

調査報告書

## リチウムイオン電池の劣化挙動調査

令和 2 年 3 月

Investigation of Degradation Behavior of Lithium-Ion Battery

Survey Report

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

LCS-FY2019-SR-01

## 概要

リチウムイオン電池は多数の正負極材料の組み合わせにより、容量減少(劣化)を含めた電池性能が大きく異なる。また、劣化を評価するのに用いるパラメータも、温度や充電率、充放電速度など多種にわたる。本報告ではこれら様々な条件下での劣化特性を整理した。発表されている文献から、定置用蓄電池や電気自動車用に使用頻度の高い、正極材料に三元系やリン酸鉄リチウム、負極材料に黒鉛やチタン酸リチウム電極を組み合わせた電池の劣化試験データを抽出し、パラメータごとに整理し分析した。

## Summary

Lithium ion batteries differ in battery performance, including capacity reduction (degradation), greatly depending on the many possible combinations of positive and negative electrode materials. Furthermore, there are many parameters used for evaluating the degradation, such as temperature, charging rate, and charging / discharging speed. In this report, the degradation characteristics under these various conditions are organized for the first time. We extracted degradation test data from published papers for the electrode combinations of  $\text{Li}(\text{NixMnyCo}_{1-x-y})\text{O}_2$  (NMC) and lithium iron phosphate (LFP) as the cathode material, and graphite and lithium titanite (LTO) as the anode material, which are combinations frequently used for stationary storage batteries and electric vehicles, and organized the resulting data by parameter for analysis.



## 目次

### 概要

1. 緒言.....	1
2. 調査方法.....	1
3. 結果と考察.....	2
3.1 保存試験結果.....	3
3.2 サイクル試験結果.....	4
4. まとめ.....	10
参考文献.....	12



## 1. 緒言

持続可能な低炭素社会を実現するために蓄電池システムが大きな役割を果たしている。太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギーの安定供給のためには蓄電池を装備した定置型蓄電システムも併せて導入することが必要であり、また、自動車分野においても、蓄電池を搭載した電気自動車（EV）やプラグインハイブリッド自動車（PHEV）の開発が日々進んでいる[1]。

このようにニーズが高まっている蓄電池の中で、電極にリチウムを使用するリチウムイオン電池は、エネルギー密度が高い、電圧が高い、寿命が長いなどの特長を持ち、幅広い分野で使用されており、今後の普及にも期待がかかる蓄電池である。

今後リチウムイオン電池の更なる普及のためのシステムの性能評価、コスト試算をするうえで、電池の容量減少（劣化）の推定は重要な情報である。世界各国の研究機関や企業で、劣化評価のための原因解析や、実証試験が行われてきたが、これらの研究は、リチウムイオン電池の種類ごとに行われている。リチウムイオン電池は正極にリチウム、マンガン、コバルト、ニッケル、鉄などの化合物が、また負極には、通常は黒鉛、および一部チタン酸リチウムが使われ、その組み合わせにより、容量や劣化速度などの性能が大きく異なる多種の電池が存在する。また、性能を評価するうえで用いるパラメータの数も、温度や充電率、充放電速度など多数あり、今まではその中の一部のパラメータのみで個別に整理している研究が多く、体系的な整理が必要となっている。

本報告では発表されている論文から、種々の電極の組み合わせの劣化の試験データを抽出し、パラメータごとに整理し、多種のリチウムイオン電池の劣化について体系的に傾向や要因を分析した。

## 2. 調査方法

本報告では、諸文献における代表的な電極の組み合わせにおける劣化のデータをグラフ化して、劣化の傾向や要因を分析した。

リチウムイオン電池の劣化に関するデータは、文献で発表されているものを、文献データベースで検索して用い、さらにその引用文献も使用した。使用したデータベース、キーワード検索式等を表1に示した。

表1 検索に使用したデータベース、検索式

使用文献データベース	キーワード	検索対象	検索年月日
Web of Science	"lithium"×"ion"×"battery"×"degradation"×"cycle"×"curve"×("soc"+"c-rate"+ "current rate")	2000 年以降	2019 年 8 月 22 日
JDreamⅢ J-GLOBAL	(("リチウムイオン")×"電池"×"劣化"× "モデル")×("サイクル"+"エージング"+ "カレンダー"))	2010 年以降	2019 年 7 月 26 日

### 3. 結果と考察

収集した文献の試験データの整理（分類）は、試験方法毎、正負極物質の組み合わせごと、リチウムイオン電池運転上のパラメータ毎に行った。これを以下に整理する。

(1) 試験方法（保存試験とサイクル試験）

リチウムイオン電池の試験方法には、最初に温度、充電率<sup>a)</sup>を設定して、後は外部回路と遮断する保存試験と、充放電を繰り返すサイクル試験とがあり、それらの試験方法ごとに整理した。

(2) 正負極物質の組み合わせ

電池の正極材料としては、利用頻度の多い三元系(Li(NixMnyCo<sub>1-x-y</sub>)O<sub>2</sub>:NMC)、リン酸鉄リチウム(LiFePO<sub>4</sub>:LFP)を使用している試験データを、負極としては大多数の電池に使われている黒鉛と、一部の電池に使われているチタン酸リチウム(Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:LTO)を使用しているデータについて整理した。

(3) 運転上のパラメータ

サイクル試験の運転上のパラメータとしては、温度のほか、充電率、放電深度<sup>b)</sup>、充放電レート<sup>c)</sup>などがあり、各々について整理した。

