

高出力用リチウムイオン二次電池の容量劣化解析

Analysis of Capacity Fading for High-power Lithium Ion Rechargeable Batteries

銭 朴*
Pu QIAN
古田 照実*
Terumi FURUTA

木下 智博* 酒井 洋*
Tomohiro KINOSHITA Hiroshi SAKAI
川合 光幹*
Mitsumoto KAWAI

要 旨

ABSTRACT

高出力用リチウムイオン二次電池の保存劣化による容量減少メカニズムを解析した。本研究で用いた電池の劣化は保存時間に特定の形態をとらず、一般的な単純ルート則では説明できなかった。電気化学測定の結果、劣化は正極と負極を往復するリチウムイオン量の損耗、および正極容量減少の二つの原因によって、正負極の利用範囲がずれることによって生じることがわかった。上記二つの原因を明らかにするため、電池の材料分析をおこなった結果、リチウムイオン量の損耗は電解液が負極上で還元分解されることによる Solid Electrolyte Interphase 形成に、正極容量減少は活物質の部分的結晶構造変化に、それぞれ起因することを明らかにした。さらに、Solid Electrolyte Interphase の詳細な化学成分分析により、電解液成分が負極で電気化学的還元分解されるのに伴い、まず有機成分を多く含む初期膜が形成され、時間経過とともにその有機成分が無機成分に変化してゆく組成、構造変化が明らかになった。一方、材料分析で求めた膜中のリチウムイオン量は、電気化学計測手法で求めた正負極間を往復するリチウムイオンの損耗量と一致しなかった。その損耗量は電気化学計測手法で求めることが必要であることを新たに明らかにした。

An analysis for elucidating the mechanism of capacity loss due to calendar aging in high-power lithium ion rechargeable batteries have been performed. The degradation of the batteries used in this research did not follow any particular trend with storage time, so that it could not be explained by the general, simple square root law. Electrochemical measurements revealed two factors that lead to degradation by a capacity balancing shift among the electrodes. The two factors are: the loss of active lithium which flows between anode and cathode, and cathode capacity fading. In order to identify the above two factors, we performed some material analyses of the battery. The results clearly showed that the loss of active lithium is caused by the formation of a solid electrolyte interphase due to reduction of solvent in electrolyte on the anode surface, and cathode capacity loss due to partial crystalline structure transition of the active material. A further detailed chemical composition analysis of the solid electrolyte interphase showed clearly that as the electrolyte components undergo electrochemical reductive degradation on the anode surface, an initial film largely dominated by organic components is first formed, then change in chemical composition and structure occurs whereby those organic components transform into inorganic components. However, the total amount of lithium in the film that was measured by material analysis did not match with the amount of cyclable lithium lost between the cathode and anode as obtained by electrochemical measurement techniques. We newly showed that there is the crucial need to determine the amount of the active lithium loss using electrochemical measurement techniques.

1. まえがき

リチウムイオン二次電池は 1991 年に実用化⁽¹⁾されて以来、その高容量、高出力⁽²⁾などの特徴からまずは携帯機器用に普及した。近年は電動車の駆動用電池としても用い

られ、将来はその使用量が大きく増加すると予想されている^{(3), (4)}。リチウムイオン二次電池は高容量、高出力を実現できるものの、他の化学電池と同様に劣化⁽⁵⁾という課題が存在する。電池の劣化は充放電回数に依存するサイクル劣化、および保存時間に依存する保存劣化（以下サイクル

*四輪 R&D センター

劣化と対応するためにカレンダー劣化と称する)が知られている。このような特徴を有する電池の使用に際し、一般的には限られた時間による試験データに基づいて長期予測をおこなうため、多様な試験条件を設定した多数の評価を実施し、各条件と劣化の関係性マップを作成する。電池のカレンダー劣化は温度と充電深度(State of Charge: SOC)に依存するが、それらと単純な線形関係にはならないため、マップ作成には条件マトリクスに応じた膨大なテスト数と時間が必要である。この開発工数を削減するために、従来、電池の容量減少が保存時間あるいはサイクル数の平方根に比例すると仮定したルート則による予測が用いられることが多かった⁽⁶⁾⁻⁽¹⁰⁾。ルート則は、負極表面に形成される膜(Solid Electrolyte Interphase: SEI)の成長速度を基にしている。つまり、正負極間を往復するリチウムイオン(以下移動リチウムと略する)がSEI生成のために損耗され、正負極間を往復できなくなることにより電池の容量が減るとの仮定に基づいている。しかし電池の劣化は複数の要因が複雑に相互作用しあった結果であり^{(5), (11)-(18)}、本論3章で示すように単純ルート則に合致しない挙動を示すことも知られている^{(11), (14)}。このような容量減少の挙動を説明するため、電池容量が正負極それぞれ単極容量および正負極の利用範囲のずれから評価できることが報告されている⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁴⁾ことから、これらの内容を取り込んだ精度の高い新規予測式の導出が期待されている。

新規予測式の導出のためには上記利用範囲ずれの原因を明らかにし、そのずれ量を定量することが必要である。SEIに取り込まれたリチウム量が、移動リチウム損耗と相関関係があるという報告^{(8), (10), (13)}があるが、単極容量減少と移動リチウム損耗の因果関係を解明し、それらのメカニズムに基づいた容量減少の予測式を構築した例はこれまで報告されていない。

そこで、本研究では電池の劣化挙動を正確に予測するために必須である、電池劣化メカニズム解明を目的とし、電気化学測定と電池構成物質分析を組み合わせる解析を実施した。本報では電池の容量減少を対象として解析をおこなった結果までを論じ、新規予測式の導出については次報にて詳細に報告する予定である。ここでは、以下電池の劣化による容量減少を単に劣化と略する。

2. 実験方法

2.1. 対象電池仕様

本研究には角型高出力用リチウムイオン電池を用いた。電池の外寸はおおむね100 mm × 80 mm × 16 mmであり、電池正極にはNMC(Ni, Mn, Co)三元系層状酸化物、負極には炭素系材料、セパレータにはポリエチレン微多孔質膜、電解液には炭酸エステル系溶媒に支持塩としてLiPF₆を加えた。試験に用いた電池は出荷時コンディ

