

対称モデルセルを用いたリチウムイオン電池の 直流抵抗の解析

Analysis of Direct-current Resistance for Li-ion Battery Using Symmetric Model Cell

田 尾 洋 平* 増 田 真 規** 山 福 太 郎** 森 澄 男**
佐々木 丈** 稲 益 徳 雄* 吉 田 浩 明*

Yohei Tao Masaki Masuda Taro Yamafuku Sumio Mori
Takeshi Sasaki Tokuo Inamasu Hiroaki Yoshida

Abstract

An analytical methodology for DC resistance of Li-ion cells has been established in terms of separation of the resistance attributed to each component in the cells. Those resistance have been identified by using positive/positive [(+)/(+)] and negative/negative [(-)/(-)] symmetric model cells (SMCs) as well as (+)/(-) model cells (MCs) throughout a high-temperature calendar life test. The intrinsic resistance values of positive and negative electrodes have been estimated to be half values of DC resistance of (+)/(+) and (-)/(-) SMCs, respectively, where resistance corresponding to the electrolyte in separator is excluded from those resistance ones. The increment ratio of the intrinsic DC resistance of positive electrode is higher than that of negative electrode throughout calendar life test. It reveals that the main factor of resistance increment of the cell is attributed to that of positive electrode. A method for deep analysis of intrinsic DC resistance of positive electrode has been also proposed in terms of separation into further 4 components by characterization of (+)/(+) SMCs.

Key words: Lithium-ion battery; Symmetric model cell; Direct-current resistance; Positive electrode

1 はじめに

自動車・航空機・人工衛星などの移動体用途や太陽光発電用蓄電システムなどの定置用途に使用されているリチウムイオン電池の入出力性能は、充放電サイク

ルや待機期間に応じて徐々に低下する。この入出力性能の低下は直流 (DC: Direct-current) 抵抗の増加にほぼ比例するので、DC 抵抗の増加メカニズムを解明することは、電池の更なる高性能化をはかるうえで極めて重要になる。これまでに、対称モデルセルを用いた電気化学インピーダンス (EIS: Electrochemical Impedance Spectroscopy) 測定により、電池の正極・負極の内部抵抗を分離する解析手法が提案されている¹。これ

* 研究開発センター 第二開発部

** 研究開発センター 第五開発部

らの電極は、活物質・結着剤・炭素導電剤などから構成される多孔体電極であり、その各種内部抵抗成分を分離するために、対称モデルセルを用いた EIS と伝送線モデルを組み合わせる手法が報告されている²。さらには、充放電サイクル試験後に電解液の添加剤が正極・負極の電荷移動抵抗におよぼす影響を調査するために、対称モデルセルを用いた EIS を適用する手法が報告されている³。しかしながら、これらの報告は EIS のみを使用した抵抗分離手法であり、その手法のみでは物質供給が律速するような実使用条件下の DC 抵抗を厳密に評価することは困難である。

そこで、本報告では、対称モデルセルを使用して $V-I$ 法により電池の正極・負極固有の DC 抵抗を評価して分離する手法を提案する。そして、高温カレンダー寿命試験に供試した電池の DC 抵抗が増加する要因について報告する。

2 実験方法

2.1 電池作製

正極は、リチウム遷移金属酸化物の活物質粉末、炭素系導電剤、および結着剤を混合したペーストを、アルミニウム箔上に塗布・乾燥したのち、プレス機を用いて厚さ調整することによって作製した。負極は、炭素粉末および結着剤を混合したペーストを、銅箔上に塗布・乾燥したのち、プレス機を用いて厚さ調整することによって作製した。これらの正極・負極およびポリオレフィン製の微多孔性セパレーターを捲回したのち、電池ケースに挿入した。その後、炭酸エステル類の溶媒に LiPF_6 を溶解させた有機電解液を注入して密封し、リチウムイオン電池を作製した。

2.2 電池の電気化学性能評価

2.2.1 DC 抵抗測定

周囲温度 25 °C にて、完全放電状態から 0.5 CA の電流で 50% SOC (State of Charge) まで充電したのち、その SOC 時の電圧で合計 1.5 時間の定電圧充電をおこなった。また、DC 抵抗は、各電流値で 10 秒間通電したときの電圧 (V) 降下とそのときの電流密度 (I) との関係で示される傾きより算出した ($V-I$ 法)。このとき、通電後はその通電に費やした電気量を補う通電 (放電後は補充電、充電後は補放電) を実施して、そのつど 50% SOC に制御した。

