

高温カレンダー寿命試験におけるリチウムイオン電池の正極の抵抗増加メカニズム — 硬 X 線および軟 X 線吸収分光法を利用した正極活物質の局所構造解析 —

Mechanism of Resistance Increment for Positive Electrode of Li-Ion Battery through Calendar Life Test at High Temperature — Local Structure Analysis of Positive Active Material by Hard and Soft X-ray Absorption Spectroscopy —

池田 祐一* 田尾 洋平** 城戸 良太* 増田 真規***
山福 太郎*** 森 澄男*** 佐々木 丈*** 稲益 徳雄*

Yuichi Ikeda Yohei Tao Ryota Kido Masaki Masuda
Taro Yamafuku Sumio Mori Takeshi Sasaki Tokuo Inamasu

Abstract

Local structure of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ (Me = Co, Mn) positive active material has been analyzed by hard and soft X-ray absorption spectroscopy in order to clarify the mechanism of resistance increment for positive electrode of a Li-ion battery through a calendar life test at high temperature. In our previous research, we had found that the increment is attributed to increment of charge transfer resistance. In this report, we have investigated whether increment of this resistance is caused by reduction of electrochemical activity in bulk or on surface of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$. As a result, the Ni K-edge XANES spectra obtained using hard X-ray reveals that the reduction of the activity mainly occurs on the surface. Furthermore, the Ni L-edge and O K-edge XANES spectra obtained using soft-X-ray indicate the formation of cubic spinel phase on the surface. These results suggest that the reduction of the activity is caused by the formation of cubic spinel phase on the surface.

Key words: X-ray absorption spectroscopy, Hard X-ray, Soft X-ray, Local structure, Positive active material

* 研究開発センター 第二開発部

** (株) ブルーエナジー 技術開発部

*** 研究開発センター 第五開発部

1 はじめに

ハイブリッド車やプラグインハイブリッド車などの移動体用途、太陽光発電や電力安定化システムなどの産業用途をはじめとして、様々な分野で広く採用されつつあるリチウムイオン電池(以下、LIBと記す)には、高いエネルギー密度だけでなく、高い入出力性能も求められている。この入出力性能は、充放電サイクル数や放置期間に応じて徐々に低下する。入出力性能の低下は直流抵抗の増加と相関があるため、直流抵抗の増加メカニズムの解明は、さらなる高性能なLIB開発を進める上で極めて重要である。これまでに、高温カレンダー寿命試験に供試したLIBの直流抵抗の増加要因を明らかにするため、対称モデルセルを使用して正極および負極の直流抵抗の分離解析を実施した。その結果、解析したLIBの直流抵抗増加の主要因は正極側にあり、その中でも正極活物質/電解液界面での Li^+ 脱挿入にともなう反応抵抗(以下、正極の反応抵抗と記す)の増加であることを報告した¹⁾。正極の反応抵抗の増加を引き起こす劣化現象として、活物質粒子表面でのLi欠損や酸素脱離にともなう変質層($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の場合、立方晶岩塩構造の NiO^2)の形成や活物質粒子の孤立化³⁾(活物質粒子の導電ネットワークからの欠落)などがある。ここで、活物質粒子は、二次粒子を構成している一次粒子をあわらず。特に、活物質粒子表面での立方晶岩塩構造の形成は、活物質粒子の電気化学活性の低下(容量を発現する元素の価数変化量の減少と定義する)も同時に引き起こす。

試験後の正極活物質の局所構造変化を調べる方法として、X線吸収分光法が良く知られている⁴⁾。本分光法では、材料のバルクおよび表面に存在する元素の価数や周囲の原子種、原子間距離、配位数などの局所構造の情報を取得できる。さらに、照射X線の種類によって得られる元素情報や電子軌道情報も異なる。そのため、硬X線および軟X線吸収分光法を利用することは、活物質粒子の電気化学活性の低下を評価する上で極めて有効であると考えられる。本検討では、これらの分光法などを利用して正極の反応抵抗の増加を引き起こす主たる劣化現象の解析をおこなった。その結果、活物質粒子表面にこれまでに報告されている立方晶岩塩構造だけでなく、主に立方晶スピネル構造が形成されていることを確認し、これが正極の反応抵抗の増加を引き起こした主要因であることを示唆する結果を得たので報告する。

2 実験方法

2.1 解析用電池の作製

正極板は、リチウム遷移金属酸化物 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Mn}$)の活物質粉末、炭素系導電助剤および結着剤を混合したペーストをアルミニウム箔上に塗布して乾燥させた後、プレス機で厚さを調整することで作製した。負極板は、炭素の活物質粉末および結着剤を混合したペーストを、銅箔上に塗布して乾燥させた後、プレス機で厚さを調整して作製した。これらの正極、負極およびポリオレフィン製多孔性セパレーターを巻回した後、電池ケースに挿入した。ケース内に LiPF_6 を含むカーボネート系有機電解液を注入して密封し、解析用電池を作製した。

2.2 カレンダー寿命試験

初期容量確認試験を実施した後、定電流定電圧充電により電池を所定の充電状態(State of charge, SOC)に調整し、高温下で所定の期間を放置するカレンダー寿命試験を実施した。

