


 解説

伝導型熱量計を用いた リチウム二次電池の充放電時熱挙動解析

小林 陽

(受取日：2010年3月30日，受理日：2010年4月25日)

Electrochemical Calorimetry of Lithium Secondary Batteries Using Conduction Calorimeter

Yo Kobayashi

(Received Mar. 30, 2010; Accepted Apr. 25, 2010)

Lithium secondary batteries were already used in mobile electric devices and are expected to be one of main storage devices in electric vehicles. Calorimetric approach to lithium secondary batteries during charge and discharge operation, in other words, Electrochemical Calorimetry, is one of the powerful analytical tools to understand electrochemical reaction inside the battery. For example, the configuration information of lithium-ion in the electrode structure could be detected from the electrochemical calorimetry. In addition, we could understand the quantitative degradation mechanism of the electrodes inside battery without disassembling by this approach. In this paper, we focused on our calorimetric approach to lithium secondary batteries.

Keywords; Lithium Secondary Battery, Electrochemical Calorimetry, Conduction Calorimeter

1. はじめに

リチウムイオン電池は、再充電可能な二次電池の中では最も単位重量、体積あたりに貯蔵できるエネルギー量が高く、各種携帯端末用から電気自動車用電源まで幅広く使用されている。この電池は、正極材料にコバルト酸リチウム (LiCoO_2) に代表されるようなリチウム含有遷移金属酸化物、負極にグラファイトに代表されるような炭素系材料が用いられており、正負極間をリチウムイオンが移動することによって電池電圧が変化する。用いられる正負極材料は、リチウムイオンを可逆的に脱挿入 (intercalation/deintercalation) 可能な構造を有しており、その良好な可逆性が長期間にわたる充放電繰り返し耐久性に寄与している。リチウムイオン電池の正負極特性を熱測定で解析する手法は、DSCによる電極材料の熱安定性解析、一定温度における充放電時の伝導型熱量計 (Conduction Calorimeter) を用いた熱挙動解析 (Electrochemical Calorimetry) が検

討されている。本稿ではこのうち、伝導型熱量計を用いた電極材料解析手法について概説する。特に熱測定分野からリチウムイオン電池への解析への展開を試みる方々、あるいは電気化学分野から熱測定への展開を試みる方々を対象に、装置構成、測定上留意すべき点を中心に概説したい。Electrochemical Calorimetryによって得られた結果についても若干後述するが、詳細について興味のある方は参考文献の報告書¹⁻⁵⁾、論文等⁶⁻¹¹⁾をご参照頂きたい。

2. Electrochemical Calorimetryの特徴

リチウムイオン電池の電極反応を解析する手段は、充放電時の電圧応答解析 (電気化学的解析) が一般的である。一方、電極材料の構造は粉末X線回折等の分光学的手法により解析できるが、電池内の反応している状態について分光学的手法を用いて測定・解析するには特殊な電池構成、装置構成が必要である。伝導型熱量計を用いた Electrochemical Calorimetry は、電池を非破壊の状態

外部から解析できるため、電池形状を問わず測定が可能である。また、得られる熱挙動の情報には、後述するように電極構造内のリチウムイオン配置エントロピー変化が含まれる。リチウムイオンの構造中の配置に関する情報は、通常のX線回折等では得ることが難しく、放射光施設等の特殊な装置が必要であるが、Electrochemical Calorimetryはこれを容易に測定することが可能である。さらに、正極、負極の特徴的な熱挙動を目安とすることにより、電池の劣化状態を非破壊で解析することも可能である。^{4,10)}

3. 装置構成と測定上の注意

3.1 装置構成

電極材料評価に用いる伝導型熱量計の装置構成をFig.1に示す。伝導型熱量計は東京理工製MMC-5111U（現行ではMNC-7211）を用いている。本熱量計は一般に、45 mm φの測定部、参照部の底面に多接続の熱電変換素子（Thermomodule）を設置することにより、測定対象からの熱の出入り（Heat Flow）を感度よく、かつ周囲の熱環境の影響を最小限に抑えながら測定部（Sample）と参照部（Reference）のHeat Flowの差分を測定するシステムである。測定部等の形状は測定対象により個別に設計が可能であるが、本装置では特殊な装置改造をせず、電池を収納するベッセルを装置、電池形状に合わせて設計することにより測定・解析を行っている。Sample、およびReferenceのThermomoduleからの差分電圧信号は、Keithley製のNanovoltmeter（1801）を用いて充放電電圧、電流とともに

