

2021年3月31日

報告書

実施期間 2020年7月8日～2021年3月31日

容量低下バッテリーの再生技術に関する 共同研究

関西大学 化学生命工学部
教授 石川 正司
特命助教 副田 和位
修士2年生 別府 伸哉

概要

名称

容量低下バッテリーの再生技術に関する共同研究

実施期間

2020年7月8日～2021年3月31日

開発/調査 代表者

関西大学 化学生命工学部

教授 石川 正司

実施者

関西大学 化学生命工学部

教授 石川 正司

特命助教 副田 和位

修士2年生 別府 伸哉

目的

- ①正極分析による容量回復要因の解明
- ②負極劣化/再劣化要因の解明及び抑制候補技術提案

実施内容

- ①XRD, XAFS, TEM による正極構造解析
- ②XPS による再劣化要因の解析及び LiDFOB 添加による再劣化抑制

成果

- ①放電維持後の正極表面構造に変化が見られることが分かった
- ②負極表面の Mn 成分が放電維持後の充放電におけるクーロン効率低下を引き起こしている事が分かった。また、LiDFOB を標準電解液に添加することでクーロン効率低下を抑制することに成功した。

目次

第一章	序論	5
第一節	リチウムイオン電池の劣化メカニズム.....	5
第一項	劣化要因.....	5
第二項	温度と劣化の関係.....	6
第三項	NMC 正極内リチウムイオン量と遷移金属層間距離の関係.....	7
第二節	リチウムイオン電池のリサイクル.....	7
第三節	本研究の目的.....	8
第二章	放電状態維持による容量回復効果の確認	12
第一節	概要	12
第二節	実験	12
第一項	電極作製.....	12
第二項	セル構成.....	13
第三項	劣化試験.....	13
第四項	セルの性能確認試験.....	14
第五項	回復手法.....	14
第六項	X 線光電子分光 (XPS).....	15
第三節	結果と考察.....	15
第一項	定電流充放電試験.....	15
第二項	XPS による負極表面解析	16
第四節	まとめ	17
第三章	放電状態維持による容量回復要因の解析	28
第一節	概要	28
第二節	実験	28
第一項	X 線回折法 (XRD).....	28
第二項	X 線吸収微細構造 (XAFS).....	28
第三項	透過型電子顕微鏡 (TEM).....	29
第三節	結果と考察.....	29
第一項	XRD	29

第二項	XAFS	30
第三項	TEM	31
第四節	まとめ	32
第四章	<u>回復操作最適化の検討</u>	43
第一節	概要	43
第二節	実験	43
第三節	結果	44
第四節	まとめ	45
第五章	<u>今後の方針.....</u>	52
参考文献.....		53

第一章 序論

第一節 リチウムイオン電池の劣化メカニズム

第一項 劣化要因

リチウムイオン電池の劣化メカニズムを解析することは多くの製品に需要があり、長年の間研究されている。しかし、劣化を引き起こす副反応は非常に複雑であり、起こっている全ての反応を把握することはできていない。そのため、電池の劣化における主要因となっているメカニズムに焦点を当てて考察する。

電池の劣化は大きく分けて 2 つの要素により起こっていると考えられる。容量の低下と出力の低下である¹⁾。容量の損失の主な原因は充放電の際、キャリアとなる正極内のリチウムイオンが損失してしまうことにある²⁾。リチウムイオンが何らかの形で失われると、それに伴い、電極間を移動する電子の量も減少し、結果として電池から取り出せる容量も減少してしまう。出力低下は電池の内部抵抗増加の主な要因となっている。内部抵抗にはいくつかの種類が存在する。その例を示すと、電極と集電体間の電子移動抵抗、電極内の電子移動抵抗、電極内に存在するリチウムイオンとアニオンの移動抵抗、活物質と電解液間でのリチウムイオンの移動抵抗 (電荷移動抵抗)、活物質内のリチウムイオンの拡散抵抗、電解液中のリチウムイオンとアニオンの移動抵抗など多数存在する。

続いて、具体的に容量減少、出力低下の要因について考察する。Fig. 1 は正極に LiCoO_2 、負極に graphite を用いたパウチセルの充放電試験の結果である。このように、リチウム含有遷移金属酸化物を正極に、黒鉛を負極に使用した一般的なリチウムイオン電池の容量はある点までは線形になだらかに減少し、ある時点から急激に劣化することが知られている³⁾。これは電池の容量減少の要因がある点を境に変化することが原因とされている。まずは、容量保持率約 80% までのなだらかな容量減少の原因について説明する。その原因は主に二つ存在し、それらはどちらも負極 SEI 膜の成長に起因するものである。一つは、負極 SEI 膜の成長によるセル抵抗の増加である。SEI 膜が厚くなることにより、充放電時にリチウムイオンが SEI 膜を透過する際の抵抗の増大などが生じる。それにより、先ほど述べた電極内の電子移動抵抗、活物質と電解液間でのリチウムイオンの移動抵抗 (電荷移動抵抗) 等に影響を及ぼすことが考えられる。2 つ目は、負極 SEI 膜の成長によるキャリアの減少である。充放電の際、電荷移動のキャリアとなる正極内のリチウムイオンが電解液と共に負極 SEI 膜の生成に利用されることで容量が減少する。以上が容量保持率約 80% までのなだらかな容量減少の主な原因である。この負極 SEI 膜の成長のモデルが Peled や Ploehn らによ

って提唱された^{4,5)}。

$$(\text{SEI film growth rate}) = dx / dt = k / x$$

ここで、 x はSEI 被膜の厚さ、 t は試験時間、 k は反応速度定数である。この式の微分方程式を解くと SEI 膜の厚みと試験時間の 1/2 乗が比例関係にある事が示唆される。このモデルはリチウムイオン電池の寿命予測に広く用いられている⁶⁾。

続いて、容量保持率約 80% 以降におこる急激な容量減少の原因について説明する。先ほど述べた通り、負極 SEI 膜が成長することにより電極内へリチウムイオンの拡散が妨げられる。それにより、充電時に電子が電極に蓄積され、負極の電位が下がる。それにより、リチウムイオンと graphite 電極との反応電位は約 0.1 V (vs. Li/Li⁺) であるが、リチウムイオンの供給が遅くなることにより負極の電位が 0 V (vs. Li/Li⁺) にまで達する。それにより、負極表面にリチウムが析出し、急激に正極内のリチウムイオンが失われる。すでに述べたように、リチウムイオン電池に使用されているリチウム含有遷移金属酸化物 (NMC111, LCO) はリチウムイオンの脱離量が一定量を超えると相転移を起こすことが知られている⁷⁾。相転移が起こると不安定になり、それにより活物質の電子接点の消失が起こる。以上が容量保持率約 80% 以降におこる急激な容量減少の主な原因とされている。そのため、電気自動車などに利用されているリチウムイオン電池は定格容量の 80% に達した時点で寿命とされ、利用できなくなってしまう。

第二項 温度と劣化の関係

先程述べた通り、サイクル初期では SEI 膜の生成反応が主な原因となり、劣化が進行していく。そして、電池の寿命とされている容量保持率 80% 以降のある点を境に負極でのリチウム析出、正極活物質の相転移が支配する劣化モードに移り、急激な容量減少を引き起こす。現在、その劣化メカニズムについての研究が活発に行われているが、25°C 環境での測定では電池を劣化させるために多大な時間が掛かることが問題となっている。そこで解決策として、高温環境で試験を行う事でこの SEI 膜生成反応を促進し、電池の劣化を早める試みがなされている⁸⁾。この劣化の速さは電池の容量の減少速度で定義されている。この環境温度と劣化速度の関係は以下のアレニウスの式で表すことが出来ることが先行研究により明らかになっている⁹⁾。

$$r = A \exp (-Ea / RT)$$

r は劣化速度、 A は温度に無関係な定数 (頻度因子)、 E_a は 1 mol あたりの活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度を表す。このアレニウスの理論はリチウムイオン電池の分野で、劣化過程やその他のプロセスの活性化エネルギーを調査するために頻繁に利用されている^{9,10)}。しかし、 60°C 以上の温度になると電解液が安定に存在できず、SEI 膜生成とは別の反応を起こし、劣化メカニズムの変化が生じる可能性がある¹¹⁾。そのため、この理論が使える温度範囲は限られており、ほとんどの先行研究では劣化試験は 60°C 以下で行われている¹²⁾。

第三項 NMC 正極内リチウムイオン量と遷移金属層間距離の関係

第一項にてサイクルを重ねるにつれて、正極内のリチウムイオンが損失することを述べた。そこで、この項では NMC 正極のリチウムイオン含有量が結晶構造に与える影響について解説する。

まず初めに、NMC、LCO 等のリチウム含有遷移金属酸化物の結晶構造について説明する。Fig.2 は NMC、LCO と同様の結晶構造を持つ LiNiO_2 の単位格子を示した図である¹³⁾。 LiNiO_2 は空間群 $R\bar{3}m$ と呼ばれる層状岩塩型構造を有しており、この構造では酸化物イオンが面心立方格子構造をとり、立方最密充填となっている¹³⁾。酸化物イオンは層状の (111) 面を構成し、その層間にリチウムイオンとニッケルイオンが一層おきに存在する。NMC の場合は Fig. 2 におけるニッケルイオンの位置に Co, Mn 等の遷移金属が混在している。充放電の際、リチウムイオンは遷移金属、酸素からなる層間の二次元平面内を移動し、電極 / 電解質界面で脱離挿入が進行する。

ここで、単位格子内からのリチウムイオン脱離の様子を a 軸方向から観察した様子を Fig. 3 に示した¹⁴⁾。リチウムイオンが層間から脱離すると、遷移金属層の酸素原子同士が反発しあうことで c 軸方向に単位格子が膨張する¹⁵⁾。逆に、リチウムイオンが層間に再び挿入されるとリチウムイオンと遷移金属層の酸素原子同士が引き合うことで c 軸方向に単位格子が小さくなる。このことから、遷移金属層の層間距離を比較することにより、NMC 正極のリチウムイオン含有量を比較することが可能であることが分かる。

第二節 リチウムイオン電池のリサイクル

現在、リチウムイオン電池は電気自動車など、大型用途への利用が拡大しており、それに伴い、大型の電池の生産が増加している。しかし、電気自動車に利用されているリチウムイオン電池は定格容量の 80% (容量保持率 80%) に達した時点で寿命とされており、使用で

きなくなってしまう。しかし、リチウムイオン電池の正極には Co などのレアメタルが使用されており、非常に高価である¹⁶⁾。そのため、寿命に達した電池のリサイクルに関する研究が盛んに行われている¹⁷⁾。現在、リサイクルの方針として、電極の中からレアメタルを取り出す、つまり材料として再利用する方法の確立が進められている。具体的には取り出した電極を酸により溶かし、電解精錬することで成分ごとに金属を取り出す方法などが一般的に行われている。しかし、その過程で Cl₂ など、環境に悪影響を及ぼす副産物が生成されてしまう事、熱処理など多くのリサイクルするために多くの過程が必要となるため、コストがかかる事など多くの課題が存在する¹⁷⁾。

第三節 本研究の目的

前節までのリサイクル事情を鑑みて、それら課題の解消が期待できる新規な手法を提案する。すなわちセル内部の電極構造に手を加えず、非破壊にて容量を回復させ、再利用することを目的としている。従来の材料として電池内部のレアメタルを取り出すリサイクルとは異なり、セルそのものを再利用することが出来るため、リサイクルの際、余分なコスト、廃棄物の削減が期待できる。

本研究では、容量保持率 80% までの劣化の主な原因である負極 SEI 膜を適度に分解することでセルの内部抵抗を減少させ、容量を回復させる事が可能であると推測し、分解手法の有効性を検証した。セル内の溶液を入れ替えることによる負極 SEI 膜の状態とセルの抵抗値への影響を調査した。また電解液の入れ替えに加えて、放電状態を維持することで負極 SEI 膜を除去することが可能であると考え、これらの操作がセルの容量に与える影響を確認した。

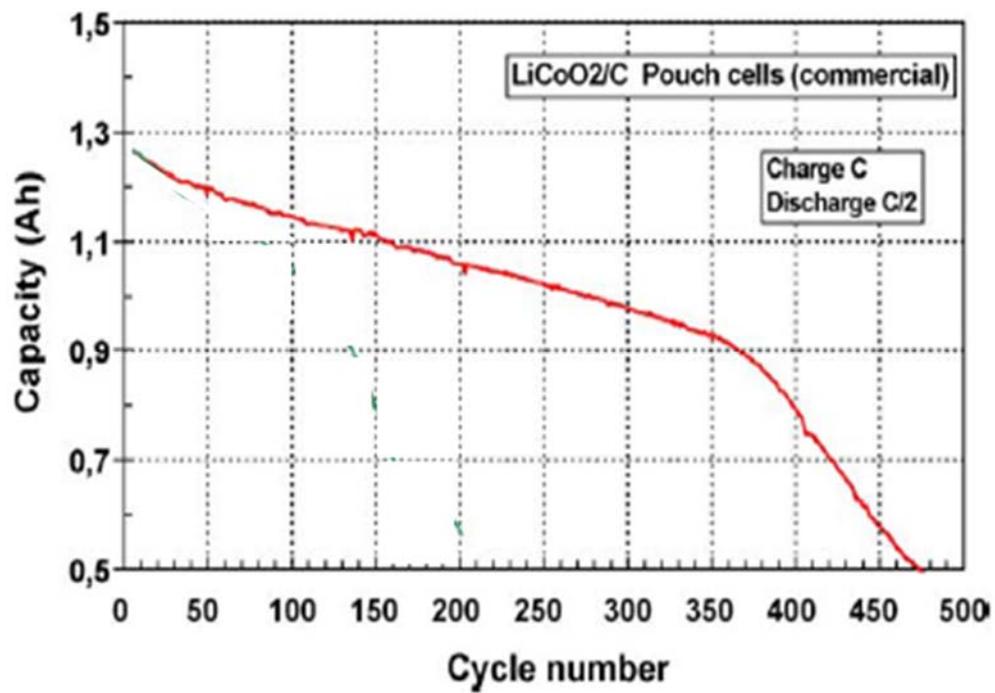


Fig. 1 Example of capacity fade during 100% DOD cycling.
LiCoO₂/graphite pouch cells, charge at 1C, discharge at C/2²⁾

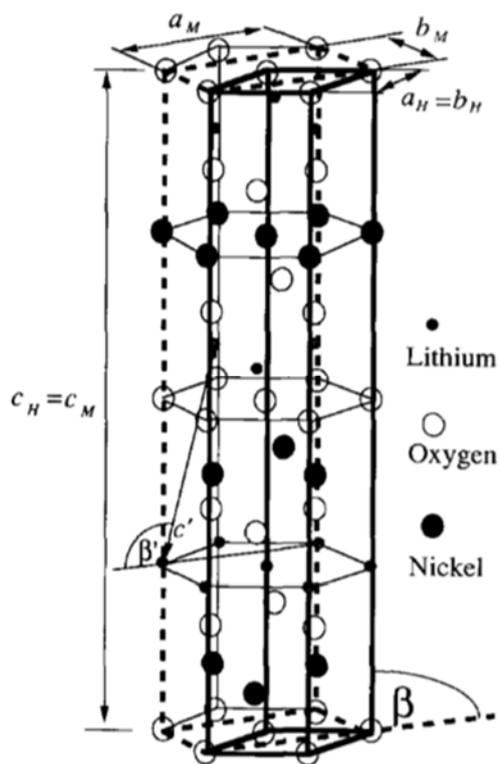


Fig. 2 Crystal structure of LiNiO_2 ¹³.

