

称号及び氏名 博士（工学） 渡邊 庄一郎

学位授与の日付 平成 26 年 3 月 31 日

論文名 「Deterioration Analysis of Layered Lithium Nickel Oxide Based Cathodes for High Energy Density Lithium-Ion Batteries
(高エネルギー密度リチウムイオン電池用層状リチウムニッケル酸化物系正極の劣化解析)」

論文審査委員 主査 井上 博史

副査 辰巳砂昌弘

副査 松岡 雅也

論文要旨

リチウムイオン電池は軽量で高いエネルギー密度を持つ二次電池である。1990年代から商品化され、小型で軽量、高い作動電圧を持つことからノート型パーソナルコンピューター、携帯電話用等ポータブル機器の電源として急速に普及した。また、車載用途や蓄電用途など長期の信頼性が求められる領域への活用が広がっており、更なる飛躍が期待されている。

リチウムイオン電池は、エネルギー密度の増加と長期信頼性の向上のために様々な改良が加えられてきた。Ni 材を主材料とする $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ (NCA) は、重量あたりの容量 (mAh g^{-1}) が大きく、また、蓄電池のコスト競争力を示す指標 ($\text{\$ Wh}^{-1}$) が最も小さな値を示すため、有望な正極活物質である。渡邊氏の所属する Panasonic (株) では、NCA を正極とするリチウムイオン電池を 2006 年に世界に先駆けて開発、量産化した。この電池は、現在、ノート型パーソナルコンピューター等の電子機器や電気自動車の電源として幅広く採用されているが、車載用や蓄電用への用途拡大に伴い、長期的な使用や特殊な充放電パターンによる使用においても放電容量の維持と内部抵抗上昇の低減が求められるようになった。電池性能の劣化を改善するためには、劣化の支配因子を特定し、劣化メカニズムを解明することが重要である。

リチウムイオン電池の劣化メカニズム解析については、これまで多くの研究が行われてきた。高温条件下での長期間保存や充放電サイクルを繰り返すなどの劣化加速試験を実施し、電気化学的手法や分光的手法により劣化の支配因子を特定する試みがなされている。

本論文の目的は、高エネルギー密度電池の最先端である NCA を正極に用いたリチウムイオン電池の劣化メカニズムを解明することである。そのために、まず、実際の市場において長期信頼性実績が大きく異なる LiCoO₂ (LCO) 正極を用いたリチウムイオン電池と NCA 正極を用いたリチウムイオン電池の劣化加速試験における劣化進行度を定量的に比較分析した。また、NCA 正極を用いたリチウムイオン電池の充放電サイクル特性が充放電範囲に依存する原因を、充放電範囲を細かく設定して比較分析することにより明らかにした。さらに、活物質の表面から数ナノメートルの電子状態変化を分析することができ、近年、正極活物質の劣化解析にも応用されている走査透過型電子顕微鏡－電子エネルギー損失分光法 (STEM-EELS) を活用して劣化メカニズムの解析を行った。

本論文は全 5 章から構成されており、各章の内容は以下の通りである。

第 1 章は、本論文の緒言であり、リチウムイオン電池の進化の過程を振り返りながら研究の背景と目的および本論文の概要について述べた。

第 2 章では、2 種類の Panasonic 製電池 (LCO 正極または NCA 正極を用いたリチウムイオン電池) を 2 年間高温、充電状態で保存する試験を行い、電気化学分析法と分光法を併用して劣化進行度を定量的に評価し、劣化速度の差を生じさせた要因について述べた。長期保存後の電池を分解し、正負極それぞれを金属リチウム対極と組み合わせて電池を再構成することにより電気化学特性を測定し、劣化の支配因子が正極であることを明らかにした。保存前後の X 線回折法による結晶構造解析と X 線光電子分光法 (XPS) による表面皮膜分析の結果から、正極活物質のマクロな結晶構造や正極上の表面皮膜は保存前後で劣化速度と関連した変化をしておらず、劣化の支配因子ではないことを明らかにした。高分解能走査型透過電子顕微鏡 (HR-STEM) 分析の結果、 α -NaFeO₂ 型 R3m 層状構造を持つ正極活物質の表面における結晶構造は、保存後にリチウムイオン伝導性の低い塩化ナトリウム型構造に変化していることを明らかにした。STEM-EELS 法により正極活物質表面に生成する微細結晶構造の深さ分析を行った結果、塩化ナトリウム型構造をもつ表面層の成長速度は、LCO 正極の方が NCA 正極に比べて著しく大きく、劣化速度の差を発生させる支配因子であることを明らかにした。

第 3 章では、NCA 正極を用いたリチウムイオン電池の充放電サイクル特性に及ぼす充放電範囲の影響とその原因について述べた。充放電範囲を車載用途におけるハイブリッド車想定 (放電深度が 10~70 % の範囲) と電気自動車想定 (放電深度が 0~100 % の範囲) に設定し、充放電サイクル試験を実施すると、放電深度が 0~100 % の範囲で行った場合の劣化速度が大きく、高温環境下において更に加速されることが分かった。第 2 章と同様の電気化学分析の結果、劣化の支配因子は正極にあり、劣化度合いの大きい正極活物質粒子内では、直径約 0.5~1.0 μm の一次粒子の粒界に著しいマイクロクラックの生成が認められた。

