

H 交流インピーダンスとSSRMの複合解析による高電位正極の劣化解析

高エネルギー密度であるリチウムイオン電池は、電気自動車(EV)など車載用電池や定置型電池として採用されている。環境保全の観点から車両電動化はグローバルに進んでいるが、航続距離延長の要請から車載用電池のさらなる高エネルギー密度化が図られている。この高エネルギー密度を達成するため、正極活物質の高容量・高電位化、負極活物質の高容量化、電極の厚膜・高密度化が検討されている。しかし、厚膜・高密度電極では電極内で反応分布が起こりやすい課題があり、反応分布が生じると局所的な劣化が進行し、電池全体の特性を低下させることから、反応分布を明確化する評価解析技術が必要となる。当社では、大気非暴露GD-OES(グロー放電発光分析)によるハイレート充放電におけるリチウムイオン分布解析技術や、大気非暴露SPM(走査型プローブ顕微鏡)のSSRM(走査型広がり抵抗顕微鏡)モードでの電極の電子伝導パスの可視化技術を開発し、電極反応分布解析に取り組んできた^{1~3)}。

本稿では、5V系高電位正極であるLiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄(LNMO)のサイクル劣化機構について、交流インピーダンス法による電極、および活物質単粒子の抵抗解析と、SSRMによる電子伝導パス評価を複合解析した事例を紹介する。



技術本部 EV・電池プロジェクト室
はやし よしき
林 良樹



技術本部 EV・電池プロジェクト室
つぼた たかゆき
坪田 隆之

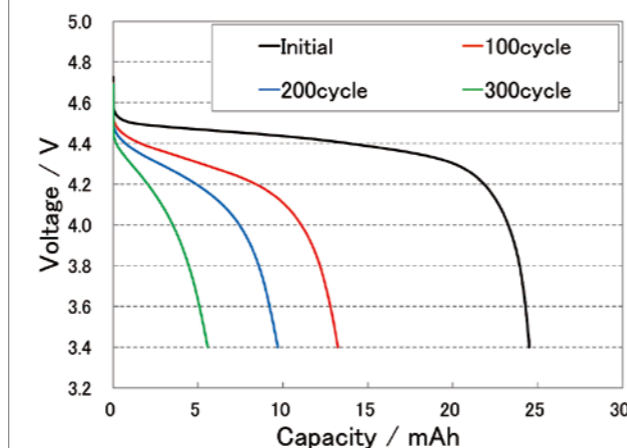


技術本部 材料ソリューション事業部 応用物理技術部
つねいし ひでまさ
常石 英雅

1.1 LNMOをもちいた電池試作とサイクル劣化試験

正極は、LNMOを活物質とし、導電助剤(アセチレンブラック)、結着剤(ポリフッ化ビニリデン)、溶剤(N-メチルピロリドン)を加えて薄膜旋回型高速ミキサーにて混練し、粘度を適切に調整した後、連続塗工機にて集電体Al箔に塗工した。乾燥後、ロールプレスにより密度調整を行った。負極はグラファイトを活物質として、正極同様の工程にて作製し、集電体Cu箔に合材層を塗工した。露点-50°C以下のドライエア雰囲気下にて製作した正極および負極を、セパレータ(ポリオレフィン微多孔膜)を挟んで対向させ、電解液(1M LiPF₆ / EC : DEC=1 : 1vol.%)を加えて、容量25mAhのラミネート型電池を作製した。作製した電池について2Cレートで300サイクル充放電を行った。サイクル試験における放電曲線を第1図に示す。300サイクルにて約40%の容量低下を示した。

第1図 サイクル試験における放電曲線



1.2 交流インピーダンス法による内部抵抗評価

LNMO電極の内部抵抗を測定するために、第2図に示すように放電状態の劣化電池から正極を取り出し、対極に金属Liをもちいた正極ハーフセルに組替えを行い、抵抗測定を実施した。加えて、LNMO活物質の反応抵抗を評価するため、第3図に示すように劣化電池より採取した正極合材から、導電助剤およびバインダーを除去して活物質単粒子を取り出し、対極に金属Liをもちいて抵抗測定を実施した。