以上の試験条件をまとめると表2のようになり、結果を次章で述べる。

表2 劣化試験のパラメータ

試験方法	パラメータ	電極の材質(正極:負極)	対応する節番号
保存試験	SOC	NMC:黒鉛	3.1.1(1)
		LFP:黒鉛	3.1.1(2)
	温度	LFP:黒鉛	3.1.2
サイクル試験	SOC	NMC:黒鉛	3.2.1(1)
		LFP:黒鉛	3.2.1(2)
	DOD	NMC:黒鉛	3.2.2(1)
		LFP:黒鉛	3.2.2(2)
		NMC:LTO	3.2.2(3)
	温度	NMC:黒鉛	3.2.3(1)
		LFP:黒鉛	3.2.3(2)
	Cレート	NMC:黒鉛	3.2.4(1)
		LFP:黒鉛	3.2.4(2)

- a) 充電率(SOC: State of Charge) : 満充電の状態から放電量を引いた残りの容量の割合で、 $0 \leq \text{SOC} \leq 1$ 。  
 b) 放電深度(DOD:Depth of Discharge) : 充放電サイクルにおける、SOCの上限と下限の差。  
 c) 充放電レート(Cレート、C-rate) : 充放電を行う際の電流の強さ。電池をSOCゼロの状態から満充電までを1hrで充放電する場合、Cレートは1(1C)となる。

### 3.1 保存試験結果

#### 3.1.1 充電率(SOC)の影響

##### (1) 正極：NMC、負極：黒鉛

図1に温度50℃で、SOCを10～100%に変化させて経時試験を行った時の、最高400日までの劣化を示した。SOC100%の時は極端に劣化が速く、SOCが下がるとともに、劣化が起こりにくくなっていることが分かる。この理由は高い電圧レベルの領域では劣化が進みやすく、SOC100%では電解液の電気化学的不安定も関係するためと考えられる。また、SOC10%と30%、50%と70%の間には劣化の度合いに差が見られる[2]。一方、30%と50%、70%と90%間は劣化の程度の差が少なく、劣化の度合いが似ているグループと考えられる。

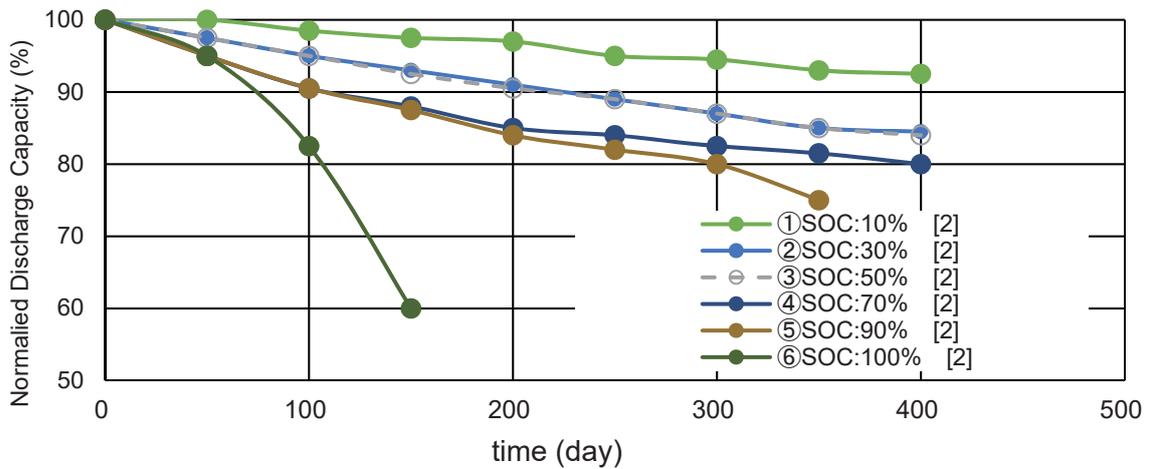


図1 保存劣化\_SOCの影響\_正極：NMC\_負極：黒鉛  
文献[2]Fig.6(a)を基に再作図

##### (2) 正極：LFP、負極：黒鉛

図2に温度40℃で、SOCを20～100%に変化させて保存試験を行った時の、最高800日までの劣化を示した[5]。800日経過時点容量は、100%SOCで85%、80%SOCで87%、50%SOCで88%、20%SOCで92%となり、SOCが高いほど劣化が進みやすいと言える。

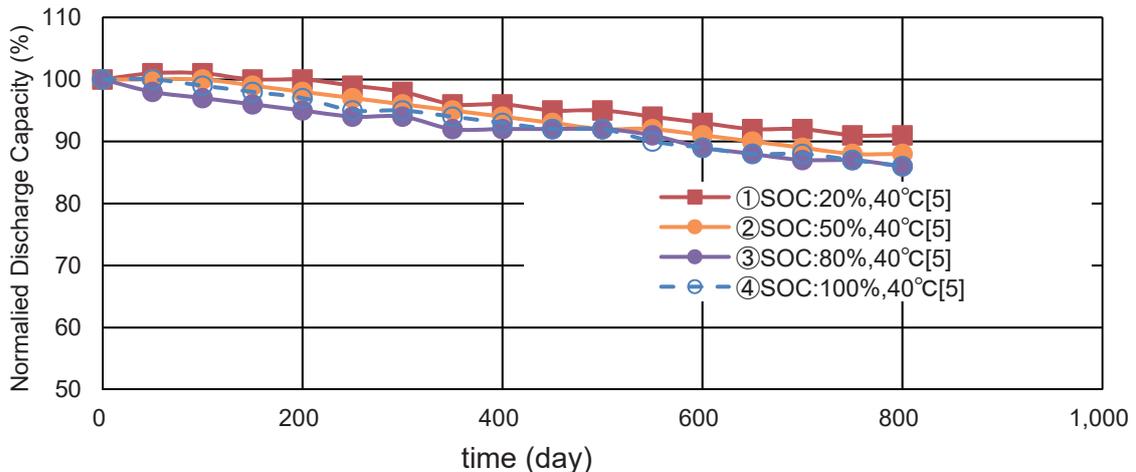


図2 保存劣化\_SOCの影響\_40℃\_正極：LFP\_負極：黒鉛  
文献[5]Fig.2を基に再作図

### 3.1.2 温度の影響

保存試験における温度の影響については、データを収集できた正極：LFP、負極：黒鉛の結果のみ示す[5]。

図3に示すように温度が25℃の場合400日でも100%の容量を維持しており劣化が進みにくいが、温度が高くなって40℃だと400日で94%、60℃だと80%以下と劣化が進みやすくなる。その主な理由として、負極にSEI（Solid Electrolyte Interface）と呼ばれる膜の形成が進み[3]、SEI中にリチウムイオンが捕捉され、移動リチウムの量が減少するため[9]、と考えられる。

