

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 エネルギー	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	福西 吾郎		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	荒井 創	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)		

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

リチウムイオン電池は現在最も普及している二次電池である。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」が次世代型のリチウムイオン電池として、実用化に向けた研究が進められている。しかしその特性改善に向けては、全固体リチウムイオン電池の電極作動機構や、充放電サイクル劣化要因を明らかにする必要がある。その何れも液系と全固体系の間では違いがあると考えられ、素過程を含めた充放電プロセス・劣化プロセスを明らかにすることが重要である。

電気化学インピーダンス (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 測定は、充放電と同じ電気信号を利用することから、充放電特性に直接影響を及ぼすリチウムイオンおよび電子の移動素過程を定量的に評価できる特徴を持つ。しかし、注目する電極 (作用極) についての詳細を調べるためには、対極成分の寄与を排除する必要があり、参照極を配置した三極式セルの構築が望ましい。そこで本研究では、全固体リチウムイオン電池の EIS 測定に有用な全固体三極式セルを構築し、EIS 測定によって全固体系における律速過程や劣化要因を明らかにし、液系と全固体系の電極作動機構の違いについて考察することを研究目的とした。

第 3 章では、EIS 測定に有用な参照極の構築について述べた。参照極材料には、電位平坦性や電子導電性に優れ、全固体系で安定に作動する、部分還元型チタン酸リチウムを選定した。また、EIS 測定を行う上で重要な参照極の形状を検討し、幾何面積が大きなメッシュ型参照極が、高周波数領域で外乱を含まず、さらにセルインピーダンスを単極成分に分離する上で有用であることを述べた。

第 4 章では、最適化された参照極および三極式セルを用いて、実用的な正極材料である  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  (NCM523) の単極インピーダンス解析を行った。NCM523 単極インピーダンスには 5 つの成分が認められ、種々の対照実験から次のように帰属された。具体的には、(i) 実軸切片  $R_1$ : 参照極-作用極間セパレーター層内イオン輸送抵抗、(ii) 1 MHz の円弧成分  $R_2$ : NCM523 合剤|集電体間電子輸送抵抗、(iii) 1 kHz の円弧成分  $R_3$ : NCM523|固体電解質界面での電荷移動抵抗、(iv) 1 Hz の円弧成分  $R_4$ : NCM523 二次粒子界面での電荷移動抵抗、(v)  $<1$  Hz 帯の直線領域  $W_0$ : NCM523 二次粒子内における拡散に関連した抵抗成分、である。さらに、抵抗値そのものだけでなく活性化エネルギーに着目することで、液系との違いとして (a)  $R_2$  の活性化エネルギーが液系よりも有意に大きい、また (b)  $R_3$  の活性化エネルギーが液系より小さい、ことが確認された。(a) については固体電解質との副反応を防ぐための NCM523 表面への  $\text{LiNbO}_3$  被覆の影響であり、(b) については液系における律速段階である溶媒和/脱溶媒和がないためと推定された。

さらにこれらの帰属に基づき、充放電サイクルによる耐久性試験による EIS の変化を観察したところ、固体電解質の種類に依らずに  $R_3$  の抵抗値および活性化エネルギーの増大が確認され、他方で  $R_4$  の抵抗値増大は使用する固体電解質の種類に依存すること、さらにこの二つが主要な劣化要因であることがわかった。これらの原因を調べる目的で電界放出型電子顕微鏡観察およびエネルギー分散型 X 線分光法による元素マッピングを調べたところ、固体電解質の種類によらず NCM523|固体電解質界面近傍で酸素原子の移動が確認された。このことから、界面における化学組成の変化に伴い  $R_3$  の抵抗値および活性化エネルギーが増大したことが示唆された。さらに、使用する固体電解質によって、サイクル試験後における NCM523 二次粒子内の空隙の様子が異なっていた。このことから、使用する固体電解質の選定によって  $R_4$  の増大を抑制しうることが示された。

第 5 章では、実用的な負極材料である黒鉛インピーダンスの解析を行った。黒鉛の単極インピーダンスには 4 つの成分が認められ、次のように帰属された。具体的には、(i) 実軸切片  $R_{SE}$ : 参照極-作用極間セパレーター層内イオン輸送抵抗、(ii)  $>1$  kHz の円弧成分  $R_X$ : 黒鉛|固体電解質間に形成される固体電解質の還元分解物に関連した抵抗 (iii) 1 Hz の円弧成分  $R_{CT}$ : 黒鉛|固体電解質界面での電荷移動抵抗、(iv)  $<1$  Hz 帯の直線領域  $W_0$ : 黒鉛二次粒子内における拡散に関連した抵抗成分、である。 $R_X$  については、黒鉛に対する初回のリチウム挿入過程で増大してその後安定することや、固体電解質の種類によって抵抗値が異なることにより帰属した。さらに、NCM523 同様に電荷移動抵抗の活性化エネルギーが液系よりも小さいことがわかった。充放電サイクル試験では、室温では充放電特性および

インピーダンスの変化が見られなかったのに対して、333 Kにおけるサイクル試験では急速に充放電特性が変化し、EIS測定においては $R_x$ の変化が顕著であった。このことから、高温においては固体電解質の還元分解物が成長することにより、特性が劣化することが示唆された。

第6章では、黒鉛電極の高温劣化を共焦点光学顕微鏡でリアルタイムに追跡し、電解質の変性を視覚的に捉えることができた。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 エネルギー	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	( 工学 )
学生氏名： Student's Name	福西 吾郎		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	荒井 創	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words )

All-solid-state lithium-ion batteries (ASS-LIBs) are promising candidates for next-generation lithium-ion batteries because of their high power characteristics and high safety standards. However, to improve their performances, the operation mechanisms and degradation factors of ASS-LIBs need to be clarified, which are considered to be different from the conventional liquid-based lithium-ion batteries (LIBs).

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is widely applied to understand the electron and lithium-ion transport processes, which are directly related to charge/discharge characteristics, and so it is useful to solve the issues of ASS-LIBs. To examine the behavior of the working electrode without the influence of the counter electrode, I fabricated all-solid-state three-electrode cells equipped with reference electrodes for EIS measurements, and evaluated  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  (NCM523) and graphite electrodes.

In Chapter 3, the design and fabrication of all-solid-state three-electrode cells were shown. I reported that mesh-type electrodes coated with partially reduced  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  are promising to obtain EIS spectra with little artifacts and the working electrode information can be well separated.

In Chapter 4, I reported the analysis of NCM523 electrodes. It was found that the activation energy of electric resistance between the NCM523 composite and current collectors is larger than that of the conventional liquid-type LIBs. In contrast, the activation energy of the charge transfer resistance at NCM523|solid electrolyte interphase is smaller than that of the conventional liquid-type LIBs. These differences reflect the difference in the operation mechanisms between the conventional LIBs and ASS-LIBs. In addition, I found significant increases in charge transfer resistance at the NCM523|solid electrolyte interphase and that between primary particles during charge/discharge durability cycle tests. Physical/chemical analysis of the electrodes was employed to prove these data.

In Chapter 5, I reported the analysis of graphite electrodes. The resistance related to the surface layer formed at the electrolyte|active material interface ( $R_x$ ) is important because the activation energy of  $R_x$  is higher than these of the other components. Moreover,  $R_x$  dramatically increased during cycling at high temperatures.

In Chapter 6, I performed operando confocal optical microscopy observations of the graphite electrodes to trace the degradation at high temperatures. The deterioration of the electrolyte was visually shown.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).