

解 説

# リチウムイオン電池の過充電時の発熱挙動評価

齋藤 喜康

国立研究開発法人 産業技術総合研究所  
省エネルギー研究部門

(受取日：2018年12月7日，受理日：2018年12月20日)

## Thermal Characteristics of Lithium-ion Batteries during Overcharging

Yoshiyasu Saito

Research Institute for Energy Conservation  
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

(Received Dec. 7, 2018; Accepted Dec. 20, 2018)

Recently, the number of fire accidents of mobile products using lithium-ion batteries has increased year by year. Overcharge is one of serious causes of thermal runaway for lithium-ion batteries resulting in firing, which occurs in abuse or by malfunction of charging equipment. In order to prevent thermal runaway of lithium-ion batteries in the case of overcharge, appropriate thermal management is required with accurate knowledge for heat generation mechanism of lithium-ion batteries under such accident, and calorimetry is an effective method to characterize thermal behaviors of lithium-ion batteries. In this article, some results of calorimetric analysis of commercially available lithium-ion batteries during overcharging are introduced, where the heat generation is practically proportional to the charging current and almost equivalent to the charging electric power. The electrolytic decomposition reaction of the organic solvents with gas generation is the main reaction at the positive electrode in overcharge. It is noteworthy that even in standard charging condition, a similar exothermic reaction proceeds as like overcharging in some degraded batteries, and this might be one of reasons of thermal runaway.

Keywords: lithium-ion battery, overcharge, thermal runaway, electrolysis of solvent, gas generation

### 1. はじめに

携帯電話やノート PC, デジタルカメラ等のモバイル機器の大半で現在、電源としてリチウムイオン電池が使用されている。リチウムイオン電池は正極と負極の間をリチウムイオンが移動することで充放電を行う二次電池（蓄電池）で、1991年に初めて商品化した SONY によって命名されたものであるが、この新型電池の名前が早く広く認識され、普及していくことを期待して、同社が商標登録を控えた結果、他の電池メーカーや学会等でも同様の機構で作動する二次電池の総称として「リチウムイオン電池」という用語が使われるようになった。

リチウムイオン電池は高エネルギー密度が特徴的な電池であるが、可燃性の有機電解液等を使用していることもあり、事故が発生したり、誤った使い方をされたりした場合、大量のエネルギーを放出するとともに温度上昇により発煙・発火・破裂等の深刻なトラブルを引き起こす恐れがある。そのため水溶液を電解液とした二次電池（鉛蓄電池やニッケル・カドミウム蓄電池、ニッケル・水素蓄電池等）に比べ、一層の安全性対策が必要である。リチウムイオン電池で採用されている安全性対策としては例えば以下が挙げられる（全てのリチウムイオン電池に採用されているわ

けではない）。

#### 1) セパレータのシャットダウン

正極と負極の間の短絡を防ぐために使用するセパレータ（隔膜）にポリエチレンやポリプロピレンの多孔性フィルムを使用する。電池の温度が一定温度以上に上昇すると収縮して目詰まりを起こすことで電解液のイオン伝導を阻害し、電池の機能を停止させる。

#### 2) セパレータや電極表面のセラミックコート

電池の温度がセパレータの融点以上に上昇した場合、セパレータが融解して正極と負極が直接接触し、内部短絡が発生する恐れがあるため、セパレータあるいは電極の表面を絶縁性のセラミック層でコートすることでセパレータ融解時の絶縁性を保持する。

#### 3) PTC (Positive Temperature Coefficient) 素子の内蔵

導電性の粉末を樹脂で固めた構造の PTC 素子を電池内の導電経路に直列に配置する。温度があるレベルを超えると素子の電気抵抗が増大して充放電電流を抑制する。PTC 素子は可逆的に動作するので、温度が下がれば再び電池は機能する。

#### 4) 安全弁（圧力開放弁）

電池内部の圧力が所定の値以上に増大した時に圧力を開放する機構を設けることで、電池内に蓄積した可燃性ガス

スを放出して爆発を防ぐ。

5) 電流遮断機構：CID (Current Interrupt Device)

4) の安全弁と連動し、圧力開放時に電池の電極端子とリード線 (電極タブ) の間を切断することで、充放電電流を遮断する。

6) 保護回路

電流や電圧等を計測し、所定の条件から逸脱した場合は機能を停止させる電子回路を電池内に搭載する。

上記に加え、組電池 (電池パックやモジュール) 全体においても電流や電圧、温度を管理し、適切な制御を行うための保護回路である BMS (Battery Management System) を搭載することで安全性確保が図られている。

国内の電池メーカーが製造した、あるいは海外から輸入されたリチウムイオン電池が国内市場に流通するためには、電気用品安全法 (電安法) 施工令の適用を受け、規格に定められた安全性試験をクリアする必要がある。国内のモバイル機器用電池については、IEC 62133 に基づき、電安法の技術基準の解釈を取り込んで作成された JIS C 8712:2015 「ポータブル機器用二次電池 (密閉型小型二次電池) の安全性」が適用される。この規格では、通常使用時や予想されうる予見可能な誤使用を想定し、「外部短絡」、「強制放電」、「過充電」等の電氣的試験や、「圧壊」、「振動」、「落下」等の機械的試験、「外部加熱」等の環境試験が設定され、試験条件が定められている。小型二次電池のうち特にリチウムイオン電池については、単電池における強制内部短絡試験、組電池における落下試験や過充電保護試験等の実施も要求されている。

Fig.1 は独立行政法人製品評価技術基盤機構 (NITE) が 2017 年に公表した近年の主要なモバイル機器におけるリチウムイオン電池の火災事故発生件数の推移を示したものである。<sup>1)</sup> いずれの機器においても事故が増加傾向にあることが読み取れるが、背景には市場におけるモバイル機器の絶対数の増加に加え、容量密度の増加により個々の電池の潜在的なエネルギーが増大していること、更には価格競争により安全性確保のための措置が犠牲になっている電池が流通している可能性があること等が考えられる (事故を起こした電池の約半数は安価な海外製)。ポータブルバッテリーパック (以下モバイルバッテリー) については近年特に事故の増加が著しいが、電安法上では従来モバイルバッテリーを機器と見なしており、リチウムイオン電池としての規制に関しては対象外とされていたことも問題と考えられている。そこで経済産業省はモバイルバッテリーもリチウムイオン電池そのものと見なし、2019 年 2 月 1 日以降は電安法適合を示す PSE 表示のない機種の流通を禁止する施策を打ち出した。ノート PC やスマートフォンで使用されているリチウムイオン電池については安全性試験をクリアしている筈であるが、それでも事故が生じているのは、電池が試験条件では想定されていない状況に陥る可能性があることを示唆しているものと思われる。事故の発生件数は総販売数に比べれば 100 ppm 程度であるが、この確率は稀有な現象として無視できるレベルとは言えない。近年、リチウムイオン電池はハイブリッド自動車 (HEV) や電気自動車 (EV) 等の移動体用や、電力貯蔵用としても使用され始めているが、これらの大型用途では、潜在的なエネルギー量がモバイル用とは比較にならないほど大きいため、ひとたび事故が起きた時の影響は甚大なものとなることは想像に難くない。物体は大型化するほど温度制御が難しくなることもあり、大型リチウムイオン電池の安全性確保にはモバイル機器用電池以上に厳重かつ慎重な対策が求められる。

