

マイクロ XAFS による
自動車用リチウムイオン電池正極材の挙動・劣化解析
Micro XAFS analysis of cathode behavior and deterioration in Li-ion
secondary battery for hybrid electric vehicles

岡本 薫, 武田 一樹, 伊村 宏之
Kaoru Okamoto, Kazuki Takeda, Hiroyuki Imura

(株)三菱化学科学技術研究センター
Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, Inc.

リチウムイオン二次電池正極断面のマイクロ XAFS 測定を行い、充放電機構および劣化要因の解明を試みた。サイクル試験後正極において充電状態の異なる二次粒子が確認され、二次粒子間の伝導性低下がサイクル劣化要因になっている可能性が示唆された。

キーワード： リチウムイオン二次電池、正極材料、マイクロ XAFS

背景と研究目的：

地球温暖化や化石燃料枯渇の危機を回避する取り組みの一環として、電気を動力源とした自動車の開発が進んでいる。特に次世代ハイブリッド自動車(HEV)は、ガソリン車に比べて走行に必要な CO₂ 排出量が少なく、しかもエネルギー効率が低い。その動力源として用いられるリチウムイオン二次電池の特長は高いエネルギー密度にあるが、HEV 用電池にはさらに高い出力と長い寿命も求められる。HEV 用電池の更なる改良にあたっては、小型機器用電池から得た知見だけでなく、HEV 特有の使い方に関連する電池の挙動や劣化要因を解明し、優れた材料を開発することが求められる。

当社では、高い出力特性と安全性を併せ持つ新規 HEV 用正極活物質を開発し、今年から量産を予定している。またその一方で、さらに性能を向上させるべく日々改良検討を重ねている。従来行われていたような準静的な充放電と比較すると、HEV で繰り返し行われる急速充放電時には電極の特定部位に大きな負荷がかかると予想される。したがって、HEV 用電池の急速充放電時に電極内の反応がどのような分布で起こるのか、そして劣化がどう進むのかを知るには、従来の研究では曇り込まれてしまっていた電極の厚さ方向の化学状態分布を μm オーダーの分解能で解明する必要がある。

そこで本課題では、HEV 用途として重要な急速充放電特性と寿命に着目し、様々な条件で充放電を行った正極の断面のマイクロ XAFS 測定を行った。

実験：

異なる方法で合成した層状岩塩型構造 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 正極活物質 A, B を用いて電池を作成し、表 1 の条件で調製した。各電池を解体して回収した正極の断面 (図 1) を作製し、測定に供した。

Ni, Mn, Co K 吸収端マイクロ XAFS 測定は BL37XU で、蛍光 X 線収量法により行った。X 線のビーム径は横 1.4μm×縦 1.0μm、マッピングのステップ幅は 0.5μm、スペクトルのステップ幅は 1.0 eV とした。試料中の Ni, Mn, Co 濃度が高いため、得られたスペクトルは自己吸収によって歪んでいるが、補正は行っていない。

結果および考察：

図2に典型的な正極断面のNi分布と光学顕微鏡図を示す。本課題で用いた正極活物質では、1 μm 程度の一次粒子が凝集して10 μm 程度の大きさの二次粒子を形成している。点線丸で示した部分はその二次粒子に対応し、二次粒子内の状態分布を見るのに必要な空間分解能がマイクロ XAFSで得られることが確認できた。

