

LiMn₂O₄ を含む混合正極リチウムイオン電池の保存劣化機構

Calendar Degradation Mechanism of Lithium-ion Batteries
with a LiMn₂O₄ and LiMO₂ (M = Co, Ni and Mn) Composite Cathode

安藤 慧佑 *1
Keisuke ANDO

松田 智行 *2
Tomoyuki MATSUDA

明神 正雄 *1
Masao MYOJIN

今村 大地 *2
Daichi IMAMURA

Abstract

Recently, lithium ion batteries which have a Li_{1-x}Mn₂O₄ and LiMO₂ (M = Co, Ni and Mn) cathode are used as an energy storage device for electric vehicles. However, the effect of the composition of cathodes for performance degradation remains unclear. In this study, we conducted systematic calendar life tests at two temperatures (25°C, 60°C) and six SOC's (0%, 40%, 60%, 70%, 80%, 100%) using commercial 18650-type lithium-ion batteries with Li_{1-x}Mn₂O₄ and Li_{1-y}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ composite cathodes. To understand the degradation mechanism, we adopted non-destructive dV/dQ curve analyses. We clarified that cathode/anode reaction region slip mainly caused cell capacity fade, and were accelerated by both temperature and SOC. In addition, the degradation of cathodes also caused cell capacity fade at the specific SOC's of 60% and 70% at 60°C. This is probably due to the manganese dissolution of Li_{1-x}Mn₂O₄ in the electrolyte which occurs when *x* is around 0.2.

1. はじめに

環境問題に対する意識の高まりから、排ガスを出さない電動車両の普及が進められている。なかでもリチウムイオン電池を搭載した電気自動車は有力候補の一つであるが、普及の課題の一つとしてリチウムイオン電池の劣化による航続距離の低下が挙げられる。リチウムイオン電池の性能（容量，出力）は充放電を繰り返すことによって起こるサイクル劣化¹⁾と電池を使用しなくても起こる保存劣化²⁾がある。車両では走行期間より駐車期間の方が長い場合が多く、駐車中の電池の性能低下（保存劣化）抑制による寿命の向上は重要な課題である。

リチウムイオン電池の保存劣化の原因としては、電解液の分解等の副反応により充放電に関与できる電気化学的に活性なリチウム（有効リチウム）の消費が知られている³⁾。これは主に電池を高SOC（State of Charge）で保存している場合に進行する。一方、正極活物質にスピネル型マンガン酸リチウム（Li_{1-x}Mn₂O₄）が使用されている場合、電解液中にマンガンが溶出する劣化が知られている^{4,5)}。これは主に高温（約45°C以上）、低SOC（*x* = 0.1 ~ 0.4）で保存している場合に進行する。劣化しやすいSOC

が異なる2つの劣化要因の影響を正確に把握することが電池の耐久性を向上するために重要である。

近年、出力と価格のメリットから、正極活物質にスピネル型マンガン酸リチウムと層状岩塩型酸化物の混合正極を用いたリチウムイオン電池が実用化されている。しかし、混合正極のリチウムイオン電池の保存試験の実施例は少なく、さらに電解液の分解と正極からのマンガン溶出を同時に議論した例はほとんどない。本研究では、スピネル型マンガン酸リチウムと層状岩塩型酸化物の混合正極リチウムイオン電池について保存試験を実施し、充放電曲線を微分して得られるdV/dQ曲線の解析^{6,7)}により、試験温度とSOCが電解液の分解と正極からのマンガン溶出に及ぼす影響を調査した。

2. 実験

2.1 試験電池

保存試験は民生用18650型リチウムイオン電池（正極：スピネル型マンガン酸リチウムと三元系層状岩塩型酸化物の混合系（0.25 Li_{1-x}Mn₂O₄ - 0.75 Li_{1-y}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂）、負極：グラファイト）を用いて実施した。1C容量は定格容量1時間率の電流値での充放電試験から1402.2 mAhと決定した。

*1 一般財団法人日本自動車研究所 FC・EV研究部

*2 一般財団法人日本自動車研究所 FC・EV研究部 博士(工学)

2.2 保存試験条件

試験温度は25°Cと保存劣化を加速させるための60°Cの2条件, 保存するSOCは0%, 40%, 60%, 70%, 80%, 100%の6条件とし, 計12条件での保存試験を実施した. SOC設定は0%の場合には下限電圧 (2.75 V) までの放電, 40~100%の場合にはTable 1に示す各SOC定義電圧までの定電圧充電とした. SOC定義電圧は, 放電後に1Cでそれぞれ所定のSOCとなる時間まで充電し, 6時間休止させた後 (定常状態) の電圧とした.

Table 1 Voltages for SOC adjustment.