リチウムイオン電池の発火事故の原因としては、内部短絡、外部短絡、過充電、外部加熱等が挙げられる。これら

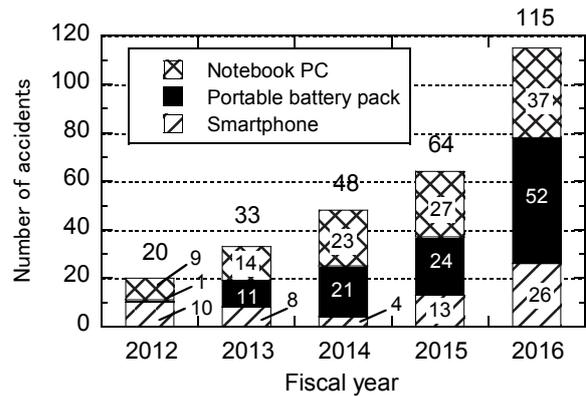


Fig.1 Trend in the number of fire accidents of three major mobile products caused by lithium-ion batteries (according to a report from NITE<sup>1)</sup>).

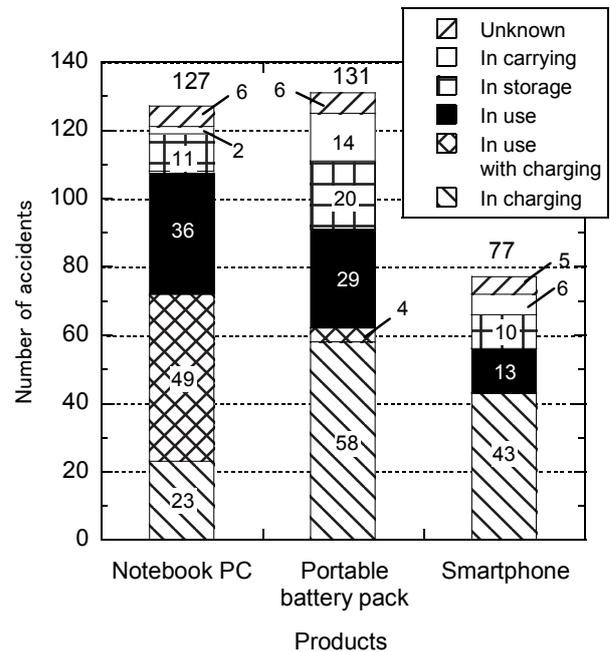


Fig.2 The numbers of situation of three major mobile products in fire accidents caused by lithium-ion batteries (according to a report from NITE<sup>1)</sup>).

がトリガーとなり、電池の温度が上昇すると、電池内の構成材料間で発熱反応が生じ (自己発熱)、温度上昇を加速して熱暴走に至る。一般的には 200 °C 程度まで上昇すると、正極活物質が熱分解し、電解溶媒を酸化するとともに膨大な熱を放出するため、発煙・発火に至りやすいと考えられている。従って、熱暴走防止のためには、正極の熱分解に代表される自己発熱反応のメカニズムを明確に理解するとともに、異常発生時の発熱量を想定した適切な熱設計および熱管理を検討する必要がある。

Fig.2 は NITE による火災事故発生時の状況の報告結果をまとめたものであるが、充電しながらの使用も含め、充電中の発生件数が全体の半数を占めていることがわかる。NITE によると、原因調査した事故の 4 分の 3 は、製造中に内部に異物が混入する (金属製の異物を介した内部短絡発生) 等の電池自体の不具合によるものとされている。しかし充電中の事故発生が多いということは、メーカー指定の純正品以外の充電器を使用していたり、充電時の環境に問題があったケースも少なくないと思われる。また充電器に

異常が生じて電池が過充電されたり、組電池のパック内で電池間の容量のバランスが崩れて特定の電池が過度に充電されてしまう事象も考えられる。過充電はエネルギーに満ちている電池に更にエネルギーを投入し続ける操作であるから、事故要因のうち最も危険な状況の一つと言える。内部短絡では短絡発生箇所、外部短絡では電池全体に大電流が流れることで生じるジュール熱が発熱の主因と考えられるので、これらの事象発生時の電流 - 電圧特性から発熱量をある程度推定することが可能であるが、過充電においてはジュール熱以外に電解溶媒の分解等の副反応が進行するため、これらに起因する発熱も無視できないと考えられる。筆者のグループではリチウムイオン電池の安全性や信頼性を評価する手法の開発に取り組んでおり、その中で電池構成部材の熱分析や、(材料ではなく)電池そのものを試料とした熱測定等を実施してきた。<sup>2-9)</sup> 本稿では、それらの中からリチウムイオン電池を過充電した時の発熱挙動に関する研究の成果の一部を紹介する。なお、常用の条件でリチウムイオン電池を充放電した時の発熱挙動については2003年に寄稿した解説を参照されたい。<sup>9)</sup>

## 2. 電池の評価に用いられる熱量計

電池を充放電した時の発熱挙動を評価するためには、電池を試料として導入することが可能な試料室サイズを有し、電池の発熱を計測するのに十分な感度の熱量計が必要となる。市場で販売されている熱量計の中で、リチウムイオン電池の測定例が報告されているものを **Table 1** にまとめる。

