

**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**

平成 17 年度

喜田佳典

目 次

目次	i
第1章 緒言	
1.1 本開発の背景	1
1.1.1 はじめに	1
1.1.2 電池の歴史	2
1.1.3 リチウム二次電池の歴史	4
1.1.4 エネルギー問題	7
1.2 本開発の目的	9
1.3 本論文の構成	10
1.4 第1章 参考文献	11
第2章 リチウム二次電池用黒鉛負極、コークス負極、黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極の電気化学的特性	12
2.1 緒言	12
2.2 実験方法	13
2.2.1 試料	13
2.2.2 電気化学的特性の測定	13
2.3 実験結果と考察	14
2.3.1 炭素負極の充放電特性	14
2.3.2 炭素負極を用いた電池のサイクル特性	15
2.3.3 黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極の充放電特性	16
2.3.4 黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極を用いた電池のサイクル特性	16
2.4 まとめ	18
2.5 第2章 参考文献	28

第3章 ^7Li核磁気共鳴法を用いたリチウム二次電池用炭素負極に関する研究	29
3.1 緒言	29
3.2 実験方法	31
3.2.1 試料	31
3.2.2 電気化学的特性の測定	31
3.2.3 ^7Li NMR法を用いた炭素負極中のリチウム存在状態解析	31
3.2.4 劣化要因の解析	32
3.3 実験結果と考察	33
3.3.1 黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極の充放電挙動	33
3.3.2 充放電サイクル試験後の黒鉛、黒鉛/コークスハイブリッド炭素、コークス中のリチウムの存在状態	33
3.3.3 黒鉛、コークス負極上に形成される不活性リチウムの電圧領域	35
3.4 まとめ	38
3.5 第3章 参考文献	51
第4章 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$正極と黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極を組み合わせた長サイクル寿命型リチウム二次電池のサイクル特性	53
4.1 緒言	53
4.2 実験方法	55
4.2.1 試料	55
4.2.2 電気化学的特性の測定	55
4.3 実験結果と考察	57
4.3.1 黒鉛/コークスハイブリッド炭素の混合比	57
4.3.2 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 正極を用いた14500型電池の特性	58

4.3.3	ロードレベリング用途としての30650型電池 のサイクル特性	60
4.4	まとめ	62
4.5	第4章 参考文献	75
第5章	リチウム含有ニッケル - コバルト複合酸化物正極と黒鉛/ コークスハイブリッド炭素負極を用いたリチウム二次電池 のサイクル特性に関する研究	77
5.1	緒言	77
5.2	実験方法	79
5.2.1	30650型電池	79
5.2.2	電気化学的特性の測定	79
5.2.3	2000サイクル後の負極の解析	80
5.3	実験結果と考察	81
5.3.1	LiNi _{0.7} Co _{0.3} O ₂ 正極と黒鉛 / コークスハイブリッド (4 / 1)炭素負極を用いた30650型電池の サイクル特性	81
5.3.2	2000サイクル後の電池から取り出した黒鉛/コーク スハイブリッド炭素負極の解析	81
5.4	まとめ	85
5.5	第5章 参考文献	96
第6章	リチウム含有ニッケル - コバルト複合酸化物正極と黒鉛 /コークスハイブリッド炭素負極を用いたリチウム二次 電池のサイクル劣化に関する研究	98
6.1	緒言	98
6.2	実験方法	100
6.2.1	30650型電池	100
6.2.2	電気化学的特性の測定	100

6.2.3	2350サイクル後の正極、負極の解析	101
6.3	実験結果と考察	102
6.3.1	30650型電池のサイクル特性	102
6.3.2	充放電サイクル試験後の $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 正極の解析	102
6.3.3	充放電サイクル試験後の正極、負極の電気化学的 分析	103
6.4	まとめ	106
6.5	第6章 参考文献	120
第7章 総括		122
7.1	本開発の成果	122
7.2	本開発の工学的意義	125
7.3	今後の課題	126
謝辞		127
著者の発表業績		129

第1章 緒言

1.1 本開発の背景

1.1.1 はじめに

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、高エネルギー密度を有するリチウム二次電池について、特にサイクル寿命に着目して、適した正極活物質、負極活物質、およびこれらの組合せについて検討し、長サイクル寿命を有するリチウム二次電池を開発した。更に、この電池の充放電サイクルに伴うサイクル劣化の機構について解析し明らかにした。

1.1.2 電池の歴史

電池の歴史は古く、およそ2000年前のバグダッドの電池まで遡ることになる。銅の円筒に鉄棒が固定された容器の中に酢、ワインを入れることで、0.4~0.8Vの電圧を取り出すことが可能な電池を既に使用していたと言われており、装飾品に金や銀のメッキを施すのに使用したのではないかと考えられている。

近代の電池としては、わずか200年余り前の1791年イタリアBologna大学の生理学者Galvaniが、カエルの足を使用し、異種金属で触れるとカエルの筋肉が収縮する現象を見いだした。更にその影響を大きく受けて、1800年物理学者のVoltaが、異なる金属を一つの溶液に浸すことで起電力が生じるVoltaの電池を発見し、電池の歴史が本格的に幕を開けた [1 - 1]。当時、電気は、ほぼ静電気として知られているのみであり、安定した電圧で安定した電流を取り出すことのできるVoltaの電池の発明は、他の科学技術に大きな影響を与えたようである。

まず、1800年Nicholsonによる水の電気分解、1807年Davyによる熔融塩電解を用いたアルカリ金属の分離、1820年Oerstedによる電流の磁気作用発見、1822年Ampereによるアンペールの法則、1826年Ohmによるオームの法則、1830年Faradyによる電磁誘導の法則、1833年同じくFaradyによるファラデーの法則、1834年Lenzによるレンツの法則など、電気が関与する科学技術が一気に花開くこととなる。

電池においても、1836年Daniel、1839年グローブ、1842年ポッケンドルフ、1843年ライブが電池の発明と改良を進め、1859年プランテによって鉛蓄電池が、1866年ルクランシェによって二酸化マンガン正極と亜鉛負極を用いるルクランシェ電池が発明された [1 - 1] [1 - 2]。その後も多大な改良が加えられながら、100年あまり、一次電池の二酸化マンガン乾電池と、二次電池の鉛蓄電池が代表的な電池として使用されることになる。一次電池としては、その後、アルカリマンガン乾電池、銀電池、リチウム一次電池などが開発され、現在も市販されている。

二次電池の歴史は、上述した1859年プランテが発明した鉛蓄電池に始まる。

その後、ニッケルカドミニウム蓄電池、密閉型鉛蓄電池、ニッケル水素吸蔵合金蓄電池、リチウム二次電池などが開発され、市販されている。ニッケルカドミニウム蓄電池は、1899年ユングナーが発明し、1960年代以降に民生用電池として市販された。ニッケル水素吸蔵合金蓄電池は、1960年代後半、米国 Brookhaven National Laboratoryにおいて Mg_2Ni が250 で水素を大量に吸収し、その速度も速いことが見いだされ、その後の改良により1990年実用化され商品化された。

リチウム二次電池は1980年代、リチウム一次電池の技術をベースに開発が進められ、二酸化マンガン、五酸化バナジウム、二硫化チタンなどを正極、リチウム - アルミニウム合金、リチウム - ウッド合金などを負極としたリチウム二次電池が開発された。その後、炭素を負極とした研究も進められ、1989年炭素負極を用いた円筒形のリチウム二次電池が実用化された。

1980年代以降、電池技術は急速な展開を迎え、実用化が飛躍的に進んだが、これは、1970年代以降の半導体、液晶などのエレクトロニクス技術の急速な進歩により、ポータブル機器の小型化、軽量化、高性能化が一気に進み、電池に求められる特性が大きく変化したことも大きく影響している。1990年代以降、地球環境にやさしい科学技術が一層着目されており、環境を考えた電池用途、環境を考えた電池材料の選択が、次世代電池技術を更に高性能化させる駆動力となっている。

1.1.3 リチウム二次電池の歴史

電池の負極としては、放電電位が卑であり、単位体積あたり、および単位質量あたりの取り出すことのできるエネルギーが大きいことが望まれる。特にリチウムは、その酸化還元電位が -3.045 V （標準水素電極基準）と低く、原子量が小さく単位質量あたりの理論エネルギー密度が 3860 mAh/g と大きいことから、これを負極とすることで、高容量かつ高電圧の電池の開発が期待できる。そこで、古くから二次電池の負極材料として着目されてきたが、リチウム金属の溶解析出反応は、析出時に針状結晶となりやすく、短絡などのおそれなどから二次電池には不相当と考えられている。また、析出したリチウムは、電解液との副反応により消費されやすいため、充放電効率が低下する。これらの理由で、リチウム金属をリチウム二次電池の負極として使用するには多くの課題が残されており、エネルギー密度は低下するものの、これらの課題を回避しやすいリチウム合金、および炭素材料などの層間化合物などの開発が進められてきた。

リチウム合金は、合金化させる金属、例えばアルミニウムの格子中でリチウムのイオン化が生じるため、リチウム金属で課題とされるデンドライト、電解液との副反応が生じにくい。このことから、リチウム - アルミニウム合金を負極として用いたコイン型リチウム二次電池などが実用化されている。特定の化合物の内部にリチウムを蓄え、リチウム金属の溶解析出反応を電解液との界面で生じさせない方策として、リチウムを挿入・脱離可能な層間化合物が検討されている。三酸化モリブデン、二硫化チタンなどをリチウム二次電池用負極として用いる検討も多くなされてきたが、リチウム挿入・脱離の電位が高くなってしまふことから、電池の高エネルギー密度化の観点で不利である。

炭素は、リチウムを化学的に挿入可能であることがGuerardらの報告[1 - 4]で知られており、電気伝導性の面でも有利である。しかしながら、炭素への電気化学的なリチウムの挿入は容易ではなく、1970年Deyらが、プロピレンカーボネート中で黒鉛へのリチウムの電気化学的な挿入を試みたが、ガス発生が生じ失敗に終わっている [1 - 5]

その後も、炭素材料への電気化学的なリチウムの挿入の研究は進められ、1981

年池田らがジメトキシエタンの混合溶媒中で、黒鉛へのリチウムの電気化学的な挿入・脱離が可能であることを見だし [1 - 6] 更に1983年Basuらがジオキソラン中でも可能であることを見だしている [1 - 7] また、1980年代に吉野らが低結晶性のコークスを用いて [1 - 8] 矢田らがポリアセンなどを用いて [1 - 9] リチウムの電気化学的な挿入脱離が可能であることを見だしている。

1990年Dahnらによって、これまで主溶媒として用いられてきたプロピレンカーボネートに、エチレンカーボネートを混合することで、黒鉛への電気化学的なリチウムの挿入脱離が可能であることが報告された [1 - 10] また、1992年藤本らによって、エチレンカーボネート系電解液中で電気化学的に充放電可能であり、理論容量に近い370 mAh/gの放電が可能であることが報告され [1 - 11] 更にはコバルト酸リチウム正極と組み合わせることで、放電電圧が3.5~4.0 Vで、比較的放電曲線が平坦な二次電池が実現可能であることが報告された [1 - 12] 当時のリチウム二次電池のエネルギー密度は、体積エネルギー密度：200 Wh/l、質量エネルギー密度：100 Wh/kgレベルとエネルギー密度が低いが、その後の活発な開発により、2004年12月現在、直径18 mm、高さ65 mmの円筒形電池において、体積エネルギー密度は500 Wh/lを超え、質量エネルギー密度も200 Wh/kgに近いリチウム二次電池が開発され、市販されるようになった。

現在、リチウム二次電池用として広く使用されている炭素負極は、大半が黒鉛である。黒鉛は、 sp^2 混成軌道を有する炭素が六角の網目状に a、b 軸方向に広がり、これが van der Waals 力により A B A B A B の規則的配列で c 軸方向に積層した構造を有し、それぞれの層が層間距離 $d_{002} = 0.3354$ nm 程度離れている。リチウムが層間に吸蔵されると層間が広がり、最大 C_6Li までリチウムを蓄えることが可能とされており、このとき372 mAh/gのエネルギーを蓄えていることになる。尚、結晶性の低いコークスなどは、c 軸方向のつながりが短く、また a、b 軸方向への広がりも狭いことが多い。

黒鉛においては、蓄えられたリチウムが吸蔵、放出される電位は、そのほとんどが0.2 V vs. Li/Li⁺以下の電位であり、その電位変化も小さく平坦である。一方、結晶性の低いコークスは、0.0~1.0 V vs. Li/Li⁺でかなり均等に吸蔵、

放出がなされるため、電位変化が大きい。電池電圧が平坦であることは、電池の実仕様を考慮すると優位であると考えられるが、電池のサイクル寿命、高率放電に対する負荷特性、使用可能な電圧下限などの関係から一概にどちらが好ましいとは言えないため、電池のアプリケーションに応じた選択が必要である。

一方、リチウム二次電池の正極は、コイン型リチウム二次電池で使用されていた二酸化マンガンなどの酸化物を主流として開発が進められてきた。一方で、1980年Mizushimaらは、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) が電気化学的にリチウムを挿入脱離可能であり、 Li_xCoO_2 において、約4.25 Vまででリチウムを $x = 0.85$ から0.5まで脱離可能であり、0.8まで再挿入可能であることを報告している[1 - 13]。その後、Delmas [1 - 14]、Mendiboure [1 - 15]、Thomas [1 - 16]、Plicta [1 - 17]、Auborn [1 - 18] などによる LiCoO_2 、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、リチウム含有ニッケルコバルト複合酸化物 ($\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$) などの開発が進められた。

前述のようなリチウム、リチウム合金、炭素負極の開発、およびコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、リチウム含有ニッケルコバルト複合酸化物正極などの開発をもとに、1990年、炭素を負極、コバルト酸リチウムを正極とした円筒形のリチウム二次電池を実用化された。しかしながら、当初の炭素負極は、低結晶性の炭素を負極として用いており、高エネルギー密度化などに課題が残されていた。1994年、黒鉛を負極としたリチウム二次電池が実用化され、以来、黒鉛負極とコバルト酸リチウム正極を組み合わせたリチウム二次電池が基本構成となり、携帯電話、ノート型PCなど携帯機器の普及、高機能化に伴い、広く世界中で使用されることとなった。

1.1.4 エネルギー問題

1950年代、中東において油田が大量に発見され、豊富な石油資源とともに、近代工業社会が発展、大量生産、大量消費の時代が日本を豊かにしてきた。しかしながら、1973年の第1次オイルショック、1979年の第2次オイルショックを通して日本は、自然エネルギーの開発と有効利用について考え直す必要に迫られた。日本政府は、1973年に通商産業省工業技術院でサンシャイン計画を立案、新エネルギーの開発に対する取り組みをスタートさせた。

電力はもともと貯蔵が困難であり、電力会社は最大需要に応じた発電設備を建設し、負荷の変動に応じて発電量を調整して対応してきた。しかしながら日本は、冷房需要が多く夏季最大電力需要が突出していることや、素材型産業から加工組み立て型産業への構造変化などにより、平均使用電力に比べて最大電力が著しく高くなっており、最大電力に応じた発電設備の投資は効率的とは言えない状況となっている。

また、日本の発電は、原子力、地熱、天然ガス、石油、水力発電などからなっているが、1日の電力需要変化に合わせて原子力、地熱、天然ガスなどの発電量を細かく制御することは効率が悪いとされており、負荷変動への対応は、もっぱら石油、水力発電に依存している。しかしながら、我が国での石油発電の比率は年々減少しており、揚水発電を中心とする水力発電は、そのシステムの建設に莫大な面積を必要とし、立地面、環境面の制約などが大きく、石油、水力発電だけで電力需要の負荷変動に対応することは難しくなっている。更に、日本は地理的に外国からの電力供給も容易でないことから、世界的に見ても、電力貯蔵、負荷平準化の必要性が非常に高い国と言える。

大規模な負荷平準化が可能となれば、最大電力を抑制できるため、発電設備への投資を抑制可能であり、深夜電力を昼間使用することで、1日の電力需要の変化も小さくなるため、効率的な発電方法を選択することができる。この負荷平準化の手法として、レドックスフロー電池、ナトリウム硫黄電池などが試験されてきた。また、阪神大震災の反省などから、インフラ設備のリスク分散の概念が重要視されつつある。

これらの日本特有の電力需要の大きな変動、国有面積が小さいこと、島国であること、地震などの自然災害が多いことなどを考慮し、リスク低減可能な分散型のエネルギー貯蔵システムが必要と考えられる。また、分散型として家庭用を考慮すると、エネルギー貯蔵システムのエネルギー密度も重要な要素となり、大型のリチウム二次電池の開発が重要と考えられる。

以上の観点から、特に日本では負荷平準化を目的とした、分散型エネルギー貯蔵システムとして、リチウム二次電池の開発が急務であると考えられる。

1.2 本開発の目的

本開発では、前述の目的を達成するため、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において、特に課題となる長サイクル寿命に焦点を置き、正極材料、負極材料の材料開発、および14500型、または30650型の円筒形リチウム二次電池による充放電サイクル特性評価、サイクル劣化解析により更なる充放電サイクル特性向上の手がかりを明確にすることを目的とした。

特に、長サイクル寿命に適したリチウム二次電池の正極材料、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負極、正極それぞれについて解析し、電池としての劣化要因を解明することを目的とした。

1.3 本論文の構成

第2章では、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ついて、リチウム二次電池用負極としての基本特性を検討し、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が、サイクル特性に及ぼす影響を明らかにする。

第3章では、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が、この劣化要因解明において、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 ^7Li 核磁気共鳴法を用いて明らかにする。

第4章では、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、最もサイクル特性に優れた正極と負極の組合せを明らかにする。

第5章では、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 正極と黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極を組み合わせた電池の充放電サイクル特性に関し、特に負極に着目してサイクル劣化要因を解析し、負極に吸蔵されたLi、および負極表面に付着したLi化合物の量、更には負極のインピーダンスに着目し、劣化のメカニズムを明らかにする。

第6章では、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 正極と黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極を組み合わせた電池のサイクル劣化について、正極、負極の充放電能力の劣化度合いと電池としての劣化度合いを比較、充放電に關与できるLiの劣化度合いを中心に、正極と負極を組み合わせた電池としての劣化要因を解析し、本電池系の劣化メカニズムを明らかにする。

1.4 第1章 参考文献

- [1-1] 吉澤四郎, 新しい電池, 東京電機大学出版局, 1970, p.1~3.
- [1-2] 吉澤四郎, 電池, 講談社サイエンティフィック, 1982, p.1~74.
- [1-3] 松田好晴, 竹原善一郎, 第3版電池便覧, 丸善, 2001, p.3~21.
- [1-4] D. Guerard, A. Herold, *Carbon*, **13**, 337 (1975).
- [1-5] A. N. Dey, B. P. Sullivan, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 222 (1970).
- [1-6] 池田宏之助, 生川訓, 中島仁志, 公開特許公報 昭57-208079 (1982).
- [1-7] S. Basu, U. S. Patent 4423125 (1983).
- [1-8] 吉野彰, 四方雅彦, 公開特許公報 昭63-121260 (1988).
- [1-9] S. Yata, H. Kinoshita, M. Komoi, N. Ando, T. Kashiwamura, T. Harada, K. Tanaka, T. Yamabe, *Synth. Met.*, **62**, 153 (1994).
- [1-10] J. R. Dahn, R. Fong, M. J. Spoon, *Phys. Rev B*, **42**, 6424 (1990).
- [1-11] 藤本正久, 好永宜之, 能間俊之, 高橋昌利, 古川修弘, 第15回新電池構想部会討論会講演予稿集, 1992.
- [1-12] 斎藤俊彦, *新素材*, **4(4)**, 54 (1993).
- [1-13] K. Mizushima, P. C. Jpones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **15**, 783 (1980).
- [1-14] C. Delmas, J. J. Braconnier, P. Hagenmuller, *Mat Res. Bull.*, **17**, 117 (1982).
- [1-15] A. Mendiboure, C. Delmas, P. Hagenmuller, *Mat Res. Bull.*, **19** 1383 (1984).
- [1-16] M. G. S. R. Thomas, W. I. F. David, J. B. Goodenough, *Mat Res. Bull.*, **20** 1137 (1985).
- [1-17] E. Picta, M. Salomon, S. Slane, M. Uchiyama, D. Chua, W. B. Ebnber, H. W. Lin, *J. Power Sources*, **21**, 25 (1987).
- [1-18] J. J. Anborn, Y. L. Barberio, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 638 (1987).

第2章 リチウム二次電池用黒鉛負極、コークス負極、黒鉛／コークスハイブリッド炭素負極の電気化学的特性

2.1 緒言

近年、家庭用のロードレベリングシステム用電池のような分散型エネルギー貯蔵システム用長寿命型リチウム二次電池の需要が高まってきている [2 - 1]。エネルギー貯蔵システム用のリチウム二次電池は、1日に1回充放電するとして10年間の長期使用に耐える必要性があるため、通常の携帯機器用の電源としてのリチウム二次電池よりも、遙かに長サイクル寿命特性を備える必要がある。

炭素材料はサイクル特性や安全性の観点でリチウム金属負極よりも有利であるため、民生用リチウム二次電池用負極材料として、広く使用されている [2 - 2] [2 - 3] [2 - 4] [2 - 5] [2 - 6]。しかしながら、エネルギー貯蔵システム用リチウム二次電池用の負極材料としては、現在、民生用リチウム二次電池で使用されている炭素負極よりも遙かに優れた充放電特性を持ち合わせた負極材料の開発が必要不可欠である [2 - 7] [2 - 8]。そこで、炭素材料の物性と充放電特性の関係に着目し、種々炭素材料のサイクル特性について検討することが重要と考えた。

本開発では、種々黒鉛、コークス、黒鉛とコークスの混合物について、三電極式試験セル、または14500型の円筒形電池で電池特性を検討した。尚、本検討では、後述の理由で、この黒鉛とコークスの混合物を黒鉛／コークスハイブリッド炭素と称する。

2.2 実験方法

2.2.1 試料

本開発では、炭素負極材料として、種々天然黒鉛、人造黒鉛、コークス、黒鉛とコークスの混合物を使用した。使用した炭素材料の物性をTable 2 - 1に示した。結晶性パラメータは、CuK α を用いた粉末X線回折(XRD)法により測定した回折パターンから算出した。平均粒子径はレーザー回折式粒度分布測定装置(島津製作所製、SALD-2000)を使用して測定した。比表面積は、比表面積測定装置(Micromeritics製、Model-1200)を使用してBET法により測定した。

黒鉛/コークスハイブリッド炭素は、天然黒鉛にコークスを混合することで作製した。

2.2.2 電気化学的特性の測定

炭素負極の充放電特性は、対極および参照極としてリチウム金属を使用し、三電極式試験セルを用いて、25℃の環境下、0.0~1.0 V vs. Li/Li⁺の範囲で0.25 mA/cm²の電流密度で充放電して測定した。電解液として、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)、またはECとジメトキシエタン(DME)の等体積混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を1 mol dm⁻³の濃度になるように溶解して使用した。

14500型円筒形電池(直径:14.2 mm、高さ:50.0 mm)のサイクル特性試験は、正極材料としてコバルト酸リチウム(LiCoO₂)を用いて作製し、2.7~4.2 Vの電圧領域において、0.2 Aの定電流で充放電した。

2.3 実験結果と考察

2.3.1 炭素負極の充放電特性

EC/DME 混合電解液、および EC/DEC 混合電解液を用いた際の炭素負極の充放電特性をそれぞれ Fig. 2 - 1、Fig. 2 - 2 に示した。EC は炭素材料を充放電する際に優れた特性を示す電解液の溶媒であることが知られており [2 - 9][2 - 10] 選択した。また、低粘度のカーボネートやエーテルは、EC を含む非水系電解液のイオン導電率を向上させるのに優れた溶媒であることが知られており、低粘度溶媒の典型的な溶媒として DME と DEC を選択して使用した。

天然黒鉛や人造黒鉛は、EC/DEC 中でコークスよりも大きい放電容量を示した。EC/DEC 中での炭素材料の放電容量は、炭素材料の結晶性に依存していることがわかった。高結晶性の炭素材料、つまり大きな結晶子サイズを有し、層間距離の小さい材料は、大きな放電容量を示した。しかしながら、EC/DME 中では、黒鉛材料の放電容量はずっと小さかった。

一方、コークス材料は、両電解液中でほぼ同等の放電容量を示した。

天然黒鉛 A は、EC/DEC 中で、非常に平坦な放電曲線を示し、370 mAh/g の放電容量を示した。天然黒鉛 A、B、C の放電容量の差異は、各材料の純度によるものと考えられるが、更なる詳細な検討が必要である。

Fig. 2 - 3 に、BET 比表面積と各炭素材料の初期充放電効率の関係を示した。EC/DME 中での黒鉛負極の初期充放電効率は、EC/DEC 中よりも小さかった。コークス負極の初期充放電効率は、両電解液中でほぼ同等の効率を示した。黒鉛負極は、電解液との反応性が高く、EC/DME 中では初期放電容量の低下を引き起こしたのと考えられる。

また、比表面積が大きい炭素材料を用いると、EC/DEC 中で初期充放電効率が低下する傾向も認められた。これらの結果より、黒鉛材料は、電解液が分解するなどの副反応の影響を非常に受けやすいと考えられた [2 - 9][2 - 10] 更に、EC/DEC は、黒鉛負極に適した電解液であることがわかった。

2.3.2 炭素負極を用いた電池のサイクル特性

黒鉛負極とコークス負極の充放電サイクル特性を調べるため、14500型電池を作製して試験した。2.3.1章において、天然黒鉛Aは、EC/DEC、EC/DMEそれぞれの電解液においても最も大きな放電容量を示したので、これを負極材料として14500型電池を作製し、充放電サイクル特性を検討した。また、コークスは、コークスA、B、CとともにEC/DEC中で、ほぼ同等の放電容量を示したので、EC/DME中で最も大きい放電容量を示したコークスAを選択し、これを負極材料として、黒鉛Aと同様に14500型電池を作製した。

Fig. 2 - 4に黒鉛A、およびコークスAをそれぞれ負極材料として用いた14500型電池のサイクル特性を示した。天然黒鉛Aを用いた14500型電池は、1000サイクル後までコークスAを用いた電池よりも大きな放電容量を示した。

特定のサイクル期間（xサイクル目～yサイクル目）での放電容量のサイクル劣化率をTable 2 - 2に示した。尚、サイクル劣化率（%/cycle）は、次式で算出した。

$$\text{サイクル劣化率（\%/cycle）} = \frac{D_x - D_y}{D_x} \times \frac{1}{y - x} \quad (\text{式 2 - 1})$$

但し、xサイクル後の放電容量を D_x 、yサイクル後の放電容量を D_y とした。

Table 2 - 2からわかるように充放電サイクルの期間によって、放電容量のサイクル劣化率は変化した。コークスAの場合、サイクル劣化率は最初の100サイクル目まで非常に大きいものの、500サイクル経過後非常に小さくなった。一方、天然黒鉛Aの放電容量のサイクル劣化率は、500～1000サイクルの間でコークスAよりも大きくなり、天然黒鉛AとコークスAは、サイクル劣化率の傾向が異なっており、異なったサイクル劣化メカニズムにより劣化しているものと考えられた。

天然黒鉛 A とコークス A は放電曲線の形状が大きく異なっており、天然黒鉛 A は、電位変化の大きい高電位領域において副反応や反応の分布が生じていると考えられる。このため、天然黒鉛 A にコークス A を加えることで、長期サイクル試験において劣化が抑制されることが期待できる。

2.3.3 黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極の充放電特性

Fig. 2 - 5 に、天然黒鉛、コークス、および天然黒鉛とコークスを種々比率で混合した負極の放電曲線を示した。天然黒鉛とコークスを混合して作製した黒鉛/コークスの混合物の放電容量は、電気伝導性の変化や他の要因などにより、混合割合の単純な加重平均にはなっていないことから、本開発では黒鉛/コークスハイブリッド炭素と表現する。

黒鉛/コークスハイブリッド炭素の放電曲線は、特に高電位領域の電位変化に特徴があり、天然黒鉛単独の負極よりもゆっくりとした電位変化を示した。黒鉛/コークスハイブリッド炭素（黒鉛：コークス = 8 : 2）の 0.8 V vs. Li/Li^+ での電位勾配は、炭素の質量に対する比容量あたりの電位変化が 0.05 V/kg/Ah であり、天然黒鉛単独（ 0.16 V/kg/Ah ）の約 $1/3$ に抑えられたことがわかった。

2.3.4 黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極を用いた電池のサイクル特性

Fig. 2 - 6 に、それぞれ天然黒鉛、コークス、黒鉛/コークスハイブリッド（黒鉛：コークス = 8 : 2）炭素を負極材料として用いた 14500 型電池の放電曲線を示した。黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極を用いた電池は、黒鉛単独とコークス単独の中間的な放電曲線を示した。

Fig. 2 - 7 に、これらの電池のサイクル試験結果を示した。黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極は、500 サイクル目までにおいて、最も小さいサイクル劣化率（ $0.057\%/cycle$ ）を示した。天然黒鉛単独などでは、低電圧領域において黒鉛負極の電位が急激に変化すると、電極上での反応に分布が生じることによ

って電解液の分解などの副反応を引き起こす可能性が考えられるが、最も高結晶性で最も大きい放電容量を示した天然黒鉛にコークスを加えることで、初期放電容量はやや低下するものの、サイクル特性は大幅に向上することを確認した。

このように、低電圧領域における天然黒鉛と電解液の反応性は、コークスを混合することによって抑制され、黒鉛/コークスハイブリッド炭素が、天然黒鉛単独よりも優れたサイクル特性を示すことを確認した。

2.4 まとめ

異なる結晶性や物性を有する種々炭素材料について、EC/DEC、およびEC/DME電解液中で充放電特性を評価したところ、EC/DEC中での放電容量は、炭素材料各々の結晶性に依存していることがわかった。また、本開発で比較した炭素材料のうち、天然黒鉛Aが最も大きな放電容量を示した。

天然黒鉛のサイクル特性を向上させるため、黒鉛に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を検討し、その結果、天然黒鉛単独よりも優れたサイクル特性を示すことを確認した。黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極は、高電位領域（低電圧領域）の電位変化が緩やかになることで、電解液の分解などの副反応が抑制され、その結果、優れたサイクル特性を示したものと考えられる。

黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極は、放電容量と再充電性の観点で優れた特性を示しており、長サイクル寿命型リチウム二次電池用負極材料の有用な候補材料と考えられる。

Table 2-1 Physical and chemical properties of natural graphite, artificial graphite and coke used in this study

	Purity (%)	Real density (g cm ⁻³)	Particle size (μm)	Interlayer spacing d ₀₀₂ (nm)	Crystallite size along c-axis, Lc (nm)
Natural graphite A	99.6	2.25	9	0.335	>100
Natural graphite B	97.0	2.25	22	0.335	>100
Natural graphite C	98.7	2.25	23	0.335	>100
Artificial graphite A	99.9	2.25	8	0.336	47
Artificial graphite B	98.6	2.25	10	0.337	28
Coke A	99.9	1.96	16	0.344	3.2
Coke B	99.8	2.13	12	0.346	2.0
Coke C	99.9	2.07	14	0.347	4.9

Table 2-2 Deterioration ratios (%/cycle) of the discharge capacity of 14500-type test cells using LiCoO_2 with natural graphite A and with coke A at various cycle periods

Cycle periods	1-100	100-500	1-500	500-1000	1-1000
Natural graphite A	0.089	0.088	0.083	0.054	0.057
Coke A	0.170	0.086	0.091	0.016	0.050

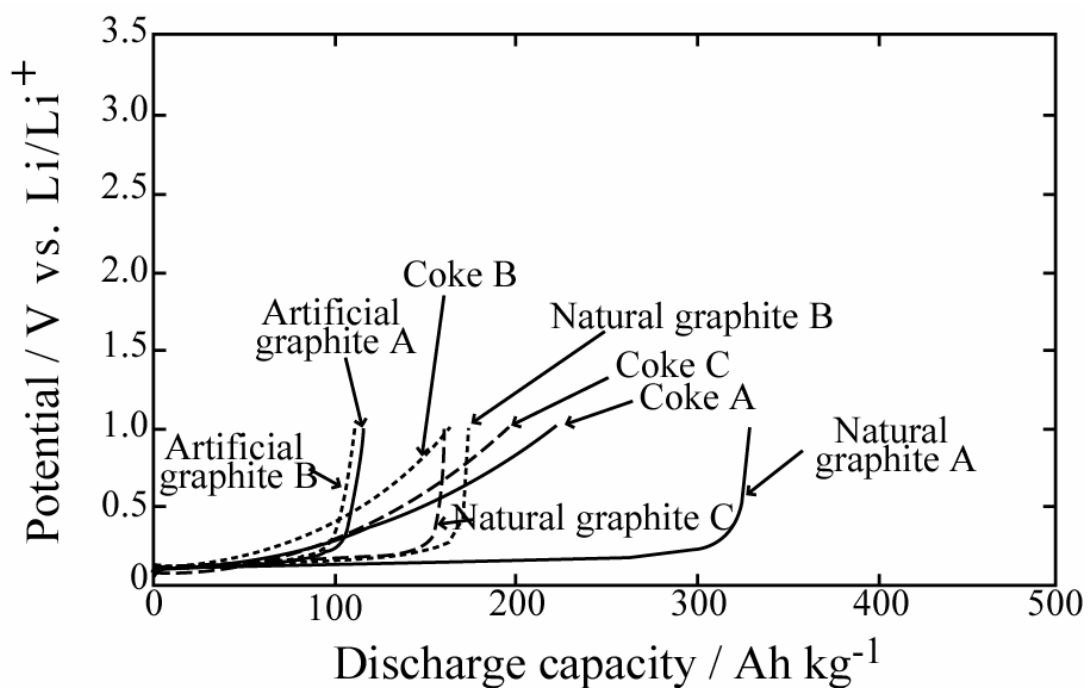


Fig. 2-1. Discharge curves of carbon electrodes at a rate of 0.25 mA cm^{-2} at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ using $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6 / (\text{EC} + \text{DME})$ as an electrolyte.

