

## 分析機器解説シリーズ(82)

- ◆熱分析によるリチウム二次電池用材料の熱安定性評価 .....P1

九州大学先導物質化学研究所 江頭 港、山木準一

- ◆新設装置の紹介 .....P7

- ◆お知らせ .....P8

## 分析機器解説シリーズ(82)

## 熱分析によるリチウム二次電池用材料の熱安定性評価

九州大学先導物質化学研究所 江頭 港、山木準一

1

はじめに

リチウムイオン二次電池は携帯電話等の小型電子機器の電源として広く用いられているが、より大型化して電気自動車や電力平準化用途に用いようとする場合、安全性の改善が重要な検討課題のひとつになっている。また、黒鉛ではなくリチウム金属を負極に用いると、原理的には電池のエネルギー密度は大きく向上する。しかしこの場合にも、充放電サイクルを重ねた場合に電池の安全性が大きく低下するため、実用化には至らないのが現状である。

こうしたリチウム二次電池の安全性は、実用上では電池をブラックボックスとみなし、加熱、釘刺し、圧壊などによる発火・発煙の有無で評価が行われている。もし電池材料の性質から電池の安全性を予測することができれば、電池の安全性評価基準のマージンを小さくしてより効率的な電池設計が可能になると期待できる。

材料相互の反応という観点から、電池が非安全な状態に至る過程を図1に模式的に示す。電池は何らかのトリガーにより内部温度が上昇すると、それをきっかけに電池が自己発熱し電池温度がさらに上昇する悪循環となる。電池内部の発熱には以下のようないわゆるものが考えられる。

- (1) 電解液と負極の反応
- (2) 電解液の熱分解
- (3) 電解液と正極の反応
- (4) セパレータの溶融流動による内部ショート

電池が非安全状態に至る過程は、こうした発熱量と放熱量のバランスによって決まると考えられる。電池が大型化すると放熱が困難となるので、電池温度の上昇を抑えにくくなる。

上記のような観点から、電池材料そのもの、および材料相互の反応による発熱の挙動を把握し、それに基づいて電池の発熱挙動を予測・制御しようとする試みがいくつか成されている。そのような目的において、いくつかの熱分析法は強力なツールとなる。ここでは電池材料の熱分析による反応挙動解析について、著者らの研究結果を交えて紹介したい。

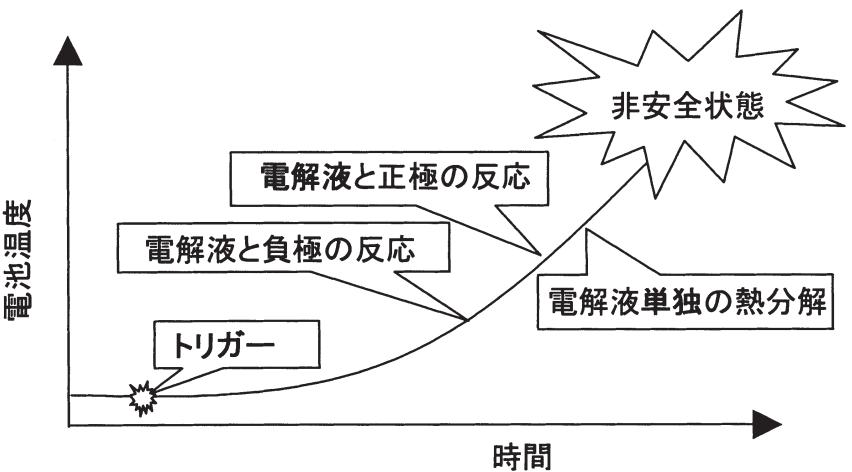


図1.電池が非安全状態に至る過程の概念図

## 2

### リチウム二次電池材料に用いられる熱分析法の種類

これまで知られている例では、熱重量測定(TG)、示差走査熱量測定(DSC)、およびaccelerating rate calorimetry (ARC)などが用いられることが多い。

Dahnらは種々の酸化物正極材料の充電後のTG測定を行い、 $\text{Li}_{0.3}\text{NiO}_2$ では190°C、 $\text{Li}_{0.4}\text{CoO}_2$ では220°C付近から重量減少を観測し、これが正極の構造変化に起因する酸素放出によるものと推測している<sup>1)</sup>。この例で見られるように、TGは電極材料自体の熱的変化、特にガス発生を伴うものある程度定量的に議論できる利点がある。

