

# 電気化学インピーダンス測定による リチウムイオン電池における非破壊劣化解析の検討

Nondestructive Degradation Analysis of Lithium Ion Cells by Electrochemical Impedance Spectroscopy

松田 智行 <sup>\*1</sup>  
Tomoyuki MATSUDA

安藤 慧佑 <sup>\*2</sup>  
Keisuke ANDO

明神 正雄 <sup>\*2</sup>  
Masao MYOJIN

今村 大地 <sup>\*1</sup>  
Daichi IMAMURA

## Abstract

Electrochemical impedance spectroscopic measurements during cycle life tests were conducted using commercial 18650-type lithium-ion cells. The Nyquist plots showed that a shift to higher resistance occurs at the test condition of higher temperature and the increase in arc largely occurs at the test condition of lower temperature and wider State-of-Charge (SOC) range. Equivalent circuit analyses of the spectra were performed, and the relationship of the increase in internal resistance against cumulative discharge capacity, and capacity retention was studied. The analyses showed that an increase in Ohmic resistance is accelerated by the test temperature, and an increase in charge-transfer resistance of cathode is accelerated at 0°C and a wide SOC range. Moreover, an increase in the sum of Ohmic resistance and the resistance component of the high frequency arc was suggested to have a relationship with capacity retention.

## 1. はじめに

電動車両の動力源として利用されているリチウムイオン電池 (LIB) の研究開発が広く行われている。LIBの課題の一つとして寿命 (経時的な容量低下および内部抵抗の増大による出力の低下) があげられる。LIBの劣化は、充放電を繰り返すことにより劣化 (サイクル劣化) するほか、放置することによっても劣化 (保存劣化) することが知られており<sup>1)</sup>、その劣化メカニズムの把握や劣化状態診断技術の開発が進められている。劣化状態診断技術としては、非破壊で実施可能な充放電曲線の微分曲線解析<sup>2)</sup>や電気化学インピーダンススペクトル (EIS) <sup>3)~5)</sup>解析が知られている。

既報<sup>2)</sup>では、民生用途の18650型LIB (正極:三元系 (LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>), 負極: グラファイト) におけるサイクル劣化挙動について放電曲線の微分解析により、充電を開始する際の充電状態 (SOC: State of Charge) により劣化傾向が異なることおよび容量低下は副反応に起因する正負極のずれにより生じることを明らかにした。本研究

では、サイクル試験時のEIS解析により、試験条件が内部抵抗増大に及ぼす影響とその要因について評価を行った。さらに、EIS測定による劣化状態診断技術について検討を行ったので報告する。

## 2. 実験

### 2.1 試験条件

サイクル試験は 1/3C の定電流一定電圧充電および 1/3C の定電流放電により実施した。その際、試験温度は 0°C, 25°C, 45°C の 3 条件、充電を開始する際の SOC (以後、「充電開始 SOC」とする) は 0%, 40%, 70% の 3 条件の計 9 条件について試験を行った。充電終了条件は上限電圧 4.2 V、定電圧充電は 1/20C cut-off または 30 分の同一条件とした。各試験条件における電池性能を比較するため、一定のサイクル数おきに容量および内部抵抗の評価を行い、さらに、性能評価のうち 3 回に 1 回 EIS 測定および低電流での放電試験を行った。試験条件の詳細は既報<sup>2)</sup>に記載のとおり。

\*1 一般財団法人日本自動車研究所 FC-EV研究部 博士 (工学)

\*2 一般財団法人日本自動車研究所 FC-EV研究部

## 2.2 EIS 測定条件

EIS 測定は SOC50%, 25°C 条件で実施した. 振幅電圧は 5 mV, 周波数範囲は 7 kHz~10 mHz とした. EIS データの解析には, 電荷移動抵抗や被膜抵抗成分を正負極に導入した等価回路モデルを用いることが望ましいが<sup>3)</sup>, ここでは保存試験の解析で用いたモデル<sup>5)</sup>のうち, インダクタンス成分に修正を加えたモデル(Fig. 1)を用いた.

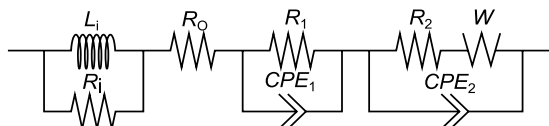


Fig. 1 Equivalent circuit model for the impedance spectrum analysis.