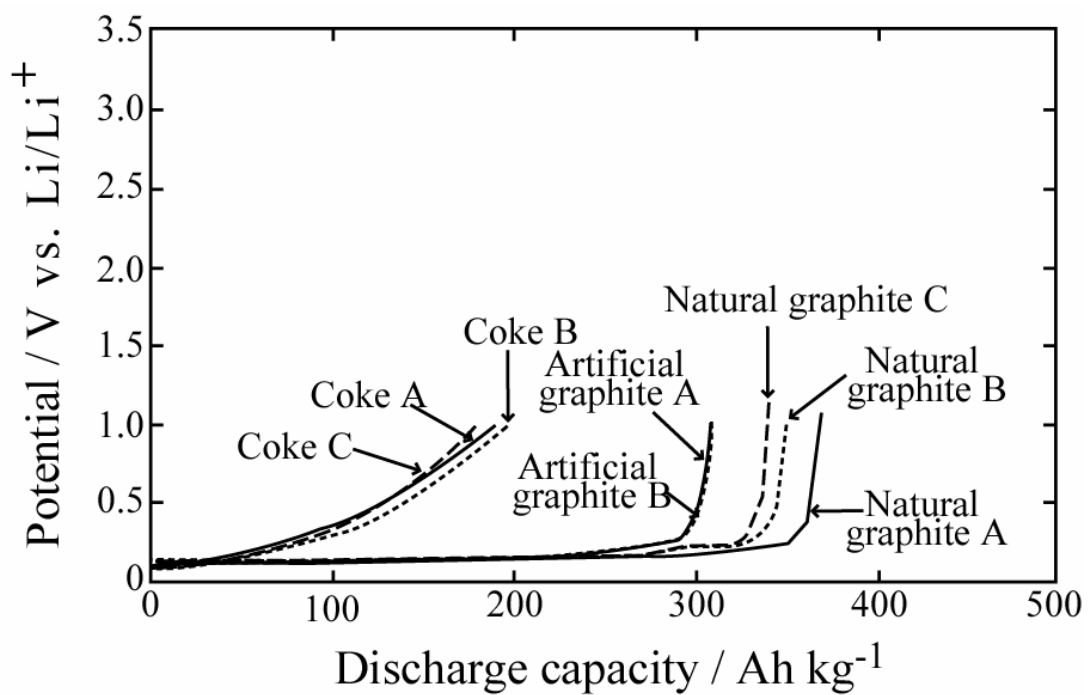


Fig. 2-2. Discharge curves of carbon electrodes at a rate of 0.25 mA cm^{-2} at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ using $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6 / (\text{EC} + \text{DEC})$ as an electrolyte.

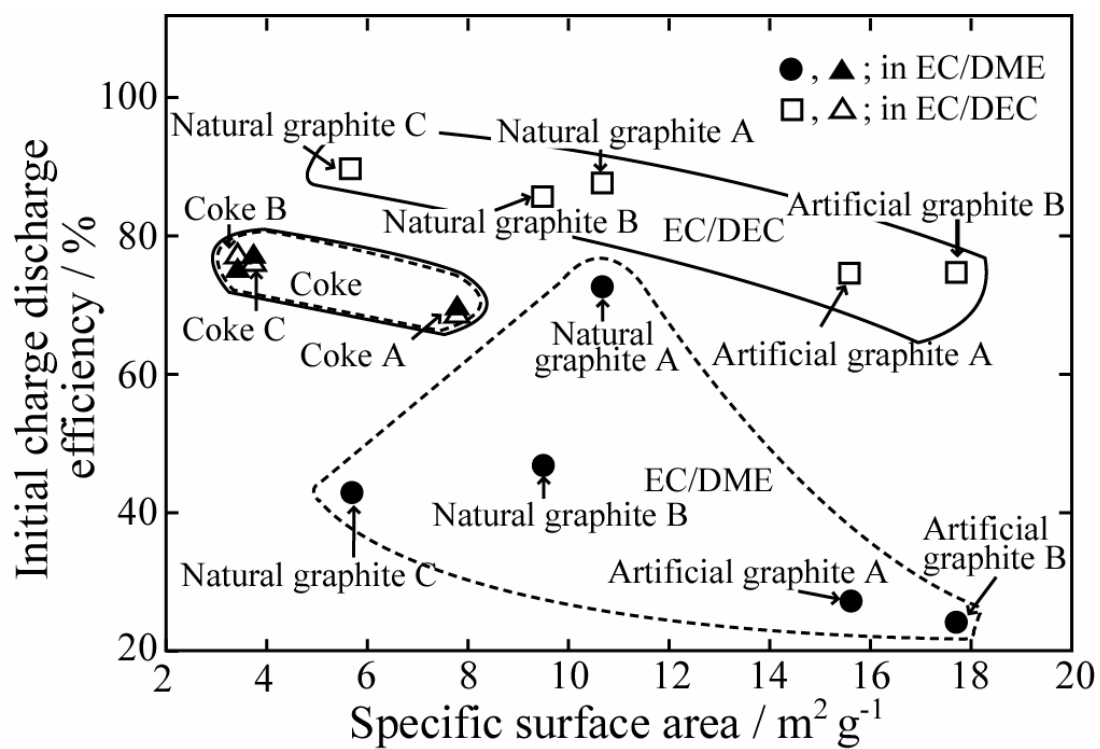


Fig. 2-3. Relationship between specific surface area of carbon materials and initial charge/discharge efficiency.

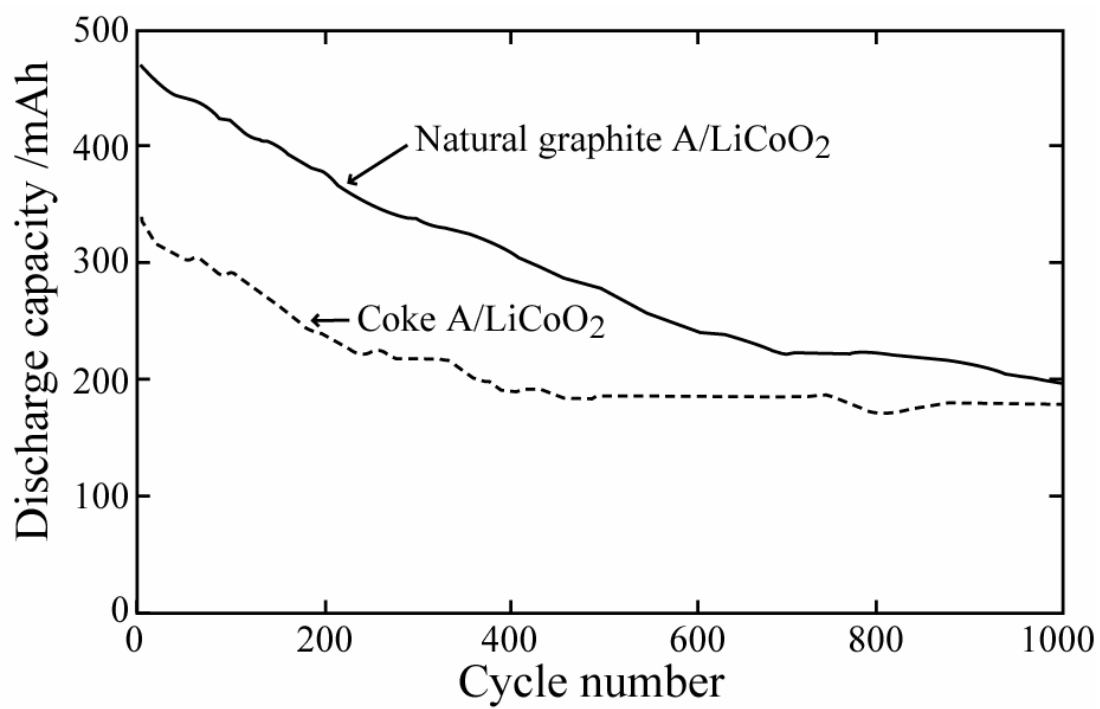


Fig. 2-4. Charge/discharge cycle performance of 14500-type test cells using LiCoO₂ and natural graphite A and coke A at a charge/discharge current of 0.2 A.

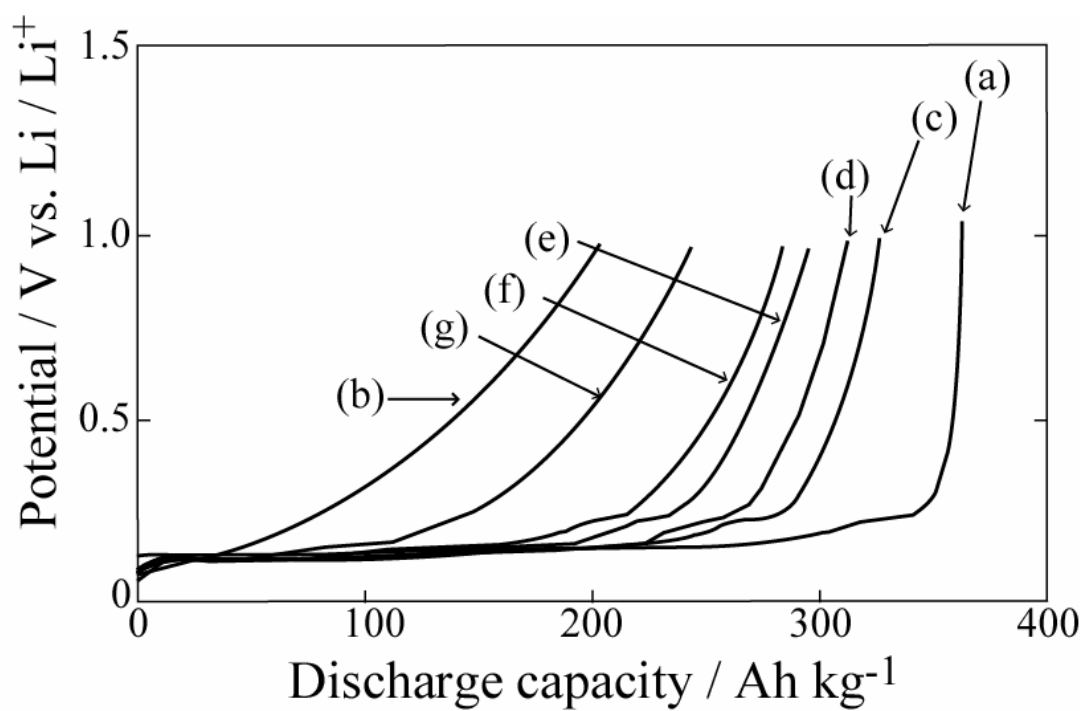


Fig. 2-5. Discharge curves of (a) natural graphite, (b) coke, and mixtures of graphite and coke: (c) natural graphite/coke = 8/2, (d) natural graphite/coke = 7/3, (e) natural graphite/coke = 6/4, (f) natural graphite/coke = 5/5, and (g) natural graphite/coke = 2/8 at a rate of 0.25 mA cm^{-2} at $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

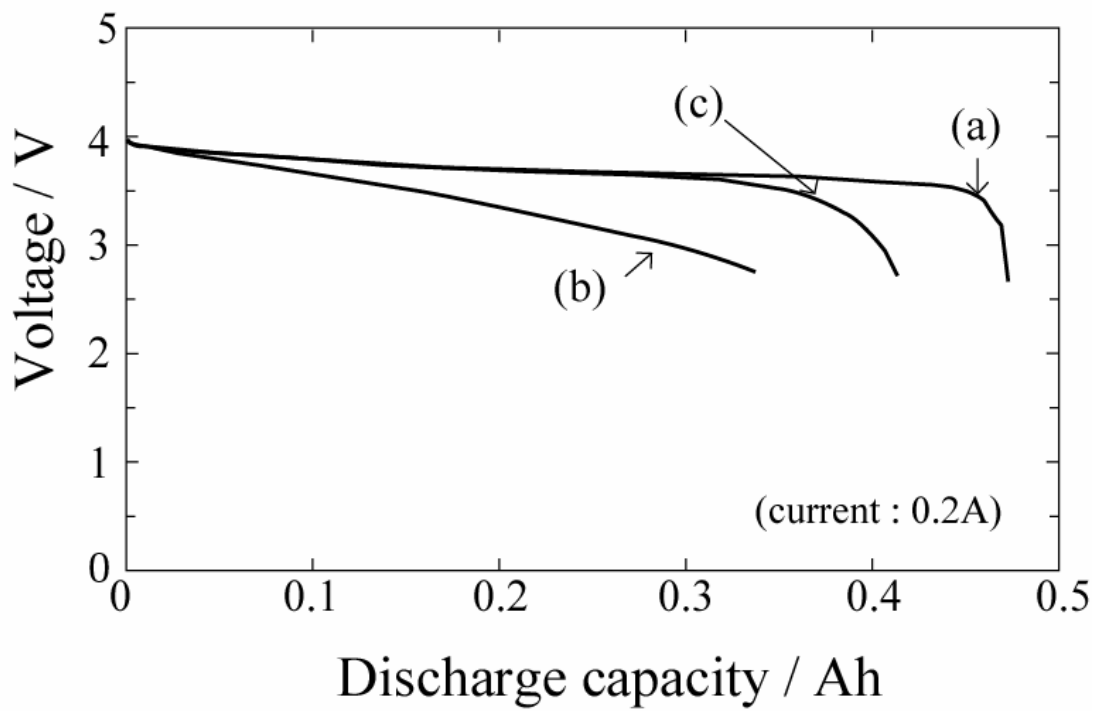


Fig. 2-6. Discharge curves of 14500-type test cells using LiCoO_2 and (a) natural graphite, (b) coke and (c) mixture of graphite and coke (natural graphite/coke = 8/2) at a discharge rate of 0.2 A.

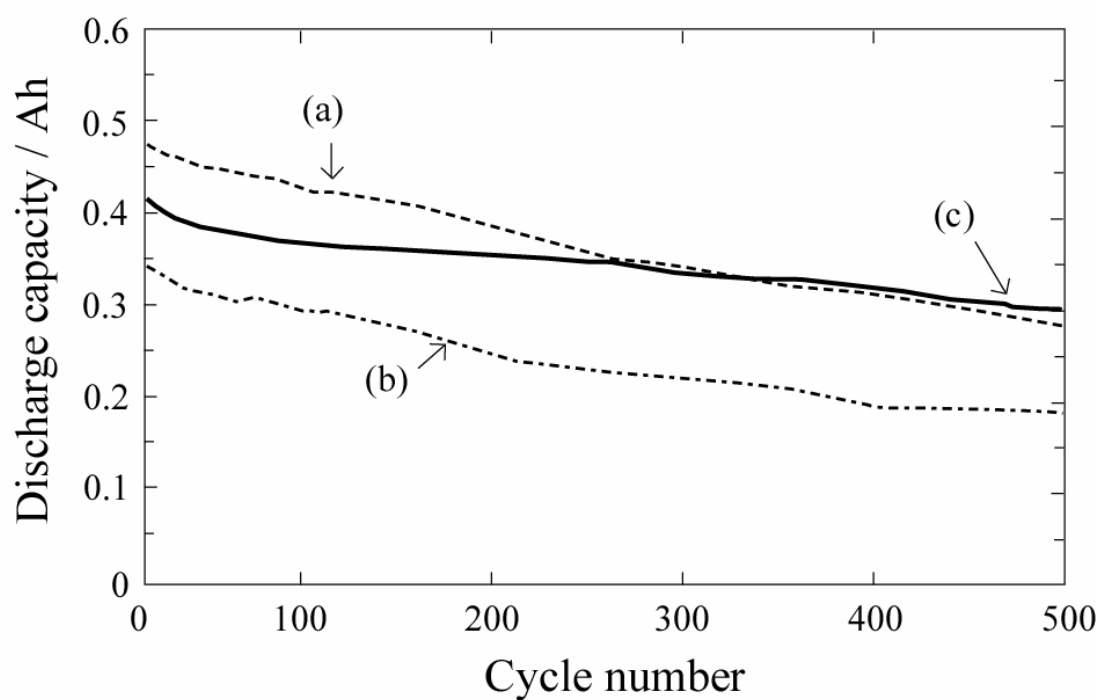


Fig. 2-7. Charge/discharge cycle performance of 14500-type test cells using LiCoO_2 and (a) natural graphite, (b) coke and (c) mixture of graphite and coke (natural graphite/coke = 8/2) at a discharge rate of 0.2 A.

2 . 5 第 2 章 参考文献

- [2-1] T. Hazama, M. Miyabayashi, H. Ando, R. Ishikawa, S. Furuta, H. Ishihara and J. Shonaka, *J. Power sources*, **54**, 306 (1995).
- [2-2] R. Kanno, Y. Takeda, T. Ichikawa, K. Nakanishi and O. Yamamoto, *J. Power sources*, **26**, 535 (1989).
- [2-3] M. Mohri, N. Yanagisawa, Y. Tajima, H. Tanaka, T. Mizuki and H. Wada, *J. Power sources*, **26** 545 (1989).
- [2-4] N. Imanishi, S. Ohashi, T. Ichikawa, Y. Takeda and O. Yamamoto, *J. Power sources*, **39**, 185 (1992).
- [2-5] B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2776 (1992).
- [2-6] M. Fujimoto, K. Ueno, T. Nohma, M. Takahashi, K. Nishio and T. Saito, Proceedings of the symposium on new sealed rechargeable batteries and supercapacitors, 1993.
- [2-7] H. Kurokawa, T. Nohma, M. Fujimoto, T. Maeda, K. Nishio and T. Saito, Ext. Abst. of the International Workshop on Advanced Batteries, Japan, 1995.
- [2-8] T. Maeda, H. Kurokawa, M. Fujimoto T. Nohma and K. Nishio, Ext. Abst. of 36th Meet. Battery Symp. Japan, 1995.
- [2-9] M. Fujimoto, Y. Kida, T. Nohma, M. Takahashi, K. Nishio and T. Saito, *J. Power sources*, **63**, 127 (1996).
- [2-10] M. Fujimoto, Y. Shoji, Y. Kida, R. Ohshita, T. Nohma and K. Nishio, *J. Power sources*, **72**, 226 (1998).

第3章 ^7Li 核磁気共鳴法を用いたリチウム二次電池用炭素負極に関する研究

3.1 緒言

携帯電話、ノートパソコンに代表される携帯機器の市場浸透率が高まるにつれ、リチウム二次電池に対する軽量化、高電圧化の要望は益々高まっている。現在、リチウム二次電池の市場規模は拡大を続けており、年々高エネルギー密度化が進んでいる。一方、リチウム二次電池用の負極材料として主として使用されている炭素に関しては、数多くの提案、報告がなされている [3 - 1] [3 - 2] [3 - 3] [3 - 4] [3 - 5]

一方、リチウム二次電池の新規ターゲットも検討が進められている。その一例として、家庭用ロードレベリングシステムのような分散型エネルギー貯蔵システムが、リチウム二次電池の新規用途として検討されている。しかしながら、この電池はシステムの寿命、約10年を考慮して、民生用用途よりも遙かに長サイクル寿命の電池が必要とされる [3 - 6]。そこで、1日1回の充放電サイクルを基本として、10年でおおよそ3500サイクルという飛躍的に長サイクル寿命の電池の開発を目標として本開発を行った。

前章では、リチウム二次電池用の理想的な炭素負極を開発する目的で種々炭素材料を検討し、黒鉛/コークスハイブリッド(4/1)炭素負極が、黒鉛単独よりも放電容量がやや小さくなるものの、より優れたサイクル特性を示すことを報告した [3 - 1]。我々はこの報告の中で、黒鉛負極を用いると、電池の低電圧領域(負極の高電位領域)における黒鉛負極の充放電電位の急速な変化が、電極反応の分布を引き起こし、電解液の分解などの副反応を引き起こしている可能性があり、一方、黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極を用いると、電池の低電圧領域(負極の高電位領域)での負極電位の変化が抑制されるため、電解液の分解などの副反応が抑制され、電池のサイクル特性が向上するのではないかと考察した。

しかしながら、黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極のサイクル特性を向上

させるためには、充放電反応や副反応の反応機構を詳細に明確にする必要がある。そこで、 ^7Li 核磁気共鳴 (^7Li NMR) 法は、炭素中に挿入されたリチウムや、炭素負極表面上に生成したリチウム化合物の存在状態を分析するのに有用な手法 [3 - 7] [3 - 8] [3 - 9] [3 - 10] [3 - 11] [3 - 12] [3 - 13] [3 - 14] [3 - 15] [3 - 16] [3 - 17] [3 - 18] [3 - 19] [3 - 20] であることから、充放電サイクル試験後の負極に着目し、 ^7Li NMR法を用いてリチウムの存在状態を検討した。これまでに、炭素材料を初期充電した後、生成したリチウム化合物に関しての ^7Li NMR法による解析結果は報告されている。しかしながら、数100サイクルの充放電試験後の炭素材料に関し、リチウムの存在状態を解析した報告は見あたらない。

このような背景に基づき、我々は、本開発において、更なる長サイクル寿命化を目的として、充放電サイクル試験後における、炭素負極中に挿入されたリチウムと、炭素負極表面に生成したリチウム化合物の存在状態に焦点を絞って解析した結果を報告する。

3.2 実験方法

3.2.1 試料

本開発では、炭素負極材料として、黒鉛、コークス、黒鉛とコークスの混合物かならる黒鉛/コークスハイブリッド炭素を使用した。使用した炭素材料の物性をTable 3 - 1 に示した。結晶性パラメータは、CuK α を用いた粉末X線回折(XRD)法によりX線回折装置(島津製作所、XD-610)を用いて測定した回折パターンから算出した。平均粒子径はレーザー回折式粒度分布測定装置(島津製作所製、SALD-2000)を使用して測定した。比表面積は、比表面積測定装置(Micromeritics製、Model-1200)を使用してBET法により測定した。

炭素材料中の不純物は、60 10日間、電解液中にこれらの炭素材料を浸漬することで不純物を抽出し、上澄み液を高周波誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP)装置により測定した。

3.2.2 電気化学的特性の測定

黒鉛単独、コークス単独、黒鉛/コークスハイブリッド炭素をそれぞれ負極に用い、コバルト酸リチウム(LiCoO₂)を用いた14500型円筒形電池(直径14.2 mm、高さ50.0 mm)を作製した[3 - 1][3 - 21]。電解液として、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の等体積混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を1 mol dm⁻³の濃度になるように溶解して使用した。充放電サイクル試験は、2.7~4.2 Vの電圧領域において、0.2 Aの定電流で充放電した。

3.2.3 ⁷Li NMR法を用いた炭素負極中のリチウム存在状態解析

作製した14500型電池を10サイクル充放電試験した後、および500サイクル充放電試験した後、黒鉛単独、コークス単独、黒鉛/コークスハイブリッド

炭素それぞれの負極中のリチウムの存在状態について、 ^7Li NMR法を用いて、下記条件のもと測定し、解析した。

External magnetic field B_0 : 7.05 T
Resonance frequency for ^7Li : 116 MHz with magic angle spinning
Number of pulse cycles : 1024
Pulse width : 2.0 μsec
Waiting time : 4.01 μsec
Aqueous solution of LiCl was used as an external reference
Spinning speed for all samples : 7 kHz

尚、炭素負極は、電池を4.2 Vまで充電し、その後電池を解体して取り出したものを使用した。

3.2.4 劣化要因の解析

炭素負極が主として劣化する電位領域を明確にするため、黒鉛、コークスをそれぞれ使用した14500型電池を作製し、次の条件で充放電サイクル試験を行った。

(A) 4.2 Vまで充電し、0.10 Ahの容量分だけ放電 [高電圧領域]

(B) 3.0 Vまで放電し、0.10 Ahの容量分だけ充電 [低電圧領域]

充放電は、0.20 Aの定電流で行った。

炭素負極中のリチウムの存在状態は、1000サイクルの充放電サイクルを行った後、電池を解体して負極を取り出し、更に0.0 V vs. Li/Li^+ の電位で12時間定電位充電した後、 ^7Li NMR法により測定した。

3.3 実験結果と考察

3.3.1 黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極の充放電挙動

Fig. 3 - 1 に示したように、正極に LiCoO_2 を用い、負極に黒鉛/コークスハイブリッド(4/1)炭素を用いた14500型円筒形電池の充放電サイクル特性は、500サイクル後までのサイクル劣化率が0.057%/cycleであり、負極として黒鉛単独や、コークス単独を使用した電池よりも優れたサイクル特性を示した。

Fig. 3 - 2 に、黒鉛単独、黒鉛/コークスハイブリッド炭素、コークス単独を三電極式試験セルを用いて試験した負極特性を示したが、特に高電位領域での放電曲線形状が大きく異なることがわかる。

我々は、黒鉛負極を用いると、電池の低電圧領域(負極の高電位領域)における黒鉛負極の充放電電位の急速な変化が、電極の反応の分布を引き起こし、電解液の分解などの副反応を引き起こしている可能性をあると考えた。この黒鉛負極の高い反応性が、充電時であるのか放電時であるのかは明確ではないが、黒鉛にコークスを混合することで、定電圧領域(高電位領域)での電解液と黒鉛の反応性が低減できるのではないかと考え、黒鉛/コークスハイブリッド(4/1)炭素負極のサイクル特性を検討し、黒鉛単独よりも優れたサイクル特性を示すことを確認した。

3.3.2 充放電サイクル試験後の黒鉛、黒鉛/コークスハイブリッド炭素、コークス中のリチウムの存在状態

14500型円筒形電池を10サイクル、および500サイクル充放電した後、電池を4.2Vまで充電した後に電池を分解し、負極を取り出し、 ^7Li NMR法によりリチウムの存在状態を比較した。尚、分解した電池は、電池として4.2Vに満充電された状態ではあるが、電池構成において、正極の充電容量よりも負極の充電容量が大きくなるように設計しているため、電池が設計に対して満充電状

態であっても、負極は材料の能力に対して満充電状態には至っていない。

Fig. 3 - 3、Fig. 3 - 4、Fig. 3 - 5 に、黒鉛、黒鉛/コークスハイブリッド炭素、コークス負極について、それぞれの10サイクル後と500サイクル後に ^7Li NMR法により測定した結果を示した。これらの ^7Li NMR法による測定結果において、44ppmのピークは、黒鉛に挿入されたりチウムに帰属され、J. Conardらなどの報告 [3 - 7][3 - 8][3 - 16][3 - 18][3 - 20] とよく一致している。また、9ppmのピークはコークスに挿入されたりチウムに帰属される。44と9ppmのピークは、放電状態の炭素負極では消失することを確認しており、電気化学反応に対して活性なりチウムであると考えられる。

また、0ppm周辺のピークは、非常にイオン化されたりチウムからなる化合物に帰属される。これらのピークは、放電状態の負極においても消失しないことから、電気化学的に不活性であることがわかる。また、X線光電子分光法 (X P S) により、初期充電後以降、炭素負極表面に、 LiF や Li_2CO_3 の存在を確認しており、0ppm周辺のピークは、これらのLi化合物によるものと推察される。X P S は電極表面に存在する化合物の定性分析には有効な手法 [3 - 22] [3 - 23] [3 - 24] であり、0ppmのピークに帰属されるイオン性の化合物は、少なくとも LiF や Li_2CO_3 を含むものと推察される。

^7Li NMR法による測定結果において、電気化学反応に対して不活性なりチウムや、炭素に挿入されたりチウムのピーク面積を、ローレンツ関数、ガウス関数に基づいて算出した。黒鉛、コークスのピーク分離は、ローレンツ関数、ガウス関数のうち、よりピーク形状に合致した関数を用いて分離し、黒鉛に挿入されたりチウムはローレンツ関数、コークスに挿入されたりチウムはガウス関数を用いて計算した。