この現象のモデル化が多くの文献で行われており、Arrheniusの式を用いた方法が提案されている[2,3]。

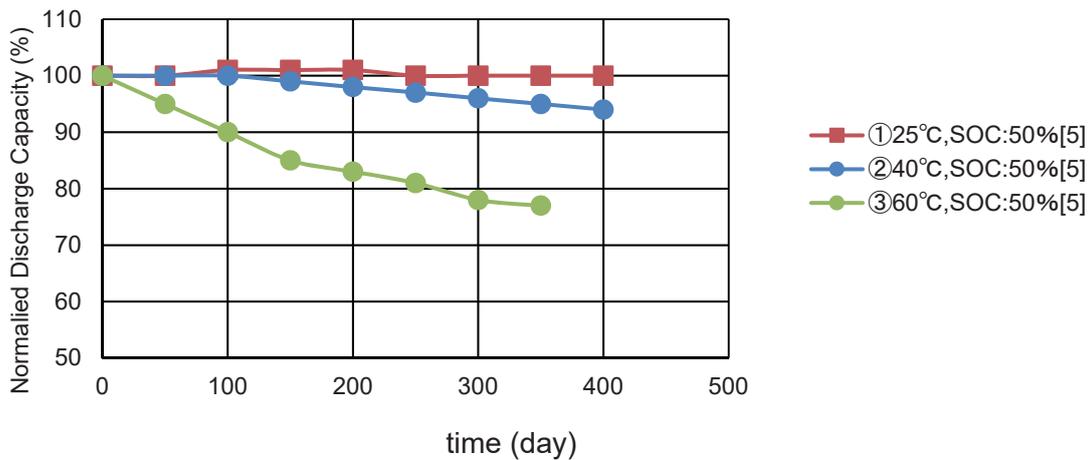


図3 保存劣化\_温度の影響\_SOC:50%\_正極：LFP. 負極：黒鉛  
文献[5]Fig.2を基に再作図

### 3.2 サイクル試験結果

サイクル試験を行った時の劣化のデータには、保存による劣化と、サイクルのみによる劣化の両方の影響が含まれる。したがってサイクル試験を行う時の各パラメータの試験結果は保存による影響を含むものであり、以下のサイクル試験の結果と考察ではこの点も反映した。

#### 3.2.1 充電率(SOC)の影響

##### (1) 正極：NMC；負極：黒鉛

図4に充放電のSOCの幅(DOD)を10%で一定とし、SOCの絶対値を変化させたときの劣化の程度を表した[2,3]。

なお図4以下各グラフの横軸の“Equivalent Full Cycle(等価サイクル数)”はサイクル数×DODを、縦軸の“Normalized Discharge Capacity(正規化放電容量)”は、計測時点での放電容量を試験開始時の容量で割った割合を意味する。

グラフにおいて、SOCのほぼ中央である45～55%における曲線⑤で劣化の程度は最も小さく容量が90%に低下するのに2,500サイクル要するが、それよりもSOCが高い場合(④70～80%、①、②90～100%等)、低い場合(⑥20～30%、⑦5～15%等)、ともに劣化は進みやすく、1,000サイクルで容量90%に低下している。

SOCが高い領域で劣化が進みやすい理由の一つは、保存試験結果でSOCが高い領域において、劣化が進みやすい結果(3.1.1)が影響していると考えられる。

SOCが高い場合(④70~80%、①、②90~100%等)、低い場合(⑥20~30%、⑦5~15%等)双方で劣化が進みやすい理由は、電池電圧の放電容量による微分値である  $dV/dQ$  を用いて、電池を満充電から放電した場合、SOCの高い領域(60~70%)、低い領域(10~20%)に負極のステージ構造変化に伴う  $dV/dQ$  の急変点が存在し、これらの領域を通過するサイクル試験では劣化が進みやすいことによる、とされている[2,7]。

