

■ はじめに

リチウムイオン二次電池はパソコンや電気自動車をはじめ、様々な用途で使用されており、低炭素社会を構築するため、今後もさらなる用途拡大が予想される。しかし一方で、日常生活においてリチウムイオン二次電池が原因となった電機機器の発火・爆発事故が発生している。用途によっては、電池を使用する温度環境が室温以上になる可能性が考えられ、使用の安全性を確保するためには高温条件下における電池の熱的挙動を知ることが重要である。本研究では高温環境下でのリチウムイオン電池の容量低下原因を研究するため、微分容量解析(dQ/dV -V測定)および電気化学インピーダンス(EIS)測定を用い、80℃保管前後の電池で非破壊計測を行った。高温保管前後の電池をそれぞれ解体し、走査型電子顕微鏡(SEM)で電極材料の表面観察を行い、高温保管前後で比較した。その結果、電池容量の低下は正極活物質の劣化に起因していることが見出されたので報告する。

■ 活動内容

1. 実験方法

本測定で使用した18650型リチウムイオン二次電池には、正極活物質として部分的に元素置換された LiNiO_2 が、負極活物質としてグラファイトが用いられている。まず、25℃環境下で、1回目の dQ/dV -V測定として0.05 C (155 mA)のレートにて1サイクル定電流充放電を行った。次に、電池を25℃環境下で0.3 C (930 mA)のレート、カットオフ電流0.065 Aで定電流/定電圧方式で満充電状態に調整した後、80℃で2日間保管した。その後、25℃に戻して下限電圧2.5 V、0.2 C (620 mA)の定電流方式で完全に放電させた状態の電池で2回目の dQ/dV -V測定を行った。また、高温保管の直前および直後に10 kHz~0.01 Hzの周波数領域、交流電流を印加し、電圧振幅が5 mV以下となる条件でEISを測定した。さらに、80℃保管の日数を段階的に増やしていき(のべ45日保管)、途中の数点と45日保管後に dQ/dV -VおよびEIS測定を行った。45日保管後の電池を解体し、SEMで電極材料の表面を観察した。

2. 結果と考察

本実験の充放電結果より、高温保管後に電池の容量が低下したことが確認された。また、 dQ/dV -V曲線より、充電時に4.2 V付近に見られる充放電時の電極反応のピークが最も大きく変化していた。4.2 Vで測定した保管前後の

EIS結果を等価回路でフィッティングした結果より、保管日数の増加に伴い、電池の溶液抵抗および負極抵抗の変化はわずかである一方で、正極抵抗は保管前の電池の約10倍になったことが分かった。よって、80℃で保管後、電池の正極の抵抗成分が増加し、電池容量低下の要因になっていると考えられ、電池を解体して正極の分析を行った。80℃保管前後の正極材料のSEM画像をFig. 1(a), (b)にそれぞれ示す。保管後の(b)は(a)に比較すると、80℃保管により正極材料の粒子にクラックが入り、形態変化が顕著である。クラックの生成に伴い、正極材料の電子伝導率が低下して抵抗成分の増加の原因になったと考えられる*。

* Y. Itou et al, J. Power Sources 146, 39-44 (2005).

■ 関連情報等(特許関係、施設)

本研究の一部は、経済産業省「革新的なエネルギー技術の国際共同研究開発事業」の支援を受けて実施されており、関係各位に深く感謝申し上げます。

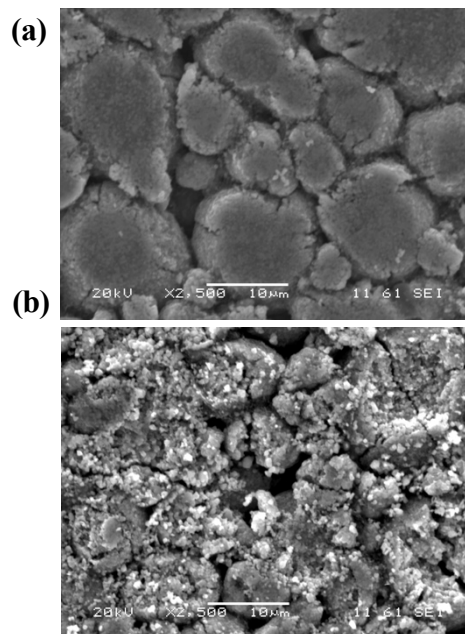


Fig. 1 Microstructure of the positive electrode active material taken from the battery (a) before storage (b) after stored at 80℃ for 45 days.

代表発表者 杜 雅婷(ト ヤティ)
所 属 長岡技術科学大学
問合せ先 〒940-2188 新潟県長岡市上富岡 1603-1
長岡技術科学大学
mumeda@vos.nagaokaut.ac.jp (梅田)

■キーワード: (1)リチウムイオン二次電池
(2)カレンダー劣化
(3)電気化学的な特性

■共同研究者:

白仁田沙代子¹、細野英司²,
朝倉大輔²、曾根理嗣³、梅田実¹
(長岡技術科学大学¹、産業技術総合研究所²,
宇宙航空研究開発機構³)