

リチウムイオン電池加速劣化試験結果について

(株)四国総合研究所 産業応用技術部 多田 安伸

キーワード： リチウムイオン電池
加速劣化試験

SOC
放電容量
内部抵抗

Key Words : Lithium Ion Battery
Accelerated deterioration
test
SOC(State Of Charge)
Service capacity
Internal resistance

Result of the accelerated deterioration test of LIB

Shikoku Research Institute, Inc., Industry Application Technology Dept.

Yasunobu Tada

Abstract

Because batteries are very expensive, it is necessary for the life extension to limit the operational range.

We tested the effect of the limited SOC range, the effect of the frequent change of current value and large charge and discharge current. The limited SOC range was effective in the life extension, the frequent change of current value and large current value wasn't effective.

The service capacity of battery gradually reduced, the internal resistance gradually increased especially at a low temperature.

The more the SOC range was limited, the more the life of battery was extended, but the more expensive the cost of battery was. The best SOC range existed, but we couldn't find it.

1. はじめに

再生可能エネルギー発電の増加に伴い、電力需給調整用の蓄電池の必要性が増している。蓄電池は運用性に優れるが非常に高価であり、寿命がそれほど長くない使い方によっては寿命が短くなると言われている。

そこで、運用に悪影響を及ぼさない範囲で極力寿命を長くする運用を行うことが望まれる。蓄電池の実運用において、寿命に影響を与える項目として下記が考えられる。

- ・蓄電池周囲温度
- ・蓄電池充電深度（運用SOC範囲）
- ・充放電電流の大きさ・変動

このうち、蓄電池周囲温度に関しては電力中央研究所における試験^{1) 2)}で、40℃以上で寿命が短くなることが指摘されている。充電深度、充放電電流の大きさ・変動に関しては同試験では明確でないため、四国総合研究所で試験を行うこととした。

2. 試験方法

2.1 試験ケース

試験には電力中央研究所と同じリチウムイオン電池単セル（20Ah）を使用した。なお、この蓄電池のメーカ推奨SOC範囲は15%～85%である。

一般的に蓄電池寿命に影響の少ないとされる充電深度（SOC範囲20%～80%）で充放電するケースを基準ケースとして、下記の3ケースで、充放電を繰り返すことで実施した。

- ・ケース1
充電深度を大きくしたケース
SOC範囲0%～100%
充放電電流は変えない（1C）
- ・ケース2
充電深度は変えず充放電電流を大きくかつ変動させたケース
SOC範囲20%～80%
充放電流を基準ケースの2倍の方形波とする
充放電電流値2C
デューティー50%（平均電流値は1Cと同じ）
- ・ケース3
基準ケース
SOC範囲20%～80%
充放電電流値1C

