

# リチウムイオン電池の試作評価と劣化解析

# A

リチウムイオン電池は、従来の二次電池と比較して小型、軽量であり、かつセル電圧が高いことからエネルギー密度が高く、携帯電話などのモバイル機器に加え、近年ではハイブリッド自動車や電気自動車、定置型蓄電池への適用が進められている。

充放電サイクルの耐久性や入出力特性向上のために、内部抵抗の低減が検討されているが、内部抵抗の構成因子(活物質電解液界面の電荷移動抵抗、活物質中のリチウムイオン拡散抵抗、活物質層・集電体の電子移動抵抗、電解液中のリチウムイオン伝導抵抗など)と構成部材との関係を明確化することは重要である\*1)\*2)\*3)。

本稿では、リチウムイオン電池の内部抵抗解析と劣化解析との複合解析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



技術本部  
材料評価事業部  
評価試験室  
西内 万聡

## A-1 電池試作

Li(Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub>を活物質とし、導電助剤としてアセチレンブラック、結着剤としてPVDF(ポリフッ化ビニリデン)を加えて混練し、NMP(N-メチルピロリドン、溶媒)を加えて粘度を適切に調整したのち、集電体A1箔に塗工した。乾燥、ロールプレスにより密度調整を行い、合材層の塗工厚42μm、密度2.8g/cm<sup>3</sup>の正極とした。グラファイトを活物質とし、正極同様に

作製し、合材層の塗工厚55μm、密度1.3g/cm<sup>3</sup>の負極とした。露点-70℃以下に調整されたAr雰囲気下にて、作製した正極と負極、セパレーター(ポリエチレン製樹脂フィルム)からなる電極積層体をラミネート外装材に格納し、電解液(1M LiPF<sub>6</sub>/EC:DEC=1:1vol.)を加えて、設計容量550mAhの積層型ラミネートセルとした。その後、活性化処理を行った。

### 参考文献

- \*1) N.Yabuuchi et al., J.Electrochem.Soc.,152 (7),A1434 (2005)
- \*2) M.Hirayama et al., J.Electrochem.Soc.,154 (11),A1065 (2007)
- \*3) H.Kobayashi et al., J.Electrochem.Soc.,154 (11),A1065 (2007)
- \*4) T.Abe, et al., J.Power Sources,174, 380 (2007)
- \*5) 安部武志,他:表面科学, Vol.27, No.10, 47 (2006)
- \*6) T.Osaka et al., J.Power Sources, 119-121,929 (2005)
- \*7) E.Karden et al., J.Power Sources, 119-121,929 (2005)

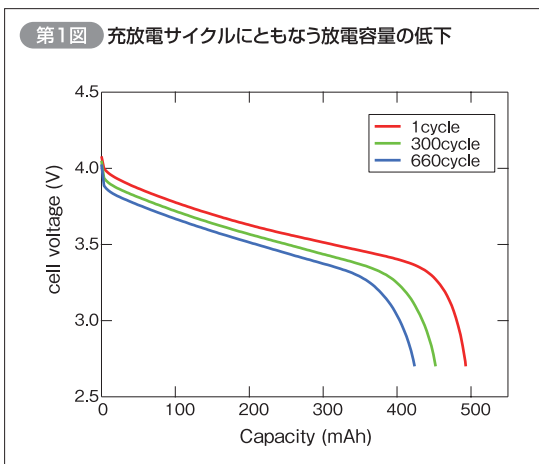
## A-2 電池特性評価

試作した電池について、室温にて電圧2.7Vから4.2Vの間で、充放電サイクル試験(1.1A×660サイクル)を実施した。放電曲線を第1図に示す。充放電サイクル数にともなって放電容量の低下が見られ、660サイクルにて放電容量は初期の86%に低下した。