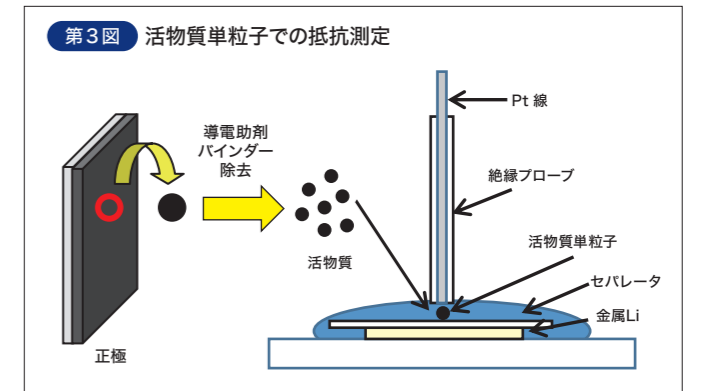
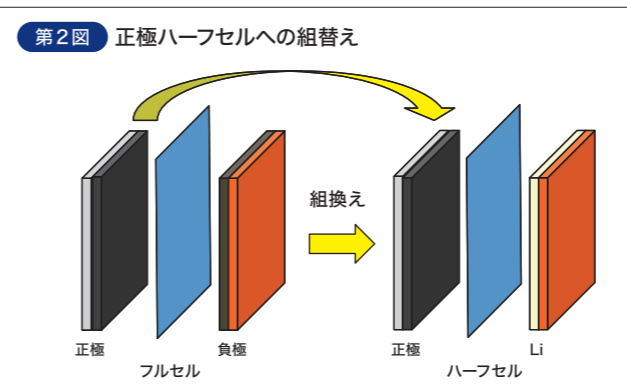
劣化前後における電極および活物質単粒子の交流インピーダンス測定結果を第4図に示す。それぞれSOC0%(State of charge: 充電状態)、電圧振幅±10mV、周波数1MHz~10mHzの範囲で測定を行った。電極、活物質単粒子いずれの測定においてもkHzオーダーの高周波数域、Hzオーダーの低周波数域に周波数応答が確認された。これまでの解析から、電極においては高周波数域での応答は電極構造を反映した電子伝導由来の抵抗、低周波数域での応答はリチウムイオンの活物質/電解液界面の電荷移動抵抗と同定している⁴⁾。

電極ではサイクル劣化により高周波数域での抵抗が顕著に増加していることから、電極構造を反映した電子伝導由来の抵抗が増加している。一方、活物質単粒子では、高周波数域および低周波数域ともに抵抗増加が顕著に見られており、活物質の電子伝導に由来する抵抗と電荷移動抵抗が増加している。

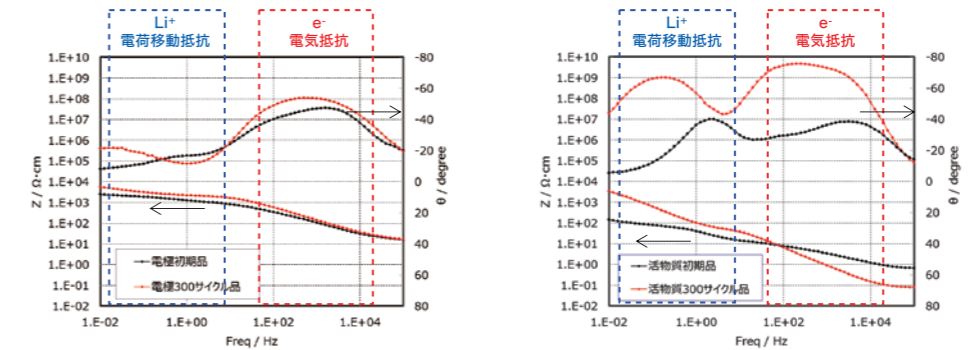
第5図に示すように、電極での抵抗測定では、導電助剤や活物質などの部材の接触や分散状態を反映した電極構造由来の抵抗を評価することができる。活物質単粒子では活物質自身の反応抵抗を評価することができるため、目的に応じた測定手法を選択することで、着目した抵抗を評価することが可能となる。