Table 1 Capacity retention during calendar degradation test

Temperature (°C)	SOC (%)	Aging time		Capacity retention (%)
		days	day ^{1/2}	
65	80	610	24.7	62.7
65	50	450	21.2	85.7
65	20	450	21.2	91.5
55	80	450	21.2	84.3
55	50	250	15.8	89.9
55	20	450	21.2	95.8
45	80	190	13.8	83.7
45	50	200	14.1	93.6

ショニング工程が既に実施されており、ただちに使用できる状態であった。

電池の充電深度は新品電池のSOC - OCV(Open Circuit Voltage:開回路電圧)曲線から決定した。容量維持率は劣化前の電池容量に対する劣化後の電池容量の百分率とした。劣化試験は被験電池を所定のSOCに充電した後、所定温度の恒温槽に所定時間保管することによりおこなった。Table 1に、対象電池について所定保持時間ごとの充放電試験結果により得られた、容量減少の経時変化の例を示す。

2.2. 電気化学測定

試験に用いた電池は試験後に解体し、電極、セパレータおよび電解液をそれぞれ回収した。それらは後述の電気化学測定および2.3.節の分析に供した。

解体された電極を用いてTable 2に示す構成の2032型コイン電池を作製した^{(12), (13)}。これらを用いて残放電容量測定と容量測定をおこなった。組み上げた正極ハーフセル(Cathode half cell)は2.5 Vまでの、負極ハーフセル(Anode half cell)は1.5 Vまでの放電容量を残放電容量としてそれぞれ測定した。その後、正極は2.5 V下限、4.2 V上限の電圧範囲、負極は0.1 V下限、1.5 V上限の電圧範囲の容量を測定し、それぞれの単極容量とした。測定には電池をそれぞれ3個用意し、それらの平均値を採用した。

なお、新品電池および劣化電池から電極を回収する作業、および回収電極をコイン電池に組み込む作業はすべてアルゴンガスが充満したグローブボックス内で実施した。

2.3. 解体電池の分析

2.3.1. 走査型電子顕微鏡および走査型透過電子顕微鏡観察
解体電池から回収した正極および負極をクロスセク

Table 2 Coin cell configurations for electrochemical measurements

	Cathode half cell	Anode half cell	Full cell
Cathodes	Extracted cathode	Extracted anode	Extracted cathode
Anodes	Li metal	Li metal	Extracted anode
Separators	New	New	New
Electrolyte	New	New	New

ジョンポリッシャ (Cross section polisher: CP) で断面を作成し, Carl Zeiss 社製 ULTRA55 型走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) を用いて観察した. 試験片は専用のトランスファベッセルを用い, 大気非曝露で SEM 装置に装填した. 回収した正極から別のサンプルを切り出し, 日本電子社製 JEM-ARM200 型走査型透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscope: STEM) を用いて断面を観察した. 観察用試料は集束イオンビーム (Focused Ion Beam: FIB) 装置を用いて作成した.

2.3.2. 核磁気共鳴スペクトル分析

負極のリチウム金属電析状態を確認する目的で, 固体 ^7Li 核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR) スペクトル分析をおこなった. 回収した負極の一部からグローブボックス内で合剤層を剥離し, 外径 4 mm の NMR サンプル管に充填し, 密栓してから測定に供した. 固体 NMR の測定には Bruker 社製 AVANCE III 400 を用いた.

電解液成分分析および負極 SEI 抽出成分分析は溶液 ^1H NMR でおこなった. 電池から回収した電解液成分を重水素化アセトニトリル (CD_3CN) に溶解し, NMR 測定に供した. SEI 成分抽出はグローブボックス内で剥離した負極合剤を重水 (D_2O) で抽出し, 固体成分を取り除いた抽出液を NMR 測定に供した. 溶液 NMR の測定には日本電子社製 ECA400 を用いた.

2.3.3. セパレータの透気度測定

解体電池から回収したセパレータはグローブボックス内で炭酸ジメチルを用いて洗浄した後, グローブボックスから取り出し, 大気中において透気度を測定した. 測定には東洋精機製作所製ガーレー式デンソメータ G-B3C を用いた.

2.3.4. 高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法による分析

電解液中のリチウムイオン濃度定量分析は高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy: ICP-AES) を用いておこなった. 所定量の電解液を秤量し, 混合酸を加えて加熱し, 電解液を分解させてリチウムイオンを含む溶液とした. 溶液を超純水で所定濃度に希釈してから ICP-AES 測定をおこなった. 負極合剤の ICP-AES 分析においては, グロー

ブボックス中で剥離した合剤層を所定量秤量し, 混合酸を加えて加熱することにより炭素成分を分解し, イオンを含む溶液とした. 溶液を超純水で所定濃度に希釈してから ICP-AES 測定をおこなった. ICP-AES 分析装置にはセイコーインスツルメンツ社製 SPS3000 を使用した.

2.3.5. イオンクロマトグラフィ分析

不活性雰囲気下で剥離した負極合剤を超純水で抽出し, 固体成分を取り除いた後の抽出液をイオンクロマトグラフィ (Ion Chromatography: IC) により分析をおこない, 抽出液中のイオンを定性, 定量した. 装置には Dionex 社製 DX-320 イオンクロマトグラフィ装置を用い, カラムには 4 mm ϕ $\times$ 250 mm 同 IonPac AS4A-SC, 溶離液には炭酸水素ナトリウム水溶液を用いた.

2.3.6. X線光電子分光分析

グローブボックス中で回収した電極を専用のトランスファベッセルで X 線光電分光 (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS) 測定装置に導入し, 測定をおこなった. 装置には ULVAC-PHI 社製 PHI Quantera SXM を用い, 励起 X 線源には monochromatic Al $K_{\alpha 1,2}$ 線 (1486.6 eV) を使用した. X 線ビーム径は 200 μm であった. ここで XPS による表面分析は, 表面から約 2 nm の深さまでの成分情報を主に反映したものとなる.

