

## NEDO 革新型蓄電池先端科学基礎研究 2

研究代表者 門間 聰之  
(先進理工学部 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。

### 2. 主な研究成果

#### (1) 大型蓄電池に適用可能な劣化診断技術の開発

本年度は、前年度までに報告した市販自転車用のリチウムイオン電池のインピーダンス解析技術に加え、ハイブリッド自動車用電池として市販されたニッケル水素電池 (NiMH) モジュール (10直列、公称電圧: 12V、公称容量: 95Ah) を用いて、インピーダンス測定の検討を行った。大型蓄電池システムとして LIB 以外の蓄電池がシステムに配置された際にも、本研究の劣化診断技術が適用可能であるかの調査のために、昨年度までに開発した矩形波を入力信号としたインピーダンス計測「矩形波インピーダンス法(SC-EIS)」により、いくつかの検討を行った。LIB の測定時と同様に、データサンプリングの最適化、入力波形の精度の影響とその対策、ノイズ除去処理を導入し、従来の FRA と同程度の精度でインピーダンス測定が可能であった。Fig. 1 に一例を示すが、4種類の矩形波入力波形を用いることで、100 kHz - 50 mHz と極めて広い範囲でのインピーダンス

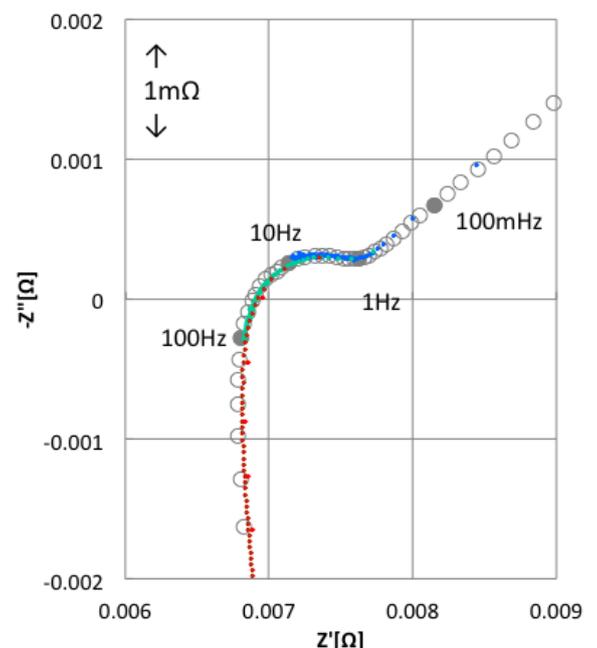


Fig.1 SC-EIS を用いた NiMH モジュールの 100 kHz - 10 mHz のインピーダンス測定結果 (○は FRA、矩形波による結果はそれぞれ ● 45Hz、● 5Hz、● 0.5Hz、● 50mHz)

測定が可能となった。

### (2) 電力変動プロファイルを用いた劣化診断技術の検証

市場において実際に使われる電力使用状況に基づいた劣化診断技術とするため、実際の運用波に測定用の矩形波を重畳し、LIBのインピーダンス測定を試みた。運用波には、約500件分の家庭の負荷及び個人宅用ソーラーパネルの発電から生成した電力プロファイルを用いた。Fig.2a)に、LIBの出力が0A付近での充放電プロファイルと重畳した矩形波から得られたインピーダンス応答を示す。図中のSCと囲まれている部分に測定用に矩形波信号を重畳し3回積算を行った。図中Refで示す曲線は、プロファイルを0Aと一定としたときのSC-EISの測定結果を示している。図より電流の入出力があってもインピーダンス測定が可能であり、その値はrefとほぼ同じ値が得られた。Fig.2b)に、充放電プロファイルの出力が-3A付近の電流であるときのプロファイルと得られたインピーダンス応答を示す。図中Refは、電流運用波を3Aと一定にしたときのSC-EISの測定結果を示している。Fig.2a)にくらべ、データにばらつきが認められ測定精度の劣化が懸念されるものの、refとほぼ同等のインピーダンス応答が得られており、十分解析可能なインピーダンス応答を得ることが出来た。以上の検討から、運用中の蓄電システムにおいても測定用の矩形波信号を重畳してSC-EISによる解析を行うことで、運用を止めることなくインピーダンス計測が可能なが示された。