今回の解析では、LNMO単粒子にて活物質の電子伝導に由来する抵抗と電荷移動抵抗がそれぞれ増加していることが明らかとなった。LNMOは充放電に伴う膨張収縮により活物質に割れが生じることや結晶構造に変化が見られることが知られている^{5,6)}。そこで下記に着目して劣化解析を行った。

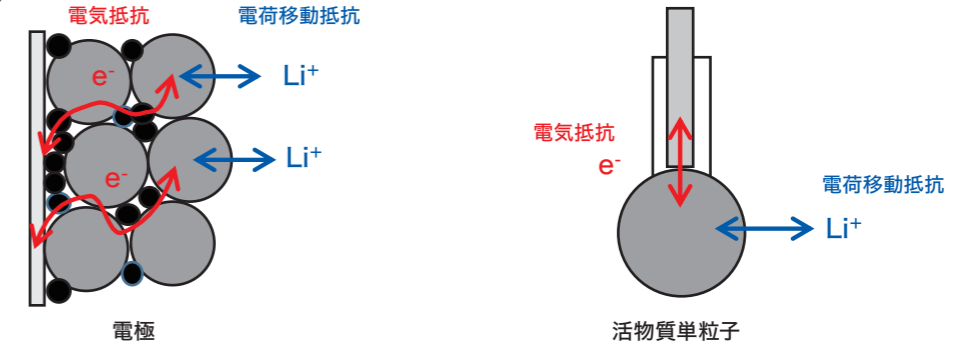
- ・活物質の割れによる抵抗増加/電子由来の抵抗増加
- ・結晶構造変化による抵抗増加/リチウムイオン由来の抵抗増加



第4図 交流インピーダンス法による抵抗測定結果(ボード線図) 左: 電極での測定, 右: 活物質単粒子での測定



第5図 抵抗成分の比較



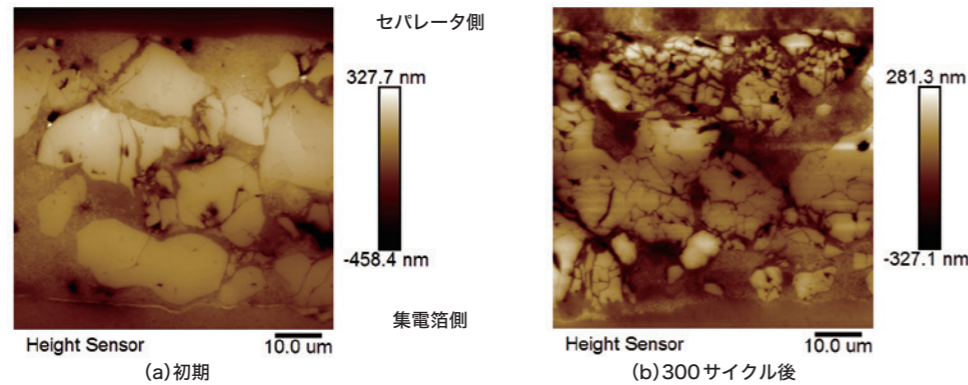
H-2 サイクル劣化による内部抵抗増加要因調査

2.1 SSRMによる電子伝導パスの可視化技術

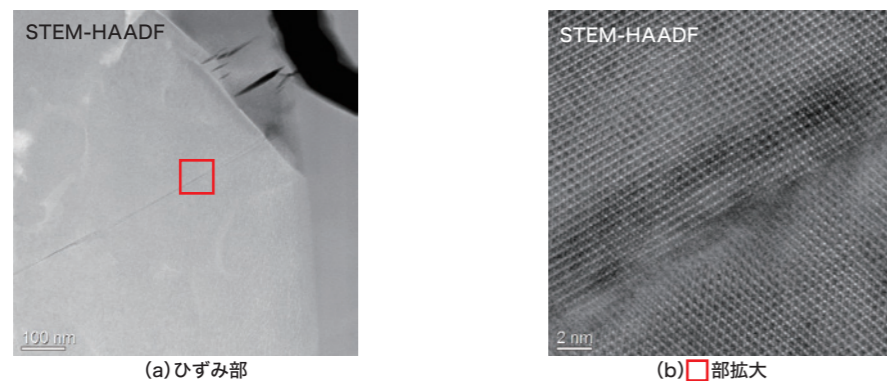
電極の劣化状態解析として、大気非開放SPMにおけるAFMモードでの電極断面の形状観察を実施した。第6図に劣化前後における正極のAFM像を示す。初期の正極では活物質に割れが無いのに対し、劣化後では全体的にクラックが発生していた。特に負極に近く充放電反応が進行しやすいセパレータ側において顕著に微粉化が進行している様子が確認された。割れの原因を調査するためCs-STEM観察を実施した。第7図に劣化品のCs-STEM像を示す。劣化品の活物質にはクラックが発生しており、結晶内に歪みが発生していることが確認された。これは充放電による膨張収縮により発生したものと考えられ、この歪みにより結晶内にすべりが発生し、活物質の割れに繋がっていると考えられる。

