

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

a) 矩形波インピーダンス法による LIB 運用中の劣化診断技術の検証

定置用蓄電システムとして運用している LIB システムの状態把握技術確立を目指し、大型蓄電池システムとして運用している LIB の状態把握に、矩形波インピーダンス法 (SC-EIS) 適用の可能性を検討している。実際に運用中(充放電を行っている)の LIB に矩形波を測定信号として重畳させ、インピーダンス測定を行った。ここで実証として、再生可能エネルギー由来の電力として PV 発電出力の変動が現状支配的な群馬県を想定した年間の電力変動プロフィールと、相対的に風力発電出力由来の変動の影響が高い愛媛県を想定した年間の電力変動プロフィールを、運用ファイルとして使用した。また、前年度までに開発した加速劣化条件を元に、スケール化を行い、加速劣化試験用標準セル(5Ah, 添加剤の工夫により通常の 5~10 倍程度早く劣化)を調整した。すなわち、地域性と平準化方法を変化させた蓄電池運用プロフィールにより LIB の加速劣化試験を行い、且つ運用中にインピーダンス測定を行った。測定は SOC=約 50%、電力変動の小さい午前 2:00-3:00 に行った。図 1 に容量劣化、図 2 にそのときの SC-EIS の結果の一例を示す。

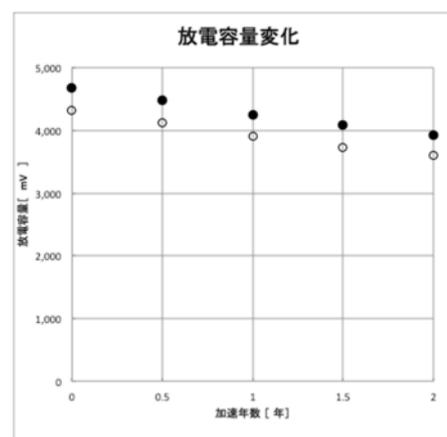
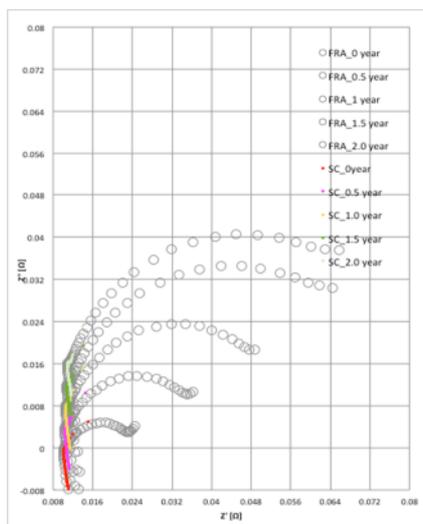


図 1. 電力変動プロフィールを用いて運用したときの LIB 放電容量

【 群馬運用波(2:00~3:00) 】



【 愛媛運用波(2:00~3:00) 】

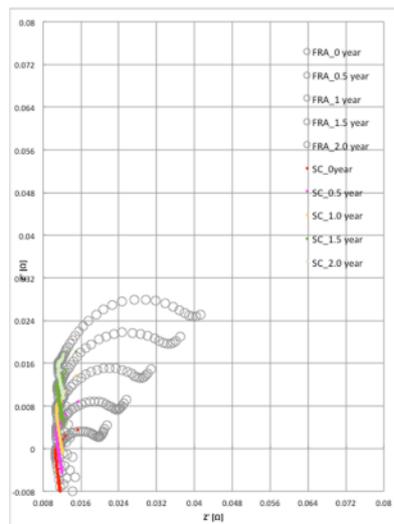


図 2. 電力変動プロファイルを用いて運用中のインピーダンス応答

蓄電池運用プロファイルによる運用中においても、SC-EIS は精度良く周波数応答を測定可能であった。そこで今まで得られた結果について等価回路を用いてフィッティング解析を行った。その結果を図 3 に示す。恒常的運用：“ $<2\sigma$ ”，突発的運用：“ $>2\sigma$ ”の二種類の平均化プロファイルについて着目すると、すべての条件において正極の劣化が認められるものの、劣化の挙動は大きく異なり、恒常的運用が突発的運用に比べて劣化が進行している様子が認められた。また、愛媛県、群馬県においても差異が認められ、運用条件にて蓄電池の劣化度が異なり、その様子を破壊すること無く測定することが可能となった。

