

解説

リチウムイオン電池構成材料の熱安定性

山木 準一

(受取日: 2002年8月21日, 受理日: 2002年11月18日)

Thermal Stability of Materials Used in Lithium-Ion Cells

Jun-ichi Yamaki

(Received August 21, 2002; Accepted November 18, 2002)

Lithium-ion (abbreviated as Li-ion) cells are widely used as power sources for portable electric devices. Recently, the study of the utilization of the high-performance Li-ion cells as power sources of electric vehicles (EV) and other large-sized equipments has been undertaken by many corporations and laboratories. However large-sized Li-ion cells are not used practically, primarily due to safety considerations. Organic compounds are used as electrolytes of Li-ion cells, and these compounds are flammable. Therefore the generation of heat by chemical decomposition and the chemical reactions in the cells is an important factor to be considered. It is not easy to measure the thermal stability of electrolytes because of their low boiling points. Although, it would be quite interesting to evaluate the stability in a closed sample case such as a cell case, there has been no previous report of such investigations. Therefore, we used DSC to measure the thermal stability of electrolytes as well as the influence of Li metal, C_6Li and cathode ($Li_{0.49}CoO_2$) addition on the thermal behavior of these electrolytes under air tight conditions. This report reviews recent studies on thermal stability of materials in Li-Ion cells including our study.

1. はじめに

リチウムイオン電池は携帯機器の電源として広く使用されている。近年これら高性能のリチウムイオン電池を電気自動車やその他の大型機器に用いるための研究が開始されはじめた。しかしながら、このような用途には、リチウムイオン電池の安全性が基本的に問題となる。リチウムイオン電池には有機溶媒がもちいられ、可燃性であることが一つの問題である。そのため、電池内部で生じる電池構成材料の熱分解挙動を研究することが重要な課題となっている。しかし、電解液は揮発性であるため、昇温時の熱分解挙動を検討するのは容易ではない。電池は密閉系であるため、密閉状態で電池構成材料の熱分解挙動を研究するのは興味

深い、そのような報告例はほとんどない。そのため、本報告では、電解液単独およびLi金属・ C_6Li ・正極($Li_{0.49}CoO_2$)共存下密閉状態でのDSCを測定した結果を紹介する。

2. 電池の作動原理

市販のリチウムイオン電池は、Fig.1に示すように、正極活物質には $LiCoO_2$ が、負極活物質には炭素(C_6)が使用されている。電解液はEthylene Carbonate (EC), Propylene Carbonate (PC), Diethyl Carbonate (DEC), Dimethyl Carbonate (DMC)などの有機溶媒に $LiPF_6$ を溶かした溶液が用いられる。電解液中では $LiPF_6$ はイオンに解離し Li^+ と PF_6^- となる。このうち電気化学反応に必要

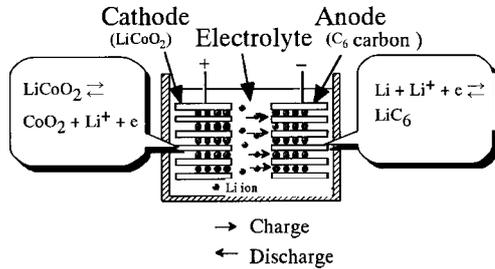


Fig.1 Working mechanism of Li-ion cell.

なのは、Li⁺である。充電の時の反応は、正極と電解液の接する部分では次の電気化学反応が生じる。



Li⁺は電解液中に溶けだし、電子(e⁻)は充電装置へ流れる。正極はLiCoO₂からCoO₂へ変化していく。

負極と電解液の接する部分では次の電気化学反応が生じる。



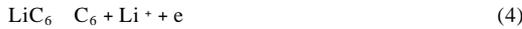
Li⁺は電解液中から負極中に挿入され、電子(e⁻)は充電装置から流れ込む。負極はC₆からLiC₆へ変化していく。