## 3. 結果と考察

### 3.1 サイクル試験終了後の EIS 測定結果

初期およびサイクル試験終了後における EIS の Nyquist プロットを Fig. 2 に示す. 図中 1 kHz, 100 Hz, 10 Hz, 1 Hz, 100 mHz および 10 mHz 付近の測定点を中塗りの丸で示した. すべての試験条件で初期状態と比べて高抵抗側へのシフトと円弧の増大が見られた. 高抵抗側へのシフトは SOC 範囲によらず試験温度に依存して増加した. ただし, 0°C, 充電開始 SOC0%条件では 25°C 条件と同程度増大した. 円弧の成分について, 初期では一種類であったが, サイクル試験後では二種類と考えられるデータが得られた. 低周波数成分の円弧は SOC 範囲が広く低温の場合により増大する傾向が見られ, 特に 0°C, 充電開始 SOC0%の条件において顕著に増大した.

### 3.2 サイクル試験時の抵抗成分推移

取得した EIS データについてより詳細な解析を行うため, 等価回路を用いたフィッティングを行った. フィッティング結果の例を Fig. 3 に示す. 解析の結果, インダクタンス成分, 高周波数側の円弧成分, 低周波数側の円弧成分およびワールブルクインピーダンスを抽出することができた.

まず, 電解液由来と考えられるオーミック抵抗成分( $R_0$ )についてのフィッティング結果を Fig. 4a に示す. ここで, 試験条件ごとに放電量が異なることから, 横軸をサイクル試験時の総放電容量

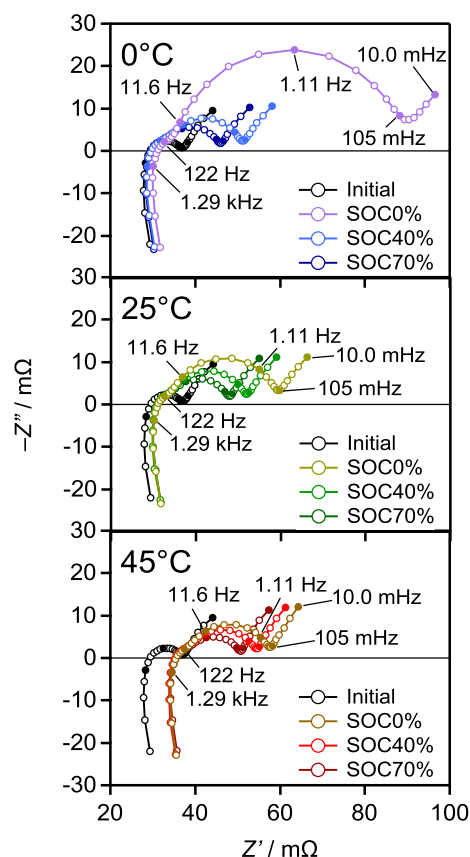
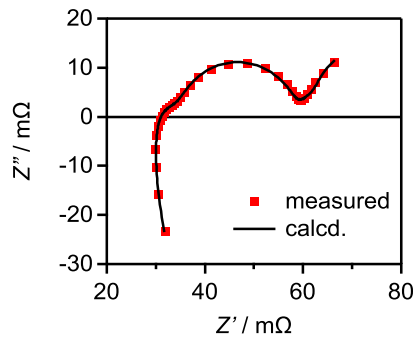


Fig. 2 Nyquist plots before and after cycle life tests.

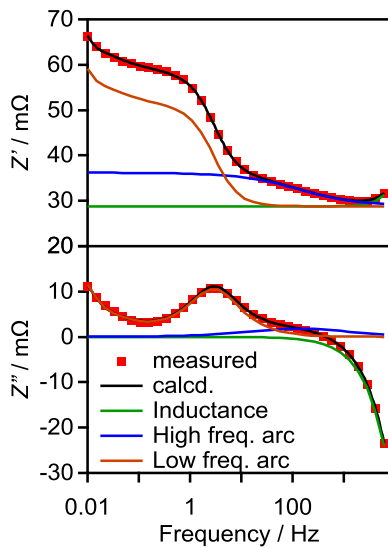
とした. その結果, Nyquistプロットの通り高温になるほどオーミック抵抗成分が増大する傾向が見られ, さらに, SOC範囲が狭い場合に抵抗の増大が顕著である傾向が見られた. これは, オーミック抵抗の増大は $\text{LiPF}_6$ の分解が原因であると考えられ<sup>5)</sup>, 高SOC時に $\text{LiPF}_6$ の分解が進行しやすいためであると考えられる.

高周波数側の円弧における抵抗成分( $R_1$ )についての推移をFig. 4bに示す. 25°Cおよび45°C条件では試験の初期に増大し, 試験の経過に伴ってわずかに増大する傾向が見られた. 一方, 0°C条件では初期に大きく増大したのち減少し, 試験の経過とともに一定値に近づく傾向が見られた. 高周波数側の円弧については, 負極において生成する被膜成分に由来するとの報告もあり<sup>4)</sup>, 被膜成分の抵抗の性質を反映していると考えられる.

