

## リチウムイオン電池の構成部材の結晶構造と電池内温度の 非破壊同時評価の検討

### Development of Simultaneous Characterization Method of Internal Temperature and Crystal Structure Change of Electrode Materials for Lithium-ion Batteries

齋藤 喜康<sup>a</sup>, 小林 弘典<sup>a</sup>, 鹿野 昌弘<sup>a</sup>, 倉谷 健太郎<sup>a</sup>, 宇根本 篤<sup>b</sup>, 廣岡 誠之<sup>b</sup>, 小金澤 智之<sup>c</sup>  
Yoshiyasu Saito<sup>a</sup>, Hironori Kobayashi<sup>a</sup>, Masahiro Shikano<sup>a</sup>, Kentaro Kuratani<sup>a</sup>, Atsushi Unemoto<sup>b</sup>,  
Motoyuki Hirooka<sup>b</sup>, Tomoyuki Koganezawa<sup>c</sup>

<sup>a</sup>(国研)産業技術総合研究所, <sup>b</sup>(株)日立製作所, <sup>c</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>AIST, <sup>b</sup>Hitachi, Ltd., <sup>c</sup>JASRI

円筒型のリチウムイオン電池の内部の構成部材の結晶構造を、電池を解体することなく解析することを目的に、透過能力の高い高エネルギーの X 線を利用した XRD 測定を実施した。その結果、電極活物質や集電体等の部材の結晶構造が非破壊で場所ごとに評価できることを確認した。更に、試料電池を昇温した時の構成部材の結晶構造変化を評価するために、温度制御が可能なホルダーを試作し、その機能を検証した。

**キーワード：** リチウムイオン電池、非破壊 XRD 測定、内部温度評価、昇温測定、自己発熱反応、熱暴走反応

#### 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。熱暴走を防止するためには、電池内の温度を安全な範囲内に制御することが不可欠であり、従来の LIB を用いた機器においても、個々の電池の電流や電圧、および表面温度を計測しながら電池が安全に使用できる条件から逸脱しないよう管理する制御回路を搭載しているものが多い。しかし LIB の熱シミュレーションでは充放電時に電池の内部の温度が表面よりも高くなる傾向にあることが示唆されており [1]、表面温度の計測に基づく管理には課題があると考えられ、電池内部の温度を評価する技術が要望されている。熱電対や光ファイバー温度計を電池内に挿入して内部の温度計測を試みた報告例はあるが [2, 3]、プローブを介した熱流出が発生するという課題がある。また特定箇所の温度計測に限定され、電池内部全体の温度分布は評価できない。そこで本課題では、SPring-8 の透過能力の高い高エネルギーの X 線に注目した。小型の電池であれば解体することなくそのままの状態を試料とし、共焦点 X 線回折測定によって、内部の特定の位置の構成部材の結晶構造が評価できるものと考えられる。部材に温度に依存して大きな体積変化を示す物質が使用されていれば、格子定数から温度を評価することができるものと期待される。今回は第一段階として、円筒型 LIB を試料として XRD 測定を実施して、内部の構成部材について特定の場所ごとに結晶構造解析が可能であることを確認するとともに、ヒーター加熱によって試料電池の温度を制御することのできるシステムを構築し、昇温しながら XRD 測定を行い、システムの機能を検証することを目的とした。

#### 実験：

直径 18 mm、長さ 65 mm の円筒型 LIB を試作し、試料として用いた。電解液には炭酸エステル系の混合溶媒に LiPF<sub>6</sub> を溶解させたものを用いた。正極活物質および負極活物質にはそれぞれ Li(NiMnCo)O<sub>2</sub> と黒鉛を使用した。活物質は導電剤のカーボン、および結着剤のポリビニリデンフルオライド (PVDF) と混練してペーストを調製し、正極についてはアルミ箔 (厚さ 15 μm)、負極については銅箔 (厚さ 10 μm) の両面に塗布して電極シートを形成した。電池の内部は正極シートと負極シートでセパレータ (厚さ 30 μm) を挟んだものを捲回した構造となっているが、中心付近

と外周付近はセパレータが余分に巻かれている。X線CTで内部構造を観察したところ、電池として機能する正・負極が対向している電極層の巻回数は15周であり、1周の厚さは約310 μmであることが確認された。