放電時には充電時と逆の反応が起こり、正極と電解液の接する部分で次の電気化学反応が生じる。



Li⁺は電解液中から正極中に挿入され、電子(e⁻)は携帯電話などを作動させたのち正極に流れ込む。正極はCoO₂からLiCoO₂へ変化していく。

負極と電解液の接する部分では放電時に次の電気化学反応が生じる。



Li⁺は電解液中に溶けだし、電子(e⁻)は携帯電話などを作動させるために外部へ流れ出す。負極はLiC₆からC₆へ変化していく。

見方を変えると、リチウムイオン電池の作動機構は簡単で、Li⁺が正極と負極の間を行ったり来たりして、充電と放電が行われていると言える。

実際の電池では、出来るだけ小さな体積で電池を構成する必要があり、100 ~ 200 μmほどの薄い正極および負極をセパレータを介して円筒状に巻いて構成されている。セパレータは10 ~ 100 nmの小さな孔があいたポリエチレン製のシートで、厚みは25 μm程度である。正極と負極のシ

ートを防ぐために用いられ、電解液を含浸した状態で用いられる。正極および負極は、金属箔にLiCoO₂粉末あるいは炭素粉末とポリマーバインダ溶液を混合塗布後乾燥した多孔質電極を用いている。ポリマーバインダにはポリビニリデンフルオライド (PVdF) が多く用いられ、溶媒はN-メチルピロリドンである。

3. 非安全に至るメカニズム

電池は何らかのトリガー（内部ショート、外部ショート、環境温度の異常高温など）で発熱、発煙、発火、爆発などの危険な状態に達するが、その際の電池温度は出来るだけ低温であることが使用者の安全性の点で望ましい。リチウム二次電池では、何らかの原因で電池温度が上昇すると（トリガー）、それをきっかけに電池が自己発熱し電池温度が更に上昇するという悪循環になる。そのため、電池の自己発熱原因を減少させる努力が必要となる。このような考え方は最初に1990年頃、MoS₂を正極に、Li金属を負極に用いた電池を発売していたMoli Energy Ltd.の研究者たちにより提案された。¹⁾ 危険状態はどのようにして発生するかというと、電池の発熱量と放熱量のバランスによっている。電池外部からはいる熱量をW_e (J s⁻¹)、電池内部での自己発熱をW_i (J s⁻¹)、外部への放熱をW_d (J s⁻¹)、電池1個の熱容量をC_b (J °C⁻¹)とし、時間をt (s)、外気温度をT₀、放熱定数をk (s⁻¹)とすれば、電池温度T (°C)は次式で記述できる。

$$dT/dt = (W_e + W_i)/C_b - W_d/C_b = (W_e + W_i)/C_b - k(T - T_0) \quad (5)$$

温度上昇項の(W_e + W_i)/C_bをいかに小さくするかが、重要である。一般に、W_iは電池体積に比例し、W_dおよびW_eは電池表面積に比例するため、電池が大型になるほど発熱量(W_e + W_i)は熱放散(W_d)に比べて大きくなり、電池温度の上昇が容易に起きるため注意が必要である。電池内部での自己発熱には以下の様なものが考えられる。

- (1) 電解液と負極の熱分解反応
- (2) 電解液の熱分解反応
- (3) 電解液と正極の熱分解反応

このほかに「(4) セパレータの溶融流動による内部ショート」も大きな内部発熱の原因となる場合が多い。これらの要因を減少すれば、製造不良による使用時の内部ショートなどのトリガーがかかっても電池の熱暴走は防ぐことができる。