2.2.2 カレンダー寿命試験

完全放電状態の電池を定電流定電圧充電により所定の SOC に制御したのち、高温雰囲気下で所定の期間

放置してカレンダー寿命試験を実施した。

2.3 正極・負極の SOC-OCP 特性の評価

初期容量確認試験のみの電池 (以後、初期品と記す) と異なる三つの所定期間のカレンダー寿命試験に供試した電池 (最長期間の試験に供試した電池を試験品と記す) を完全放電させたのち、それらをアルゴン雰囲気グローブボックス内で解体した。このとき、電解液が保持された正極・負極・セパレーターを含む蓄電要素と集電端子とが溶接されたままの状態、正極・負極の SOC-OCP (Open circuit potential) 特性 (電池 SOC とそのときの正極・負極電位との関係を示すもの) を取得した。

評価条件は、完全放電状態から 0.5 CA で 12 分間充電した後に 1 時間の休止を設けて、Li 金属参照極を蓄電要素の中心部に挿入して正極・負極電位を測定する作業を 10 回繰り返した。

2.4 抵抗分離

2.4.1 各種モデルセルの作製

2.3 節に記載の評価を実施したのち、アルゴン雰囲気グローブボックス内で蓄電要素を 0.5 CA で完全放電状態まで通電した。そして、0.5 CA の電流で 50% SOC まで充電したのち、その SOC 時の電圧で合計 1.5 時間充電した。その後、正極・負極を取り出して、Fig. 1(a) ~ (c) に示すように正極/負極、正極/正極、負極/負極を新品のセパレーターを介在させて対向させたのち、電池に使用した有機電解液を注入して密封することにより小形の各種モデルセルを作製した。

2.4.2 各種モデルセルの DC 抵抗測定

2.4.1 項で作製した直後の正極/負極モデルセルの SOC が 50%、正極/正極および負極/負極対称モデル

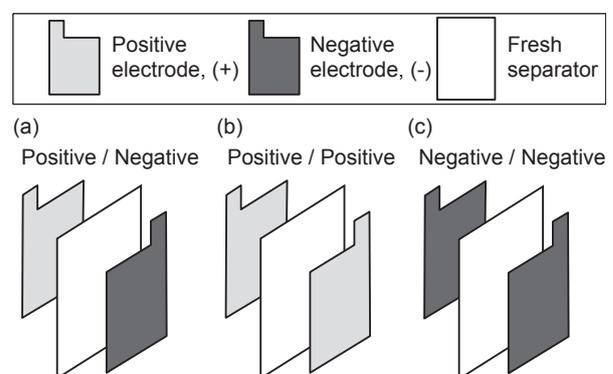


Fig. 1 Schematic representation of (a) [(+)/(-)] model cell (MC), (b) [(+)/(+)] symmetric model cells (SMC), and (c) [(-)/(-)] SMC.

セルが0 Vであること（それぞれ、等価の電位であることを確認したのち、各種モデルセルのDC抵抗を周囲温度25℃にてV-I法により算出した。

2.4.3 正極/正極対称モデルセルのEIS測定

周波数特性分析器 (Solartron 1250) を備えた交流インピーダンス装置 (Solartron 1470E) を用いて正極/正極対称モデルセルのEISを測定した。周波数範囲は65 kHz ~ 10 mHz, 振幅電圧は±5 mV, 周辺温度は25℃とした。

3 結果と考察

3.1 正極・負極固有のDC抵抗の分離

電池と正極/負極モデルセルの放電時における各DC抵抗の結果をTable 1に示す。試験品の電池における1および10秒目のDC抵抗は、初期品のそれよりも約20%増加する。同様に、試験品の正極/負極モデルセルにおける1および10秒目のDC抵抗は、初期品のそれよりも14~15%増加し、試験品の電池の結果とおおむね一致する。このように試験後の電池のDC抵抗を正極/負極モデルセルにて再現できていることを確認したのち、正極・負極固有のDC抵抗を分離した。