不活性リチウムの相対ピーク面積 P_x (%) は、 x サイクル後のすべてのピーク面積に対して、 x サイクル後の0ppmのピーク面積が占める割合 (%) により求めた。更に、10サイクル後の相対ピーク面積 P_{10} に対する、500サイクル後の相対ピーク面積 P_{500} の割合、 P_{500}/P_{10} を算出し、Table 3 - 3 に示した。

黒鉛負極を用いた電池、コークス負極を用いた電池ともに P_{500}/P_{10} は1.3となった。一方、黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極を用いた電池は、1.2となり、

3種類の負極を用いた電池の中で、最も小さな値を示した。

黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極において、この比率が小さかった理由として、次の2つの可能性が考えられる。

- (i) 負極表面の不活性なリチウム量の増大が抑制された。
- (ii) 負極中に挿入可能なリチウム量の減少が抑制された。

黒鉛/コークスハイブリッド炭素は、単に黒鉛とコークスの混合が加重平均的な特性を示すのではなく、3種の中で最も小さな P_{500}/P_{10} を示しており、最も優れたサイクル特性を示した。これらの結果より、黒鉛とコークスは、相互の劣化要因を抑制する効果を有するものと考えられる。

3.3.3 黒鉛、コークス負極上に形成される不活性リチウムの電圧領域

不活性なリチウムが主として生成される電圧領域を明らかにする目的で、黒鉛、コークスをそれぞれ負極として用いた電池において、それぞれ2つの電圧領域で電池の充放電試験を行った。14500型円筒形電池は、正極に LiCoO_2 を用い、負極として、黒鉛、またはコークスを用いた。

黒鉛負極を用いた電池は、0.47 Ahの初期放電容量を示し、コークスを用いた電池は、0.34 Ahの初期放電容量を示した。充放電サイクル試験は、次の2条件（異なる2つの電圧領域）でそれぞれ1000サイクルまで試験した。

- (A) 高電圧領域での充放電：4.2 Vまで充電し、0.10 Ahだけ放電
- (B) 低電圧領域での充放電：3.0 Vまで放電し、0.10 Ahだけ充電

Fig. 3 - 4 にこれらの高電圧領域、低電圧領域のイメージを示した。

黒鉛負極を用いた電池、コークス負極を用いた電池それぞれに対し、高電圧領域、低電圧領域でそれぞれ充放電を1000サイクル行い、その後、電池を分解して負極を取り出し、 ^7Li NMR法により黒鉛負極、コークス負極中のリチウム

の存在状態を分析した。

Fig. 3 - 5、Fig. 3 - 6 に、1000サイクル後、電池を取り出し、0.0 V vs. Li/Li⁺で充電した電極について、⁷Li NMR法により測定した結果を示した。また、Table 3 - 4 に、 y サイクル後の不活性リチウムの相対ピーク面積 Q_y (%)を示した。 y サイクル後の不活性リチウムの相対ピーク面積 Q_y (%)は、 y サイクル後のすべてのピーク面積に対する y サイクル後の0ppmに帰属されるピーク面積の割合で表される。

1回充電後、黒鉛負極、コークス負極の不活性リチウムの相対ピーク面積 Q_1 は、それぞれ10%と26%であった。それぞれの炭素負極の初期充放電効率は、88%と70%であり、コークスの Q_1 が大きい理由は、結晶性が関与して初期充放電効率が低く不活性なLiがより多く生成したためと考えられる。

尚、本開発のターゲットは、長サイクル寿命のリチウム二次電池の開発であり、ピーク面積の変化、つまり Q_y/Q_1 には着目しているが、ピーク面積 Q_y そのものの大小には着目していない。

条件B、つまり低電圧領域の充放電では、黒鉛負極の Q_{1000}/Q_1 は1.6であったのに対し、コークスは1.0であった。コークス負極は、低電圧領域で緩やかな電圧変化を示すのに対し、黒鉛負極は急速な電圧変化を生じる。このため、容易に電解液の分解、反応の分布が生じて副反応が生じやすく、サイクル特性が劣ったものと考えられる。一方、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したのは、黒鉛にコークスを加えることで低電圧領域において急速な電圧変化が抑制されているため、優れたサイクル特性を示した可能性が考えられる。

一方、条件A、つまり高電圧領域の充放電では、黒鉛、コークスともに Q_{1000}/Q_1 が1.3となり、コークスの Q_{1000} の値自体は34%と大きいですが、サイクル劣化に対しては大きな違いは認められなかった。

以上の結果より、黒鉛負極を用いた電池は、低電圧領域（黒鉛負極の高電位領域）において、充放電サイクル後に大きな劣化が認められ、コークス負極を用いた電池は、高電圧領域（コークス負極の低電位領域）において大きな劣化が確認された。また、黒鉛/コークスハイブリッド（4 / 1）炭素においては、

黒鉛にコークスを混合することで相互の劣化要因をうち消しあう効果があるものと考えられる。

長サイクル寿命型、特に3500サイクルをターゲットとした長期のサイクル寿命を目的としたリチウム二次電池においては、

- (i) 充放電に關与できるリチウムの量が減少する
- (ii) 内部抵抗が増大する
- (iii) 反応の分布が生じやすくなる

などの観点から、不活性リチウム量の増大は最も重要な課題であり、充放電サイクル試験において、不活性リチウムの生成量を抑制することが、長サイクル寿命型リチウム二次電池の更なるサイクル特性向上には重要な要因である。

3.4 まとめ

2.7~4.2Vの全電圧領域での充放電サイクル試験では、黒鉛/コークスハイブリッド(4/1)炭素負極を用いた電池は、黒鉛単独負極やコークス単独負極を用いた電池よりも、電気化学的に不活性なリチウムの量の変化が小さかった。更に、限定した電圧領域での充放電サイクル試験では、黒鉛負極を用いると、低電圧領域で明らかに電気化学的に不活性なリチウムが増大する一方、コークス負極ではほとんど増加しないことを確認した。

これらの結果より、黒鉛/コークスハイブリッド炭素のサイクル特性が優れる理由は、黒鉛にコークスを20%混合することにより、低電圧領域での電解液の分解のような副反応が抑制可能となるためと考え、特に長サイクル寿命をターゲットとしたリチウム二次電池の負極材料としては、黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極が非常に有効な材料であると考えた。

Table 3-1 Properties of the graphite and coke used in this study

	Purity	Real density	Particle size	Interlayer spacing	Crystallite size along c-axis
	/ %	/ g cm ⁻³	/ μm	d ₀₀₂ / nm	Lc / nm
Graphite	99.6	2.25	9	0.335	>100
Coke	99.9	1.96	16	0.344	3.2

Table 3-2 Impurities contained in the graphite and coke used in this study

Carbon	Impurities
Graphite	Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, P, S, Ti, Zn
Coke	Ca, P, S

Table 3-3 Ratios of relative peak areas of carbon electrodes at 0ppm of ^7Li NMR spectra after 10 cycles and 500 cycles

Carbon	in Graphite	in Graphite/coke hybrid carbon	in Coke
Ratio of relative peak area ^{a)}	1.3(2)	1.1(5)	1.2(9)

a) Relative peak area of inactive lithium, P_x , was calculated from the peak area at 0ppm divided by all peak areas after x cycles, and the ratio of relative peak areas was calculated from P_{500}/P_{10} .

Table 3-4 Relative peak areas of carbon electrodes at 0ppm of ^7Li NMR spectra after one cycle and 1000 cycles under two voltage regions.

	in Graphite		in Coke	
	Condition A ^{a)}	Condition B ^{b)}	Condition A ^{a)}	Condition B ^{b)}
Q_1 after one charge		10%		26%
Q_{1000} after 1000 cycles	13%	16%	34%	26%
Ratio of relative peak areas ^{c)}	1.3	1.6	1.3	1.0

a) Condition A: charge to 4.2 V, discharge of a limited capacity of 0.10 Ah.

b) Condition B: discharge to 3.0 V, charge of a limited capacity of 0.10 Ah.

c) Ratio of relative peak areas was calculated from Q_{1000}/Q_1 .

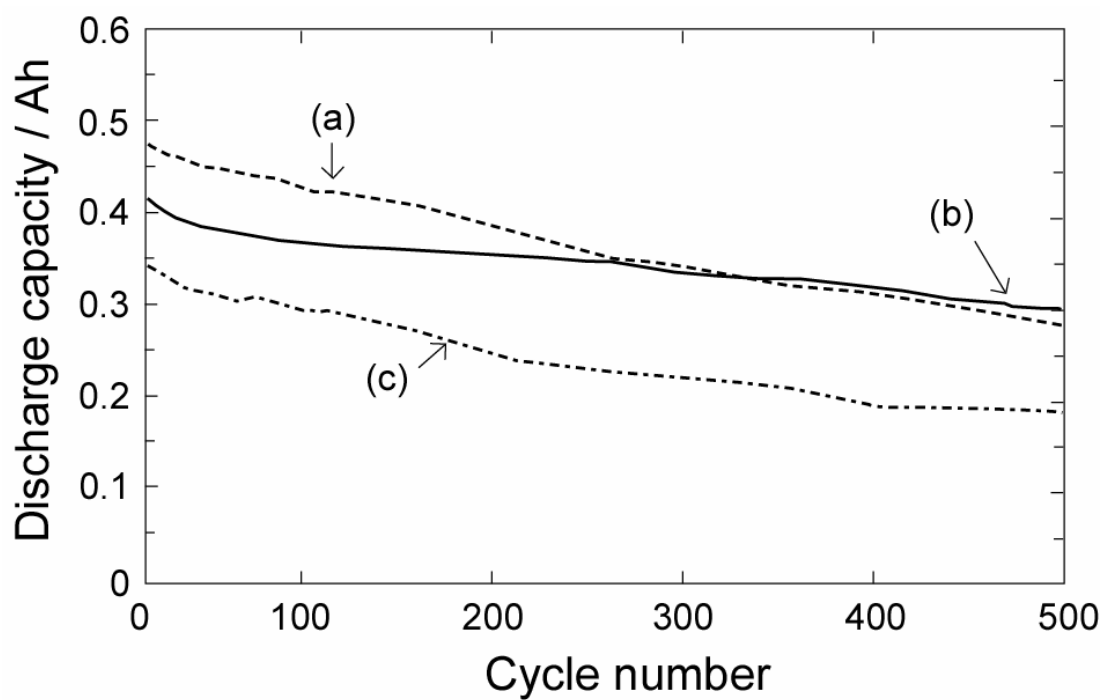


Fig. 3-1. Charge/discharge cycle performance of 14500-type cylindrical cells using LiCoO_2 and (a) graphite, (b) graphite-coke (4/1) hybrid carbon, and (c) coke at a discharge rate of 0.20 A.

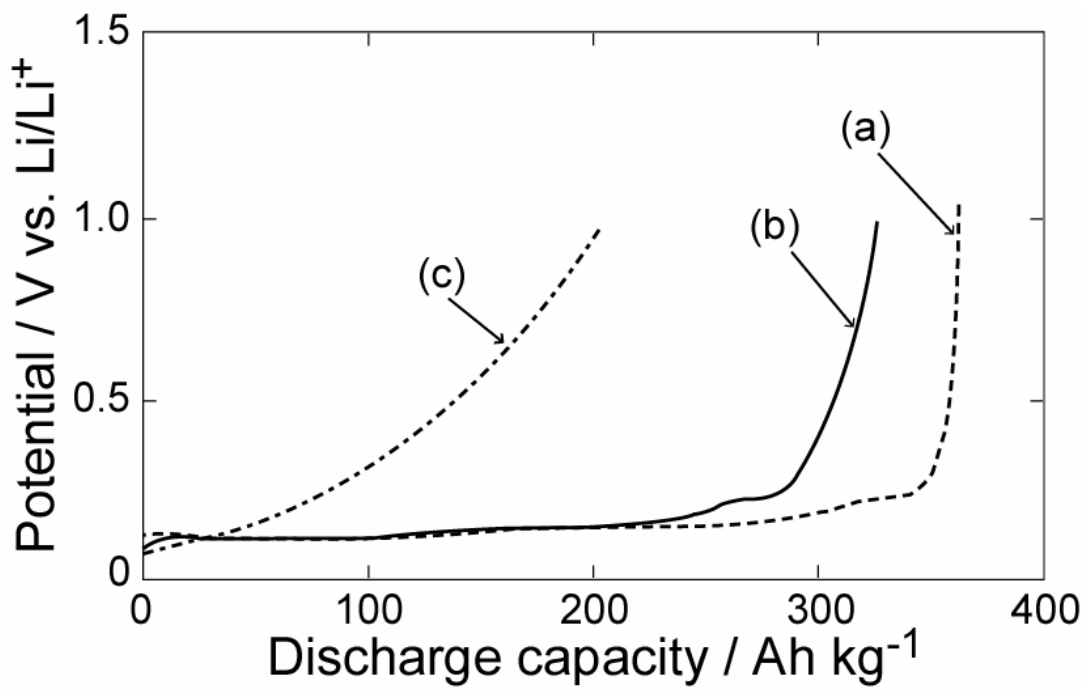


Fig. 3-2. Discharge curves of (a) graphite, (b) graphite-coke (4/1) hybrid carbon, and (c) coke at a rate of 0.25 mA cm^{-2} in three-electrode test cells.

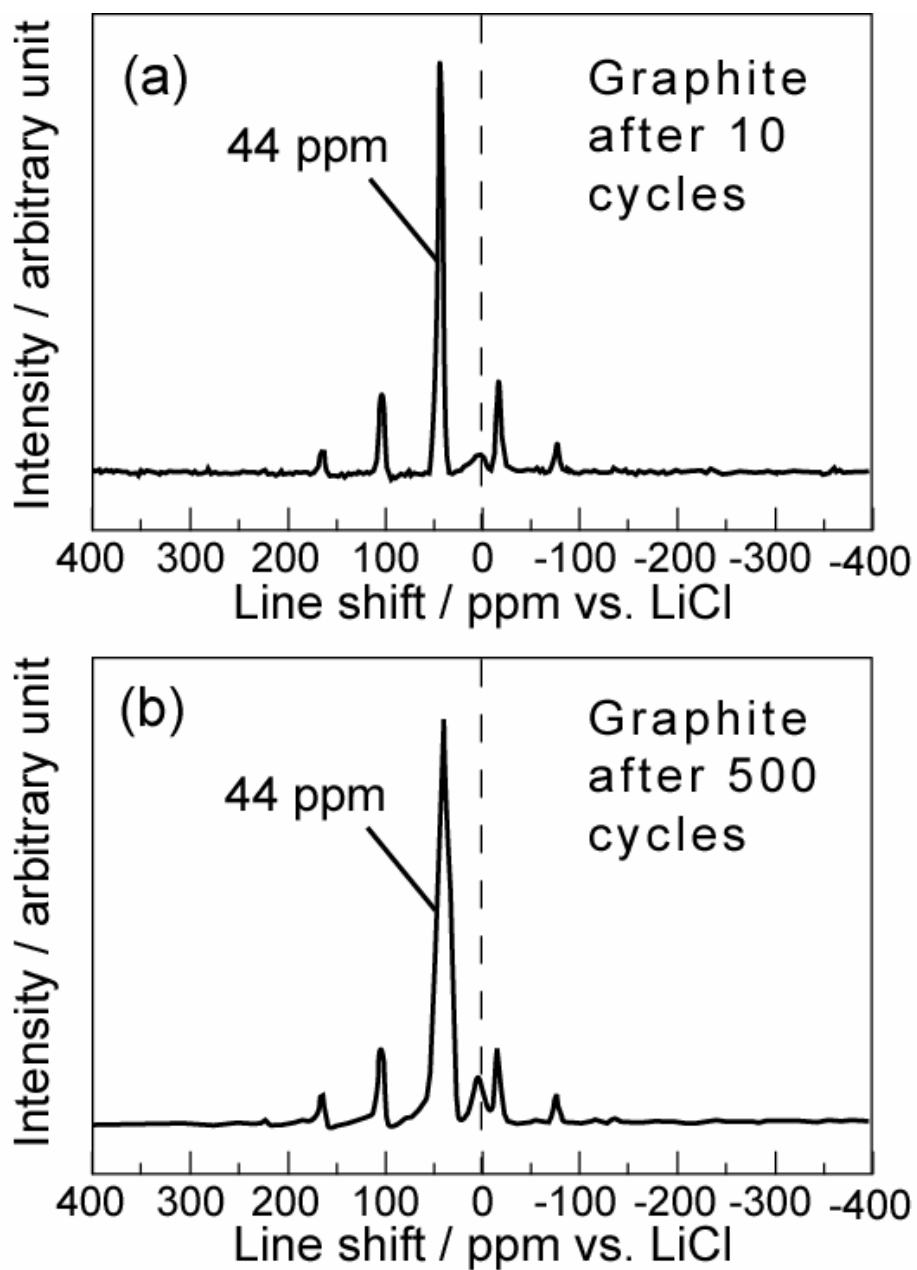


Fig. 3-3. ^7Li NMR spectra of graphite electrodes after (a) 10 and (b) 500 full range cycles (state of charge of both batteries are 100%, cell capacity was (a) 450 mAh and (b) 280 mAh).

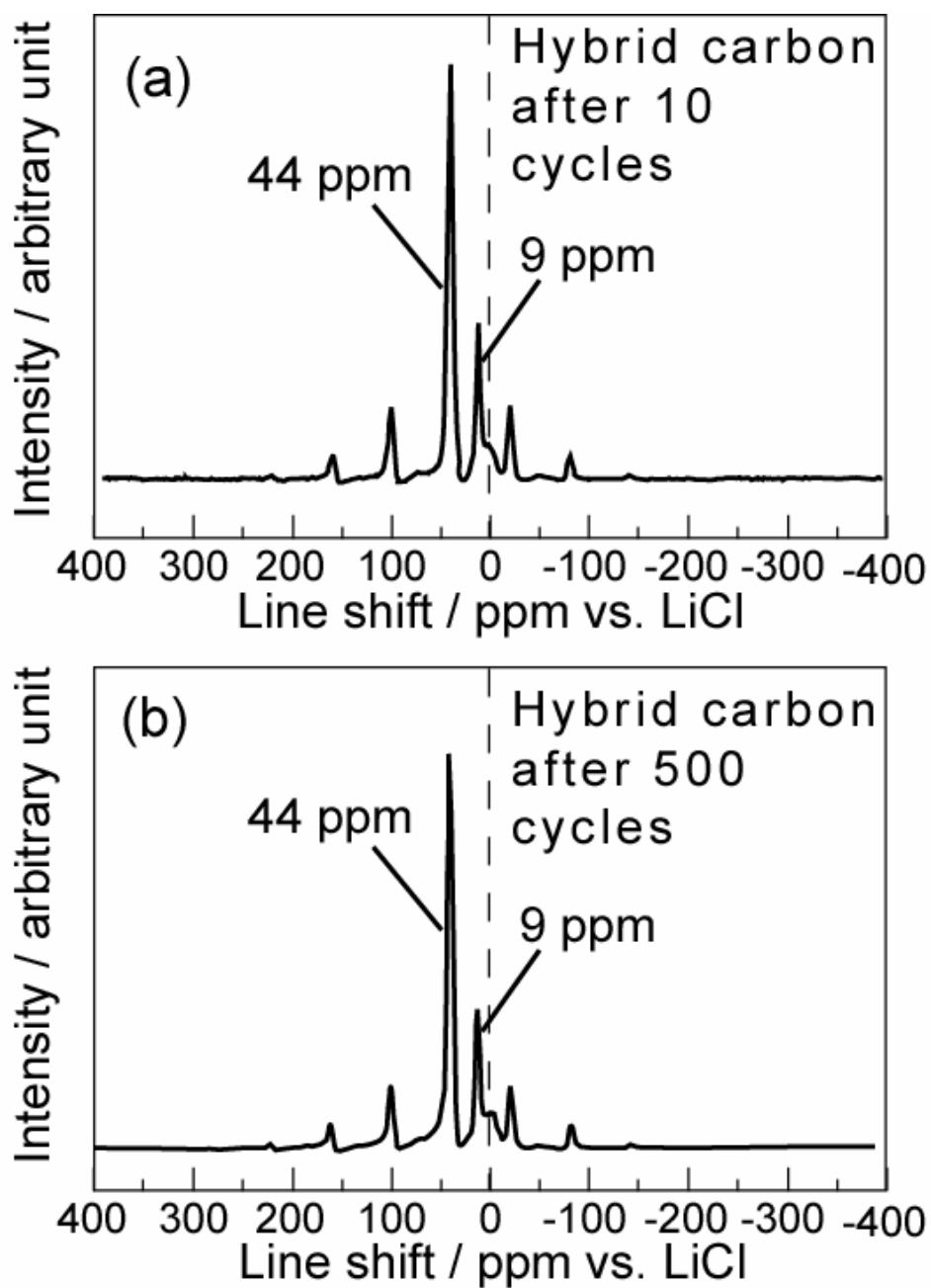


Fig. 3-4. ^7Li NMR spectra of graphite-coke (4/1) hybrid carbon electrodes after (a) 10 and (b) 500 full range cycles (state of charge of both batteries are 100%, cell capacity was (a) 390 mAh and (b) 300 mAh).

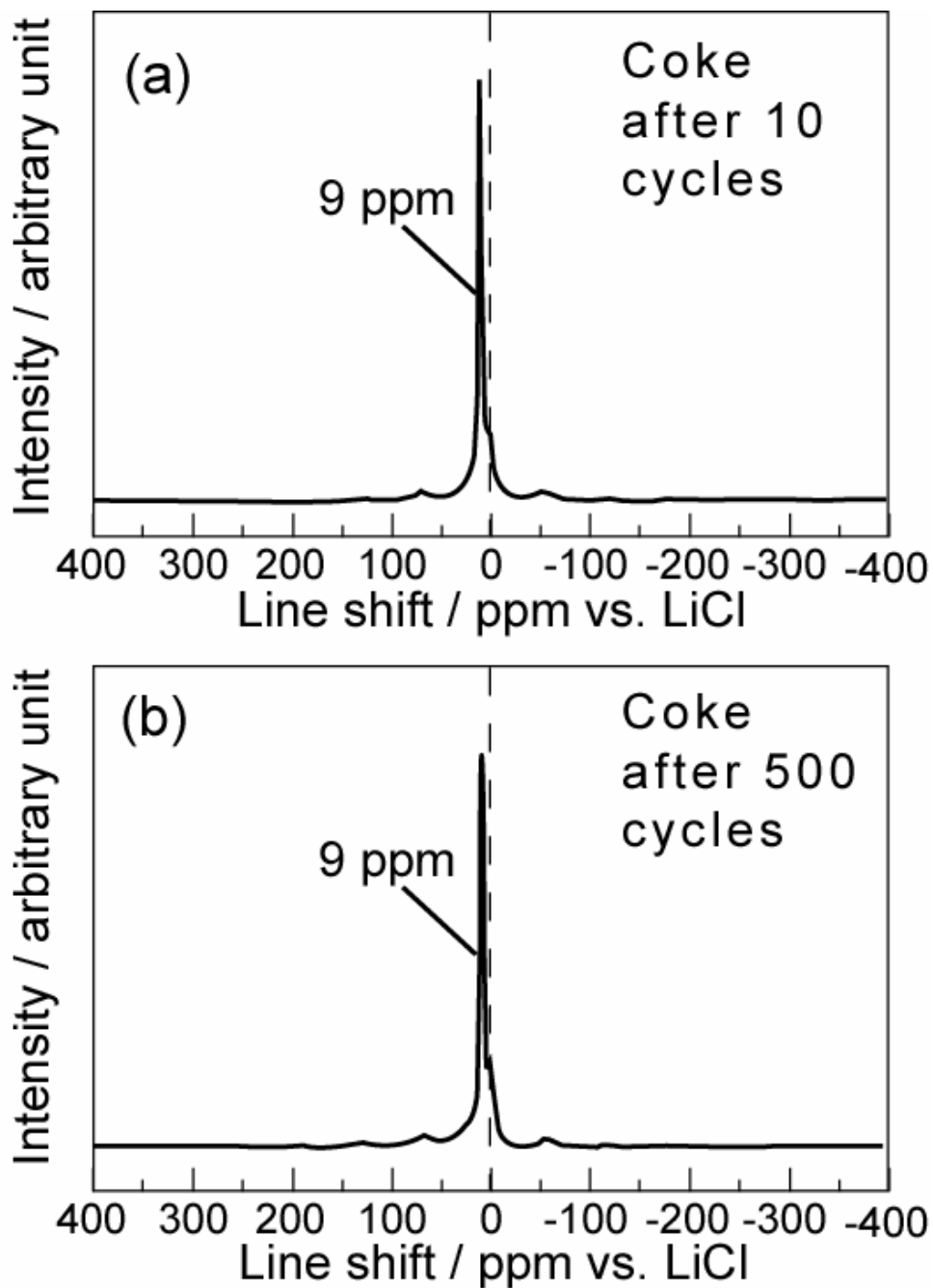


Fig. 3-5. ^7Li NMR spectra of coke electrodes after (a) 10 and (b) 500 full range cycles (state of charge of both batteries are in the SOC=100%, cell capacity was (a) 330 mAh and (b) 190 mAh).

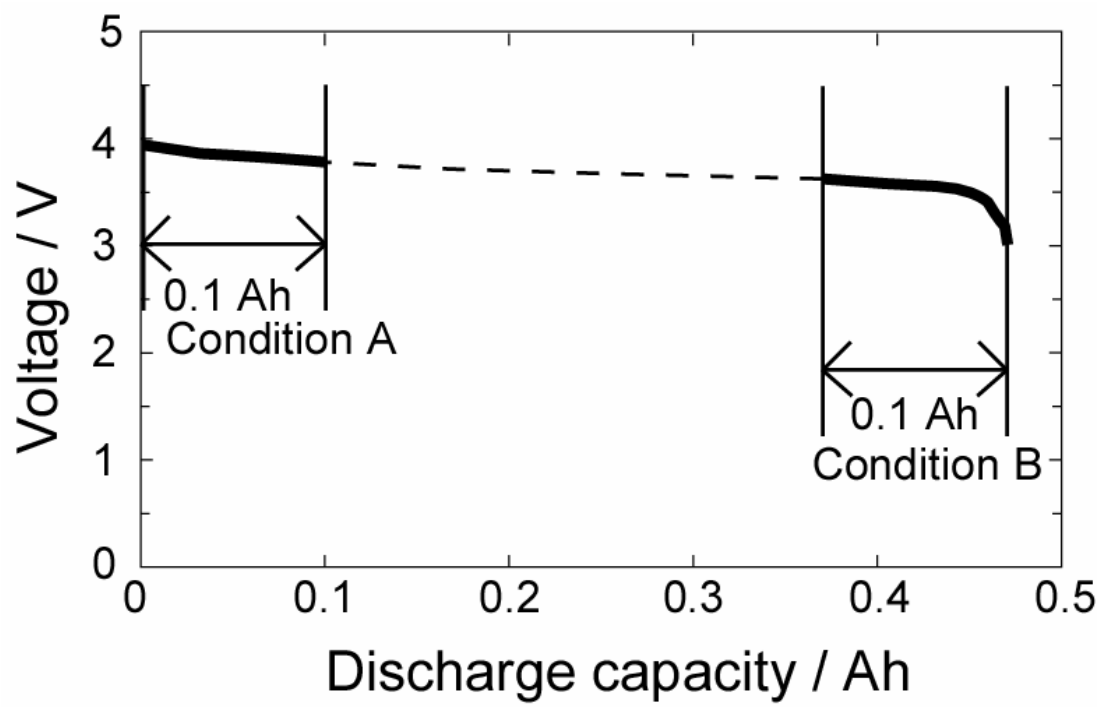


Fig. 3-6. Schematic image of two voltage regions.

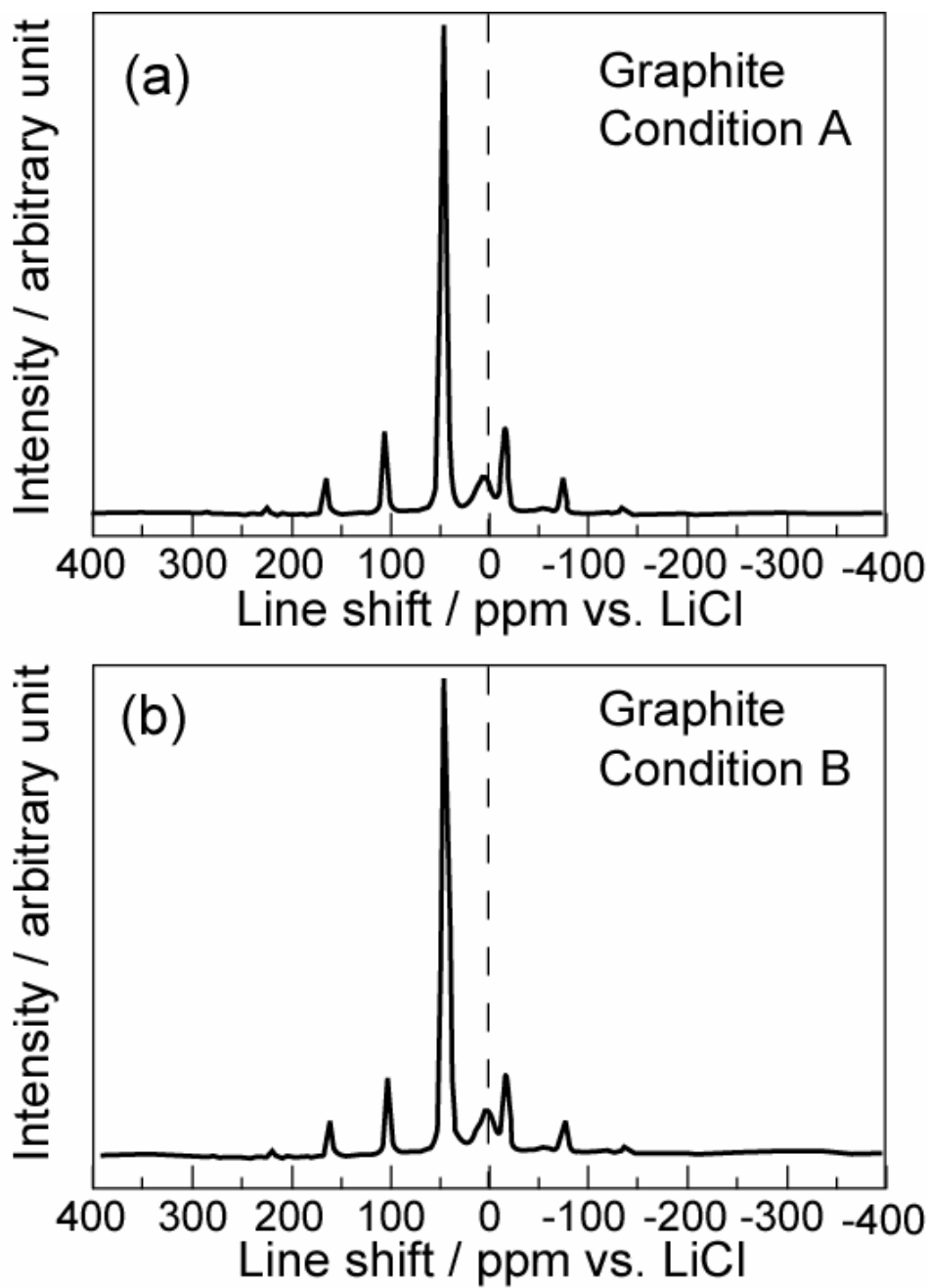


Fig. 3-7. ^7Li NMR spectra of graphite electrodes after 1000 cycles under (a) condition A and (b) condition B (both electrodes were charged at 0.0 V vs. Li/Li^+).