2.3 正極の電気化学特性評価

2.3.1 正極板の取り出し

初期容量確認試験のみの電池、およびカレンダー寿命試験後の電池を完全放電した後、それらをアルゴン雰囲気(露点 $\leq -70^\circ\text{C}$)のグローブボックス内で解体して正極板(以後、それぞれ初期品および試験品と記す)を取り出した。そして、ジメチルカーボネート(DMC)で洗浄し、乾燥させた。

2.3.2 正極合材の再混練極板の作製

試験品から正極合材のみを剥離して合材粉末を得た。合材粉末に、新品の炭素系導電助剤と結着剤を加え(合材粉末:炭素系導電助剤:結着剤=87:5:8(重量比))、乳鉢内で15分程度混練をおこなった。得られたペーストをアルミニウムメッシュ上に塗布して乾燥・プレスさせて試験品の再混練極板(以下、再混練品と記す)を作製した。

2.3.3 正極板の容量確認試験

初期品、試験品、または再混練品を所定の電極面積(初期品、試験品:1.5 cm², 再混練品:4.5 cm²)に加工したものを作用極、金属Liを対極および参照極、 LiPF_6 を含むカーボネート系有機電解液を電解液として三電極式ビーカーセルを作製した。周囲温度25°Cにて、まず定電流で3.2 V vs. Li/Li^+ まで放電させた。そのあと、上限充電電位を4.3 V vs. Li/Li^+ として0.1 CmAの電流で30分間充電した後に30分間の休止を設けて正極の疑似開回路電位(Quasi-open circuit

potential, QOCP) を測定する作業を 50 回繰り返した。そして、下限放電電位を 3.2 V vs. Li/Li⁺ として 0.1 CmA の電流で 30 分間放電した後に 30 分間休止を設けて正極の QOCP を測定する作業を 50 回繰り返した。積算放電容量と正極の QOCP との関係から、放電レートに依存しないと考えられる放電容量を求めた。

2.4 正極板の硬 X 線および軟 X 線吸収分光測定

2.4.1 正極板のサンプル作製

初期品および試験品の電極面積が 4 cm² になるように加工して各正極板 / 新品セパレーター / 金属 Li の順に重ね合わせ、解析用電池に使用した電解液と同組成のものを注入して密封し、小型の二電極式電池を作製した。そして、定電流定電圧充電により正極電位をそれぞれ 3.74, 3.81, 3.95 および 4.19 V vs. Li/Li⁺ になるように調整した。そのあと、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で二電極式電池を解体し、DMC で洗浄した後に乾燥させて、X 線吸収分光測定用の正極板とした。

2.4.2 硬 X 線吸収分光測定

Ni-K 吸収端の硬 X 線吸収分光測定は、SPRING-8 の BL14B2 にて実施した。活物質粒子のバルク情報を取得できる透過法での測定は、各正極板をアルミラミネートで密封して常圧の大気非暴露下で実施した。活物質粒子の表面 (100 nm 以下) 情報を取得できる転換電子収量 (Conversion Electron Yield, CEY) 法での測定は、常圧でヘリウム雰囲気下の測定チャンバー内に各正極板を設置して測定した。

2.4.3 軟 X 線吸収分光測定

Ni-L 吸収端および O-K 吸収端の軟 X 線吸収分光測定は、立命館大学 SR センターの BL11 にて実施した。軟 X 線を使用すると、遷移金属の価数変化に直接関与する *d* 軌道の情報や、軽元素の酸素の情報を取得できる。測定用の各正極板はトランスファーベッセルを使用して大気非暴露下で測定チャンバーに導入した。そして、部分電子収量 (Partial Electron Yield, PEY) 法により活物質粒子の表面 (数 nm 以下) 情報を取得した。なお、この測定は高真空下 (10⁻⁸ torr 程度) で実施した。

2.4.4 スペクトルデータの解析

硬 X 線吸収分光測定により得られた Ni-K 吸収端のスペクトルデータから、Athena⁵ を使用してプレッジおよびポストエッジのバックグラウンド除去、エッジジャンプの規格化、ならびに EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) 領域のフーリエ変換による動径分布関数計算をおこなった。活物質粒子バ

ルクおよび表面の Ni 価数の比較には、規格化後の XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) 領域のスペクトルを使用した。また、活物質粒子バルクおよび表面の Ni-O および Ni-Me (Me = Ni, Co, Mn) 原子間結合距離の計算には、動径分布関数をもとに Artemis⁵ を使用した。軟 X 線吸収分光測定により得られた Ni-L 吸収端のスペクトルデータの解析は、Ni-K 吸収端のスペクトルデータの解析と同様に Athena を使用した。

2.5 走査透過型電子顕微鏡による正極断面の観察

X 線吸収分光測定により得られた結果を検証するため、球面収差補正付走査透過型電子顕微鏡 (Corrector-Spherical Aberration Scanning Transmission Electron Microscope, Cs-STEM) により、初期品および試験品の断面の高角度散乱環状暗視野 (High-Angle Annular Dark Field, HAADF) 観察とナノビーム回折をおこなった。Cs-STEM 分析には、正極電位 4.19 V vs. Li/Li⁺ に調整した各正極板を大気非暴露下で収束イオンビーム (Focused Ion Beam, FIB) 装置に導入し、-100℃ の環境下で薄膜化したサンプルを使用した。