正極/負極モデルセルにおける正極・負極固有のDC抵抗の分離方法をつぎに示す。

$$R_{\text{calc.}} = R_{(+)} + R_{(-)} + R_{\text{ele.}} \quad (1)$$

$$R_{(+)} = (R_{\text{pos.}} - R_{\text{ele.}}) / 2 \quad (2)$$

$$R_{(-)} = (R_{\text{neg.}} - R_{\text{ele.}}) / 2 \quad (3)$$

ここで、 $R_{\text{calc.}}$ は正極/負極モデルセルのDC抵抗の計算値、 $R_{(+)}$ および $R_{(-)}$ はそれぞれ正極および負極固有のDC抵抗、 $R_{\text{ele.}}$ は新品セパレーター内の電解液の抵抗、 $R_{\text{pos.}}$ および $R_{\text{neg.}}$ はそれぞれ正極/正極および負極/負極対称モデルセルのDC抵抗である。(2)式および

(3)式を用いて $R_{(+)}$ および $R_{(-)}$ をそれぞれ算出したのち、(1)式に示す $R_{\text{calc.}}$ を算出した。正極/負極モデルセルの各DC抵抗の計算値 ($R_{\text{calc.}}$) とその実測値 ($R_{\text{exp.}}$) の結果をTable 2に示す。試験後の1および10秒目における $R_{\text{calc.}}$ の増加率は、同条件での $R_{\text{exp.}}$ のそれと良く一致する。このように、 $R_{\text{calc.}}$ と $R_{\text{exp.}}$ が良く一致することを確認することによって、本DC抵抗の分離精度を確認した。

初期品と試験品の正極・負極固有のDC抵抗分離結果をFig. 2に示す。ここで、Fig. 2(a) および (b) の縦軸は初期品の1および10秒目の $R_{\text{calc.}}$ を100%としたときの各種抵抗の内訳を示す。試験品において、1および10秒目の $R_{(+)}$ の増加率は $R_{(-)}$ のそれよりも高い。これは、電池のDC抵抗増加の主要因が正極固有のDC抵抗に起因することをあらわしている。この正極固有のDC抵抗が増加する要因を調査するために、 $R_{(+)}$ の抵抗成分をさらに分離した。

3.2 正極固有の抵抗成分分離

$R_{(+)}$ の抵抗成分の分離方法について説明する。正極/正極モデルセルを10秒間通電したときの電圧-時間プロファイルの概略図をFig. 3に示す。10秒間の通電により生じる正極の各分極因子はつぎの(4)式に示す4つの抵抗成分に分類される。

$$R_{(+)} = (\Delta \text{OCP}/I) + R_{\text{IR}(+)} + R_{\text{app_ct}(+)} + R_{\text{d}(+)} \quad (4)$$

ここで、 $(\Delta \text{OCP}/I)$ は OCP パラメータ、 $R_{\text{IR}(+)}$ はオーム抵抗、 $R_{\text{app_ct}(+)}$ は1秒目の応答時間を前提とするみかけの電荷移動抵抗、そして $R_{\text{d}(+)}$ は拡散抵抗である。それぞれの抵抗成分の算出方法は後述する。

$(\Delta \text{OCP}/I)$ は、Fig. 4に示すように、2.3節に記載した正極のSOC-OCP特性の横軸を単位面積あたりの電気量に変換し、一定の単位面積あたりの電気量ごとに変化する正極の電位勾配の傾きから算出した。この

Table 1 DC resistance values of the test cells and the (+)/(-) MCs discharged for 1 or 10 sec at 25℃ from 50% SOC. The cells subjected to a calendar life test were examined as well as the fresh cells.

	Applying current time / sec	Ratio of increment of DC resistance / %	
		Initial	After test
Test battery	1	100	120
	10	100	120
(+)/(-) MC	1	100	114
	10	100	115

Table 2 Calculation ($R_{\text{calc.}}$) and experimental ($R_{\text{exp.}}$) of DC resistance of the (+)/(-) MCs discharged for 1 or 10 sec at 25℃ from 50% SOC. The cells subjected to a calendar life test were examined as well as the fresh cells.

