

新井 寿一 中東 里英

要旨

リチウムイオン電池 (Lithium Ion Battery: LIB) は電動アシスト自転車 (PAS)、電動スクーター (e-Vino) や電動車いす (JW) 等に利用が広がっている。電動化製品において重要なエネルギー源である LIB の本質動作を理解することは製品の性能向上に繋がるものと考えられる。LIB は金属の缶やラミネートフィルムに包まれているので中の様子を観察することはできない。そこで、我々は近代医療でも広く活用されている核磁気共鳴法 (NMR: Nuclear Magnetic Resonance) により LIB を壊すことなく、動作する状態のままで観察する方法を検討した。その結果、NMR 装置とセル (実験用の LIB) の工夫により、LIB 内部のリチウムイオンの動きを観測することができるようになった。この手法により LIB の 1. 過充電過程での反応、2. サイクル試験時の変化等を解析したので、本稿ではその内容に関して紹介する^[1-3]。

Abstract

Lithium ion batteries (LIBs) are widely used in electric powered vehicles such as PAS (pedal assisted bicycle), e-Vino (electric scooter) and JW (electric wheel chair). LIBs are essential component in these products and determine their performances as well. While, the insufficient understanding of LIB's nature prevents the full usage of LIB's performance, because we cannot see LIB's reaction directly due to the sealing case. We can use LIB's full potential performance if we can measure the LIB's reaction directly and understand it well. For this purpose, we developed in situ nuclear magnetic resonance (NMR) method and analyzed the overcharge reaction and capacity fade in cycle life. This paper reviews our recent study based in three publications^[1-3].

1 はじめに

リチウムイオン電池 (Lithium Ion Battery: LIB) は高いエネルギー密度を有し、電源として小型軽量化が可能なことから携帯用電気機器の電源として広く普及しており、電動車両の電源としての利用も活発になっている。ヤマハ発動機は電動アシスト自転車、電動スクーターや電動車いすの製品 (図 1) を通じて車両電動化をけん引している。

電動アシスト自転車



電動車いす

12.8Ah
リチウムイオン
バッテリーリチウムイオン
バッテリー

図1 LIBを搭載した「電動」製品の例

これらの製品の性能を向上していくためには LIB セルの性能評価と動作限界の把握が不可欠であり、電池の評価技術を蓄積してきた。

しかし、電池は電気化学の反応容器であり、その性能や挙動は電極内や電極界面の反応で支配されている。そこで、電池の本質反応を把握し、その性能を使い切るためには電池反応の解析が必要になっている。本稿では、LIB の動作中の内部反応を直接評価する方法の開発とそれを用いた電池反応の解析結果の一部を紹介する。

2 リチウムイオン電池

2-1. 動作原理

図 2 に LIB の動作原理を示す。LIB は正極に仕込まれたリチウム (以下、Li) が電圧印加により正極から負極に移動することで充電される (図 2(a))。また、放電時には逆方向の反応により Li イオンが負極から正極に戻る (図 2(b))。このように LIB では化学反応を伴わないで充放電がなされるので、原理的にはサイクル劣化の少ない電池であるとされている。また、大半の LIB は 3V から 4.2V の動作電圧範囲で使用される。