3 結果と考察

3.1 正極抵抗増加の原因解析

これまでの報告¹ から、高温カレンダー寿命試験後に解析用電池の直流抵抗 (50%SOC の電池において 10 秒間通電した時の直流抵抗) は 14 ~ 15% 増加する。そして、その主要因である正極の反応抵抗は 20% 増加する。この原因となる主な劣化現象として、次に示す (i), (ii) を抽出した; (i) 活物質粒子の孤立化 (活物質粒子の導電ネットワークからの欠落), (ii) 活物質粒子表面での変質層の形成 (活物質粒子の電気化学活性の低下)。 (i) に関して、正極合材の再混練工程における正極単極容量の回復の有無を検証することで、(ii) に関して、試験前後での活物質粒子バルクおよび表面の Ni 価数変化量を X 線吸収分光法により検証することでそれぞれの劣化現象の解析をおこなった。

3.2 正極単極容量の推移

初期品、試験品および再混練品において放電レート不依存と考えられる放電曲線 (Depth of discharge (DOD)-QOCP 曲線) を Fig. 1 に示す。試験品の放電容量は、初期品のそれと比較して 7% 程度減少している。一方、再混練品の放電容量は、試験品のそれとほとんど同等である。このことから、試験品の放電容量の減少は活物質粒子の孤立化によるものでなく、活物

質粒子の電気化学活性の低下によるものであると考えられる。この劣化現象が、正極の反応抵抗の増加に寄与していると推察される。

3.3 硬 X 線吸収分光測定の結果

3.3.1 XANES スペクトル

各正極電位における活物質粒子バルクおよび表面の

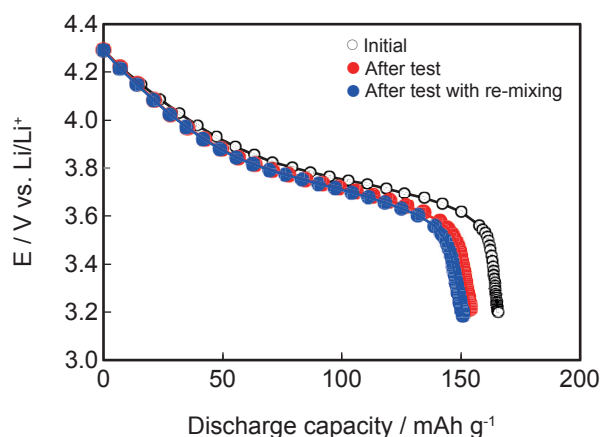


Fig. 1 Depth of discharge (DOD)—Quasi-open circuit potential (QOCP) curves of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ positive electrodes collected from the cells after (○) the initial capacity test, (●) the calendar life test, and (●) the calendar life test with re-mixing of composite electrode after test, new electron-conductive material and new binder. Charge: 0.1 CmA to 4.3 V vs. Li/Li^+ for 30 min in total and rest for 30 min, 50 times repeat; Discharge: 0.1 CmA to 3.2 V vs. Li/Li^+ for 30 min in total and rest for 30 min, 50 times repeat; Temperature: 25°C.

Ni-K 吸収端 XANES スペクトルをそれぞれ Fig. 2 (a), (b) に示す。活物質粒子バルクおよび表面ともに、正極電位が貴になるにつれてスペクトルが高エネルギー側へシフトしている。このことは、どちらも正極電位が貴になるにつれて Ni 価数が増加していることを示す。そこで、Ni 価数を評価するため、吸収係数が 0.5 となるエネルギー値を求めた。活物質粒子バルクおよび表面におけるこのエネルギー値と正極電位との関係をそれぞれ Fig. 3 (a), (b) に示す。初期品および試験品の正極電位 3.74 ~ 4.19 V vs. Li/Li^+ における活物質粒子バルクのエネルギー変化量をそれぞれ $\Delta(E_{\text{bulk}})_{\text{ini}}$ および $\Delta(E_{\text{bulk}})_{\text{test}}$ とすると、前者は 1.86, 後者は 1.72 eV である。一方、初期品および試験品における活物質粒子表面のエネルギー変化量をそれぞれ $\Delta(E_{\text{sur}})_{\text{ini}}$ および $\Delta(E_{\text{sur}})_{\text{test}}$ とすると、前者は 1.69, 後者は 1.51 eV である。いずれも $\Delta(E_{\text{sur}})_{\text{ini}} < \Delta(E_{\text{bulk}})_{\text{ini}}$, $\Delta(E_{\text{sur}})_{\text{test}} < \Delta(E_{\text{bulk}})_{\text{test}}$ である。さらに、 $\Delta(E_{\text{sur}})_{\text{test}} < \Delta(E_{\text{sur}})_{\text{ini}}$ である。このことから、活物質粒子表面の電気化学活性はバルクのそれより低いこと、および試験品の活物質粒子表面の電気化学活性は初期品のそれよりも低いことが考えられる。すなわち、試験品の活物質粒子表面に電気化学活性が低下した層（いわゆる変質層）の形成が示唆される。

