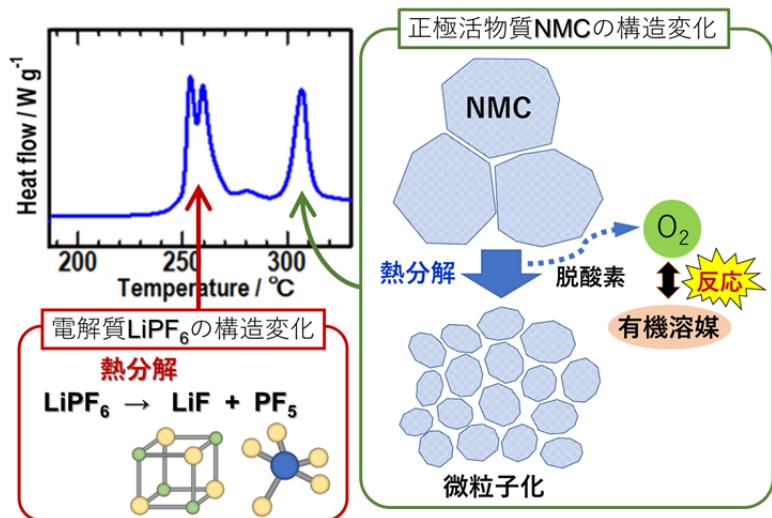


電解液系電極材料の発熱メカニズムを解明 ～次世代リチウムイオン電池の開発に一步前進～

■研究成果のポイント■

- 電解液系リチウム電池用正極複合体が示す発熱反応には、電解質の分解反応が関与していることを透過型電子顕微鏡による直接観察によって明らかにしました。
- さらに正極複合体の発熱反応には、活物質の微粒子化に起因する脱酸素と有機溶媒との化学反応も関与している可能性があることが分かりました。
- 本研究成果は、次世代リチウムイオン電池の実用化に大きく貢献します。



大阪府立大学（学長：辻 洋）の塙崎 裕文 特認助教、森 茂生 教授、林 晃敏 教授、辰巳砂 昌弘 教授と、群馬大学（学長：平塙 浩士）の森本 英行 准教授らは、JST（理事長：濱口 道成）戦略的創造研究推進事業 先端的低炭素化技術開発・特別重点技術領域「次世代蓄電池」（ALCA-SPRING）の一環として、電解液系リチウム電池用電極材料の熱安定性評価技術を確立し、その発熱反応のメカニズム解明に一步前進しました。

近年、リチウムイオン二次電池は、大型化や高エネルギー密度^{注1)}化によって、電気自動車等の車載用電源としての応用が期待されています。しかし、一般的なリチウム電池には、可燃性の有機溶媒を用いているため安全性に課題があります。さらなる大型化・高エネルギー密度化を実現するためには、電池の発熱や発火等を抑制し、安全性の確保が極めて重要です。このため、電池材料の発熱挙動の評価や電池材料が示す発熱反応の要因を解明することが必要不可欠です。

本研究では、正極活性物質 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ （以下 NMC）からなる電解液系リチウム電池用の電極複合体に着目し、透過型電子顕微鏡（以下 TEM）を用いたその場観察によって、本材料が示す発熱反応の主たる要因について調べました。なお、本研究成果は Scientific Reports 誌にて、2018 年 10 月 23 日に掲載されました。

【研究に関するお問い合わせ】 大阪府立大学 大学院工学研究科 物質・化学系専攻 マテリアル工学分野
特認助教 塙崎裕文 E-mail: h-tsukasaki57@mtr.osakafu-u.ac.jp Tel: 072-252-1161
教授 森茂生 E-mail: mori@mtr.osakafu-u.ac.jp Tel: 072-254-9318
群馬大学 大学院理工学府 環境創生部門
准教授 森本英行 E-mail: hmoriimoto@gunma-u.ac.jp Tel: 0277-30-1383

【研究の背景】

従来のリチウムイオン電池は優れた充放電サイクル特性と高いエネルギー密度を示すものの、電解液に可燃性の有機溶媒を用いているため、安全性に大きな課題があります。リチウムイオン電池の発熱メカニズムについては、これまでに電解液や活物質の酸化分解反応等、諸説提案されていますが、詳細は未だに解明されていません。

本研究では、示差走査熱量^{注2)}(以下 DSC)測定後の正極複合体に対して室温その場 TEM 観察を行いました。加熱によって生じた構造変化から電解液系リチウム電池用の NMC 正極複合体が示す発熱反応の起源について検討しました。

