

LiCoO₂ 正極を用いたリチウムイオン電池の 過充電状態における発熱挙動

Thermal Behavior of Overcharged State of Lithium-Ion Cells Using LiCoO₂ Positive Electrode

北野 真也* 上坊 泰史* 和田 弘*
青木 卓* 村田 利雄*

Shinya Kitano Yasushi Uebou Hiroshi Wada
Takashi Aoki Toshio Murata

Abstract

Thermal behavior of the lithium-ion cell using LiCoO₂ has been investigated at overcharged state by accelerating rate calorimeter (ARC), DSC, TG, and XRD measurements. The ARC measurement study of test cells showed that the self-heating rate below 170 °C is drastically increased after charged to 5.0 V. The results of ARC measurement for each positive and negative electrode of disassembled cell overcharged to 5.0 V suggest that this destabilization was caused by new exothermic reactions of LiCoO₂ positive electrode. The peak of self-heating rate was observed at 95 °C and 140 °C. From DSC results, the exothermic reaction was found to be appeared after charged above 4.7 V and 4.6 V vs. Li/Li⁺, respectively. It was also found from XRD, DSC, and TG results that the first exothermic reaction is caused by the crystal structure-change of CoO₂ from hexagonal phase to cubic phase, and the second exothermic reaction is by the decomposition of electrolyte on the surface of LiCoO₂.

Key words: LiCoO₂ positive electrode; Thermal behavior; Overcharged state; Exothermal reaction

1 緒言

リチウムイオン電池は、高エネルギー密度であり、小形・軽量という特長から携帯電話やノートパソコン、デジタルカメラなどの携帯電子機器の電源として広く用いられている。リチウムイオン電池の正極活物

質には、主に α -NaFeO₂ 構造を有するコバルト酸リチウム LiCoO₂ が、負極活物質には黒鉛などの炭素材料が用いられている。リチウムイオン電池を過充電すると、電解液の酸化分解による発熱が生じたり、活物質が熱的に不安定となる。そのために、電池の熱安定性が低下することから、保護回路によって過充電を防止して、信頼性および安全性を確保している。今後さらなる信頼性および安全性の向上をはかるためには、

* 研究開発センター 第二開発部

過充電状態の電池の発熱挙動を理解し、そのメカニズムを明らかにする必要がある。

そこで今回、正極活物質にLiCoO₂を用いたリチウムイオン電池について、Accelerating Rate Calorimeter (ARC)測定、Differential Scanning Calorimeter (DSC)測定、X線回折(XRD)分析、およびThermal Gravimeter (TG)測定を用いて検討したところ、興味ある知見が得られたので報告する。

2 実験方法

2.1 試験セル

正極活物質にはLiCoO₂を用い、その活物質89 mass%と導電助材のアセチレンブラック4 mass%と結着材のポリフッ化ビニリデン樹脂(PVdF)7 mass%とをN-メチル-2-ピロリドン(NMP)とともに混合し、ペースト状とした。これをアルミニウム箔上に塗布して乾燥した後に、所定の寸法にプレスおよび裁断して正極板を作製した。負極活物質には、難黒鉛化性炭素を用い、その活物質94 mass%とPVdF 6 mass%をNMPとともに混合し、ペースト状にした。これを銅箔上に塗布して乾燥した後に所定の寸法にプレスおよび裁断して負極板を作製した。これらの極板をポリエチレン製の微多孔性セパレータを介して巻回したのち、ニッケルメッキした鉄製のケース内に挿入した。電解液には、LiPF₆を溶解したエチレンカーボネート(EC)/ジエチルカーボネート(DEC)/エチルメチルカーボネート(EMC)混合溶媒を用いた。その電解液を注液してから、封口して450 mAh級の試験電池を作製した。そのサイズは、高さ45 mm、幅22 mm、厚さ6 mmである。

2.2 過充電試験

過充電試験は、放電状態の電池を25℃、2 ItAの電流(900 mA)で12 Vまで充電した後、引き続き12 Vの定電圧充電する方法でおこなった。

2.3 電池のARC測定

過充電状態での電池の熱安定性を評価するためにARC測定をおこなった。この測定は断熱状態で試料を段階的に昇温することによって自己発熱させ、そのときの温度変化を測定する方法である。この温度変化を時間で微分することにより各温度での自己発熱速度を求めることができる。また、過充電の深度の影響についても検討するために、その充電終止電圧を4.25 V、4.40 Vおよび5.00 Vと変化させた。なお、4.25 Vは通常の満充電時の終止電圧である。この電圧が4.25 V