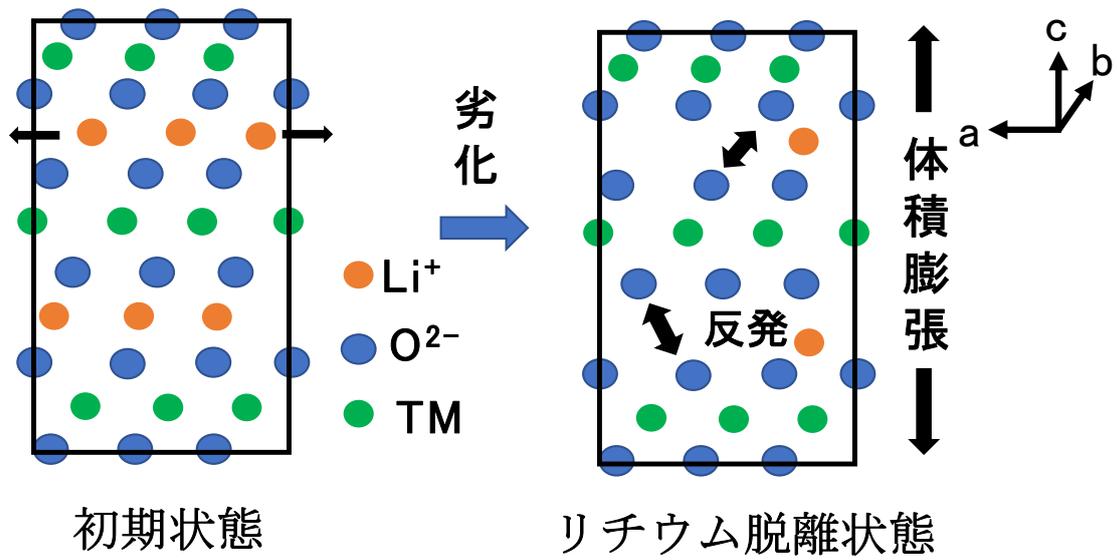


Fig. 3 Schematic of aging effect in the Li slab (a) fresh state (b) aged state.

第二章 放電状態維持による容量回復効果の確認

第一節 概要

本章では、容量保持率 80% まで劣化させたセル (以降、劣化セル表記) に対して以下の回復手法を行った。まず、電極表面の不純物を除去することを目的として、セル内部の電解液の入れ替えを行った。続いて、セル抵抗増加の原因となっている負極 SEI 膜の分解を目的として、60°C 環境でセル電圧を放電状態で維持するという回復手法を行った。セル電圧を放電状態に維持させることで、負極電位を酸化側に近づけ、負極 SEI 膜を分解することが出来ると考えた。また、XPS にて負極の SEI 膜に関して解析した結果も併せて報告する。

第二節 実験

第一項 電極作製

まず初めに、正極の作製方法について説明する。活物質に NMC111 (MX6, UMICORE Japan Corp.)、導電助剤に acetylene black (AB, Li400, Denka Co., Ltd.)、バインダー溶液に PVdF (#1100, Kureha Corp.) を 7 wt.% になるように、NMP (LBG, Kishida Chemical Co., Ltd.) に溶解させたものを用い、NMC111 : AB : PVdF = 93 : 3 : 4 (by weight) になるように調製した。この溶液を自動公転ミキサー (あわとり練太郎, ARE-310, THINKY Corp.) を用い、公転速度 2000 rpm で攪拌して電極スラリーを得た。コーターを用いて、エッチング処理を施した Al 集電箔 (15 μm , Hohsen Corp.) 上にスラリーをキャストして両面に塗工し、スクレーパーにてその塗工量を調節した。100°C に加熱したホットプレートで仮乾燥させ、NMP を除去した後、真空オーブンをを用いて 100°C、12 時間減圧乾燥した。乾燥後、ロールプレス機 (HSTK-2022, Hohsen Corp.) で圧力をかけることで電極密度を上げ、その後、60 × 30 mm の長方形に切り抜いたものを正極とした。

次に負極の作製方法について説明する。活物質に graphite、導電助剤に acetylene black (AB, Li400, Denka Co., Ltd.)、バインダー溶液に styrene-butadiene rubber (SBR, JSR Corp., TRD2001) の固形分 48.5 wt.% エマルジョンを使用した。先ほどの正極で使用した有機溶媒を用いたバインダーと異なり、分散媒に水を用いているため、後の攪拌の過程で graphite , AB が均一に分散しないという問題が起こる。それを防ぐため、sodium

carboxymethylcellulose (CMC, DKS corp., WSC) を 1 wt.% になるように水に溶解させたものを分散剤として使用し、graphite : AB : CMC : SBR = 95.7 : 0.5 : 1.8 : 2 (by weight) となるように調製した。この溶液を自動公転ミキサー (あわとり練太郎, ARE-310, THINKY Corp.) を用い、公転速度 1000 rpm で攪拌して電極スラリーを得た。コーターを用いて、Cu 集電箔 (10 μ m, Hohsen Corp.) 上にスラリーをキャストして両面に塗工し、スクレーパーにてその塗工量を調節した。40°C に加熱したホットプレートで仮乾燥させ、水を除去した後、真空オーブンを用いて 80°C、12 時間減圧乾燥した。乾燥後、ロールプレス機 (HSTK-2022, Hohsen Corp.) で圧力をかけることで電極密度を上げ、その後、60 × 32 mm の長方形に切り抜いたものを負極とした。

第二項 セル構成

本研究では NMC 111 正極、graphite 負極、ポリプロピレンセパレータ (セルガード 2500, Ube Industries, Ltd.) から構築される二極式アルミラミネートセルを用いた。電解液には 1 M LiPF₆ / EC : DEC = 3 : 7 (LBG, Kishida Chemical Co., Ltd.) を使用した。積層電極は負極、セパレータ、正極、セパレータ、負極、セパレータ、正極、セパレータ、負極の順に重ね、折り畳み、ポリイミドテープで留め、積層させた電極をポリエチレン板ではさみ、その上からさらにポリイミドテープで留め、電極がずれないように固定することで構築した。その積層電極にタブリードを設け、95 × 155 mm アルミラミネートを用い、下記 Fig. 4 のように封止した。内部の溶液を入れ替える際は、このアルミラミネートの短辺を切り取って行った。溶液の入れ替えを行った後は、真空ヒートシーラーで -80 kPa の減圧下で真空融着した。また、電解液をラミネートセル内に注液後、-80 kPa の減圧下に 30 分間静置し、電解液を合材電極内の空隙まで十分に浸透させた。

第三項 劣化試験

劣化した電池を得るため、第二節にて説明したラミネートセルを用いて定電流充放電を行った。初回サイクルは 60°C 環境、電圧範囲 3.0 V–4.3 V にて行った。定電流条件 (C.C. mode) 10 mA にて充電を行い、セル電圧が上限カットオフ電圧に到達した後、定電圧条件 (C.V. mode) で充電を 24 時間行い、その後 C.C. mode 10 mA にてセル電圧が下限カットオフ電圧に到達するまで放電を行った。この時の放電容量 (mAh) を 1 h で割った値を 1 C とした。つまり、1 C はその値で定電流をセルに流し続けると 1 時間でおおよそ満充電に達すると予想される電流値である。以降の電流値は C という単位を用いて記載する。続いて、

2 サイクル目は 25°C 環境、電圧範囲 2.5 V–4.2 V にて行った。C.C. mode 0.1 C にて充電を行い、セル電圧が上限カットオフ電圧に到達した後、C.V. mode で充電を 30 分間行い、その後 C.C. mode 0.1 C にてセル電圧が下限カットオフ電圧に到達するまで放電を行った。その後、セルの初期性能を確認するために 25°C 環境、電圧範囲 2.5 V–4.2 V、電流密度 1 C にて充放電を行った。4 サイクル目以降の劣化試験の条件は 3 サイクル目と同様であり、環境温度のみ 60°C に変更して行った。この条件で充放電を繰り返し、放電容量が初回サイクルと比較して容量保持率 80% に達した時点で測定を終了した。

第四項 セルの性能確認試験

実際にセルの容量が回復したかを確認するため、劣化試験後、また回復手法を行った後に定電流充放電試験を行った。25°C 環境、電圧範囲 2.5 V–4.2 V にて C.C. mode 1 C にて充電を行い、セル電圧が上限カットオフ電圧に到達した後、C.V. mode で充電を 30 分間行い、その後 C.C. mode 1 C にてセル電圧が下限カットオフ電圧に到達するまで放電を行った。回復手法前後でのセルの性能を確認する際は、この条件での充放電を 3 サイクル行った。

第五項 回復手法

容量保持率 80% まで劣化させたセル (以降、劣化セルと表記) に対して以下の二つの回復手法を行った。以下記載の操作は全て露点 -45°C 以下のドライルーム内で行った。

1 つ目の手法として、電極表面の不純物を除去することを目的として、セル内部の電解液の入れ替えを行った。また電解液入れ替えに加え、セル電圧を放電状態で維持するという回復手法を行った。セル電圧に注目し、負極電位を酸化側に近づけることで、リチウムイオン損失の原因となっている負極 SEI 膜を酸化分解することが目的である。まず、劣化セルの封をハサミで切り、内部の電解液を取り出した(操作 1)。その後、フレッシュな電解液を 1.5 mL 加えた (操作 2)。操作 1,2 の一連の操作を以後電解液入れ替え 1 回として表記する。この電解入れ替えを 5 回繰り返した後、セルの端を真空ヒートシーラーで -80 kPa の減圧下で真空融着した。ここで、電解液の入れ替えによる容量の変化を調査するため、25°C 環境にて定電流充放電を 3 サイクル行った。その後、Potentio-Galvanostat (1480A, Solartron analytical Inc.) を用いてセルの電圧を 2.5 V に保ったまま、60°C 環境にて 48 時間静置した。そして、セル内の電解液の入れ替えを 5 回行い、セルの端を真空ヒートシーラーで -80 kPa の減圧下で真空融着した。その後、放電状態維持による容量の変化を調査するため、25°C 環境にて定電流充放電を 3 サイクル行った。その後、60°C 環境にて劣化試験を行い、

放電維持後のサイクル特性を確認した。

第六項 X 線光電子分光 (XPS)

回復手法後の電極表面の分析を行うために、X 線光電子分光装置 (XPS, JPS-9010MC, JEOL Ltd.) を用いて測定を行った。前述した回復手法を行った後に、露点 -45°C のドライルーム内で電極を解体し、電極表面に付着した電解液を洗い流すために、電極を DEC にて 2 回洗浄した後、 -100 kPa の減圧下に 12 時間静置し、乾燥させた。トランスファーベッセルを用いて乾燥した電極を非曝露状態で試料室に移し、測定を行った。使用した X 線源は $\text{Mg K}\alpha$ 線 (1252.6 eV) であり、 Li 1s , C 1s , F 1s , Mn 2p 3/2 の 4 つの元素に対して測定を行った。 Ar イオン銃 (加速電圧 400 V) を用いて 10 秒間のエッチング処理を 30 回行い、エッチングごとに測定を行う事で、電極の表面だけでなく、深さ方向に対しても成分情報を得た。

第三節 結果と考察

第一項 定電流充放電試験

劣化後、電解液入れ替え後、放電維持を行った後、 25°C 環境でそれぞれ 3 サイクルずつ充放電を行った。Fig. 5 は横軸に容量、縦軸にセル電圧を示しており、劣化後、電解液入れ替え後、セル電圧を放電電圧である 2.5 V に保った後の、それぞれ 3 サイクル目のみを表示している。このグラフより劣化後から電解液入れ替え後にかけて容量が 84.52 mAh から 84.81 mAh に増加したことが分かった。これは、電解液の入れ替えにより、抵抗値が減少したことが要因と考えられる。一方、電解液入れ替え後と放電維持を行った後の容量を比較すると、 84.81 mAh から 88.6 mAh まで増加しており、放電維持による大幅な容量回復が確認できた。容量回復の要因を推測したように負極 SEI 膜の分解が起こり、セル抵抗が低下したためであると考えた。

続いて、容量回復後のセルのサイクル特性について報告する。Fig. 6 では、横軸にサイクル数、縦軸に放電容量、クーロン効率を示している。図中、赤色のプロットが放電維持を行う前に 60°C 環境で行った劣化試験、緑色のプロットが放電維持を行った後に 60°C 環境で行った劣化試験の結果を示している。放電維持前後でのサイクル特性を比較すると、放電維持後の劣化試験では劣化速度が上昇していることが確認できた。また、放電維持前の劣化試験での平均クーロン効率は 99.55% (5 サイクル目以降) である一方で、放電維持後の劣

化試験での平均クーロン効率は 98.71% (5 サイクル目以降) であった。このクーロン効率の低下が、放電維持後の劣化速度上昇の要因であると考えた。以降、第四項にてクーロン効率低下の原因について言及する。

第二項 XPS による負極表面解析

負極表面の SEI 膜を調査するため、各回復操作後の充放電試験後の graphite 負極に対して XPS 測定を行った。Fig. 7、8、9 に graphite 負極の Li 1s, C 1s, F 1s に関する深さ方向の XPS スペクトルをそれぞれ示す。それぞれの図の赤色で示すスペクトルが劣化試験を行った後の負極、緑色で示すスペクトルが放電維持後の負極のデータを示している。右側に記載した数字はエッチング処理時間を示しており、一番下のスペクトルが電極表面、そこから上のスペクトルに向かうにつれて電極バルクに関する情報を示している。まず、Fig. 7, 9 に注目すると、それぞれ 57 eV、687 eV 付近に負極 SEI 膜の成分とされている LiF が確認できた¹⁸⁾。よって、放電維持前後どちらの負極表面にも SEI 膜は存在しているという事が示唆される。放電維持後の負極表面にてフッ素成分が大きく出ているのは、正極側から溶出した Mn が MnF₂ の形で堆積しているためと考えられる。また、Fig. 8 ではエッチングを行うにつれて電極の主成分である C - C 結合ピークの強度が増加していることが分かる。そこで、graphite 負極の主成分である C 1s、SEI 膜の主成分と考えられている F 1s のピークに注目し、以下の分析を行った。

負極表面の SEI 膜の厚さについての情報を得るために XPS データを以下のようにプロットした。Fig. 10, 11 にエッチング処理時間と graphite 負極の C 1s、F 1s のピーク強度の関係を示した。Fig. 10, 11 はそれぞれ劣化試験後の負極、放電維持を行った後の負極の XPS 測定結果を示している。電極を掘り進めていくと、電極の主成分である炭素のピークが増加している一方で、SEI 膜の成分を示すフッ素のピークが減少していくことが確認できる。この炭素のピークが平坦になる地点のピーク強度と比較し、強度が半分の値となる部分を負極 SEI 膜の付着量と定義した。図中には、ピークが平坦になったピーク強度を示す直線と、その半分のピーク強度を示す点線を示した。この点線の値に、C 1s のピーク強度が達した地点のエッチング処理時間を負極 SEI 膜の付着量の指標とした。Fig. 10 を見ると、点線と C 1s のピーク強度の交点のエッチング処理時間は約 78 秒である。一方、Fig. 11 を見ると、点線と C 1s のピーク強度の交点のエッチング処理時間は約 70 秒である。この結果より、放電維持後の負極、電解液を入れ替えた後の負極の負極 SEI 膜付着量にほとんど変化がなかったことが示唆される。よって、負極 SEI 膜以外の観点からも解析を行う必要があると

