

学位論文の要旨

専攻名	材料科学 専攻	ふりがな 氏名	下西 裕太	㊦
学位論文題目 リチウムイオン二次電池の内部抵抗解析および劣化機構に関する研究 (Studies on internal resistance analysis and deterioration mechanism for lithium ion batteries)				
導入 近年、温暖化の原因となる CO ₂ 削減に向けた「カーボンニュートラル」という概念が注目され、各国で CO ₂ 削減の動きが活発化している。自動車業界においても、各国の燃費・排ガス規制強化に対応するため、EV シフトに向けた取組みが加速されている。EV 普及の問題点の多くは蓄電池に起因するため、蓄電池の技術革新が求められており、そのためには革新的な蓄電池開発に加えて、電池容量や内部抵抗の劣化機構解明といった基礎研究が不可欠である。				
背景 電池の内部抵抗解析には、交流インピーダンス法を用いた静的解析、直流抵抗による動的解析が用いられる。交流インピーダンス法は抵抗成分の分離解析が可能な手法であるが、各成分の数やパラメータの初期値を一義的に決定することが困難である。一方、直流抵抗は、車両の入出力性能に直接寄与する重要なパラメータであるが、放電側の抵抗のみがフォーカスされることが多い。実際の電池では充電抵抗と放電抵抗の大小関係は電池の状態で異なるが、そのメカニズムに関しては未解明である。上記のように抵抗解析に関する課題はまだまだ残されており、これらの課題解決に向けた研究が求められている。				
目的 本研究は、内部抵抗の劣化メカニズムを明らかにし革新的な蓄電池開発につながる基礎的な知見を得ることを目的としている。具体的な取り組みとして、劣化に伴う充電抵抗と放電抵抗の関係性変化に着目し、劣化による正極表面構造の変化が充電抵抗と放電抵抗の差に与える影響を議論し、メカニズム解明を目指した。また、メカニズム解明において不可欠な抵抗分離技術である緩和時間分布 (DRT) 解析に着目し、フルセル抵抗成分の分離と電気化学的な帰属について検討し、本解析の有用性について調査した。				
方法 劣化に伴う充放電抵抗差の発生メカニズム解明に向けて、サイクル試験により準備した種々の劣化状態の NCM 正極に対して電気化学特性および材料分析を実施し、正極の表面構造の変化が充電抵抗と放電抵抗の差に与える影響を考察した。また、DRT 解析の有用性を検討するため、NCM/黒鉛のフルセルに対して DRT 解析で抵抗分離を行い、分離した抵抗成分の電気化学的な有意性を				

ふりがな 氏名	下西 裕太	Ⓔ
------------	-------	---

評価するとともに、各成分の SOC 依存性、電極パラメータ依存性、耐久試験時の変動に基づき、電気化学的な帰属を実施した。

結果と考察

電気化学解析において、DC-R 測定により充放電抵抗差が劣化に伴い増大することを確認した。また、交流インピーダンス測定により、サイクルで顕著に増加する抵抗成分が結晶構造に由来する成分であることを特定した。これらの結果に基づき、充放電抵抗差が正極表面の結晶構造変化に起因することを見出した。一方、材料分析では、STEM-EELS 解析と XANES 分析により、サイクル劣化後に正極表面でカチオンミキシングが発生することを示した。サイクル劣化は、表面のカチオンミキシング領域が粒子内部に広がるのが要因ではなく、表面 10nm 領域におけるカチオンミキシング度合いの増加により生じることを見出した。以上の解析結果に基づき、カチオンミキシングした Li 層中の遷移金属が、Li⁺へのクーロン反発や酸素層間距離の低減を引き起こしたことが、充放電抵抗差の増大の要因であると明らかにした。

研究用として作製した NCM 正極と黒鉛負極を用いたフルセルに対して DRT 解析による抵抗分離を実施し、電気化学的に有意な 4 成分に分離することができた。各成分の電気化学的な帰属に向けて、各成分の SOC 依存性から電荷移動抵抗を判別し、電極密度依存性や保存試験時の抵抗変動に基づき、接触抵抗と被膜抵抗を切り分けた。その結果、分離した抵抗成分はそれぞれ高周波側から、正極の被膜抵抗+接触抵抗、負極の被膜抵抗、負極の電荷移動抵抗、正極の電荷移動抵抗、に帰属することを明らかにした。さらに、DRT 解析の実用的な運用に向けて、市場に流通している車載電池の電極を用いたフルセルに対しても同様に抵抗成分の分離・帰属を検討した。車載電池の電極では研究用の電極に比べて多くの抵抗成分が検出され、電気化学的に有意な 5 成分に分離することができた。

結論

サイクル劣化によって Li 層中に移動した遷移金属が、Li⁺へのクーロン反発や酸素層間距離の低減を引き起こしたことが、充放電抵抗差を増大させた要因であることを明らかにした。一方、NCM/黒鉛系のフルセルに対して DRT 解析技術を適用検討し、従来手法では困難であった抵抗分離および電気化学的帰属が可能であることを示し、DRT 解析の有用性を明らかにした。本研究で焦点をあてた劣化メカニズムや解析技術は、現行の液系 LIB に加えて、次世代の全固体 LIB 開発において必要不可欠な知見であるため、革新的な蓄電池開発につながる基礎研究を前進させることができたといえる。