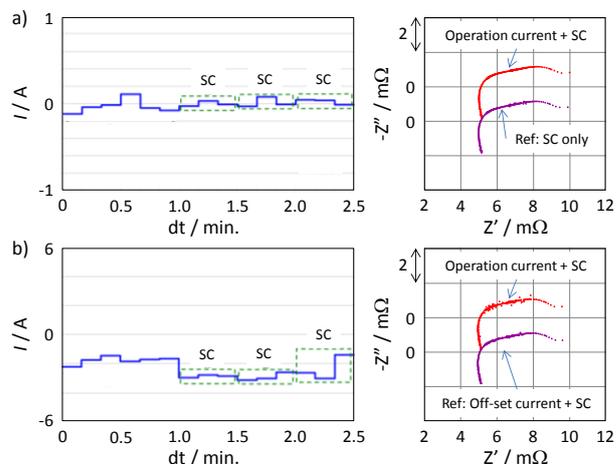


Fig.2 運用中の電流プロファイルと周波数応答充放電プロファイルの違いにより a) 0A, b) -3A(discharge).

### (3) 対称セルを用いたリチウムイオン二次電池のインピーダンス分離評価

我々がこれまでに開発した分解分解・組立が容易な分離セルを用いて、正極・負極それぞれのインピーダンスを詳細に解析してきた。分離セルにより劣化解析を行う際の問題として、ラミネートセルから分離対称セルを構成すると正極の電荷移動抵抗が経時的に増大することがあった。この様子をFig.3左図に示す。これは1 M LiPF<sub>6</sub> / EC:DEC (1:1)を電解液に用いる場合特有の現象であり、電解液のリチウム塩をLiClO<sub>4</sub>やLiBF<sub>4</sub>に変えると起こらないことが分かっていた (Fig.3右図)。Fig.3の正極対称分離セルにおいて、同じ時間間隔で電解液を200 μLずつ採取し

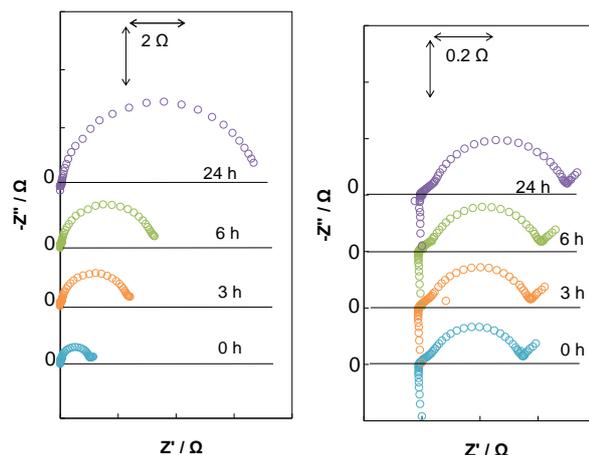


Fig. 3 正極対称分離セル中でのインピーダンスの経時変化変化. 左図 1 M LiPF<sub>6</sub> / EC:DEC (1:1), 右図 1 M LiClO<sub>4</sub> / EC:DEC (1:1).

ICP-MSによりCoイオン濃度を定量した。その結果、LiPF<sub>6</sub>を含む電解液を用いた時は、組み換え後のCoの量は24 hの範囲で増大し続けた。対してLiClO<sub>4</sub>を含む電解液を用いた時は、組み換え後のCoの量は増大したが、LiPF<sub>6</sub>ほど変化は激しくなかった。以上の傾向は、Fig.3.1およびFig.3.2のインピーダンスの経時変化の傾向と一致する。従って、正極対称セルの電荷移動抵抗の経時増大は、正極から電解液へのCoイオンの溶出と密接に関連していることが示唆された。また、この現象について詳細に調べたところ、リチウム塩であるPF<sub>6</sub>が微量の水分と反応することで生じるHFの影響でCoが溶出していることが確認された。