4. 電解液と負極の反応

初期のLi金属と電解液の反応の研究は1990年に von Sackenらによりなされ²⁾ ARC (Accelerating Rate

Calorimeter) を用いた断熱条件下で電解液 1M LiAsF₆/ (EC-PC 混合溶媒。以下、混合溶媒であることを EC-PC のようにハイフンで繋いで示す。) を用いた場合、125 ~ 145 °C では SEI (電解液の電気化学的還元分解により Li 金属表面に形成される保護膜。Solid Electrolyte Interphase。Li⁺ イオンは通すが、電子は通さないため、電解液の電気化学的還元分解が抑制される。) により抑制された反応が、175 ~ 185 °C では SEI が破壊され Li 金属が完全に電解液と反応し、185 ~ 225 °C では未反応の電解液の自己分解が生じると考察している。その後、Li イオン電池の実用化に伴い、炭素負極の研究が盛んになった。1994 年には von Sacken, J. R. Dahn らにより²⁾ 炭素負極と Li 金属の熱安定性比較が ARC により検討され、Li 金属は 100 °C から 1M LiAsF₆/ (EC-PC 混合溶媒) 電解液と反応し充放電を繰り返すほど自己発熱量が増加する(おそらく表面積の増加による)事、Li 挿入炭素負極では 120 °C から ARC を測定した場合、発熱量が Li 金属の 2/3 以下になる事を報告している。また、直径 23 mm、厚さ 2 mm のコインセル (LiNiO₂/炭素) を用いて、LiPF₆ 電解液の自己発熱量は、PC-EC < PC-DME < PC-DEC < PC-DMC の順で大きくなることを見いだした。更に、炭素負極表面での Li の反応速度 J は $J = [AC_s(t)/p] \exp(-E/kT)$ となる事を提案している (A : 定数, $C_s(t)$: 炭素表面での Li 濃度, p : SEI 厚さ, E : 活性化エネルギー, k : Boltzmann 定数, T : 温度)

1998 年に A. Du Pasquier ら³⁾ は、DSC を用いて MCMB 黒鉛 (グラファイト化メソフェーズ小球体) 負極の熱安定性を検討している。「充電により Li を挿入した黒鉛」(以下、Li 挿入黒鉛) と LiPF₆ (EC-DMC 混合溶媒) 電解液は 100 °C から発熱を開始し 350 °C で大きな発熱を示した。彼らは「放電により脱 Li した黒鉛」の DSC との比較により 100 °C から続く小さな発熱は SEI の熱分解であると結論した。210 °C の発熱は電解液の Li 挿入黒鉛による還元反応 (EC の還元) で、350 °C で大きな発熱は PVDF バインダーと Li 挿入黒鉛の反応とした。しかし、280 °C に LiPF₆ の溶融と彼らが考える吸熱ピークが現れるなど、後で述べる結果とのくいちがいも見られる。

Z. Zhang ら⁴⁾ は、DSC を用いて MCMB 黒鉛負極と 1M LiPF₆ (EC-DMC) 電解液の熱安定性を検討している。Li 挿入をしない黒鉛共存下では、270 °C に吸熱がみられ (電解液単独の分解温度に一致。アルミ製の DSC 測定容器を用いたため、発熱で容器の蓋が開き溶媒が気化した可能性がある。)、130 °C に小さな 40 Jg⁻¹ 程度の発熱がある。このピークは Li_xC₆ で x が 0.23 から 0.91 の範囲で変化しないので、SEI 形成に関連した発熱であると結論した。また、230 °C からの緩やかな発熱 (360 Jg⁻¹) は電解液と Li_xC₆ の反応で黒鉛中の Li 拡散が遅く反応を緩やかにしていると考察した。

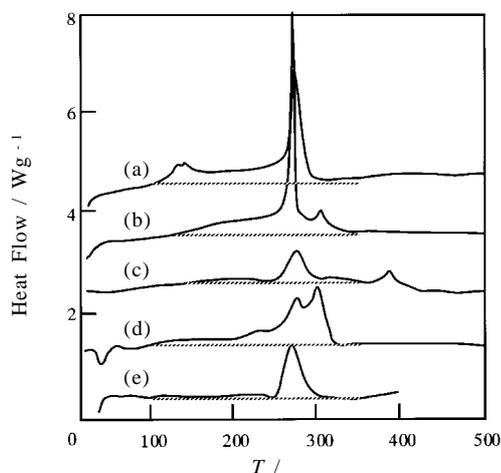


Fig.2 DSC profiles: (a) lithiated graphite (C₆Li) with electrolyte and PVDF, (b) C₆Li with electrolyte, (c) delithiated graphite with PVDF, (d) C₆Li with PVDF, washed in EC-DMC, (e) electrolyte only.

