

# リチウムイオン電池の劣化定量化手法の開発

- 熱的・電気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、従来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、耐用年数の延伸が必要である。このためには劣化部位・要因の解明が重要であり、電池内部の正極・負極の個別の特性把握と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

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・電気的応答を非破壊で抽出する手法を提案する。また、各種電極材料の充放電に伴う電極活物質内のリチウム含有量と熱挙動との関係を系統的にまとめ、非破壊分析手法の基礎データとする。

## 主な成果

- 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、正極・負極を分離して熱量測定用、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）を正極・負極個別に作製し、非破壊分析手法の検証を可能とした。
- リチウムイオン電池用の市販正極・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）との対応を明確にした（図1左）。熱ピーク位置とリチウム含有量の対応が不変であると仮定すれば、この基礎データを用いて、電池劣化の定量的解析に適用できる（図1右）。
- リチウムイオン電池の正極・負極材料の組み合わせによっては、室温域（25℃）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）。低温域（-5℃）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た（図2右）。リチウムイオン電池としての交流インピーダンス特性はこれを反映しており（図2左下）、特定の温度条件が正負極情報の分離に有効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、電池長寿命化方策を提案に資する。

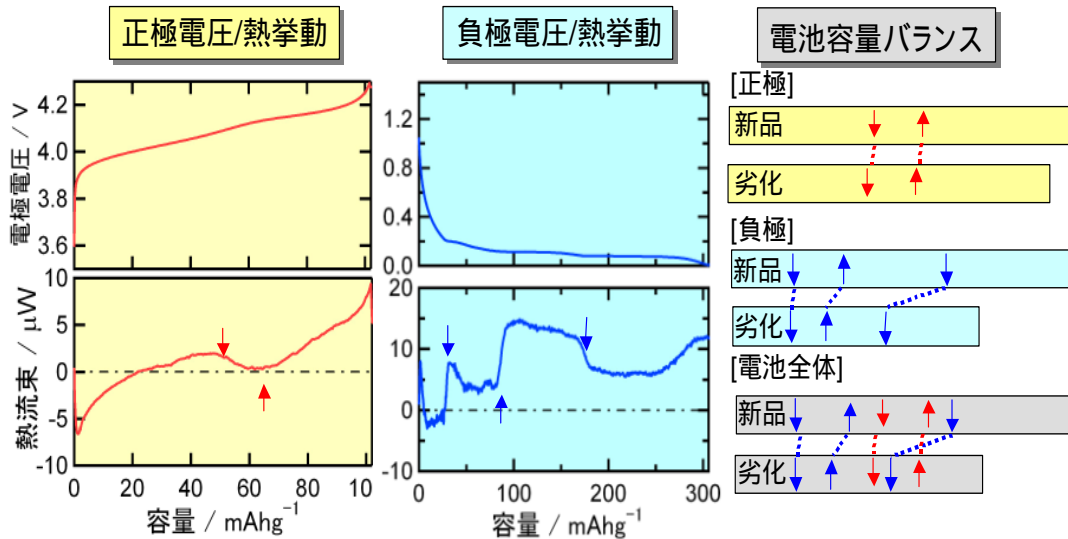


図1 リチウムイオン電池に用いられる正極材料(マンガン酸リチウム)及び負極材料(グラファイト)の充電時熱ピークと新品/劣化後の熱ピーク位置の変化(概念図(注2))  
 注1) ピーク位置の矢印は上向きが発熱、下向きが吸熱を示す。  
 注2) この場合、主に負極が劣化し、電池全体での熱ピーク位置が変化することがわかる。

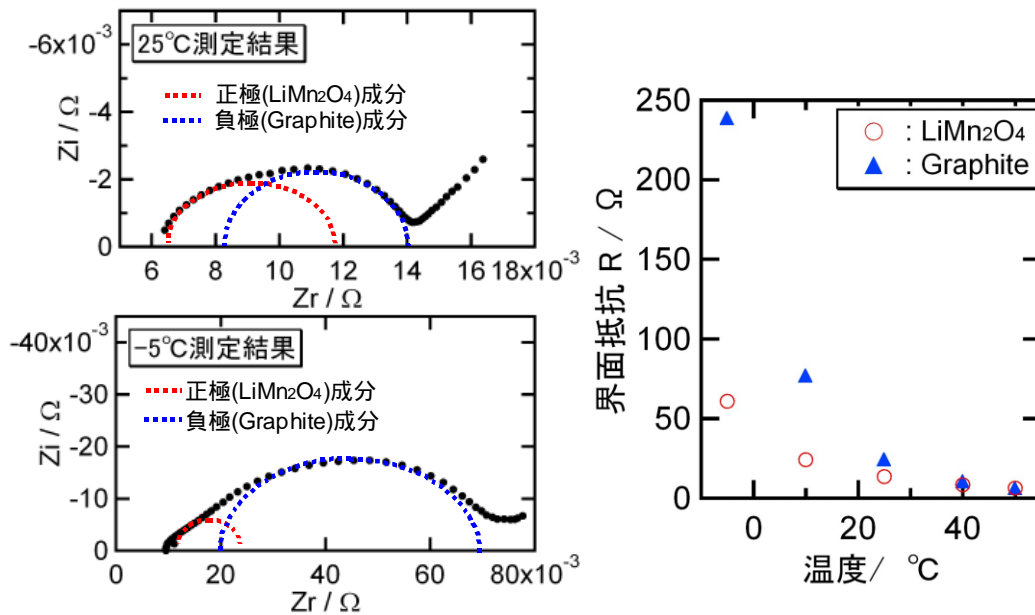


図2 市販リチウムイオン電池の複素平面表示(注3)とそれに用いられる正極(マンガン酸リチウム)及び負極(グラファイト)の交流インピーダンス測定から求めた界面抵抗の温度特性  
 注3) 半円はフィッティングの概念図(25 に比べ、-5 では各成分の分離が容易となる)

研究報告 Q07023	キーワード：リチウム二次電池，劣化，インピーダンス，熱量測定，界面
担当者	三田 裕一（材料科学研究所 材料物性・創製領域）
連絡先	（財）電力中央研究所 材料科学研究所 Tel. 046-856-2121(代) E-mail : msrl-rr-ml@criepi.denken.or.jp