筆者のグループでは 1994 年以降リチウムイオン電池の熱測定を進めている。これまで主に用いてきたのは Setaram 社から市販されている双子型熱量計 C80 をベースに、18650 型電池 (直径 18 mm, 長さ 65 mm の円筒型電池で、リチウムイオン電池の代表的なサイズの一つ) の測定が可能ないように特注された C80-22 という装置である。<sup>2-9)</sup> 試料室は円筒形で、側面全体をサーモパイルで囲われている。試料が吸発熱した場合は試料室の内外で温度差が生じるのでそれをサーモパイルで熱起電力として計測する。試料側と参照側の熱起電力の差を、予め発熱量既知の試料を用いた測定で作成した校正曲線によって熱流束に換算することで (C80 ではヒーターを内蔵した校正容器を電氣的に加熱して熱量校正を行う: ジュール熱校正)、試料の吸発熱を求めることが出来る。温度は室温 (実際には室温より 5 °C 程度高めの温度) から 300 °C の範囲で制御できる。また等温保持だけでなく最大 2 °C min<sup>-1</sup> の走査速度で等速昇温することも可能であり、示差走査熱量計 (DSC) と同様の操作で試料を昇温した時の吸発熱挙動を評価することもできる。

**Table 1** Calorimeters used for characterization of thermal behaviors of lithium-ion batteries during charge and discharge.

Calorimeter	Manufacturer	Sensitivity	Temperature range
C80, C80-22	Setaram	5 ~ 10 μW	RT ~ 300 °C
MMC-5211, MNC-7211	Tokyo Riko	2 nW	5 ~ 60 °C
ARC	Netzsch	0.002 °C min <sup>-1</sup>	RT ~ 500 °C
IBC 284	Netzsch	30 mW	- 30 ~ 60 °C
4400 IMC	CSC	0.2 μW	- 40 ~ 110 °C
TAM III	TA	100 nW	4 ~ 150 °C
HDM-18650-6	Palmetrics	10 μW	ambient

リチウムイオン電池の充放電中の発熱を計測するためには熱量計の外部の電源や負荷と試料電池の電極とをリード線を介して接続するための特殊なホルダーが必要となる。充放電中はリード線からも発熱するが、筆者らは参照試料用のホルダーにも被測定試料用のホルダーとほぼ同じ長さだけリード線を配線して通電することで、ホルダー内のリード線からの発熱を相殺している。C80-22 は残念ながら 2018 年現在では新規に購入することが困難となっている。ただし通常の C80 でも単三サイズ以下であれば円筒電池の熱測定が可能である。

電力中央研究所の小林らは東京理工製の MMC-5111 を使用してリチウムイオン電池の熱測定を行い、多くの研究成果を発表している。<sup>10-13)</sup> 測定原理は C80 とほぼ同様であるが、試料室が比較的大きいので、ホルダーを工夫すれば角型電池やラミネート電池等、様々な形状およびサイズの電池の測定が可能である。また非常に高感度なので、コイン電池レベルの微小な発熱も評価することができる。制御可能な温度の上限は 60 °C であり、等温保持は可能だが等速昇温機能は備えていない。サーモモジュールは試料室の底部のみに設置されているため、試料の大きさによっては高さ方向の温度分布の影響を受けやすく、試料の発熱を効率よく底面に伝達させるためのホルダーの工夫が必要である。この装置についても製造元の東京理工が業務を終了したため、現在では入手が不可能になっている。

イリノイ工科大のグループからは断熱式熱量計の ARC (Accelerated Rate Calorimeter) を等温モードで用いて電池の熱測定に応用した結果が報告されている。<sup>14,15)</sup> ARC は本来はステップ状に温度を上げていき、試料の自己発熱による温度上昇を検出すると断熱状態を維持しながら昇温することで (Heat-Wait-Search) 発熱速度を評価することを目的としたもので、一般的には安全性評価の分野で活用されている。ARC で電池の充放電時の発熱測定を行う場合は C80 や MMC-5111 といった双子型熱量計のようにリード線からの発熱の影響を補償することは出来ない。また熱量計とは称するものの、計測するのは試料の温度であり、直接熱量を計測するものではない (試料の熱容量を考慮した換算が必要)。本装置は現在 Netzsch 社から販売されているが、同社は近年リチウムイオン電池の熱量評価に対して積極的に装置の応用展開を図っており、18650 型電池の充放電用ホルダーも ARC のオプションに加えられている。ARC の最小検出可能昇温速度は 0.002 °C min<sup>-1</sup> とされているが、18650 型電池の比熱を 40 J °C<sup>-1</sup> と仮定すると (このサイズの市販電池では概ね同等)、熱量の検出限界は約 1.3 mW となる。C80 の検出限界が 5 ~ 10 μW であることから考えると 2 桁以上低感度であることは否めない。なお、最新の機種 (ARC 254) では、VariPhi というオプション機能を使用することで、熱補償型 DSC と同様の原理で熱量計ができ、等速昇温熱測定や等温熱測定も可能と宣伝されている。

Netzsch 社はまた、同社の DSC である MNC 274 Nexus の交換可能な熱量計モジュールの一つとしてコイン型電池専用のモジュールを販売している。試料は直径 30 mm 以下、厚さ 5 mm 以下のコイン型電池に限定されるが、通電用および電圧計測用のリード線が搭載されており、等温での充放電時の熱測定が実施できる他、上限温度 300 °C までの等速昇温熱測定 (昇温速度は 0.01 ~ 5 °C min<sup>-1</sup>) も可能である。ただし RMS ノイズが 10 μW なので、充放電電流が小さく発熱が少ない場合は解析が困難になると思われる。

Netzsch 社からは更に EV 用等の大型電池や電池パック用として IBC 284 という熱量計も販売されている。最大試料サイズは 30 cm × 20 cm × 15 cm とのことであり、温度条件も -30 °C から 60 °C の範囲で制御でき、車載電池を実際の EV の走行状況に合わせて運用した際の発熱挙動を確認す

るには有効な装置と思われる。なお、本装置のベースはアメリカの National Renewable Energy Laboratory (NREL) により Calorimetry Science Corporation (CSC) 社と共同で開発された。<sup>16)</sup> アメリカでは CSC 社の等温熱量計 Isothermal Microcalorimeter を電池用の熱量計として使用している研究機関が比較的多いようである。<sup>17,18)</sup> また、リチウムイオン電池の研究で著名なカナダの Dalhousie 大の Dahn のグループは TA Instrument 社の TAM III を用いてコイン型電池やラミネート型電池の熱測定を実施している。<sup>19-22)</sup> TAM も C80 と似た測定原理の等温熱量計であるが、測定ユニットは精密に温度制御された恒温水槽中に設置されるので温度安定性が極めて高い ( $\pm 100 \mu\text{C}/24\text{h}$ )。また 1 台の装置に最大 4 つのカロリメータモジュールを搭載することができ、複数の試料を並行的に評価することが可能である。TA Instrument 社は、後継機である TAM IV のマイクロカロリメータモジュールに搭載可能なオプションとして、Dahn らと共同で開発した電池用リフター (外部からリード線を導入するためのケーブル孔がついた試料ホルダー) を販売している。