3.3.2 EXAFS スペクトル

活物質粒子表面の Ni-K 吸収端の EXAFS スペクトルをフーリエ変換して得た動径分布関数を Fig. 4 に示す。1.5 Å 付近の第一近接ピークは Ni と O の相互作用

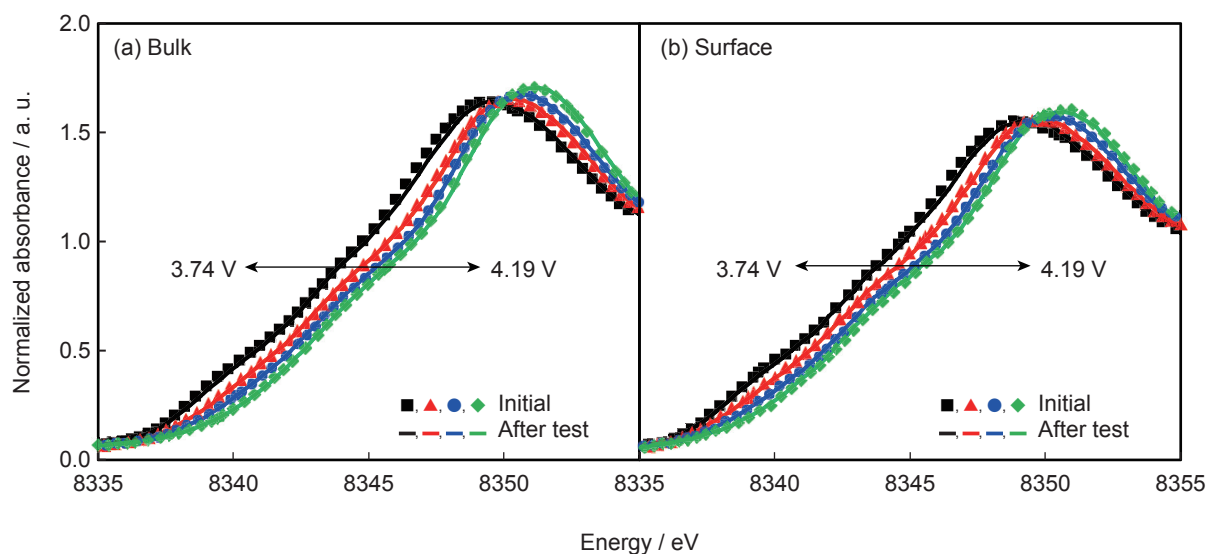


Fig. 2 Ni K-edge XANES spectra of (a) bulk and (b) surface of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ positive electrodes at (■, —) 3.74, (▲, - -) 3.81, (●, —) 3.95 and (◆, —) 4.19 V vs. Li/Li^+ at initial and after calendar life test.

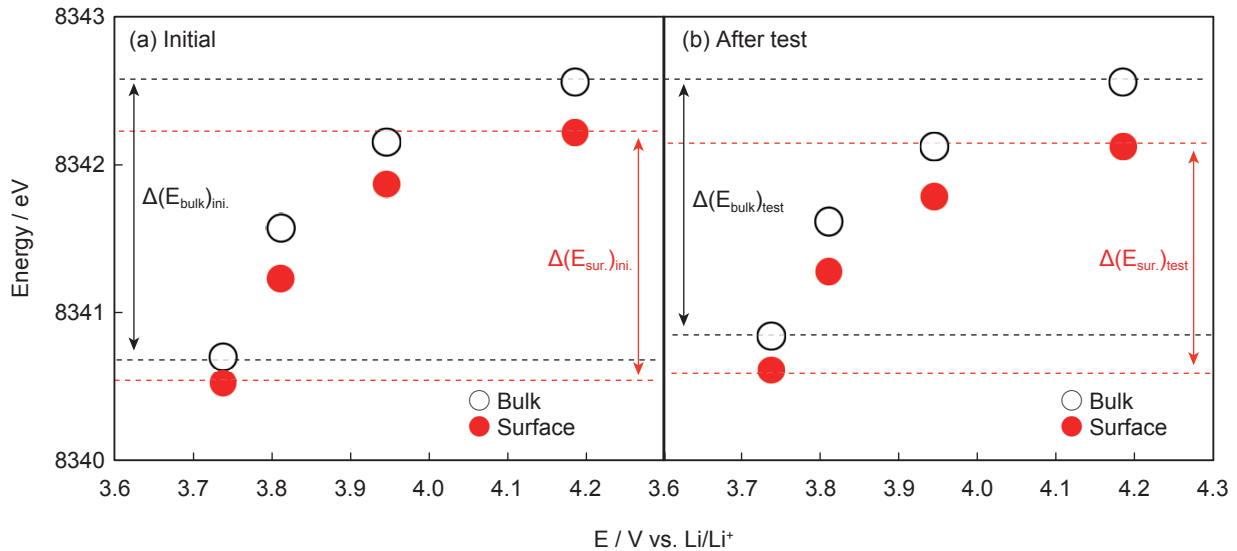


Fig. 3 Relationship between the energy at the half-step height of Ni K-edge XANES spectra of (○) bulk and (●) surface and potential of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ positive electrodes (a) at initial and (b) after test.