2.3.7. 軟 X 線吸収微細構造法

グローブボックス中で回収した電極を専用のトランスファベッセルで軟 X 線吸収微細構造分析 (Soft X-ray absorption fine structure) 装置に導入し, 測定をおこなった. 入射光のサイズは 1 mm $\times$ 1 mm であった. 軟 X 線吸収微細構造法は検出モードに依存して表面から異なる深さまでの化合物組成情報が得られる. 部分電子収量法 (Partial Electron Yield: PEY) は約 2 nm の深さまで, 全電子収量法 (Total Electron Yield: TEY) は約 20 nm の深さまで, 部分蛍光収量法 (Partial Fluorescence Yield: PFY) は約 200 nm までの深さ領域の化合物組成情報が得られる.

2.3.8. オージェ電子分光法による深さ方向分析

グローブボックス中で回収した電極を専用のトランスファベッセルで走査型オージェ電子分光分析装置 (Scanning Auger electron spectrometer: AES) に導入し, 測定をおこなった. 装置には ULVAC-PHI 社製 SAM670 を用い, 励起電子線ビーム径は 100 nm であった. 試料をエッチングしながら測定を繰り返すことにより, 深さ方向に対する組成変化の分析をおこなった.

3. 解析結果および考察

3.1. 容量劣化試験の結果

Fig. 1 に本研究対象電池の劣化試験結果 (Table 1) の一例を示す. 横軸に保存日数の平方根, 縦軸に容量維持率をとり, 保存日数に対する変化をプロットした. その結果

Table 3 Degradation analysis results

Aging phenomena	Analysis method	Results	Reference
Capacity loss	Electrochemical measurement	Observed	1
Active Li loss	ICP of electrodes and electrochemical measurement	Observed	2
Cracking	Cross section SEM observation	Not observed	3
Delamination	Cross section SEM observation	Not observed	4
Li plating	Solid state $^7\text{LiNMR}$	Not observed	5
Loss of electrolyte	NMR, ICP of electrolyte	Not observed	6
Clogging of separator	Gurley densometer	Not observed	7

(Table 3, Reference 1), 保存試験による容量減少は単純ルート則, すなわち一つの直線に一致せず, 劣化速度が図中 A, B, C の三つの異なる領域に分かれていることがわかった. 各領域内においては, 容量維持率が保存日数の平方根に比例し, それぞれはルート則に従っているが, 領域間で不連続となっており一つの単純ルート則で説明することはできなかった.

このようにリチウムイオン電池の劣化挙動は単純なルート則には従わず, 容量減少の原因を SEI 成長のみから説明することは容易ではないことが明らかになった.

3.2. 電気化学測定の結果

Fig. 2 に電気化学測定結果を示す^{(12), (13)}. 図に示す各値は, Fig. 3(a) に示す方法により求めた. すなわち, 正極残放電容量 $Q_{R,cathode}$ は, 組み上げたハーフセルの端子電圧か

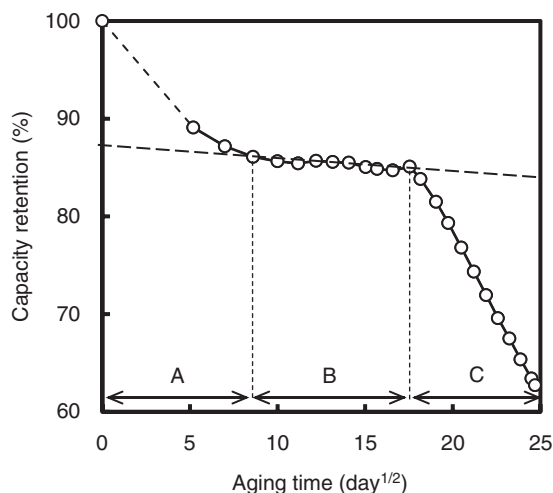


Fig. 1 Capacity retention of Li ion battery during aging (aging condition: SOC=80% at 65°C)

ら 2.5 V まで, 負極残放電容量 $Q_{R,anode}$ はハーフセルの端子電圧からを 1.5 V まで放電することによりそれぞれ求めた. これらを用いて正負極の利用範囲のずれ量 Q_{shift} を次式で算出した.

$$Q_{shift} = Q_{R,cathode} - Q_{R,anode} \quad (1)$$

利用範囲のずれ量および負極残放電容量は, 劣化前の正極および負極容量でそれぞれ規格化した.

また, Fig. 3(a) の三つの模式図で示すように, 利用範囲のずれ量および正極容量減少分から, 移動リチウム損耗量 ΔLi が下の式によって求められる. (Table 3, Reference 2)

$$\Delta Li = Q_{shift} + \Delta Q_{cathode} \quad (2)$$

ここで,

$\Delta Q_{cathode}$: 正極容量減少分

Fig. 3(b) にはこの手法で求めたリチウム減少量を ICP-AES の測定結果と合わせて示す.

3.3. 電池の材料分析結果

3.3.1. SEM および STEM

劣化品電極断面の SEM 観察において, 正負極ともに電極層の割れ, および集電体からの剥離が起きていないことを確認した (Table 3, Reference 3, Reference 4). 一方, 負