300 °C に大きな発熱があり、洗浄乾燥した Li 挿入黒鉛負極 (電解液なし) でもみられる事から PVDF バインダーとの反応と予想している。

D. D. MacNeil ら⁵⁾ は、ARC により種々の Li 挿入黒鉛と 1M LiPF₆ (EC-DEC) 電解液の反応を検討し、80 °C からの反応は SEI 構成物質である ROCOOLi の分解反応であると考察した。この反応に引き続き電解液と Li 挿入黒鉛との反応が始まる。LiPF₆ を LiBF₄ にすると 60 °C から反応し上記のような 2 段の反応の区別は出来なかった。

Li 金属上の SEI の組成については、金村ら⁶⁾ により多くの研究がされているが、近年 R. Yazami⁷⁾ は XPS (X 線光電子分光法) により Li 挿入 HOPG (結晶性の非常に良い黒鉛) と LiPF₆ / EC 電解液により形成される SEI の組成を分析し、HOPG 表面には LiO₂ や LiF, Li₂CO₃ などの無機物が主体の膜が形成され、ついでその外側には PF 成分や Li₂O を検出しており、HOPG 表面に近い層から、無機物 < 有機物 < ポリマーとなる説を支持している。

A. M. Andersson ら⁸⁾ は、DSC により 1M LiBF₄ (EC-DMC) 電解液中の「放電により Li を放出した黒鉛」の反応を検討し、58 °C からの発熱を SEI の破壊、80 °C からの発熱を黒鉛中の Li の消費に関連した反応であると考察している。また、ESCA (X 線光電子分光法) により SEI 成分の分析を行い、室温および 40 °C の保存で LiF の増加、60 °C の保存で SEI 外層に C および O の増加を確認している。

このように、電解液と負極の反応は複雑であるが、われわれの研究室でも以下のような検討をしている。⁹⁾ Fig.2 に

各条件下でのDSCプロファイルを示す。昇温速度は 5 min^{-1} で、電解液の気化を防ぐためにステンレス密閉試料容器を用いている。試料容器の蓋は油圧プレスでかきしめる事でシールしている。電池は密閉系であるため、DSC測定には密閉試料容器を用いる方が実際の電池内部の状況を良く再現すると思われる。この試料容器の耐圧は測定する電解液の蒸気圧に依存するが、だいたい1400 までの測定が可能である。以下に述べる我々のDSCの結果は全てこのような条件で測定している。

(a) PVdFをバインダーとして作製したグラファイト[天然黒鉛(中越化学)]負極を C_6Li まで充電し、電解液[1M $\text{LiPF}_6(\text{EC}-\text{DMC}) = 1:1 \text{ vol\%}$]共存状態。

(b) バインダーPVdF無しのグラファイト負極を(a)と同じ条件。

(c) (a)を1.5 V(vs Li/Li^+)まで放電した状態。

(d) (a)をEC/DMCで洗浄し、60 で真空乾燥した状態。

(e) 電解液のみ。

文献(4)で見られる260 付近の吸熱ピークは見られず、これは密閉アルミ容器を用いたために気化した電解液溶媒が密閉アルミ容器から漏れたためと推測される。

4.1 140 付近からの発熱

Fig.2(a)で見られる140 付近の小さなピークは、PVdFを含まない(b)では見られず、また脱Liした(c)でも見られない事から、 C_xLi とPVdFが関与した反応である可能性がある。おそらく、PVdFに覆われていた C_xLi 表面が温度上昇とともに電解液を通すようになり、反応が開始したものと考えている。また(a)、(b)において150~280 付近で緩やかな発熱が見られ、 C_xLi と電解液の反応によるSEI形成反応(SEIを通しての C_xLi と電解液の反応)と予想される。しかし、この発熱がSEI分解によるという説^{3,5)}もあり、(c)、(d)の試験を行った。(c)はSEIと電解液が存在し、 C_xLi が存在しない試料であり、(d)はSEIと C_xLi が存在し、電解液が存在しない試料である。我々の説をとると(c)、(d)では、150~280 での緩やかな発熱は見られないはずであり、これを支持する傾向が見られた。更に確認するため、電解液含有 C_xLi を140、150、160 までDSCで昇温後、40 まで戻し、再び500 まで昇温した。140 付近の小さなピークは見られず、事前の昇温により C_xLi とPVdFの反応が終了したものと考えられる。また140 からの緩やかな発熱は、事前熱処理温度が高い試料ほど小さく、SEI層は分解せず、厚く形成されたことが示唆される。