2018 年現在、C80-22 や MMC-5211 の入手は難しくなったものの、リチウムイオン電池の発熱・発火等のトラブルが多く目に留まるようになったことを背景に、Netzsch 社や TA Instrument 社等の海外の熱量計メーカーがリチウムイオン電池用として熱量計のオプション開発や機能増強に注力しており、充放電時の発熱測定の重要が高まっていることがうかがわれる。国内でも近年パルメトリクス社が個々の電池の形状に合わせてオリジナルの熱量計を多数試作し、販売を進めている。温度制御機能は省略されているため、恒温槽等の中に設置して使用することが不可欠となっているが、その分価格は抑えられている。筆者のグループでも、同社によって試作された、最大 6 本の 18650 型電池を同時に評価することができる熱量計 (以下 HDM-18650-6) を一台導入して種々の研究を進めている。装置自体の熱容量が大きいため温度条件を変更した時に安定化に時間がかかること、試料の発熱が大きい場合は他のチャンネルに若干の影響が見られること等の解決課題が残っているが、電極端子が予め備えられており、特殊な試料ホルダーを用意する必要もなく、使いやすいシステムが実現されている。

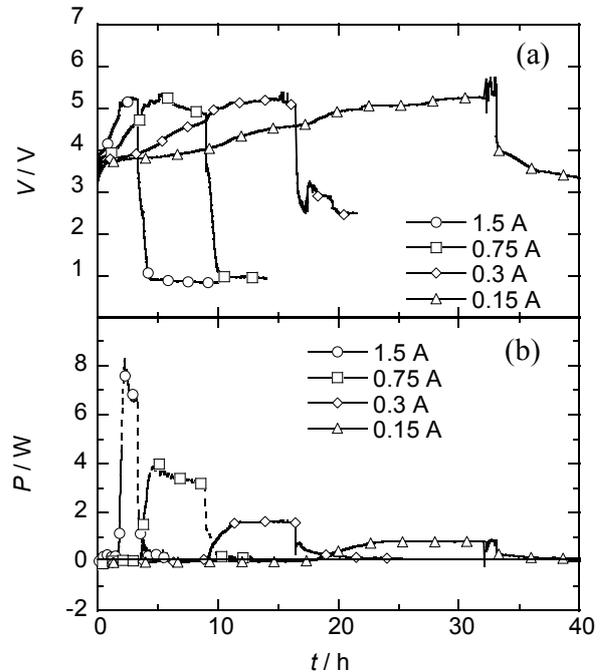
### 3. 市販リチウムイオン電池の過充電時の発熱測定

一般に、電池を充放電している時に生じる発熱  $P$  は、電池反応自体による発熱  $P_s$  と、電気抵抗による発熱  $P_p$ 、そして電池反応以外の副反応による発熱  $P_o$  の大きく 3 つの因子に分けて考えることができる。

$$P = P_s + P_p + P_o = IT \left( \frac{\partial V_{\text{ocv}}}{\partial T} \right)_p + I(V_{\text{ocv}} - V) + P_o \quad (1)$$

$P_s$  は反応のエントロピー変化  $\Delta S$  に関連し、電気化学系では起電力 (あるいは開回路電圧  $V_{\text{ocv}}$ ) の温度依存性の関数として記述される。 $\Delta S$  の符号によって、その反応が発熱になるか吸熱になるかが決まる。また反応が可逆的であれば、充電と放電では  $\Delta S$  の符号が逆転するため熱の出入りの向きも逆になる。二項目の  $P_p$  は電池の内部抵抗に関連した発熱であるが、内部抵抗には単純な電池構成部材の電気抵抗だけでなく、電極と電解液の界面に生じる電気化学的分極による抵抗も含まれる。 $P_p$  は充電時も放電時も発熱である。過電圧 ( $\eta = V_{\text{ocv}} - V$ ) が電流に依存するため、 $P_p$  は電流に対して高次に相関するが、一般的な充放電電流の範囲においては二次関数的に扱えるケースが多い。 $P_s$  は電流の一次関数であるので、電流が大きくなるほど  $P_p$  が支配的になる。

最後の  $P_o$  は上記二項以外の要因による発熱で、副反応や自己放電等によるものである。副反応としては、電解液成分の分解や電極活物質の溶解、リチウムの析出等が挙げられる。これらの副反応は通常の充電条件においては微量であるが、過充電では本来の充電反応がそれ以上進行できなくなるため副反応の寄与が次第に大きくなり、最終的に正極では電解液成分の酸化分解、負極においては電解液成分の還元分解やリチウムの電析が主反応に置き換わると考えられる。



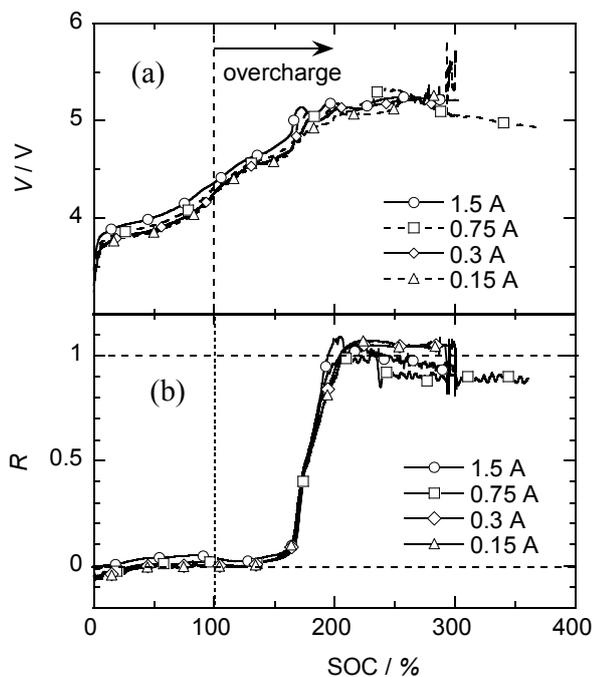
**Fig.3** Temporal variations of (a) voltages,  $V$  and (b) heat generations,  $P$  of commercial lithium-ion batteries A during constant current charging at  $30^\circ\text{C}$  until overcharge region.

