

リチウムイオン電池の劣化要因解析

- 保存試験後の内部抵抗増加要因 -

Analyses of Degradation Factors of Lithium-Ion Batteries

— Resistance Increase Factors after Calendar-Life Test—

明神 正雄 *¹
Masao MYOJIN

得永 翔也 *¹
Syoya TOKUNAGA

松田 智行 *²
Tomoyuki MATSUDA

今村 大地 *²
Daichi IMAMURA

Abstract

Resistance increase factors of calendar-life tests were studied by electrochemical impedance spectroscopic (EIS) measurements of commercial lithium-ion cells composed of a $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode and a graphite anode. The capacity faded rapidly at high temperature (50°C). In contrast, increased internal resistance was not affected by high temperature. The EIS measurements indicated that the cathode charge-transfer resistance increases at 25°C and the solution resistance increases at 50°C. These results revealed that the increase factors of internal resistance change with the temperature of calendar-life tests.

1. はじめに

エネルギー問題の解決のために電動車両(電気自動車やハイブリッド自動車, プラグインハイブリッド自動車など)の普及が進んでいる。リチウムイオン電池は, 二次電池の中でもエネルギー密度, 出力密度が高く, 車載蓄電池として利用されているが, 長期間に渡り使用されるため, さらなる寿命や信頼性の向上が求められている。リチウムイオン電池の性能低下要因には保存劣化やサイクル劣化があることが知られており, 使用条件や電極材料によってその影響度は異なってくると考えられる。車両では走行期間より駐車期間の方が長い場合が多く, 駐車中の電池の性能低下(保存劣化)抑制による寿命の向上は重要な課題の一つである¹⁾。保存時のリチウムイオン電池の寿命向上のためにはその劣化要因を詳細に把握する必要がある。本研究では, 市販の 18650 型電池を用いて駐車を模擬した保存試験を実施し, 定期的に容量と抵抗を測定するとともに, 保存試験前後に交流インピーダンス測定を行い, 出力低下を招く内部抵抗の増加要因について解析を行った。

2. 実験

保存試験は市販の 18650 型リチウムイオン電池(正極: 三元系($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$), 負極: グラファイト)を用いて実施した。保存試験の条件を Table 1 に示す。温度は 25 °C と 50 °C の 2 条件とし, 保存時の電圧は 4.0 V, 4.1 V, 4.2 V の 3 条件とした。各条件では 3 セルずつ実施した。

Table 1 Condition of calendar life tests

Temperature	25 °C, 50 °C
Storage voltage	4.0 V, 4.1 V, 4.2 V

定期的に容量測定(25°C, 1C)および出力試験による直流内部抵抗測定(Table 2)を行うことで, 容量と内部抵抗の変化を把握した。

初期および保存試験後, 充電状態(State of Charge: SOC)を 50 %に調整し, 25 °C で交流インピーダンス測定(Table 3)を実施した。振幅電圧は 5 mV, 周波数範囲は 20 kHz~10 mHz とした。等価回路を用いたフィッティングには Zview を用いた。

4.2 V, 25 °C で保存試験を行った電池については, 試験後にアルゴン雰囲気下で解体して正極/

*1 一般財団法人日本自動車研究所 FC・EV研究部

*2 一般財団法人日本自動車研究所 FC・EV研究部 博士(工学)

負極を取り出し、それぞれリチウム金属を対極としたハーフセルを作製して交流インピーダンス測定を行った。電池の解体は下限電圧まで放電してから実施し、電極は DMC(ジメチルカーボネート)で洗浄した。セルには電極直径 16 mm のコイン型セルを用いた。電解液は 1 mol dm^{-3} LiPF_6/EC (エチレンカーボネート): DEC (ジエチルカーボネート) = 50 : 50 vol. %を用いた。各電極は、ハーフセルで容量測定を実施して得られる放電曲線から、電池の SOC = 50 %時の電極電位を見積もってその電位に調整し、25 °C で交流インピーダンス測定を実施した。振幅電圧は 5 mV, 周波数範囲は 1 MHz~10 mHz とした。

Table 2 Condition of internal resistance measurements

Temperature	25 °C
State of charge	50 %
Charge and discharge current	1 C, 2 C, 3 C
Current pulse time	10 s

Table 3 Condition of electrochemical impedance spectroscopic measurements

Temperature	25 °C
State of charge	50 %
Voltage amplitude	5 mV
Frequency range	20 kHz to 10 mHz

3. 結果と考察

3.1 保存試験時の性能変化

保存試験時の容量変化を Fig. 1 に、直流の内部抵抗変化を Fig. 2 に示す。プロットは各セルの結果、線は各条件の平均値を示す。試験は約 2 年間継続した(4.2 V, 50 °C の条件については、途中診断の際の充電時に過昇温の傾向が見られたためおよそ 7 か月経過したところで試験を中断した)。