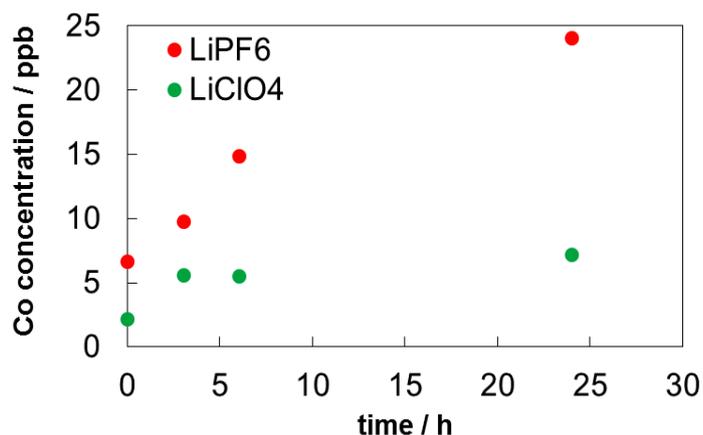


Fig. 4 正極対称分離セルの電解液中 (1 M LiPF<sub>6</sub> / EC:DEC (1:1), 1 M LiClO<sub>4</sub> / EC:DEC (1:1)) におけるCo濃度の経時変化。

### 3. 共同研究者

逢坂哲彌(先進理工学部・教授)

横島時彦(理工学研究所・主任研究員)

向山大吉(理工学研究所・次席研究員)

奈良洋希(理工学研究所・次席研究員)

### 4. 研究業績

#### 4.1. 学術論文

- M. Jeong, T. Yokoshima, H. Nara, T. Momma, T. Osaka, "Influence of the diffusion-layer thickness during electrodeposition on synthesis of nano core/shell Sn-O-C composite as an anode of lithium secondary battery", *RSC Adv.*, **4**, 26872-26880 (2014).
- J. Liu, H. Nara, T. Yokoshima, T. Momma, T. Osaka, "Carbon Coated Li<sub>2</sub>S Synthesized by Poly(vinylpyrrolidone) and Acetylene Black for Cathode of Lithium Ion Batteries", *Chem. Lett.*, **43**, 901-903 (2014).
- S. Shanmugam, J. Sanetuntikul, T. Momma, T. Osaka "Enhanced Oxygen Reduction Activities of Pt Supported on Nitrogen-Doped Carbon Nanocapsules", *Electrochim. Acta*, **137**, 41-48 (2014).
- M. Prabu, P. Ramakrishnan, H. Nara, T. Momma, T. Osaka, S. Shanmugam, "Zinc-Air Battery: Understanding the Structure and Morphology Changes of Graphene Supported CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Bifunctional Catalysts Under Practical Rechargeable Conditions", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 16545-16555 (2014).
- N. Nakamura, T. Yokoshima, H. Nara, T. Momma, T. Osaka, "Suppression of polysulfide dissolution by polypyrrole modification of sulfur-based cathodes in lithium secondary batteries", *J. Power Sources*, **274**, 1263-1266 (2014).
- J. Liu, H. Nara, T. Yokoshima, T. Momma, T. Osaka, "Li<sub>2</sub>S cathode modified with polyvinylpyrrolidone and mechanical milling with carbon", *J. Power Sources*, **273**,

1136-1141 (2014).

- M. Jeong, T. Yokoshima, H. Nara, T. Momma, T. Osaka, “Effect of electrolyte on cycle performances of the electrodeposited Sn-O-C composite anode of lithium secondary battery”, *J. Power Sources*, **275**, 525-530 (2014).
- X. Qian, T. Hang, H. Nara, T. Yokoshima, M. Li, T. Osaka, “Electrodeposited three-dimensional porous Si-O-C/Ni thick film as high performance anode for lithium-ion batteries”, *J. Power Sources*, **272**, 794-799 (2014).
- J. Lee, K. Hasegawa, T. Momma, T. Osaka, S. Noda, “One-minute deposition of micrometre-thick porous Si-Cu anodes with compositional gradients on Cu current collectors for lithium secondary batteries”, *J. Power Sources*, **286**, 540-550 (2015).