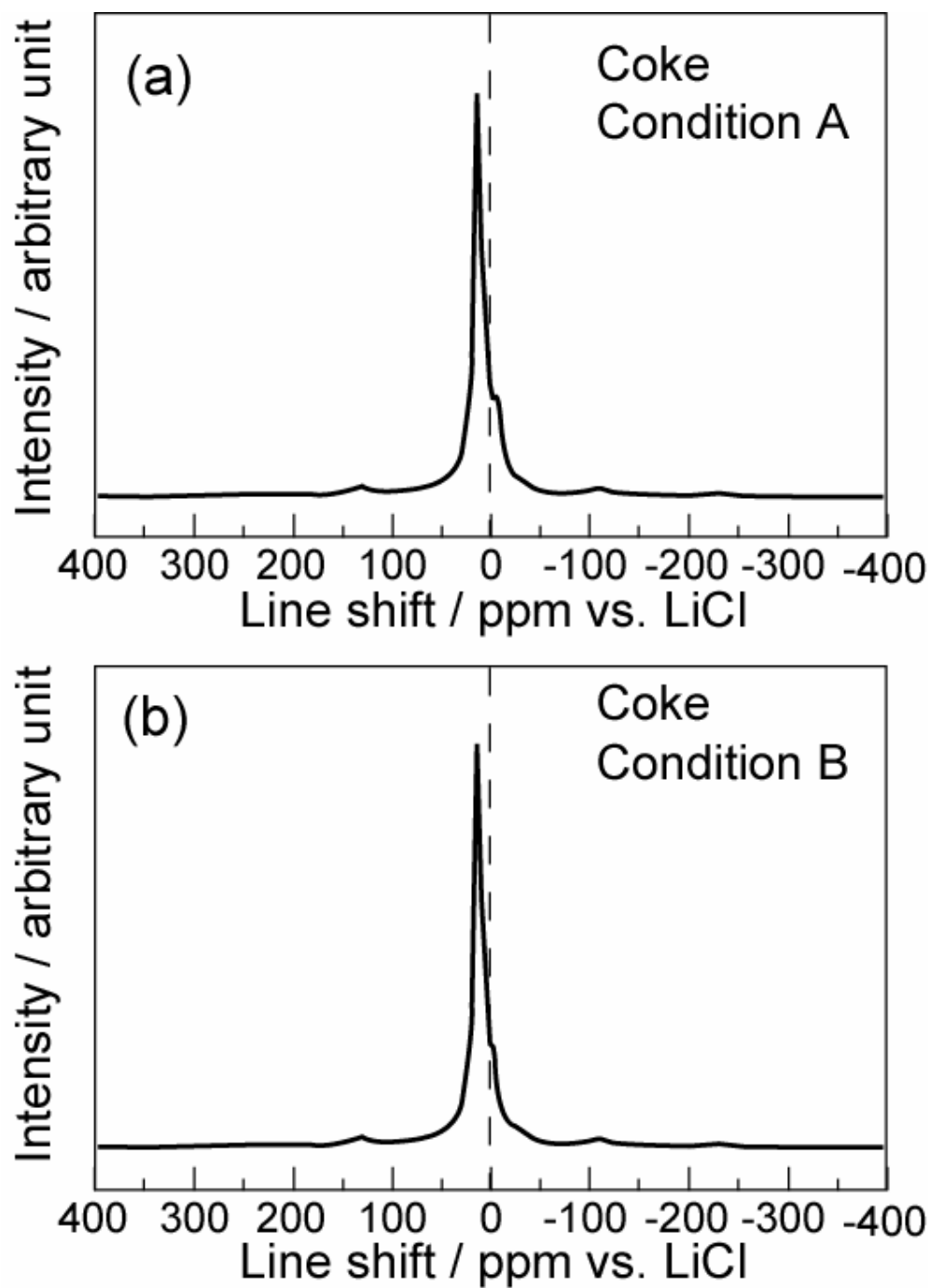


Fig. 3-8. ^7Li NMR spectra of coke electrodes after 1000 cycles under (a) condition A and (b) condition B (both electrodes were charged at 0.0 V vs. Li/Li^+).

3 . 5 第3章 参考文献

- [3-1] Y. Kida, K. Yanagida, A. Funahashi, T. Nohma, and I. Yonezu, *J. Power Sources*, **94**, 74 (2001).
- [3-2] R. Kanno, Y. Takeda, T. Ichikawa, K. Nakanishi, and O. Yamamoto, *J. Power Sources*, **26**, 535 (1989).
- [3-3] M. Mohri, N. Yanagisawa, Y. Tajima, H. Tanaka, T. Mizuki, and H. Wada, *J. Power Sources*, **26**, 545 (1989).
- [3-4] N. Imanishi, S. Ohashi, T. Ichikawa, Y. Takeda, O. Yamamoto, and R. Kanno, *J. Power Sources*, **39**, 185 (1992).
- [3-5] B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2776 (1992).
- [3-6] T. Hazama, M. Miyabayashi, H. Ando, R. Ishikawa, S. Furuta, H. Ishihara, and J. Shonaka, *J. Power Sources*, **54**, 306 (1995).
- [3-7] J. Conard and H. Estrade, *Mater. Sci. Eng.*, **31**, 173 (1977).
- [3-8] K. Tatsumi, K. Zaghbi, Y. Sawada, H. Abe, and T. Ohsaki, "Rechargeable Lithium and Lithium-Ion Batteries", PV94-28, (Eds. S. Megahed, B. M. Barnett, and L. Xie), The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, 1994, p. 97.
- [3-9] T. Maeda, H. Kurokawa, M. Fujimoto T. Nohma and K. Nishio, Ext. Abst. of 36th Meet. Battery Symp. Japan, 1995.
- [3-10] T. Maeda, N. Nakanishi, H. Kurokawa, M. Fujimoto, T. Nohma, and K. Nishio, Ext. Abst. of 37th Meet. Battery Symp. Japan, 1996.
- [3-11] K. Tatsumi, T. Akai, T. Imamura, K. Zaghbi, N. Iwashita, S. Higuchi, and Y. Sawada, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1923 (1996).
- [3-12] K. Tatsumi, J. Conard, M. Nakahara, S. Menu, P. Lauginie, Y. Sawada, and Z. Ogumi, *Chem. Commun.*, **7**, 687 (1997).
- [3-13] N. Takami, A. Satoh, T. Ohsaki, and M. Kanda, *Electrochimica Acta*, **42**, 2537 (1997).
- [3-14] N. Takami, A. Satoh, M. Oguchi, H. Sasaki, and T. Ohsaki, *J. Power Sources*, **68**,

- 283 (1997).
- [3-15] Y. Nakagawa, S. Wang, Y. Matsumura, and C. Yamaguchi, *Synthetic Metals*, **85**, 1363 (1997).
- [3-16] N. Imanishi, K. Kumai, H. Kokugan, Y. Takeda, and O. Yamamoto, *Solid State Ionics*, **107**, 135 (1998).
- [3-17] C. Menachem, Y. Wang, J. Flowers, E. Peled, and S. G. Greenbaum, *J. Power Sources*, **76**, 180 (1998).
- [3-18] K. Tatsumi, J. Conard, M. Nakahara, S. Menu, P. Lauginie, Y. Sawada, and Z. Ogumi, *J. Power Sources*, **81**, 397 (1999).
- [3-19] K. Tatsumi, *Tanso*, **186**, 54 (1999).
- [3-20] J. Conard and P. Lauginie, *Tanso*, **191**, 62 (2000).
- [3-21] M. Fujimoto, Y. Kida, T. Nohma, M. Takahashi, K. Nishio, and T. Saito, *J. Power Sources*, **63**, 127 (1996).
- [3-22] K. Kanamura, H. Tamura, and Z. Takehara, *J. Electroanal. Chem.*, **333**, 127 (1992).
- [3-23] M. Fujimoto, Y. Shoji, Y. Kida, R. Ohshita, T. Nohma, and K. Nishio, *J. Power Sources*, **72**, 226 (1998).
- [3-24] D. Bar-Tow, E. Peled, and L. Burstein, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 824 (1999).

第4章 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 正極と黒鉛 / コークスハイブリッド炭素負極を組み合わせた長サイクル寿命型リチウム二次電池のサイクル特性

4.1 緒言

現在、リチウム二次電池は、携帯機器の主電源として広く使用されている。リチウム二次電池においては、 LiCoO_2 正極と黒鉛負極の組み合わせが、高エネルギー密度かつサイクル特性に優れているとされ、最も典型的な正極材料と負極材料の組み合わせのシステムとなっている。

一方、近年、環境保護などの観点から、家庭用ロードレベリングシステムのような分散型エネルギー貯蔵システム用のリチウム二次電池の開発が注目されている。このような応用機器においては、電池は3500サイクル、つまり、1日1回の充放電でおよそ10年間のシステム使用が可能な長サイクル寿命特性を持ち合わせた電池が必要とされる [4 - 1][4 - 2][4 - 3] この非常に高レベルなサイクル特性を達成するためには、慎重に正極材料、負極材料を選定し、更にそれらの最良の組み合わせを電池に適用する必要がある。

リチウム二次電池の正極材料としては、様々な材料が候補として挙げられる。例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 など、多岐に渡り研究されているリチウム含有金属酸化物などが挙げられ [4 - 4][4 - 5][4 - 6][4 - 7][4 - 8] その一部は既に実用化されている。

リチウム含有コバルトニッケル複合酸化物 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ は、放電容量が非常に大きく、優れたサイクル特性を示すことが知られており [4 - 9][4 - 10][4 - 11][4 - 12] 長サイクル寿命型リチウム二次電池用正極材料として注目され、既に、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$) の放電容量やサイクル特性について報告されている [4 - 12]

炭素負極材料、特に黒鉛に関しては、リチウム金属負極やリチウム合金負極よりも遙かにサイクル特性が優れていることから、リチウム二次電池用の負極材料として広く使用されている [4 - 13][4 - 14][4 - 15][4 - 16][4 -

17][4 - 18] しかしながら、しかしながら、現在民生用のリチウム二次電池に使用されている黒鉛負極は、そのサイクル特性が、家庭用ロードレベリング用などのエネルギー貯蔵システム用の目標を達成するには不十分である。

そこで、この目標を達成するため、更に長サイクル寿命に適した新しい炭素負極材料を探索してきた。黒鉛に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が、 LiCoO_2 正極と組み合わせたとき、黒鉛単独やコークス単独よりも優れたサイクル特性を示すことを既に報告している [4 - 19][4 - 20]

これらの報告の中で、 ^7Li NMR法を用いて、充放電サイクル試験後の炭素負極上に、電気化学的に不活性なリチウム化合物が増大することを解析し報告した。この不活性なリチウムは、黒鉛単独を負極材料として用いると電池の低電圧領域において、コークス単独を用いると電池の高電圧領域において、大幅に増大することを確認している。更に、黒鉛に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を用いると、特に低電圧領域での電気化学的に不活性なリチウムの生成が抑制されることを確認している。黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極では、負極の高電位領域での電位変化、つまり電池の低電圧領域での電圧変化が緩やかになっているが、この緩やかな電圧変化が電解液の分解のような副反応や反応の分布が生じるのを抑制し、サイクル特性が向上した可能性が考えられる。また、正極や負極の電極面積が更に大きくなる大型のリチウム二次電池においては、特にこの反応の分布の影響が重要となるのではないかと考えた。

これまでの検討を通して、負極の高電位領域（電池の低電圧領域）での充放電曲線の形状が重要であることがわかったが、黒鉛とコークスの混合比がサイクル特性に及ぼす影響については十分な検討がなされていない。また、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 正極と黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極との組み合わせがサイクル特性に及ぼす影響についても報告されていない。

本検討では、黒鉛とコークスの混合比率について検討し、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 正極と黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極を組み合わせた電池において、最もサイクル特性が優れる組合せについて検討した。更に、ロードレベリングを模擬した充放電条件下でのサイクル特性についても検討した。

4.2 実験方法

4.2.1 試料

LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ は、水酸化リチウム (LiOH)、水酸化コバルト ($\text{Co}(\text{OH})_2$)、水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) をそれぞれの化学量論比で混合し、850 °Cにて20時間焼成することにより得た。これらを粉砕することにより、それぞれ平均粒子径4.7、4.4、4.3 μm の $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x = 1.0, 0.7 \text{ or } 0.3$) を得た。平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定した。

また、黒鉛/コークスハイブリッド (4 / 1または3 / 2) 炭素負極は、黒鉛とコークスをそれぞれ4 : 1、3 : 2で混合することで得た。本検討で用いた黒鉛とコークスの物性をTable 4 - 1に示した。Table 4 - 1に示した結晶子パラメータは、粉末X線回折法により得られたスペクトルより算出して求めた。炭素材料の平均粒子径は、正極材料と同様、レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定した。

4.2.2 電気化学的特性の測定

14500型電池を作製し、初期放電特性、およびサイクル特性を測定した。この14500型 (2 Wh級) 電池は、直径14.2 mm、高さ50 mmで、正極活物質として $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x = 1.0, 0.7, 0.3$)、負極活物質として黒鉛単独、または黒鉛/コークスハイブリッド (4 / 1または3 / 2) 炭素負極を用いた。電解液として、炭酸エチレンとジエチルカーボネートの等体積混合溶媒を用い、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1.0 mol dm^{-3} の濃度になるように調製して用いた。

このように作製した2 Wh級電池の初期放電特性とサイクル特性は、2.7~4.1 Vの範囲で、定電流 (200 mA) 充放電して測定した。

ロードレベリングを模擬した条件で、サイクル特性を評価するため、30650型 (10Wh級) 電池を作製し、ロードレベリングを模擬した条件においてサ

イクル特性を評価した。この30650型(10Wh級)電池は、直径30 mm、高さ65 mmで、正極活物質として $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x = 1.0, 0.3$)、負極活物質として黒鉛/コークスハイブリッド(4/1)炭素負極を用いた。電解液は、14500型電池と同じ電解液を用いた。

30650型電池では、後述する電池システムAとFそれぞれにおいて、質量エネルギー密度を100 Wh/kgと固定し、定格容量をそれぞれ2900、2980 mAhに設定した。本検討では、エネルギー貯蔵システムへの応用をターゲットとしており、全サイクル寿命において、定格容量の70%の放電容量を取り出し続けなければならない。このため、上記のように定格容量を設定した。また、質量エネルギー密度を固定したが、電池の質量の差異から、電池システムAとFの定格容量に差異が生じた。

サイクル試験では、電池システムA、Fにおいて、定格容量の充電深度70%にそれぞれ相当する2030、2086 mAhまで、405、415 mAの定電流で充電し、2.7 Vまで405、415 mAの定電流で放電した。

電池の容量を測定するために、50サイクル毎に、それぞれの定格容量2900、2980 mAhまたは、4.2 Vまで、405、415 mAの定電流で充電し、2.7 Vまで360、370 mAの定電流で放電した。

4.3 実験結果と考察

4.3.1 黒鉛/コークスハイブリッド炭素の混合比

黒鉛単独、コークス単独、黒鉛/コークスハイブリッド炭素は、Fig. 4 - 1 に示したように、それぞれ異なった放電曲線形状を示した。また、第2章Fig. 2 - 7 に示したように、正極としてLiCoO₂を用いた電池では、黒鉛単独、コークス単独よりも、黒鉛/コークスハイブリッドが最も優れたサイクル特性を示した [4 - 19]

長サイクル寿命に最も適した炭素材料を見出す目的で、黒鉛/コークスハイブリッド炭素の黒鉛とコークスの混合比を検討した。第2章Fig. 2 - 5 に示したように、コークスを50%以上混合したハイブリッド炭素負極は、放電容量が小さく、これらの黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極を用いても充分高容量の電池を作製することはできない。そこで、黒鉛とコークスの混合比が4 / 1、3 / 2 について、LiCoO₂正極と組み合わせて電池を作製した。

Fig. 4 - 2 に示したように、これらの電池における初期放電曲線の形状は、Fig. 4 - 1 に示した負極材料における放電曲線の形状の影響を大きく受けることがわかる。また、黒鉛/コークスハイブリッド (4 / 1) 炭素負極を用いた電池は、大きな放電容量413 mAhを示し、黒鉛にコークスを多く加えると、電池の放電容量は減少し、低電圧領域での電池電圧変化は小さくなった。

充放電サイクル試験では、これらの電池は、いずれも200サイクルまで非常に優れたサイクル特性を示した (Fig. 4 - 3)。Table 4 - 3 に、電池 A、B のサイクル劣化率を示した。尚、 x 回の充放電サイクル後のサイクル劣化率 (%/cycle) は、次式により算出した。

$$\text{サイクル劣化率 (\%/\text{cycle})} = \frac{D_1 - D_x}{D_1} \times \frac{1}{x-1} \quad (\text{式 4 - 1})$$

ここで、 D_1 は初期放電容量、 D_x は x サイクル後の放電容量を示した。黒鉛/コーク

クスハイブリッド（４／１）炭素負極を用いた電池は、200サイクル後、非常に優れたサイクル劣化率0.07%/cycleを示した。一方、黒鉛／コークスハイブリッド（３／２）炭素負極を用いた電池は、0.09%/cycleとなり、ややサイクル劣化率が大きくなったが、黒鉛／コークスハイブリッド（４／１）炭素負極を用いた電池の方が優れたサイクル特性を示した理由を考察した。

第３章に記したように、これまでに⁷Li NMR法を用いて、充放電サイクル試験により、炭素負極上の電気化学的な不活性リチウムの量が増大することを確認している。特に、黒鉛単独を負極として用いた場合は、低電圧領域で電気化学的に不活性なリチウムの量が増大することを示した。一方、コークス単独を負極として用いた場合は、高電圧領域で電気化学的に不活性なリチウムの量が増大することを示した。そして、黒鉛負極において引き起こされる低電圧領域での不活性リチウムの生成は、黒鉛にコークスを加えることで抑制可能であることを示した。

このコークスを混合する割合が大きすぎると、コークスの存在によって、高電圧領域での不活性リチウムの生成量が増大すると考えられるが、今回、黒鉛／コークスハイブリッド（４／１）炭素と黒鉛／コークスハイブリッド（３／２）炭素を比較したところ、コークスの混合割合が40%の黒鉛／コークスハイブリッド（３／２）炭素は、コークスの混合割合が大きすぎ、20%、つまり、黒鉛／コークスハイブリッド（４／１）炭素が適していることがわかった。

4.3.2 LiNi_{1-x}Co_xO₂正極を用いた14500型電池の特性

LiNi_{1-x}Co_xO₂正極と、黒鉛／コークスハイブリッド炭素負極を用いた電池のサイクル特性を評価するため、正極として、LiNi_{0.7}Co_{0.3}O₂、LiNi_{0.3}Co_{0.7}O₂を用いた電池を作製し、サイクル特性を評価した。

LiNi_{0.7}Co_{0.3}O₂は、Fig. 4 - 4に示したように、三電極式試験セルを用いた材料評価において、初期放電容量が最も大きく、充放電サイクル試験における劣化率が最も小さいことが報告されている。また、LiNi_{0.3}Co_{0.7}O₂は、２番目にエネルギー密度が大きかったため、これらLiNi_{0.7}Co_{0.3}O₂、LiNi_{0.3}Co_{0.7}O₂を選択した [4

これまでの検討で、 LiCoO_2 正極を用いた場合は、黒鉛/コークスハイブリッド(4/1)炭素が優れたサイクル特性を示すことを確認してきた。今回、黒鉛/コークスハイブリッド(4/1)炭素に加え、黒鉛単独負極についても比較した。初期放電容量が大きいと考えられる黒鉛単独負極を用いた電池は、たとえサイクル劣化率がやや大きくても、充放電サイクル試験後の放電容量が大きい可能性が考えられ、また商品化されているリチウム二次電池の負極として最もよく使用されていることから、黒鉛単独の負極についてもあわせて検討した。

これらの電池の初期放電特性をFig. 4 - 5、およびTable 4 - 3に示した。黒鉛/コークスハイブリッド(4/1)炭素を用いた電池システムD、Fの放電容量は、黒鉛単独を用いた電池システムC、Eよりも、それぞれ放電容量が小さかった。更に、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ を用いた電池システムE、Fの放電容量は、 $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ を用いた電池システムC、Dよりも、それぞれ放電容量が大きかった。これらは、それぞれの正極、負極の放電容量から容易に理解できる結果となった。

次に、これらの電池の充放電サイクル特性について比較した。Fig. 4 - 6、Table 4 - 3に示したように、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ を用いた電池システムE、Fは、 $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ を用いた電池システムC、Dよりも充放電サイクルにおける劣化率が小さく、優れたサイクル特性を示した。三電極式試験セルによる材料評価において、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ は、 $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ よりも優れたサイクル劣化率を示しており[4 - 12]、これが電池システムにおいても反映されたものと考えられる。 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ は、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型構造を有しており、特に $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ は、充放電時の格子体積の変化がほとんど無いことが知られており[4 - 9][4 - 10]、今回の開発におけるサイクル劣化の違いは、恐らく、正極材料の構造の充放電時の格子体積変化が影響したものと推察される。

更に、 $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ と $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ のいずれの正極を用いた場合においても、黒鉛/コークスハイブリッド(4/1)炭素を用いた電池システムD、Fは、黒鉛単独を用いた電池システムC、Eよりも優れたサイクル特性を示すことを確認した。この傾向は、 LiCoO_2 正極を用いた電池での傾向、つまり低電圧領域に

おける電圧変化の大きさから理解できると考えられる [4 - 19]

黒鉛とコークスの混合比率と劣化率の関係をFig. 4 - 7に示した。黒鉛にコークスを20%混合することにより、サイクル特性を向上させることができるため、長サイクル寿命型電池には、黒鉛 / コークスハイブリッド (4 / 1) 炭素負極が適していると考えた。黒鉛とコークスを 4 / 1 で混合すると、低電圧領域で黒鉛によって引き起こされる電気化学的に不活性なりチウムの増大を抑制し、更に高電圧領域でコークスによって引き起こされる電気化学的に不活性なりチウムの増大も抑制できる。

これらの結果より、長サイクル寿命型電池に適した正負極の組み合わせとして、電池システム F が最も適していると考えた。しかし、結果として電池システム F は、電池システム F よりも放電容量が小さい電池システム A と同じサイクル劣化率を示した。これらの充放電サイクル試験では、すべての電池において、同じ充放電電流値 200 mA で試験しており、充放電レートの観点で、放電容量が小さい電池の方が、サイクル劣化率において不利となる可能性が考えられる。そこで電池システム A と F を選択し、ロードレベリングでの使用を模擬した試験条件で比較した。

4 . 3 . 3 ロードレベリング用途としての 3 0 6 5 0 型電池のサイクル特性

本検討の最終的なターゲットは、長サイクル寿命型の大型モジュール電池を開発することであり [4 - 1] [4 - 2] [4 - 3] 一定容量を充放電するアプリケーションにおいては、放電容量が大きい電池は、サイクル特性の観点で好ましい。本検討では、コンシューマ用途としての携帯電話用、ノートパソコン用として商品化されている電池よりも放電容量が大きい 3 0 6 5 0 型 (10Wh 級) の円筒形電池 (直径 : 30 mm、高さ : 65 mm) を作製して検討した。これまでの検討で優れたサイクル特性を示した LiCoO_2 正極と黒鉛 / コークスハイブリッド (4 / 1) 炭素負極の組み合わせ (電池システム A)、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 正極と黒鉛 / コークスハイブリッド (4 / 1) 炭素負極の組み合わせ (電池システム F) について、ロードレベリングを模擬した条件で 3 0 6 5 0 型電池のサイクル特

性を評価した。ロードレベリングを模擬した条件下でのそれぞれの電池システムについてのサイクル特性をFig. 4 - 8、Fig. 4 - 9に示した。

ロードレベリングを模擬した条件下では、定格容量の70%に相当する充電深度まで電池を充電して放電するという充放電を繰り返した。電池システムA、Fともに非常に優れたサイクル特性を示し、300サイクル以上、定格容量の70%の放電容量を維持できた。しかしながら、50サイクル毎に確認する定格容量に対する充電深度100%時の放電容量では、電池システムFは300サイクル経過後においても、充分大きな放電容量を示したのに対し、電池システムAは、徐々に放電容量が低下することが確認された。これらの結果より、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 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で用いた電池システムFは、ロードレベリングを模擬した充放電サイクル試験において、 LiCoO_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で用いた電池システムAよりも、明らかに優れたサイクル特性を示すことを確認した。

以上の結果より、長サイクル寿命型のリチウム二次電池の開発においては、優れた正極材料と優れた負極材料の適切な組み合わせが重要であることがわかった。また、材料の選択において、放電容量が大きいことが重要であるが、正極、負極それぞれのサイクル特性の影響や、正極と負極の組み合わせが更に重要であることもわかった。

4.4 まとめ

ロードレベリング用途としてのリチウム二次電池に最も適した $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 正極と黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極の組み合わせを明らかにする目的で、種々電池のシステム、正負極の組み合わせの電池を作製し、それらの特性を比較した。 LiCoO_2 正極を用いた場合、黒鉛にコークスを20%混合した黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極が最も優れることがわかった。次に、正極として、 $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ 、または $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ を用い、負極として黒鉛単独、または黒鉛/コークスハイブリッド(4/1)炭素を組み合わせた電池を作製し初期放電容量と充放電サイクル特性を比較したところ、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 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システムが、これらの中で最も優れたサイクル特性を示した。注意深く、慎重な正極材料と負極材料の選択が、より優れたサイクル特性を可能とし、最適なこれらの組み合わせこそが長サイクル寿命型リチウム二次電池の開発において最も重要であることがわかった。

Table 4-1 Properties of the graphite and coke used in this study

	Purity	Real density	Particle size	Interlayer spacing	Crystallite size along the c-axis
	(%)	(g cm ⁻³)	(μm)	d ₀₀₂ (nm)	Lc (nm)
Graphite	99.6	2.25	9	0.335	>100
Coke	99.9	1.96	16	0.344	3.2

Table 4-2 Combinations of graphite-coke hybrid carbons and $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$

System	Negative electrode material	Positive electrode material
A	Graphite-coke (4/1) hybrid carbon	LiCoO_2
B	Graphite-coke (3/2) hybrid carbon	LiCoO_2
C	Graphite	$\text{Li Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$
D	Graphite-coke (4/1) hybrid carbon	$\text{Li Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$
E	Graphite	$\text{Li Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$
F	Graphite-coke (4/1) hybrid carbon	$\text{Li Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$

Table 4-3 Discharge capacity and deterioration ratio in the charge/discharge cycle test ¹⁾

System	x in $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$	Coke (%)	Discharge capacity (mAh)	Deterioration ratio (%/cycle)
A	1.0	20	413	0.07
B	1.0	40	370	0.09
C	0.7	0	473	0.15
D	0.7	20	413	0.11
E	0.3	0	550	0.10
F	0.3	20	486	0.07

1) The test was done under constant current charge and discharge at 200 mA in a range of 2.7 to 4.1 V.

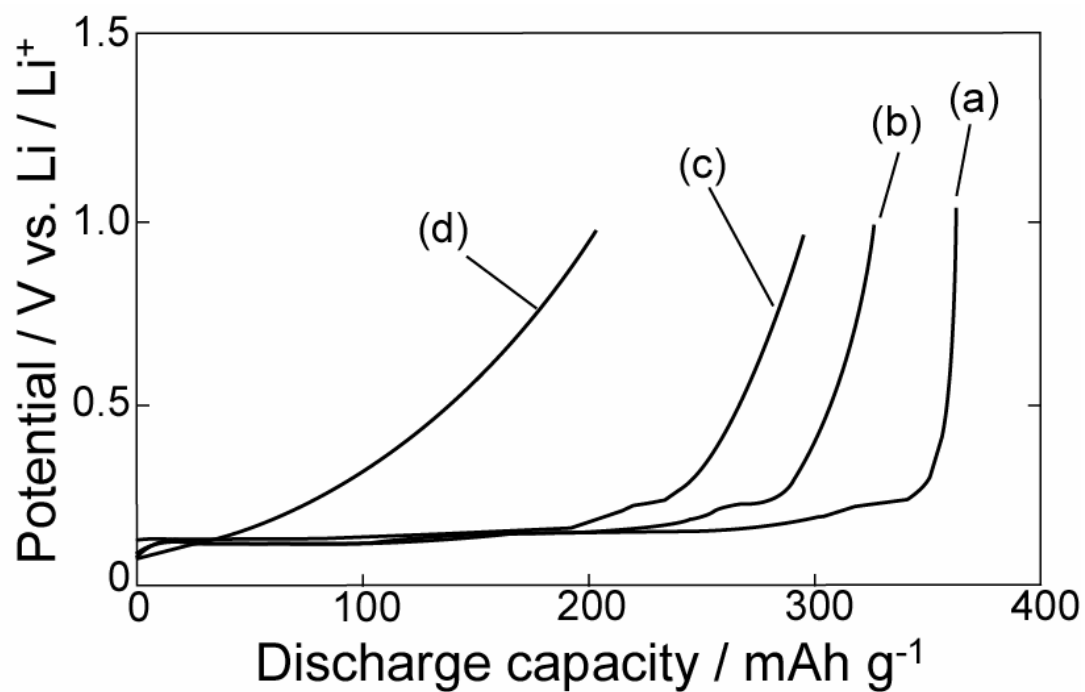


Fig.4-1. Discharge curves of (a) pure graphite, (b) graphite-coke (4/1) hybrid carbon, (c) graphite-coke (3/2) hybrid carbon, and (d) pure coke in a three-electrode test cell at a constant current density of 0.25 mA cm^{-2} [4-19].

