移動端末用リチウムイオン電池の容量劣化特性

移動端末へ電力を供給するリチウムイオン電池の品質の向上のために，容量劣化特性の評価方法を提案し，ユーザにとっての最適な充電の指針を示した．また，リチウムイオン電池の容量劣化要因について検証した．なお，本研究は九州大学 先導物質化学研究所 先端素子材料部門 山木研究室（山木 準一教授）との共同研究により実施した．

竹野 和彦（たけの かずひこ）　代田 玲美（しろた れみ）

1. まえがき

移動端末は，テレビ電話機能の搭載，パケ・ホーダイの導入に伴うiモーションやiアプリの利用増，将来のディジタルテレビ対応などのアプリケーションの導入などにより，多くの電力を必要としている．現在，この電力を供給しているのがリチウムイオン電池である．この電池は，初期の移動端末用の電池であるニッカド電池やニッケル水素電池と比較して，エネルギー密度が高く，現在の移動端末の小型化に大きく貢献している．

リチウムイオン電池の品質確保は重要な課題の1つである．リチウムイオン電池は，長期間使用するに従って電池電圧や電池容量が低下する．これらの現象を電池の容量劣化と呼んでいるが，この容量劣化が発生すると移動端末の動作時間が短くなったり，突然使えなくなったりする．この容量劣化は，使用頻度や使用時間などユーザ個々の使用状態に依存しており，現状では劣化時期の予測が難しい．このため，電池を含む移動端末の故障率の増加などといった製品品質の低下の一要因となっている．さらに，電池の容量劣化メカニズム自体に関しても検討が十分ではなく，正確な寿命評価が困難な状況である．

本稿では，移動端末の実際の動作状態（ユーザが使用する状態）を想定したリチウムイオン電池の容量劣化評価方法を提案し，測定による検証を行う．さらに，容量劣化の要因に関して材料分析および内部インピーダンス分析を行い，寿命予測および検出方法に関する見解を述べる．

2. 移動端末用電池と電池容量劣化の概要

移動端末の電源系構成を**図1**に示す[1]．移動端末の電池を充電する場合，商用電源からの交流電力は，ACアダプタを介して直流電力へ変換され，移動端末へ入力される．その電力は，電池の充電制御を行う回路を介してリチウムイオン電池パックに入力され，充電に使われる．一方，移動端末が動作するときは，リチウムイオン電池パックから本体回路部に電力が供給され，通話などの電力として使われる．

100％充電・放電を1サイクルとして，そのサイクルを繰り返した場合の放電電圧カーブを**図2**に示す．サイクル数に従ってカーブが低下していることが分かる．また，電池の充放電サイクル特性を**図3**に示す．約800サイクル程度で電池容量が半分以下となる[2][3]．