ARCは他の分野で用いられる例が少ないため、測定法そのものについても紹介する必要があろう。試料を最初は一定の速度で昇温させる、あるいはステップ的に上昇させる点はDSCなどと同様であるが、試料が自己発熱を開始した（実際には発熱量があるしきい値を超えた）時点で試料を断熱状況に変えて、試料の自己発熱による温度の経時変化を測定する点が特徴的である。この手法により試料の発熱温度そのものを定量し、定式化することが可

能である。von SackenらはLiAsF<sub>6</sub>／環状エステル混合溶媒電解液のリチウム金属共存下での発熱をARCを用いて測定し、125°C、175°C、および195°C付近に発熱を観測し、それぞれリチウムと溶媒の保護膜生成反応、リチウムと塩の反応、および電解液の分解反応と同定している<sup>2)</sup>。彼らはこの電解液系と炭素負極の共存系でも検討を試み、基本的には同様の反応が起こるものとの発熱量が低下することを見い出している。また各種電解液と負極の組み合わせについて精力的に検討を進めている<sup>3,4)</sup>。Richardらはエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の組成を変化させた混合溶媒とリチウムを挿入したメソカーボンマイクロビーズ(MCMB)負極の共存下でのARC測定を、種々のリチウム量のMCMBについて行った<sup>5)</sup>。電解液共存下でこれらのMCMB電極は2種類の自己発熱を示す。X線回折結果などと併せて考察した結果、105°C～190°C程度のリチウム量に依存する発熱は保護膜の形成過程であり、190°C以上で保護膜の崩壊に伴う反応が起こると推測し、負極表面の保護膜を通した反応の速度論的モデルを提案している。

上記のようにARCは強力な測定ツールであるが、現在のところ汎用な装置ではなく条件設定やデータの解析法が確立しているとは言い難い。それに対し、DSCは汎用であり、反応における発熱量の定性・定量的な分析がARCと同様に可能であるため、これを用いた電池材料の熱安定性分析の検討もいくつか行われている<sup>6-16)</sup>。次章で筆者らの用いる手法、および得られた成果について概説する。

### 3

### 示差走査熱量計(DSC)を用いた電池材料の熱安定性評価

通常のDSC測定では、試料容器は開放して用いることが多い。固体試料はこのタイプの容器で測定が可能であるが、有機溶媒電解液を共存させた系で開放系の容器を用いると有機溶媒の揮発が比較的低温で起こるため、電解液と電極の反応が正確に捉えられない点が問題となる。そのため特に電解液を含んだ系の測定は、試料容器を密封して行う必要がある。筆者らが用いているのは図2に示すようなステンレス性の耐圧密封容器である。Du Pasquierらも密封容器を用いて電解液を含む系のDSC測定を行っている<sup>6)</sup>が、容器の材質がアルミであるためリチウム金属と反応するおそれがあり、また容器の強度も十分ではないと思われる。彼らの測定結果の中には、実際に溶媒の揮発を疑わせる吸熱ピークが現れているものもある。筆者らはDSCと同時にTGの測定も行える装置を用いているが、ほとんどの場合顕著な重量変化は見られず密封が十分に行われていることを確認している。

正極や負極の充電状態の試料を得るのに、通常は（半）電池を構成し電気化学的手法をとることが多い。この場合「電解液共存下の」試料は、分解した電池から電極を取り、電解液でぬれたまま容器に封入することにより作成される。しかしこの場合、電極と電解液の比率を制御することが不可能である。

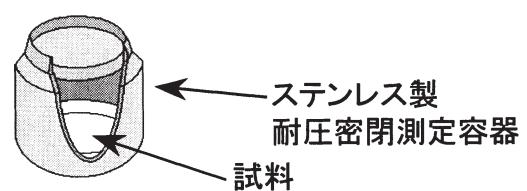


図2.DSC用耐圧密閉容器

また、電極材料は通常粉末状で、電池に組み上げる場合には導電補助材やバインダーと混合して集電体の金属箔に塗布する必要がある。これをそのままDSC測定に用いると、導電補助剤やバインダーの影響を取り除くことが不可能である。筆者らは種々の手法で「純粹な」充電状態の電極材料を調製し、電極と電解液共存下の発熱反応における各要素の寄与を明らかにすることを試みた。

