

3 極セルを用いた各種 In-situ 測定と充放電微分曲線の評価

(技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター (LIBTEC))

○幸 琢寛, 黒角 翔大, 宮脇 悟, 長井 龍, 小山 章, 江田 信夫, 太田 璋

Differential Voltage Analysis and In-situ Measurements of 3-electrode Cells

Takuhiro Miyuki, Shoudai Kurosumi, Satoru Miyawaki, Ryo Nagai, Akira Koyama, Nobuo Eda and Akira Ota
Lithium Ion Battery Technology & Evaluation Center (LIBTEC), 1-8-31, Midorigaoka, Ikeda, Osaka, Japan

A laminated Li-ion battery having a reference electrode has been fabricated with an LiCoO₂ (LCO) cathode and a graphite anode for the measurement of the differential voltage (dV/dQ) curves under charge-discharge cycling at 45°C. In combination with in-situ characterizations such as XRD and the cell-thickness measurement, the conditions of the cathode and anode under the charge-discharging process with degradation can be determined without the disassembly of the cell.

1. 緒言

電池の状態を非破壊で評価する技術の開発は、電池の信頼性や電池・電極材料の開発にとって有用な情報が得られるだけでなく、作動中の電池の状態を診断して安全性を確保するためにも極めて重要と言える。その方法として、充放電曲線の微分 (dV/dQ) 曲線を用いて正負極の状態を評価する方法が提案され、電池を充放電させるだけで有効活物質残量や副反応による Li 損失量、抵抗増大による電圧降下などを定量的に診断できる手法として注目されている¹⁻³⁾。本研究では、電池電圧を正極電位と負極電位に高精度に分離することのできる 3 極式ラミネートセルを試作し、これに dV/dQ 曲線と XRD や電極厚み変化などの各種 In-situ 測定とを組み合わせることで、電池の充放電過程や劣化挙動について、正負極の状態を結晶構造や電極構造の変化に対応させ多角的に評価する検討を行った。

2. 実験方法

正極に LCO, 負極に人造黒鉛, 参照極に Li 箔を用いて、3 極式ラミネートセル (電極面積 9.0 cm²) を作製した。参照極は、電極裏面と正負電極間および電極から 1~100 mm 離れた位置などの複数の位置に配置した。充放電条件は、45°C 雰囲気中 0.1C で 1 サイクルの後、5C で 100 サイクルというパターンを繰り返した。0.1C での各充放電時に、dV/dQ 曲線を算出し、X 線回折装置 (Rigaku SmartLab, λ=CuKa1, 集光光学系, 透過法) を用いて 3 極式ラミネートセルの In-situ XRD 測定を行った。また、電極厚み測定装置 (宝泉) を用いて、厚み変化の In-situ 測定を行った。

3. 結果と考察

LCO/黒鉛系セルの 1st と 500th サイクルでの放電曲線と、参照極を用いて分離した正極と負極の各電位曲線、および微分放電曲線を Fig.1 に示す。また、LCO と黒鉛の各ハーフセルから取得した初期サイクルの微分放電曲線を用いて、フルセルの微分放電曲線をフィッティングした結果も合わせて示す。特に黒鉛負極の微分曲線ピークは明瞭に観察され、有効活物質の残量と Li 損失による電位使用領域のずれを見積もることができた。また、各電極の状態診断の比較として XRD 測定を行った。

Fig.2 に、1st サイクルの放電過程における In-situ XRD 測定結果と、500th サイクルの充放電末の XRD パターンを示す。ラボ用 XRD 装置を用いて、LCO と黒鉛に由来するピークが放電過程で変化の様子を測定することができた。500th サイクルでは LCO のピークシフトが観察され、初期状態からの電位使用領域の変化を確認できた。また、電池の膨張収縮に伴う Al・Cu 各箔の変位に由来する微小なピークシフトを解析して電極の厚み変化をとらえる方法を開発し、変位計を用いて直接厚み変化を測定する方法と比較した。さらに、リアルカラーコンフォーカル顕微鏡による断面観察と顕微 Raman 分光を用いた 3 極ラミネートセルの In-situ 測定・解析を行ったので合わせて報告する。

参考文献

- 1) I. Bloom *et al.*, *J. Power Sources*, **155**, 416 (2006).
- 2) K. Honkura *et al.*, *J. Power Sources*, **196**, 10141 (2011).
- 3) 猿山雅亮, 水野彰人, 小山章, 長井龍, 第 54 回電池討論会要旨集, **2B20**, 112 (2013).

謝辞

本研究は NEDO 「先進・革新蓄電池材料評価技術開発」の委託を受けて行われたものであり、関係各位に深く感謝致します。

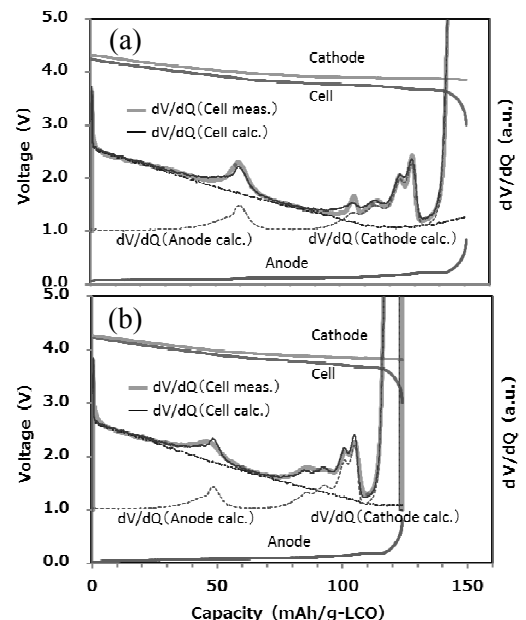


Fig. 1. Discharge curves and the fittings of dV/dQ curves for 3-electrode laminated cells at (a) 1st and (b) 500th cycles (LiCoO₂/Graphite, 0.1C, 4.25-3.0 V, 45°C).

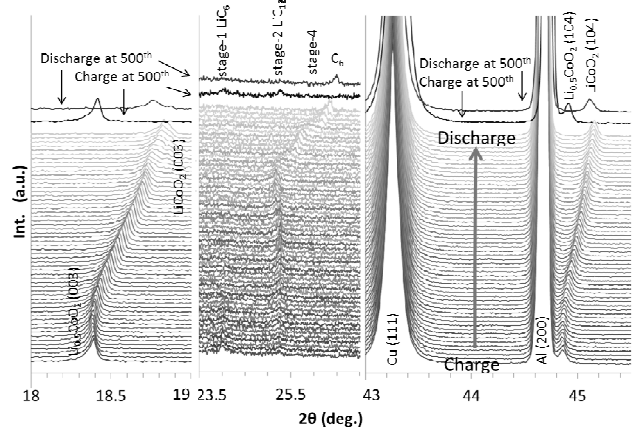


Fig. 2. In-situ X-ray diffraction patterns of LiCoO₂/Graphite laminated cells at 1st and 500th cycles (0.05C, 4.25-3.0 V, 25°C).