

# LIBTEC の電池特性評価と劣化解析

LIBTEC では NEDO プロジェクト『次世代電池材料評価技術開発』において材料選定から電池完成までの作製に関わる全てのプロセスを詳細に記載した 12 種類の試作仕様書を作成すると共にその試作仕様書に基づいた電池および種々の派生モデル電池の作製を行った。ここで作製された電池の電池容量や内部抵抗などの値は偏差が少なく、例えば電池容量は 1 ロットが 10-100 セル程度の試作で 0.5%以内の容量差に留まる。そして、電池材料の特性評価は汎用用途、定置用途、車両分野における HEV 用途および EV 用途を想定して作成した 4 種類の評価手順書により進めている。

本技術資料ではこの一例として試作仕様書の派生モデルとして作製した電池の電池特性評価と劣化解析について紹介する。

## 1. 電池試作

試作仕様書に基づき、正極は  $\text{LiCoO}_2$ ・溶剤系バインダー・NMP を混合して得られたスラリーを Al 箔上に塗布、90°C で乾燥して得た。また、負極は人造黒鉛・分散剤・結着剤を純水と混合して得られたスラリーを Cu 箔上に塗布し 80°C で乾燥させて得た。これらの電極と PE 製セパレータを巻き取り得られた捲回体をアルミラミネート製の電池容器に入れ、1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  EC/EMC 1/3 の電解液を注液してラミネート型電池を得た。注液後の電池に対して 0.05C から 1C の電流レートで約 10 回充放電を繰り返して試作電池の完成とした。

## 2. 評価方法

①放電負荷特性と②放電温度特性は 25°C 雰囲気下において 0.33C で SOC が 100%となるまで充電した電池を表 1 に示す試験条件で放電して評価した。③サイクル寿命特性は 45°C 雰囲気下において 1C で充放電を 250 回および 500 回それぞれ繰り返して評価し、その評価前後で  $dV/dQ$  測定と交流インピーダンス測定を行った。また、SOC が 100%の状態での評価前後の電池を解体して正負極を取り出し、正極と正極、負極と負極の組み合わせの対称セルにおいても交流インピーダンス測定を行った。正極からの Co の溶出は寿命特性評価前後の負極を XRF で測定して評価した。さらに負極表面を SEM 観察した。④保存特性は 25°C 雰囲気下において 0.33C で SOC を 100%とした電池を 60°C 雰囲気下で 672 時間保存した。この保存期間中、168 時間毎に 0.33C で残存容量を測定後、4 サイクル充放電を繰り返してから SOC が 100%となるまで充電し 60°C 雰囲気下に戻した。評価前後でサイ

表 1 電池特性評価一覧

項目	試験条件概要
①放電負荷特性	雰囲気温度：25°C 電流レート：0.33C⇒0.5C⇒1C⇒2C⇒3C⇒5C
②放電温度特性	電流レート：0.33C 雰囲気温度：25°C⇒-20°C⇒-10°C⇒0°C⇒45°C⇒60°C
③サイクル寿命特性	雰囲気温度：45°C 500サイクル(CC充電(1C,4.2V終止)⇒CC放電(1C,3V終止))
④保存特性	雰囲気温度：60°C 保存時間：672時間 電池状態：SOC=100%
⑤フロート特性	雰囲気温度：60°C CV充電時間：168時間 電圧：4.2V

クル寿命特性評価と同様の分析をすると共に、X線CT撮影を実施した。⑤フロート特性評価は60°C雰囲気下においてCC充電でSOC=100%(終止電圧4.2V)とした電池を4.2Vで168時間の期間、CV充電することにより行った。評価前後で保存特性評価と同様の分析を実施した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 放電負荷特性

電流レートが0.33C, 0.5C, 1C, 2C, 3C, 5Cの放電時(雰囲気温度, 25°C)の放電曲線(図1)から、電流レートが高くなるにつれ放電直後の分極が大きくなり5Cの放電では途中で一定電圧で放電される領域が存在することがわかった。これは電池内部抵抗と電流レートの大きさに起因する電池内部での発熱によるものと考えられた。