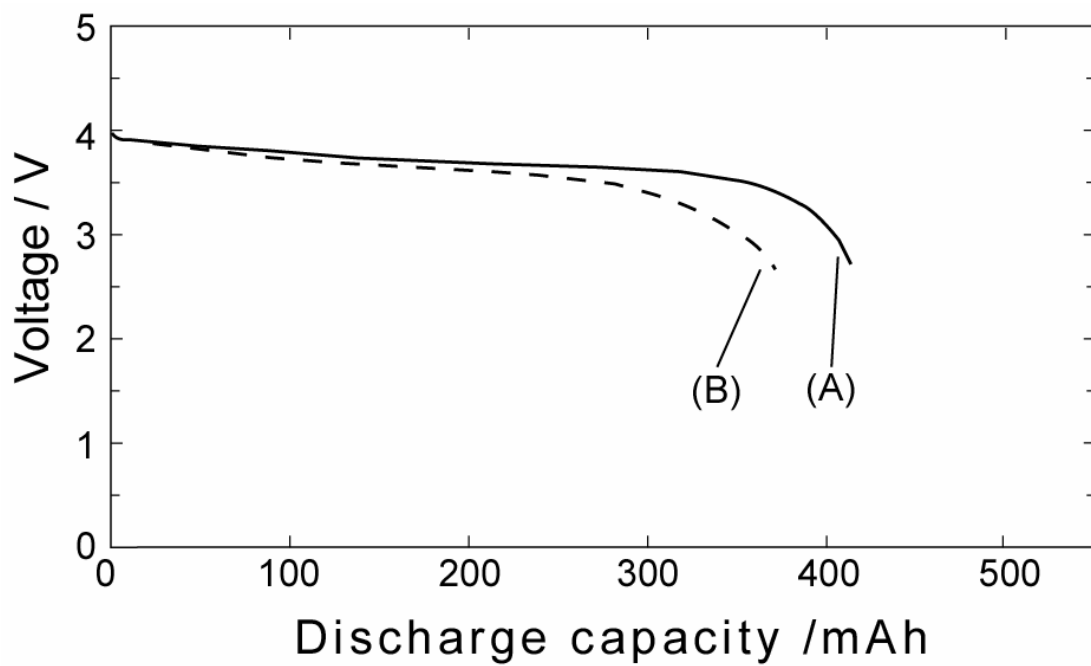


Fig.4-2. Initial discharge curves of battery systems A and B in a 14500 type (2 Wh-class) cylindrical cell at a constant current of 200 mA in a range of 2.7 to 4.1 V.

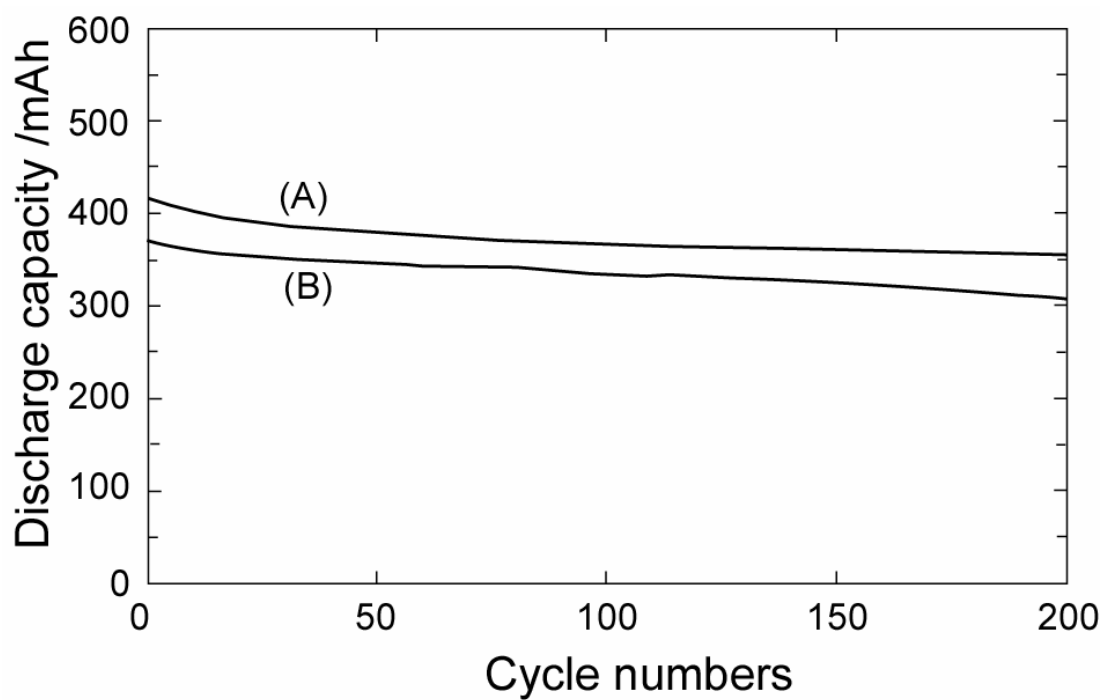


Fig.4-3. Charge/discharge cycle performance of battery systems A and B in a 14500 type (2 Wh-class) cylindrical cell at a constant current of 200 mA in a range of 2.7 to 4.1 V.

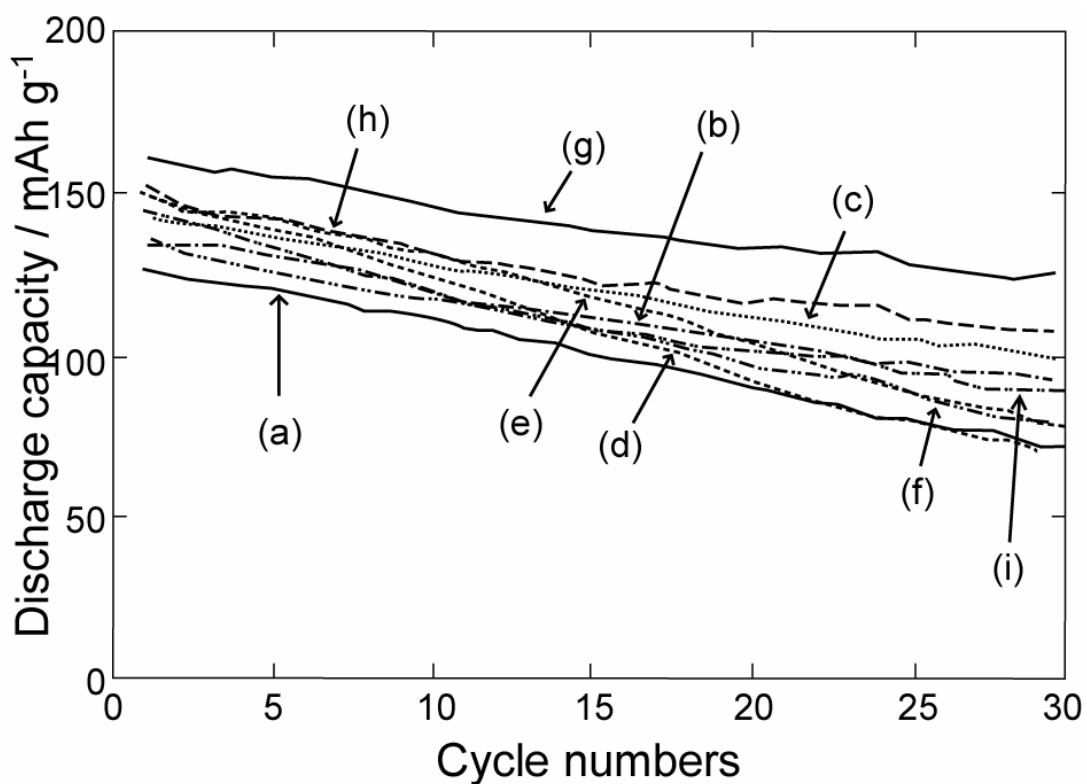


Fig.4-4. Cycle performance of (a) $x = 0.9$, (b) $x = 0.8$, (c) $x = 0.7$, (d) $x = 0.6$, (e) $x = 0.5$, (f) $x = 0.4$, (g) $x = 0.3$, (h) $x = 0.2$, and (i) $x = 0.1$ in $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ in a three-electrode test cell at a constant current density of 0.25 mA cm^{-2} [4-12].

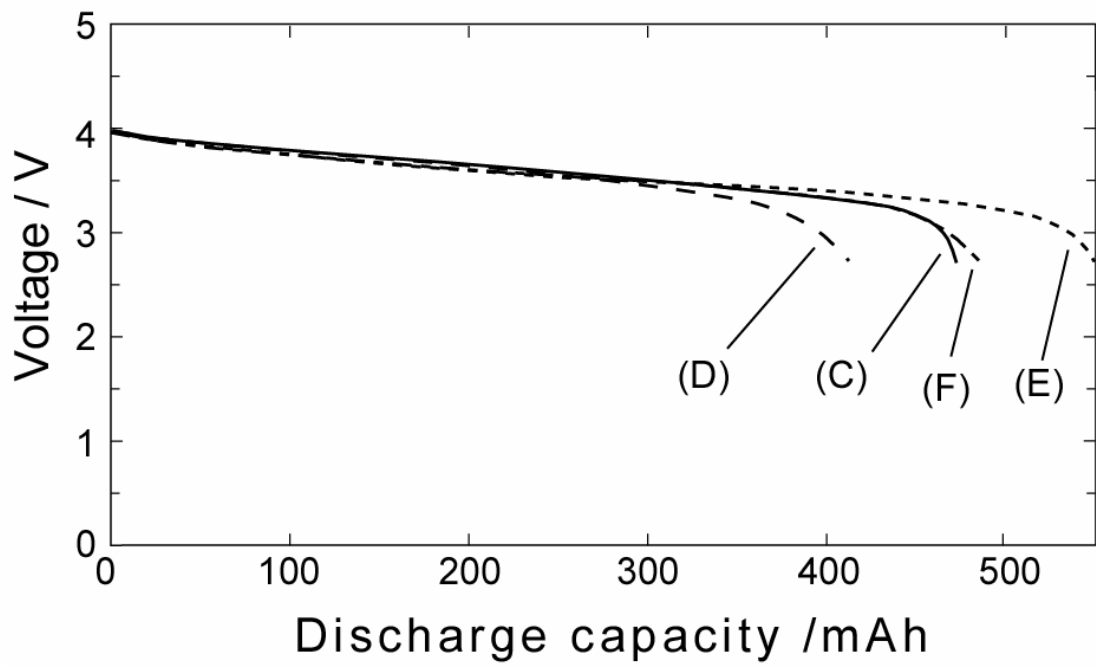


Fig.4-5. Initial discharge curves of battery systems C, D, E, and F in a 14500 type (2 Wh-class) cylindrical cell at a constant current of 200 mA in a range of 2.7 to 4.1 V.

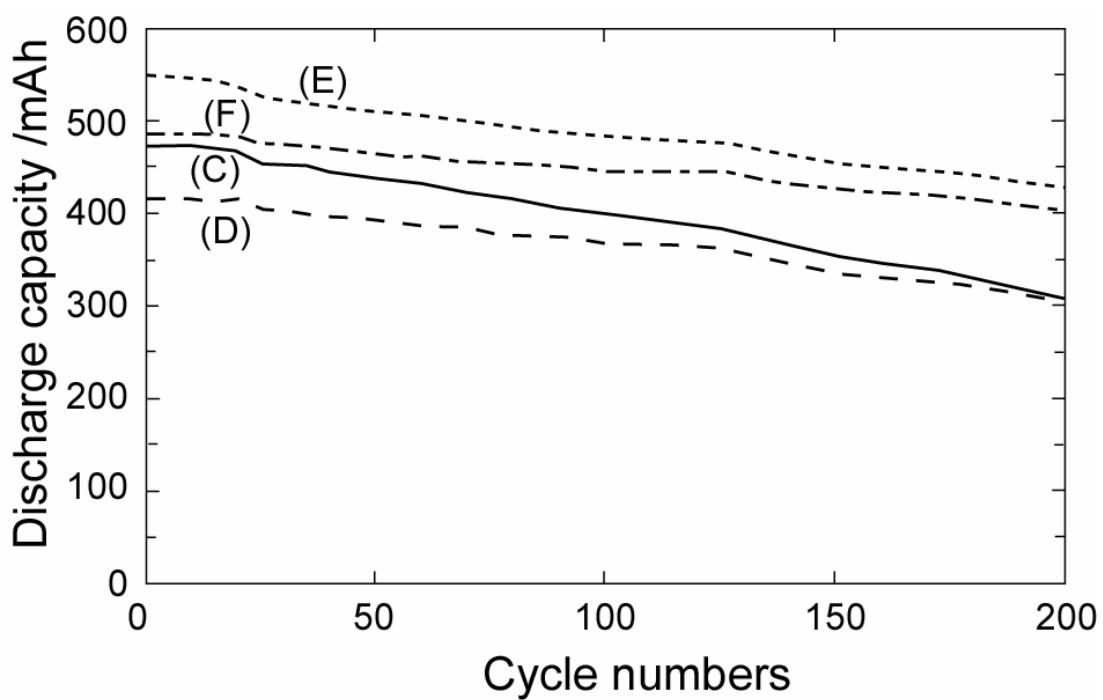


Fig.4-6. Charge/discharge cycle performance of battery systems C, D, E, and F in a 14500 type (2 Wh-class) cylindrical cell at a constant current of 200 mA in a range of 2.7 to 4.1 V.

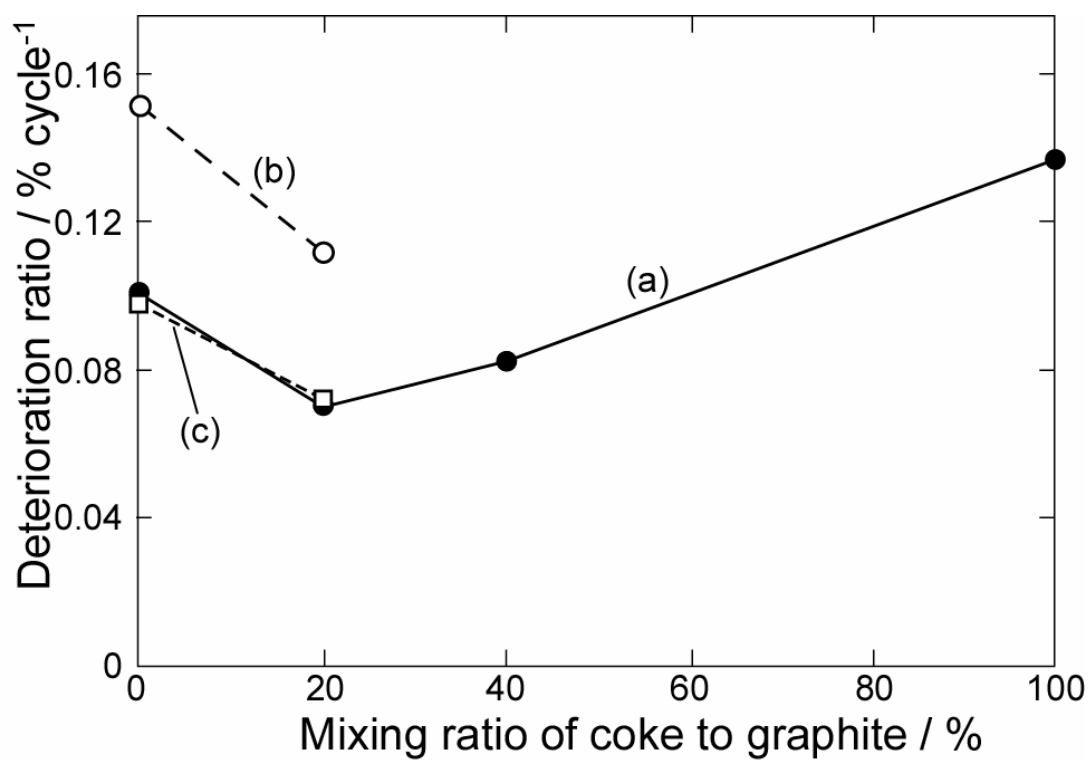


Fig.4-7. Relationship between the coke-to-graphite mixing ratio and the deterioration ratio (a) LiCoO_2 , (b) $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$, and (c) $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$. Some data are from [4-19].

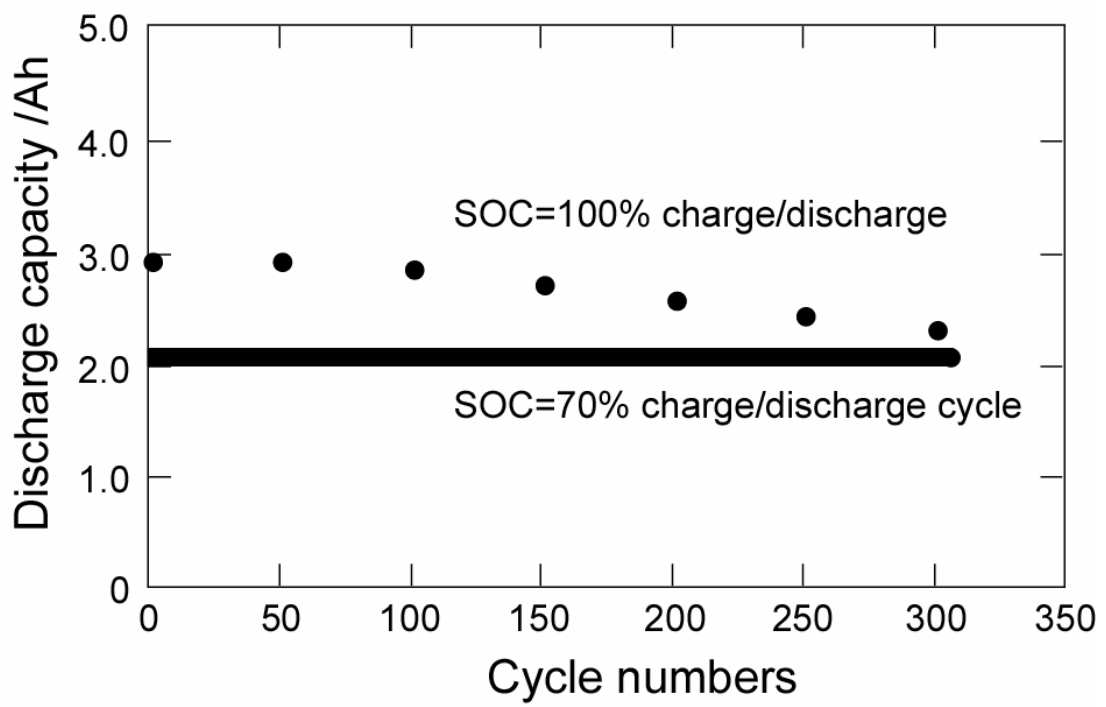


Fig.4-8. Charge/discharge cycle performance of battery system A (graphite-coke (4/1) hybrid/LiCoO₂) in a 30650 type (10 Wh-class) cylindrical cell under load-levelling imitation conditions.

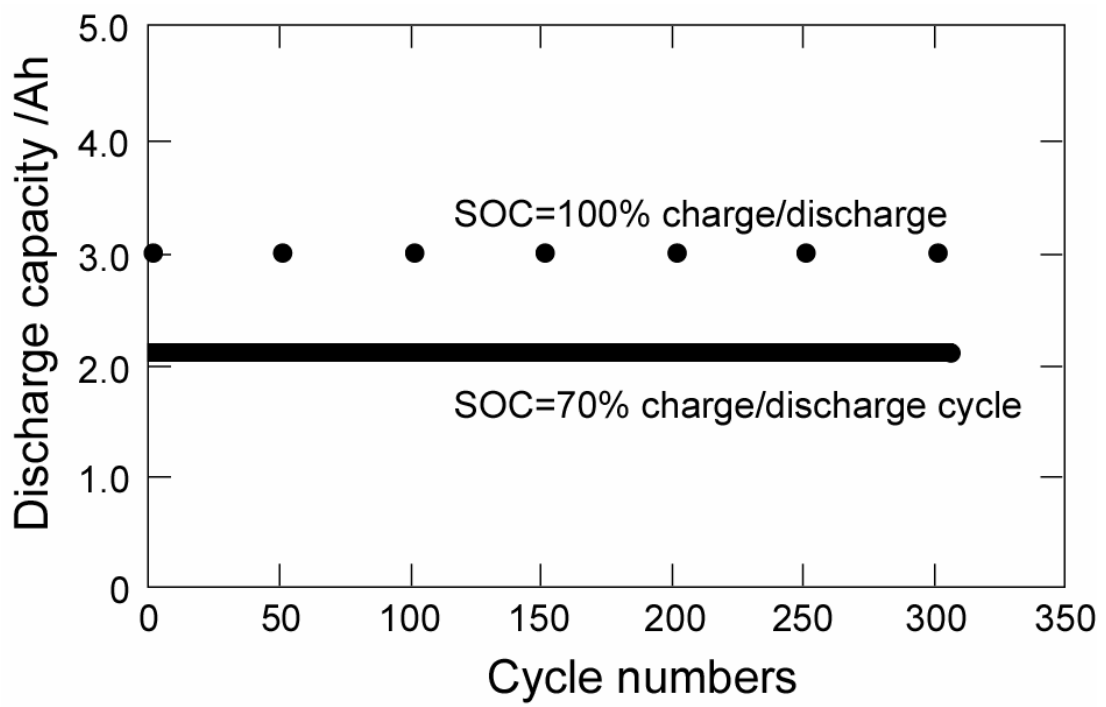


Fig.4-9. Charge/discharge cycle performance of battery system F (graphite-coke (4/1) hybrid/ $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$) in a 30650 type (10 Wh-class) cylindrical cell under load-levelling imitation conditions.

4 . 5 第 4 章 参考文献

- [4-1] T. Hazama, M. Miyabayashi, H. Ando, R. Ishikawa, S. Furuta, H. Ishihara and J. Shonaka, *J. Power sources*, **54**, 306 (1995).
- [4-2] J. Aragane, K. Matsui, H. Andoh, S. Suzuki, H. Fukuda, H. Ikeda, K. Kitaba, R. Ishikawa, *J. Power Sources*, **68**, 13 (1997).
- [4-3] T. Iwahori, I. Mitsuishi, S. Shiraga, N. Nakajima, H. Momose, Y. Ozaki, S. Taniguchi, H. Awata, T. Ono, K. Takeuchi, *Electrochimica Acta*, **45**, 1509 (2000).
- [4-4] K. Mizushima, P. C. Jones, P. C. Wiseman, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* **15**, 783 (1980).
- [4-5] J. R. Dahn, U. von Sacken, C. A. Michel, *Solid State Ionics*, **44**, 87 (1990).
- [4-6] T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1862 (1993).
- [4-7] T. Nohma, H. Kurokawa, M. Uehara, M. Takahashi, K. Nishio, T. Saito, *J. Power Sources*, **54**, 522 (1995).
- [4-8] R. J. Gummow, A. de Kock, M. M. Thackeray, *Solid State Ionics*, **69**, 59 (1994).
- [4-9] C. Delmas, I. Saadoune, *Solid State Ionics*, **53-56**, 370 (1992).
- [4-10] C. Delmas, I. Saadoune, A. Rougier, *J. Power Sources*, **43-44**, 595 (1993).
- [4-11] A. Ueda, T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2010 (1994).
- [4-12] A. Kinoshita, K. Yanagida, A. Yanai, Y. Kida, A. Funahashi, T. Nohma, I. Yonezu, *J. Power Sources*, **102**, 283 (2001).
- [4-13] J. R. Dahn, R. Fong, M. J. Spoon, *Phys. Rev B*, **42**, 6424 (1990).
- [4-14] R. Kanno, Y. Takeda, T. Ichikawa, K. Nakanishi, O. Yamamoto, *J. Power Sources*, **26**, 535 (1989).
- [4-15] M. Mohri, N. Yanagisawa, Y. Tajima, H. Tanaka, T. Mizuki, H. Wada, *J. Power Sources*, **26**, 545 (1989).
- [4-16] J. R. Dahn, *Phys. Rev B*, **44**, 9170 (1991).
- [4-17] T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, K. Sawai, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2490 (1993).
- [4-18] M. Fujimoto, K. Ueno, T. Nohma, M. Takahashi, K. Nishio and T. Saito, Proceedings of the symposium on new sealed rechargeable batteries and

supercapacitors, 1993.

[4-19] Y. Kida, K. Yanagida, A. Funahashi, T. Nohma, I. Yonezu, *J. Power Sources*, **94**, 74 (2001).

[4-20] Y. Kida, K. Yanagida, A. Funahashi, T. Nohma, I. Yonezu, *Electrochemistry*, **70**, 26 (2002).

第5章 リチウム含有ニッケル - コバルト複合酸化物正極と黒鉛 / コークスハイブリッド炭素負極を用いたリチウム二次電池のサイクル特性に関する研究

5.1 緒言

リチウム二次電池は、軽量、高出力、長寿命などの特徴があり、それ故、更
にリチウム二次電池の開発がなされ、市場規模、特に携帯機器用途の市場が拡
大している。近年、家庭用ロードレベリングシステムなどの分散型電力貯蔵シ
ステム用として、リチウム二次電池の開発も注目されている [5 - 1] この電
力貯蔵用途では、電池は3500サイクル、つまり1日1回の充放電で、およそ10
年の使用が可能な長サイクル寿命特性が必要とされる。

民生用のリチウム二次電池用としては、炭素負極材料は、リチウム金属やリ
チウム合金よりも優れたサイクル特性を示すため、様々な種類の炭素材料が検
討されている [5 - 2] [5 - 3] [5 - 4] [5 - 5] [5 - 6] [5 - 7] し
かしながら、現在、民生用リチウム二次電池に使用されている炭素材料の充放
電サイクル特性は、エネルギー貯蔵システム用途としては不十分である。そこ
で、この用途に適したサイクル特性の優れた新規炭素材料を検討し、黒鉛単独、
コークス単独、黒鉛 / コークスハイブリッド炭素の種々混合比の中で、黒鉛 /
コークスハイブリッド (4 / 1) 炭素負極を用いた電池は、サイクル劣化率が
0.057%/サイクルと最も小さく、サイクル特性が優れており、分散型電力貯蔵シ
ステム用リチウム二次電池の負極材料に適していると考えられることを報告し
た [5 - 8] [5 - 9] [5 - 10]

黒鉛 / コークスハイブリッド炭素負極において、10サイクル後と500サイクル
後に、電気化学的に不活性なリチウム量を⁷Li NMR法により解析し、黒鉛単独
やコークス単独よりも電気化学的に不活性なリチウム量の生成が少なくなるこ
とがわかった [5 - 9] [5 - 11]。このように、電気化学的に不活性なリチウ
ムの量は、電池の容量劣化の要因を把握する上で非常に重要である。黒鉛 / コ
ークスハイブリッド炭素負極を用いた電池が優れた充放電サイクル特性を示し

た要因は、負極が高電位領域、つまり炭素材料中に含まれるリチウム量が少ないステージにおいて、電解液の分解が抑制されることなどが要因と考えられる [5 - 8]

一方、正極材料に関しては、リチウム二次電池用正極材料の候補として、リチウム含有遷移金属酸化物の合成、解析などが多くなされてきた [5 - 12][5 - 13][5 - 14][5 - 15][5 - 16] これらの研究では、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 に注目がなされており、放電容量が大きく、他の材料よりも充放電に伴う格子構造変化が小さいという観点で、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ が正極材料として優れているという報告もなされている [5 - 17][5 - 18] また、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ を正極活物質として用いた電池が優れたサイクル特性を示すことも報告されている [5 - 19]

本開発では、正極材料として $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 、負極材料として黒鉛 / コークスハイブリッド (4 / 1) 炭素を用いた 3 0 6 5 0 型 (10Wh 級) リチウム二次電池を作製し、サイクル特性を評価し、更に、サイクルによる容量劣化要因について検討した。充放電サイクル試験中に形成される solid electrolyte interface (S E I) [5 - 20] は、炭素材料と電解質材料の組み合わせの影響を受けるが、この S E I が充放電サイクル特性に対して重要な課題であると認識しているため、本検討では、特に、黒鉛 / コークスハイブリッド炭素負極に着目して分析した。炭素負極は、2000 サイクルという非常に長い充放電サイクル試験後電池を解体して取り出し、 ^7Li NMR 法、X 線光電子分光法 (X P S)、電気化学的インピーダンス測定法 (E I S) により分析し、充放電サイクルにおける容量劣化メカニズムについて考察した。

5.2 実験方法

5.2.1 30650型電池

$\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ は、第2章などと同様にして作製した[5-19]。黒鉛/コークスハイブリッド(4/1)炭素は、黒鉛とコークスを4:1の質量比で混合して用いた。ここで用いた炭素材料の物性は、Table 5-1に示した。これらの材料の結晶子パラメータは、粉末X線回折法によって得られたパターンから計算して求め、平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定した。

サイクル特性を評価する目的で、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 正極、黒鉛/コークスハイブリッド(4/1)炭素負極を用いた30650型円筒形の10Wh級電池(直径30.0 mm、高さ65.0 mm)を作製した。電解液として、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の等体積混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)を1 mol dm^{-3} の濃度になるように溶解して使用した

5.2.2 電気化学的特性の測定

ロードレベリング用途などのエネルギー貯蔵システムをターゲットとした場合、寿命に至るまでの充放電の期間、一定の容量として、定格容量の70%を取り出すことができる必要がある。本検討で用いた30650型電池においては、電池の質量エネルギー密度を100 Wh/kgに設定し、定格容量を2980 mAhとした。充放電サイクル試験は、定格容量の充電深度70%に相当する2086 mAhまで、1190 mAhの定電流で充電し、その後2.7 Vまで1190 mAの定電流で放電した。50サイクル毎に、定格容量の充電深度100%での電池容量を測定する目的で、415 mAの定電流で定格容量の2980 mAhまたは、電池電圧が4.2 Vに到達するまで充電し、その後370 mAhの定電流で2.7 Vまで放電した。

2000サイクル後、充電方法を定電流充電法から定電流 - 定電圧充電法に変更した。このとき、充電開始からの総時間が8時間に到達するまで、4.2 Vで電圧を維持した。

5.2.3 2000サイクル後の負極の解析

2000サイクル後、30650型電池を分解し、負極を取り出して分析に供した。電池から取り出した黒鉛/コークスハイブリッド(4/1)炭素負極は、対極と参照極にリチウム金属を用いた三電極式試験セルを用い、0.0~1.0 V vs. Li/Li⁺の電位範囲で放電容量を測定した。また、電池から取り出した負極は、走査型電子顕微鏡(SEM)、X線光電子分光法(XPS)[5-21][5-22][5-23][5-24]、⁷Li核磁気共鳴(⁷Li NMR)法[5-25][5-26][5-27][5-28][5-29][5-30]により、サイクル劣化の状態を解析した。尚、⁷Li NMR法により測定する際は、0.0 V vs. Li/Li⁺まで充電した後に測定した。⁷Li NMR法による測定は、

External magnetic field B₀ : 7.05 T
Resonance frequency for ⁷Li : 116 MHz with magic angle spinning
Number of pulse cycles : 1024
Pulse width : 2.0 μsec
Waiting time : 4.01 μsec
Aqueous solution of LiCl was used as an external reference
Spinning speed for all samples : 7 kHz

の条件で測定した。更に、電気化学的インピーダンス測定法(EIS)を用いて、10 mHz~20 kHzの周波数範囲において、負極のインピーダンスを測定した。このとき、負極は20 mm×15 mmに切り出したものを用いた。

5.3 実験結果と考察

5.3.1 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 正極と黒鉛/コークスハイブリッド(4/1)炭素負極を用いた30650型電池のサイクル特性

