

# リチウムイオン電池の電気特性評価

# B

リチウムイオン電池は、長期間の使用によって電池電圧や電池容量が低下しないことが望まれている。これら電池の電気的性能を評価するために、充放電試験や内部抵抗測定が必須項目となっている。前者は電池のサイクル特性と寿命評価のための試験であり、後者は電池電圧劣化などの原因評価の一環として測定される。本稿では、リチウムイオン電池を対象とした電気特性試験の当社の取り組みを紹介する。



技術本部  
エレクトロニクス事業部 技術部  
坪田 隆之

## B-1 充放電試験

### 1-1 試験内容

リチウムイオン電池の電気特性評価として、充放電容量、充放電レート特性などの初期特性や、充放電サイクル後の容量低下、レート特性劣化の耐久性評価が行われている。とくに、研究開発の段階にある電池構成部材（活物質、電解液、セパレータ）では充放電初期特性の評価が、量産段階にある電池では、長期の充放電サイクル試験による信頼性評価が行われる。当社では、5Ah、10Ah程度の中小型単電池用、100Ah対応の大型単電池用充放電装置を用いてサイクル特性の測定・評価を行っている。

る。当社では、前述の充放電試験装置に加え、実験室レベルの電極の試作設備や、電池試作設備を整備しており、開発材料の電池特性評価が可能である。

#### 2) 小型電池試作

平均粒径 $10\mu\text{m}$ の $\text{LiCoO}_2$ を活物質とし、アセチレンブラック（導電助材）、PVDF（バインダー）を混合比92:3:5wt%に調整した後、NMP（N-メチルピロリドン、溶媒）を加えて2軸ミキサーおよびディスパーにより混練して粘度を適切に調整したのち、自動塗工装置を用いて集電体であるAl箔（A3003、膜厚 $15\mu\text{m}$ ）に塗工した。その後、乾燥・プレスを行い、活物質層膜厚 $80\mu\text{m}$ 、密度 $3.6\text{g}/\text{cm}^3$ の正極とした。露点 $-60^\circ\text{C}$ 以下に調整された $\text{Ar}$ 雰囲気下にて、この正極と負極のグラファイト電極（市販）を、セパレータ（ポリプロピレン製樹脂フィルム）を挟んで対向させ、電解液（ $1\text{M LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}=1:1\text{vol.}$ ）を加えてセルに封入し、電極面積 $2.04\text{cm}^2$ の単層電池を構成した。

### 1-2 実施例

#### 1-2-1 電池部材評価のための 小型電池試作と充放電試験

##### 1) 試験目的

リチウムイオン電池の出力特性の向上（内部抵抗の低減）、充放電サイクル特性の向上のために、正極および負極の活物質\*1) \*2) \*3)、セパレータ\*4)、電解液\*5)などの電池構成部材の開発が行われている。これら開発材料の適用性確認のために、充放電容量、充放電レート特性、充放電サイクル劣化などの電池性能を評価する必要がある。

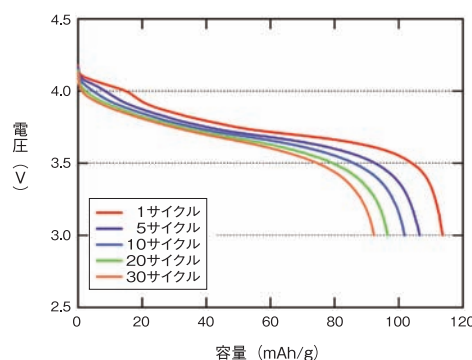
##### 3) 試作電池の充放電試験

試作した電池を室温にて電圧 $3.0\text{V}$ から $4.2\text{V}$ の間で、充放電サイクル試験（ $0.5\text{C}$ ）を実施した（第1図）。ここでCはCレートを表し、電池の全容量を1時間で放電させる電流量を1Cレートいい、

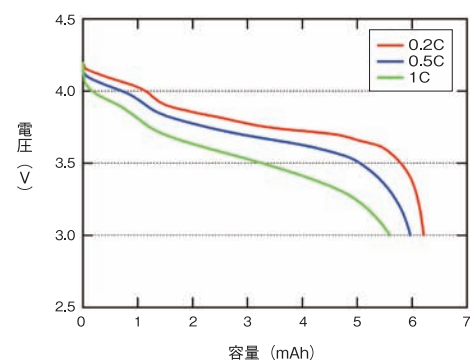
#### 参考文献

- \*1) 菅野了次、GSユアサテクニカルレポート、1(3)、7(2006)
- \*2) N.Yabuuchi, Y.Koyama, N.Nakaya, and T.Ohzuku, *J.Electrochem.Soc.*, 152(7), A1434 (2005)
- \*3) M.Hirayama, N.Sonoyama, M.Ito, M.Minoura, D.Mori, A.Yamada, K.Tamura, J.Mizuki, and R.Kanno, *J.Electrochem.Soc.*, 154(11), A1065 (2007)
- \*4) 正本 順三、米田 晴幸、福井工業大学研究紀要第37号、265 (2007)
- \*5) 中島剛、ラマサミ チャンドラセカラン、永和久、大澤善美、高明天、青山博一、愛知工業大学総合技術研究所研究報告、第7号、7(2005)

