

蓄電池過充電時の金属析出メカニズムを解明 ～発火事故を防ぐための安全性評価に貢献～

岡山大学大学院自然科学研究科・後藤和馬准教授のグループは、物質・材料研究機構（NIMS）先端材料解析研究拠点・端健二郎主幹研究員のグループと共同で、リチウムイオン電池やナトリウムイオン電池が過充電された際に負極に生じる金属析出現象をリアルタイムで観測することに成功し、電池の発火事故の原因となる過充電のメカニズムを解明しました。

リチウムイオン電池はスマートフォンやノートパソコン、電動工具などの電源として幅広く利用されていますが、電池を過充電すると電極内に金属（リチウム）が析出し、これが内部ショート、発火の原因となります。本研究では、これまで直接観察が難しかった電池電極内部での金属の析出の瞬間について、核磁気共鳴分析（NMR）によりリアルタイムで観測することに成功し、電極構造の違いによる金属析出のしやすさを明らかにしました。

本成果は二次電池の過充電に対する安全性限界を見極める技術として、既存電池や新規電池の特性評価や電気自動車（EV）用リユース電池の安全性評価等に有効であり、電池利用技術の発展に大きく貢献することが期待されます。

<研究背景>

リチウムイオン電池はスマートフォンやノートパソコン、電動工具などの電源として幅広く利用されていますが、使用の広がりとともに非純正バッテリーの過充電による発火事故なども増加しています¹⁾。リチウムイオン電池が過充電されると、電池内部の負極表面に針状の金属リチウム（デンドライト）が析出し、これが負極と正極を隔てているセパレータを突き破る（図1）ため、内部短絡（ショート）が発生し、破裂、発火します。よって、過充電は電池の安全性確保のために最も注意を払わなければならない現象です。（図2）