ところで，図3のデータはサイクル数を繰り返したときの電池寿命しか得られず，使用期間・頻度などに関する情

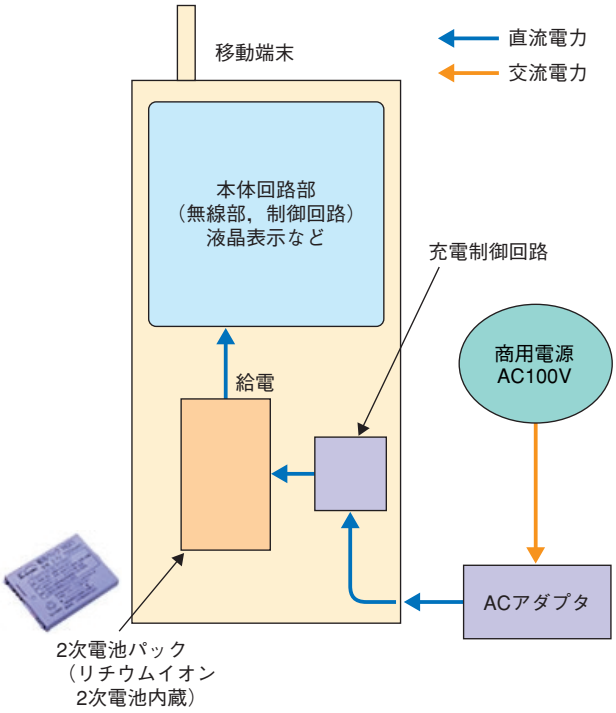

図1　移動端末の電源系構成

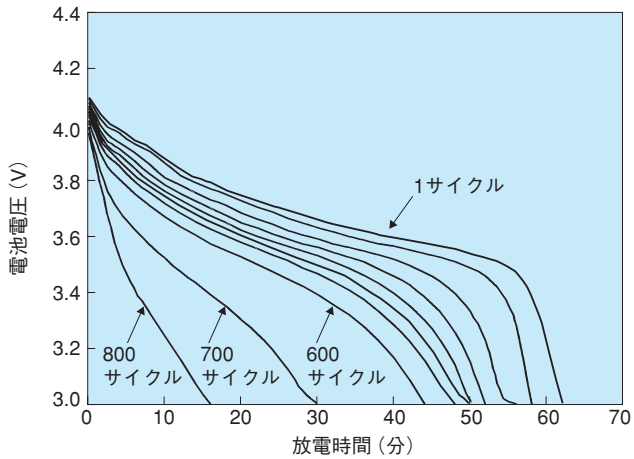

図2　電池容量劣化（放電電圧）

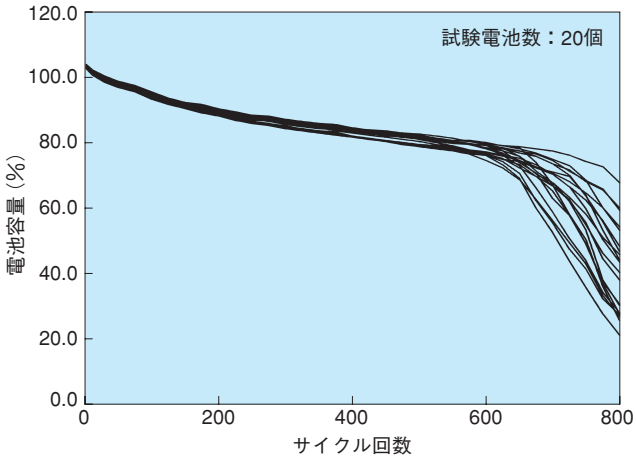

図3　電池の充放電サイクル特性

報がない．移動端末は，待ち受け状態，通話状態や電源オフなどさまざまな状態があり，それに応じて電池の動作状態が変化することになる．

リチウムイオン電池の容量劣化の原因として，サイクル劣化と保存劣化がある[4]．サイクル劣化とは，充放電サイクルを繰り返すことによって発生する容量劣化であり，サイクル回数に依存する．保存劣化とは，充電状態の電池に発生する容量劣化であり，充電完了後から放電を開始するまでの保存時間に依存する．なお，図3はサイクル劣化の特性を示しただけのものであり，保存劣化の特性は反映していない．

したがって，移動端末用の電池の容量劣化特性を把握するためには，サイクル劣化と保存劣化の両方を考慮した評価方法が必要である．

3. サイクル劣化と保存劣化を想定した電池容量劣化の検討

サイクル劣化と保存劣化を含んだ容量劣化を把握するための評価方法の提案を行い，それに基づく試験を実施した．

移動端末と電池の状態を**図4**に示す．移動端末の充電，通話，待ち受け状態に応じ，電池の状態は充電，放電，休止期間（レスト）となる．移動端末の状態によってリチウムイオン電池の充電間隔（Ts），放電深度（DOD：Depth Of Discharge），レスト，充電量（SOC：State Of Charge）などが変化する．このうち，DODは満充電状態から放電した量をパーセント表示したものであり，通話時間（Ta）に比例する．また，レストは放電も充電もしていない期間である．

