繰り返し充放電における LiFePO_4 を正極に持つリチウムイオン二次電池の交流インピーダンスの推移

田中 康平,^a 曾根 理嗣,^{a,b,*} Omar S. MENDOZA-HERNANDEZ,^b
福田 盛介,^{a,b,*} 板垣 昌幸^c

^a 総合研究大学院大学物理科学研究科 (〒252-5210 神奈川県相模原市中央区由野台 3-1-1)

^b 宇宙航空研究開発機構 (〒252-5210 神奈川県相模原市中央区由野台 3-1-1)

^c 東京理科大学理工学部 (〒278-8510 千葉県野田市山崎 2641)

Typical Trend of the Impedance Spectrum Obtained from the Life Cycle Testing of the LiFePO_4 type Lithium-Ion Secondary Cells

Kohei TANAKA,^a Yoshitsugu SONE,^{a,b,*} Omar S. MENDOZA-HERNANDEZ,^b
Seisuke FUKUDA,^{a,b,*} and Masayuki ITAGAKI^c

^a SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies), School of Physical Sciences,
3-1-1 Yoshinodai, Chuo-ku, Sagami-hara, Kanagawa 252-5210, Japan

^b Japan Aerospace Exploration Agency, 3-1-1 Yoshinodai, Chuo-ku, Sagami-hara, Kanagawa 252-5210, Japan

^c Tokyo University of Science, Faculty of Science and Technology, 2641 Yamazaki, Noda city, Chiba 278-8510, Japan

* Corresponding authors: sone.yoshitsugu@jaxa.jp, fukuda@isas.jaxa.jp

ABSTRACT

The AC impedance of the LiFePO_4 type lithium-ion secondary cells was initially measured, and charge/discharge cycling was constantly repeated at 10, 23, and 45°C to understand their electrochemical characteristics. The decrease in the impedance for the charge transfer was observed at each temperature even though the SOC was set in 50%. We assumed from the impedance changing and discharge trend that the negative electrode performed as a "lithium-ion reservoir" by cycles.

© The Electrochemical Society of Japan, All rights reserved.

Keywords : Lithium-ion Secondary Cell, A.C. Impedance, Cycle Life, LiFePO_4

1. 緒言

人工衛星や惑星探査機を始めとする宇宙機においては、運用が長期化¹すると同時に、安全管理への要求²が高まっている。特に、近年では、「寿命末期におけるパッシベーション」および「不具合のプロパゲーション防止」が安全管理の面から求められており、バッテリーの管理手法の明確化にあわせて、より安全な電池の適用が期待されつつある。

高安全化への対応として、熱暴走を起こしにくい正極材料の選択がある。その中でも、 LiFePO_4 を正極活物質として使用するリチウムイオン二次電池（以下、単にセルと記載する場合には LiFePO_4 を正極とするリチウムイオン二次電池を表すものとする）³は、特に高レートでの充放電を要する用途において有効であると考えている。しかしながら高レートで利用するにもその劣化メカニズムについてはまだ解明されていない点が多く、宇宙機搭載に向けての課題は多い。

例えばDubarryら⁴は、異なる仕様のセルに対して、C/25, C/5, C/2, 1C, 2Cと異なるレートで充放電を繰り返すことによって、セルの性能がどのように変化するかを確認しようとした。結果として、C/2を超えるレートで充放電を繰り返していたセルでは、初期サイクルにおいて充放電できる容量は増加し、かつ充放電レートの早

い方がより容量増加する傾向にあることを報告している。つまり、通常のリチウムイオン二次電池の劣化^{5,6}とは異なる傾向をこのセルは示すと考えられる。

そこで、当該セルの宇宙機への搭載性評価に向けて、インピーダンスの変化に着目して充放電サイクルを実施した。近年、宇宙機搭載バッテリーの内部状態を推定する試みとして、低周波インピーダンスを利用することが注目されており⁷、長期運用に向けてインピーダンスの挙動を把握することが非常に重要であると考えている。よって、我々は将来の宇宙機への搭載性を考慮しつつ、異なる温度で宇宙機運用を模擬して1C放電とC/2充電を繰り返した場合のセルの性能変化を、インピーダンス変化に着目して確認した。

2. 実験方法

サイクル試験にはソニー社製18650型リチウムイオン二次電池を使用した。当該セルは、負極にグラファイト/ブドカーボンを、正極に LiFePO_4 を用いている。基本仕様や使用条件等をTable 1に示す。

このセルに対して、Table 2に示す試験条件で充放電を実施した。当該セルは比較的大きなレートによる充放電を許容しており、今回は宇宙機での基本的な運用として想定する範囲での充放電を実施した。ここでは、地球低軌道

Table 1. Specifications of LiFePO₄ type lithium-ion secondary cell.