に記録している。このプリアンプ（1801）は接続部の熱起電力、および周囲の温度変化の影響を小さくするため、熱量計本体内に設置している。熱量計を設置する部屋は特殊な恒温室設計は施しておらず、通常の家庭用エアコンで温度管理している。熱測定用アルミベッセルの役割は、電池からのHeat Flowを迅速にThermomoduleに伝達しつつ、電池への通電を可能にし、電池の充放電を行うことにある。従って、材質に熱伝導性の良いアルミニウムを用い、できるだけ電池を覆うことにより電池からのHeat Flowを効率良くThermomoduleに伝える設計にすることが重要である。収納するアルミベッセルはFig.2に示すようにコイン型、円筒型、角型等各種電池に合わせて設計しているが、基本的にはアルミベッセルと電池外装部とを通電させ片極とし、他方をこれと電気的に絶縁して集電する設計としている。例えばFig.3に示すアルミベッセルでは、電池上部にデルリン製のスクリーキャップを設置し、この中心から片極を集電する構成としている。電池からのHeat Flowはアルミベッセル底部のThermomoduleで測定するため、上部につながるリード線からの熱流出は最小限に留めることが望ましい。しかしながら、これをゼロにすることは不可能なため、本装置では既知の抵抗を設置した電池と同じ形のダミーセルを用い、検出されるThermomoduleからの電圧出力と与えた電力との割合を求めることにより、Heat Flow (W)を換算している。この際、ダミーセルから上部に接続するリードは実際の電池測定のものと同じものを用いることにより、散逸するHeat Flowを考慮した換算を行っている。また、Referenceに設置するベッセルにもリードを接続するとともに、ベッセル中に同一重量の電池（あるいは電池相当の容器、熱容量もできるだけ近いものが望ましい）を設置することにより、同一の熱環境を構成することを目指している。

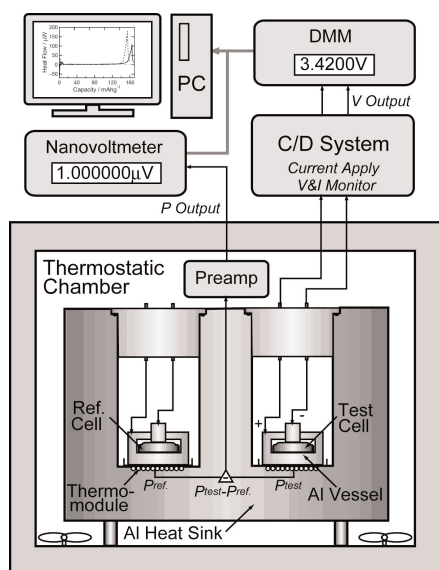


Fig.1 Schematic diagram of conduction calorimeter with lithium secondary battery operation system.



Fig.2 Aluminum vessels for electrochemical Calorimetry.

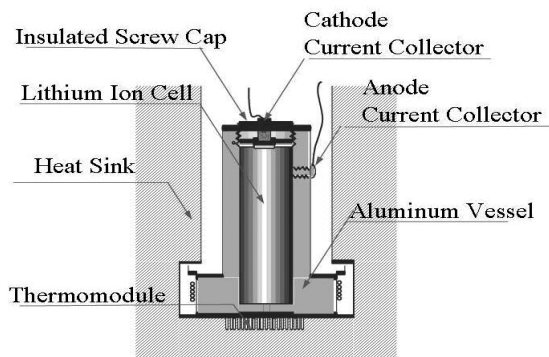


Fig.3 Cross section of cylindrical lithium secondary battery with the aluminum vessel in the calorimeter.