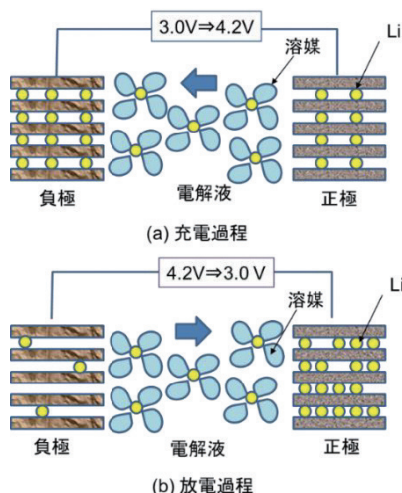


図2 LIBの動作原理

この上限電圧の制約は電解液（Li イオンを溶解した溶液、Li イオン移動のための通り道）の電気分解や正極材料の結晶崩壊を防ぐために設定されている。

2-2. LIBの課題

全ての電池についていえることだが、上記のような安定動作範囲を超えた操作は電池の劣化や信頼性の低下を招く。しかし、電池動作にあまりにもたくさんの制約を設けてしまうと本来の性能を有効に活用できなくなってしまう。LIB の場合は、安定動作範囲を逸脱すると副反応として Li イオンが負極炭素に入らずに電極表面に析出して、活性な Li 金属（通常、デンドライド Li と称される）を生成し、これが性能低下などの原因の一つになっている。また、繰り返しの充放電をおこなうサイクル利用では、電池の容量低下が起こる。

劣化電池の解体分析は広く行われているが、劣化した電池の状態を維持したままでの解析例はほとんどない。本研究ではこれらの課題に NMR 法により迫った。

3 研究の内容

3-1. NMRとは

最近、医療にも MRI（核磁気共鳴画像法：Magnetic Resonance Imaging）という NMR（核磁気共鳴：Nuclear Magnetic Resonance）法を応用した診察装置が利用されるようになった。MRI は人間が磁場の中に入って体の中の状態を計測、診断してもらう装置である。NMR 法も原理的には同じで、LIB 中の状態を見ようとするものである。ただ、MRI は体内にたくさん存在する水素原子を見ているのに対して、本研究では LIB の可動イオンである Li 原子を直接見る

ことにした。

LIB の NMR 測定には一つ大きな問題があった。それは、LIB にはその構成材料として多くの金属部材が使われていることである。金属が存在すると外部磁場を遮蔽してしまい十分な NMR 信号が得られない。そこで、NMR 検出コイルを図 3 に示すように扁平にすることで NMR 信号の検出感度を高めた。



図3 電池NMR用扁平巻き検出コイル

さらに、できるだけ市販の LIB に近い電極構成、部材構成のまま検出コイルに挿入可能な最大限の大きさ、かつシールなど余分な部分を極力少なくした実験用セル（図 4）を設計、作製した。

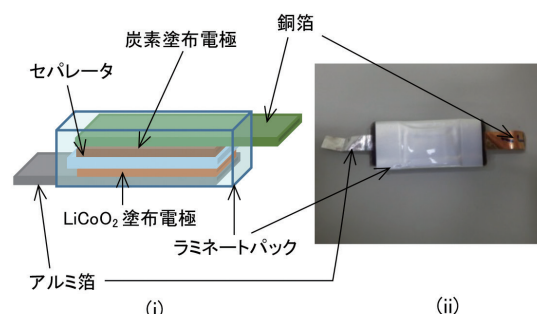


図4 NMR測定用LIBの構造(i)と外観写真(ii)

上記 2 つの工夫により、構成部材に一般の LIB と同じものを用い、正極、負極、セパレータ、電解液から構成される実験セル（LIB）での NMR 測定が可能になった。このような市販電池と同様の構成の実験セルで NMR 計測が可能なのは現状では我々の技術だけである。

3-2. LIBのNMRスペクトル

実際の LIB の NMR スペクトルは図 5 に示すとおりである。横軸は Li 核の存在状態によって変化する量で、単位は ppm である（Li 核の磁場に対する変化があまりにも小さいので 100 万倍に拡大して示しているため）。縦軸は Li 核の存在に比例して変わるスペクトルの強度を示す。このように、

