

電力中央研究所報告

市販小型リチウムイオン電池の長期運転試験による劣化解析

研究報告：Q16001

2017年4月

 電力中央研究所



CRIEPI

Central Research Institute of
Electric Power Industry

市販小型リチウムイオン電池の長期運転試験による劣化解析

小林 陽^{*1} 加藤 尚^{*1} 宮代 一^{*2}

キーワード：リチウムイオン電池

Fe系正極

Ti系負極

SEI

構造相転移

Key Words : Lithium-ion Battery

Fe-based cathode

Ti-based anode

Solid Electrolyte Interphase

Phase Transition

Degradation analysis of long-term test in commercial lithium-ion batteries

Yo Kobayashi, Hisashi Kato and Hajime Miyashiro

Abstract

Long term cycle and storage tests are applied in two types of commercial lithium-ion batteries. We selected 3 cylindrical battery consisted of LiFePO_4 cathode and Graphite anode (nominal capacity: 3 Ah), and prismatic batteries consisted of LiCoO_2 cathode and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode (nominal capacity: 4.2 Ah). Each battery systems exhibited superior cycle and storage performance with over 78 % capacity retention after 7,000 cycles or 660 days at 25, 35, and 45 °C condition. In the LiFePO_4 / Graphite system, capacity fade was mainly due to the Li consumption at the anode. In addition, LiFePO_4 itself did not degrade after cycle or storage but surprisingly enhanced rate properties. On the other hand, capacity fade in the LiCoO_2 / $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ system was derived from the capacity fade of cathode side, which also caused a decrease in rate properties.

^{*1}材料科学研究所 電気化学領域 上席研究員

^{*2}材料科学研究所 特別嘱託

背 景

リチウムイオン(Li-ion)電池は、その用途に応じて正極、負極に様々な電極材料が用いられる。定置用途に Li-ion 電池を適用する場合、20 年程度の寿命が要求されるため、使用する電極材料に起因する容量低下要因を把握することは、長寿命化を目指した運用方法を実現するうえで重要である。当所ではこれまでに、電気自動車、定置用途に先行的に普及している Mn 系正極/炭素系負極の容量低下要因を明らかにしてきた¹⁾。Li-ion 電池の定置用途への本格展開には、より長寿命が期待できる電池系の選定が必要である。

目 的

各種 Li-ion 電池のうち、正極・負極材料の寿命特性改善が期待できる市販 Ti 系電池および、Fe 系電池(表 1)を対象に、各運転条件(温度、充放電速度、充電状態)で長期寿命特性を比較する。また、各電池系について有効な劣化要因解析手法を選定し、容量低下要因を明らかにする。

主な成果

1. 充放電サイクル特性の温度依存性

いずれの電池系も 1 時間率¹⁾の充放電条件では、1 サイクル/日換算で約 19 年分に相当する 7000 サイクル後に 78%以上の容量維持率²⁾を示し、長期運用可能な電池系であること、試験期間中に容量低下傾向に急激な変化がないことから、短期間での寿命外挿が適用可能であることがわかった(図 1)。このうち Ti 系電池は、試験温度を 25°Cに維持することにより最も長寿命が期待できる一方、Fe 系電池は、運転温度によるサイクル特性の影響が小さい特徴を有することを明らかにした。

2. 45°C運転条件でのサイクル特性と運転条件との関係

最も容量低下の大きい 45°C運転条件にて、7000 サイクル後における性能を比較した結果、Ti 系電池は Fe 系電池と比べて速い充放電条件で容量低下傾向が顕著な一方、Fe 系電池の容量維持率は、充放電速度に依存せずほぼ一定値を示した。

3. 各電池系に有効な劣化要因解析手法の選定

電池を構成する正負極材料の特性をもとに劣化解析法を検討した結果、Ti 系電池は、正極の放電時熱挙動、Fe 系電池は、負極の充電時電圧挙動を指標にすることにより、非破壊で劣化要因を解析可能であることを明らかにした。

4. 各電池系の容量低下要因

Ti 系電池の容量低下は、正極の可逆容量低下に起因することを、放電時の正極反応に起因する温度変化の解析から明らかにした(図 2)。正極の容量低下が分極の増大をもたらす、速い充放電条件で電池容量低下に影響したと推定される。Fe 系電池の容量低下は、

負極での Li 消費による正・負極運用域ずれが主因である一方、正極容量は低下せず、分極抵抗は試験後に低減した (図 3)。Fe 系電池が試験後も良好な出力特性を示したのは、正極の分極抵抗低減に起因すると考えられる。

注1) n 時間で定格容量を充電、放電を行う運転条件を n 時間率という。

注2) 電池の初期容量に対する維持率(%)を電池容量維持率という。

表 1 本報告で用いた電池系、正負極材料とその特徴

電池名称	正極材料	負極材料	電池容量	長寿命化が期待できる特徴
Ti系電池	LiCoO ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	4.2 Ah	Ti系負極は被膜生成による容量低下が少ない
Fe系電池	LiFePO ₄	Graphite	3 Ah	Fe系正極は安定な構造で容量低下が少ない