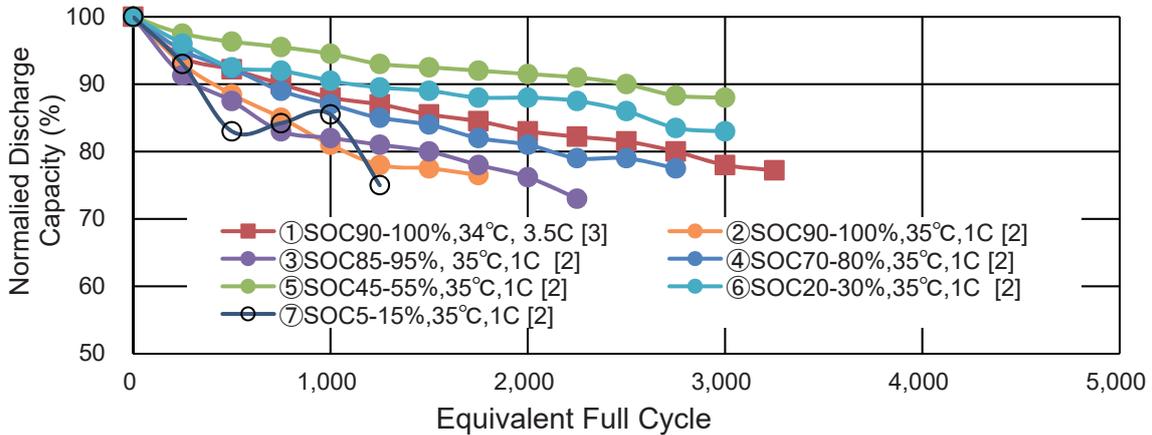


図4 サイクル劣化\_SOCの影響\_DOD=10%\_正極：NMC, 負極：黒鉛  
文献[2]Fig.15(a)、[3]Fig.4(b)を基に再作図

(2) 正極：LFP、負極：黒鉛

結果を図5に示す。異なる文献も含む曲線①(SOCが50%~100%)、②(50%~100%)、③(25%~75%)は劣化速度の差が少ない。また、②、③は3,000サイクル付近で容量80%となっており、NMCより劣化速度が遅い。

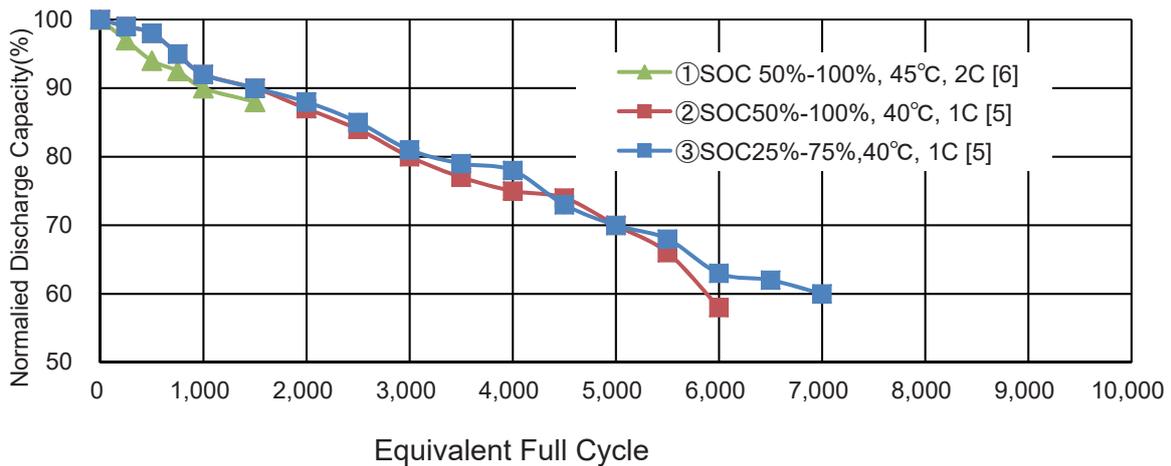


図5 サイクル劣化\_SOCの影響\_DOD=50%\_正極：LFP, 負極：黒鉛  
文献[5]Fig.5、[6]Fig.8(a)を基に再作図

### 3.2.2 放電深度 (DOD) の影響

#### (1) 正極 : NMC、負極 : 黒鉛

図 6 に SOC100%から、DOD を変えた時の劣化曲線を示した[2]。

DOD の影響については、容量の高い領域にサイクルがある場合や、広い DOD を取った場合に劣化が進みやすい[3]。

グラフで④0~100%は①~③と別文献[2]であるが、劣化が進みやすく、続いて③30~100%、②50~100%、①70~100% の順に劣化が進みやすいが、①~③の劣化の差は小さい。

0~100% (④)の劣化が速いのは、3.2.1 (1)で述べた電位不連続の領域を含むためと考えられる。また 70~100%の劣化が速いのは、3.1.1 (1)の保存変化において述べた、SOC の高い領域で劣化が進みやすいという結果に一致する。また、②、③の劣化の進み具合にあまり差が無いのは、双方の曲線が、3.2.1 (1)で述べた、 $dV/dQ$  の急変点を通るためと考えられる。

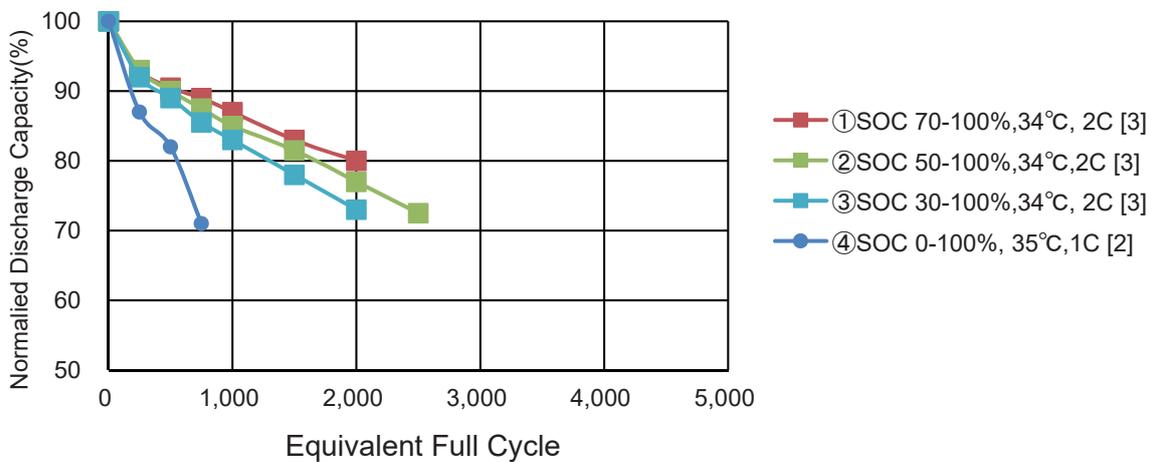


図 6 サイクル劣化\_DOD の影響\_正極 : NMC,負極 : 黒鉛  
文献[2]Fig.12(a)、[3]Fig.4(a) を基に再作図

#### (2) 正極 : LFP、負極 : 黒鉛

図 7 に DOD を 10~100%と変化させたときの劣化曲線を示したが[5,6]、劣化の速さに大きな差異は見られない。ただし NMC では劣化の遅かった①DOD10% (45~55%)の劣化の進行が、ほかと同程度か速くなっている [5]。