それぞれのケースの充放電電流の大きさ、SOCの変化を図-1～3に示す。

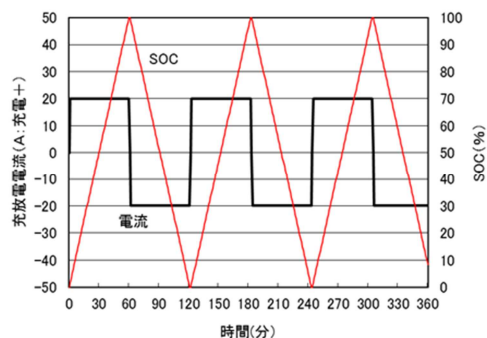


図-1 ケース1（充放電深度大）
充放電パターン

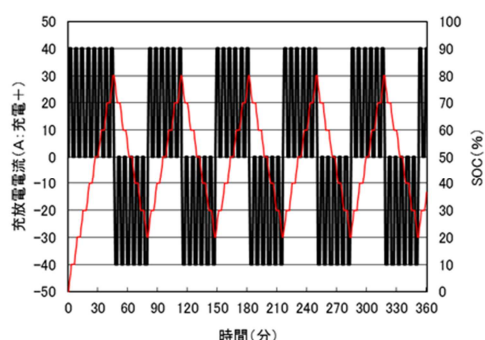


図-2 ケース2（電流・電流変動大）
充放電パターン

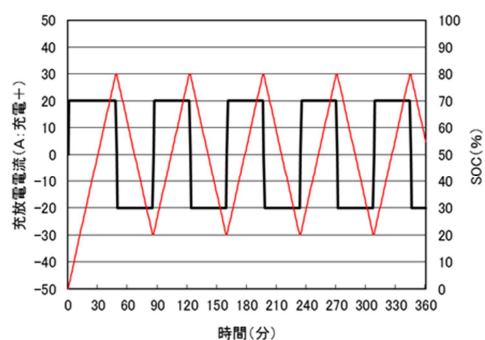


図-3 ケース3（基準）
充放電パターン

2.2 SOC規定方法

SOC範囲の規定方法としては、SOCを充放電電圧（OCVは測定に時間がかかるため利用できない）で制限する方法と、電流積算値で制限する方法がある。運用上簡単なのは充放電電圧で制限する方法なので、これを採用する。1C充放電におけるSOCと電池電圧の関係を図-4に、各SOC時の充放電電圧を表-1に示す。これより、充電の制限SOC80%は充電電圧2.45V、放電の制限SOC20%は放電電圧2.

1.1Vに相当する。電圧制限では充電を定電流定電圧（CCCV）とするとSOCを規定できない（余分に充電される）ため、定電流（CC）充放電とする。

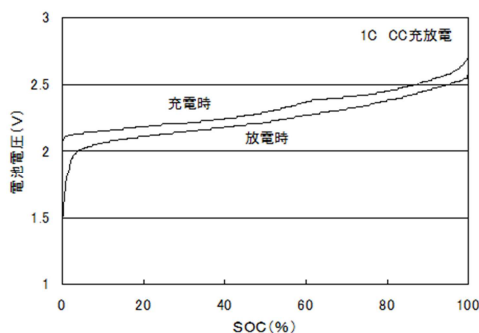


図-4 SOCと電池電圧の関係

表-1 各SOC時の充放電電圧

SOC	充電時	放電時
0%	2.05	1.5
10%	2.15	2.06
20%	2.18	2.11
80%	2.45	2.38
90%	2.53	2.46
100%	2.7	2.58

2.3 測定内容

新品時および充放電を3000時間繰り返した後、放電容量および内部抵抗値の測定を行った。測定温度は、新品時および12000時間後は-5℃、10℃、25℃、40℃の4点、3000時間後、6000時間後、9000時間後は-5℃、25℃の2点とした。

放電容量測定は定電流充放電とし、0.2C電流で充電し規定電圧（表-1）に達すれば充電停止、0.2C電流で放電し、規定電圧に達すれば放電停止とした。

内部抵抗測定はJIS法とし、0.2C放電時の電圧・電流と1C放電開始10秒後の電圧・電流値の差異から求めた。

蓄電池充放電装置は、自社で設計・製作した装置³⁾を使用した。

3. 試験結果

3.1 電池放電容量・内部抵抗値の変化

先の充放電パターンで充放電を繰り返し、3000時間毎に-5℃、25℃で放電容量、内部抵抗値を測定した結果を図-5～8に示す。いずれも新品時を100%とした相対値で示す。内部抵抗値は放電容量の減少の影響を避けるため、単位容量あたりのコンダク

タンス値で評価した。グラフではコンダクタンス値は減少しているが、抵抗値が増加したと表現する。

充電深度が深いケース1の容量減、抵抗増が目立つ。ケース2およびケース3の放電容量、内部抵抗値はほとんど一致している。これらから、充電深度が経年劣化に大きく影響し、電流の大きさや変動は影響を与えないと考えられる。なお、ケース2の充放電電流実効値は1.41倍（平均値は同じ）であり、その分温度上昇が2℃ほど大きかったが、その影響は見られない。