4.2 280 付近の発熱

Fig.2(b)でもこのピークが見られることより、PVdFが関与しない C_xLi と電解液との直接反応であり、280 付近でSEIが崩壊し、この反応が生じると考えられる。

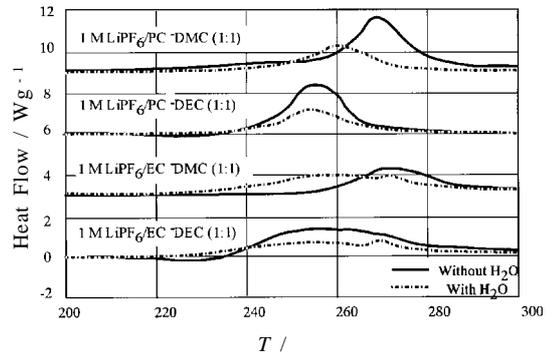


Fig.3 DSC profiles of 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}-\text{DEC}$ (1:1), 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}-\text{DMC}$ (1:1), 1 M $\text{LiPF}_6/\text{PC}-\text{DEC}$ (1:1), and 1 M $\text{LiPF}_6/\text{PC}-\text{DMC}$ (1:1) electrolytes with and without water.

5. 電解液の熱分解

電解液単独でも温度を上げていくと、発熱を伴った分解が生じるが、これに関する論文は少ない。M. Geeら¹⁰⁾は、PC-EC-2-メチルテトラヒドロフラン// LiAsF_6 電解液は155 で分解を開始するが、溶質を LiCF_3SO_3 に変えると分解開始温度は260 に上昇し熱安定性の向上がみられると報告している。また、電気化学的な酸化を受けると、分解開始温度が低下する傾向がある。

われわれの研究室では以下の検討結果を得ている。¹¹⁾ Fig.3に $\text{LiPF}_6(1\text{M})/\text{EC}-\text{DEC}(1:1)$ 、 $\text{LiPF}_6(1\text{M})/\text{EC}-\text{DMC}(1:1)$ 、 $\text{LiPF}_6(1\text{M})/\text{PC}-\text{DEC}(1:1)$ 、 $\text{LiPF}_6(1\text{M})/\text{PC}-\text{DMC}(1:1)$ の電解液のDSC測定の結果と、それぞれの電解液に水を10000 ppm添加した後のDSC測定の結果を示している。DECを用いた電解液がDMCを用いた電解液より発熱ピークの温度が15~20 ほど低かった。このことからDECはDMCより LiPF_6 と反応し易いことがわかった。水を添加した電解液では全体的にピークが小さくなる傾向が見られた。これは、水との反応で LiPF_6 が消費され、反応物が減少してピークが小さくなったものと考えられる。実際に、全ての電解液の発熱量は水添加後には二分の程度になった。また、水を添加した場合にはECを用いた電解液で発熱ピークが250 と270 の二箇所に見られた。この傾向はPCを用いた電解液では見られなかったことから、水を添加した場合にはECが発熱反応に寄与するものと考えられる。

6. 電解液と正極の反応

基本的に電池系では正極の電位より高い分解電位を有する電解液が選択されるので通常の状態では反応は起こらない。しかし、過充電試験のように正極の電位が強制的に上

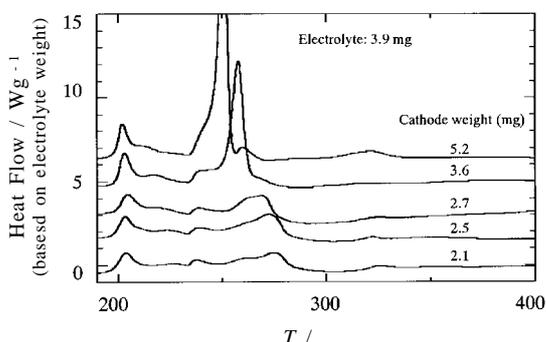


Fig.4 DSC curves of chemically delithiated $\text{Li}_{0.49}\text{CoO}_2$ with electrolyte.

