

NEDO 革新型蓄電池先端科学基礎研究 2

研究代表者 門間 聡之
(応用化学科 教授)

1. 研究課題

本研究の目的は電池内部状態評価として測定されるリチウムイオン二次電池 (LIB) の交流インピーダンス応答に対する解析を行い、電池内部の変化挙動を追跡するための解析法の提案である。LIB の交流インピーダンス応答は、直流作動の電気化学デバイスである LIB において、その反応系を大きく乱すことなく作動中および待機中に測定される。従来は、製品として組み上げられた LIB ではなく、3 電極式電気化学セルが用いられ、電極開発のために行われる電気化学的解析手法の一つとして利用されてきた。本研究では現行の LIB を模し基準電極を導入したラミネート電池の各種充電・放電状態のインピーダンス応答に対して、その評価解析を行う。特に、電池形状および測定機器との接続に起因するインピーダンス成分の把握と理解をする。また充電・放電の作動サイクル等による性能劣化を進行させた LIB の交流インピーダンス応答に対して、解析手法の開発および解析結果の評価を行い、LIB の劣化の要因と電気化学的パラメータ変化を相関させる。以上の検討より、LIB の交流インピーダンス応答解析手法を改良・提案するとともに、LIB の全電池インピーダンスから推測する手法・可能性を探る。昨年度まで取り組んだ NEDO:安全・低コスト大規模蓄電システム技術開発にて得られた成果を中心に、蓄電池劣化の学術的な評価について研究を進める。

2. 主な研究成果

2.1 蓄電池の劣化診断技術開発

劣化加速させた LIB のインピーダンス解析による評価のために、市販 LIB (公称容量 5 Ah) を 2C のサイクル試験により 25°C と 45°C で調整した。25°C では 65% 程度まで容量劣化するのに 9,700 サイクルを要し、45°C では 2,400 サイクルを要した。インピーダンス測定は、Biologic 社製 電気化学測定装置 VMP3 を用い、測定周波数 10 kHz - 10 mHz, 電圧振幅 0.4 A にて行った。また、図 1 に示す我々が提案してきた実際の蓄電池を詳細に表現する等価回路によりフィッティング解析したところ、容量劣化を軸にとった周波数応答の差違はほぼ一致しており、温度による加速劣化試験が妥当に行われているのかを示す指標とすることが可能なことが示された。

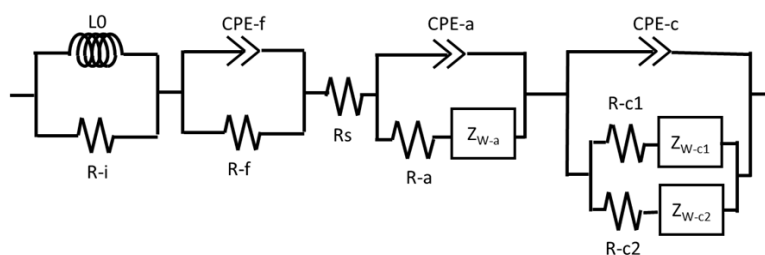


図 1 我々が提案する蓄電池の内部構造を詳細に表現した等価回路

2.2 大型蓄電池状態把握システムを用いた蓄電池評価

昨年度までに開発した最大出力 100kW, 44kWh のリチウムイオン電池を有する大型蓄電池状態把握システムを用いて、蓄電池の状態把握の実証を行った。検討の一例として蓄電池盤内の 10 個のモジュールのうち 1 個を Unknown に劣化したモジュールと交換して、劣化モジュールを含む蓄電池盤のインピーダンス測定を行った。モジュールは 20Ah の SCiB™24 個からなり、総容量 1.1kWh である。なお、劣化モジュールで事前に知らされていた値は、1 kHz のインピーダンスが、標準モジュール平均 : 3.9 mΩ に対して、劣化モジュール : 4.9 mΩ と 1 mΩ 程度増加しているとの情報のみであった。

図 2 に、蓄電池盤及び各モジュールのインピーダンスの測定結果を示す。インピーダンスの測定には、前年度までに開発した矩形波インピーダンス法を適用した。まず、蓄電池盤全体のインピーダンスの測定結果より、容量性半円の抵抗値が約 5 倍に増加していることがわかった。また劣化モジュールは、未劣化のモジュールと比較して抵抗値が約 20 倍に増加していることがわかった。解析結果より、容量性半円増加、直流抵抗成分の増加が認められ、unknown な劣化過程において、正極の激しい劣化が推定された。また、各々のモジュールのインピーダンス結果より、本蓄電池システムでの蓄電池交換の最小単位における劣化モジュールを特定することができ、本実証試験において、大型蓄電池の状態把握を実現し、蓄電池の劣化診断を実現した。

