

in-situ 昇温手法による正極材のガス発生と構造変化の関係性調査

久留島 康輔
形態科学研究部

要 旨 LIB の安全性向上のために、その部材である正極活物質の熱挙動について知見を得ることは重要である。本稿では、LIB 正極活物質 LiCoO_2 について、TPD-MS によるガス分析と *in-situ* 昇温 TEM 法の 2 つの *in-situ* 昇温手法を用いて、昇温時における LiCoO_2 粒子の発生ガスと形態・組織・構造変化の関係性を調査した。その結果、ガス発生は構造変化と密接な関係にあることが示された。充放電挙動と酷似した変化も認められ、温度をパラメータにした一連の測定結果は、実材料を解析する上でも重要な知見になること、また、高分解能 (40 nm 角程度の視野) でないと検出できない微視的構造変化 (ドメイン構造の形成など) について、ASTAR* (*ASTAR は NanoMEGAS 社の登録商標) を用いることで 1 μm 角以上の視野で可視化でき、定量的に解析できることを示した。

1. はじめに

リチウムイオン二次電池 (LIB) は、携帯電子機器等の電源として広く普及しており、正極活物質には主に $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造を有するコバルト酸リチウム (LiCoO_2) が、負極活物質には黒鉛などの炭素材料が用いられている。近年、高エネルギー密度の LIB は、電気自動車などの大型機器に用いるための活発な研究がなされている。このような用途では安全性が強く求められるが、LIB では何らかの原因で電池温度が上昇すると、自己発熱で電池内の温度が更に上昇してしまう現象が生じることが知られており、実用化に向けてさらなる信頼性と安全性の向上が課題の 1 つである。LIB の熱に対する挙動を調べた例として、これまでに正極活物質 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ を用いた DSC (Differential Scanning Calorimeter) 測定、TG (Thermal Gravimetry) 測定および昇温 XRD (X-ray Diffraction) 測定などを実施した報告例がある¹⁾²⁾。しかしながら、電池セルとしての挙動であるため、どの部材における挙動であるかは推測の域を出ていない。また、各部材

を分けた測定例においても、XRD のような平均構造解析が一般的であり³⁾、顕微鏡手法を用いておらず、構造変化領域の分布などの知見は得られていないことが多い。そこで、本研究では、 LiCoO_2 粒子について、TPD-MS (Temperature Programmed Desorption-Mass Spectroscopy) による発生ガス分析と、*in-situ* 昇温 TEM 法 (Transmission Electron Microscopy) による昇温挙動 (形態、組織および結晶構造変化) を観察し、その関係性について調査した。

2. 実験方法

実験に使用したセルは、外観が膨らんで充電不可となった携帯電話用電池パックであり、解体後その正極シートを用いた。なお、特別な電位調整はしていない。STEM-EDX 等の予備的な実験の結果から、活物質は微量の Mg および Al が添加された LiCoO_2 粒子であることが分かっている。ガス分析には TPD-MS を用いた。TPD-MS は、温度コントローラー付き加熱炉に試料を入れ、昇温時の発生ガスを質量分析計で検出する手法であり、どのようなガス種が、いつ (何℃) でど