

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	尾宮 哲也	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	荒井 創	教授	鈴木 耕太	准教授
	審査員	平山 雅章	教授		
		稲木 信介	教授		
和田 裕之		准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、モバイル・電動車・バックアップ用途で多用されるリチウムイオン電池 (LIB) を、常時は連続充電 (フロート充電) により満充電状態を維持しつつ、電力需要に応じて放電する場合の劣化機構を、電気化学手法および中性子回折により解析したもので、全 6 章から構成される。

第 1 章では、エネルギー密度・耐久性に優れる LIB の特徴・用途を示し、バックアップ用途では殆ど放電されずにフロート充電で満充電状態が保たれること、またモバイル・電動車・電力平準を併用するバックアップ用途では、フロート充電で満充電状態を保ちつつ需要に応じて放電するモードが多用されるが、これらの電池の劣化モードが未解明であることを述べている。また電池耐久性試験を継続しつつ、電池の状態を調べることの可能な非解体解析が重要であることを踏まえ、本研究の目的として、フロート充電および一時的放電を含むフロート充電を行った電池の劣化機構を、放電カーブ解析・インピーダンス解析・作動中 (Operando) 中性子回折測定を組み合わせて究明することを述べている。

第 2 章では、実験に用いたモデル電池としての市販円筒型 LIB、充放電条件、放電曲線微分法を始めとする劣化解析手法の詳細、特に Operando 中性子回折の実施と回折プロファイルを定量的に解析する Rietveld 法、さらに試験終了後の LIB を不活性雰囲気下で解体して内部を検証する解体解析手法について述べている。

第 3 章では、Operando 測定で得られる大量の回折プロファイルを、Rietveld 法による解析を効率的に行うための自動解析プログラムを、手動解析との比較により検証し、開発に寄与した内容について述べている。

第 4 章では、耐久性試験を行った結果、標準電圧におけるフロート充電およびサイクル充放電の繰り返しでは、充放電に利用可能なリチウムの減少 (Loss of lithium inventory: LLI) による比較的軽微な劣化が進むのに対して、標準電圧におけるフロート充電と定期的な満放電を組み合わせると、フロート劣化・サイクル劣化の和よりも遥かに顕著な劣化が見られること、また放電カーブ解析から劣化機構が LLI では説明できず、電池の内部状態を詳しく見る必要があることを明らかにしている。そこで実施した Operando 中性子回折測定の結果を Rietveld 法により解析することにより、正極材料がリチウム含有層状酸化物で負極材料が黒鉛であること、また容量低下の 8 割が正極の抵抗増大による充放電不良に起因し、2 割が活物質の損失に起因することを示している。さらに、非解体の解析結果を検証するために、試験後の LIB を解体して作製した単極セル試験にて、耐久性前の状態と比べたところ、黒鉛負極単体の劣化は軽微であるのに対し、層状酸化物正極単体で著しい抵抗増大と劣化挙動が認められ、電極の顕微鏡観察により、正極粒子の粒子割れが生じた領域に電解液分解生成物の堆積が認められ、これが抵抗増大の原因となったことを明らかにしている。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・収縮による正極粒子の粒子割れと、フロート充電時の電解液分解との負の相乗効果により正極の内部抵抗が増大したことを示し、この分解生成物の由来を解明するモデル実験系を提案し、抵抗増大をもたらす電池内プロセスを明らかにする道筋を示している。

第 5 章では、第 4 章で示した顕著な容量劣化の抑制する LIB 運転法を検討したところ、放電深度軽減よりもフロート充電電圧低減が劣化抑制に有効であることを明らかにし、長期に渡って LLI による軽微な劣化のみが進むことを示している。

第 6 章では前述の内容を総括し、放電を含むフロート充電における LIB の劣化が正極における抵抗増大に起因し、この劣化が充電電圧の制御により軽減できることを示している。

これを要するに本論文は、充電しながら放電使用する際の LIB の顕著な劣化の発現機構を、Operando 中性子回折・放電カーブ解析・インピーダンス解析といった非解体解析および試験終了後の解体解析を駆使して検討し、正極粒子の割れに堆積した電解液分解生成物に起因する内部抵抗上昇が劣化の原因であり、充電電圧低減により劣化抑制が可能なことを明らかにしたものであり、学術上の貢献が大きい。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。

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。