#### 4.2. 学会発表

- 奈良洋希, 横島時彦, 大塚直哉, 門間聰之, 逢坂哲彌, “三次元網目構造体へのリチウム二次電池用 Si-O-C 複合負極の電析”, 電気化学会第 81 回大会, 大阪, 2014 年 3 月.
- 横島時彦, 加藤崇徳, 寺尾竜哉, 玉川諒, 藪田宗克, M. Jeong, 奈良洋希, 朝日透, 門間聰之, 逢坂哲彌, “リチウム二次電池用電析 Si-O-C 複合負極作製における基板前処理の効果”, 電気化学会第 81 回大会, 大阪, 2014 年 3 月.
- 中村夏希, 高松翔大, 榎智和, 横島時彦, 門間聰之, 逢坂哲彌, “Li 二次電池を目的としたポリピロール被覆 S/KB 複合体正極の重合条件によるポリスルフィド溶出抑制改善”, 電気化学会第 81 回大会, 大阪, 2014 年 3 月.
- 中澤和博, 横島時彦, 向山大吉, 門間聰之, 森康郎, 逢坂哲彌, “矩形波インピーダンス法の低周波領域への拡張”, 電気化学会第 81 回大会, 大阪, 2014 年 3 月.
- 横島時彦, 向山大吉, 中澤和博, 伊澤英彦, 伊藤由美子, 奈良洋希, 門間聰之, 森康郎, 逢坂哲彌, “矩形波インピーダンス法のリチウムイオン二次電池状態評価技術への適用”, 電気化学会第 81 回大会, 大阪, 2014 年 3 月.
- 渡辺勇太, 横島時彦, 門間聰之, 逢坂哲彌, “メソポーラス PtRuCo を担持した三次元網目構造 DMFC アノード触媒層の作製と評価”, 電気化学会第 81 回大会, 大阪, 2014 年 3 月.
- C. Chen, T. Yokoshima, H. Nara, T. Momma, T. Osaka, “Two-Dimensional Ultrathin Single-Crystalline Sns Nanoflakes As Anode Material for Li-Ion Batteries”, 225th Meeting of The Electrochemical Society (ECS), Orland, USA, May 2014.
- H. Nishihara, S. Iwamura, Y. Ono, H. Morito, H. Yamane, H. Nara, T. Osaka, T. Kyotani, “Eutectic  $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$  Alloy As a Lithium-Containing Negative Electrode Material”, 17th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB), Como, Italy, June 2014.
- H. Nara, T. Yokoshima, N. Otuska, T. Momma, T. Osaka, “Electrodeposition of Si-O-C Composite Anode Onto Three Dimensional Structures for Lithium Secondary Batteries”, 17th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB), Como, Italy, June 2014.
- M. Agostini, J. Liu, M. Jeong, H. Nara, T. Momma, B. Scrosati, Y. K. Sun, T. Osaka, J. Hassoun, “Characterization of a Lithium Ion Battery Based on Carbon-Coated Lithium Sulfide Cathode and Electrodeposited Silicon Based Anode” 17th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB), Como, Italy, June 2014.
- T. Momma, N. Togasaki, T. Osaka, “Cycle Life Enhancement of Metallic Li Anode By  $\text{H}_2\text{O}$

and CO<sub>2</sub> in Organic Electrolyte for Li-Air Battery” 17th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB), Como, Italy, June 2014.