考える。

次に、Fig. 12 に注目すると、放電維持後のセルから取り出した負極表面上では劣化後のセルから取り出した負極と比較して Mn の付着量が増加していることが確認できる。強度差を詳しく観察するため、Fig.13 にエッチング処理時間と graphite 負極の Mn 2p 3/2 のピーク強度の関係を示した。それぞれ、赤色で示しているプロットが劣化後のセルから取り出した負極、緑色で示しているプロットが放電維持後のセルから取り出した負極の結果を表している。劣化後と放電維持後の結果を比較すると、表面付近で Mn の強度差が顕著になっていることが分かる。これは放電維持によって、Mn の一部が可溶性の 2 価に変化したためであると考えられる。このように負極上に遷移金属が付着すると、電解液の分解反応を促進することがこれまでに報告されている。これらの結果から、放電維持後のクーロン効率の低下、劣化速度の上昇の原因は負極表面上に付着した Mn によって充電時の電解液分解が促進されたことにあると考えられる。

第四節 まとめ

容量保持率 80% の状態のセルに対し、電解液の入れ替え、放電状態の維持を行った。その結果、電解液の入れ替えにより、出力特性の回復が確認できた。さらに、放電状態の維持を行う事で容量の増加が認められた。その要因として、SEI 膜に何らかの変化が生じたと考え、IV 特性での出力特性評価、XPS での負極表面解析をおこなった。その結果から負極の SEI 膜にほとんど変化がなかったことが示唆された。以上の結果から、負極 SEI 膜以外にも容量回復の原因があると考えた。

また、放電維持を行うことにより容量が回復することを発見した一方で、放電維持後の劣化速度が上昇してしまうという問題が確認された。この劣化速度上昇の要因を調査するために、負極表面の XPS 分析を行った。その結果、放電維持後の負極表面上に Mn がわずかに付着していることを確認した。Mn は負極上に堆積することで、負極表面上での電解液分解を促進する触媒作用があることが知られている。以上の結果から、放電維持後の劣化速度上昇の原因は放電維持中、負極表面上に Mn 成分が堆積することによる電解液分解促進にあると考えた。

以降、第三章にて放電維持操作による容量回復原因の解析、第四章にて放電維持操作の問題点であるサイクル特性に対するアプローチを行った。

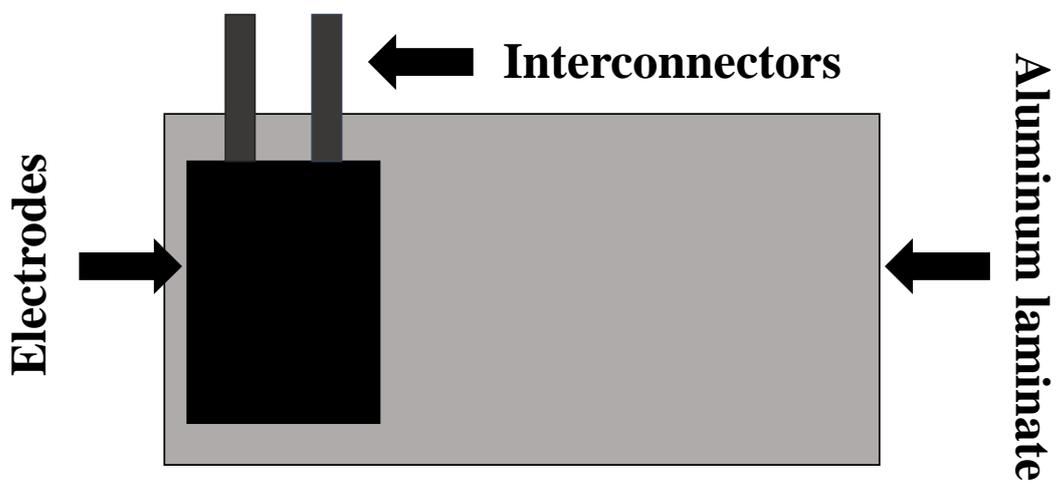


Fig. 4 Illustration indicating design of laminate cell.

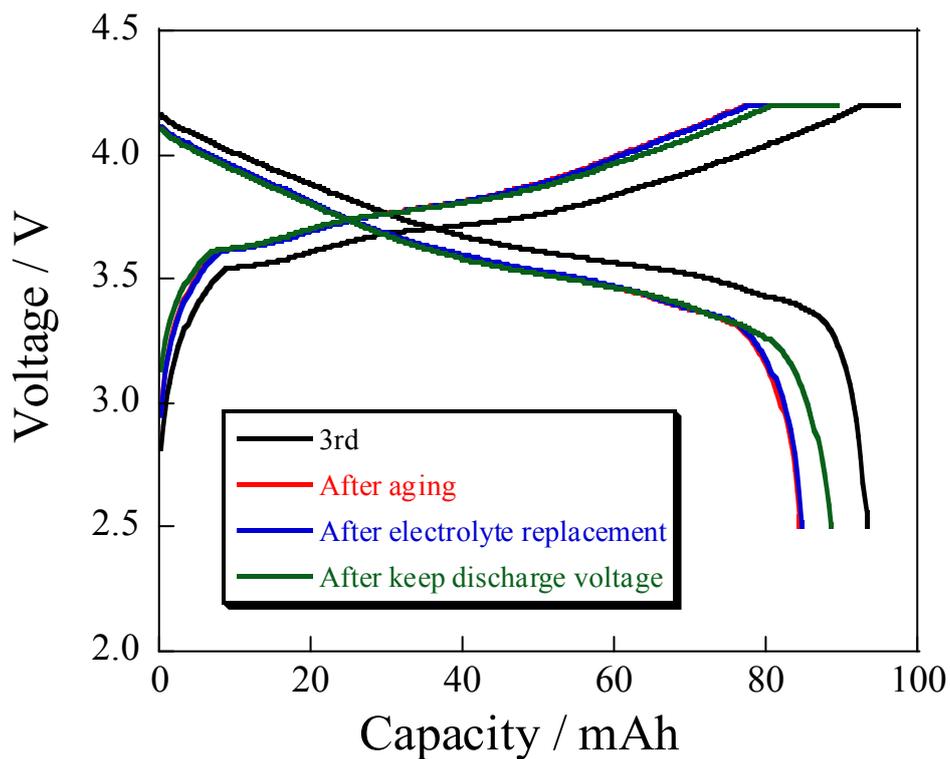


Fig. 5 Charge-discharge curves of NMC111 / graphite laminate cell after (a) pre-cycles, (b) aging cycles followed by (c) five times of electrolyte replacement and then (d) keeping at 2.5V for 48 h in the 60°C constant temperature bath. Indicated is each third cycle of three cycles performed with charge / discharge 1C, and voltage range 2.5 – 4.2 V.

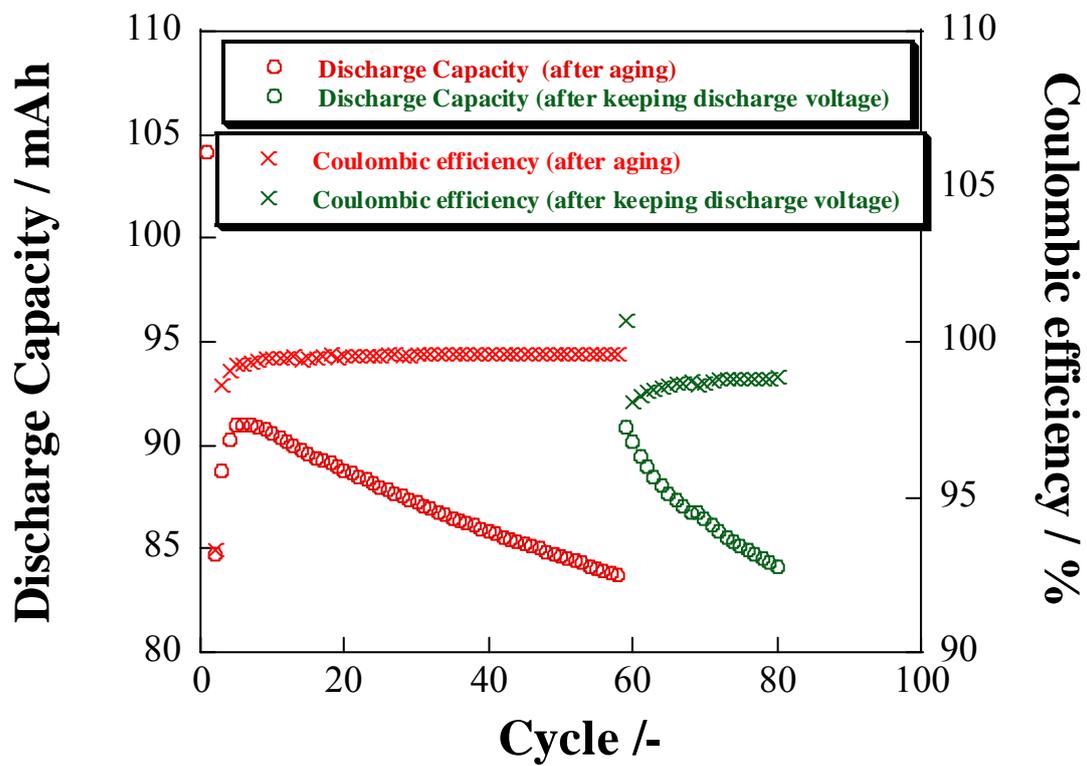


Fig. 6 Coulombic efficiency and discharge capacity of NMC111 / graphite laminate cell after pre-cycles and after keeping discharge voltage.

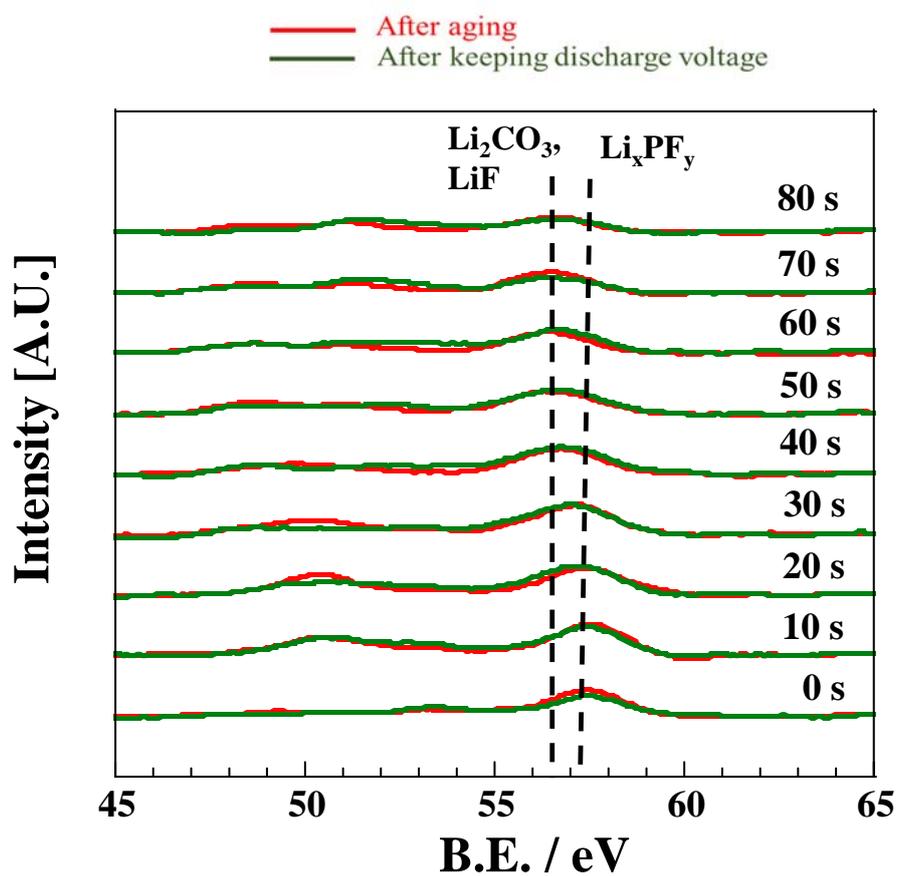


Fig. 7 Li 1s XPS spectra of graphite electrode from NMC111 / graphite laminate cells after aging and after keeping the voltage at 2.5V for 48 h at 60°C.

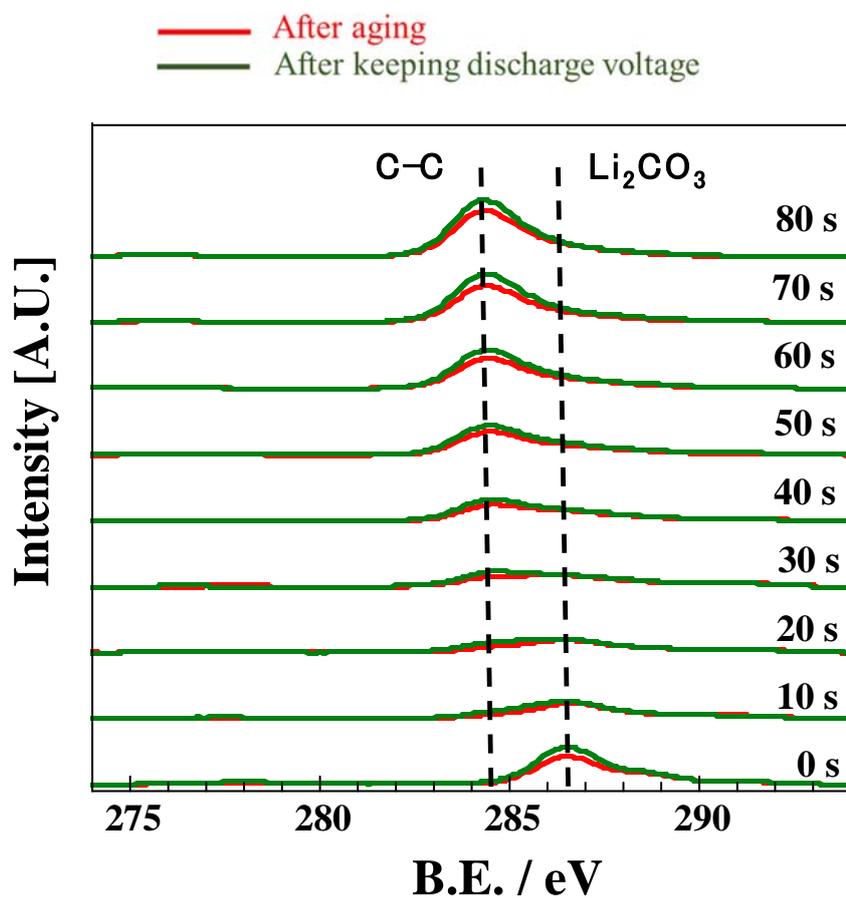


Fig. 8 C 1s XPS spectra of graphite electrode from NMC111 / graphite laminate cells after aging and after keeping the voltage at 2.5V for 48 h at 60°C.