用に起因し、 2.5 \AA 付近の第二近接ピークは Ni と Me (Me = Ni, Co, Mn) の相互作用に対応する。Ni 原子と周辺にある原子（ここでは O および Me）との結合距離から Ni 価数の情報を得るため、動径分布関数における第一近接および第二近接ピークをフィッティングして Ni-O 結合および Ni-Me 結合距離を計算した。なお、Ni-O 結合は一種類の Ni-O シェル、Ni-Me 結合は一種類の Ni-Ni シェルとし、いずれのシェルにおいても配位数は 6 に固定して計算した。Li が EXAFS 振動におよぼす影響は非常に小さいため、Li の存在はフィッティングで考慮していない。活物質粒子表面の Ni-O 結合距離および Ni-Me 結合距離と正極電位との関係をそれぞれ Fig. 5 (a), (b) に示す。正極電位 $4.19 \text{ V vs. Li/Li}^+$ において、試験品の活物質粒子表面の Ni-O 結合距離および Ni-Me 結合距離は、初期品のそれらとほとんど同等である。一方で、正極電位 $3.74 \text{ V vs. Li/Li}^+$ において、試験品の活物質粒子表面の Ni-O 結合距離および Ni-Me 結合距離は、初期品のそれらよりわずかに短い。これらのことから、正極電位 $3.74 \sim 4.19 \text{ V vs. Li/Li}^+$ において試験品の活物質粒子表面の結合距離変化量は、初期品のそれよりも小さいと考えられる。Ni-O 結合距離および Ni-Me 結合距離は Ni 価数と相関があることから、試験品の活物質粒子表面の電気化学活性が低下していること、正極電位が卑な領域において試験品の活物質粒子表面の Ni 価数が初期品のそれよりも高いことが考えられる。すなわち、カレンダー寿命試験により活物質粒子表面

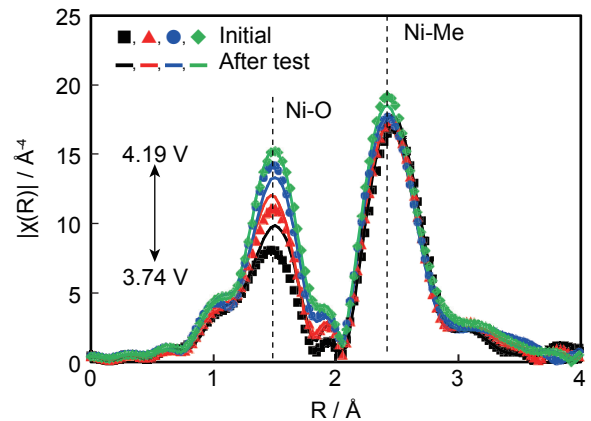


Fig. 4 Fourier-transform of Ni K-edge EXAFS spectra of surface of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ positive electrodes at (■, □) 3.74 , (▲, △) 3.81 , (●, ○) 3.95 and (◆, ◇) $4.19 \text{ V vs. Li/Li}^+$ at initial and after calendar life test.

の Ni 価数が高くなるような変質層が形成していることが示唆される。さらなる詳細な解析のため、Ni の価数に直接関与する d 軌道の情報 (Ni-L 吸収端)、および酸素の局所構造情報 (O-K 吸収端) を軟 X 線吸収分光測定により取得した。

3.4 軟 X 線吸収分光測定の結果

各正極電位における活物質粒子表面の Ni-L 吸収端 XANES スペクトル (Ni-L₃ スペクトルのみを抜粋) を Fig. 6 に示す。全てのスペクトルにおいて 854 および 856 eV 付近にピークまたはショルダーがあり、正極電位 $4.19 \text{ V vs. Li/Li}^+$ のスペクトルを除いて初期品と試

