

# リチウムイオン電池の劣化定量化手法の開発 —熱的・電氣的応答を用いた正負極特性の非破壊分析—

## 背景

リチウムイオン電池は、小容量の携帯機器用電源から移動体・定置型等大型用途への展開・普及が期待されているが、実用化には耐用年数の延伸が必要である。このためには電池内部の劣化部位・要因の解明が重要であり、正極・負極の個別の特性把握およびその劣化の定量化が可能な非破壊分析手法が求められている。

## 目的

非破壊分析手法として熱量測定法、交流インピーダンス法を用いて、リチウムイオン電池内部の正極・負極個別の熱的・電氣的応答を抽出する手法を提案する。

## 主な成果

### 1. 非破壊分析手法の検証のための実験技術の確立

非破壊分析手法の妥当性を検証するため、市販リチウムイオン電池をグローブボックス内で解体し、正負極を分離してそれぞれ熱量測定用、交流インピーダンス測定用の電極評価セル（コイン電池および参照極つき平板電池）を正負極個別に作製した。これにより、市販リチウムイオン電池の電極構造を保持したままで、その特性を定量的に評価できるようになった。

### 2. 熱量測定法による各種電極材料の基礎データとそれを用いた非破壊分析

リチウムイオン電池用の市販正負極材料各種について、充放電時の発熱・吸熱挙動を電極内の反応エントロピー変化・相転移等との関係から解析・整理し、熱ピーク位置と電極内のリチウム含有量（電極容量（mAhg<sup>-1</sup>））との対応を明確にした（図1左）。熱ピーク位置がリチウム含有量に対して不変であると仮定すれば、この基礎データを用いることにより、電池内部の劣化部位の特定と劣化量の定量的解析に適用できる（図1右）。

### 3. 交流インピーダンス法による正負極個別特性の分離

リチウムイオン電池の正極・負極材料の組合せによっては、25℃常温下での交流インピーダンス測定結果から正極・負極各電極界面の情報を分離し難い場合がある（図2左上）。低温（-5℃）条件下における市販リチウムイオン電池の各電極個別の交流インピーダンス測定により、負極界面の界面抵抗が正極界面の4倍以上を示すことを見出し（図2右）、リチウムイオン電池の低温での交流インピーダンス特性は、相対的に大きな負極界面の界面抵抗の特性を顕著に反映することを確認した（図2左下）。これから、特定の温度条件でのリチウムイオン電池の交流インピーダンス測定により、劣化の定量化パラメータとして有望な正極・負極各電極界面の界面抵抗を、電池を解体することなく、分離して測定可能であることがわかった。