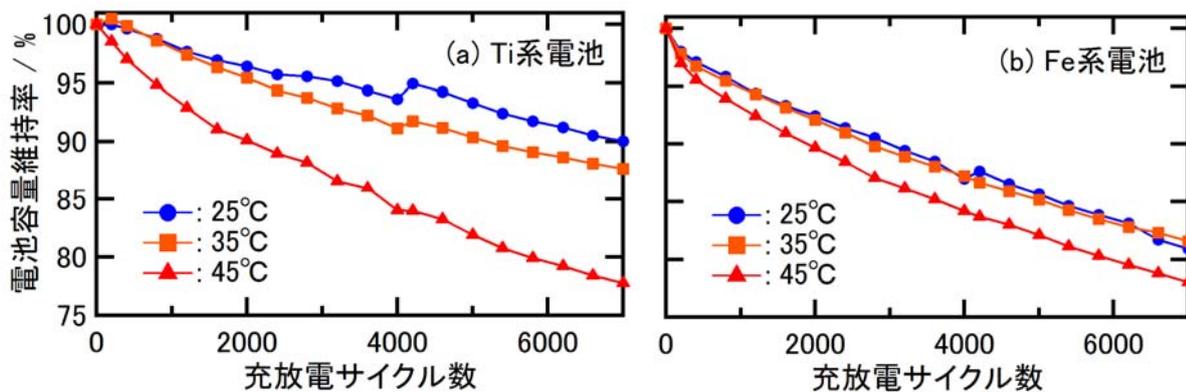


図 1 Ti 系、および Fe 系電池の各試験温度における充放電サイクル特性

サイクル試験は 1 時間率で行い、容量試験は 25°C-20 時間率で実施。プロットは 20 時間率で得られる放電容量。

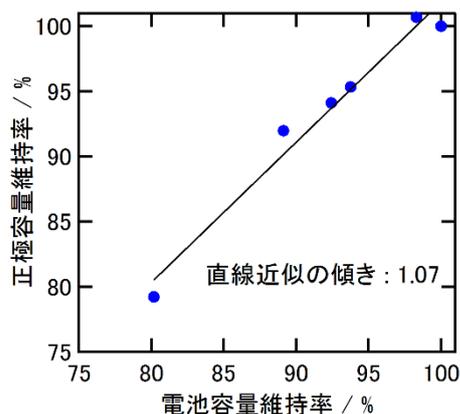


図 2 Ti 系電池容量維持率と、放電時温度解析で得られる正極容量維持率の関係

Ti 系電池は正極容量の低下により電池容量が低下することを確認。

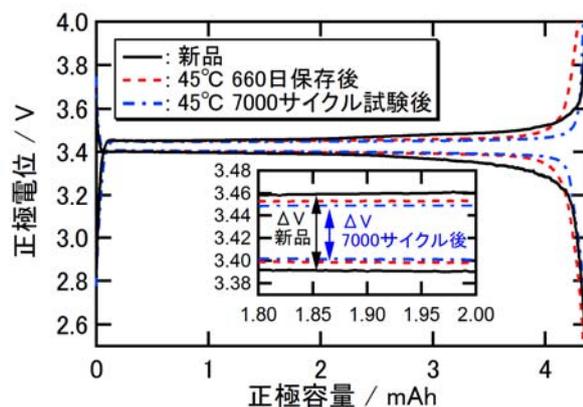


図 3 45°Cサイクル/保存後の Fe 系電池正極の特性

試験前後に容量に変化はなく、試験後に充電/放電時の分極電圧差(ΔV)が低減する傾向。

関連報告書：

[1] 小林剛他、電力中央研究所研究報告 Q10026(2011.03)

目 次

1	はじめに	1
2	実験	1
2.1	試験電池とサイクル・保存試験条件	1
2.2	電池の解体	1
2.3	充放電時電池温度・熱量測定試験	2
3	結果と考察	2
3.1	サイクル・保存試験による電池容量低下	2
3.2	Fe系電池の容量低下要因解析	4
3.3	Ti系電池の容量低下要因解析	9
4	まとめと今後の課題	12
	参考文献	12

1. はじめに

リチウムイオン(Li-ion)電池は、モバイル用途から大型用途への展開が進み、至近年のうちにその生産規模はモバイル用途を上回る勢いとなっている。これに伴い、定置(ESS)用途の電池も EV 用途との共用により低コスト化が期待されている [1][2]。

Li-ion 電池は、正極、負極の組み合わせにより様々なタイプの電池が提案されている。ESS 等の大型用途では、モバイル用途と比べ要求される運用期間が長いため、長寿命の期待できる電池系が選択される傾向にある[3][4]。当所ではこれまでに、Mn 系正極と炭素負極の組み合わせた Li-ion 電池の容量低下要因を解析し、その容量低下の主因が炭素負極での被膜生成を伴う Li 消費であること、これに加えて正極容量の低下も電池容量低下に寄与することを明らかにしてきた[5][6]。しかし、例えば 45°Cにおける充放電サイクル試験では、600 サイクル時に初期の 7 割まで容量低下する結果となり、電力用途として使用するには耐久性の点に課題があった。そこで本報告では、Mn 系電池で容量低下要因となった材料の代替を目的として、以下の 2 電池系を対象にした。ひとつは、負極での被膜生成による容量低下を抑制するため、負極での被膜生成が炭素系より大幅に抑制されることが期待されるチタン系材料(Li₄Ti₅O₁₂: 以下 LTO)を用い、コバルト系正極(LiCoO₂: 以下 LCO)と組み合わせた電池系(以下、Ti 系電池と略)を選択した。もうひとつは、正極材料が Mn 系正極と比較して長期安定性に優れるとされる鉄系材料(LiFePO₄: 以下 LFP)を用い、負極に炭素を採用した電池系(以下、Fe 系電池と略)を選択した。上記 2 電池系について、7000 cycle にわたる長期サイクル試験、およびサイクル試験と同期間(660 日)での保存試験を行った結果について報告する。

2. 実験

2.1 試験電池とサイクル・保存試験条件

Fe 系電池は、直径 26 mm、長さ 65 mm (26650 サイズ)の円筒型(定格容量 3.0 Ah)を用いた。上下限電圧は 3.8 V / 2.0 V、サイクル試験は 1C(3A)で行い、400cycle 毎に C/2, C/20 の容量確認を 7000cycle に達するまで行った。なお、初回、および設備移転時期に相当する 4000cycle 後は、200cycle 後にも容量試験を行った。一方、充電状態(SOC)50%において、サイクル試験の試験期間と同期間の 660 日間にわたり保存試験を実施し、サイクル試験電池の容量試験と同時期に 25°Cにて容量試験を行った。保存試験の温度は 25°C、35°C、および 45°Cとした。

一方、Ti 系電池は 63 mm×14 mm ×97 mm の角型(定格容量 4.2 Ah)のものを用いた。上下電圧は 2.7 V / 1.5 V とし、サイクル試験は 1C(4.2 A)で実施した。また、SOC 50%においてサイクル試験の試験期間と同期間の保存試験を実施した。容量試験、および温度試験条件は Fe 系電池と同条件で試験を行った。

2.2 電池の解体

Fe 系電池のうち、新品、45°Cサイクル劣化品、および 45°C保存劣化品は、試験後に解体して電極個別の容量を測定した。電池缶からの電極取出しはドライルーム(露点-50°C以下)で行い、取り出した電極は速やかにグローブボックス(露点-100°C以下)に導入した。電池缶からの電極取出しの様子を図 1 に示す。



図 1 Fe 系電池のドライルーム内電極取出しの様子

グローブボックスに導入した電極は、正極、負極に分離し、炭酸ジメチル(DMC)で洗浄ののち、片面剥離し、16 mmφに打ち抜いて電極可逆容量の測定を行った。電極から活物質を片面剥離した状態を図2に示す。

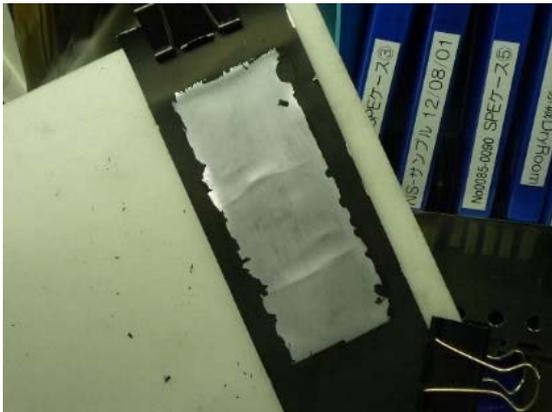


図 2 Fe 系電池正極の片面剥離処理をグローブボックス内行った状態

2.3 充放電時電池温度・熱量測定試験

Ti 系電池は、7000 cycle 終了後の電池を対象に、充放電時の温度測定を行った。電池の温度測定はこれまでに 4 Ah 級平板ラミネート電池に適用しており、その際は断熱スポンジを介した平板で拘束する手法を用いた[7]。今回の電池は角形であること、他の電池サイズも含めた汎用性を考慮して、本報告では断熱処理されたタイトボックス中

に入れて恒温槽(Espec SU641)内の温度揺らぎを抑制する手法を採用した。更に、同一恒温槽内に同じく断熱処理されたアルミ板を Reference として設置し、試験対象電池とアルミ板との温度の差分測定を行った。電池、およびアルミ板温度は白金測温度抵抗体(温度分解能 0.01°C)を用いて測定した。