SOC	40%	60%	70%	80%	100%
Voltage	3.676 V	3.849 V	3.937 V	4.009 V	4.200 V

2.3 定期性能評価

各試験条件における容量と内部抵抗の推移を比較するために, Table 2に示す期間 (約2ヶ月) ごとに性能評価として容量測定 (25°C, C/20) および直流内部抵抗測定 (25°C, SOC 50% (= 3.694 V)) を行った. 保存試験は約8ヶ月間実施し, その中で容量測定・直流内部抵抗測定は初期を含めて5回行った.

Table 2 Test period between diagnoses.

Number of diagnoses	Initial	1st	2nd	3rd	4th
Test period	0 day	58 days	110 days	165 days	228 days

3. 結果と考察

3.1 保存試験による性能変化

Fig. 1およびFig. 2に容量測定結果および内部抵抗測定結果を示す. 25°Cの保存においては, SOCが高いほど容量低下, 内部抵抗増大がともに進行した. 一方, 60°Cの試験結果においては25°Cに比べて劣化が加速され, SOC 60%およびSOC 70%の保存条件において顕著な容量低下および内部抵抗増大が見られた. 試験初期の段階ではSOC 70%において劣化が進行する傾向が見られたが, 日数の経過とともに, SOC 70%の劣化速度が鈍化し, SOC 60%で最も劣化が進行する結果となった. また, SOC 80%においてもSOC 100%と同程度劣化した.

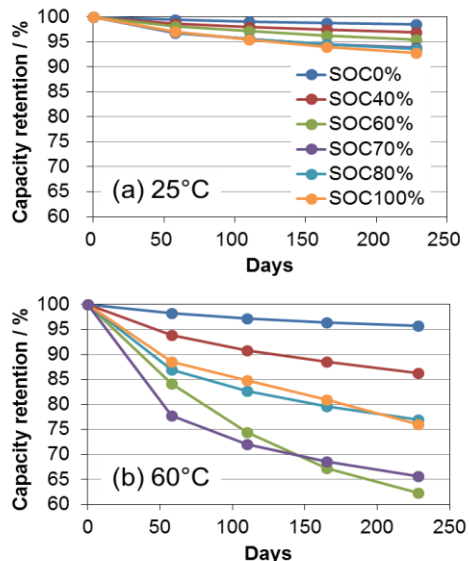


Fig. 1 Capacity retentions in calendar life tests at (a) 25°C and (b) 60°C.

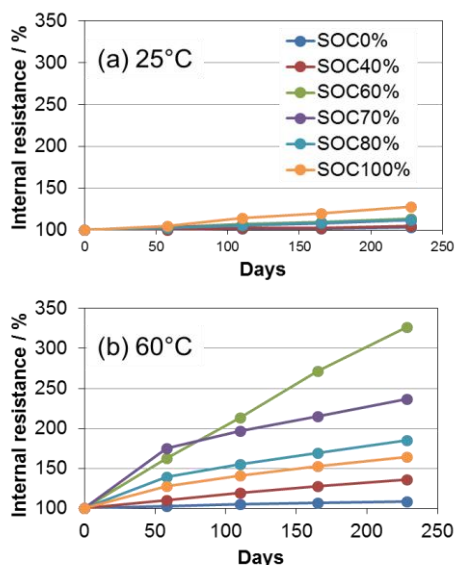


Fig. 2 Internal resistance changes in calendar life tests at (a) 25°C and (b) 60°C.

3.2 微分曲線解析

電池の内部状態を評価する手法の一つとして, 充放電曲線における電圧(V)を容量(Q)で微分して得られるdV/dQ曲線解析が知られている^{6,7)}. ここでは, dV/dQ曲線解析を応用し, 劣化の原因を調査した. 容量測定試験より得られた保存試験前の電池の放電曲線とdV/dQ曲線をFig. 3に示す. dV/dQ曲線には大きく4つのピークが見られたが, 電池を解体して取り出した正極および負極を用いたハーフセル評価から, ピーク①と③は正極由来し, ピーク②と④は負極由来するものとわ

かった。この正極由来同士のピーク間幅および負極由来同士のピーク間幅の変化を追うことで各電極活物質の劣化度を把握することができる (Fig. 4)。

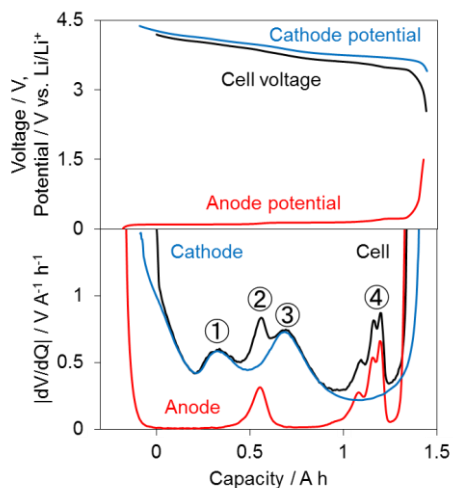


Fig. 3 Voltage curves (upper) and dV/dQ curves (lower) during discharge at C/20 of initial state. Black, blue and red lines represent cell, cathode and anode, respectively.

