

リチウムイオン二次電池の内部抵抗解析  
および劣化機構に関する研究

*Studies on internal resistance analysis and deterioration  
mechanism for lithium ion batteries*

令和 3 年 9 月

下西 裕太

# 目次

## 第 1 章 序論

1.1 はじめに	3
1.2 自動車業界への影響	4
1.3 リチウムイオン電池	7
1.4 リチウムイオン電池の抵抗解析	9
1.5 本論文の構成	11
参考文献	13

## 第 2 章 正極表面構造が充放電抵抗差に及ぼす影響

2.1 緒言	16
2.2 実験方法	17
2.3 結果と考察	19
2.4 結言	30
参考文献	31

第 3 章	DRT 解析によるセル抵抗の分離および帰属	
3.1	緒言	33
3.2	実験方法	34
3.3	結果と考察	36
3.4	結言	52
	参考文献	53
第 4 章	総括	55
	発表論文リスト	57
	謝辞	58

# 第1章 序論

## 1.1 はじめに

昨今頻発する異常気象の一因とされる地球温暖化に対し、世界の国々が一丸となって対策を講じている。近年では、温暖化の原因となる二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）濃度の上昇を抑制する「カーボンニュートラル」という概念が注目され、各国で CO<sub>2</sub> 削減に向けた取組みが加速している。本項では、現在に至るまでの地球温暖化と CO<sub>2</sub> 排出規制に関する世界的な議論と取組みについて以下にまとめる。

1972 年、初めての地球規模での環境問題の会合として国際連合人間環境会議（ストックホルム）が開かれ、その後の世界の環境保全に大きな影響を与える契機となった。1979 年、世界気候会議（ジュネーブ）にて気候変動全般について学術的な話し合いが行われるとともに、気候変動研究をさらに推進する世界気候計画（World Climate Programme: WCP）が策定された。さらに 1985 年、フィラハ会議（オーストリア）で二酸化炭素およびその他の温室効果ガスの気候変動への影響について評価する国際会議が開催され、「21 世紀半ばには人類の歴史において最も大きな地球の平均気温上昇が起こる」との見解が発表された。その結果、地球温暖化に対する危機感が国際的に広がり、1998 年、トロント会議にて、「先進国が 2005 年の二酸化炭素排出量を 1988 年より 20%減らす」という数値目標が初めて提示され、行政レベルでの活動のきっかけとなった。その後、1992 年、国連環境開発会議（地球サミット）で気候変動枠組条約が採択されたことで国際的な地球温暖化問題への取り組みが本格化し、1997 年の気候変動枠組条約第 3 回締約国会議（Conference of Parties : COP）での京都議定書の採択により、先進国に対して温室効果ガスの排出量の抑制・削減が義務付けられたことで、世界的に様々な温暖化の緩和策の進展を促すこととなった。しかしながら、京都議定書が採択された後、削減目標を持たない中国を始めとする発展途上国での排出量が急増したことを受けて、2010 年の気候変動枠組条約第 16 回締約国会議（COP16）において、2020 年以降に排出削減目標を設定するカンクン合意が採択、2011 年の COP17 のダーバン合意を経て、2015 年の COP21 において、全締結国が法的拘束力のある「パリ協定」が成立し、新しい国際的枠組みが誕生した<sup>[1]</sup>。パリ協定では「産業革命前からの世界の平均気温上昇を 2°C 未満に抑えるとともに平均気温上昇 1.5°C 未満を目指す」ことが定められており、実現には、遅くとも 2075 年、出来れば 2050 年までに世界全体の温室効果ガス排出量を実質的にゼロにすること、つまり「脱炭素化」が必要と試算されている<sup>[2]</sup>。

上記の達成に向けて、パリ協定に署名した 180 を超える国々のうち、すでに 120 か国ほどが「2050 年に実質ゼロ」を宣言している。そんな中、日本は、「50 年に 80%削減」という目標を掲げるのみで、実質ゼロを目指す具体的な時期は明示してこなかったが、2020 年

10月に「2050年までに温室効果ガスの排出を全体としてゼロにする、すなわちカーボンニュートラル、脱炭素社会の実現を目指すこと」を宣言し、遅ればせながらスタートラインに立ったといえる。しかしながら、カーボンニュートラルは並大抵の努力では達成できず、特に、温室効果ガス排出の8割以上を占めるエネルギー分野の取り組みが重要であり、産業界ではこれまでのビジネスモデルや戦略を根本的に変えていく必要がある<sup>[3]</sup>。