の場合には、450 mAの電流で4.25 Vまで通電した後、その電圧で合計3時間保持した。4.40 Vおよび5.00 Vの場合には、4.25 Vまで充電した電池を、さらに450 mAの電流で4.40 Vまたは5.00 Vまで過充電した。これらをステンレス網製のかごに入れて装置に取り付けた。測定は、50℃から400℃の範囲でおこない、昇温ステップは5℃とし、電池の温度変化率が0.02℃ min⁻¹以上の場合に自己発熱していると判断した。

2.4 正極板および負極板のARC測定

電池の自己発熱が正極活物質と負極活物質のいずれに起因するのかを調べるために、正極板または負極板のみでARC測定をおこなった。2.3項と同様にして、試験電池を5.00 Vまで過充電したのち、露点-50℃のドライ雰囲気下で電池を解体した。なお、極板に保持された電解液が乾燥しないように、別の空の電池ケースにすばやく挿入・封口して評価用サンプルとした。その測定条件は2.3項と同様である。

2.5 正極板のDSC測定

過充電状態での正極活物質の熱安定性を検討するために、過充電の深度を変えた正極板のDSC測定をおこなった。その深度は充電電位を変えて調整した。その設定値は、4.3 V、4.5 V、4.6 V、4.7 V、4.8 V、5.0 Vおよび5.5 V vs. Li/Li⁺の7種類とした。試験電池の正極板を大きさ20 mm × 15 mmに切り出して作用極に、リチウム金属極を対極および参照極に、電解液に2.1項記載のものを用いて3極式ビーカーセルを作製した。これを1.0 mA cm⁻²の電流で所定の電位まで通電した。この正極板を4 mmφに打ち抜き、電解液を保持したまま、ステンレス製密閉容器に封入し、DSC用サンプルとした。その質量は、5 mgであった。このサンプルを10℃ min⁻¹の速度で400℃まで昇温させて発熱挙動を測定した。なお、作業はすべて露点-50℃のドライ雰囲気下でおこなった。さらに正極活物質の発熱反応に対する電解液の有無の影響について調べるために、5.5 Vまで充電したものをDMC(ジメチルカーボネート)で洗浄し、室温にて真空乾燥して電解液を除去した後、同様の測定をおこなった。

2.6 正極板のXRD分析およびTG測定

過充電状態の正極活物質の発熱反応メカニズムについて調べるためにXRD分析およびTG測定をおこなった。XRD分析は、ARC測定において120℃、150℃および400℃まで昇温させたのちに取り出した正極板について実施し、その構造変化を追跡した。また、昇温前の極板についても分析した。なお、昇温前と120℃の試料については、大気の影響を避ける

ためにポリエチレンバック中に封口した状態で分析した。TG測定は、2.3項と同様の充電方法で、5.5 V vs. Li/Li⁺まで過充電したものをDMCで洗浄してから、真空乾燥して電解液を除去し、さらに極板から剥離した合材について実施した。なお、測定はアルゴンガス雰囲気下でおこない、室温から350℃まで昇温したときの質量変化を計測した。

3 結果および考察

3.1 過充電状態の電池の発熱挙動

試験電池の過充電試験結果をFig. 1に示す。図から、電池は約4.9 Vから発熱しはじめた後に5.4 Vでいったん電圧が低下すると同時に温度上昇が大きくなり、その後、電圧の急激な上昇とともにガスリリース弁が作動して発煙し、電池温度が200℃以上になった。このようにリチウムイオン電池は過充電状態になると熱的安定性が低下し発熱することがわかる。そこで、試験電池の発熱挙動について詳細に検討するために、充電深度が異なる電池をARC測定した。少量のサンプルを用いて測定するDSCとは異なり、ARCでは電池1個をそのまま測定できるので、そのものの熱安定性を評価できる。したがって、過充電時の安全性との相関をより明確できるものと考えられる。