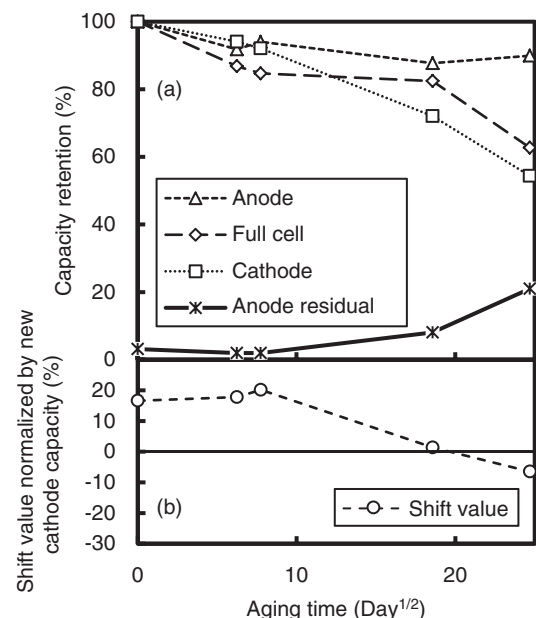
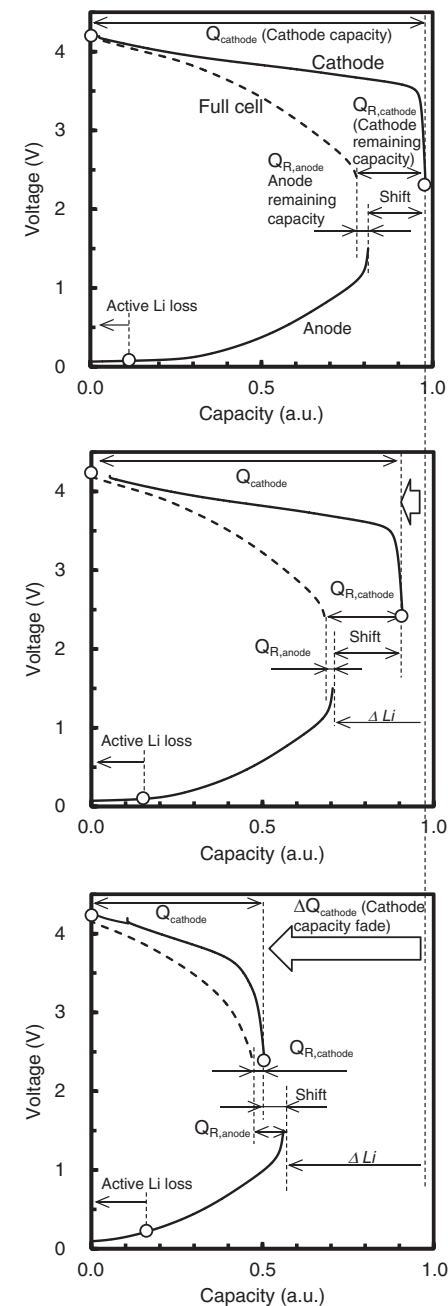
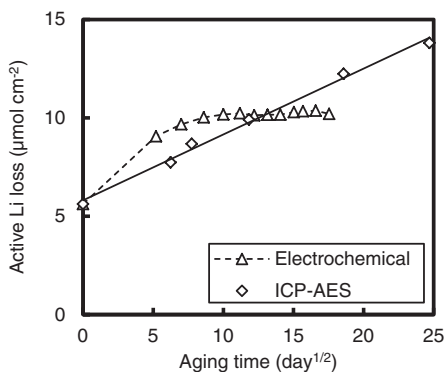


Fig. 2 Capacity retention of full cells and electrodes (a) Capacity retention (b) Shift value normalized by new cathode capacity. (aging condition: SOC=80% at 65°C) (Triangle: anode capacity retention; diamond: full cell capacity retention; square: cathode capacity retention; asterisk: residual anode capacity normalized by new anode capacity; circle: shift value normalized by new cathode capacity)



(a) Schematic drawings about active Li loss, cathode capacity fade, and capacity shift between anode and cathode.



(b) Li amount on the anode surface measured by ICP-AES (diamond) and active Li loss measured electrochemically (triangle)

Fig. 3 Active Li loss by SEI growing

極においては負極活物質表面に SEI の形成が観察された (Fig. 4 中の矢印で示す白色部分).

正極活物質の断面を STEM で観察した結果を Fig. 5 に示す. 本研究で用いた電池の活物質は菱面体 (Rhombohedral) 系の層状岩塩型リチウム遷移金属酸化物であるが, STEM 像において一つの結晶粒内に二つの領域が存在することを示唆する明瞭なコントラストが現れた. 両部分の STEM 像の Fast Fourier Transform (FFT) パターンから, 変質部位にはスピネル状 (spinel like) 結晶構造が見られ⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾, 活物質の部分的な結晶構造変化が生じていることを確認した.

3.3.2. 核磁気共鳴スペクトル分析

負極合剤の固体 ^7Li NMR スペクトルには, 0 ppm (LiCl 基準) 付近のピークのみが観察された. 0 ppm 付近のピークはリチウム塩に帰属される. リチウム金属の電析がある場合, 268 ppm 付近にピークが現れる. 本研究対象電池においてはこのピーク部分が検出されなかったため, 本研究では電析は考慮しなかった (Table 3, Reference 5).

回収電解液の溶液 ^1H NMR 分析の結果から, 本実験範囲において電解液主成分の変質は起きていないことがわかった (Table 3, Reference 6).

負極重水抽出成分の ^1H NMR の結果から, 微量の有機成分としてメトキシ基, エトキシ基, グリコキシ基, 酢酸イオン, および酢酸イオンが検出された. また, 含リン化合物として亜リン酸塩, リン酸メチル誘導体が検出された. アルコキシ化合物は電解液溶媒成分の分解生成物, 含リン化合物は電解質あるいは添加剤の分解生成物であると考えられる^{(15), (16)} (Table 3, Reference 2).

3.3.3. セパレータの透気度測定

新品および劣化品電池から回収したセパレータの透気度に大きな差がなかったことから, セパレータの目詰まりは生じていないと考えられる (Table 3, Reference 7).

