

リチウムイオン電池正極材料 Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂の劣化解析

坂本 廉
プライムアースEVエナジー株式会社



会社紹介

Confidential

2/12



事業内容	ハイブリッド自動車(例:プリウス)用ニッケル水素バッテリー・リチウムイオンバッテリーの開発・製造・販売
所在地	静岡県湖西市(本社/大森工場、境宿工場) 宮城県大和町(宮城工場) 中国江蘇省常熟市(CPAB)
設立	1996年(平成8年)12月11日
従業員	4,709名(2022年7月)



※出典: トヨタHP

AichiSRまでは
車で1時間半ほど

※出典: Google Map

論文のご紹介

Confidential

3/12



Electrochemistry
The Electrochemical Society of Japan
Received: February 18, 2021
Accepted: March 31, 2021
Published online: April 3, 2021
https://doi.org/10.5796/electrochemistry.21-00031

リチウムイオン電池正極材料Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂の劣化解析

永見 哲夫,^{a,*1} 野本 豊和,^{a,†} 杉山 陽栄,^{a,†} 立木 翔治,^{a,†1} 坂本 廉,^{b,†} 太田 俊明^{a,c,†}

^a (公財)科学技術交流財団 あいちシンクロトロン光センター (〒489-0965愛知県瀬戸市南山口町250番3)

^b プライムアースEVエナジー(株) (〒431-0422静岡県湖西市岡崎20番地)

^c 立命館大学SRセンター (〒525-8577滋賀県草津市野路東1-1-1)

Capacity Deterioration Analysis of Li-ion Battery Cathode Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ Material by Soft X-ray Absorption Spectroscopy

Tetsuo NAGAMI,^{a,*1} Toyokazu NOMOTO,^{a,†} Harue SUGIYAMA,^{a,†} Shoji TACHIKI,^{a,††} Ren SAKAMOTO,^{b,†} and Toshiaki OHTA^{a,c,†}

^a Aichi Synchrotron Radiation Center, Aichi Science & Technology Foundation, 250-3 Minamiy

^b Primearth EV Energy Co., Ltd., 20 Okasaki, Kosai, Shizuoka 431-0422, Japan

^c SR center, Ritsumeikan University, 1-1-1 Noji-Higashi, Kusatsu, Shiga 525-8577, Japan

* Corresponding author: tetsuo.nagami@aichisr.jp

ABSTRACT

We report detailed studies of capacity deterioration mechanism of Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ (N) with the voltage range of 3.0–4.1 V/cell at 85 °C and after storage at charged states (3.7, 4.0 V) by X-ray absorption spectroscopy (XAS) and X-ray powder diffraction (XRD). Morphological change was observed by scanning electron microscopy (SEM).

AichiSRと共著で
Electrochemistry誌に
論文を投稿

THIS CERTIFIES THAT
Capacity Deterioration Analysis of Li-ion Battery Cathode Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ Material by Soft X-ray Absorption Spectroscopy (リチウムイオン電池正極材料Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂の劣化解析)
Written by Tetsuo NAGAMI, Toyokazu NOMOTO, Harue SUGIYAMA, Shoji TACHIKI, Ren SAKAMOTO, and Toshiaki OHTA
(永見 哲夫, 野本 豊和, 杉山 陽栄, 立木 翔治, 坂本 廉, 太田 俊明)
Featured in the List of 2021 BIMONTHLY MOST DOWNLOADED PAPERS
Ranked 3rd For Electrochemistry FROM JULY TO AUGUST 2021
Kenji KANO
Editor in Chief of Electrochemistry THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY OF JAPAN
September 7, 2021

