

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

4. 等速昇温走査時の円筒電池内の反応分布評価

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

IV. Characterization of Reaction Distributions in Cylindrical Lithium-ion Batteries during Constant Rate Heating

齋藤 喜康^a, 岡田 賢^a, 柴田 強^a, 鹿野 昌弘^a, 倉谷 健太郎^a, 廣岡 誠之^b
Yoshiyasu Saito^a, Ken Okada^a, Tsuyoshi Shibata^a, Masahiro Shikano^a, Kentaro Kuratani^a,
Motoyuki Hirooka^b

^a (国研)産業技術総合研究所, ^b (株)日立製作所

^a AIST, ^b Hitachi, Ltd.

BL46XU を利用し、2019A1814 で完成させた円筒型リチウムイオン電池(LIB)用の非破壊昇温 X 線回折測定用試料電池ホルダーを用い、30°Cから 130°Cの温度範囲において、昇温速度 0.1°C min⁻¹ で加熱しながら、満充電状態の円筒型 LIB の内部 3 箇所における電極活物質および集電体の結晶構造の温度変化を評価した。その結果、2019B1897 で実施したステップ昇温測定での結果と同様、負極活物質において 90°C付近からステージ構造の変化が生じることが確認された。ただし、表面からの位置による反応の進行の度合いの差はステップ昇温の時ほど顕著には示されなかった。また、昇温速度 0.5°C min⁻¹ で測定した場合は、ステージ構造の変化は 130°Cに至るまでにはほとんど見られず、130°C保持中に数時間かけてゆっくり進行することがわかった。

キーワード： リチウムイオン電池、非破壊 XRD 測定、等速昇温測定、自己発熱反応

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。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電池内部で生じる反応を明確に理解して対策を検討する必要がある。我々はこれまで、有機電解液を用いた一般的な仕様の円筒型 LIB について、熱測定によって昇温した時の発熱挙動を評価してきた。また、これらの自己発熱の反応の帰属を行うために、所定の温度に加熱処理した LIB を解体し、回収した電極を試料として、粉末 X 線回折測定(XRD)や硬 X 線光電子分光分析(HX-PES)を実施し、温度上昇に伴う電極活物質の結晶構造変化や電極表面被膜の電子状態変化を調べてきた。しかし解体時に電極が変質してしまう可能性が危惧されており、非破壊で内部の活物質を評価する手法が求められていた。そこで前年度より、SPring-8 の透過能力の高い高エネルギーの X 線に注目し、BL46XU を利用して、回折領域を限定する共焦点 X 線回折によって、LIB を解体することなく内部の構成材料の結晶構造の解析を進めてきた[1-3]。

これまでに実施した 3 回の測定で、BL46XU の多軸回折装置に搭載して、室温から 250°Cの範囲において円筒型 LIB の温度を制御することが可能なシステムを完成させ、更に負極活物質のステージ構造が 110°C以上で変化することを確認してきた。また表面付近よりも深い位置においてより急速に変化が進行する様子が見いだされた。更にその原因は、ステージ構造変化が発熱を伴うことによるものと推察された。ただし前年度の測定では温度は段階的に昇温させ、各温度で定常状態になってから電極層に焦点を当てた測定を実施しており、実際に温度が上昇していく過程でリアルタイムに結晶構造の変化を評価することは出来ていなかった。昇温熱測定では一定の速度で昇温した時の発熱を評価しており、それと同様の昇温速度で XRD 測定が実施できれば、発熱

と結晶構造変化との関連がより迷惑に理解できる。そこで今回は、試料の温度を一定の速度で昇温できるように温度制御システムを改良し、130°Cまで昇温していく過程における電池内の電極層の結晶構造の変化をリアルタイムで評価することを試みた。

実験：

前年度同様、正極活物質に $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ 、負極活物質に黒鉛を用いた、直径 18 mm、長さ 65 mm の円筒形 LIB を試料として用いた。容量は約 1200 mAh で、充電状態(SOC)は 100% (満充電) に調整した。電池内には正極シートと負極シートを重ねて捲回した構造の電極捲回体が充填されており、捲回数は 13 周 (一部 14 周) であった。

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) 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を使用し、低角域のバックグラウンドの低減を図った。

初めに試料電池の温度を 30°C に等温保持した状態で、銅の(2 0 0)回折線、アルミニウムの(2 0 0)回折線、正極活物質の(0 0 3)回折線、負極活物質の(0 0 2)回折線に順次入射角を固定し、それぞれの角度において高さ(zs)方向走査をしながら XRD 測定を行うことで、集電体、正極層、負極層の存在する位置を確認した。その後、30°C から 130°C までの範囲において 0.1°C min⁻¹ の速度でゆっくりと昇温制御しながら、電池の表面から約 1.8 mm、3.4 mm、および 4.9 mm 内側 (それぞれ電極捲回体の外側から 2 周め、7 周め、12 周めの位置に相当) に位置する電極層に順番に焦点を移し、それぞれの位置の正極層および負極層について 2θ 走査を行った。更に 130°C に到達した後は、5 時間温度を 130°C に保持した。

