

# 特集

## 二次電池の信頼性評価 ②

### リチウムイオン電池における最新解体評価技術のご紹介

田中 肇 日鉄テクノロジー株式会社 研究試験事業所 エレクトロニクス材料ソリューション部 部長



#### 要旨

カーボンニュートラル社会において、二次電池は不可欠なデバイスであり、電動自動車をはじめ定置型蓄電池を中心に大きく需要が伸びている。この中でリチウムイオン電池 (LIB: Lithium Ion Battery) は中心的な位置づけであり、電池高容量化や高速充電対応等のユーザビリティの改善や、環境に配慮したリサイクル性向上を目指した次世代電池開発が推し進められている。日鉄テクノロジー (株) では電池材料の組成分析や構造評価だけでなく、開発中の電池部材を使用した電池試作、充放電評価、安全性評価、解体評価、実電池の不具合解析等の一連を実行可能なワンストップソリューションをご提供し、次世代電池材料開発のサポートを行っている。その中で、標準的な分析と少し変わった視点での分析評価手法を紹介する。

#### 1. はじめに

カーボンニュートラル社会の現実を目指し、国内外では様々な取り組みが推し進められており、その中で化石燃料の使用量削減と再生可能エネルギーの活用が中心となっている。この再生エネルギー活用において、蓄電と電力使用が可能な二次電池を活用したシステムが推進されている。ここで利用される二次電池は、有機系電解液を使用したリチウムイオン電池 (液 LIB) が主に活用されているが、安全性改善や高出力/大容量を目指した全固体リチウムイオン電池 (全固体 LIB) の研究開発も同様に活発に行われている。これら LIB の高性能化のためには、使用する電池材料の化学成分値や結晶構造を厳密に管理する必要があり、新品材料での電池原料だけでなく、リサイクルによる再生電池原料の分析評価も重要視されており、材料成分分析、試作評価、充放電試験、解体解析の一連をワンストップで行える事が要求されている。

日鉄テクノロジー (株) では、一気通貫で評価が可能な体制を構築しており、素材メーカー、電池メーカー、電池ユーザー等の幅広い顧客から数多くのニーズに応え、次世代電池開発支援と既存電池の劣化解析など幅広く対応している。本報では最新の解体評価事例をご紹介します。

#### 2. 分析評価事例紹介

##### 2.1 化学的手法によるリチウムイオン電池の解体評価

主流の液 LIB の使用環境において、満充電状態での高温 (60℃~) 放置は電池劣化を加速することが知られている。試作したラミネート電池に対して満充電で、①常温、②60℃、③80℃で高温保存試験 (SOC100%、2週間) を行い、その劣化評価 (図1) の指針として電解液、負極、セパレータに溶出した電池原料元素 (正極活物質 (LiCoO<sub>2</sub>) 由来、正極集電箔 (Al) 由来)

を ICP-MS (誘導結合プラズマ質量分析法) で評価した結果 (図2) を示す。これらの結果から正極活物質 (LiCoO<sub>2</sub>) の劣化による Co の検出量は保持温度が高いほど増加することや、正極箔由来の Al も同様な傾向が検出されている。また、検出箇所別では負極が最も多い事も確認される。この様に保持温度を変動要素として耐熱性を比較可能であるが、変動要素を変えることにより、異なる部材の良否などを定量的な指標で比較することも可能である。

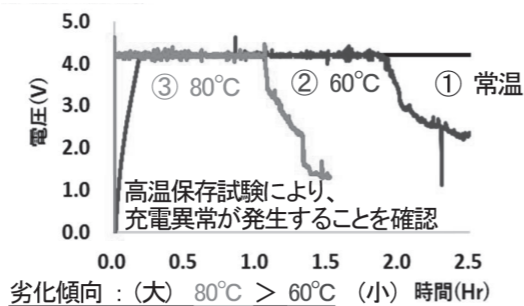


図1 高温保存試験後の充電曲線

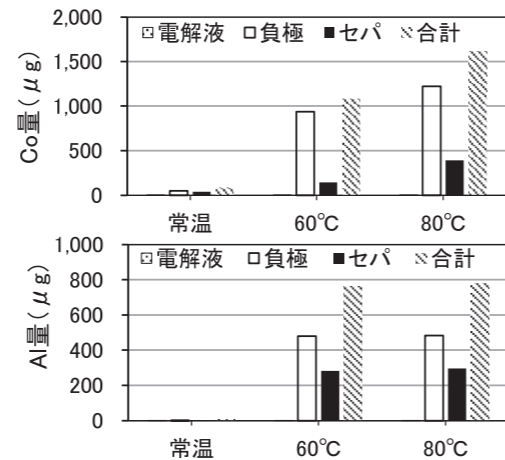


図2 高温保存試験後の各部材の Co 量、Al 量

##### 2.2 電極箔の機械特性 (密着性、みなしせん断強度) 評価

正極電極箔で正極層 (塗工厚さ 50μm~100μm) とアルミ箔 (10μm~16μm、高エネルギー密度向け薄膜化 (5μm~9μm) も進む) における密着力や膜強度 (みなしせん断強度) 評価は LIB 開発において重要となる。

2種の異なる正極活物質 (A、B) で試作した正極電極箔を対象に SAICAS (Surface And Interfacial Cutting Analysis System) でこれら密着性を評価した結果を図3、図4に示す。この結果から密着力は、(低) 電極 B < 電極 A (高) の傾向であった。また、本評価手法は非暴露露点下 (露点 < -60℃) で測定可能であるため、電解液を染み込ませた状態での評価や解体した電池電極評価も可能である。

