

令和 3 年 6 月 18 日現在

機関番号：33302

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04089

研究課題名（和文）高電界中における蓄電デバイスの充放電現象立証と解析

研究課題名（英文）Proof and analysis of charge / discharge phenomenon of power storage device in high electric field

研究代表者

藤田 洋司（FUJITA, YOJI）

金沢工業大学・工学部・教授

研究者番号：40720222

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：リチウムイオン電池（以下LiB）はエネルギー、出力密度とも高いため、既に広く使用されている。送配電等の高電圧システムにも本来低電圧機器であるLiBが組み込まれる可能性があるが、高電圧機器近傍におけるLiBの挙動は学術的にほとんど検討されていない。

LiBが高電界中に放置されたことを想定し、高電圧側の電極と接地極間に試作二極電池を静置し、LiBの電圧変化並びに試験後のセル部材の状況を確認した。その結果、電氣的に浮いた状態でも電池の充電状態が変動し、場合によっては、過充電状態になることを検証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、高電圧機器近傍のような、高電界中にLiBが電氣的に浮いた状態で放置された場合、LiBが過充電に陥る可能性があることを示した。これは、蓄電システムを建設する際や点検時等、電池が回路から切り離されていても、安全のため設置場所に配慮する必要があることを示すものである。安全性向上のための新たな視点を与えたことがこの研究成果の社会的意義である。また、高電界中での充放電現象が通常の電流による充放電と本質的な違いがないことを明らかにしたことが学術的意義である。

研究成果の概要（英文）：Lithium-ion batteries (hereinafter LiB) are already widely used because of their high energy and output density. There is a possibility that LiB, which is originally a low-voltage device, may be incorporated into a high-voltage system such as power transmission and distribution, but the behavior of LiB in the vicinity of the high-voltage device has hardly been studied academically.

Assuming that LiB was left in a high electric field, a prototype bipolar battery was placed between the electrode on the high voltage side and the ground electrode, and the voltage change of LiB and the condition of the cell member after the test were confirmed. As a result, it was possible to verify that the state of charge of the battery fluctuates even when it is electrically floating, and in some cases, it becomes overcharged.

研究分野：電子・電気材料工学・電気機器

キーワード：電気化学 リチウムイオン電池 燃料電池 信頼性技術

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

中国、英国、フランスがガソリン、ディーゼルエンジン搭載の自動車販売全廃時期明示等の政策を受け、自動車メーカー各社は Zero Emission Vehicle (ZEV) の市場拡大に必要な研究開発を加速・深化させている。このような状況の中で LIB の高性能化、低コスト化の学術的研究が積極的に進められている (2017 年の電池討論会における LIB 関係の研究発表件数約 350 件)。電池の信頼性、安全性を確保するための学術的、技術的知見の蓄積がすすんでいる。しかし、電力系統の電力平準化用途のように、LIB が数千、数万 V 級の電力機器が LIB 近傍に設置されたことを想定した、誘導雷、大電流遮断による高電圧パルス、コロナ発生の影響、電池電位が大地に対し高電位であること等が LIB の性能・劣化に影響をどう及ぼすかを学術的に検証・モデル化した例はほとんど見られない。

我々はこの分野に着目し、高電圧分野や電源回路の分野で豊富な研究実績を持つ花岡、小山、LIB 電池開発の分野の知見が豊富な漆畑、河野の協力を得て科学研究費の支援を受けて高電圧パルスを試作セルに印加しその応答を解析し、その成果を発表した。また、高電界中に設置された蓄電デバイス(フィルムコンデンサ及び LIB)の充電状態が導体接続されていないのに変化することを見出した。しかし、高電界中で導線の接続なしに起きる電気化学的充放電反応で起きる電荷移動が全てコロナ放電電流で全て説明できるのか、また、コロナ電流の脈動現象や交流部分放電が電池に影響を及ぼすかどうかは未知の課題である。

### 2. 研究の目的

高電界中のリチウムイオン電池の以下の挙動と劣化への影響を検証する。

- (1) 直流高電界中のリチウムイオン電池の充放電現象
- (2) 交流高電界中のリチウムイオン電池の充放電現象
- (3) 直流高電界中のリチウムイオン電池の過充電現象