## 1.2 自動車業界への影響

日本のCO<sub>2</sub>排出量が2018年度で11億3800万トンであり、そのうち、運輸部門からの排出量（2億1000万トン）は18.5%を占めている。自動車全体では運輸部門のCO<sub>2</sub>排出量の86.2%（日本全体の15.9%）を占めており、カーボンニュートラルを達成する上で自動車のCO<sub>2</sub>排出量の大幅な削減は欠かせないものである（図1.1）。

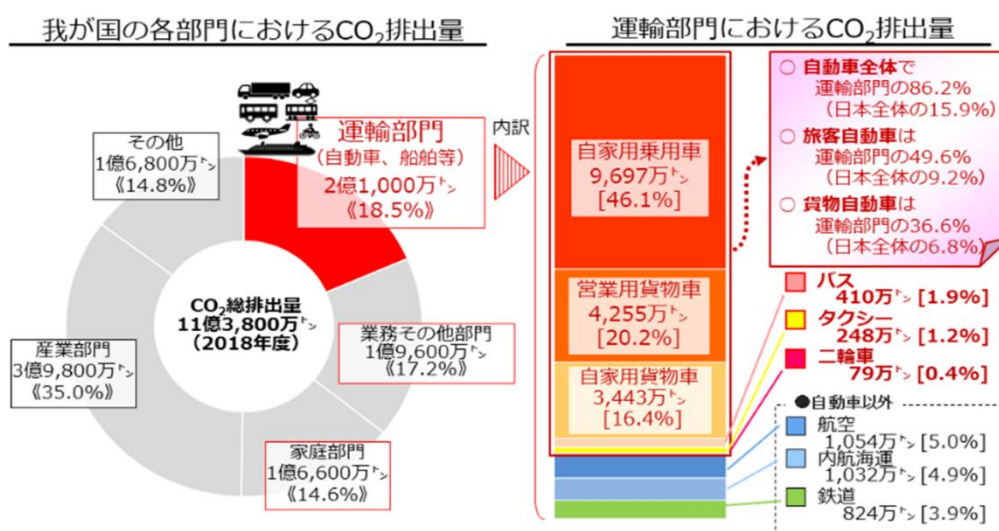


図 1.1 日本の温室効果ガス排出量の部門別内訳（2018 年度）<sup>[4]</sup>

自動車業界の排出ガス抑制に向けた取組みは、産業発展に伴う大気汚染の進行と人体や地球環境への影響が深刻化した 60 年代後半から行われている。日本では、1966 年にガソリン車に対して一酸化炭素の濃度測定が導入されたのが最初であり、ディーゼル車に関しては、1972 年の黒煙規制導入を皮切りに規制成分が順次追加され、強化され続けてきた。全米では、1963 年に大気清浄法が制定、68 年に全米排気規制が施行され、さらに 70 年には有名なマスキー法（大気清浄法）が成立するなど、規制は段階的に厳しさを増してきた。これらの規制強化に対応するため、自動車各社は排出ガス分析技術や浄化触媒などのクリー

ン化技術の開発を加速させてきた。その一方で、1990 年、米国カリフォルニア州大気資源局により、自動車メーカーに対して排出ガスを一切出さない車両販売を義務づける ZEV 規制が施行された。これを契機に、内燃機関とモータを組み合わせたハイブリッド電気自動車（Hybrid Electric Vehicle: HEV）や外部充電が可能なプラグインハイブリッド電気自動車（Plug-in Hybrid Electrical Vehicle: PHEV）や電気自動車（Electric Vehicle: EV）および燃料電池自動車（Fuel Cell Vehicle: FCV）の技術開発が本格的に開始されてきた。

2010 年代に入ってから、新興国でも燃費・排ガス規制の導入が進み、世界市場の 9 割以上が規制の対象となった。図 1.2 に近年の主要国の CO<sub>2</sub> 排出量基準値推移をまとめた。