#### 3.2 放電温度特性

-20°C, -10°C, 0°C, 25°C, 45°C, 60°C雰囲気下放電時(電流レート, 0.33C)の放電曲線(図2)では45°Cおよび60°Cの雰囲気下における放電に大きな差はなかった。25°Cの放電では45°C, 60°Cの放電に比べ作動電圧がわずかに低くなり、0°C, -10°C, -20°C雰囲気下の放電では容量減少と作動電圧の大きな低下があった。しかし、-20°Cの放電でも3Vまでの放電では十分使用可能な作動電圧領域が存在しており-20°Cでの使用可能性が示された。

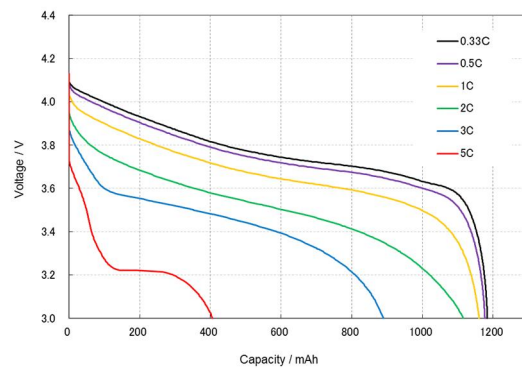


図 1 試作電池の放電時電流レート依存性(CC放電, 放電レート 0.33C 0.5C 1C 2C & 5C、Cut-off voltage 3.0-4.2 V, 雰囲気温度 25°C)

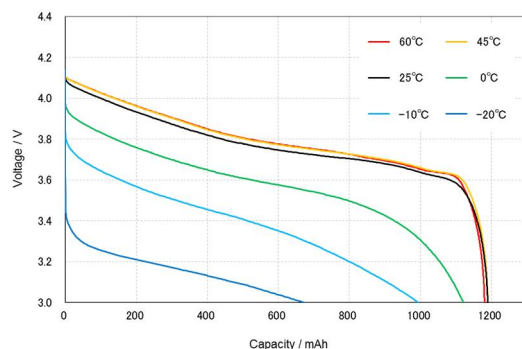


図.2 試作電池の放電時温度依存性(CC放電, 放電レート 0.33C, Cut-off voltage 3.0-4.2V, 雰囲気温度 -20°C 0°C 25°C 45°C & 60°C)

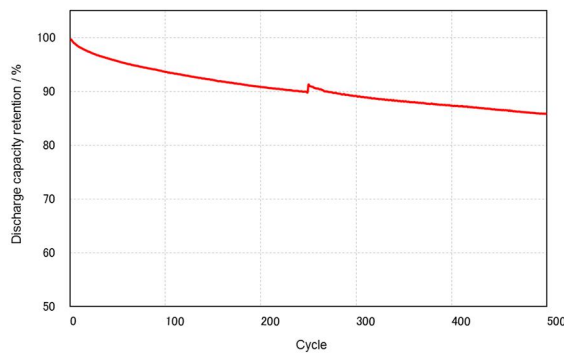


図 3 試作電池のサイクルに対する容量維持率の推移

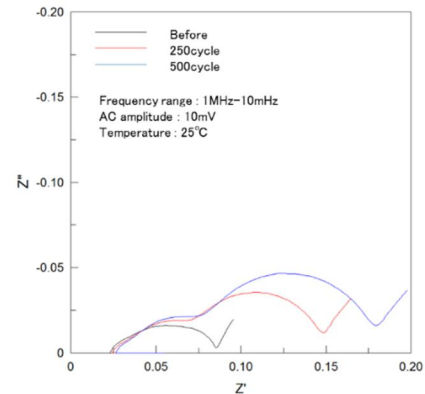


図 4 サイクル特性評価前後電池の Nyquist Plot

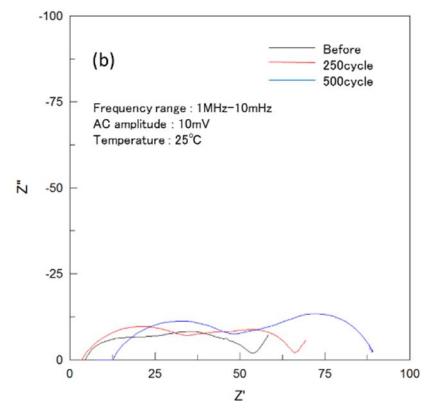
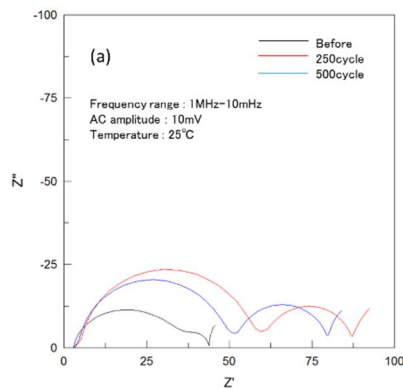