活物質の割れによる電子伝導性を評価するため、第6図と同視野にてSSRM測定を実施した。SSRMによる解析の詳細については参考文献⁷⁾を参照いただきたい。第8図に劣化前後におけるSSRM像を示す。初期品と劣化品を比較すると、劣化品の割れの少ない部分においては初期品と大きな抵抗の差は見られないが、割れの進行しているセパレータ側においては抵抗が増加し暗く表示されている。よって、電子に由来する抵抗の増加は、活物質の割れや微粉化による接触抵抗の増加や、粒子孤立による周囲との絶縁が主要因であると考えられる。今回、セパレータ側で微粉化による抵抗増加機構が明らかとなった。このように大気非暴露SPMのSSRMモードにより電極内の反応分布を捉えることが可能となる。

第6図 AFMモードによるLNMO正極の断面形状像



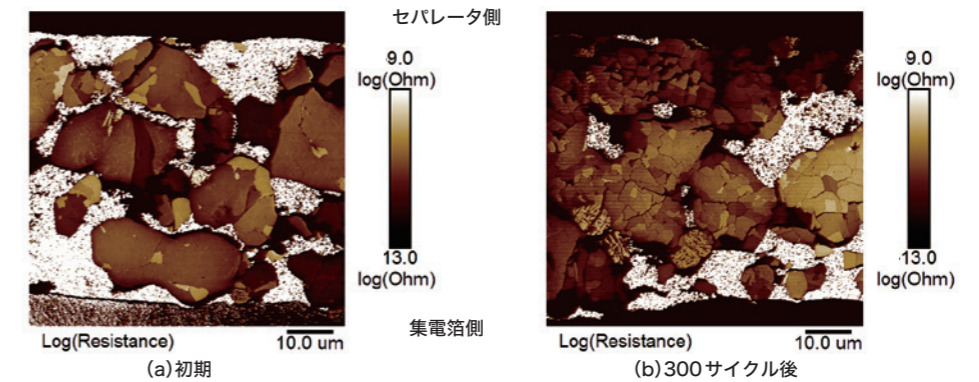
第7図 Cs-STEMによるLNMO正極(300サイクル後)結晶内の歪み評価



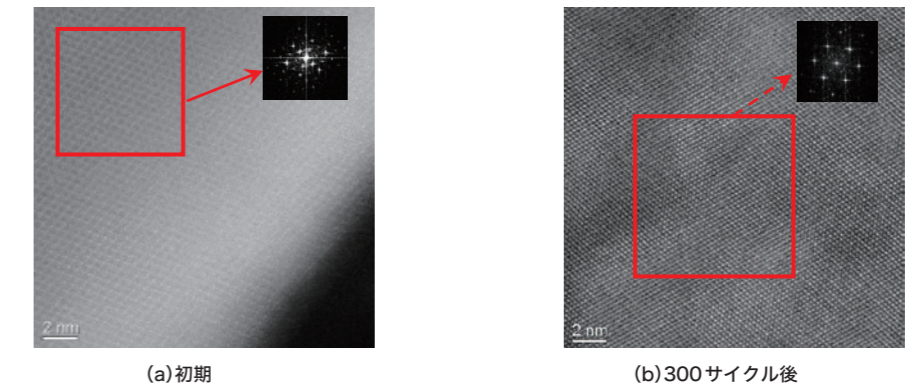
2.2 Cs-STEMによる原子分解能結晶構造観察

電極の結晶構造を評価するため、Cs-STEM観察を実施した。第9図に劣化前後のCs-STEM像を示す。劣化前の活物質では表面近傍にわずかに変質層が確認されるが、その他についてはLNMO本来のスピンル構造が確認された。劣化後の活物質では、活物質表面だけではなく粒子の内部においてもスピンル構造から無秩序岩塩構造(Metal-O)への構造変化が確認されており、リチウムの反応サイトが減少しており、電荷移動抵抗増加の主要因となっている。また、構造変化によりリチウムイオンの伝導パスが減少することで、リチウムイオンの拡散抵抗が上昇すると考えられることから、GITT法(Galvanostatic Intermittent Titration Technique, 定電流断続的滴定法)より拡散係数を評価した^{4,8)}。GITTによるリチウムイオン拡散係数(D_{Li^+})の解析例を第10図に示す。IRは充電開始後1secまでの電圧変化、Lは電極合材層の厚みをもちいた。劣化前後におけるSOC50%時のGITT波形を解析し、リチウムイオンの拡散係数を求めた。初期品では 8.51×10^{-8} cm/secであるのに対し、劣化品では 2.03×10^{-8} cm/secと拡散係数が低下していることから、ナノレベルでの結晶構造変化により、LNMO内のリチウムイオンの拡散抵抗が増加していることが明らかとなった。

