

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	その場中性子回折を用いたリチウムイオン電池の劣化要因解明
Title(English)	
著者(和文)	尾宮哲也
Author(English)	Tetsuya Omiya
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12763号, 授与年月日:2024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,和田 裕之,鈴木 耕太
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12763号, Conferred date:2024/3/26, 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

タイトル：その場中性子回折を用いたリチウムイオン電池の劣化要因解明

作成時期：2024年2月5日

氏名：尾宮哲也

本論文では、電子機器や商用電源用途、バックアップ電源用途を想定して、LIBで放電を含むフロート充電条件で使用した際の劣化要因の解明を目的とした。上記の劣化要因に関する知見や、劣化を抑制する指針を得るために、以下の3つの内容に取り組んだ。

1. 中性子回折を用いた解析における技術開発
2. 放電を含むフロート充電条件での劣化要因の解明
3. 充電電圧および放電深度を抑制したフロート充電条件での劣化要因の解明

第1章では、リチウムイオン電池（以下、LIBと記す）の使命と役割、特徴について記述した。LIBに使用される正極材料や負極材料の特徴、LIBの劣化モードや劣化要因、劣化解析手法、本研究の目的を示した。

第2章では、本研究で実施したLIBの耐久性試験や劣化解析手法について示した。耐久性試験は、満充電状態を維持するフロート充電に、満放電を含む全容量利用試験（試験結果は第4章に記述）、または部分放電を含む部分容量利用試験（試験結果は第5章に記述）を組み合わせて実施した。劣化解析手法についてはLIBの非解体解析及び解体解析について示した。

第3章では、市販18650セルに対しOperando中性子回折測定を実施することで得られた回折プロファイルの結晶構造解析について検討を行なった。結晶構造解析として解析プログラムZ-Rietveldを用いたRietveld解析を実施し、本研究の耐久性試験に用いたセルの電極材料を正極がNCA、負極が黒鉛であると同定した。また、Rietveld解析の際に、複数のステップに分けて精密化を行い、かつ各ステップの精密化を複数回繰り返す自動化プログラムを開発することで、手動で解析した場合と同程度の精度かつ1/5以下の短時間でRietveld解析を実施することが可能となった。さらに、Operando中性子回折測定時の全回折プロファイル、あるいは満充電状態と満放電状態を含む数点の回折プロファイルでRietveld解析を実施することで、セル放電時の正極の格子定数変化を得た。

第4章では、フロート充電を保持する条件（Floating）、充放電サイクルを繰り返す条件（Cycling）、定期的な放電を含むフロート充電条件（Floating-cycling）でLIBの耐久性試験と劣化解析を実施した。この結果、FloatingとCyclingの双方の主な劣化モードが充放電時に利用可能なリチウム量損失（Loss of Li inventory, LLI）であることを明らかにした。一方で、Floating-cyclingでは顕著な容量劣化が見られ、FloatingやCyclingの劣化現象の単純な総和では、劣化挙動について説明できないことを明らかにした。劣化前後のセルに対して、微分電圧解析および交流インピーダンス測定を用いた非解体解析を実施することで、

Floating-cycling では正極の内部抵抗増大が顕著であったことが分かった。正極の内部抵抗増大の影響を把握するため、Operando 中性子回折測定を行い、得られた回折プロファイルのうち満充電状態と満放電状態の正極 003 反射の d 値、負極 001 反射の劣化前後で比較した。この結果と交流インピーダンス測定の結果を合わせて考えると、Floating-cycling では正極の内部抵抗増大によりセルの充放電不良が進行したことが分かった。また、放電開始から放電終了までの Operando 中性子回折で、正極 003 反射のブロードニングが見られたことから、正極内で局所的に抵抗が増大し、充放電時の反応分布が増大したことが考えられた。第 3 章に前述した Rietveld 解析を Operando 回折プロファイルに適用して得られた劣化後の正極の格子定数変化を、劣化前の格子定数変化の近似曲線にフィッティングさせることで、正極の内部抵抗増大によって進行したセルの充電不良が原因となり、容量劣化が起こったことを明らかにした。

活物質の粒子割れや抵抗皮膜の増大のような、電極粒子の化学的・物理的变化については、非解体解析で調べることに限界があるため、Operando 中性子回折と同様の耐久性試験を行なった Floating-cycling セルを解体し、電子顕微鏡による電極の形態観察を実施した。この結果、正極粒子の粒子割れが生じた領域にマイクロメートルオーダーの電解液分解生成物の堆積が認められた。このため、Floating-cycling では、充放電時サイクル時の活物質の膨張・収縮を伴う構造変化による正極粒子の粒子割れと、フロート充電の長期間高電位保持による皮膜生成の相乗効果で、正極上で抵抗性の分解生成物が堆積したことが、正極の顕著な内部抵抗増大の要因であることが示された。この相乗効果により、一度生じた皮膜が充放電サイクルによる活物質の膨張収縮で剥がれ、再度分解生成物として堆積することが繰り返されていると推察した。よって、Floating-cycling では、LIB の主な劣化モードである LLI と活物質の損失とは異なる正極の抵抗増大が主な劣化モードであることを本研究で初めて明らかにした。さらに、TEM を用いた分析より、正極表面上での岩塩相への変質が軽微であるため、正極上の分解生成物堆積の原因には、正極上の酸化分解による正極皮膜の増大と、負極で生成する皮膜やその分解生成物を含む還元性の物質が正極側に移動して酸化分解される Crosstalk に由来するものの、2 つの可能性が考えられる。この原因を判別するためのモデル実験系に関する提案を行なった。

第 5 章では、Floating-cycling で見られた顕著な容量劣化に対し、フロート充電時の充電電圧の低減による皮膜形成の抑制や、放電深度の低減による粒子割れの抑制を見込み、Floating-cycling の充電電圧や放電深度を変更した条件で耐久性試験と劣化解析を実施した。耐久性試験の結果、放電深度の低減よりも充電電圧の低減が、容量劣化抑制効果が高いことが明らかとなった。さらに、充電電圧低減により、正極の粒子割れや抵抗性分解生成物の堆積が抑制されたことが推察された。

本研究では、劣化した LIB に対し、Operando 中性子回折測定を用いた自動での結晶構造解析を実施することが有用であることを示すことができた。LIB の他の作動条件においても本解析手法は有用であると考えられ、今後の利用が期待される。また、放電を含むフロート

充電に対し、従来の劣化モードとは異なる正極皮膜の増大や Crosstalk 反応による劣化モードを想定することで、劣化を抑制しうる材料開発やセルの設計指針の確立、より正確な寿命診断への応用が期待できる。また、フロート充電時の充電電圧の低減による劣化抑制効果は、電子機器や商用電源用途、バックアップ電源用途など多数の用途での適用が期待でき、セルをより長期間安定して使用する際の運用指針として有用である。