

# 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<sup>a</sup>, 真田 貴志<sup>a</sup>, 松田 智行<sup>b</sup>, 今村 大地<sup>b</sup>, 今井 英人<sup>a</sup>  
Masashi Matsumoto<sup>a</sup>, Takashi Sanada<sup>a</sup>, Tomoyuki Matsuda<sup>b</sup>, Daichi Imamura<sup>b</sup>, Hidetō Imai<sup>a</sup>

<sup>a</sup>(株)日産アーク, <sup>b</sup>(一財)日本自動車研究所  
<sup>a</sup>Nissan Arc Ltd., <sup>b</sup>JARI

Li イオン電池の負極表面上に形成される SEI(Solid Electrolyte Interphase)に関連する劣化メカニズムを解明するため、充放電サイクル数の異なるカーボン負極表面を大気非曝露環境で硬 X 線光電子分光(HAXPES)で測定し、SEI 皮膜構造変化のサイクル依存性を解析した。その結果、サイクル数の増加に伴い、SEI の有機成分および  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  が増加することが明らかとなった。

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・開発する指針も得られる。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、電解液の連続的な還元分解を抑制するほか、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。

しかしながら、充放電サイクルに伴う SEI の構造変化については不明なことも多い。数十ナノメートルの厚さを持つ SEI に対して励起光源に Al  $K\alpha$  や Mg  $K\alpha$  を用いた従来の汎用 XPS 装置では SEI 極表面の情報しか得られないなど実験室の分析機器では構造が保持された状態で SEI の化学状態や組成を分析するのが困難なためである。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り、SEI 全体の構造を解析する事が可能である。サイクル数に伴う SEI 構造変化を解析し、電池性能と対比させることで SEI による 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、この手法を劣化モードと SEI 劣化状況の関連付に適用することを目的とし、充放電サイクル数の異なるカーボン負極について、大気非曝露環境で硬 X 線光電子分光(HAXPES)の測定を行い、カーボン負極に形成された SEI 皮膜の充放電サイクル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： PolyVinylidene DiFluoride, PVDF)を EC(Ethylene carbonate)/DEC(Diethyl carbonate)(1:1)溶液中に溶かした 1M LiPF<sub>6</sub> 電解質で 2.0 - 0.05 V vs. Li/Li<sup>+</sup>(リチウム電極基準)の範囲で充放電サイクルを行ったものを測定試料とした。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、パスエネルギーは 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：

充放電サイクル後のカーボン合剤電極の C1s スペクトルを Fig.1 に示す。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捉えており、全サイクルの電極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 C1s 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わたる SEI 全体を反映している。284.6 eV のピークは有機系 SEI の lithium alkylcarbonate (LAC) 等の -CH<sub>2</sub>-, CH<sub>3</sub>- 部分及びバインダー PVDF の -CH<sub>2</sub>- 部分に相当し、285.5 eV のピークは有機系 SEI の -COC- に相当する。287.6 eV 及び 291.5 eV のピークは LAC の R-CH<sub>2</sub>OCO<sub>2</sub>Li および R-CH<sub>2</sub>OCO<sub>2</sub>Li に相当する。また、290.5 eV のピークは無機系 SEI の Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 部分及び PVDF の -CF- に相当する。[2, 3] スペクトルの強度比から得られた、活物質と有機系 SEI、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の充放電サイクルに伴う割合変化を Fig.2 に示す。サイクル数が多くなるにつれて活物質カーボンの組成比は減少し、有機系 SEI、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の組成比が増加しており、サイクル数が増加するにつれて SEI の形成が進行しているのが確認された。また、Fig.1 の各サイクルの C1s スペクトル形状から有機系 SEI においてサイクル数の増加に伴い -COC- が増加するのが観測された。この事からサイクル数が増加すると LAC 以外の有機系 SEI 種の形成が進行すると考えられる。

## 今後の課題：

励起光源に Al Kα 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 NIMR や理論計算といった他の測定手法の結果も合わせて SEI 形成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] K. Ciosek Höglström et al., *J. Phys.Chem. C*, **117**, 23476 (2013).
- [2] L. Zhao et al., *J. Power. Sources*, **161**, 1275 (2006).
- [3] P. Verma, P. Maire1, and P. Novak, *Electrochim. Acta.*, **55**, 6332 (2010).

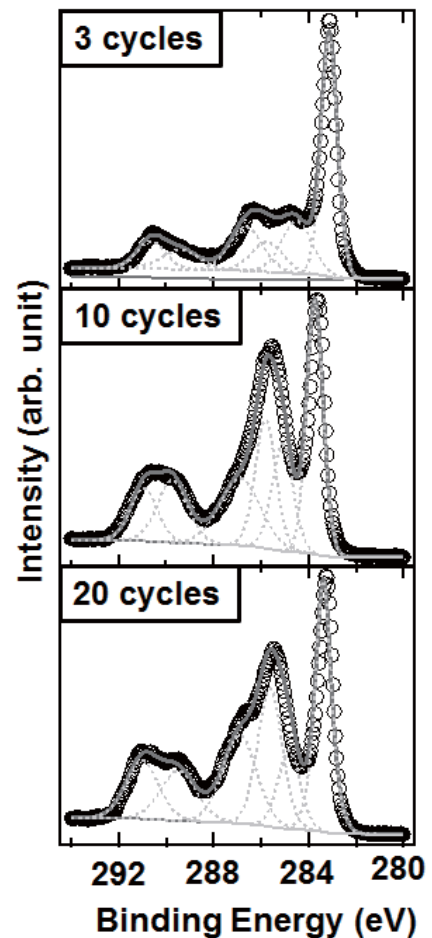


Fig.1. Charge/discharge cycle dependence of C1s HAXPES spectra.

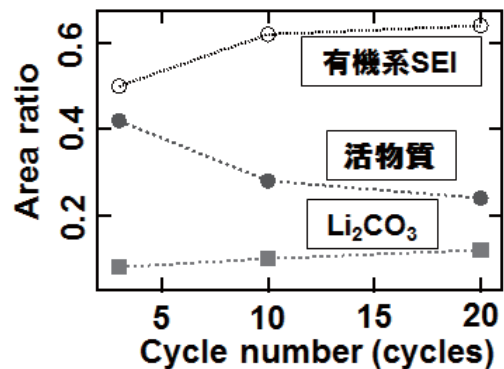


Fig.2. Charge/discharge cycle dependence of SEI components determined by C1s peak fitting.