

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

2. 試料ホルダーの温度制御機能の改良

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

II. Improvement of the Temperature Control System

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

^a(国研)産業技術総合研究所, ^b(株)日立製作所, ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aAIST, ^bHitachi, Ltd., ^cJASRI

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。昇温 XRD 測定用の試料電池ホルダーについて、2019A1653 で抽出された課題をもとに改良を行ったところ、十分な温度制御機能を有することが検証された。また昇温 XRD 測定の結果、110°C 以上で負極活物質のリチウム吸蔵黒鉛からリチウムの放出が顕著になることがわかった。

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

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。熱暴走を防止するためには、電池の温度が上昇した時に電池内で生じる種々の発熱反応のメカニズムを理解し、それを抑制する技術を開発することが重要である。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、BL02B2 を使用して粉末 X 線回折測定 (XRD) を、そして BL46XU を使用して硬 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[1]。しかし 160°C 以上に加熱した LIB においては電極とセパレータが強く融着してしまうため、測定に用いることのできる状態で電極試料を回収することが困難であった。また、それ以下の温度で加熱した電池についても、解体時に電極が変質してしまう可能性が危惧されている。そこで 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を解析することにした。その第一段階として 2019A1 期 (2019A1653) では室温において円筒型 LIB の非破壊 XRD 測定を実施し、内部の部材 (正極活物質、負極活物質、および負極集電体) の結晶構造解析が可能であることを確認した[2]。更に、BL46XU のステージに固定することのできる、温調機能を有する電池ホルダーを試作し、加熱しても熱暴走することのないダミー電池を試料として、昇温しながら円筒型 LIB の XRD 測定を行った。その結果、室温から 200°C にかけての温度範囲であれば試料電池の温度制御が可能であったが、熱暴走が生じる 200°C 以上の温度域への昇温は困難である等、いくつか課題が抽出された。そこで今回はホルダーの設計を再検討して改良を行い、昇温 XRD 測定を実施して温度制御機能の検証を行った。またダミー電池ではなく実際の LIB を試料とし、非破壊で構成部材の結晶構造の温度変化を評価した。

実験：

測定に用いた円筒型 LIB の仕様は 2019A1653 と同様である[2]。測定装置も同様で、本課題でも 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。試料電池を固定するホルダーは 2019A1653 の結果をもとに改良したものをを用いた。試料電池は横に寝かせた状態で水平に配置され、高さ (z) 方向にステージを走査することで、外周から中心に向けての任意の位置に焦点を合わせて測定を行った。

ホルダーの温調機能の検証には電解液を使用していないダミー電池を試料に用いた。ダミー電池の側面には電池の負極集電体に用いているものと同じ銅箔を巻き付け、その銅箔に熱電対を貼付けて温度制御を行いながら Cu の (200) 回折線に注目した測定を行った。

円筒型 LIB の昇温 XRD 測定においては、充電状態 (SOC) を 100% に調整した電池を試料とし、60°C、80°C、110°C、130°C の順に低温側からステップ状に昇温走査を行った。各温度には 1 時間以上保持した。また、事前にこれらの温度で 2 時間保持した円筒 LIB を用意し、これら 4 本の電池の室温での XRD 測定も実施した。

結果および考察：

ダミー電池を試料とし、所定の温度に 30 min 近く保持した時の、ダミー電池側面に巻き付けた銅箔と、ホルダーを固定しているステージの温度を表 1 に示す。250°C までの温度範囲において、設定温度に対して 0.5°C 以内の精度で銅箔の温度が制御できていることが確認できる。試料の温度制御時にステージの温度が高温になると熱膨張により測定位置がずれてしまうことが懸念されるが、ステージの温度は 35°C 以下に抑えられており、設定した高さ位置を維持したまま測定できていると判断される。

表 1. 温度制御時における、ダミー電池に巻き付けた銅箔およびステージの温度

設定温度 (°C)	50	100	150	200	250
銅箔の温度 (°C)	50.1	99.9	149.8	199.7	249.6
ステージの温度 (°C)	27.8	29.2	30.6	32.1	33.7

銅箔の Cu(200) 回折線のピークを温度に対してプロットすると図 1 のような直線関係が示された。250°C から室温までの空冷時に測定した結果も昇温時の結果とほぼ一致しており、温度変化に対して鋭敏に回折角が追従していることがわかる。

円筒型 LIB を試料とした昇温 XRD 測定において、各温度における、外周から 2 mm 内側 (外側から 2 周め) に位置する負極 (リチウム吸蔵黒鉛) の回折ピークを図 2 に示す。リチウム吸蔵黒鉛はステージ構造を示すことが知られている [3]。昇温前の試料電池は SOC 100% であり、一部にステージ-2 が残るものの、殆どがステージ-1 の状態となっている。昇温した場合、80°C までは構造に顕著な変化は見られないが、110°C 以上ではステージ-2 のピーク強度の増加が認められ、負極からリチウムの放出反応が進行していることがうかがわれる。加熱処理した LIB の測定結果でも同様の結果が示された。試料電池の熱測定により、自己発熱は 40°C くらいから始まり、110°C 以上で更に別の発熱が出現するということが分かっており、負極の構造変化は後者の発熱と関連しているものと考えられる。