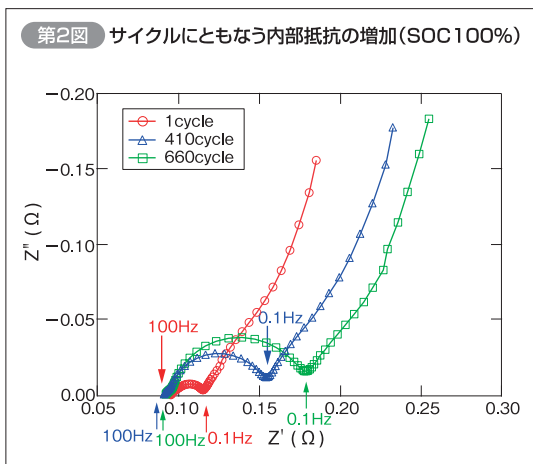
第2図に内部抵抗測定結果のコールコールプロットを示す。内部抵抗測定は交流インピーダンス法により行った\*4)\*5)\*6)\*7)。周波数変調した微弱電圧(電流)を電池に印可し、応答電流(電圧)の振幅、位相差から時定数の異なる反応素過程を分離する手法

である。OCV(開回路電圧)に対し、振幅10mVを重畳させた交流電圧を300kHzから1mHzまで印可し応答電流から内部抵抗を求めた。約10Hzから0.1Hzの低周波数域に応答する反応にともなう円弧と、リチウムイオンの拡散抵抗(ワールブルグインピーダンス)である右上がりの直線部が見られ、サイクルの増加にともなって低周波数側の円弧が増大していることがわかる。充放電サイクル試験によって、内部抵抗が増加し、その結果、放電容量が低下していると考えられる。

第1図 充放電サイクルにともなう放電容量の低下



第2図 サイクルにともなう内部抵抗の増加(SOC100%)



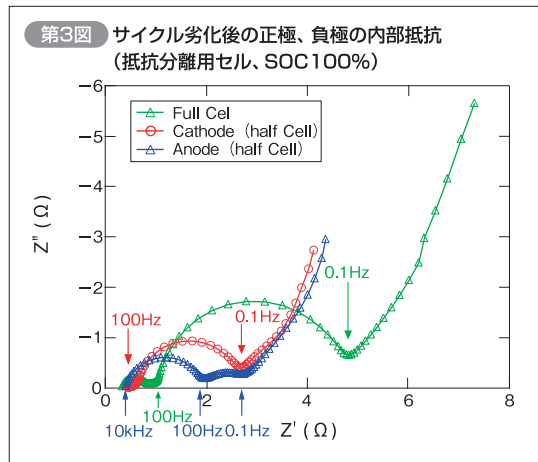
- \*8) 西内万聡、他:第53回電池討論会要旨集,12(2012)
- \*9) 坪田隆之、他:第52回電池討論会要旨集,586(2012)
- \*10) 坪田隆之、他:第53回電池討論会要旨集,13(2012)
- \*11) 坪田隆之、他:第54回電池討論会要旨集,109(2013)
- \*12) 阿知波敬、他:第49回日本電子材料技術協会秋期講演大会講演概要集,4(2012)
- \*13) 世木隆、他:第53回電池討論会要旨集,14(2012)
- \*14) 渡部孝、他:第53回電池討論会要旨集,170(2012)
- \*15) 世木隆、他:第54回電池討論会要旨集,110(2013)

# A-3 劣化解析

## 3-1 内部抵抗分離解析

内部抵抗増加因子を特定することは、電池の特性向上のために重要な知見となる。しかしながら、電池の反応素過程は複雑であり、反応時定数の異なる反応が存在することから\*8)、電池(フルセル)のまま測定した交流インピーダンス波形の解析のみで内部抵抗増加因子を特定することは困難である。そこで、内部抵抗に対する正極・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リチウムとした抵抗解析用のハーフセルを作製し、内部抵抗を測定した\*9)\*10)\*11)\*12)。併せて抵抗解析用のフルセルを作製した。第3図に正極・負極それぞれの内部抵抗測定結果を示す。正極は低周波数域で円弧が確認されるのに対して、負極は高周波数域および低周波数域にて円弧が確認された。今回の充放電サイクル試験では、フルセルにお

いて顕著に低周波数域の反応が増加していたが、抵抗分離による正極・負極の低周波数域の反応抵抗の大きさから、内部抵抗増加の主要因は正極であり、正極の劣化が支配的であると考えられる。



