

# リチウムイオン電池の劣化メカニズムの解明

## —電解液の分解反応機構—

### 背景

負荷平準化を目的とした電力貯蔵用リチウム二次電池開発の中で、電池の長寿命化と短期間に寿命予測可能な試験法の確立が望まれている。長寿命化と寿命予測法の確立には、各種運転条件下での充放電に伴う活物質や電解液の劣化、反応生成物など電池内部で起こる化学反応を理解し、劣化機構を明らかにすることが重要である。リチウムイオン電池には電極反応に重要な役割を持つ有機電解液が用いられているが、実用電池のみならず開発中の電池においても電解液の分解挙動については殆ど解明されていない。

### 目的

商用 1Ah 級コバルト系リチウムイオン電池を対象に通常運転電圧範囲、過充電及び過放電電圧域で長期の充放電サイクル試験を行い、容量半減電池について解体調査を実施し、電解液の分解に着目した劣化機構を明らかにする。

### 主な成果

#### 1. ガス定量装置の開発

セル中に発生するガスを測定下限値 0.01ml の感度で定量できる装置を設計・開発した。この装置により、従来法<sup>注1)</sup>に比べ約 5 万倍の感度向上と約 1/10 の時間短縮を図ることができ、迅速な極微量ガス組成分析を初めて可能とした。

#### 2. 電解液の分解反応機構

電池内部で起こる劣化反応には、従来の材料分析にガス状反応生成物の同定・解析を加えることにより、各電圧域において異なる電解液の分解反応が関与することを見出し、電解液の分解反応機構を提案し、表にまとめた。従来知られていなかった電池性能に及ぼす電解液の分解・変化の影響が明らかになった。

##### 2.1 主な劣化原因

- (1) 通常運転電圧範囲では、溶媒の不可逆な交換反応に起因する電解液の組成変化とガス発生に起因する電池の内圧上昇、及び抵抗成分の増加が原因と推察

された。

- (2) 過充電域の劣化は、正極活物質の結晶構造変化に起因して発生した酸素と溶媒・溶質の酸化分解反応、過放電域の劣化は、負極集電体銅の溶解反応と溶媒の還元分解反応の競争反応による溶媒の還元分解反応と推察された。これら反応からは、多種・多量のガスや反応生成物が同定される。

以上より、これまで不明だった通常運転電圧範囲でのサイクル経過に伴う劣化挙動が初めて解明でき、過充電・過放電域の劣化と異なることを明らかにした。これにより、(1)長寿命化の観点からは、電解液の安定性だけでなく、電解質の分解も考慮する必要がある。(2)寿命予測試験では、通常運転電圧範囲を逸脱した電圧範囲の適用は妥当でないこと等が明らかとなり、長寿命化と加速寿命試験法に関する指針が得られた。

表 劣化原因と電解液（質）の分解反応機構

	現象	劣化原因	代表的な分解反応と生成物
通常運転 電圧範囲	電解液の組成変化	溶媒の不可逆な交換反応	$2EMC \rightarrow DEC + DMC$
	抵抗成分の増大	上記に伴う、反応生成物等の電極表面への堆積	$Li_2CO_3, LiF, Li_2O, LiOH, ROCO_2Li$ など
	炭化水素(HC)の発生	ガス発生に伴う、電池内圧の上昇	$R^* + 1/2H_2 \rightarrow Alkyl \uparrow$ $R^* + R^* \rightarrow R-R$
過充電 電圧域	酸素の発生	正極の劣化：活物質の結晶構造変化	$3CoO_2 \rightarrow Co_3O_4 + O_2$
	多量のCO <sub>2</sub> の発生 と水の生成	酸素による溶媒の酸化分解	$ROCO_2R + 3O_2 \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O$
		水と溶媒の反応	$ROCO_2R + H_2O \rightarrow 2ROH + CO_2$
		水と溶質の反応	$LiPF_6 + H_2O \rightarrow LiF + 2HF \uparrow + POF_3$
過放電 電圧域	多種・多量のHCの発生	溶媒の還元分解反応 (負極集電体銅の溶解反応)	$ROCO_2R + e^- + Li^+ + 1/2H_2 \rightarrow ROCO_2Li \downarrow + Alkyl \uparrow$ $ROCO_2R + 2e^- + 2Li^+ + H_2 \rightarrow Li_2CO_3 + R-R \uparrow$

注1): 不活性ガス雰囲気下グローブバッグ内での電池解体法

## 研究報告：T99040

キーワード：リチウムイオン電池，ガス発生機構，電解液分解，界面反応，長期サイクル

## 関連研究報告書

主 担 当 者 熊井 一馬（狛江研究所・リチウム二次電池プロジェクト）

連 絡 先 (財)電力中央研究所 狛江研究所 事務部 研究管理担当  
Tel 03-3480-2111(代)  
e-mail ko-rr-ml@criepi.denken.or.jp