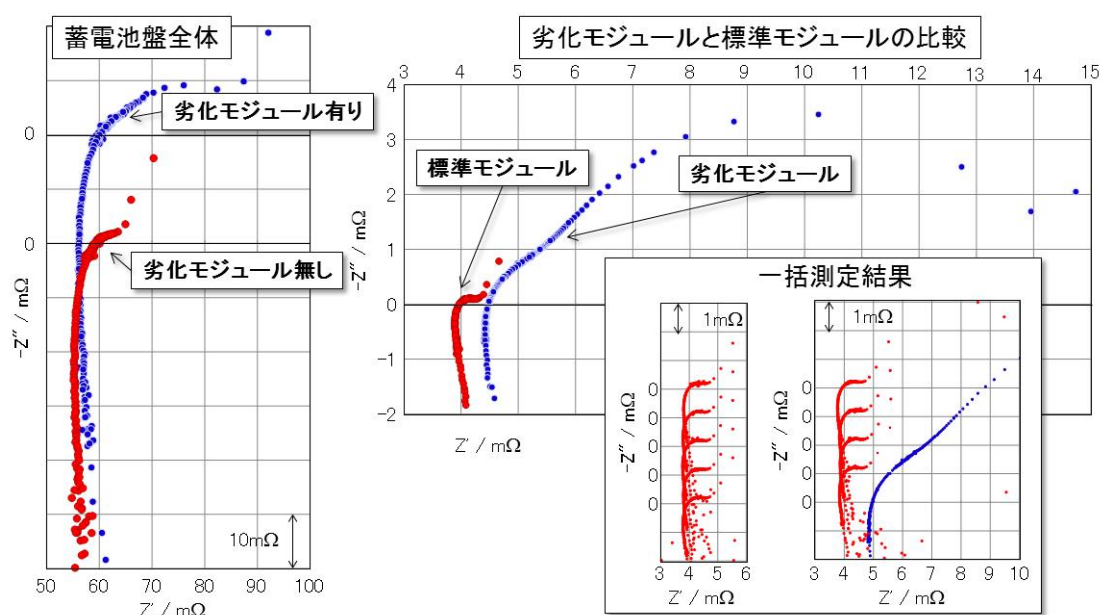


図 2 大型蓄電池状態把握システムによる蓄電池一括測定（ノイズ除去処理後）

3. 共同研究者

逢坂 哲彌（ナノ・ライフ創新研究機構・特任研究教授）

横島 時彦（ナノ・ライフ創新研究機構・上級研究員）

向山 大吉 (ナノ・ライフ創新研究機構・主任研究員)

奈良 洋希 (ナノ・ライフ創新研究機構・主任研究員)

4. 研究業績

4.1. 学術論文

- M. Jeong, S. Ahn, T. Yokoshima, H. Nara, T. Momma, T. Osaka, New approach for enhancing electrical conductivity of electrodeposited Si-based anode material for Li secondary batteries: Self-incorporation of nano Cu metal in Si-O-C composite, *Nano Energy*, **28**, 51-62 (2016)
- S. Ahn, M. Jeong, T. Yokoshima, H. Nara, T. Momma, T. Osaka, Electrophoretically deposited carbon nanotube anchor layer to improve areal capacity of Si-O-C composite anode for lithium secondary batteries, *J. Power Sources*, **336**, 203-211 (2016)
- H. Nara, T. Yokoshima, H. Mikuriya, S. Tsuda, T. Momma, T. Osaka, The Potential for the Creation of a High Areal Capacity Lithium-Sulfur Battery Using a Metal Foam Current Collector, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, A5026-A5030 (2017)
- S. Ahn, M. Jeong, K. Miyamoto, T. Yokoshima, H. Nara, T. Momma, T. Osaka, Development of areal capacity of Si-O-C composites as anode for lithium secondary batteries using 3D-structured carbon paper as a current collector, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, A355-A359 (2017)
- Y. Wu, T. Yokoshima, H. Nara, T. Momma, T. Osaka, A pre-lithiation method for sulfur cathode used for future lithium metal free full battery, *J. Power Sources*, **342**, 534-545 (2017)

