— Article —

8 極 Reference 付きリチウムイオン電池 正極張り出しセルの電位挙動の解析

光田 憲朗*, 竹村 大吾

三菱電機株式会社先端技術総合研究所 (〒661-8661 尼崎市塚口本町8-1-1)

Polarization Study of a Lithium-ion Battery with an Extra Positive Electrode Using Eight Reference Electrodes

Kenro MITSUDA and Daigo TAKEMURA

Advanced Technology R&D Center, Mitsubishi Electric Corporation (8-1-1, Tsukaguchi-Honmachi, Amagasaki City, Hyogo 661-8661, Japan)

Received September 18, 2008 ; Accepted October 28, 2008

Deterioration rate of a lithium-ion battery can be accelerated by the existence of an extra positive electrode (P2) where doesn't face to the negative electrode. Therefore, the size of the positive electrode (P1) is designed smaller than the size of the negative electrode (N1) with a lithium-ion battery. However, the mechanism was not yet made clear. Eight reference electrodes were embedded around a cell which connected with P2 through an ammeter, and electrical potential behavior in a horizontal plane of the cell was studied against the nearest reference electrode. When the charge and discharge of the cell was performed, remarkable potential shifts occurred and the electricity charged from P1 to P2 was observed. Electric potential distributions in a horizontal plane of the cell were also analyzed with contour maps. Lithium ions must be supplied from P2 to N1 when the charge of the cell is performed and they must be also supplied from P2 to P1 when it discharges. The ion conduction resistance between P2 and P1 was estimated as 250 Ω .

Key Words : Lithium-ion Battery, Deterioration, Multi-reference Electrode, Extra Positive Electrode

1 緒 言

リチウムイオン電池は、携帯電話やモバイルPCなど携帯機器の電源として世界中で広く用いられ、ハイブリッド自動車用など100 cm²級の大面積の電極を用いた大型のリチウムイオン電池が大々的に使われ始めようとしている。大型のリチウムイオン電池では、巨大なエネルギーを貯蔵するため高い信頼性が求められるが、大面積ゆえにセル面内に温度分布や電位分布が生じる恐れがあり劣化に関連するセル面内での電位挙動を正確に把握しておく必要がある。リチウムイオン電池では、負極が対峙しない余剰正極部があると、浮遊状のリチウムが増大して短絡を起こしやすくなることが古くから知られている¹⁾。このため、リチウム電池では、必ず正極よりも負極の面積が大きくなるように構成されている²⁻³⁾。しかしながらその劣化メカニズムや電位挙動について明確にしようとして試みられた文献はほとんどないと思われる。

リチウムイオン電池とは構造が全く異なるが、リン酸形燃料電池において特定部位に異常な腐食が観測され、セル面内に複数個の可逆水素電極を配置した『多極Reference付き単セル』を用いた調査で局部的に空気極電位が異常に高くなる現象が原因であることが明らかになっている⁴⁻⁹⁾。リチウムイオン電池の場合も正極と負極を含めたセルの厚さに比べて、面積が大きく、電極の非対向部で電位が局所的に変化してい

ることが考えられる。

リチウムイオン電池と構造が似ているキャパシタセルについても、同様な現象が観測され、複数個の電位測定用プローブを挿入し、余剰電極部を有するセルでは局所的に著しい電位シフトが起こることが確認されている¹⁰⁾。また、報告者らは、面内に2セットのキャパシタセルを設け、左右対称の位置にそれぞれ2個の参照電極(Li電極)を設置した4極Reference付きツインセルを用いて、余剰電極部を模擬し、正規セル部と余剰電極部との間に流れる電流を実測すると共に、近傍の参照電極から電極電位の観測を行った¹¹⁾。また、余剰電極部を含む等価回路を考察して電気回路シミュレーションを行い、正規セルと余剰正極部との間のイオン移動抵抗を見積もって、正規セル部と余剰正極部との間のイオン移動抵抗は数百 Ω 程度の値になると試算した。キャパシタの余剰電極部については、高い抵抗を介して正規セル部に追加されたコンデンサとして取扱うことができると結論している¹¹⁾。