また、-5℃での値と25℃での値を比較すると、いずれのケースでも-5℃での劣化が大きくなっており、特に-5℃での内部抵抗値は大幅に増加している。また、ケース2、ケース3では25℃の放電容量はほとんど減少していない。これらから、経年により低温時の容量減、内部抵抗増加が進み、特に内部抵抗増加が著しいこと、高温時の放電容量の減少は少ないと考えられる。大型蓄電池の実運用では、電池の高温時の劣化を防ぐため、高温時の冷房運転が行われているが、電池の経年が進んだ状態では、低温時の暖房運転も必要であると考えられる。大型蓄電池の運用では空調機の消費電力の多さが問題になっていることから、暖房用熱源にインバータ排熱の利用などを検討する必要がある。

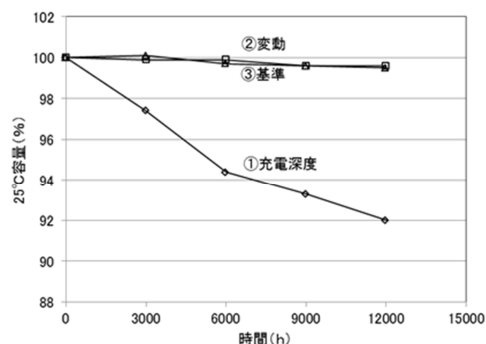


図-5 25℃放電容量の変化

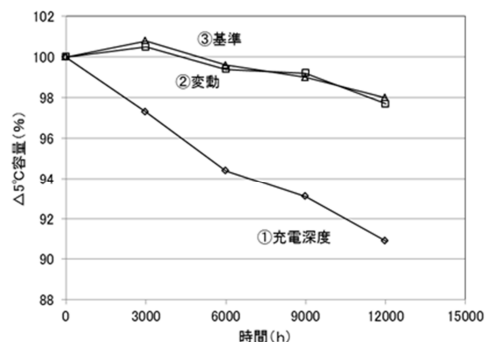


図-6 -5℃放電容量の変化

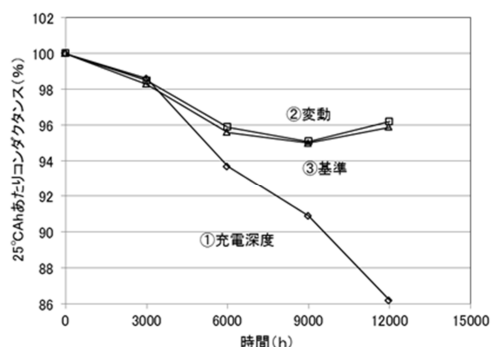


図-7 25°C単位容量あたり
コンダクタンス値の変化

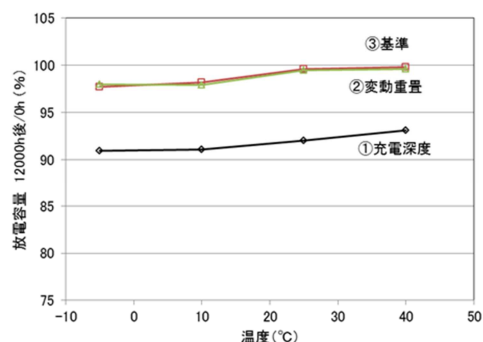


図-9 12000時間後の放電
容量への温度の影響

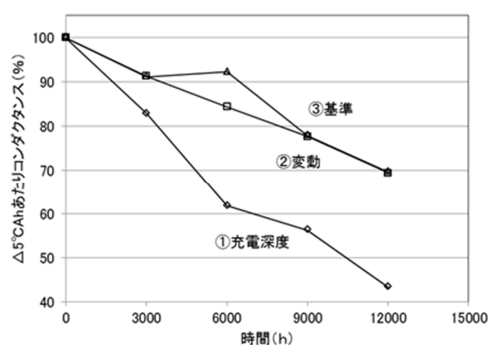


図-8 -5°C単位容量あたり
コンダクタンス値の変化

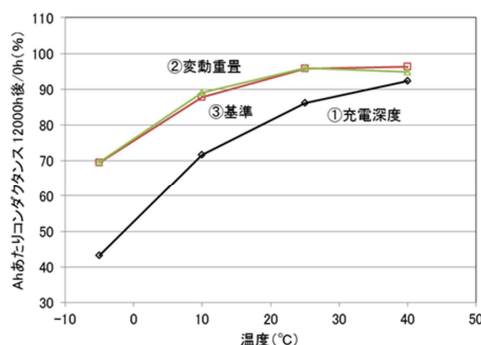


図-10 12000時間後の内部
抵抗への温度の影響

3.2 12000時間後の温度の影響

12000時間後の-5°C、10°C、25°C、40°Cでの放電容量、内部抵抗値測定結果を図-9～10に示す。いずれのケースでも放電容量は温度の影響は比較的なだらかであるが、内部抵抗は温度の低下に伴い急激に増加している（グラフはコンダクタンスのため急激に減少している）。特に充電深度が大きいケースで著しい。