4.2. 総説・著書

- 奈良洋希, 電析によるリチウム二次電池負極材料合成, 機材工, 夏季号, 6-11 (2016)
- 門間聰之, 次世代蓄電池実現のための技術, 機材工, 秋季号, 12-17 (2016)
- 逢坂哲彌, リチウムイオン二次電池の電気化学インピーダンス解析, *Electrochemistry (電気化学および工業物理化学)*, **84**, 979-984 (2016)

4.3. 招待講演

- T. Osaka, D. Mukoyama, H. Nara, Lithium Batteries and its Diagnosis System, 229th Meeting of the Electrochemical Society, San Diego, USA, 2016.05.29-06.03.
- T. Momma, N. Nakamura, T. Yokoshima, H. Nara, T. Osaka, Suppression of Polysulfide Transfer by Polypyrrole Modification on Cathode in Lithium-Sulfur Battery, IMLB 2016, Chicago, USA, 2016.06.19-24.
- H. Nara, K. Morita, D. Mukoyama, T. Yokoshima, T. Momma, T. Osaka, Impedance Analysis on Particulate Size Distribution of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode in Lithium Ion Battery, EIS 2016, Toxa, Spain, 2016.06.19-24.
- T. Momma, D. Mukoyama, T. Yokoshima, H. Nara, T. Osaka, Non-destructive Diagnosis of LIB with Tracing Elemental Reactions by Electrochemical Impedance Spectroscopy,

67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), Hague, Netherlands, 2016.08.21-26.

- T. Osaka, D. Mukoyama, H. Nara, T. Yokoshima, T. Momma, Non-Destructive Analysis of Electrochemical Systems By Electrochemical Impedance Spectroscopy, PRiME 2016 (230th Meeting of The Electrochemical Society, 2016 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan), Honolulu, Hawaii, USA, 2016.10.02-07.
- T. Osaka, S. Matsuda, S. Hideshima, T. Nakanishi, E. Nakajima, M. Kanazu, Application of Ferrite Nanoparticles to Magnetic Hyperthermia, PRiME 2016 (230th Meeting of The Electrochemical Society, 2016 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan), Honolulu, Hawaii, USA, 2016.10.02-07.
- T. Momma, D. Mukoyama, H. Nara, T. Yokoshima, T. Osaka, Analysis of Li-Ion Battery By EIS Response By Equivalent Circuit and Verification of Estimated Parameters, PRiME 2016 (230th Meeting of The Electrochemical Society, 2016 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan), Honolulu, Hawaii, USA, 2016.10.02-07.
- H. Nara, D. Mukoyama, T. Yokoshima, T. Momma, T. Osaka, Impedance Analysis Using Equivalent Circuits with Transmission Line Model for Reaction Distribution in Polymer Electrolyte Fuel Cell and Li-Ion Battery, PRiME 2016 (230th Meeting of The Electrochemical Society, 2016 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan), Honolulu, Hawaii, USA, 2016.10.02-07.
- K. Ohashi, T. Osaka, Industrialization Trial of a Biosensor Technology, PRiME 2016 (230th Meeting of The Electrochemical Society, 2016 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan), Honolulu, Hawaii, USA, 2016.10.02-07.
- T. Osaka, Impedance Analysis of LIB System – Operando Evaluation on Large Scale Battery System, 9th International Conference on Advanced Lithium Batteries for Automobile Applications (ABAA-9), Huzhou, China, 2016.10.17-20.

4.4. 学会および社会的活動

- T. Osaka, T. Yokoshima, D. Mukoyama, H. Nara, H. Isawa, T. Momma, Y. Mori, Introduction of Square-Current Electrochemical Impedance Spectroscopy (SC-EIS) to Battery Assessment System of Kw-Class Lithium Ion Battery System, IMLB 2016, Chicago, USA, 2016.06.19-24.
- N. Togasaki, T. Momma, T. Osaka, A Novel Design of a Dimethylsulfoxide-Based Electrolyte for a Stable Charge-Discharge Cycling of a Li Metal Anode in Lithium-Oxygen Batteries, IMLB 2016, Chicago, USA, 2016.06.19-24.
- T. Yokoshima, H. Isawa, D. Mukoyama, H. Nara, T. Momma, Y. Mori, T. Osaka, Square-current Electrochemical Impedance Spectroscopy (SC-EIS) for analysis of kW-class Lithium Ion Battery Systems, EIS 2016, Toxa, Spain, 2016.06.19-24.
- S. Hideshima, S. Wustoni, S. Kuroiwa, T. Nakanishi, T. Osaka, Effect of Serum Protein on the Response of Field Effect Transistor Biosensor to Amyloid Fibrils, EMNT2016, Brussels, Belgium, 2016.08.17-19.