### 3. 研究の方法

#### (1) 試作リチウムイオン電池の評価

本実験には二極式の試作リチウムイオン電池を用いた。容量は約 3.9mAh と小容量であるため、微小電流に対する電池電圧の検出が容易であり短絡等で発熱したとしても周囲に危険が及ばない。正極材料はコバルト酸リチウム、負極材料は球状グラファイトである。セパレータは直径 16mm、厚さ 70 $\mu$ m のセルロースからなる多孔質体である。電解質はヘキサフルオロリン酸リチウム (1mol/L)、有機溶媒はエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合液 (1:1v/v%) である。グローブボックス内で試作セルを組立後、電気化学測定装置 (Solartron:1470E) によって、充放電を 5 サイクル行ない初期性能を評価する。CC-CV 充電の上限電圧と CC-CV 放電の下限電圧はそれぞれ 4.1V 及び 2.7V である。定電圧 (CV) 時間は充放電時とも 2 時間とする。充放電電流は定格容量に対する 0.2C (5 時間率) であり 0.778mA である。本実験では 5 回充放電を繰り返した後の放電容量が 3.11mAh 以上の試作電池だけを実験に使用した。

#### (2) 直流高電界中のリチウムイオン電池の充放電現象測定

##### (2.1) リチウムイオン電池の正極ギャップ 負極接地

高電圧機器の近傍に、負極側が接地されたリチウムイオン電池の正極側端子または、正極に接続された導体が開放状態にある場合を想定し、高電界がリチウムイオン電池の充放電・劣化に与える影響を検証する。実験系を Fig. 1 に示す。高電圧アンプ (松定プレジジョン:HAP-10B10) により高電圧機器側を想定し、直流高電圧 ( $\pm 10$ kV) を直径 100mm の球電極に印加する。試作リチウムイオン電池の正極側に電池側でのコロナ放電発生を想定し、針電極 (先端曲率半径:51 $\mu$ m) を接続する。球電極とのギャップを火花放電・ストリーマが起きず、安定した放電が発生する条件として 20mm とする。試作リチウムイオン電池の負極側を接地し、電流測定用の抵抗 (10  $\Omega$ ) を試作電池と接地間に設ける。試作電池の電圧をデジタルマルチメータ (IWATSU:VAOC7602) で測定する。実験の手順を以下に示す。 から までの間連続的に電圧を測定する。

試作電池を 2.8V (充電状態約 0%) に充電する。

0s ~ 300s: 高電圧を印加しない状態で保持する。

300s ~ 600s: 直流高電圧を印加する。

600s ~ 660s: 高電圧を印加しない状態で保持する。

また、温湿度条件は温度 23  $\pm 0.5$ 、湿度 30% 以下である。実験後には電気化学測定装置によるリチウムイオン電池電圧変化の再現、充放電サイクル試験により高電界中のリチウムイオン電池が受ける影響を検証する。

##### (2.2) リチウムイオン電池の正極ギャップ 負極ギャップ

高電圧機器近傍の電界中に、リチウムイオン電池の正極側・負極側端子が共に開放状態にある場合を想定し、電池が受ける影響を検証する。高電圧アンプにより直流高電圧 ( $\pm 10$ kV) を球電極に印加する。試作リチウムイオン電池の正極側に針電極を接続し、高電圧アンプに接続された球電極とのギャップを 10mm とする。試作電池の負極側にも同様の針電極を接続し、接地された球電極とのギャップを 10mm とする。リチウムイオン電池は電氣的に浮いた状態となり、両ギャップの総和は 20mm となる。実験の手順は (3.2.1) と同様である。しかし、300s~600s では試作電池がデジタルマルチメータの耐圧を超える高電位となるため、300s の時点でデジタルマルチメータを一時的に回路から切り離し、600s 時点での電池電圧を測定する。

### (3)交流高電界中のリチウムイオン電池の充放電現象

実用上重要な交流で動作する高電圧機器近傍の電界を想定し、交流電界中でリチウムイオン電池が受ける影響を検証する。実験系の構成は Fig. 1 と同様であるが、本節ではファンクションジェネレーターと高電圧アンプにより、10kVpp, 50Hz の正弦波高電圧を球電極に印加する。試作リチウムイオン電池の正極側に針電極を接続し、負極側を接地する。球電極と針電極のギャップは 20mm とする。実験の手順は上述(2)と同様である。試作電池を 2.8V に充電し、デジタルマルチメータにより電池電圧を測定する。

