

リチウムイオン電池の劣化とその対策

静岡県立清水東高等学校

自然科学部化学班 2年 久保田晃樹 桑原晴人 柴田悠希

1 動機

リチウムイオン電池は、現代社会において電子機器に欠かせない、需要の高い二次電池であり、需要の高まりにつれて価格の高騰も考えられる。消費者の立場からは、コストの低下が望まれるが、それには電池の材料、電池そのものの低コスト化や、電池の高性能化、電池の長寿命化が効果的である。そこで、私たちはリチウムイオン電池の劣化抑制による長寿命化を目的とし、電池の劣化要因に関する研究を行った。

2 実験 1 基本測定

- (1) 目的 実験 2・実験 3・実験 4 で比較を行うため、実験に使用する電池の特性を調べる。
- (2) 方法 本研究では充放電測定を行い、充放電曲線（次頁の図 3 のようなグラフで充電中の電圧の変化と容量と放電中の電圧の変化と容量を確認できるグラフ）を得ることで、電池の劣化を確認した。また、本研究は静岡大学で御協力いただいている工学部富田研究室にて研究を行った。

ア 実験で使用した電池(写真 1)

スイッチサイエンス製（日本ガイシの超小型薄型二次電池搭載）

正極： LiMn_2O_4 負極：金属 Li 電解液：1 M LiPF_6 （有機電解液）

理論容量：27mAh ※実験 2・実験 3 においても同様の電池を使用した

イ 測定方法

CC 測定で測定を行った。

※CC(Constant Current)測定：一定の電流値で充電、放電を繰り返す測定

ウ 実験の条件

- (ア) 未使用の電池を 3 つ用意し、C レートをそれぞれ 0.2C、0.5C、1C で充放電を行った。

- (イ) 室温で 100 サイクル測定した。なお、0.5C、1C では、3 つの電池の条件を揃えて比較するため、最後に 0.2C で 2 サイクルずつ測定を行った。

※C レート（単位は C または 1/h）：充電、放電の速さ

1C では充放電をそれぞれ 1 時間、2C では充放電をそれぞれ 30 分、0.5C では充放電をそれぞれ 2 時間で行うことを指す。

※サイクル 充電、放電を 1 回ずつ行うことを指す。

(3) 結果

- ア 1 より C レートが高くなるにつれて 1 サイクル後の時点で容量（縦軸）が小さくなっている。

- イ 図 1 より 1C の電池では急激な容量（縦軸）の低下が起こった。



写真 1 実験で使用した電池

- ウ 図2と図3の比較から、最後の2サイクルの測定において、0.5Cの場合、充電曲線、および放電曲線ともに容量（横軸）が約26mAhであったのに対して、1Cの場合、充電曲線、放電曲線ともに容量（横軸）が約20mAhにまで低下していることが分かった。
- また、図1から0.2Cについての最後の2サイクルの測定を読み取ることができるが、これについては、0.5Cとほぼ同じ約26mAhであることが分かった。このため、1Cの電池では最も劣化が起こっていたと判断できる。

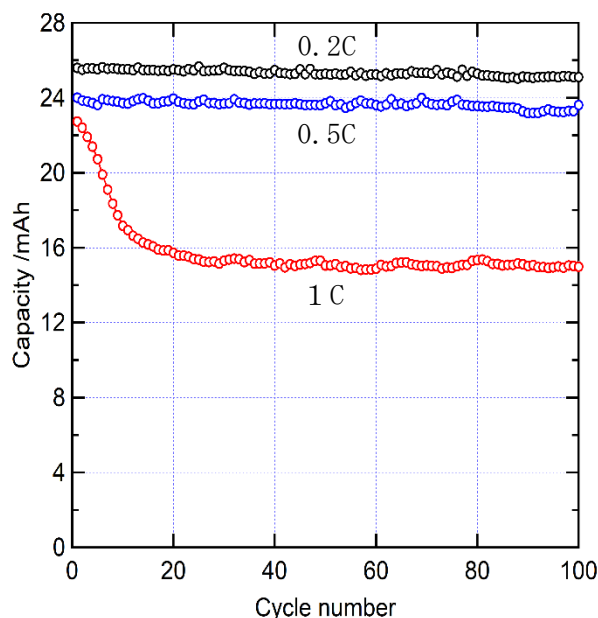


図1 (100 サイクルの中での容量変化)