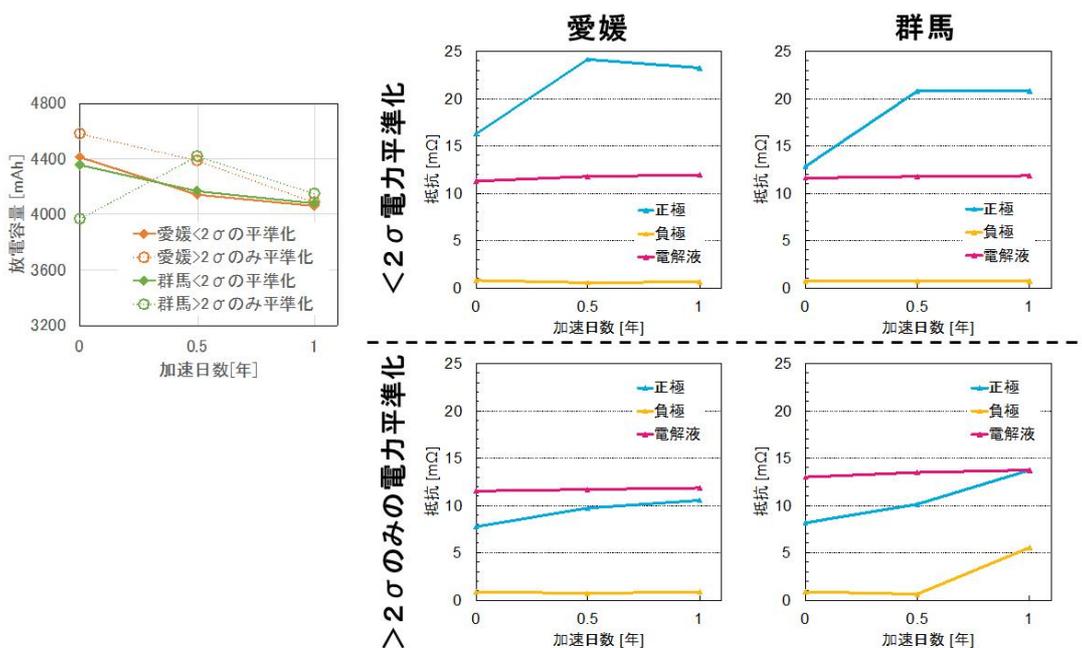


図 3. 電力変動プロファイルにて運用中の LIB のインピーダンス測定のフィッティング解析結果

b) 矩形波インピーダンス法による大型蓄電システムの劣化診断技術の検証

矩形波インピーダンス法を用いた蓄電池劣化解析の実証実験を行っており、装置概要を以下に示し、装置外観を図4示す。

<装置概要>

- ・ Ah 級～数十 kWh 級の蓄電池の充放電及び電気化学インピーダンス計測が可能なパワーコントローラ及びインピーダンス測定システム
- ・ (株)東芝製 中規模スマートバッテリー 産業向け 高機能 50kW をソフトウェア的に改造して矩形波を出力可能とし、外部測定端子をモジュールとして付加。
- ・ インピーダンス測定アルゴリズムは矩形波インピーダンス法を採用。インピーダンス測定用の信号作成を充放電指令システムで実現し、市販の定置用蓄電システムの大幅な改造せず、測定用の新たな信号入力機器を必要としない。
- ・ 実際の蓄電池の運用中にインピーダンス計測が可能のように、リアルタイム電力運用指令や運用プロファイルに、測定用信号を重畳可能。
- ・ 装置スペック：50kW+50kW / 11kWh+33kWh
- ・ 20Ah SCiB(TM)×960 個(うち測定対象は 240 個)



図4. 大型蓄電池状態把握システムの外観と使用している蓄電池

上記の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。蓄電池状態把握システムを用いて 11kWh 蓄電池盤全体及び 1 モジュール(1.1kWh)のインピーダンス測定を行った。入力周波数は 50 mHz, 0.5 Hz, 5 Hz, 50 Hz の 4 種類の矩形波を用いた。図5に蓄電池盤及び各モジュールの一括測定の結果を示す。図に示すように各モジュールとも 4 種類の矩形波を用いることで、50mHz から 1kHz と幅広い周波数範囲においてインピーダンス応答が得られており、本システムを用いることで、24 個のセルの合算値として個別のモジュールのインピーダンス測定が可能なが示された。また、各モジュールのインピーダンスは一括で測定可能なが示された。蓄電池盤は 300V 程度の高い電圧を示すが、10 モジュール((240 個のセル)の合算値として蓄電池盤全体のインピーダンス測定が可能なが示された。