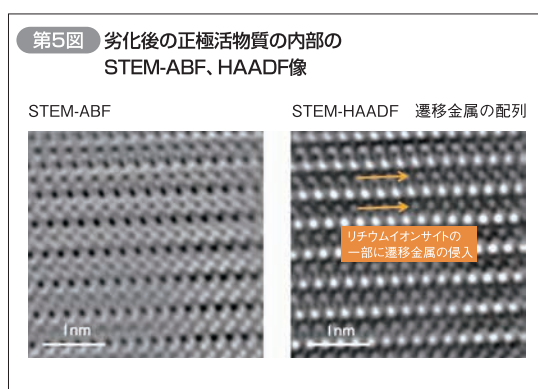
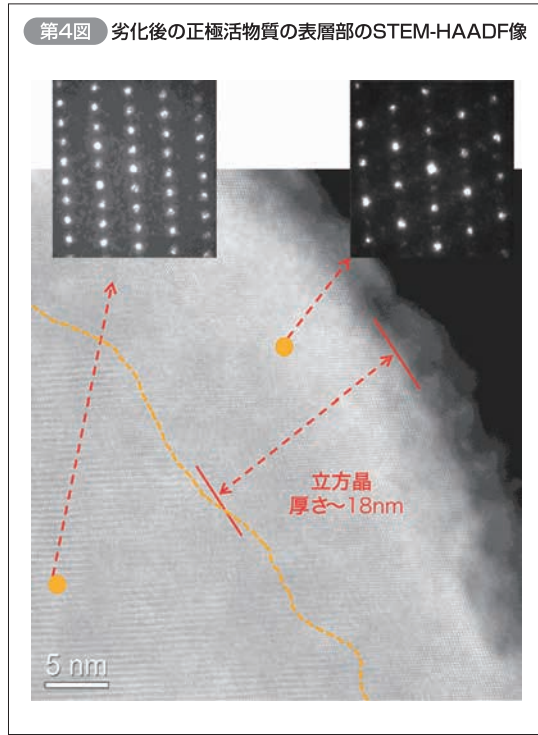
## 3-2 物理解析

充電時には、リチウムイオンは正極活物質から引き抜かれ、負極活物質に挿入される。放電時には逆の反応が起こり、充放電サイクル試験においては、正極・負極の活物質にてリチウムイオンの挿入・脱離による構造変化が繰り返される。

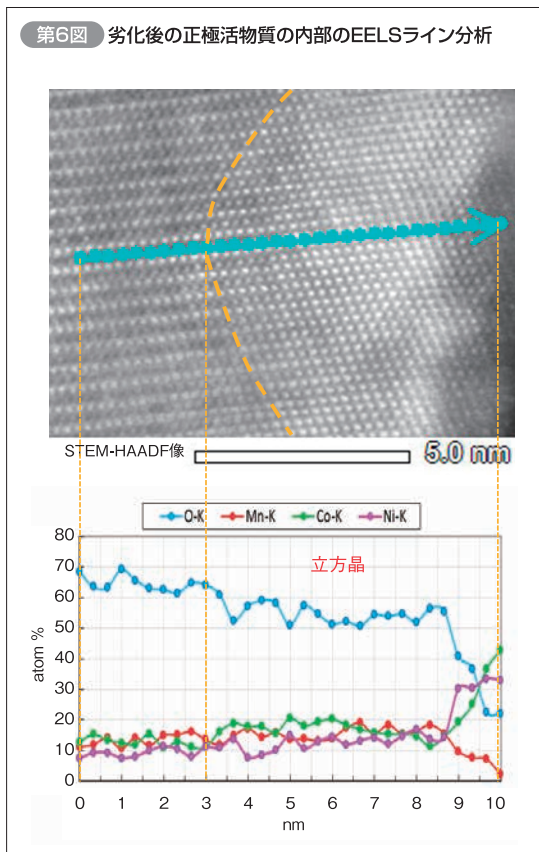
正極の劣化機構解明のため\*13)\*14)\*15)、正極のナノ構造をCs-STEMにより調査した。リチウムイオンは水分と反応し容易に状態が変化するため、試作電池を露点-70℃以下に調整されたAr雰囲気下にて解体し、取り出した正極を、不活性ガス雰囲気下を保持したままFIB(収束イオンビーム)装置に挿入した。その後、断面マイクロサンプリング法によりTEMサンプルを摘出し、FIB加工により薄片化した。