低周波数側の抵抗成分( $R_2$ )についての推移をFig. 4cに示す. 0°C, 充電開始SOC0%条件において抵抗が大きく増大する傾向が見られた. また,



a) Nyquist plots.



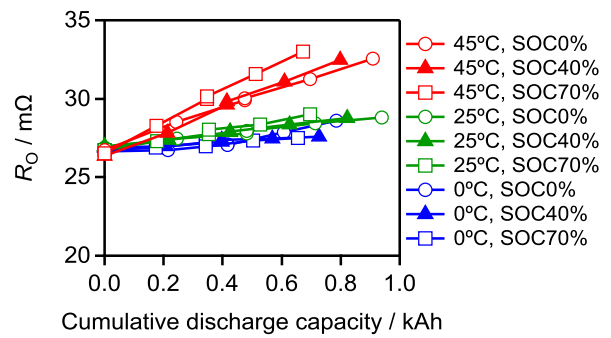
b) Real part (upper) and imaginary part (lower).

Fig. 3 Typical fitting result of impedance spectra. (25°C, SOC0%, 5th data). The real part ( $Z'$ ) was added with the Ohmic resistance ( $R_0$ ).

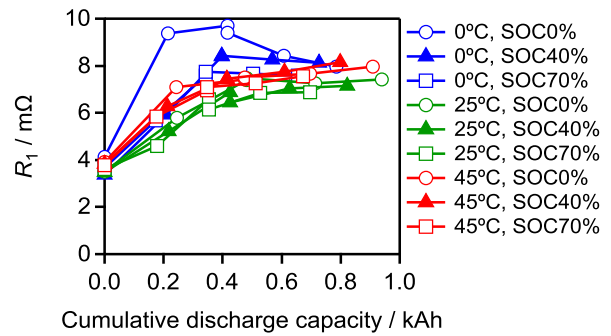
充電開始SOCが低く、サイクル試験温度が低いほど、抵抗が増大する傾向が見られた。この低周波数の抵抗成分( $R_2$ )は正極の電荷移動抵抗由来と考えられ<sup>5)</sup>、正極の劣化が生じていることが示唆された。今回試験を行っている電池では、長期の1Cサイクル試験によって、正極の表面変質が生じていることが分かっており<sup>6)</sup>、この表面変質が1/3Cのサイクル試験でも生じていると考えられる。

### 3.3 容量低下と抵抗増大要因に関する考察

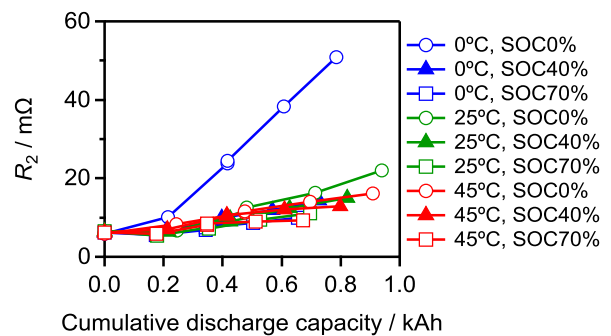
次に、電池の容量低下と抵抗増大との関係性について検討を行った。容量低下は既報<sup>2)</sup>で示したとおり副反応に起因する正負極のずれが原因であることから、副反応と関係があると考えられる、オーミック抵抗成分( $R_0$ )および高周波数の抵抗成



a) Fitting results of  $R_0$ .



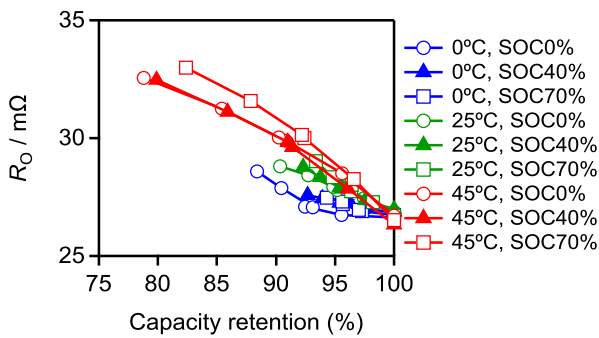
b) Fitting results of  $R_1$ .



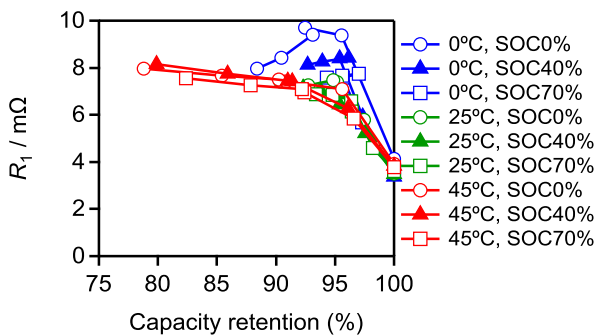
c) Fitting results of  $R_2$ .