第1図 放電容量のサイクル特性



第2図 放電レート特性

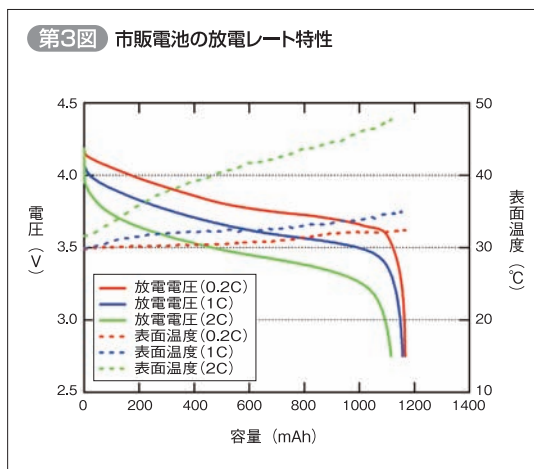


その電流値の何倍かをCレートで表す。初期放電容量(0.2C)は120mAh/gであり、適用したLiCoO<sub>2</sub>のほぼ理論容量(反応電子数0.5で140mAh/g)が得られている\*6)。充放電サイクルにともなって放電容量の低下が見られる。さらに放電レートを変えて測定した結果を第2図に示す。放電電流を大きくすると、内部抵抗による電圧降下が大きくなるため、放電容量が低下する様子が確認される。

### 1-2-2 量産品の試験

市販の円筒形リチウムイオン電池(18500タイプ)を用いて室温にて放電レート特性試験を行った。その結果を第3図に示す。1C放電時の容量は0.2C放電時の容量に対してほぼ同等であったが、2C放電時の容量は0.2C放電時の容量に対して96%と容量低下が見られた。平均作動電圧は0.2Cで3.80V、1Cで3.65V、2Cで3.47Vと、放電電流が大きくなるのにともない内部抵抗による電圧降下によ

て放電時の作動電圧の低下が大きくなっている。また、放電電流の増加に伴い内部抵抗によるジュール熱の発生によって電池表面温度の上昇が大きくなり、2C放電時には放電前後で16℃の温度上昇が観察された。



### 参考文献

\*6) 石井壮一郎、片山恵一、東海大学紀要工学部、41(2)、65(2002)

\*7) 板垣昌幸、材料科学 Vol32、No6、6(1995)

## B-2 内部抵抗の測定

### 2-1 測定方法

リチウムイオン電池の入出力特性向上のため、内部抵抗低減の取り組みが行われている。内部抵抗測定手法である電気化学インピーダンス法は、周波数変調した微弱電圧(電流)を電池に印加し、応答電流(電圧)の振幅、位相差から、時定数の異なる反応素過程を分離することが可能である\*7)。電池においては、正極・負極の電荷移動抵抗、Liイオンの拡散抵抗のほか、電子および電解質イオンの関与した抵抗成分に分離できる。また、充放電サイクル試験後の測定を行うことで、劣化部位、劣化度を非破壊で推定することができる測定方法とされている。