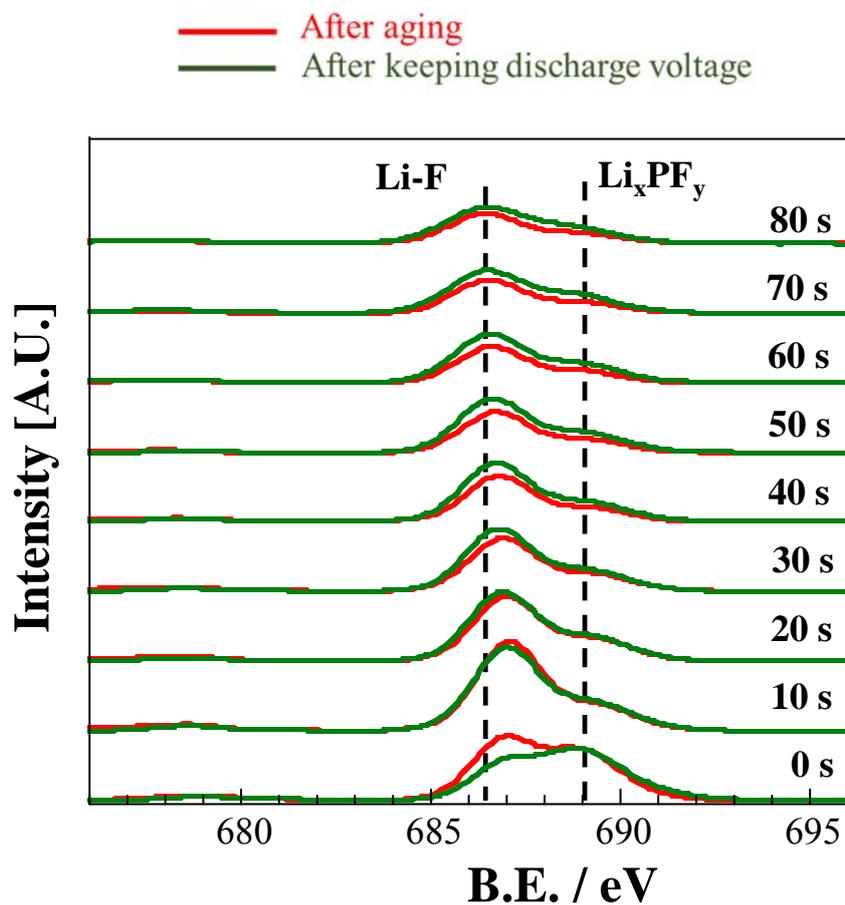


Fig. 9 F 1s XPS spectra of graphite electrode from NMC111 / graphite laminate cells after aging and after keeping the voltage at 2.5V for 48 h at 60°C.

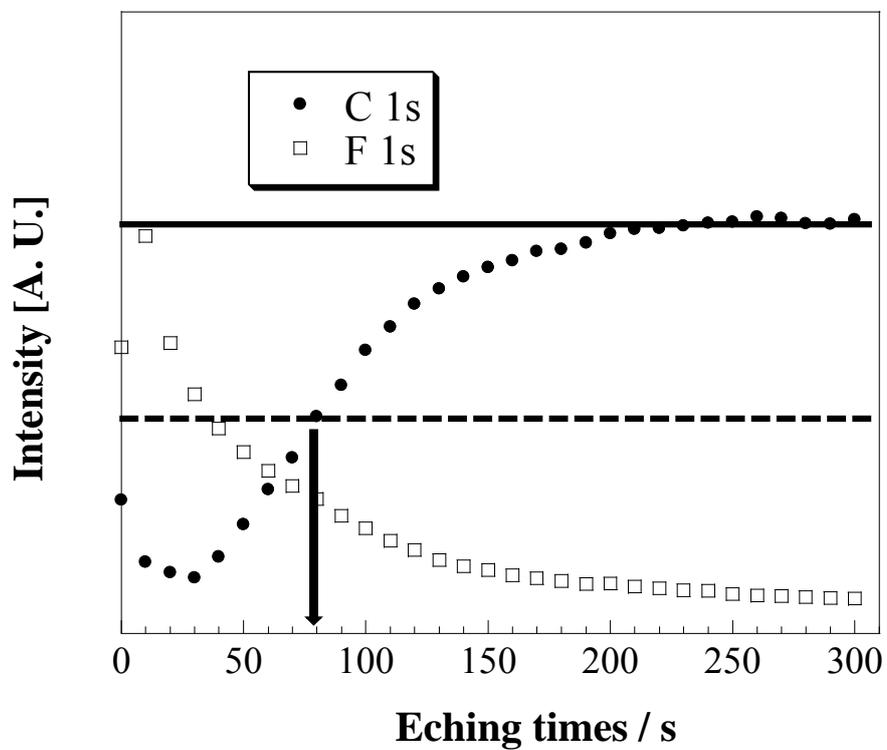


Fig. 10 C 1s, F 1s XPS intensity of graphite electrodes from NMC111 / graphite laminate cells after aging. The dotted straight line indicates the intensity of C 1s spectra when the peak intensity becomes half of leveling-off value.

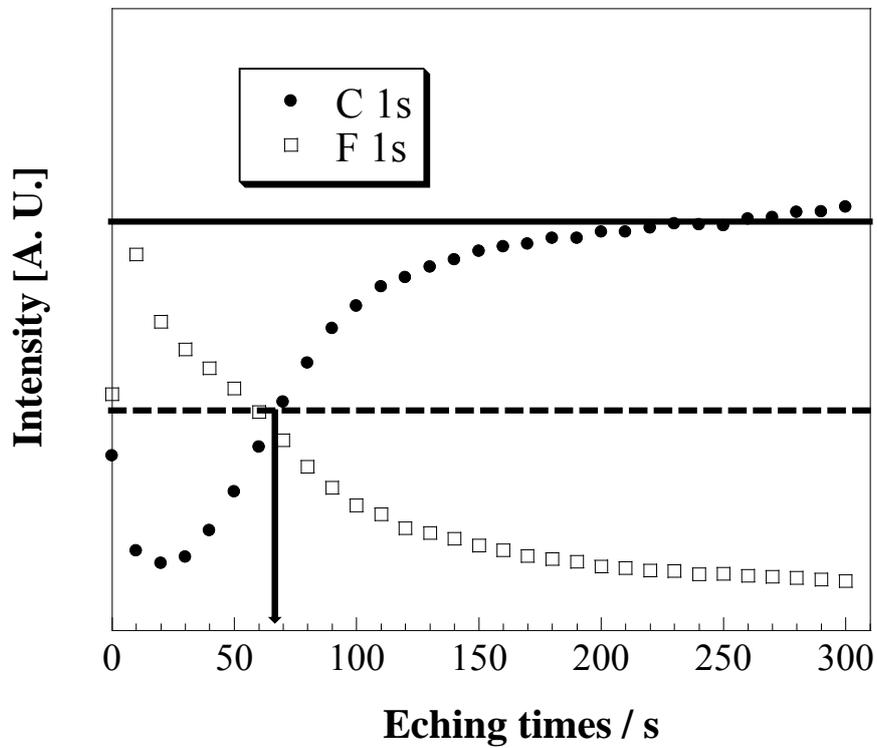


Fig. 11 C 1s, F 1s XPS spectra intensity of graphite electrodes from NMC111 / graphite laminate cells after aging, electrolyte replacing and then keeping the voltage at 2.5V for 48 h at 60°C. The straight line and dotted straight line indicate the intensity of C 1s spectra when the peak intensity becomes half of leveling-off value.

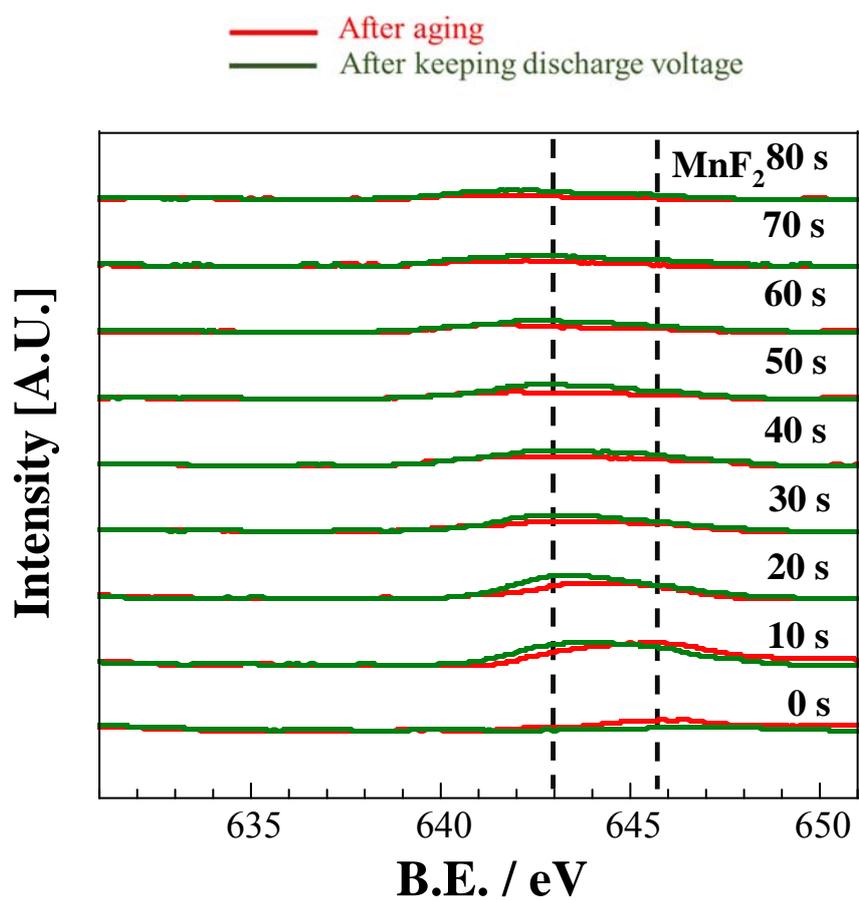


Fig. 12 Mn 2p_{3/2} XPS spectra of graphite electrode from NMC111 / graphite laminate cells after aging and after keeping the voltage at 2.5V for 48 h at 60°C.

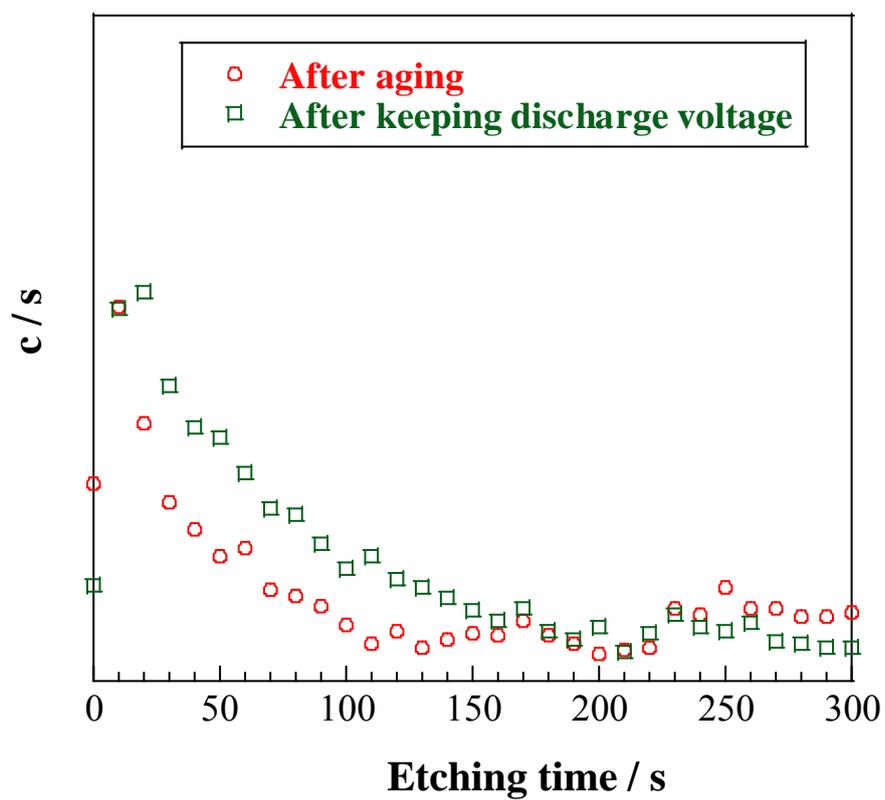


Fig. 13 Mn 2p 3/2 XPS spectra intensity of graphite electrodes from NMC111 / graphite laminate cells after aging and after keeping the voltage at 2.5V for 48 h at 60°C

第三章 放電状態維持による容量回復要因の解析

第一節 概要

本章では、第二章で効果を示した放電状態維持による容量回復の要因を明らかにするために更なる解析を行った。第二章の実験にて負極の SEI 膜に変化がないこと、放電状態維持後に抵抗値が低下していなかったことから、フルセルにおいてリチウム源の役割を担っている正極側に容量回復要因があると考えた。そこで、正極のバルク構造、表面構造に着目した解析を行った。本章では解析結果とともにそこから導き出した回復要因について報告する。

第二節 実験

第一項 X 線回折法 (XRD)

回復手法後の NMC 正極の構造分析を行うために、X 線回折装置 (Rigaku Corp., Ultima IV) を用いて測定を行った。定格容量の 80% となるまで 60°C 環境にてレート 1 C にて充放電を行い、放電状態で内部の NMC 正極を取り出した。また劣化セルに対し、回復手法としてセル内部の電解液の入れ替えを行い、60°C 環境にてセル電圧を 2.5 V に設定し、48 時間維持した後、内部の NMC 正極を取り出した。取り出した正極を DEC にて 2 回洗浄した後、-100 kPa の減圧下に 12 時間静置し、乾燥させた。その後、グローブボックス内で汎用雰囲気セパレータ (Rigaku Corp., MiniFlex300/600) にセットし、これを CuK α 線を用いる X 線回折装置にセットした。X 線管球の電圧を 40 kV、電流を 40 mA とし、走査速度を 4.00° min⁻¹、サンプリング幅を 0.02° とし、2 θ = 10.00° - 90.00° の範囲で平衡法を用いて測定した。回折線はシンチレーションカウンターを用いてカウントした。使用した X 線源は Cu K α 線 (1252.6 eV) であり、2 θ 範囲 10 - 90° にて測定を行った。

第二項 X 線吸収微細構造 (XAFS)

充放電に伴う正極表面の遷移金属の価数変化を測定するため、立命館大学 SR センター BL11 にて Ni の L 吸収端 XANES 測定による解析を行った。定格容量の 80% となるまで 60°C 環境にてレート 1 C にて充放電を行い、放電状態で内部の NMC 正極を取り出した。この正極を以後、「劣化後 (放電)」と記載する。また別に用意した充放電後のセルに対し、1C での定電流充電をセル電圧が 4.2 V となるまで行い、C.V. mode で充電を 30 分間

行った後に NMC 正極を取り出した。この正極を以後、「劣化後 (充電)」と記載する。劣化セルに対し、回復手法としてセル内部の電解液の入れ替えを行い、60°C 環境にてセル電圧を 2.5 V に設定し、48 時間維持した後、内部の NMC 正極を取り出した。この正極を以後、「放電維持後 (放電)」と記載する。また別に用意した放電維持後のセルに対し、1 C での定電流充電をセル電圧が 4.2 V となるまで行った後、セル電圧を 4.2 V に設定し、その状態を 30 分保持した後、NMC 正極を取り出した。この正極を以後、「放電維持後 (充電)」と記載する。取り出した正極を DEC にて 2 回洗浄した後、-100 kPa の減圧下に 12 時間静置し、乾燥させた。トランスファーベッセルを用いて乾燥した電極を非曝露状態で試料室に移し、測定を行った。測定モードは試料電流による全電子収量 (TEY) にて行われた。

第三項 透過型電子顕微鏡 (TEM)

