

NCM/Li/黒鉛電池システムの dV/dQ 測定による保存劣化解析

(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)) ○猿山雅亮, 水野彰人, 小山章, 長井龍

Differential Voltage Analysis of Stored NCM/Li/Graphite Cells

Masaki Saruyama, Akihito Mizuno, Akira Koyama, Ryo Nagai

Lithium Ion Battery Technology and Evaluation Center (LIBTEC), 1-8-31 Midorigaoka, Ikeda, Osaka, Japan

We applied differential voltage (dV/dQ) analysis on $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM)/Graphite with referential electrode (Li foil) and investigated deterioration mechanism of Li-ion cells after storage. The stacking position of Li foil affected on the capacity decay mechanism depending on whether dissolved metal ions from NCM cathode deposit on the Li foil, or on the graphite anode. We also applied same storage test and dV/dQ analysis on 1.2 Ah laminated cells and 2~3 Ah commercial 18650-type cells, and suggested that the main factor of capacity degradation is Li consumption by side reaction like SEI formation rather than the deactivation of cathode and anode materials.

1. 緒言

二次電池の劣化要因を解析し特定することは、二次電池の長期信頼性を改善するための材料開発に必要な指針を提供することに繋がり、非常に重要である。Li イオン電池の容量劣化の主な要因としては有効活物質の減少や、副反応による Li イオンの損失が挙げられる。dV/dQ 微分法は、充放電中の活物質の相転移点に対応するピークを持つ微分曲線を得ることで、電池の充放電曲線を正・負極各成分に分解することができ、各活物質の有効質量と電位の利用範囲を非破壊で解析できる有効な手法である¹⁾。本研究では、NCM/Li/黒鉛積層型三極ラミネートセルの貯蔵前後の放電曲線に dV/dQ 微分法を適用することにより、容量劣化に対する正・負極の寄与を定量的に議論することを試みたので報告する。

2. 実験方法

正極に NCM、負極に人造黒鉛、参照極に Li 箔を使用し、Li 箔を正負極間に配置した NCM/Li/人造黒鉛ラミネートセルと、Li 箔を外側に配置した Li/NCM/人造黒鉛ラミネートセルを作製した。各電池を 1/50C で 4.2V まで充電した後、60°C で保存した。各電池は保存前後に 1/50C で CC 充放電(2.75-4.0 V)を行い、微分解析を行った。容量約 1.2 Ah の NCM/人造黒鉛捲回型ラミネートセルと市販の 18650 型電池に対しても同様の保存試験と微分解析を行った。

3. 結果と考察

60°C、1 週間保存後の NCM/Li/人造黒鉛ラミネートセルの放電容量は、保存前と比較して残容量は 93.2%であったが、その次のサイクルでは 99.8%まで回復した(図 1)。一方で、Li/NCM/人造黒鉛ラミネートセルの場合、保存前と比較して残容量は 89.1%、その次のサイクルでも 95.5%にとどまった。NCM/Li/人造黒鉛ラミネートセルの各放電曲線の dV/dQ プロット(図 2)では、保存後残容量の負極ピーク位置は変化しないことから、保存中負極内の Li 損失がほぼ無く、正極のみが劣化していることが分かった。一方、Li/NCM/人造黒鉛ラミネートセルでは、保存後残容量の負極ピーク位置は低容量側にシフトしたため、保存中に負極内の Li が減少したことが分かった。このことから、貯蔵による容量劣化は正極からの溶出物が負極に析出して負極内の Li を減少させるが、正負極間を Li 箔で仕切ることで、NCM からの溶出物が Li 箔でトラップされ、負極上に析出しないために、負極の容量劣化が抑制されたと考えられる。

1.2 Ah の NCM/人造黒鉛捲回型ラミネートセルの保存試験を行ったところ、保存による容量劣化が確認されたが、微分解析によると負極活物質容量の減少は見られず、副反応による有効 Li 量の損失が主な劣化要因と推察できた。

市販の 18650 型電池に対しても同様の保存試験を行い、容量劣化要因について考察したので合わせて報告する。

参考文献

- 1) I. Bloom, B. G. Potter, C. S. Johnson, K. L. Gering, J. P. Christophersen, *J. Power Sources*, **2006**, 155, 416.

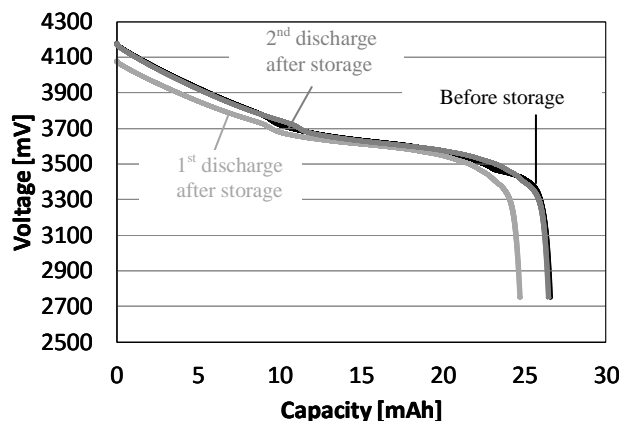


Fig. 1. 1/50C discharge curves of NCM/Li/Graphite cell before storage (60°C, 1 week) (black), 1st (light gray) and 2nd (dark gray) discharge after storage.

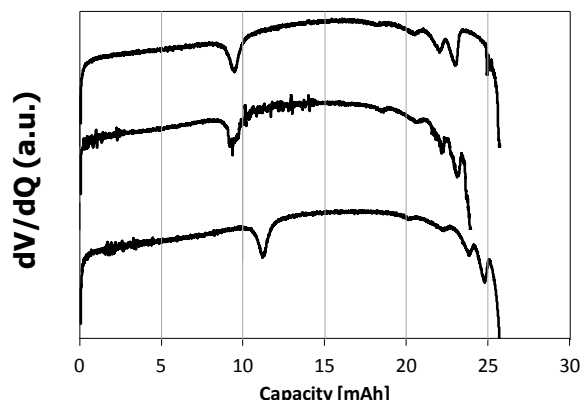


Fig. 2. dV/dQ plots of discharge curves shown in Fig.1. Upper: before storage (60°C, 1 week), middle: 1st discharge after storage, lower: 2nd discharge after storage.