【研究内容と成果】

本研究では、電解液系リチウム電池用の NMC 正極複合体が示す発熱反応の要因について TEM 観察により調べました。電解液にはエチレンカーボネート等を含む混合溶媒に電解質 LiPF₆を加えたものを用いました。まず、電解液系リチウム電池用材料を TEM 観察するための実験環境を整えました。充放電した後、図 1 に示すような SUS 製ステンレス容器に複合体を封入して DSC 測定を行いました。DSC 測定後、SUS 製容器を不活性ガス雰囲気のグローブボックス内で解体し NMC 正極複合体を取り出します。この取り出した複合体をマイクログリッド上に散布したものを TEM 観察用試料としました。また、TEM 観察時には不活性ガス雰囲気対応の真空 TEM ホルダーを用いました。

図 2 は充電後 NMC 正極複合体の熱的性質を DSC 測定で調べた結果です。一定の昇温速度で加熱していくと、250 °C と 300 °C 付近に大きな発熱反応が存在します。これら発熱反応の要因を明らかにするため、加熱温度の異なる試料を準備しました。準備した試料は、DSC 測定により 240 °C、290 °C、および 330 °C で加熱処理した NMC 正極複合体です。TEM 観察の結果、発熱ピークよりも高温まで加熱した複合体では顕著な構造変化が生じていることが分かりました。

まず加熱温度 290 °C の NMC 正極複合体では、電解質 LiPF₆に構造変化が見出されました。図 3 (a) は NMC 正極複合体のホロコーン暗視野像^{注3)}、図 3 (b) は LiPF₆領域から取得した電子回折図形とその積分強度プロファイルです。電子回折図形中には、LiPF₆由来のデバイリング^{注4)}に加え、多数の回折スポットが観察されます。解析の結果、回折スポットは結晶相 LiF の析出によるものであることが分かりました。一方、図 3 (a) は回折スポットを用いて結像したホロコーン暗視野像です。LiPF₆領域に LiF ナノ結晶が多数析出している様子が観察されます。このことは LiPF₆の一部が LiF に分解していることを示唆しています。従って、250 °C 付近の発熱反応には LiPF₆の分解反応 (LiPF₆ → LiF + PF₅(gas)) に伴う発熱が関与していることが分かりました。

一方、加熱温度 330 °C の NMC 正極複合体では、正極活物質 NMC に構造変化が見出されました。図 4 は加熱温度 240 °C と 330 °C の NMC 正極複合体の走査型電子顕微鏡像^{注5)}です。発熱ピークよりも高温まで加熱した 330 °C の複合体では NMC が微粒子化していることが分かります。図 5 は微粒子化した NMC 粒子から取得した高分解能 TEM 像と電子回折図形です。電子回折図形中には積層欠陥に起因するストリーク、像中には幅数 nm の線状コントラストが試料全体に観察されます。このことは、NMC の層状構造中に、多数の積層欠陥が生じていることを示唆しています。このように NMC では加熱によって積層欠陥が多数層状構造に導入され、微粒子化することが分かりました。このような構造変化には、NMC から酸素脱離が伴うことが予想されます。従って、300 °C 付近の発熱反応には、脱酸素による有機溶媒の酸化(例えば、(CH₂O)₂CO + 5/2O₂ → 3CO₂ + 2H₂O 等) に伴う発熱が関与している可能性があります。

以上の結果から、電解液系 NMC 正極複合体の発熱反応には、図 6 に示すように電解質 LiPF₆の分解反応、ならびに NMC の微粒子化に起因する酸素脱離が関与している可能性が示唆されました。このような TEM 観察と DSC 測定を組み合わせた発熱挙動の解析手法は、他の電極複合体や電解質にも十分応用できます。

【今後の展開】

研究グループは今後、本材料の長期充放電サイクル後における電気化学特性や熱的安定性について評価を進めています。また、NMC からの酸素脱離についても詳細な検討を進めるため、ガス分析等も取り入れる予定です。