- H. Nara, S. Seko, M. Jeong, T. Yokoshima, T. Momma, T. Osaka, Improvement of Charge-discharge Property by Carbonates Additives in Glyme-based Electrolyte for Si-O-C Composite Anode for Lithium Secondary Battery, EMNT2016, Brussels, Belgium, 2016.08.17-19.
- 門間聰之, 逢坂哲彌, 次世代蓄電システムのための材料開発とデバイス診断, 東北大学金属材料研究所 - 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究開発機構 連携協定締結記念シンポジウム, 宮城, 2016.09.01.
- S. Ahn, H. Nara, T. Yokoshima, T. Momma, T. Osaka, Electrochemical performance of Si-O-C composites as anode material for lithium ion battery, 東北大学金属材料研究所 - 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究開発機構 連携協定締結記念シンポジウム, 宮城, 2016.09.01.
- D. Mukoyama, H. Nara, T. Yokoshima, T. Momma, T. Osaka, EIS Analysis of Commercial Lithium-Ion Battery on Accelerated Degradation for Long-Term Charge-Discharge Cycling, PRiME 2016 (230th Meeting of The Electrochemical Society, 2016 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan), Honolulu, Hawaii, USA, 2016.10.02-07.
- H. Nara, T. Yokoshima, D. Mukoyama, T. Momma, T. Osaka, EIS and Structural Analysis of LiCoO₂ Cathode Degradation Behavior in Libs at Initial Stage of Charge-Discharge Cycles, PRiME 2016 (230th Meeting of The Electrochemical Society, 2016 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan), Honolulu, Hawaii, USA, 2016.10.02-07.
- S. Matsuda, M. Kanazu, T. Nakanishi, T. Osaka, Synthesis and in Vitro Evaluation of Magnesium Ferrite Nanoparticles for Application to Magnetic Hyperthermia, PRiME 2016 (230th Meeting of The Electrochemical Society, 2016 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan), Honolulu, Hawaii, USA, 2016.10.02-07.
- S. Hideshima, S. Wustoni, S. Kuroiwa, T. Nakanishi, T. Osaka, Signal Amplification Techniques By Effective Use of the Interfacial Region for Field Effect Transistor (FET) Based Biosensing, PRiME 2016 (230th Meeting of The Electrochemical Society, 2016 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan), Honolulu, Hawaii, USA, 2016.10.02-07.
- H. Nishi, D. Koba, S. Ito, T. Yao, D. Mukoyama, H. Nara, S. Tsuda, T. Momma, T. Osaka, Evaluation of HEV Batteries for Recycle ~Investigation for Estimating Battery Capacity By Electrochemical Impedance Spectroscopy~, PRiME 2016 (230th Meeting of The Electrochemical Society, 2016 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan), Honolulu, Hawaii, USA, 2016.10.02-07.
- S. Ahn, M. Jeong, T. Yokoshima, H. Nara, T. Momma, T. Osaka, Si-O-C composites prepared by electrodeposition on CNTs/Cu or carbon paper substrate and electrochemical performance for lithium ion battery, PRiME 2016 (230th Meeting of The Electrochemical Society, 2016 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan), Honolulu, Hawaii, USA, 2016.10.02-07.
- Y. Wu, T. Yokoshima, H. Nara, T. Momma, T. Osaka, Preparation of Pre-Lithiated Sulfur Cathode by an In Situ Contacting Reaction, PRiME 2016 (230th Meeting of The