内部抵抗の増加は、大電流充放電時の電圧降下が大きくなり、損失の増加や充放電可能なSOC範囲が制限される。経年電池では、25°C以下の温度領域で内部抵抗の増加による充放電電流の制約が発生する可能性が高く、大電流充放電に対して運用制限が必要と考えられる。

4. 最適な充電深度

充電深度を浅く（運用SOC範囲を狭く）すると電池寿命は延びるが、一方で有効利用できる蓄電池容量は少なくなり、蓄電池コストは充電深度に反比例して高価になる。一方で充電深度を深く（運用SOC範囲を広く）すると電池寿命は短くなるが、一方で有効利用できる蓄電池容量は多くなり、蓄電池コストは安価になる。すなわち、経済的に最適な充電深度が存在することになる。最適な充電深度を求めるためには多くのケースでの実験が必要であり、今回の実験では求めることはできなかった。

5. 今後の取組み

充電深度が寿命に大きく影響することが判明したため、ケース2の電流・電流変動が大きいケースは12000時間で終了とし、充電深度がケース1とケース3の間であるSOC範囲10%～90%の実験を開始した。充放電パターンを図-11に示す。

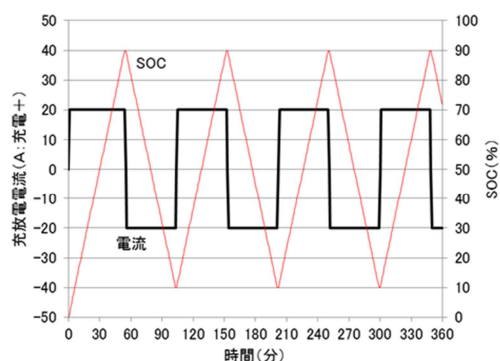


図-1 1 ケース4 (充放電深度中)
充放電パターン

[参考文献]

- 1) 電力中央研究所報告
「定置用リチウムイオン電池の寿命評価方法の開発
(1)」Q14009 2015年
- 2) 電力中央研究所報告
「定置用リチウムイオン電池の寿命評価方法の開発
(2)」Q15013 2016年
- 3) 四国電力研究期報 N0100
「リチウムイオン電池特性試験結果について」
2013年

6. まとめ

1種類の電池で、試料数が1で実験ケースも少ないため、断定的なことは言えないが、今回の実験結果のまとめは下記のとおりである。

- ・蓄電池の実運用において、蓄電池充電深度（運用SOC範囲）が寿命に大きな影響を与える。充放電電流の大きさ・変動は影響を与えない。
- ・経年化したリチウムイオン電池では、低温時の特性劣化が著しく、特に内部抵抗の増加が著しい。一方で、高温時の特性劣化は比較的少ない。
- ・高温時の寿命消費を防止するために冷房が必要であるが、あわせて経年化した蓄電池では、低温時の特性劣化を補償するための暖房が必要と考えられる。
- ・充電深度を浅くすると寿命は長くなるが蓄電池コストは高価になるため、経済的に最適な充電深度が存在する。

7. むすび

蓄電池は高価なため、極力寿命消費を減らして長期間使用する必要がある。鉛蓄電池において温度や充電深度が電池寿命に大きく影響することはすでに広く知られているが、リチウムイオン電池においても同様の傾向があることが明らかになった。今後の蓄電池の経済運用の一助になれば幸いである。

[謝辞]

本研究は、四国電力株式会社経営企画部より委託を受け実施したもので、ご協力いただいた関係各位に深く感謝いたします。

