



1 はじめに

携帯電話やノートブックパソコンなどのポータブル機器の発展とともに、リチウムイオン二次電池の高容量化、高エネルギー密度化が日々行われ実現されている。これに伴い、電池の安全性確保は従来以上に重要視されてきている。例えば安全性を欠いた電池は発煙、発火、破裂などの危険な状態になるといった報告がされているが、その要因としてリチウムイオン二次電池に用いられている電解液が主に可燃性の有機溶媒であり、その電池を高温状態に放置したときに電池内部で起こる化学反応による発熱が挙げられる¹⁾。つまり電池の安全性はこの化学反応を制御することが重要であり、そのポイントの一つに正極活物質の熱安定性が挙げられ、正極活物質の構造も含めて盛んに研究が行われている^{2)・4)}。本稿では示差走査熱量計(DSC)を用いた正極活物質の熱安定性測定の取り組みを紹介する。

2 実 験

正極活物質として日本化学工業株式会社製 LiCoO_2 、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ ($\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co} = 8:1:1$)、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ ($\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co} = 1:1:1$)を使用した。これら活物質と導電剤と結着剤を所定の重量比で混合して、N-Methyl-2-pyrrolidone に分散させスラリーを調製した。このスラリーをアルミニウム箔に塗布し乾燥させた後、ローラープレス機にてプレスし、所定のサイズに裁断することで電極シートを作製した。これを正極とし、負極に金属 Li、電解液に 1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{EMC}$ (1:1 vol)、1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{EMC}$ (1:2 vol)、1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}$ (1:1 vol)のいずれかを用いてコイン電池を作製した。このコイン電池を 4.4 V (vs. Li/Li^+)まで充電した後、分解

して正極材料を取り出し、この正極材料 5.0 mg とコイン電池作製時に用いた電解液と同一組成の電解液 5.0 μL を加えて密閉型試料容器に入れた。これを DSC (セイコー DSC 6200)により、 2 min^{-1} の昇温速度で室温 - 350 の温度範囲で測定を行い熱安定性を評価した。

それぞれ電解液に関しては LiPF_6 を 1 M 溶解した EC (ethylene carbonate)、EMC (ethyl methyl carbonate)、DEC (diethyl carbonate)の内、いずれかの有機溶媒を上記体積比で混合した溶液を示す。

3 結果および考察

3.1 粒径による差異

Fig. 1 に平均粒径の異なる LiCoO_2 の DSC 曲線を示す。用いた LiCoO_2 の平均粒径は 5 μm と 20 μm で、電解液は 1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{EMC}$ (1:1 vol)を使用した。参考として充電後の LiCoO_2 単独 (平均粒径 15 μm) と電解液単独での DSC 曲線も示した。図より活物質単独、電解液単独ではそれぞれ 190 と 240 付近に単一ピークが観察されるが、活物質と電解液を混合した試料では 180 - 280 の広い温度範囲で複数の発熱反応が観察された。電解液と混合した系で活物質の平均粒径が 5 μm と 20 μm の場合で比較すると、20 μm 品は 5 μm 品より発熱開始温度が高く、190 - 210 での発熱量が少ない。このピークは上記結果より LiCoO_2 単独に由来する発熱が主と考えられるが、後の 3.2 でも示すようにこの温度帯のピークは電解液の種類によっても左右されることから、活物質と電解液の反応にも由来していると考えられる。活物質の粒径差による今回の結果は、電解液との反応性の違い、つまり活物質の粒径が小さいほど電解液を分解させやすく、粒径が大きいほど熱安定性に優れていることを意味している。

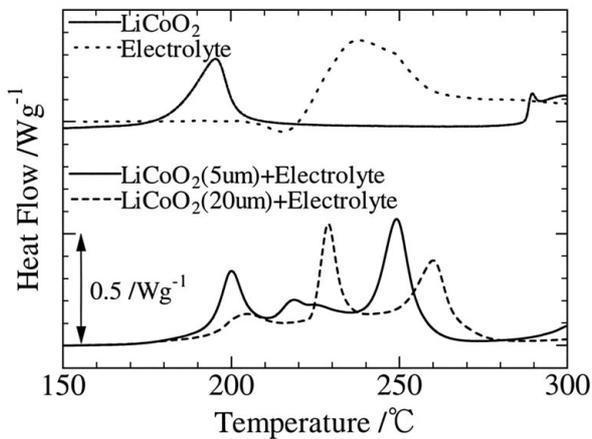


Fig. 1 DSC curves of LiCoO₂ with different particle sizes.

3.2 電解液による差異

Fig. 2 に、活物質は統一し電解液のみを変更したときの LiCoO₂ の DSC 曲線を示す。活物質の平均粒径は 10 μm、電解液は 1M LiPF₆/EC:EMC (1:1 vol)、1M LiPF₆/EC:EMC (1:2 vol)、1M LiPF₆/EC:DEC (1:1 vol) を使用した。この図より EC:EMC (1:1 vol) と比較して EC:EMC (1:2 vol) を使用した場合は 190 付近の低温側での発熱量が少なく、高温側での発熱ピークが高温側へシフトしたことを確認できた。EC:DEC (1:1 vol) を用いた場合は EC:EMC (1:1 vol) と比較して 220 以上の高温側での発熱量を抑えていることが分かる。このことから今回の活物質、電解液の組み合わせでは 1M LiPF₆/EC:EMC (1:2 vol) が最も熱安定性に優れているといえる。また今回の活物質との組み合わせでは 190 付近の発熱量と電解液中の EC 含有量に相関があり、高温側での発熱抑制には DEC が有効な可能性があることが推測できる。