また電池寿命と言われる、放電容量 80%へ落ちるまでのサイクル数は、正規化サイクル数 2,000~3,000 程度であるが、これは図 5 の NMC の場合に 500~1,800 程度なのに比べ大きく、劣化が進みにくいと言える。

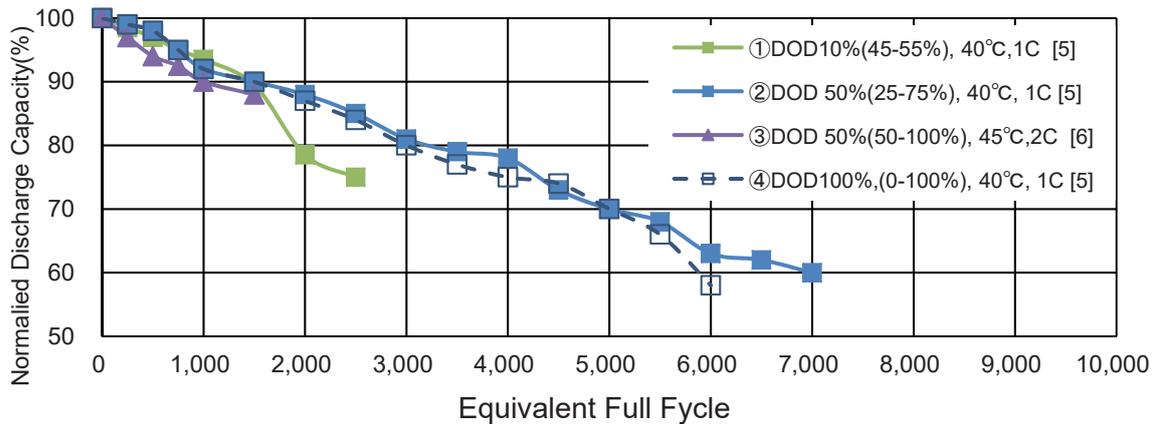


図7 サイクル劣化\_DODの影響\_正極:LFP,負極:黒鉛  
文献[5]Fig.5、[6]Fig.8(a)を基に再作図

(3) 正極:NMC、負極:チタン酸リチウム (LTO、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )

正極材料にNMC、負極にLTOを用いた劣化曲線を図8に示す。負極にLTOを用いた文献は少ないため、負極が黒鉛で温度条件に近い図6にLTOのデータを付加する形になっている。[2,3,8]グラフで⑤の正極:NMC、負極LTOのデータについて、DODを100%取っているにもかかわらず、3,000サイクルを過ぎても容量は90%程度を維持しており、正極:NMC、負極:黒鉛の電池が1,500サイクルで90%に落ちるのに比べ、劣化の進行は遅い。負極がLTOの場合、結晶にリチウムイオンが挿入・離脱する際に結晶構造がほとんど変化しないという特徴によると言われている[8]。

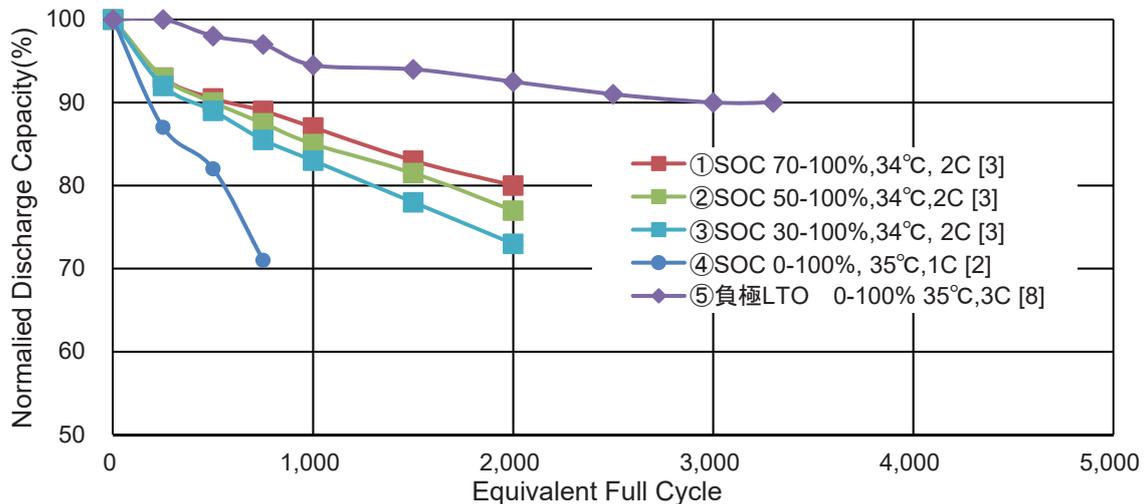


図8 サイクル劣化\_DODの影響\_正極:NMC、負極:LTO  
文献[2]Fig.12(a)、[3]Fig.4(a)、[8]Fig.16を基に再作図

3.2.3 温度の影響

(1) 正極:NMC、負極:黒鉛

図9に正極:NMCにおける温度の影響についてデータを示したが[2,3]、①~③に示される25°C~35°Cの劣化に比べ、④、⑤に示される40°C以上の劣化が進みやすいことが分かる[4]。3.2の冒