## 今後の展開

本手法を容量低下過程にあるリチウムイオン電池に適用し、劣化要因の詳細な分析を試み、電池長寿命化方策の提案に資する。

主担当者 材料科学研究所 エネルギー変換・貯蔵材料領域 主任研究員 三田 裕一

関連報告書 「リチウムイオン電池の劣化定量化手法の開発—電氣的・熱的応答を用いた正負極特性の非破壊分析—」 電力中央研究所報告：Q07023

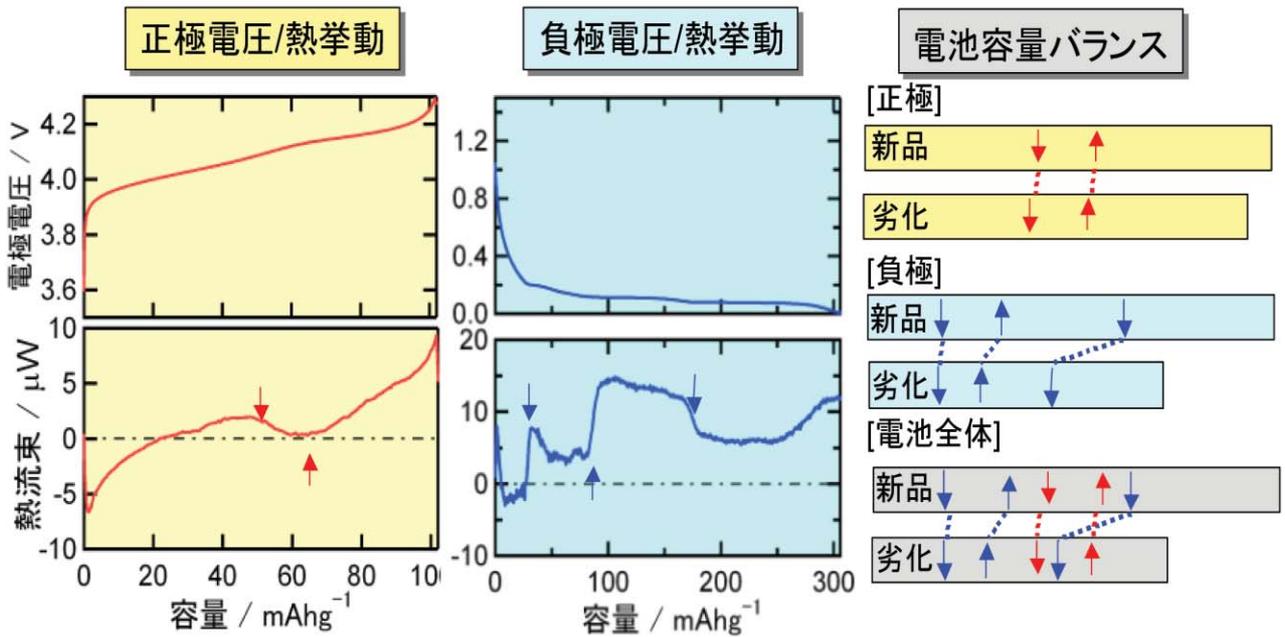


図1 リチウムイオン電池に用いられる正極材料（マンガン酸リチウム）及び負極材料（グラファイト）の充電時熱ピークと新品／劣化後の電極容量に対する熱ピーク位置の変化（概念図（注2））

注1) ピーク位置の矢印は上向きが発熱、下向きが吸熱を示す。

注2) この場合、主に負極が劣化し、電池全体での熱ピーク位置が変化することがわかる。

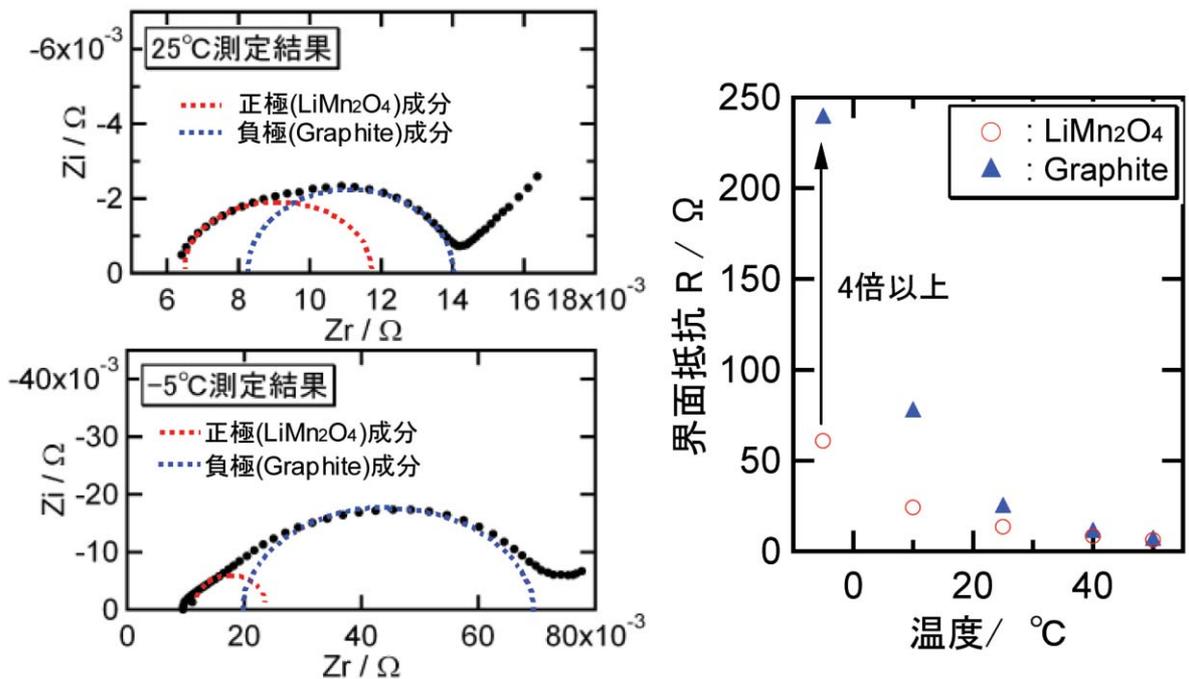


図2 市販リチウムイオン電池の複素平面表示（注3）とそれに用いられる正極（マンガン酸リチウム）及び負極（グラファイト）の交流インピーダンス測定から求めた界面抵抗の温度特性

注3) 半円はフィッティングの概念図（25°Cに比べ、-5°Cでは各成分の分離が容易となる）