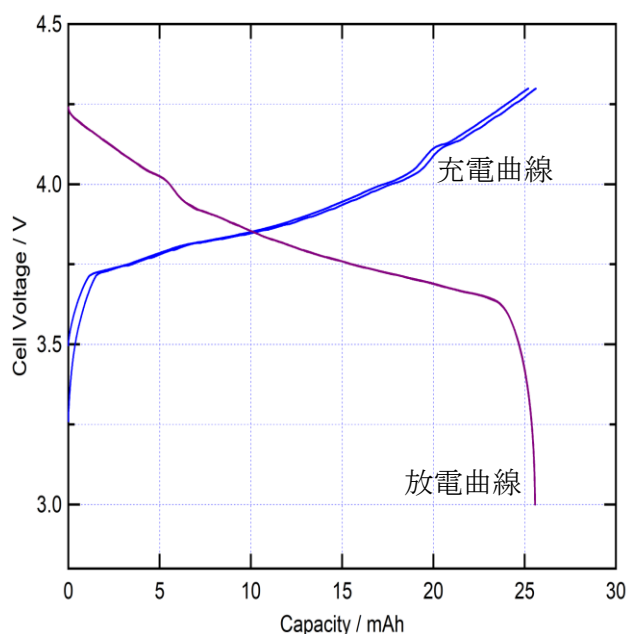


図2 (0.5Cの電池の最後の2サイクル)

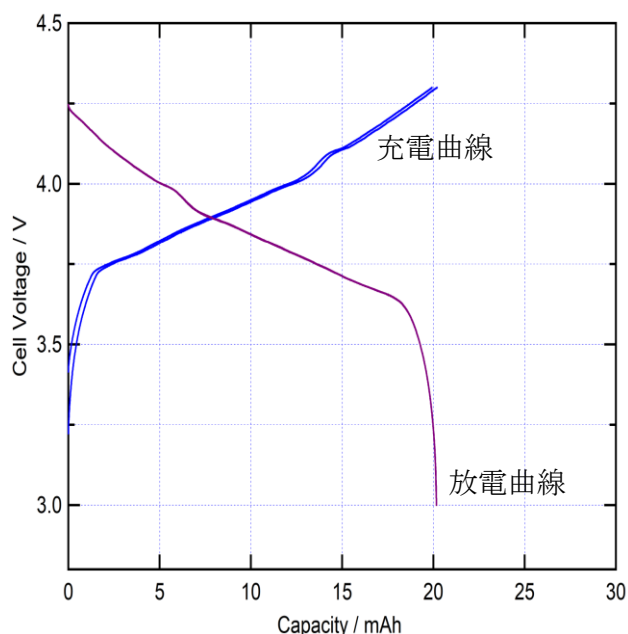


図3 (1Cの電池の最後の2サイクル)

(4) 考察

- ア 図1の電池では、3つのCレートの中で、0.2Cが最も容量の低下がみられなかったことから、充電、放電をゆっくり行う程、電池の劣化を防ぐことができると考えられる。
- イ 0.2C、0.5Cでは、容量がほとんど変化しなかったのに対して、1Cでは、容量の大幅な低下がみられたことから、あるCレートを越えたところから急激な容量の減少が起こる可能性が示唆される。