Fig. 4 Fitting results of the components of resistance against the cumulative discharge capacity.

分 ( $R_1$ )について検討した。Fig. 5に横軸を1C充放電試験における容量維持率とした各抵抗成分推移を示す。オーミック抵抗成分( $R_0$ )については高温において、容量低下とともに抵抗の増大が生じる傾向が見られた。このことから、高温において容量低下を引き起こす副反応は $\text{LiPF}_6$ の分解であり、その濃度の低下により抵抗の増大を引き起こしていると考えられる<sup>7)</sup>。一方、低温において容量低下を引き起こす副反応はオーミック抵抗成分( $R_0$ )に影響を及ぼさないことから、有機溶媒成分の副反応が生じていることが示唆された。高周波数の抵抗成分( $R_1$ )は、前述のとおり被膜生成と関係が



a) Fitting results of  $R_0$ .



b) Fitting results of  $R_1$ .

Fig. 5 Fitting results of the components of resistance against capacity retention.

あると考えられるが、容量低下の初期に抵抗成分が増大し、徐々に緩やかになる傾向が見られた。

以上により、容量低下に伴って高温ではオーミック抵抗成分( $R_0$ )が増大し、低温では高周波数の抵抗成分( $R_1$ )が増大することが分かった。そこで、オーミック抵抗成分( $R_0$ )と高周波数の抵抗成分( $R_1$ )の和と容量維持率の関係を評価した(Fig. 6)。その結果、試験条件によらず単一の曲線上にプロットが乗ったことから、EIS測定データの解析により劣化電池の容量維持率を推定できる可能性が

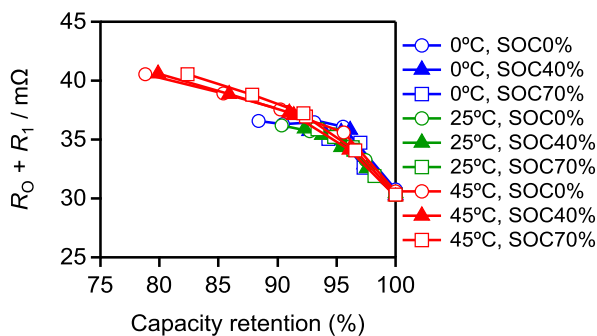


Fig. 6 The sum of Ohmic resistance and the resistance component of high frequency arc against capacity retention.

あることが分かった。

#### 4. まとめ

民生用LIBにおいてサイクル試験時のEIS解析を行った。その結果、内部抵抗増大は電解液成分の分解によるオーミック抵抗の増大とそれに伴う被膜成分による抵抗および正極表面変質による電荷移動抵抗の増大に起因することが分かった。さらに、45°C程度の高温度条件では電解質成分の分解に由来する抵抗増大が進行しやすく、0°C程度の低温条件では有機溶媒成分の分解と正極表面変質による抵抗の増大が進行しやすいことが分かった。また、オーミック抵抗と高周波成分の抵抗成分を抽出することで、劣化電池の容量維持率が推定できることが示唆された。以上のように、EIS解析は電池の非破壊劣化解析に有効であり、今後車載用LIBでの検討を進めていく。

#### 謝辞

本研究の一部はJSPS科研費(15K17928)の助成を受けたものです。

#### 参考文献

- 1) Vetter, J. et al.: Ageing mechanisms in lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 147, 269-281 (2005)
- 2) 松田智行ほか：1/3Cサイクル試験におけるリチウムイオン電池の劣化機構, *JARI Research Journal*, JRJ20150402 (2015)
- 3) Osaka, T. et al.: Review—Development of diagnostic process for commercially available batteries, especially lithium ion battery, by electrochemical impedance spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.* 162, A2529-A2537 (2015)
- 4) Balasundaram, M. et al.: Heat loss distribution: Impedance and thermal loss analyses in LiFePO<sub>4</sub>/graphite 18650 electrochemical cell, *J. Power Sources* 328, 413-421 (2016)
- 5) 明神正雄ほか：リチウムイオン電池の劣化要因解析, *JARI Research Journal*, JRJ20140201 (2014)
- 6) Matsuda, T. et al.: Degradation mechanism of nickel manganese cobalt oxide-type commercial lithium-ion cells by long-term cycle tests, *ECS 228th meeting*, 442 (2015)
- 7) Valøen, L. O., Reimers, J. N.: Transport properties of LiPF<sub>6</sub>-based Li-ion battery electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 152, A882-A891 (2005)