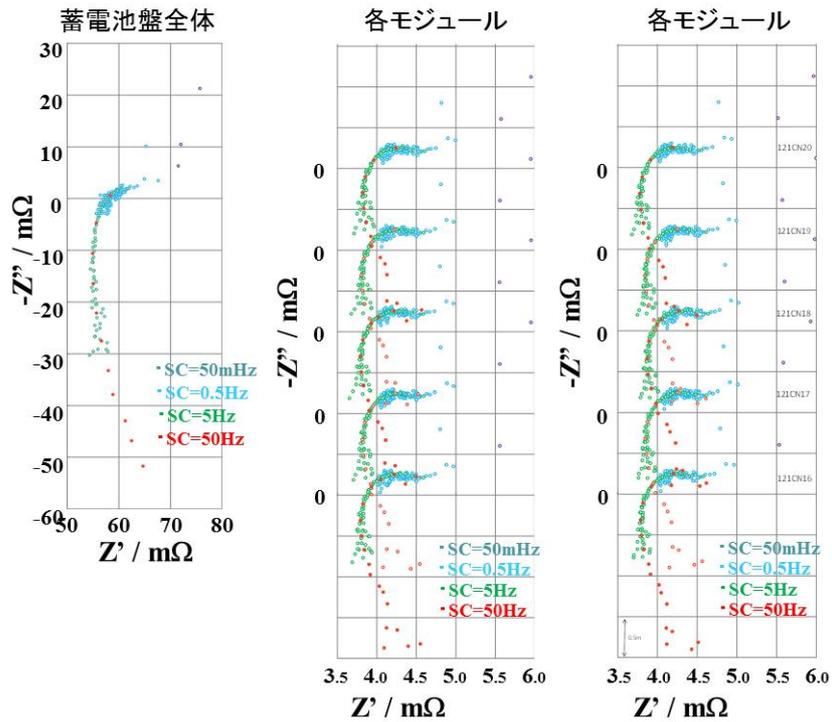


図5. 大型蓄電池状態把握システムによる蓄電池一括測

c) LIB 作製と作動評価

ラボ内製セルに関して、正極に従来の LiCoO_2 にかえ、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を用いたラミセルの作製を試みた。両面塗工された正極・負極を 30 組で 1.2 Ah の放電容量を達成した (図6)。その時のインピーダンス測定の結果を図7に示す。図より安定したインピーダンス応答が得られており、電極反応解析等を行うのに十分な特性を有する LIB の作製が可能となった。

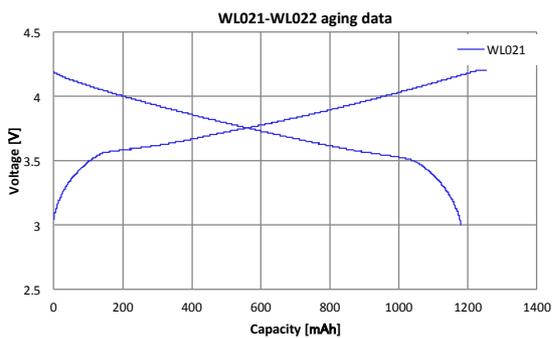


図6. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 正極、グラファイト負極セルの充放電試験

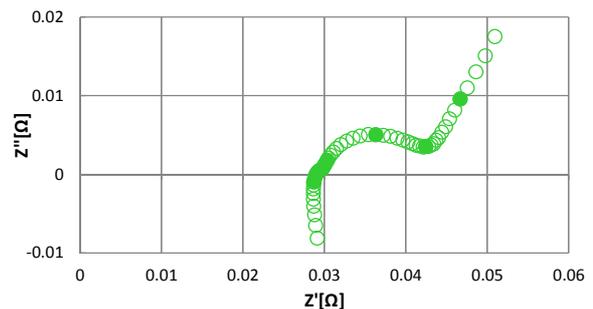


図7. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 正極、グラファイト負極セルのナイキストプロット

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・上級研究員)

