

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	全固体三極式セルを用いたインピーダンス解析とサイクル劣化要因の推定
Title(English)	
著者(和文)	福西吾郎
Author(English)	Goro Fukunishi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12446号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:荒井 創,平山 雅章,稲木 信介,清水 亮太,鈴木 耕太
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12446号, Conferred date:2023/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

全固体三極式セルを用いたインピーダンス解析と

サイクル劣化要因の推定

2023 年 2 月

東京工業大学 物質理工学院

博士課程 3 年 福西 吾郎

第 1 章 研究背景と目的

リチウムイオン電池は、他の二次電池と比べて起電力の高さと充放電サイクル安定性に優れているため、現在最も普及している二次電池である。しかし、可燃性の有機電解液を使用することによる安全面の問題や、出力特性に課題があった。特に後者に関して、電池内部ではリチウムイオンと電子が移動するに様々なプロセスがあり、各々がリチウムイオンや電子が移動する上で障壁となる。具体的には電子輸送過程として (a) 活物質内部での移動(泳動、拡散) (b) 活物質|集電体界面、(c) 活物質|電解質界面での移動、が挙げられる。またリチウムイオン輸送過程として (d) 活物質内部での移動(泳動、拡散)、(e) 活物質|電解質界面での移動((c)と合わせて電荷移動過程と呼ばれる)、(f) 電解質内部での移動(泳動)、(g) 電極内電解質におけるイオン輸送、などが挙げられる。

電気化学インピーダンス測定はこれらの律速過程を抵抗値、または容量成分として定量的に評価できる手法であり、従来のリチウムイオン電池の充放電レート支配因子や劣化因子を調べる上で利用されてきた。インピーダンス測定には、充放電と同じ電気信号を用いているため、充放電特性に直接影響を及ぼすこれらの支配因子を定量的に評価できるという特徴を持つ。

しかし電池の正極－負極間で測定したインピーダンスには両極の成分が含まれるため、特定の電極の挙動を正しく評価することが困難である。これを回避する手法として、三極式セルを用いた電気化学インピーダンス測定が挙げられる。この手法では、参照極を基準として正極と負極のインピーダンスの各々を、非解体で測定することが可能である。これにより、従来のリチウムイオン電池の正極のレート支配因子として、活物質|電解質界面での電荷移動過程や活物質内部での拡散などが大きな障壁となることが示されてきた。また負極のレート支配因子としては、これらに加えて活物質|電解質界面に形成される表面層におけるイオン輸送がレート支配因子になることが報告されてきた。

近年では、可燃性の有機電解液の代わりに、イオン導電性を示す難燃性の無機化合物を電解質として使う全固体電池の研究が進められている。全固体リチウムイオン電池は、作動温度範囲拡大に加えて、固体電解質中のリチウムイオンの輸率が 1 に近いことから出力特性の向上が見込まれており、車載用バッテリーへの展開など、カーボンニュートラルに向けて注目されている次世代型の電池である。しかし、その実用化に際し、「電極作動機構が明らかになっていないこと」や「充放電サイクル劣化要因が明らかになっていない」といった問題がある。

前者に関して、従来の可燃性電解液を用いるリチウムイオン電池と全固体リチウムイオン電池の間で次のような電極作動機構の違いが予想される。具体的には(i)液系リチウムイオン電池において、電解液|活物質界面の電荷移動過程ではリチウムイオンの溶媒和/脱溶媒和過程が律速過程として知られているが、全固体系ではその過程が存在しない、(ii)一方で全固体リチウムイオン電池において、固体電解質|活物質界面に形成される空間電荷層が電荷移動の大きな障壁となるため、緩衝層として活物質表面に LiNbO_3 被覆が施されており、それによる充放電特性への影響が定量的に明らかになっていない、(iii)全固体系では電極に対して加圧するため、充放電に伴う活物質粒子の膨張収縮による粒子割れによる影響が液系と全固体系で異なると予想される、などである。こうした液系と全固体系の電極作動機構の違いを見定めた上で、全固体リチウムイオン電池における充放電サイクル劣化要因を解明する目的で、本研究では全固体三極式セルを構築し、インピーダンス測定を行った。