### 2-2 測定と解析例

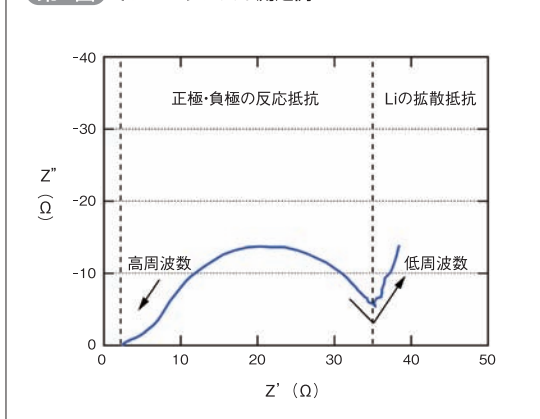
#### 1) 試作電池の内部抵抗測定

内部抵抗測定にはインピーダンスアナライザ内

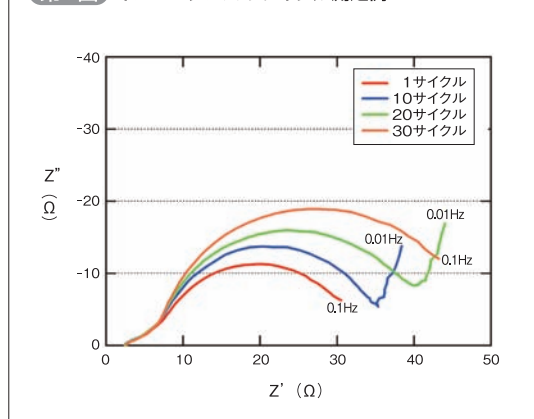
蔵ポテンシヨ/ガルバナスタット(Iviumstat、Ivium社製)を用いた。OCV(開回路電圧)を0Vとして、振幅10mVを重畳させた交流電圧を300kHzから0.01Hz(あるいは0.1Hz)まで印可し、応答電流からインピーダンスを求めた。1-2-1項に示す試作電池(10サイクル後、放電状態)の内部抵抗測定結果を複素平面上(ナイキスト線図)にプロットして第4図に示す。正極、負極に対応する2つの円弧の重なりと考えられる箇所と、Liの拡散抵抗と考えられる箇所が見られる。また、実数軸切片は電子および電解質イオンの関与した抵抗成分と考えられている。第5図にサイクル試験後の内部抵抗(放電状態)を示す。低周波数側の円弧が増大することが確認され、電極表面に皮膜が形成される現象などによって電極が劣化していることが示唆された。

得られたインピーダンス波形を第6図に示す等価回路と仮定して解析を行うと、第7図に示すように波形を正極・負極の電荷移動抵抗に対応する

第4図 インピーダンスの測定例



第5図 インピーダンスのサイクル測定例



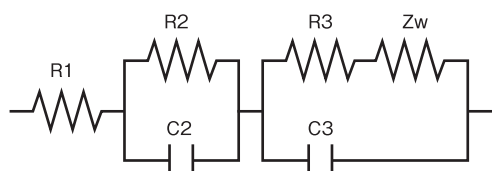
## 参考文献

\*8)

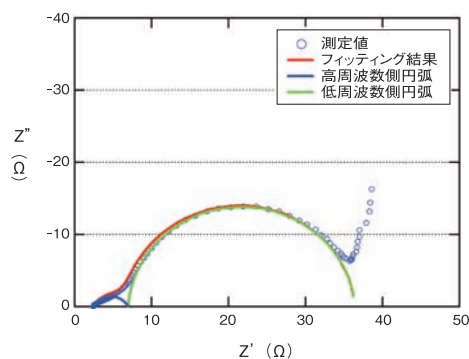
T.Abe, H.Fukuda,  
Y.Iriyama, Z.Ogumi,  
J.Electrochem.Soc.,151  
(8),A1120 (2004)

2つの円弧に分離することが可能である。放電容量が低下した30サイクル後の電池から負極を取り出し、試作した新品正極と組み合わせて電池の再組立を行った。内部抵抗測定結果を第8図に示す。新品正極-新品負極の電池と比較して、低周波数側の円弧の増大が確認されたことから、低周波数側の反応抵抗は負極を表しており、放電容量の低下の主要因は負極の劣化であることが示唆さ

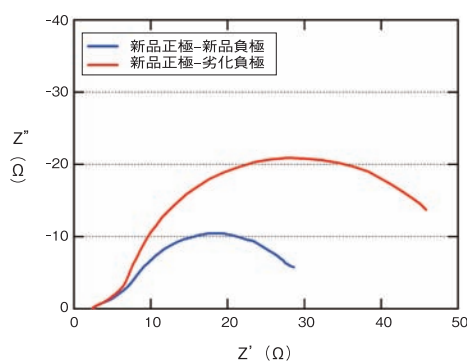
第6図 等価回路モデル



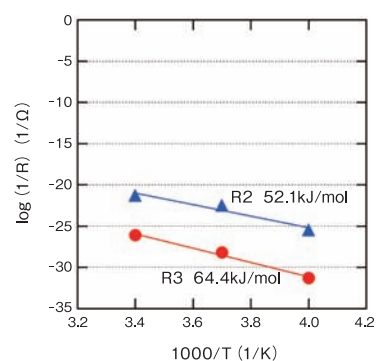
第7図 等価回路を用いた波形解析例



第8図 負極の劣化による内部抵抗の増加



第9図 等価回路抵抗(R2, R3)の温度依存性



電池性能評価、電池の部材評価の一環として、充放電試験、内部抵抗測定を適用している。

充放電試験によって、電池構成部材や製品電池の初期特性（充放電容量、充放電レート特性）やサイクル劣化特性など充放電における耐久性や信頼性を評価することができる。

内部抵抗測定では、内部抵抗値の測定だけでなく非破壊で電池劣化特性の指標や劣化部位を推定でき

る可能性が見出されている。

当社では、上記のような電池特性評価に加え、大気非解放下での種々の物理解析手法、UN勧告試験や釘刺し試験などの電池安全性試験設備を整備している。これらの評価・解析技術群を総合して、リチウムイオン電池の解析・評価を行うことで、リチウムイオン電池の開発への貢献に努めたい。

(共著:エレクトロニクス事業部技術部 戸塚裕文)