回復手法後の NMC 正極の構造分析を行うために、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて測定を行った。定格容量の 80% となるまで 60°C 環境にて電流密度 1 C にて充放電を行い、放電状態で内部の NMC 正極を取り出した。また劣化セルに対し、回復手法としてセル内部の電解液の入れ替えを行い、60°C 環境にてセル電圧を 2.5 V に設定し、48 時間維持した後、内部の NMC 正極を取り出した。取り出した正極を DEC にて 2 回洗浄した後、-100 kPa の減圧下に 12 時間静置し、乾燥させた。乾燥後の電極表面をスパチュラで擦り、NMC 粒子を収集した。その後、収集した粒子を集束イオンビーム (FIB) にて厚さ 100 nm の薄片に切断し、TEM 測定の試料とした。

第三節 結果と考察

第一項 XRD

劣化後の NMC 電極、放電維持後の NMC 電極のバルク構造状態を XRD にて解析した結果を報告する。Fig. 14 は XRD 測定を行った結果を示しており、黒で示したスペクトルが Fresh NMC 正極、赤で示したスペクトルが劣化後の NMC 正極、緑で示したスペクトルが放電状態維持を行った後の NMC 正極の結果を示している。Fig. 14 に示したピークは結晶構造の (003) 面に帰属される。Fresh NMC 正極と比べて、劣化後の NMC 正極のピークは低角度側にシフトしていることが分かった。これは充放電の過程で正極内のリチウムイオンが減少したことに起因すると考えられる。一方、劣化後の NMC 正極と比較して、放電維持後の NMC 正極のピークは高角度側にシフトしていることが分かった。この結果より、充放電の過程で減少した正極内のリチウムイオンが何らかの形でバルク内部に供給された

可能性が示唆される。

ここで、放電維持中に流れた電流値に着目することで、graphite 負極から NMC 内へ移動したリチウムイオン量を調査した。Fig. 15 は放電維持中に流れた電流値を記録した結果である。これらの電流値より、放電維持中に発現した容量は 0.87 mAh であることが分かった。しかし、放電維持中に発現した容量は回復容量より、小さい値を示した。

ここで、それぞれのピークの頂点の角度を bragg の式に代入し、(003) 面間隔の算出を行った。Fig. 16 に bragg の式の模式図と各正極の (003) 面の間隔を示した。また、以下の面間隔と距離の関係を示す式より、単位格子の c 軸長を算出した結果も示した。以下、3 項にて TEM の観察結果と (003) 面間隔を比較している。

第二項 XAFS

劣化後の NMC 電極、放電維持後の NMC 電極表面状態を XAFS にて測定した結果を報告する。Fig. 17, 18 は XAFS 測定による正極表面の Ni L 端の結果となっており、Fig. 17 は劣化セルの NMC 正極、Fig. 18 は放電維持後の NMC 正極をそれぞれ測定した結果となる。それぞれ、上から放電状態、充電状態の結果を示しており、放電状態のピーク強度から充電状態のピーク強度を引いたものを差スペクトルとして示している。また、どのスペクトルにもふたつのピークがあり、それぞれ低エネルギー側が低価数成分、高エネルギー側が高価数成分のピークを表している¹⁹⁾。また、Fig. 19 は赤が劣化後、緑が放電維持後の差スペクトルとなっている。こちら双方の差スペクトルから、充放電に伴う Ni の価数変化について比較する事を検討した。Fig. 19 より、放電維持後では劣化後と比較し、差スペクトルの振幅が広がっていることから、放電維持後では充放電に伴う Ni の価数変化が大きくなっていると考えられる。この Ni の活性が回復したことが容量回復要因に寄与している可能性が考えられる。これらの結果より、回復要因に関して以下のような仮説を立てた。

NMC 粒子製造過程および充電時の電解液との反応によって正極表面にて NaCl 型構造が生じる事がこれまで報告されている²⁰⁾。Fig. 20 (a) では、空間群 R-3m 構造を a, b 軸方向から観察した (003) 面の層状構造、粒子表面付近の NaCl 型構造の TEM 像、FFT 像を示している。また、Fig. 20 (b) に電極表面にて NaCl 型構造を形成しているとされている NiO の Li⁺ 挿入脱離のスキームを示している⁴³⁾。Fig. 20 (b) より、NiO 内では Ni 位置に Li⁺ が置き換わることによって Li⁺ 挿入が生じる。しかし、NiO 内での Li⁺ の拡散速度は非常に遅いため、充放電に伴う Li⁺ 挿入脱離の障害となることが知られている²⁰⁾。また、NiO 内での Li⁺ 挿入脱離によって生じる Ni の価数変化は 2 価から 3 価であり、R-3m

構造内での Ni の価数変化 (2 価から 4 価) と比較して小さい変化であることが分かる。そこで、放電維持操作によって NMC 表面に生成された NaCl 型構造内に Li^+ が挿入され、界面特性が改善されたのではないかと考えた。

第三項 TEM

第一項では、XRD、放電維持中の過渡電流の値から、充放電の過程において NMC 正極表面に NaCl 型構造が形成されるという仮説を立てた。そこで、その仮説を実証するために TEM による NMC 正極表面の構造解析を行った。

Fig. 21 (a) にフレッシュな NMC の一次粒子の TEM 像、Fig. 21 (b) には Fig. 21 (a) の赤色で囲まれた部分を拡大した TEM 像を示した。Fig. 21 (b) は NMC の構造を a, b 軸方向から観察している。図中の黒い点で示される部分が電子線透過性の小さい遷移金属を示している。また、黒い点が線形に並んでいる部分は NMC の遷移金属層を示している。よって、図中の矢印で示しているように遷移金属層の間隔を測定することで NMC 粒子表面における (003) 面の層間距離を測定することができる。この遷移金属層の層間を測定すると 4.696 \AA であることが確認できた。この値は XRD より算出されたフレッシュな NMC の (003) 面の層間距離 4.726 \AA とほぼ一致する結果となった。

Fig. 22 (a)に劣化後のセルから取り出した NMC 正極から削り取った NMC の一次粒 TEM 像を示しており、Fig. 22 (b) には Fig. 22 (a) の赤色で囲まれた部分を拡大した TEM 像を示した。また、Fig. 22 (b) の R-3m 構造部分を (1)、NaCl 型構造部分を (2) で示し、それぞれの構造部分の FTT 像を掲載した。また、図中の矢印で示しているように遷移金属層の間隔を測定することで NMC 粒子表面における (003) 面の層間距離を測定した。その結果、層間距離が 4.767 \AA であることが確認できたこの値は XRD から算出された劣化後の NMC の(003) 面の層間距離 4.777 \AA とほぼ一致する結果になった。また、Fig. 22 (1),(2) の FFT 像に着目すると、(1) の像が Fig. 20 (a) R-3m 構造の FTT 像と一致する一方で、(2) の像は Fig. 20 (a) の NaCl 型構造と一致する。この結果より、劣化後の NMC 正極表面に NaCl 型構造が存在していると考えた。

Fig. 23 (a)に放電維持後のセルから取り出した NMC 正極から削り取った NMC の一次粒 TEM 像を示しており、Fig. 23 (b) には Fig. 23 (a) の赤色で囲まれた部分を拡大した TEM 像を示した。図中の矢印で示しているように遷移金属層の間隔を測定することで NMC 粒子表面における (003) 面の層間距離を測定した。その結果、この遷移金属層の層間は 4.993 \AA であることが確認できた。この値は XRD より算出された劣化後のセルか

ら取り出した NMC 正極の (003) 面の層間距離 4.746 \AA よりわずかに大きい値であることが分かった。この結果より、放電維持中に Li^+ が NaCl 型構造内に挿入されたことによって、表面の構造が Fresh な状態に回復した可能性があると考えた。

第四節 まとめ

本章では、放電維持操作による容量回復の要因解析を行うために、NMC 正極のバルク構造、表面構造解析の検討を行った。XRD による NMC 正極のバルク構造解析によって放電維持後にて (003) 面の面間距離が大きくなっている、つまり NMC 正極バルク部分にリチウムイオンが供給されていることが確認できた。このリチウムイオンの供給源を探る為、放電維持中に発現した容量に着目した。その結果、放電維持中に流れた電流は 0.87 mAh と回復した容量である 3.79 mAh と比較して小さい値であることが分かった。そこで、回復要因に関して以下のような仮説を立てた。NMC 正極では充放電に伴って、表面に NaCl 型構造である NiO が生成されることが報告されている。また、NiO 内での Li^+ の拡散速度は非常に遅いため、充放電に伴う Li^+ 挿入脱離の障害となることが知られている。NiO 内での Li^+ 挿入脱離によって生じる Ni の価数変化は 2 価から 3 価であり、R-3m 構造内での Ni の価数変化 (2 価から 4 価) と比較して小さい変化であることが分かる。そこで、放電維持操作によって NMC 表面に生成された NaCl 型構造内に Li^+ が挿入され、界面特性が改善されたのではないかと考えた。

そこでこの仮説を立証するため、TEM による NMC 粒子表面解析を行った。その結果、劣化後の NMC 粒子表面において NaCl 型構造が存在することが確認できた。また、放電維持後の NMC 粒子表面ではこの NaCl 構造が見られなかった。この結果から放電維持中に Li^+ が NaCl 型構造内に挿入されたことによって、表面の構造が Fresh な状態に回復した可能性があると考えた。

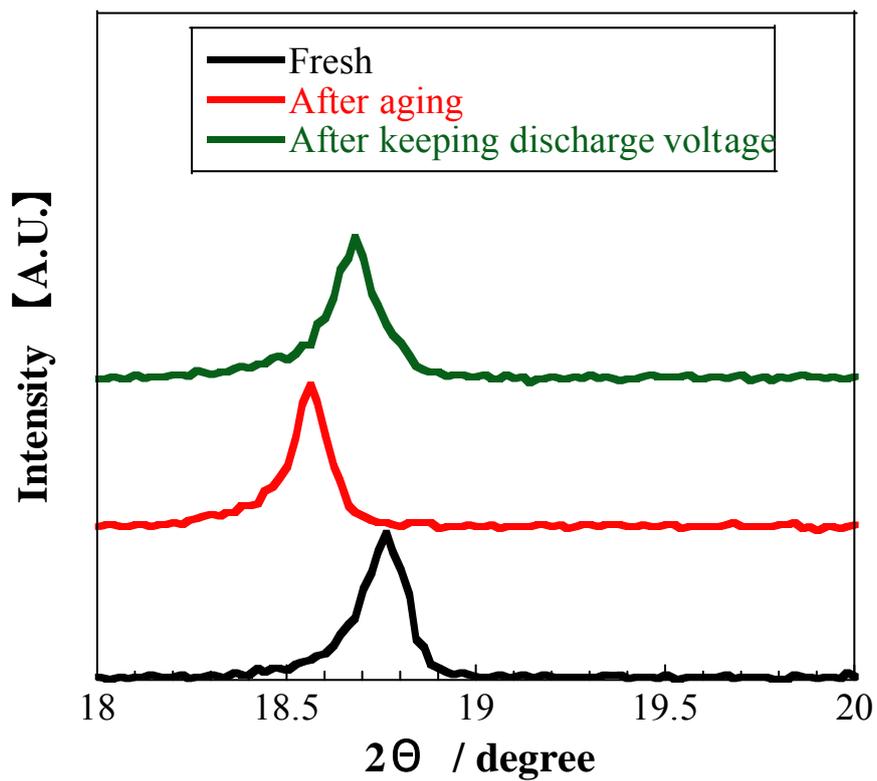
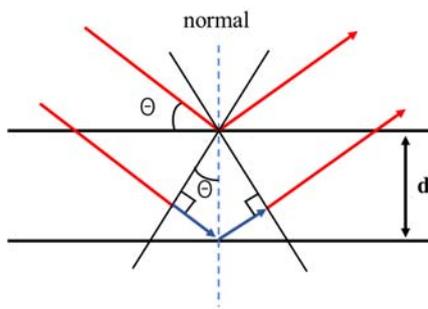


Fig. 14 XRD patterns of fresh NMC111 electrode and ones from NMC111 / graphite laminate cells after aging and after keeping at 2.5V for 48 h at 60°C.



	(003) lattice plane distance	c-axis length
NMC (Fresh)	4.726 Å	14.178 Å
NMC (aging)	4.777 Å	14.331 Å
NMC (keeping discharge voltage)	4.746 Å	14.238 Å

Bragg formula : $d = n\lambda / 2\sin\theta$

**[d : lattice plane distance
 λ : wavelength
 θ : Incident angle]**

Fig. 15 (003) lattice plane distance and c-axis length of fresh NMC111 electrode and ones from NMC111 / graphite laminate cells after aging and after keeping at 2.5V for 48 h at 60°C calculated from the bragg formula.

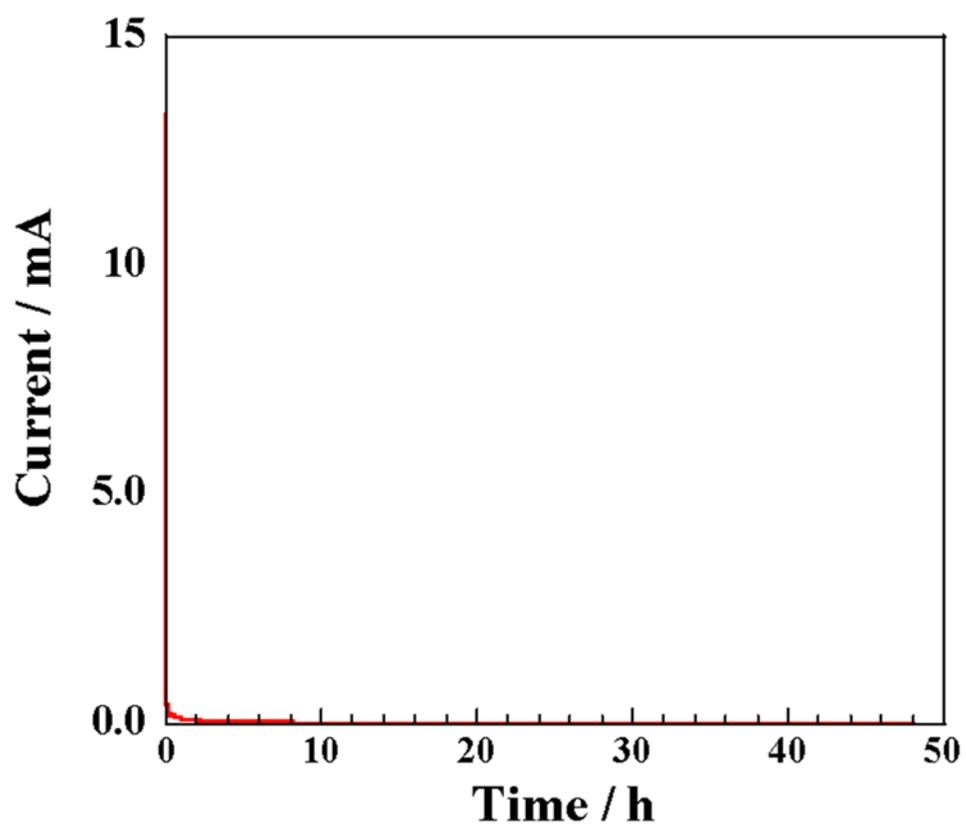


Fig. 16 Current profile during keeping at 2.5 V for 48 h at 60°C with NMC111 / graphite laminate cells.

