

軟 X 線を利用したハイブリッド自動車等用高出力型リチウム電池の 正極ナノ界面での結晶及び電子構造の研究

Study on the crystal and electronic structures of the surface on cathode materials of the high power-type LIB for HEV using Soft X-ray Spectroscopy

小林 弘典、鹿野 昌弘

Hironori Kobayashi, Masahiro Shikano

独立行政法人 産業技術総合研究所
AIST

次世代のリチウム二次電池用正極材料として注目される $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ の長期保存試験後の表面状態について、大型放射光施設 SPring-8 の BL27SU を用いた高分解能軟 X 線吸収分光法による分析を行った。その結果、電子収量法で測定した酸素の K 吸収端近傍のスペクトルが保存試験前後で異なること、一方、蛍光法で測定したスペクトルではほとんど変化が観測されることが明らかになった。このことは、試験後には正極活物質の表面構造が変化することを示唆しており、この変化が出力特性の低下等の電池特性の劣化に影響を与えている一因であると考えられた。

High-resolution soft X-ray absorption spectroscopic measurements for $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ are carried out at the beamline of BL27XU of SPring-8. This material is a candidate of the positive electrode material for lithium rechargeable battery of next generation HEV. The O K-edge XANES results indicated that the surface structure became to be different from the bulk one after preservation tests. We concluded that the degradation of electrochemical properties of the battery cell must be affected by this change in the surface structure; therefore, XAFS analysis using a soft X-ray data is a powerful method for investigating the surface structure at the positive electrode.

キーワード：自動車用高出力型リチウム電池、軟 X 線吸収分光法、電子収量法、蛍光法

背景と研究目的： ハイブリッド自動車用途を目指した高出力型リチウムイオン二次電池が盛んに研究され、一部実用化してきている。高出力型電池は15年以上の長期寿命が要求されているため、電池特性の経時劣化（特に出力特性の経時劣化）の要因を明らかにすることは電池特性改善のための極めて重要な知見を与えることとなる。これまで、正極材料のナノ界面層の経時変化が出力特性劣化の原因の一つとして指摘されてきたが、正極のナノ界面層に関する有益な情報を得るため適用可能な手法は限られていた。我々は、これまでに軟X線吸収分光法で正極活物質について電子収量法と蛍光法の同時測定をすることで、活物質粒子での異なる深さの電子状態についての情報が得られることを示してきた[1]。本実験では、長期保存試験前後の正極電極について、軟X線吸収分光法で電子収量法と蛍光法の同時測定し、粒子表面（ナノ界面層）と内部（バルク層）の得られたスペクトルについて比較検討を行う。そして、正極活物質のナノ界面における構造及び電子状態の特徴を明らかにし、電池の特性劣化との関連を明らかにすることを目的とした。

実験： 本実験では、Ni 系円筒型試作セルに保存試験を実施することで劣化電池が調製された。電極材料としては、 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ が正極に、ハードカーボンが負極に用いられた。電池の性能確認試験としては C/3 定電流充放電による容量測定、SOC50%で DC 抵抗測定が定期的に行われた。試験終了後の電池を SOC50%に調整後、解体することで得た正極電極について、酸素の K 吸収端及びニッケルの $L_{II,III}$ 吸収端について SPring-8 の BL27SU で軟 X 線を用いた X 線吸収分光測定（電子収量法と蛍光法での同時測定）を実施した。

結果、および、考察： 温度条件等のパラメータをマトリックスとして系統的に電池試験を実施してきたが、60 で約二年間保存試験した後の結果について報告する。電池特性としては、保存後には容量減少(71%)および DC 抵抗の増加(1.7 倍)が観測された。DC 抵抗の増加は出力抵抗の増加に対応している。組成分析、X 線回折測定等で正極の組成及びバルク構造を調べたところ、組成の大幅な変化、結晶性の大幅な低

下や不純物の出現は観測されなかった。そこで、電極中の正極活物質の表面について電子収量法と蛍光法の同時測定することで調べた。図 1(a) に電子収量法で測定した酸素の K 吸収端近傍のスペクトルを示す。試験前後で明らかに異なるスペクトルが観測された。試験後には、ピーク A の強度の減少が観測された。ここで、ピーク A は層状酸化物相に、ピーク B は NiO 類似の立方晶相に、ピーク C は炭酸リチウム (Li_2CO_3) に起因するピークと考えられることから、表面での層状酸化物相の比率が減少していることが示唆された。図 1(b) に蛍光法で測定した酸素の K 吸収端近傍のスペクトルを示す。試験前後でスペクトルの変化はほとんど観測されなかったが、このことは試験前後で活物質内部構造は変化していないことを示唆している。