3 実験2 高温での充放電の実験

(1) 目的 温度変化によって劣化が大きくなるか確かめる

(2) 方法 ア 測定方法

実験1と同様にCC測定で測定を行った。

イ 実験の条件

(ア) 未使用の電池を2つ用意し、C レートをそれぞれ 0.2C、1C で充放電を行った。

(イ) 60℃で30サイクル測定した。なお、実験1と同様に、条件を揃えて比較するため、(ア)の前と後にそれぞれ室温で0.2Cで2サイクルずつ測定を行った。

(3) 仮説

ア 温度が上昇したことによって、充放電回数が少ない時は、化学反応が促進されるため、実験1よりも各Cレートにおいて容量が大きくなると予想される。

イ 温度が上昇したことによって、充放電回数が多い時は、反対に電池が早期に消耗し、実験1よりも劣化が進むと予想される。

(4) 結果

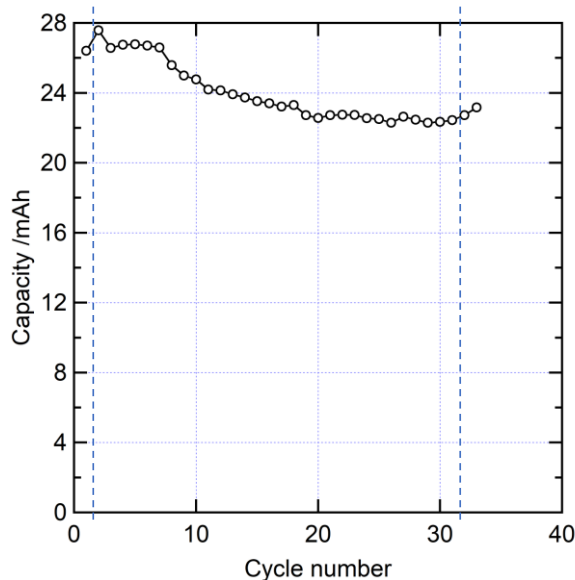


図4 (60℃中での0.2Cの電池の容量変化)

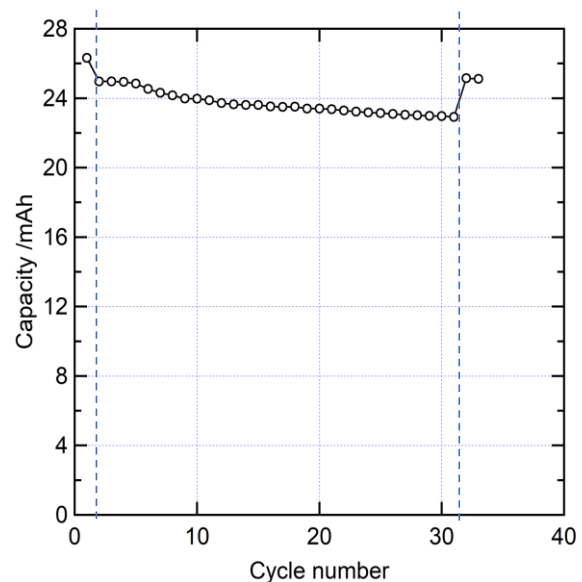


図5 (60℃中での1Cの電池の容量変化)

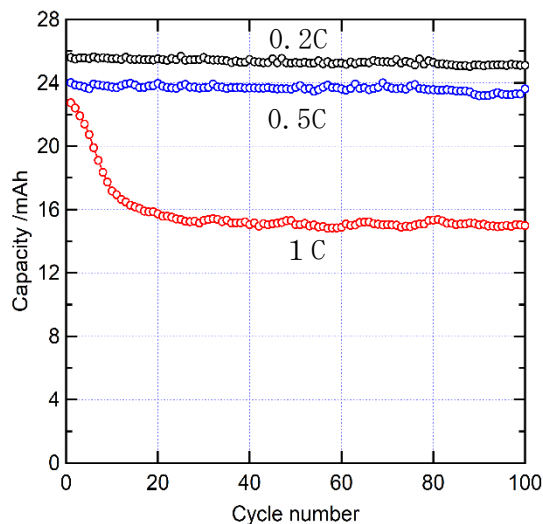


図1 (100サイクルの中での容量変化) (再掲)

