

リチウムイオン二次電池はニッケル水素電池などの従来の水系電池と比較して高エネルギー密度であり、スマートフォンなどのモバイル機器に加え、近年では車載用蓄電池、定置型蓄電池への適用が進められている。これらの高エネルギー密度の電池は、使用方法によっては安全性に懸念があり、適切な電圧範囲内で使用する必要がある。とくに上限電圧を超えて充電を行う過充電においては、発熱・破裂・発火が起こることがあり、とくに注意が必要である。電池の設計・開発の観点からは、過充電状態における発熱メカニズムを明らかにし、設計開発にフィードバックすることが重要である。当社は車載用電池で使用される材料系を中心に、発熱メカニズム解析を行ってきた*1)~*3)。

本稿では、リチウムイオン電池の過充電領域でのリアルタイム発熱計測・ガス分析、内部抵抗解析、結晶構造解析の複合解析による発熱メカニズム解析の事例を紹介する。



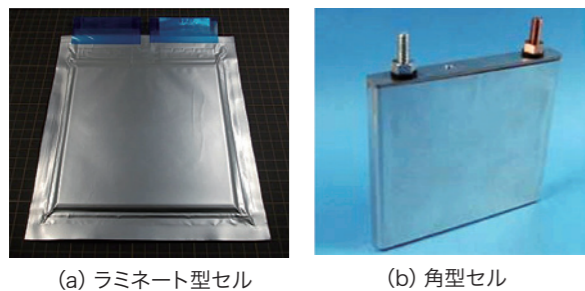
技術本部
材料ソリューション事業部
エレクトロニクス技術部
はやし よしき
林 良樹

C-1 テストセルを用いた過充電試験

1.1 解析用テストセルの製作

正極は、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) を活物質とし、導電助剤(アセチレンブラック)、結着剤(ポリフッ化ビニリデン)、溶剤(N-メチルピロリドン)を加えて薄膜旋回型高速ミキサーにて混練し、粘度を適切に調整した後、連続塗工機にて集電体Al箔に両面塗工した。乾燥後、ロールプレスにより密度調整を行った。負極はグラファイトを活物質とし、正極同様の工程にて作製し、集電体Cu箔に合材層を両面塗工した。露点 -70°C 以下に調整されたAr雰囲気下にて、作製した正極および負極を、セパレータ(ポリエチレン製樹脂フィルム)を挟んで対向させ、ラミネート外装材に格納し、電解液(1M LiPF_6 / EC:DEC=1:1vol.%)を加えて、設計容量5Ahの積層型ラミネートセル(第1図(a))とし、過充電試験でのリアルタイム発熱計測・ガス分析に供試した。また、電極巻回体をアルミ缶に格納した設計容量5Ahの角型セル(第1図(b))を作製し、リアルタイムガス分析に供試した。併せて解析用セルとして、単極対向のラミネート型セル(正極-負極、正極-Li、負極-Li)を作製し、充電時の結晶構造解析(in situ XRD)、抵抗測定(交流インピーダンス法)、熱分解反応解析に供試した。

第1図 テストセル(当社試作)



1.2 過充電試験/リアルタイム温度計測、ガス分析

過充電試験は、安全性試験センター銅製試験室(キュービックチャンバ)内にて、リアルタイムで発熱計測・ガス分析の同時測定が可能な専用容器内にセルを設置し、破裂・発火に至るまで、外部電源より5A(1C)の定電流充電を実施した。

1.3 過充電状態での発熱計測

過充電試験時の電圧、温度プロファイルを示す。横軸は上限電位まで充電した状態を100%、下限電位まで放電した状態を0%とした際の充電状態(SOC: State of Charge)で示している。プロファイルから図内の領域(a)、(b)、(c)にて発熱温度の傾きが変化しており、それぞれ異なる反応が起こっていることが示唆された。