図 5 サイクル特性評価前後対称セルの Nyquist Plot (a) 正極 (b)負極

### 3.3 サイクル特性

図 3 に示した 500 サイクルまでの容量維持率の推移では 1 サイクル目の放電容量を 100% とした時に対して 250 サイクル後で約 90%, 500 サイクル後で約 85% の容量維持率であり, 良好なサイクル特性があることがわかった. 評価前, 250 サイクル後, 500 サイクル後の試作電池の交流インピーダンス測定の結果を図 4 に示した. 評価前は測定条件下において円弧が単一であったが, 250 サイクル後と 500 サイクル後では低周波側と高周波側に各円弧が現れサイクル数の増加に伴い大きくなった. 正極対称セルの交流インピーダンス測定の結果 (図 5a) では活物質の界面を示していると考えられる低周波側の円弧が 250 サイクル後に増大し, 500 サイクル後では 250 サイクル後に比べて大きな変化がなかった. 一方, 負極対称セルの測定結果 (図 5b) では評価前にも負極の界面抵抗に対応すると考えられる低周波側の楕円状の円弧が存在し, サイクル数の増加とともにその円弧が大きくなったが, こ

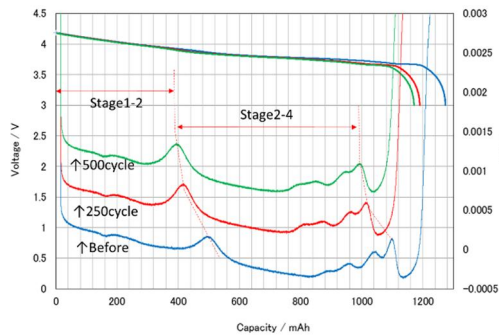


図 6 サイクル特性評価前後の dV/dQ 曲線

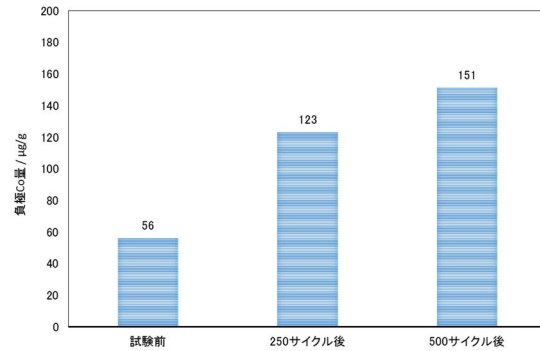


図 7 サイクル特性評価前後の負極 Co 量

これは負極表面上における SEI の増大に対応していると考えられる。評価前, 250 サイクル後, 500 サイクル後の dV/dQ 曲線 (図 6) に存在する 400-500 mAh および 1000-1100 mAh 付近の大きな 2 つのピークは人造黒鉛の相 (Stage) 変化に由来している<sup>1)</sup>。評価前と 500 サイクル後を比較すると 500 サイクル後では Stage1-2 の領域幅の減少が特に大きく、正極の Li が負極界面における SEI の増大によって消費されたことに起因すると考えられた。評価前, 250 サイクル後, 500 サイクル後の負極の Co 量を測定した結果 (図 7), 評価前から 250 サイクル後までの Co 増加が顕著であることがわかった。これらの測定結果から本サイクル特性評価における容量劣化は負極界面の SEI の増大による正極 Li の消費だけが原因ではなく、特に 250 サイクルまでは正極そのものの劣化も原因の一つであることが推定された。

