

平成 29 年 6 月 23 日現在

機関番号：82659

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17928

研究課題名（和文）温度可変その場分析手法によるリチウムイオン電池電極劣化解析

研究課題名（英文）Degradation analyses of lithium ion battery by temperature controlled in-situ analytical method

研究代表者

松田 智行 (Matsuda, Tomoyuki)

一般財団法人日本自動車研究所・FC・EV研究部・研究員

研究者番号：90595696

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：電気自動車の普及に向けてリチウムイオン電池（LIB）の耐久性向上が求められている。本研究課題ではLIBの劣化への影響が大きいと考えられる温度と電流密度がLIBの電極反応および劣化に及ぼす影響を明らかにするため、その場測定可能な温度可変環境を構築した。放射光施設でその場測定を実施し、温度および電流密度をパラメータとする充放電時の電子状態変化データを取得することができた。その際、Ni K吸収端において、充電時と放電時で履歴があり、試験条件による差異を観測した。このことから、充放電環境による電極内の反応分布の違いが劣化に影響を及ぼしている可能性があることが示唆された。

研究成果の概要（英文）：The improvement of the life of lithium-ion batteries (LIBs) is quite an important task for the diffusion of electric vehicles. In this study, we have constructed an in-situ measurement system with temperature control in order to clarify the influence of temperature and current density on electrode reaction and degradation of LIBs. We conducted in-situ measurements at the synchrotron radiation facility, and we successfully observed the electronic state change at charging and discharging with two temperature conditions and two current densities. In addition, a hysteresis of Ni K-edge energy was observed between charging and discharging, which suggests that there is a possibility that the difference in the reaction distribution in the electrode due to the charge / discharge environment may affect the observed degradation tendency.

研究分野：電気化学

キーワード：反応分布 リチウムイオン電池 劣化解析 その場分析 温度特性

1. 研究開始当初の背景

持続可能型社会実現のため、電気自動車や定置用蓄電デバイスの普及が求められている。普及における障害の一つがリチウムイオン電池の劣化であることから、寿命の延伸や適切な寿命評価手法の開発が望まれている。リチウムイオン電池において、温度は電解液の分解反応や電子/イオン伝導率に関わり、電流密度は電池の過電圧や充放電反応の非平衡性に伴う電極内のばらつきに関することから、劣化にとって重要なパラメータであることが知られている。特に、電気自動車用途の駆動用リチウムイオン電池では幅広い温度環境(-40°C ~ 55°C)で使用される上に、加減速時には出力/回生による複雑な充放電が行われるため、種々の使用環境における劣化機構を明らかにする必要がある。リチウムイオン電池の反応機構を明らかにするためには、実際に電池を動作させながら分析する in-situ 測定が有効であり、近年開発が進められている。リチウムイオン電池は一般的に高温状態での使用や満充電状態での保存により電解液の分解や電極電解液界面生成物(SEI)の生成、および活物質の割れなどによる劣化が進行すると考えられているため、温度可変環境を含めた in-situ 測定例は少なく、環境温度や電流密度と劣化の関係性の詳細は明らかになっていない。

我々はこれまでに、電気自動車用途のリチウムイオン電池の寿命評価手法開発を目的とした研究を行ってきた。その中で、寿命評価手法の妥当性検証のため、電動自転車などに用いられる市販のリチウムイオン電池を用いて、温度(0°C, 25°C, 45°C)や電流密度(1/3 C, 1 C, 2 C; 1 Cは1時間で放電する電流密度)、充放電範囲をパラメータとした多チャンネルでの定電流充放電サイクル測定により、リチウムイオン電池の容量および内部抵抗の劣化データを系統的に取得してきた。その結果、1/3 Cの電流密度では高温の45°Cで性能低下が早く進行するのに対し、2 Cの電流密度では低温の0°Cで性能低下が早く進行することが分かった。この結果は電流密度により、劣化メカニズムの温度依存性が異なることを示している(図1)。劣化後電池の材料分析により、高温では活物質の溶解や電解液の分解が、低温では高電流密度時の炭酸リチウムの生成等が容量低下に影響していることを示唆するデータが得られているが、劣化メカニズムの詳細は明らかになっていない。

