

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

(2000字程度)

報告番号	乙 第 号	学位申請者	阿部 真知子	
	氏 名	職 名	氏 名	職 名
論文審査員	主査 菅野 了次	教授	中村 二郎	特任教授
	川路 均	教授	北村 房男	准教授
	富田 育義	教授	平山 雅章	准教授
	荒井 創	教授		

本論文は「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」と題し、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結果をまとめたものである。日本語で記述され七章から構成されている。

第一章「序論」では $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ が正極活物質として実用化された背景と、現在の課題を概説している。特にリチウムイオン電池の長寿命化を達成するためには、電極における詳細な反応機構の解明が必須であるが、このような実用酸化物電極の界面反応研究には様々な課題があること、その電気化学反応の詳細を明らかにするためには電極構造をモデル化した基礎研究が必要であること、電極反応の基礎情報は実用電池の開発につながることなどの、本研究の意義・目的について記述している。

第二章「実験方法」ではメカニズム解明のために用いた電極を高度に単純化モデル化したエピタキシャル薄膜の合成、評価、解析方法について記述している。

第三章「劣化電極のモデル化に向けた層状岩塩型構造とスピネル型構造の混在電極の合成と構造、電気化学特性」では、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結果を述べている。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。初期段階では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が起きる。第二段階では電気化学活性の低いスピネル相が出現し、第三段階では層状岩塩相への局所的な Li 脱挿入量増加が起きる。第四段階では層状岩塩相がスピネル相を経て NiO-like 構造に相変化し、第二段階で出現したスピネル相が NiO-like 構造へ相変化し、大幅に電気化学活性が低下する。このように、電気化学活性の低いスピネル相の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。

第四章「薄膜の配向性検討」では、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ の電気化学的安定性は反応面と電圧範囲に依存することが明らかになった。

第五章「Zr-O 表面修飾による $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 薄膜の劣化メカニズム解明」では、Zr-O 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。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 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ 薄膜上に存在していることが明らかになった。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て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、電極界面近傍で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り 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明らかにした。

第六章「W-O 表面修飾による $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 薄膜の劣化抑制メカニズム解明」では W-O 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。W は $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ 電極内部に固溶した。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。

第七章「総括」では本論文を総括している。これを要するに、本論文は実用電池の $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ 電極材料において反応機構を明らかにするために単純化したモデル電極を作製し、電極長寿命化の課題となる劣化過程を明確にし、表面修飾が与える影響とその反応機構を、構造化学的観点から明らかにした。さらに、電極表面修飾が電解液構造に与える影響も明らかにした。本結果は酸化物電極の電気化学反応における新たな知見であるとともに、解明した現象は広く電極設計指針に有用な知見となると考えられ、理学的貢献するところが大きい。よって本論文は博士(理学)の学位論文として十分な価値があると認められる。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」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。