

リチウムイオン電池の熱暴走抑制に向けた
硬 X 線光電子分光(HX-PES)による自己発熱反応の解析
Characterization of Self-heating Reactions in Lithium-ion Batteries Using
Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HX-PES) for
Improvement of Safety

齋藤 喜康^a, 小林 弘典^a, 倉谷 健太郎^a, 宇根本 篤^b
Yoshiyasu Saito^a, Hironori Kobayashi^a, Kentaro Kuratani^a, Atsushi Unemoto^b

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

リチウムイオン電池を等速昇温走査により熱測定を行った結果、40°C 付近から自己発熱が始まり、熱暴走開始温度に至るまでの間に多数の発熱反応が存在することが確認された。これらの反応について考察するために、加熱処理したリチウムイオン電池から回収した電極の硬 X 線光電子分光分析を行い、電極表面被膜の温度変化について調べた結果、40°C 付近からの発熱は負極と電解液の反応によるものと推察された。また 140°C に加熱した電池では正極においても被膜の増加が生じることが示唆された。

キーワード： リチウムイオン電池, 電極表面被膜, 温度変化, 硬 X 線光電子分光,
自己発熱反応

背景と研究目的：

リチウムイオン二次電池は、可燃性の電解液を用いていること等から、加熱や過充電等の異常が生じた場合に発火等の熱暴走が発生する可能性があり、安全性の確保が重要な課題の1つとなっている。リチウムイオン電池の安全性評価についてはいくつかの規格が定められているが、いずれも比較的緩やかな条件の試験(加熱試験においては上限温度が 85°C や 130°C 程度とされている)に対する合否判定を行うもので、電池の安全性を数値的に判別できるものではない。しかし電池を使う機器を生産するユーザ側の視点からは、電池を安全に使用しえる限界条件を評価する客観的な限界性能試験も求められている。

報告者らは、リチウムイオン電池の熱暴走は電池内の温度がある特定の温度(熱暴走開始温度)を超えた場合に生じるという前提に基づき、試作したリチウムイオン電池を試料として加熱試験を進め、電池の安全性を評価する手法としての確立を目指している。その中で、熱量計を利用して、電池を等速昇温した場合の発熱挙動を評価し、昇温速度をパラメータとすることで、熱暴走に至るまでに電池内で生じる発熱反応の反応速度の解析を進めているが、40°C 付近の比較的低温域から熱暴走開始温度に至るまでの間に多数の発熱反応が存在することが確認された。しかし、その具体的な反応については熱測定のみでは帰属が困難であった。各反応を同定するには、種々の温度で加熱処理したリチウムイオン電池を解体し、回収した電極や電解液等の構成材料に種々の分析を行い、加熱処理温度の上昇に伴う変化について解析する必要がある。そこで本研究では、電極の表面に存在する被膜成分の温度変化を調べることを目的に、加熱処理したリチウムイオン電池から回収した電極について、硬 X 線光電子分光分析(HX-PES)を実施した。また、並行して電極の粉末 X 線回折(XRD)測定や、電解液の高速液体クロマトグラフィー-質量分析(LC-MS)を進め、それらの結果も合わせて、リチウムイオン電池の 140°C 以下の温度域における自己発熱反応の反応機構についての考察を行った。

実験：

直径 18 mm、長さ 65 mm、容量約 1 Ah の円筒型リチウムイオン電池を試作して試料とした。正極活物質には $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC)、負極活物質には黒鉛、電解液には 0.8 wt% の炭酸ビニレンを含む炭酸エチレン(EC)、炭酸エチルメチル(EMC)、炭酸ジメチル(DMC)の 1:2:2 (v/v)混

