

リチウムイオン電池の歪特性評価
Strain Evaluation of Lithium-Ion Cells

宇宙航空研究開発機構 総合技術研究本部 エレクトロニクス技術グループ

瀬上 剛、王 献明、山田 知佐、内藤 均、岐部 公一

Spacecraft Electrical Engineering Group, Institute of Space Technology and Aeronautics,
Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA)

Go Segami, Xianming Wang, Chisa Yamada, Hitoshi Naito, Koichi Kibe

Abstract

JAXA has examined the several kinds of properties of Lithium-ion cells such as lifetime, the electrical characteristic and so on since 1998. It is necessary to understand the strain change for examining the lifetime into details, because one of the factors which shortens the lifetime is the structural degradation. We have assessed the cycle life testing, which simulated the satellite, and found out that the strain change increased at the point of a structural phase transition. We suggest we should set the taper voltage for less than 4V, under which no large phase changes were occurred, for aiming at the longer lifetime as a result of this test.

1. はじめに

リチウムイオン電池は、他のアルカリ系電池に比べエネルギー密度が高いという特長がある。このことから、リチウムイオン電池を宇宙機へ搭載すると、電源系質量のさらなる削減が可能になる。今後宇宙用電源としてリチウムイオン電池の採用が増加していくと考えられている。

我々は、リチウムイオン電池の宇宙機搭載を目指し 1998 年度より宇宙用リチウムイオン電池の寿命評価試験を行ってきた。宇宙機に電池を適用する場合、電気特性、寿命特性、環境特性をはじめとした様々な特性を把握する必要がある。当グループでは、これらの特性把握を中心にリチウムイオン電池の開発を進めてきた。本発表では、このうち寿命特性に大きく影響を与える要因のひとつである充放電時の電極構造変化を、歪み測定を用いて解明し、その結果コバルト系リチウムイオン電池の長寿命化に貢献する最適な運用方法に関する知見を得たので報告する。

2. 研究の概要

リチウムイオン電池は、充放電時に正極、負極において電極自身が体積変化を起こすことが知られている。この体積変化は、電極を構成する材料の構造変化に起因するものであり、体積変化を調べることで電極構造を把握することができる。また、構造を把握することにより、電極構造の劣化に関する知見も得る事ができる。電極の構造劣化は、電池の寿命を決定する要因の一つであり、その原因を調べることで最適な電池の利用方法の知見を得る事ができる。

本研究では、50 Ah 級黒鉛/LiCoO₂系リチウムイオン電池のサイクル寿命試験によって取得した歪み測定データと、同種の電極を有するラミネート型リチウムイオン電池を使用し、ロードセ

ルを用いて in situ 観察により得られた歪み測定データから得られた結果をもとに考察し、充放電時の体積変化メカニズムを解明した。

3. 研究成果

50 Ah 級黒鉛/LiCoO₂ 系リチウムイオン電池を 5 個直列にスタックし、サイクル寿命試験を行った。充電は、定電流一定電圧充電 (CC/CV 充電) を 1 時間行い、充電レートを 0.5 C から 1.2 C の間で変化させるとともに、段階的に定電圧充電電圧を 3.95V から 4.1V の間で変化させた。放電は、0.8 C 定電流放電 30 分とした。セルの体積変化は、スタックに使用するタイロッドに取り付けた歪センサーの値をスタック圧変化として測定した。

Fig. 1 に一例として、電圧と歪みのトレンドを示す。結果は以下のようにまとめられる。

- (1) 充電レートとテーパー電圧が増大すると、充電末期の歪みが増大する。
- (2) テーパー電圧が 3.95 V から 0.1 V 上昇したものと 4.05 V から 0.05 V 上昇したものを比べると、スタック圧の差は 2 倍より大きくなる。(テーパー電圧値によりスタック圧の変化量が異なる。)
- (3) テーパー電圧 4.05V では、充電末期のスタック圧がサイクルと共に減少する。
- (4) テーパー電圧を 4.05 V から 3.95 V に変化させると、充電末期の歪みは、以前に行った 3.95V の同一充放電条件における歪値より小さくなる。

充放電中のセルの体積変化は電極でのリチウムイオンの挿入・脱離に起因する。上述の現象を詳しく解明するため、同種の電極を使用する 0.65 Ah 級リチウムイオンポリマー電池を用い、ロードセルによる in situ 観察を実施した。充電は、CC/CV 充電を、0.5 C、60 分行い、充電テーパー電圧は 50 mV の間隔で 3.9 V から 4.2 V の間で変化させた。放電は、0.8 C 定電流放電 30 分とした。体積変化はロードセルによって歪み変化として測定した。Fig. 2 に結果を示す。