### 3.4 保存特性

168 時間毎に実施した充放電時の充放電曲線(4 サイクル目)を図 8 に示す。容量維持率は評価前に対して 672 時間後で約 75%程度となった。顕著な容量減少と作動電圧低下が 168 時間までの保存で見られる。評価前後の X 線 CT 像 (図 9) から電池内部の捲回体部において評価前の電池にはない隙間が 672 時間の評価後には生じていることがわかった。これより保存中の電池内部のガス発生が示唆される。図 10 に示す評価前後の dV/dQ 曲線では評価前に 500 mAh 付近と 1000 mAh 付近にあったピークが評価後にはブロードとなっている。このことは充放電反応が電極面において不均一化していることを示唆しており、電極間に溜まったガスにより電極間の距離が一定でなくなることが充放電反応不均一化の原因の一つであることが示唆された。保存特性評価前後とサイクル特性評価(500 サイクル)後の交流インピーダンス測定の評価結果を図 11 に示す。サイクル特性評価後の結果と同様に保存特性評価後の場合にも低周波側に円弧が現れるが、保存特性評価後の低周波側の円弧の増大はサイクル特性評価後に比べ著しく大きかった。保存特性評価前後の正極対称セルの交流インピーダンス測定 (図 12a) を行ったところ、評価後の正極対称セルの低周波側の円弧

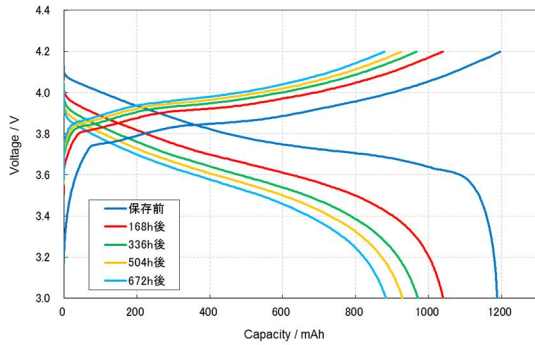


図 8 保存評価前と各保存時間における充放電時の充放電曲線

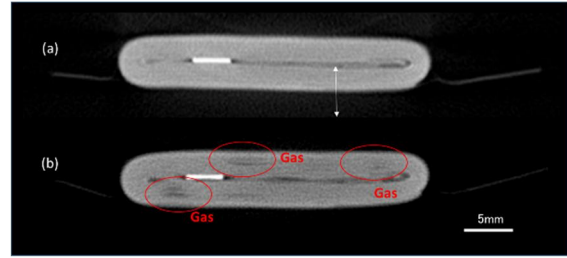


図 9 保存評価前後の試作電池の X 線 CT 像  
(a)保存評価前 (b)672 時間保存評価後

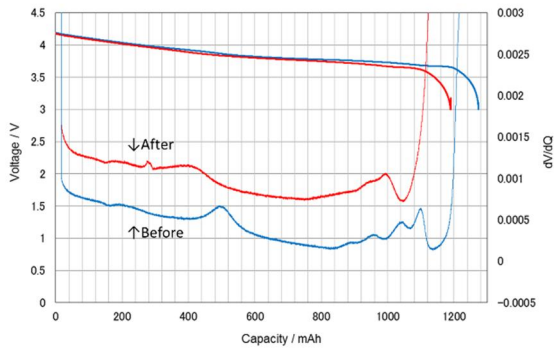


図 10 保存特性評価前後の  $dV/dQ$  曲

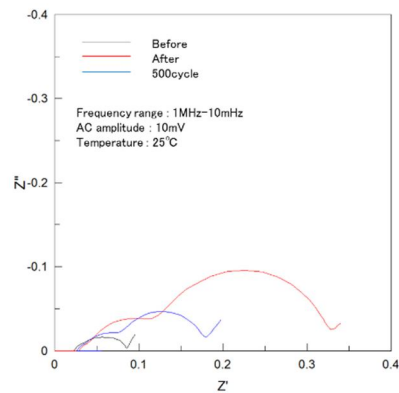


図 11 保存特性評価前後とサイクル特性評価 (500 サイクル) 後の Nyquist Plot

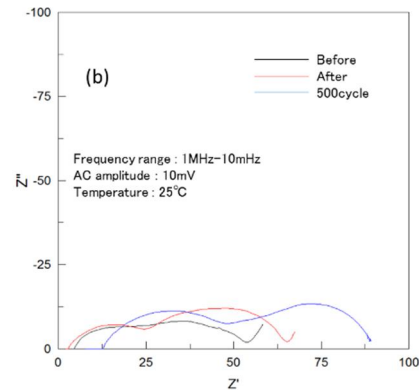
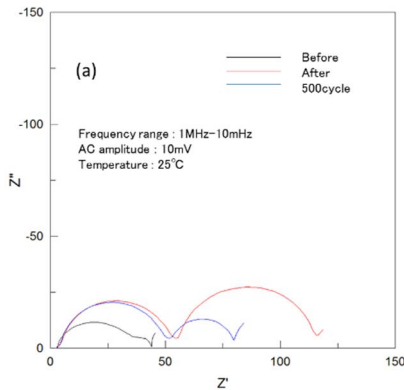