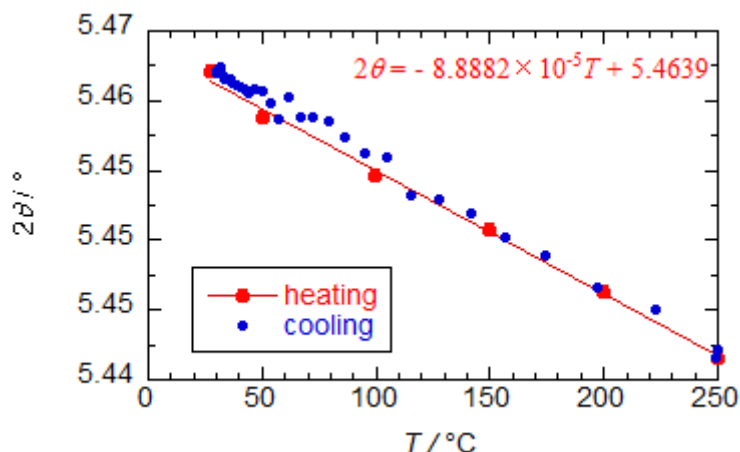


図 1. ダミー電池の表面に巻きつけた負極集電体 (銅箔) の (002) 面の回折角の温度変化

試料電池を 130°C まで昇温した後、室温まで空冷する過程において、外周から 2 mm 内側の位置の負極集電体の Cu(200) 回折線を繰り返し測定し続けた。その回折ピークから図 1 をもとに温度を推算し、冷却時間に対する電池内部の温度変化を、熱電対で計測した電池表面の温度とともにプロットした結果が図 3 である。表面、内部のいずれもほぼ 1 時間で室温まで冷却されている。冷却過程初期において、電池内の温度は表面より約 30°C 低く見積もられたが、昇温時に発熱反応が起きた電池内部の温度が表面より低温となっていることは想像しがたい。電極層は電池内では 15 周ほど捲回されており、拘束された状態となっているため、電池の側面に巻いた状態での測定で得られた図 1 の結果はそのままでは適用できない可能性があるかと推察される。

今後の課題：

ダミー電池に巻いた銅箔の昇温 XRD 測定により、Cu(200) の回折角が室温から 250°C の温度範囲で温度に対して直線的に変化することが確認された。しかし、その結果をそのまま円筒 LIB 内の負極集電体に適用することには問題があることが示唆された。非破壊 XRD 測定により電池内の温度を評価するためには、電池内の拘束状態を考慮した図 1 の補正方法を検討する必要がある。

実際の円筒型 LIB の評価に関しては、今後は解体して電極を回収することが困難であった 160°C 以上の温度域まで昇温し、電極活物質の熱分解挙動について評価を進める予定であるが、このような高温条件では電池から電解液が噴出したり熱暴走を起こしたりする可能性があるため、そのような事象が発生しても外部に影響を及ぼすことのない強固な試料ホルダーが不可欠である。

参考文献：

- [1] 齋藤喜康 他、平成 30 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、**6**, 130(2018A)。
- [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、2019A1653(2019A)。
- [3] J. R. Dahn, *Phys. Rev. B*, **44**, 9170(1991)。

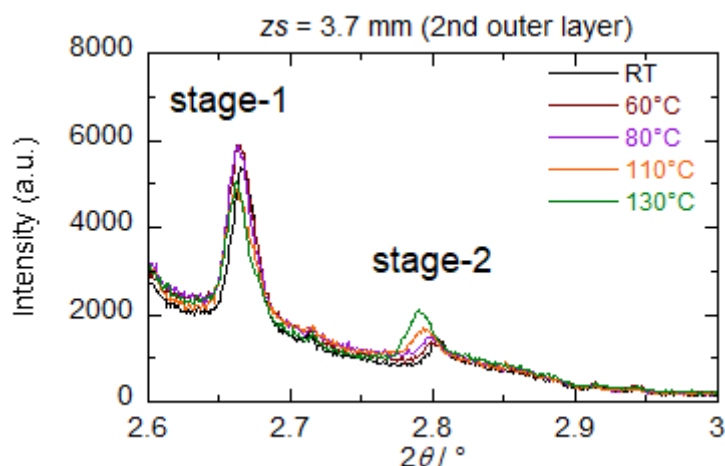


図 2. 円筒型リチウムイオン電池の、外側から 2 mm 内側の位置の負極の XRD ピークの温度変化

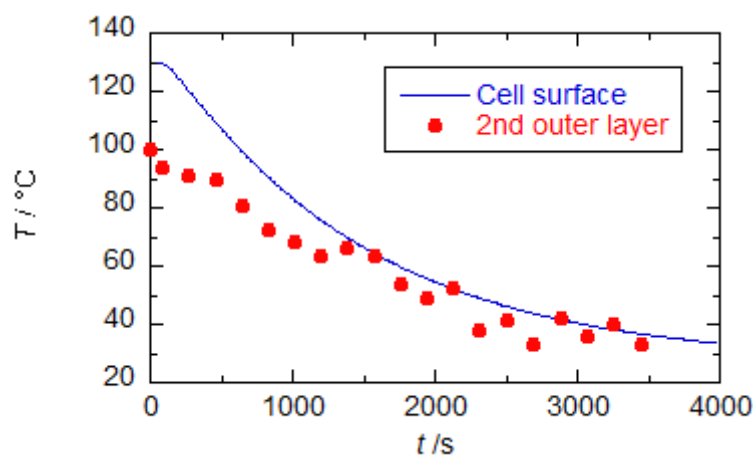


図 3. 円筒型リチウムイオン電池の冷却時の、側面の表面温度の実測値と、外側から 2 mm 内側の位置の負極集電体の温度の推算値の経時変化