まず、ARC測定時の試験電池の温度変化の一例として4.25 Vまで充電した場合の結果をFig. 2に示す。約100℃までは自己発熱がないためARC測定における加熱により段階的に温度が上がる。100℃を超えた付近から自己発熱が開始し始め、温度は緩やかに上昇した。約150℃付近から温度上昇が大きくなり、約230℃で熱暴走し400℃まで急激に上昇することがわかる。つぎに、それぞれの充電深度での各測定温度に対する自己発熱速度の変化をFig. 3に示す。まず、4.25 Vの場合は、約100℃付近で発熱し始めた後、その発熱速度が指数関数的に増加し、約230℃で熱暴走がおこる。4.40 Vの場合は、約85℃で発熱し始め、約210℃で熱暴走する。その発熱速度は4.25 Vの場合よりも若干大きいものの、その挙動はほぼ同じであった。一方、5.00 Vの場合では、発熱開始温度は50℃まで大きく低下し、その速度は50℃から120℃の範囲で著しく増加することがわかる。その後、発熱速度は約20℃ min⁻¹で一定となり、約190℃で熱暴走した。100℃の時点で比較してみると、5.00 Vの値は約10℃ min⁻¹であり、4.25 Vおよび4.40 Vの約0.05℃ min⁻¹よりも100倍以上も大きいことがわかる。な

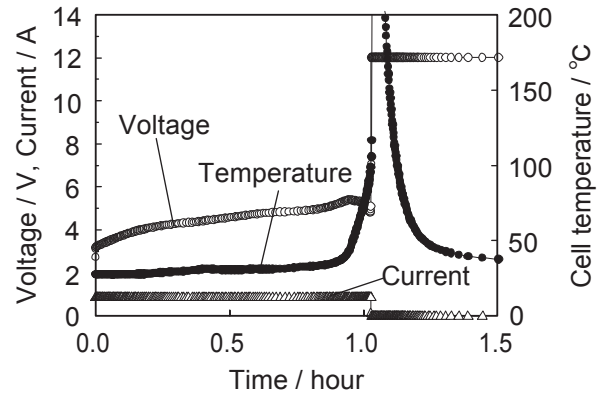


Fig. 1 Overcharge characteristics of lithium-ion cell using LiCoO₂ positive electrode at current of 900 mA to 12 V at 25 °C.

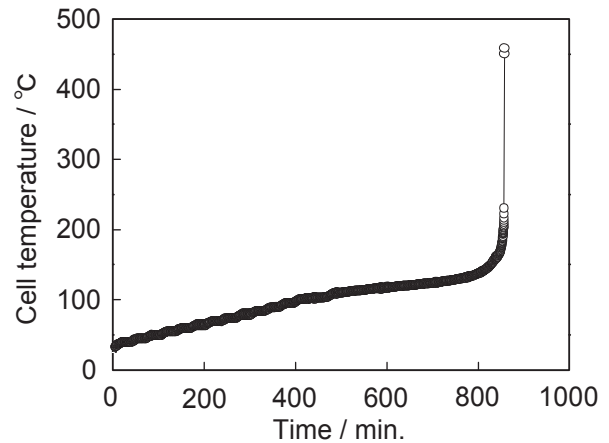


Fig. 2 Change in cell temperature during ARC measurement for lithium-ion cell charged to cut-off voltage of 4.25 V.

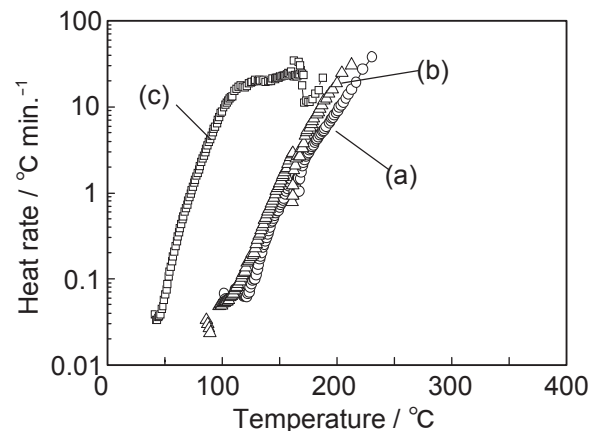


Fig. 3 Change in the self-heating rate for lithium-ion cell charged to different cut-off voltages of (a) 4.25 V, (b) 4.40 V, and (c) 5.00 V.

