

■ 解体評価

リチウムイオン電池の抵抗増加と部材劣化との関係解析

リチウムイオン電池では、耐久性や出力特性向上のために、内部抵抗の低減が課題となっています。内部抵抗の構成因子には、活物質/電解液界面の電荷移動抵抗、活物質中のLiイオンの拡散移動抵抗など多くの抵抗成分があり複雑ですが、内部抵抗低減の為に、内部抵抗と各構成部材との関係を明確化することが重要です。

一般的に、内部抵抗は交流インピーダンス法にて測定されていますが、実電池においては、正極材や負極材の抵抗への寄与を分離することは困難です。当社では、電池を解体し正極、負極に分離し、内部抵抗を部材ごとに解析する技術を構築しました。活物質のナノレベルでの構造変化や化学結合状態解析と合わせて、内部抵抗増加と部材劣化との関係解明等に活用されています。

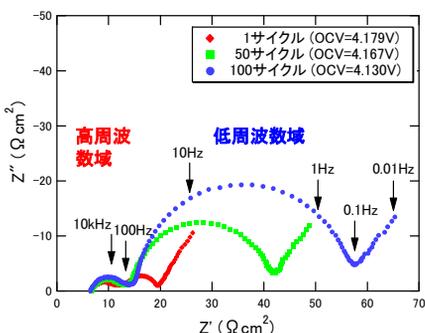
<解析事例>

試作した電池(正極: $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 、負極: グラファイト)を室温にて充放電サイクル試験(1C×100サイクル)を実施しました。充放電サイクルに伴って放電容量の低下が確認されました。内部抵抗測定の結果、サイクルにともなって低周波数側の円弧が顕著に増大していることが分かります。内部抵抗増加に対する正極・負極の寄与を分離するため、電池を解体し、正極・負極それぞれについて対極をLiとし、ハーフセルを作製しました。正極は高周波数域と低周波数域で円弧が確認されるのに対して、負極は高周波数域のみで円弧が確認され、電池での内部抵抗増加の主要因は正極であることが分かりました。

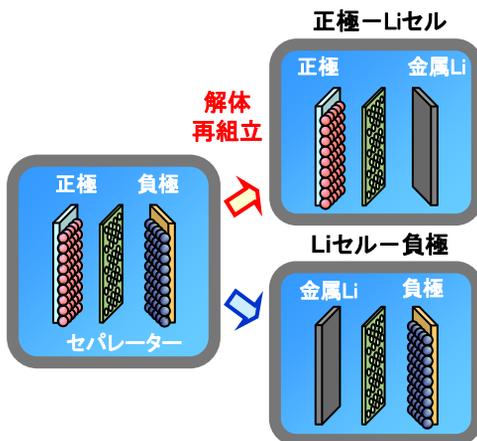
正極活物質の断面TEM観察の結果、活物質の表層には結晶構造変化(層状岩塩構造→立方晶)が確認されました。この変化による影響として、Liイオンの反応サイトの減少、Liイオンの拡散パスの減少などが想定され、正極の抵抗が増加したと考えられます。

内部抵抗分離解析

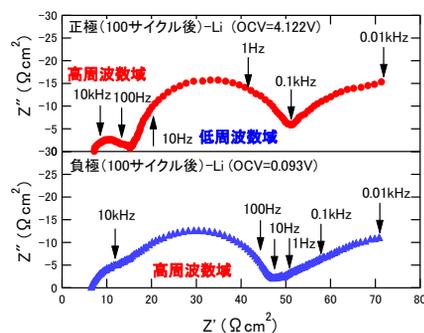
充放電サイクルに伴い、低周波数域の反応抵抗が顕著に増大



解体
再組立

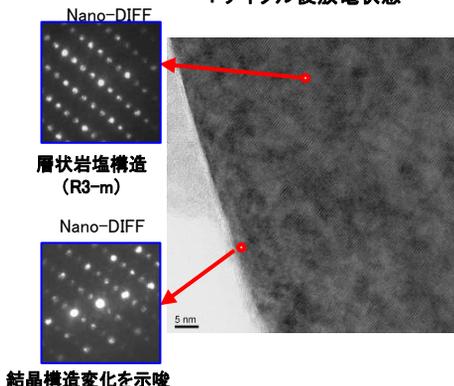


正極-Liのセルにて、低周波数域の抵抗変化 → 正極活物質の反応抵抗増大を示唆



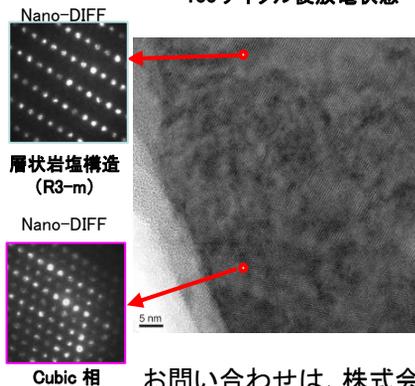
部材劣化解析 正極活物質の構造変化(断面TEM観察)

1サイクル後放電状態



結晶構造変化を示唆

100サイクル後放電状態



Cubic 相

充放電サイクル試験後 → 活物質表面の結晶構造が変化(Cubic相)

お問い合わせは、株式会社コベルコ科研まで
eigyo@kki.kobelco.com