

高分解能硬X線光電子分光法を用いたハイブリッド型 燃料電池自動車用電池の電極表面状態の解析

High-resolution hard-x-ray photoemission spectroscopic study on electrodes of lithium-Ion batteries for fuel cell hybrid electric vehicles

鹿野昌弘^a、小池伸二^a、小林弘典^a、柴部比夏里^a、辰巳国昭^a、
小嶋正明^b、金 正鎮^b、池永英司^b、小林啓介^b

Masahiro Shikano^a, Shinji Koike^a, Hironori Kobayashi^a, Hikari Sakaebe^a, Kuniaki Tatsumi^a,
Masaaki Kobata^b, Jungjin Kim^b, Eiji Ikenaga^b and Keisuke Kobayashi^b

^a 独立行政法人 産業技術総合研究所、^b 高輝度光科学研究センター

^a AIST, ^b JASRI

ハイブリッド型自動車用電池の劣化機構を検討するため、高出力型の円筒型モデル電池を作成し、電池の正極表面の初期状態について、大型放射光施設 SPring-8 の BL47XU を使って、高分解能硬X線光電子分光を行った。原料粉末では、深さ方向で異なった結合エネルギーを示した Ni 2*p* スペクトルは、モデル電池ではバルクとして充電に伴う酸化を示した。一方、O 1*s* スペクトルの測定結果から、原料粉末では主として存在していた Li₂CO₃ に加えて、電池を構成することで電解質との反応が生じカルボニル基等の有機系成分が生成することが分った。さらに、電池の充電に伴い、生成物は剥離あるいは溶出により観測されなくなる。また、Li₂CO₃ もその存在量が大きく減少する。

The cylindrical model cells were used to study the relationships between the degradation of the cells and the state of the surface of their electrode. As the results of the high-resolution hard-x-ray photoemission spectroscopy at SPring-8(BL47XU), valence state of Ni ions for starting materials is reduced near the surface of the particles. The amount of Li₂CO₃ on the surface of the positive electrodes decreases with the increase of the state of charge. The role of Li₂CO₃ on the surface is very important to solve the mechanism of the degradation of the cells.

背景と研究目的

高出力型電池の開発は、ハイブリッド型自動車(HEV)用途や燃料電池自動車の実用化に向けた重要な研究課題である。また、民生用の電池においても、小型・軽量化、長寿命化

などさまざまな要求性能に答えるべく材料開発が進められている。特にリチウムイオン電池は、これら様々な用途に答える電池としての期待が大きい。電池は、電極と電解質の界面で生じる電気化学反応を用いたデバイスで

あり、非水系電解液を用いたリチウムイオン電池では、その界面現象に未解明な部分が多い。特に、現在開発が進められている HEV 用の高出力型電池については、構成材料のバルク変化よりも界面状態の変化が重要であると考えられており、数 nm から数 10 nm スケールでの正極表面の性状が注目されている。そこで、本研究では、SPring-8 (BL47XU) の X 線光電子分光法(XPS)を活用することで、HEV 用に設計されたリチウムイオン電池の正極表面の状態を観察し、その劣化機構を検討するものである。

実験

本研究においては、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ベースの材料を正極に難黒鉛化炭素を負極に用い、およそ 400 mAh/g の容量を持った 18650 型円筒電池を試作した。電池容量、AC 交流インピーダンス(1 kHz)、直流抵抗等の特性を適宜確認しながら初期充放電を行い、電圧効果が 50 mV/week 以下となった電池を合格品とした。充電状態(SOC)を 0%および 100%と調整後解体し、得られた正極シートをジメチルカーボネートで洗浄後試料として切出した。電池に組み込む前の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉を参照試料とし、それぞれの試料表面を硬 XPS (8.0 keV) で観察した。深さ方向のプロブ長を変えるため、試料の傾きを調整して光電子の脱出角度 (take-off angle) を 10° (TOA10) および 60° (TOA60)とした。

結果、および、考察

Fig.1 および 2 に今回測定した $\text{Ni } 2p_{3/2}$ および $\text{O } 1s$ スペクトルを示した。実線と破線は、それぞれ TOA10 と TOA60 に対応している。

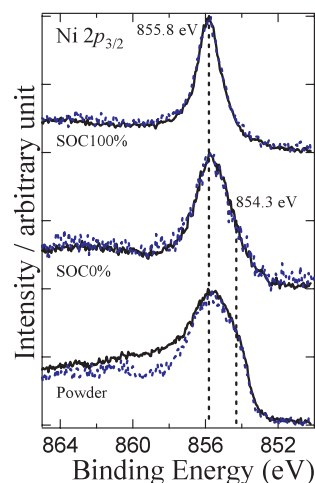


Fig.1 XPS spectra of $\text{Ni } 2p_{3/2}$ from a positive electrode of initial cells. Solid and dashed lines show TOA10 and 60 of the cells, respectively.