2021年7,8月の
ダウンロード数が第3位となり
電気化学会よりCertificateを頂く

背景

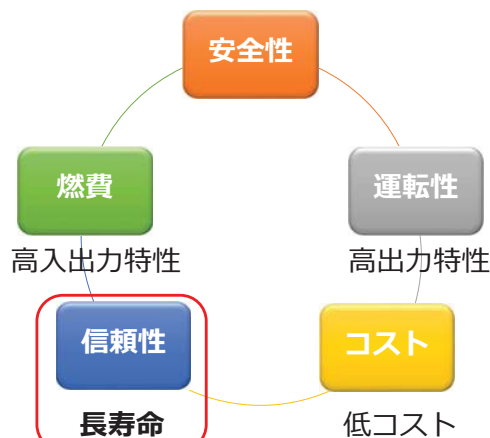
Confidential

4/12



◇求められる特性

●ハイブリッド車両からの要求

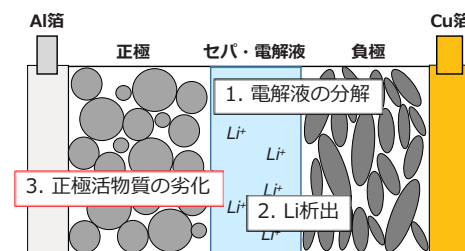


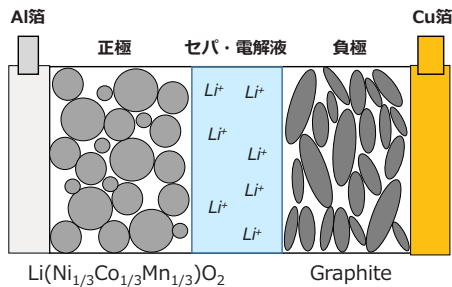
●求められる電池

長期間にわたって要求される性能を保証する必要あり

性能劣化要因

1. 活物質表面での電解液の分解
2. 負極表面でのLi析出
3. 正極活物質の劣化(粒子割れなど)

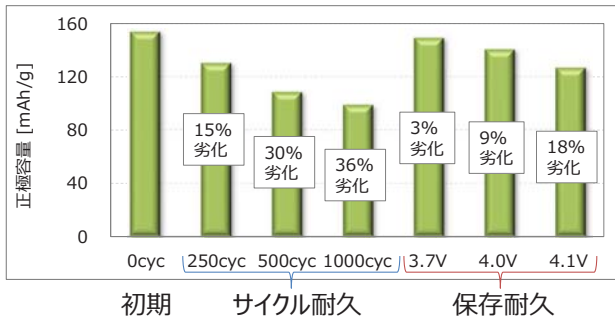
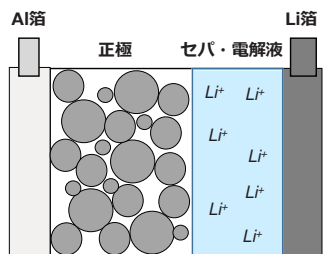




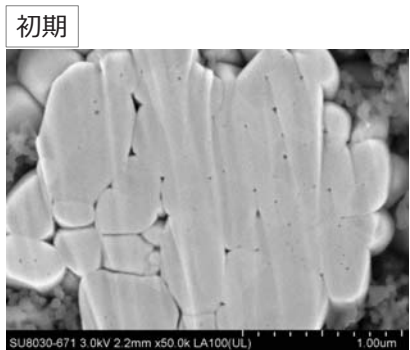
● **サイクル耐久**
 温度: 85°C
 充放電レート: 2C/2C
 電圧範囲: 3.0-4.1V
 サイクル数: 250, 500, 1000

● **保存耐久**
 温度: 70°C
 保存開始電圧(*) : 3.7, 4.0, 4.1V
 保存期間: 150日間
 ※ 3.7V⇒SOC60%, 4.0V⇒SOC90%, 4.1V⇒SOC100%

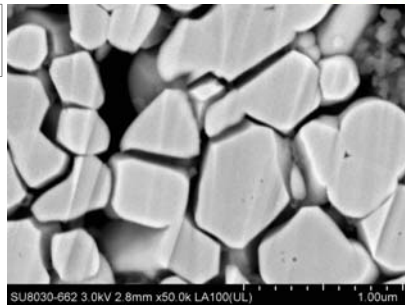
● 正極の容量測定 (ハーフセルを製作)



