

昇温 X 線回折測定によるリチウムイオン電池の熱暴走反応の解析 Characterization of Thermal Runaway of Lithium-ion Batteries by in situ X-ray Diffraction Measurement 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/ AIST,

^b (株)日立製作所/ Hitachi, Ltd.

円筒状の耐圧容器に密封したラミネート型リチウムイオン電池を試料とし、BL46XU において 75 keV の高エネルギー X 線を照射し、X 線回折(XRD)測定を行うことで、電池の構成部材の結晶構造を非破壊で評価することを試みた。更に試料電池を 0.8°C min⁻¹ で昇温しながら XRD 測定を行い、熱暴走に至る過程における電極材料の結晶構造変化を解析した。その結果、一般的な有機電解液を用いた電池において、負極では昇温とともに吸蔵しているリチウムを放出して、ステージ-1 からステージ-2、ステージ-3、ステージ-4 を経て黒鉛構造に変化する様子が示された。また正極では 160°C と 210°C を開始点とする二段階の構造変化が生じることが確認され、同時に計測した容器内圧の変化から、後者の変化がガス発生を伴う熱分解反応であることが示唆された。

キーワード： リチウムイオン電池、XRD 測定、等速昇温測定、熱暴走

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、最近では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。一般に、温度上昇時の 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、その発生温度は電解液の有無や種類に大きく依存する。しかし電解液が共存する条件で加熱しながら熱暴走発生時の活物質の構造変化を評価することは困難であった。そこで本課題では、高エネルギーで透過性の高い放射光 X 線を用いてラミネート型 LIB をそのままの状態を試料に用い、加熱しながら電池内の電極構成材料の結晶構造変化を調べることで、熱暴走機構の解明を目指す。電解液の違いによって正極の熱分解挙動が変化するメカニズムを解明することができれば、同じ正極活物質を用いたとしても、より熱暴走しにくく安全性の優れた電池を開発することが可能となると考えられる。我々はこれまでに円筒型 LIB を試料とし、SPRING-8 の BL46XU を利用して、昇温しながら非破壊で内部の構成部材の X 線回折(XRD)測定を行う技術を開発するとともに、140°C を上限とした昇温測定を実施し、110°C 付近から始まる自己発熱が負極活物質のステージ構造変化と関連していることを見出してきた[1-4]。今回は、ラミネート型の LIB を試料とし、耐圧性の高い密封容器に封入した状態で 270°C まで昇温しながら XRD 測定を行うことで、熱暴走発生時の電極活物質の構造変化を評価することを目的とした。

実験：

正極活物質に Li(NiMnCo)O₂、負極活物質に黒鉛を用いた、7 cm 角のラミネート形 LIB を試作し、試料として用いた。電解質に一般的な有機電解液を用いたもの(有機電解液系)と、新規に開発したスルホラン系電解質[5]を用いたもの(SL系)の2種類の電池を用意した。容量はいずれも約 33 mAh であった。試料電池は充電状態(SOC)を 100% (満充電)に調整した後、アルゴン雰囲気グローブボックス中で、円筒状に巻き、外径 18 mm、肉厚 1 mm の円筒型のステンレス製耐圧容器の中に密封した。なお、耐圧容器の X 線吸収が強いため、試料電池は容器の壁面と少し距離を開けて配置する必要があり、そのために厚さ 1 mm のシリコンラバーシートを介在させた。

試料電池の電極タブにはケーブルを配線し、更に表面（電極位置の中心付近で、円筒状に巻いた時に内側になる箇所）には K 熱電対を貼付し、耐圧容器外部の計測器と接続して、測定中の開回路電圧(OCV)と電池表面温度を計測できるようにした。また耐圧容器にはひずみゲージ式圧力センサを取り付けた。有機電解液系、および SL 系の 2 種類の電池について、このように耐圧容器に密封した試料をそれぞれ 2 つ準備して BL に持ち込んだ。また（耐圧容器に密封していない）予備の電池も用意した。

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）で計測した。また、入射側にダイレクトビームストoppaを配置し、低角域のバックグラウンドの低減を図った。

温調システムは円筒電池用に開発したものを利用し[4]、耐圧容器は円筒電池測定時と同様に寝かせ、入射ビームを側面に照射する形でステージ上に固定した。容器の温度は側面上側と下側の二ヶ所で計測し、上側の温度を制御した。昇温測定の際は 30°C から 270°C まで 0.8°C min⁻¹ の速度で加熱しながら、試料電池の電極層の位置に焦点を当てて繰り返し 2θ 走査を行った。

