

氏名	安藤 慧佑 <small>アンドウ ケイスケ</small>
所属	都市環境科学研究科 都市環境科学専攻 分子応用化学域
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	都市環境博 第 249 号
学位授与の日付	平成 30 年 9 月 30 日
課程・論文の別	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題名	Degradation Diagnosis of Lithium-Ion Batteries Using dV/dQ Curve Analyses and Single Particle Measurement (微分曲線解析および単粒子測定法によるリチウムイオン電池の 劣化メカニズム解析)
論文審査委員	主査 教授 金村 聖志 委員 教授 内山 一美 委員 准教授 梶原 浩一

【論文の内容の要旨】

本格的な電気自動車の普及のためには、搭載するリチウムイオン電池の性能向上が必要である。さらに電気自動車のコストの約半分を占めるリチウムイオン電池は、頻繁な交換が困難であるため車両と同等以上の寿命が求められる。リチウムイオン電池の寿命向上のためには、実使用環境を考慮した劣化メカニズムを明らかにし、それに対応した改善が必要である。リチウムイオン電池に起こりうる劣化現象は既に種々報告されているが、それらがリチウムイオン電池にどれだけ影響を及ぼすかは明らかになっていない。本論文では、リチウムイオン電池に起こる複数の劣化現象の影響度を評価する手法として放電曲線の微分曲線解析（dV/dQ曲線解析）に着目した。dV/dQ曲線解析は、電池を解体することなく、電池反応を正極反応と負極反応に分離することができ、非破壊で正極および負極の電気化学特性の変化、特に潜在的な容量の変化を評価することができる手法である。また、dV/dQ曲線解析の結果、改善が必要だと示唆された正極の劣化について、単粒子測定法を用いてより詳細に調べた。劣化した正極の評価は既に報告されているが、その電気化学評価のほとんどで活物質に導電助剤と結着材が混合した複合電極が用いられている。こうした複合電極では、各部材と電極の三次元構造（厚みや多孔度）の影響を受けるため、活物質のみの正確な性能評価が困難である。単粒子測定法は活物質粒子 1 つに対して電気化学測定を行う手法であり、複合電極による影響を排除することができる。

第二章では、混合正極リチウムイオン電池の保存劣化メカニズムを明らかにした。混合正極とは、複数種類の正極活物質（スピネル系や層状系など）を混合することで、コスト

や安全性、容量を総合的に設計した正極である。混合正極リチウムイオン電池 ($0.25\text{LiMn}_2\text{O}_4+0.75\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{Graphite}$) に対して、環境温度 (0, 25, 45, 60° C) とSOC (State of Charge, 0, 40, 60, 70, 80, 100%) を変えた保存試験を行なった。保存試験前後のdV/dQ曲線解析の結果、保存劣化は次の3つの傾向が確認された。“①温度が高いほど劣化が進行する。②SOCが高いほど劣化が進行する。③高温+中SOC域では特異的に劣化が進行し、保存日数の経過により劣化速度が変化する。”①と②に関しては、従来の保存試験でよく知られた結果であったが、③に関しては、混合正極で特徴的な劣化であることが示唆された。

第三章では、混合正極リチウムイオン電池のサイクル劣化メカニズムを明らかにした。混合正極リチウムイオン電池に対して、環境温度 (0, 25, 45° C) とSOC範囲 (70–100, 0–100%) を変えたサイクル試験を行なった。サイクル試験前後の放電曲線からdV/dQ曲線解析を行なうことで正極と負極の劣化について評価した。さらに容量減少の要因をリチウムイオンが不活性化した場所と仮定することで、容量減少の要因を「SEI (Solid Electrolyte Interface) の生成と成長」、「正極の劣化」、「負極の劣化」の3つに半定量的に分離する手法を確立した。その結果、サイクル劣化は次の3つの傾向が半定量的に示すことに成功した。“①温度が高いほどSEIの生成と成長による劣化の割合が大きい。②高SOCでの滞在が相対的に高いSOC範囲70–100%においてSEIの生成と成長による劣化の割合が大きい。③SOC範囲が広いSOC範囲0–100%において層状系正極活物質の劣化が進行する。”

第四章では、正極活物質の充放電サイクルに伴う構造変化の影響について単粒子測定法を用いて評価した。サイクル試験を実施したリチウムイオン電池 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2/\text{Graphite}$) を解体し、正極合材をN-メチル-2-ピロリドンと炭酸ジメチルにより洗浄することで回収した正極活物質粒子について、走査型透過電子顕微鏡による構造観察および単粒子測定法による電気化学評価を行った。その結果、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ のサイクル劣化は次の2段階で進行することが示唆された。“サイクル前半、粒子最表面において層状型からNaCl型への結晶構造変化が生じることにより交換電流密度が低下し、電荷移動反応が起こりにくくなっていることが電気化学的に示された。しかし、その影響は小さいものと考えられる。またサイクル後半、粒子内部において島状に結晶構造変化が生じることにより粒子内の見かけの拡散係数が低下、すなわち、リチウムの粒子内拡散が遅くなることが電気化学的に示された。この変化量は大きく、その影響が大きいものと考えられる。”この結果から、長寿命正極活物質の実現のためには粒子内部の構造変化を抑制し、リチウムイオン電池の拡散速度を維持する必要があるものと考えられる。

本論文で得られた結果はリチウムイオン電池の寿命性能向上するうえでとても重要である。今後、他の電池構成や実使用環境を反映した試験条件に本手法を適用し、劣化現象の影響を比較検討することで、改善方法や制御方法を決定し、より長寿命なリチウムイオン電池の開発に大きく貢献できる。学術的にも実用的にも有意義な研究成果を得ることができた。