3.3.4. ICP-AES 分析

SEI 中のリチウムイオンと活物質中に存在するリチウムイオンを区別するため, ICP-AES 測定の前に負極の残

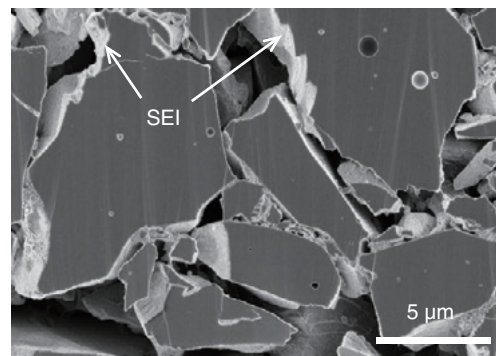


Fig. 4 Cross section SEM image of anode (arrows indicate SEI)

放電容量を測定し、負極活物質に残存するリチウムイオン量を定量した。ICP-AES 測定で得られた負極中の総リチウムイオン量 (Table 4) から、残放電容量に相当するリチウムイオン量 [Fig. 2(a)] を差し引くことにより、SEI 中のリチウムイオン量を求めた。Fig. 3(b) と Table 4 にこの方法で求めた SEI 中のリチウムイオン量と劣化時間の平方根の関係を示す。リチウムイオンの量は広く知られているルート則^{(6), (7)}と一致した [Fig. 3(b)] もの、Fig. 3(a) に示す手法で求められた ΔLi 値とは一致しなかった [Fig. 3(b)]。

負極の ICP-AES 測定については Table 4 に示すとおり、Ni, Co, Mn の定量もおこなった。SEI に含まれる遷移金属の量はいずれも 0.01 wt% 未満であり、保存時間による増

Table 4 ICP-AES results for anodes

Aging time (Day ^{1/2})	Results (wt%)			
	Li	Ni	Co	Mn
0.0	1.42	<0.01	<0.01	<0.01
6.2	1.73	<0.01	<0.01	<0.01
7.7	1.94	<0.01	<0.01	<0.01
18.6	3.01	<0.01	<0.01	<0.01
24.7	4.27	<0.01	<0.01	<0.01

Aging condition: SOC=80% at 65°C

加も観測されなかったため、負極上において正極由来の遷移金属析出は起きていないことを確認した。

3.3.5. IC 分析

負極超純水抽出成分の IC 分析の結果から、フッ素イオン、シュウ酸イオン、およびリン酸イオンが検出された。これらのイオンは電解液あるいは添加剤の分解生成物であると考えられる。そのうち、フッ素イオンの量は劣化の進行につれて増加した。フッ素イオンの存在は SEI 中に LiF 成分の存在を示唆していると考えられる⁽²⁰⁾。

3.3.6. X 線光電子分光分析

XPS の分析結果から、炭素成分のうち、炭酸塩あるいは炭酸エステルが全成分の 3% から 7% を占めていたことがわかった。XPS では、炭酸塩成分と炭化水素成分の区別が付きにくいので、炭酸塩成分の定量はできなかったが、約 2 nm までの表面において、炭素成分に劣化の進行に伴う大きな変化は起きていないと推定される。

3.3.7. 軟 X 線吸収微細構造法分析

Fig. 6 に負極表面の炭素 K 殻吸収スペクトルを示す。光子エネルギーが 289.0 eV と 290.6 eV の吸収はそれぞれカルボニル基と炭酸塩の吸収に帰属される⁽²²⁾。表面から約 2 nm の深さまではカルボニル基の吸収に比べて炭酸塩の吸収が弱かった [Fig. 6(a)] のに対し、表面から 20 nm の深さまで観察すると炭酸塩の吸収がより強くなった [Fig. 6(b)]。特に保持日数が 18.6 day^{1/2} と 24.7 day^{1/2} の負極においては、炭酸イオンの吸収がカルボニル基の吸収よりも大きくなった。表面から 200 nm の深さまでの情報には、主に負極活物質に由来する炭素成分がメインであった [Fig. 6(c)]。

これらの結果から、SEI 最表面と比較して活物質に近い領域により多くの炭酸塩が含まれると考えられる。293.0 eV および 295.5 eV の吸収はともにバインダーの C-F に帰属される⁽²²⁾。新品に比べて、劣化の進行につれて C-F の吸収強度が減少した。これは、劣化の進行につれて SEI が厚くなることによるものであり、その成長が間接的に示されたものと考えられる。