第 2 章 実験:原理および手法

第 2 章では、固体電解質と参照極活物質の合成および電極合剤の作製について述べたのち、参照極および全固体三極式セルの作製について述べた。その後、インピーダンス測定の原理について述べ、さらに参照極材料のキャラクタライズのために用いられた粉末 X 線回折、インピーダンス測定で得られた NCM523 と黒鉛の劣化要因を検証するために実施された電界放出型電子顕微鏡およびエネルギー分散型 X 線分光法、共焦点光学顕微鏡観察について述べた。

第 3 章 インピーダンス測定に有用な全固体三極式セルの構築

第 3 章では、チタン酸リチウムの部分還元体 (partially reduced $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, R-LTO) を活物質とするメッシュ型参照極を構築し、全固体リチウムイオン電池における作用極単極インピーダンス測定に有用な参照極であることを述べた。はじめに、3.2.1 節ではリチウムナフタレニド溶液を用いた参照極材料の合成について、続く 3.2.2 節では得られた材料のキャラクタライズについて述べた。3.2.3 節では上述の参照極の形状を決定するに至った方針と経緯を、実験事実を交えて述べた。そしてリチウムイオン電池において実用化されている電極材料である三元系正極および黒鉛のいずれにおいても、得られた R-LTO が $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12} / \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 酸化還元対として適切に機能しており、さらに EIS 測定にはメッシュ型参照極が適切であることが示された。また R-LTO とバインダーからなる参照極には固体電解質を含んでいないため、さまざまな硫化物固体電解質系に対して適用することが可能であることを述べた。

第 4 章 NCM523 単極インピーダンス解析と劣化要因の推定

第 4 章では、全固体リチウムイオン電池における NCM523 作用極のインピーダンス測定を通じて、レート特性支配因子および充放電サイクル劣化の原因について考察した。

4.2.1 節では、NCM523 作用極インピーダンスにおいて確認された 5 つの素過程成分について、成分の帰属と考察を行った。具体的には 5 つのインピーダンス成分として、参照極-作用極間固体

電解質層におけるイオン輸送抵抗、合剤電極と集電体界面の電子抵抗、電極|固体電解質界面における電荷移動に関連する抵抗、電極粒子内部の拡散現象と推定される成分、およびこれまで見出されていなかった電極一次粒子間の電荷移動に関する成分が帰属された。中でも活物質|電解質界面の電荷移動抵抗は、活物質二次粒子の粒径を変えた試料での比較実験において、活物質|固体電解質の接触面積への依存性を定量的に考察することで帰属した。また各過程の計測された抵抗値だけでなくアレニウスプロットより求まる活性化エネルギーを用いることにより、帰属の妥当性を示した。中でも活物質|電解質界面の電荷移動抵抗の活性化エネルギーは液系の報告値よりも小さく、さらに合剤電極と集電体界面の電子抵抗は液系の報告例よりも有意に大きいことが示された。これらの原因としては、液系における活物質|電解質界面の電荷移動過程の中でも律速段階である「リチウムイオンの溶媒和/脱溶媒和過程」が全固体系では起こらないこと、また液系とは異なり活物質二次粒子表面に LiNbO_3 が緩衝層として被覆されていることによる影響であると推察された。

4.2.2 節では、全固体系における NCM523 の劣化要因を調べる目的で、333 K において充放電サイクル耐久性試験が実施された。そして固体電解質の種類による劣化挙動の比較を行う目的で、酸化耐性および可塑性が異なる二種類の固体電解質(ガラスセラミックス $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$ (LPSI)、アルジロダイト型結晶質 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (LPSCI))を用いて、充放電特性およびナイキストプロットの比較を行った。耐久性試験の結果、LPSCI を用いた系では過電圧が増大することによる充放電曲線の曲率が増大し、LPSI を用いた系では加えて充放電容量の著しい低下が見られた。他方でナイキストプロットにおいては、LPSCI を用いた系では電解質|活物質界面および一次粒子間の電荷移動過程が増大し、LPSI を用いた系では特に後者の増大が顕著であった。このことから、電解質|活物質界面の電荷移動抵抗増大は過電圧増大に、一次粒子間の電荷移動抵抗は容量減少に寄与し、さらに可塑性の低い固体電解質を選定することにより後者の抵抗増大が抑制できることが示された。そして、これらの劣化モードの同定・比較を行うにあたり、R-LTO 参照極を含む全固体三極式セルが有用であることが示された。