**Fig.3** に市販のリチウムイオン電池を放電状態から過充電領域まで定電流で充電した時の電圧と発熱の変化を評価した結果の一例を示す。<sup>7)</sup> ここで試料に用いた電池は 18650 型の円筒電池で、以前の解説<sup>9)</sup> における試料電池 A とほぼ同じ仕様 (公称容量 1650 mAh, 正極活物質:  $\text{LiCoO}_2$ , 負極活物質: 黒鉛) のものである。熱量計には C80-22 を用い、 $30^\circ\text{C}$  等温条件で測定を実施した。なお、電池内部には PTC 素子が搭載されていたが、PTC の動作を確認することが目的ではないので、短絡バイパスして作動させないようにした。また、大電流で充電した場合は熱量計の測定上限 (約 3 W) を超えた熱が発生し、計測値がオーバーフローすることが懸念されたので、試料容器の内部にシース熱電対を挿入して電池の表面温度も計測した。その結果、熱測定値と表面温度とに相関が見いだされたので、熱測定値がオーバーフローした場合は電池表面温度から発熱量を推算した。また電流が大きすぎると試料電池が熱暴走して熱量計に深刻なダメージを与える可能性があるため、最大電流値は 1 時間率 (1 時間でフル充電する電流値に相当) 以下の 1.5 A に抑えた。**Fig.3** に見られる通り、いずれの電流においても、電圧は充電開始直後から上昇傾向を示しているが、5 V を少し超えたところで落ち着いている。一方、発熱については充電の途中で急激に増加し、やがて一定値に収束している。電圧が急落している箇所は充電を停止したタイミングであるが、充電停止後の開回路電圧は 4 V 以下となっており、過充電によって電極活物質が劣化したこと

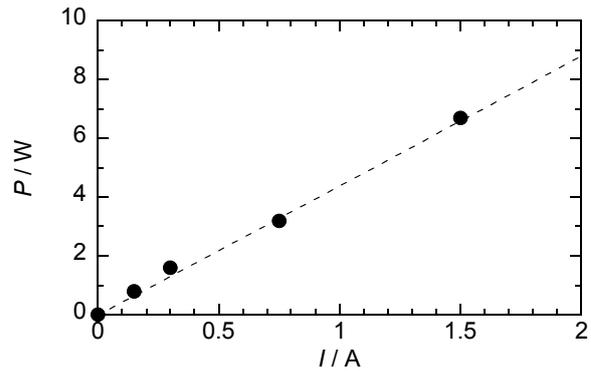
が示唆される。充電電流が大きいほど劣化が激しくなる傾向が見られるが、これは過充電中の発熱で電池の温度が上昇し、劣化を加速したことも一因と考えられる。

過充電中のエネルギー収支を確認するために、充電電力に対してどれだけの熱を放出しているかを調べたところ（以下、充電電力に対する発熱の割合を発熱率  $R$  と呼ぶ）、**Fig.4** のように、全充電期間に渡って電流値によらずほぼ同一のプロファイルで変化していることが確認された。なお、横軸の SOC は電池の充電状態（State of Charge）で、満充電状態を 100 % としており、それ以降が過充電領域となる。発熱率は SOC 170 % 付近から急増し、SOC 200 % 付近以降はほぼ一定値となっているが、その時の発熱率は 1 であり、充電しているエネルギーがほぼ全て熱に変換されていることがわかる。この結果から、過充電発生時を想定した電池の熱設計に当たっては、充電電力と等価な発熱が継続することを見越した検討を行うことが一つの指針となる。同様の結果は仕様の異なる他のリチウムイオン電池でも確認されている。<sup>7)</sup>

**Fig.5** には充電電流に対する過充電時の発熱の収束値をプロットしているが、ほぼ直線関係が示されており、試料電池の過充電において 1.5 A 以下の電流条件では  $P_p$  よりも  $P_s$  が支配的になっている可能性がある。JIS C 8712:2015 における単電池の過充電試験では、製造業者が推奨する充電電流によって SOC 250 % まで（又は試験電圧に達するまで）通電し、発火又は破裂がないことが要求されている。試料電池では 1 時間率（1.65 A）の充電が許容されており、その範囲内で使用されていれば PTC 素子を使用していなくても試験をクリアできる。しかし発熱の測定結果からは、放熱性が十分でない環境で過充電された場合は、1.5 A 程度でも危険な状況に陥ることがあり得ると考えられる。仮に断熱環境に置かれたとし、電池の熱暴走が 200 °C で生じるとすると、初期の温度が室温であっても、SOC 200 % を超えた以降 17 分程度で熱暴走に至ると試算される。1 時間率以上の急速充電が実施された場合については、**Fig.5** のプロットの外挿から発熱の収束値をある程度は予想すること



**Fig.4** Variations of (a) voltages and (b) ratios of heat generation to charging electric power,  $R$ , of commercial lithium-ion batteries A during constant current charging at 30 °C.



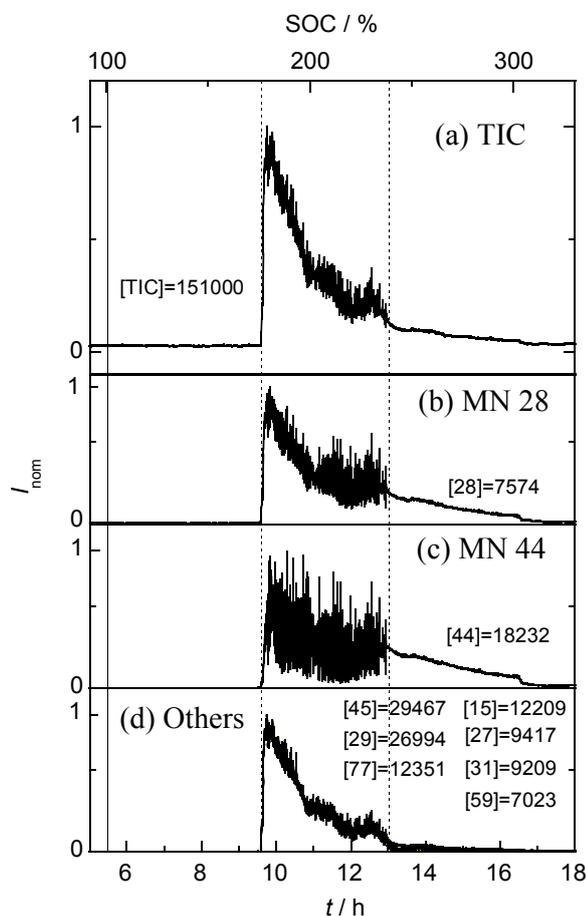
**Fig.5** Relation of convergence values of heat in overcharge at 30 °C and charging currents for commercial lithium-ion batteries A.