前述の電池の状態を想定して，電池容量の劣化特性を試験する条件を**図5**に示す．通話時間（Ta），充電間隔（Ts），SOCの3つのパラメータを変化させ，電池容量の変化を測定した．なお，使用した電池は市販の移動端末用のリチウムイオン電池の電池パックで，温度による加速試験（試験温度60℃）で評価を行った．通話時間（Ta）に関しては，通話時間換算で4分から120分の間で設定している．また，充電間隔（Ts）に関しては，12時間から96時間の間で設定している．

試験結果の一例を**図6**に示す．1年経過後のリチウムイオン電池の容量劣化の状況を示すデータである．本データの大きな特徴としては2つあり，1つは通話時間（Ta）が短い（DODが小さい）ほうが，容量劣化が大きいことが分かる．2つ目は，充電をあまり頻繁にしない（充電間隔（Ts）が長い）ほうが，容量劣化が小さいことが分かる．前者の影響では，放電量が小さい場合，SOCが多く残っているので，保存劣化による影響が大きいと考えられる．一方，後者の影響では，充電間隔が長いということは，サイクル回数が少ないということであり，サイクル劣化の影響が少ないと考えられる[5]．

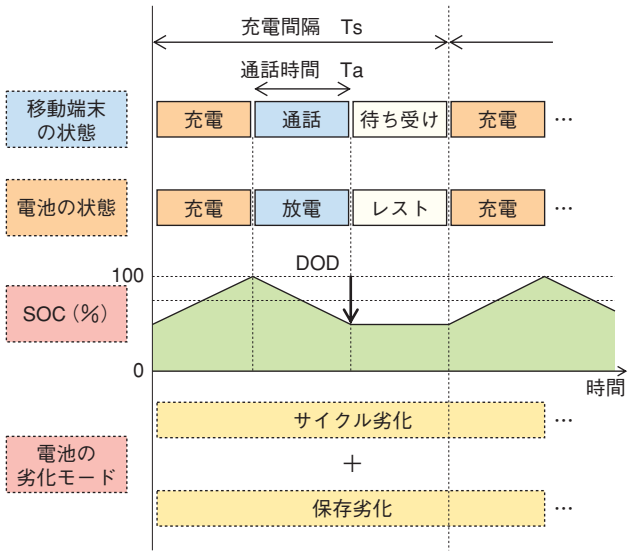

図4　移動端末と電池の状態

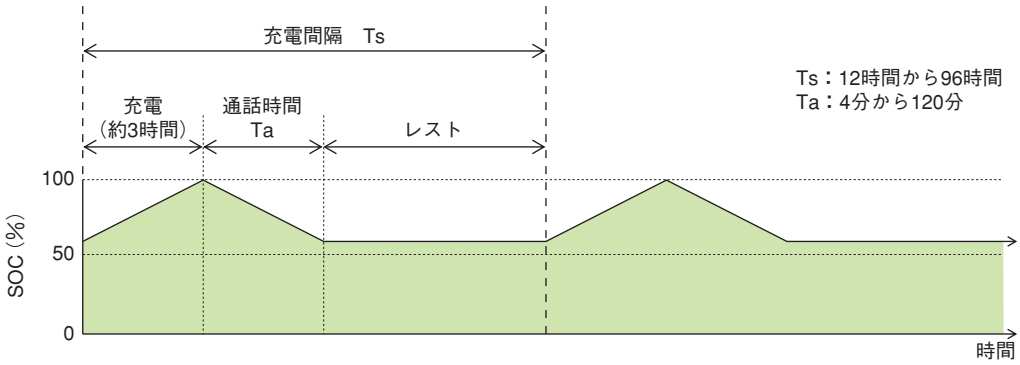

図5　電池容量の劣化特性条件

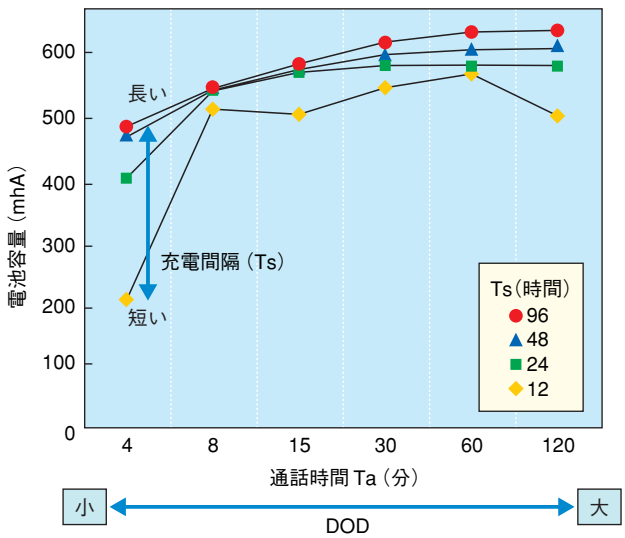

図6　試験結果の一例（1年換算のデータ）

これらの結果から，リチウムイオン電池の容量劣化特性の結果を移動端末のユーザサイドの視点から説明すると以下のようになる．

・移動端末のライトユーザ（あまり通話をしないユーザ）よりもヘビーユーザ（多く通話をするユーザ）のほうが電池の容量劣化は少ない
・頻繁に充電するよりも2，3日おきに充電するほうが容量劣化は少ない

4. 電池劣化の分析とその応用について

前章のリチウムイオン電池の容量劣化に関する材料的な分析も実施しており，その結果を示す．

リチウムイオン電池の電極断面の模式図と電極の走査型電子顕微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope）断面写真を**図7**に示す．同電池のサイクル劣化や保存劣化は，電極上の活物質（反応物質）の特性変化や結晶構造の変化による充電量自体の低下といわれている．しかし，電池劣化に伴って電池の内部抵抗（インピーダンス）変化があることが分かっている[3]．電池劣化において電極（特に負極）表面上に電気伝導性およびイオン伝導性が少ない電解液・電極間物質（SEI：Solid Electrolyte Interface）が成長する