- Electrochemical Society, 2016 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan), Honolulu, Hawaii, USA, 2016.10.02-07.
- M. Jeong, T. Yokoshima, A. Sugiyama, H. Nara, H. Mikuriya, T. Momma, T. Osaka, Development on High Energy Laminated Type Li Secondary Batteries Using Si-O-C Composite Anode and S/KB Composite Cathode with Glyme-Li Salt Solvate Ionic Liquid, PRiME 2016 (230th Meeting of The Electrochemical Society, 2016 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan), Honolulu, Hawaii, USA, 2016.10.02-07.
 - H. Mikuriya, T. Yokoshima, M. Jeong, H. Nara, T. Momma, T. Osaka, High-Energy Laminated-Type Li-S Batteries Using High-Sulfur Loading Positive Electrode on Aluminum Foam, PRiME 2016 (230th Meeting of The Electrochemical Society, 2016 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan), Honolulu, Hawaii, USA, 2016.10.02-07.
 - T. Kobayashi, H. Nara, D. Mukoyama, I. Koiwa, T. Momma, T. Osaka, Effect of Electrode Pressing Process on the Electrode Characteristics of LiCoO₂ Cathode, PRiME 2016 (230th Meeting of The Electrochemical Society, 2016 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan), Honolulu, Hawaii, USA, 2016.10.02-07.
 - D. Koba, H. Nishi, S. Ito, T. Yao, D. Mukoyama, H. Nara, S. Tsuda, T. Momma, T. Osaka, Evaluation of HEV Batteries for Recycle ~Investigation for Practical Use of the Low Capacity Retention Sorting Technology By Electrochemical Impedance Spectroscopy~, PRiME 2016 (230th Meeting of The Electrochemical Society, 2016 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan), Honolulu, Hawaii, USA, 2016.10.02-07.
 - S. Ito, D. Koba, H. Nishi, T. Yao, D. Mukoyama, H. Nara, S. Tsuda, T. Momma, T. Osaka, , Estimation Technology of Residual Life of HEV Batteries Using Electrochemical Impedance Spectroscopy, PRiME 2016 (230th Meeting of The Electrochemical Society, 2016 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan), Honolulu, Hawaii, USA, 2016.10.02-07.
 - T. Osaka, A. Sugiyama, T. Yokoshima, H. Nara, D. Mukoyama, H. Mikuriya, M. Jeong, T. Momma, Y. Mori, Development of Community Energy Management System (CEMS) to Introduce Next Generation Secondary-Batteries into Market, PRiME 2016 (230th Meeting of The Electrochemical Society, 2016 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan), Honolulu, Hawaii, USA, 2016.10.02-07.
 - S. Maeda, T. Yokoshima, D. Mukoyama, H. Nara, T. Momma, T. Osaka, Operando Impedance Analysis of Metallic Li Anode for Future Battery , Energy-Next Joint Workshop between Waseda University and CUHK 2016 , Hong Kong, China, 2016.11.14.
 - "西弘貴, 木庭大輔, 伊藤慎一郎, 八尾剛史, 向山大吉, 奈良洋希, 津田信悟, 門間聰之, 逢坂哲彌, HEV 用電池の再利用評価 (5) ～交流インピーダンス解析を用いた正極容量低下検知技術～, 第 57 回電池討論会, 千葉, 2016.11.29-12.01."
 - 木庭大輔, 西弘貴, 伊藤慎一郎, 八尾剛史, 向山大吉, 奈良洋希, 津田信悟, 門間聰之, 逢坂哲彌, HEV 用電池の再利用評価 (6) ～交流インピーダンス解析を用いた容量低下電池選別技術の実用化検討～, 第 57 回電池討論会, 千葉, 2016.11.29-12.01.

- 瀬古祥平, 奈良洋希, 横島時彦, 門間聰之, 逢坂哲彌, Li 二次電池用電析 Si-O-C 複合負極の glyme 系溶媒和イオン液体中での添加剤反応による構造変化解析, 第 57 回電池討論会, 千葉, 2016.11.29-12.01.
- S. Ahn, M. Jeong, H. Nara, T. Yokoshima, T. Momma, T. Osaka, Improved Areal Capacity of Si-O-C Anode by Enhanced Adhesion with introducing of CNTs layer, 第 57 回電池討論会, 千葉, 2016.11.29-12.01.
- 前田傑, 横島時彦, 向山大吉, 奈良洋希, 門間聰之, 逢坂哲彌, Li 金属負極のデンドライト析出過程の operando FT インピーダンス解析, 第 57 回電池討論会, 千葉, 2016.11.29-12.01.
- 横島時彦, 三栗谷仁, 津田信悟, 門間聰之, 逢坂哲彌, 高坦持高効率を実現した硫黄/炭素コンポジット厚膜正極を用いるラミネート型 Li-S 二次電池の試作, 第 57 回電池討論会, 千葉, 2016.11.29-12.01.

5. 受賞・受勲

- 逢坂哲彌、第 27 回向井賞（公益財団法人東京応化科学技術振興財団）（2016.04）
- 逢坂哲彌、IBA Yeager Award（International Battery Association）（2017.03）

6. 研究活動の課題および今後の展望

本研究の進展に伴い、市販 LIB の加速劣化試験が適切に行うことができるようになり、LIB のインピーダンス劣化状態解析に関するデータ蓄積および解析の高精度化が可能となる。また、大容量な LIB においても劣化解析が可能なほどの高精度なインピーダンス取得が可能であることを確認した。本手法は、作動中の電源システムにも適用可能性があり、様々な蓄電池アプリケーション搭載される可能性を秘めており、今後、汎用性の高い解析手法として深化を目指す。