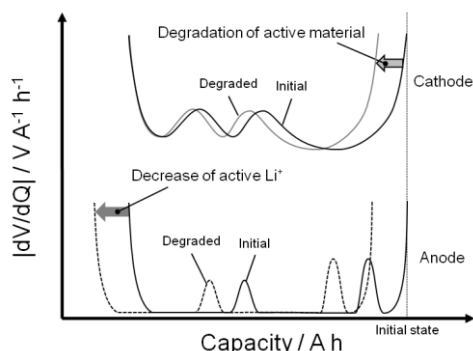


Fig. 4 dV/dQ curve analysis and capacity decrease factor of lithium ion batteries.

また、正極由来のピークと負極由来のピークのずれ (正負極運用領域のずれ) から電解液の分解等による有効リチウムの消費を見積ることができる。

25°C の保存では、正極のピーク間幅と負極のピーク間幅に変化が見られず、各電極活物質の劣化は確認されなかった。また、正極のピーク位置には変化がないのに対し、負極のピーク位置が電池の容量減少分だけずれていることが確認されたことから、25°C の保存における劣化は、電解液の分解による有効リチウムの消費が主な原因であると考えられる。60°C の保存 (Fig. 5) においても 25°C の保存と同様に負極のピークがスライドする様子が観察された。一方、60°C 保存の SOC

60% (Fig. 5 (c)) および SOC 70% (Fig. 5 (d)) では、正極のピーク③が左に大きくシフトしており、正極のピーク間幅が狭まっていく様子が観察された。このことから、これら SOC での保存において特異的に電池容量が減少した理由は、正極が劣化したためであるとわかった。

別途、初期電池と 60°C で 176 日間保存した電池をそれぞれ解体し、取り出した正極について誘導結合プラズマ質量分析を行ったところ、SOC 60%および SOC 70%でのマンガン量の大きな減少が見られた。また、大気被曝露下で粉末 X 線回折測定を行ったところ、SOC 60%および SOC 70%でマンガン酸リチウムに対応するピークがブロード化している様子が観測されたことから、正極のマンガン酸リチウムの劣化が容量低下の要因であることが示唆された。

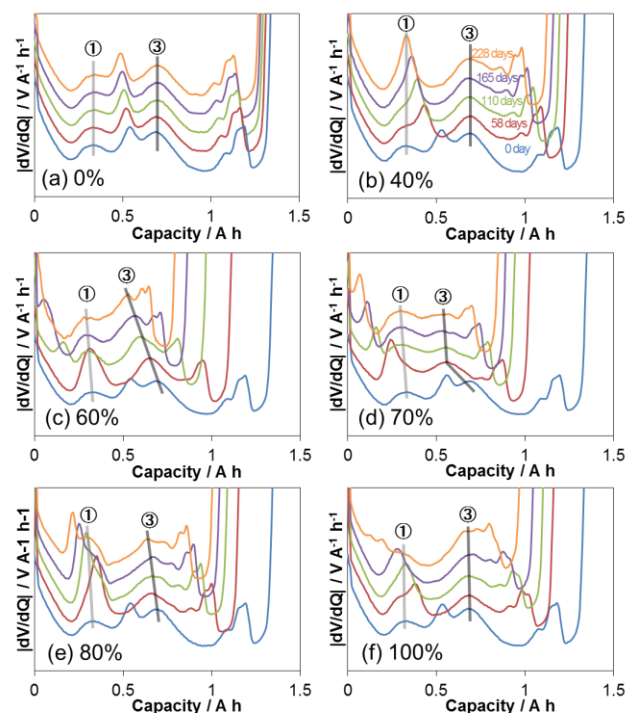


Fig. 5 Changes of dV/dQ curve shapes during the calendar tests at 60°C.