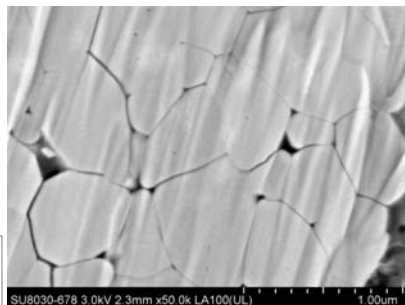
① 形態観察 ⇒ 断面SEM



サイクル耐久
1000cyc



保存耐久
4.1V



サイクル耐久(1000cyc)後では粒界にクラックが発生

① 形態観察
⇒ 断面SEM

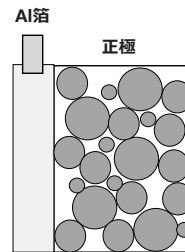


当社内で実施



※出典: 日立ハイテックHP

② 結晶構造
⇒ 放射光XRD



AichiSRで実施



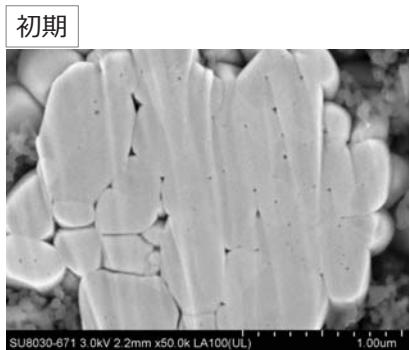
③ 化学状態
⇒ 軟X線XAFS



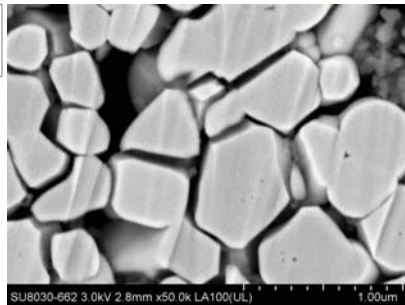
AichiSRで実施



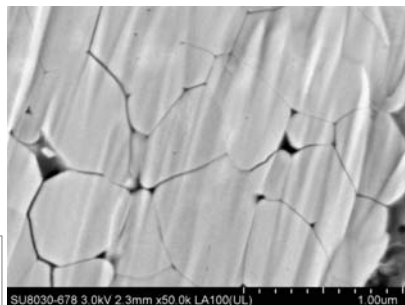
① 形態観察 ⇒ 断面SEM



サイクル耐久
1000cyc



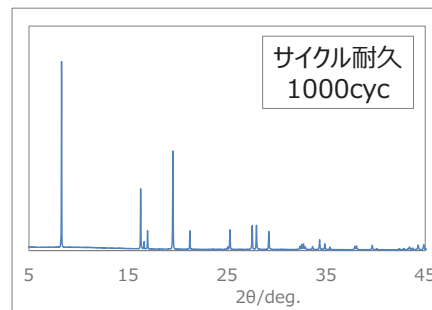
保存耐久
4.1V



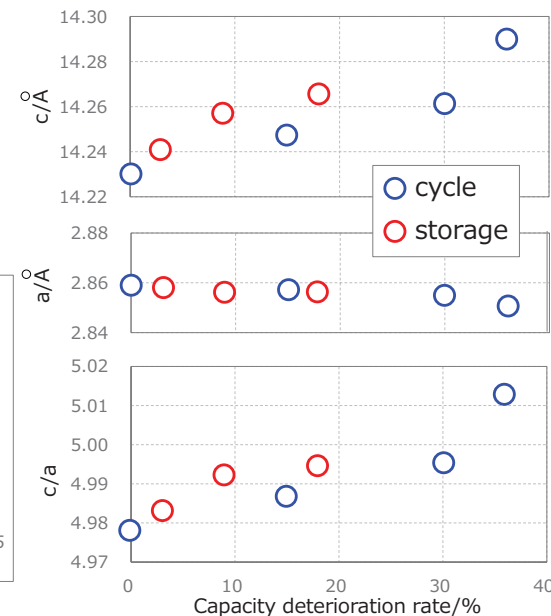
サイクル耐久(1000cyc)後では粒界にクラックが発生

② 結晶構造 ⇒ 放射光XRD

● 放射光XRD測定条件