お、いずれの充電深度でも 170 °C 付近で自己発熱速度の一時的な低下がみられるが、これは電池のガスリリース弁が作動し電池内のガスが放出され電池温度が下がったためである。

以上のことより、電池を 5.00 V まで過充電すると自己発熱開始温度が約 50 °C まで低下し、かつ自己発熱速度が極端に大きくなり、熱安定性が低下することがわかった。試験電池が過充電試験時に発煙に至ったのは、この電池の熱安定性の低下が原因となっているものと思われる。

3.2 電池の自己発熱の要因

電池を 5.00 V まで過充電したときに、自己発熱速度が増加する原因を調査するために、電池および正・負極板について、それぞれ個別に ARC 測定した。その結果を Fig. 4 に示す。正極は 50 °C から発熱が開始し、温度が高くなるとともに、その速度は急増する。そのピークは、約 95 °C と約 140 °C に現れ、180 °C 以上になると温度上昇とともに単調な発熱速度の増加が認められる。このように、正極にはすくなくとも 3 段の発熱過程があることがわかる。一方、負極板は約 80 °C から発熱が始まり、温度が高くなるとともに、その発熱速度は単調に増加するが、正極の場合のように 180 °C 以下に大きなピークは認められない。また、50 °C から 80 °C までの電池の自己発熱速度の上昇と正極板のそれとは非常によく一致している。これらより、5.00 V まで過充電した電池では、50 °C から 80 °C までは正極の発熱によりその発熱速度が急激に増加し、その後 80 °C からの負極、および 140 °C 付近の正極と負

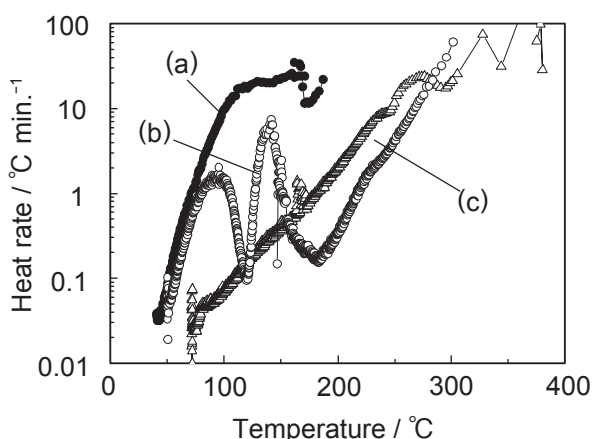


Fig. 4 Change in the self-heating rate after charged at 450 mA to cut-off voltage of 5.00 V at 25 °C for lithium-ion cell. (a) cell, (b) positive electrode, (c) negative electrode.

極の発熱速度の上昇により、さらに電池の発熱速度が増加するといえる。このように過充電状態の電池の発熱挙動には、正極が大きな影響を与えていることがわかった。

3.3 過充電状態の LiCoO₂ 正極の発熱メカニズム

過充電の深度を変えた正極板の DSC の測定結果を Fig. 5 に示す。図から、4.6 V vs. Li/Li⁺ まで過充電すると 185 °C に発熱ピークが生じることがわかる。その発熱ピーク温度および発熱開始温度は、充電電位が貴になるほど低くなり、5.5 V では 157 °C である。また、4.7 V vs. Li/Li⁺ まで過充電すると 120 °C にも発熱ピークが生じる。そのピーク温度は充電電位がさらに貴になっても約 120 °C で一定である。これらの二つの発熱ピークは、Fig. 4 の ARC 測定で観測された 95 °C と 140 °C とに自己発熱速度のピークをもつ二つの発熱に対応するものと考えられる。これらは、これまでに報告されている約 200 °C から 300 °C で生じる LiCoO₂ の熱分解温度¹²⁾ よりも低い温度で生じていることから、電解液の分解反応が関係しているものと考え