	Applying current time / sec	Ratio of increment of DC resistance / %	
		Initial	After test
$R_{\text{calc.}}$	1	100	114
	10	100	115
$R_{\text{exp.}}$	1	100	114
	10	100	115

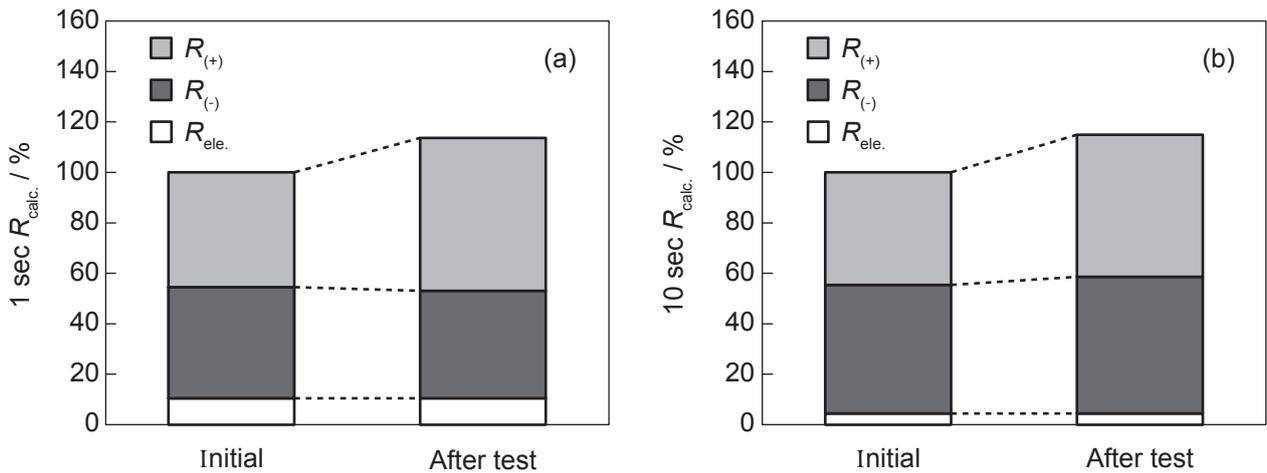


Fig. 2 Results of separating $R_{calc.}$ of (+)/(-) MCs into DC resistance attributed to positive electrode ($R_{(+)}$), negative electrode ($R_{(-)}$), and electrolyte held in separator ($R_{ele.}$) in the cells discharged for (a) 1 or (b) 10 sec at 25 °C from 50% SOC. The cells subjected to a calendar life test were examined as well as the fresh cells.

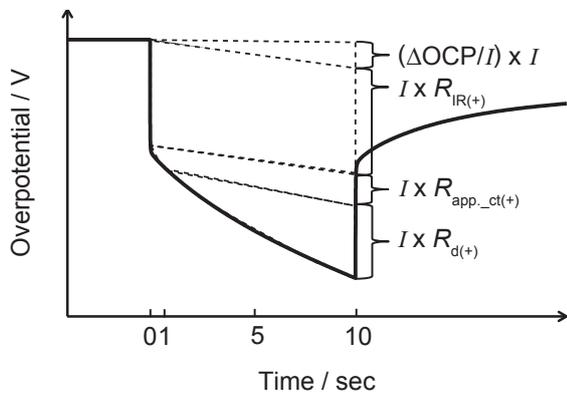


Fig. 3 Schematic voltage profile of (+)/(+) SMC under applying current. $(\Delta OCP/I)$, $R_{IR(+)}$, $R_{app_ct(+)}$, and $R_{d(+)}$ are OCP parameter, ohmic resistance, apparent charge transfer resistance, and diffusion resistance, respectively.

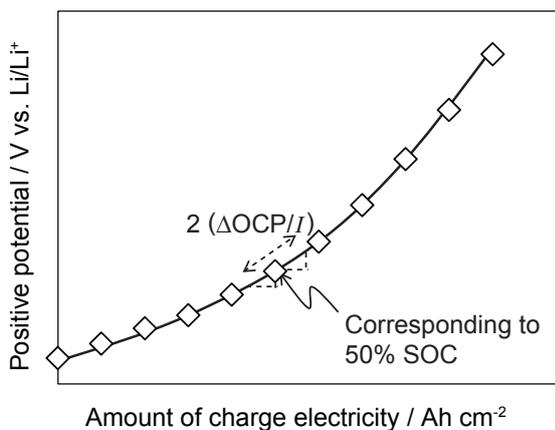


Fig. 4 Schematic SOC-OCP profile of the positive electrode of the test battery. Charge: At constant current of 0.5 CA to 100% SOC followed by retention at the constant voltage of 100% SOC, for 0.2 h over the entire period.

