

リチウムイオン 2 次電池の寿命予測に向けた HAXPES による大気非暴露下での電極被膜の解析 A HAXPES Analysis of Li-ion Secondary Batteries for Life-time Prediction

馬場 輝久, 松本 匡史, 今井 英人
Teruhisa Baba, Masashi Matsumoto, Hideto Imai

(株)日産アーク
NISSAN ARC LTD.

ルート則から大きく外れる劣化挙動を示すリチウムイオン二次電池の劣化要因を解明するため、電極被膜形成に着目し、14 keV の励起光を用いた大気非暴露下での硬 X 線光電子分光(HAXPES)による電極被膜全体の観測を実施した。C1s スペクトルより、劣化末期品負極においてもグラファイトピーク(活物質由来)の観測に成功し、グラファイトピークの強度は、劣化末期品において劇的に減少している様子が観測された。

キーワード： リチウムイオン電池、HAXPES

背景と研究目的：

リチウムイオン二次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。同時に、安全性を確保しながら、あるいは、利便性に影響が出ない状態で容量を保ちながら利用を続けるための「寿命予測法」の確立が課題となっている。

リチウムイオン二次電池の寿命は経験則に基づく「ルート則」で議論されるが[1]、特に劣化末期では「ルート則」からの逸脱も報告されている。さらには、電池構成要素の分析・解析に基づく劣化現象に理解も十分であるとは言い難く、電池性能の劣化と現象との関連付けが課題となっている。

我々はこれまでに、ルート則に乗る範囲での劣化電池について構成要素の各種分析を実施し、電極被膜の成長に伴う Li の固定化が容量低下要因であることを突き止めている[2]。今回の課題は、劣化がさらに進行し、ルート則から大きく外れた劣化末期電池について、電極被膜に着目し、要因解明することを目的とする。このような劣化末期状態では電極被膜の厚さが~100 nm 程度まで成長している可能性がある。したがって、ラボでの XPS や 8 keV の HAXPES では電極被膜の全体を観測できない領域と考えらえる。そこで、14 keV の励起光を用いた HAXPES により厚い電極被膜の全体を観測し、劣化初期から劣化末期において被膜がどのように成長していくか系統的に捉えることを目的とした。

実験：

市販 18650 型リチウムイオン二次電池(正極: $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC)、負極: カーボン)のサイクル耐久試験を行い、initial、100cyc、200cyc、500cyc 品の負極を測定試料とした。なお、500cyc 品ではルート則からの逸脱が見られた。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 Ar 雰囲気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 14 keV を適用し、ビーム径は縦 20 μm 、横 150 μm である。分光器は FOCUS 社製 HV-CSA300/15 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：

initial、100cyc、200cyc、500cyc 品の放電後における負極の C 1s スペクトルを Fig.1 に示す。283 eV 付近に検出されるピークが活物質由来のグラファイトピークである。励起光源に 14 keV の硬 X 線を用いる事で、電極表面から 100 nm 程度の深さまでの情報を捉えており、Fig.1 に示す通り、厚い被膜に覆われている 500cyc 品でも活物質由来のグラファイトピークが観測された。これにより、劣化末期の厚い被膜覆われた電極においても、被膜全体を観測できていることが確認された。またグラファイトピークの強度に着目すると、100cyc、200cyc 品ではピーク強度の減少がわずかであるのに対し、500cyc 品では、劇的に減少している様子が観測された。これは、ルート則から外れる劣化末期電極において電極被膜の膜厚が急増していることを示唆している。被膜が厚くなることに伴い、負極上に固定化される Li も増加し、急激な容量低下をもたらしていることが推測される。

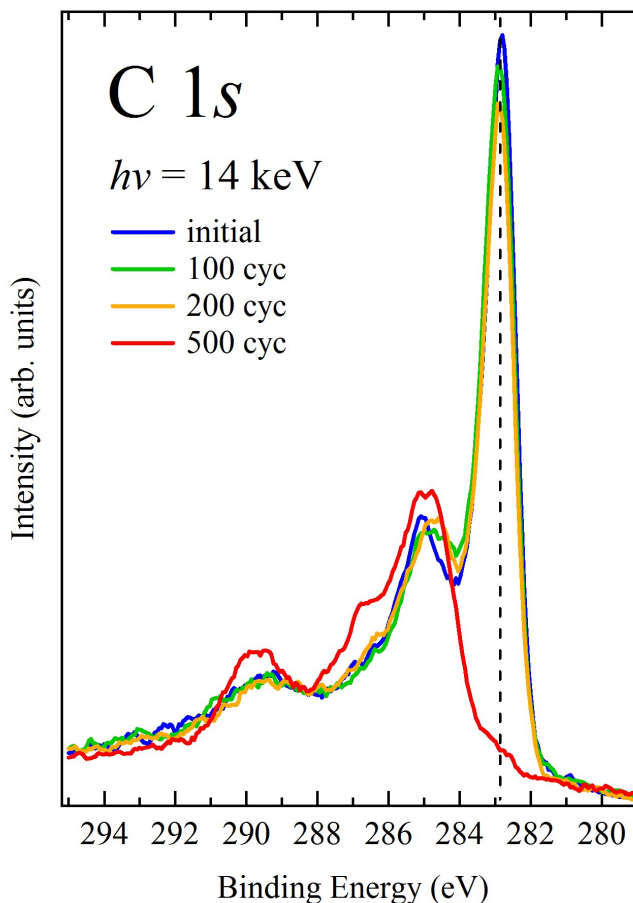


Fig.1. 各サイクル試験後負極の C 1s 光電子スペクトル

今後の課題：

今後、固体 Li NMR による Li 状態分析や溶媒抽出 NMR による被膜成分定性・定量分析、形態観察等と合わせ、急激な被膜厚さの増加を招く要因を特定していく。また、この結果を寿命予測技術にフィードバックし、新たな寿命予測式の構築を行っていく。

参考文献：

- [1] H. Yoshida et al., *Electrochemistry*, **71**, 1018 (2003).
- [2] 馬場輝久 他、第 55 回電池討論会予稿集, 1M03 (2014).