 ・BL5S2
 ・入射エネルギー-18keV
 ・大気下
 ・内径0.2mmキャピラリー
 ・合材をかき取った粉末
 ・SOC0%



サイクル耐久
1000cyc



容量劣化するほど放電状態に戻りにくいことを示唆

③化学状態 ⇒ Ni L端 XAFS測定

Confidential

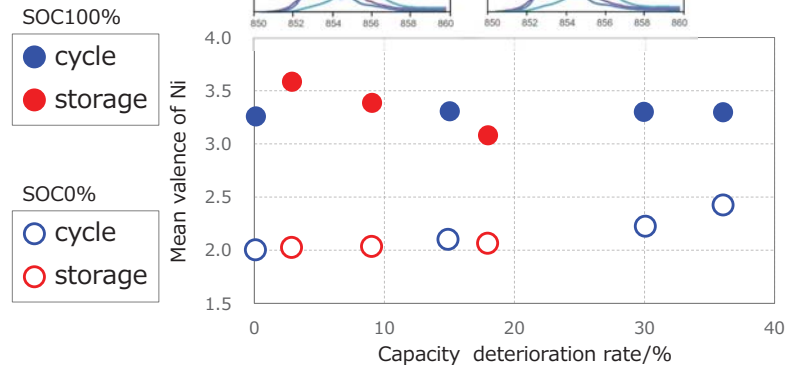


9/12

●Ni L端 XAFS測定条件

- ・BL1N2
- ・大気非暴露
- ・TEYとPFYを併用
- ・正極板表面
- ・SOC100%とSOC0%

*Y. Koyama, et al., *J. Phys. Chem. B*, **109**, (2005) 10749.



容量劣化するほど放電状態に戻りにくいことを示唆

③化学状態 ⇒ O K端 XAFS測定

Confidential

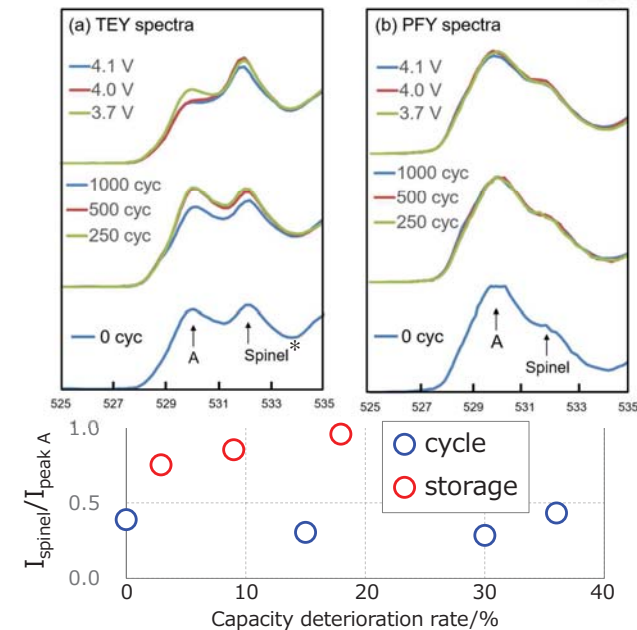


10/12

●O K端 XAFS測定条件

- ・BL1N2
- ・大気非暴露
- ・TEYとPFYを併用
- ・正極板表面
- ・SOC0%

*M. Shikano, et al., *J. Power Sources*, **196**, (2011) 6881.