XRD測定はBL46XUの標準の多軸X線回折計（Huber社製）を用いて実施した。試料電池の外装缶は厚さ0.5 mmのステンレス製であり、この外装缶を透過する強度のX線の照射が必要のため、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）を利用した。ビームサイズは入射スリットにより0.5 mm（水平）×0.03 mm（鉛直）に制限した。検出器には0次元検出器（LaBr<sub>3</sub>シンチレーションカウンター）を使用した。試料の円筒電池は水平に寝かせた状態でホルダーに固定し、側面に垂直にビームが照射されるように配置した。また、ホルダーは鉛直軸（z<sub>s</sub>軸）方向に位置を操作することが可能であり、試料電池の外周から中心まで半径方向に測定位置を制御した。

昇温測定の際は、円筒電池専用の温調機能付きホルダーを試作して使い、30°Cから200°Cの範囲でステップ状に昇温走査を行った。なお、昇温XRD測定用には、過熱しても熱暴走することのないよう、電解液を注液していないダミー電池を試料に用いた。

### 結果および考察：

検出する回折角 $2\theta$ を $4.86^\circ$ （Alの(200)面）、および $5.46^\circ$ （Cuの(200)面）に固定し、入射スリットによりビームサイズの高さを0.03 mmに絞り、z<sub>s</sub>軸を操作しながらダミー電池の測定を行った結果を図1に示す。Alは正極の集電体、Cuは負極の集電体であり、回折強度が強い位置にこれらの集電体が分布していると考えられる。外装缶（SUS製）の回折ピークがほぼ同じ回折角に見られるため、図1における最も左側のピークは外装缶に帰属され、試料の最外周部（外装缶の表面）の位置がz<sub>s</sub> = 6 mmの付近であると判断される。外装缶を除くと、2つの回折角のピークはz<sub>s</sub> = 7 mm付近から13 mm付近にかけての領域（外周から1 ~ 7 mmの深さ位置）に交互に現れており、正極と負極が積層して巻回されている様子を反映している。Alのピークは15個であり、正極が15周巻かれていることを反映している。また、CuのピークはAlの内側にも外側にも認められ、負極が余分に巻かれていることに対応する。これらの結果はX線CTでの観察イメージと一致している。ダミー電池だけでなく実電池でも同様の結果が得られており、円筒電池の構成部材のXRD測定が、電池を解体することなく、内部の特定部位ごとに行うことが確認された。なお、Alの回折ピークの強度は中心に向かうに従い弱くなる傾向が見られるが、Cuのピーク強度には規則性は認められず、負極の集電体（銅箔）中には随所に粗大粒が分布していることが示唆される。

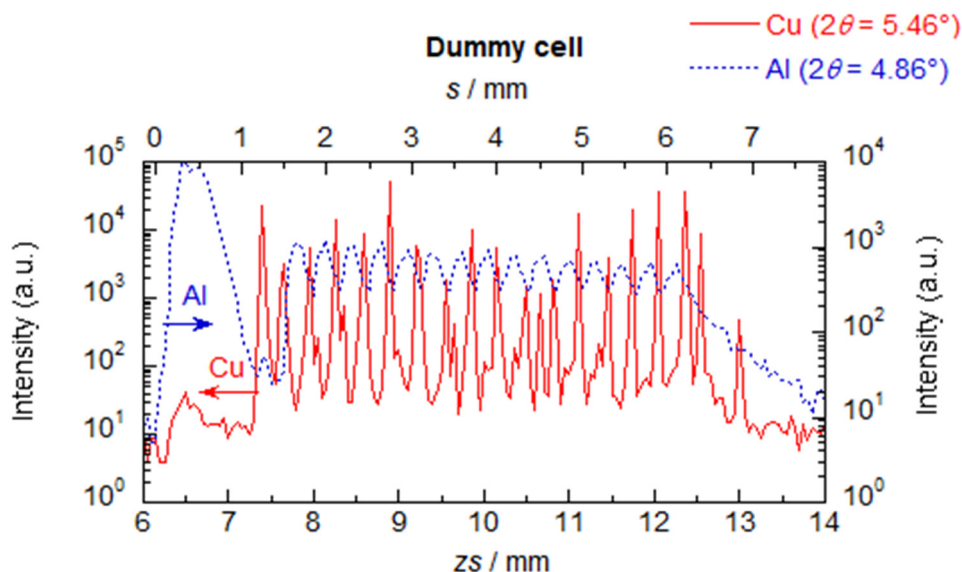


図1. ダミー電池における、AlおよびCuの(002)面の $2\theta$ 回折角ピーク強度のz<sub>s</sub>軸方向プロファイル（sは外周を起点にz<sub>s</sub>を補正した値）