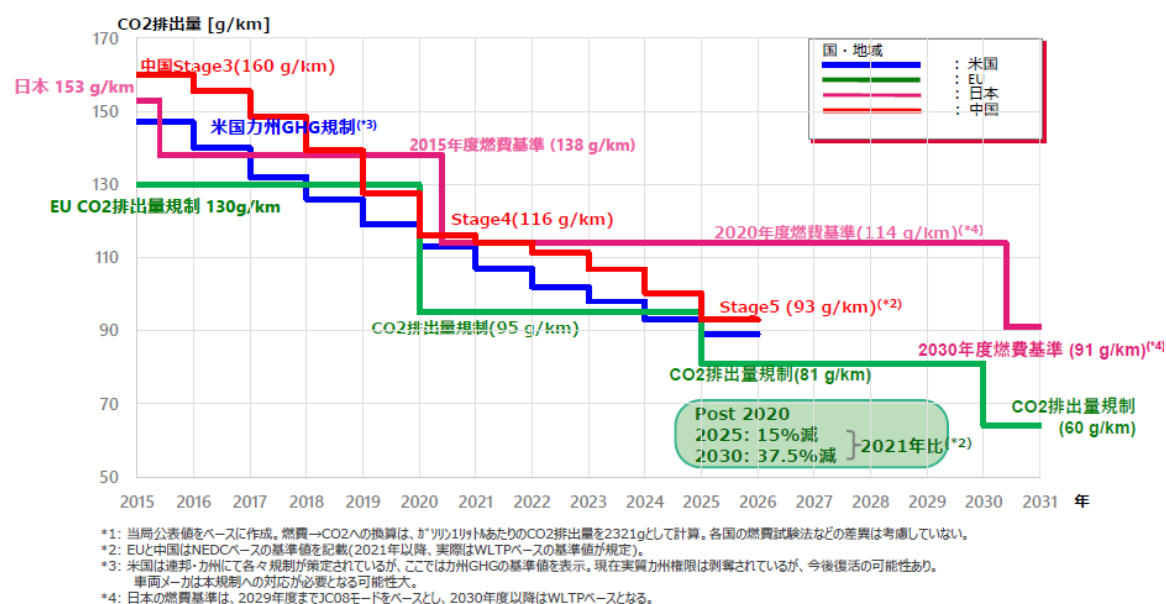


図 1.2 CO<sub>2</sub> 排出量基準値推移（燃費規制/CO<sub>2</sub> 排出規制） [5, 6]

米国ではカリフォルニア州温室効果ガス（Green House Gas: GHG）規制（21 年現在は凍結）に基づき、前年の基準値に対して 17 年から 21 年までは 4.4%/年、21 年から 26 年までは 4.7%/年ずつ毎年基準値を強化させると定めている。欧州が世界で最も厳しい基準となっており、新車乗用車の企業別平均 CO<sub>2</sub> 排出量を 21 年までに 95 g/km、25 年に 21 年比 15%減、30 年に 21 年比 37.5%減と定めており、この達成には電動化車両の導入が必須といえる。また、日本では、20 年までが 15 年度燃費基準 138 g/km、20~30 年が 20 年度燃費基準 114 g/km、30 年度以降が 30 年度燃費基準 91 g/km と定めている。直近の 2020 年 12 月には政府の正式発表ではないが、2030 年前半にガソリン車を販売禁止とする旨の報道もあり、日本も世界の潮流に乗って自動車の電動化に関する規制強化や電動化へのシフトを

加速させていくことは間違いないといえる。

国際エネルギー機関 (International Energy Agency: IEA) が示した技術普及シナリオでは、電動化の潮流が高まりつつも、当面はガソリン車との併存が続く見通しであると予想されている (図 1.3)。25～30 年までは価格・生産面・インフラ面でいまだ優位にある HEV 市場が拡大するとの見通しである。一方、EV 市場については、2030 年頃までは、補助金政策によっていち早く市場を成長させた中国や厳しい CO<sub>2</sub> 規制強化に備えてきた欧州が牽引するとみられている。それに対して、日本では EV へのシフトが遅れている状況であることは否めず、EV 普及を推進するには国・企業が丸一となって取り組む必要がある。

現行の EV には、環境負荷、ランニングコスト、補助金・免税などのメリットがある一方で、航続距離、充電時間、車両価格、および充電インフラといった多くの課題があり、EV 普及の障害となっている (表 1.1)。これらのほとんどが蓄電池に由来する問題であるため、今後の EV 普及には二次電池の技術革新がカギといえる。