Fig. 5 - 1 に、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 正極、黒鉛/コークスハイブリッド(4/1)炭素負極、 $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6 / \text{EC} + \text{DEC}$ (体積比1:1)の電解液を用いて作製した30650型円筒形で、10Wh級電池の初期放電曲線を示した。この電池は、定格容量2980 mAhとし、質量エネルギー密度100 Wh/kg、体積エネルギー密度235 Wh/lを示した。

Fig. 5 - 2 に、この30650型電池のサイクル特性を示した。50サイクル毎の定格容量に対する充電深度100%での容量確認においては、750サイクル後まで容量劣化が認められなかったが、これ以降、次第に定格容量に対して充電深度100%時の放電容量が低下した。また、定格容量の70%の容量は、2000サイクル以上放電することができた。これらの結果より、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 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この電池システムは、比較的大型サイズの30650型、10Wh級電池においても、優れたサイクル特性を示し、長サイクル寿命型電池に適していることを確認できた。

5.3.2 2000サイクル後の電池から取り出した黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極の解析

上述の通り、この電池は優れたサイクル特性を示したが、ロードレベリングをターゲットとしたエネルギー貯蔵システム用の電池としては、2000サイクルのサイクル寿命は不十分である。そこで、定格容量の70%まで電池容量が低下した要因を明確にする目的で、特に黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極に着目して解析した。特に負極に着目した理由は、炭素負極表面に形成された被膜(SEI)が重要であるという認識からである。そこで、2000サイクル後の電池を分解し、負極を取り出して分析した。

2000サイクル後の黒鉛／コークスハイブリッド炭素負極の電気化学的特性は、三電極式試験セルを用いて測定した（Fig. 5 - 3）。その結果、初期放電容量の91%の放電容量が得られた。このことは、定格容量に対する充電深度100%での電池容量が、定格容量の70%まで低下し、寿命に至ったにもかかわらず、黒鉛／コークスハイブリッド炭素負極自身の容量低下に関しては寿命に至っておらず、十分な寿命を有していることを示している。

そこで、我々は、黒鉛／コークスハイブリッド炭素負極の表面状態に着目し、SEMにより電極表面を観察し、得られた像をFig. 5 - 4に示した。黒鉛／コークスハイブリッド炭素負極の表面は、全体がSEIと考えられる被膜のようなものに覆われていることを確認した。

更に、黒鉛／コークスハイブリッド炭素負極上に存在するものが何かを明確にする目的で、 ^7Li NMR法、およびXPSにより解析した。

まず、2000サイクル後の電池から取り出した炭素負極を1回だけ充電した後、 ^7Li NMR法により測定した結果をFig. 5 - 5に示した。44ppmのピークは黒鉛に挿入されたりチウム、19ppmのピークはコークスに挿入されたりチウムに帰属される。これらのピークに帰属されたりチウムは、炭素負極を放電するとピークが消失することから、充放電に対し活性、つまり電気化学的に活性であると言える。一方、0ppm周辺のピークは、放電してもピークが消失しないことから、充放電に対して不活性であり、LiClに対してほぼ0ppmの位置であることから、充放電に関与しない完全にイオン性の化合物であると考えられる。

0ppmの電気化学的に不活性なりチウムのピークは、19ppmや44ppmと比較して、サイクル劣化後大きくなった。しかしながら、双方の相対的な大きさの比較であるため、0ppmのピークが大きくなったのか、19ppmや44ppmが小さくなったのかは明確ではない。つまり、これらの結果より、次の2つの可能性が考えられる。

- (i) 黒鉛／コークスハイブリッド炭素負極表面に存在する電気化学的に不活性なりチウムの量が増大した。
- (ii) 黒鉛／コークスハイブリッド炭素負極中に挿入可能なりチウム量が減

少しした。

本検討においては、黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極の放電能力は初期放電容量に対して91%を示しており、劣化が比較的小さいことから、上記(ii)の影響は小さく、(i)つまり、炭素負極上の不活性なリチウムの量が増大したと考えられる。

また、コークスに關与した19ppmのピークと、黒鉛に關与した44ppmのピークの面積の変化は、ほとんど違いが認められなかった。このことは、コークスと黒鉛が、充放電サイクルによって、ほぼ同様の割合で劣化したことを示している。

次に、電極表面に存在する化合物の定性分析をXPSにより解析した。Fig. 5 - 6に、2000サイクル後取り出した後、1回だけ充電した充電状態の負極のXPS結果を示した。これらの結果より、⁷Li NMR法の結果より得られた0ppmのイオン性のリチウム化合物は、少なくともフッ化リチウム、炭酸リチウムを含んでいるものと考えられる。また、Peledらは、Li-O-Cに歸属されるピークは、酸素を含む高分子の形成によるものとしており[5 - 31]、2000サイクル後の黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極表面の生成物は、フッ化リチウム、炭酸リチウム、高分子成分の混合物と考えられる。

さらに、2000サイクル後の黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極について、EIS法により得られた結果をNyquistプロットしたものをFig. 5 - 7に示した。EIS法の結果より、2000サイクル後、この負極は特に界面抵抗が非常に大きくなっていることがわかった。このことは、フッ化リチウム、炭酸リチウム、高分子成分からなるSEI被膜の量が増大することで、界面抵抗が大幅に増大したものと考えられる。そしてこれが、電池の容量を低下させた要因の一つと考えられた。

更に、同条件の電池を用いて、2001サイクル目以降、充電方法を定電流法から定電流 - 定電圧法に切り替えて、充放電サイクル試験を継続した。Fig. 5 - 8に示したように、この充電方法の変更により、放電曲線の形状が大きく変化し、定格容量に対して充電深度100%での放電容量は2090 mAhから2450 mAhに増

大した。充放電方法を変更して充放電サイクルを繰り返すことで、寿命、つまり定格容量の70%の放電容量が得られるサイクル数が、350サイクル延長された (Fig. 5 - 9)。

以上の結果より、黒鉛 / コークスハイブリッド炭素負極の材料自身の劣化は比較的小さく、充放電サイクルにおける電池の容量低下の主要因とは考えられない。一方、負極のインピーダンスは大幅に増大しており、炭素負極表面に生成したSEIが、インピーダンスの増大を引き起こし、負荷特性を低下させたことが、電池の容量低下の一要因であると考えられる。

5.4 まとめ

LiNi_{0.7}Co_{0.3}O₂正極と黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極を用いた30650型電池について、充放電サイクルにおける容量劣化の要因を明らかにするため、特に黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極に着目して解析した。2000サイクル後、定格容量の70%まで放電容量が低下した電池において、電池を解体して取り出した負極は、初期放電容量に対して91%の放電容量を示し、この負極活物質自身は、エネルギー貯蔵システムなどの長寿命を必要とするリチウム二次電池用の負極材料として十分なサイクル特性を有していることを確認した。黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極上のSEIは、LiF、Li₂CO₃、重合物と考えられるが、これらがインピーダンスを増大させていると考えられる。充電方法として、定電流法から定電流 - 定電圧法に切り替えることにより、2350サイクルまでサイクル寿命が延びることからも、黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極自身の劣化は、電池の容量劣化に対してそれほど大きくないが、負極上のSEIの生成によりインピーダンスが増大したことが電池の容量劣化の要因の一つと考えられる。

以上より、LiNi_{0.7}Co_{0.3}O₂正極黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極の組み合わせた電池システムは、リチウム二次電池のサイクル特性改善において優れた手法であると考えられる。

Table 5-1 Properties of the graphite and coke used in this study

	Purity	Real density	Particle size	Interlayer spacing	Crystallite size along the c-axis
	/ %	/ g cm ⁻³	/ μm	d ₀₀₂ / nm	Lc / nm
Graphite	99.6	2.25	9	0.335	>100
Coke	99.9	1.96	16	0.344	3.2

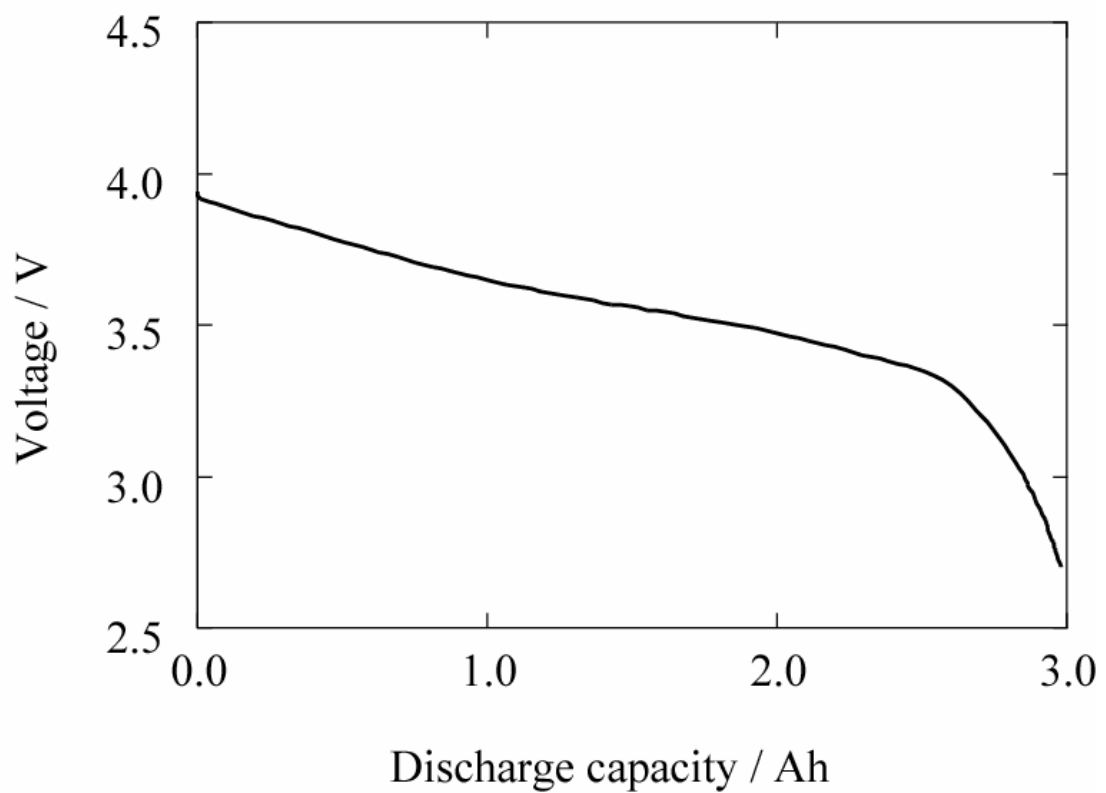


Fig.5-1. Initial discharge curve of 30650 type (10 Wh-class) cell using $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ and graphite/coke hybrid carbon (4/1 in weight ratio) at a discharge current of 370 mA.

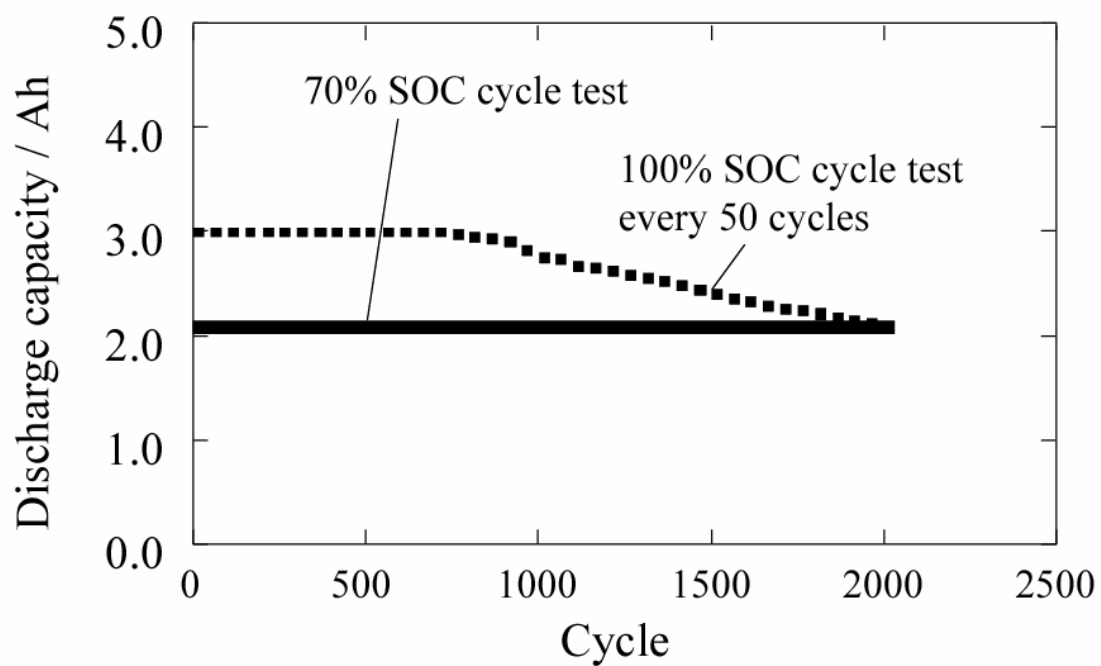


Fig.5-2. 70% SOC cycle performance of 30650 type (10 Wh-class) cell using $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ and graphite/coke hybrid carbon (4/1 in weight ratio) at a charge and discharge current of 1190 mA.

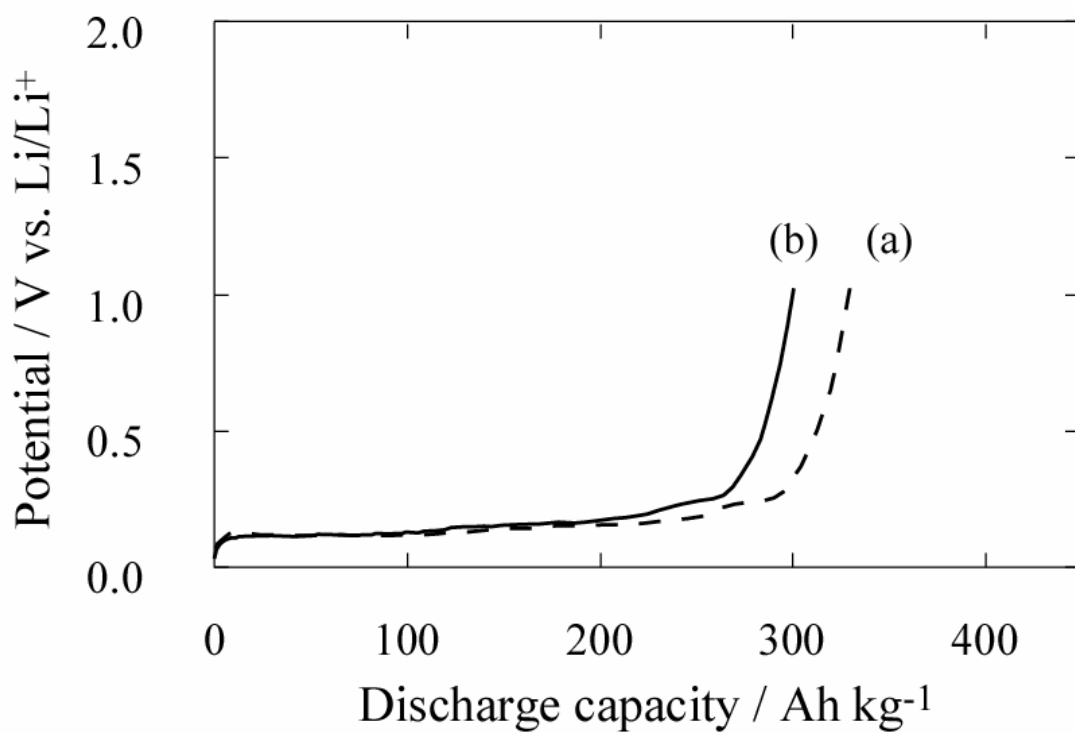


Fig.5-3. Discharge curves of graphite/coke hybrid carbon (4/1 in weight ratio) (a) after one charging and (b) after 2000 cycles in three-electrode test cells at a current density of 0.25 mA cm^{-2} .

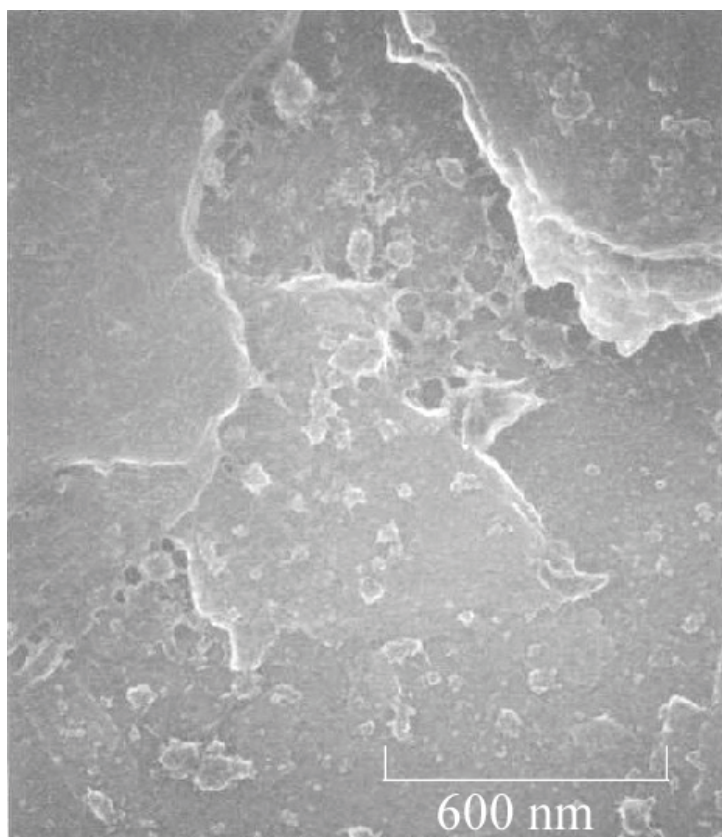


Fig.5-4. SEM images of graphite/coke hybrid carbon after 2000 cycles.

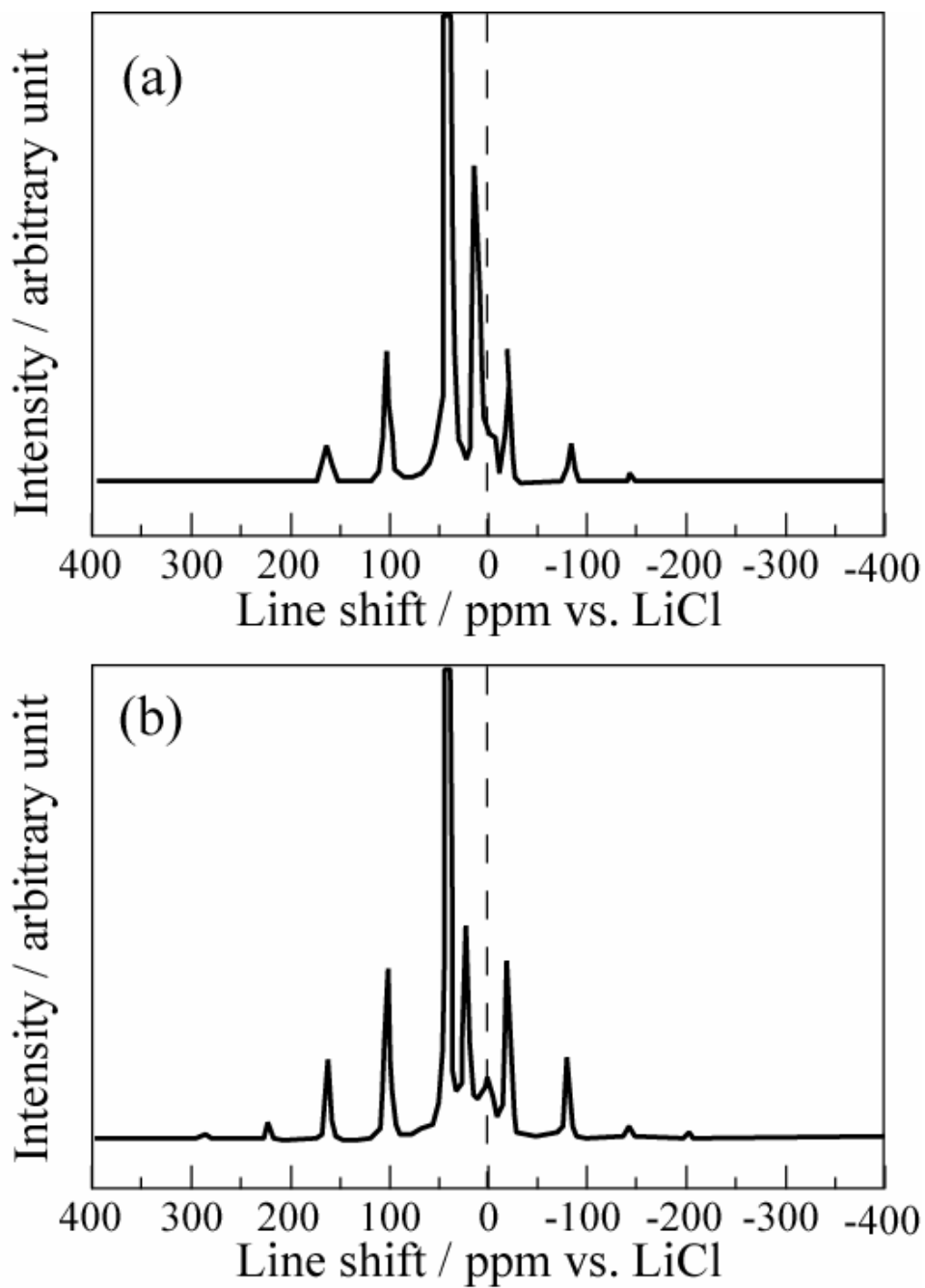


Fig.5-5. ^7Li NMR spectra of graphite/coke hybrid carbon (a) after one charging and (b) after 2000 cycles.

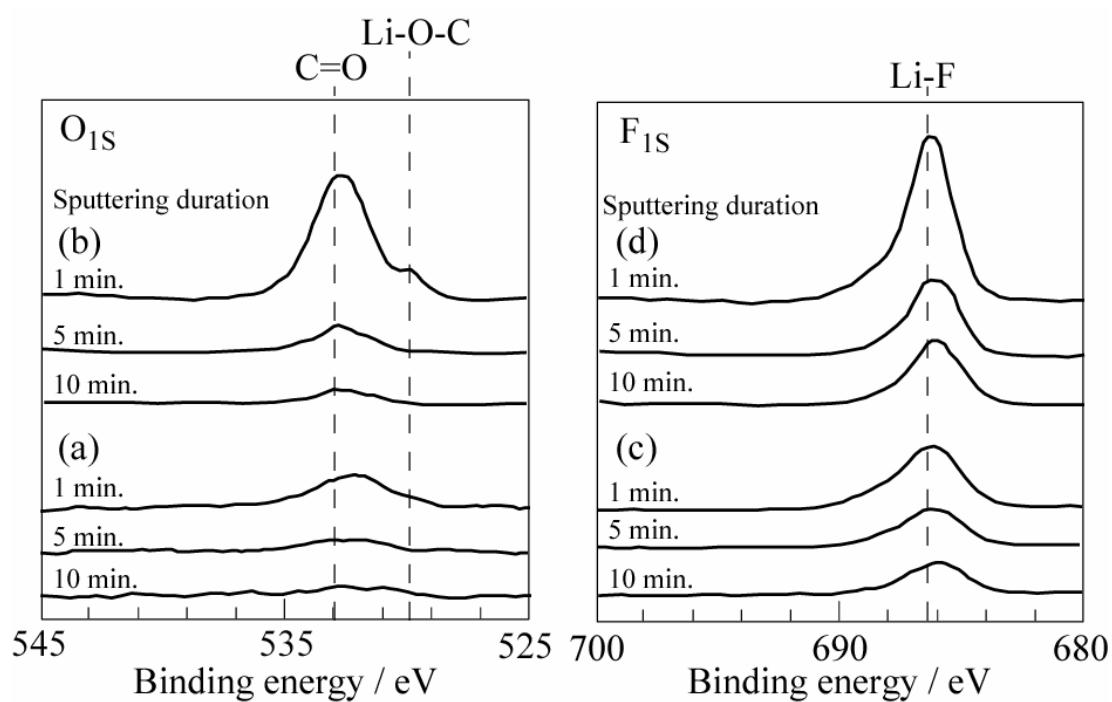


Fig.5-6. XPS of graphite/coke hybrid carbon (a) O_{1s} after one charging, (b) O_{1s} after 2000 cycles, (c) F_{1s} after one charging, and (d) F_{1s} after 2000 cycles.

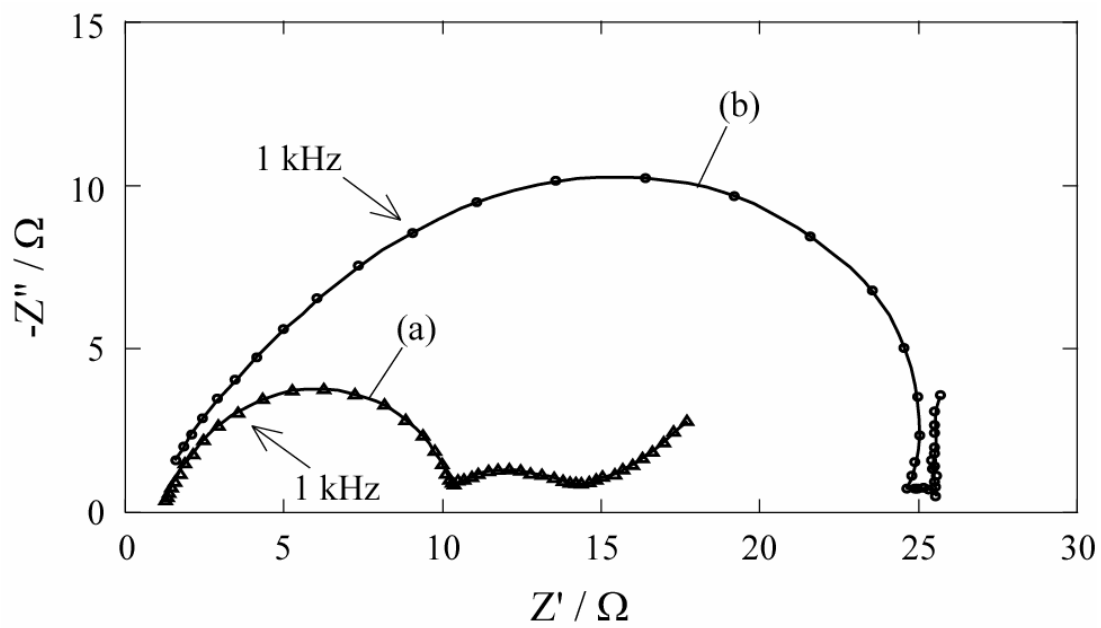


Fig.5-7. Nyquist plots of graphite/coke hybrid carbon (a) after one charging and (b) after 2000 cycles.

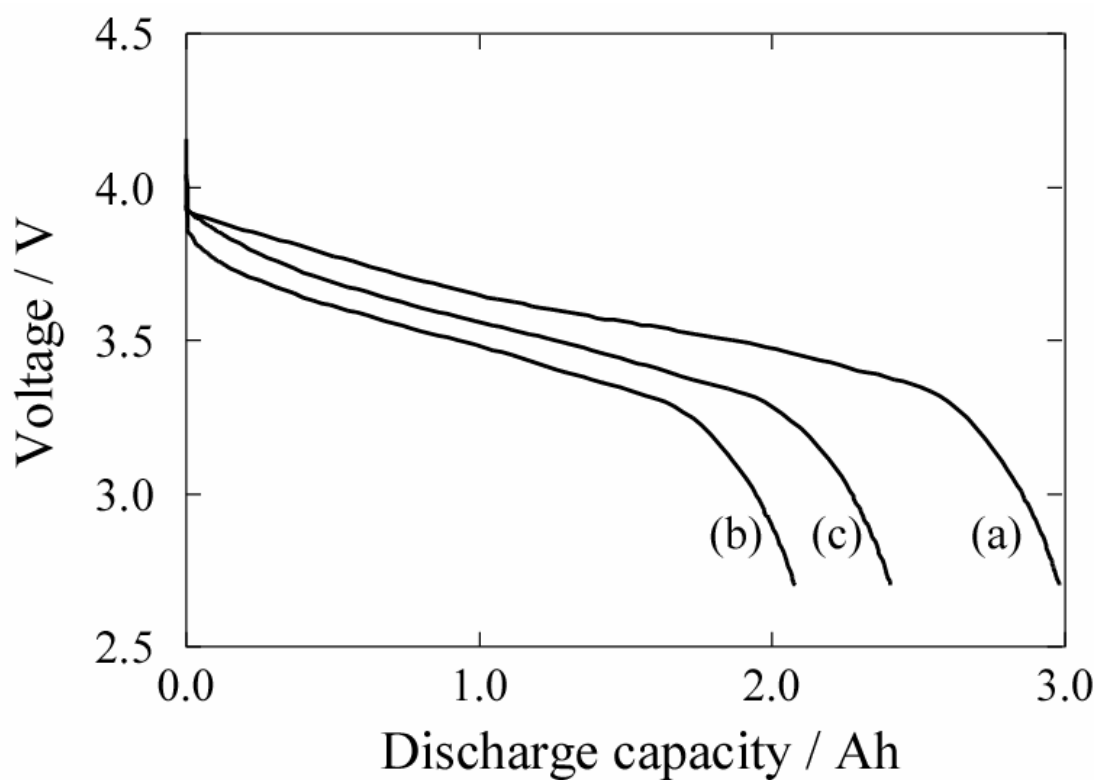


Fig.5-8. Discharge curves of 30650 type (10 Wh-class) cell (a) after one charging, (b) after 2000 cycles, and (c) after 2050 cycles (CC-CV charging) at a discharge current of 370 mA.