本研究では、リチウムイオン電池セル(Cell1: P1 + N1)の横に余剰正極部(Extra2: P2)を並べ、左右対称の位置にそれぞれ4個の参照電極(Li電極)を設置した8極Reference付きリチウムイオン電池正極張り出しセルを作成し、これまでリチウムイオン電池では試みられたことのない多極Reference付きセルという電気化学的手法を用いて、余

剰正極部を模擬し、正規セル部と余剰正極部との間に流れる電流を実測すると共に、近傍の参照電極から電極電位の観測を行った。

2 実験

2.1 8極Reference付きリチウムイオン電池正極張り出しセルの作製と正極と余剰正極間の電流の測定

8極Reference付きリチウムイオン電池正極張り出しセルの平面図をFig. 1に示す。正極活物質には LiCoO_2 、負極活物質には黒鉛系カーボンを用いた。正極の集電箔にはアルミ箔を、負極の集電箔には銅箔を用いた。正極 (P1) と余剰正極部 (P2) 及び負極 (N1) の大きさは共に $30\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ ($S = 9\text{ cm}^2$) としリチウムイオン電池セル (Cell1: P1, N1) と余剰正極部 (P2) が 5 mm の隙間を介して隣接するように配置した。

参照電極にはNi集電体にLi箔を取り付けたものを用いた。正負両極及び参照電極間の絶縁のため同じ大きさの4枚 (1-2-3-4) の厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ のセルロース製セパレータを用い、1-2間に正極、2-3間に参照電極、3-4間に負極を配置した。電極と参照電極の距離は 10 mm とした。

電解液には $1.0\text{ M LiBF}_4/\text{EC} + \text{DEC}$ (lithium tetrafluoroborate/ethylene carbonate + diethyl carbonate) を用いた。アルミラミネートケースに収納後電解液を注入し、8極Reference付きリチウムイオン電池正極張り出しセルを作製した。

充放電は 25°C で、標準的にはCC-CV充電 (24 mA , 4.2 V , 120 min) し、CC放電 (24 mA , 2.75 V) を行った。Cell 1の正極 (P1) と余剰正極部 (P2) を充放電回路に接続もしくは接続せずに実施し、近傍の参照電極 (R1~R8) に対する正極 (P1) と負極 (N1) および余剰正極部 (P2) の電位を測定した。なお、P1とP2を接続する時の電流測定のためのシャント抵抗には $10\text{ }\Omega$ の抵抗を用いた。

Fig. 1 Plane view of a LIB cell with an extra positive electrode (P2) and with eight-reference electrodes.

3 結果

3.1 正極と余剰正極を接続しない場合の電位挙動と各参照電極の安定性の確認試験

正極と余剰正極を電氣的に接続せずに、Cell 1を充放電し、各参照電極に対する正極 (P1)、負極 (N1)、および余剰正極 (P2) の電位の変化を調べた。R1に対するP1の電位とR8に対するP2の電位の変化をFig. 2 (a) に、また、Cell 1の充放電電流の変化をFig. 2 (b) に示す。

R1に対するP1の電位は、充電に伴って 4.3 V vs. R1 近くまで上昇し、放電に伴って 3.5 V vs. R1 近くまで低下した。これに対して、R8に対するP2の電位は、放電時に僅かな上昇が見られたが、 3.6 V vs. R8 でほぼ一定の電位を示した。

Fig. 2 (a) において6本の矢印で示した各時間でのR1~R4に対するP1の電位とR5~R8に対するP2の電位を、横軸にR1~R8を順番に並べてFig. 3に示す。Fig. 1のセル構成図では、P1はR1~R4の4つの参照電極に囲まれており、P2はR5~R8の4つの参照電極に囲まれている。R1~R8は安定なリチウム金属であり、これらの電位は全て Li^+/Li の酸化還元電位で安定している。また、P1とP2はそれぞれの集電箔で低い電子抵抗に保たれている。従って、セル面内で電気化学的な電位変化が生じていなければ、R1~R4に対する

Fig. 2 Changes of the potentials of P1 and P2 against R1 and R8 respectively, and change of the current of cell 1 during charging and discharging.