NMR スペクトルは Li がどんな存在状態（化学結合状態）で、どれくらい存在するかの情報を与えてくれる。

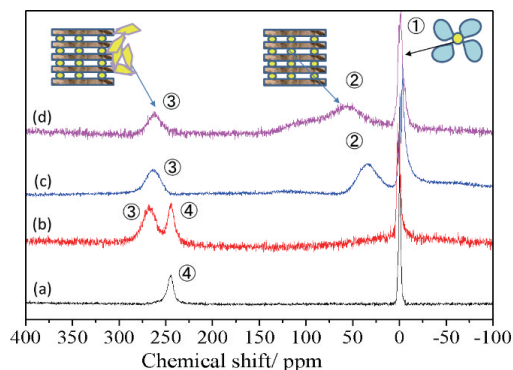


図5 LIBのNMRスペクトル

図5はLIBで典型的に存在するLiの化学種に対するスペクトルをまとめて示している。図5の(a)は、Li箔と電解液をラミネートに封入したサンプルのNMRスペクトルである。このサンプルでは電解液中のLiイオンのピークは0 ppm付近（ピーク①）に、金属Liのピークは245 ppm付近（ピーク④）に観測される。図5の(b)は正極にコバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）、負極にLi箔を用いたNMRセルの充放電後のスペクトルである。この場合はピークが3本になり、電解液のピーク①と金属Liのピーク④の他に新たなピーク③が現れる。これは、Li金属上に堆積した金属性のLiに起因するピークである。通常Liは樹状結晶として成長するので、デンドライドLiと呼ばれている。このように、NMRではLi金属（加工されたLi箔；④）と電気化学反応により堆積したLi金属（③）を見分けることも可能になる。LIBは、正極材料や負極材料に選択肢が多数存在し、その組み合わせにより多種類のLIBが存在する。ここでは正極に LiCoO_2 を用い、負極材料を変えた場合の変化を確認した。図5(c)は負極に黒鉛を用いたLIBのNMRスペクトルで、図5(d)は負極にハードカーボン（結晶性の低い炭素材料）を採用した場合のNMRスペクトルである。これらのスペクトルでは30～70 ppm付近にLiイオンが炭素結晶の間に入り込んだ状態のNMRピーク（②）が新たに観測される。黒鉛は結晶性が高いので比較的シャープなNMRピークが観測されるが、結晶性の低いハードカーボンではLiの入り込む場所が分散しているのでNMRピークもブロードなものになっている。このようにNMRによればLIBを破壊することなく、材料の違いによるLiの吸蔵状態が異なることが分かり、逆に、スペクトルから使っている材料を推定することもできる。

3-3. 充放電でLiイオンの移動を観る

さて、NMR法によれば、LIBの原理（図2）に示したLiイオンの負極炭素材料への挿入、脱離のプロセスを定量的に計測することもできる。図6(a)は図1(a)と同じ放電（炭素結晶中に吸蔵されているLiが放出されて、正極に戻っていく）過程でのNMRスペクトルの変化を示したものである。炭素材料中のLiのピーク②が放電とともに減少していく様子が明瞭に分かる。

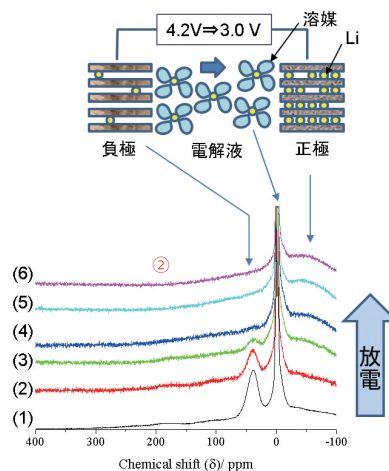


図6(a) 放電過程でのNMRスペクトルの変化

図6(b)は逆に充電（正極から炭素結晶中にLiを挿入していく）過程でのNMRスペクトルの変化を示している。

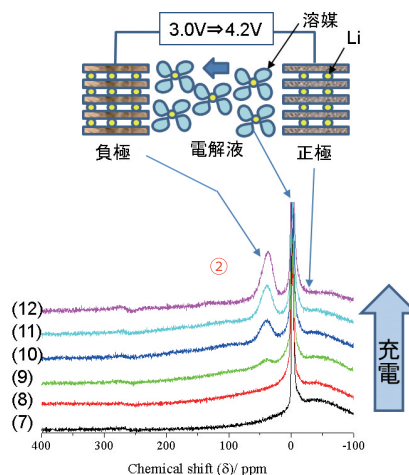


図6(b) 放電過程でのNMRスペクトルの変化

今度は放電とは逆に炭素材料中のLiのピーク②が充電とともに増加していく変化がきれいに計測されている。このように、NMR法によればLIBの動作原理を直接イオンの動きとして定量的に捕らえることが可能になる。