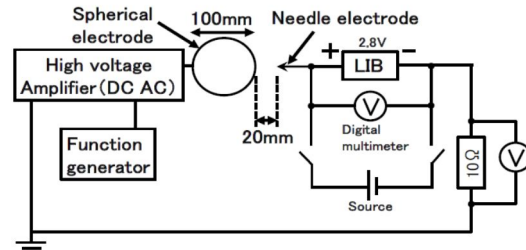


Fig.1 Experimental circuit diagram (positive electrode side gap - negative electrode side ground)

### (4)直流高電界中のリチウムイオン電池の過充電現象

高電圧機器近傍の電界中に、リチウムイオン電池が長時間放置されたとき、過充電状態に至る可能性の有無・電池が受ける影響を検証する。実験系の構成は Fig. 1 と同様であるが、本節では球電極と針電極のギャップを 10mm とし、+10kV の直流高電圧を球電極に印加する。試作リチウムイオン電池の正極側に針電極を接続し、負極側を接地する。実験の手順について以下に示す。

試作電池を上限電圧付近の 4.3V に充電する。

高電圧を印加し、試作電池が過充電状態となり電池電圧の低下が認められるまで測定を継続する。

実験後、充放電試験・交流インピーダンス測定により劣化の有無を検証する。

試作電池を解体し、部材の状態を評価する。

さらに、通常の充電による過充電との比較をおこなった。

## 4. 研究成果

### (1)直流高電界中のリチウムイオン電池の充放電現象

直流高電圧を球電極に印加すると、針電極の先端が光ることを確認した。針先端の電界が不平等になり、高電界になることによってコロナ放電が起こっていることがわかった。コロナ放電には針電極に印加する電圧の極性によって放電の発生状況が異なる。本実験では、球電極に高電圧を印加しているため、相対的に見ると負の電圧を印加した際には正極性コロナ放電となり、正の電圧を印加した際には負極性コロナ放電となる。本実験では、印加電圧の極性によるコロナ放電の見た目の違いはみられず音もしなかった。

#### (1.1)リチウムイオン電池の正極ギャップ 負極接地

直流 ±10kV を印加したときの試作リチウムイオン電池の電圧変化を Fig.2 に示す。300s ~ 600s の間、コロナ放電によりリチウムイオン電池の電圧が変化することが明らかになった。+10kV 印加時、300s の間に電圧が 15.8mV 上昇した。電流値は約 12 μA である。-10kV を印加したときには電圧が 10.7mV 下降した。電流値は約 6.3 μA である。高電圧印加直後に電圧が上昇・下降しているが、これは試作電池の内部抵抗によるものである。+10kV 印加時の負極性コロナ放電は正極性コロナ放電に比べて流れる電流

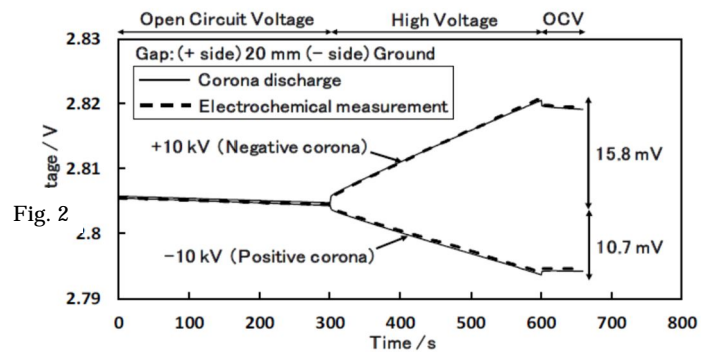


Fig. 7. Voltage change of the lithium ion battery due to difference in applied polarity