昇すると、発熱を伴った電解液の酸化反応が起こる。¹²⁾ また電池温度が何らかの原因で上昇すると、正極単独の熱分解により、酸素が放出され、電解液の酸化分解による発熱が生じる。正極には LiCoO_2 以外に LiMn_2O_4 や LiNiO_2 が検討されており、熱分解開始温度からみると、 $\text{LiNiO}_2 < \text{LiCoO}_2 < \text{LiMn}_2\text{O}_4$ の順に熱安定性が向上する。¹³⁾ また、Li脱離量が多いほど、すなわち充電するほど熱安定性が低下し、電池容量が安全性確保の観点から規制される。 LiNiO_2 にAlを添加すると熱安定性が向上するとの報告もある。¹⁴⁾

J. Moralesら¹⁵⁾は、 $\text{Li}_{0.77-y}\text{Ni}_{1.23}\text{O}_2$ の熱安定性を検討し、 $0 < y < 0.4$ では400 から酸素脱離を伴う分解が生じ、 $0.4 < y < 0.5$ では250 から重量減少があると報告している。J. R. Dahnら¹⁶⁾は Li_xNiO_2 の熱安定性をTGで検討し、 x が0.3から0.4になると230 付近の重量減少が小さくなり、0.5ではまったく見られないという結果を得た。 $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$ は200 でスピネル LiNi_2O_4 に変化する¹⁷⁾ので、230 付近の重量減少は、この反応であると考察している。また、さらに高温では、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_4$ となる可能性を指摘している。

荒井ら¹⁸⁾は、 $\text{Li}_{1-y}\text{NiO}_2$ の熱安定性をDSCにより検討し、 $0.06 < y < 0.3$ で200 付近で発熱しカチオンが不規則に配列した岩塩構造($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$)が形成されると考察した。酸処理でLiを脱離した $\text{Li}_{0.1}\text{NiO}_2$ を用いた場合は、180 で層状六方晶(O3)に、200 で酸素発生に伴いスピネル型層が生成し、さらに酸素脱離とカチオン混合が進み500 で岩塩構造($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$)が形成される。¹⁹⁾ また、EC共存系での200 の発熱量は、 $\text{Li}_{0.2}\text{NiO}_2$ が完全に岩塩構造($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$)となる際に発生する酸素量とECの燃焼熱をもとに計算した発熱量に近い事を示した。²⁰⁾

スピネル LiMn_2O_4 から完全にLiを脱離した $\lambda\text{-MnO}_2$ の熱分解はTGによると¹⁶⁾400 付近で酸素脱離を伴い発生し、 Mn_2O_3 が形成される。

$\text{Li}_{0.4}\text{CoO}_2$ の熱分解はTGによると¹⁶⁾250 付近で多量の酸素脱離を伴い発生し、 Co_3O_4 と LiCoO_2 が形成される。

われわれの研究室では、 LiCoO_2 を酸処理することにより $\text{Li}_{0.48}\text{CoO}_2$ を合成しており、230 と320 の二つの発熱ピークをDSC(試料密閉系)で観察している。²¹⁾230 のピークはスピネル LiCo_2O_4 への変化とそれに引き続く酸素発生を伴う Co_3O_4 と LiCoO_2 への変化と予想され、X線測定の結果も矛盾しない。TGより、酸素発生は230 から生じる。1M $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$ 共存下では(Fig.4)、200 付近のピークと230 からのDSCピークが観察され、前者は $\text{Li}_{0.48}\text{CoO}_2$ の表面での電解液の酸化反応、後者は脱離酸素による電解液の酸化と予想できる。

7. おわりに

リチウムイオン電池構成材料の熱安定性ということで、完全に網羅したとはいいがたいが研究状況を概説した。紹介から漏れた研究もあるが、筆者の不勉強とスペースの関係でご容赦願いたい。リチウムイオン電池の熱安定性・安全性向上には熱測定が重要な位置を占めており、研究状況の概略をご理解頂ければ幸いである。