また、Ti 系電池の正極に用いられている LCO 個別の熱挙動は、作用極に LCO、対極に金属リチウムを用いたコイン電池を作製し、伝導型精密熱量計(MMC 5111-U)を用いて測定した[8]。温度測定、熱量測定とも、充放電速度は C/20 とした。

3. 結果と考察

3.1 サイクル・保存試験による電池容量低下

Fe 系電池のサイクル・保存試験による容量試験時の容量維持率の推移結果を図3に示す。図中実線がサイクル試験、破線が保存試験結果であり、白抜きが C/2, 中黒が C/20 容量試験結果に相当する。また、25°C、35°C、45°Cにおけるサイクル試験電池の C/20 容量推移比較結果を図4に示す。4000 cycle 付近で容量の不連続点がみられるが、これは設備移転に伴う装置再校正等に起因するものである。Fe 系電池は以下の特徴を示した。(i) C/20 容量と C/2 容量差が小さく、充放電速度に対する容量依存性は容量低下前後で大きな差異がなかった。(ii) サイクル試験による容量低下の温度依存性は比較的小さく、温度による劣化加速は小さい電池系であった。特に、25°Cと 35°C条件では、ほとんど容量維持率に差異がみられなかった(iii) 保存試験の容量低下温度依存性は、サイクル試験より大きい傾向であった。

一方、Ti 系電池のサイクル・保存試験による容量維持率の推移結果を図5に示す。また、25°C、35°C、45°Cにおけるサイクル試験電池の C/20 容

量推移比較結果を図6に示す。Ti系電池は、以下の特徴を示した。(i) C/20容量とC/2容量差は試験経過に伴い拡大し、内部抵抗の増大傾向がFe系電池と比べて大きいことが示唆された。(ii) サイクル試験による容量低下の温度依存性が比較的大きく、試験温度により劣化が促進される電池系であった。(iii) 保存試験の容量低下温度依存性は、サイクル試験より小さく、45°CにおけるC/2容量を除いて、Fe系電池の保存特性と比較して良好な傾向が得られた。なお、45°C保存試験のC/2容量は、400日付近で急激に低下しており、設備移転後の容量が、電池接続状態等の違いに起因して変化したためと考えられる。

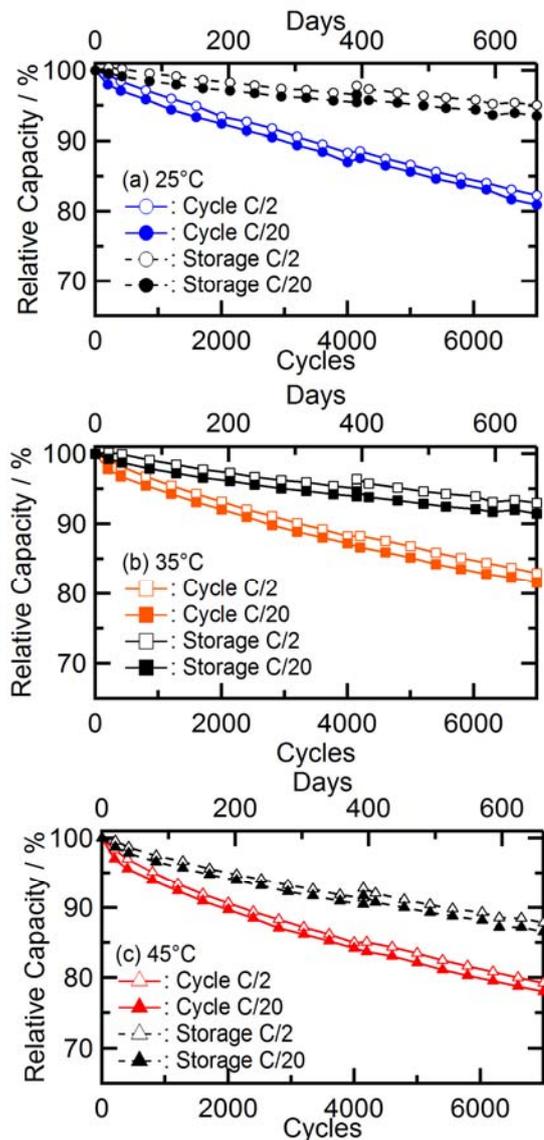


図3 Fe系電池のサイクル・保存試験経過
(a) 25°C、(b) 35°C、(c) 45°C

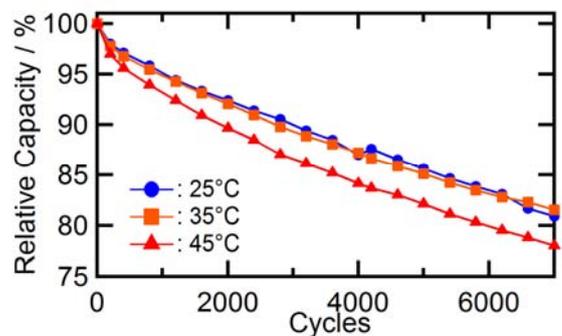


図4 Fe系電池サイクル容量の温度依存性
(C/20)

3.2 Fe 系電池の容量低下要因解析

Fe 系電池で想定される電池容量低下の要因としては主に、(i) 容量ずれ、(ii) 負極の失活、(iii) 正極の失活が想定される。そこで、容量低下の主要因子を明らかにするために、容量試験時の充電時電圧の電池容量微分 (dV/dQ) 解析を行った[9]。 dV/dQ 解析は充電時、放電時とも可能であるが、炭素系負極材料を用いた放電時の dV/dQ 解析では、負極への充電量に依存して dV/dQ ピーク形状が変化する挙動がみられた[10]。このため、見積もるピーク間容量がピーク形状の変化の影響を受ける可能性があるため、Fe 系電池の解析では充電時電圧を解析対象とした。45°C サイクル試験時の初期、4000 cycle、7000 cycle 時における dV/dQ 解析例を図 7 に示す。ここで、みられる dV/dQ ピークは、負極 Graphite のステージ構造変化に伴う電位の段差に由来するものであり、このピーク間容量(Q_{p-p})は、Fe 系電池における負極容量推移の指標になると想定されることから、以下の解析を行った。

