

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	リチウムイオン電池向け正極の劣化モデル電極作製と表面修飾による劣化メカニズム解明
Title(English)	
著者(和文)	阿部真知子
Author(English)	Machiko Abe
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第4141号, 授与年月日:2017年4月30日, 学位の種別:論文博士, 審査員:菅野 了次,川路 均,富田 育義,荒井 創,中村 二郎,北村 房男,平山 雅章
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第4141号, Conferred date:2017/4/30, Degree Type:Thesis 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

(論文博士)

論文要旨 (和文2000字程度)

報告番号	乙 第 号	氏 名	阿部真知子
(要 旨) リチウムイオン電池正極材料$\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$のサイクル劣化機構および表面修飾効果を、パルスレーザー堆積法で合成したエピタキシャル薄膜を用いたモデル電極系の解析により明らかにした。サイクル劣化機構を明らかにするために、層状岩塩相とスピネル相の混在した劣化モデル電極を合成し、サイクリックボルタンメトリーと表面X線回折法による構造変化のその場観察を行った。劣化モデル電極内のスピネル相は、電気化学活性が低くLiの脱挿入に関与しない。このため層状岩塩相のLi脱挿入量がサイクル経過と共に増加して電極表面の相変化を誘発し、Li脱挿入反応の可逆性が低下する。これより$\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$の劣化機構は以下の様に進行することが分かった。(i) 層状岩塩型での可逆的なLi脱挿入にともなう可逆的な構造変化、(ii) 電気化学活性の低いスピネル相の出現、(iii) 層状岩塩相への局所的なLi脱挿入量増加、(iv) 層状岩塩相がスピネル相を経てNiO-like構造に相変化、iiのスピネル相のNiO-like構造への相変化、大幅な電気化学活性低下、(V) iVの相変化の電極最表面からの進行。このように、電気化学活性の低いスピネル相出現が電気化学活性低下の引き金となり、スピネル相出現により劣化が促進されることが明らかとなった。さらに、酸化物表面修飾によるサイクル特性の改善の機構を明らかにした。酸化物としてZr-OとW-O表面修飾を選択した。走査透過型電子顕微鏡による電極断面観察を行った結果、Zrは$\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$薄膜上に存在し、Wは$\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$薄膜内部に存在していることが明らかになった。薄膜内部に拡散したWは、$\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$電極内部に15 nm程度の深さまで拡散し、Wの固溶により薄膜電極の表面近傍の原子配列にひずみが発生した。Zr-O表面修飾したモデル電極は、充放電サイクル後もスピネル相の増加を示さなかった。また、層状岩塩型の表面構造も安定化し、可逆的な構造変化が維持されることでサイクル特性が向上した。中性子反射率測定より、Zr-O表面修飾により電解液中のLiの濃度が、電極界面近傍において充放電中に増加することが明らかになった。Zr-O表面修飾により電気二重層が厚くなり、電荷効果交換速度が遅くなることでLi脱挿入量が減少した可能性がある。Zr-O表面修飾は電極表面を安定化させるだけでなく、電解液側の構造変化を引き起こし、サイクル特性向上に寄与することを見出した。W-O表面修飾電極では、充放電サイクル中に$\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$電極は構造劣化せず、高い結晶性を維持した。サイクル特性の向上は、修飾により充放電中の電極表面近傍の層状構造が安定化したことによると考えられる。すなわち、Zr-O表面修飾薄膜では、Zr酸化物が薄膜表面に堆積して$\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$の構造変化を抑制するのに対し、Wは結晶構造中に固溶して構造変化を抑制する効果があることが明らかになった。また、Zr-Oで表面修飾した電極はサイクル性が向上するが、抵抗値は増加して、電流密度が減少した。一方、W-O修飾電極の抵抗は増加せず、W酸化物による電極表面の修飾は、Zrの修飾より効果が大きいことを示している。このように、サイクル特性向上にはイオン半径の小さい元素を固溶させて結晶格子に歪みを導入し、充放電時の表面近傍の構造の安定性を向上させることが有効であることを明らかにした。混在電極を用いることによって電極の劣化状態が再現でき、表面修飾によるサイクル特性向上の機構の解明が可能であることを明らかにし			

た。このようにリチウム電池正極材料において、僅かな元素添加と格子歪みの制御が重要であること、欠陥濃度の評価と制御法の確立が性能向上に繋がる可能性があることを明らかにした。

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).

(論文博士)

論 文 要 旨 (英 文)

(300語程度)

(Summary)

報告番号	乙 第	号	氏 名	阿部真知子
(要 旨) Deterioration mechanism of $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ and surface modification effects by metal oxides (Zr-O and W-O) have been investigated using epitaxial model electrodes synthesized by pulsed laser deposition. The film electrodes comprise a mixture of layered rock-salt and spinel phases. The deterioration mechanism is analyzed using cyclic voltammetry and <i>in situ</i> surface X-ray diffraction measurements. The spinel phase in the electrodes has low electrochemical activity and is not involved in Li insertion/extraction. The amount of Li participating in the charge-discharge reactions in the layered rock-salt phase increases with cycling, inducing a phase change at the electrode surface, lowering the reversibility. Deterioration of $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ thin film progresses as follows: (1) Reversible structural changes in the layered rock-salt phase with reversible Li insertion/extraction, (2) the appearance of the spinel phase with low electrochemical activity, (3) a localized increase in the amount of Li inserted and extracted to the layered rock-salt phase, (4) the change from the layered rock-salt phase to the NiO-like structure via the spinel phase, a phase change from of the spinel phase formed in "2" to the NiO-like structure, and a significant decrease in electrochemical activity, and (5) the outermost surface of the electrode undergoes a phase change as step "4" progresses. In contrast, in the Zr-O surface modified electrode, the spinel phase does not increase on charging/discharging. Thus, the Zr-O modification stabilizes the surface of layered rock-salt structure, thereby improving the cycling characteristics. It was revealed that the improvement in the cycle characteristics was due to stabilization of the layered structure near the surface of the $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ film during charging and discharging by the W diffused within. Using the mixed model electrodes, it was elucidated that the mechanism of electrode deterioration and the origin of the improvement in cycling characteristics occurring on surface modification.				

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).