このように、電池材料の発熱挙動とその要因を多角的に評価し、リチウムイオン二次電池の大型化や高エネルギー密度化の実現に貢献していきたいと考えています。

【参考図】



図 1. 電解液系リチウム電池用材料を TEM 観察するための実験環境

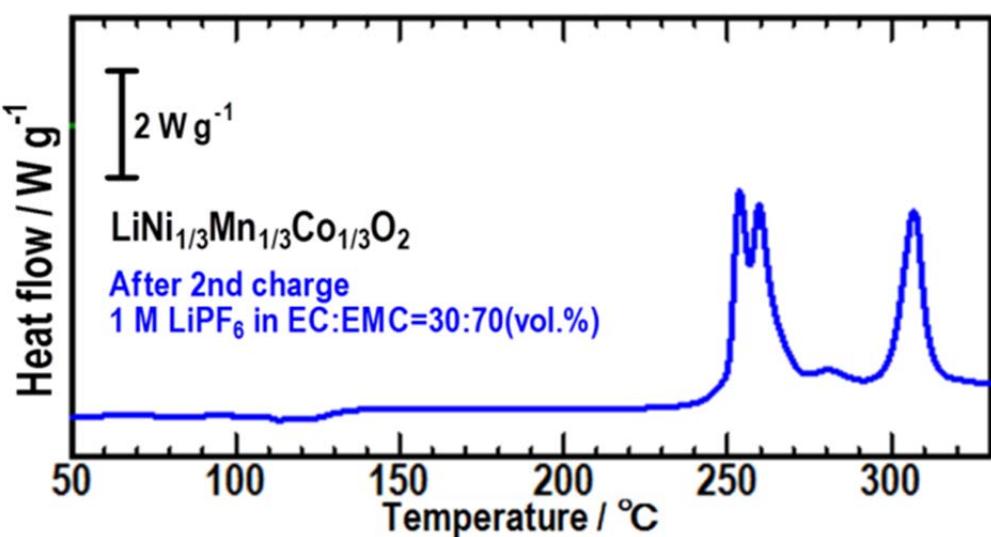


図 2. 充電後 NMC 正極複合体の示差走査熱量測定結果

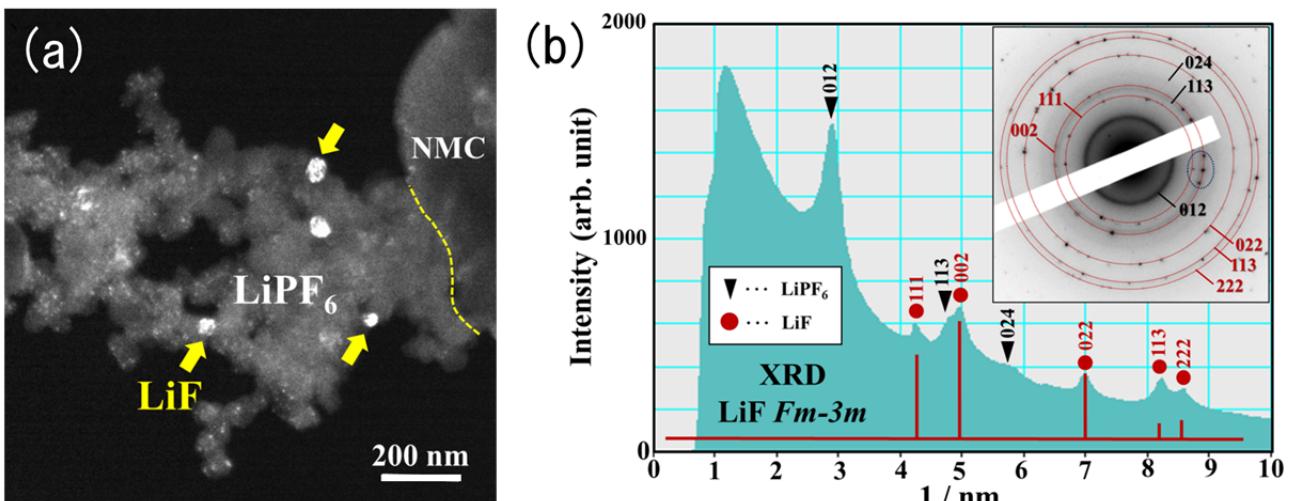


図3. NMC 正極複合体の暗視野像(a)と LiPF_6 領域から取得した電子回折図形とその積分強度プロファイル(b)