電池充放電に伴う Heat Flow データは、充放電装置からの Output とともに PC へ集録している。本装置構成では、北斗電工製充放電装置 HJ-201B からの Analog Output と、Nanovoltmeter を接続している Keithley 2002 からの GP-IB 信号を集録可能なプログラムを用いている。しかし、データ集録プログラムはこれに限ったものではなく、各自持ち合わせの装置等で構成できる。例えば東京理工製の直流増幅器 (CA-25F)、あるいは Keithley のナノボルトメータ (2182A/J) は増幅後の信号の Analog Out が可能である。一方、北斗電工で扱っている Biologic の電気化学測定システム (SP-150 等) には充放電データとともに Analog Input が兼備されていることから、前述の増幅器からの Heat Flow データを充放電データと同時に取り込むことが可能である。

3.2 装置時定数遅れについて

電池充放電時の Heat Flow を扱う上で注意すべき点は、装置の時定数遅れと Heat Flow の測定限界の問題である。一般に伝導型熱量計では、ある反応熱を開始から終了まで積分し、その反応熱量 (J) をもとに測定結果を解析することが多い。一方、電池を対象とし、特に通電時の熱挙動を解析する Electrochemical Calorimetry では、逐次的な電極反応に対応した熱挙動を捉えることが重要である。電池からの Heat Flow は電池表面に達し、アルミベッセルを通じて Thermomodule で検出されるまでに遅れを伴う。例えば本システムの場合、熱伝達時定数 (τ) は、用いるアルミベッセル、電池の形状にも依存するが約 600 ~ 900 sec である。この補正には、例えば電池からの熱伝達遅れを一次系と仮定して熱伝達遅れの補正を行うこともできる。例えば、既知抵抗を導入したダミーセルを用いて発生させた発熱挙動 (矩形波の一定な発熱) は、熱伝達遅れにより Fig.4 の点線に示すように発生直後の立ち上がりが鈍く、かつ終了後にも発熱挙動のなだらかな減衰がみられる。これを一次遅れ

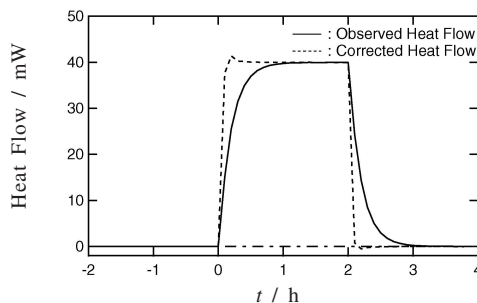


Fig.4 Thermomodule response of applied rectangular heat (solid line) and corrected heat flow using first order lag of the system (dashed line).

式(1)を用いて元波形 ($f(t)$) を割り戻すと、矩形波に近い熱挙動を再現することが可能である。

$$f(t) = g(t) + \tau dg(t)/dt \quad (1)$$

実際の計算は Excel 等を用い、測定結果 $g(t)$ について、直前の値 ($g(t-1)$) との差分を測定間隔の時間 (Δt) で微分したものと時定数 τ の積で $f(t)$ を得ることができる。また、新たに設計・制作したベッセルについて時定数を見積もる際には、ベッセルにダミーセルを導入して同様に矩形波の発熱挙動を与え、これを式(1)で矩形波を良く再現するように τ の値を最適化することにより、各ベッセルと電池の組み合わせにおける時定数 τ を求めることができる。なお、電池反応にも様々な速度の反応要素があるため、熱伝達遅れを補正した結果の取り扱いには注意が必要である。一方、熱伝達遅れの補正をせずに電気化学応答と熱応答を議論するには、熱伝達遅れを無視できる程度に通電電流を小さくすること (電池反応を遅くすること) が望ましい。例えば充電/放電にそれぞれ 10 時間以上かけて運転する (電池用語で表すならば、電池容量 (C) を 10 時間要する運転時間率: 10/C, あるいは 10 時間率と示す) と、熱伝達遅れはほぼ無視できるほど小さくなる。また、得られる Heat Flow には電池の内部抵抗による抵抗発熱が含まれ、抵抗発熱は通電電流の 2 乗に比例するため、この寄与を小さくして化学反応熱をより高精度に解析するためにも、通電電流を小さくすることが望ましい。