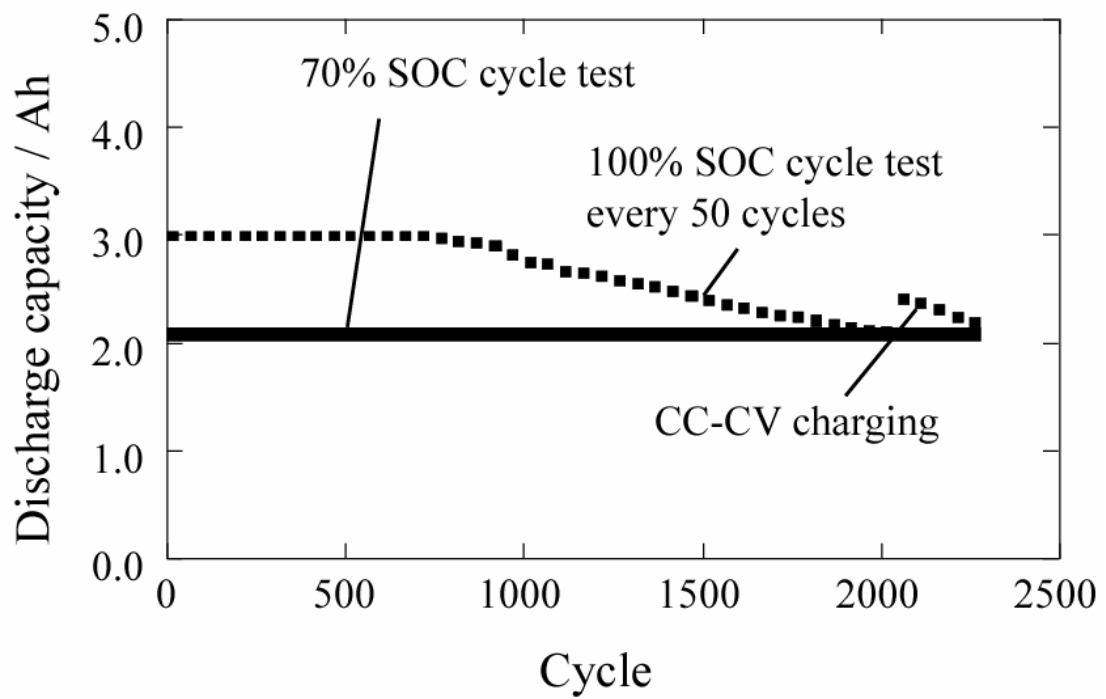


Fig.5-9. 70% SOC cycle performance of 30650 type (10 Wh-class) cell using $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ and graphite/coke hybrid carbon (4/1 in weight ratio).

5 . 5 第5章 参考文献

- [5-1] T. Hazama, M. Miyabayashi, H. Ando, R. Ishikawa, S. Furuta, H. Ishihara and J. Shonaka, *J. Power sources*, **54**, 306 (1995).
- [5-2] J. R. Dahn, R. Fong, M. J. Spoon, *Phys. Rev B*, **42**, 6424 (1990).
- [5-3] R. Kanno, Y. Takeda, T. Ichikawa, K. Nakanishi, O. Yamamoto, *J. Power Sources*, **26**, 535 (1989).
- [5-4] M. Mohri, N. Yanagisawa, Y. Tajima, H. Tanaka, T. Mizuki, H. Wada, *J. Power Sources*, **26**, 545 (1989).
- [5-5] J. R. Dahn, *Phys. Rev B*, **44**, 9170 (1991).
- [5-6] T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, K. Sawai, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2490 (1993).
- [5-7] M. Fujimoto, K. Ueno, T. Nohma, M. Takahashi, K. Nishio and T. Saito, Proceedings of the symposium on new sealed rechargeable batteries and supercapacitors, 1993.
- [5-8] Y. Kida, K. Yanagida, A. Funahashi, T. Nohma, I. Yonezu, *J. Power Sources*, **94**, 74 (2001).
- [5-9] Y. Kida, K. Yanagida, A. Funahashi, T. Nohma, I. Yonezu, *Electrochemistry*, **70**, 590 (2002).
- [5-10] H. Kurokawa, T. Nohma, M. Fujimoto, T. Maeda, K. Nishio and T. Saito, Ext. Abst. of the International Workshop on Advanced Batteries, Japan, 1995.
- [5-11] H. Kurokawa, T. Maeda, N. Nakanishi, T. Nohma, K. Nishio, Ext. Abst. of the 8th International Meeting of Lithium Batteries, 1996.
- [5-12] K. Mizushima, P. C. Jones, P. C. Wiseman, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **15**, 783 (1980).
- [5-13] J. R. Dahn, U. von Sacken, C. A. Michel, *Solid State Ionics*, **44**, 87 (1990).
- [5-14] T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nakajima, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1862 (1993).
- [5-15] T. Nohma, H. Kurokawa, M. Uehara, M. Takahashi, K. Nishio, T. Saito, *J. Power Sources*, **54**, 522 (1995).
- [5-16] R. J. Gummow, A. de Kock, M. M. Thackeray, *Solid State Ionics*, **69**, 59 (1994).

- [5-17] C. Delmas, I. Saadoune, A. Rougier, *J. Power Sources*, **43-44**, 595 (1993).
- [5-18] A. Ueda, T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2010 (1994).
- [5-19] A. Kinoshita, K. Yanagida, A. Yanai, Y. Kida, A. Funahashi, T. Nohma, I. Yonezu, *J. Power Sources*, **102**, 283 (2001).
- [5-20] E. Peled, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 2047 (1979).
- [5-21] M. Fujimoto, Y. Shoji, Y. Kida, R. Ohshita, T. Nohma, K. Nishio, *J. Power Sources*, **72**, 226 (1998).
- [5-22] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Shechter, Y. Ein-Eli, H. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3809 (1996).
- [5-23] D. Bar-Tow, E. Peled, L. Burstein, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 824 (1999).
- [5-24] K. Kanamura, H. Tamura, Z. Takehara, *J. Electroanal. Chem.*, **333**, 127 (1992).
- [5-25] N. Takami, A. Satoh, T. Ohsaki, M. Kanda, *Electrochimica Acta*, **42**, 2537 (1997).
- [5-26] J. Conard, H. Estrade, *Mater. Sci. Eng.*, **31**, 173 (1977).
- [5-27] K. Tatsumi, K. Zaghbi, Y. Sawada, H. Abe, and T. Ohsaki, "Rechargeable Lithium and Lithium-Ion Batteries", PV94-28, (Eds. S. Megahed, B. M. Barnett, and L. Xie), The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, 1994, p. 97.
- [5-28] K. Tatsumi, T. Akai, T. Imamura, K. Zaghbi, N. Iwashita, S. Higuchi, Y. Sawada, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1923 (1996).
- [5-29] N. Imanishi, K. Kumai, H. Kokugan, Y. Takeda, O. Yamamoto, *Solid State Ionics*, **107**, 135 (1998).
- [5-30] Y. Dai, Y. Wang, V. Eskenazi, E. Peled, S. G. Greenbaum, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1179 (1998).
- [5-31] E. Peled, D. B. Tow, A. Merson, L. Burstein, *J. New Mat. Electrochem. Systems*, **3**, 319 (2000).

第6章 リチウム含有ニッケル - コバルト複合酸化物正極と黒鉛 / コークスハイブリッド炭素負極を用いたリチウム二次電池のサイクル劣化に関する研究

6.1 緒言

高エネルギー密度を有するリチウム二次電池は、携帯電話、ノートパソコンなどの主電源として世界中で使用されている。近年、環境保護などの観点から、家庭用ロードレベリングシステムのような分散型電力貯蔵システム用としてもリチウム二次電池が注目されている。これらの用途においては、電池は3500サイクル、つまり、1日1回の充放電においておよそ10年間の使用が可能となるよう、非常に長寿命のサイクル特性が必要とされる [6 - 1]。本開発では、携帯機器用途で使用されている民生用電池よりも比較的大容量の30650型（10Wh級）円筒形電池を作製してサイクル劣化のメカニズムについて検討したが、比較的大容量の電池の解析は、更に大型のロードレベリングシステム用の数100～数kWh級電池 [6 - 2] の劣化メカニズムを予測するのに有用である。

リチウム二次電池用の正極材料、負極材料としては、様々な種類の材料が注目されている。正極材料としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 などのリチウム含有遷移金属酸化物が特に注目、開発され [6 - 3][6 - 4][6 - 5][6 - 6][6 - 7]、これらの正極材料を用いた電池は既に実用化されている。 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 正極は、既に報告されているように [6 - 8]、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ において最も放電容量が大きく、最も優れた充放電サイクル特性を示したため、本開発では、この $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ を正極材料として用いた。尚、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ が最も優れたサイクル特性を示した要因は、他の $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ よりも充放電に伴う格子構造変化がほとんど無いためと考えられる [6 - 9][6 - 10]。

次に、炭素負極材料は、リチウム金属や、リチウム合金負極よりも優れたサイクル特性を示すため、リチウム二次電池用の負極材料として広く実用化されている [6 - 11][6 - 12][6 - 13][6 - 14][6 - 15][6 - 16]。しかしながら、現在、民生用電池として使用されている炭素材料の充放電サイクル特性

は、エネルギー貯蔵システム用の電池に求められる目標に対して不十分である。この目標に到達すべく、長サイクル寿命に適した新炭素材料を探し、黒鉛/コークスハイブリッド(4/1)炭素が、黒鉛単独や、コークス単独や、黒鉛とコークスの4/1以外の混合比の負極よりもサイクル劣化率が0.057%/サイクルと小さく、充放電サイクル特性に優れていることを見いだした[6-17][6-18]

LiNi_{0.7}Co_{0.3}O₂正極と黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極を組み合わせで用いた30650型電池の充放電サイクル試験における容量低下の要因の一つは、負極のインピーダンスの増大によるものと考えられる[6-19]。我々は、⁷Li NMR法により、炭素負極上の電気化学的に不活性なリチウム化合物の量を確認し、インピーダンスの増大は、充放電サイクルに伴い炭素負極上に形成されるSEI[6-20]によって、引き起こされることを確認した。

本開発では、優れたサイクル特性を示したLiNi_{0.7}Co_{0.3}O₂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で30650型電池を作製し、充放電サイクル特性を評価するとともに、充放電試験における容量低下要因を更に詳細に検討した。特に、LiNi_{0.7}Co_{0.3}O₂正極の分析に重点を置き、2350サイクル後のリチウム含有量、および充放電容量に着目し、放電容量の低下と正負極のインピーダンス変化を加味して30650型電池のサイクルに伴う容量低下の要因をまとめた。

6.2 実験方法

6.2.1 30650型電池

$\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ は、第2章などと同様にして作製した[6-8]。黒鉛/コークスハイブリッド(4/1)炭素は、黒鉛とコークスを4:1の質量比で混合して用いた。ここで用いた炭素材料の物性は、Table 6-1に示した。これらの材料の結晶子パラメータは、粉末X線回折法によって得られたパターンから計算して求め、平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定した。

6.2.2 電気化学的特性の測定

サイクル特性を評価する目的で、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 正極、黒鉛/コークスハイブリッド(4/1)炭素負極を用いた30650型円筒形の10Wh級電池(直径30.0 mm、高さ65.0 mm)を作製した。電解液として、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の等体積混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)を1 mol dm^{-3} の濃度になるように溶解して使用した。

ロードレベリング用途などのエネルギー貯蔵システムをターゲットとした場合、寿命に至るまでの充放電の期間、一定のエネルギーとして、定格容量の70%を取り出すことができる必要がある。本検討で用いた30650型電池においては、電池の質量エネルギー密度を100 Wh/kgに設定し、定格容量を2980 mAhとした。充放電サイクル試験は、定格容量に対して充電深度70%に相当する2086 mAhまで、1190 mAhの定電流で充電し、その後2.7 Vまで1190 mAの定電流で放電した。50サイクル毎に、定格容量に対して充電深度100%の放電容量を測定する目的で、415 mAの定電流で定格容量の2980 mAh、または、電池電圧が4.2 Vに到達するまで充電し、その後370 mAhの定電流で2.7 Vまで放電した。

2000サイクル後、充電方法を定電流充電法から定電流 - 定電圧充電法に変更した。このとき、充電開始からの総時間が8時間に到達するまで、4.2 Vで電圧を維持した。

6.2.3 2350サイクル後の正極、負極の解析

2350サイクル後、30650型電池を分解し、正極、負極を取り出して分析に供した。電池から取り出した $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 正極、黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極は、対極と参照極にリチウム金属を用いた三電極式試験セルを用い、正極は3.0~4.3 V vs. Li/Li^+ の電位範囲で、負極は0.0~1.0 V vs. Li/Li^+ の電位範囲で充放電容量を測定した。また、電池から取り出した正極は、走査型電子顕微鏡 (SEM)、X線回折 (XRD) 法、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP) 法、原子吸光法 (AAS) により解析した。更に、電気化学的インピーダンス測定法 (EIS) を用いて、10 mHz~20 kHzの周波数範囲において、正極、負極のインピーダンスをそれぞれ測定した。このとき、正極、負極ともに20 mm×15 mmに切り出したものを用いた。

6.3 実験結果と考察

6.3.1 30650型電池のサイクル特性

Fig. 6 - 1 に、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 正極、黒鉛/コークスハイブリッド(4/1)炭素負極を用いた10Wh級電池(30650型電池)のサイクル特性を示した。この電池は、定格容量を2980 mAhとし、質量エネルギー密度100 Wh/kg、体積エネルギー密度235 Wh/lであった。50サイクル毎に、定格容量に対して充電深度100%の放電容量を確認するため、100%の充電深度で容量を確認しており、750サイクル目まで、容量劣化が認められなかった。また、750サイクル目以降、定格容量に対して充電深度100%の放電容量が低下し始めた。定格容量の70%深度のサイクル試験では、このセルは2000サイクル以上の期間、定格容量の70%の放電容量を示した。更に、定電流充電法から定電流 - 定電圧充電法に切り替えることで、電池のサイクル寿命が2350サイクルに延びた。

Fig. 6 - 2 に、この電池の初期、2000サイクル後、2050サイクル後、2350サイクル後の放電曲線を示した。これらの放電曲線の形状は非常に異なっていた。第5章において、2000サイクル後の電池から取り出した黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極は、三電極式試験セルでの容量確認により、初期放電容量に対して、91%の放電容量を有していることを確認した。また、炭素負極上のSEIが電池のインピーダンス増大の要因であると考察した[6 - 19]

6.3.2 充放電サイクル試験後の $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 正極の解析

本開発では、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 正極、および黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極との組み合わせに着目して解析した。2350サイクル後、容量劣化メカニズムの解明を目的として、電池を分解して正極を取り出して分析に供した。

$\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 正極のSEM像を、初期(Fig. 6 - 3)と2350サイクル後(Fig. 6 - 4)について示したが、これらに大きな相違点は認められなかった。そこで、1回充電後と、2350サイクル後の正極のインピーダンス(Fig. 6 - 5)、負

極のインピーダンス (Fig. 6 - 6) をNyquist plotで示した。正極の界面抵抗は、初期とサイクル後で大きな違いは認められなかった。一方、負極は、初期と比較して、サイクル後の界面抵抗が大幅に増大しており、フッ化リチウム、炭酸リチウム、ポリマー成分などからなるSEI量が増大したと考えられる[6 - 18][6 - 19]。また、正極は長期の充放電サイクル試験後においても、炭素負極上のSEIのように、界面抵抗成分となるようなSEIでは被覆されていないことを確認した。

初期と2000サイクル後、2350サイクル後の正極について、XRDにより解析し (Fig. 6 - 7、 Table 6 - 2) ICP法とAAS法 (Table 6 - 3) によって元素分析した。まず、a軸方向の結晶子サイズは小さくなり、放電状態の電池において正極中のリチウム含有量も少なくなる傾向が認められた。a軸方向の結晶子サイズが小さくなる傾向が認められた原因は明らかではないが、結晶子パラメータは正極材料の充電深度(リチウム含有量)によって変化するため、その影響とも考えられる [6 - 9]。そのため、

- (i) 結晶構造が劣化し変化
- (ii) 電池の放電状態において、正極の充電深度が変化

の2つの可能性が考えられるが、いずれの場合においても、電池の放電状態におけるリチウム含有量は、充放電サイクルに伴い減少することが確認された。

6 . 3 . 3 充放電サイクル試験後の正極、負極の電気化学的分析

2000サイクル後、2350サイクル後の $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 正極の放電可能な容量について、三電極式試験セルを用いて測定し、初期特性と比較した (Fig. 6 - 8)。この正極は、初期放電容量に対し、2000サイクル後、2350サイクル後にそれぞれ、88%、86%の放電容量を示した。使用した $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 正極は、サイクル試験後容量劣化しているが、電池が定格容量の70%まで劣化したのと比較すると、正極の劣化は比較的小さいことがわかった。この結果より、正極材料自身の充放電能

力が劣化したことが、電池の容量劣化の主要因とは言えないことが判明した。

そこで、2000サイクル後、2350サイクル後の黒鉛／コークスハイブリッド炭素負極の放電容量について、三電極式試験セルを用いて調べた（Fig. 6 - 9）ところ、それぞれ、初期放電容量に対して、91%、92%の放電容量が得られた。使用した黒鉛／コークスハイブリッド炭素負極は、サイクル試験後容量劣化しているが、電池が定格容量の70%まで劣化したのと比較すると、負極の劣化も小さいことがわかった。これらの結果より、電池の容量劣化の主要因は、負極材料自身の充放電能力の劣化でも、正極材料自身の充放電能力の劣化でもないことが明らかとなった。

そこで、つぎに正極中のリチウム含有量の変化と充放電容量の関係に着目して解析を進めた。 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 正極の初期の充放電曲線、および2350サイクル後の充放電曲線をFig. 6 - 10に重ねて示した。初期充電は、正極の初期状態が $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ であるため、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ において $x=1.0$ から充電が開始される。2350サイクル後の充電曲線は、電池を分解して正極を取り出したとき、Table 6 - 3に示したように、その組成が $\text{Li}_{0.66}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ であり、 $x = 0.66$ から始まる。尚、サイクル後の正極の放電曲線は、電池から取り出し、三電極試験セルでの3サイクル目の放電曲線を示しているが、これは、1, 2サイクル目の放電曲線が安定しなかったためである。また、この放電曲線は、三電極式試験セルでの安定化させるための2サイクル分の充放電容量から計算し、 $x = 0.36$ から始まる。このFig. 6 - 10より、サイクル劣化後においても、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 正極は、 $x = 0.36 \sim 0.87$ の範囲で充放電可能であることが明らかである。しかし、電池内部での正極は、 $x = 0.41 \sim 0.66$ という非常に限られた範囲でのみ使用可能となっていることがわかった。

以上より、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 正極、黒鉛／コークスハイブリッド炭素負極において、正極、負極自身の容量劣化は大きくないことを確認した。また、サイクル試験後の正極の電気化学的解析の結果より、電池の容量劣化の主要因は、充放電に関与できる活性なりチウムの低下によって引き起こされていることが確認された。電気化学的に活性なりチウムの減少は、初期充電時のSEI形成だけでなく、充放電サイクル試験中にもSEIが形成されるために引き起こされ、この

とき界面抵抗も増大するものと考えられる。SEI形成による界面抵抗の増大と電気化学的に活性なリチウムの減少が、電池の容量劣化の主要因であると考えられる。

6.4 まとめ

LiNi_{0.7}Co_{0.3}O₂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て用いた30650型電池について、充放電サイクル試験に伴う容量低下要因を明らかにするため、2350サイクル後の電池を解体し、正極と負極を取り出し分析した。特にLiNi_{0.7}Co_{0.3}O₂正極の物理分析、化学分析、および黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極との組み合わせに注意を払って分析した。

LiNi_{0.7}Co_{0.3}O₂正極と黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極を組み合わせた本開発においては、2350サイクル後の電池は初期に対して70%の容量まで低下したが、正極、負極それぞれの容量低下の割合、つまり材料の能力がどれだけ低下したかの割合としては両者とも小さかった。正極の電気化学的分析により、電池の容量低下は、主として、充放電に対して有効な、つまり電気化学的に活性なりチウムの減少によって引き起こされていることが確認された。初期充電時における炭素負極上での電解液の分解によるSEI形成によるものだけでなく、充放電サイクル試験の経過とともにSEIが形成されており、これによって電気化学的に活性なりチウムが減少し、負極のインピーダンスも増大する。このインピーダンスの増大と電気化学的に活性なりチウムの減少が電池の容量劣化の主要因であると考えられる。

LiNi_{0.7}Co_{0.3}O₂正極と黒鉛/コークスハイブリッド炭素を組み合わせたシステムは、2350サイクルという優れた長サイクル寿命を示したが、電力貯蔵システム用としてのサイクル寿命としては不十分である。しかしながら、本開発で明らかとなったように、炭素負極材料におけるSEI形成を抑制するため、炭素負極材料と電解液の組み合わせを検討することにより、更なる長サイクル寿命が期待できる。

Table 6-1 Properties of the graphite and coke used in this study

	Purity	Real density	Particle size	Interlayer spacing	Crystallite size along the c-axis
	(%)	(g cm ⁻³)	(μm)	d ₀₀₂ (nm)	Lc (nm)
Graphite	99.6	2.25	9	0.335	>100
Coke	99.9	1.96	16	0.344	3.2

Table 6-2 Lattice parameters in $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$

	a axis (nm)	c axis (nm)
At initial	0.286	1.42
After 2000 cycles	0.284	1.43
After 2350 cycles	0.283	1.43

Table 6-3 Atomic ratio by ICP spectroscopy and AAS

	Li	Ni	Co
At initial	1.00	0.70	0.30
After 2000 cycles	0.76	0.70	0.30
After 2350 cycles	0.66	0.71	0.29

* The results calculated as total contents of nickel and cobalt are 1.00.

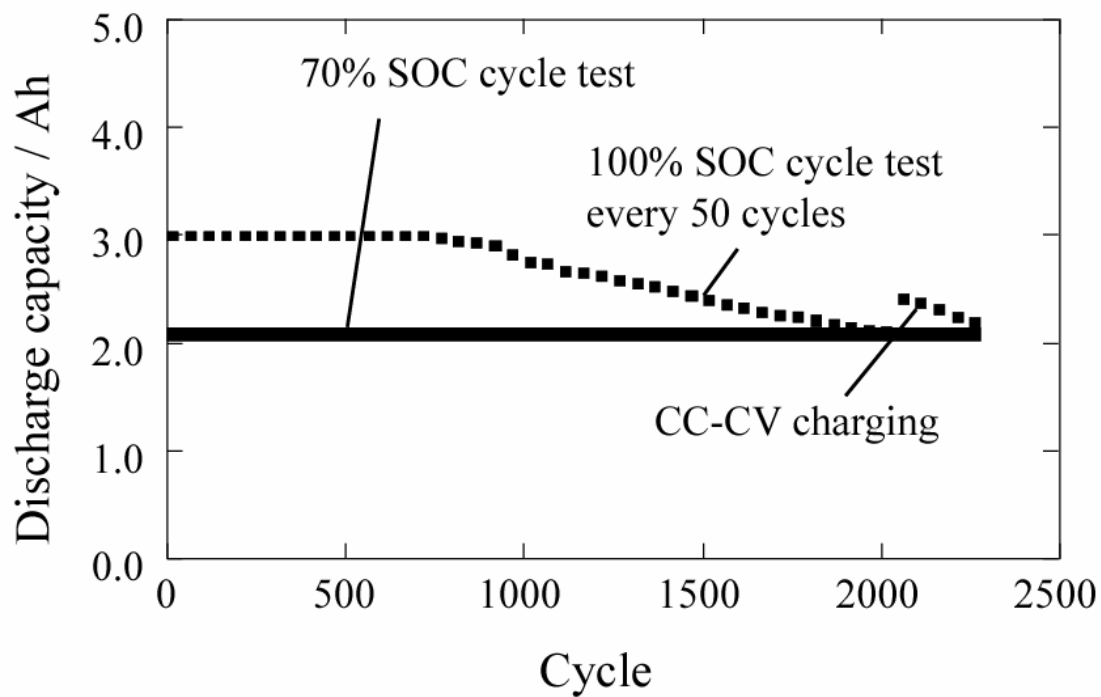


Fig.6-1. 70% SOC cycle performance of 30650 type (10 Wh-class) cell using $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ and graphite/coke hybrid carbon (4/1 in weight ratio) at a charge and discharge current of 1190 mA.

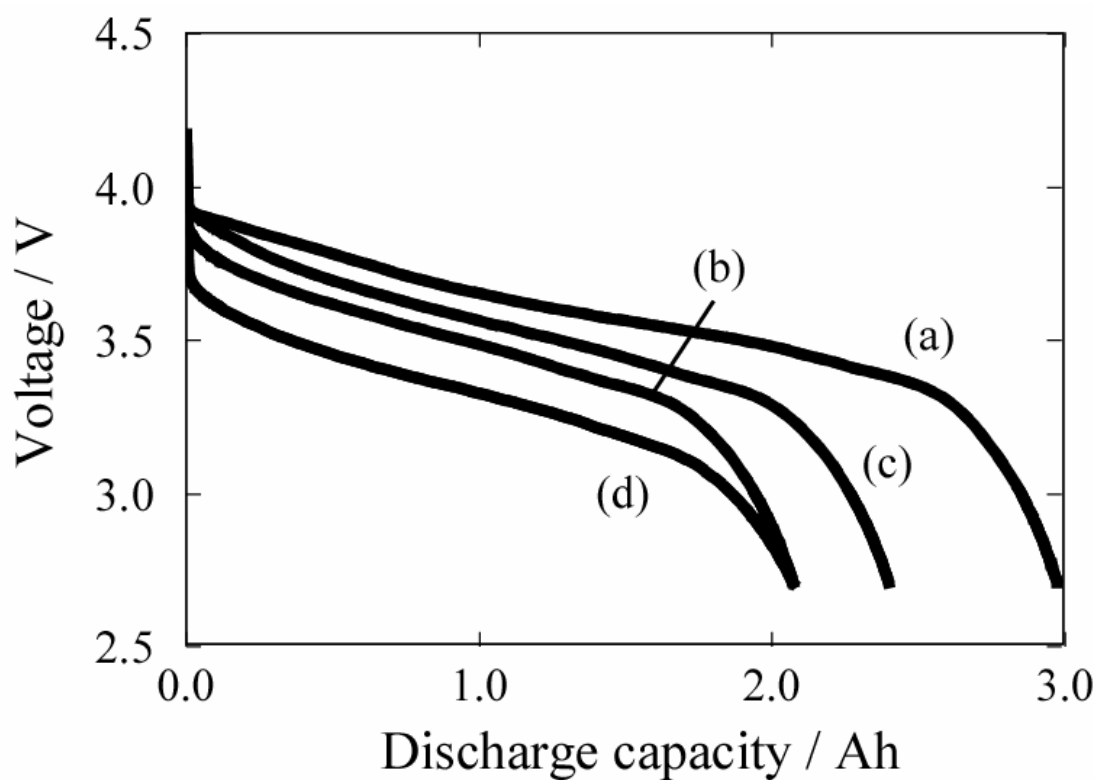


Fig.6-2. Discharge curves of 30650 type (10 Wh-class) cell (a) at initial, (b) after 2000 cycles, (c) after 2050 cycles and (d) after 2350 cycles using $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ and graphite/coke hybrid carbon (4/1 in weight ratio) at a discharge current of 370 mA.

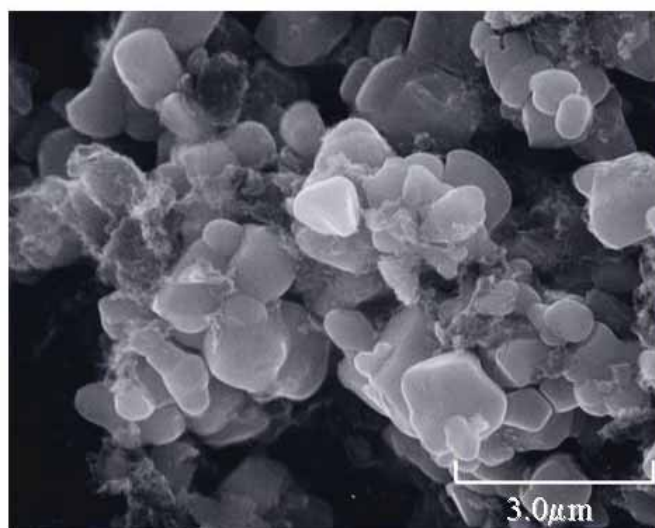


Fig.6-3. SEM images of positive electrode at initial state.

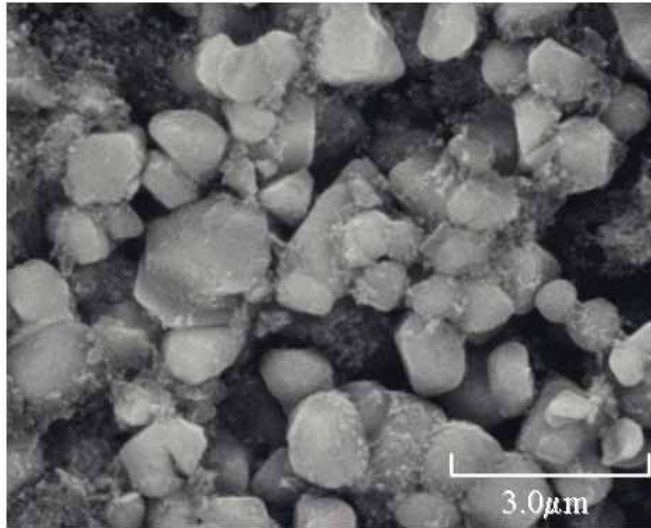


Fig.6-4. SEM images of positive electrode after 2350 cycles.

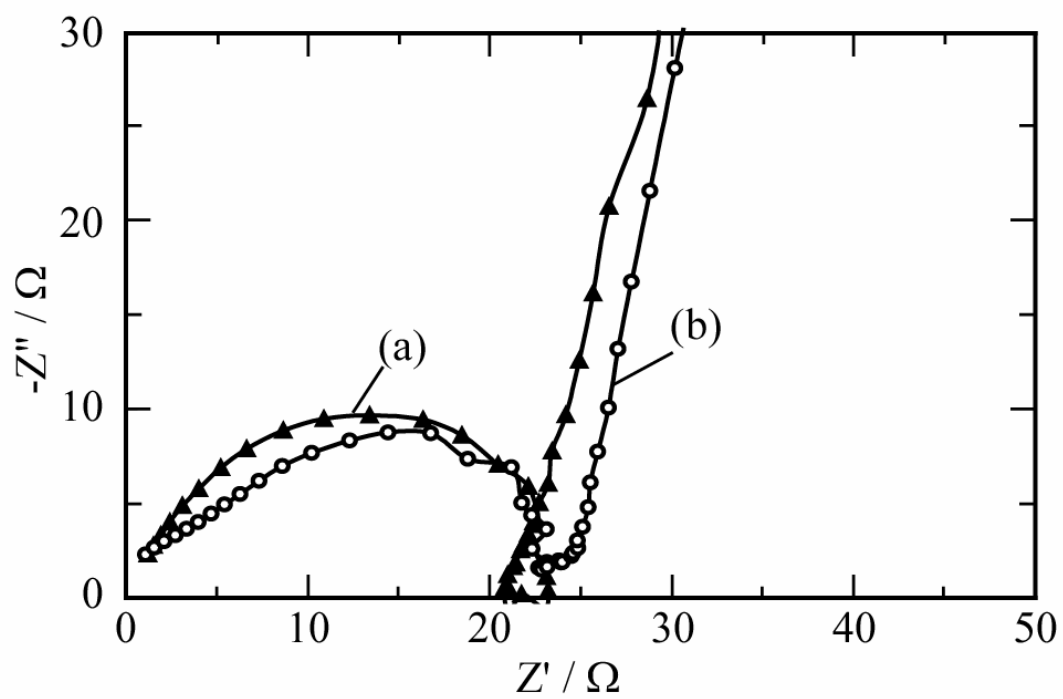


Fig.6-5. Nyquist plots of $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ positive electrode (a) after one charging and (b) after 2350 cycles.