図7には図6の各スペクトルを測定するためにLIBを充放電させた際の電池電圧の変化と上記のスペクトル解析から得られた炭素負極に吸蔵されたLi量の変化をプロットした。LIBは放電により電圧が低下し（黒線）、このとき負極炭素に蓄えられたLiは正極に戻るため、炭素中のLi量は低下する（黒●）。充電すると電池電圧は再び上昇し（青線）、この際は炭素中に再びLiが吸蔵されるので負極炭素中のLi量は可逆的に上昇する（青▲）。このように、NMRを用いてLIBの動作原理を定量的に検証することができた。

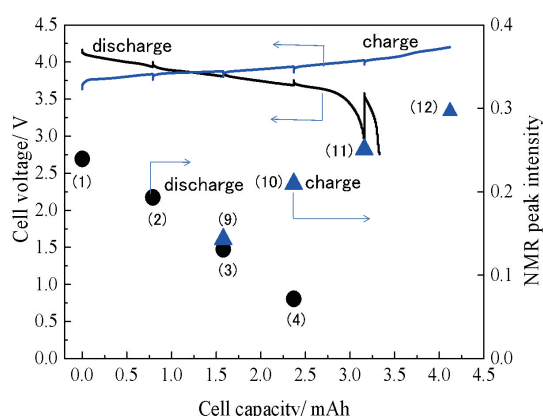


図7 LIBの充放電過程での電池電圧の変化と炭素負極に吸蔵されたLi量の変化

3-4. 過充電時のデンドライドLiを捕らえる

次に、NMR法を利用してリチウムイオンLIBに特有の反応を解析した。LIBではその原理から充放電時のLiの移動量を設計値の範囲内に留めておく必要がある。この範囲を超えるとLiが負極の炭素に収まりきれなくなるので故障の原因になる。そのため、LIBでは動作電圧の範囲が電池の種類ごとに規定されている。この規定の電圧を超えて充電されることを過充電という。本研究ではNMR法を用いてこの過充電過程の電池内の反応を解析した。

図8にLIBを満充電の状態からさらに充電して過充電の状態にしていった際のNMRスペクトルの変化を示す。

まず、満充電状態のスペクトル(i)では炭素に吸蔵されたLiのピーク②だけが見られる。この電池をさらに満充電よりも20%ずつ多く充電していった際のNMRスペクトルが(ii)から(vi)になる。図5で紹介したデンドライドLiに相当するピーク③が20%過剰に充電したところから充電量が増えるに従って成長していく様子が明確に確認できた。

次に、満充電から100%過剰に充電したLIBに生じたデンドライドLiがその後どうなるのかを追跡した。図9は充電直後から20分ごとに測定したNMRスペクトルを奥側に手前に順に並べて示したものである。

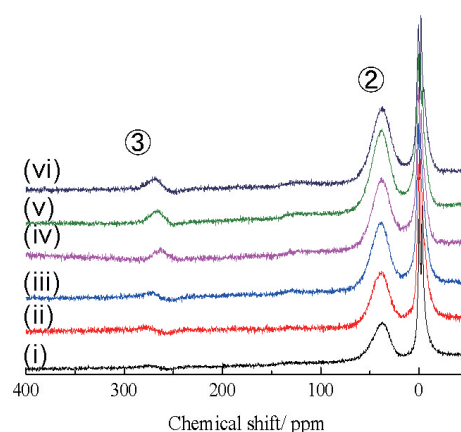


図8 LIBを過充電した際のNMRスペクトルの変化
(i)満充電、(ii)20%過剰に充電、(iii)40%過剰に充電、
(iv)60%過剰に充電、(v)80%過剰に充電