第 5 章 黒鉛単極インピーダンス解析と劣化要因の推定

第 5 章では、全固体リチウムイオン電池における黒鉛作用極のインピーダンス測定およびその評価を行い、それらに基づく充放電サイクル劣化要因の推定を報告した。5.2.1 節および 5.2.2 節を通じて、黒鉛作用極インピーダンスに現れる 4 つの成分を、(i) 参照極-作用極間固体電解質層におけるイオン輸送抵抗 R_{SE} 、(ii) 黒鉛|固体電解質界面に形成される表面層 (Solid Electrolyte Interface, SEI) に関連する抵抗 R_x 、(iii) 黒鉛|固体電解質界面における電荷移動に関連した抵抗 R_{CT} 、および(iv) 黒鉛二次粒子内部で起こると推定される拡散に関連した抵抗 W_0 として帰属した。特に R_x については、初回のリチウム挿入過程でのみ顕著に変化したことや、還元分解が顕著に起こる固体電解質 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ で著しく増大したことから、表面層に関連する抵抗に帰属した。

これらインピーダンスの帰属に基づき、5.2.3 節では充放電サイクル特性とサイクル劣化要因の推定について言及した。室温環境下における充放電サイクル試験では充放電特性およびインピーダ

ンスの変化が殆ど観測されなかったことから、良好な充放電サイクル特性が示された。他方で、高温(333 K)においては速やかに劣化が進行し、その主な原因が R_x の抵抗値増大および活性化エネルギーの変化に因るものであることが示唆された。

第6章 全固体電池における黒鉛負極の operando 共焦点光学顕微鏡観察

全固体系における黒鉛が高温で急速に劣化することをリアルタイムで追跡するため、共焦点光学顕微鏡を用いた全固体黒鉛ハーフセルの operando 断面観察を実施した結果を、第6章において述べた。黒鉛二次粒子の色調が充電深度に依存して可逆的に変化し、厚みのある電極を用いたところ、電解質側では黒鉛二次粒子の色調が顕著に変化するに対して、集電体側ではこの色調変化が鈍かったことから、電極層におけるイオン輸送が大きな律速過程であり、さらにこの反応分布は低温で顕著になることが示された。しかし一定温度以上では、黒鉛の色調変化は逆に起こりにくくなり、また充放電における不可逆容量損失が顕著となった。また電極層近傍の固体電解質層に着目して顕微鏡観察を行ったところ、固体電解質の輝度が充放電に際し不可逆的に変化した。このことから、高温で固体電解質の分解反応が起こり、高抵抗層が黒鉛|固体電解質界面で形成されることで充放電に対して有効に作用する活物質の割合が減少し、これにより充放電容量が減少したと推定された。

第7章 結論

本研究では全固体電池における作用極インピーダンス解析において有用な全固体三極式セルを構築し、NCM523 作用極と黒鉛作用極のインピーダンス解析を実施した。参照極としては R-LTO を用いたメッシュ型参照極が、セルインピーダンスを作用極と対極のインピーダンスに分離するに有用であることが示された。NCM523 作用極と黒鉛作用極のいずれにおいても複数の電極層抵抗成分が帰属され、抵抗値だけでなくアレニウスプロットから得られる活性化エネルギーにも着目することで、帰属および劣化要因の定量的な推定が行われた。液系と全固体系の電極作動過程の違いとして、活物質|電解質界面の電荷移動抵抗の活性化エネルギーが小さいこと、また LiNbO_3 被覆を施している NCM523 では集電体|合剤電極界面の電子移動抵抗の活性化エネルギーが顕著に大きいことが見出された。

本研究による貢献として、全固体電池における作用極インピーダンス解析において有用な全固体三極式セルの構築、および液系との電極作動機構に着目しつつ、インピーダンス成分の帰属を定量的に行った点である。その上で、全固体電池の電極作動過程の中でも充放電レート特性および充放電サイクル耐久性試験における充放電特性の変化に直接影響を及ぼす支配因子を切り分け、抵抗値だけでなく活性化エネルギーにも着目することで定量的に明らかにした点が挙げられる。また、液系と全固体系における電極作動過程の違いに着目することで全固体系の特徴を明らかにし、充放電レート特性とサイクル特性の支配因子と改善に資する情報を提供することができた。