頭に述べたように、サイクル劣化試験の結果として現れるデータは、保存の劣化と、サイクル劣化の影響によるデータを合算したものであり、温度の影響は 3.1.2 に述べたが保存試験の結果にはっきりと現れる。本項のサイクル試験結果に対しても、温度は保存による影響が大きいと考えられる。

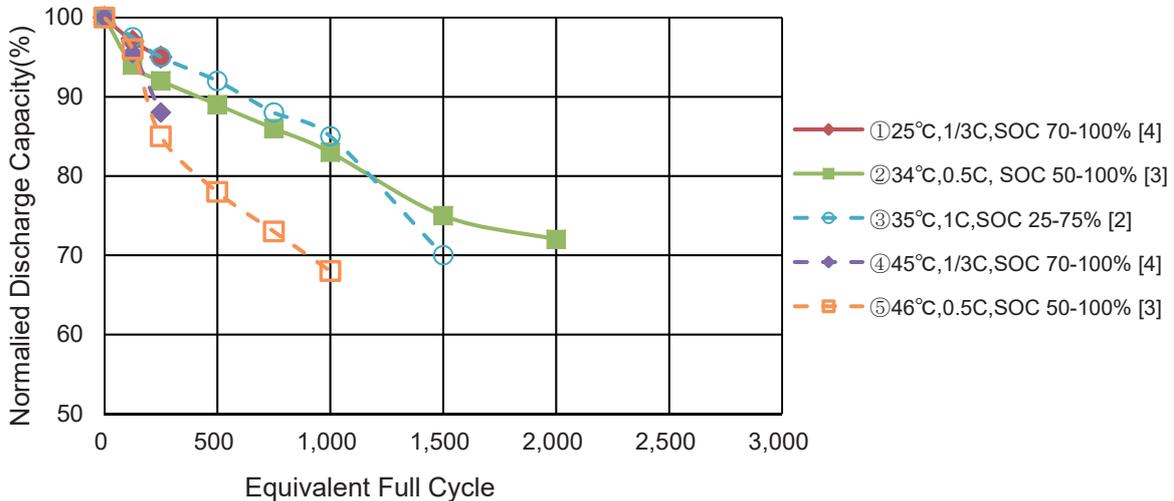


図9 温度の影響\_正極：三元系、負極：黒鉛  
文献[2]Fig.12(a)、[3]Fig.2(a)、[4]Fig.1を基に再作図

(2) 正極：LFP、負極：黒鉛

図10に正極：LFP、負極：黒鉛における温度影響のデータを示したが[5-7]、NMCと同様に35°C以下の試験に比べて40°C以上の試験では、劣化が進みやすいことが分かる。理由も同様と考えられる。

但し、③と④の曲線は温度が5°Cしか違わないのに、容量が80%に落ちるサイクル数は、③が3,000サイクルなのに比べて、④は7,000サイクルとなっている。この理由は、出典が異なるため正極材料が同じLFPでも性能の異なる電池であるため、と推定される。

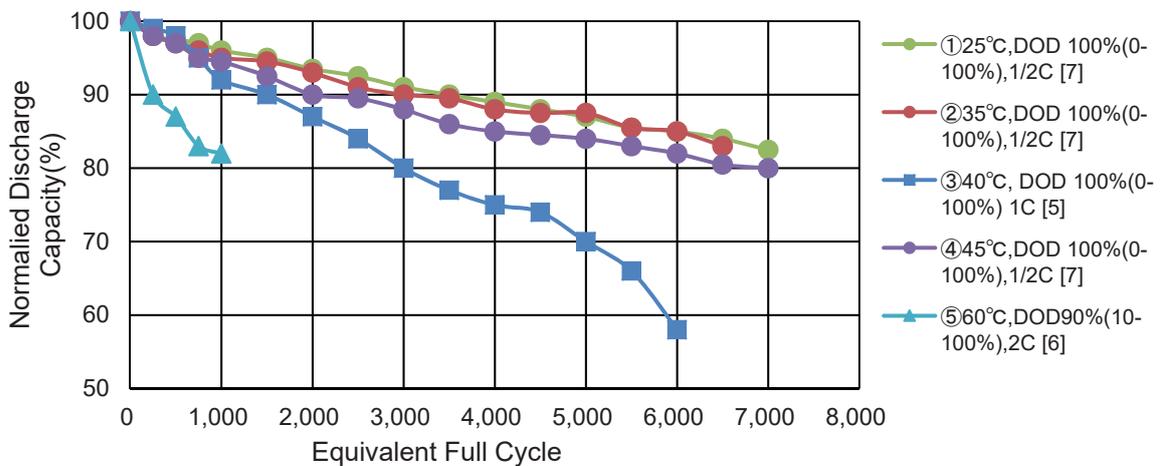


図10 サイクル劣化\_温度の影響\_正極：LFP、負極：黒鉛  
文献[5]Fig.5、[6]Fig.8(a)、[7]図3を基に再作図

### 3.2.4 C レートの影響

#### (1) 正極：NMC、負極：黒鉛

図 11 に、正極 NMC 電池における C レートの影響についてデータを示した[2-4]。

⑤の C レートが 6.5 と大きい曲線では、特に 500 サイクル以降、劣化の度合いが大きくなっていく[3]。1,000 サイクル以降の② (0.5C) と④(2C)では、差は小さいものの C レートの大きい 2C で劣化が進みにくくなっている。Lewerenz らはこの理由を、大きい C レートの方が、コアの温度が抵抗発熱により上昇し均一で緩やかな劣化になることがあるため、と説明している[5]。

