

HAXPES による実車走行モードで劣化させた Li イオン電池正極被膜および表面の非暴露深さ分解解析 A HAXPES Study on Li-ion Battery Cathode Materials after Full-scale Degradation Tests for Electric Vehicles

松本 匡史^a, 高尾 直樹^a, 松田 智行^b, 今村 大地^b, 今井 英人^a
Masashi Matsumoto^a, Naoki Takao^a, Tomoyuki Matsuda^b, Daichi Imamura^b, Hideto Imai^a

^a(株)日産アーク, ^b(一財)日本自動車研究所
^aNISSAN ARC LTD., ^bJARI

正極被膜による Li イオン電池の劣化メカニズムを解明するために耐久試験を行ったリチウムイオン電池正極(Li₁Co_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂)を大気非曝露環境で硬 X 線光電子分光(HAX-PES)測定し、耐久試験に伴う電池正極の構造変化について解析した。Ni2p_{3/2} HAX-PES スペクトルより初期品及び耐久品の正極の構造が異なっているのが観測された。

キーワード： リチウムイオン電池、HAXPES

背景と研究目的：

Li イオン電池を搭載した電気自動車は、有害なガスを排出せず(ゼロエミッション)、また、太陽光などグリーンな発電方法により発電された電気を利用することでも航続できることから、環境負荷がきわめて少ない環境対応自動車としてその本格普及が注目されている。

現在、初期の電気自動車市場投入から数年経過し、さらなる電池改良のため、実車走行が電池劣化にどのような影響を与えているかに関心が集まっている。劣化の状況そのものは、回収電池を解体して各種分析を行うことで明らかにできるが、実車走行モードの中で、どのような運転条件が、劣化を促進させるのか、また、どの走行モードが、電池構成材料のどの部分を劣化させるのかという、走行モード(電池動作)と劣化の関係は明らかになっていない。

これが明らかになれば、運転制御モードを管理することで電池寿命を延ばすことが可能になるほか、より実用上耐久性の高い電池そのものを設計・開発指針も得られる。加えて、特定の部位の劣化を診断する Li イオン電池の性能劣化試験のプロトコルの整備ができる、試験方法の共通化が可能になるなど、業界全体の電池材開発を共通化、加速することが可能になる。

劣化解析を進めていくなかで Li イオン電池の正極活物質と電解液の界面に形成される被膜が劣化因子の一つであることが分かってきた[1][2][3]。正極被膜は電極活物質と電解液の接触や充放電によるリチウムイオンの活物質内への脱挿入に伴い生成、成長し、正極と電解液の間のイオン伝導を妨げたり、電気抵抗が増大させて、電池性能の低下を引き起こすと考えられる。被膜が生成した正極活物質は表面被膜とその内側の活物質で構成された 2 相構造からなり、その構造を理解するためには表面から内部への深さ分解能を持った構造解析が有効である。光電子分光は光電子放出に用いる励起光エネルギーの選択により検出深さの調節が可能であり、高いエネルギーを用いるほどより深い検出深さが得られる。硬 X 線光電子分光(HAX-PES)は励起光源に硬 X 線領域の高いエネルギーを用い、バルク敏感な測定手法で、8 keV の励起光源を用いた場合 30 nm 程度の深さまでの情報を得る事が可能である。一方、励起光源に Al K α や Mg K α を用いた汎用 XPS 装置は表面敏感な測定手法で、5 nm 程度の深さ情報が得られる。両者を併用する事で光電子分光の深さ分解測定が可能となり、被膜が生成した正極活物質の詳細な構造解析ができ、電池性能と対比させることで Li イオン電池の劣化メカニズムを理解する事が出来る。

本研究では耐久試験を行ったリチウムイオン電池正極を大気非曝露環境で HAX-PES 測定し、耐久試験に伴う電池正極の構造変化について解析した。

実験：

正極を Li₁Co_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂(NMC)、負極をカーボンとする 18650 円筒乾電池を実車走行モード