$(\Delta OCP/I)$ は、正極固有の電気化学ポテンシャルとそのときの可逆容量に依存する。

$R_{IR(+)}$ は、カレントインタラプター法により電流遮断時のIR損を見積もって取得することが望ましいが、装置設備の便宜上、2.4.3項に記載のEIS測定により算出した。正極/正極対称モデルセルの等価回路とそれを単純化したRandlesの等価回路をFig. 5に示す。また、そのRandlesの等価回路を正極/正極対称モデルセルのNyquistプロットとあわせてFig. 6に示す。正極/正極対称モデルセルのNyquistプロットにおいて、高周波数の $Re(Z)$ の切片から $R_{IR(+)}$ を見積もった。

$R_{app_ct(+)}$ の算出方法に関して、まず、Fig. 7に示すように各電流値で1秒間通電したときの正極/正極対称モデルセルの過電圧(η)とそのときの電流密度(I)との関係図を作成した。このとき、厳密な $R_{app_ct(+)}$ を算出するために、 η は前述で算出した $(\Delta OCP/I)$ および $R_{IR(+)}$ の影響を排除して $[\Delta OCP + IR_{IR(+)}]$ free η を算出した。そして $[\Delta OCP + IR_{IR(+)}]$ freeの η が十分に小さい領域の直線の傾きより $R_{app_ct(+)}$ を算出した。

$$R_{app_ct(+)} = (\eta - |\Delta OCP| - |IR_{IR(+)}|) / I = (RT) / (nFI_0) \tag{5}$$

ここで、(5)式の R は気体定数、 T は温度、 n は反応電子数、 F はファラデー定数、 I_0 は交換電流密度である。なお、本検討では、実使用条件下のDC抵抗を厳密に評価するために、(5)式に示すような $R_{app_ct(+)}$ を算出したが、Fig. 6に示すようなNyquistプロットにおいて、電気二重層容量およびWarburgインピーダンス

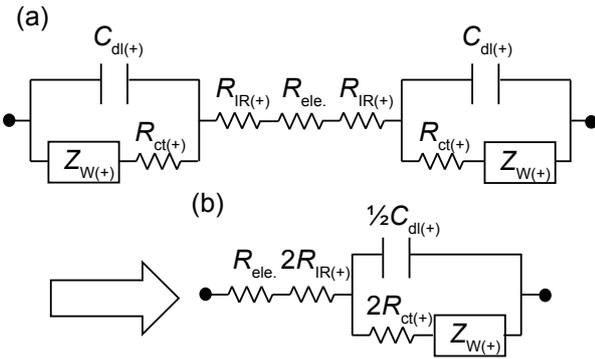


Fig. 5 Schematic (a) equivalent circuit and (b) Randles-type equivalent circuit of the (+)/(+) SMC. $C_{dl(+)}$ and $Z_{W(+)}$ are electrical double-layer capacitance and Warburg impedance, respectively.

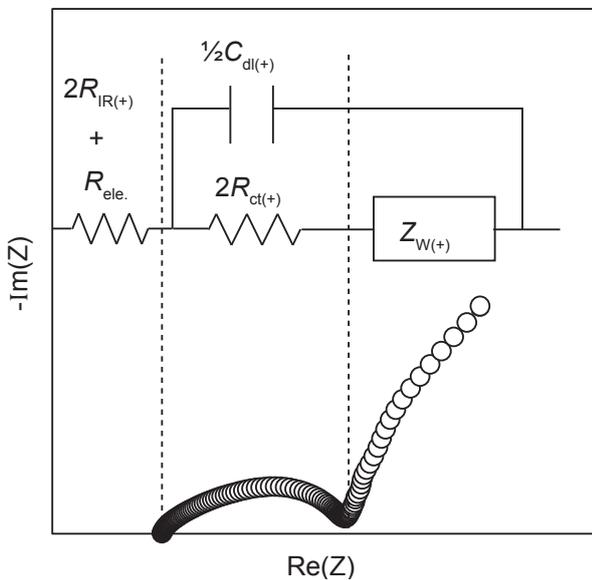


Fig. 6 Schematic Nyquist plots with the Randles-type equivalent circuit of the (+)/(+) SMC.