Fig. 3 Changes of the potentials of P1 and P2 against Rx ($x = 1, 2, \dots, 220k$) at the times shown by arrows in Fig. 2 (a).

P1の電位とR5～R8に対するP2の電位は、それぞれ一定の値になるはずである。

R1～R4に対するP1の電位は、充放電に伴って上下に大きく変化した。ほぼ同じ電位を示した。また、R5～R8に対するP2の電位は、充電や放電の操作による影響をほとんど受けておらず、ほぼ一定の電位を示した。これらの結果は予想通りの結果で、この結果のみから判断すると、セル面内で電気化学的な電位に大きな分布は生じておらず、充放電時に余剰正極P2に何ら変化が見られない。しかも3.6 V vs. Li程度の低い電位で安定していることから、余剰正極P2の存在はCell 1に対して何ら悪影響していないと結論される。

また、Fig. 2とFig. 3の結果から8極のReference極が、いずれもLi参照極として正常に動作していることを示している。

以上の結果から、8極のReference極(R1～R8)が正常に動作していることを確認すると共に、P1とP2が電解液でつながっていても、電子的に接続されていなければ、余剰正極P2はCell 1に対して悪影響しないことが確認できた。

3.2 正極と余剰正極を電子的に接続した場合にP1-P2間を流れる電流とセル面内の電位挙動

正極と余剰正極とを電流計(10 Ω の抵抗)を介して接続し充放電した場合のR1に対するP1の電位とR8に対するP2の電位の変化をFig. 4(a)に、Cell 1の充放電電流の変化をFig. 4(b)に、そしてP1-P2間を流れる電流をFig. 4(c)に示す。

Fig. 4(a)を見ると、Cell 1の充放電によるR1に対するP1の変化はFig. 2(a)と似ているが、R8に対するP2の変化はFig. 2(a)の場合とは明らかに異なり、充放電による影響を強く受けていることが分かる。また、Fig. 4(c)を見ると、Cell 1の充電時も放電時も放電の停止後も、P1からP2に電流($I_{1 \rightarrow 2}$)が流れており、その電流の変化はP1やP2の変化を上下逆さまにしたように見える。すなわち、満充電に近いCV充電時にP1からP2への電流($I_{1 \rightarrow 2}$)が最も小さく、Cell 1の放電末期に最も大きな電流が流れた。

以上の結果から、正極(P1)から余剰正極(P2)に一方的に電流が流れることと、P1とP2を電子的に接続していない場合と異なり、P2の電位およびP1からP2へ流れる電流($I_{1 \rightarrow 2}$)がCell 1の充放電による影響を強く受けることが分かった。P1からP2へ流れる電流($I_{1 \rightarrow 2}$)の値自体は、Cell 1の充放電電流25 mAに比べて、0.2 mA程度と1%程度の値に留まる。

次に、Fig. 4(a)において6本の矢印で示した各時間でのR1～R4に対するP1の電位とR5～R8に対するP2の電位を、横軸にR1～R8を順番に並べてFig. 5に示す。充放電前(0 min)と充放電後(200 min)では、R1～R4に対するP1の電位とR5～R8に対するP2の電位はほぼ一定の値になったが、充電時(40 minおよび120 min)と放電時(188 minおよび189 min)では、R1～R4に対するP1の電位とR5～R8に対するP2の電位がそれぞれ大きく変化しており、充電時にはP1の方が電位が高く、放電時には逆にP2の方が電位が高くなった。その電位差は最大で0.4 V近くもあり、極めて大きな電位シフトがリチウムイオン電池セル正極(P1)面内および余剰正極(P2)面内で起こっていることを示している。

Fig. 4 Changes of the potentials of P1 and P2 against R1 and R8 respectively, current between P1 and N1, and current between P1 and P2 when charging and discharging the cell 1.

Fig. 5 Changes of the potentials of P1 and P2 against Rx ($x = 1, 2, \dots, 8$) at the times shown by arrows in Fig. 4(a).