合溶媒に LiPF_6 を溶解させて 1 mol dm^{-3} としたものを用いた。この試料電池を満充電状態 (SOC = 100%) に調整し、双子型熱量計 C80-22 (SETARAM) を用いて所定の温度まで $0.5^\circ\text{C min}^{-1}$ の速度で昇温し、目的温度到達後は 5 時間等温保持することで加熱処理を行った。なお目的温度は 50、80、110、140 $^\circ\text{C}$ とした (170 $^\circ\text{C}$ および 200 $^\circ\text{C}$ まで昇温した試料も準備したが、160 $^\circ\text{C}$ でセパレータのポリプロピレン成分の融解が生じ、冷却時に凝固して電極捲回体全体が強く固まってしまうため、電極の回収が困難であった)。加熱処理後の試料電池は室温まで冷却した後、アルゴン雰囲気グローブボックス内で解体して電極を回収した。更に電極を DMC で洗浄し、一晚真空乾燥した後、 $1 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 程度の断片を切り出し、カーボン製両面テープで銅製の試料ホルダーに貼付した。このホルダーをラミネート袋に密封した状態で SPring-8 の BL46XU に持ち込み、VG-Scienta R4000 にて HX-PES 測定を実施した。なお、試料電極は大気中では水分と反応してしまうため、BL14B2 に設置されているグローブボックスを借用して試料ホルダートランスファーベッセルにセットし、大気に触れない状態で測定用のチャンバー内に搬送した。入射光エネルギーは 7938.93 eV とし、入射角は 10° 、出射角は 80° の直出射に近い条件で測定を行った。

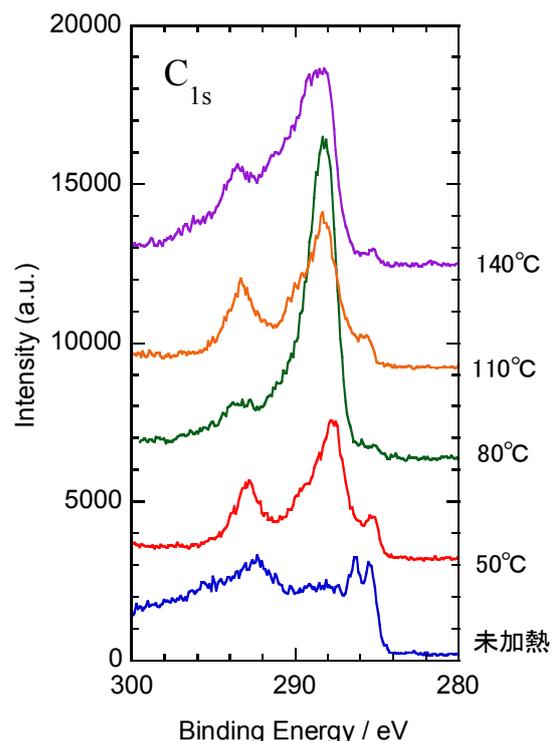


図 1. リチウム吸蔵黒鉛負極の C_{1s} HX-PES スペクトルの加熱処理温度による変化

結果および考察：

負極の C_{1s} の HX-PES スペクトルを図 1 に示す。未加熱の試料では結合エネルギー 285 eV 付近に活物質の黒鉛 (C-C 結合) [1]、286 eV 付近にバインダーのポリビニリデンフルオイド (PVDF) の C-H 結合 [2] に帰属されるピークが顕著に見られ、更に 292 eV 付近には、PVDF の C-F 結合 [2] の炭素、および電極表面被膜中の炭酸リチウム [1,3] によると考えられるピークが重なって観察されていると推察される。それに対して 50 $^\circ\text{C}$ 以上に加熱した電池の負極では、相対的に活物質のピークが減少するとともに、288 ~ 290 eV 付近のピークの著しい増大が認められる。このピークは一般的にはアルキルカーボネートに帰属されており [1]、加熱処理時に負極の表面で電解液成分の分解が生じ、アルキルカーボネートを主成分とする被膜が成長したと考えられる。試料電池と同じ材料を用い、容量を 0.5 Ah に調整して試作した円筒型リチウムイオン電池を熱量計 C80-22 で $0.025^\circ\text{C min}^{-1}$ で昇温した時の熱測定結果を図 2 に示すが、40 $^\circ\text{C}$ 付近から発熱が確認されており、この発熱は負極におけるアルキルカーボネート系被膜の生成反応と関連していると推察された。

