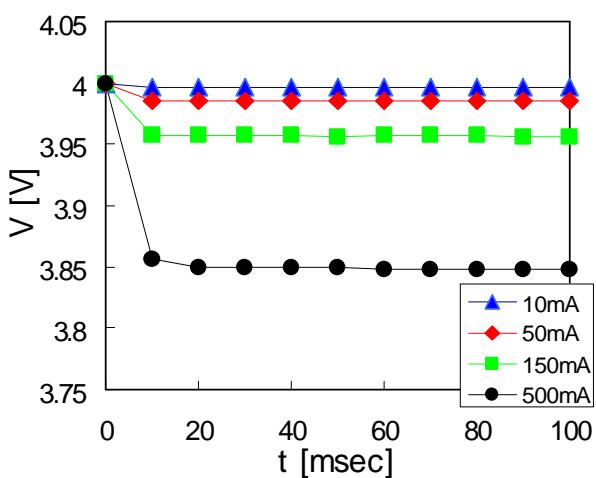


図 9 充電休止直後の電圧降下

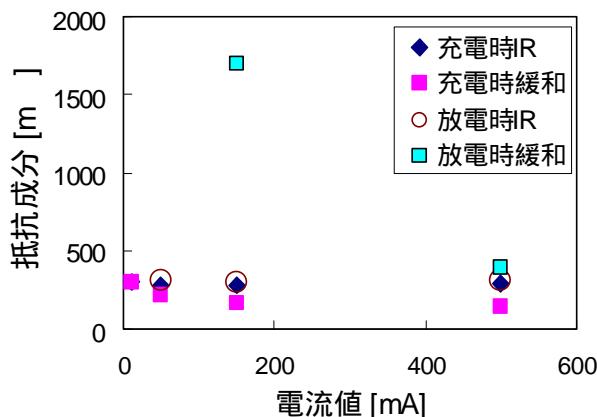


図 11 充電および放電直後の電圧変化から求めた抵抗成分

和”が起こり、そこから算出される抵抗も大きなものになった可能性がある。このように、電圧の変化は充放電試験条件で規定した電圧値に依存することから，“緩和”成分の解析はあくまで同一メカニズムの二次電池内での相対比較に用いるべきであり、充電時と放電時の“緩和”成分を同一に論じるのは困難であると言える。

7. 電池の劣化に伴う電圧降下成分の変化

実際に、同種のリチウム二次電池について、新品の段階(新品)、ある程度使用した段階(使用中)、および明らかに容量が低下するまで使い込んだ段階(劣化後)の3種類の電池を同条件で充放電試験したときの直流内部抵抗および“緩和”成分を解析した。ここで、直流内部抵抗はどの電池においても電流値に依存しなかった(図示せず)。このことからも、再現性よく直流内部抵抗が見積もれていることが検証できた。一方、“緩和”成分は電流値によって変化したため、150mAでの値を用いることにした。これは、JISで規定されている充電方法が5時間率の電流値を用いることから、本試験電池でもそれに近い値を用いたものである(図12)。

直流内部抵抗に関しては、二次電池の劣化に伴い増加することが予想されたが、実際には使用中が最も高い値を示し、劣化後では新品より高いものの使用中と比べると低い値であった(図12)。一方、“緩和”成分は劣化に伴い単調に増加した。特に、実用性がなくなった状態である劣化後の電