ス成分を含む本等価回路にもとづく Nyquist プロットのフィッティングによって、その円弧の差分である電荷移動抵抗 $R_{ct(+)}$ を算出してよい。

$R_{d(+)}$ は、(4) 式より $R_{(+)}$ から $(\Delta OCP/I)$, $R_{IR(+)}$, および $R_{app_ct(+)}$ を差し引くことにより算出した。

これらの手法を通じて初期品と試験品における 10 秒目の $R_{(+)}$ の抵抗成分を分離した結果を Fig. 8 に示す。各種抵抗成分において、試験品から初期品を差し引いた増加値の順列は、 $R_{app_ct(+)} > (\Delta OCP/I) \approx R_{d(+)} \approx R_{IR(+)}$ である。このことから、 $R_{(+)}$ の増加の主要因は $R_{app_ct(+)}$ であり、活物質/電解液界面での Li^+ 脱挿入にともなう反応抵抗の増加に起因することを示す。この

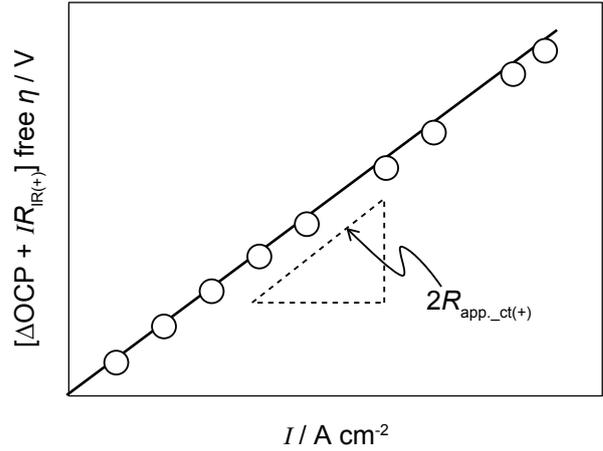


Fig. 7 Schematic polarization curves obtained by 1 sec applying current at various current densities of the (+)/(+) SMC.

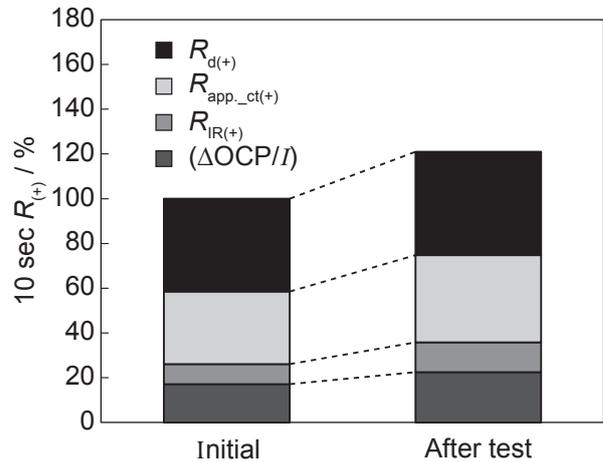


Fig. 8 Results of separating $R_{(+)}$ into DC resistance attributed to $R_{d(+)}$, $R_{app_ct(+)}$, $R_{IR(+)}$, and $(\Delta OCP/I)$ by 10 sec applying current at 25 °C from 50% SOC. The cells subjected to a calendar life test were examined as well as the fresh cells.

$R_{app_ct(+)}$ の増加を引き起こす劣化現象は、活物質表面での Li 欠損や酸素脱離にともなう立方晶⁴⁻⁷ や SEI (Solid Electrolyte Interface) の形成⁶⁻⁹、活物質内部のクラッキング¹⁰、活物質の孤立化¹¹などが考えられる。さらに注目すべきなのは、比較的大電流で通電したときの $(\Delta OCP/I)$ も無視できないほど増加することである。これは、正極の可逆容量の低下により引き起こされる。具体的に、正極の可逆容量の低下により、電気量ごとに変化する正極の電位勾配が初期よりも大きくなるため、勾配の傾きから算出される $(\Delta OCP/I)$ が増加する。この $(\Delta OCP/I)$ の増加を引き起こす要因は、

