

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

3. 円筒電池の昇温時の温度分布および反応分布の評価

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

III. Characterization of temperature and reaction distributions in cylindrical lithium-ion batteries during heating

齋藤 喜康^a, 岡田 賢^a, 柴田 強^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

Yoshiyasu Saito^a, Ken Okada^a, Tsuyoshi Shibata^a, Hironori Kobayashi^a, Masahiro Shikano^a, Kentaro
Kuratani^a, Atsushi Unemoto^b, Motoyuki Hirooka^b

^a(国研)産業技術総合研究所, ^b(株)日立製作所
^aAIST, ^bHitachi, Ltd.

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、BL46XU において、ステップ状に昇温走査を行いながら、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評価を行った。その結果、正極活物質においては場所によらず、温度に対して単調に熱膨張する様子が確認された。一方、負極活物質においてはいずれの場所においても 90°C 付近からステージ構造の変化が生じたが、表面から深くなるほど変化が加速していることがわかった。更に負極の集電体に用いられている銅の熱膨張に注目し、(2 0 0)回折角から電池内の温度の推算を行った結果、90°C 以上の温度域において、電池内の温度は自己発熱により表面より高温になっていることが示唆された。

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、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、所定の温度で加熱処理した 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[1]、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 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。これまでの 2019A1 期 (2019A1653[2]および 2019A1814[3]) の 2 回の測定によって、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および改良を行い、試料の円筒電池の表面温度を室温から 250°C までの温度範囲において制御することが可能な測定システムを完成させることができたので、今回は、正極活物質と負極活物質、および集電体の結晶構造が温度に対して場所によらず均一な変化を示すかどうかを確認することを目的に、円筒電池の表面温度をステップ状に昇温させながら、側面から中心に向かって深さの異なる 3 箇所に順

次焦点を移して測定を行った。また、2019A1814 期で得られた、負極集電体の銅箔の(200)回折線の温度依存性から評価した熱膨張係数をもとに、上記の3箇所の温度の非破壊評価を試みた。

実験：

試料に用いた LIB は、過去2回の測定[2, 3]と同様、直径 18 mm、長さ 65 mm の円筒形電池で、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容量約 1200 mAh のものであるが、セパレータの厚さが 25 μm と薄くなっており（従来の試料は 30 μm ）、電極シートの巻回数も 13 周（一部 14 周）と、従来試料より約 1 周少なくなった。

測定装置もこれまでと同様で、本課題でも BL46XU の標準の多軸 X 線回折計 (Huber 社製) を用い、 $\text{Si}(111)$ 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 (LaBr_3 シンチレーションカウンタ) で計測した。試料電池を固定するホルダーは 2019A1814 で用いたものと同様である。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、側面の外装缶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。

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、室温での測定を行った後、50°C から 130°C にかけて 20°C 間隔でステップ状に表面温度を制御しながら昇温走査を行った。各温度での保持時間は 3 時間 20 分とした。各温度での保持中は、まず最初の 2 時間は Cu の(200)回折線に注目し、電極巻回体の中の外側から 2 周め、7 周め、12 周めの負極集電体の位置に順番に焦点を当て、各位置ではピーク付近の z 走査と 2θ 走査を 4 回繰り返す、回折ピークが時間経過とともに一定の位置および角度に収束することを確認した。更にその後、それぞれの深さ位置付近の正極層および負極層位置に焦点を移し、1.5°–7.5° の範囲で 2θ 走査を行って、活物質の結晶構造を解析した。

結果および考察：

始めに回折角 2θ を 4.86° (Al の(200)面)、および 5.46° (Cu の(200)面) に固定し、室温において、 z 軸を操作しながら試料電池の測定を行ったところ、2019A1653 でのダミー電池の測定時と同様に、電極巻回体の中の正極および負極の集電体の位置にそれぞれピークを示す周期的な回折パターンが観察された。この結果から、外装缶から内側に向かって 1.7 mm、3.25 mm、および 4.85 mm 付近の位置が外側から 2 周め、7 周め、12 周めの負極集電体の位置と判断した。