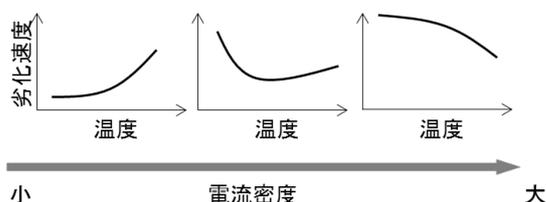


図1 リチウムイオン電池の劣化イメージ

2. 研究の目的

本研究では温度環境と電流密度がリチウムイオン電池電極反応およびその劣化に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。リチウムイオン電池の劣化機構を明らかにするためには、充放電時の正極・負極それぞれの反応メカニズムを評価する必要がある。そこで、実際に動作している電池の反応を観測する in-situ 測定について温度可変環境を構築して行う。その際、充放電電流密度や温度条件をパラメータとし、活物質の充電状態を反映する結晶構造と電子状態の分析を行うことで劣化メカニズムを検討する。さらに、電気化学特性変化への電池の劣化メカニズムの影響について検討を行う。以上の取り組みを行うことで、リチウムイオン電池の寿命の延伸手法および寿命の評価手法についての知見を得る。

3. 研究の方法

まず、本研究における劣化機構解析の基礎となる温度可変その場測定環境を構築した。開発した in-situ 測定法は、ペルチェ素子による温度制御機構を有する。測定用の電池については、X線の透過性および充放電レート特性に優れたラミネート型セルをベースとした。これにより、透過配置での in-situ X線吸収スペクトル(XAFS)測定および in-situ X線回折(XRD)測定を可能とした。

次に、温度可変その場測定環境を用いて、初期状態の市販リチウムイオン電池(三元系正極(Lix(Ni1/3Mn1/3Co1/3)O2)とグラファイト負極)の劣化機構解析を行った。対象の電池は、アルゴングローブボックス中で解体、電極を取り出し片面の合材を剥離した。その後、トムソン刃で15mm角程度の必要なサイズに打ち抜いた電極を用いて小型のラミネートセルを作製した。その場XAFS測定については、SPring-8のBL01B1ビームライン(課題番号2016B1025)およびKEK-PFのBL-9Cビームライン(課題番号2016G670)において、イオンチャンバを用いた透過法で測定を行った。ビームサイズは2mm x 1mmとし、測定はCo K端およびNi K端について測定した。その場XRD測定については、あいちシンクロトロン光センターのBL8S1ビームライン(実験番号201606092)において、透過配置で測定を行った。検出器にはPILATUS 100 Kを用い、X線の波長は0.8692 Å、ビームサイズは0.8mm x 0.5mmで行った。そのほか、サイクル劣化途中の市販リチウムイオン電池について、交流インピーダンスデータ解析を行うことで、温度および電流密度が電池劣化のどの因子に影響を及ぼしているか検討を行った。また、三元系正極以外のリチウムイオン電池正極の劣化メカニズムについても検討を行うため、ニッケル系正極(Lix(Ni0.85Co0Al0.05)O2)を用いた市販リチウムイオン電池のサイクル寿命試験を行い、劣化傾向の評価を行った。

#### 4. 研究成果

まず、中央部に穴の開いた水冷式ペルチエ素子を用いて温度可変環境を構築した。その場観察可能な小型ラミネートセルとして、三元系正極とグラファイト負極からなる市販リチウムイオン電池から取り出した正負極を用いたセルの試作を行った。恒温槽内と温度可変環境とで充放電試験を行い、同様の充放電曲線が得られ、温度可変環境によりその場測定が可能であることを確認した。

温度可変環境および試作した小型ラミネートセルを用いて、その場 XAFS 測定を行った。その場測定における電池温度は、25°C および 0°C、充放電レートは 1/3C および 1C とした。25°C、1/3C 充電時の Ni K 吸収端の X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルを図 2 に示す。測定の結果、充電時は Ni の酸化に伴って、Ni K 吸収端が高エネルギー側にシフトする様子が見られた。放電時には Ni K 吸収端が低エネルギー側にシフトした。充放電時の Ni-K 吸収端エネルギー ( $E_0$ ) について電池の充電状態 (SOC) でプロットしたところ、履歴が見られ、初期状態には戻らなかった。その後、25°C、1C で充放電を行ったところ、1/3C と同様のエネルギーシフトが見られ、 $E_0$  シフトの履歴は 1/3C と比較してわずかに広がる傾向が見られた (図 3)。履歴が広がる傾向は、0°C、1/3C 条件でも見られ、充放電時に反応分布が生じ、低温や高 C レートで分布が増大することが示唆された。