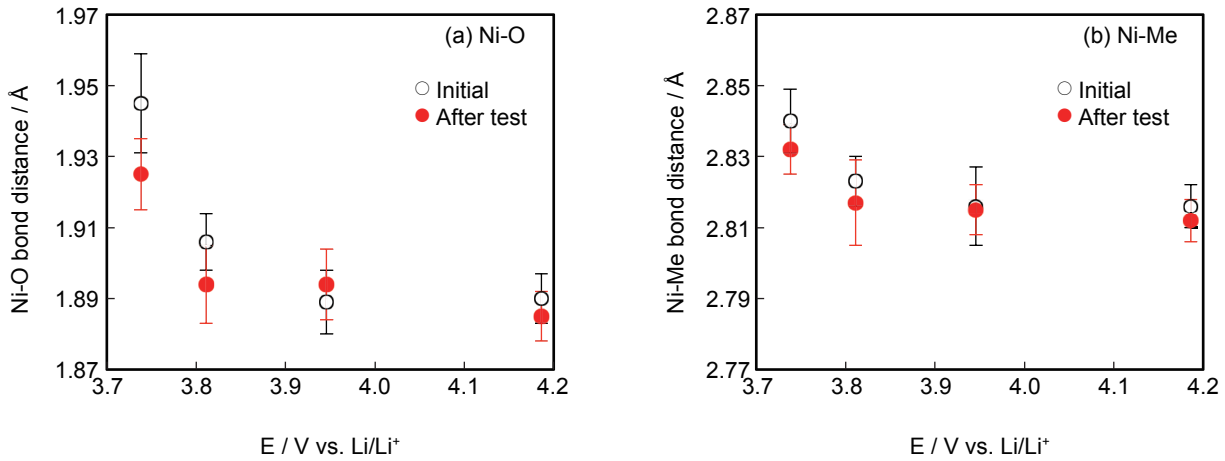


Fig. 5 (a) Ni-O and (b) Ni-Me bond distance of surface of LiNi_{1-x}Me_xO₂ by Ni K-edge EXAFS analysis (○) at initial and (●) after calendar life test.

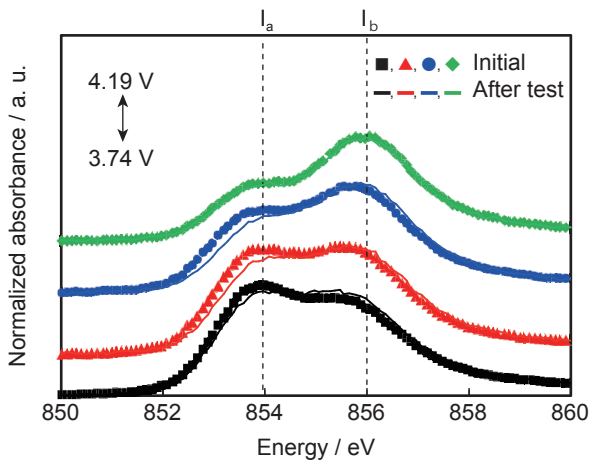


Fig. 6 Ni L-edge XANES spectra of surface of LiNi_{1-x}Me_xO₂ positive electrodes at (■, —) 3.74, (▲, —) 3.81, (●, —) 3.95 and (◆, —) 4.19 V vs. Li/Li⁺ at initial and after calendar life test.

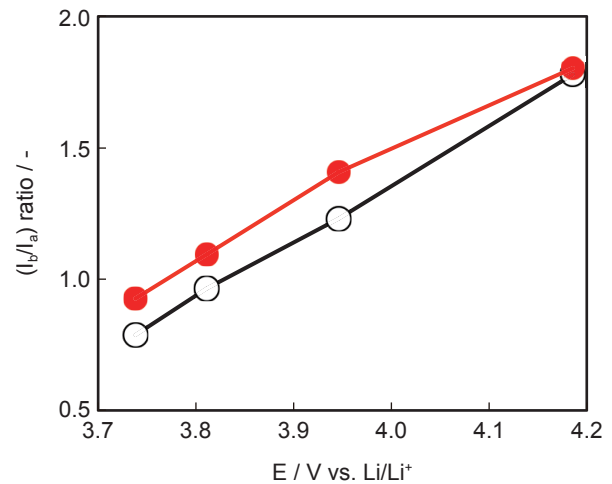


Fig. 7 Relationship between ratio of the intensity at 856 eV (I_b) to intensity at 854 eV (I_a) and potential of LiNi_{1-x}Me_xO₂ positive electrodes (○) at initial and (●) after calendar life test.

試験品の活物質粒子表面のスペクトルが異なっている。このことは、正極電位が卑な領域 (3.74 ~ 3.95 V vs. Li/Li⁺) において初期品の活物質粒子表面に存在する Ni の電子状態と試験品のそれが異なることを示す。854 および 856 eV 付近のピーク強度をそれぞれ I_a および I_b とすると、その強度比 (I_b/I_a) の増加に応じて Ni 価数が増加することが報告されている⁶。ピーク強度比 (I_b/I_a) と正極電位との関係を Fig. 7 に示す。試験品の活物質粒子表面におけるピーク強度比は、4.19 V vs. Li/Li⁺ を除いて初期品のそれよりも大きい。このことから、試験品の活物質粒子表面の Ni 価数変化量は初期品のそれよりも小さく、かつ、正極電位が卑な領域におい

て試験品の活物質粒子表面の Ni 価数が初期品のそれよりも高いと考えられる。この結果は、Ni-K 吸収端の EXAFS 領域の解析結果と良い一致を示す。以上の結果から、カレンダー寿命試験により、活物質粒子表面に Ni 価数が高い変質層が形成しているといえる。この結果は、Ni 系正極活物質 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ などにおける変質層として報告されている +2 価の Ni で電気化学不活性な NiO の形成⁷ では説明ができず、+2 価である NiO 以外の相が存在していると考えられる。各正極電位における O-K 吸収端 XANES スペクトルを Fig. 8 に示す。標準試料として層状岩塩構造の LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (NCM)、および立方晶岩塩構造の