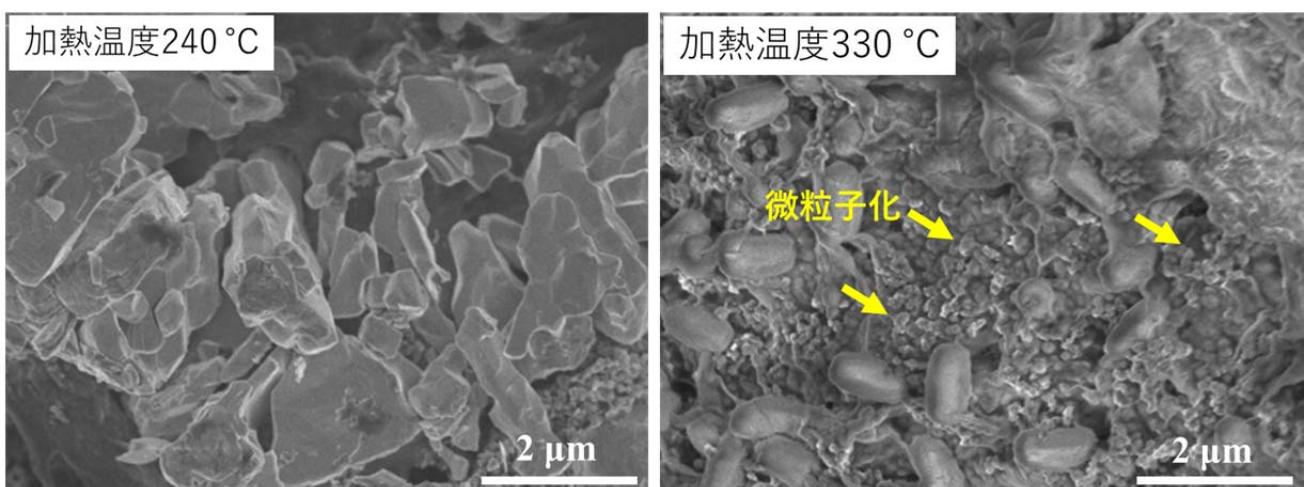


図4. 加熱温度 240 °C と 330 °C の NMC 正極複合体の走査型電子顕微鏡像

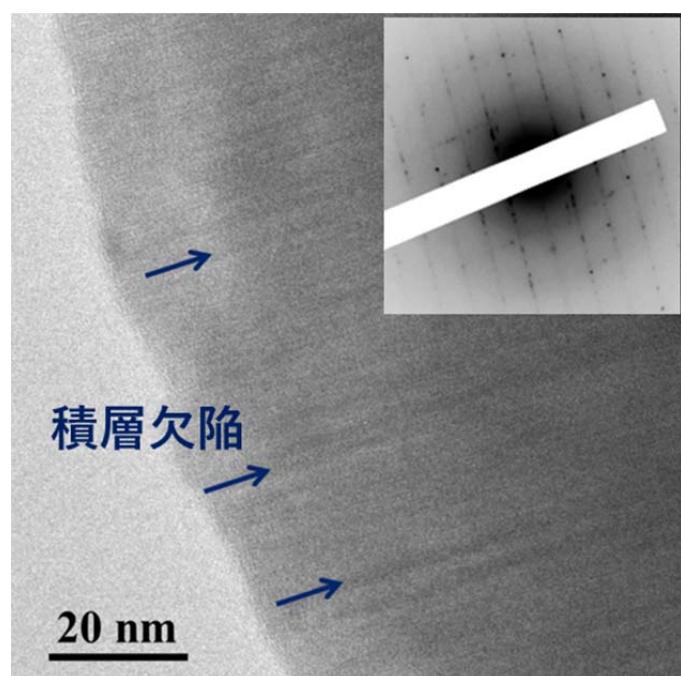


図5. 热分解によって微粒子化した NMC ナノ粒子の高分解能 TEM 像と電子回折図形

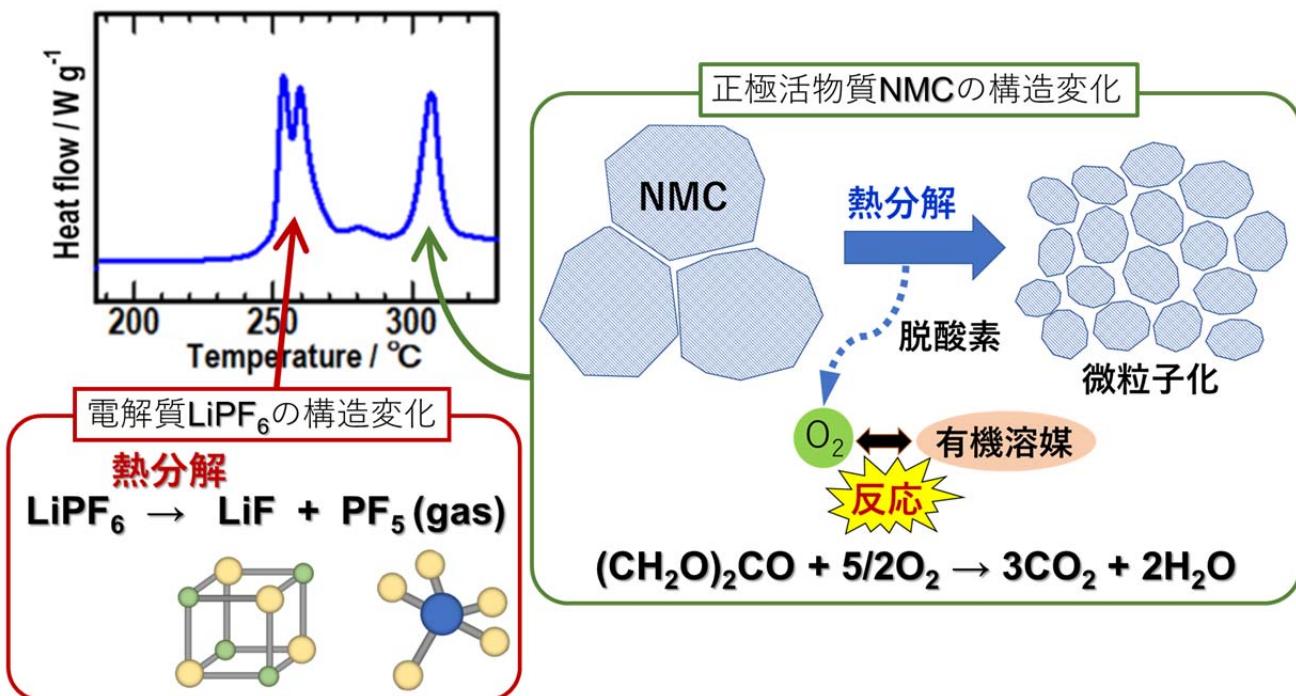


図6. 電解液系 NMC 正極複合体の発熱メカニズム

【用語解説】

注1) エネルギー密度

電池から取り出せるエネルギー量の値。単位質量、もしくは単位体積あたりにどのくらいエネルギーが詰まっているかを表した指標のことと言います。

注2) 示差走査熱量測定

測定試料と基準物質との間の熱量の差を計測することで、相転移や結晶化等による吸熱・発熱反応を測定する熱分析の手法です。

注3) ホロコーン暗視野像

電子線を光軸に対して回転させながら試料に照射する観察手法で、これにより電子回折図形中の回折スポットを正確に像へ反映できます。

注4) デバイリング

多結晶物質に電子線が入射したとき得られる環状の回折パターンのことをデバイリングと呼びます。多結晶試料から得られる回折パターンは、方位の異なる各結晶粒からの回折スポットが重なり、リング状に観察されます。

注5) 走査型電子顕微鏡像

走査型電子顕微鏡は電子顕微鏡の一種です。電子線を絞って電子ビームとして対象に照射し、対象物から放出される二次電子等を検出することによって対象を観察します。

【発表雑誌】

論文名 : Thermal behavior and microstructures of cathodes for liquid electrolyte-based lithium batteries (電解液系リチウムイオン電池正極の熱安定性と微細構造評価)

著者 : 塚崎裕文¹, 福田航¹, 森本英行², 新井俊裕², 森茂生¹, 林晃敏¹, 辰巳砂昌弘¹

(1 大阪府立大学 大学院工学研究科、2 群馬大学 大学院理工学府)

掲載誌 : Scientific Reports