これだけ大きな電位変化がセル面内で起これば、リチウムイオン電池本来の充放電反応以外の副反応が起こってリチウムイオン電池の劣化に影響することは十分に考えられる。

3.3 充電後長時間でのP1-P2間の電流と電位の変化

Cell 1の充放電を繰り返して、セル面内の電位変化やP1-P2間に流れる電流の様子がFig. 4とFig. 5と同様になり、再現性のある現象であることが確認できた。そこで、リチウムイオン電池の使用状態で満充電に近い状態に長時間置かれる場合が多いことを考えて、充電後24時間でP1-P2間に流れる電流やセル面内の電位分布がどのように変化するかを調べた。

充電後24時間(約1500 min)のR1に対するP1の電位とR8に対するP2の電位の変化をFig. 6(a)に、Cell 1の電圧の変化をFig. 6(b)に、そしてP1-P2間を流れる電流をFig. 6(c)に示す。また、Fig. 6(a)において4本の矢印で示し

た各時間でのR1～R4に対するP1の電位とR5～R8に対するP2の電位を、Fig. 5の場合と同様にFig. 7に示す。

充電された状態で24時間も経てば、P1とP2間を流れる電流も少なくなり、セル面内の電位分布は解消されるのではないかと予想していたが、結果は予想に反しP1からP2に流れる電流の値は減衰せず (Fig. 6 (c)), セル面内の電位分布は徐々に改善されるものの、0.1 V以上の電位差を保ち続ける (Fig. 7) というものであった。一方、Cell 1のセル電圧も徐々にではあるが低下した (Fig. 6 (b))。これはCell 1になんらかの反応が起こっていることを意味しており、P1からP2に流れ続ける電流がその反応に関係すると考えられる。P1からP2に流れ続ける電流の駆動力は、P1とP2間の電位差 (0.2 V程度) であるが、P1とP2は10 Ω の抵抗を介して電子的に短絡されており、セパレータを介して電解液でもつながっている。従って、イオンの移動その他の反応の反応速

度が律速となってP1とP2の電位差が解消されず、P1からP2に電流が流れ続けると推定される。P1からP2に電流が流れ続ける電流は1500 min後で0.4 mAあり、充電電流である25 mAの1.6%程度の電流値になっている。

4 考 察

4.1 セル面内の電位分布

セル面内の電位分布を考察するために、セル面内の測定点が8点と少ないが、視覚的に分かりやすいように等高線表示を用いることにした。等高線表示には、塩野らが執筆した本の付録に記載されたBASICで書かれたデータ補間形のコンターマップ作図プログラム¹¹⁾をMICROSOFT VISUAL C++で書き直して用いた。

P1とP2を接続していないFig. 2のT = 80 minの時のセル面内電位分布をFig. 8に示す。なお図中の数字は、R1～R4を基準に測定されたP1の電位と、R5～R8を基準に測定されたP2の電位である。

Fig. 8は、Fig. 1に示したセルの平面図に比べると、縦に縮小すると共に、P1とP2の隙間 (5 mm) は逆に拡大して誇張して示している。また、R1～R8は、正確には、P1とP2の4隅には設置していないが、等高線作成の都合上、R1～R8を縦4点、横2点の等間隔に配置した。Fig. 8の中心の斜線で示した棒はP1とP2の実際の隙間をイメージしたもので、P1とP2の間の中心線になる。

Fig. 8では、中心の斜線で示した棒を中心にタマネギの皮のようにP1とP2に等高線が広がっている。これは、P1とP2の間に大きな電位差があるために生じている等高線である。

P1とP2の中にも等高線が張り出しているように見えるが、これは補間計算の都合でそう見えるだけであって、実際の電位の数値を見て明らかなように、P1とP2の面内には電位分布がほとんど存在せず、均一な電位になっている。

次に、P1とP2を接続したFig. 4のT = 120 minおよび

Fig. 6 Changes of the potentials of P1 and P2 against R1 and R8 respectively, cell voltage, and current between P1 and P2 after charging the cell 1.

Fig. 7 Changes of the potentials of P1 and P2 against Rx ($x = 1, 2, \dots, 8$) at the times shown by arrows in Fig. 6(a).

Fig. 8 A contour map of the potentials of P1 and P2 against Rx ($x = 1, 2, \dots, 8$) in the horizontal plane of the disconnected cell at 80min in Fig. 2. P1 and P2 are disconnected electrically.