$R_{app_ct(+)}$ の増加を引き起こす劣化反応と同様であると推察される。加えて、 $R_{R(+)}$ や $R_{d(+)}$ の増加も $R_{(+)}$ の増加に影響をおよぼす。前者は、導電剤や結着剤の劣化による電子およびイオン抵抗の増加、後者は多孔体電極およびセパレーター内の電解液中の Li^+ と活物質の固相内の Li^+ の拡散抵抗の増加などによるものであると考えられる。このように物質供給が律速するような実使用条件下において、 $R_{(+)}$ が増加する要因は、 $R_{app_ct(+)}$ 、 $R_{R(+)}$ 、そして $R_{d(+)}$ だけでなく $(\Delta OCP/I)$ の増加も無視できないことがわかった。

3.3 各種 DC 抵抗の増加速度

本節では、各種 DC 抵抗の増加速度を調査し、電池の DC 抵抗の増加速度を律速する劣化反応モデルについて考察する。正極/負極モデルセルの 1 および 10 秒目の R_{exp} 、 $R_{(+)}$ および $R_{(-)}$ に対する試験時間の 1/2 乗との関係をそれぞれ Fig. 9(a), (b), および (c) に示す。電

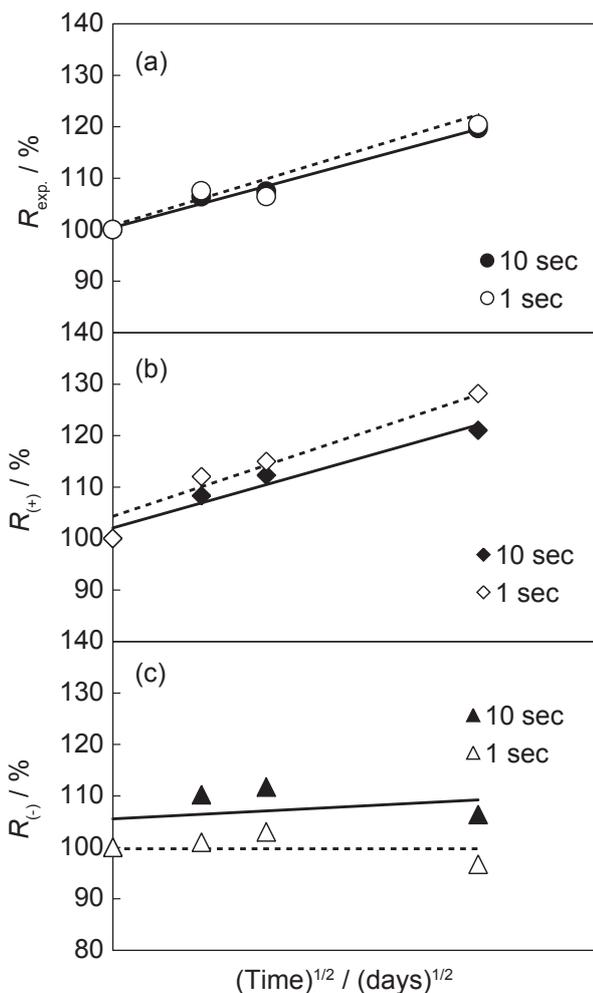


Fig. 9 Changes in (a) R_{exp} , (b) $R_{(+)}$, and (c) $R_{(-)}$ of (+)/(-) MCs with 50% SOC at 25 °C on square root of time throughout the calendar life test.

池の DC 抵抗は、試験時間の 1/2 乗に比例して増加する。このとき、電池の DC 抵抗増加の主要因である $R_{(+)}$ もまた試験時間の 1/2 乗に比例して増加する一方、 $R_{(-)}$ は試験時間に応じてほぼ変化しない。つぎに、 $R_{(+)}$ の各種抵抗成分に対する試験時間の 1/2 乗との関係を Fig. 10 に示す。このとき、 $(\Delta OCP/I)$ は試験時間の 1/2 乗に比例して増加する。この $(\Delta OCP/I)$ は $R_{(+)}$ の増加の主要因である $R_{app_ct(+)}$ と同様の劣化により引き起こされるものと推察される。これらの劣化現象が粒子表面での立方晶のような生成物に起因するものであると仮定した場合、それらの厚さが試験時間の 1/2 乗に比例して成長し、その素過程が電池の DC 抵抗の増加速度を律速するものと推察される。その素過程となる劣化現象を究明することが今後の課題である。今後、正極固有の DC 抵抗増加を引き起こす劣化現象の解明とその理論モデルの原理証明を通じて、DC 抵抗の増加メカニズムを解明していきたい。