で耐久試験を行った。耐久試験初期の初期品と試験後の耐久品の正極を測定試料とした。試料の大気暴露による表面被膜成分の変質を防ぐため、解体・洗浄、サンプリング、測定用試料ホルダへの取り付けは全てグローブボックス内で行い、トランスファーベッセルを用いて測定チャンバーに導入した。HAX-PES 測定は BL46XU で行った。励起光源のエネルギーは 8 keV を適用し、ビーム径は縦 20 μm 、横 150 μm である。分光器は VG SCIENTA 社製 R-4000 を用いて、パスイネルギーは 200 eV にした。光電子検出角度は 80° で測定した。

結果および考察：

初期品及び耐久品の放電後の NMC 正極の Ni2p_{3/2} スペクトルを Fig.1 に示す。両サンプルでピークトップは 854.5 eV 付近に存在し、価数としては 2 価に相当する。励起光源に 8 keV の硬 X 線を用いる事で電極表面から 30 nm 程度の深さまでの情報を捉えており、被膜内側の NMC 活物質の情報を主に捕えていると考えられる。したがって、得られた価数は放電により Li イオンが活物質内に挿入した状態の NMC レドックス種である Ni の価数状態を示していると考えられる。また Ni2p_{3/2} ピーク幅に着目すると、耐久品のピーク幅が初期品に対して高結合エネルギー側に広がっているのが確認された。この事は耐久品の NMC 正極には 2 価よりも高価数の Ni が存在しており、初期品とは異なる構造を持っているのを示している。

今後の課題：

初期品及び耐久品の正極の構造が異なっているのが観測され、耐久品には正極被膜が生成している可能性が示唆される。XPS による正極表面の化学状態や TEM による正極活物質断面観察等により耐久品の正極構造を特定していく。また、電池特性や他電池構成部位の劣化負極等の劣化状況を合わせて走行モード(電池動作)と劣化の関係の把握に適用していく。

参考文献：

- [1] J. Zheng et al., *Nano Lett.* **13**, 3824 (2013).
- [2] A. Boulineau et al., *Nano Lett.* **13**, 3857 (2013).
- [3] S.-K. Jung et al, *Adv. Energy Mater.* **4**, 1300787 (2014).

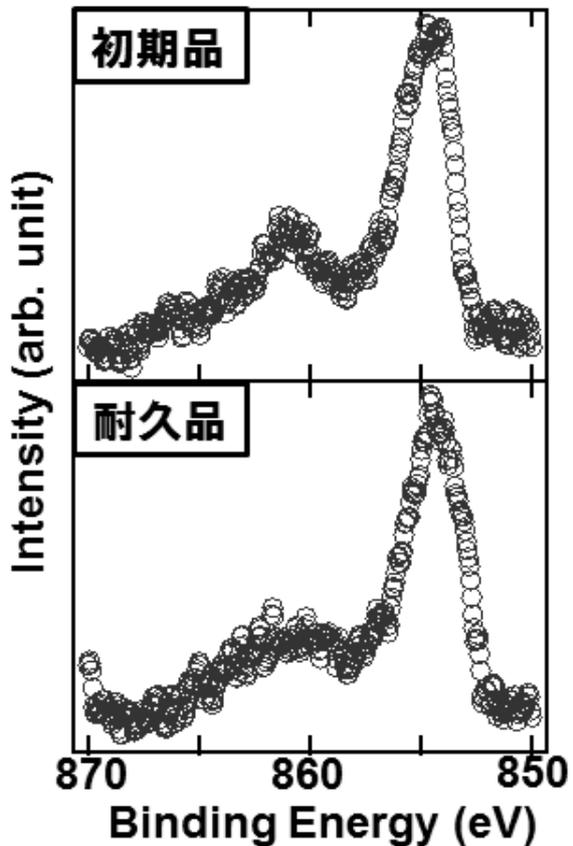


Fig.1. 初期品及び耐久品の放電後の NMC 正極の Ni2p_{3/2} スペクトル