その後、室温まで冷却してから試料電池を交換し、昇温速度を 0.5°C min⁻¹ に変更して測定を実施した。ただし昇温速度が速くなると、上限温度に到達するまでに測定できる回数が少なくなるため、測定位置は外側から 7 周めの電極層に固定し、正極層と負極層を一度に評価できるように入射スリットを外し、繰り返し 2θ 走査を行った。

結果および考察：

図 1 に 0.1°C min⁻¹ で昇温制御した時の、試料電池の表面に添付した熱電対で計測した電池表面の温度変化を示す。横向きに寝かせてステージ上に固定した電池の上側と下側の温度差は、高温になるにつれて大きくなるものの、最大でも 3°C 以下に抑えられており、概ね均一に温度制御できていることが確認された。昇温速度 0.5°C min⁻¹ での測定についてもほぼ想定した温度制御が実施できた。

図 2 に外側から 7 周めの位置の負極層における、0.1°C min⁻¹ で昇温した時の XRD 測定結果を示す。図中に示した温度は各測定の開始時の温度 (電池表面の上側と下側の平均値) であるが、測定終了までの温度上昇は 1°C 未満であり、ほぼ一定の温度でのデータとみなせる。

2.67° 付近のピークはステージ-1 構造 (層状構造の黒鉛の層間全ての層にリチウムが吸蔵されている状態)、2.79° 付近のピークはステージ-2 構造 (黒鉛の層間に一層ごとにリチウムが吸蔵され

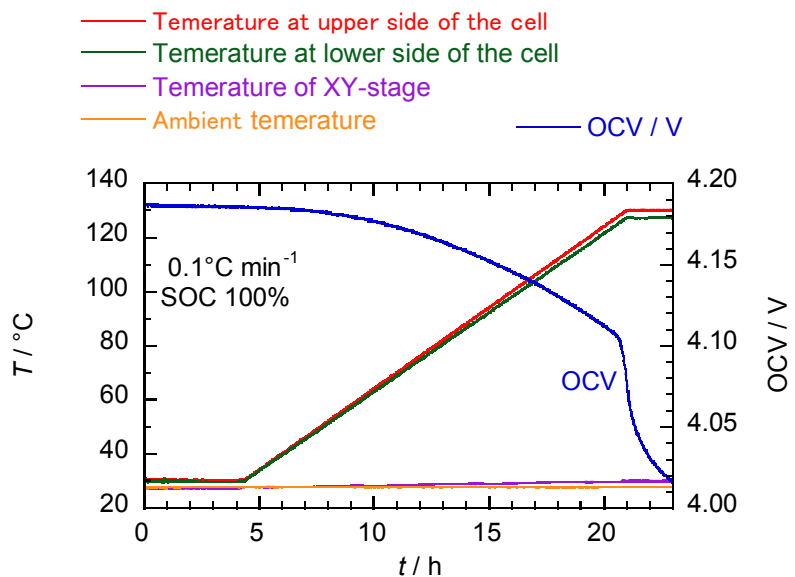


図 1 円筒型リチウムイオンを 0.1°C min⁻¹ で昇温した時の電池表面 (上側および下側)、XY ステージ、および室内の温度変化と開回路電圧(OCV)の変化。

ている状態)に対応し、室温ではステージ-1のみが見られていたが、100°C以上でステージ-2が出現し、温度上昇とともにステージ2のピークの相対強度が大きくなることを確認された。この結果はステップ昇温により測定した前回の結果と概ね一致した[3]。ただしステップ昇温では測定位置によってステージ-1とステージ-2のピーク強度の比に顕著な差が見られ、内側ほどより早くステージ-2のピークが増加する結果が得られていたが、今回の等速昇温制御においては、外から12周めでは他より反応の進行が顕著であったものの、2周めと7周めでは優位な差が認められなかった。12周めの負極層には昇温前から微弱的なステージ-2のピークが認められたことから、昇温前に電極部位によって充電状態に差が生じていたと考えられ、それが結果の違いに反映されていると推察される。負極の集電体(銅箔)のXRD測定の結果においては、深さ位置に応じた回折角の複雑な温度変化の様子に関して概ねステップ昇温時と同様の傾向が示されており、銅の結晶構造の温度依存性は試料によらず一定と考え、等速昇温制御でもステップ昇温制御と同様に電池内に温度分布が形成されていると推察されるので、負極活物質のステージ-1からステージ-2への構造変化の速度には、温度だけでなく昇温前の充電状態も影響していると考えられる。