Fig. 2 の歪みとテーパー電圧のグラフから、歪みが充電 (放電) に伴い上昇 (低下) することがわかる。充放電末期の歪値の差はセル体積変化の大きさを反映している。これを示すため、Fig. 2 を、同一テーパー電圧におけるサイクルと歪み変化のグラフに整理した図を Fig. 3 に示す。上述の

(2) に一致する結果が得られた事がわかる。これは、正極材の LiCoO₂ が、4.0 V 付近に格子定数の異なる二つの菱面体晶間の転移^[1]を起こすためである。テーパー電圧が 4.05 V に達すると、LiCoO₂ は c 軸定数の大きい菱面体晶構造を持ち、セルの体積も顕著に増大するものと考えられる。

(3) については、3.95 V のテーパー電圧下での充電末期歪値増大が電極活物質中でのリチウムイオンの拡散遅延に起因することは既に報告している^[2]。4.05 V のテーパー電圧下で、LiCoO₂ 構造はサイクル初期に c 軸定数の大きい菱面体晶に転移するが、サイクルの進行と共に LiCoO₂ 粒子中のリチウムイオンの拡散係数は減少し、粒子奥のリチウムイオンが充電時に脱離できなくなる。その結果、該領域の LiCoO₂ は c 軸定数の小さい菱面体晶構造を保ち、セルとしての体積はサイクルの蓄積に伴って減少する。この現象を考えると、(1) についても説明できる。

(4) については、テーパー電圧 4.05 V においてサイクルがある程度進むと、電極表面と内部で LiCoO₂ の構造が異なる、いわゆる 2 層共存状態となっている。ここで、次のテーパー電圧 3.95 V 条件のサイクル試験を行う前にサイクル前充電のような低レート充電を行うと、一旦全てが c 軸

定数の小さい菱面体晶構造をとるため、テーパー電圧 4.05 V の前に行ったテーパー電圧 3.95 V の充電末期の歪値よりも、後に行ったテーパー電圧 3.95 V の充電末期の歪値が小さくなったと考えられる。

以上より、およそ 4V 付近において正極は相転移が起こっていることが歪測定からも明らかにされた。この結果は、4V 付近において相転移があるという多くの報告^[1]とも一致する。よって、テーパー電圧を 4V 以下で使用していく方が電極の構造劣化が比較的小さくなり、宇宙機のような長寿命の電池が必要とされる場合には、望ましい使用方法であると言える。

4. まとめ

JAXA では、リチウムイオン電池の宇宙機搭載へ向け、電池の特性把握、有効な利用方法の検討を寿命評価試験を中心とした各種試験により実施してきた。このうち、今回充放電中における電極構造変化の把握を歪測定により解明した。結果から、4V 付近において正極では、相転移が起こっている様子が観測された。これにより、宇宙機のような長寿命の電池が必要とされる場合は、テーパー電圧を 4V 以下にして使用するのが望ましいと考えられる。

5. 参考文献

- [1] 竹原善一郎 (監修)、高密度リチウム二次電池、(株) テクノシステム、1998
 [2] Xianming Wang, Yoshitsugu Sone, and Saburo Kuwajima, J. Electrochem. Soc., 151, A273 (2004).