文 献

- 1) U. von Sacken and J. R. Dahn, Extended Abstracts of Electrochemical Society Fall Meeting, Abstract No.54, p.87, Seattle, Washington (1990).
- 2) U. von Sacken, E. Nodwell, A. Sundher, and J. R. Dahn, *Solid State Ionics* **69**, 284 (1994).
- 3) A. Du Pasquier, F. Disma, T. Bowmer, A. S. Gozdz, G. Amatucci, and J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 472 (1998).
- 4) Z. Zhang, D. Fouchard, and J. R. Rea, *J. Power Sources* **70**, 16 (1998).
- 5) D. D. MacNeil, D. Larcher, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **146**, 3596 (1999).
- 6) K. Kanamura, S. Shiraishi, H. Tamura, and Z. Takehara, *J. Electrochem. Soc.* **141**, 2379 (1994); K. Kanamura, H. Tamura, S. Shiraishi, and Z. Takehara, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 340 (1995).
- 7) R. Yazami, *Electrochim. Acta* **45**, 87 (1999).
- 8) A. M. Anderson, K. Edstrom, and J. O. Thomas, *J. Power Sources* **81-82**, 8 (1999).
- 9) J. Yamaki, H. Takatsuji, T. Kawamura, and M. Egashira, *Solid State Ionics* **148**, 241-245 (2002).
- 10) M. A. Gee and F. C. Laman, *J. Electrochem. Soc.* **140**, L53 (1993).
- 11) T. Kawamura, A. Kimura, M. Egashira, S. Okada, and J. Yamaki, *J. Power Sources* **104**, 260 (2002).

- 12) F. C. Laman, Y. Sakurai, T. Hirai, J. Yamaki, and S. Tobishima, Sixth International Meeting on Lithium Batteries, III-A-01 (1992).
- 13) D. Fouchard, L. Xie, W. Ebner, and S. Megahead, *Rechargeable Lithium and Lithium-Ion Batteries* 94-28, p.348, The Electrochem.Soc.Inc., New Jersey (1994).
- 14) T. Ohzuku, Proceedings of International Workshop on Advanced Batteries (Lithium Batteries), p.28 (1995).
- 15) J. Moralis, C. Perez-Vicenta, and J. L. Tirado, *J. Them. Anal.* **38**, 295 (1992).
- 16) J. R. Dahn, E. W. Fuller, M. Obrovac, and U. von Sacken, *Solid State Ionics* **69**, 265 (1994).
- 17) M. G. S. R. Thomas, W. I. F. David, and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* **20**, 1137 (1985).
- 18) H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai, and J. Yamaki, *Solid State Ionics* **109**, 295 (1998).
- 19) 荒井 創, 津田昌幸, 林 政彦, 斉藤景一, 桜井庸司, 第41回電池討論会講演要旨集, 1D06, p.384 (2000).
- 20) 荒井 創, 津田昌幸, 林 政彦, 斉藤景一, 桜井庸司, 第41回電池討論会講演要旨集, 1D05, p.382 (2000).
- 21) Y. Baba, S. Okada, and J. Yamaki, *Solid State Ionics* **148**, 311 (2002).

要 旨

リチウムイオン電池は携帯機器の電源として広く使用されている。近年これら高性能のリチウムイオン電池を電気自動車やその他の大型機器に用いるための研究が開始されはじめた。しかしながら、このような用途には、リチウムイオン電池の安全性が基本的に問題となる。リチウムイオン電池には有機溶媒がもちいられ、可燃性であることが一つの問題である。そのため、電池内部で生じる電池構成材料の熱分解挙動を研究することが重要な課題となっている。しかし、電解液は揮発性であるため、昇温時の熱分解挙動を検討するのは容易ではない。電池は密閉系であるため、密閉状態で電池構成材料の熱分解挙動を研究するのは興味深い、そのような報告例はほとんどない。そのため、我々は、電解液単独およびLi金属・C₆Li・正極(Li_{0.49}CoO₂)共存下密閉状態でのDSCを測定した。本報告では、リチウムイオン電池構成材料の熱安定性に関する研究状況を、我々の研究結果も含めて紹介する。



山木準一 Jun-ichi Yamaki
九州大学機能物質科学研究所, Institute of Advanced Material Study, Tel. 092-583-7790, Fax. 092-583-7790, e-mail: yamaki@cm.kyushu-u.ac.jp
研究テーマ：リチウムイオン電池材料