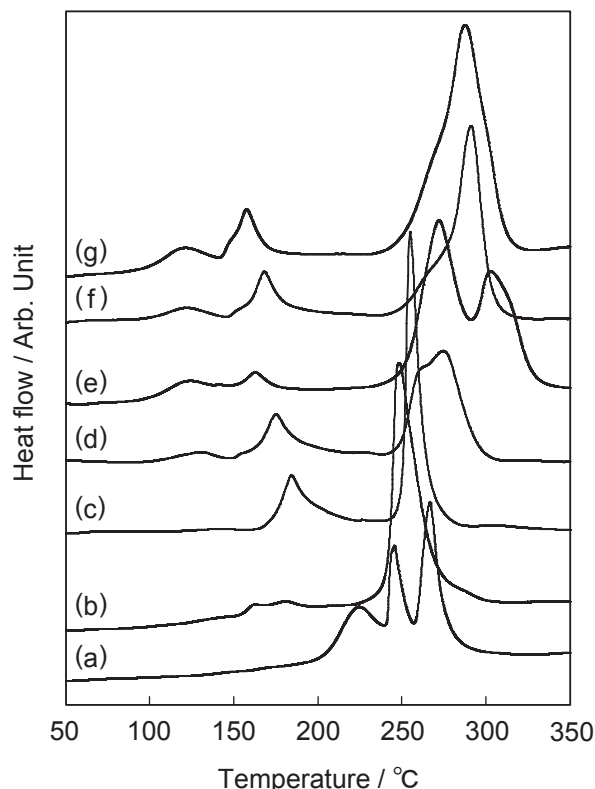


Fig. 5 DSC profiles for the Li_{1-x}CoO₂ electrodes charged to (a) 4.3 V vs. Li/Li⁺ ($x = 0.52$ in Li_{1-x}CoO₂), (b) 4.5 V ($x = 0.66$), (c) 4.6 V ($x = 0.80$), (d) 4.7 V ($x = 0.93$), (e) 4.8 V ($x = 0.94$), (f) 5.0 V ($x = 0.95$), and (g) 5.5 V ($x = 1.01$).

えられる。そこで、電解液の有無の影響について検討するために、5.5 Vまで過充電した正極板をDMCで洗浄後、真空乾燥して電解液を除去したのちに測定したDSC測定の結果をFig. 6に示す。電解液がない場合には、157℃の発熱ピークがなくなることがわかる。二段目の157℃の発熱は正極活物質の表面での電解液の分解反応に起因するものであるといえる。一方、一段目の120℃の発熱は電解液の有無に関係なく現れることから、正極活物質自体に起因する反応が示唆される。

LiCoO₂正極板の過充電時の電位変化をFig. 7に示す。図には充電電気量に相当するLiCoO₂の充電深度を脱リチウム量 x in Li_{1-x}CoO₂として、あわせて示した。DSC測定をおこなった正極板の脱リチウム量は、 $x = 0.52$ (4.3 V), $x = 0.66$ (4.5 V), $x = 0.80$ (4.6 V), $x = 0.93$ (4.7 V), $x = 0.94$ (4.8 V), $x = 0.95$ (5.0 V), および $x = 1.01$ (5.5 V)であった。ここで、5.5 V時に x 値が1を超えているのは電解液の分解などの副反応による電気量が加算されたためと考えられる。120℃の発熱ピークが現れる4.7 V以上の充電状態では、LiCoO₂の脱リチウム量 x は0.93以上であり、ほとんどのリチウムがLiCoO₂から脱離していると考えられる。リチウムが脱離したCoO₂は不安定であるので、このCoO₂が120℃の発熱に関与している可能性がある。そこで、5.0 Vまで過充電した試験電池から取り出した正極板およびそれをARCでそれぞれ120

℃、150℃および400℃まで昇温した正極板についてXRD分析して、昇温前後の正極活物質の結晶構造変化を調査した。なお、このときの脱リチウム量は $x = 0.97$ であり、ARCの設定温度は、Fig. 4から、120℃が一段目の発熱、150℃が二段目の発熱がそれぞれ終了した状態、また400℃が電池の熱暴走後の状態に相当するようにした。その結果をまとめて、Fig. 8に示す。過充電後の試料のXRDパターンは、六方晶系に帰属することができ、格子定数は a 軸長が2.82 Å, c 軸長が4.19 Åであった。また、その値はLiCoO₂を脱リチウムして得られたCoO₂の結果³⁾とよく一致している。120℃まで昇温した試料のXRDパターンは、昇温前の場合と大きく異なっている。このパターンは立方晶系に帰属することができ、格子定数は $a = 8.09$ Åであった。このことより120℃まで昇温することによりCoO₂の結晶構造が六方晶系から立方晶系に構造変化することがわかる。また、150℃まで昇温した試料のパターンは120℃と同じである。さらに、400℃まで昇温したものではCo₃O₄とCoOの回折線のみが検出され、LiCoO₂およびCoO₂に起因する回折線は認められなかった。

