

HAXPES での非曝露深さ分解測定による電気自動車用 Li イオン電池の実走行模擬条件における劣化機構解析

Degradation Analyses of Li-ion Battery Electrodes for Electric Vehicles by HAXPES

松田 智行^a, 安藤 慧佑^a, 松本 匡史^b, 真田 貴志^b,
馬場 輝久^b, 今井 英人^b, 今村 大地^a
Tomoyuki Matsuda^a, Keisuke Ando^a, Masashi Matsumoto^b, Takashi Sanada^b,
Teruhisa Baba^b, Hideto Imai^b, Daichi Imamura^a

^a(一財)日本自動車研究所, ^b(株)日産アーク
^aJapan Automobile Research Institute, ^bNISSAN ARC Ltd.

電気自動車用リチウムイオン電池の劣化要因解析を目的として、大気非曝露で硬 X 線光電子分光(HAXPES)による分析を実施した。これにより、異なる条件での寿命試験による電極電解液界面(Solid Electrolyte Interphase, SEI)被膜生成への影響を解析した。その結果、同程度容量が低下した劣化状態であってもサイクル試験と保存試験とで生成する SEI 被膜の成分が異なることが明らかになった。

キーワード： リチウムイオン電池、HAXPES、劣化機構解析

背景と研究目的：

リチウムイオン電池を搭載した電気自動車は、走行時に有害なガスを排出せず(ゼロエミッション)、また、再生可能エネルギーによって発電された電気を利用できることから、環境負荷がきわめて少ない次世代自動車として、普及が期待されている。初期電気自動車が市場投入されてから数年が経過し、さらなる電気自動車の普及に向けて車載用リチウムイオン電池の長寿命化のための研究開発が進められている[1][2]。

リチウムイオン電池の寿命を向上させるためには、劣化メカニズムを明らかにし、対策を加える必要がある。特に電気自動車においては、電池使用条件と劣化の関係(実使用環境でどのような運転条件が電池構成材料のどの部分を劣化させるのか)を明らかにする必要がある。これが明らかになれば、電池の使用環境を制御することにより電池寿命を延ばすことが可能になるほか、より耐久性の高い電池を設計・開発するための指針となる。さらには、Li イオン電池の劣化加速試験プロトコルの開発に活用することで、試験方法の共通化が可能になるなど、電池材料開発を共通化・促進することが可能になる。

リチウムイオン電池の劣化においては、電極電解液界面(Solid Electrolyte Interphase, SEI)に生成する被膜が重要な役割を担っていることがわかってきている。そこで、電池使用条件が SEI 被膜生成に及ぼす影響を明らかにする必要がある。劣化状態における SEI 被膜は厚みが数 10 nm 程度であり、その全体の成分を評価するためには、SEI 被膜と同程度の検出深さを有する測定手法が必要である。励起光源に硬 X 線領域の高いエネルギーを用いる硬 X 線光電子分光(HAXPES)では、生成する光電子の運動エネルギーが大きいと、励起光源に Al や Mg の $K\alpha$ 線を用いる汎用の X 線光電子分光(XPS)装置と比較して検出深さが深い。8 keV の励起光源を用いた場合には、30 nm 程度の深さまでの情報を得ることが可能であり、SEI 全体の成分を評価するうえで適した手法である。

本研究では 25°C サイクル試験および保存試験により同程度の容量維持率まで劣化した市販リチウムイオン電池について、HAXPES 測定によりその電極材料の分析を行い、電池の使用条件が SEI 被膜生成に及ぼす影響について評価を行った。

実験：

サイクル試験および保存試験により、容量が初期の 90%程度に低下した市販リチウムイオン電池について測定を行った。対象の電池は寿命試験後に解体し、正極および負極を取り出し、炭酸ジメチルで洗浄したものを試料とした。電極の大气曝露による表面 SEI 被膜成分の変質を防ぐため、試料のサンプリングおよび測定用ホルダへの取り付けはグローブボックス内で行った。測定チャンバーへの導入はトランスファーベッセルを用いた。HAXPES 測定は SPring-8 の BL46XU で行い、励起光源のエネルギーは 8 keV、ビーム径は縦 20 μm 、横 150 μm とした。分光器は VG SCIENTIA 社製 R-4000 を用い、光電子検出角度は 80°で測定した。

結果および考察：

サイクル試験後および保存試験後の負極の C 1s スペクトルを図 1 に示す。282.8 eV 付近のピークは活物質のグラファイトに帰属される[3][4]。サイクル試験、保存試験ともに活物質のピークが観測されており、電極表面 SEI 全体を観測できていることが分かった。284.6 eV、286.5 eV および 288.6 eV のピークは有機系 SEI であるリチウムアルキルカーボネート (LAC) に帰属される。289.6 eV のピークは無機系 SEI である Li_2CO_3 の CO_3^{2-} 部分に帰属される。[3][5] サイクル試験後では活物質のピークが強く見られるのに対し、保存試験後では、LAC および Li_2CO_3 の成分を多く観測した。