容量低下は温度の影響が大きく、4.1 V, 25 °C では 2 年経過後も 92 %の容量を維持していたのに対し、4.1 V, 50 °C では 50 %まで低下した。また保存時の電圧が高い程、容量低下が速い傾向となった。高温・高電圧ほど自己放電や副反応等の化学反応が進み、容量低下が進んだと考えられた。

内部抵抗については、容量ほど明確ではないが、保存時の条件が高温ほど抵抗増大が大きい傾向が見られた。

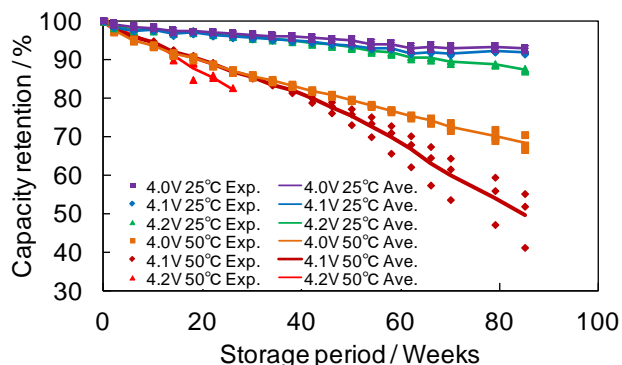


Fig. 1 The capacity retentions in calendar life tests

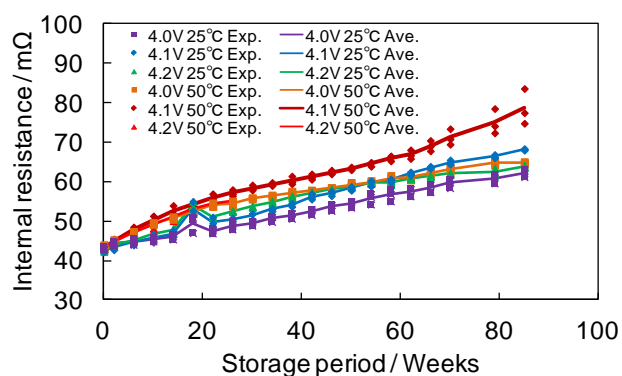


Fig. 2 The internal resistances in calendar life tests

3.2 保存試験前後の交流インピーダンス測定

3.2.1 保存試験前後のナイキストプロット

初期品と保存試験後のナイキストプロットを Fig. 3 に示す。

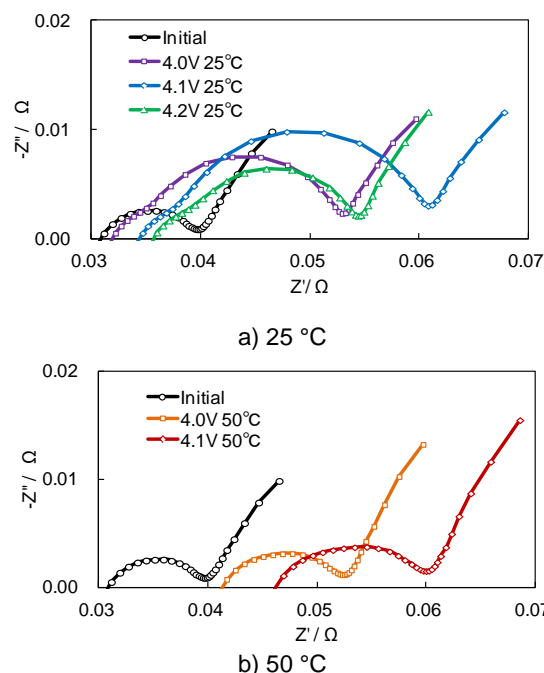


Fig. 3 Nyquist plots of 18650-type cells before/after calendar life tests

a)は 25 °C, b)は 50 °C で保存した結果で, それぞれ横軸 Z' は抵抗成分, 縦軸 Z'' はリアクタンスを示す. 円弧と線形に増加する要素からなる形状が見られた. 保存試験時の温度条件によりインピーダンスの変化の傾向は異なり, 25 °C では 50 °C より円弧の直径が増大する傾向が, 50 °C では円弧の位置が高抵抗側に移動する傾向が観察された.

3.2.2 等価回路の設定

4.2 V, 25 °C で保存した電池のナイキストプロットを Fig. 4 a) に示す. 文献²⁾⁶⁾を参考に電池を模擬した等価回路を設定し(Fig. 4 b)), Complex nonlinear least squares (CNLS) 法にてインピーダンススペクトルをフィッティングすることで抵抗成分の分離を試みた.