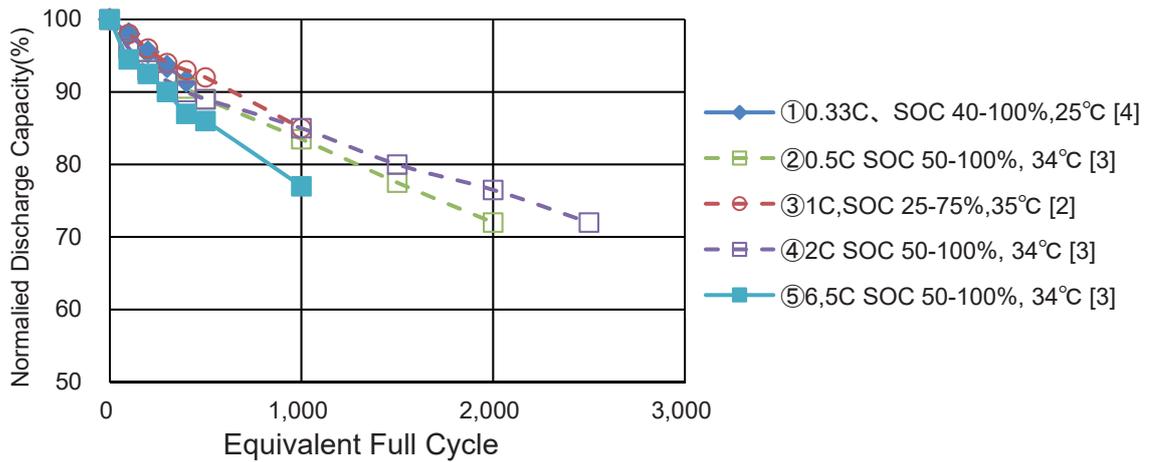


図 11 サイクル劣化\_C レートの影響\_正極：NMC、負極：黒鉛  
文献[2]Fig.12(a)、[3]Fig.8(b)、[4]Fig.1 を基に再作図

#### (2) 正極：LFP、負極：黒鉛

図 12 に、LFP 系電池における C レートの影響について示した。C レートが 8C の場合、容量が 80%まで低下するのに 1,800 サイクルなのだが、4C より小さいと 2,000 サイクル以上となり、劣化が進みにくいのが分かる。但し④の 4C の劣化は① (1C) や② (2C) より C レートが大きいのに、劣化が進みにくくなっている。理由は(1)と同様に考えられる。

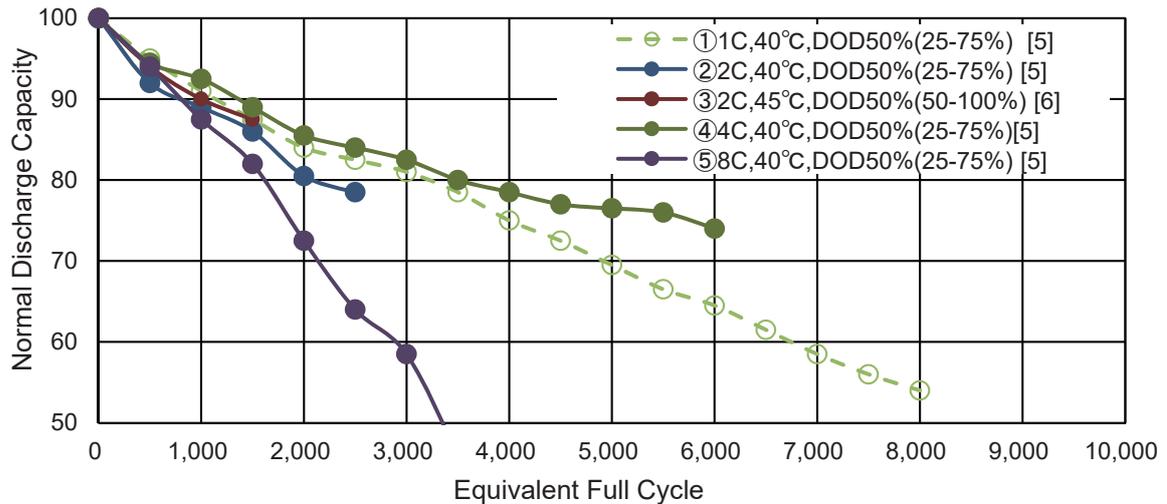


図 12 サイクル劣化\_C レートの影響\_正極：LFP、負極：黒鉛  
文献[5]Fig.4、[6]Fig.8(a)を基に再作図

#### 4. まとめ

リチウムイオン電池の劣化について、諸文献の試験結果を、SOC、DOD、温度、Cレートなどのパラメータ別にグラフ化し、傾向や要因を分析した。電極は、正極にNMCとLFP、負極に黒鉛とLTOを使用したものをまとめた。結果のまとめは表3のようになる。

今後は今回データ収集が少なかった正極：LFPや負極：LTOのデータ、保存試験データの収集を行いデータベースの充実を図ること、また各電極に共通する劣化の定式化を進める予定である。

