

HAXPES による Li イオン電池の実車走行モード劣化機構解析 A HAXPES Study on Li-ion Battery Materials after Full-scale Degradation Tests for Electric Vehicles

松本 匡史^a, 今井 英人^a, 真田 貴志^a, 今村 大地^b, 孫 珍永^c
Masashi Matsumoto^a, Hideto Imai^a, Takashi Sanada^a, Daichi Imamura^b, JingYoung Son^c

^a(株)日産アーク, ^b(一財)日本自動車研究所, ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^a Nissan Arc Ltd., ^b JARI, ^c JASRI

Solid Electrolyte Interphase (SEI) の劣化メカニズムを解明するために充放電深度の異なるカーボン負極を大気非曝露環境で硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 測定し、カーボン負極に形成された SEI 皮膜の充放電に伴う構造変化を解析した。HAXPES (励起光源エネルギー: 8 keV) を用いる事で全充放電深度の領域で電解液との界面から電極活物質との界面までの SEI 全体の情報が得られ、充放電に伴う SEI の挙動変化の追跡が可能となった。

キーワード: リチウムイオン電池、HAXPES、SEI

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次世代の自動車として期待されている。

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のかに関心が集まっている。我々も実車走行モードの中で、どのような運転条件で劣化が加速するのか、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)と劣化の関係を明らかにするための評価・解析を行っている。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 イオン電池の電極と電解液の界面に形成される Solid Electrolyte Interphase (SEI) が劣化因子の一つであることが分かってきた。SEI は充放電時に電極と電解液の間でリチウムイオンのみが移動するイオン導電体としての重要な役割を担っている。一方で SEI が厚くなりすぎたり、崩壊したりすると電池抵抗や不可逆容量が増加する事で電池性能の低下を引き起こす要因にもなっている。一方でこれまでに充放電に伴う SEI の構造変化等についてはあまり明らかになっておらず、充放電に伴う SEI の挙動を理解する事は SEI の成長や崩壊のメカニズムを理解する上で重要な知見を与える。硬 X 線光電子分光 (HAXPES) は励起光源に硬 X 線領域の高いエネルギーを用いる事で検出深さが深くなるため、バルク敏感な測定手法である。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となる。Li イオン電池の電極活物質は、平均数百ナノメートルの粒子径を持っており、その全体で、Li の挿入脱離反応が起こる。SEI はその電極活物質表面に数~数十ナノメートル程度の厚さで形成される。その劣化要因を明らかにするためには、SEI の変化を電解液との界面から電極活物質表面との界面にわたり SEI の全領域を分析する必要がある。励起光源に Al K α や Mg K α を用いた従来の汎用 XPS 装置では、表面の一部しか分析できないためすべてを明らかにすることができないが、放射光を用いた HAXPES を用いる事で SEI を全体にわたり分析する事が可能となる。

本研究では充放電深度の異なるカーボン負極を大気非曝露環境で硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 測定し、カーボン負極に形成された SEI 皮膜の充放電に伴う構造変化を解析した。

実験：

カーボン合剤電極(バインダー: PVDF)を EC/DEC(1:1) 溶液中に溶かした 1M LiPF₆ 電解質で 2.0 - 0.05V vs. Li/Li⁺ の範囲で充放電を行ったものを測定試料とした。初回充放電サイクルにより SEI 形成処理を行った後に所定の充放電深度に調整したものをを用いた。調整した試料は大気暴露による表面被膜成分の変質を防ぐため、サンプリング、測定用試料ホルダへの取り付けは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。HAXPES 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、パスイエネギーは 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：