Size	18650-type
Capacitance (typ.)	1100 mAh
operating temperature limit	0–40°C
operating voltage limit	2.0–3.6 V

Table 2. Test conditions of capacity check and charge/discharge cycling tests.

	Charge		Discharge	
	item	value	item	value
Capacity Check	Charge mode	CC-CV	Discharge mode	CC
	Max charge time	2 h 30 m	Max discharge time	2 h 30 m
	Charge current	1 C (1.1 A)	Charge current	1 C (1.1 A)
	Temperature	23°C	Temperature	23°C
	End trigger	It-cut (60 mA)	End trigger	Cut voltage (2.0 V)
Cycle test	Charge mode	CC-CV	Discharge mode	CC
	Max charge time	1 h 5 m	Max discharge time	30 m
	Charge current	0.5 C	Charge current	1 C (1.1 A)
	Temperature	10, 23, 45°C	Temperature	10, 23, 45°C
	End trigger	60 mA	End trigger	2.0 V

に投入される宇宙機を想定し、1 Cで30分の放電を行い、その後のC/2で3.6 VまでのCC-CV充電を65分間実施して容量回復を図ることを想定した。充放電試験においては、(株)ETAC社製恒温槽(ETAC HIFLEX PF414P)を用いて温度を10°C、23°C、45°Cに設定し、それぞれの温度環境で3セルずつの試験を行っている。充放電サイクル試験には、菊水電池工業(株)製充放電電源ユニット(PFX2011)を使用した。

容量確認およびインピーダンス計測は初期、100サイクル後、500サイクル後に23°Cに設定して実施した。容量確認時には、温度は23°Cに設定し、1 Cにて3.6 VまでのCC-CV充電を充電電流が60 mAとなるまで実施し、その後に1 Cにて2.0 Vまでの放電を行って容量とした。

インピーダンス計測にはNF回路設計(株)社製Electrochemical Analyzer (As-510-ECA) 及びSERVO Analyzer FRA5104を使用した。容量確認後、恒温槽で23°Cの状態を維持しながら、定格容量を基準にセルの充電状態(SOC; State of Charge)を50%に調整し、10 mHz–10 kHzの周波数領域で電流振幅0.2 Aでの電位応答を3回計測し、ナイキストプロットが一致することを確認してインピーダンスを求めた。

3. 結果および考察

試験は1 C放電30分、C/2充電65分の条件にて充放電は繰り返され、0, 100, 500サイクルにおいて充放電容量と交流インピーダンスを計測した。過去の研究^{5,6}より、

ここで実施したような充放電サイクル試験の後には、リチウムイオン二次電池の充放電容量は減少し、インピーダンスは増加傾向を示す。充放電試験では、正/負極それぞれにリチウムイオンの挿入脱離が繰り返されるため、導電助剤の剥離や、活物質の粒径変化が起こりうる。また、特に負極表面ではSEI (Solid Electrolyte Interface) 皮膜の形成が進む。これらは、リチウムイオン二次電池の劣化要因として知られており、抵抗の増大や、容量の低下を招くと言われている。

しかし、Dubarryら⁴はC/2以上のレートで充放電サイクルを繰り返した場合、セルの仕様によっては充放電容量が増加することを示している。その原因に対して、放電レートの高いセルほど復帰電圧が高いことから、リチウムイオンが負極に残留している可能性や dQ/dV 曲線の変化から、電解質が減少している可能性と活物質の状態変化などが生じている可能性などを示唆している。