つぎに、120℃に昇温したときのCoO₂の結晶構造変化が酸素放出をともなうCoO₂の分解反応であるかどうかを確かめるために、5.5 V vs. Li/Li⁺まで充電した正極板のTG測定結果をFig. 9に示す。CoO₂の結晶構造変化が生じる150℃までの質量減少は0.7 mass%とわずかであり、酸素放出をともなうような

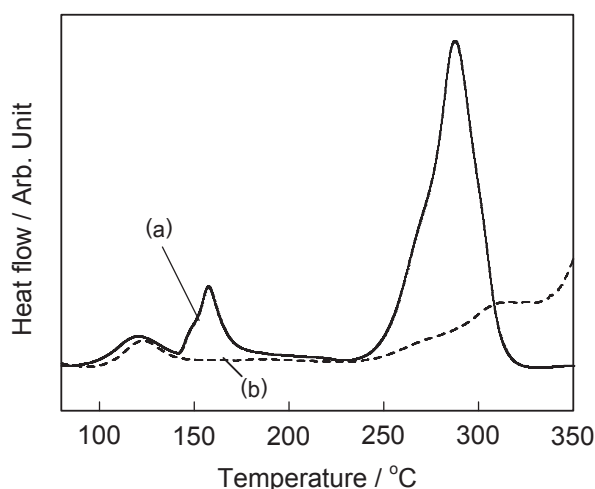


Fig. 6 DSC profiles for the LiCoO₂ electrodes charged to 5.5 V vs. Li/Li⁺ with electrolyte (a) and without electrolyte (b). Electrolyte was removed by rinsing an electrode with DMC solution and dried under vacuum atmosphere at room temperature.

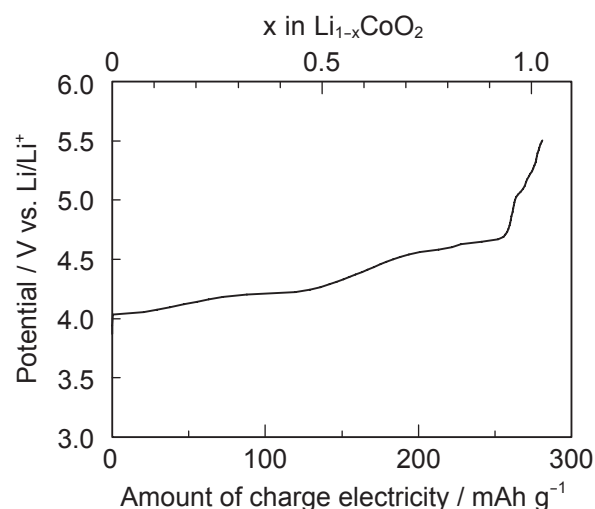


Fig. 7 Change in the overcharging potential for LiCoO₂ positive electrode at a current density of 1.0 mA cm⁻² to 5.5 V vs. Li/Li⁺ at 25℃.

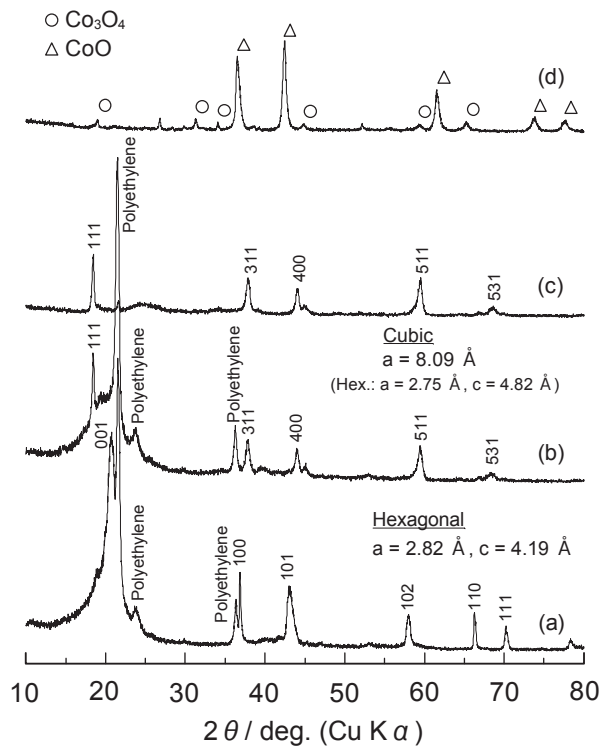


Fig. 8 XRD patterns of LiCoO_2 positive electrodes after ARC measurement of lithium-ion cells charged to 5.0 V: The maximum temperatures elevated on ARC were as received (a), 120 °C (b), 150 °C (c), and 400 °C (d).