図 12 保存特性評価前後とサイクル特性評価 (500 サイクル) 後対称セルの Nyquist Plot (a) 正極 (b) 負極

はサイクル特性評価後の結果と比較しても著しい増大があった。一方、保存特性評価後の負極対称セルの交流インピーダンス測定 (図 12b) での低周波側の円弧は保存評価前よりは増大しているものの、サイクル特性評価後(500 サイクル)と同等の範囲であった。保存特性評価前後の負極の Co 量を測定したところ (図 13)、保存特性評価後の負極における Co 量は



サイクル評価後と比較して著しく大きかった。これらの測定結果より高電圧な状態での長時間の保存によって正極が 500 回のサイクル特性評価よりも著しく劣化したと考えられた。

### 3.5 フロート特性

フロート特性評価前後の充放電曲線を図 14 に保存特性評価後(672 時間)と比較して示す。フロート特性評価の方が短時間(168 時間)であるにも関わらず容量劣化が大きかった。フロート特性評価後と保存特性評価後の試作電池の交流インピーダンス測定結果を図 15 に示す。各評価後電池の交流抵抗はほぼ同等であったが、詳しい解析を行うと保存特性評価後の円弧にはもう一つ円弧が中周波領域に存在することがわかった。正極対称セルにおいてはフロート特性評価後の低周波側の円弧が保存特性評価後のものに比べて著しく大きい。一方、負極対称セルではフロート特性評価後の低周波側の円弧が保存特性評価後よりも小さくなった。この対称セルの評価結果から保存特性評価後電池の中周波の円弧は負極の抵抗上昇に対応していることが示唆された。図 16 にフロート特性評価後の X 線 CT 像を示すが、図 9 に示した保存特性評価後の X 線 CT 像よりも電極間の距離が広がっており、672 時間の保存特性評価よりもガスの発生量が多いと考えられた。また、 $dV/dQ$  の評価結果(図 17)では放電末期のピーク本数が減少しており、ガス発生にともなう電極間距離の広がりにより充放電反応が不均一となっていることが示唆された。フロート特性評価後の負極表面 SEM 像を他の評価後の SEM 像と比較して図 18 に示した。フロート特性評価後の負極表面には他の評価後にはない、高電圧下での電解液の分解によると考えられる生成物の堆積が見られた。図 19 にフロート特性評価後の負極の Co 量を他の評価と比較して示すが、正極からの Co の溶出が著しく、激しい正極の劣化が示唆された。

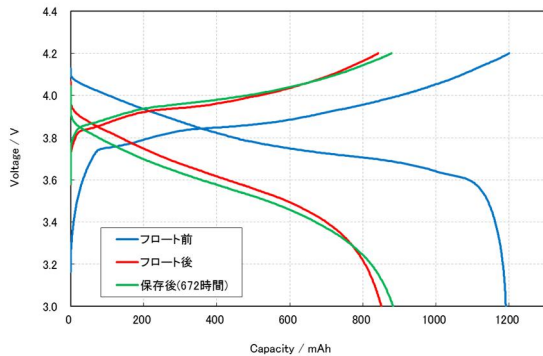


図 14 フロート特性評価前後と保存特性評価後(672 時間)の充放電曲線(CC 充電, 電流レート 0.33C, Cut-off voltage 3.0-4.2 V, 試験温度 25°C)