3.3 劣化速度変化の考察

次に、60°C, SOC 70%での保存において劣化速度が急激に鈍化する理由について考察を行った。Fig. 5 (d)の dV/dQ 曲線を見ると SOC 70%で正極のピーク③のシフトが 58 日以降ほとんど変化していないことから、マンガン酸リチウムからのマ

ンガン溶出が鈍化したと考えられる。

マンガン酸リチウムのマンガン溶出のしやすさはそのLi組成に依存することから、各SOCにおける保存試験中の x の値を調べた。定期性能評価後に各SOC定義電圧まで定電圧充電する際の充電容量と直前の容量測定試験で得られた dV/dQ 曲線解析の結果から保存時の $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ の x 値を見積もった (Fig. 6)。試験温度 60°C における x 値の変化を Fig. 7 に示す。初期から1回目の定期性能評価 (58日) までは、SOC 60%、70%ともにマンガン溶出の起こりやすい状態 ($x = 0.1 \sim 0.4$) であったのに対し、SOC 70%ではその後 x 値が0.4を超えるまで上昇しており、マンガン溶出が起こりにくい状態になったと考えられる。 x 値が上昇する理由としては、正負極運用領域のずれと正極活物質の劣化により、負極の充電電位が上昇し、その分正極の充電電位が上昇した影響が考えられる。一方、試験温度 25°C では劣化度が小さく、 x 値についても変化がほとんど見られなかった。

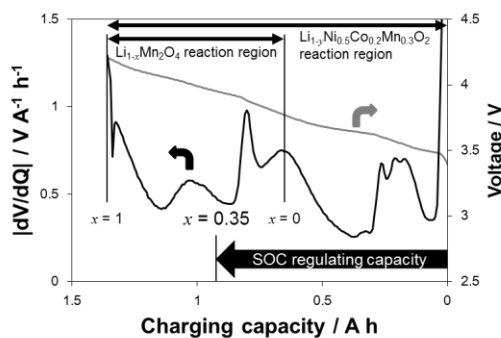


Fig. 6 Estimate method of x value in $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$.

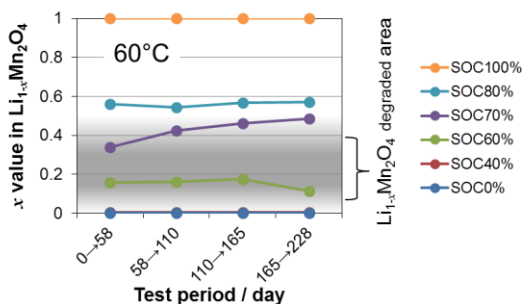


Fig. 7 Changes of x value in $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ during the calendar tests at 60°C .

4. まとめ

スピネル型マンガン酸リチウムと三元系層状岩塩型酸化物の混合正極リチウムイオン電池におい

て、温度とSOCをパラメータとした保存試験を実施し、 dV/dQ 曲線解析によりその性能低下機構について調査した。その結果、 25°C ではSOCが高いほど電解液の分解等に伴う有効リチウムの消費が進行したのに対し、 60°C では 25°C に対して劣化が加速されるとともに、SOC 60%およびSOC 70%では正極の劣化を伴う特異的な劣化が進行した。これらのSOCでは混合正極中のマンガン酸リチウムがマンガン溶出しやすいLi組成となっていたこと、また解体分析においても正極からマンガン量の減少が観察されたことから、同条件においてマンガン溶出による正極の劣化が進行したと考えられた。さらに、劣化が進行すると電圧で定義したSOCが一定でも電極活物質のLi組成が変化し、 60°C 、SOC 70%での劣化が鈍化したことが考えられた。

以上のことから、本研究では、混合正極リチウムイオン電池の保存劣化機構には保存条件による特異性と変性があることを確認し、それは電極Li組成に依存する正極からのマンガン溶出の影響を受けたものであることを明らかにした。

参考文献

- 1) T. Matsuda, et al. : Degradation Analyses of Commercial Lithium-Ion Cells by Temperature/C-rate Controlled Cycle Test, ECS Trans, 64, 69-75 (2015).
- 2) 明神正雄ほか：リチウムイオン電池の劣化要因解析, JARI Research Journal, 2014-02-01.
- 3) V. A. Agubra, et al. : The formation and stability of the solid electrolyte interface on the graphite anode, J. Power Sources 268 153-162 (2014).
- 4) T. Saito, et al. : Capacity Fade and Mn Dissolution of LiMn_2O_4 , 200th ECS Meeting Abstract, MA2001-02, No. 180 (2001).
- 5) N.-S. Choi, et al. : Degradation of spinel lithium manganese oxides by low oxidation durability of LiPF_6 -based electrolyte at 60°C , Solid State Ionics, 219, 41-48 (2012).
- 6) I. Bloom, et al. : Differential voltage analyses of high-power, lithium-ion cells 1. Technique and application, J. Power Sources, 139, 295-303 (2005)
- 7) K. Honkura, et al. : Capacity-fading prediction of lithium-ion batteries based on discharge curves analysis, J. Power Sources, 196, 10141-10147 (2011).