ができるが、電流増加に従って  $P_p$  が支配的になる可能性もあるので更に注意が必要であり、線形性が確保される上限を確認しておくことが望ましい。

過充電中に生じている反応を特定するに当たり、試料電池を解体して正極活物質の組成を分析したところ、SOC 160 % 付近で  $\text{Li}_{0.1}\text{CoO}_2$  となることがわかり、充電反応でリチウムを引き抜ける限界にほぼ達していることが確認された。従って SOC 170 % 以降の発熱の急増は、正極での反応がリチウムのディインターカレーションから別の反応に切り替わったことに起因すると推察される。その反応としては、電解液成分の酸化分解が考えられるが、分解生成物としてガスが発生することが予想されることから、質量分析 (MS) 装置によって電池内のガスの分析を試みた。<sup>23)</sup> 頭部に穴を開けた電池を圧力容器に封入し、ヘリウムガスをパージしながら 0.3 A で電池の過充電を行い、パージガスを MS 装置に導入して、電池から放出されるガスを分析した結果を **Fig.6** に示す。トータルイオンクロマトグラム (TIC) は SOC 175 % 付近で急増しており、このタイミングからガス放出が激しくなったことがわかる。なお、試料電池の電解液には炭酸エチレン (EC) と炭酸エチルメチル (EMC) が使用されており、TIC が最大となる辺りにおける MS スペクトルは概ね EMC を単独で測定した時の結果と類似していた。従って発生ガスの大半は温度上昇に伴って揮発した EMC に帰属される。しかし質量数 77 (EMC) の占める割合の減少と、質量数 28 と 44 の顕著な増加も認められており、質量数 28 は一酸化炭素 (CO)、44 は二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) に相当すると考えると、過充電中の発熱急増の原因は正極上で EMC の電解が進行するようになったためと推察される。電池系は異なるものの、コベルコ科研からも過充電中のリチウムイオン電池の発生ガスをリアルタイム MS 分析で評価した結果が報告されており、同様に  $\text{CO}_2$  や CO を主とするガスが放出される結果が得られている。<sup>24)</sup> 彼らはまた、正極 vs. Li、および負極 vs. Li の構成で作成したラミネート電池について個別に過充電し、発生ガスをガスクロマトグラフィ (GC) で分析しており、これらのガスが正極側で発生し、負極側ではほとんど生じていないという結果を報告している。筆者らの分析結果において SOC 240 % 以降で EMC 起因のガスが殆ど見られなくなるが、これは EMC が分解および揮発により電池内からほぼ全て消失したためと思われる。しかしその後も  $\text{CO}_2$  や CO はしばらく発生を続けており、これらは EC の分解による生成物と考えられる。既に述べたように、過充電後は電池の開回路電圧が低下しており、活物質の劣化が示唆されていることか

ら、過充電時の電解液の分解反応には正極活物質の分解も関与し、正極活物質から放出された酸素によって電解液の酸化が促進されている可能性がある。

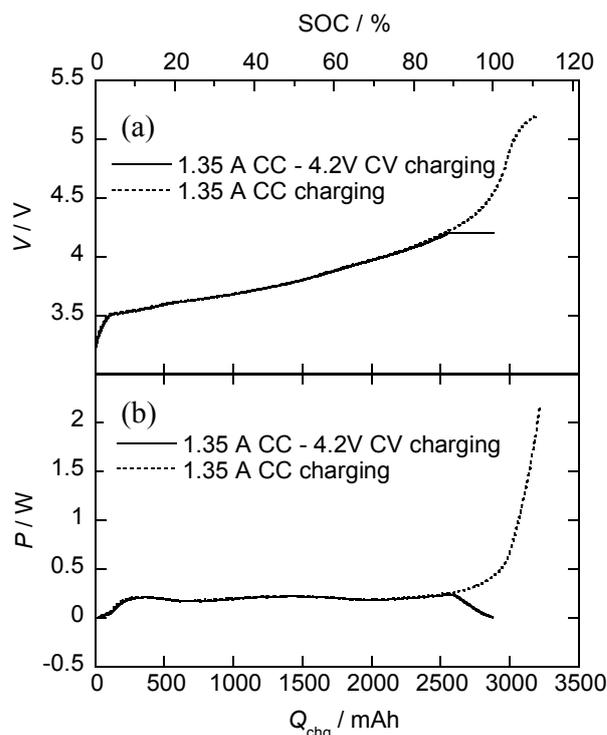
以上のように、過充電中には電解液の電解が主反応として進行していることが確認されたが、その際に充電電力とほぼ等価な熱が放出されるメカニズムは未解明であり、今後の検討が必要である。



**Fig.6** Temporal variations of spectral intensities normalized by the maximum values,  $I_{nom}$ , in mass spectroscopy for commercial lithium-ion batteries **A** during 0.3 A constant current charging until overcharge region. (a) Total ion chromatogram, TIC, (b) mass number 28, (c) mass number 44, and (d) the other mass numbers. The maximum intensity is written in the graphs for each mass number in parenthesis.