第8図 SSRMモードによるLNMO正極の導電性マッピング像



第9図 Cs-STEMによるLNMO正極の結晶構造変化



2.3 サイクル劣化解析まとめ

LNMOのサイクル劣化機構を下記に示す。

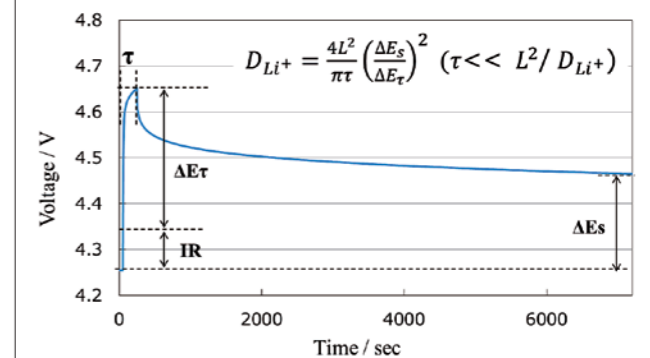
<内部抵抗増加の要因>

- ・電気抵抗(高周波数域)→充放電時の膨張収縮による活物質の割れ
- ・電荷移動抵抗(低周波数域)→無秩序岩塩構造への変化によるリチウム反応サイトの減少
- ・拡散抵抗→無秩序型岩塩構造への変化によるリチウム伝導パス減少

<容量低下の要因>

- ・活物質の割れによる孤立粒子の発生
- ・無秩序岩塩構造への変化によるリチウムイオン反応サイトの減少

第10図 GITTによる拡散係数の解析例



リチウムイオン電池は高エネルギー密度を目指し、EV用途を中心に、新規材料の開発や電極設計の最適化が進められている。劣化解析では電極構造由来の劣化なのか、活物質そのものの劣化なのかを切り分けて解析する必要があり、今回紹介したハーフセルでの電極の抵抗測定、活物質単粒子の抵抗測定は有用な解析手法である。また、EVなど車両搭載においては、大型電池にて顕著となる電池の変形、反力の把握が重要である。当社が保有する二次電池の劣化解析技術、充放電時の変形・反力挙動把握技術などの総合評価解析技術により、車両電動化の研究開発を支援していく。

参考文献 *1) 常石ほか：第57回電池討論会要旨集(2016), 3C04.
 *2) 林ほか：第58回電池討論会要旨集(2017), 3A08.
 *3) 林ほか：9th JACI/GSC symposium2020要旨集(2020), B72.
 *4) 坪田ほか：神戸製鋼技報 Vol.65(2015), No.2, 92-97.

*5) X. Zhang et al. : Nano Lett., 13 (2013), 2822-2825.
 *6) T. Yoon et al. : J. Power Sources, 215 (2012), 312-316.
 *7) 常石：こべるにくす APR. 2020, No.50, 13-16.
 *8) W. Zheng et al. : Bull. Mater. Sci., 3(2013), 36.