

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	その場中性子回折を用いたリチウムイオン電池の劣化要因解明
Title(English)	
著者(和文)	尾宮 哲也
Author(English)	Tetsuya Omiya
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12763号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:荒井 創,平山 雅章,稲木 信介,和田 裕之,鈴木 耕太
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12763号, Conferred date:2024/3/26, 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

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 エネルギー	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 (工学) Doctor of Engineering
学生氏名： Student's Name	尾宮 哲也		審査員主査： Chief Examiner	荒井 創 教授

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

21 世紀以降、PC や携帯電話、スマートフォン等の Mobile-IT や電動車による社会変革、さらに環境負荷低減に向けた再生エネルギー活用が推進されている。これらは搭載されている蓄電エネルギーデバイスの発達による恩恵が大きく、特にエネルギー密度や充放電サイクル安定性に優れるリチウムイオン電池 (LIB) が大きく貢献している。Mobile 機器やバックアップ用電源では、LIB を連続充電 (フロート充電) と需要に応じた放電を組み合わせた作動がなされているが、デバイス利用の長期化に向けて、その劣化機構解明は重要である。 本研究では、市販の円筒型 LIB を用いて、フロート充電を保持する条件、充放電サイクルを繰り返す条件、フロート充電と定期的な放電を組み合わせた条件で耐久性試験を実施した。耐久性試験前後の容量変化を評価したところ、フロート充電と毎日 1 回の満放電を組み合わせた条件では顕著な容量劣化が見られ、フロート充電とサイクル試験の劣化現象の単純な足し合わせでは、劣化挙動について説明が困難であった。劣化前後のセルに対して、微分電圧解析および交流インピーダンス測定を用いた非解体の劣化挙動解析を実施することで、フロート充電と毎日 1 回の満放電を組み合わせた条件では、正極の内部抵抗増大が顕著であったことが分かった。正極の内部抵抗増大の影響を把握するため、耐久性試験前後のセルで Operando 中性子回折測定を行い、放電開始から終了時までの全点あるいは数点の回折プロファイルを取得した。回折プロファイルに対し、Rietveld 解析プログラムを用いた自動結晶構造解析を実施することで、正極の格子定数変化を従来の手動解析と同程度の精度かつ短時間で取得した。耐久性試験前後の正極格子定数変化から、フロート充電と毎日 1 回の満放電を組み合わせた条件では、顕著な容量劣化の原因において、正極活物質量の損失起因の割合は少なく、大半 (約 8 割) は正極の内部抵抗増大によるものであった。 非解体の解析によって得られた結果について詳細を把握するため、セルの解体解析を実施した。Operando 中性子回折測定を行なったセルと同条件の試験を行なったセルを解体し、フルセル内の正負極を取得した。得られた電極を作用極、金属リチウムを対極としたハーフセルを作製し、充放電試験と交流インピーダンス測定を行なった。この結果、負極ハーフセルの容量劣化及び内部抵抗増大は軽微である一方で、正極ハーフセルでは顕著な容量劣化及び内部抵抗増大が見られ、非解体解析結果を支持する結果が得られた。セル解体により得られた電極に対し電子顕微鏡を用いた形態観察を実施したところ、正極粒子の粒子割れが生じた領域にマイクロメートルオーダーの電解液分解生成物の堆積が認められた。 先行研究結果と合わせて考察すると、放電を含むフロート充電では、充放電時サイクル時の活物質の膨張・収縮を伴う構造変化による正極粒子の粒子割れと、フロート充電時の長期間高電位保持の相乗効果で、正極上に電解液分解生成物が堆積し、正極の内部抵抗増大をもたらしたことが示された。さらに、分解生成物の生成メカニズムについては、正極単独の酸化解解による皮膜の増大と、負極側で生成した還元分解生成物が正極に移動する Crosstalk 反応によるものが考えられる。このうち、どちらの寄与が大きいかを明らかにするための実証実験について提案した。 さらに、上記の顕著な容量劣化を抑制するため、フロート充電電圧や放電深度について検討したところ、フロート充電電圧を低下させることで容量劣化が抑制されたことが明らかとなった。さらに、充電電圧低減により、正極の粒子割れや電解液分解生成物の堆積が抑制されたことが推察された。以上より、本研究では、LIB のフロート充電を含む条件下で進行する容量劣化の主要因を明らかにした。

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).

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 エネルギー	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 (工学) Doctor of Engineering
学生氏名： Student's Name	尾宮哲也		審査員主査： Chief Examiner	荒井創 教授

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

The degradation mechanism of lithium-ion batteries caused by continuous charge-discharge cycling has been extensively investigated. On the other hand, cells used in electronic equipment and backup applications are usually continuously charged and occasionally discharged upon their operation, and the degradation mechanism in such cases has been unclear.

In this study, I used commercial lithium-ion batteries and attempted to reveal the degradation mechanisms of the cells under continuous charging and occasional discharging conditions. As a result, I found that the combination of continuous charging and periodic full discharging resulted in a capacity decrease significantly larger than the sum of the capacity decrease in the continuous charging and full charge-discharge cycling. Non-disassembly analysis by operando neutron diffraction revealed that the degradation was mainly due to the incomplete charging and discharging of the cell caused by the increased positive electrode resistance. Disassembly analysis of the aged cells using electron microscopy indicated that the increased resistance in the positive electrode was due to the synergistic effects of the particle cracking during charge-discharge cycling and the accumulation of the electrolyte decomposition products during continuous charging. It was inferred that this accumulation of the electrolyte degradation products is due to either film growth on the positive electrode side or crosstalk reactions in which the reduction products generated on the negative electrode side are transferred to the positive electrode side. In this study, I proposed a demonstration experiment to clarify which contribution is significant.

In addition, I also found that the increase in resistance can be suppressed by reducing the charging voltage. Furthermore, it was inferred that the particle cracking and accumulation of the electrolyte decomposition products on the positive electrode were suppressed by reducing the charging voltage.

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)