#### 4. 劣化したリチウムイオン電池の発熱特性

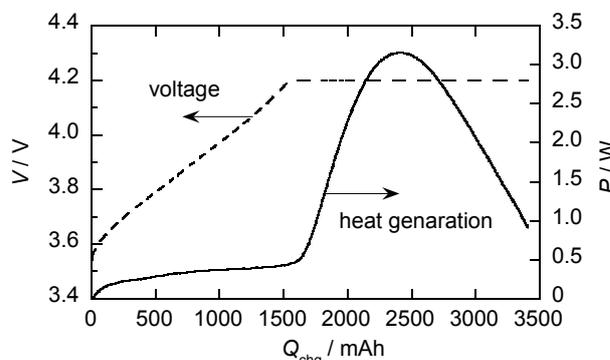
市販のリチウムイオン電池において、過充電対策機構が作動した例を紹介する。試料電池 **B** は 3. で述べた電池 **A** と同様の 18650 型であるが、公称容量は 2700 mAh の高容量密度電池であり、正極活物質には  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、負極活物質には黒鉛が使用されている。定格充電条件は定電流 - 定電圧 (CC - CV) 方式で、始めに 2 時間率 (1.35 A) の定電流 (CC) で充電を行い、4.2 V に到達した後は定電圧 (CV) に切り替え、トータルで 4 時間の充電を実施した状態を満充電状態 (SOC 100 %) としている。この試料 **B** を 25°C 等温条件において定格充電した場合と、4.2 V 到達以降も 2 時間率で充電を継続した場合の電圧と発熱の変化を **Fig.7** に示す。なお、発熱はパルメトリクス社製の HDM-18650-6 で計測した。定格充電では 4.2 V CV 充電に移行した後に発熱が低下するが、CC 充電を継続した場合



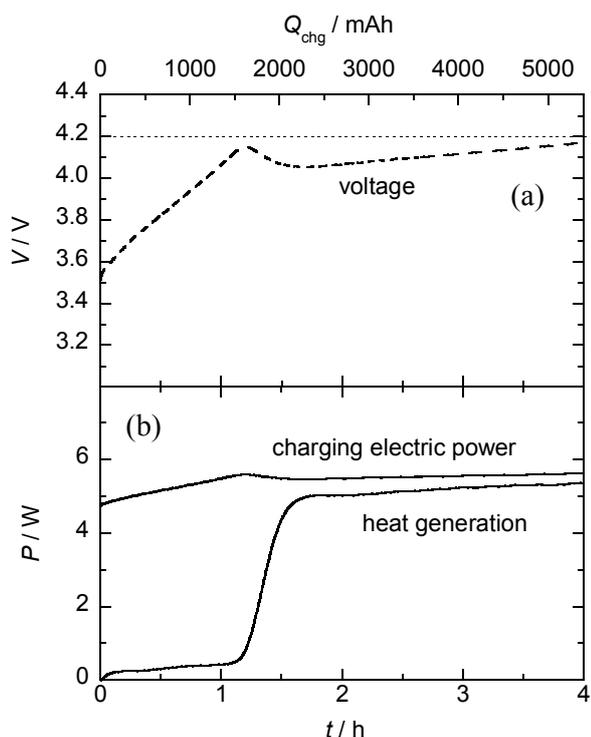
**Fig.7** Variations of (a) voltages and (b) heat generations of fresh commercial lithium-ion batteries **B** during charging at 25°C as a function of charging quantities of electricity,  $Q_{chg}$ .

は電圧が 5 V 以上にまで上昇するとともに発熱も増大する。ところが SOC 110 % に至ったところで突然電流が遮断され、それ以上の充電が不可能となった。これは PTC 素子、あるいは CID 等の保護機能が作動した結果と考えられる。

**Fig.8** は同じ仕様の電池にサイクル試験 (充放電を繰り返す試験) を実施し、容量が初期の 70 % にまで低下した状態で定格充電を行った結果であるが、未劣化の電池と異なり、CV 充電過程で発熱が急増してピークを示す挙動が認められた。ピークの発熱は、未劣化電池の過充電において機能停止した時の発熱を凌駕しており、充電期間全体での総発熱量も未劣化電池に比べて増加した。このような挙動を示す電池の場合、未劣化の状態の特性だけを考慮して電池の熱設計を行うと、充放電を繰り返して劣化が進行するに伴い、定格充電条件中の電池温度の上昇が想定を超えるようになり、最悪の場合は熱暴走を起こしてしまう恐れがある。充電中の発火事故の原因の一つとして、このような電池の劣化が関連している可能性も十分に考えられる。この特異的



**Fig.8** Variations of voltage and heat generation of degraded commercial lithium-ion batteries **B** during 1.35 A CC - 4.2 V CV charging at 25°C.



**Fig.9** Temporal variations of (a) voltage, and (b) charging electric power and heat generation of further degraded commercial lithium-ion batteries **B** during 1.35 A CC - 4.2 V CV charging at 25 °C however CV charging is not performed.

な発熱挙動を示した電池を更に室温で3ヶ月ほど保管した後、再度同様に定格充電を行った結果を **Fig.9** に示す。興味深いことに、保管中は充放電を一切実施していないにも関わらず、電池の特性は大きく変化しており、定格充電条件でありながら、4.2 V に到達することなく CC 充電が4時間継続された。電圧は途中で一度ピークを示しているが、発熱はそれとほぼ同じタイミングで急増し、その後は5 W 前後の値で推移した。これは充電電力に近いレベルであり、この電池が過充電中と同様の状態になっていることが示唆される。つまりこの劣化電池は、4.2 V 以下の常用条件においても過充電反応が進行する状態に陥ってしまった可能性がある。このような状態でありながら、この電池は充電終了後、1.8 Ah の放電が可能であった（公称容量の67%）。しかし充電時に印加された電気量は5.4 Ah もあり、両者の差の3.6 Ah は充電中に消費されたと考えられる。過充電反応により電解液の分解が生じているのであれば CO<sub>2</sub> や CO が発生することが予想されるため、次にこの電池に穴を開けてラミネートバッグに封入し、再度定格充電を行い、発生ガスを回収して分析することを試みた。電池の電圧は **Fig.9** とほぼ同様に推移する様子が示され、電圧ピークの前後でサンプリングしたガスを GC で分析した結果、ピーク前では低級炭化水素が主要な成分であったのに対し、ピーク後は CO<sub>2</sub> と CO（および H<sub>2</sub> と C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>）が大量に生成していることが確認され、電解液の酸化分解が進行していることが裏付けられた。**Fig.8** における CV 充電過程の発熱の急増も、おそらくこの反応が支配的になった結果と推察される。

以上のように、未劣化の状態では過充電保護機能が有効に作動する電池であっても、長期使用中に常用の充電条件で過充電反応が進行するように劣化してしまい、過充電保護機構で制御できない危険な状態に至る可能性があることには注意喚起が必要であろう。試料 **B** において異常な発熱