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

(ア) 学術論文

- H. Nara, K. Morita, T. Yokoshima, D. Mukoyama, T. Momma, T. Osaka, “Electrochemical impedance spectroscopy analysis with a symmetric cell for LiCoO₂ cathode degradation correlated with Co dissolution”, *AIMS Mater. Sci.*, **3**, 448-459 (2016).
- N. Nakamura, Y. Wu, T. Yokoshima, H. Nara, T. Momma, T. Osaka, “Film Properties of Electropolymerized Polypyrrole for a Sulfur/Ketjenblack Cathode in Lithium Secondary Batteries”, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A683-A689 (2016).
- N. Togasaki, T. Momma, T. Osaka, “Enhanced cycling performance of a Li metal anode in a dimethylsulfoxide-based electrolyte using highly concentrated lithium salt for a lithium-oxygen battery”, *J. Power Sources*, **307**, 98-104 (2016).
- H. Nara, D. Mukoyama, T. Yokoshima, T. Momma, T. Osaka, “Impedance Analysis with Transmission Line Model for Reaction Distribution in a Pouch Type Lithium-Ion Battery by Using Micro Reference Electrode”, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A1-A8 (2016).
- T. Osaka, D. Mukoyama, H. Nara, “Review—Development of Diagnostic Process for Commercially Available Batteries, Especially Lithium Ion Battery, by Electrochemical Impedance Spectroscopy”, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A2529-A2537 (2015).
- T. Yokoshima, D. Mukoyama, K. Nakazawa, Y. Gima, H. Isawa, H. Nara, T. Momma, T. Osaka, “Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Ferri/Ferrocyanide Redox Couple and Lithium Ion Battery Systems Using a Square Wave as Signal Input”, *Electrochim. Acta*, **180**, 922-928 (2015).
- M. Tochihara, H. Nara, D. Mukoyama, T. Yokoshima, T. Momma, T. Osaka, “Liquid Chromatography-Quadruple Time of Flight Mass Spectrometry Analysis of Products in Degraded Lithium-ion Batteries”, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, 2008-2015 (2015).
- J. Liu, H. Nara, T. Yokoshima, T. Momma, T. Osaka, “Micro-scale Li₂S-C composite preparation from Li₂SO₄ for cathode of lithium ion battery”, *Electrochim. Acta*, **183**, 70-77 (2015).
- N. Togasaki, T. Momma, T. Osaka, “Role of the solid electrolyte interphase on a Li metal anode in a dimethylsulfoxide-based electrolyte for a lithium-oxygen battery”, *J. Power Sources*, **294**, 588-592 (2015).
- C. Chen, T. Yokoshima, H. Nara, T. Momma, T. Osaka, “One-Step Hydrothermal Synthesis of SnS₂/SnO₂/C Hierarchical Heterostructures for Li-ion Batteries Anode with Superior Rate Capabilities”, *Electrochim. Acta*, **183**, 78-84 (2015).
- 長澤雅俊, 逢坂哲彌, 横島時彦, 三上秀人, 佐原亮, “ドライルーム省エネ除湿システムの研究(第2報) 微量水分領域対応型システムの開発”, *空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集*, **3**, 149-152 (2015)