図3に充電状態の黒鉛負極、およびそのバインダー単独と1 M LiPF<sub>6</sub> / EC+DMC(ジメチルカルボネート)電解液の種々の組み合わせのDSC曲線を示す<sup>12)</sup>。(a)はバインダーを用いて塗布した黒鉛で電気化学セルを組み、リチウムを電気化学的に挿入したものを取り出し、洗浄・乾燥後に電解液共存下で試料容器に封入したもののDSC曲線である。130°C付近に小さなピークが見られ、それから微小な発熱が280°C付近まで続いた後、大きな発熱ピークが観測された。これは従来報告されていた測定結果と類似している。ところが、(b)ではバインダーなしで電池を組みリチウムを

挿入した黒鉛について同様の測定を行ったものであるが、130°C付近に明確な発熱ピークはみられず、小さい発熱が緩やかに始まっている。(c)はバインダー+電解液、(d)はバインダー+負極(電解液なし)での測定結果であるが、このいずれにも130°C付近には明確なピークは見られないため、この反応は単なる材料の化学反応ではなく、モルフォロジーの変化に起因するものであると推測できる。すなわち、塗布により調製した負極では黒鉛粒子は部分的にバインダーにより覆われており、充電した場合には覆われていない部分のみに保護膜が形成される。130°C付近でバインダーが軟化し保護膜に覆われていない負極表面が露出されるため、この面と電解液との反応が急激に起こるものと考えられる。材料の本質的な反応によるのは、130°C以降に見られる緩やかな発熱と280°C付近の大きな発熱ピークであり、それぞれ熱により保護膜が成長する反応、および負極と電解液の直接的な反応に帰属できる。

正極のLiCoO<sub>2</sub>については、電気化学的手法ではなく酸処理により充電状態の物質を得ることを検討した<sup>13)</sup>。LiCoO<sub>2</sub>と硫酸を反応させることにより、リチウムが脱離した化合物Li<sub>0.49</sub>CoO<sub>2</sub>が得られた。これが電気化学的にリチウムを脱離したものとほぼ等価であることは、X線回折および充放電測定で確認した。こうして調製したLi<sub>0.49</sub>CoO<sub>2</sub>正極の量を種々に変化させて、一定量の1 M LiPF<sub>6</sub> / EC+DMC電解液と共にさせた場合のDSC曲線を図4に示す。