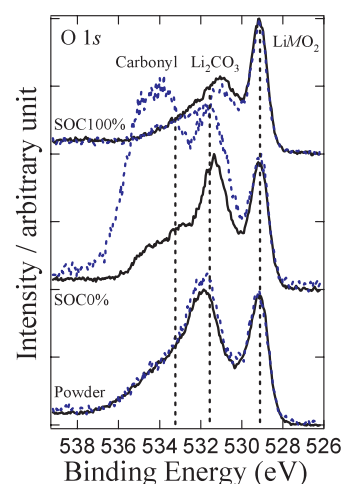


Fig.2 XPS spectra of $\text{O } 1s$ from a positive electrode of initial cells. Solid and dashed lines show TOA10 and 60 of the cells, respectively.

TOA10 の場合、プロブ長は TOA60 の約 2 倍に相当する。

$\text{Ni } 2p_{3/2}$ のスペクトルは、854.3 および 855.9 eV のピークとサテライトに分離することが可能である。SOC100%では、TOA を変えてもスペクトルに大きな変化はない。 Ni イオンの状態がより低価数であると考えられる 854.3 eV のピークの相対強度は、原料粉、SOC0%、SOC100%の順で明らかに弱まっている。特に、SOC100%の場合ほとんど観測されない。これは、充電反応だけでなく、電池の初期処理で

正極材料が酸化されたためと考えることができる。Abraham らは、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 表面では NiO 類似層が 30~40 nm 厚で存在していると、電子顕微鏡での観測から指摘している¹⁾。今回の結果では、電池として組上げられた正極材料については、電池の充電に伴う Ni の酸化が硬 XPS で観測されており、NiO 類似層が存在していたとしても、そこに含まれる Ni イオンは 2 価より高い価数へと酸化されたと考えることができる。一方、電池を構成する前の正極材料粉末では、TOA によるプロファイル形状の差が明らかである。これは、Abraham らの指摘のように、表面とバルクでは Ni の状態が異なることを示唆している¹⁾。

TOA10 の場合、O 1s スペクトルから、SOC0%では Li_2CO_3 の存在量は正極材料粉末の場合と大きく変わっていないことが分る。一方、TOA60 の O 1s スペクトルは劇的に変わっており、電池を組むことで電解質との界面に、 Li_2CO_3 やカルボニル基などの有機系成分が、電解質の分解生成物として生成したためと考えられる。一方、SOC100%に調整した場合、 Li_2CO_3 以外の成分はほとんど消失し、 Li_2CO_3 そのものの存在量も減じていることが分る。この傾向は、Rahman らが赤外線分光で指摘したものとよく類似している²⁾。 Li_2CO_3 や有機系成分は電気伝導性に乏しいため、電池の劣化要因の一つとして重要な働きをしていると考えられる。

以上の結果をまとめると、以下のようなになる。正極では、電池を構成することで、原料粉末と電解質の反応が生じ、元々存在していた Li_2CO_3 に加え様々な生成物が生じる。しかし、それらは、SOC の上昇で容易に減少してしまう。また、電池の充放電による Ni イオン

の酸化還元の挙動は表面だけ特異ということではなく、バルクで生じていることが分る。電池の劣化要因の抽出には、界面現象とバルク反応を識別することが重要であり、硬 XPS による深さ方向の分析が有効であることを示している。

今後の課題

今回見出された電池の電極表面の性状は、初期状態のものである。HEV 用として開発されている高出力型電池の劣化機構を解明するためには、さらに保存試験・サイクル試験等により劣化した電池についても、同様の評価することが重要である。これらを比較検討することで、自動車用リチウムイオン電池の劣化機構が明らかになり、その開発が加速されることが期待される。

参考文献

- 1) D. P. Abraham *et al.*, J. Electrochemical Soc. **150**, (2003) 1450.
- 2) Md. K. Rahman and Y. Saito: Abstracts of 208th Meeting of ECS, (2005) Abs198.

キーワード

- ・ハイブリッド電気自動車(HEV)
- ・ガソリンエンジンや燃料電池に加えて、蓄電池やキャパシタを動力源とした低環境負荷の自動車。
- ・X線光電子分光法(XPS)
- ・超高真空中で試料にX線を照射し、放出される光電子のエネルギーを測定する分析法。