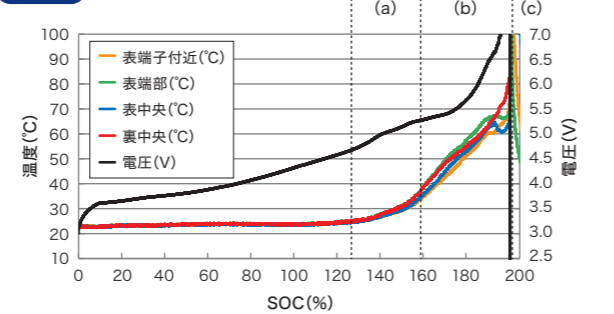
発熱要因としては以下の3点が考えられる。

<想定される発熱要因>

- ①内部抵抗増加によるジュール熱
- ②電解液の分解反応
- ③電極の熱分解反応

これらの発熱要因が、第2図の領域(a)、(b)、(c)のいずれの領域に対応するか、解析を実施した。

第2図 過充電試験結果



C-2 過充電状態における発熱メカニズム解析

2.1 発熱要因解析

1) 内部抵抗増加によるジュール熱

内部抵抗を評価するため、解析用ラミネート型セルにて、交流インピーダンス測定を実施した*4)~*6)。各SOCに調整した電池のナイキストプロットを第3図に示す。SOC100%、120%では $Z'=15\Omega$ 程度であるのに対し、SOC140%で $Z'=30\Omega$ 程度、SOC150%で $Z'=80\Omega$ 程度と充電が進行するに従い大きく内部抵抗が増加しており、ジュール熱の増加が示唆された。これは第2図の領域(a)に該当する。

2) 電解液の分解反応

電解液分解によるガス発生を調査するため、角型セルにガス採取用の配管を接続し、ガスクロマトグラフィ質量分析(GC-MS)装置と接続することで、発生ガスのリアルタイム分析を実施した。リアルタイムガス分析の結果を第4図に示す。SOC150%付近より電解液の分解生成物であるCOや CO_2 を主成分とするガスを検知しており、電解液の分解が開始していることが示唆された。これは、第2図においてSOC150%前後で、温度上昇が急激になっていることから、電解液の分解が対応していると考えられる。

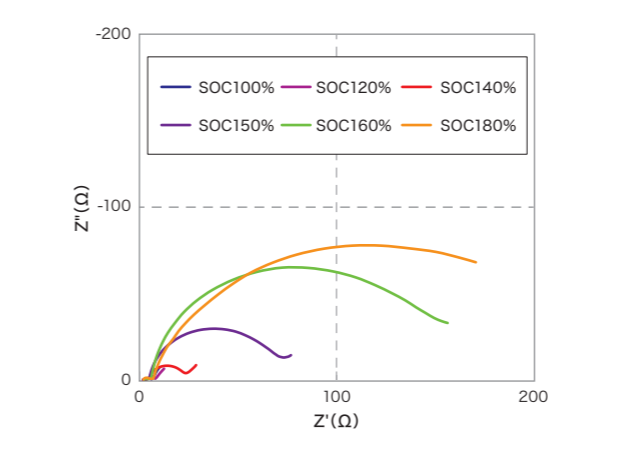
3) 電極の熱分解反応

電極の熱分解について、示差走査熱量測定(DSC)にて評価した*4)~*6)。解析用ラミネート型セルにて各SOCに調整し、解体サンプリングした正極+電解液、負極+電解液のDSC結果を第5図に示す。正極ではSOC100%までは 300°C 付近で熱分解が起こるのに対し、過充電状態になると 250°C 付近で熱分解が起こっており、熱安定性が低下していることがわかる。負極では過充電状態になっても熱安定性に大きな変化はなく、 130°C 付近で負極表面のSEI(Solid Electrolyte Interphase)、 300°C 付近からグラファイトの熱分解が起こる。これらより電極の熱分解は 250°C 以上で起こることを確認した。これは第2図の領域(c)に該当する。