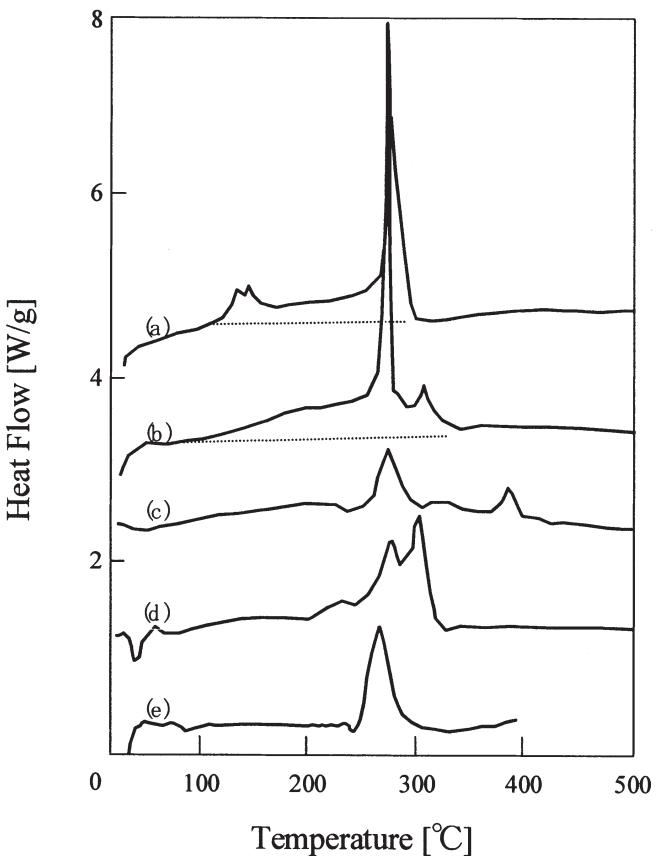


図3 黒鉛負極+1 M LiPF<sub>6</sub> / EC+DMC電解液系のDSC曲線

- (a) バインダーを用いて塗布した黒鉛(Li挿入後) + 電解液
- (b) バインダーなし黒鉛(Li挿入後) + 電解液
- (c) バインダーを用いて塗布した黒鉛(Li未挿入) + 電解液
- (d) バインダーを用いて塗布した黒鉛(Li挿入後)
- (e) 電解液のみ

大きく分けて200°C付近と260°C付近に2つの発熱ピークが見られ、両者とも正極量に比例する。前者は正極との活性表面による溶媒の分解、後者は正極から放出される酸素による溶媒の分解であると推測される。

筆者らは近年、ジフルオロ酢酸メチル(MFA)を電解液溶媒および共溶媒として用いることにより、リチウム金属負極の充放電効率が向上しリチウム金属二次電池電解液の有力候補となり得ることを見い出した<sup>10,14)</sup>。一般的に金属リチウムやリチウム挿入炭素と有機溶媒電解液の界面では、有機溶媒が少量リチウムと反応して分解生成物がリチウム表面に膜を形成する。この膜はリチウムイオンは通すものの、電解液の更なる分解を抑制する保護膜として働き、Solid Electrolyte Interphase (SEI)と呼ばれている。MFAを用いた電解液による充放電効率向上には、MFAとリチウム金属との界面で形成されるSEIの性質が大きく影響していることが予想された。こうした場合電解液とリチウム金属を共存させてDSC測定を行うことにより、SEIの強さについての情報を得ることも可能である。図5に1 M LiPF<sub>6</sub> / EC+DMCと1 M LiPF<sub>6</sub> / MFAを種々の比率で混合した電解液の、リチウム金属共存下でのDSC曲線を示す。180°C付近に見られる吸熱ピークはリチウムの融解を表している。1 M LiPF<sub>6</sub> / EC+DMC単独の場合にはリチウムの融解後すぐに、リチウムと電解液の反応を表す激しい発熱ピークが見られる。この場合