(イ) 学会発表

- 瀬古祥平, Jeong Moongook, 奈良洋希, 横島時彦, 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 glyme 系溶媒和イオン液体中における添加剤効果”, 電気化学会第 83 回大会, 大阪, 2016 年 3 月.
- 野口貴之, 横島時彦, 奈良洋希, 門間聰之, 逢坂哲彌, “ポリスルフィド溶出抑制を目的としたリチウム二次電池用 S/KB/カチオン交換ポリマー複合体正極の作製”, 電気化学会第 83 回大会, 大阪, 2016 年 3 月.
- 前田傑, 横島時彦, 向山大吉, 奈良洋希, 門間聰之, 逢坂哲彌, “FFT インピーダンス法を用いた Li 電析過程の operando 解析”, 表面技術協会第 133 回講演大会, 東京, 2016 年 3 月.
- 向山大吉, 横島時彦, 伊澤英彦, 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を用いた市販リチウムイオン二次電池の長期劣化挙動の解析”, 第 56 回電池討論会, 名古屋, 2015 年 11 月.
- 横島時彦, 伊澤英彦, 向山大吉, 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を用いた kW 級リチウムイオン二次電池状態評価システムの開発”, 第 56 回電池討論会, 名古屋, 2015 年 11 月.
- 森田圭祐, 横島時彦, 奈良洋希, 向山大吉, 門間聰之, 逢坂哲彌, “分離セルにおけるラミネート型 Li イオン二次電池の劣化に伴う電極インピーダンスの変化”, 第 56 回電池討論会, 名古屋, 2015 年 11 月.
- 郷原匡喜, 戸ヶ崎徳大, 横島時彦, 門間聰之, 逢坂哲彌, “リチウム空気電池の充放電過程における MnO₂ 正極と Li イオンの反応挙動”, 第 56 回電池討論会, 名古屋, 2015 年 11 月.
- H. Nara, S. Ahn, T. Yokoshima, T. Momma, T. Osaka, “Electrodeposited Si-O-C Composite Anode with High Durability for Coming Lithium Secondary Batteries”, 3rd Euro-Mediterranean Conference on Materials and Renewable Energies" (EMCMRE), Marrakech, Morocco, November 2015.
- S. Ahn, M. Jeong, H. Nara, T. Yokoshima, T. Momma, T. Osaka, “Electrochemical preparation of CNTs-coated Cu substrate for Si-O-C composite deposition and characteristics of Si-O-C/CNTs/Cu as an anode for Li secondary”, 228th Meeting of The Electrochemical Society (ECS), Arizona, USA, October 2015.
- N. Nakamura, T. Yokoshima, H. Nara, T. Momma, T. Osaka, “Preparation Conditions of Polypyrrole Film on Sulfur-Based Cathode to Prevent Polysulfide Dissolution in Lithium Secondary Batteries”, 228th Meeting of The Electrochemical Society (ECS), Arizona, USA, October 2015.
- 長澤雅俊, 逢坂哲彌, 横島時彦, 三上秀人, 佐原亮, “ドライルーム省エネ除湿システムの研究(第 2 報) 微量水分領域対応型システムの開発”, 平成 27 年度空気調和・衛生工学会大会, 大阪, 2015 年 9 月.
- 中村夏希, 横島時彦, 奈良洋希, 門間聰之, 逢坂哲彌, “Li 二次電池正極を目的とした S/KB 複合体への電解重合ポリピロール被覆における成膜条件の影響”, 2015 年電気化学秋季大会, 埼玉, 2015 年 9 月.

(ウ) 招待講演

- T. Osaka, H. Nara, T. Yokoshima, T. Momma, "Trend on LIB Using New Electrode Materials", 3rd Euro-Mediterranean Conference on Materials and Renewable Energies" (EMCMRE), Marrakech, Morocco, November 2015.
- 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 95 回春季年会, 千葉, 2015 年 3 月.
- 横島時彦, "電気化学インピーダンス法を用いた kW 級リチウムイオン二次電池状態評価システムの開発", 第 7 回 国際二次電池展 専門技術セミナー, 東京, 2016 年 3 月.

(エ) 総説・著書

(オ) 特許

- 特願 2016-056971 号, 2016 年 3 月 22 日出願「リチウム硫黄二次電池用正極材料およびリチウム硫黄二次電池」, 逢坂哲彌, 門間聰之, 横島時彦, 奈良洋希
- 特願 2016-017362 号, 2016 年 2 月 1 日出願「電池システム」, 逢坂哲彌, 横島時彦, 杉山敦史, 蜂巢琢磨
- 特願 2015-166968 号, 2015 年 8 月 26 日出願「電池状態測定方法及び電池状態測定装置」, 西弘貴, 木庭大輔, 逢坂哲彌
- 特願 2015-166967 号, 2015 年 8 月 26 日出願「電池状態測定方法及び電池状態測定装置」, 西弘貴, 木庭大輔, 逢坂哲彌
- 米国特許出願番号 14/758052, 2015 年 6 月 26 日出願「電気化学解析装置および電気化学システム」, 逢坂哲彌, 門間聰之, 横島時彦, 向山大吉, 奈良洋希
- 米国特許出願番号 14/433447, 2015 年 4 月 3 日出願「電池システムおよび電池システムの評価方法」, 逢坂哲彌, 門間聰之, 横島時彦, 向山大吉, 奈良洋希

5. 研究活動の課題と展望

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、微小参照極導入 LIB の詳細なインピーダンス解析結果および LIB 解体分析の結果も併せることで、参照極無しでの LIB インピーダンス解析の精度を高めることが可能となった。さらに矩形波インピーダンス法に関して、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。