ダミー電池、および充電状態（SOC）を0, 50, 100%に調整した4種類の試料電池を用意し、外

周から 2, 4, および 6 mm の深さの 3 つの位置（それぞれ外側から 2, 8, および 15 周めの電極層に対応）に順次焦点を合わせ、入射スリットを外して入射ビームの高さ方向の幅を 0.3 mm として 2° から 10° の範囲で  $2\theta$  走査を行ったところ、いずれの測定においても正極活物質、負極活物質、正極集電体 (Al)、および負極集電体 (Cu) に帰属される XRD パターンが確認された。活物質に帰属される回折ピークは SOC 依存性を示したが、深さ位置には依存せず均一な構造であった。正極活物質および負極活物質の回折ピークは大半が Al や Cu のピークと重なっていたが、正極については 7.3° 付近、負極については 2.6 ~ 3.0° 付近に単独でピークが確認され、これらの回折角がそれぞれの位置や結晶構造変化を解析する指標になると判断された。

試作した温度制御機能付きホルダーを用い、ダミー電池を試料としてステップ昇温走査をしながら、外側から 4 周めの電極層の Cu の (200) 面の回折角を継続的に測定したところ、回折角は昇温後しばらくは低角シフトしたが、温度が安定化するに伴いほぼ一定値に収束した。各温度における回折角の定常値から面間隔  $d$  を求め、温度に対してプロットしたところ、170°C 以下の温度域で図 2 のような直線関係が得られた。直線の勾配から負極の集電体の線膨張係数を推算したところ、 $16.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  と求められ、ほぼ文献値[4]と一致した値を得ることができた。この結果を利用すれば回折角から負極集電体の温度を推定することができるので、本測定法によって充放電中や異常発生時の電池内部の温度を非破壊で評価することも十分に可能と結論付けることができる。

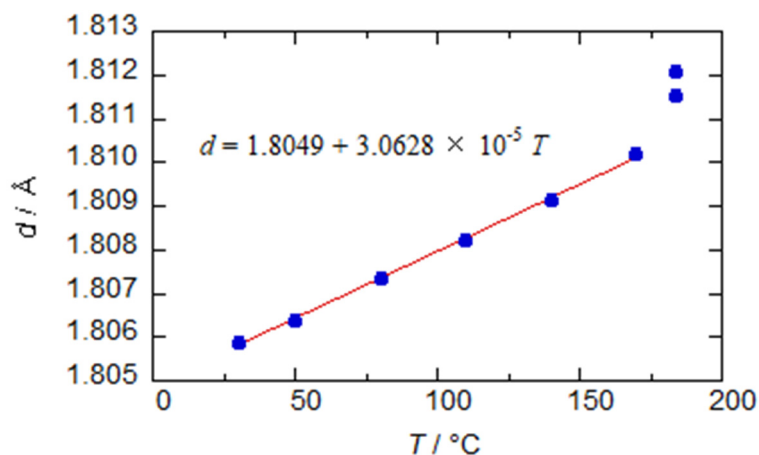


図 2. ダミーセルにおける負極集電体 (銅箔) の (002) 面の面間距離  $d$  の温度依存性

#### 今後の課題：

試作した温度制御システムでは 200°C までの昇温が限界であった。LIB の熱暴走反応の解析にはより高温域までの昇温が必要である。また試料の上側と下側で温度差が生じており、200°C 制御時はその差は約 7°C にまで広がっていた。図 2 では両者の平均値を用いたが、実際の計測部位の温度は異なっている可能性がある。これらの解決のため、今後は先ずホルダーの温度制御システムの改良を行う。更に、実際の LIB を試料として、充放電や昇温試験を実施した時の電極活物質の構造変化や電池内部の温度変化の解析を進めていく予定である。

#### 参考文献：

- [1] K. Kanari, et al., *Bull. Electrotechnical Laboratory* **60**, 825 (1996).
- [2] G. Yang, et al., *Measurement* **46**, 3166 (2013).
- [3] J. Fleming, et al., *HardwareX* **3**, 100 (2018).
- [4] 岡路正博 他、応用物理、**50**, 714 (1981).