- ア 図4と図5から、最後の2サイクルにおいて0.2Cの電池の容量は約23mAhなのに対して、1Cの電池では約25mAhであることから、0.2Cの電池の方が大きく劣化したことが分かった。
- イ 図4から、0.2Cの電池では2サイクル目の容量が理論容量の27mAhを超えていることから過充電が起こっていると分かった。
- ウ 図5から、1Cの電池では2サイクル目の容量が理論容量の27mAhに達していないことから過充電が起こっていないと分かった。
- エ 図5と図1から、1Cの電池では温度が上昇したことによって容量が大きくなり、また劣化が抑えられていることが分かった。

(5) 考察

- ア 温度上昇によって、化学反応が促進されたことで容量が大きくなったと考えられる。
- イ 0.2Cの電池では理論容量を超え、過充電が起きたことによって、劣化がより進んだと考えられる。
- ウ 1Cの電池においては、温度が上昇しても過充電が起きなかったため、0.2Cの場合と異なり、劣化が抑えられたと考えられる。

4 実験3 Cレートを充電時と放電時で変える実験

- (1) 目的 充電と放電のどちらがより劣化に影響を与えているか調べる。

(2) 方法 ア 実験の条件

- (ア) 未使用の電池を2つ用意し、それぞれ充電を1C、放電を0.2Cの電池と充電0.2C、放電1Cとして測定を行った。
- (イ) 室温で50サイクル行った。実験1・2と同様に条件を揃えて比較を行うため(ア)の前と後にそれぞれ0.2Cで3サイクルずつ測定を行った。

(3) 仮説

どちらの電池も図1の1Cの電池と比べると、充放電いずれか片方のCレートが小さいため、劣化が抑えられると予想される。

(4) 結果

- ア 図6と図7から、最後の3サイクルの容量が、充電1C放電0.2Cの電池では、容量が約21mAhに対して、充電0.2C放電1Cの電池では約26mAhであることから、充電1C放電0.2Cの電池の方がより劣化が進んだことが分かった。
- イ 充電0.2C放電1Cの電池では、容量の低下が小さく、劣化が抑えられていることが分かった。
- ウ 充電1C放電0.2Cの電池は、図1の1Cの場合と同様に、急激な容量の低下が起こった。

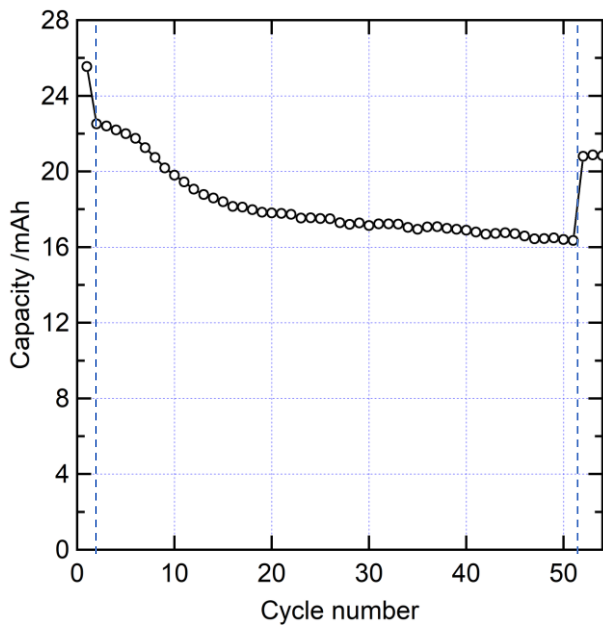


図6 (充電1C 放電0.2Cの電池の容量変化)