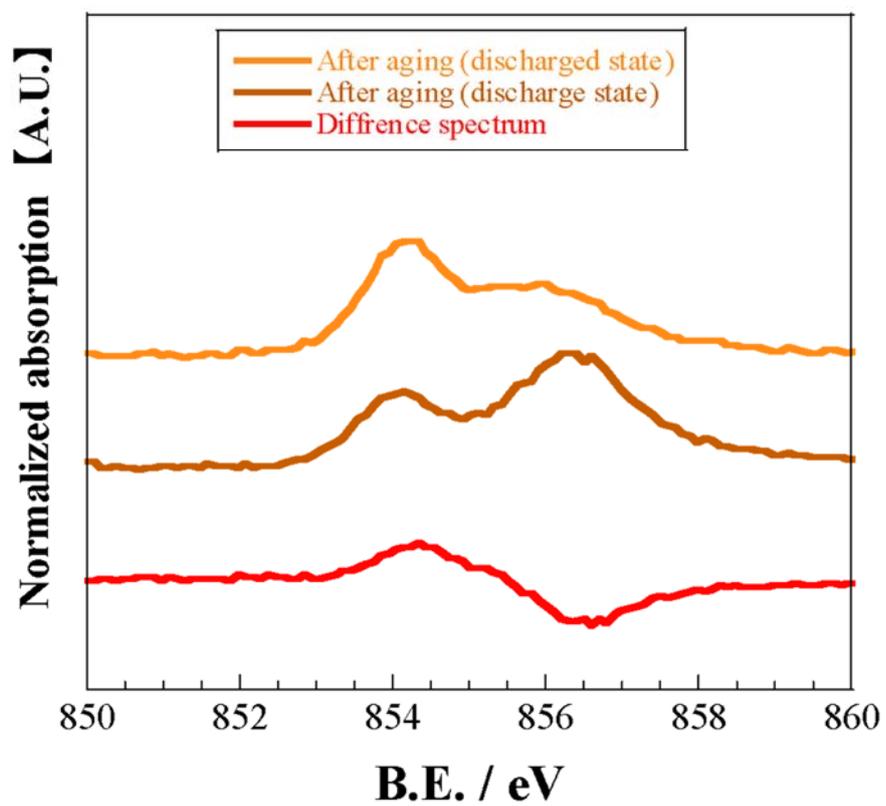


Fig. 17 Ni L-edge XANES spectra of NMC electrodes from NMC111 / graphite laminate cells after aging.

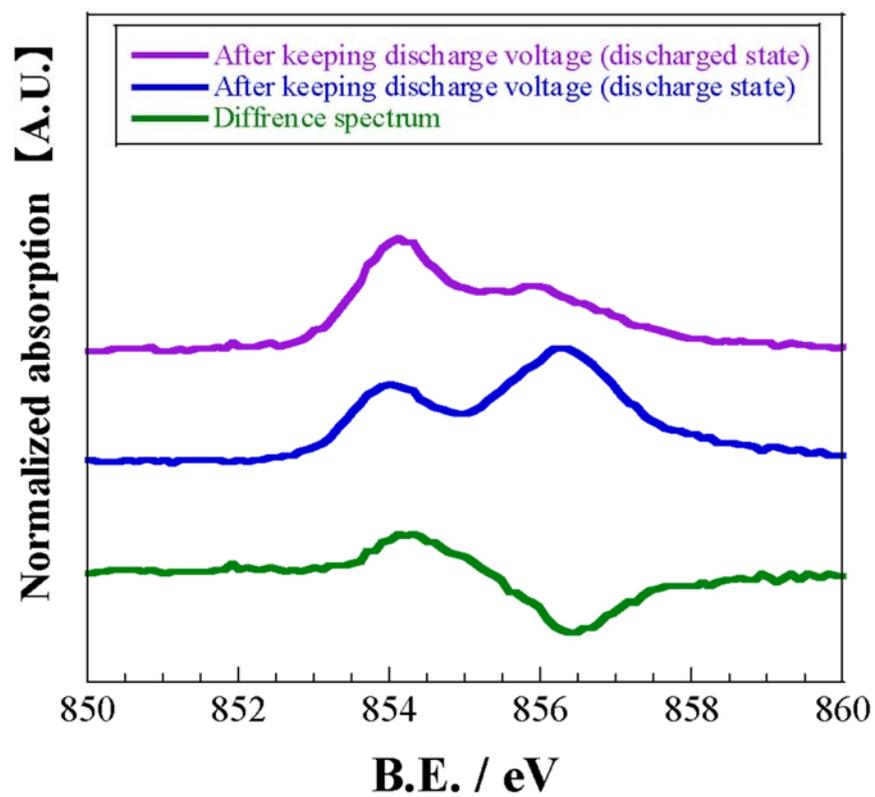


Fig. 18 Ni L-edge XANES spectra of NMC electrodes from NMC111 / graphite laminate cells after keeping at 2.5V for 48 h at 60°C.

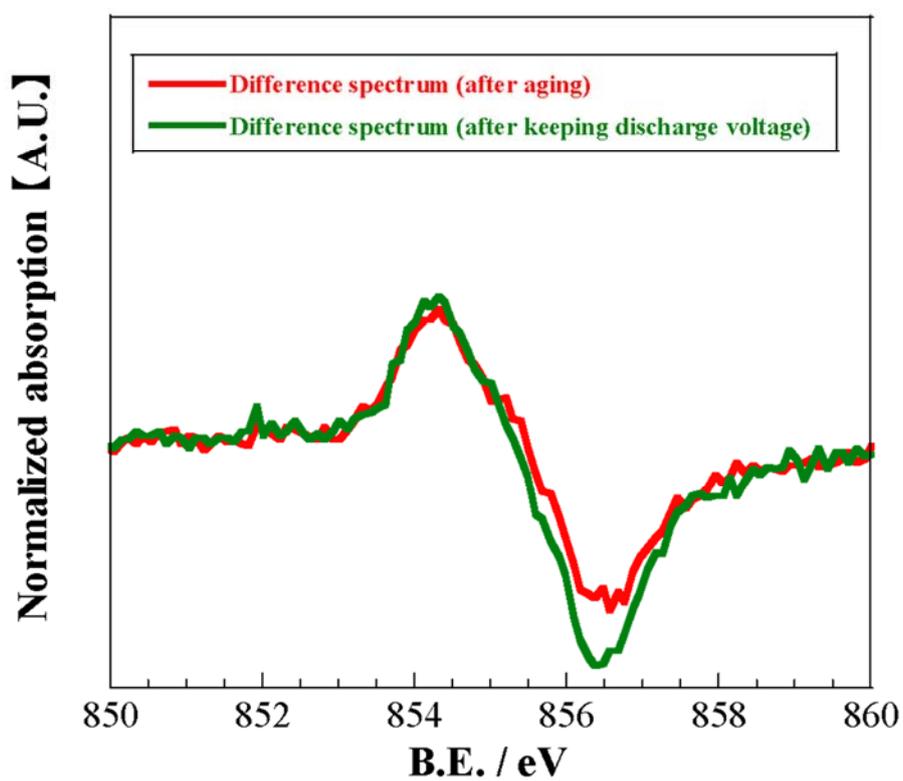


Fig. 19 Ni L-edge XANES spectra of NMC electrodes from NMC111 / graphite laminate cells after aging and keeping at 2.5V for 48 h at 60°C. Each spectra shows difference spectra from Fig. 17 and fig. 18.

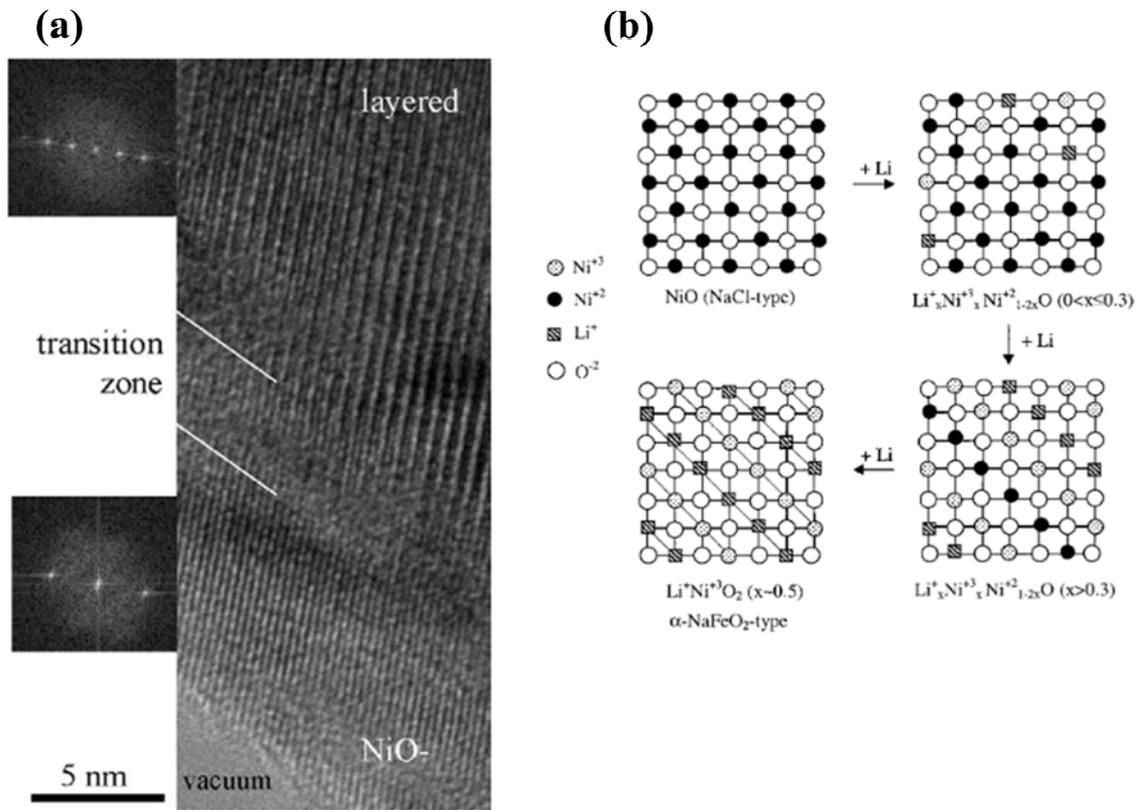


Fig. 20 Schematic representation of crystal structure changes as Li is introduced into the NiO lattice. The cubic (1 1 1) plane in NiO coincides with the (003) plane in LiNiO₂.

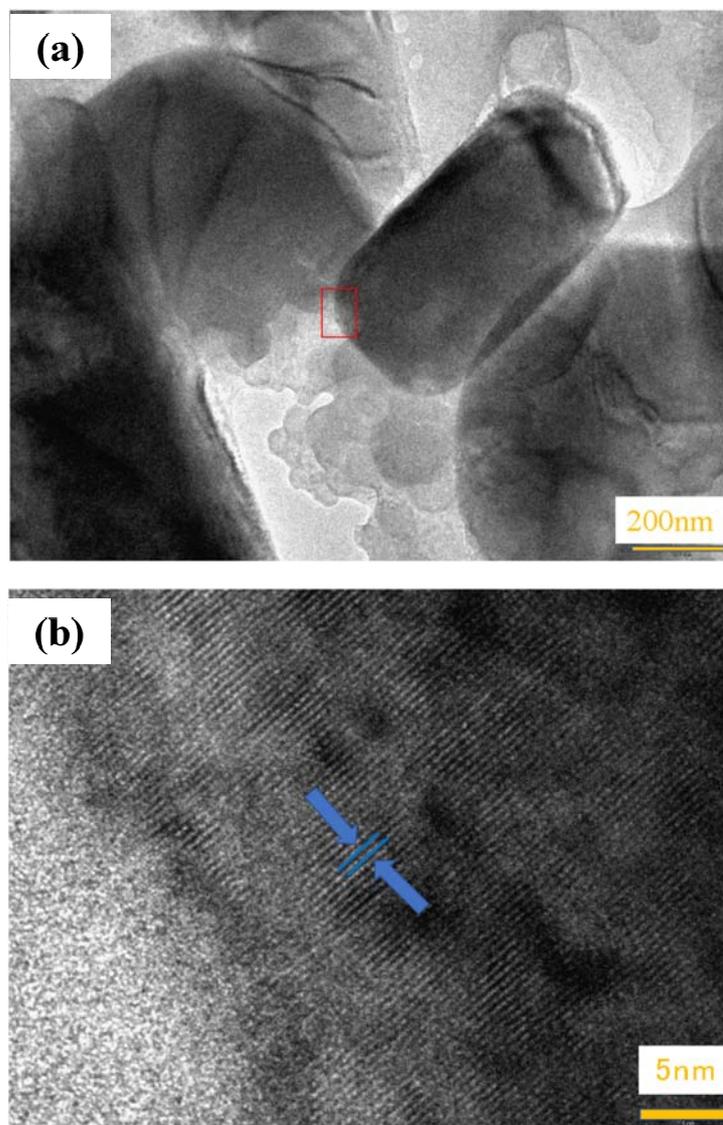


Fig. 21 TEM images of Fresh NMC electrode observed from the a or b axis.

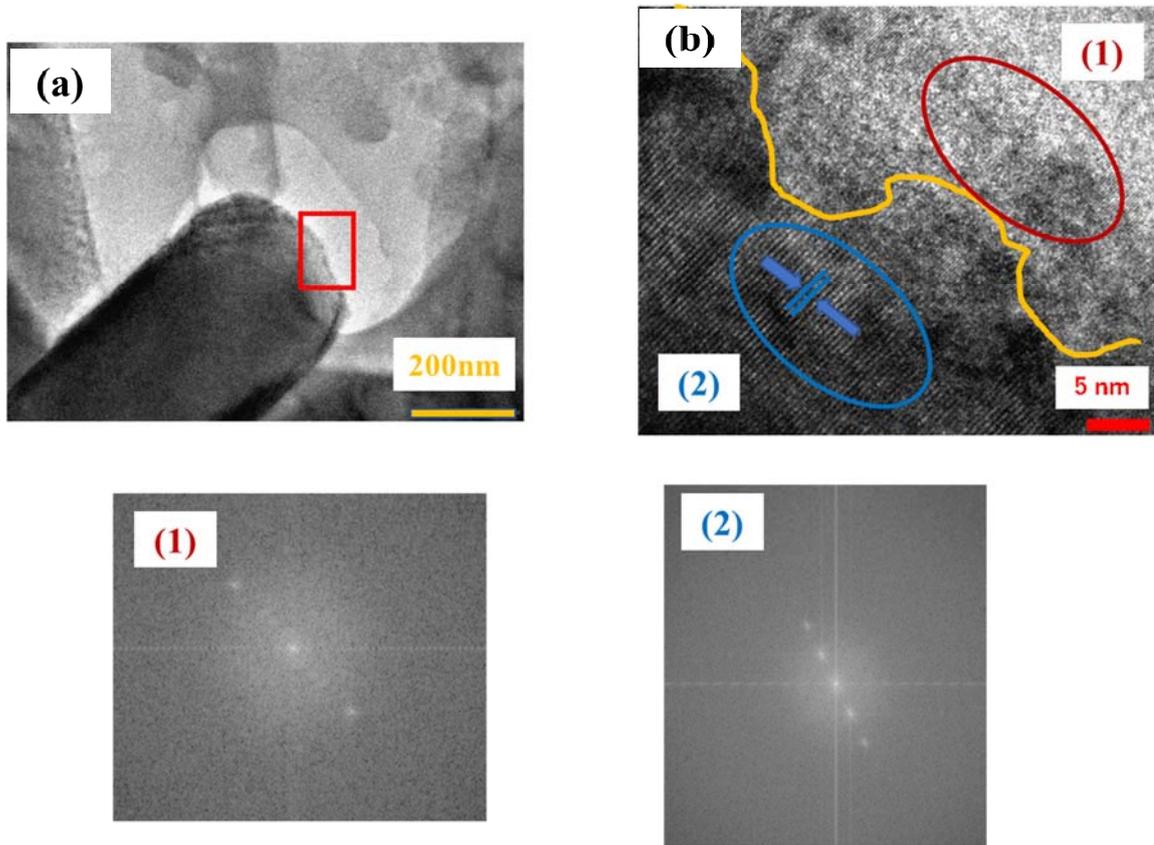


Fig. 22 TEM images of NMC from NMC111 / graphite laminate cells after aging observed from the a or b axis. (1) and (2) indicates NaCl-type structure and R-3m structure respectively. FFT images of (1) and (2) are indicated.

