

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	リチウムイオン電池の正極合材中における界面反応
Title(English)	Interfacial Reaction in Cathode Matrix of Lithium Ion Batteries
著者(和文)	梶山亮尚
Author(English)	Akihisa Kajiyama
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10032号, 授与年月日:2015年12月31日, 学位の種別:課程博士, 審査員:菅野 了次,大坂 武男,北村 房男 ,中村 二郎,平山 雅章
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10032号, Conferred date:2015/12/31, 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

専攻： Department of	物質電子化学	専攻	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学)
学生氏名： Student's Name	梶山 亮尚		指導教員 (主)： Academic Advisor(main) 菅野 了次
			指導教員 (副)： Academic Advisor(sub) 平山 雅章

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「Interfacial Reaction in Cathode Matrix of Lithium Ion Batteries」と題し、リチウム電池電極材料の界面における構造と反応機構を調べた成果をまとめたものであり、英語で記述され四章から構成されている。

第一章「Introduction」では、今後材料に求められる長寿命化・高電圧化に対し、現在の技術では本来の性能が十分に活用出来ていないこと、またその改善のキープポイントが固液界面を起点とした構造破壊の抑制である事を指摘し、界面制御をした均一な電気化学反応が重要であることを説明している。その説明資料として、現在の主要な各種電極活物質の性能ベンチマークと、今後市場ニーズの高まる電池の高エネルギー密度化に対して、有望な材料を抽出している。

第二章「Grain boundary composition effect on battery life」では、実電池の性能向上の妨げとなっている要因の一つ、多結晶体活物質の粒界割れに焦点を当てている。劣化した電極においては、粒子内部の導電パスが寸断され、電気化学反応に寄与できない孤立した結晶子が生じる。一般に粒界割れの原因はLi⁺イオンの挿入脱離に伴う結晶の膨張収縮歪であるとされるが、本研究では粒界で生じる固液界面反応に着目し、副反応生成物の抑制による効果を提唱し検証した。

充放電サイクル劣化前後の粒子の微細構造を解析したところ、劣化が激しい多結晶体粒子では、充電前から既に粒界のLi濃度と結晶子表層のNiO濃度が高く、これが粒界の抵抗被膜成長の因子であることが解った。粒界付近のこれら抵抗層は界面の分極を増大し、副反応を助長する。更に粒界における抵抗被膜の成長は、粒界体積の膨張を意味する。この体積膨張が粒界の割れすなわち粒界剥離の要因であることがわかった。このような粒界剥離の抑制を目的とし、エピタキシャル薄膜を用いて、界面の被膜生成を抑制するための保護コーティングのモデル実験を行い、効果的なコーティング種を特定。これを実電池の粒界に導入した結果、剥離の無いサイクル特性に優れた材料を得ることに成功した。これにより、粒界の抵抗被膜の生成とそれによる粒界膨張剥離の存在を明らかにした。加えて、理想実験的なエピタキシャル薄膜の正極で得られた知見が、実際の電池の活物質粒子の粒界修飾に極めて有効であり、長寿命化に有用であることを実用レベルで初めて実証した。

第三章「High-voltage interfacial reaction in cathode matrix」は、電池が高エネルギー密度化を達成するためのもう一つの手段として利用されている高電圧化に着目した研究である。高電圧に特異的なガス発生を抑制することで、現時点で使用困難な5V級Liイオン正極材料の使用が実現する。これは車載電池の高性能化・小型化に貢献できる。しかし、その開発の通過点に位置する4.5V以上の高電圧領域にはガス発生の問題が存在する。その克服方法を検討したものである。

Li基準4.5V以上の高電圧領域においては、正極合材中のカーボン系導電剤でアニオンインターカレーション反応が発生し、これが正極活物質および電解液との間で循環的な副反応を起こしていることが判った。この反応は電解液の分解や、正極の自己放電の要因である。明らかにした反応機構を基に、劣化抑制に有効な因子や制御方法を提案した。この反応は結晶性が低く比表面積が小さなもので低減でき、より具体的には、アニオンインターカレーション容量の無いグラッシーカーボンではガスが発生しないことが判った。高電圧用途の導電剤にはアニオンインターカレーションを起こさず、純粋に電子伝導性のみを有する部材が最適である。

第四章「Summary」では、本論文を総括している。

これを要するに、本論文はリチウム電池電極材料の界面構造と反応機構、電極特性との相関について記述し、今後の電極材料の設計指針として界面制御の重要性を提案した。本成果はリチウムイオン電池の開発の新しい方向性を与え、工学上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値があると認められる。

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).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	物質電子化学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (工学)	Doctor of
学生氏名 : Student's Name	梶山 亮尚		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	菅野 了次	
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	平山 雅章	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

It is necessary to understand interfacial battery reactions both in the repetitive and higher voltage regions in order to fabricate next-generation high-density lithium batteries. In this study, side reactions at the interface of the lithium battery cathode were first investigated, and then some improvements were made in those reactions. Initially, capacity deterioration of the batteries was suppressed by conducting nanocracking of cathode active particles. This nanocracking prevention was achieved owing to the nanocomposition effect in polycrystalline $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$, as determined by the grain boundary investigation conducted using NanoSIMS analysis. Higher concentration of Li/Ni in the grain boundary resulted in a remarkable resistive film growth in the boundary, then lead to the nanocracking. Such Li/Ni homogeneity in the polycrystalline nanostructure could be achieved by a post-annealing technique, which resulted in cracking suppression. A theoretical modification effect of the grain boundary was also investigated using an epitaxial $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ model electrode. The protective film modification on the electrode surface could prevent the resistive-film generation. Using productive polycrystalline particles, it has been demonstrated that the modification is quite effective not only at the surface but also at the grain boundary. High-voltage stability, especially for improving gas evolution, has also been discussed. The key issue considered is the anion intercalation property of the carbon conductive agent in the cathode matrix. Reversible anion intercalation takes place at the interface between the carbon agent and the electrolyte. The results show that the greater anion intercalation capacity of the conductive agent resulted in a large gas evolution in the batteries. Because of its active material-like properties, carbon conductive agent and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel construct a local battery, in which the conductive agent works as a reducing agent and the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel acts as an oxidative agent. The open circuit voltage degradation of the batteries could be an indicator of mutual redox processes proceeding in the composite cathode matrix comprising carbon, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel, and an anion-containing electrolyte.

Thus, the results show that the analysis of interfacial reactions in the epitaxial model electrodes provides quite useful information for the productive particle designing. The results also show that the precise understanding of the mutual interfacial reaction occurring in the composite electrodes could support a development of the next-generation lithium batteries.

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).