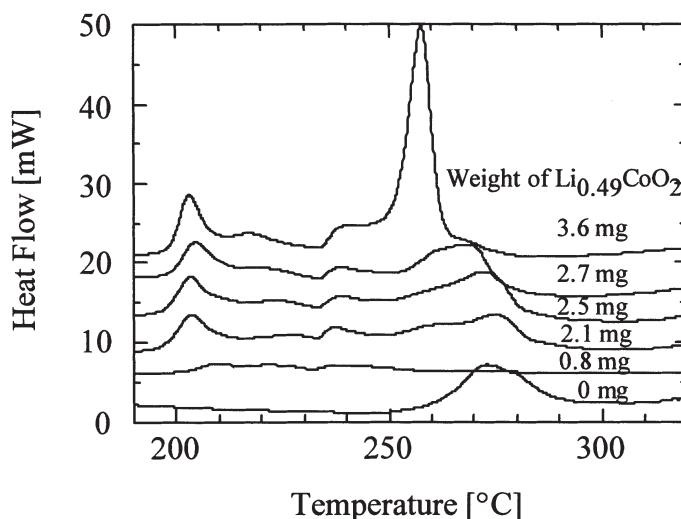


図4 Li<sub>0.49</sub>CoO<sub>2</sub> + 1 M LiPF<sub>6</sub> / EC+DMC電解液のDSC曲線

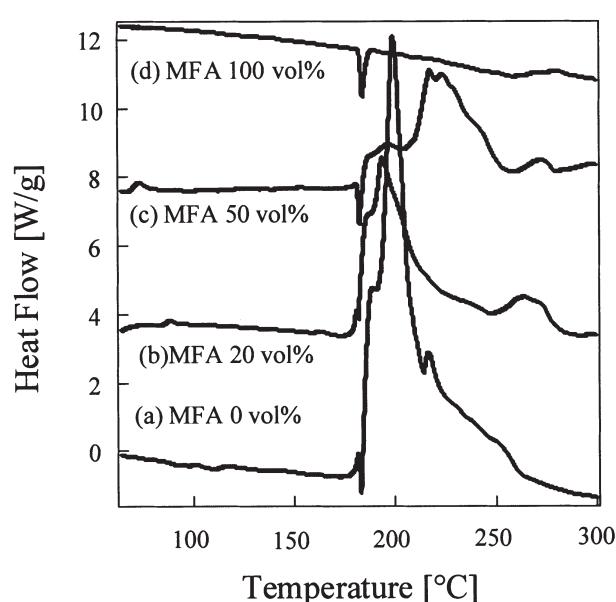
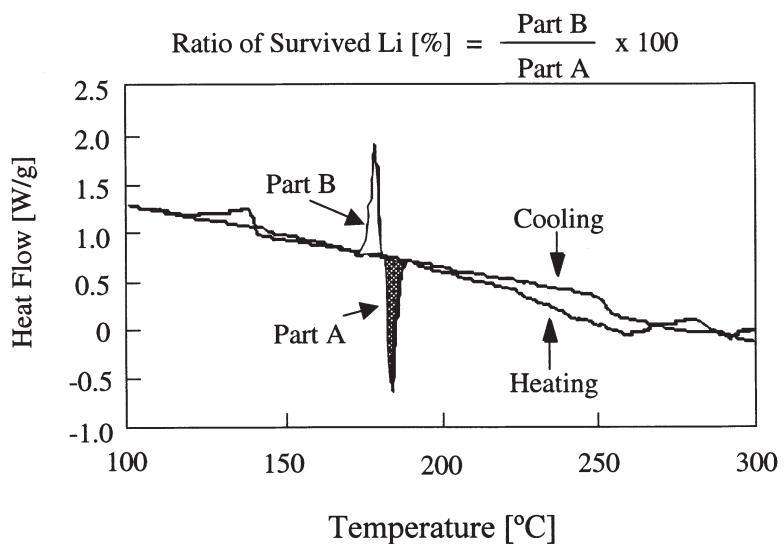


図5 1 M LiPF<sub>6</sub> / EC+DMCおよび1 M LiPF<sub>6</sub> / MFA  
混合電解液のLi金属共存下でのDSC曲線

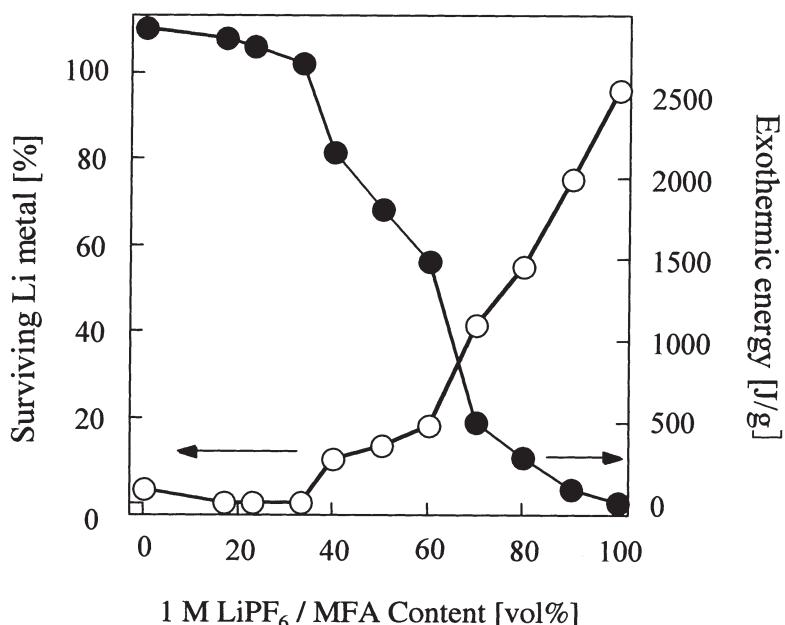
SEIによりリチウムが固体である間は反応が抑えられているが、リチウムの融解と共にSEIも崩壊し、それに伴い急速に反応が起こるものと考えられる。それに対し、1 M LiPF<sub>6</sub> / MFAを50 % 以上混合した系ではそのような発熱は抑えられており、特に1 M LiPF<sub>6</sub> / MFA単独の系では全く発熱ピークが見られない。MFAは含フッ素溶媒でありリチウムとの反応性自体は高いと思われるが、リチウムとの界面で形成されるSEIが強固であるため、リチウムの融解後も崩壊することなくMFAとリチウムの反応を妨げていると解釈される。ここでリチウムの電解液との反応後の残存量を知ることができれば、リチウム-電解液の反応がどれだけ抑制されたかを見積もることができる。そこで図6に示すように、300°Cまで昇温後に60°Cまで