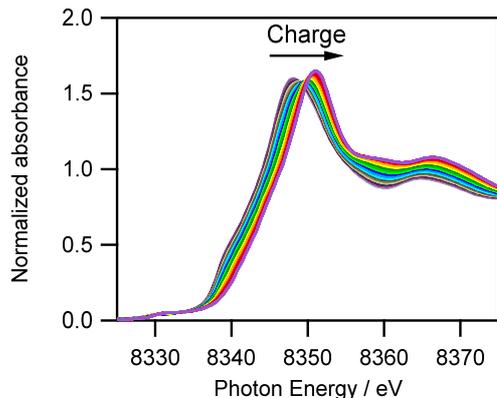


図 2 充電時 (25°C, 1/3 C) の Ni-K 端 XANES スペクトル

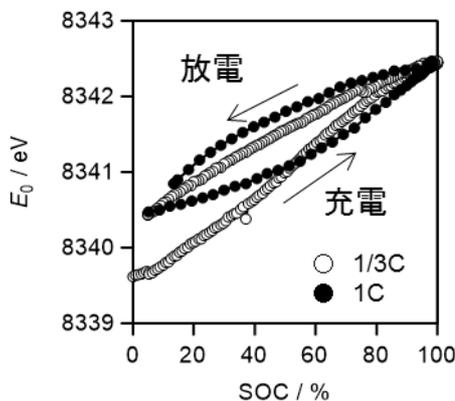


図 3 充放電時 (25°C) の Ni-K 吸収端エネルギー

充電時の 25°C と 0°C との比較を行うため、0°C での充電終了時の XAFS スペクトルについて、 $E_0$  が同程度である 25°C での充電途中の XAFS スペクトルと比較を行った。XANES スペクトルと広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 振動のフーリエ変換結果を図 4 に示す。XANES 領域においては温度によるスペクトル形状の違いはほとんど見られなかったが、EXAFS の結果から Ni-O の結合の違いがあることが示唆された。一方、充放電レートによるスペクトル変化の差異は小さかった。

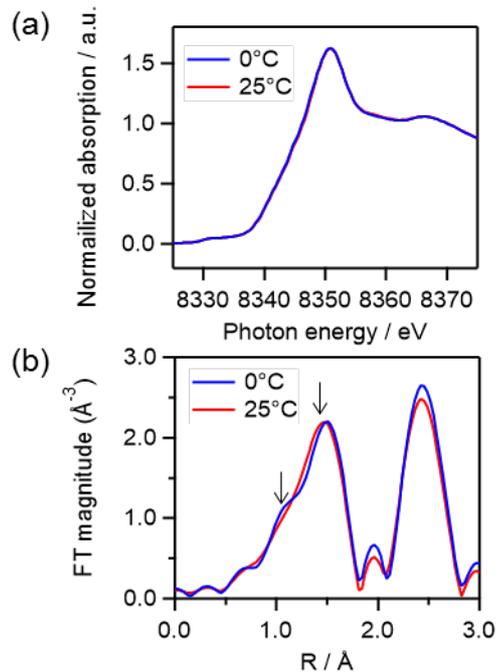


図 4 25°C と 0°C での Ni K-端 XANES スペクトル (a) と EXAFS 振動 (b)

次に、25°C、1/3C でその場 XRD 測定を行った (図 5)。その結果、正極および負極の構造変化を観測することができた。さらに、0°C、1/3C での充電時の XRD 測定について検討したところ、マシンタイム上すべての回折パターンを測定することはできなかったが、充電時のグラファイトの 002 面のピーク変化の傾向が 25°C と異なる傾向が見られた (図 6)。