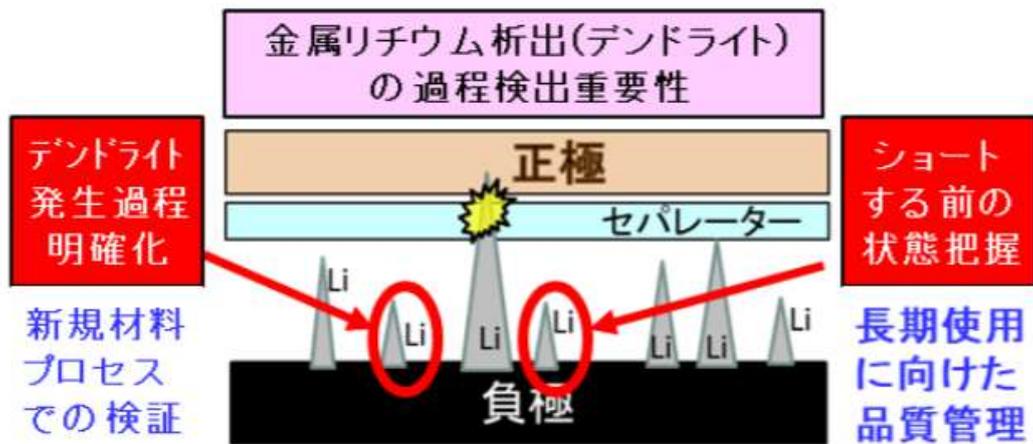


図 1 電極上の金属（デンドライト）析出のイメージ

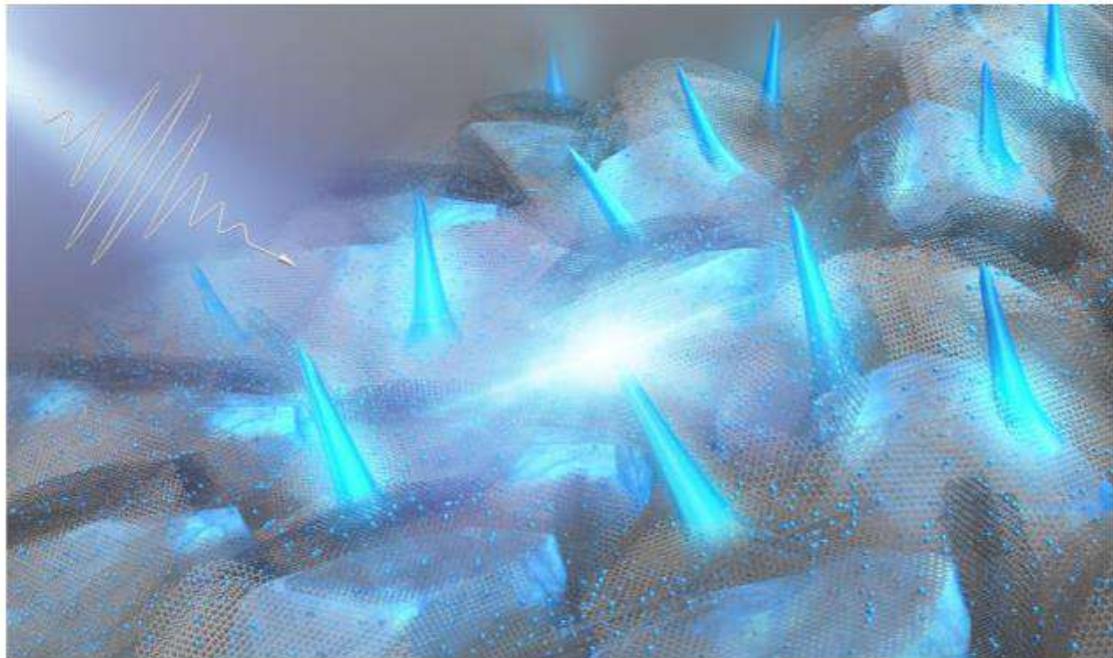


図 2 磁気共鳴分析（NMR）による金属検出（掲載雑誌表紙絵より引用）

長期使用や物理的衝撃により電極内部の形状が変化すると、変形部分に局所的に過充電状態が生じるため、デンドライトが析出しやすくなることも知られており、車載用次世代電池の長期使用に向けた品質管理のためにも評価が必要とされています。しかし、これまでの観察手法では電池電極表面のデンドライト観察はできるものの、電極内部に析出するデンドライトをリアルタイムで検出することは困難でした。

<研究成果>

本研究ではリチウムイオン電池、およびリチウムイオン電池や（リチウムイオン）全固体電池の次世代の電池として期待されているナトリウムイオン電池について、電池内部の様子をリアルタイムで把握できる「オペランド核磁気共鳴分析（NMR）」を適用しました。共同研究グループである NIMS が作製を担当した独自の NMR プローブ（検出器）を用い、電池を過充電させながら同時に負極内金属（Li、Na）の状態変化について詳細な観察を行った結果、金属析出の開始時間を正確に特定することに成功しました。

異なる複数の電極材料（黒鉛、難黒鉛化性炭素）について充電速度を変えた比較実験を行った結果、（1）電池が満充電の電位を超えても、金属析出はすぐ起こらず持ちこたえるためすぐには内部ショートしないこと、（2）持ちこたえる時間は充電速度と電極材料の種類により大きく変わること、が明らかとなりました。金属析出が生じにくい炭素には構造内部にすき間があり、このすき間が過充電時にリチウムイオン、ナトリウムイオンを吸収するため、電極粒子表面に dendrite を生じるまでの時間と余裕につながっていることがわかりました。

（図 3）

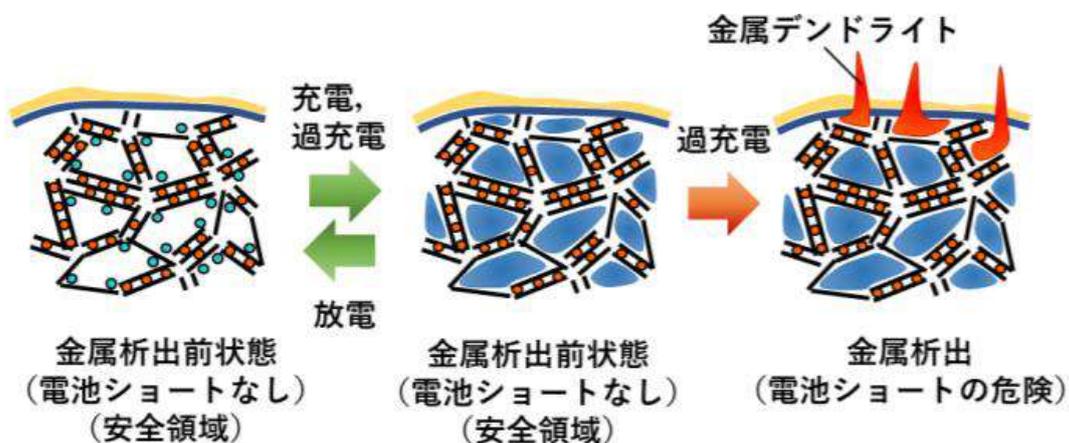


図 3 細孔性炭素電極の過充電による金属析出メカニズム

論文情報

タイトル : Mechanisms for overcharging of carbon electrodes in lithium-ion/sodium-ion batteries analysed by operando solid-state NMR

雑誌 : Journal of Materials Chemistry A

DOI : 10.1039/D0TA04005C

URL : <https://doi.org/10.1039/D0TA04005C>

日本語原文 http://www.okayama-u.ac.jp/tp/release/release_id749.html

文 JST 客観日本編集部