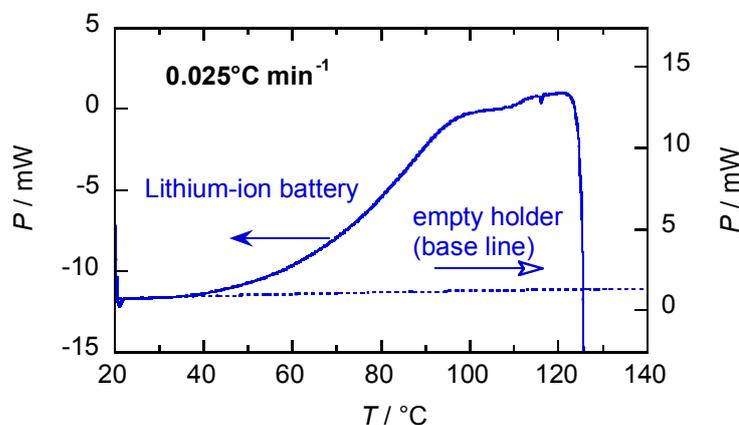


図 2. 円筒型リチウムイオン電池を $0.025^\circ\text{C min}^{-1}$ で等速昇温走査した時の発熱変化

図 3 は正極の C_{1s} HX-PES スペクトルを示したものである。正極においては 285 eV 付近のメインピークは導電剤のアセチレンブラックに帰属するものと思われる。また 290 eV 付近のピークは

負極と同様に PVDF および炭酸リチウムによるものと考えられる。50°C および 110°C 加熱処理した正極のスペクトルは未加熱のものとは大きな差異が認められず、80°C 加熱の結果がやや特異的なことを除くと、110°C までは正極側の表面構造は比較的安定であると考えられる(80°C 加熱した試料電池は解体した時に電極の色にムラが観察されていたことから、何らかの異常が生じていた可能性がある)。しかし 140°C では、導電剤のピークの相対強度が大きく低下し、負極のスペクトルと似たパターンに変化していることから、正極上でも電解液成分の分解が生じてアルキルカーボネート系被膜が成長したものと推察される。図2の熱測定結果においては 110°C 付近から新たな発熱が開始している様子が認められるが、この発熱の一因は正極上での電解液成分の分解と考えられる。なお 120°C 以上で確認される大きな吸熱は、セパレータの成分の一つであるポリエチレンのシャットダウン(開口部閉塞)および融解に伴うものである。

正極および負極の電極について XRD 測定を実施したところ、正極の活物質は加熱処理温度によらず一定の結晶構造を示した。それに対し、負極活物質の結晶構造には加熱温度依存性が見られた。負極活物質のリチウム吸蔵黒鉛はステージ構造をとっており、未加熱ではステージ 1 とステージ 2 の共存状態で、ステージ 1 の割合が大きかったが、加熱した試料ではステージ 2 の割合の増加が認められた。しかし未加熱の負極を昇温しながら XRD 測定を行ったところ、140°C 以下の温度域においては、熱膨張によるピークシフトは認められたものの、ステージ構造の変化は顕著には確認できなかった。従って、加熱処理した電池から回収した負極で構造変化が見られた原因は、電池内で電解液が接した状態であったためと推察される。上記の HX-PES 測定の結果と合わせて考えると、試料電池においては 40°C 以上の温度域において、負極の黒鉛に吸蔵されているリチウムが徐々に電解液成分と反応し、リチウムアルキルカーボネートを生成しているものと推察される。またこの反応はリチウムを消費するため、電池の容量劣化と関連しているものと思われる。