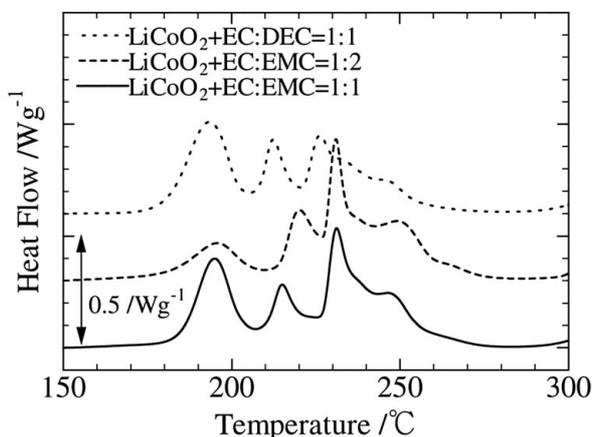


Fig. 2 DSC curves of LiCoO₂ in various electrolytes.

3.3 活物質の組成による差異

Fig. 3 に活物質の Ni, Mn, Co の組成を変更したときの DSC 曲線を示す。用いた活物質は LiCoO₂ (グラフ中は Ni:Mn:Co = 0:0:1 と表記)、Li(Ni, Mn, Co)O₂ (Ni:Mn:Co = 8:1:1), Li(Ni, Mn, Co)O₂ (Ni:Mn:Co = 1:1:1) で平均粒子径は全て 10 μm、電解液は 1M LiPF₆/EC:EMC (1:1 vol) を使用した。この図から発熱開始温度は LiCoO₂ より Ni が一部含まれている Ni 系正極材の方が高いことが確認された。各正極材の最低温側での発熱量は Ni:Mn:Co = 8:1:1 が最も大きく、次いで LiCoO₂, Ni:Mn:Co = 1:1:1 となった。以上から、これらの活物質の中では Ni:Mn:Co = 1:1:1 が最も熱安定性に優れていた。Ni 系正極材のみで比較すると、Ni:Mn:Co = 8:1:1 は 200 - 230 で激しい発熱挙動を示すのに対して、Ni:Mn:Co = 1:1:1 では 200 - 230 での発熱挙動は穏やかだが、260 以降に大きな発熱ピークが観察された。このことから、Ni および Co に由来する発熱反応は主に 240 以下で進行し、Mn に由来する発熱反応は 250 以上に存在することが推測でき、Ni, Mn, Co の構成比率を最適化することによって発熱挙動、つまり活物質の熱安定性をコントロールすることが可能と考えられる。

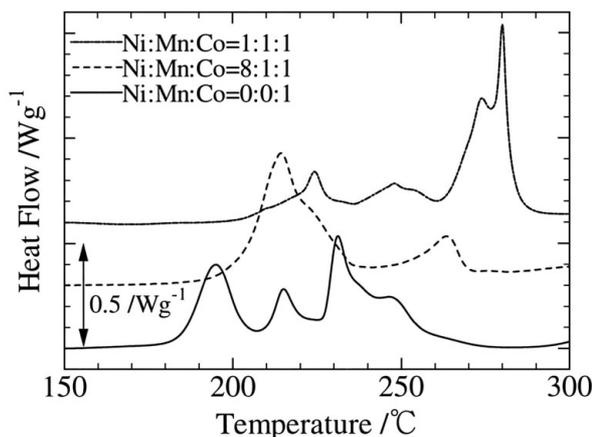


Fig. 3 DSC curves of cathode materials with various ratios of Ni, Mn and Co.

4 おわりに

リチウム二次電池用正極活物質の熱安定性について検討した結果、活物質の粉体特性や組成の違い、使用する試料の部材の違いにより発熱挙動が異なることが分かった。3.2 で「組み合わせ」と表記したが、熱安定性試験に限らず、この分野の評価(サイクル試験, 負荷試験などの電池試験)は正極, 負極, 電解液など各部材の組み合わせによっても性能が変わってくるため、

そのような表現とした。本稿では紹介しなかったが、試料作製におけるコイン電池の充電電圧を変更することによって発熱挙動が大きく変わることが分かっている。また Ni, Mn, Co の一部を異種金属によって置換したり、活物質表面のコーティングなどによる改質によっても発熱挙動に変化がある。そのため活物質の履歴や他の部材との組み合わせ、充電電圧の変更など様々な構成でのサンプルで測定を行い、データを蓄積することが重要である。正極材は高容量で安全性が高い、など全ての性能が優れていることが求められ、活物質の物性、組成の最適化、それら合成法の最適化を図ることが重要である。その判断材料として DSC による熱安定性試験は有効な評価法の一つであると考えている。



著 者

氏名 **大石 義英**

Yoshihide OHISHI

所属 電材事業本部

電材研究部

電池材料グループ

参考文献

- 1) 小久見善八監修, “新規二次電池材料の最新技術”, シーエムシー(1997)
- 2) 荒井創, 津田昌幸, 林政彦, 斉藤景一, 櫻井庸司, 第41回電池討論会講演要旨集, 1D05, 382(2000)
- 3) Hajime ARAI, Masayuki TSUDA, Keiichi SAITO, Masahiko HAYASHI and Yoji SAKURAI, *J. Electrochem. Soc.* 149(4), A401(2002)
- 4) 成岡慶紀, 吉竹伸介, 鳥山順一, 寺崎正直, 水谷実, 山地正矩, 第42回電池討論会講演要旨集, 1A17, 116(2001)