

ラミネート型リチウムイオン電池の熱暴走における
電極材料の結晶構造変化の実環境解析
**Crystal Structure Analysis of Electrode Materials of Laminate-type
Lithium-ion Batteries during Thermal Runaway**

齋藤 喜康^a, 大平 昭博^a, 近藤 悠史^b, 小金澤 智之^c
Yoshiyasu Saito^a, Akihiro Oohira^a, Yuji Kondo^b, Tomoyuki Koganezawa^c

^a(国研)産業技術総合研究所, ^b(株)豊田自動織機, ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aAIST, ^bToyota Industries Corporation, ^cJASRI

リチウムイオン電池が加熱により熱暴走に至る過程において電池内で生じる反応を解析することを目的に、ラミネート型リチウムイオン電池の試作し、ステンレス製耐圧密閉容器に封入して、ステップ昇温しながら非破壊で電極層の XRD 測定を行った。その結果、電極のみ、あるいは活物質のみを試料として評価されていた従来の報告と比べ、より低温域で正極活物質の熱分解が認められ、解体せずに電池の状態のまま内部の構成部材の変化を評価することの重要性が確認された。

キーワード： リチウムイオン電池、ラミネート型電池、電極活物質、熱分解、X線回折、昇温測定

背景と研究目的：

リチウムイオン電池 (LIB) はモバイル機器用として広く普及しており、電気自動車用の電源としても使用され始めている。しかし安全性に課題があり、発火等の事故 (熱暴走) の発生件数も年々増加している。LIB の熱暴走を防止するためには、過熱や過充電等の異常が発生した時に LIB の内部で生じる反応の明確に理解して対策を検討する必要がある。一般に LIB の熱暴走は正極活物質の熱分解が主因であると考えられているが[1]、その発生温度は共存する電解液の種類に大きく依存する。また負極に用いる材料によっても影響を受けることが示唆されている。そのため、熱暴走反応の正確な理解のためには、正極のみでの熱分解反応の評価では不十分であり、正極、負極、電解液が共存した状態で温度が上昇した時に起きる現象を把握することが求められる。そこで我々は、BL46XU の多軸 X 線装置で使用できる、円筒型 LIB の温度を室温から 250°C の範囲で制御することが可能な試料ホルダーを開発し、2019A 期に円筒型 LIB の温度を加熱制御しながら高エネルギーで透過性の高い X 線を照射し、非破壊で温度上昇に伴う LIB の内部の電極活物質の構造変化の解析を行った[2]。その結果、LIB の温度上昇に伴い、負極活物質の構造が変化していく様子が確認された。しかし、熱暴走が発生した時の影響を考慮し、制御温度は熱暴走が発生しない 140°C 以下に制限したため、熱暴走反応の解析には課題が残された。そこで本課題では、容量 30mAh 級の小型ラミネート型 LIB を試料とし、その電池が内部で熱暴走しても外部に影響を及ぼすことのない耐圧密器を試作して試料を密封し、円筒型 LIB 用の試料ホルダーに固定して、温度を段階的に昇温させながら試料電池の XRD 測定を行うことで、熱暴走に至る過程における正極および負極の活物質の結晶構造変化を調べることを目的とした。

実験：

5 × 7 cm 角のサイズで容量約 30 mAh のラミネート型 LIB を試作し、試料として用いた。正極活物質には Li(NiAlCo)O₂ (以下 NCA)、負極活物質には SiO と黒鉛の混合物を使用した。電解液は、炭酸エステル系の混合溶媒に LiPF₆ を溶解させたものを用いた。試料電池の充電状態 (SOC) は全て 100% (満充電した状態) に調整した。

装置は BL46XU の標準の多軸 X 線回折計 (Huber 社製) を用い、Si(111)液体窒素冷却型二結晶モノクロメータの三次光 (72 keV) を試料電池に照射し、回折光を 0 次元検出器 (LaBr₃ シンチレーションカウンター) で計測した。入射光のサイズはスリットを使用して高さ 0.03 mm、幅 0.5 mm とした。また、ダイレクトビームストップパを使用し、低角域のバックグラウンドの低減を図った。

試料電池は直径 18 mm、肉厚 0.5 mm のステンレス製耐圧容器内に密封した状態で測定に供した。圧力容器内はアルゴンガス雰囲気とした。この耐圧容器の温度制御には、2019A1814 で用いた円筒電池用ホルダーを用いた[2]。温度は 50°C から 20°C 間隔で 210°C まで段階的に昇温した。各温度では約 3 時間 20 分の等温保持を行い、その間に正極層および負極層のそれぞれの位置に焦点を当てて XRD 測定を行った。