が大きく、電池電圧変化が大きいことがわかった。これは空間電荷が影響していると考えられる。針先端が負極性の場合、針先端から電子放出が生じ、衝突電離によって増殖した電子は球電極に流入し、針先端には正イオン群が残る。正イオン群と負極性の針電極との間の電界は空間電荷効果によって強められ、高電界領域となる体積が増加し、反応量が多くなることで電流が大きくなったと考えられる。針先端が正極性の場合、高電界によって電界電離が生じ、電子と正イオンが発生する。電子は針に流入し、針先端には正イオン群が残り、正イオンと正極性の針電極との間の電界は空間電荷効果によって弱められるため、電流が小さくなったと考えられる。

±10kV を印加したときの電流値で、電気化学的に試作電池の充放電を行なった。Fig. 7 に示すようにコロナ放電による電池電圧変化との差は 0.3 ~ 0.4mV であり、ほぼ一致する結果となった。このことから、高電界中のコロナ放電電流によってもリチウムイオン電池が電気化学的に充

放電されることを検証することができた。

リチウムイオン電池への高電界による影響を検証するために、実験前後の試作電池の放電容量及び、充電状態50%における内部抵抗(電池の開回路電圧 - 電池電圧) / 放電電流)の変化を評価した。いずれの値も高電圧実験前後でばらつきの範囲内でしか変化しなかった。したがって、高電界中でコロナ放電によりリチウムイオン電池に微小電流が流れる場合も想定されるが、充電状態が変化した場合でも、電池劣化への影響はほぼ無視できることがわかった。

### (1.2) リチウムイオン電池の正極ギャップ 負極ギャップ

±10kV 印加時の試作リチウムイオン電池の電圧変化を Fig. 4 に示す。リチウムイオン電池が電気回路的に浮いている状態であっても、電池の負極側が接地されているときと同様に電池電圧が変化することがわかった。電池電圧の変化は ±10kV とともに約 5mV 程度であり近い値を示した。電流値はともに 3μA であり、リチウムイオン電池の負極側が接地されたときの電流値に比べて小さい値になった。

+10kV を印加した際に、コロナ放電によって電池電圧が上昇し、リチウムイオン電池の充電現象が起こることについて考察する。+10kV を印加するとリチウムイオン電池の正極側の針電極近傍で負極性コロナ放電が発生する。それによる針先端での電子放出の際に、電池の正極から電子が引き抜かれたことによって、リチウムイオンが正極からセパレータを介して電池の負極に移動する。リチウムイオン電池は高電位となっているため、負極側の針電極近傍では正極性のコロナ放電が発生しており、電離した電子がリチウムイオン電池の負極に供給される。その電子とリチウムイオンが負極で結合する。この過程が継続することにより、充電反応が起こると考えられる。-10kV を印加した際には、高電圧電極側のギャップで正極性コロナ放電が発生し、接地電極側のギャップでは負極性コロナ放電が発生することにより放電の化学反応が電池内部で起こる。(1.1)では、コロナ放電の極性の違いによって、電流の大きさに違いが生じることを前述したが、電池の両極共にギャップがある場合は、2つのギャップで異なる極性のコロナ放電が起こるため、リチウムイオン電池の電圧変化がほぼ同じ値になったと考えられる。

### (2) 交流高電界中のリチウムイオン電池の充放電現象

試作リチウムイオン電池の負極を接地し、10kVpp, 50Hz, の正弦波を球電極に印加した。リチウムイオン電池は、通常交流電圧を印加しても電池電圧は変化しない。試作電池の電圧は約 1.60mV とわずかながらに上昇する傾向がみられた。これはコロナ放電の極性の違いによって電流値が違ふことが要因と考えられる。Fig. 5 に 10kVpp, 0.01Hz の正弦波印可時の電流変化を示す。正の電圧印加時には負極性コロナ放電が発生し、電池が充電され電池電圧が上昇する。負の電圧印加時には正極性コロナ放電が発生し、電池が放電され電池電圧が低下する。電流が 0 の範囲はコロナ放電の開始電圧に達していない電圧範囲に対応していることを示唆している。交流高電圧をギャップを介して印加した際には、負極性コロナ放電の電流値が正極性コロナ放電よりも大きいため、その差で電池電圧が上昇する。

### (3) 直流高電界中のリチウムイオン電池の過充電現象

試作リチウムイオン電池の負極を接地し、直流+10kV を 120h 連続で球電極に印加した。4.3V から約 48h かけて 5.0V まで充電され、その後、試作電池の電圧が緩やかに低下していった。48