NiO のスペクトルも示す。初期品の活物質粒子表面では、いずれの電位においても NCM のピーク位置と一致する。一方で、試験品の活物質粒子表面ではいずれの電位においても NiO のピーク位置と一致する。ただし、立方晶スピネル構造が存在する場合、そのピーク位置は立方晶岩塩構造の NiO と同じ位置であることが報告されている⁸。そのため、NiO のピーク位置と一致する結晶構造は立方晶岩塩構造または立方晶スピネル構造である。このことから、活物質粒子表面は、カレンダー寿命試験により層状岩塩構造から立方晶岩塩構造あるいは立方晶スピネル構造に変化していると考えられる。そして、Ni-K 吸収端および Ni-L 吸収端の解析結果から NiO 以外の相の存在が示されているため、活物質表面は立方晶スピネル構造に変化していると考えられる。ここで、バルクである層状岩塩構造の $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Me}_x\text{O}_2$ (Me = Co, Mn) において、Ni 価数は +2 ~ +4 の範囲で変化する。一方で、立方晶スピネル構造が $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{O}_4$ であると仮定すると遷移金属の平均価数は +3.5 価となり、放電状態においても Ni 価数は +3 価以上で存在することが可能であると考えられる。

3.5 カレンダー寿命試験における正極活物質の劣化モデル

硬 X 線および軟 X 線吸収分光測定の結果から、高温カレンダー寿命試験後の正極には、次の劣化現象が生じていることが示された。

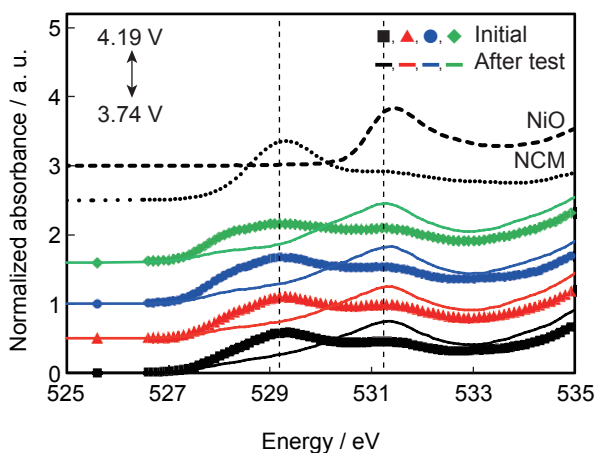


Fig. 8 O K-edge XANES spectra of surface of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ positive electrodes at (■, —) 3.74, (▲, —) 3.81, (●, —) 3.95 and (◆, —) 4.19 V vs. Li/Li^+ at initial and after calendar life test; Reference materials are (---) NiO and (-·-·-) $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM), respectively.

- (i) 活物質粒子表面の電気化学活性が低下する
- (ii) 活物質粒子表面に立方晶スピネル構造相が存在する

この現象を確かめるため、初期品および試験品の Cs-STEM 分析を実施し、両者の活物質粒子表面の比較をおこなった。まず、初期品における活物質粒子 / 電解液界面の HAADF-STEM 画像を Fig. 9 (a) に示す。最表面 (1 nm 以下) にはわずかにバルクと異なる原子配列が異なる層が見られるものの、表面の原子配列はバルクとほぼ同様であり、変質層はほとんど見られない。つぎに、試験品の活物質粒子 / 電解液界面の HAADF-STEM 画像と表面のナノビーム回折パターンを Fig. 9 (b) に示す。活物質粒子 / 電解液界面には 3 nm 程度のバルクと異なる原子配列 (変質層) が存在しており、この変質層はナノビーム回折パターンから立方晶スピネル構造 (Fd-3m) であることを確認した。この結果は、X 線吸収分光測定から得られた結果を支持するものである。試験品における別箇所の活物質粒子 / 電解液界面の HAADF-STEM 画像と表面のナノビーム回折パターンを Fig. 9 (c) に示す。活物質粒子 / 電解液界面には 4 nm 程度のバルクと異なる変質層が

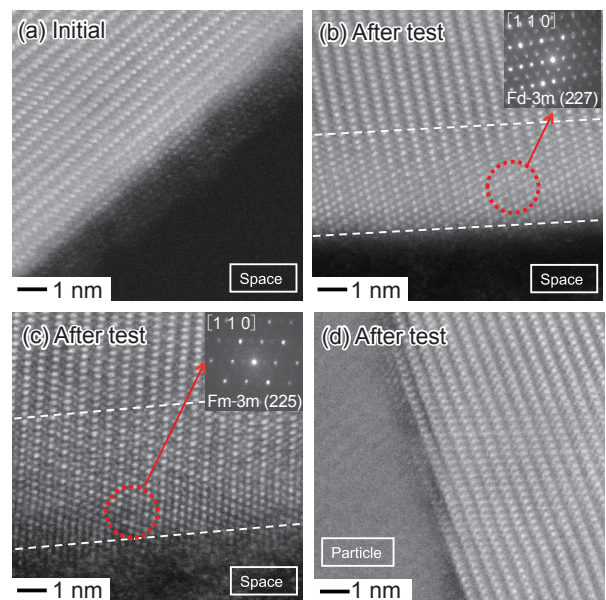


Fig. 9 Cross-sectional HAADF-STEM images of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ at 4.19 V vs. Li/Li^+ ; (a) active material (AM)/electrolyte interface at initial, (b) AM/electrolyte interface after calendar life test, (c) AM/electrolyte interface of another particle after calendar life test, and (d) AM/AM interface after calendar life test. Insets in (b) and (c) are nano-diffraction patterns in red circle, respectively.