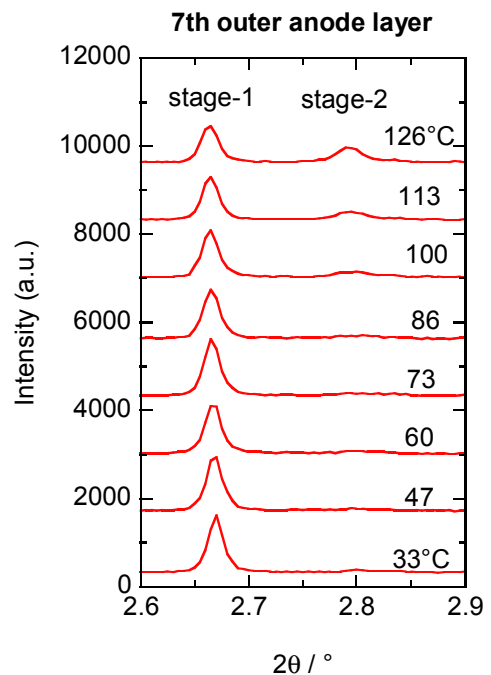


図2 円筒型リチウムイオンを $0.1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で昇温した時の、外周から7周目の負極のXRDパターンの温度変化。

XRD測定に先行して、同じ仕様の試料電池を $0.1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で昇温した時の発熱挙動を熱測定により評価したが、その結果では 50°C 付近から発熱が観察されていた。しかしXRD測定ではそれに対応する変化は確認できず、これらは主に電解液成分が関与した反応によるものと推察される。また、熱測定では 110°C 付近に発熱のショルダーが見られており、そのショルダー以降の反応がXRD測定によって確認される負極活物質のステージ構造変化と関連しているものと考えられる。

昇温速度を $0.5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ とした時は外側から7周目の電極層のみを評価したが、昇温中には負極活物質のステージ構造に関連するピークにはほとんど変化が認められなかった。しかし引き続き 130°C に温度を保持している間には負極のステージ-1のピークの減少とステージ-2のピークの増加が認められた。図3は 130°C 保持中のステージ-2とステージ-1のピーク強度の比の時間変化をプロットしたものであり、この変化が数時間オーダーで継続する遅い現象であることがわかる。昇温中に変化が見られなかった要因は、電池内の温度

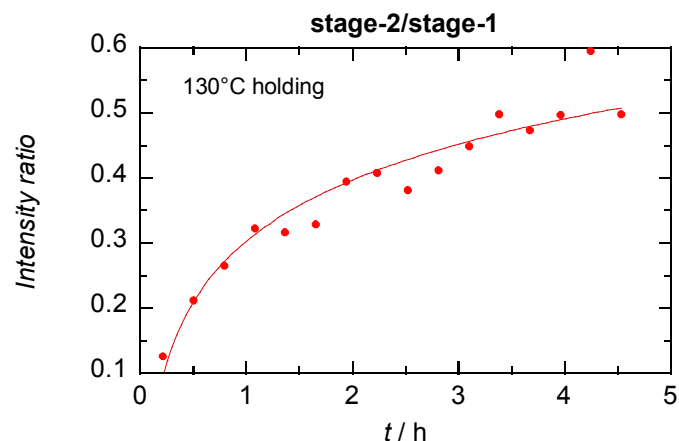


図3 円筒型リチウムイオンを 130°C に保持した時の、外側から7周目の負極における、ステージ-1に対するステージ-2のピークの相対強度の時間変化。

上昇が遅いこと、あるいは反応速度が遅いことの2つが考えられるが、銅の回折角のシフトから、この位置の負極集電体の温度はほぼ表面と同様に上昇していることが示唆されたため、ステージ構造変化の反応速度が遅いことが最大の要因と推察される。

今後の課題：

同様の仕様の電池を複数用意し、それぞれ異なる温度で長時間保持しながら負極の XRD 測定を実施し、図 3 のようなプロットを作成し、適切な反応モデルに当てはめて解析を行えば、負極のステージ-1 からステージ-2 への変化にかかる反応速度を求めることができると考えられる。その反応モデルの検討については今後の課題である。このステージ変化は負極からリチウムが放出される反応に相当することから、電池の容量劣化と関連していると考えられ、反応速度が求まれば、電池を高温に保存した時の容量劣化が推察できる可能性がある。

参考文献：

- [1] 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、2019A1653 (2019A).
- [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、2019A1814 (2019A).
- [3] 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、2019B1897 (2019B).