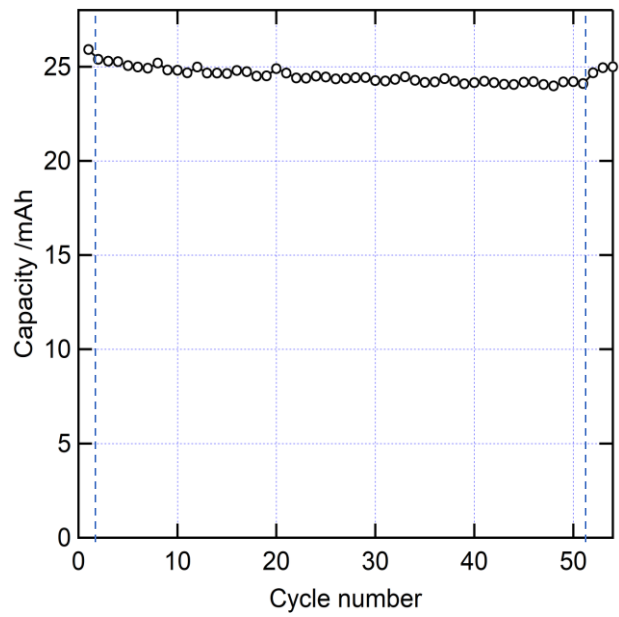


図7 (充電0.2C 放電1Cの電池の容量変化)

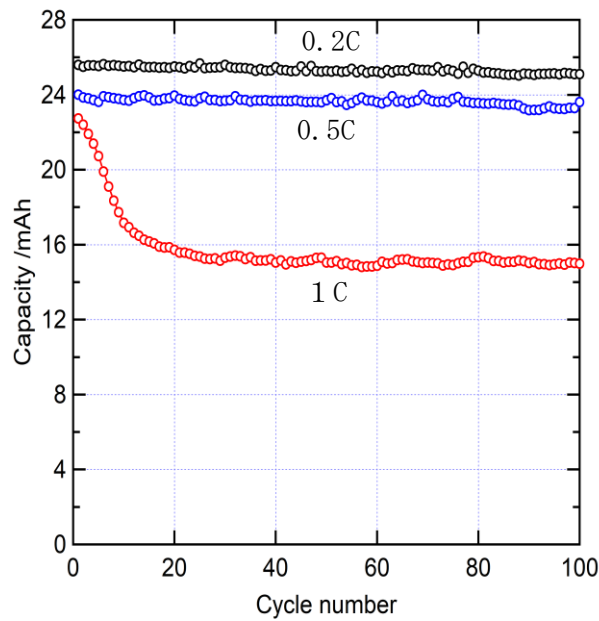


図1 (100 サイクルの中での容量変化) (再掲)

(5) 考察

- ア 図1と図6から、充電1C 放電0.2Cの場合と充放電1Cの場合の電池の容量低下の様子が類似していたことから、放電のCレートよりも充電のCレートの方が、電池の劣化に影響を与えていたと考えられる。
- イ 図1と図7から、充電0.2C 放電1Cの場合は、充放電0.2Cのように、容量低下が抑えられていたことから、放電のCレートは、電池の劣化に寄与していないと考えられる。

5 実験4 過充電に関する実験

(1) 目的 過充電はどのように起こり、電池にどのような影響を与えているか調べる。

(2) 方法 ア 実験の条件

(ア) CCCV (Constant Current-Constant Voltage) 測定を行い、理論容量近くまで充電を行った。

※CC (Constant Current) 測定：一定の電流値で充電、放電を繰り返す測定

CV (Constant Voltage) 測定：電圧を一定にするため、電流値を徐々に減衰させていき、理論容量近くまで充電する測定

(イ) (ア)の測定を10サイクル行い、その後0.2Cで3サイクル行うという行程を2周行った。

(3) 仮説

電池が過充電によって劣化は促進されると予想される。

(4) 結果

図8から、容量の最大値は約26mAhであり、理論容量を超えておらず、また、容量の低下もみられていないことから、今回の方法では、過充電を起こすことができなかったと判断した。