Figure 1, Fig. 2 と Fig. 3 に、サイクル試験を10°C、23°C、45°Cで実施した後に得られたナイキストプロットを示す。いずれのセルにおいても、二つ以上の半円からなるプロットが得られており、これらの半円はSEI皮膜や正負極の電極状態を反映している。高周波側でプロットが横軸と交わる部分を R_{sol} 、円弧により求まる抵抗成分を R_{ct} とすると、 R_{sol} の変化は電解液抵抗の変化を表し、 R_{ct} の変化はSEI被膜の変化や正負極の電極状態の変化を表す。いずれの温度での試験においても、充放電サイクル後には、 R_{ct} は小さく、 R_{sol} は大きくなっていることがわかる。特に10°Cで充放電試験を実施した後は、 R_{sol} が大きく増大する傾向も見られた。ここで、SEI皮膜は正負極に比べて非常に薄い領域であり、時定数は早いことから最も高周波側に存在していると考えられる。つまり、 R_{ct} の変化については、正負極の電極において変化が生じていることが原因であると考えられる。さらに、いずれの温度においても、100サイクル目に比べて、500サイクル目のインピーダンスの方が僅かではあるが減少しており、このことは劣化が進むとインピーダンスは増加するという過去の研究結果^{5,6}と異なる。

Figure 1. Nyquist plots of a cell after charge/discharge cycling at 10°C. The AC impedance was measured at SOC 50%. Temperature was controlled at 23°C.

Figure 2. Nyquist plots of a cell after charge/discharge cycling at 23°C. The AC impedance was measured at SOC 50%. Temperature was controlled at 23°C.

Figure 3. Nyquist plots of a cell after charge/discharge cycling at 45°C. The AC impedance was measured at SOC 50%. Temperature was controlled at 23°C.

Figure 4, Fig. 5 と Fig. 6 にそれぞれのセルを 23°C/1 C で容量確認した際の放電特性を, Fig. 7 に 23°C でサイクルを重ねたセルの放電容量推移を示す. 放電特性については, いずれの温度条件においてもサイクルを重ねることで放電電圧は高く, 放電終了後の復帰電圧は低くなる傾向にある. そして 23°C においては, サイクルを重ねることで容量が増加し続ける傾向が確認された.

試験対象は市販セルであることから参照極を取り付けておらず, かつ分解調査をしてないために現象の特定には至らないが, 以下では得られたデータから, 電池内部で生じている変化について推定する.

まず, 抵抗を下げる要因については, 正極の活性化が進むこと, および負極へのリチウムイオンの残留が想定されうると考えている. しかしながら, 500 サイクル継続して活性化が進むことは考えにくい. また, 我々が試験に用いたセルは, LiFePO_4 を正極に使用したセルである.

Figure 4. Discharge trend of a cell after charge/discharge cycling at 10°C. The cell was discharged with 1 C at 23°C.

Figure 5. Discharge trend of a cell after charge/discharge cycling at 23°C. The cell was discharged with 1 C at 23°C.

Figure 6. Discharge trend of a cell after charge/discharge cycling at 45°C. The cell was discharged with 1 C at 23°C.

Figure 7. Capacity trend of cells cycled at 23°C.

このセルは正極活物質の粒径が非常に小さいことから、高レートでの充放電が容易であるとされている³。このように粒径が小さい活物質を利用しているにも関わらず、500サイクル繰り返してなお活性化が進むことは考えにくい。また、Fig. 7に示すように、23°Cで試験をしたセルにおいては、容量は増加し続けているために活性化が進んでいるとしても矛盾は生じないが、10°Cと45°Cの試験では容量が増加し続ける傾向は見えていないため、インピーダンスの減少傾向と正極の活性化に関係性があるとは考えにくい。そこで、負極へトリチウムイオンが残留している可能性について以下で考察を進める。

当該セルは放電時には容量の変化に対して極めて平坦な放電電位を示すことが知られている³にも関わらず、Fig. 4, Fig. 5とFig. 6ではサイクルを重ねることで放電末期の電圧は高く、放電終了後の復帰電圧は低く生じている。この原因について以下で考察する。まず、充放電を繰り返す場合、負極へのリチウムイオンの挿入反応である充電よりも、負極からの脱離反応である放電の方が行われにくい。つまり、充放電を繰り返す中で充電時に負極に挿入されたりチウムイオンが完全に脱離せずに、一部が負極の活物質、即ちグラファタイトドカーボンの内部に留まる場合には、正負極間のバランスがずれることで負極における充放電に利用される領域は変わる。このような場合には、負極SOCは徐々に高い方へとシフトすることとなり、放電特性が変化することにつながる。また、負極のSOCが高いほどインピーダンスは小さくなることから、インピーダンスの計測結果とも矛盾しない。