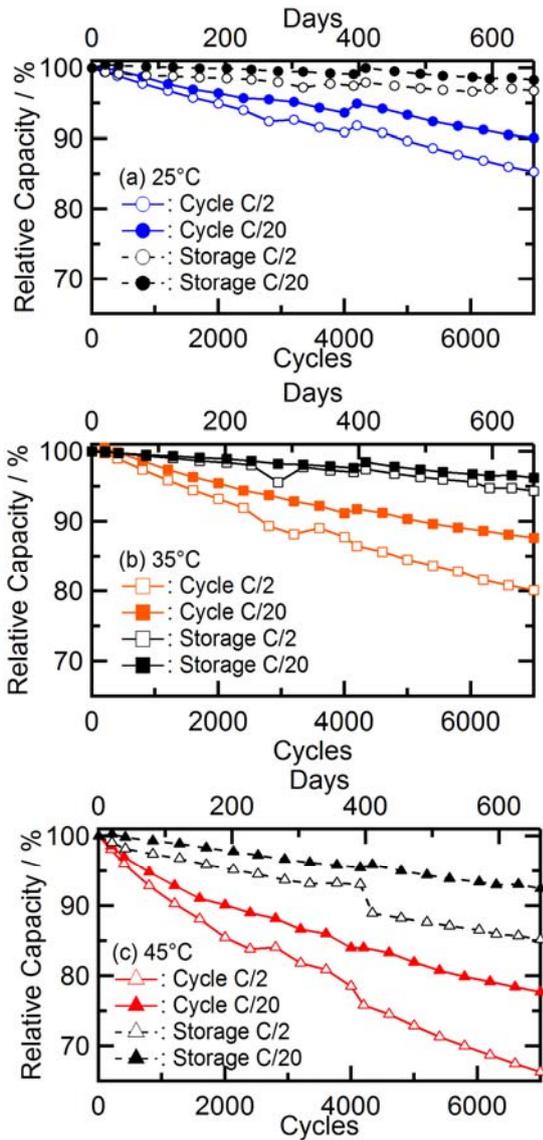


図 5 Ti 系電池のサイクル・保存試験経過
(a) 25°C、(b) 35°C、(c) 45°C

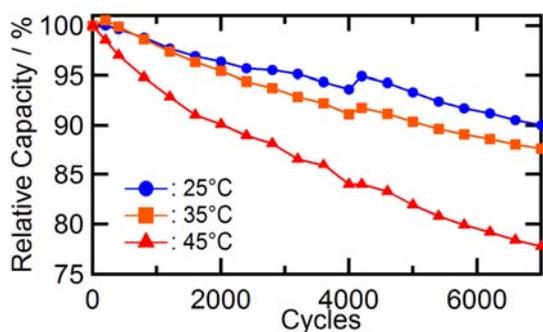


図 6 Ti 系電池サイクル容量の温度依存性 (C/20)

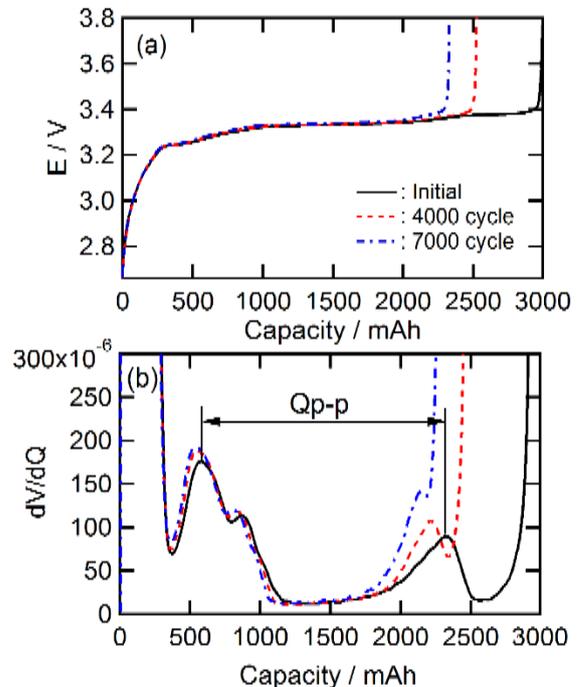


図 7 Fe 系電池容量試験時の (a) 充電時電圧、
(b) dV/dQ 解析例、および容量低下解析の指標と

して用いるピーク間容量 (Qp-p)

各試験条件での容量試験時の電池容量と Qp-p 容量との比較を行った。電池容量と Qp-p との関係を示した模式図を図 8 に示す。図中のピークは、負極の電位段差による dV/dQ ピークを示している。本電池系では、充電末期(3.8 V)は正極の電位上昇による規制、放電末期(2.0 V)は負極の電位上昇による規制で運転されている。ここで、Qp-p 容量は、負極の電位変化のみに起因することから、負極の有効活物質の変化の指標となると考えられる。25°C、35°C、45°C 条件での C/20 電池容量と Qp-p 容量の推移を図 9、図 10、および図 11 に示す。いずれの温度でも、サイクル試験条件(図中■)では電池容量低下に伴い Qp-p 容量が減少する一方、保存試験条件(●)では 25°C、35°C 条件ではわずかに容量が増大、45°C 条件では減少する傾向が観察された。サイクル試験による Qp-p 容量は新品の 1.75 Ah から 7000 cycle 経過後は 1.6 Ah 前後まで低下しており、容量維持率は約 9 割であった。この値は、電池容量維持率(約 8 割)より高かった。負極に炭素系材料を用いた電池系では、充電時の金属リチウムの析出を防ぐため、負極容量を過剰にした電池設計とすることが一般的である[11]。Graphite の dV/dQ ピーク出現電位と相関[12]から、Qp-p 間の容量は $x = 0.125 \sim 0.5$ (in Li_xC_6)に相当する容量($\Delta x = 0.375$ in Li_xC_6)と考えられ、初期の Qp-p 容量をもとに推定される負極の仕込み容量は、4.7 Ah と推定される。従って、負極の仕込み容量、容量維持率とも電池容量(3 Ah)を大きく上回っていることから、負極の容量低下は電池容量低下の主因ではないと判断した。また、負極の容量低下が電池の容量低下より少ないことから、電池の容量が負極容量規制になることは考えにくく、現状では負極活物質の失活により充電末に金属リチウムが析出するような急激な容量低下(サドンデス)には至らないと判断された。

一方、保存試験条件で負極容量がわずかに増大した要因としては、保存時における負極余剰域への充電の影響が考えられる。Li-ion 電池に用いられる炭素系負極は、充電時の金属リチウム析出を抑制するために、負極の面積を正極より大きめに設計する[11]。すなわち、正極の電極に対して、その外側に未利用領域を有する負極が、「額縁」のような状態で対向していることが一般的である。ある充電状態で長時間保持すると、拡散により負極活物質中のリチウムイオンの一部が、前述の「額縁」の領域まで充電することが知られている[11]。25°C、35°C の保存条件では、「額縁」まで充電されたことにより、負極容量が新品と比べて増大して見えたと考えられる。一方、45°C の保存条件では、同様の機構はあるものの、高温保存による電極の失活がこれを上回った結果、負極容量は低下したと考えられる。

