

総論

リチウムイオン二次電池の劣化因子・特性評価の基礎と応用

—充放電特性、劣化評価、インピーダンス測定、高速パルス測定—

エンネット(株) Oyama Noboru
小山 昇

代表取締役 工学博士
〒135-0064 東京都江東区青海2-4-10
(地独) 東京都立産業技術研究センター・ラボ307
☎03-6457-1904

はじめに

モバイル機器用途、定置型蓄電、車載など、その市場を拡大しているリチウムイオン二次電池(LIB)に関して、高温・低温環境下での性能維持や長寿命化などの性能向上が求められている。その課題解決のツールとして、電池の分析評価技術・解析技術は大きな役割を担っていると考えられる。このことから、本特集ではLIBの特性評価、動作状態把握、電池の性能劣化、寿命予測などに不可欠な特性評価・解析法で重要となるいくつか

項目について、該当する開発課題と正面から取り組まれて第一線で活躍中の研究者によって、いま知っておくべき基礎的知見と最新研究・技術動向が解説される予定である。

特に、本稿では、LIBの開発時、出荷時、動作時、およびリユース時の検査・評価に有効であるインピーダンスおよび高速パルス特性の擬似等価回路に基づく“電池健康度診断”に関する科学・技術情報を紹介する。汎用LIBは、電池メーカーごとに構成材料に特徴があり、そのことを十分に把握した特性評価が重要である。特に、LIBのユーザー

表1 リチウムイオン二次電池の劣化促進因子および各特性変化

(A) 促進因子

1. 繰り返し使用によるSEI層変化、2. 各種界面や層内幾何学分布の経時変化、3. 高温保存(使用)、4. 低温保存(使用)、5. 急速充電(使用)での金属リチウム析出、6. 過放電・過充電による副反応発生、7. 活物質層内モルフォロジー変化、8. 機械振動・機械的衝撃、9. 集電体の腐食、10. 作製時の異物混入(水分を含む)、11. 副反応生成物の蓄積、12. ガス発生、13. 充電・放電による膨潤収縮によるしわの発生や剥離、14. 集電体/電極/セパレータ接触面の不良化、15. 端子部位の腐食や結露など

(B) 特性変化

1. 充放電特性(曲線)の変化、2. インピーダンスの特性変化(擬似等価回路の要素値の変化)、3. 印加パルスに対する出力電位と電流の時間応答曲線の変化、4. 開回路電圧の変化、5. エネルギー容量(パワー)の減少、6. 動作時の熱特性の変化(抵抗の増加)、7. 自己放電の加速など

(C) 結末

1. 使用容量や出力パワーの衰退、2. 出力電圧の変化、3. 内圧上昇および密閉性の損失、4. 発熱・発火・爆発の可能性、5. 内部短絡・寿命の可能性

表 2 大手電池メーカー製5Ah角型車載用LIBの電解液溶媒の構成・成分(単位数値:wt%)

[出所：平成29年CO₂削減実証事業報告書(NEDO)、(平成30年2月28日 三菱マテリアル株式会社)を元に作成]

電極材料(メーカー別)	DMC	EMC	PC	EC	他	計
ハードカーボン負極/金属酸化物正極系	20	23	30	0	27	100
	第一石油類	第二石油類	第三石油類	非危険物		
グラファイト負極/金属酸化物正極系	25	18	0	27	30	100
	第一石油類	第二石油類	第三石油類	非危険物		

(ここで略称記号DMC：ジメチルカーボネート、EMC：エチルメチルカーボネート、PC：プロピレンカーボネート、およびEC：エチレンカーボネートを示す)

およびメーカーとして新規参入企業の研究者、技術者、管理者にとって有用な情報となるように、汎用電池の特徴や劣化現象を紹介する。また、あまり紹介されていないLIBの課題であるLi析出や取扱いの注意点に関しても言及し、今後のLIB特性の評価技術や課題対策の進展に期待する。

●●●電池性能の劣化因子

LIB特性の劣化促進の因子には、さまざまな化学反応の誘起や物理的現象の出現が考えられる(表1参照)^{1)、2)}。まず、電池作成時や使用初期において、電解質に含まれた水分と電解質陰イオンであるPF₆⁻との反応、この反応で生成したPF₅やHFと溶媒との反応、電解質と活物質との反応、この副反応で生じる電極表面での炭酸層やフッ素化層の生成、ガス発生が起こる。次に、電池の使用により、電極層に使用されている活物質自身の劣化と減少が起こる。具体的には、充放電の繰り返しにより、粒子の膨潤収縮変化による粒子の割れや層内のモルフォロジー変化、電極面の膨潤収縮変化による“しわ”発生や電極/集電体の接触不良、相変化や歪みによる構造劣化・破壊、正極活物質の溶解、その溶解物質の負極での析出、このことによる正極と負極との短絡、リチウムイオンの減少、低温作動/大電流作動による負極でのLi金属析出やその針状化デンドライト生成、このことによるリチウムイオンの減少、およびセパレータ穴の針状Liの貫通による正極と負極間の短絡や界面の劣化が誘起される。

この金属リチウム析出(リチウムめっき)の現象は、最も汎用なグラファイト負極を用いたLIBで、一般的な使用条件[低温、高Cレート、高充電状態(SOC)で電池を充電するとき]で発生する重要な経年劣化メカニズムであり、世界的に重要性が認識されている解決課題となっている³⁾。特に、

電気自動車の「充電時間の短縮および安全・信頼性の確保」では両者はトレードオフの関係にあり、空中ドローンや高性能ポータブル電子機器などの新しい技術の進歩を支える電源の信頼性の確保にも不可欠な克服課題である。たとえ、電解質が固体化されたLIBでも、この金属リチウム析出の現象は共通の克服課題といえる。

また、使用条件により、過充電や過放電による活物質の副反応による反応量の低下、電解液の酸化・還元反応による劣化、反応界面層の劣化など、多様な因子を容量劣化の原因として挙げることができるが、とくに、電池内部でのガス発生では、電池内圧が上昇しているにもかかわらず、この現象は出力電圧や充放電特性の応答に影響を与えることが少ないために気づきにくい、インピーダンス特性の応答に影響を与えることが著者らの研究でわかっている。ただし、ホルダーに収められたモジュール電池では、この現象は外部から観察されにくい、インピーダンス特性の計測による評価が重要と判断される。

●●●特性の経時変化と電解質

他の蓄電池と同様に、LIBでも満充電状態下での容量の値は使用時間や放置時間により、徐々に減少する。最近の市販電池では、室内の20~30℃前後の温和な環境での使用の場合、この満充電状態の容量値の減少割合[健全度:State of Health(SOHと略称)]は使用時間の平方根に従い、ある時を境にして使用時間に比例するようになる。汎用の国内電池メーカー製電池で、約5年程度の使用で5~10%程度の減少を伴うものが多く、この場合には使用時間の平方根に従いSOH値が減少するが、この値が使用時間に比例するようになったら、寿命が近づいていると判断される。SOH値の変化は、構成材料のみならず使用環境や様式