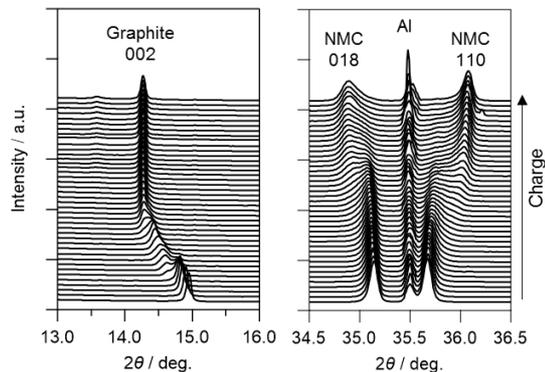


図 5 充電時 (25°C, 1/3 C) の XRD 回折パターン

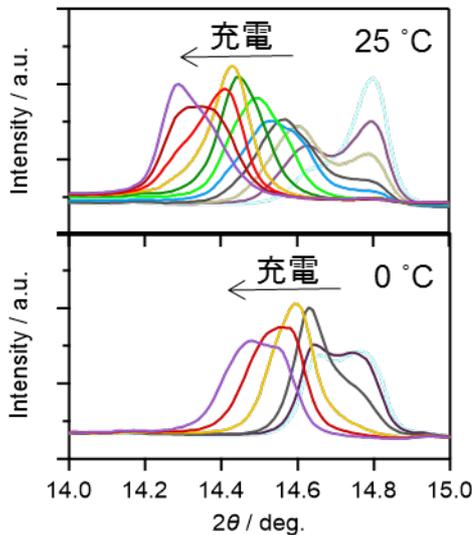


図 6 0°C, 25°C 充電時の Graphite 002 面 XRD 回折パターン

次に、市販リチウムイオン電池の劣化前後の交流インピーダンス測定データ解析を行った。インピーダンス測定データの解析には、図 7 に示す等価回路モデルを用いた。

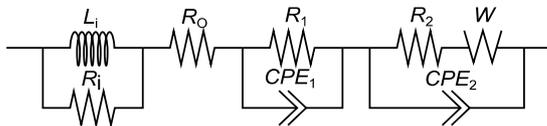


図 7 インピーダンス解析用等価回路

その結果、サイクル劣化によって正極の電荷移動抵抗成分に対応する成分  $R_2$  が増大した (図 8)。この電荷移動抵抗成分の増大は、低温または高 C レートで顕著であったことから、電荷移動抵抗成分増大が低温および高 C レートにおける電池劣化の原因である可能性が示唆された。

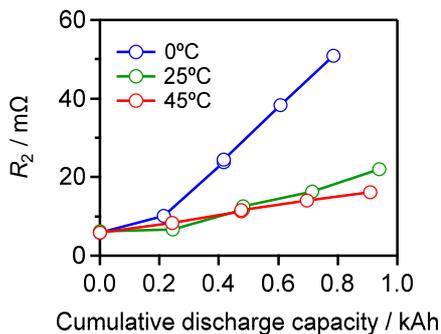


図 8 サイクル試験時の電荷移動抵抗推移

以上の結果から、電池温度と充放電レートが劣化に及ぼす影響について考察すると、充放電レートが高い場合には、正極の電荷移動抵抗成分の影響により、XAFS における Ni のピーク位置の履歴に見られるように、活物質の酸化還元反応が十分に進まず、粒子内に分布等が生じたと考えられる。また、この際

生じた分布のために、正極活物質に対する負荷が変わり、正極の界面抵抗がより増大するという劣化メカニズムが生じたと考えられる。そのほか、負極においては結晶構造変化の温度依存性も見られており、結晶構造の違いが充放電時の被膜生成プロセスに影響を及ぼした可能性も考えられる。そのほか、ニッケル系正極の市販リチウムイオン電池のサイクル寿命試験の結果、1/3 C 条件では高温である 45°C 条件で劣化が進行したのに対し、1 C 条件では 25°C 条件で劣化が進行した。この傾向は、先に検討した三元系正極と類似した劣化傾向であり、同様の劣化メカニズムが生じていると考えられる。

以上のように、本研究では温度環境と電流密度がリチウムイオン電池電極反応およびその劣化に及ぼす影響について検討を行った。多様な環境で利用されるリチウムイオン電池の寿命延伸のためには、正極電荷移動抵抗の低減が重要であると考えられる。また、寿命評価を行う際には、電解液分解反応のような温度で加速される成分と、本研究において見られた低温および高 C レートでの劣化を考慮することが重要であると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

(1) 松田 智行, 安藤 慧佑, 明神 正雄, 今村 大地, “電気化学インピーダンス測定によるリチウムイオン電池における非破壊劣化解析の検討” JARI Research Journal, 査読無 JRJ200161203 (2016).

[http://www.jari.or.jp/Portals/0/resource/JRJ\\_q/JRJ20161203\\_q.pdf](http://www.jari.or.jp/Portals/0/resource/JRJ_q/JRJ20161203_q.pdf)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

松田 智行 (Matsuda, Tomoyuki)

一般財団法人・日本自動車研究所・研究員

研究者番号: 90595696