Fig. 9 A contour map of the potentials of P1 and P2 against Rx ($x = 1, 2, \dots, 8$) in the horizontal plane of the disconnected cell at 120 min in Fig. 4.

Fig. 10 A contour map of the potentials of P1 and P2 against Rx ($x = 1, 2, \dots, 8$) in the horizontal plane of the disconnected cell at 189 min in Fig. 4.

T = 189 min の時のセル面内電位分布を Fig. 9 および Fig. 10 に示す。

Fig. 9 および Fig. 10 の図中には主な等高線に電位の値を記載している。Fig. 4 (a) および Fig. 5 で T = 120 min は CV 充電の末期に相当し、P1 と P2 の間には大きな電位差が生じている。ただし、P1 から P2 に流れている電流は 0.2 mA とそれほど大きくない。これに対応する Fig. 9 では、P1 から P2 にかけて電位が徐々に低くなる等高線になっている。

一方、Fig. 4 (a) および Fig. 5 で T = 189 min は放電の末期に相当し、P1 と P2 の間には T = 120 min の時とは逆方向の大きな電位差が生じている。また、P1 から P2 に流れている電流は 0.9 mA と最大値に達している。これに対応する Fig. 10 では、P1 から P2 にかけて電位が逆に高くなる等高線になっている。

P1 の電位が P2 の電位よりも高く、P1 から P2 に電流が

Fig. 11 A contour map of the potentials of P1 and P2 against Rx ($x = 1, 2, \dots, 8$) in the horizontal plane of the cell at 1500 min in Fig. 6.

流れるという Fig. 9 の図は分かりやすい。P1 と P2 の電位差を駆動力として電流が流れていると考えられるからである。しかしながら、Fig. 10 の場合は、P1 の電位が P2 の電位よりも低いにもかかわらず、P1 から P2 に電流が流れ、しかもその電流は最大値に達している。P1 と P2 の電位差の関係からだけでは説明のつかない現象である。

では、充電後 24 時間経過した後の電位分布はどうなっているのだろうか。Fig. 6 の T = 1500 min の時のセル面内電位分布を Fig. 11 に示す。Fig. 9 の場合のように、P1 の電位が P2 の電位よりも 0.1 V 程度高い状態が維持されていて、P1 から P2 に 0.4 mA の電流が流れ、電位の等高線は P1 から P2 にかけて単純な変化となっている。

以上の結果から、P1 と P2 間の電位差を駆動力として P1 と P2 の間に電流が流れると考えられるが、Fig. 10 の場合については説明がつかなかった。Fig. 10 は T = 189 min で、急激な電位変化が観測されている時間なので、過渡的な現象を観測している可能性もあるが、P1 と P2 の電位差だけでなく、観測できていないセル面内のイオン (Li イオン) の分布が駆動力に関係しているのではないかと推察する。

4.2 P2 と Cell 1 間のイオンの移動

P1 と P2 間に流れる電流の向きから考えて、Li イオンが P2 から Cell 1 に向かって移動していることは間違いない。そこで、セルの断面模式図を用いて Li イオンの移動メカニズム (陰イオンについては省略する) を考察する。

Fig. 12 に、P1 と P2 を電子的に接続した場合に、充電時 (a)、放電時 (b) および充電放置時 (c) の Li イオンが P2 から Cell 1 に向かって移動の様子を示す。

充電時には、P2 から N1 に Li イオンが供給されると考える。余剰正極部 P2 は充電時には P1 の助けとなっている (Fig. 12 (a))。放電時には P2 から P1 に Li イオンが供給されると考える。この場合には、P1 から P2 への電流の向きを説明することができる (Fig. 12 (b))。さらに、充電放置時にも、P2 から P1 に Li イオンが供給されると考える。この場合にも、P1 から P2 への電流の向きを説明することができる (Fig. 12 (b))。

Fig. 12 Cross sectional views of cell1 with extra2, which show lithium ion transfer (a) from P2 to N1 and ((b) and (c)) from P2 to P1.