3.3 測定限界について

一方、通電電流を小さくし過ぎると Heat Flow 信号の測定限界を下回る場合ことに注意が必要である。市販の円筒型、角型電池は、電池容量が数百 mAh 以上あるため、通常の充放電測定において Heat Flow が測定限界以下になることは少ない。例えば 500 mAh の電池 (現在流通している携帯電話用電池程度のもの) を 50 mA で運転する (10 時間率

相当) 場合, 電池系にもよるがmW オーダーのHeat Flow が得られる場合が多く, 装置感度の点では問題ないといえる。一方, 実験室規模で試作が容易なコイン電池の場合, 電極面積, 充填可能な材料の制約等から電池容量は1 mAh を下回る場合がある。例えば炭素系の負極材料を16 mmφ (2 cm²) の集電体に3 mg 塗布した電極の可逆容量は, グラファイトへのリチウムイオン脱挿入可能量 (炭素6原子に対しリチウム1原子, すなわちLiC₆換算で372 mAh/g) から見積もられる電池容量は約1 mAhとなる。これを装置時定数遅れの無視できる程度の10時間率相当 (100 μA) で運転する場合, 電池からのHeat Flow は±10 μW 以下となる。我々のこれまでの経験では, 本熱量計の場合1801のプリアンプを用いた際のS/Nが最も良好で, MMC5111Uにおける検出精度は±0.1 μW オーダーであった。言い換えればこの装置構成であれば1 μW の熱挙動が再現性良く測定できることから, 上記のコイン電池容量でも問題なく測定が可能であると判断できる。しかし, 例えば仮に増幅器に2182A/Jを用いると, プリアンプ側の精度が一桁近く下がることから, μW オーダーの熱挙動について, 明確な議論をすることは難しくなるかもしれない。この場合には, コイン電池に仕込む電極材料の重量を増やす (塗布電極からメッシュへの埋め込み電極への変更等), 平板ラミネート電池等により電極面積を増やす等の工夫が必要である。なお, 前述のように, 通電電流を大きくすればHeat Flow のS/Nは改善するが, 少ない電極重量で通電電流を大きくすることは, 結果的に短時間の充放電となり, 抵抗発熱の寄与, および時定数遅れの寄与が増えることから, 電極反応を詳細に解析する手段としては推奨しない。

3.4 ベースラインの取り扱いについて

電池の熱挙動を解析するうえで, 無負荷時のHeat Flow からベースラインを見積もることは重要である。電池反応が完全可逆反応, かつ自己放電が全くなければ, 無負荷時の発熱はゼロになるはずであるが, 実際の測定系でこれを実現することはほぼ困難である。また, 細心の注意を払って装置にベッセルをセットしても, Sample/Reference間のThermomoduleの特性差, ベッセル配置, わずかな重量差等により, Thermomoduleからの出力がゼロとなることはほとんどない。従って我々は, 最も電池組み上げ時の起電力に近い状態における充放電1サイクル終了10時間後のHeat Flow 値を基準 (ベースライン) とし, それ以前の1回分の充放電熱挙動から差し引いている。例えば正極材料であれば, 放電終了から10時間経過したHeat Flow 値, 負極材料であればDeintercalation 終了から10時間経過したHeat Flow 値を基準にしてその直前の充放電熱挙動 (充放電1回分) から差し引いている。このようにして得られた各充放電サイクルの熱挙動を重ね書きすると, ほぼ可逆反応支配とさ

れる状態ではHeat Flow が重なることから, このベースライン処理法で大きな問題はないと認識している。なお, 装置にセットしてから充放電開始までには, 最低でも10時間, 可能であれば24時間程度の待機時間を設けることが望ましい。