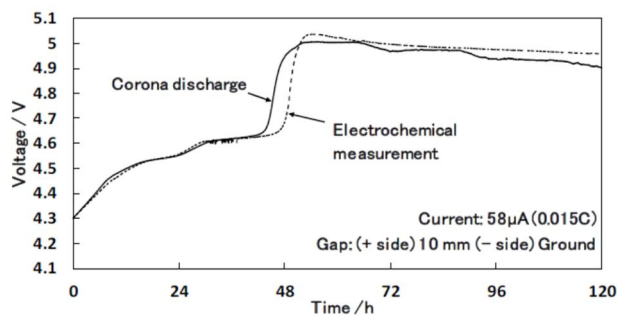


Fig. 3 Voltage change of lithium ion battery during overcharge

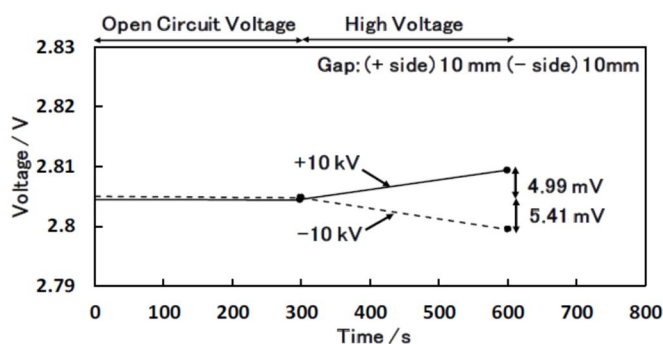


Fig. 4 Voltage change of the lithium ion battery due to difference in applied polarity (both side gap)

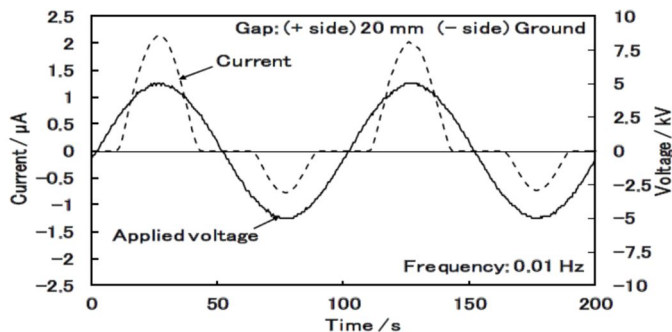


Fig. 5 Applied voltage waveform and current waveform

時間付近の電圧の立ち上がり時間に差があるが、試作電池の容量の差が表れたものと思われる。電流は常に約  $58\mu\text{A}$  流れており、C レートに換算すると、 $0.015\text{C}$  という非常に小さな電流で過充電していたことになる。この電流値で電気化学的にリチウムイオン電池の電圧変化の再現を別の試作電池を使用して行なった。Fig.5 に示すように、コロナ放電による過充電実験と同様な傾向がみられた。

過充電実験後、試作リチウムイオン電池を  $2.7\text{V}$  まで放電させ、容量確認のための充放電試験 1 回と充電状態 0%での交流インピーダンス測定を行ない、リチウムイオン電池への影響を検証した。微小電流による過充電実験後は放電容量が大きく減少した。コロナ放電と電気化学測定の場合で放電容量に違いがみられた。コロナ放電電流で起きる短時間の電流値の変動が過充電状態で明確な差として表われた可能性が考えられるが、原因は明確になっておらず説明が今後の課題である。

過充電実験前後の充電状態 0%のインピーダンスのナイキストプロットを比較した。リチウムイオン電池のインピーダンスのナイキストプロットは二つの円弧が特徴的であり、高周波数側の円弧は負極表面に形成される SEI 被膜が影響するとされている。過充電実験後は高周波数側の円弧が非常に大きくなった。リチウムイオン電池の内部で特に負極の性能低下が進行したと考えられる<sup>(1)</sup>。リチウムイオン電池の負極表面には電解質と負極活物質との反応によりリチウムイオンを含む SEI 被膜が形成され、電池容量の低下の原因であることが知られている。過充電実験後、負極側のインピーダンスが大きくなったことから、SEI 被膜の成長が過充電状態になると厚くなったことが示唆される。さらに被膜成長に伴い、被膜にリチウムが蓄積されて不可逆容量が増加して電池反応に利用されるリチウムイオン量が減少し、容量が低下したものと考えられる<sup>(2)</sup>。