- T. Yokoshima, D. Mukoyama, K. Nakazawa, H. Isawa, Y. Ito, H. Nara, T. Momma, Y. Mori, T. Osaka, “Introduction of Square-Current Electrochemical Impedance Spectroscopy (SC-EIS) to Diagnosis Technology of Laminated Lithium-Ion Battery”, 17th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB), Como, Italy, June 2014.
- T. Osaka, “Beyond the construction on International Battery R&D Center for smart life support”, The 7th German-Italian-Japanese Meeting of Electrochemists, Padova, Italy, June 2014.
- T. Momma, H. Nara, T. Yokoshima, T. Osaka, “Electrodeposited Si and Sn for Lithium Battery Anodes”, The 7th German-Italian-Japanese Meeting of Electrochemists, Padova, Italy, June 2014.
- 横島時彦, “電気化学インピーダンス法を用いたリチウムイオン二次電池の劣化挙動解析手法の開発”, 神奈川大学 リチウムイオンバッテリー (LIB) オープンラボ第八回, 神奈川, 2014年7月.
- T. Yokoshima, D. Mukoyama, H. Isawa, H. Nara, T. Momma Y. Mori, T. Osaka, “Application of Square-Current Electrochemical Impedance Spectroscopy (SC-EIS) to Battery Diagnosis Technology for Large-scale LIB”, 7th International Conference on Advanced Lithium Battery for Automobile Applications (ABAA-7), Nara, Japan, July 2014.
- C. Chen, T. Yokoshima, H. Nara, T. Momma, “SnS<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/C Hierarchical Heterostructures for Li-ion Batteries Anode with High Rate Capabilities”, 65th International Society of Electrochemistry (ISE), Lausanne, Switzerland, August 2014.
- H. Nara, D. Mukoyama, T. Yokoshima, T. Momma, T. Osaka, “Impedance Analysis for Deterioration Evaluation of Laminated Lithium-ion Battery Containing Vinylene Carbonate Additive with Micro Reference Electrode”, 65th International Society of Electrochemistry (ISE), Lausanne, Switzerland, August 2014.
- T. Yokoshima, D. Mukoyama, H. Isawa, Y. Ito, H. Nara, T. Momma, Y. Mori, T. Osaka, “Introduction of Square-current Electrochemical Impedance Spectroscopy (SC-EIS) to Diagnosis Technology of Lithium Ion Battery”, 65th International Society of Electrochemistry (ISE), Lausanne, Switzerland, August 2014.
- J. Liu, H. Nara, T. Yokoshima, T. Momma, T. Osaka, “A novel method to prepare micro-scale carbon coated Li<sub>2</sub>S from Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for cathode of lithium ion battery”, 10th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technology (EMNT2014), Okinawa, Japan, November 2014.
- H. Nara, T. Yokoshima, D. Mukoyama, T. Momma, T. Osaka, “Impedance Analysis with Transmission Line Model on 3D Structured Energy Devices”, 10th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technology (EMNT2014), Okinawa, Japan, November 2014.
- N. Togasaki, T. Momma, T. Osaka, “Role of solid electrolyte interphase (SEI) on a Li metal anode in dimethyl sulfoxide for Li-O<sub>2</sub> battery”, , 10th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technology (EMNT2014), Okinawa, Japan, November

2014.

- M. Jeong, T. Yokoshima, H. Nara, T. Momma, T. Osaka, “Cu incorporated Si-O-C composite anode with improved areal capacity”, 10th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technology (EMNT2014), Okinawa, Japan, November 2014.
- C. Chen, T. Yokoshima, H. Nara, T. Momma, T. Osaka, “One-Step Hydrothermal Synthesis of SnS<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/C Hierarchical Heterostructures for Li-ion Batteries Anode”, 10th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technology (EMNT2014), Okinawa, Japan, November 2014.
- 中村夏希, 横島時彦, 奈良洋希, 門間聰之, 橋本正洋, 逢坂哲彌, “Li 二次電池正極を目的とした S/KB 複合体へのポリピロール被覆膜の特性評価”, 第 55 回電池討論会, 京都, 2014 年 11 月.
- 森田圭祐, 奈良洋希, 横島時彦, 向山大吉, 門間聰之, 逢坂哲彌, “Li イオン電池正極活物質の粒径分布を因子とした低周波数域インピーダンス応答特性”, 第 55 回電池討論会, 京都, 2014 年 11 月.
- 中澤和博, 横島時彦, 向山大吉, 門間聰之, 逢坂哲彌, “市販リチウムイオン電池の電気化学インピーダンス評価における入力波形の影響”, 第 55 回電池討論会, 京都, 2014 年 11 月.
- 横島時彦, 向山大吉, 伊澤英彦, 中嶋康乃, 奈良洋希, 門間聰之, 森康郎, 逢坂哲彌, “矩形波インピーダンス法の運用中リチウムイオン電池状態把握技術への導入”, 第 55 回電池討論会, 京都, 2014 年 11 月.
- 向山大吉, 奈良洋希, 横島時彦, 門間聰之, 逢坂哲彌, “交流インピーダンス法によるラミネート型リチウムイオン電池セル特性の個体差評価”, 第 55 回電池討論会, 京都, 2014 年 11 月.
- 川野誠, 阿久津智美, 友定伸浩, 山崎大輔, 横島時彦, 奈良洋希, 逢坂哲彌, “交流インピーダンス測定と内部分析による市販 Mn 系リチウムイオン二次電池の劣化解析”, 第 55 回電池討論会, 京都, 2014 年 11 月.
- 加藤崇徳, 寺尾竜哉, M. Jeong, 横島時彦, 奈良洋希, 朝日透, 門間聰之, 逢坂哲彌, “リチウム二次電池用電析 Si-O-C 複合負極の前処理プロセス効果”, 第 55 回電池討論会, 京都, 2014 年 11 月.
- M. Jeong, T. Kato, T. Yokoshima, H. Nara, T. Momma, T. Osaka, “Cu incorporated Si-O-C composite anode for increasing battery capacity”, 第 55 回電池討論会, 京都, 2014 年 11 月.