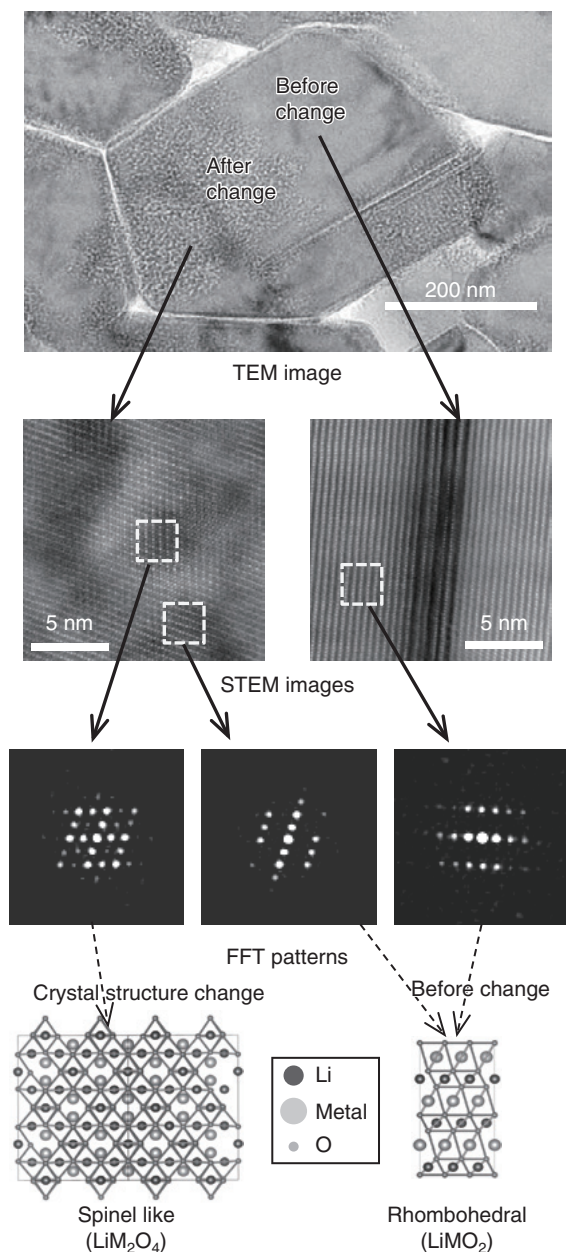
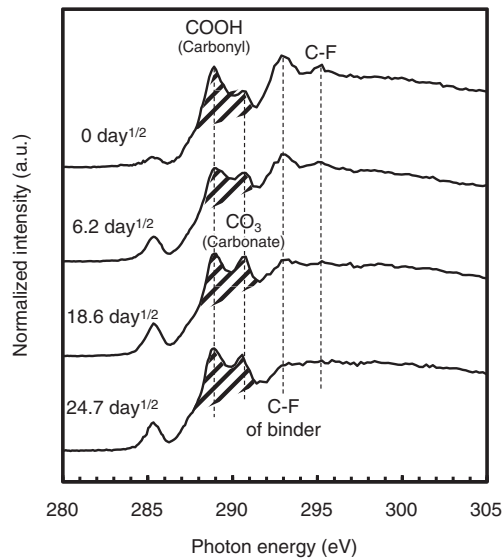
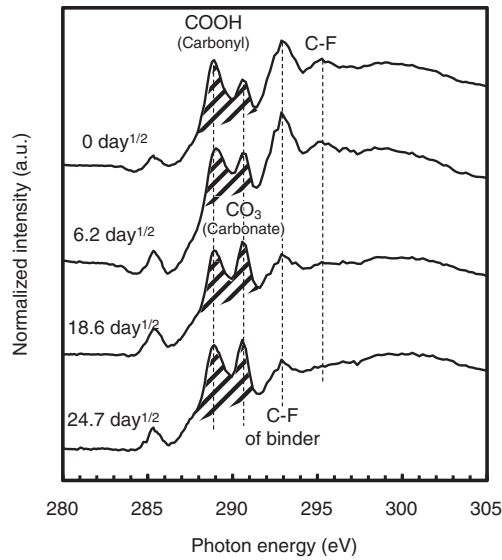


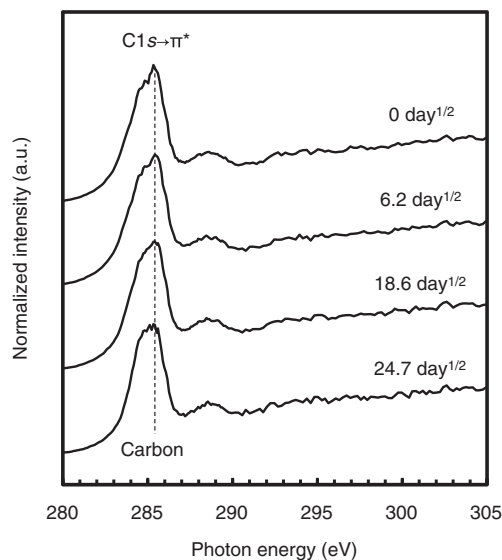
Fig. 5 Cross section TEM, STEM images and FFT patterns of cathode active material



(a) Partial electron yield mode



(b) Total electron yield mode



(c) Partial fluorescence yield mode

Fig. 6 Soft X-ray near edge absorption fine structure of carbon K-edge for anodes (aging condition: SOC=80% at 65°C)

3.3.8. オージェ電子分光法による深さ方向成分分析

Fig. 7 に負極表面の F, C, Li, P, O の深さ方向の存在量分布を示す。SEI 表面をエッチングしながら測定する手法を用いたため、正確な深さの規定は容易ではないが、相対比較は可能と考えられる。ここでは酸素成分の半値を SEI の厚さと定義して、その部分の成分を SEI 成分とした。Fig. 7 に示した活物質内部の成分分布からわかるように、活物質の主成分は炭素であったが、少量のリチウムも含まれていた。3.2. 節の電気化学測定で示したように回収された負極にわずかな容量が残っていたため (Fig. 2)、活物質内部のリチウムは解体時負極に残留していたリチウムであると考えられる。一方、SEI において、Fig. 7(a) で示したように表面に近い層は Li, C, O が主成分であったが、劣化の進行にともなう SEI の成長によって、深い領域では C の割合が減少し、代わりに Li の含有量が増加した。添加剤の影響を考えると F の割合は比較的小さかった (Fig. 7(b))。

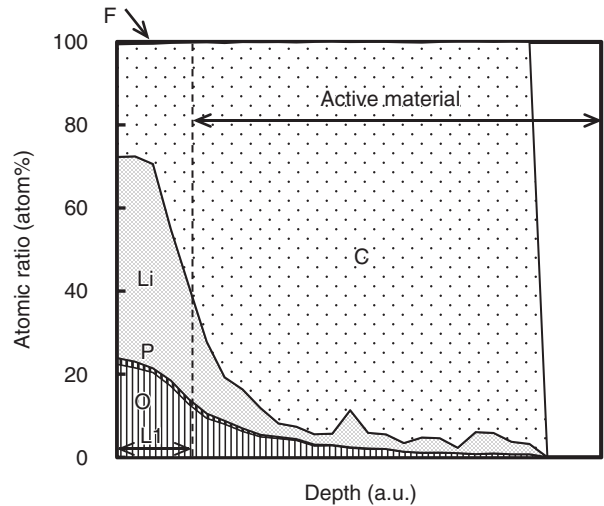
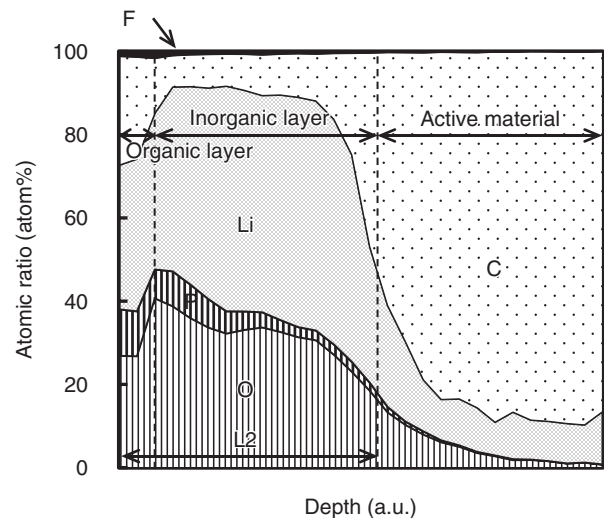
(a) Aging time = 0 day^{1/2}(b) Aging time = 18.6 day^{1/2}