結果および考察：

昇温測定に先立ち、室温において、正極および負極の活物質の代表的な回折線に検出角を固定し、試料を固定しているステージを高さ (z_s 軸) 方向に走査しながら測定を行った。正極活物質の NCA は R-3m の六方晶構造であり、(0 0 3)回折線に該当する $2\theta = 2.137^\circ$ を選択した。一方、負極活物質には SiO と黒鉛の混合物を使用しているが、SiO 成分はアモルファス構造をとるため XRD では評価が困難であることから、黒鉛成分のみについて注目して評価を行った。なお、黒鉛負極は充電によりリチウムを吸蔵するとステージ構造をとり、吸蔵量に応じてステージが変化することが知られている[3]。SOC 100%に調整した試料電池においては、室温での XRD 測定の結果から stage-1 と stage-2 が共存していることが確認された。回折強度は stage-1 に相当するピークの方が強いいため、stage-1 のメインピークが見られる回折角 ($2\theta = 2.690^\circ$) を選択して負極の評価を行った。正極および負極のそれぞれの回折線の高さ方向プロファイルを図 1 に示す。両者のピークが見られる位置から、正極層が 3.60 mm、負極層が 3.72 mm 付近の高さに存在することが確認された。次に、正極層、負極層それぞれの位置に z_s 軸を調整し、 2θ 走査を行って、各層の XRD パターンを取得した。

昇温測定においても同様に、各温度において、始めに検出角を固定して z_s 走査を行い、正極層と負極層の位置を把握した後、それぞれの電極層に焦点を当てられる位置に z_s 軸を調整し、 2θ 走査を行った。なお、 z_s 走査において、検出角は温度上昇に伴う結晶構造変化を反映して選択した。

図 2 に負極のリチウム吸蔵黒鉛 (LIG) のメインピークが温度の上昇に伴って変化していく様子を示す。室温では stage-1 が主であるものの、相当する回折ピークの強度は温度上昇とともに減少し、110°C では消失した。それに対して stage-2 のピーク強度は 110°C で急増しており、この温度域で LIG から大量のリチウムの放出反応が進行することがわかった。更に温度を上げていくと、150°C から 210°C にかけてピークの高角シフトが認められ、引き続きリチウム放出が進行していき、最終的にはほぼ全てのリチウムが放出されて黒鉛に戻っていくことが示唆された。

正極層の XRD パターンの温度変化を

図 3 に示す。集電体の Al の回折ピークも認められているが、室温での測定結果において大半のピークは活物質の NCA に帰属された。また、130°C までは熱膨張に起因すると思われる単調な回折角の低角シフトが見られるのみであった。しかし 150°C では急激な膨張が生じ、170°C 以上で結晶構造の変

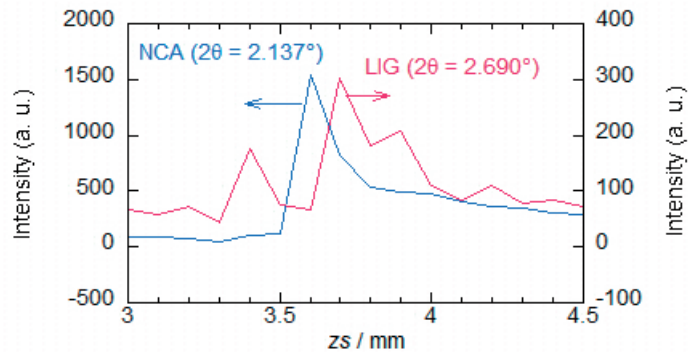


図 1 ラミネート型リチウムイオン電池の非破壊 XRD 測定における正極活物質 (NCA) と負極活物質の黒鉛成分 (LIG) のメインピークの高さ (z_s) 方向プロファイル