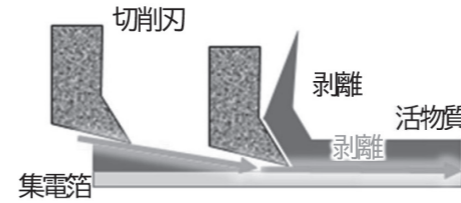


図3 SAICAS 測定の概略

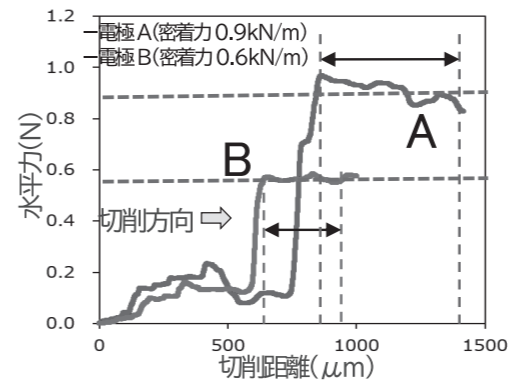


図4 SAICASによる密着性評価結果

次に、SAICASを用いたマイグレーション評価結果を示す。正極材塗工後の乾燥工程において、正極中のバインダーが表層に移行するマイグレーションが知られている。これによる正極膜強度を深さ方向で評価した結果 (雰囲気: ドライエア、DP = -60℃以下) を図5~図6に示す。この SAICAS で表層/中央/内層 (界面近傍) の3つの深さで評価の結果、切削強度は表層側が高く、内層側が低い事が確認され、マイグレーションによる膜強度の深さ方向評価が可能である。

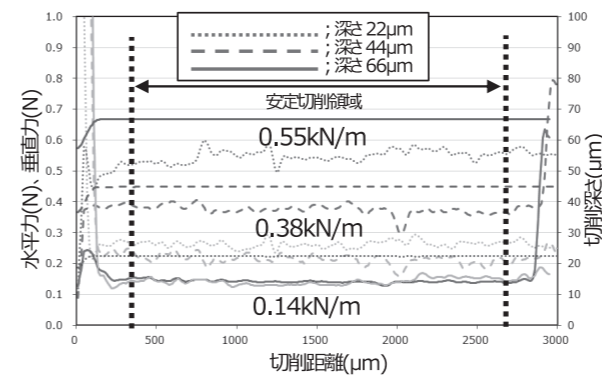


図5 SAICASによる正極材のマイグレーション評価結果

深さ	切削強度
22μm	0.55 kN/m
44μm	0.38 kN/m
66μm (Al箔との界面)	0.14 kN/m



図6 SAICASによる正極材のマイグレーション評価結果

##### 2.3 温度傾斜法による熱伝導率評価

電池の劣化に関して熱マネジメントが重要であり、電池材料の熱伝導率 λ (W/(m·K)) の評価が必要となる。通常は、フラッシュ法 (非定常法) が多く活用されているが、多層材、多孔体、積層材、複合材、大型試料等は非対応であり、この評価が可能な設備として温度傾斜法 (図7) がある。

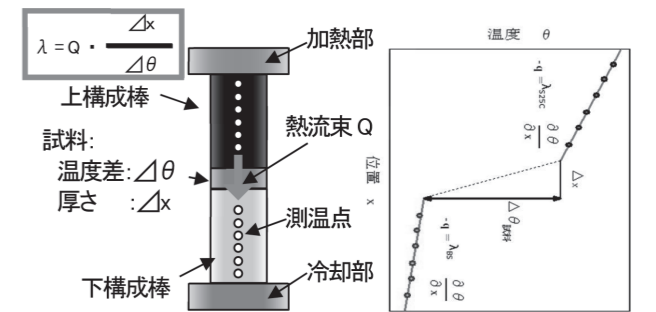


図7 温度傾斜法について (標準試料サイズ: 10mmφ×2mmt)

各電池材料の熱伝導率を測定し、他の物性値と合わせてのシミュレーションで電池のセル、モジュール、パックと小型から大型の評価が可能である。その確認で角型電池セル (148mm×91mm) 実体での厚さ方向と高さ方向の熱伝導率測定を実施した様子を図8に示す。このように目的に合わせた専用治具を作製して大型試料の測定も可能で、お客様のニーズに沿った対応も行っている。

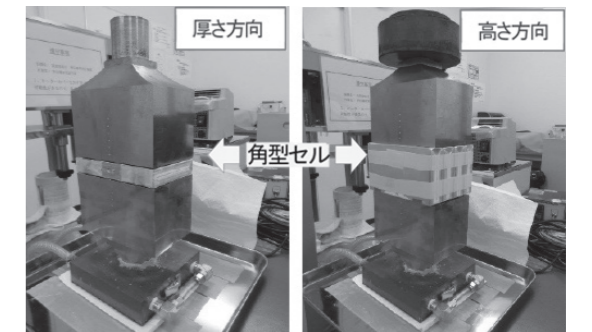


図8 角型電池セルの熱伝導率測定風景

#### 3. むすび

LIBはEV減速での一時的な停滞があるが、長期にわたる成長が確実と見込まれている。実際、各社で数多くの研究開発が進められ、その中には様々な実験や分析評価が行われている状況である。日鉄テクノロジー (株) では本紙記載のように幅広いお客様のニーズにあわせた分析評価を実施しておりますので、評価解析で何かありましたら当社にお声がけ下さい。