図6 1 M LiPF<sub>6</sub> / MFAのLi共存下でのDSC曲線および残存Li量の算出法

はほぼ100 %のリチウムが残存している。また、発熱量の大きさとリチウムの消費量とは完全に対応していることがわかる。このことから、MFAを用いることにより非常に強固なSEIが形成されており、リチウムと電解液の反応を抑制しリチウムの利用効率を向上させるのに加え、高温でのリチウムと電解液の反応による発熱も完全に抑制できることが明らかになった。

以上のように、試料の調製法や測定法などを工夫することにより、DSC測定から得られる情報は非常に大きなものとなる。化学種や結晶構造の同定が可能な赤外分光や質量分析、X線回折などを併用することにより、電池材料相互の反応の全貌を明確にできると期待している。

冷却し、リチウムの再凝固に伴う発熱ピークも観察した上で、吸熱ピークから求めた融解熱と発熱ピークから求めた凝固熱の比によりリチウムの残存量を算出した。図7にMFAの混合比を種々に変化させた場合の、電解液とリチウムの反応による発熱量とリチウムの残存量をプロットしたものを見た。MFAの混合比が30 %以下の場合はリチウムはほとんど残存しないが、それ以上ではMFAの量の増加に従つて残存リチウム量も増加し、MFA単独で

図7 1 M LiPF<sub>6</sub> / EC+DMCと1 M LiPF<sub>6</sub> / MFA混合電解液中の、300°Cまで加温後の残存Li量および発熱量

## &lt;参考文献&gt;

- 1) J. R. Dahn, E. W. Fuller, M. Obrovac, U. von Sacken, Solid State Ionics, **69**, 265 (1994).
- 2) U. von Sacken, J. R. Dahn, Abstract 54, p87, The Electrochemical Society Extended Abstracts, Vol. 90-2, Seattle, WA, Oct. 14-19, 1990.
- 3) U. von Sacken, E. Nodwell, A. Sundher, J. R. Dahn, Solid State Ionics, **69**, 284 (1994).
- 4) U. von Sacken, E. Nodwell, A. Sundher, J. R. Dahn, J. Power Sources, **54**, 240 (1995).
- 5) M. N. Richard, J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc., **146**, 2068 (1999).
- 6) A. Du Pasquier, F. Disma, T. Bowmer, A. S. Gozdz, G. Amatucci, J.-M. Tarascon, J. Electrochem. Soc., **145**, 472 (1998).
- 7) Z. Zhang, D. Fouchard, J. R. Rea, J. Power Sources, **70**, 16 (1998).
- 8) A. M. Anderson, K. Edstrom, J. O. Thomas, J. Power Sources, **81-82**, 8 (1999).
- 9) H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai, J. Yamaki, Solid State Ionics, **109**, 295 (1998).
- 10) J. Yamaki, I. Yamazaki, M. Egashira, S. Okada, J. Power Sources, **102**, 288 (2001).
- 11) T. Kawamura, A. Kimura, M. Egashira, S. Okada, J. Yamaki, J. Power Sources, **104**, 260 (2002).
- 12) J. Yamaki, H. Takatsui, T. Kawamura, M. Egashira, Solid State Ionics, **148**, 241 (2002).
- 13) Y. Baba, S. Okada, J. Yamaki, Solid State Ionics, **148**, 311 (2002).
- 14) K. Sato, I. Yamazaki, S. Okada, J. Yamaki, Solid State Ionics, **148**, 463 (2002).
- 15) N. Katayama, T. Kawamura, Y. Baba, J. Yamaki, J. Power Sources, **109**, 321 (2002).
- 16) J. Yamaki, Y. Baba, N. Katayama, H. Takatsui, M. Egashira, S. Okada, J. Power Sources, **119-121**, 789 (2003).