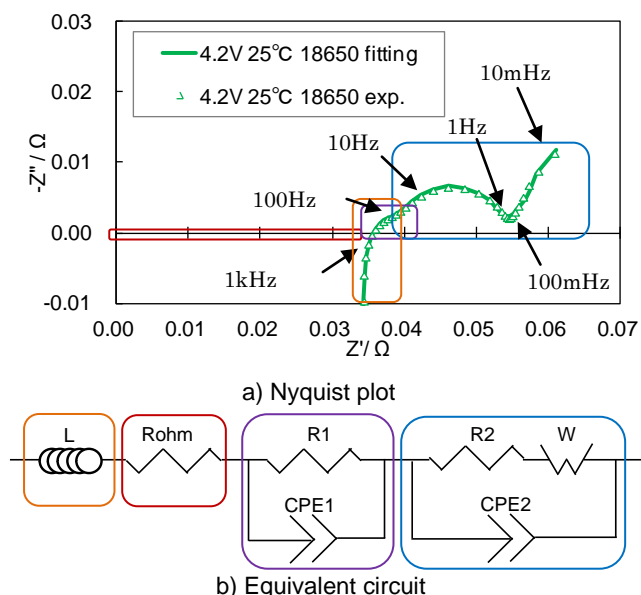


Fig.4 Analysis of the Nyquist plot

高周波数域では, 配線や電極構造の影響を含むインダクタンスが見られたため, インダクタ(L)を用いた³⁾. 続いて横軸と交差する抵抗成分を電解液内のイオン伝導抵抗や電極の電子伝導抵抗を含むオーミック抵抗(Rohm)とした⁴⁾. 中間の周波数域では 2 つの円弧が重なった形状が見られ, 高周波数側の抵抗(R1)と低周波数側の抵抗(R2)で表した²⁾. それぞれの抵抗成分にキャパシタンスとして Constant Phase Element (CPE) を並列に接続した⁵⁾. CPE のインピーダンスはキャパシタンス(T)と電極表面の不均一性と関連がある半

円の潰れによるパラメータ(p)を用いた式(1)で表せる. j は虚数, ω は角周波数である.

$$CPE = 1 / ((j\omega)^p T) \quad (1)$$

低周波数域では電極粒子内部へのリチウムイオンの拡散としてワールブルグインピーダンス(W)を用いた⁶⁾.

3.2.3 ハーフセルによる抵抗成分の分離

正極, 負極それぞれのハーフセルとフルセル(18650 型)のインピーダンススペクトルを Fig. 5 に示す. Fig. 5 a) はナイキストプロット, b) は抵抗成分と周波数の関係, c) はリアクタンスと周波数の関係を示す. ハーフセルとフルセルを比較するため, インピーダンスは電極面積をかけて正規化を行った.

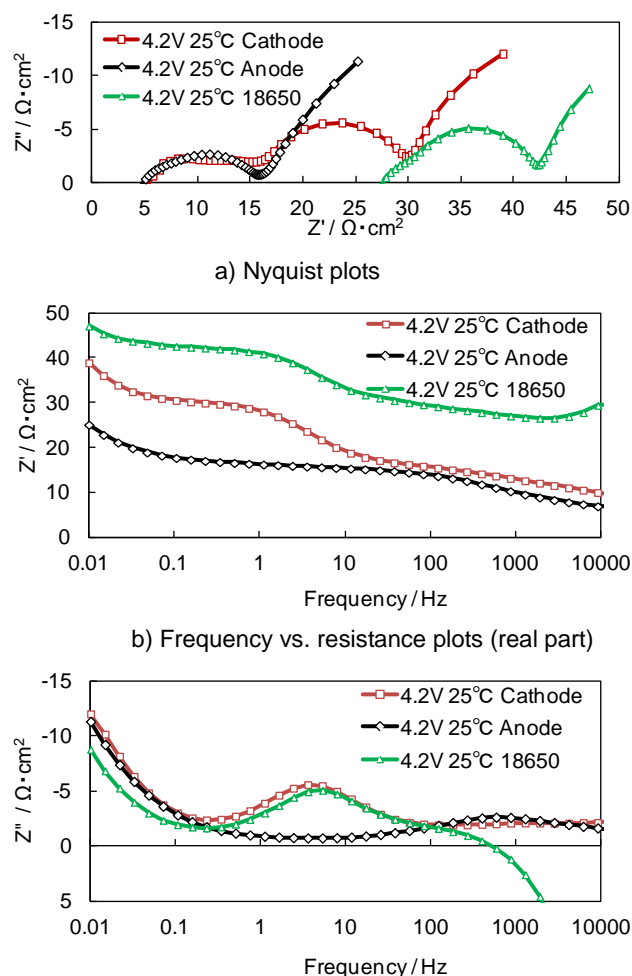


Fig.5 Impedance spectra of half cells and full cell (18650-type cell)