電解液の LC-MS 測定の結果からは、140°C まで加熱した試料においてリン酸エステルが急増していることがわかった。LiPF₆ は温度が上昇すると LiF と PF₅ に分解しやすいことが知られているが[4]、この PF₅ が、充電時に負極の副反応で生じたメタノラート(CH₃-O⁻)と反応して PF₃O を生じ、更に加熱処理によって EMC と反応し、リン酸エステルが生成したものと推察される[5]。

表 1. 140°C 以下の温度域における試料電池の自己発熱反応

温度	反応
室温付近 (約 40°C)～	電解液成分が負極表面で、黒鉛負極中の吸蔵リチウムと反応してリチウムアルキルカーボネート系被膜が成長。 リチウムの放出により、黒鉛負極のステージが 1 から 2 へと変化。
約 90°C～	電解液成分の DMC と EMC の蒸発
約 110°C～	PF ₅ 起因のリン酸エステル増加。 (PF ₃ O の生成、および PF ₃ O と EMC との反応によるリン酸エステル生成)
約 110°C～	正極表面上に電解液の分解生成物(アルキルカーボネート系)増大。
約 120°C	セパレータのポリエチレン成分のシャットダウンおよび融解。【吸熱】

以上の結果をもとに、試料電池の 140°C 以下の温度域における自己発熱の反応は表 1 のように

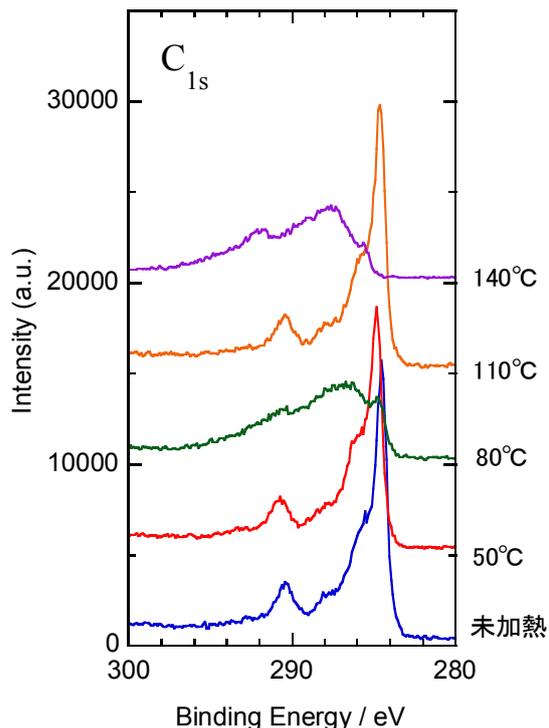


図 3. NMC 正極の C_{1s} HX-PES スペクトルの加熱処理温度による変化

まとめられた。これらの反応を抑制する技術を開発することにより、リチウムイオン電池の安全性向上や長寿命化を図ることができるものと期待される。

今後の課題：

今回測定した試料の加熱処理温度は 140°C が最高であったが、140°C から熱暴走開始温度(約 200°C)に至るまでの間には更にいくつかの発熱反応の存在が確認されている。これらの反応の帰属を目的に HX-PES 測定を実施する場合は、加熱処理後の電池からいかにして電極試料をサンプルリングするかが課題となる。

また、今回の測定結果を参考に、今後は自己発熱抑制手法を検討することで安全性向上を図り、電池を試作して安全性や信頼性に係る評価試験を実施し、効果を確認するとともに、加熱処理後の電池の電極について HX-PES 測定を始めとする種々の分析を行い、電池の安全性や信頼性と電極の熱安定性との関係について調べていく予定である。

参考文献：

- [1] A. M. Andersson, *et al.*, *J. Power Sources*, **119-121**, 522 (2003).
- [2] M. D. Duca, *et al.* *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 2125 (1998).
- [3] C. Menachem, *et al.*, *J. Power Sources*, **68**, 277 (1997).
- [4] S. E. Sloop, *et al.*, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**, A42 (2001).
- [5] C. L. Campion, *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A2327 (2005).