#### 4.3. 招待講演

- T. Osaka, T. Yokoshima, D. Mukoyama, H. Nara, T. Momma, “Impedance Analysis of Lithium-Ion Battery for Future”, 17th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB), Como, Italy, June 2014.
- T. Momma, “Non Destructive Inspection for Diagnosis of LIB by Electrochemical Impedance Analysis”, 7th International Conference on Advanced Lithium Battery for Automobile Applications (ABAA-7), Nara, Japan, July 2014.
- T. Osaka, “Innovation Process from Academic Activities to Industrial Products”, 2014

ECS & SMEQ Joint International Meeting, Cancun, Mexico, October 2014.

- 奈良洋希, “正負極インピーダンス分離解析手法”, 2014 年電気化学会関東支部セミナー 「リチウムイオン二次電池を解析するための電気化学インピーダンス測定」, 東京, 2014 年 11 月.
- 横島時彦, “フーリエ変換を用いるインピーダンス測定”, 2014 年電気化学会関東支部セミナー 「リチウムイオン二次電池を解析するための電気化学インピーダンス測定」, 東京, 2014 年 11 月.
- 横島時彦, “リチウムイオン電池の高寿命化を可能にする高容量 Si 系負極材料の開発”, 第 6 回国際二次電池展 専門技術セミナー, 東京, 2015 年 2 月.
- 門間聰之, “リチウム電池用電析負極材料 (仮)”, 表面技術協会第 131 回講演大会, 神奈川, 2015 年 3 月.
- T. Osaka, “New diagnosis method for LIB health conditions using EIS”, BASF Science Symposium 2015 "Science Symposium Ludwigshafen", Ludwigshafen, Germany, March 2015.
- 前田傑, 中澤和博, 横島時彦, 向山大吉, 門間聰之, 逢坂哲彌, “鋸歯状波を用いた FFT インピーダンス法による Li 電析過程の in-situ 測定”, 電気化学会第 82 回大会, 神奈川, 2015 年 3 月.
- 逢坂哲彌, “実用化へ向けたリチウム電池作製技術の紹介”, 日本化学会第 80 年会, 東京, 2015 年 3 月.
- 門間聰之, “有機電解液中での電析で形成されるリチウム二次電池用 Si-O-C 負極”, 日本化学会第 80 年会, 東京, 2015 年 3 月.

#### 4.4. 総説・著書

#### 4.5. 特許

- 特願 2014-077894, 逢坂哲彌、門間聰之、横島時彦、奈良洋希 (早稲田大学, 2014.4.4)
- 特願 2014-195828, 西弘貴、木庭大輔、松田悠介、鈴木雄太、鈴木均、逢坂哲彌 (プライムアース EV エナジー, 2014.9.25)
- 特願 2014-195829, 西弘貴、木庭大輔、松田悠介、鈴木雄太、鈴木均、逢坂哲彌 (プライムアース EV エナジー, 2014.9.25)
- 14/351,361, 逢坂哲彌、門間聰之、横島時彦、向山大吉、奈良洋希 (早稲田大学, 2014.4.11)

### 5. 研究活動の課題と展望

本研究の第 2 期のスタートとして、LIB の交流インピーダンスによる状態解析手法を市場での製品に適用可能な工夫として、矩形波を用いた電池内部の状態評価に手法を提案し、その適用可能性を調査している。また、実際の内部劣化過程の詳細についても広くデータの蓄積をおこない、次年度への LIB の劣化解析の検討を継続して行う。特に矩形波を用いたインピーダンスによる大型 LIB 適用を具体的に進めて実用化への検証を行う。