次に、電極シートの構造を考慮し、負極集電体の位置から 0.25 mm 外側の位置 (正極層に相当)、および 0.075 mm 外側の位置 (負極層に相当) において 2θ 走査を行ったところ、それぞれの電極層の活物質に帰属されるピークを主とする回折パターンが得られた。ピーク強度は表面からの位置が深くなるほど弱くなる傾向を示したが、回折パターンは位置によらずほぼ同一であった。このことから、昇温測定前の電池においては充放電による反応分布は顕著には生じていないものと判断された。なお、2019A1814 での円筒型 LIB の測定では室温での測定において負極活物質の一部がステージ-2 となっていたが、今回はステージ-1 のピークのみが確認された。

ステップ昇温測定において、正極層では(0 0 3)回折線のピークが温度とともに顕著に低角シフトを示し、 c 軸が膨張する様子が確認された。また深さ位置による差は顕著には認められなかった。一方、負極層においては 2019A1814 (外側から 2 周めのみ評価) での結果と同様、高温ではステージ-1 のピークが減少し、ステージ-2 が増加する様子が確

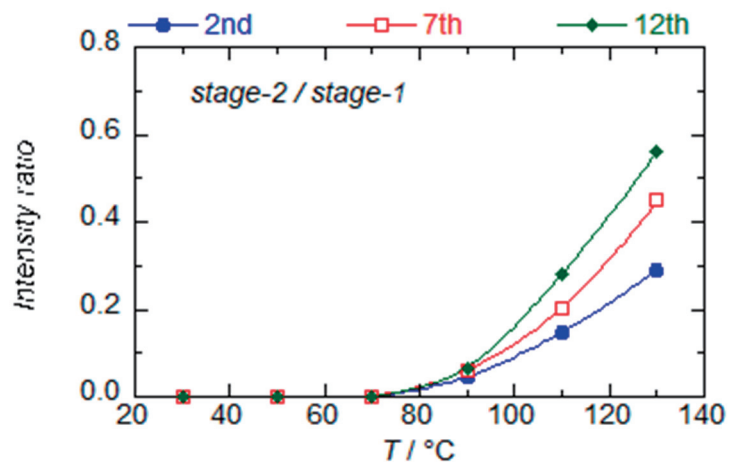


図1 円筒型リチウムイオン電池内における負極活物質の、ステージ-2 とステージ-1 に相当する XRD ピークの強度比の温度変化

(外側から 2, 7, 12 周めの電極位置での比較)

認められた。それぞれの深さ位置において、2つのピークの強度比を電池の表面温度に対してプロットしたところ、図1の結果が得られた。いずれの位置においてもステージ-2は90°C以上で出現しているが、内側になるほどより急速にステージ-2の割合が増加することが分かった。試料電池は昇温すると発熱を示すことがわかっており、このステージ構造変化も発熱の一因と考えられる。また発熱が生じることで電池の内部は表面より高温になることが予想されるので、その結果、内側の方が反応が加速しているものと考えられる。

負極集電体（銅箔）の(200)回折線から面間隔 d_{200} を求め、電池の表面温度に対してプロットした結果を図2に示す。試料電池の自己発熱は50°C以下では非常に小さいので、50°C保持時はほぼ電池内も50°Cで均一になっていると思われる。しかし50°Cでも d_{200} の値に差異が見られており、これは場所によって集電体の銅箔中の粒子の歪みや粒径分布に違いがあることを示していると考えられる。 d_{200} の温度変化にも位置によって大きな差が生じており、2周めは比較的単調に増加しているが、7周めは110°Cで急激な膨張を示している。また12周めは90°Cで大きく膨張した以降は緩やかに収縮している。これらの原因は、電池内で生じている発熱と関連しているものと推察される。図2の実線は、50°Cでの d_{200} を基準にそれぞれの位置において熱膨張係数を $16.89 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (2019A1814に実施した、集電体として用いている銅箔の昇温測定で得られた値) として計算した、 d_{200} と温度との相関関数である。この直線より上に d_{200} がプロットされている場合、その位置の温度は電池表面より高温になっていると考えられる。図3は、 d_{200} と相関関数から推察された各深さ位置の温度と表面温度との差 ΔT を、保持温度（表面温度）に対してプロットしたものである。7周めの負極集電体は110°C以上の温度走査時に約40°Cも表面より高温になっていることが示唆される。2周めの温度がそれほど上昇していないのは、表面に近いので、熱が比較的速やかに表面から放散されるためと考えられる。また最深部の12周めの温度が高温域で低下するのは、試料電池の中心付近で幾重にも捲回されているセパレータ層において、ポリエチレン成分の融解により吸熱が起きる影響を受けた結果と推察される。