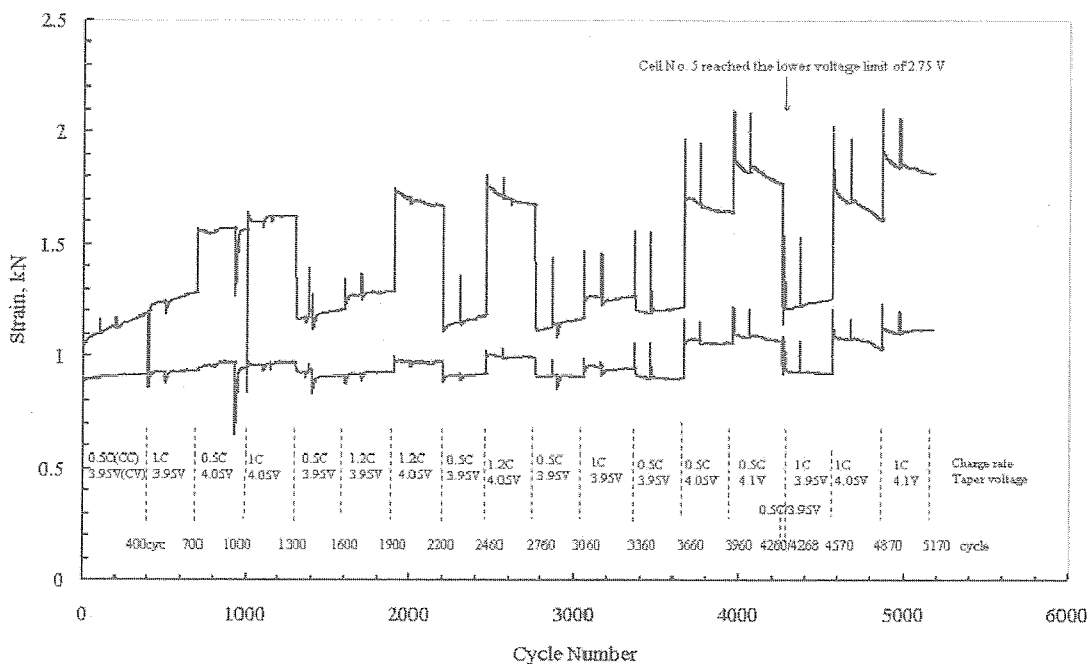


Fig. 1 Voltage and strain trend of a 50-Ah lithium-ion cell simulated a spacecraft operation (40% DOD) with different charge rates and taper voltage.

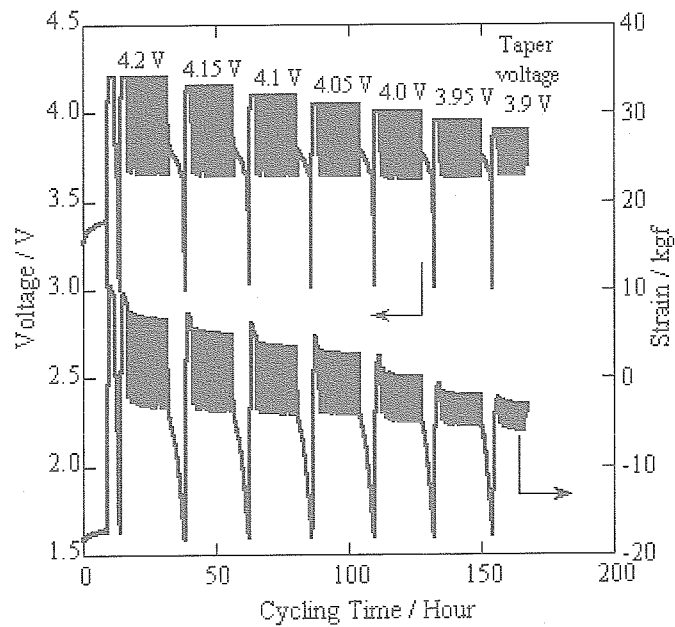


Fig. 2 Strain and Voltage at EOC and EOD of commercial lithium-ion polymer cells simulated a low-Earth-orbit operation (DOD: 40%)

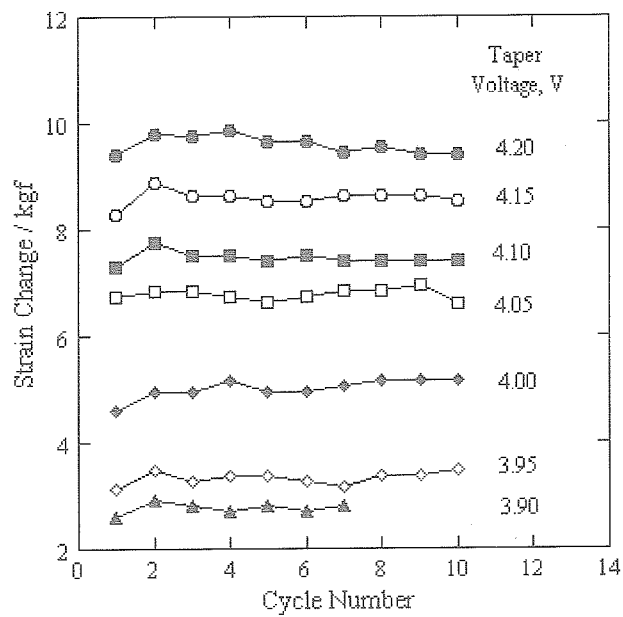


Fig. 3 Strain change of a commercial lithium-ion polymer cell simulated a low-Earth-orbit operation (DOD: 40%)