論文 URL : <https://www.nature.com/articles/s41598-018-34017-2>

doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-34017-2> (オープン・アクセスのため無料で閲覧可能)

【問い合わせ先】

■研究内容に関すること

大阪府立大学 大学院工学研究科 物質・化学系専攻 マテリアル工学分野 特認助教

塚崎 裕文 (つかさき ひろふみ)

〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1

E-mail: h-tsukasaki57@mtr.osakafu-u.ac.jp

Tel: 072-252-1161

大阪府立大学 大学院工学研究科 物質・化学系専攻 マテリアル工学分野 教授

森 茂生 (もり しげお)

〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1

E-mail: mori@mtr.osakafu-u.ac.jp

Tel: 072-254-9318

群馬大学 大学院理工学府 環境創生部門 准教授

森本 英行 (もりもと ひでゆき)

〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1

E-mail: hmoriimoto@gunma-u.ac.jp

Tel: 0277-30-1383

■報道提供に関すること

大阪府立大学 理事長室 広報課広報グループ

塩根 春華 (しおね はるか)

〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1

E-mail: koho@osakafu-u.ac.jp

Tel: 072-254-9103

群馬大学 理工学部庶務係広報担当

〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1

E-mail: t-kouhou@jimu.gunma-u.ac.jp

Tel: 0277-30-1011