表 1. 測定試料一覧

	正極 A	正極 B
未使用	①	—
初期放電端	②	—
初期充電端	③	—
サイクル試験後放電端	④	—
サイクル試験後充電端	⑤	⑦
初期高速放電後	⑥	⑧

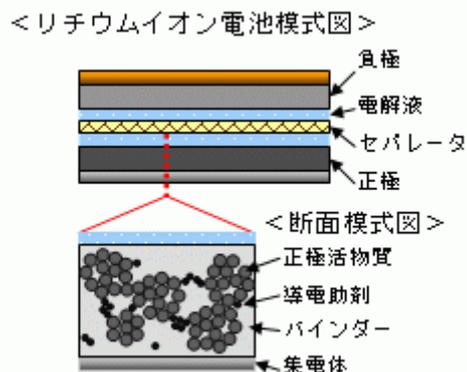


図 1. 試料断面のイメージ

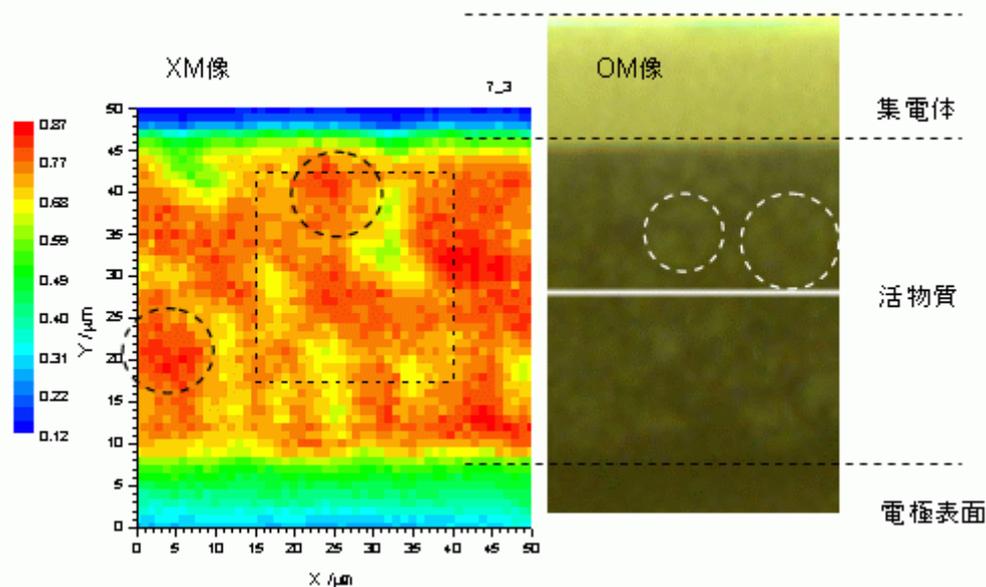


図 2. 正極断面のNi マッピング像(XM 像 ; 8500 eV)と光学顕微鏡像(OM 像 ; 観察場所は XM 像と異なる)

図 3、4 に、試料⑤と⑦の Ni 分布と Ni K 吸収端 XANES スペクトルを示す。試料⑤ではどの測定箇所でも XANES スペクトルは初期充電端 (試料③) のものと重なっていたのに対し、試料⑦の集電体付近には初期充電端に比べて Ni-XANES が低エネルギー側に現れる粒子があった。Ni の価数は放電端で 2 価、充電端で 4 価であるから、Ni-XANES のエネルギーは充電状態の指標となる。したがって上述の結果は、試料⑦では極板内で正極の充電状態にばらつきが生じていることを示唆するものである。二次粒子内の違う場所では Ni-XANES に大きな差は見られないことからすると、今回のサイクル試験条件においては二次粒子内ではなく二次粒子間の伝導性が損なわれるような劣化が起きている可能性がある。

一方、高速放電を行った試料では、正極の種類や極板内の位置による充電状態の違いは見られなかった。また全試料において Ni, Mn, Co の分布に差はなく、元素の偏析などは起きていないことがわかった。

今後の課題：

今回の測定では充電状態の異なる点が観測されているが、スペクトル測定を行ったのはマップ中の数点に過ぎず、観測された差が実際の試料特性の差と言えるかどうかは疑問が残る。価数マッピングにも挑戦したものの明確なコントラストが得られなかった。また、高速放電後の試料に差がなく、高速充放電の機構に関する知見を得ることはできなかった。