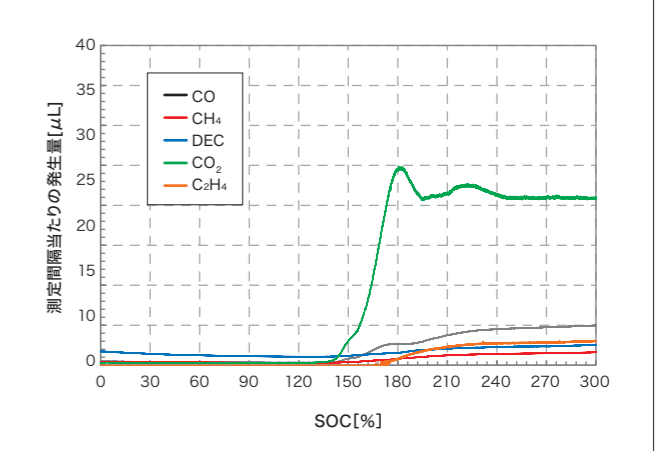
以上の結果から、過充電状態における発熱要因は、以下のとおりである。

- 領域(a)：内部抵抗増加に伴うジュール熱の増加
 領域(b)：電解液の分解発熱反応開始
 領域(c)：ジュール熱、電解液分解反応熱により電極が分解し、熱暴走・発火へつながる