結果および考察：

1 つめの有機電解液系電池（試料 A-1）の測定においては、初めに室温測定で試料の位置を特定し、正極層と負極層の両方に入射光が照射できる位置に試料位置を固定して、2θ 走査を繰り返しながら昇温を開始した。しかし、途中で電極位置が動いたようで、150°C 以上で電極活物質に帰属される回折ピークが消失した。測定後に耐圧容器を開封したところ、ラミネート袋が膨らんで電池の形状が大きく変形していることが確認された。そこで、2 つめの有機電解液系電池（試料 A-2）の測定では、電極層の 2θ 走査の間に、負極の集電体である銅の(2 0 0)回折線に検出角を固定し、位置走査による測定を行って集電体の位置の変化を評価しながら、電極層に入射光が照射できる位置に都度試料位置を補正する操作を追加した。その結果、負極活物質に帰属される回折ピークについては温度変化を解析することが可能なデータが得られた。しかし正極活物質については最初の試料と同様に 150°C 以上で回折ピークが消失した。これはラミネート袋が膨らんだ時に正極層と負極層の距離が開いてしまったためと推察された。そこで、正極活物質の変化を評価するために予備の電池（試料 A-3）での測定を追加した。この測定では、銅の(2 0 0)回折線に代わって正極活物質の (0 0 3)回折線に基づく位置補正を行った。なお、この試料の測定では、円筒状に巻いた電池の内側に直径 11 mm のステンレス製円筒を芯材として詰めてラミネート袋の膨張の抑制を図った。ただし十分なクリアランスが確保できないため OCV と電池表面温度の計測用プローブは除外した。

図 1 に、試料 A-3 の測定における、正極活物質の (0 0 3)面の回折ピークの温度変化を示す。この測定では電池表面の温度が計測できなかったため、本プロットではホルダーの上側と下側の温度の平均値を用いているが、実際の電池の温度はこれより若干低いものと考えられる。なお、試料 A-1 および A-2 の測定においては、電池表面の温度は昇温開始時点では耐圧容器の表面温度とほぼ一致していたが、270°C まで昇温した時には容器より 15°C ほど低くなっていた。試料 A-3 において正極の(0 0 3)回折線は 160°C までは温度上昇に伴い単調に低角シフトを示しているが、これは熱膨張に伴う変化と考えられる。160°C からは逆に高角シフトに転じ、更に 210°C を超えてからは再び低角シフトが示されており、正極の結晶構造が二段階で変化している様子が見受けら

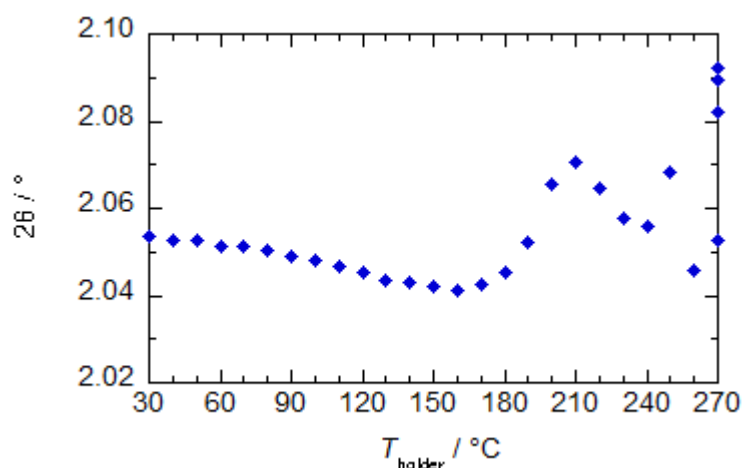


図1 有機電解液系電池 A-3 を 0.8°C min⁻¹ で昇温した時の正極活物質の(0 0 3)面の回折角の温度変化

れる。190°C以上ではピーク強度の著しい低下も認められた。図2はホルダーの内圧とその時間微分値（1秒当たりの圧力変化）の温度変化を示したプロットであるが、210°C付近から急激な圧力上昇が認められることから、正極活物質が熱分解するとともに試料電池から大量にガスが放出されたと推察される。なお図2の160°C付近に見られるステップ状の圧力上昇は試料電池の外装材であるラミネート袋の开封による挙動と思われる。ラミネート袋のシール材に使用されているポリプロピレンは、約160°Cで融解するため、シールが破れるとともに、揮発した炭酸ジメチル(DMC)等の溶媒が噴出したものと考えられる。

負極活物質として使用されている黒鉛は、充電すると層間にリチウムを吸蔵し、ステージ構造と呼ばれる規則構造をとることが知られている。昇温前の電池においては、ステージ-2（1層おきにリチウムが吸蔵されている状態）やステージ-4（リチウムを吸蔵している層の間に吸蔵していない層が3層存在する状態）に帰属されるピークが若干見られるものの、ステージ-1（全ての層間にリチウムが吸蔵されている状態）に帰属されるピークの強度が著しく強いことが確認された。負極層の位置に焦点を当てた試料A-2の測定において、各ステージのピーク強度の温度変化をプロットした結果を図3に示す。160°C以上ではステージ-1のピークの強度の急激な低下とステージ-2の増大が確認され、負極からリチウムが放出される反応が進行していると考えられる。更に220°Cを超えるとステージ-3、ステージ-4と変化し、260°C以上で最終的にリチウムをすべて放出した黒鉛の構造に変化している。120°C付近でステージ-1、160°C付近と210°C付近でステージ-2のピーク強度が若干減少しているが、これらは図2で圧力変化が認められる温度であることから、ラミネート袋の膨張や开封、および熱暴走の発生等で電極位置が動くとともに電極の変形が起り、見かけ上ピーク強度が低下したものと推察される。