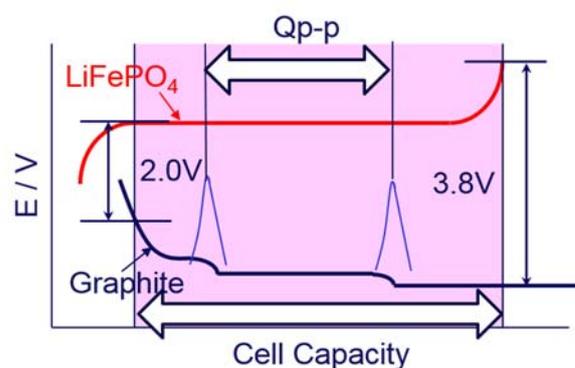


図 8 Fe 系電池の運転領域と正極、負極電位および Qp-p との関係

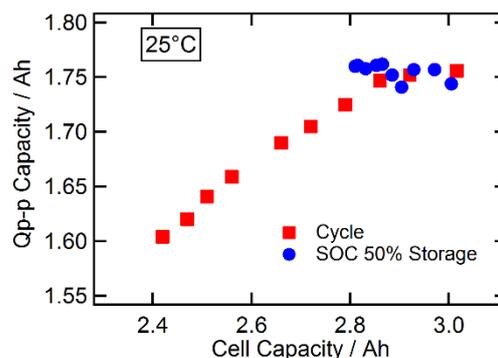


図 9 Fe 系電池 25°C 運転時の電池容量と Qp-p 推

移の関係

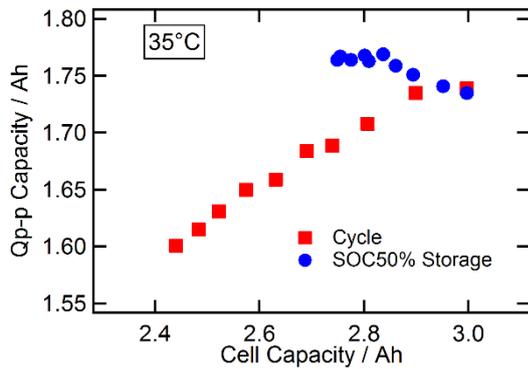


図 10 Fe 系電池 35°C 運転時の電池容量と Qp-p 推移の関係

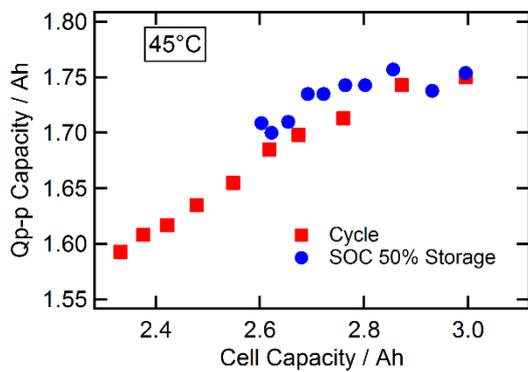


図 11 Fe 系電池 45°C 運転時の電池容量と Qp-p 推移の関係

次に、電池容量低下のうち、正極・負極運用容量域のずれ（容量ずれ）が寄与する割合を解析するために、充電時高電圧側の dV/dQ ピークから充電末までの容量(Qb)と電池容量(Qcell)との比較を行った。

本電池系で想定される電池容量低下の要因のうち、容量ずれのみが容量低下に寄与する場合、正極、負極の運用域のみがシフトするため、電池の容量低下量(ΔQ_{cell})は、図 12 に示すように Qb の低下量(ΔQ_b)と等しく($\Delta Q_b / \Delta Q_{cell} = 1$)なると推定される。一方、容量ずれに負極の失活が加わった場合、図 13 に示すように、放電末から高電位側 dV/dQ ピーク間容量(Qa')が低下する。また、容量ずれに正極の失活が加わった場合にも Qb' が低下する結果、 ΔQ_b が ΔQ_{cell} より小さく ($\Delta Q_b / \Delta Q_{cell} < 1$)なると推定される。

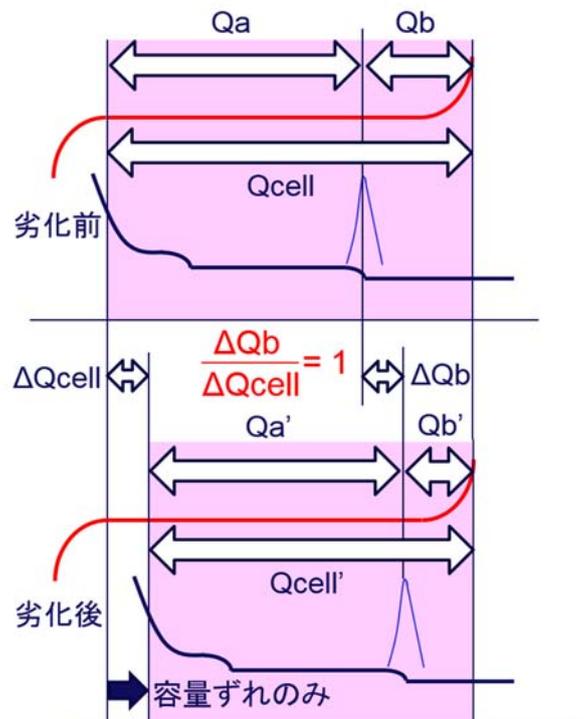


図 12 正/負極運用容量ずれのみによる容量低下時の ΔQ_{cell} と ΔQ_b の関係

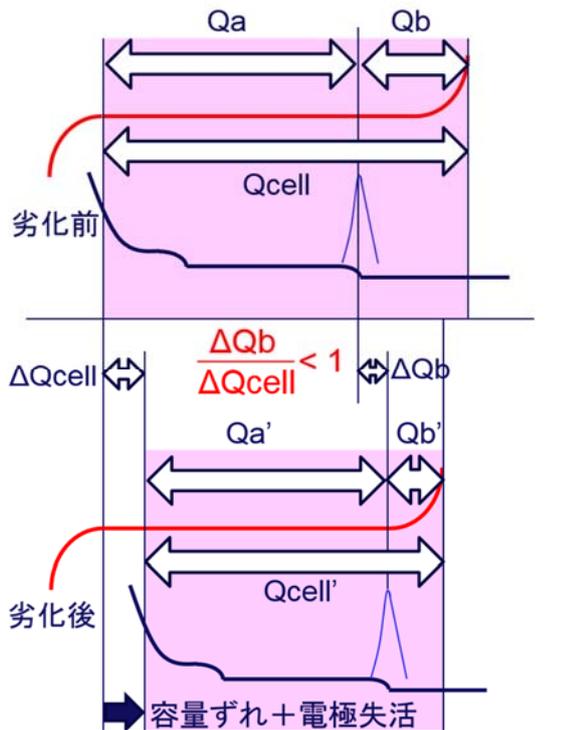


図 13 正/負極運用容量ずれと電極失活による容量低下時の ΔQ_{cell} と ΔQ_b の関係

上記の推定をもとに、サイクル・保存試験時の Q_{cell} および Q_b の容量試験時の推移を図 14、図 15 に示す。ここでは、 Q_b / Q_{cell} の傾きが図 12、図 13 における $\Delta Q_b / \Delta Q_{cell}$ に相当する。

サイクル試験(図 14)では、 Q_b / Q_{cell} の傾きはいずれも 0.7 以下と 1 を大きく下回っており、容量ずれに加えて電極が失活していることを示唆する結果となった。また、運転温度が高い条件で傾きがやや大きくなる傾向がみられた。負極の容量低下の指標となる 25°C、35°C、45°C における 7000cycle 後の Q_{p-p} の容量維持率は図 9、図 10、図 11 よりそれぞれ 91%、92%、91%と、温度依存性は小さくほぼ一定値を示した。また、本電池系では後述のように正極の失活はほぼ無視できることから、 Q_b / Q_{cell} 値が高温条件で大きくなったのは、容量ずれが高温条件でより大きくなったためと推定される。