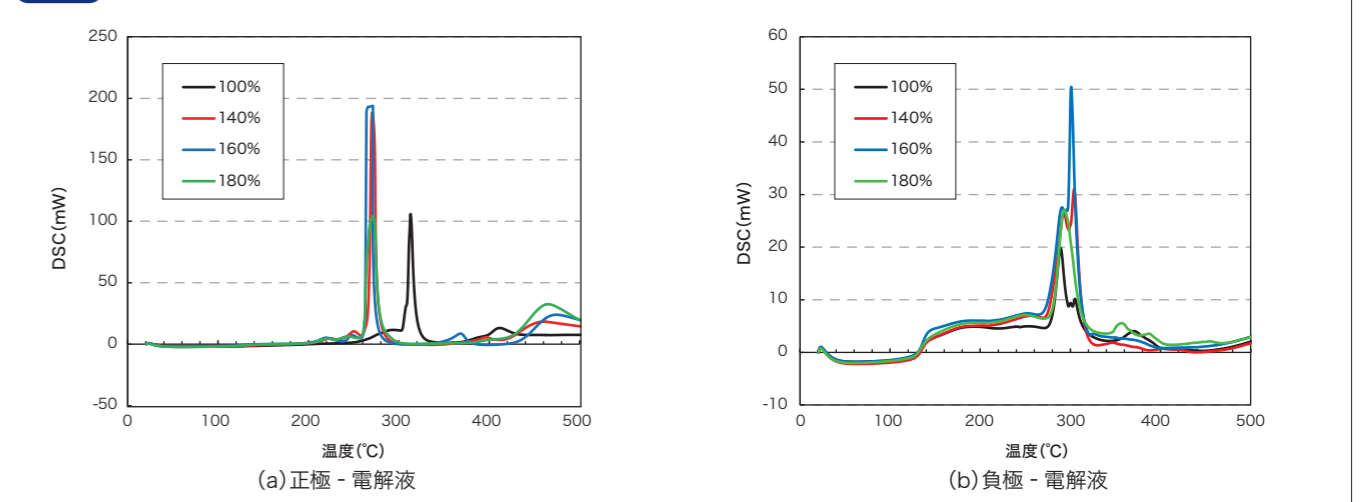
第3図 ナイキストプロット



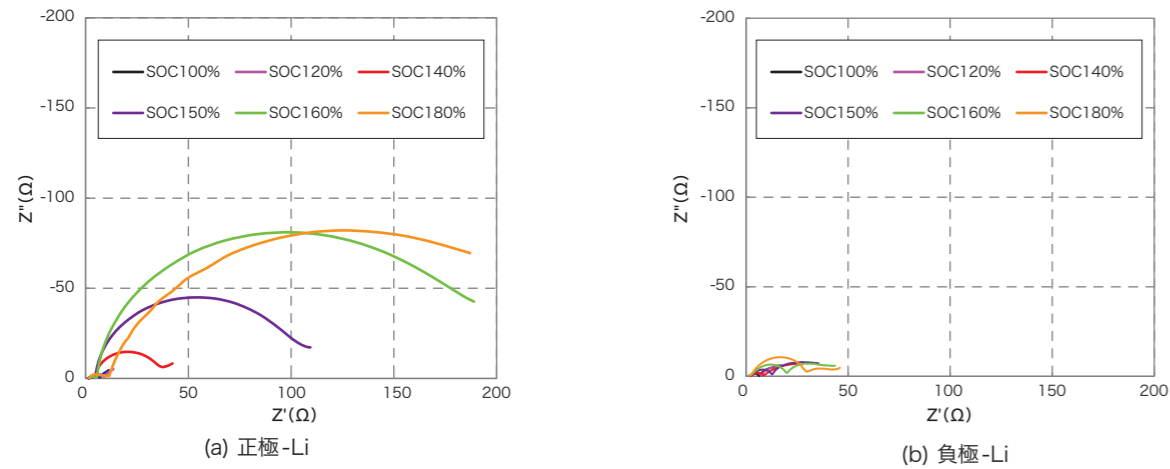
第4図 リアルタイムガス分析結果



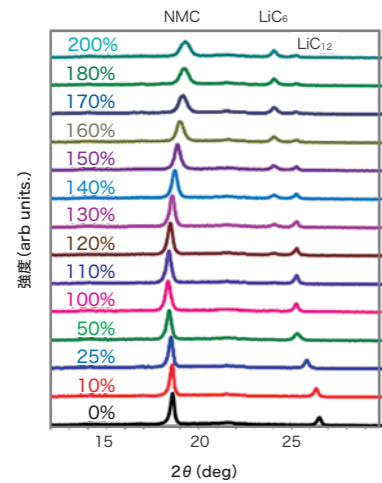
第5図 DSC測定結果



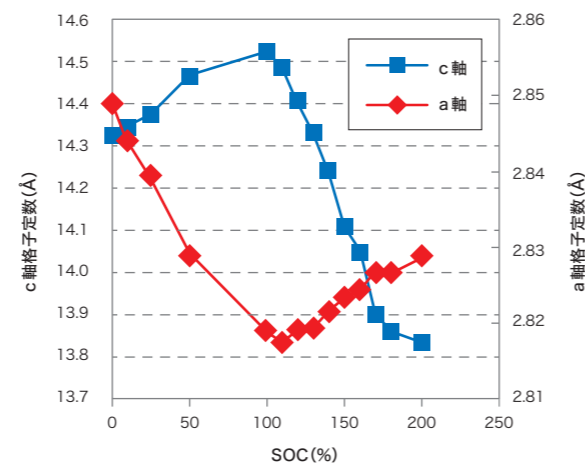
第6図 抵抗分離(ナイキストプロット)



第7図 充電in-situ XRDパターン



第8図 NMCの格子状数変化



2.2 内部抵抗増加メカニズム

第3図のように、過充電領域でセルの内部抵抗が増加しているが、正極、負極いずれの抵抗が増加しているかを明らかにするため、対極にLiを用いた正極-Li、負極-Liの解析用単層ラミネート型セルにて、各SOCにて交流インピーダンス法による測定を実施し、内部抵抗分離解析を行った^{*7)}。正極-Liおよび負極-Liセルのナイキストプロットを第6図に示す。過充電の進行にともない正極-Liセルの抵抗が顕著に大きくなっている。一方、負極-Liセルの抵抗には顕著な増加は見られなかった。よって、内部抵抗増加の主要因は正極であることが明らかとなった。