4. Electrochemical Calorimetry を用いた解析例

4.1 単相・二相共存反応の熱測定による区別

可逆的な熱挙動は, 電極構造中のリチウムイオンの配置エントロピー変化, 結晶構造変化を感度良く捉えることができる。電極の結晶構造内におけるリチウムイオンを配置可能なサイト (位置) を仮定し, その全てにリチウムイオンが入っている状態 ($x=1$) から空になる状態 ($x=0$) まで, 同一の結晶構造 (単相) を維持し, かつ可逆的に変化し得るとする。これに対応する熱挙動は, 吸熱反応から始まり $x=0.5$ で吸熱から発熱へと転じ, $x=0$ 付近で発熱最大となる。これは, 配置エントロピー変化で説明できる挙動であり, その詳細は既報を参照されたい。^{2,9)} 言い換えれば, 電極反応熱が吸熱から始まり, 発熱へ向けて斜め右上がりに変化する挙動がみられる場合, この電極反応は単相反応に相当すると判断することが可能である。一方, 電極反応には構造パラメータを異にする二相 (リチウム高濃度相と低濃度相) が, その割合を変化させながら二相合計としてリチウムイオン濃度が変化する反応 (二相共存反応) がある。この場合, リチウム高濃度相, 低濃度相とも相内のリチウム濃度は一定であるため, 充放電に伴う配置エントロピー変化はみられない。言い換えれば電極反応熱がゼロで推移する (実際には電池内部抵抗による発熱を完全に無くすることはできないため, 若干の発熱を伴う) 場合, この電極反応は二相反応に相当すると判断することが可能である。以下に実際の測定例を紹介する。高速充放電が可能な正極材料として期待されているリン酸鉄リチウム (LiFePO₄) についてElectrochemical Calorimetry を適用すると, 充電初期, 放電初期に単相反応に相当する吸熱挙動がみられるが, 中間部の広い領域はHeat Flow がほぼゼロとなっている。このことから, LiFePO₄ では系の両端に狭い固溶域 (相中のリチウムイオン濃度が変化する単相領域) があり, この固溶域で制限されたリチウムイオンの配置エントロピー変化に伴う熱挙動変化が見られるが, 中間の二相共存域では両相内のリチウムイオン濃度が変化せず, 二相割合が変化している (配置エントロピー変化がない) ことがわかる (Fig.5)。¹¹⁾ 固溶領域の大小とLiFePO₄の高速充放電特性には相関があり, 固溶領域の広い材料は高速充放電特性が高い傾向にあることが知られている。固溶領域の大小と高速充放電特性がなぜ相関するかについては, 粒子サイズの効果, 表面積の効果, 粒子内歪みの許容度等の考察がなされているが, 今のところ明確な因果関係の結論は得られてい

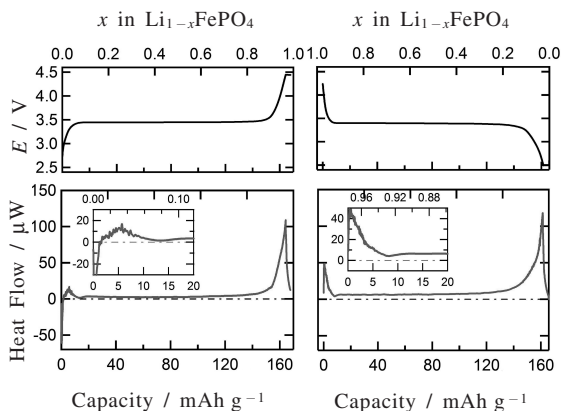


Fig.5 Charge / discharge voltages and corresponding thermal behavior of LiFePO_4 . Left: charge, Right: discharge.

ない。しかしながら、熱挙動解析で判別できる固溶領域の大小は、電池の高速応答の性能について有益な指標となるものである。この解析結果は、熱挙動解析が実用特性の把握に重要な役割を果たす好例であるといえる。

4.2 結晶構造変化とそれを活用した劣化解析

一方、構造内のリチウムイオン濃度に応じた結晶構造変化も Electrochemical Calorimetry では捉えることが可能である。現在主な小型リチウムイオン電池の正極材料として用いられているコバルト酸リチウム (LiCoO_2) は、 $x=0.5$ in $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ の前後においてリチウムイオンの Order/Disorder を伴い結晶構造が六方晶 (Hexagonal) から単斜晶 (Monoclinic) に変化することが結晶構造解析から知られている。¹²⁾ これに相当する Heat Flow は $x=0.5$ 付近のわずかな範囲の単斜晶の前後に発熱、吸熱挙動として捉えることができる (Fig.6)。さらに、結晶構造は変化しないものの、とりうるリチウムイオンサイト数の変化に応じた Heat Flow も捉えることが可能である。負極材料として用いられているグラファイトは、グラフェン層間にリチウムイオンが入り出りするが、リチウムイオン濃度によってその入り得る相間隔が変化することが知られている。¹³⁾ 例えばリチウムイオンの挿入 (intercalation) 反応時 $x=0.5$ in Li_xC_6 までは2層毎にリチウムイオンが入る (第2ステージ) が、 $x>0.5$ では毎層毎にリチウムイオンが入る (第1ステージ) 相が現れる。このように、第2ステージから第1ステージに移行する際には、とり得るリチウムイオンサイト数が変化するため、Heat Flow もこの位置で不連続に変化する (Fig.7)。これはステージ構造変化に対応する熱挙動変化ともいえるものであり、グラファイト中のリチウムイオン濃度を知る指標となる。