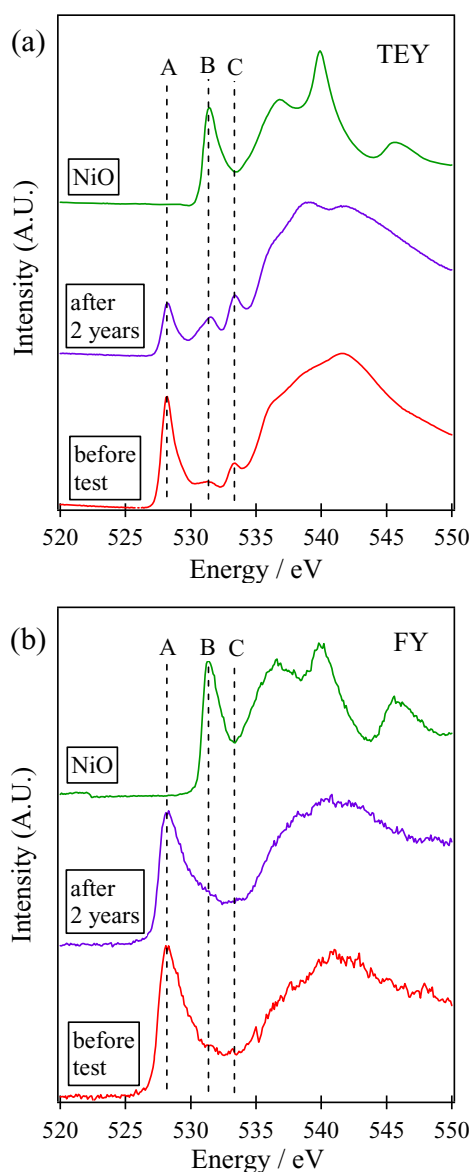


Fig.1 O K-edge XANES spectra of the $\text{Li}_x(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ positive electrode, measured in TEY mode (a) and FY modes (b), before and after preservation tests.

図 2 に電子収量法で測定したニッケルの L 吸収端近傍のスペクトルを示す。試験前後で異なるスペクトルが観測された。試験後には、ピーク D の強度のピーク E に対する相対的な増加が観測された。ここで、ピーク D は Ni^{2+} に、ピーク E は $\text{Ni}^{3+/4+}$ の電子状態に起因するピークと考えられることから、表面でのニッケルの価数の低下が示唆された。一方、蛍光法で測定したニッケルの L 吸収端近傍のスペクトルは試験前後でほとんど変化が観測されなかったが、このことは試験前後で活物質内部構造は変化していないことを示唆している。

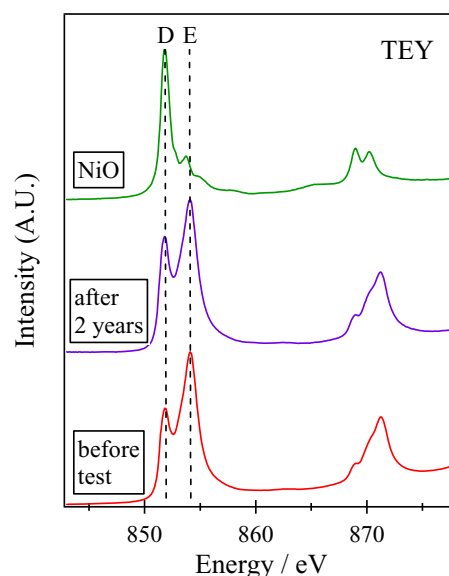


Fig.2 Ni L-edge XANES spectra of the $\text{Li}_x(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ positive electrode, measured in TEY mode before and after preservation tests.

以上の結果より、今回の試験条件下では、電池特性劣化に対応する特徴的な構造変化は、正極活物質の内部構造ではなく、粒子表面で観測されることが示された。つまり、長期保存試験後には活物質表面とバルクの結晶構造が異なっており、この表面構造の変化が出力低下等の電池特性の劣化を引き起こす一因であることを明らかにした。

今後の課題： 今後、より詳細に活物質の表面近傍部分での構造変化を検討することにより構造劣化の有無と電池特性劣化の各因子との関連を明らかにすることで、電池特性改良の指針が得られると期待している。

参考文献

- 1) H. Kobayashi et al, J. Power Sources, to be published (2007).