## 新設装置の紹介

試料水平型X線回折装置

理学電機株式会社製

MultiFlex

(仕様)

**X線発生部**

最大定格出力:2k  
定格電圧 :20~50kV  
定格電流 :2~50mA  
安定度 :±0.01%以内  
ターゲット :Cu

**ゴニオメータ部**

スキャンモード: $\Theta s/\Theta d$ 連動、 $\Theta s$ 、 $\Theta d$ 単独  
ゴニオメータ半径:185mm

**検出部**

シンチレーションカウンタ:シンチレータ(NaI、プリアンプ付フォトマルチプライヤ)

**コンピュータ部**

OS:Windows2000

**オプション**

カウンタモノクロメータ、6試料自動交換装置

**(設置場所)**

中央分析センター工学分室217室

試料水平型ゴニオメータを採用しているため、測定中の試料落下の恐れがありません。粉末試料から液体試料まであらゆる試料形態に対応します。粉末X線回折パターン総合解析ソフトJADE6.0搭載。JADE定性プログラムは従来のピークベースの検索機能に加えて、プロファイルベースの検索が可能。粉末X線回折データベース(ICDD)はCD-ROMで供給され、Set52まで完備。他メーカーの装置で得られたデータも解析可能。

## お知らせ

- (1) アノード冷却水の漏れによる測定室真空低下のため、X線光電子分光(XPS)装置のアノードを交換しました。(筑紫地区)
- (2) 自由減衰信号積算不良のため、NMR装置のパワーアンプ、JCPU、AD変換のインターフェイスを交換しました。(筑紫地区)

## 登録装置 QandA

- 利用料金は？／各研究室でご自由に設定可能です。全額研究室に移算されます。
- 利用料金の計算は？／利用料金の計算及び移算手続きは分析センターが代行します。
- 装置の設置場所は？／現在設置されている場所です。移動する必要はありません。
- 負担が大きくなるのでは？／負担分を考慮して、利用経費を設定して下さい。
- 面倒では？／否定はできませんが、全学的視点から装置が効率的に利用でき、学内の相互協力に寄与しているというメリットをお考えいただければ幸いです。
- 手続きは？／登録装置システムにご賛同いただけましたら、「装置登録依頼書」(用紙はダウンロードするか、センターに要求して下さい)に必要事項をご記入の上、分析センターへお送りいただけます。

中央分析センターでは、全学的な分析機器の共同利用の一層の充実を図るため、隨時「登録装置」を募集しています。  
「登録装置」システムは学内での共同利用を可能にするものです。

### 編集後記

分析センターの屋上には大きなクーリングタワーが設置され、各種装置の冷却水として使用しています。ところが、毎年夏場は藻が大量に生え、掃除が大変です。何とかしたいと思っていたところ、トルマリンを入れておけば藻が生えないと業者が売り込みに来ました。試してみましたが、びっしりと藻が生えました。業者に訴えたところ、トルマリンを入れる容器が悪い、次は酸化チタンを入れて下さい、敷き詰め方が悪いと、次々に説明が変わりました。結局、藻はしつかり生え、トルマリンは何の効果もありませんでした。トルマリンの効能書きには、赤錆の除去から水を電気分解する、遠赤外線を発生する、マイナスイオンを発生する、水のクラスターを小さくする、ご飯が美味しいになる、アトピーに効く、まであります。これらは、ほとんど科学的根拠はありません。先日はスーパーでトルマリンのネックレスまで売っていました。体に良いとかで。皆さん、気をつけましょう。

### 九州大学中央分析センターニュース

第82号 平成15年9月9日発行

九州大学中央分析センター（筑紫地区）

〒816-8580 福岡県春日市春日公園6丁目1番地  
TEL 092-583-7870/FAX 092-593-8421

九州大学中央分析センター工学分室（箱崎地区）

〒812-8581 福岡市東区箱崎6の10の1  
TEL 092-642-3832/FAX 092-642-3832

ホームページアドレス

<http://www.bunseki.cstm.kyushu-u.ac.jp>