Fig. 7 AES depth profiles of anodes surfaces

3.4. 考察

3.4.1. 電気化学測定

Fig. 2 に示すように、フルセルの容量維持率が保持時間経過と共に下がっていくのに対して、負極の容量維持率は、90% 程度までで下げ止まった。しかし、正極の容量維持率は保持時間 $6.2 \text{ day}^{1/2}$ では 94.1%, $7.7 \text{ day}^{1/2}$ では 92.1%, $18.6 \text{ day}^{1/2}$ では 72.0%, $24.7 \text{ day}^{1/2}$ では 54.4% へ減少した。一方、式 (1) にしたがって算出したずれ量は保持時間 $0 \text{ day}^{1/2}$ では 17% であったが、 $7.7 \text{ day}^{1/2}$ では 20% に上昇したものの、 $24.7 \text{ day}^{1/2}$ では反転して -6.5% へ減少した。ここで、利用範囲のずれ量が正の値をとることは完全放電状態でもまだ正極にリチウムを受け入れる容量が残っていることを意味する。すなわち、移動リチウム量が減少した状態を表している。一方、負の値をとることは完全放電状態でもまだ負極にリチウムが残っていることを意味する。つまり、正極容量が減少した状態を表している。これらの結果から、電池の劣化は移動リチウム量の減少および正極容量減少の二つに起因していることが明らかになった。

3.4.2. 移動リチウム損耗

前項の通り ICP-AES で求めた SEI に取り込まれたリチウムイオンの量と、電気化学測定で求めた移動リチウム損耗量 [Fig. 3(b)] が一致しなかった。負極での電解液の還元分解生成物である SEI の一部は電解液に溶解し、SEI に取り込まれないことが知られている^{(15), (16), (20), (21)}。また、正極で酸化された電解液成分の一部は負極まで拡散移動し、負極上で還元されて SEI に取り込まれる例も報告されている^{(20), (21)}。これらの理由から、SEI に取り込まれたリチウム量と移動リチウム損耗量とが一致しないことが起こり得ると考えられる。この場合、精度の高い予測のために移動リチウム損耗量 ΔLi は式 (2) によって求めた値を採用することが必要であると考えられる。

前節の分析結果を総合すると、SEI の組成構成は、表面には有機リチウム化合物の割合が多く、表面から深さ 2 nm 付近を超えた領域から無機成分が多くなっていると考えられる。無機成分としては、炭酸リチウム、リン酸化合物およびフッ化リチウムが存在していると考えられる。SEI がこのような構造をとることは、添加剤成分や電解液が負極で還元分解される際、初期に有機成分を多く含む層が形成され、時間とともに有機成分が無機成分へ変化していくとする考え⁽²⁴⁾で説明できる。

また、移動リチウム損耗は、遷移金属の負極表面への析出に起因する SEI の絶縁破壊が原因と報告されているが⁽²²⁾、本実験では 3.3.4. 項で述べたように析出は起きていないことを確認した。そのため、次報で述べる劣化予測式の構築における、リチウムイオン減少の計算にこれを考慮しないことにした。

3.4.3. 正極容量減少

充電状態の Rhombohedral 系層状岩塩型リチウム遷移

金属酸化物は、結晶内部のリチウムイオンの分布の不均一性により、層状構造が部分的に結晶構造変化すると報告されている⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾。この場合、変化した部分は構造式 LiM_2O_4 で表されるスピネル構造と MO で表される岩塩構造が混在するとされている。ここで、M は Ni, Co, および Mn の遷移金属を表す。Fig. 5 に示すように本研究においてもカレンダー劣化にともない同様の結晶構造変化が観察された。M が Mn の場合を例とした場合、単位体積当たり熱平衡状態で含有可能なリチウム量は、劣化前の層状岩塩構造 (LiMO_2) では 42.8 mol/L 、劣化後のスピネル構造 (LiM_2O_4) では 22.2 mol/L であり⁽²⁵⁾、スピネル構造の方がリチウムの含有量が少ない。この理由のため、正極の容量が減少したものと考えられる。

4. まとめ

従来、リチウムイオン二次電池のカレンダー劣化は、保存日数の平方根に比例するという単純なルート則で予測されていた⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾。その根拠は保存期間中に電解液の電気化学分解反応 (SEI 生成反応) によって移動リチウムが損耗すると説明されている。

しかしながら、本研究で対象とした角型高出力用リチウムイオン二次電池において、その劣化はルート則に従わず、単純ルート則だけでは説明することができなかった。そのため本研究では、電気化学的手法と材料分析手法を組み合わせることで劣化メカニズムの解明を試みた。その結果、電池の主な劣化原因が正極活物質の部分結晶構造変化と、負極上で起こる SEI 生成成長反応による移動リチウムの損耗の二つであることがわかった。ここで、一般的に用いられている ICP-AES 分析による SEI 中に取り込まれたリチウムイオン量の定量結果と、電気化学的に求めた移動リチウムの損耗量が一致しないこともわかり、SEI 中のリチウムイオン量から定量的に正負極の利用範囲のずれが求められないことを明らかにした。本研究で得られた知見を基にすることで、正確かつ迅速な電池性能の長期にわたる劣化予測式の構築が可能になると考えられる。