過充電実験後の試作電池を解体した。通常使用したセパレータは特に変化はみられないが、過充電状態になったセパレータには黒い物質が点状に付着し、一部がセパレータ内に侵入していることがわかった。この黒い物質は負極の活物質と接する面にのみ付着していることから、セパレータ内にまで成長した負極表面の SEI 被膜が、負極活物質表面のグラファイトと共に剥がれセパレータ側に残ったものだと考えられる。コロナ放電の微小な電流が長時間流れることによって、リチウムイオン電池は過充電の状態となり、大きく劣化することが明らかになった。しかし、過充電状態になるには本実験の条件では 48h 必要である。数時間程度電池にコロナ放電による充電電流が流れてもリチウムイオン電池への影響はほとんどないと考えられる。

本研究で明らかになったことを以下にまとめて記す。

針電極先端のコロナ放電によって、リチウムイオン電池内部で化学反応が起こり、電池の両極が共にギャップの場合でも充放電反応が生じる。

コロナ放電による充放電現象が起こっても、本実験の条件下では微小な電流が流れるだけであり、リチウムイオン電池の劣化への影響はない。

交流高電圧をギャップを介して印加した場合にも、コロナ放電の極性による違いによってリチウムイオン電池は充電される。

リチウムイオン電池を高電界下で長時間放置すると、微小な電流によって過充電になり放電容量が劣化する。

#### <引用文献>

熊井一馬・小林陽・宮代一・竹井勝仁・岩堀徹：「リチウムイオン電池の劣化メカニズムの解明 劣化機構とその診断法」, 電力中央研究所報告 T01033, (2002)

Y. Tao, S. Yamate, T. Ozaki, T. Inamasu, H. Yoshida and R. Okuyama : ‘ ‘ Growth Process of SEI Film on Graphite Negative Electrode for Lithiumion Secondary Battery ’ ’, GS Yuasa Technical Report, Vol.10, No.2, pp.8-15, (2013)

田尾洋平・山手茂樹・尾崎哲也・稲益徳雄・吉田浩明・奥山良一：「リチウムイオン二次電池用グラファイト負極上の SEI 被膜の成長過程」, GS コアサテクニカルレポート, Vol.10, No.2, pp.8-15, (2013)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 辻 翔希, 藤田 洋司, 漆畑 広明, 河野 昭彦, 花岡 良一, 羽田 拓馬	4. 巻 140
2. 論文標題 高電界中のリチウムイオン電池の充放電現象に関する研究	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 電気学会論文誌B (電力・エネルギー部門誌)	6. 最初と最後の頁 p. 650-655
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1541/ieejpes.140.650	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 S. Tsuji, Y. Fujita, H. Urushibata, A. Kono, M. Koyama and R. Hanaoka
2. 発表標題 Study on Charge and Discharge Phenomenon of Lithium Ion Battery under High Electric Field
3. 学会等名 INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON HIGH VOLTAGE ENGINEERING (ISH2019 CONFERENCE) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 辻翔希・藤田洋司・漆畑広明・河野昭彦・小山正人・花岡良一
2. 発表標題 高電界中のリチウムイオン電池の充放電現象に関する研究
3. 学会等名 平成30年電気関係学会北陸支部
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	小山 正人 (KOYAMA MASATO) (30748744)	金沢工業大学・工学部・教授  (33302)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	河野 昭彦  (KONO AKIHIKO)  (40597689)	金沢工業大学・工学部・准教授    (33302)	
研究分担者	漆畑 広明  (URUSHIBATA HIROAKI)  (40723367)	金沢工業大学・電気・光・エネルギー応用研究センター・教授    (33302)	
研究分担者	花岡 良一  (HANAOKA RYOICHI)  (90148148)	金沢工業大学・電気・光・エネルギー応用研究センター・教授    (33302)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関