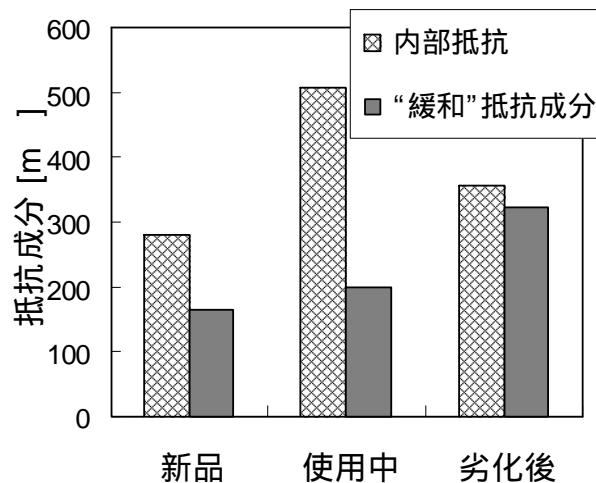


図 12 150mA 充電後の電圧降下による抵抗成分分離解析

池において他より明らかに高い値を示した。この原因としては現時点では明らかではなく、今後の検討課題ではあるが、このように“緩和”成分は劣化の指標となる可能性がある。以上のように、抵抗成分を分離することで同一電池の相対比較ができる可能性が示された。

8. 結言

充放電試験における休止時の電圧降下について、その原因を考察し、抵抗成分の分離を検討した。その結果、直流内部抵抗を見積もることができたとともに、その他の“緩和”成分と分離することが可能になった。この“緩和”成分は、二次電池の劣化の追跡等に利用できる可能性がある。

5章で“平衡”ではなく“緩和”としたが、平衡電位という考え方が重要であることもまた事実である。電池を充電する際、電池特性を無視したような高いレートを用いると、IRドロップによって大きな電圧降下をもたらす原因となり、平衡電位まで充電できない危険性がある。このような点からも、電池の内部抵抗と電圧降下の挙動を把握することは重要である。

本研究で用いた充放電試験における休止時の電圧降下の考察は、CC充電の結果のみから解析でき、電池に余分な負担をかけないで済む手法である。開発中のデリケートな電池に対しては、パルス的に電流を印加する従来の電流遮断法はもちろん、よりマイルドな電流休止法においてさえ、充

放電途中の休止が充放電試験に与える影響が無視できない可能性がある。また、直流内部抵抗測定における高レートでの放電も、電池を不可逆的に劣化させてしまう可能性がある。このようなとき、電池容量を決定するのに必須の試験である充放電試験のデータのみから、内部抵抗に関わる解析を行えるのは利点である。

ただし、100%充電状態(SOC)における電流休止法を行っているに過ぎないという見方もでき、安定な電池であるならばより複合的な解析を用いることが勧められる。その場合でも最初の充放電試験から内部抵抗成分を見積もり、より発展的な解析へつなげるスクリーニングには有効である。

謝辞

本研究の一部は、財団法人三重県産業支援センターを中心機関として産学官連携で取り組んでいた、文部科学省の都市エリア産学官連携促進事業（発展型）【三重・伊勢湾岸エリア】の一環として実施したものであり、関係各位に感謝します。

参考文献

- 1) NEDO 二次電池技術開発ロードマップ (Battery RM2010)
- 2) 本間格：“ナノテクノロジーから大容量・高出力型リチウム電池の実用化へ”。*Synthesiology*, 1(4), p247-258 (2008)
- 3) JIS C8711“ポータブル機器用リチウム二次電池”（2006）
- 4) 矢田静邦：“リチウムイオン電池・キャパシタの実践評価技術”。技術情報協会（2006）
- 5) W.J.Wruck et al. : "Current Interruption -Instrumentation and Applications". *J. Electrochem. Soc.*, 134(3), p539-546 (1987)
- 6) 岩瀬ら：“リチウムイオン二次電池の電圧・電流特性と放電特性解析”。H11年度電気学会電力・エネルギー部門大会論文集, p332-333 (1999)
- 7) Yata et al. : "Evaluation of Positive Electrode Resistance by "Current -Rest -Method" Using "Four -electrode Cell"". *Electrochemistry*, 78(5), p400-402 (2010)
- 8) S.P. Sheu et al. : "Influence of the LiCoO₂ particle size on the performance of lithium-ion batteries". *J. Power Sources*, 68, p533-535 (1997)
- 9) 矢田静邦：“続・リチウムイオン電池・キャパシタの実践評価技術”。技術情報協会 .p108 (2009)