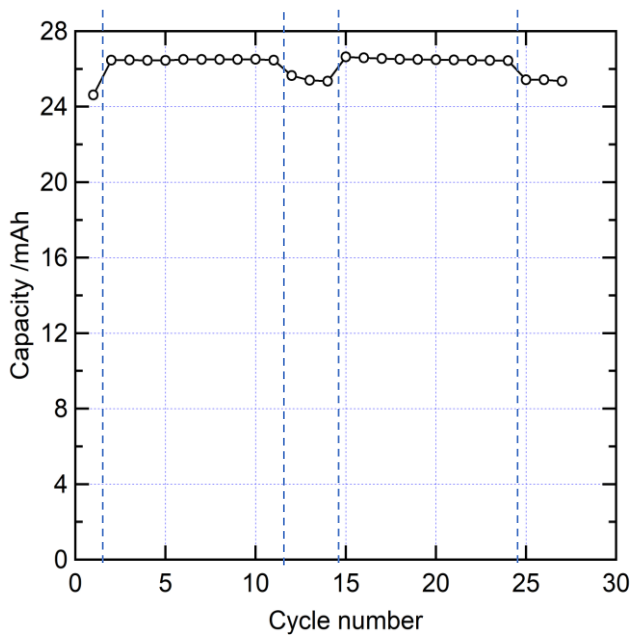


図8 (CCCV 測定を行った電池の容量変化)

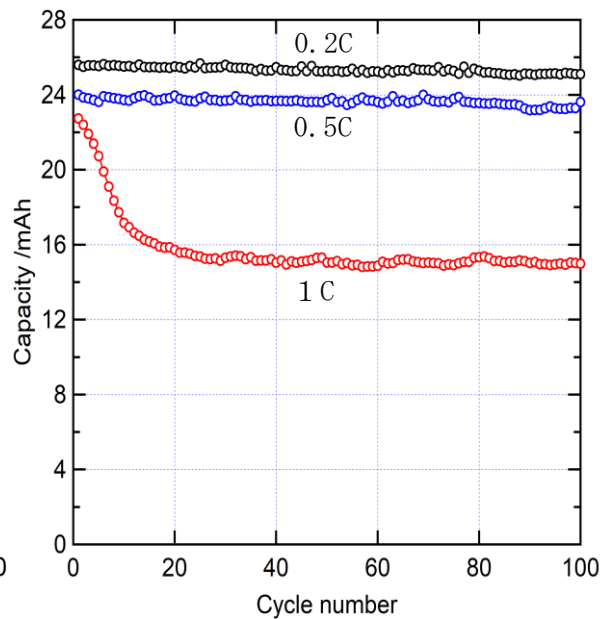


図1 (100 サイクルの中での容量変化) (再掲)

6 まとめ

- (1) 実験1から、Cレートの小さいほうが、電池の劣化を抑えることができることが分かった。
- (2) 実験2では、Cレートが小さくても、温度が高いと、過充電が起こってしまい、電池の劣化が進むことが分かった。
- (3) 実験3から、充電のCレートが放電のCレートより、劣化に影響を与えていることが分かった。そのため、充電のCレートを小さくすることが、電池の劣化の抑制に有効だと考えられる。

7 反省と課題

- (1) 実験2では、60℃しか実験を行わなかったため、様々な温度での検証を進めていきたい。
- (2) 実験4では、過充電を起こすことができなかったため、他の方法で過充電を起こして、劣化の進行があるか否かについて検証したい。

8 謝辞

静岡大学の富田靖正教授と化学班顧問の京田慎一先生にリチウムイオン電池の実験について多大な助言をいただきました。厚く御礼申し上げます。

9 参考文献

- (1) リチウムイオン電池の劣化挙動調査 国立研究開発法人科学技術振興機構
低炭素社会戦略センター 令和2年3月
- (2) 1/3サイクル試験におけるリチウムイオン電池の劣化機構 松田智行 安藤慧佑
明神正雄 今村大地 JARI Research Journal 平成27年4月