正極活物質の内部抵抗要因を明らかにするため、結晶構造の変化を充電in-situ XRD測定により調査した結果を第7図に示す。透過法により測定することで、正極活物質、負極活物質の構造変化を同時に捉えることができる。正極に着目すると、18~19°付近に現れるNMCの(003)ピークが、SOC0~100%までは充電が進むにつれ低角度にシフトし、SOC100%を超えると高角度側へシフトし始めている。ピーク解析により求めたNMCのa軸およびc軸の格子状数の変化を第8図に示す。c軸はSOC100%までLi脱離に伴い格子間乗数が大きくなり、SOC100%を超えると格子状数が小さくなる。SOC130%を超えると急激に格子状数が小

さくなり、元の構造よりも格子状数が小さくなっている。以上より、正極の抵抗増加の主要因は、NMCからLiイオンが過剰に脱離することで、結晶構造が崩れるため、Liイオン反応サイトが低下(電荷移動抵抗の増加)、Liイオンの拡散経路が減少するためだと考えられる。

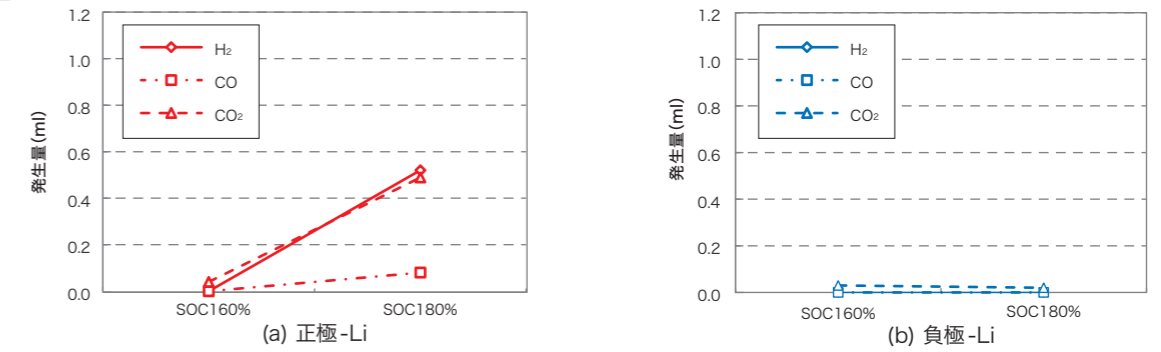
2.3 ガス発生メカニズム解析

正極、負極それぞれのガス発生挙動を明確化するため、それぞれの単層セルにてガス分析を実施した。電解液の分解が開始するSOC150%、その前後のSOC140%、SOC160%、SOC180%にて、発生ガスの分析をガスクロマトグラフィ(GC)にて実施した。

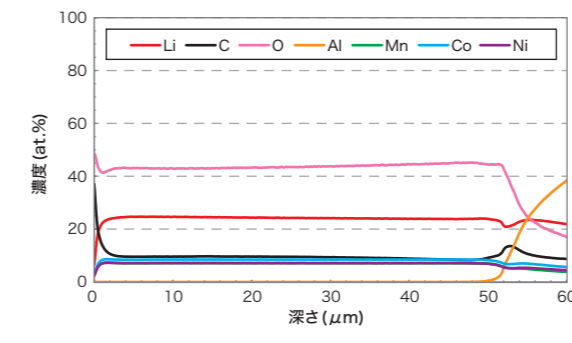
正極-Li、負極-Liセルの発生ガスの分析結果を第9図に示す。正極(酸化電位)側ではH₂やCO₂が主となるガスが発生しているのに対し、負極(還元電位)側ではガスの発生がほとんど見られていない。このことから、発生ガスは正極(酸化電位)側での反応により生じていることが明らかとなった。負極では還元分解した電解液は負極上で皮膜となっていると考えられる^{*8)}。

発生ガス中にCOやCO₂と酸素を含むガスが多く確認されることから、正極に含まれる酸素がガス発生に寄与していると考え、グロー放電発光分光分析装置(GD-OES)をもちいて、正極表面から集電箔までの合材層の酸素濃度を調査した。SOC0%に調整した