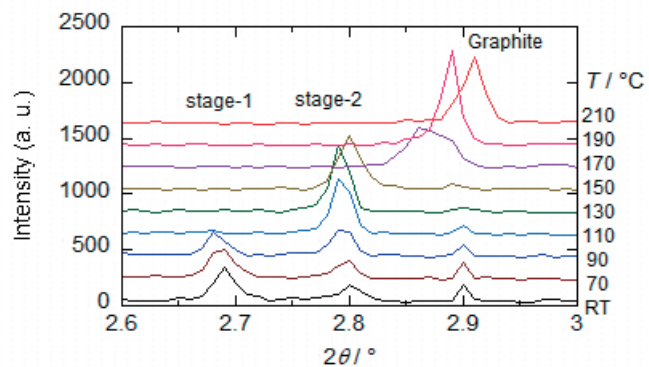


図 2 ラミネート型リチウムイオン電池の昇温 XRD 測定における負極活物質の黒鉛成分 (LIG) のメイン

化が起きることも確認された。充電状態での NCA の熱分解時の結晶構造変化については多くの報告があり、約 200°C で酸素を放出しながら立方晶 Fd3m 構造に変化し、更に Fm3m 構造に変化していくことが知られている[4-6]。今回の測定結果ではこれらの報告より低温の 170°C 付近から立方晶への変化が生じていた。また、従来の報告では 150°C 付近での構造変化は認められていなかった。これらの差は、電池の状態のまま測定したことで、正極の周囲に電解液等の他の電池構成部材が存在したことと関連していると考えられ、実用条件での LIB の熱暴走時の反応を正確に理解するためには電極単独ではなく電池の状態で活物質の変化を調べる必要があると結論づけられた。

図 4 は試料電池を 0.5°C min⁻¹ で昇温した時の発熱を双子型熱量計 (Setaram 製 C80-22) で測定した結果である。複数の吸発熱ピークが認められるが、145°C 付近のステップ状の変化はラミネート袋の開封に伴う擾乱であり、また 145°C 付近にはラミネート袋の成分であるポリプロピレンの融解による吸熱が微かに認められている。100°C 付近から確認される微弱な発熱は、図 2 の昇温 XRD 測定の結果から、負極の LIG における stage-1 から stage-2 への変化に関連した挙動と考えられる。ラミネート袋の開封後、発熱は 150°C 付近から増加し、175°C 付近にショルダーを示した後、185°C 付近に急峻なピークを示しているが、後者のピークについては NCA の熱分解 (立方晶への変化) と考えられる。一方、ショルダーについては図 2 (負極)、図 3 (正極) のどちらにおいても変化が認められる温度域であり、明確な反応の特定のためには温度ステップの間隔をより細かくするか、等温保持時間を長くする等の検討が必要である。

参考文献：

- [1] S. Zheng *et al.*, *J. Power Sources*, **378**, 527 (2018).
- [2] 齋藤喜康 他、平成 31 年度 SPring-8 放射光施設横断産業利用課題・一般課題 (産業分野) 実施報告書(2019A), 2019A1814.
- [3] J. R. Dahn, *Phys. Rev. B*, **44**, 9170 (1991).
- [4] M. Guilmard *et al.*, *Chem. Mater.*, **15**, 4476 (2003).
- [5] I. Belharouak *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A2030 (2006).
- [6] S.-M. Bak *et al.*, *Chem. Mater.*, **25**, 337 (2013).

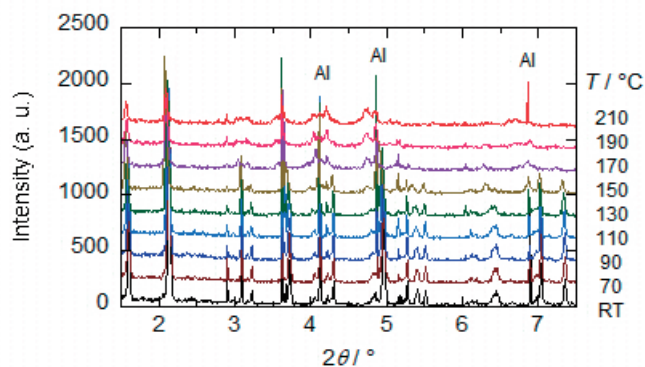


図 3 ラミネート型リチウムイオン電池の正極層の XRD パターンの温度変化

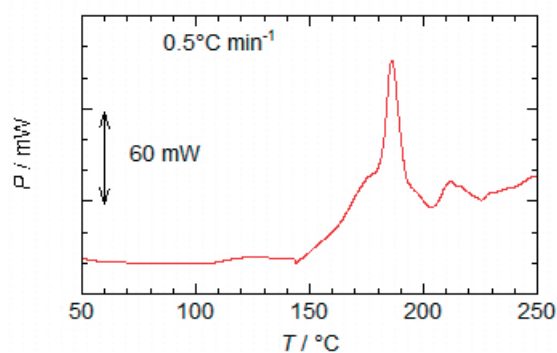


図 4 ラミネート型リチウムイオン電池を 0.5°C min⁻¹ で昇温した時の発熱変化