

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、小林弘典^a、小池伸二^a、栄部比夏里^a、辰巳国昭^a、
池永英司^b、小林啓介^b

Masahiro Shikano^a, Hironori Kobayashi^a, Shinji Koike^a, Hikari Sakaebe^a, Kuniaki Tatsumi^a,
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
^aAIST, ^bJASRI

ハイブリッド電気自動車 (HEV) 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た。保存試験前後の電池の正極表面について、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 (HX-PES) 測定を行った。保存試験後の電池においては、正極表面に多量の炭酸リチウムの生成が観測された。これは、正極活物質からの不可逆な Li 脱離を示唆しており、電池の容量劣化・出力劣化を引き起こす主要な原因の一つとして推定された。

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 (HX-PES) at SPring-8 (BL47XU), an amount of lithium carbonate (Li_2CO_3) on the surface of the positive electrodes increased after preservation test at 40 °C. On the other hand, an amount of Li alkylcarbonate (ROCO_2Li) on the positive electrodes seemed to be maintained during the test. The amount of Li_2CO_3 on the surface could affect the power fade of the cells because of its low electrical conductivity. The increase of Li_2CO_3 concerned with capacity fade of the cell because Li in Li_2CO_3 should come from the positive electrode material.

背景と研究目的

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、正極表面の性状が電池の出力特性に大きな影響を与えていると考えられており、数 nm から数 10 nm にいたる表面近傍での評価が重要となってきた。本研究は、SPring-8 (BL47XU) の高分解能硬 X 線光電子分光 (HX-PES) を活用することで、HEV 用に

設計されたり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ことを目的とするものである。

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、約 400 mAh 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等のエージングを行い、電圧降下が 50 mV/week 以下となった電池を合格品とした。充電状態 (SOC) を 50% に調整し、40℃ の恒温槽内で 48 週間の保存試験を行った電池と試験前の電池をそれぞれ解体し、得られた正極シートをジメチルカーボネートで洗浄後測定用試料として切出して用いた。光電子の脱出角度を 10° 、X 線のエネルギーを 8.0 keV とし、HX-PES によりそれぞれの試料表面を観察した。

結果、および、考察

Fig. 1 および 2 に今回測定した O 1s および C 1s スペクトルをそれぞれ示した。実線と破線は、それぞれ試験前と試験後に対応している。試験前の電池において、正極表面には、炭酸リチウム (Li_2CO_3) および Li アルキルカーボネート (ROCO_2Li) がすでに存在している。一方、試験後では、 Li_2CO_3 の存在量に明らかな増加がみられるものの、 ROCO_2Li 量に大きな変化は見られない。Li は正極活物質と電解液双方に、有機成分は電解液に由来するものと考えられる。従って、電池のエージング過程においては、電解液の分解が生じ、 ROCO_2Li と Li_2CO_3 の皮膜が形成されていると

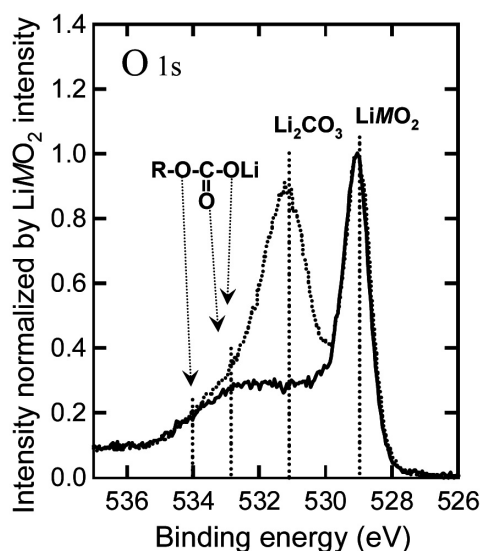


Fig. 1 HX-PES of O 1s of positive electrodes. Solid and dashed lines correspond to before and after preservation test, respectively.

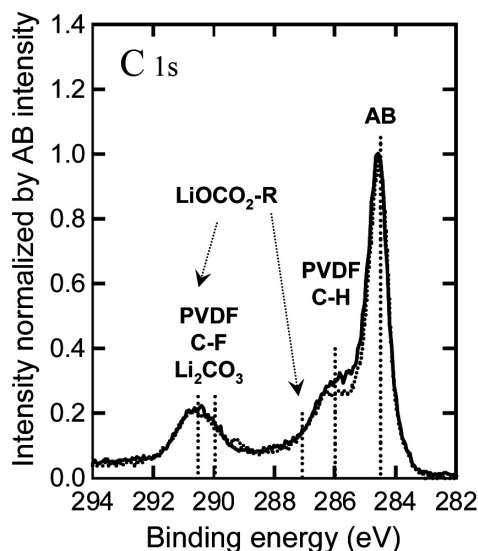


Fig. 2 HX-PES of C 1s of positive electrodes. Solid and dashed lines correspond to before and after preservation test, respectively.

考えることができる。一方、40℃ での保存試験においては、正極表面において ROCO_2Li の継続的な生成につながる電解液の分解反応は生じず、 Li_2CO_3 の生成反応が継続的に生じていることを示唆している。 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ベースの材料では、SOC を高くすることで表面に存在する Li_2CO_3 が減少することを我々はすでに見出しており、これは充放電を継続的に行うサイクル試験では表面の Li_2CO_3 量の増減が

常に生じていることを示唆している [1-2]。
したがって、保存試験に伴う表面での生成物の増加と充放電に伴う表面状態の変化は異なる特徴を有しており、電池の劣化を定量化する上でこれらの試験の効果を個別に検討する必要がある。いずれにせよ、電気伝導性の乏しい Li_2CO_3 の増加は出力劣化に影響を与えている可能性は高いと考えられる。また、 Li_2CO_3 の増加は正極活物質の不可逆容量とも関連付けられることから、容量劣化は従来言われていた負極の寄与だけでなく、正極の寄与も議論する必要があることが明らかとなった。

XPS の光源として硬 X 線領域の放射光を用い、通常の XPS より高分解能で深いプローブ長を実現した分析法。

今後の課題

今回、モデル電池の初期状態と保存試験後の状態を比較した。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、サイクル試験により劣化した電池についても、同様の評価をすることが重要である。

参考文献

- 1) Shikano *et al.*, J. Power Sources, submitted (2006).
- 2) Md. K. Rahman and Y. Saito, J. Power Sources, submitted (2006).

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の動力源に蓄電池やキャパシタを組み合わせ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。

・高分解能硬 X 線光電子分光法 (HX-PES)