P1とP2は10 Ω の抵抗を介して電子的に接続されているので、電子移動ではなく、Liイオンの移動もしくは電極での反応が律速になっていると考えられる。但し、反応が通常の充放電反応と基本的に同じ反応だとすると、反応が律速だとは考えにくい。仮にLiイオンの移動が律速だとすると、Fig. 6の充電後1500 minの安定した状態で0.1 Vの駆動力で0.4 mAの電流が流れているので、Liイオンの移動抵抗は250 Ω であると計算される。この値は、電気二重層キャパシタの場合に試算した値に近い¹¹⁾。

では、Fig. 12 (b)で、P1の電位がP2よりも低い (Fig. 10)ののにP1からP2に電流が流れるのはなぜだろうか？ 予測の域を超えないが、報告者らは、Liイオンの濃度差が駆動力になっているのではないかと推定する。すなわち、放電末期において、P1近傍にはLiイオンが欠乏していて、Liイオ

ン濃度の高いP2からP1にLiイオンが移動し、これに伴って電子も移動してP1からP2に電流が流れたのではないだろうか。

4.3 正極余剰部での劣化現象について

正極余剰部がある場合の劣化について考察する。Liイオンは充電時、放電時、充電放置時を問わず、P2からCell 1に対して供給される。そうすれば、P1およびN1のP2に接する端部では、Liイオン濃度が他の部分に比べて高濃度になる。すると、元々有機溶媒に高濃度に溶解されているLiイオンが溶解あるいは電極に吸収されなくなり、端部で局部的に遊離するリチウム金属が生じる可能性が高い (Fig. 12 (c))。逆に負極余剰部を設けた場合にはLiイオンは不足気味の領域が局部的に生じると思われるが、遊離リチウム金属が生じるような劣化現象は起こらないと考えられる。ただし、性能的には負極余剰部はほとんど役立たない。正極と負極の大きさを正確に一致させることは困難なので、正極余剰部生じるのを避けて、負極余剰部を設けるという手段が広く用いられていると考えられる。

5 結論

本研究の結果と考察は以下のように結論される。

- (1) リチウムイオン電池に正極余剰部があっても電子的に接続されていなければ電位分布は生じなかった。
- (2) リチウムイオン電池に正極余剰部があっても電子的に接続されている場合には、正極 (P1) から正極余剰部 (P2) に電流が流れ、セル面内に大きな電位分布が生じた。
- (3) 充電後放置時のP1とP2の電位差と電流値からLiイオンの移動抵抗を250 Ω と見積もった。
- (4) 充電時、放電時、充電後放置時のいずれの場合も、P1からP2へ電流が流れ、LiイオンがP2から、P1もしくはN1のP2に接する端部に供給されていると推定した。
- (5) P1とP2の電位差もしくはLiイオンの濃度差を駆動力として、P2からP1もしくはN1のP2に接する端部に供給されるLiイオンがP2に面する端部で遊離Li金属を生成する原因になるのではないかと推察した。

文 献

- 1) Jan Patent, No. 2674651 (1989-128370).
- 2) Japanese published utility model, 1984-146878.
- 3) Japanese published utility model, 1984-55858.
- 4) K. Mitsuda and T. Murahashi, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3079 (1990).
- 5) K. Mitsuda, H. Shiota, and T. Murahashi, *Corrosion* **46**, 628 (1990).
- 6) K. Mitsuda and T. Murahashi, *J. Appl. Electrochem.*, **21**, 395 (1991).
- 7) K. Mitsuda and T. Murahashi, *J. Appl. Electrochem.*, **21**, 524 (1991).
- 8) K. Mitsuda, T. Murahashi, M. Matsumoto, and K. Usami, *J. Appl. Electrochem.*, **23**, 19 (1993).
- 9) K. Mitsuda, T. Murahashi, M. Matsumoto, and K. Usami, *Denki Kagaku (Electrochemistry)*, **61**, 337 (1993).
- 10) D. Takemura and K. Mitsuda, *Electrochemistry*, **76**, 338 (2008) [in Japanese].
- 11) K. Mitsuda and D. Takemura, *Electrochemistry*, **76**, 649 (2008) [in Japanese].
- 12) S. Shiono, K. Wadatsumi, and S. Masumoto, Contour map by BASIC, Kyoritsu Shuppan (1988).