初回充放電サイクルにより SEI 形成処理を行った後の充電深度 (SOC) 0%、10%、50%、90% のカーボン合剤電極の C 1s スペクトルを Fig.1 に示す。各スペクトルにおいて Shirley 法によりバックグラウンド除去を行い、profile fitting を行った。283.5 eV 付近のピークは活物質のカーボンに相当する[1]。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得る事が可能であるため、全 SOC の領域で活物質のカーボンが明瞭に観測された。したがって、得られた C 1s スペクトルに含まれる SEI の情報は電解液との界面から電極活物質との界面までにわたり、SEI 全体を反映している。284.6 eV のピークは SEI の lithium alkylcarbonate (LAC) の -CH₂-、CH₃-部分及びバインダー PVDF の -CH₂-部分に相当し、285.5 eV、287 eV 及び 289 eV のピークは SEI の LAC の -COC-、-C=O、-COOR に相当する。また、290.5 eV のピークは SEI の Li₂CO₃ の CO₃²⁻部分及び PVDF の -CF- に相当する[2][3]。活物質のカーボン (283.5 eV 付近のピーク)、SEI の LAC+バインダー PVDF (284.6 eV、285.5 eV、287 eV 及び 289 eV のピークの和) 及び SEI の Li₂CO₃+バインダー PVDF (290.5 eV のピーク) に相当するスペクトルの強度比から活物質と LAC+PVDF、Li₂CO₃+PVDF の充電深度に伴う割合変化を Fig.2 に示す。SOC が深くなるにつれて活物質カーボンの組成比は減少し、LAC+PVDF、Li₂CO₃+PVDF の組成比は増加していた。合剤電極中に含まれるバインダー PVDF は安定であり充電中にほぼ変性しないと考えられるので、LAC+PVDF、Li₂CO₃+PVDF の組成比の増加は SEI の LAC、Li₂CO₃ の組成比の増加によるものと考えられる。SEI 形成処理を行った初回充放電サイクル後でも、Li イオンのカーボンへの挿入と同時に SEI 形成反応が起こり、SOC が深くなると SEI が成長し厚くなる様子が観測された。活物質カーボンは SEI が厚くなるに伴い検出深さ範囲に含まれる量が減少したと考えられる。一方、放電時の HAXPES C 1s スペクトルにおいては深度が深くなるにつれて SEI 成分の強度が減少し、活物質成分が強度の増加する傾向が観測され、放電反応に伴い電極上の SEI 成分が幾分か消失していると考えられる。

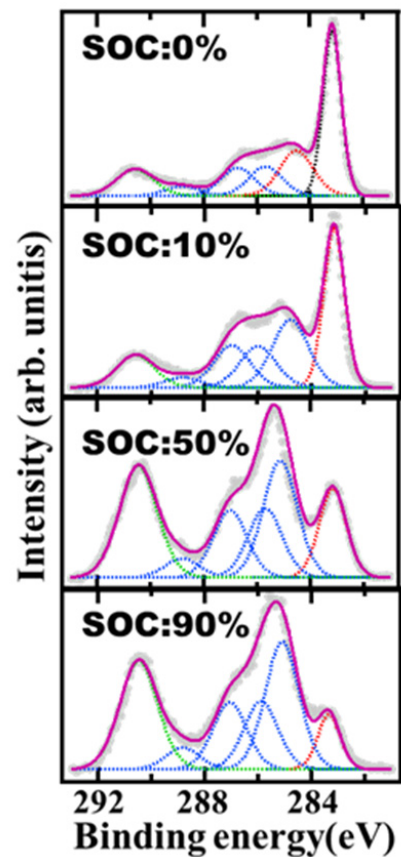


Fig.1. カーボン合剤電極の C 1s HAXPES スペクトル (SOC: 0%, 10%, 50%, 90%)

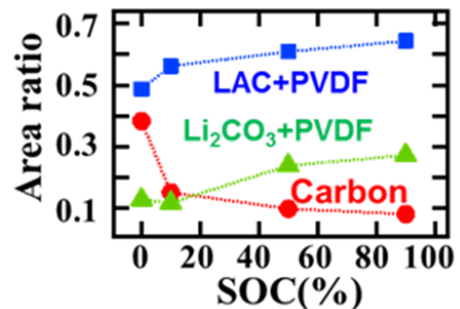


Fig.2. C 1s HAXPES スペクトルにおける SOC に伴うカーボン、LAC+PVDF 及び Li₂CO₃+PVDF の組成比変化。

今後の課題：

励起光源に Al K α や Mg K α を用いた従来の汎用 XPS 装置による表面の情報を加味した SEI の深さ方向の組成変化や NMR や理論計算といった他の測定手法の結果も合わせて SEI の形成・消失メカニズムを解明していく。得られた SEI の劣化メカニズムを走行モード(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] H. Hori, et al., *J. Power. Sources*, **242**, 844 (2013).
- [2] P. Verma, et al., *Electrochim. Acta.*, **55**, 6332 (2010).
- [3] K. Xu and Arthur V. Cresce, *J. Mater. Chem.*, **21**, 9849 (2011).