存在しており、この変質層はナノビーム回折パターンから立方晶岩塩構造 (Fm-3m) であることを確認した。このような立方晶岩塩構造が、変質層として部分的に存在していることも確認している。すなわち、変質層には、主に立方晶スピネル構造とわずかに立方晶岩塩構造が存在していると考えられる。一方で、試験品の活物質粒子 / 活物質粒子界面の HAADF-STEM 画像を Fig. 9 (d) に示す。この界面には変質層は見られていない。このことから、変質層は電解液と接触している活物質粒子表面で形成・成長するものと考えられる。以上の結果をふまえ、高温カレンダー寿命試験により正極の反応抵抗の増加を引き起こした劣化モデルを Fig. 10 に示す。一次粒子である活物質粒子は互いに凝集して二次粒子を構成しており、活物質粒子表面には電解液と接触している部分と別の粒子と接触している部分とが存在する。電池の作製後、高温カレンダー寿命試験中に電解液と接触している活物質粒子表面に立方晶スピネル構造を主とする変質層が形成される。その結果、その部分の活物質粒子表面の電気化学活性が低下するという劣化現象が生じる。これまで、層状岩塩構造の LiCoO_2 の表面に立方晶岩塩構造の CoO が存在する界面モデルを作成して層状岩塩構造内部および界面近傍の Li^+ の活性化エネルギーを計算したところ、界面近傍の活性化エネルギーが増大することが報告されている⁹⁾。本報告における $\text{LiNi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Mn}$) は LiCoO_2 と同様に層状岩塩構造であり、界面に CoO と同様の立方晶岩塩構造に加えて、立方晶スピネル構造も含む。界面の立方晶スピネル構造は、立方晶岩塩構造と同様に Li^+ の活性化エネルギーを増大させて正極の反応抵抗の増大を引き起こすものと推察される。なお、変質層における立方晶スピネル構造と立方晶岩塩構造の割合は、活物質組成だけでなく、カレンダー寿命試験の温度や SOC 条件などにも依存すると考えられる。今後は、それぞれの構造について、

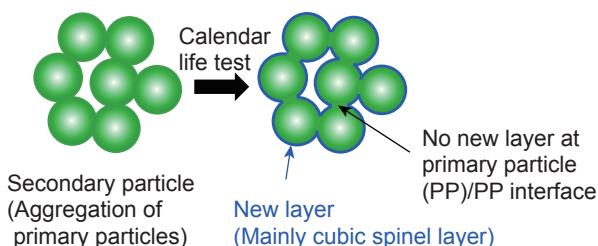


Fig. 10 Schematic representation of the mechanism of resistance increment for positive active material through calendar life test at high temperature.

形成時の反応式や反応抵抗の増加におよぼす影響の解明を通じ、正極の劣化モデルの構築と、効果的な劣化抑制手法の提案につなげたいと考えている。

4 おわりに

本報告では、硬 X 線ならびに軟 X 線吸収分光法を利用して、高温カレンダー寿命試験前後の電池の正極活物質粒子の局所構造を解析した。その結果、試験後に活物質粒子表面の電気化学活性が低下していること、および主に立方晶スピネル構造の変質層が活物質粒子表面に形成されていることを明らかにした。この変質層の形成が正極の反応抵抗の増加を引き起こし、試験後の正極全体の抵抗増加の主要因となったと推察される。今後は、本研究で得られた知見をもとに、正極の劣化モデルの構築と、効果的な劣化抑制手法の提案につなげたいと考えている。

文献

1. 田尾洋平, 増田真規, 山福太郎, 森澄男, 佐々木丈, 稲益徳雄, 吉田浩明, *GS Yuasa Technical Report*, **11**, 17 (2014).
2. D. P. Abraham, R. D. Twisten, M. Balasubramanian, J. Kropf, D. Fischer, J. McBreen, I. Petrov, and K. Amine, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A1450 (2003).
3. H. Yoshida, N. Imamura, T. Inoue, and K. Komada, *Electrochemistry*, **71**, 1018 (2003).
4. T. Nonaka, C. Okuda, Y. Seno, H. Nakano, K. Koumoto, and Y. Ukyo, *J. Power Sources*, **162**, 1329 (2006).
5. <http://cars9.uchicago.edu/ifeffit/Ifeffit>
6. H. Kobayashi, Y. Takenaka, Y. Arachi, H. Nitani, T. Okumura, M. Shikano, H. Kageyama, and K. Tatsumi, *Solid State Ionics*, **225**, 580 (2012).
7. S. Muto, Y. Sasano, K. Tatsumi, T. Sasaki, K. Horibuchi, Y. Takeuchi and Y. Ukyo, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A371 (2009).
8. M. Shikano, H. Kobayashi, S. Koike, H. Sakaebe, Y. Saito, H. Hori, H. Kageyama, and K. Tatsumi, *J. Power Sources*, **196**, 6881 (2011).
9. 世木隆, HPCI システム利用研究課題 利用報告書, hp140095 (2014).