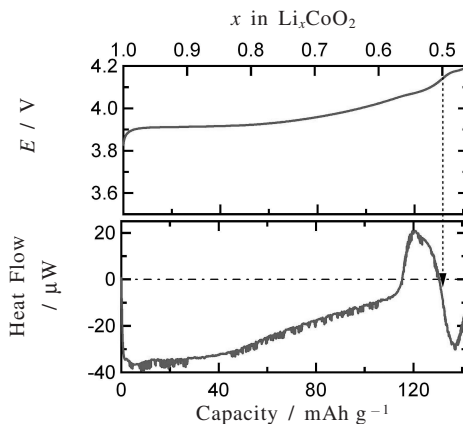


Fig.6 Cell voltage variation and corresponding thermal behavior of LiCoO_2 during charge process.

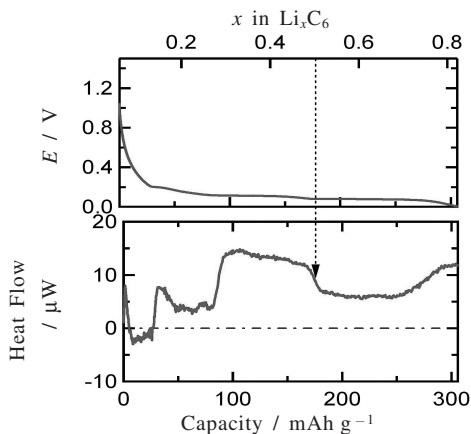


Fig.7 Cell voltage variation and corresponding thermal behavior of graphite during intercalation process.

このように、正・負極それぞれの Heat Flow を個別に解析しておく、これらの電極を組み合わせたリチウムイオン電池の長期使用後の電極劣化解析に、Electrochemical Calorimetry が適用可能となる。電極の構造変化が起こるリチウムイオン濃度は構造中で一定のため、その変化が起こる特徴的な Heat Flow の2点間の電池容量を見積もることにより、正負極のどちらが優先的に劣化しているかを見積もることが可能となる。

例えば、市販円筒型リチウムイオン電池 (直径 18 mmφ、高さ 65 mm、18650 サイズ) を 5 時間率で約 2 年間、700 回充放電を繰り返す、初期の電池と熱挙動の比較を行ったところ、正極の Hexagonal ⇌ Monoclinic 構造変化を指標とした容量低下割合 ($[F']/[F]=88\%$) に比べ、負極のステージ構造変化を指標とした容量低下割合 ($[E']/[E]=78\%$) が大

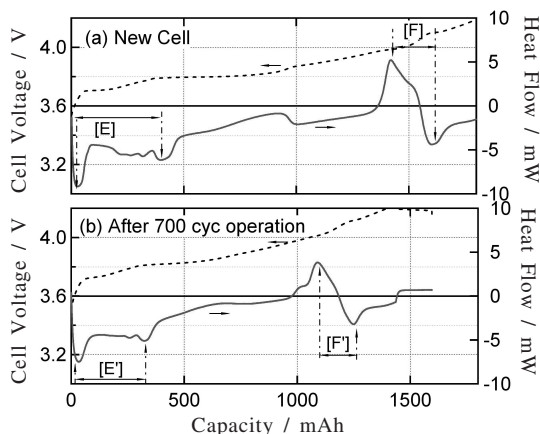


Fig.8 Cell voltages (dashed lines) and thermal behaviors (solid lines) of commercialized lithium secondary batteries. (a): New cell, (b): cell after 700 cycles charge / discharge operation.

