NEDO 蓄電池基礎研究 1

研究代表者　逢坂　哲彌
（先進理工学部 応用化学科　教授）

１．研究課題

直流作動の電気化学デバイスにおいて、系を大きく乱すことなく作動中に測定が可能な交流インピーダンス法は、電気化学反応を解析するのに非常に有意義なツールとして広く用いられている。本研究ではリチウムイオン電池内部状態解析に交流インピーダンス法を適用し、非破壊による劣化要因推測のための評価解析手法の提案を行う。電気化学インピーダンス応答の解析により電極合剤層内電子伝導、電極電解質界面に存在する SEI(Solid Electrolyte Interphase)層のイオン抵抗と電荷移動抵抗、電解質イオン移動抵抗を各界面および層の容量値を一つの判断基準として、全電池インピーダンスの解析につなげるともに、リチウムイオン電池の劣化要因を電気化学的パラメータから明示する。

２．主な研究成果

(1) 電気化学インピーダンス法による市販リチウムイオン電池（LIB）の長期劣化挙動の解析

市販 LIB の加速劣化試験は、LIB の開発を加速可能なため、重要な項目である。これまで、劣化加速させるべく設定した 60℃の試験温度を用いて、容量・用途の異なる三種の市販 LIB (公称容量 5 Ah、3.6 Ah、 0.83 Ah)に対して、それぞれ劣化セルを作製してきた。LIB の仕様上 40℃の 0.83Ah のセルを用いて、25℃と 60℃で保存した結果、25℃では初期の容量に対して、容量に大きな変化を示さないが、60℃では、30 日後には 60%以下と大きな容量低下を示し、劣化条件として加速が可能なことを確認してきた。本年度は、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℃と 45℃で調整した。25℃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℃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、前年度までに提案してきた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して用いることができる可能性が示唆された。

(2)微小参照極導入ラミネート型LIBのインピーダンス解析

ラボ内製の微小参照極導入ラミネート型 LIB について、正極・負極それぞれのインピーダンスを測定し、解析した。それと同時に、微小参照極導入ラミネート型 LIB 全体のインピーダンスも測定した。正極・負極それぞれのインピーダンス解析結果から得た初期値を基に、全体のインピーダンスをフィッティング解析した結果、参照極による正極・負極のインピーダンス分離測定を行うことなく、フィッティング解析が可能なことを確認し、得られた各電荷移動反

応に関する解析パラメータは一致した。これらの検討から、参照電極を用いて正負極の分離を行った結果を基に全インピーダンスを評価することが、非常に効果的であることが示された。

また、ラボ内製の微小参照極導入ラミネート型 LIB に関して、正極高周波数領域に確認されるインピーダンス応答の解明に向け、電極作製条件を変えてデータを取得した。その結果、導電助剤量の添加量を変えることで，正極高周波成分の円弧の半径が変化することを確認した。さらに、導電助剤量と測定環境温度を変化させデータの蓄積を行った。本結果に対し、実際の現象と対応した考察を行っていく。

加えて、ラボ内製の微小参照極導入ラミネート型LIBに関して、微小参照極からサイクル劣化に伴う正極高周波側のインピーダンス増加を確認した。この変化について、正極の活物質表面近傍の微細構造変化に着目しTEM 観察を行った。その結果、サイクル前の正極活物質表面では、規則的な微細結晶構造が確認されたのに対し、サイクル劣化LIB の正極活物質表面では、微細結晶構造に変化が生じていることを確認した。この微細結晶構造の変化がインピーダンス増大に影響を与えていることが示唆された。