充放電範囲を更に分割して、充放電サイクル試験を行い、劣化は、特定の電位領域において進行するのではなく、充放電範囲を広く設定した場合に正極活物質の結晶構造が大きく膨張収縮を繰り返し、マイクロクラックの成長が促進されることによって進むことを明らかにした。特に、高温の環境下では、常温と同じ電位領域に充放電範囲を制御しても、電解液の粘度が半減することに基づくマイクロクラック内への浸透性の上昇と塩化ナトリウム型構造の成長速度の加速が、急激な劣化を引き起こすと考えた。

第4章では、XPSによる二次粒子表面皮膜分析の結果と、生成したマイクロクラックの粒界表面の結晶微細構造の高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡法（HAADF-STEM）とSTEM-EELSによる解析結果について述べた。XPSによる二次粒子表面分析の結果、電解液溶媒の分解生成物であるリチウムアルキルカーボネート（ ROCO_2Li ）皮膜は、高温環境下でサイクル試験を行うと、試験期間に相関して成長する傾向を示したが、最も劣化速度の大きかった放電深度が0~100%の範囲を350サイクルした後よりも、劣化速度の低かった放電深度が10~70%の範囲を2500サイクル後の方が皮膜の成長は大きかった。二次粒子表面での固体/電解質界面（SEI）皮膜の成長は、電池の劣化速度とは相関せず、SEI皮膜が劣化の支配因子ではないことが明らかになった。HAADF-STEM分析の結果、マイクロクラックの発生した正極活物質の一次粒子表面には電解液成分である炭素とフッ素が検出され、電解液がマイクロクラックの深部にまで浸透していることを明らかにした。また、マイクロクラックの有無による一次粒子表面の微細結晶構造の違いをSTEM-EELS法により分析した。一次粒子の粒界は、マイクロクラックが発生するまでは、最表面においても $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型 $\text{R}\bar{3}\text{m}$ 層構造を維持しているが、マイクロクラックが発生すると電解液が界面に進入し、即座に塩化ナトリウム型構造に変化することを明らかにした。さらに、高温で充放電サイクル試験を継続すると、塩化ナトリウム型構造の厚みが深さ方向に増大し、劣化が進行していることも明らかにした。

第5章では、本研究で得られた結果を総括した。

以上、本論文では、電気化学分析法と分光法を用いてNCA正極を用いたリチウムイオン電池の劣化メカニズムを解析し、リチウムイオン伝導性の低い塩化ナトリウム型構造への変化ならびに深さ方向への成長が電池の劣化を引き起こすことを明らかにした。また、長期の高温保存試験では二次粒子表面のみが変化し、充放電サイクル試験ではマイクロクラックの発生により二次粒子内部に電解液が浸透し、二次粒子を構成する一次粒子表面においても構造変化が進行することを明らかにした。電源システムの制御により充放電範囲を制限することによってマイクロクラックの発生を抑制することが可能であるため、サイクル特性に優れた高性能の電池を提供することが可能であることを明らかにした。

審査結果の要旨

本論文は、高エネルギー密度リチウムイオン電池用 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ (NCA) 正極の劣化解析に関する研究成果をまとめたものであり、以下の成果を得ている。

(1) 実際の市場において長期信頼性実績が大きく異なる 2 種類の正極 (LiCoO_2 (LCO) 正極と NCA 正極) を用いたリチウムイオン電池の劣化加速試験における劣化進行度を定量的に評価し、劣化の支配因子が正極であることを明らかにした。正極活物質のマクロな結晶構造や正極上の表面皮膜は、劣化速度に相関した変化をしなかったが、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型 $\bar{R}3m$ 層状構造をもつ正極活物質の表面結晶構造は、長期保存後にリチウムイオン伝導性の低い塩化ナトリウム型構造に変化することを見出した。この表面層の成長速度は、LCO 正極の方が NCA 正極に比べて著しく速かったことから、劣化速度の差を発生させる支配因子であることを明らかにした。

(2) NCA 正極を用いたリチウムイオン電池の充放電サイクル試験における劣化速度は、放電深度が 0~100 % の範囲で充放電した場合に速く、高温環境下において更に加速されることを見出した。また、劣化は、特定の電位領域において進行するのではなく、充放電範囲を広く設定した場合に正極活物質の結晶構造が大きく膨張収縮を繰り返し、一次粒子の粒界に生成したマイクロクラックの成長が促進されることによって進むことを明らかにした。

(3) NCA の二次粒子表面での固体/電解質界面皮膜の成長は、電池の劣化速度とは相関せず、劣化の支配因子ではないことを見出した。 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型 $\bar{R}3m$ 層状構造をもつ一次粒子の粒界は、マイクロクラックが発生すると、電解液が界面に進入して即座に塩化ナトリウム型構造に変化することを STEM-EELS 法により明らかにした。また、高温で充放電を繰り返すと、塩化ナトリウム型構造の厚みが深さ方向に増大し、劣化が進行していることを明らかにした。

以上の研究成果は、リチウムイオン電池の高性能化、特に長期信頼性の向上にきわめて有益な知見を与えるものであり、本分野の学術的・産業的な発展に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。

学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士 (工学) の学位を授与することを適当と認める。