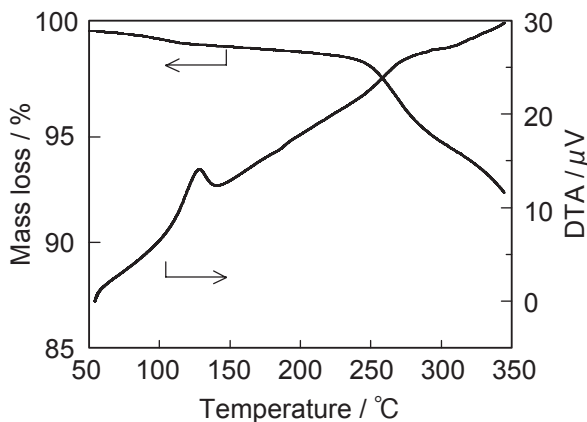


Fig. 9 TG profiles of active material mixtures charged to 5.5 V vs. Li/Li^+ for LiCoO_2 positive electrode.

CoO_2 の分解反応はおこっていないことが確認できる。また、120 °C まで昇温した試料で確認された立方晶系の格子定数を六方晶系で表現すると、a 軸長が 2.75 Å、c 軸長が 4.82 Å となり、a 軸が縮み、c 軸が伸びたことがわかる。Choi ら⁴⁾は、400 °C で合成した

LT- LiCoO_2 からリチウムを半分引き抜いた $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ が 200 °C でスピネル構造に変化することを報告している。 CoO_2 の場合も同様に、空サイトとなったリチウムのサイトにコバルトが移動することによって六方晶系の層構造から立方晶系のスピネル構造に変化した可能性がある。

以上の結果より、過充電状態の LiCoO_2 正極の発熱メカニズムは、一段目の発熱は CoO_2 の結晶構造が六方晶系から立方晶系に変化、二段目の発熱は正極活物質の表面での電解液の分解反応、そして 200 °C 以上の発熱は CoO_2 から Co_3O_4 と CoO への熱分解反応によるものであると考えられる。

4 結論

正極に LiCoO_2 を、負極に難黒鉛化性炭素を用いたリチウムイオン電池を作製し、その過充電時の発熱挙動について検討した結果、つぎのことがわかった。

- (1) 5.00 V まで過充電した電池は、50 °C から 80 °C で自己発熱速度の急激な増加がおり、熱安定性が低下する。
- (2) 電池の自己発熱速度の増加は、正極で 95 °C と 140 °C とに自己発熱速度のピークをもつ新たな二つの発熱反応が生じ、正極の自己発熱速度が増加するためである。
- (3) 95 °C にピークをもつ発熱反応は 4.7 V vs. Li/Li^+ 以上で、140 °C にピークをもつ発熱反応は 4.6 V vs. Li/Li^+ 以上で出現する。
- (4) 過充電状態の LiCoO_2 正極の発熱反応は主に三段階で進行し、一段目が脱リチウムして得られた CoO_2 が六方晶系から立方晶系に構造変化、二段目が正極活物質の表面での電解液の分解反応、三段目が CoO_2 から Co_3O_4 と CoO への熱分解反応によるものである。

これらのことより、過充電時の安全性を向上させるには、これまでに報告されている 200 °C 以上でおこる LiCoO_2 の脱酸素による熱分解反応の抑制に加えて、脱リチウムした CoO_2 の構造を安定化させること、および正極活物質の表面での電解液の分解反応を抑制して、200 °C より低い温度で生じる発熱を抑制することが重要である。また、これを達成することによって一層の安全性に優れたリチウムイオン電池を供給できるものといえる。

文献

- 1) J. R. Dahn, E. W. Fuller, M. Obrovac, and U. von Sacken, *Solid State Ionics*, **69**, 265 (1994).
- 2) Ph. Biensan, B. Simon, J.P. Peres, A. de Guibert, M. Broussely, J.M. Bodet, and F. Pertot, *J. Power Sources*, **81**, 906 (1999).
- 3) G. G. Amatucci, J. M. Tarascon, and L. C. Klein, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1114 (1996).
- 4) S. Choi and A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A162 (2002).