一方、保存試験(図 15)では、 Q_b / Q_{cell} の傾きはサイクル試験より大きく、容量ずれの寄与割合

が高い傾向がみられた。特に 35°C 条件では 1 を超える結果が得られた。35°C 保存条件における負極活物質の推移を示す Q_{p-p} は、電池容量の低下に伴い全域にわたって初期より増大していた。これは図 12 において、負極の容量の増減の指標となる Q_a と試験後の Q_a' を比較すると、 $Q_a < Q_a'$ となっていることを意味し、結果として $\Delta Q_b / \Delta Q_{cell}$ が 1 を上回ったと考えられる。

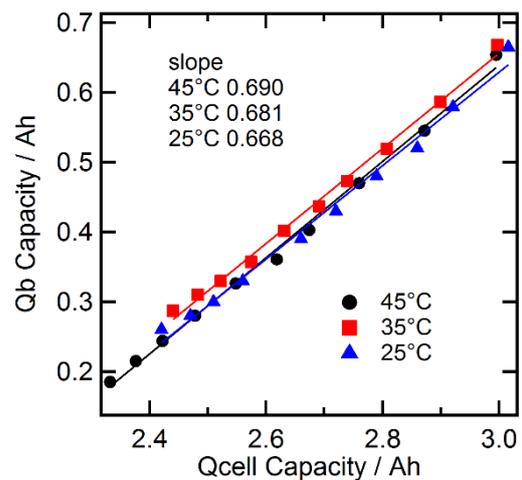


図 14 サイクル試験による電池容量と Q_b 容量の推移

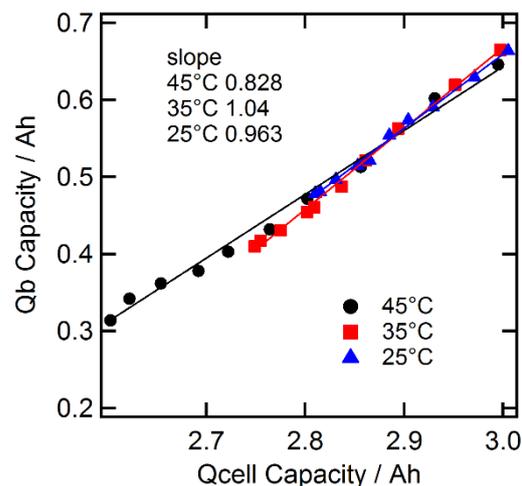


図 15 保存試験による電池容量と Q_b 容量の推移

上述の仮定を検証するため、最も容量低下の大きい 45°C 運転条件の電池を解体し、正極、負極の容量、および解体前の電池の運転容量域との

比較を行った。結果を図 16 に示す。図中のハンチング部分が解体前の電池容量に相当する。ここで、横軸の電池容量は、解体・再組立て時の電極 (16 mm φ) で得られた容量で表記している。電池電圧 2 V で解体し、そこから正極を金属 Li に対して 2 V まで放電した容量を残存容量(図中実線)とすると、電池の容量低下に比例してその値が大きくなっていることが確認できた。

一方、正極、負極個別の可逆容量比較結果を図 17、図 18 に示す。サイクル後、保存後の LFP 正極容量は、初期容量±0.5 %以内の差に留まっており、実験誤差を考慮するとほぼ容量低下はみられないと判断された。これに対し負極は、保存試験後の容量が初期に対して 99%の容量維持率、サイクル試験後の容量が 88%となった。この値は図 11 の Qp-p から推定される 660 日保存後における負極の容量維持率(97%)、および 7000 サイクルサイクル経過後の負極の容量維持率(91%)と概ね一致し、dV/dQ のピーク間容量(Qp-p)を指標として負極活物質容量を推定可能であることが確認された。また、45°C試験では正極容量が変化せず、負極の失活がサイクル試験で顕著であったことから、本電池系では、推定した劣化モデルのうち図 13 ($\Delta Q_b / \Delta Q_{cell} < 1$) が対応することがわかった。

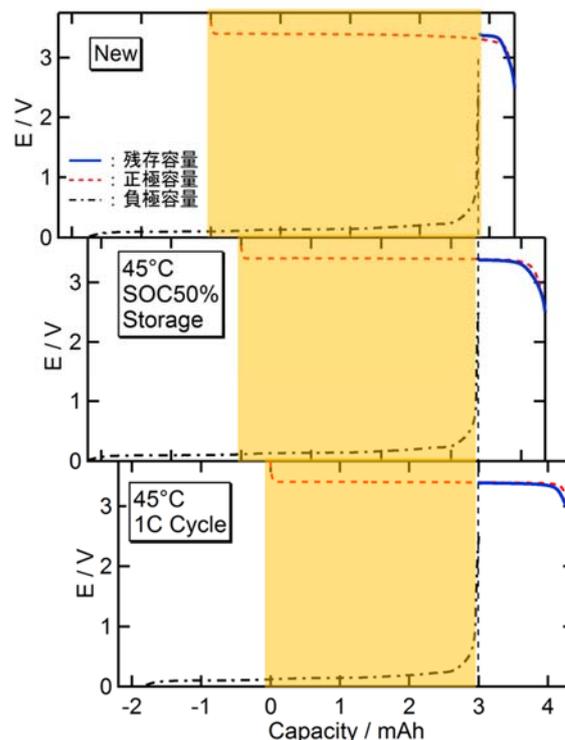


図 16 新品、45°C保存、45°Cサイクル試験後の電池容量、および正極残存容量・可逆容量、負極容量との関係(16mmφ電極換算)

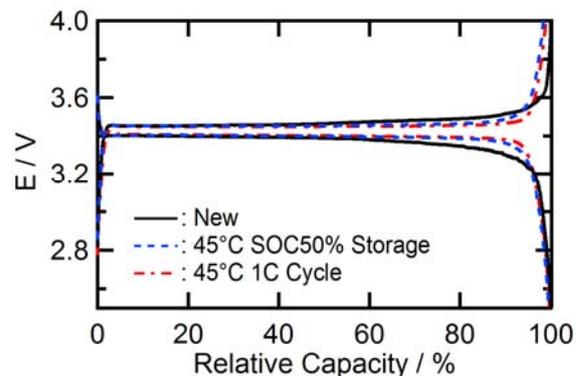


図 17 新品、45°C保存、45°Cサイクル試験後の正極容量

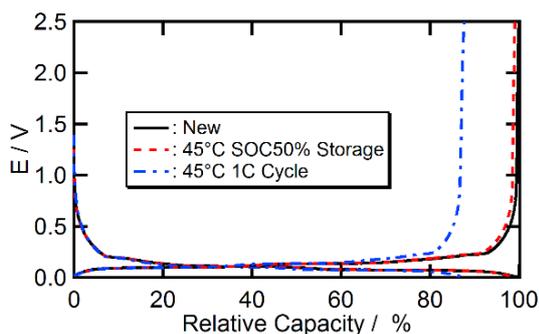


図 18 新品、45°C保存、45°Cサイクル試験後の負極相対容量

なお、LFP 正極について試験前後の充放電電圧に着目し、充放電中盤(SOC50%付近)の電位平坦部の電池電圧を比較したところ、試験前と比べて試験後において充電と放電での値の電圧差が小さくなる傾向が見られた(図 19)。また、これと類似して、充電末期における電圧上昇、放電末期の電圧低下時の挙動が、試験後の電池でより「角張る」傾向がみられた(図 17)。これらの傾向は、試験後の正極分極抵抗が、試験前と比べて小さくなった(電極が活性化した)ことを示唆するものである。類似の報告は、Dubarry 等によっても報告されており[13]、充放電サイクル、保存試験により正極の比表面積が増大したためと説明されている。Li-ion 電池の電極は一般的に、運転試験により容量は低下し、抵抗は増大するものが多いが、本電池系の正極の場合、可逆容量は低下せず、抵抗が減少(改善)した。正極の運転に伴う抵抗増大は、レート特性の低下(高率運転時に容量が得られなくなる)を引き起こすが、本電池系の場合、これが抑制されており、その結果、図 3 で得られたようにサイクル・保存試験における C/2 容量と C/20 容量がほぼ同じ値を維持したものと考えられる。