4 おわりに

高温カレンダー寿命試験に供試した電池の DC 抵抗が増加する要因を調査するために、対称モデルセルを使用した DC 抵抗の分離解析を実施した。その結果、電池の DC 抵抗増加の主要因は $R_{(+)}$ であること、そして

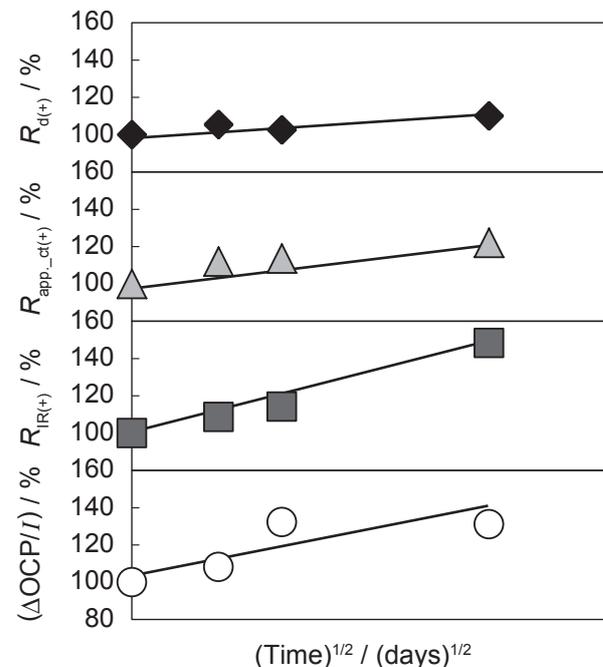


Fig. 10 Changes in $R_{d(+)}$, $R_{app_ct(+)}$, $R_{R(+)}$, and $(\Delta OCP/I)$ for 10 sec $R_{(+)}$ with 50% SOC at 25 °C on square root of the time throughout the calendar life test.

その $R_{(+)}$ の増加の主要因は $R_{app_ct(+)}$ であり、同様の劣化現象により引き起こされる ($\Delta OCP/I$) の影響も無視できないことを明らかにした。この $R_{app_ct(+)}$ や ($\Delta OCP/I$) の増加に起因する劣化反応が、電池の DC 抵抗の増加速度を律速するものと推察される。

文 献

1. C. H. Chen, J. Liu, and K. Amine, *J. Power Sources*, **96**, 321 (2001).
2. N. Ogihara, S. Kawauchi, C. Okuda, Y. Itou, Y. Takeuchi, and Y. Ukyo, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A1034 (2012).
3. R. Petibon, N. N. Sinha, J. C. Burns, C. P. Aiken, H. Ye, C. M. VanElzen, G. Jain, S. Trussler, and J.R. Dahn, *J. Power Sources*, **251**, 187 (2014).
4. S. Zheng, R. Huang, Y. Makimura, Y. Ukyo, C. A. J. Fisher, T. Hirayama, and Y. Ikuhara, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A357 (2011).
5. M. Shikano, H. Kobayashi, S. Koike, H. Sakaebe, Y. Saito, H. Hori, H. Kageyama, and K. Tatsumi, *J. Power Sources*, **196**, 6881 (2011).
6. D. P. Abraham, R. D. Twisten, M. Balasubramanian, I. Petrov, J. McBreen, and K. Amine, *Electrochem. Commun.*, **4**, 620 (2002).
7. D. P. Abraham, R. D. Twisten, M. Balasubramanian, J. Kropf, D. Fischer, J. McBreen, I. Petrov, and K. Amine, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A1450 (2003).
8. L. Bodenes, R. Dedryvère, H. Martinez, F. Fischer, C. Tessier, and J.-P. Pérès, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A1739 (2012).
9. L. Bodenes, R. Naturel, H. Martinez, R. Dedryvère, M. Menetrier, L. Croguennec, J.-P. Pérès, C. Tessier, and F. Fischer, *J. Power Sources*, **236**, 265 (2013).
10. S. Watanabe, M. Kinoshita, and K. Nakura, *J. Power Sources*, **196**, 6906 (2011).
11. H. Yoshida, N. Imamura, T. Inoue, and K. Komada, *Electrochemistry*, **71**, 1018 (2003).