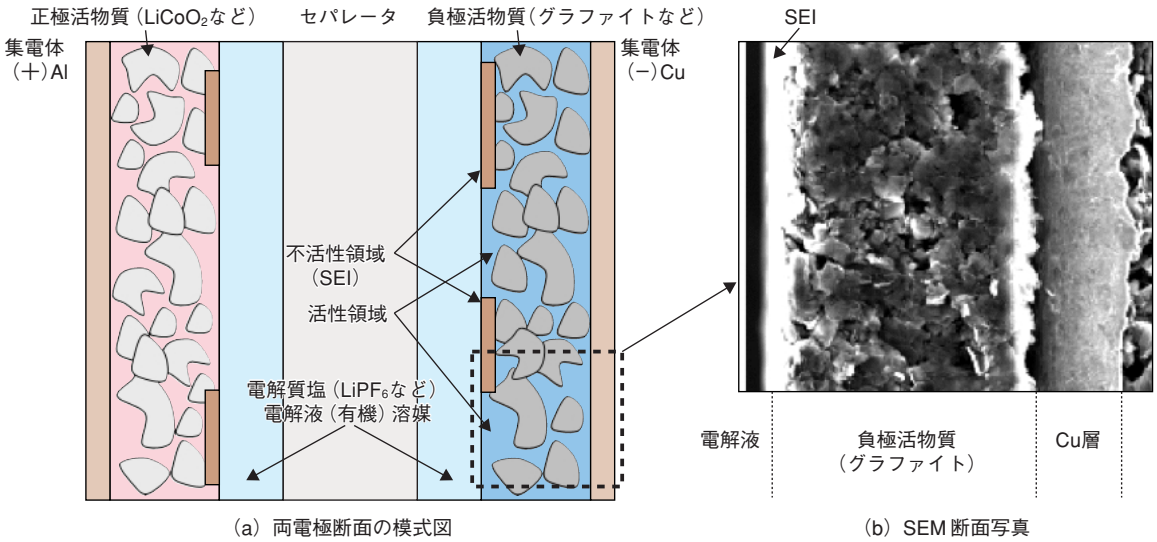

図7　電池の分析結果

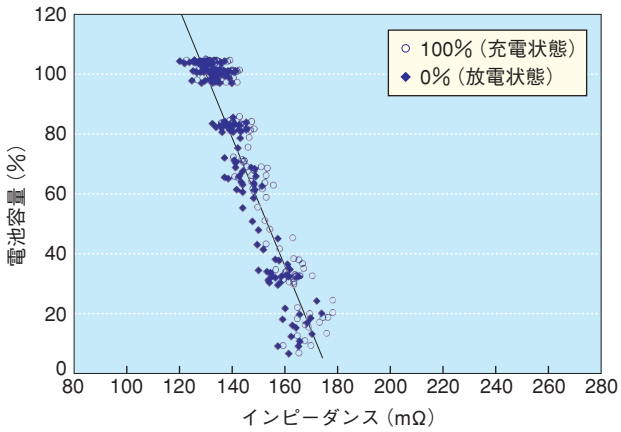

図8　電池容量劣化とインピーダンス測定結果

ことにより劣化が進行すると仮定して，材料分析およびインピーダンス特性を実施した．

電池容量劣化とインピーダンス（1kHzの交流抵抗）を測定した結果を**図8**に示す．充電状態100％（満充電）と0％（完全放電）の2種類の充電状態での結果を同時に示している．この結果より，電池容量とインピーダンスは相関関係があることが分かる．したがって，前述のSEIの成長が電池劣化の一因であることが裏付けられている．さらに，充電状態100％（満充電）と0％（完全放電）の比較より，電池容量とインピーダンスの相関関係は電池の充電状態には影響されていない．

なお，図8のデータを利用して，その回帰式を基に電池のインピーダンスを測定して電池容量を推定する電池チェッカ（瞬時容量劣化判定装置）への応用も考えられる．その場合，電池容量とインピーダンスの相関関係は電池の充電状態には影響されないので，ユーザが持ち込んだ任意の充電状態の電池パックを，再充電などをすることなしに，すぐに容量チェックすることが可能と考える．

5. あとがき

本稿では，移動端末のユーザの実使用を想定したリチウムイオン電池の容量劣化の評価方法を提案し，ユーザの使用条件に沿った容量劣化特性を示すことができた．さらに，電池の容量劣化要因に関して材料的な分析を行い，電池の寿命予測や電池チェッカの可能性について示すことができた．

今後，最近導入が進んでいる新型リチウムイオン電池（新正極材料を使用）などへの適用による寿命評価方法の検証や，移動端末の運用上有益である電池パックの瞬時容量劣化判定装置への適用を検討していく予定である．

文　献

[1] 竹野，ほか：“携帯電話用バッテリーの評価技術，”本誌，Vol. 10，No .2，pp. 42-46，Jul. 2002.

[2] K. Takeno, M. Ichikawa, K. Takano and J. Yamaki: “Methods of energy conversion and management for commercial Li-ion battery packs of mobile phones,” IEICE Transaction on Communications, No. 12, pp. 3430-3436, 2004.

[3] K. Takeno, M. Ichimura, K. Takano, J. Yamaki and S. Okada: “Quick Testing of Batteries in Lithium-ion Battery Packs with Impedance-Measuring Technology,” Journal of Power Sources, Vol. 128, pp. 67-75, 2004.

[4] S. S. Choi and H. S. Lim: “Factors that affect cycle-life and possible degradation mechanisms of a Li-ion cell based on $LiCoO_2$,” Journal of Power Sources, Vol. 111, pp.130-136, 2002.

[5] K. Takeno, M. Ichimura, K. Takano and J. Yamaki: “Influence of Battery Cycle Deterioration and Storage Deterioration for Li-ion Battery using Mobile Phone,” Journal of Power Sources, Vol. 142, pp. 298-305, 2005.

用 語 一 覧

DOD：Depth Of Discharge（放電深度）
SEI：Solid Electrolyte Interface（電解液・電極間物質）
SEM：Scanning Electron Microscope（走査型電子顕微鏡）
SOC：State Of Charge（充電量）