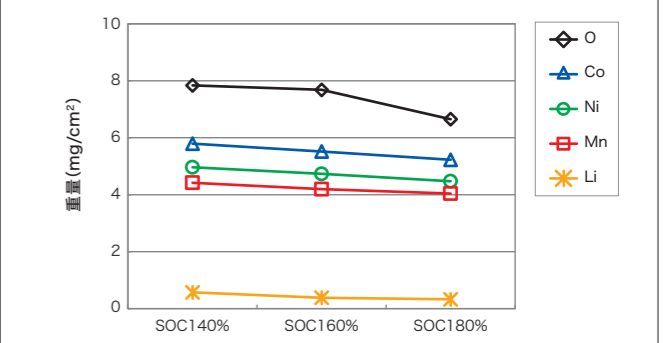
第9図 発生ガスのGC分析結果



第10図 SOC0%に調整した正極合材の元素プロファイル



第11図 各充電状態における元素の変化



正極の深さ方向元素分布を第10図に、各SOCでの元素の重量変化を第11図に示す。SOC140%から160%、180%と過充電が進むにつれ、Ni、Mn、Coの遷移金属が減少しており、Oは160%から180%にかけて大きく減少している。このことから、過充電が

進むとLiイオンの引き抜きだけでなく、遷移金属の溶出反応が増加し、不安定になった結晶格子よりOが脱離、脱離Oにより電解液溶媒が酸化分解されてCO、CO₂ガスを形成すると考えられる。

今回紹介した発熱メカニズムの解析結果を第1表にまとめる。リチウムイオン電池は高エネルギー化を目指し、日々新規材料の研究開発が行われているが、とくに材料設計での安全性向上が求められている。今回紹介した内容を例に安全性を考慮した材料設計を考えると、ジュール熱の観点では正極の構造変化を抑えることで、反応抵抗増加を抑制することが重要である。また反応熱の観点からは、正極での電解液の酸化分解において、大きな発熱が予測され、ガス発生による内圧上昇の危険も考えられる。そのため、正極活物質からの酸素脱離の抑制や電解液の酸化分解電圧の向上を検討することで、安全性の高い電池設計が実現できると考えられる。このように、危険要因を把握・特定し、原因について対策を講じることで、安全性の高い材料設計を行うことが可能となる。安全性の向上は、リチウムイオン電池を使いこなす上での重要な課題であり、当社の複合解析技術により、安全な部材設計、セル設計に貢献できれば幸いである。

第1表 発熱メカニズム解析についてのまとめ

※第2図の領域に相当する箇所

要因	主原因	原因詳細	影響箇所*	影響度	代表的な評価手法	
発熱	ジュール熱	内部抵抗	正極抵抗 負極抵抗 電解液抵抗	(a)	大	内部抵抗: インピーダンス測定(正極-負極、正極-Li、負極-Liセル) (正・負極)構造変化: in-situ XRD、TEM (正・負極)組成変化、SEI: XPS、TOF-SIMS (電解液)組成変化: LC-TOF/MS、GC-MS
		構造変化	反応サイト減少		小	
		還元分解による変性	正極の影響		微小	
反応熱	ガス発生	電解液分解	(b)	可能性大	正極組成分析: GD-OES、ICP、XPS 発生ガス分析: GC、GC-MS	
		酸化分解				
	熱分解	電極、電解液の分解	(c)	大	DSC	

参考文献 *1) 林良樹ほか:第55回電池討論会要旨集(2014), 3F19, p.491
*2) 林良樹ほか:第56回電池討論会要旨集(2015), 1M09, p.8
*3) 林良樹ほか:第57回電池討論会要旨集(2016), 1C24, p.175
*4) 山木準一:Netsu Sokutei, vol.30(2003), No.1, pp.3-8
*5) 斎藤喜康:Netsu Sokutei, vol.30(2003), No.1, pp.18-24
*6) 福田健一ほか:日本機械学会論文集B編, Vol.71(2005), No.709, pp.2367-2374
*7) 坪田隆之ほか:神戸製鋼技報, Vol.65(2015), No.2, pp.92-97
*8) 西内万聡ほか:第57回電池討論会要旨集(2016), 3C05, p.204