

化学的手法によるリチウムイオン電池の解体評価

1. 概要

リチウムイオン二次電池の長期信頼性を評価するには加速試験を行うことが有効です。当社では目的に応じた様々な信頼性試験の実施に加え、加速試験後の電池の中に残された情報を化学分析により数値化し、定量的に比較することが可能です。

2. 測定事例 【高温保存試験後の解体評価】

高温保存試験で異なる劣化状態が確認できた試作セルを解体し、劣化に伴い正極から溶け出した微量元素（活物質・集電箔起因）の濃度をICP-MSで部材別に測定しました。

表1 ラミネートセル情報

正極	活物質	LCO (LiCoO_2)
	バインダー	PVDF
	導電助剤	アセチレンブラック
	集電箔	アルミ箔
負極	活物質	球晶黒鉛
	バインダー	PVdF
	集電箔	銅箔
電解液		EC:EMC (1M LiPF_6)
形状		80×120mm

表2 セルの高温保存試験条件

保存温度	充電状態	保存期間
① 常温	SOC100%	2週間
② 60℃		
③ 80℃		

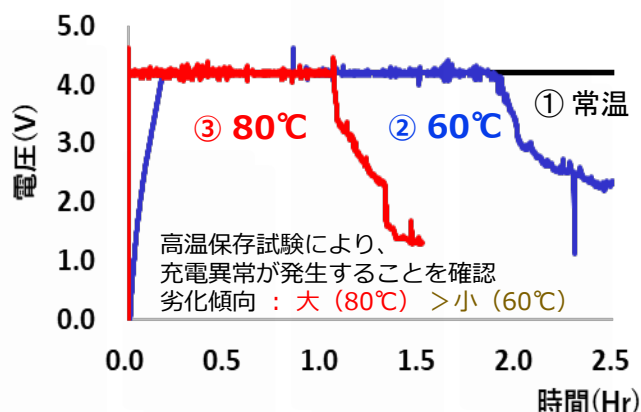


図1 高温保存試験後の各セルの充電曲線

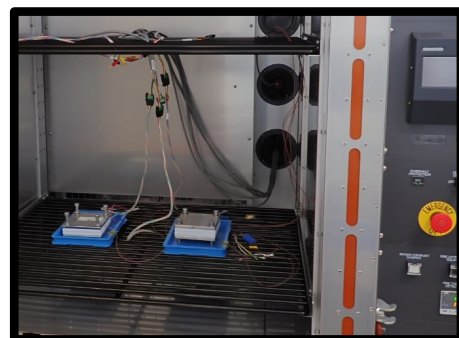
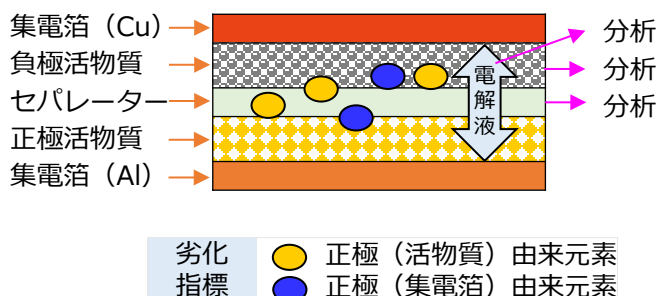
上段：試作したラミネートセル
下段：恒温槽での試験状態

図2 セルの構造と劣化指標

化学的手法によるリチウムイオン電池の解体評価

表3 高温保存試験後の部材別のCoの測定結果

試験条件 (2週間保持)	Co (μg) *正極活物質由来成分			
	電解液	負極	セパレーター	合計
①常温	1.26	48	36	85
②60℃	1.02	937	143	1081
③80℃	3.13	1219	392	1614

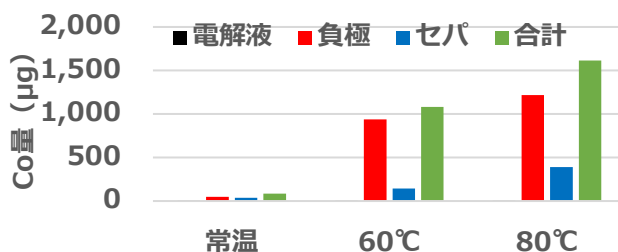


図3 高温保存試験後の部材別のCoの測定結果

表4 高温保存試験後の部材別のAlの測定結果

試験条件 (2週間保持)	Al (μg) *正極集電箔由来成分			
	電解液	負極	セパレーター	合計
①常温	0.13	1	2	3
②60℃	1.36	479	282	762
③80℃	1.58	483	295	779

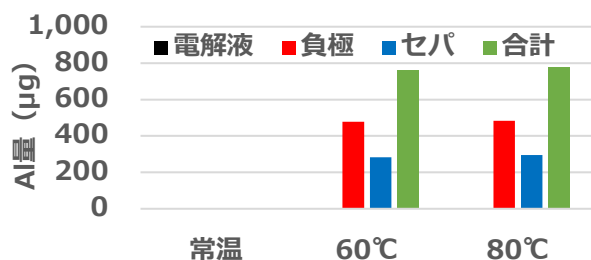


図4 高温保存試験後の部材別のAlの測定結果

ICP-MSで測定した結果、Coの検出量は保持温度が高いほど増加することや、正極箔由来のAlが検出されることも確認できました。また、検出箇所別では負極が最も多いことが判りました。

3. まとめ

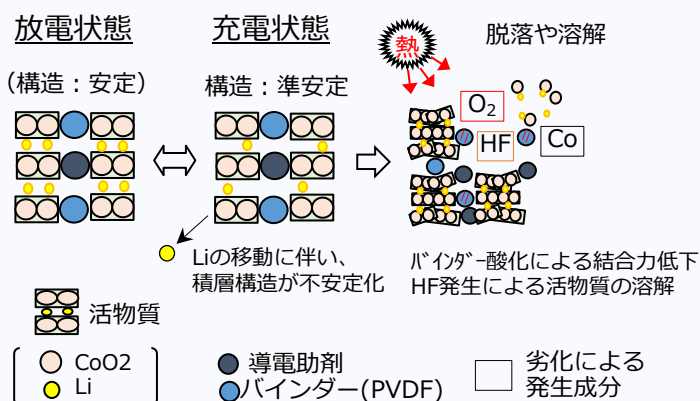
セル内での反応と試験後に確認可能な項目

セル内での反応（推察）

- ・LiCoO₂の構造変化（充電反応）
- ・熱ダメージによる正極からの酸素の発生
- ・LiPF₆やPVDFと混入水分に起因するHF発生
- ・金属イオンの溶出（正極及び集電箔）

高温保存試験後に確認可能な現象と測定事例

- ・充電容量及び安定性（図1）
- ・金属イオンの溶出量（図3、図4）
- ・水分量及びHF量（テクニカルレポート;STM-2303）など

正極活物質（LiCoO₂）の劣化イメージ

今回の試験では、試作セルを電池の動作環境としては高温である60℃と80℃に保持することにより、意図的にダメージを与えたセルを化学分析で評価しました。その結果、劣化指標の一つである正極活物質（本事例ではCo）の総溶出量は、保持温度が高いほど増加することが確認できました。

今回の事例では保持温度を変動要素として耐熱性を比較していますが、変動要素を変えることにより、異なる部材の良否などを定量的な指標で比較することが可能となります。