660サイクル後の正極活物質の断面TEM観察結果を第4図に示す。Li(Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub>は層状岩塩構造であるが、最表面の構造は立方晶に構造転移している。第5図に層状岩塩構造を保っている箇所の断面TEM観察、第6図にEELSライン分析結果を示す。本来リチウムイオンが存在すべき位置に、遷移金属のNi,Co,Mnが移行するカチオンミキシングが起こっていることが確認された。また、立方晶では酸素欠損が、表層ではMn溶出にともなうNi,Coの濃化が確認された。

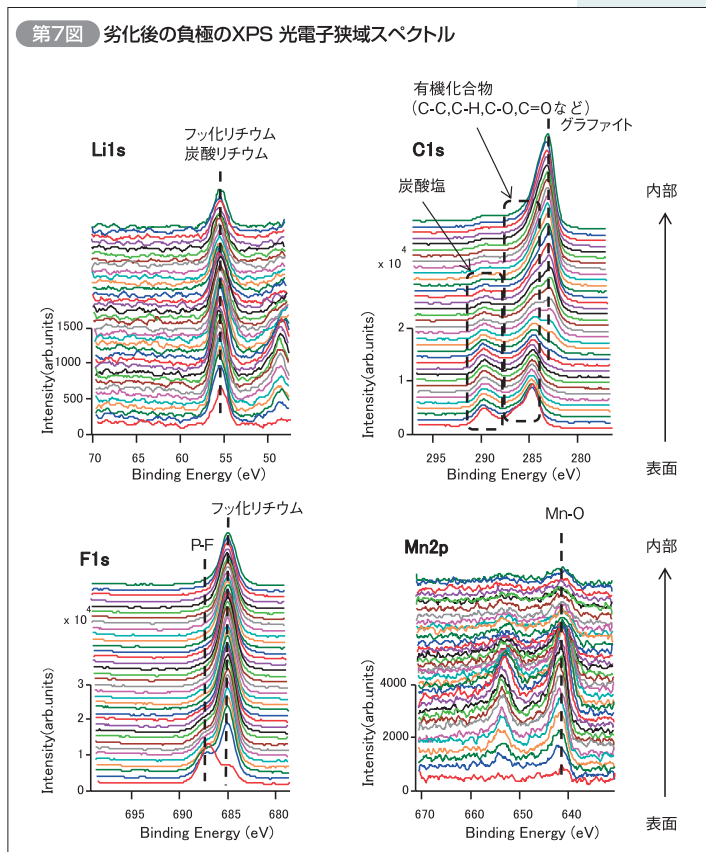
660サイクル後の負極活物質の表面皮膜の組成と結合状態をXPSにより調査した。深さ方向における狭域スペクトルを第7図に示す。有機系の皮膜やLiFやLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>などの無機系の皮膜に加え、正極活物質から溶出し、負極上で析出したと考えられるMnの存在を確認した。



第6図 劣化後の正極活物質の内部のEELSライン分析



第7図 劣化後の負極のXPS 光電子狭域スペクトル



### 3-3 解析結果まとめ

内部抵抗の増大が確認された正極活物質は、充放電サイクルにより遷移金属のリチウムイオンサイトへの移行、表層では立方晶への構造転移が確認された。これらの変化は、リチウムイオンサイトの減少、リチウムイ

オンの固相内拡散を阻害するため、正極での電荷移動抵抗が増大し、その結果、放電容量の低下を引き起こしたと考えられる。また、負極活物質に存在した無機系の皮膜は、リチウムイオンとの親和性が高く、抵抗を増加させる要因となると考えられる。

リチウムイオン電池の劣化機構解明のためには、劣化部位の特定が不可欠である。電池の解体・再組み立てによる正極、負極の抵抗分離は、劣化部位特定に有効な手法である。電池特性の低下に対し、部材の劣化解析を行うことで、電池特性低下の支配因子を明確化することが可能である。このような抵抗分離解析は、試作セルだけでなく実機セルでも実施可能である。

加えて、当社では12Ahクラスの積層型ラミネートセルの試作が可能であり(写真1)、物理解析、安全性試験、CAEとの複合解析を進めている。これらの評価・解析技術群を総合して、評価・解析を行うことで、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 阿知波敬/エレクトロニクス事業部物理解析センター 林良樹、朱凌雲、三井所亜子)

写真1 当社試作12Ahラミネートセル