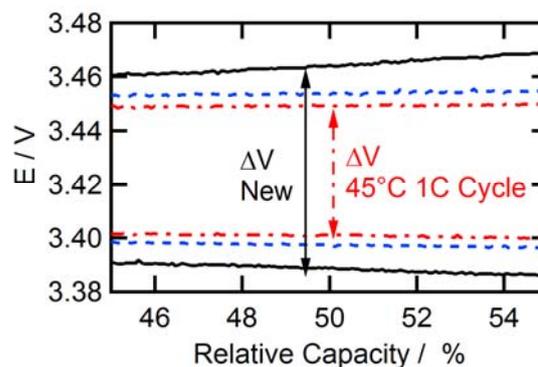


図 19 充放電中盤における LFP 正極の電池電圧挙動

3.3 Ti 系電池の容量低下要因解析

本試験で用いた Ti 系電池は、正極が LiCoO_2 (以下 LCO)、負極は $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (以下 LTO)が用いられている[14]。本電池系では、電圧の解析では個々の材料に帰属して容量推移を把握できるだけのピークが得られなかった一方、充放電時の電池温度変化の解析では、正極に由来するピークを複数箇所見出すことができたため、Ti 系電池では主に温度測定結果をもとにピーク間容量を指標として容量低下要因の解析を行った。

まず、正極で使われている LCO の熱挙動を把握するために、作用極に LCO、対極に金属 Li を用いたコイン電池により充放電試験を行った。充放電時熱挙動、および熱挙動を容量で微分した (dP/dx)解析結果を図 20 に示す。LCO は $x = 0.5$ in Li_xCoO_2 付近にリチウムイオンのオーダーリングを伴う結晶構造変化 (Hexagonal \leftrightarrow Monoclinic) があり、この前後で熱挙動のピークが見られることが知られている[15]。更に、 $0.95 > x > 0.75$ in Li_xCoO_2 領域には二相(格子定数の異なる Hexagonal)共存領域があり[16]、この前後で熱挙動にステップがみられる。熱挙動の微分値(dP/dx)でみると、充電時には $x = 0.56, 0.50$ 付近にオーダーリングを伴う結晶構造変化に対応するピークが見られるが、二相共存域の終了点付近($x \approx 0.75$)に

はピークは観測できない。一方、放電時には $x = 0.50, 0.56$ のピークに加え、二相共存域開始付近 ($x = 0.78$) にピークを得ることができた。一方 LTO は、以前の検討により運用域のほぼ全域が二相共存反応のため、熱挙動にピークを得ることはできなかった[17]。従って、LCO / LTO からなる本 Ti 系電池の熱挙動で得られる情報は、正極 LCO の容量に関するものであると判断される。

Ti 系電池充放電時の電池表面温度変化を図 21 に示す。充電時に電池温度が低下、放電時に上昇し、正極 LCO の電極反応に伴う熱挙動を反映していることを確認した。特に、放電時には、放電初期にみられるリチウムイオンオーダーリングに相当する温度変化に加えて、放電容量 2.5 Ah 付近に温度の段差が明確に観察された。そこで、放電時の温度変化を容量に対して微分した (図 22)。その結果、図 20 の放電時、 $x = 0.78$ 付近で得られた dP/dx ピークに相当する電池温度に対する容量微分、 dT/dQ ピーク (Tp2) が得られることを確認した。そこで、Tp1 ($x = 0.56$), Tp2 ($x = 0.78$) のピーク間容量 (正極容量の指標) の変化を電池容量の変化と比較した。25°C 保存電池を基準とした電池容量の相対値を横軸、および Tp1-Tp2 容量の相対値を縦軸としてプロットした結果を図 23 に示す。電池の容量推移と Tp1-Tp2 間容量推移はほぼ傾き 1 となった。Tp1-Tp2 間容量は、正極 LCO の容量維持率を反映していると考えられることから、本電池系の容量は、概ね正極活物質の容量に支配されている傾向を見出した。Ti 系電池は、Fe 系電池の負極とは異なり、どちらかの電極に大幅な余剰容量を見込んだ電池設計は行っていないと推定される。そのため、LCO 正極の容量低下が電池容量低下とよく相関したものと考えられる。