測定条件や試料条件などを工夫して、充電状態のばらつきを視覚化するための検討を行い、正極の改良につなげたい。

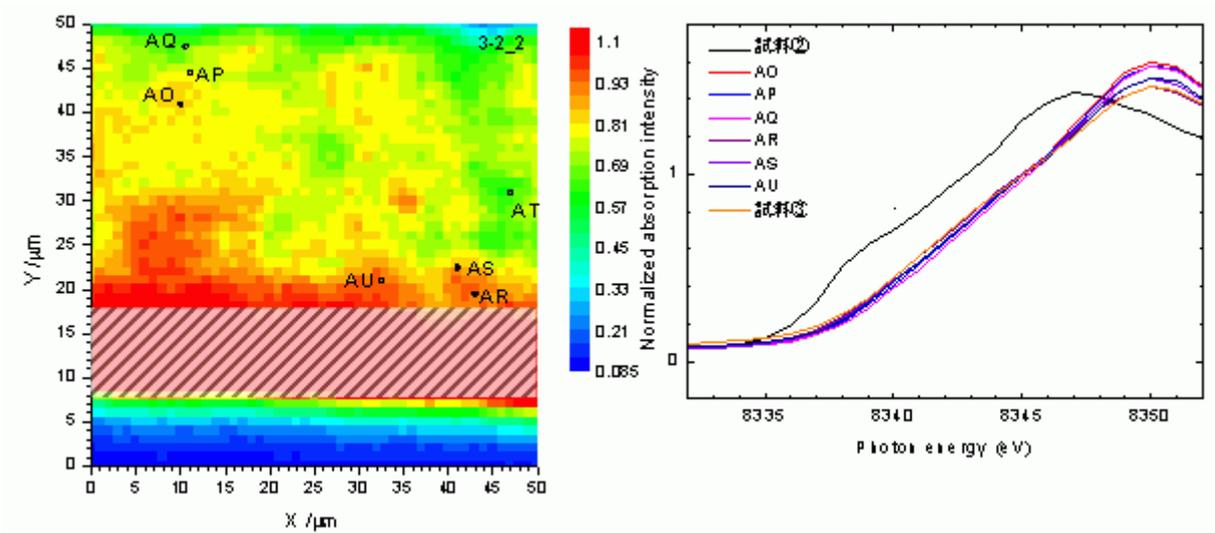


図3. 試料⑤のNi マッピング像（左；斜線部は試料の傾きによるゴースト）と各点のNi K 吸収端 XANES スペクトル（右）

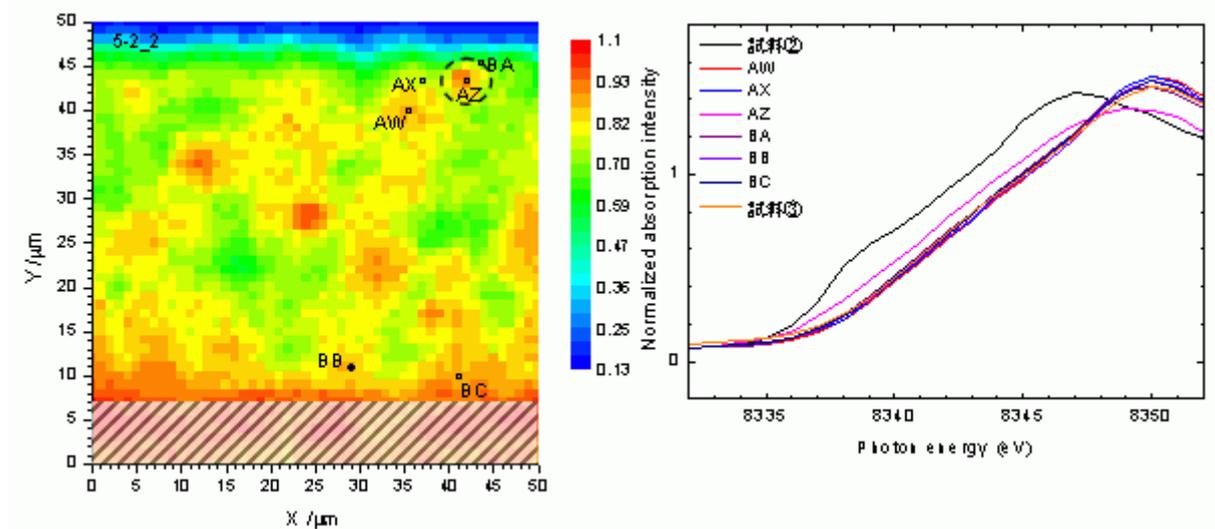


図4. 試料⑦のNi マッピング像（左；斜線部は試料の傾きによるゴースト）と各点のNi K 吸収端 XANES スペクトル（右）