参考文献

- (1) Sony History 第 13 章 晴れて国際規格 < 3.5 インチ・マイクロフロッピーディスク >、第 3 話 高い安全性と高エネルギー、長寿命の実現, <https://www.sony.co.jp/SonyInfo/CorporateInfo/History/SonyHistory/2-13.html#block4>
- (2) Etacheri, V., Marom R., Elazari R., Salitra G., Aurbach D.: Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review, *Energy Environ. Sci.*, Vol.4, 3243-3262, (2011)

- (3) (独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構: 自動車用二次電池技術開発ロードマップ 2013, (2013)
- (4) Hannan, M. A., Lipu, M. S. H., Hussain, A., Mohamed, A.: A review of lithium-ion battery state of charge estimation and management system in electric vehicle applications: Challenges and recommendations, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.78, p.834-854, (2017)
- (5) Barré, A., Deguilhem, B., Grolleau, S., Gérard, M., Suard, F., Riu, D.: A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications, *Journal of Power Sources*, Vol.241, p.680-689, (2013)
- (6) Peled, E.: The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems--The Solid Electrolyte Interphase Model, *Journal of Electrochemical Society*, Vol.126, p.2047-2051, (1979)
- (7) Peled, E.: Film forming reaction at the lithium/electrolyte interface, *Journal of Power Sources*, Vol.9, p.253-266, (1983)
- (8) 田尾洋平, 山手茂樹, 尾崎哲也, 稲益徳雄, 吉田浩明, 奥山良一: リチウムイオン二次電池用グラファイト負極上の SEI 被膜の成長過程, *GS Yuasa Technical Report*, Vol.10, No.2, p.8-15, (2013)
- (9) Wang, D., Coignard, J., Zeng, T., Zhang, C., Saxena S.: Quantifying electric vehicle battery degradation from driving vs.vehicle-to-grid services, *Journal of Power Sources*, Vol.332, p.193-203, (2016)
- (10) 齊藤治之, 齊藤崇実, 村田英則, 三浦環, 杉田喜徳, 枚田典彦, 新田芳明: 電動車両駆動用電池の耐久性能設計及び劣化現象解析, 自動車技術会 2018 年春季大会 学術講演会講演予稿集, No.96-18, p.1-4, (2018)
- (11) Lewerenz, M., Marongiu, A., Warnecke, A., Sauer, D. U.: Differential voltage analysis as a tool for analyzing inhomogeneous aging: A case study for LiFePO_4 /Graphite cylindrical cells, *Journal of Power Sources*, Vol.368, p.57-67, (2017)
- (12) 小林剛, 庄野久実, 小林陽, 宮代一, 三田裕一: リチウムイオン電池劣化解析手法の開発 (I) - 正・負極電位解析による電池容量低下要因の解析 -, 電力中央研究所報告, Q10026, (2011)
- (13) 庄野久実, 大内崇広, 加藤尚, 小林剛, 小林陽: 擬似参照極法による市販リチウムイオン電池の劣化要因解析, 電力中央研究所報告, Q13006, (2014)
- (14) 本藏耕平: リチウムイオン電池の劣化予測に向けた放電曲線の数理モデル構築, 九州大学大学院工学府博士論文, (2015)
- (15) Ziv, B., Borgel, V., Aurbach, D., Kim, J., Xiao, X., Powell, B. R.: Investigation of the Reasons for Capacity Fading in Li-Ion Battery Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.161, p.A1672-A1680, (2014)
- (16) Aurbach, D.: Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries, *Journal of Power Sources*, Vol.89, p.206-218, (2000)
- (17) Nayak, P. K., Grinblat, J., Levi, M., Wu, Y., Powell, B., Aurbach, D.: TEM and Raman spectroscopy evidence of layered to spinel phase transformation in layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ upon cycling to higher Voltages, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol.733, p.6-19, (2014)
- (18) Hausbrand, R., Cherkashinin, G., Ehrenberg, H., Gröting, M., Albe, K., Hess, C., Jaegermann, W.: Fundamental degradation mechanisms of layered oxide Li-ion battery cathode materials: Methodology, insights and novel approaches, *Materials Science and Engineering B*, Vol.192, p.3-25, (2015)
- (19) Yan, P., Zheng, J., Chen, T., Luo, L., Jiang, Y., Wang, K., Sui, M., Zhang, J-G., Zhang, S., Wang, C.: Coupling of electrochemically triggered thermal and mechanical effects to aggravate failure in a layered cathode, *NATURE COMMUNICATIONS*, Vol.9, p.1-8, (2018)
- (20) Wang, A., Kadam, S., Li, H., Shi, S., Qi, Y.: Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries, *Computational Materials* Vol.15, p.1-26, (2018)
- (21) Peled, E., Menkin, S.: Review—SEI: Past, Present and Future, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.164, No.7, p.A1703-A1719, (2017)
- (22) Nguyen, D-T., Kang, J., Nam K-M., Paik, Y., Song, S-W.: Understanding interfacial chemistry and stability for performance improvement and fade of high-energy Li-ion battery of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ //silicon-graphite, *Journal of Power Sources*, Vol.303, p.150-158, (2016)
- (23) Cody, G.D., Ade, H., Wirick, S., Mitchell, G.D., Davis, A.: Determination of chemical-structural changes in vitrinite accompanying luminescence alteration using C-NEXAFS analysis, *Organic Geochemistry* Vol.28, Issues 7-8, p.441-455, (1998)
- (24) Malmgren, S., Ciosek, K., Hahlin, M., Gustafsson, T., Gorgoi, M., Rensmo, H., Edström, K.: Comparing anode and cathode electrode/electrolyte interface

composition and morphology using soft and hard X-ray photoelectron spectroscopy, *Electrochimica Acta* Vol.97, p.23-32, (2013)

- (25) Nitta, N., Wu, F., Lee, J., Yushin, G.: Li-ion battery materials: present and future, *Materials Today*, Vol.18(5), p.252-264, (2015)

■ 著 者 ■



銭 朴



木下 智博



酒井 洋



古田 照実



川合 光幹