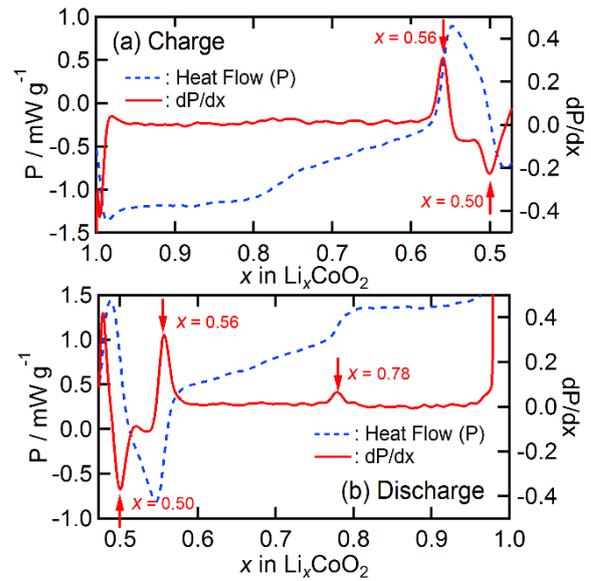


図 20 LiCoO₂ 充放電時の熱挙動、および dP/dx 解析。(a) 充電時、(b) 放電時

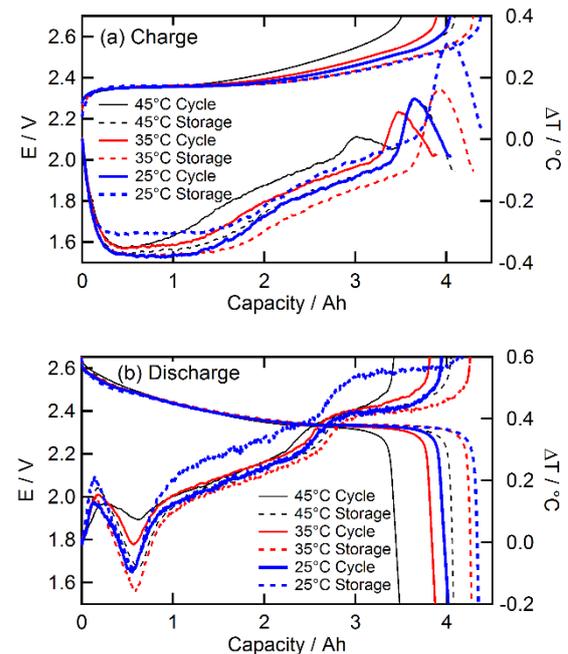


図 21 Ti 系電池充放電時の電池温度変化。(a) 充電時、(b) 放電時

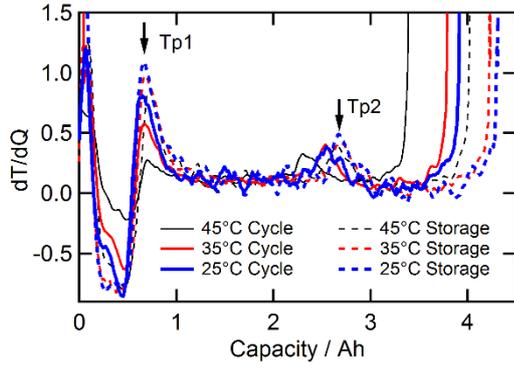


図 22 Ti 系電池放電時の温度変化の容量微分 (dT/dQ) 解析

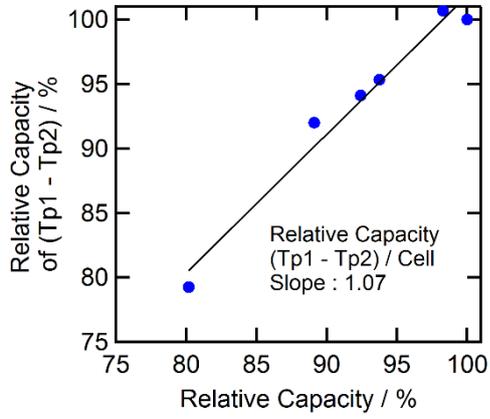


図 23 電池容量維持率と Tp1-Tp2 間容量維持率との相関

4. まとめと今後の課題

定置用途として長期運用が期待できる LiFePO₄ 正極、Graphite 負極の電池(Fe 系電池 : 3 Ah)と LiCoO₂ 正極、Li₄Ti₅O₁₂ 負極の電池(Ti 系電池 : 4.2 Ah)を試験対象とし、25°C、35°C、45°Cの温度にて 1C サイクル試験を 7000 サイクル、および SOC50%の保存試験をサイクル試験と同期間に相当する 660 日実施し、以下の結果を得た。

- 7000 サイクル、および 660 日後の C/20 容量はいずれも 78%以上を示した。このサイクル数は、1 サイクル/日換算で 19 年の運転期間に相当し、電力用途の定置型電池の要求仕様(20 年)に近い長寿命特性に相当する。また、運転期間中に急激な容量低下はないことから、短期間運転からの寿命外挿が適用可能な電池系と判断される。
- Fe 系電池の容量低下は、主に負極における Li 消費による正極と負極の運用域のずれに起因する。負極の容量はサイクル試験時には低下をするものの、電池全体の容量低下には影響を及ぼしていない。正極の容量は運転期間中に低下は起こっておらず、むしろ運転後には分極抵抗の低減(改善)がみられた。これにより、Fe 系電池はサイクル・保存試験後に出力特性が低下しない特徴を示した。また、Fe 系電池は、寿命特性が運転温度の影響を受けないことから、運用時の温度管理が比較的容易な電池系といえる。
- Ti 系電池の容量低下は、主に正極の容量低下に起因する。サイクル・保存試験後に出力特性が低下するのは、正極の容量低下に伴う分極増大が主因と考えられる。また、Ti 系電池は 25°C 条件では Fe 系電池よりサイクル特性に優れる一方、高温条件では性能低下が加速されることから、電池システムの温度管理が長期間運転には重要である。
- Fe 系電池の非破壊劣化解析には、充電時の

電圧を容量に対して微分を行う dV/dQ 解析による正・負極運用域のずれの把握、および負極容量の推移解析が有効である。

- Ti 系の非破壊劣化解析には、放電時の電池温度を容量に対して微分を行う dT/dQ 解析による正極容量の推移解析が有効である。

なお、本報告では Ti 系電池の解体、単極容量解析は実施しておらず、炭素系負極でみられる正負極運用域のずれの有無等は Ti 系電池では確認できていない。今後、解体分析などを行い、より詳細に解析していく予定である。

参考文献

- [1] 矢野経済研究所「2015 年版 定置用蓄電池 (ESS) 市場の現状と将来展望」C56114700 (2015 年 9 月 25 日).
- [2] 矢野経済研究所「2016 年版 車載用リチウムイオン電池市場の現状と将来展望」C58105100 (2016 年 9 月 27 日).
- [3] 星野昌幸、小野修史、本多啓三、東芝レビュー、**68** (10) 2013.
- [4] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1188 (1997).
- [5] 小林剛、庄野久実、小林陽、宮代一、三田裕一、電力中央研究所研究報告、Q10026 (2011).
- [6] 小林陽、庄野久実、小林剛、宮代一、三田裕一、電力中央研究所研究報告、Q10030 (2011).
- [7] Y. Kobayashi, T. Kobayashi, K. Shono, Y. Ohno, Y. Mita, and H. Miyashiro, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, (2013) A1415-1420.
- [8] Y. Kobayashi, Y. Mita, S. Seki, Y. Ohno, H. Miyashiro, M. Nakayama, and M. Wakihara, *J. Electrochem. Soc.*, **155** (2008) A14-A19.
- [9] T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, and K. Sawai, J.

Electrochem. Soc., **140** (1993) 2490-2497.

- [10] H. Kato, T. Kobayashi, Y. Kobayashi, and H. Miyashiro, in preparation.
- [11] B. Gyenes, D. A. Stevens, V. L. Chevrier, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **162** (2015) A278-A283.
- [12] J. R. Dahn, *Phys. Rev. B*, **44** (1991) 9170.
- [13] M. Dubarry, C. Truchot, B. Y. Liaw, *J. Power Sources*, **258**, (2014) 408-419.
- [14] T. Hang, D. Mukoyama, H. Nara, N. Takami, T. Momma, T. Osaka, *J. Power Sources*, **222** (2013) 442-447.
- [15] Y. Kobayashi, H. Miyashiro, K. Kumai, K. Takei, T. Iwahori, and I. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) A978-A982.
- [16] J. N. Reimers and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **139** (1992) 2091-2097.
- [17] 三田裕一、小林陽、関志朗、大野康孝、宮代一、電力中央研究所研究報告、Q07023 (2008).

IR

CRIEPI

**Central Research Institute of
Electric Power Industry**

電力中央研究所報告

〔不許複製〕

編集・発行人 一般財団法人 電力中央研究所
材料科学研究所長
神奈川県横須賀市長坂2-6-1
電話 046(856) 2121 (代)
e-mail msrl-rr-lm@criepi.denken.or.jp

発行・著作・公開 一般財団法人 電力中央研究所
東京都千代田区大手町1-6-1
電話 03 (3201) 6601 (代)

ISBN978-4-7983-1612-3