[E], [E']: Heat flow peaks derived from graphite negative electrode.

[F], [F']: Heat flow peaks derived from LiCoO_2 positive electrode.

きく、負極がリチウムイオン電池の容量低下割合 (79 %) の支配因子であることが明らかとなった (Fig.8)^{4,10)}

5. おわりに

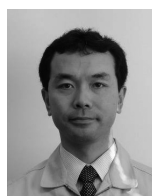
伝導型熱量計を用い、リチウムイオン電池の充放電時熱挙動解析 (Electrochemical Calorimetry) について、その測定法、測定上の留意点、適用例を紹介した。この測定法は、反応エントロピーの直接測定ができる数少ない手段という学術的興味から、商品となった電池の非破壊劣化分析といった実用的応用まで幅広い用途に対応できるものである。しかしながら、熱測定分野の専門家にとっては、電池というメーカーのノウハウの詰まったブラックボックス的な対象と捉えられがちであり、一方電池分野の専門家にとっては、熱測定は敷居の高い学術分野と思われがちである。本稿では、電気化学分野から熱測定への展開を試みる方々を対象に、装置構成、測定上留意すべき点を、熱測定分野からリチウムイオン電池への解析への展開を試みる方々を対象に、電池内部反応解析として得られる情報を中心に概説した。双方の分野の専門家の交流により、この測定法が今後より発展していくことを希望する。

文 献

- 小林陽, 宮代一, 菅野次次, 電力中央研究所研究報告 T97058 (1997).
- 小林陽, 宮代一, 紀平庸男, 寺田信之, 大田智行, 河合英正, 白方真人, 電力中央研究所研究報告 T99001 (1999).
- 宮代一, 小林陽, 竹井勝仁, 熊井一馬, 岩堀徹, 電力中央研究所研究報告 T00035 (2000).
- 小林陽, 宮代一, 熊井一馬, 岩堀徹, 電力中央研究所研究報告 T00037 (2000).
- 三田裕一, 小林陽, 関志朗, 大野泰孝, 宮代一, 電力中央研究所研究報告 Q07023 (2007).
- Y. Saito, K. Kanari, K. Takano, and T. Masuda, *Thermochim. Acta* **296**, 75 (1997).
- J.-S. Hong, H. Maleki, S. Al Hallaj, L. Redey, and J. R. Selman, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 1489 (1998).
- S. Al Hallaj, R. Venkatachalapathy, J. Prakash, and J. R. Selman, *J. Electrochem. Soc.* **147**, 2432 (2000).
- Y. Kobayashi, N. Kihira, K. Takei, H. Miyashiro, K. Kumai, N. Terada, and R. Ishikawa, *J. Power Sources* **81-82**, 463 (1999).
- Y. Kobayashi, H. Miyashiro, K. Kumai, K. Takei, T. Iwahori, and I. Uchida, *J. Electrochem. Soc.* **149**, A978 (2002).
- A. Yamada, H. Koizumi, S. Nishimura, N. Sonoyama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Nakamura and Y. Kobayashi, *Nature Materials* **5**, 357 (2006).
- J. N. Reimer and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **139**, 2091 (1992).
- J. R. Dahn, *Phys. Rev. B* **44**, 9170 (1991).

要 旨

リチウム二次電池は既に各種携帯端末電源として用いられており、今後電気自動車等の主電源となることが期待されている。リチウム二次電池の充放電時熱挙動を捉える手法、すなわちElectrochemical Calorimetryは電池内部の電気化学反応をとらえる強力な手段である。例えば、熱挙動を解析することにより、電極中のリチウムイオンの配置情報を得ることができる。また、熱挙動を解析することにより電池内の電極の劣化メカニズムを非破壊で定量的に解析することも可能である。本項では、リチウム二次電池への熱量測定の適用について概説する。



小林 陽 Yo Kobayashi
財団法人 電力中央研究所 材料科学研究
所, Central Research Institute of Electric
Power Industry, E-mail: kobayo@criepi.
denken.or.jp
研究テーマ: リチウム二次電池研究開発
趣味: 軽音楽演奏, スキー