

主 論 文 要 旨

報告番号	甲 乙 第	号	氏 名	喜田 佳典
主 論 文 題 目： 黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極を用いた長サイクル寿命型リチウム 二次電池の開発				
(内容の要旨) 近年、携帯電話、ノート型パソコンなどの高性能化、高機能化に伴い、携帯機器用電源としての電池に求められる仕様は、年々高まっている。また、環境問題の観点からエネルギー対策として、クリーンな発電システムと組み合わせた電池システムへの応用も期待され、電池に求められる性能が益々高まってきている。本開発では、2 kWh 級で家庭用の負荷平準化用リチウム二次電池システムの開発を背景として、特に課題となる長サイクル寿命に焦点を置き、正極材料、負極材料の選択、これらの候補材料の組み合わせにおけるサイクル寿命の評価、および充放電サイクル試験によるサイクル劣化要因を明らかにすることを目的として開発した。 まず、黒鉛負極、コークス負極、黒鉛とコークスを混合した黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極について、リチウム二次電池用負極としての充放電特性、サイクル特性などの基本特性を検討し、黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極が優れたサイクル特性を示すことを明らかにした。更に、黒鉛負極、コークス負極、黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極において、サイクル劣化の傾向が異なる要因について、特に負極に吸蔵されたLi、および負極表面に付着したLi化合物に着目し、これらの状態を ⁷ Li核磁気共鳴法を用いて明らかにした。 また、リチウム含有ニッケルコバルト複合酸化物と、黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極の組み合わせにおいて、長サイクル寿命に適した $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ におけるx値、および黒鉛とコークスの混合比を検討し、 $x=0.3$ の正極、黒鉛:コークス=4:1(重量比)の混合比かならる負極を組み合わせた電池が、最もサイクル特性に優れることを確認した。 更に $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 正極と黒鉛/コークスハイブリッド(4/1)炭素負極を組み合わせた電池の充放電サイクル試験に関し、負極表面に形成されたLi化合物、負極のインピーダンス、充電方法の変更による容量増大などの結果から、負極表面での被膜形成に伴うインピーダンス増大が容量劣化の要因の一つであることを明らかにした。また、サイクル劣化後の電池から正・負極を取り出し電極性能を測定したところ、正・負極ともに充放電容量の低下の割合は、電池の劣化の割合よりも小さかった。また、電池系での正極の使用領域を明らかにすることで、充放電に関与できるLiが負極上で被膜形成などの副反応として消費され、正・負極ともに充放電能力としての低下割合は小さいものの、電池として充放電できるLi量が減少、つまり電池容量が低下したことを明らかにした。 これらの開発結果により、既に実用化されているリチウム二次電池で主として使用されている LiCoO_2 正極と黒鉛負極を組み合わせたシステムでは為し得なかった長サイクル寿命化が実現できた。また、充放電サイクルに伴う劣化機構を明確にできたことは、今後の課題となる更なるサイクル特性改良技術に対し、工学的価値が高いと考えられる。				