試料A-2およびA-3において、ラミネート袋の开封、正極の構造変化、負極のステージ構造変化がいずれも160°C付近で生じており、相互に関連しているように見受けられた。しかし、過去に昇温速度0.5°C min⁻¹の実施した円筒電池の測定では[4]、負極のステージ-1からステージ-2への変化は110°C付近から始まっていたのに対し、正極では少なくとも130°C以下の温度域では昇温に伴う回折角の広角シフトは見られていなかったため、これらは独立した現象と考えられる。負極のステージ構造変化は正極の構造変化

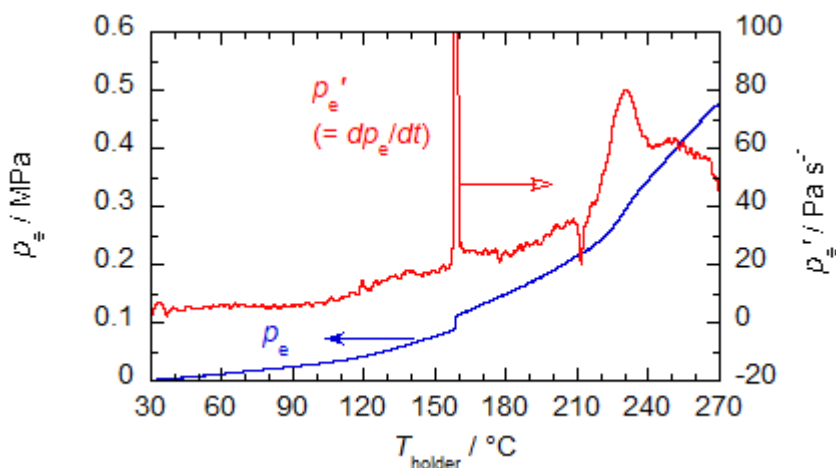


図2 耐圧容器に密封した有機電解液系電池 A-3 を 0.8°C min⁻¹ で昇温した時の容器内圧:ゲージ圧 (p_e) とその時間部分 (p_e') の温度変化

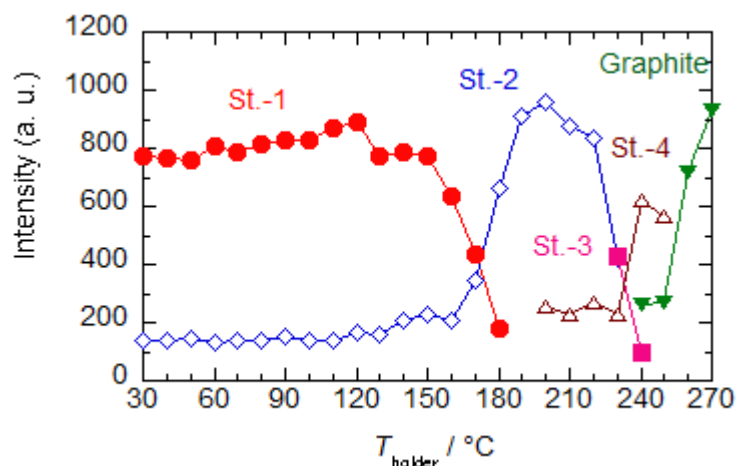


図3 有機電解液系電池 A-2 を 0.8°C min⁻¹ で昇温した時の負極活物質の、各ステージ構造に帰属される回折ピークの強度の温度変化

(St-1: ステージ-1, St-2: ステージ-2, St-3: ステージ-3, St-4: ステージ-4, Graphite: 黒鉛の002面)

に比べて反応速度が遅いため、今回の $0.8^{\circ}\text{C min}^{-1}$ の昇温では反応開始温度が大きく高温シフトしたものと推察される。

SL系電池（試料B-1）については、 200°C においてOCVが0Vに急落する様子が認められ、それとともに負極においてステージ構造に帰属される回折ピークが消失し、黒鉛に帰属されるピークに収斂したことから、内部短絡が生じたものと推察された。昇温時の正極および負極の構造変化を解析するためには、内部短絡が発生した原因を突き止め、それを抑制する技術を確立した上で昇温XRD測定を行うことが不可欠であり、今後の検討課題である。

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).
- [4] 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、2020B1734 (2020A).
- [5] 川治純、他、第61回電池討論会、1D01 (2020).