(3)大型蓄電池に適用可能な劣化診断技術の開発（周波数応答解析）

市販電動アシスト自転車用5 Ahセルの25℃環境下サイクル試験により調整された劣化セルを、FRA法とSC-EIS法でインピーダンス測定した。Fig.1に各測定法によるインピーダンス測定結果とFig.2にその誤差を示す。図より、FRA法とSC-EIS法で測定した値も誤差は1%以下と小さな値を示した。そこで、簡易フィッティング解析を行った。Fig.3に簡易フィッティング解析の方法を示す。直流抵抗成分Rsと反応抵抗成分Rcirの二つについて解析を行った。Fig.4に解析結果を示すが、二つの値に大きな差異はみられず、両者において同程度の解析が可能であることが示された。

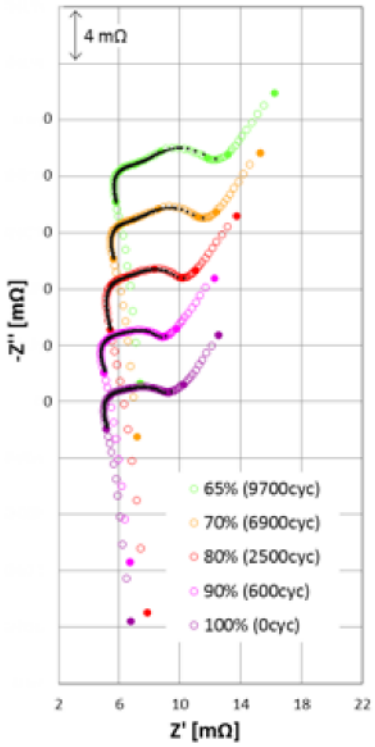

Fig. 1. SC-EIS 法および FRA 法により取得したインピーダンスのナイキストプロット比較.

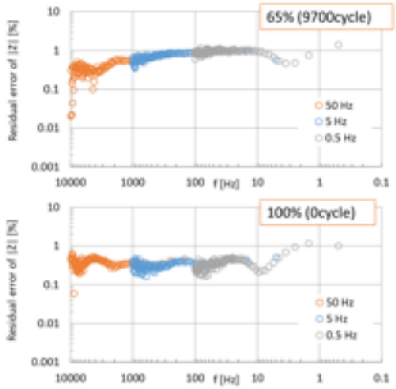

Fig. ２. SC-EIS 法および FRA 法により取得したインピーダンスの測定誤差.

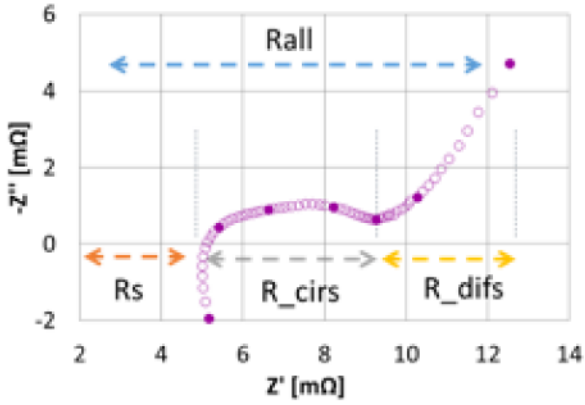

Fig. 3. 5Ah-LIB のインピーダンス応答簡易解析.

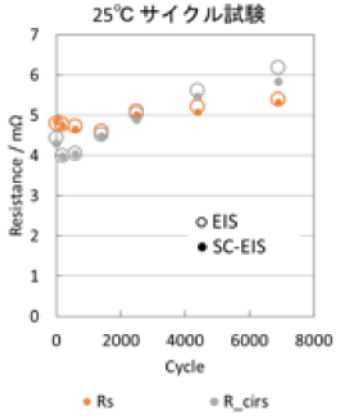

Fig. 4. 5Ah-LIB の SC-EIS 法および FRA 法により取得したインピーダンス応答の簡易解析結果の比較インピーダンス応答簡易解析.

３． 共同研究者

門間聰之(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 $LiCoO_2$ 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. 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 Li_2S–C composite preparation from Li_2SO_4 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 SnS_2/SnO_2/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 MnO_2 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.
- 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

- 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).

（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，蜂巣琢磨
- 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。