今後の課題：

昇温時の電池の内部では構造を反映した複雑な反応分布と温度分布が生じることが示唆された。実

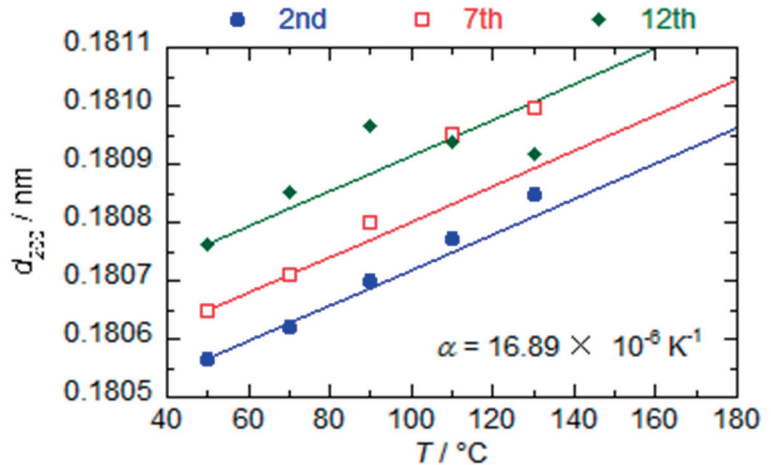


図2 ステップ昇温走査時における、円筒型リチウムイオン電池内部の負極集電体の(200)面の面間距離 d_{200} の変化（外側から2, 7, 12周めの集電体位置での比較）

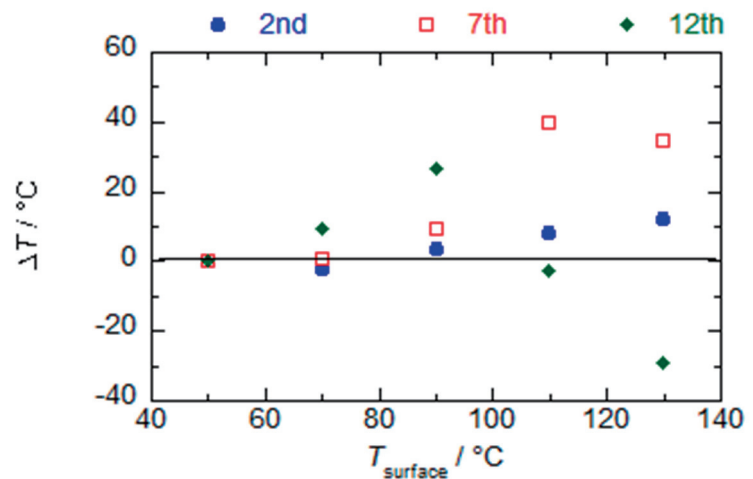


図3 面間距離 d_{200} から推察される、円筒型リチウムイオン電池内部の負極集電体の温度と表面温度との差 ΔT （外側から2, 7, 12周めの集電体位置での比較）

際の電池内の温度を場所ごとに測定することは困難であり、結果の検証には課題があるが、熱シミュレーション等により同様の結果が予想できるかどうかは興味をもたれるところである。

今回の検討では、場所によって負極集電体の d_{200} 値は異なるが熱膨張係数は一定と仮定して電池内の温度の推算を行ったが、この方法の妥当性についても検証が必要である。

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] 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).