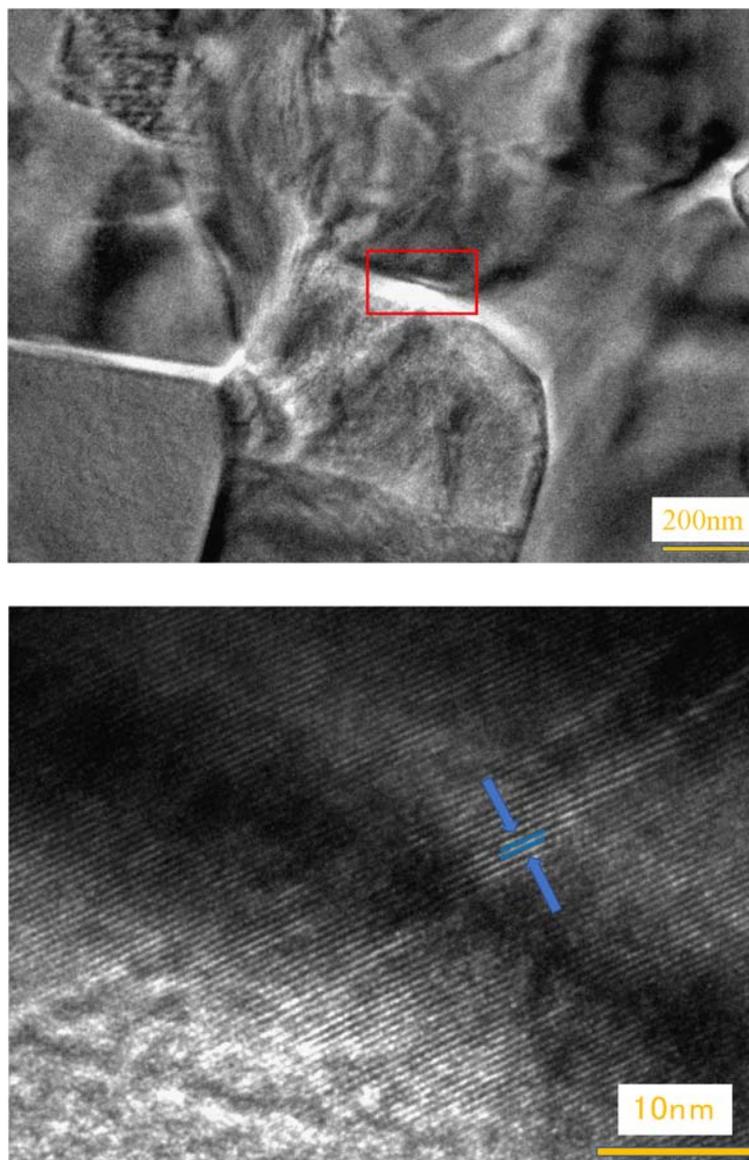


Fig. 23 TEM images of NMC from NMC111 / graphite laminate cells after keeping at 2.5V for 48 h at 60°C observed from the a or b axis.

第四章 回復操作最適化の検討

第一節 概要

本章では、第一章で明らかになった放電維持後のサイクル特性の低下に対し、電解液、環境温度の観点からアプローチを試みた。第一章の XPS の結果より、放電維持操作を行うことで正極から Mn が溶出し、負極表面に付着していることが分かった。この Mn が負極表面に付着することで、負極 SEI 膜の一部が電子伝導性を有し、負極 SEI 膜成長速度が増大している可能性があると考えた。そこで、電解液の観点から「Mn 溶出を抑制する添加剤の適用」を行った。

Mn 溶出を抑制する添加剤として、LiDFOB (Lithium difluoro (oxalate) borate) に着目した。LiDFOB は初回充電時、正極表面に SEI 膜を生成し、後のサイクルにおける Mn 等の遷移金属の溶出を抑制する効果があることが報告されている²¹⁾。本章では、第一章で用いた標準電解液に LiDFOB を添加することで放電維持中の Mn 溶出抑制を試みた。放電維持後に劣化試験を行うことで、放電維持後のサイクル特性、クーロン効率が改善されたかを確認した。また、Mn の溶出の有無を確認するために XPS による負極表面分析を行った。

第二節 実験

第一章で用いたラミネートセルにて実験を行った。以下記載の操作は全て露点 -45°C 以下のドライルーム内で行った。

まず、ラミネートセルに $1\text{ M LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC} = 3:7$ (LBG, Kishida Chemical Co., Ltd.) + 3 wt\% LiDFOB を 1.5 mL 注液した。初回サイクルは 60°C 環境、電圧範囲 $3.0\text{ V}-4.3\text{ V}$ にて行った。定電流条件 (C.C. mode) 10 mA にて充電を行い、セル電圧が上限カットオフ電圧に到達した後、定電圧条件 (C.V. mode) で充電を 24 時間行い、その後 C.C mode 10 mA にてセル電圧が下限カットオフ電圧に到達するまで放電を行った。この時の放電容量 (mAh) を 1 時間で割った値を 1 C とした。続いて、セルの初期性能確認のため、 $2,3$ サイクル目は 25°C 環境、電圧範囲 $2.5\text{ V}-4.2\text{ V}$ にて行った。C.C. mode 1 C にて充電を行い、セル電圧が上限カットオフ電圧に到達した後、C.V. mode で充電を 30 分間行い、その後 C.C. mode 1 C にてセル電圧が下限カットオフ電圧に到達するまで放電を行った。 4 サイクル目以降の充放電条件は 3 サイクル目と同様にし、環境温度のみ再び 60°C に上げ、セルの容量保持率が 80% となるまで充放電を行った。その後、劣化後のセルの性能確認のため、 25°C 環

境、電流密度 1 C にて充放電を 3 サイクル行った。その後、劣化セルの封をハサミで切り、内部の電解液を取り出した (操作 1)。フレッシュな電解液を 1.5 mL 加えた (操作 2)。この一連の操作を以後電解液入れ替え 1 回と表記する。この電解液入れ替え 5 回繰り返した後、セルの端を真空ヒートシーラーで -80 kPa の減圧下で真空融着した。ここで、電解液の入れ替えによる容量の変化を調査するため、25°C 環境、電流密度 1 C にて定電流充放電を 3 サイクル行った。そして、セルの端を真空ヒートシーラーで -80 kPa の減圧下で真空融着した。その後、Potentio-Galvanostat (1480A, Solartron analytical Inc.) を用いて劣化セルの電圧を 2.5 V に保ったまま、60°C 環境にて 48 時間静置した。その後、電解液入れ替を 5 回行った。ここで、放電維持後のセル性能確認のため、25°C 環境、電流密度 1 C にて充放電を 3 サイクル行った。その後、60°C 環境にて劣化試験を行い、放電維持後のサイクル特性を確認した。

また、添加剤による Mn 溶出抑制の効果を確認するために、X 線光電子分光装置 (XPS, JPS-9010MC, JEOL Ltd.) を用いて測定を行った。上述の試験を行った後のセルを露点 -45°C のドライルーム内で電極を解体し、電極表面に付着した電解液を洗い流すために、電極を DEC にて 2 回洗浄した後、-100 kPa の減圧下に 12 時間静置し、乾燥させた。トランスファーベッセルを用いて乾燥した電極を非曝露状態で試料室に移し、測定を行った。使用した X 線源は Mg K α 線 (1252.6 eV) であり、Mn 2p 3/2 に対して測定を行った。Ar イオン銃 (加速電圧 400 V) を用いて 10 秒間のエッチング処理を 30 回を行い、エッチングごとに測定を行う事で、電極の表面だけでなく、深さ方向に対しても成分情報を得た。

第三節 結果

本実験では、第二章で用いた NMC111/graphite フルセルに、LiDFOB 添加系電解液を用いて放電維持操作を行った。まず、劣化後、電解液入れ替え後、放電維持を行った後、25°C 環境でそれぞれ 3 サイクルずつ充放電を行うことで放電維持による回復効果の確認を行った。Fig. 25 は横軸に容量、縦軸にセル電圧を示しており、劣化後、電解液入れ替え後、セル電圧を放電電圧である 2.5 V に保った後の、それぞれ 3 サイクル目のみを表示している。このグラフより劣化後から電解液入れ替え後にかけて容量が 62.9 mAh から 66.6 mAh に増加したことが分かった。これは、電解液の入れ替えにより、抵抗値が減少したことが要因と考えられる。本実験では LiDFOB 添加系電解液を用いているため、電解液を入れ替え操作前後の組成変化が第二章で行った電解液の入れ替え操作前後と比較して大きい。その為、第二章での電解液入れ替え作業と比較して電解液入れ替え後の回復容量が大きくなっ

たと考えた。一方、電解液入れ替え後と放電維持を行った後の容量を比較すると、66.6 mAh から 70.7 mAh まで増加しており、第二章と同様放電維持による大幅な容量回復が確認できる。

続いて、容量回復後のセルのサイクル特性について報告する。Fig. 26 では、横軸にサイクル数、縦軸に放電容量、クーロン効率を示している。図中、赤色のプロットが放電維持を行う前に 60°C 環境で行った劣化試験、緑色のプロットが放電維持を行った後に 60°C 環境で行った劣化試験の結果を示している。放電維持前後でのサイクル特性を比較すると、放電維持後の劣化試験では劣化速度が上昇していることが確認できる。しかし、放電維持前の劣化試験での平均クーロン効率は 99.6% (5 サイクル目以降) である一方で、放電維持後の劣化試験での平均クーロン効率は 99.5% (5 サイクル目以降) と放電維持前後でクーロン効率はほとんど変化していない。

このクーロン効率向上の原因を LiDFOB による Mn 溶出抑制にあると考え、XPS による負極表面分析を行った。Fig. 27 に劣化後、放電維持後のセルから取り出した負極の XPS の分析結果を示す。放電維持後のセルから取り出した負極表面上では劣化後のセルから取り出した負極と比較して Mn が多く溶出していることが分かる。Fig. 28 にエッチング処理時間と graphite 負極の Mn 2p 3/2 のピーク強度の関係を示した。それぞれ、赤色で示しているプロットが劣化後のセルから取り出した負極、緑色で示しているプロットが放電維持後のセルから取り出した負極の結果を表している。劣化後と放電維持後の結果を比較すると、Mn のピーク強度にほとんど差が見られないことがわかる。これは LiDFOB によって正極表面に生成された SEI 膜が正極からの Mn 溶出を抑制したためであると考えられる。

一方で、Mn の溶出を抑制することで放電維持後の劣化試験でのクーロン効率が改善されたにもかかわらず、劣化速度は上昇していることが Fig. 26 より確認できる。この結果より、放電維持後の劣化試験において、Mn 溶出による電解液分解促進以外に劣化速度を促進させる因子が存在する可能性が示唆された。

第四節 まとめ

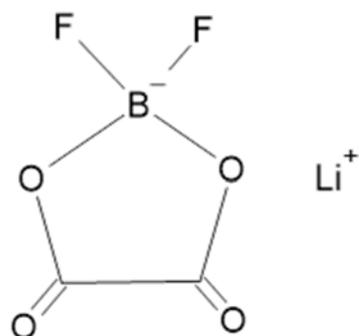
本研究では、容量保持率 80% までの劣化の主な原因である負極 SEI 膜を適度に分解することでセルの内部抵抗を減少させ、容量を回復させる事が可能であると推測し、様々な分解手法の有効性を検証した。セル内の溶液を入れ替えることによる負極 SEI 膜の状態とセルの抵抗値への影響を調査した。また電解液の入れ替えに加えて、放電状態を維持することで負極 SEI 膜を除去することが可能であると考え、これらの操作がセルの容量に与える影

響を確認した。

本章では、第二章で課題となっていた放電維持後のサイクル特性の悪化に対して、電解液の観点から「Mn 溶出を抑制する添加剤の適用」を行った。

3wt% の LiDFOB を添加した標準電解液を用いて放電維持操作を行うと、放電維持後の劣化試験のクーロン効率低下が抑制されることが分かった。さらに、XPS による負極表面分析を行い、Mn の溶出の有無を確認した。その結果、負極上への Mn 溶出が抑制されていることが分かった。しかし、Mn の溶出を抑制することで放電維持後の劣化試験でのクーロン効率が改善されたにもかかわらず、劣化速度は上昇していることが劣化試験の結果より確認できた。この結果より、放電維持後の劣化試験において、Mn 溶出による電解液分解促進以外に劣化速度を促進させる因子が存在する可能性が示唆された。

以上の結果から、放電維持後のサイクル特性を改善するために、電解液分解促進以外の因子を特定することが必要であると考えられる。



LiDFOB
(Lithium difluoro(oxalato)borate)

Fig. 24 Chemical structures of electrolyte solvents and lithium salt used in this study.

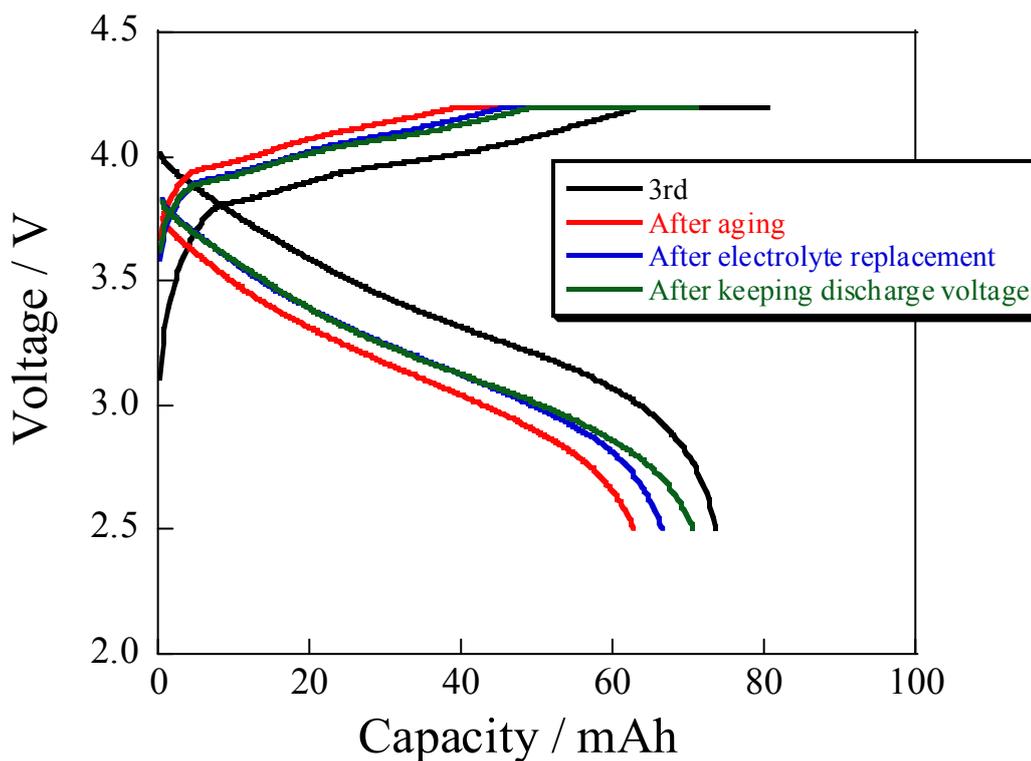


Fig. 25 Charge-discharge curves of NMC111 / graphite laminate cell after (a) pre-cycles, (b) aging cycles followed by (c) five times of electrolyte replacement and then (d) keeping at 2.5V for 48 h at 60°C. As the electrolyte during pre-cycles and aging, 1 M LiPF₆ / EC : DEC = 3 : 7 + 3 wt% LiDFOB is used. Indicated is each third cycle of three cycles performed with charge / discharge 1C, and voltage range 2.5 – 4.2 V.