保存劣化後では粒子表面がスピネル層に変化

③化学状態 ⇒ C K端 XAFS測定

Confidential

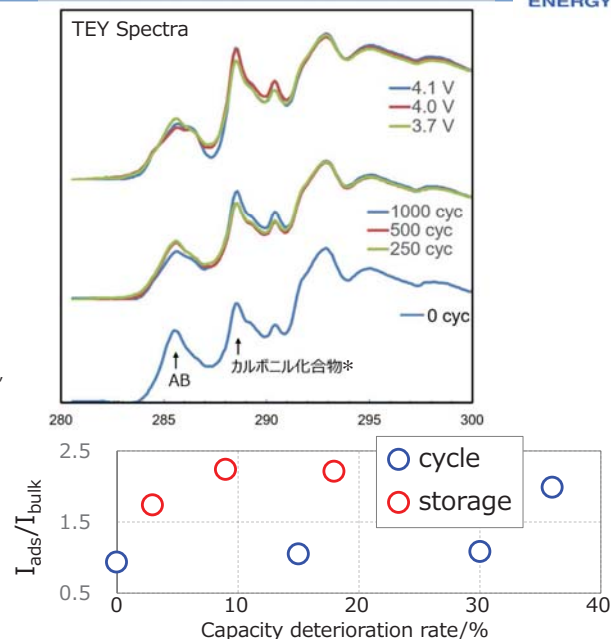


11/12

●C K端 XAFS測定条件

- ・BL1N2
- ・大気非暴露
- ・TEYとPFYを併用
- ・正極板表面
- ・SOC0%

*O. Dhez, et al. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **128**, (2003) 85.



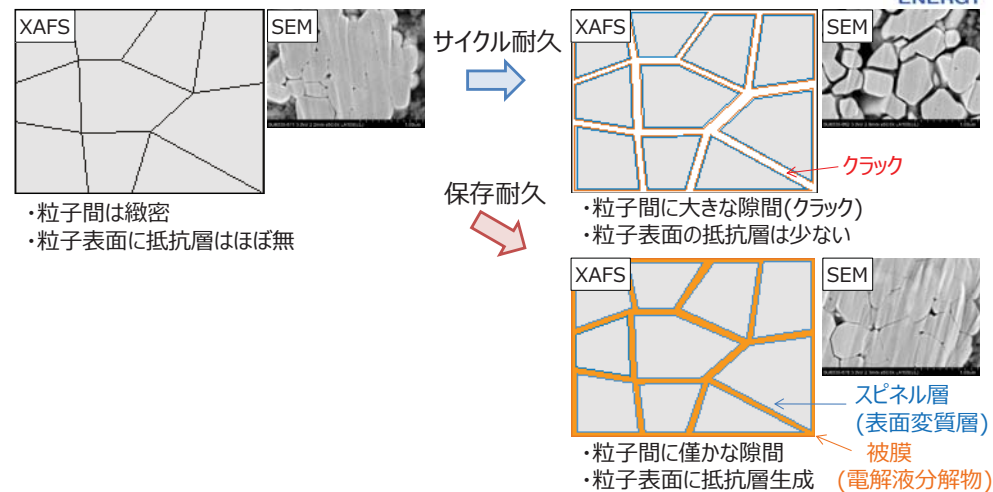
保存劣化後では粒子表面に電解液の分解物が堆積

まとめ

Confidential



12/12



謝辞

本発表内容にご協力頂きました皆様に、この場をお借りして御礼申し上げます。
 あいちシンクロトロン光センター太田先生、杉山様、野本様、立木様にはデータ収集からスペクトル解釈まで、多大なるご支援/ご指導を賜りました。
 永見様にはAichiSRを利用し始めてから今日に至るまで多大なるご支援/ご指導を賜りました。