表3 劣化調査のまとめ

試験方法	パラメータ	電極組み合わせ (正極：負極)	影響	対応する 節番号
保存試験	SOC	NMC：黒鉛	SOCが高く100%の場合、容量80%に達するまでに約100日、SOCが90%の場合300日かかるが、SOCが下がって50%、70%の場合は容量90%に達するまでに220日となり電池容量減少(劣化)しにくくなる。	3.1.1
		LFP：黒鉛	800日経過時点容量は、100%SOCで85%、80%SOCで87%、50%SOCで88%、20%SOCで92%となり、SOCが低いほど劣化が進みにくい。また、正極がNMCの場合より容量減少が進みにくい。	
	温度	LFP：黒鉛	温度が20℃の場合400日経過で100%の容量を維持しているが、温度が40℃だと400日で容量94%、60℃だと80%以下と電池容量が減少しやすくなる。 理由は温度が高くなると負極にSEI(Solid Electrolyte Interface)の形成が進むためと考えられる。	3.1.2
サイクル試験	SOC	NMC：黒鉛	SOCのほぼ中央である45~55%で電池容量減少の程度は小さく、容量が90%に低下するまでに2,500サイクルであるが、それよりもSOCが高い場合、低い場合共に1,000サイクル以下で容量90%に低下しており、電池容量減少がしやすくなっていると言える。 理由はSOCの高い領域(60~70%)、低い領域(10~20%)に電位不連続点が存在し電極が損耗するため、サイクルにその領域を含むと電池容量減少しやすいと考えられる。	3.2.1
		LFP：黒鉛	SOCの違いによる劣化の差異は少ない。3,000サイクル付近で容量80%となっており、NMCより容量減少しにくい。	

表3 劣化調査のまとめ(続き)

試験方法	パラメータ	電極組み合わせ (正極：負極)	影響	対応する 節番号
サイクル 試験	DOD	NMC：黒鉛	DOD30%(SOC70%~100%)の場合、容量80%に低下するまでに2,000サイクル要するが、DODを50%、70%、100%と広く取るほど電池容量が減少しやすくなり、100%(SOC 0~100%)の場合、容量80%に低下するまでに500サイクルしか要さない。	3.2.2
		LFP：黒鉛	NMCより劣化速度が遅く、DODの値に関わらず、容量80%に低下するまでに3,000サイクル程度要す。	
	正負極 の材質		正極はLFPよりNMCにおいて、負極はLTOより黒鉛において、電池容量が減少しやすく、容量が90%に低下するサイクル数は、正極：NMC,負極：黒鉛で200サイクル、正極：LFP,負極：黒鉛で1,500サイクル、正極：NMC,負極:LTOで3,000サイクルである。	3.2.2
	温度	NMC：黒鉛	温度34℃の場合、容量80%に低下するのに1,200サイクル程度要するのに対し、温度が46℃に上がると、500サイクル程度となり、電池容量減少しやすいことが分かる。	3.2.3
		LFP：黒鉛	温度35℃以下で、容量90%に下がるのに3,000サイクル以上要すが、温度が45℃以上に上がると、2,000サイクル以下で90%に下がり、容量低下しやすいといえる。	
	Cレ ート	NMC：黒鉛	Cレートが6.5の場合、Cレートが2以下の場合に比べて劣化の度合いが大きく、容量が80%にまで低下するのに1,000サイクル未満である。0.5C、2Cでは1,200サイクル以上要する。	3.2.4
LFP：黒鉛		Cレートが4Cより小さいと、容量が80%まで低下するのに2,000サイクル以上であるが、8Cの場合、容量が80%まで低下するのに1,800サイクルしか必要で無く、電池容量が減少しやすいことが分かる。		

## 参考文献

- [1] 低炭素社会の実現に向けた政策立案のための提案書 技術開発編, “蓄電池システム (Vol.6) – リチウムイオン電池のエネルギー密度向上の可能性と研究課題 –”, 科学技術振興機構低炭素社会戦略センター, 2019年2月.
- [2] Ecker, M. et al., “Calendar and cycle life study of Li(NiMnCo)O<sub>2</sub>-based 18650 lithium ion batteries”, Journal of Power Sources, vol.248, p.839-851, 2014.
- [3] Wang, J. et al., “Degradation of lithium ion batteries employing graphite negatives and nickel-cobalt-manganese oxide + spinel manganese oxide positives: Part 1, aging mechanisms and life estimation”, Journal of Power Sources, 269, p.937-948, 2014.
- [4] 松田他, “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 “, 20150402, p.1-4, 2015.
- [5] Lewerenz M. et. Al., “Systematic aging of commercial LiFePO<sub>4</sub>/Graphite cylindrical cells including a theory explaining rise of capacity during aging, Journal of Power Sources”, 345, p.254-263, 2017
- [6] Wang J. et.al., “Cycle-life model for graphite-LiFePO<sub>4</sub> cells”, Journal of Power Sources, 196, p.3942-3948, 2011.
- [7] 小林他, “市販小型リチウムイオン電池の長期運転試験による劣化解析”, 電力中央研究所報告, Q16001, p.1-7, 2017.
- [8] Takami et al., “High-power and long-life lithium-ion batteries using lithium titanium oxide anode for automotive and stationary power applications”, Journal of Power Sources, 244, p.469-475, 2013
- [9] 銭他, “高出力用リチウムイオン二次電池の容量劣化解析”, Honda R&D Technical Review, Vol.30, No.2, p.89-98, 2018.

---

---

## 調査報告書

# リチウムイオン電池の劣化挙動調査

令和2年3月

## Investigation of Degradation Behavior of Lithium-Ion Battery

Survey Report

Center for Low Carbon Society Strategy,  
Japan Science and Technology Agency,  
2020.3

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

---

### 本報告書に関するお問い合わせ先

- 報告内容について・・・低炭素社会戦略センター フェロワー 渡邊 敬信 (WATANABE Takanobu)
- 低炭素社会戦略センターの取り組みについて・・・低炭素社会戦略センター 企画運営室

〒102-8666 東京都千代田区四番町5-3 サイエンスプラザ4階  
TEL : 03-6272-9270 FAX : 03-6272-9273 E-mail : lcs@jst.go.jp  
<https://www.jst.go.jp/lcs/>

© 2020 JST/LCS

許可無く複写・複製することを禁じます。  
引用を行う際は、必ず出典を記述願います。

---

---