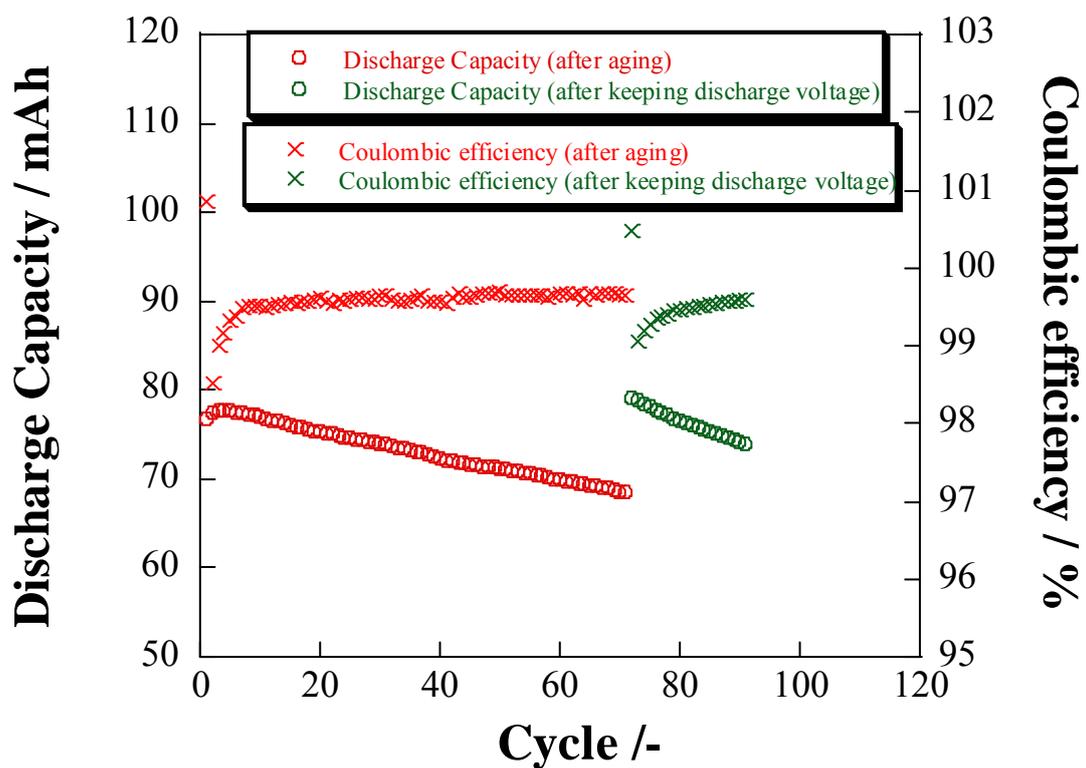


Fig. 26 Coulombic efficiency and discharge capacity of NMC111 / graphite laminate cell after pre-cycles and after keeping discharge voltage. As the electrolyte during pre-cycles and aging, 1 M LiPF₆ / EC : DEC = 3 : 7 + 3 wt% LiDFOB is used. Indicated is each third cycle of three cycles performed with charge / discharge 1C, and voltage range 2.5 – 4.2 V.

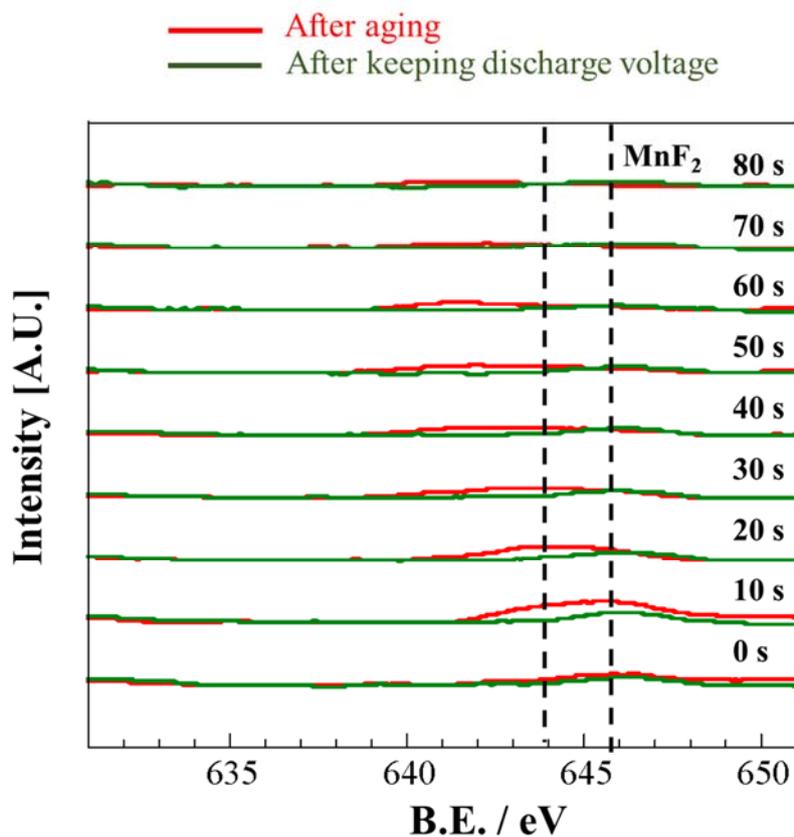


Fig. 27 Mn 2p 3/2 XPS spectra intensity of graphite electrodes from NMC111 / graphite laminate cells after aging and after keeping the voltage at 2.5V for 48 h at 60°C. 1 M LiPF₆ / EC : DEC = 3 : 7 + 3 wt% LiDFOB is used as the electrolyte during pre-cycles and aging.

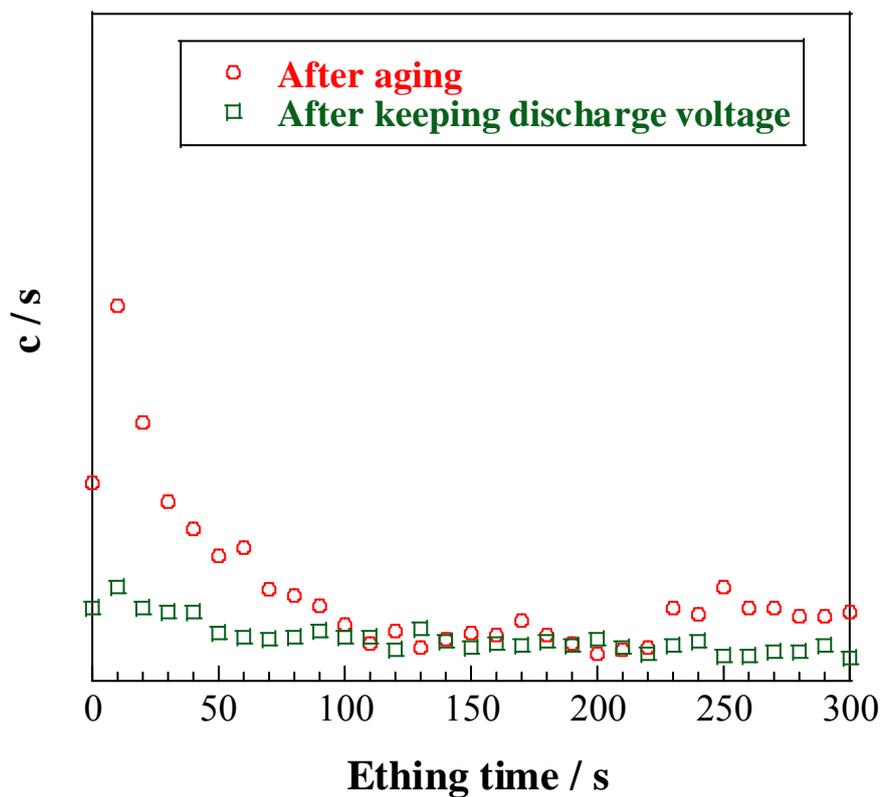


Fig. 28 Mn 2p 3/2 XPS spectra intensity of graphite electrodes from NMC111 / graphite laminate cells after aging and after keeping the voltage at 2.5V for 48 h at 60°C. 1 M LiPF₆ / EC : DEC = 3 : 7 + 3 wt% LiDFOB is used as the electrolyte during pre-cycles and aging.

第五章 今後の方針

第二章の結果より正極表面の NaCl 型構造内に Li^+ が挿入され、容量が回復した可能性があることから、 Li^+ を正極内に供給することが出来れば同様の効果が得られるのではないかと考えた。また上記の効果に加えて、第一章にて説明したリチウムイオン電池の劣化要因の大部分を占める「正極内の Li^+ の減少」をも同時に解決できる可能性があると考えた。

そこで、 Li^+ を正極内に供給する手段として Li ナフタレニド等による正極へのケミカルドーピング技術の開発を以降の方針として設定したい。また、正極内部への Li^+ の過剰ドーピングは、固相内の Li^+ 拡散速度低下を招くことが報告されている。そこによって容量回復後電池の出力特性に悪影響が確認されている。そこで、本検討ではセルの出力特性に影響を与えない Li^+ ドーピング量を探索し、最終的にドーピング量の許容範囲を見出すことを目標とする。

参考文献

- 1) K. Jalkanen, J. Karppinen, L. Skogstrom, T. Laurila, M. Nisula, K. Vuorilehto, "Cycle aging of commercial NMC/graphite pouch cells at different temperatures", *Appl. Energy*, **154** (2015) 160
- 2) M. Broussely, Ph. Biensan, F. Bonhomme, Ph. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev, R.J. Staniewicz, "Main aging mechanisms in Li ion batteries", *J. Sources*, **146** (2005) 90
- 3) Toshihiro Yoshida, Michio Takahashi, Satoshi Morikawa, Chikashi Ihara, Hiroyuki Katsukawa, Tomoyuki Shiratsuchi, Jun-ichi Yamaki, "Degradation Mechanism and Life Prediction of Lithium-Ion Batteries", *J. Electrochem. Soc.*, **153** (2006) A576
- 4) E. Paled, "The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems-- The Solid Electrolyte Interphase Model", *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979) 2047
- 5) Harry J. Ploehn, z Premanand Ramadass, Ralph E. White, "Solvent Diffusion Model for Aging of Lithium-Ion Battery Cells", *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) A456
- 6) Yohei Tao, Shigeki Yamate, Tetsuya Ozaki, Tokuo Inamasu, Hiroaki Yoshida, Ryoichi Okuyama "Growth Process of SEI Film on Graphite Negative Electrode for Lithium-ion Secondary Battery", *GS Yuasa Technical Report*, **10** (2013) 8
- 7) Dongjiang Li, Hu Li, Dmitri Danilov, Lu Gao, Jiang Zhou, Rüdiger-A. Eichel, Yong Yang, Peter H.L. Notten, "Temperature-dependent cycling performance and ageing mechanisms of C6 / LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ batteries", *J. Power Sources*, **396** (2018) 444
- 8) M. Ecker, J.B. Gerschler, J. Vogel, S. Käbitz, F. Hust, P. Dechent, D.U. Sauer, "Development of a lifetime prediction model for lithium-ion batteries based on extended accelerated aging test data", *J. Power Sources*, **215** (2012) 248
- 9) B.Y. Liaw, E.P. Roth, R.G. Jungst, G. Nagasubramanian, H.L. Case, D.H. Doughty, "Correlation of Arrhenius behaviors in power and capacity fades with cell impedance and heat generation in

- cylindrical lithium-ion cells”, *J. Power Sources*, **874** (2003) 119
- 10) Y. Zhang, C.-Y. Wang, ” Cycle-Life Characterization of Automotive Lithium-Ion Batteries with LiNiO₂ Cathode”, *J. Electrochem. Soc.*, **156** (2009) A527
 - 11) Liqiang Zhang, Lixin Wang, Chao Lyu, Junfu Li and Jun Zheng, “ Non-Destructive Analysis of Degradation Mechanisms in Cycle-Aged Graphite/LiCoO₂ Batteries”, *Energies*, **7** (2014) 6282
 - 12) Thomas Waldmann, Marcel Wilka, Michael Kasper, Meike Fleischhammer, Margret Wohlfahrt-Mehrens, “Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries e A Post-Mortem study”, *J. Power Sources*, **262** (2014) 129
 - 13) W. Li, J.N. Reimers and J.R. Dahn, “In situ X-ray diffraction and electrochemical studies of Li_{1-x}NiO₂”, *Solid-State Electron.*, **67** (1993) 123
 - 14) Irmgard Buchberger, Stefan Seidlmayer, Aneil Pokharel, Michele Piana, Johannes Hattendorff, Petra Kudejova, Ralph Gilles, and Hubert A. Gasteiger, ” Aging Analysis of Graphite / LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ Cells Using XRD,PGAA, and AC Impedance”, *J. Electrochem. Soc.*, **162** (2015) A2737
 - 15) Hoon-Hee Ryu, Kang-Joon Park, Chong S. Yoon,, and Yang-Kook Sun, “Capacity Fading of Ni Rich Li[NixCoyMn1-x-y]O₂ (0.6 ≤ x ≤ 0.95) Cathodes for High-Energy-Density Lithium-Ion Batteries: Bulk or Surface Degradation?”, *Chem. Mater.*, **30** (2018) 1155
 - 16) Li Li, Jing Ge, Feng Wu, Renjie Chen, Shi Chen, Borong Wu, ” Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant”, *J. Hazard. Mater.*, **176** (2010) 288
 - 17) J. Ordoñez, E.J.Gago, A.Girard, ”Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **60** (2016) 195
 - 18) Chengyun Wang, Le Yu, Weizhen Fan, Jiangwen Liu, Liuzhang Ouyang, Lichun Yang, Min Zhu,

“3,3'-(Ethylenedioxy)dipropionitrile as an Electrolyte Additive for 4.5

LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂/Graphite Cells” *American Chemical Society*, **9** (2017) 9637

- 19) 八尋 惇平, 久留島 康輔, 国須 正洋, 山中 恵介, 太田 俊明, ”Li(NiMnCo)O₂の劣化機構分析”, *SRセンター成果報告書*, (2016) S16019

- 20) D.P. Abraham, R.D. Twisten, M. Balasubramanian, I. Petrov, J. McBreen, K. Amine, ” Surface changes on LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ particles during testing of high-power lithium-ion cells”, *Electrochem. Commun.*, **4** (2002) 620

- 21) Meng Hu, Jinping Wei, Liying Xing, Zhen Zhou, “Effect of lithium difluoro(oxalate)borate (LiDFOB) additive on the performance of high-voltage lithium-ion batteries”, *J. Appl. Electrochem.*, **42** (2012) 291