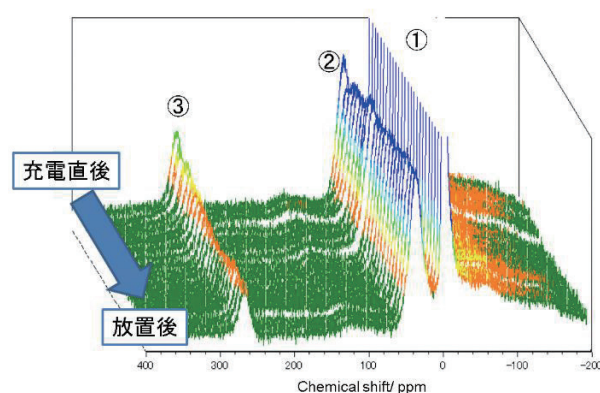


図9 生成したLiデンドライドの経時変化
(100%過剰に充電後(奥)から20分ごとにNMRを測定)

炭素中のLiのピーク②が放置後12h経ても変化が見られないのに対して、デンドライドLiのピーク③は生成直後から減少し始めて12h後では半分程度まで減少した。このことから、デンドライドLiは極めて活性で、不安定なものであることが分かる。

3-5. サイクルするとLiが炭素に入らなくなる

LIBは原理的には繰り返しの充放電による劣化は少ないとされている。しかし、実際には充放電の際に副反応が起こり、電池の容量は徐々に低下していく。

すなわち、充電時の副反応によって本来炭素中の挿入されるべきLiが減ってしまい、供給した電気量よりも少なくしか充電されていないことになる。このことは電池をサイクル中に、非破壊のNMR法により炭素中に吸蔵されたLiのピーク②の強度を追跡することで確かめられる。

図10はLIBを室温で繰り返し充放電した際のNMRスペクトルをサイクル前から(1)100サイクルごとに600サイク

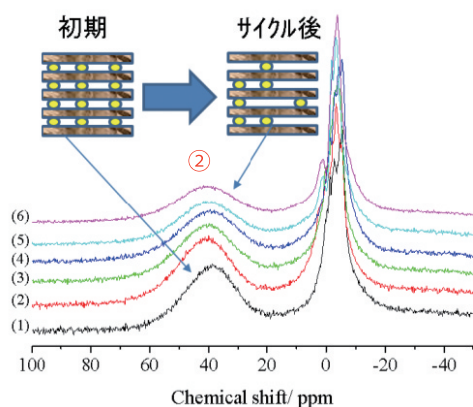


図10 サイクル劣化過程での充電時のLiの吸蔵状態の変化
((1):初期、および(2)~(6):100サイクルごとのNMRスペクトル)

ル (2)-(6) まで追跡したものである。

炭素中に入った Li の量（すなわち、有効に充電された量）はサイクルを重ねるごとに減少していることが分かる。このように、NMR 法を用いれば従来のようにサイクルごとに電池を解体して分析試料を作製して、測定する必要がなく、同じ検体のサンプルを継続してその変化を見ていくことができる点が大きな特長である。

4 まとめ

今回は LIB 中のイオンの動きや電池の反応を同一の検体を用いて、非破壊で計測できる独自の NMR 法を開発し、過充電やサイクルでの変化を解析した。今後は本手法を用いて LIB の動作の限界条件を明らかにし、電池を有効に使いきる条件を明確にしていきたい。

■参考文献

- [1] K. Gotoh, M. Izuka, J. Arai, Y. Okada, T. Sugiyama, K. Takeda, and H. Ishida, Carbon, 79, 380 (2014).
- [2] J. Arai, Y. Okada, T. Sugiyama, M. Izuka, K. Gotoh, and K. Takeda, J. Electrochem. Soc., 162, A952 (2015).
- [3] J. Arai, R. Nakahigashi, and T. Sugiyama, J. Electrochem. Soc., 163, A1064 (2016).

■著者



新井 寿一(中央左) 中東 里英(中央右)

Juichi Arai

技術本部
研究開発統括部
先進技術研究部

Rie Nakahigashi

技術本部
研究開発統括部
先進技術研究部