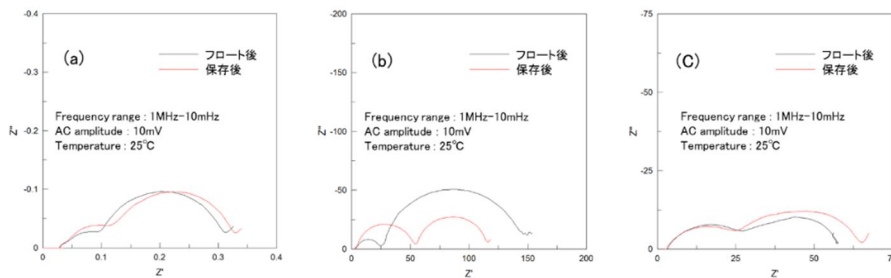


図 15 フロート特性評価後(168 時間)と保存特性評価後(672 時間)の Nyquist plot (a)試作電池 (b)正極対称セル(c) 負極対称セル

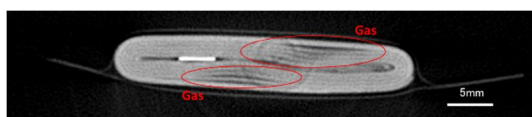


図 16 フロート特性評価後の試作電池の X 線 CT 像

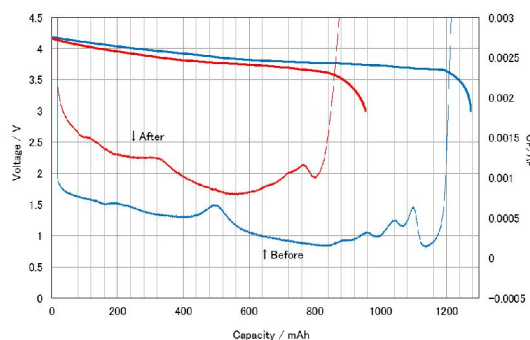


図 17 フロート特性評価前後の dV/dQ 曲線

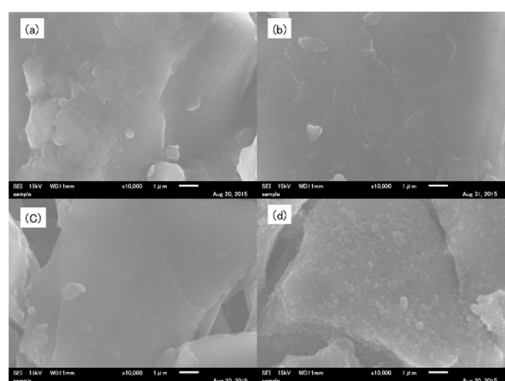


図 18 電池特性評価後の負極表面 SEM 像 (a) 評価前 (b)サイクル後(500 サイクル) (c)保存後 (672 時間) (d)フロート後

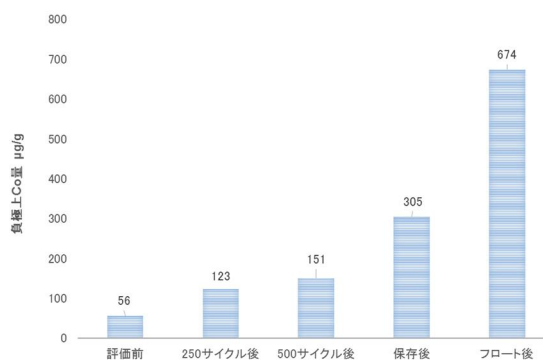


図 19 各電池特性評価後の負極の Co 量

#### 4. 結言

LIBTEC ではリチウムイオン電池材料評価技術の研究開発の一環として本技術報告で紹介した基礎的な電池特性評価の他に新規電池特性評価技術開発<sup>2)</sup>も実施している。また、分析でも電池に関する種々の in-situ 測定や operand 測定<sup>3-4)</sup>、シミュレーション評価<sup>5)</sup>といった新規測定技術を開発し電池劣化メカニズムの明確化を図ると共に安全性評価においても基礎から実電池評価まで様々な試験を実施している。そして、これらの評価技術を更に高め電池材料開発に大きく貢献することが LIBTEC の目標である。

- 1) 幸塚寛, 黒角翔大, 宮脇悟, 長井龍, 小山章, 江田信夫, 太田璋, 第 55 回電池討論会要旨集, 1M04, 4(2014)
- 2) NEDO プロジェクト「先進・革新蓄電池材料評価技術開発」
- 3) 斉藤聡平, 鰐渕瑞絵, 山崎昌保, 上田浩視, 西村大, 江田信夫, 太田璋, 第 56 回電池討



論会要旨集, 1C20, 207(2015)

- 4) 幸琢寛, 麻生圭吾, 宮脇悟, 黒角翔大, 松村安行, 江田信夫, 長井龍, 太田璋, 第 56 回電池討論会要旨集, 3M21 63(2015)
- 5) 幸琢寛, 長井龍, 松村安行, 近藤正一, 山川幸雄, 江田信夫, 小山章, 田中俊, 太田璋, 鈴木悦子, 大串功太郎, 三浦隆治, 鈴木愛, 畠山望, 宮本明, 第 56 回電池討論会要旨集, 3M06 51(2015)