Figure 7には、23°Cでインピーダンス計測を行う前に実施した容量測定の結果を示した。上述のようにインピーダンスの低下が進む中で、セル容量が充放電サイクルを経る毎に増加する傾向を示した。ここで、実施した充放電サイクル試験において、セルに対しては試験装置から強制的な充放電を繰り返し行っている。この場合、放電時には外部電源を介して強制的な通電が進み、正極へは負電荷のバイアスがかかる。負極からのリチウムイオンの脱離が進まない中で正極に電子が供給される場合には、正極と電解液の界面付近に存在したリチウムイオンが電荷補償のために正極に挿入される可能性がある。また、アニオンは電気的中性を保つために電極などと反応することで不動態を形成している可能性が考えられる⁸。このような状況を想定すると、結果として、負極にリチウムイオンが残留するため、負極のSOCは高い状態に推

移することとなる。さらに、低温ほど脱離に要するエネルギーは大きいために、電荷の補償は生じやすいと考えられる。このことはFig. 1, Fig. 2, Fig. 3において R_{sol} が低温ほど増加していることとも矛盾しない。なお、この状態で容量確認を行った場合には、2.0Vまでの放電により、正極/負極間の電位差相当分までのリチウムイオンの脱離が起こるので、結果として初期に比べて高い容量が得られたものと考えている。

4. 結 論

宇宙機への搭載性評価に向けて、ソニー社製のLiFePO₄を正極に用いた18650型リチウムイオン二次電池において、充放電サイクル試験前後でのインピーダンスおよび容量を比較した。

長期の充放電を継続する中で、初期、100サイクル後、500サイクル後の交流インピーダンス計測結果と充放電容量を比較したところ、10°C、23°C、45°Cのそれぞれの温度でのサイクル試験において、温度による差はあるものの、ナイキストプロットについて、抵抗成分 R_{ct} は低下し、 R_{sol} は増加することが分かった。さらに、放電後の復帰電圧はサイクルを経ることで低く生じた。また、23°Cで充放電を繰り返したセルでは充放電容量が増加し続けた。

これらの原因について、負極へのリチウムイオンの残留によって、正負極間のバランスがずれた可能性が示唆されていると考えている。また、その正負極間のバランスのズレをインピーダンスによって把握することができるということを見出したことは、バッテリーの利用・管理において重要である。さらに、この変化はインピーダンスの低周波領域において生じていることから、宇宙機に搭載する際にも把握することができると考えている。そして、負極へのリチウムイオンの残留が継続すると、析出へと繋がる可能性もあるために、宇宙機においても搭載バッテリーのインピーダンスを把握することは、非常に重要になると考えられる。

謝 辞

本研究においては、ソニーエナジー・デバイス株式会社より供試体の提供を頂いた。

また、本試験の一部は、経済産業省「革新的エネルギー技術国際共同研究開発事業」の支援を受けて実施された。

関係各位に深く感謝申し上げます。

文 献

1. Y. Sone, H. Watanabe, K. Tanaka, S. Fukuda, K. Ogawa, K. Asamura, A. Yamazaki, H. Nagamatsu, Y. Fukushima, and H. Saito, *Electrochemistry*, **84**, 12 (2016).
2. NASA TECHNICAL STANDARD, NASA-STD-8719.14A (2012).
3. B. Kang and G. Ceder, *Nature*, **458**, 190 (2009).
4. M. Dubarry, C. Truchor, and B. Y. Liaw, *J. Power Sources*, **258**, 408 (2014).
5. J. Vetter, P. Novák, M. R. Wagner, C. Veit, K. C. Möller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, and A. Hammouch, *J. Power Sources*, **147**, 269 (2005).
6. G. Ning, B. Haran, and B. N. Popov, *J. Power Sources*, **117**, 160 (2003).
7. K. Tanaka, M. Itagaki, Y. Sone, and S. Fukuda, *Proceedings of the 16th Space Science Symposium*, P-213 (2016). [in Japanese]
8. T. Nishina, *FB Technical News*, No. 64 (2008). [in Japanese]