挙動を示すに至った原因である劣化反応の詳細は現状では不明確であり、事故防止に向けて早期に解明を進めていくことが不可欠である。

## 5. おわりに

リチウムイオン電池を過充電した時の発熱測定結果について紹介した。電池が満充電された以降も継続して充電を続けると正極活物質のリチウムディインターカレーションが継続できず、正極での主反応が電解溶媒の電解に移行し、それとともに発熱が急増することが見いだされた。また、過充電中の発熱は印加電力とほぼ等価であることが確認された。しかし、評価した充電速度は1時間率が最大であり、それ以上の急速充電においても同様の結果となるかは明言できない。EV 等で使用される車載用電池においては数十分程度での急速充電が求められているので、そのような急速充電時の発熱挙動評価にも今後は取り組んでいく必要があるだろう。また筆者らの測定では電池内に電解液が残っている状態で過充電を終了しているが、溶媒が枯渇して電解が継続できなくなった状況で何が起こるかという点も気になる点である。一般的なリチウムイオン電池においては正極よりも負極側の容量が大きくなるよう設計されている。これは、逆の場合は先に負極の反応が終了してしまい、それ以上充電するとリチウムの電析が進行し始めるためである（電析リチウムは針状あるいは樹枝状に成長する傾向があり、内部短絡の原因になることが危惧される）。しかし長時間過充電を続けた場合や、長期使用により負極側で顕著な容量劣化が進行した場合、および低温で充電して大きな過電圧がかかった場合等では、負極でリチウムの電析が進行することは十分に予想される。このような時にどのような発熱挙動が見られるかも確認しておく必要があると思われる。

本稿では、劣化の状態によっては、常用条件での充電においても過充電時と同様の反応が進行する状況に陥ってしまうケースがあることも紹介した。そのような電池を使用し続けることは非常に危険であるので、原因となった劣化のメカニズムを早急に解明するとともに、劣化を抑制する技術や、早期に劣化を検出する技術を開発することは重要な課題と考えられる。

リチウムイオン電池が発火する根本的な要因は電解液成分に可燃性の溶媒を使用している点にある。頻繁に使用される DMC は消防法第4類危険物第1石油類（1 atm において21°C 未満で引火する液体）。EMC や炭酸ジエチル（DEC）は第2石油類（70 °C 以下で引火）に分類されている。リチウムイオン電池の安全性を革新的に向上させるためには、これらを難燃化・不燃化する技術を開発するか、難燃性・不燃性の材料に転換していくことが求められる。そのような観点から、難燃化添加剤の開発、濃厚電解液による難燃化、不燃性のイオン液体電解液の開発、および固体電解質の開発等の研究が現在盛んに実施されている。特に、固体電解質を使用した全固体電池は EV 用の次世代蓄電池として非常に期待されており、NEDO の主導により産学連携してオールジャパン体制で全固体電池の実用化を進めていくプロジェクトが2018年の6月にスタートしている。これらの研究が実を結び、近い将来、「燃えない高エネルギー密度電池」が実用化されることを期待したい。

## 謝 辞

本稿は、経産省の「分散型電池電力貯蔵プロジェクト」、および宇宙航空研究開発機構（JAXA）との共同研究「宇宙機用高エネルギー密度電池の開発」において実施した研

究の成果の一部をまとめたものであり、関係者に謝意を表したい。

## 文 献

- 1) 「平成 28 年度 事故情報収集・調査報告書」, 独立行政法人製品評価技術基盤機構 (2017).
- 2) 齋藤喜康, 高野清南, 金成克彦, 増田俊久, 電子技術総合研究所集報 **60**, 771-778 (1996).
- 3) Y. Saito, K. Kanari, and K. Takano, *J. Power Sources* **68**, 451-454 (1997).
- 4) Y. Saito, K. Takano, K. Kanari, and Ken Nozaki, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **496**, 551-556 (1998).
- 5) Y. Saito, K. Kanari, K. Takano, and Ken Nozaki, *J. Power Sources* **81-82**, 913-917 (1999).
- 6) Y. Saito, K. Takano, K. Kanari, A. Negishi, K. Nozaki, and K. Kato, *J. Power Sources* **97-98**, 688-692 (2001).
- 7) Y. Saito, K. Takano, and A. Negishi, *J. Power Sources* **97-98**, 693-696 (2001).
- 8) Y. Saito, M. Shikano, and H. Kobayashi, *J. Power Sources* **244**, 294-299 (2013).
- 9) 齋藤喜康, 熱測定 **30**, 18-24 (2003).
- 10) Y. Kobayashi, N. Kihira, K. Takei, H. Miyashiro, K. Kumai, N. Terada, and R. Ishikawa, *J. Power Sources* **81-82**, 463-466 (1999).
- 11) Y. Kobayashi, H. Miyashiro, K. Kumai, K. Takei, T. Iwahori, and I. Uchida, *J. Electrochem. Soc.* **149**, A978-A982 (2002).
- 12) A. Yamada, H. Koizumi, S. Nishimura, N. Sonoyama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Nakamura, and Y. Kobayahi, *Nature Materials* **5**, 357-360 (2006).
- 13) 小林陽, 熱測定 **37**, 112-117 (2010).
- 14) J. S. Hong, H. Maleki, S. Al Hallaj, L. Redey, and J. R. Selman, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 1489-1501 (1998).
- 15) J. R. Selman, S. Al Hallaj, I. Uchida, and Y. Hirano, *J. Power Sources* **97-98**, 726-732 (2001).
- 16) A. A. Perasan, D. J. Russel, J. W. Crawford, R. Rehn, and E. A. Lewis, *Proc. 13th Annual Bat. Conf.* 13-16 (1998).
- 17) H. Joachin, T. D. Kaun, K. Zaghbi, and J. Prakash, *J. Electrochem. Soc.* **156**, A401-A406 (2009).
- 18) W. Lu and J. Prakash, *J. Electrochem. Soc.* **150**, A262-A266 (2003).
- 19) L. J. Krause, L. D. Jensen, and J. R. Darh, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A937-A943, (2012).
- 20) L. E. Downie and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **161**, A1782-A1787 (2014).
- 21) S. L. Glazier, R. Petibon, J. Xie, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **163**, A2131-A2138 (2016).
- 22) D. S. Hall, S. L. Glazier, and J. R. Dahn, *Phys. Chem. Chem. Phys* **18**, 11383-11390 (2016).
- 23) A. Negishi, Y. Saito, K. Takano, K. Kato, and K. Nozaki, *Electrochemistry* **71**, 1102-1104 (2003).
- 24) 戸塚裕文, 林良樹, 電池技術 **30**, 61-68 (2018).



齋藤 喜康  
Yoshiyasu Saito  
E-mail: y-saito@aist.go.jp