Fig. 5 a)より正極, 負極それぞれで円弧が見られたが, 正極は Fig. 5 b), c)より低周波数側(100 ~ 0.1 Hz)で抵抗成分とリアクタンスが変化していた. フルセルのインピーダンスでも同周波数域で抵抗成分とリアクタンスが変化しており, 保存試験後の低周波数側の半円は正極由来と確認出来た. 一方, 負極は Fig. 5 c)より高周波数側(10,000 ~ 100 Hz)でリアクタンスが変化しており, 高周波数側の半円は負極由来であると考えられた. ただし Fig. 5 b)より高周波数側の抵抗成分は正極のハーフセルでも負極と同様の変化を示し, 今回の結果からは高周波数側の抵抗成分は正極も含む可能性が考えられた.

3. 2. 4 保存試験後の内部抵抗増加要因解析

保存試験後のインピーダンススペクトルから, 等価回路を用いて得られた各抵抗成分値の比較を Fig. 6 に示す. 値は各条件 3 セルの平均値とした.

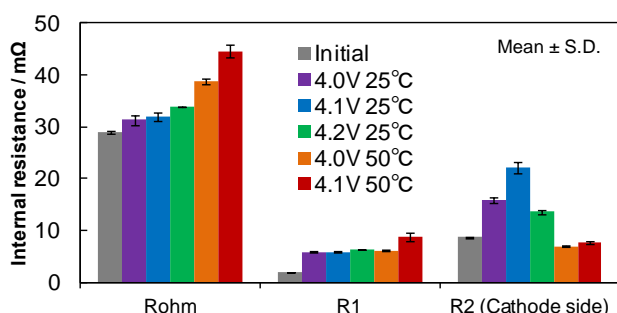


Fig. 6 Comparison of resistance components before/after calendar life tests

オーミック抵抗(Rohm)は高温, 高電圧ほど増大傾向が見られた. 抵抗が増大する要因としては, 本電池の電解液の分析結果より高温時に支持塩(LiPF₆)の減少が確認されており, 支持塩が減少したことでイオンの伝導度が低下したと考えられた.

正極由来の抵抗(R2)は 25 °C の方が 50 °C に比べて増加量が大きく, オーミック抵抗とは逆の結果となっていることがわかった. また 25°C における電圧条件の比較では 4.1 V が最も増大していた. 理由については現時点では明らかでないが, 今後サイクル試験後の電池のインピーダンス解析や電池材料の分析等により明らかにしていきたい.

高周波側の抵抗(R1)についても試験後は初期

に比べて増大していたが試験条件による差異は小さく, また抵抗値も他の成分より小さいことから内部抵抗全体への寄与は少ないことが分かった.

4. おわりに

三元系正極とグラファイト負極から構成される市販リチウムイオン電池を対象とし保存試験時の内部抵抗増加要因について交流インピーダンス測定により解析した. 正極/負極それぞれのハーフセルでのインピーダンス測定結果を用いて等価回路の設計と各成分の帰属を行い, フルセルで測定したインピーダンススペクトルをフィッティングすることで以下の結果が得られた.

- 25°C では主に正極の抵抗が増加傾向を示すことにより内部抵抗が増大した.
- 50°C では主にオーミック抵抗が増加傾向を示すことにより内部抵抗が増大した.

これより保存温度により時間依存性が異なる抵抗成分が増大して, 劣化が進行していることがわかった. 今後は, それぞれの内部抵抗増大メカニズムを探究するとともに, サイクル試験後の内部抵抗増加要因を明らかにしていきたい.

参考文献

- 1) M. Kassem et al. : Calendar aging of a graphite /LiFePO₄ cell, J. Power Sources, 208, 296-305(2012)
- 2) R. P. Ramasamy et al. : Calendar life performance of pouch lithium-ion cells, J. Power Sources, 141, 298-306 (2005)
- 3) J.Y. Song et al. : Two-and three-electrode impedance spectroscopy of lithium-ion batteries, J. Power Sources, 111, 255-267 (2002)
- 4) Y.Zhang et al. : Cycle-life Characterization of Automotive lithium-Ion Batteries with LiNiO₂ Cathode, J. Electrochemical Society 156, A527 (2009)
- 5) Osaka et al. : Proposal of novel equivalent circuit for electrochemical impedance analysis of commercially available lithium ion battery, J. Power Sources, 205, 483-486 (2012)
- 6) S.S.Zhang et al. : The low temperature performance of Li-ion batteries, J. Power Sources, 115, 137-140 (2003)
- 7) 今村ほか : リチウムイオン電池の劣化要因解析(第1報),自動車技術会前刷集, 20135319 (2013)