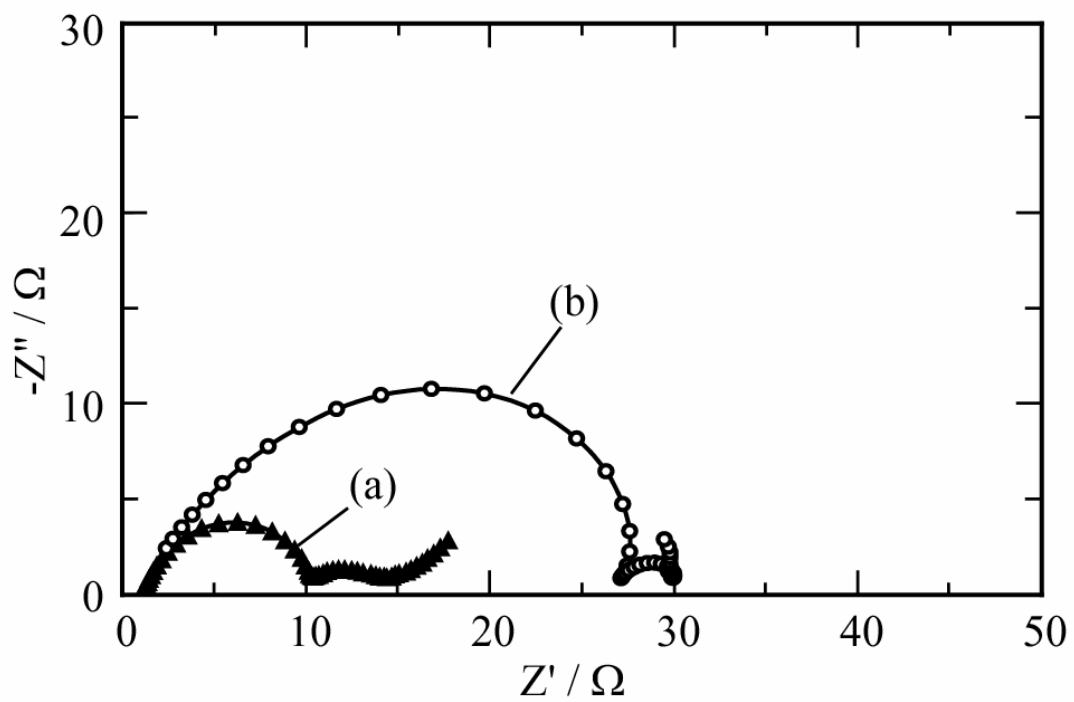


Fig.6-6. Nyquist plots of graphite/coke hybrid carbon negative electrode (a) after one charging and (b) after 2350 cycles.

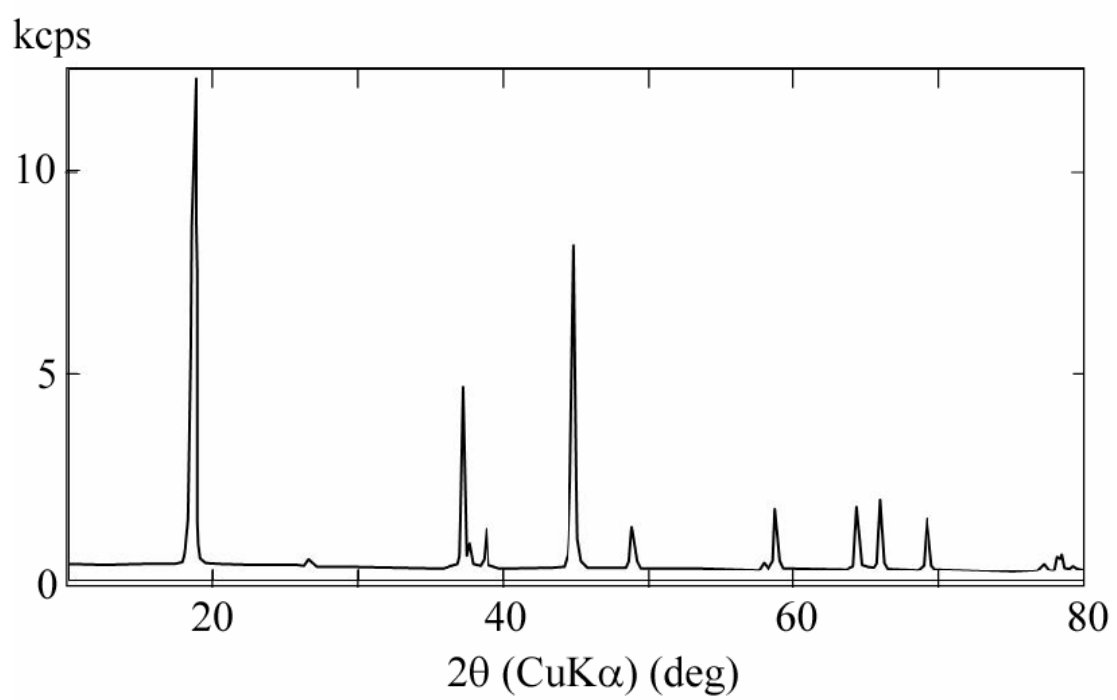


Fig.6-7. XRD pattern of positive electrode after 2350 cycles.

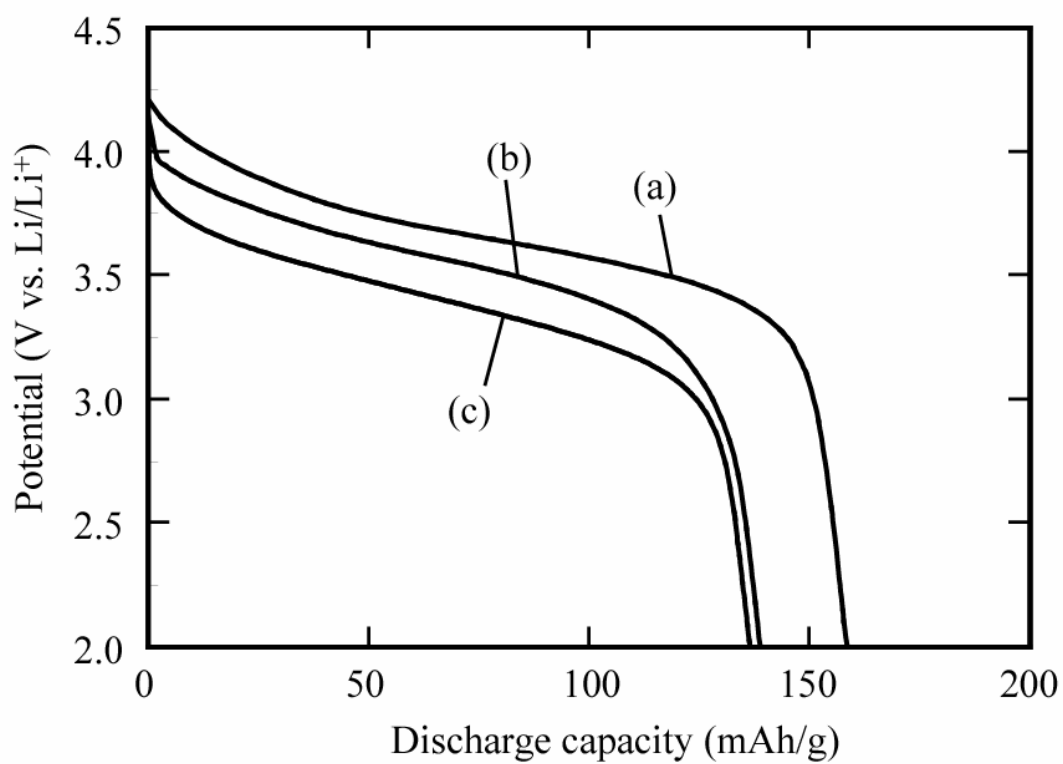


Fig.6-8. Discharge curves of $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ positive electrode (a) at first discharge, (b) after 2000 cycles, and (c) after 2350 cycles in three-electrode test cells at a current density of 0.25 mA cm^{-2} .

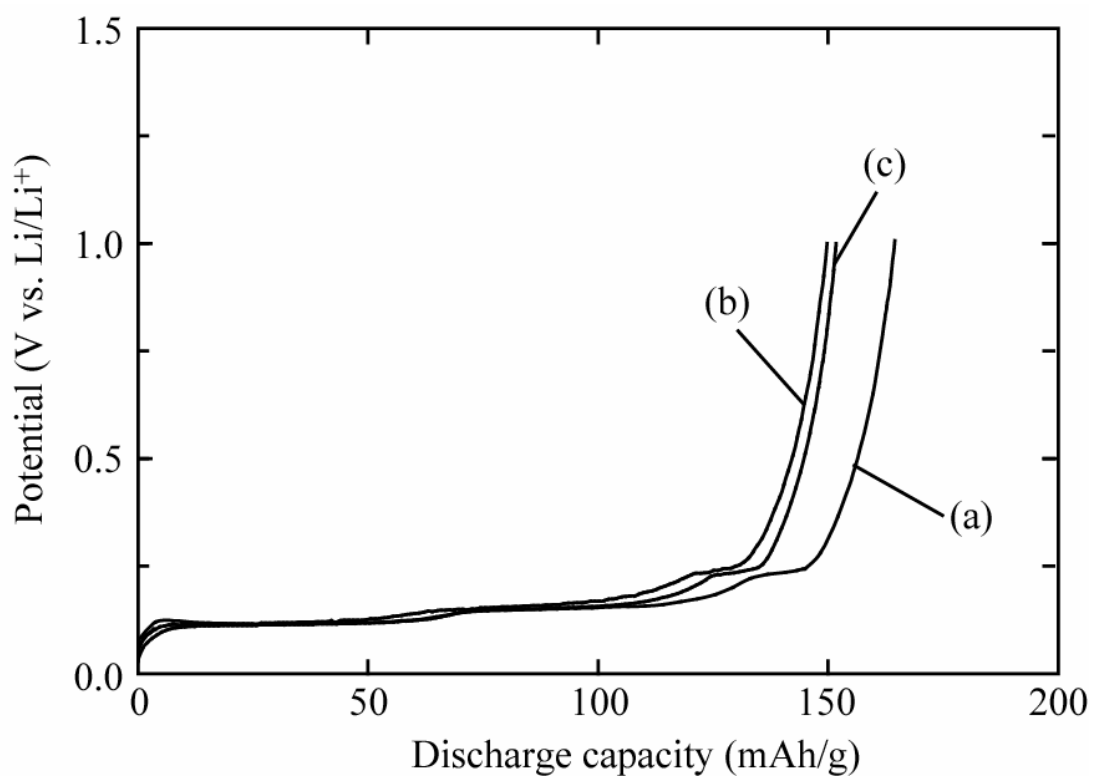


Fig.6-9. Discharge curves of graphite/coke hybrid carbon negative electrode (a) at first discharge, (b) after 2000 cycles, and (c) after 2350 cycles in three-electrode test cells at a current density of 0.25 mA cm^{-2} .

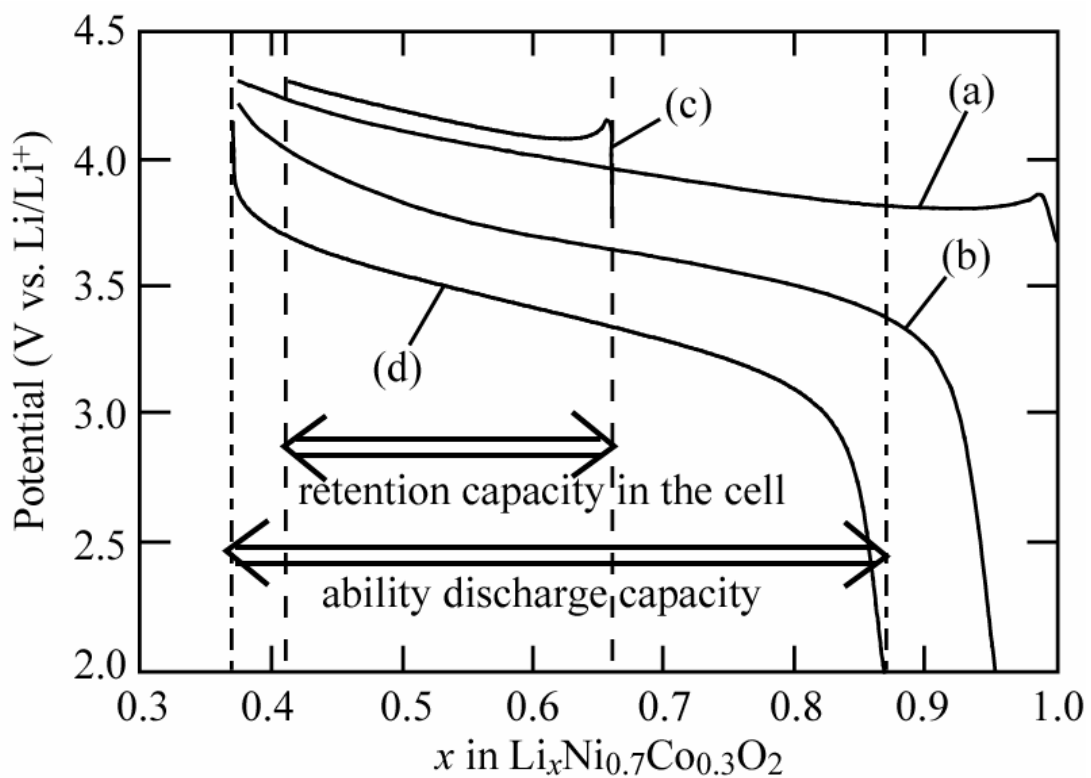


Fig.6-10. Relationships x in $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ and charge/discharge curves (a) charge at initial state, (b) discharge at initial state, (c) first charge after cell decomposition and (d) third discharge after cell decomposition (the cell was decomposed after 2350 charge/discharge cycles).

6 . 5 第 6 章 参考文献

- [6-1] T. Hazama, M. Miyabayashi, H. Ando, R. Ishikawa, S. Furuta, H. Ishihara, J. Shonaka, *J. Power Sources*, **54**, 306 (1995).
- [6-2] T. Iwahori, I. Mitsuishi, S. Shiraga, N. Nakajima, H. Momose, Y. Ozaki, S. Taniguchi, H. Awata, T. Ono, K. Takeuchi, *Electrochimica Acta*, **45**, 1509 (2000).
- [6-3] K. Mizushima, P. C. Jones, P. C. Wiseman, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **15**, 783 (1980).
- [6-4] J. R. Dahn, U. von Sacken, C. A. Michel, *Solid State Ionics*, **44**, 87 (1990).
- [6-5] T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nakajima, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1862 (1993).
- [6-6] T. Nohma, H. Kurokawa, M. Uehara, M. Takahashi, K. Nishio, T. Saito, *J. Power Sources*, **54**, 522 (1995).
- [6-7] R. J. Gummow, A. de Kock, M. M. Thackeray, *Solid State Ionics*, **69**, 59 (1994).
- [6-8] A. Kinoshita, K. Yanagida, A. Yanai, Y. Kida, A. Funahashi, T. Nohma, I. Yonezu, *J. Power Sources*, **102**, 283 (2001).
- [6-9] C. Delmas, I. Saadoune, A. Rougier, *J. Power Sources*, **43-44**, 595 (1993).
- [6-10] A. Ueda, T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2010 (1994).
- [6-11] J. R. Dahn, R. Fong, M. J. Spoon, *Phys. Rev B*, **42**, 6424 (1990).
- [6-12] R. Kanno, Y. Takeda, T. Ichikawa, K. Nakanishi, O. Yamamoto, *J. Power Sources*, **26**, 535 (1989).
- [6-13] M. Mohri, N. Yanagisawa, Y. Tajima, H. Tanaka, T. Mizuki, H. Wada, *J. Power Sources*, **26**, 545 (1989).
- [6-14] J. R. Dahn, *Phys. Rev B*, **44**, 9170 (1991).
- [6-15] T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, K. Sawai, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2490 (1993).
- [6-16] M. Fujimoto, K. Ueno, T. Nohma, M. Takahashi, K. Nishio and T. Saito, Proceedings of the symposium on new sealed rechargeable batteries and supercapacitors, 1993.
- [6-17] Y. Kida, K. Yanagida, A. Funahashi, T. Nohma, I. Yonezu, *J. Power Sources*, **94**, 74 (2001).

- [6-18] Y. Kida, K. Yanagida, A. Funahashi, T. Nohma, I. Yonezu, *Electrochemistry*, **70**, 590 (2002).
- [6-19] Y. Kida, A. Kinoshita, K. Yanagida, A. Funahashi, T. Nohma, I. Yonezu, *Electrochimica Acta*, **47**, 1691 (2002).
- [6-20] E. Peled, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 2047 (1979).

第7章 総括

7.1 本開発の成果

本開発では、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を行い、以下のことを明らかにした。

まず、炭素材料の特性に関しては、

()異なる結晶性や物性を有する種々炭素材料について、EC/DEC、およびEC/DME電解液中で充放電特性を評価し、EC/DEC中での放電容量は、炭素材料各々の結晶性に依存することを明らかにした。また、本開発で比較した炭素材料のうち、天然黒鉛Aが最も大きな放電容量を示すことを明らかにした。

()天然黒鉛のサイクル特性を向上させるため、黒鉛に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を検討し、その結果、天然黒鉛単独よりも優れたサイクル特性を示すことを確認した。

()黒鉛/コークスハイブリッド炭素負極は、高電位領域の電位変化を緩やかにすることで、電解液の分解などの副反応が抑制され、その結果、優れたサイクル特性を示したものと考察した。

次に、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した根拠に関して、

()2.7~4.2 Vの全電圧領域での充放電サイクル試験では、黒鉛/コークスハイブリッド(4/1)炭素負極を用いた電池は、黒鉛単独負極やコークス単独負極を用いた電池よりも、電気化学的に不活性なリチウムの量の変化が小さかった。

()更に、限定した電圧領域での充放電サイクル試験では、黒鉛負極を用いると、低電圧領域で明らかに電気化学的に不活性なリチウムが増大する一方、コークス負極ではほとんど増加しないことを確認した。

次に、長サイクル寿命に適した $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 正極と黒鉛／コークスハイブリッド炭素負極の組み合わせに関し、

() LiCoO_2 正極を用いた場合、黒鉛にコークスを20%混合した黒鉛／コークスハイブリッド炭素負極が最もサイクル特性に優れることがわかった。

() $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 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システムが、最も優れたサイクル特性を示した。

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炭素負極を用いた30650型電池に関し、充放電サイクルにおける容量劣化の要因について検討し、() 2000サイクル後、定格容量の70%まで放電容量が低下した電池において、電池を解体して取り出した負極は、初期放電容量に対して91%の放電容量を示し、この負極活物質自身は、エネルギー貯蔵システムなどの長寿命を必要とするリチウム二次電池用の負極材料として十分なサイクル特性を有していることを確認した。

() LiF 、 Li_2CO_3 、重合体からなる黒鉛／コークスハイブリッド炭素負極上のSEIが、インピーダンスを増大させることで、充電できなくなることが容量劣化の一因であることを明らかにした。

最後に、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 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て用いた30650型電池について、充放電サイクル試験に伴う容量低下要因を明らかにするため、2350サイクル後の電池を解体し、正極と負極を取り出し分析した。

() 2350サイクル後の電池は初期に対して70%の容量まで低下したが、正極、負極それぞれの容量低下の割合、つまり材料の能力がどれだけ低下したかの割合としては両者とも小さかった。

(XI) 電池の容量低下は、主として、充放電に対して有効な、つまり電気化学的に活性なリチウムの減少によって引き起こされていることが確認された。初期充電時における炭素負極上での電解液の分解によるSEI形成によるものだ

けでなく、充放電サイクル試験の経過とともにSEIが形成されており、これによって電気化学的に活性なリチウムが減少し、負極のインピーダンスも増大する。このインピーダンスの増大と電気化学的に活性なリチウムの減少が電池の容量劣化の主要因であると考えられる。

7.2 本開発の工学的意義

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、長サイクル寿命に適したリチウム二次電池の開発を行った。

既に実用化されているコバルト酸リチウム/黒鉛の組み合わせでは、特に長サイクル寿命が要求される大型の負荷平準化用リチウム二次電池の要求仕様を満たさない。このため、正極材料の選択、負極材料の選択、正極材料と負極材料の組み合わせに立ち返り、長サイクル寿命に適した電池システムの開発を行い、正極として $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 、負極として黒鉛/コークスハイブリッド(4/1)炭素を選択し、これらを組み合わせることで、電池の長期サイクル特性を向上させたことは、工学的意義がある。

更に、この電池の容量低下機構について詳細の解析を行い、電気化学的に活性なリチウムが、炭素負極上でSEIを形成し、使用可能な活性リチウムが減少するため、電池容量が低下すること、また、このときSEI形成によりインピーダンスが上昇し、充放電容量が低下することを明らかにした。容量劣化のメカニズムを明確にすることで、更なる工学的な改良のポイントを明確にしたことについても、工学的意義が大きい。

以上のように、正極材料、負極材料の選択、および組み合わせによるサイクル特性の改良、更には、容量劣化メカニズムの解明により課題を明確にしたことは工学的意義がある。

7.3 今後の課題

充放電サイクルに伴い、炭素負極上でSEIが形成され、これが容量劣化の要因であると解析されたが、電解液種の改良による副反応の抑制、電解液への添加剤混合によるSEIの改質、炭素材料の改良による負極表面での副反応抑制などの対策により、更なる充放電サイクル特性の向上が可能と考えられる。

また、ロードレベリング用途などを考慮する場合、大型電池化した際の課題、2 kWh級に組電池化した際の課題などを抽出し、電池内部からの更なる改良が必要となると考えられる。

謝辞

本開発の遂行、ならびに本論文の執筆にあたり、御指導、御高配を賜りました慶應義塾大学大学院 理工学研究科 教授 美浦隆先生に深甚の感謝の意を表します。

本論文の執筆にあたり、御指導、御助言を賜りました東京工業大学大学院 総合理工学研究科 教授 菅野了次先生に心より感謝申し上げます。

本論文の執筆にあたり、御指導、御助言を賜りました慶應義塾大学大学院 理工学研究科 教授 鈴木哲也先生に心より感謝申し上げます。

本論文の執筆にあたり、御指導、御助言を賜りました慶應義塾大学大学院 理工学研究科 助教授 白鳥世明先生に心より感謝申し上げます。

本論文の執筆にあたり、御指導、御助言を賜りました慶應義塾大学大学院 理工学研究科 専任講師 片山靖先生に心より感謝申し上げます。

本開発は三洋電機株式会社で実施されたものであり、本開発の遂行にあたり、多大なる御指導、御助言、ご協力をいただきました三洋電機株式会社 パワーグループ モバイルエナジーカンパニー 米津育郎ユニットリーダー、能間俊之マネージャー、船橋淳浩チーフ、柳井敦志氏、柳田勝功氏、木下晃氏に深く感謝いたします。

本開発の遂行にあたり、多大なる御助言、ご協力を賜りました斎藤俊彦氏、萩野秀雄氏、前田丈志氏に深く感謝いたします。

本開発の遂行にあたり、多大なる御指導、御助言、ご協力をいただきました三洋電機株式会社 イノベーショングループ 研究開発本部 西尾晃治部長、藤本正久課長、近野義人課長、谷口俊輔課長に深く感謝いたします。

本開発の遂行にあたり、多大なる御指導、御助言、ご協力をいただきました三洋電機株式会社 パワーグループ モバイルエナジーカンパニー 藤谷伸部長、野上光造部長、中根育朗部長、高橋昌利部長、吉村精司部長、大下竜司課長、黒河宏史チーフ、中西直哉チーフ、上野浩司課長、末森敦課長、藤本洋行チーフ、大北一成氏、佐藤広一氏に深く感謝いたします。

本開発の分析解析にあたり、多大なる御指導、御助言、ご協力をいただきました三洋電機株式会社 パワーグループ モバイルエナジーカンパニー 松田茂樹部長に深く感謝いたします。

本開発の推進に関わり、御助言、ご協力いただきました三洋電機株式会社 イノベーショングループ 研究開発本部 諸氏、三洋電機株式会社 パワーグループ モバイルエナジーカンパニー 諸氏に厚く感謝いたします。

本開発の推進に関わり、多大なる御助言、ご協力を賜りました電池材料メーカー、電池部材メーカーの皆様にも厚く御礼申し上げます。

本開発は、新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託業務として実施されたものであり、関係者の皆様にも厚く御礼申し上げます。

最後に私事ではあるが、論文投稿、本論文の執筆にあたり、日々支えてくれた妻麻紀、子供たち、そして両親に深く感謝いたします。

著者の発表業績

・主論文に関連した発表論文

・原著論文

- 1 . Yoshinori Kida, Katsunori Yanagida, Atsuhiko Funahashi, Toshiyuki Nohma, Ikuo Yonezu
“Electrochemical characteristics of graphite, coke and graphite/coke hybrid carbon as negative electrode materials for lithium secondary batteries”, *Journal of Power Sources*, **94**, 74-77 (2001).
- 2 . Yoshinori Kida, Katsunori Yanagida, Atsuhiko Funahashi, Toshiyuki Nohma, Ikuo Yonezu
“⁷Li NMR study on carbon negative electrodes in lithium secondary batteries”, *Electrochemistry*, **70(8)**, 590-594 (2002).
- 3 . Yoshinori Kida, Akira Kinoshita, Katsunori Yanagida, Atsuhiko Funahashi, Toshiyuki Nohma, Ikuo Yonezu
“A study on the cycle performance of lithium secondary batteries using lithium nickel-cobalt composite oxide and graphite/coke hybrid carbon”, *Electrochimica Acta*, **47**, 1691-1696 (2002).
- 4 . Yoshinori Kida, Akira Kinoshita, Katsunori Yanagida, Atsuhiko Funahashi, Toshiyuki Nohma, Ikuo Yonezu
“Study on capacity fade factors of lithium secondary batteries using LiNi_{0.7}Co_{0.3}O₂ and graphite-coke hybrid carbon”, *Electrochimica Acta*, **47**, 4157-4162 (2002).
- 5 . Yoshinori Kida, Katsunori Yanagida, Atsushi Yanai, Atsuhiko Funahashi, Toshiyuki Nohma, Ikuo Yonezu

“Cycle performance of $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ /graphite-coke hybrid carbon systems for long-life lithium secondary batteries”, *Journal of Power Sources*, **142**, 323-328 (2005).

・主論文に関係しない発表論文

・原著論文

- 1 . Masahisa Fujimoto, Yoshinori Kida, Toshiyuki Nohma, Masatoshi Takahashi, Koji Nishio, Toshihiko Saito
“Electrochemical behavior of carbon electrodes in some electrolyte solutions”, *Journal of Power Sources*, **63**, 127-130 (1996).
- 2 . Masahisa Fujimoto, Yoshihiro Shoji, Yoshinori Kida, Toshiyuki Nohma, Masatoshi Takahashi, Koji Nishio
“Influence of solvent species on the charge-discharge characteristics of a natural graphite electrode”, *Journal of Power Sources*, **72**, 226-230 (1998).
- 3 . Akira Kinoshita, Katsunori Yanagida, Atsushi Yanai, Yoshinori Kida, Atsuhiko Funahashi, Toshiyuki Nohma, Ikuo Yonezu
“Electrochemical characteristics of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ as positive electrode materials for lithium secondary batteries”, *Journal of Power Sources*, **102**, 283-287 (2001).
- 4 . Atsuhiko Funahashi, Yoshinori Kida, Katsunori Yanagida, Toshiyuki Nohma, Ikuo Yonezu
“Thermal Simulation of a large-scale lithium secondary batteries using graphite-coke hybrid carbon negative electrode and $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ positive electrode”, *Journal of Power Sources*, **104**, 248-252 (2002).

- 5 . Katsunori Yanagida, Atsushi Yanai, Yoshinori Kida, Atsuhiko Funahashi, Toshiyuki Nohma, Ikuo Yonezu
“Charge-discharge characteristics of graphite-hard carbon hybrid carbon and graphite-coke hybrid carbon as negative electrode materials for lithium secondary batteries”, *Journal of Electrochemical Society*, **149(7)**, A804-A807 (2002).

・ 口頭発表

・ 国際学会

- 1 . K. Yanagida, A. Yanai, Y. Kida, A. Funahashi, T. Nohma and I. Yonezu
“Charge-discharge cycle performance of lithium secondary batteries using hybrid carbon as negative electrode materials”, 10th International Meeting on Lithium Batteries, Abst No.337, Como, (2000).
- 2 . I. Yonezu, K. Yanagida, Y. Kida, A. Funahashi and T. Nohma
“Development of 250 Wh-class Long Lithium Secondary Batteries and 2 kWh-class module using a Graphite-coke Hybrid Carbon Negative Electrode for Home-use Load-leveling Systems”, Electric Energy Applications and Technologies (EESAT) 2000, (2000).
- 3 . K. Yanagida, Y. Kida, A. Funahashi, T. Nohma, and I. Yonezu
“Development of Long Life Lithium Secondary Batteries Using Hybrid Carbon Negative Electrode for Home-Use Load-Leveling Systems”, 4th Hawaii battery Conference (HBC2002), (2002).
- 4 . N. Nakanishi, K. Yanagida, Y. Kida, A. Funahashi, T. Nohma, and I. Yonezu
“Capacity-fade mechanisms during charge-discharge cycles of long life lithium secondary batteries”, 11th International Meeting on Lithium Batteries, Abst No.

365 (2002).

・国内学会

- 1 . 藤本正久、喜田佳典、能間俊之、小路良浩、前田丈志、西尾晃治、斎藤俊彦
「種々電解液中での炭素負極の特性」、1994年電気化学秋季大会 (1994) .
- 2 . 喜田佳典、柳田勝功、船橋淳浩、能間俊之、米津育郎
「ハイブリッド炭素負極を用いたリチウム二次電池のサイクル特性及び負極被膜の解析」、第41回電池討論会(2000) .
- 3 . 喜田佳典
「分散型電池電力貯蔵技術開発・高能率未来型電池の研究・モジュール電池開発・定置型(ニッケル・コバルト系)」、平成11年度LIBES成果交換会(2000) .
- 4 . 柳田勝功、喜田佳典、船橋淳浩、能間俊之、米津育郎
「長寿命ハイブリッド炭素負極を用いたリチウム二次電池のサイクル特性とその解析」、第42回電池討論会、Abst. No.3B08 (2001) .

・その他の寄稿

- 1 . 喜田佳典
「21世紀への夢を語る」 - 材料開発が作る21世紀 - 、Electrochemistry, 69 (2) (2001) 131-132.