次に、サイクル試験後および保存試験後の負極の F 1s スペクトルを図 2 に示す。観測されたピークは LiF の F および P—F に由来する。サイクル試験では LiF の生成が見られるのに対し、保存試験においては LiF の生成の割合が低いことが分かった。図 3 に負極の O 1s スペクトルを示す。観測されたピークは C=O および —COC— に帰属されるが、保存試験において生成割合が多い傾向が見られた。

以上の結果から、サイクル試験と保存試験において SEI 被膜の成分は異なり、同程度の容量低下状態において保存試験でより厚い被膜が形成されることが分かった。これは、サイクル試験において、有機 SEI 成分が溶解・析出を繰り返し成長する[3]のに対し、保存試験においては、電解液の分解に伴って生じる有機 SEI 成分および Li_2CO_3 の堆積が進行するため、保存試験において厚い被膜を形成したと考えられる。また、無機 SEI 成分について、サイクル試験においては LiF の顕著な生成が見られた一方、 Li_2CO_3 の生成は抑えられた。 Li_2CO_3 は LiPF_6 と反応して LiF を生成することが報告[6]されており、サイクル試験においてこの反応が促進されることが示唆された。

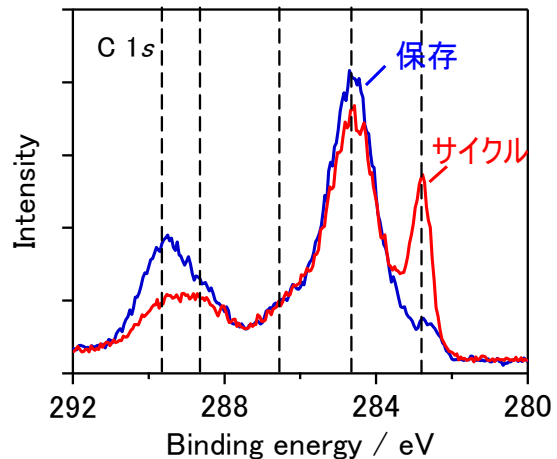


図 1. サイクル試験後および保存試験後の C 1s HAXPES スペクトル

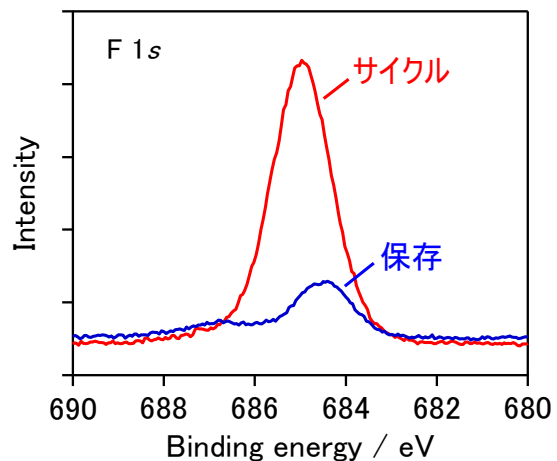


図 2. サイクル試験後および保存試験後の F 1s HAXPES スペクトル

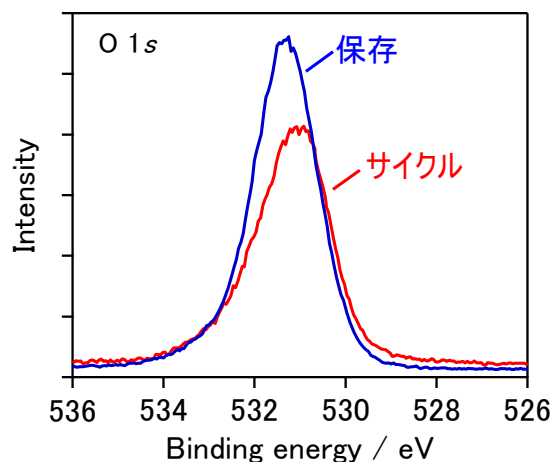


図 3. サイクル試験後および保存試験後の O 1s HAXPES スペクトル

今後の課題：

多様な条件における寿命試験を継続し、電気自動車における電池使用条件と劣化の関係を明らかにするとともに、性能劣化試験法開発に活用していく。

参考文献：

- [1] T. Matsuda et al., *ECS Trans.* **64**, 69 (2015).
- [2] 松田智行 他、*JARI Research Journal*, JRJ20150402 (2015).
- [3] 松本匡史 他、第 55 回電池討論会、1D25 (2014).
- [4] K. C. Höglström et al., *Electrochim. Acta*, **138**, 430 (2014).
- [5] P. Verma et al., *Electrochim. Acta*, **55**, 6332 (2010).
- [6] V. A. Agubra, J. W. Fergus, *J. Power Sources*, **268**, 153 (2014).