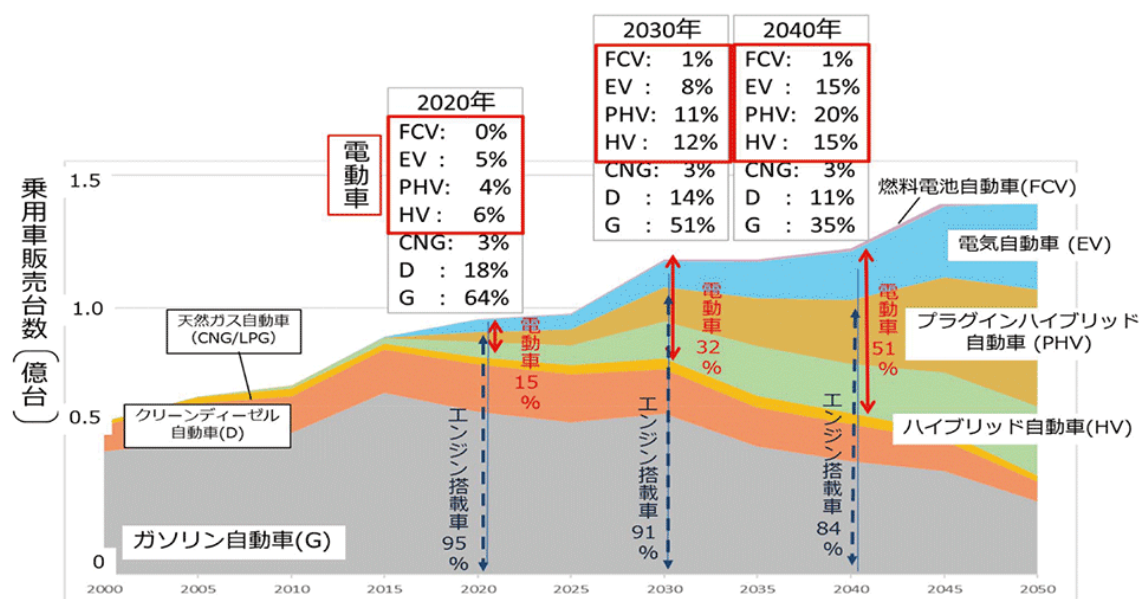


図 1.3 IEA が示した技術普及シナリオ (平均気温上昇 2°C 達成ケース) [7]

表 1.1 EV 普及に向けた課題 <sup>[8]</sup>

項目	課題
資源/材料	資源安定供給 価格リスク回避
電池	大規模設備投資
車両 (EV)	車体としての魅力向上 (価格・航続距離・充電時間)
充電インフラ	マンション等の充電整備 公共充電の利便性向上
系統/電源	系統負荷平準化 V2X
静脈/循環	中古車市場の形成 リユース・リサイクルスキームの構築

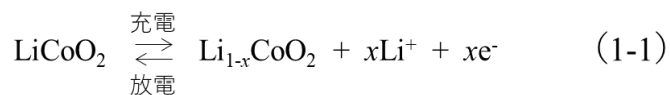
### 1.3 リチウムイオン電池

自動車の動力源として本格的に二次電池が使われたのは、1997 年にトヨタ自動車の世界で初めて量産した HEV「プリウス」においてである。HEV はガソリンで動くエンジンの他に電池で動くモータを動力源として用いているため、車体を駆動可能な出力を有し、安価で安全性に優れるニッケル水素二次電池が使われていた。これに対し EV では、常に電池だけで車体を動かす点で、これまでの車両と大きく異なり、二次電池には航続距離に影響するエネルギー密度 (Wh/kg または Wh/L) と、車両の加速やトルク (回転力)、充電時間などに影響する出力密度 (W/kg または W/L) が要求される。リチウムイオン二次電池は、これら両方の指標で、ニッケル水素二次電池に勝る性能を有している。さらに、長寿命で自然放電が少なく、メモリー効果がなく継ぎ足し充電が可能であるといった動力源として極めて適した性能を備えている。したがって、EV 用途の二次電池としては現時点ではリチウムイオン電池が最も有力な候補であり、現在の主流となっている。

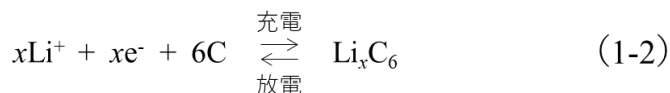
リチウムイオン二次電池とは、リチウムイオンを吸蔵・脱離可能な活物質を正負極に用い、正極と負極の間をリチウムイオンが移動することで充電や放電を行う非水系二次電池である。代表的な構成では、負極に炭素、正極にコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、電解質にエチレンカーボネート (EC) やジエチルカーボネート (DEC) などの有機溶媒にヘキサフルオロリン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を溶解させたものを用い、それぞれ単極での充放電反応は次式のように表される。



### 正極



### 負極



式(1-1), (1-2)に示したように、放電時には黒鉛からリチウムイオンが電解液中に放出され、電解液を通して正極に到達し正極活物質であるコバルト酸化物( $\text{CoO}$ )の構造中に挿入される。ここで外部回路を通ってきた電子を得て  $\text{LiCoO}_2$  が生成する。充電はその逆の過程となり、 $\text{LiCoO}_2$  から放出されたリチウムイオンが黒鉛中に挿入される。現在の車載電池における負極材料の大半は黒鉛材料（グラファイト）であるが、一部では低結晶性のハードカーボンやサイクル特性や安全性に優れるチタン酸リチウム ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) も用いられている。一方、正極材料については、 $\text{LiCoO}_2$  に含まれるコバルトはレアメタルと呼ばれる希少な金属であるため、コストおよび資源確保に問題がある。そのため、コバルトを使用しない安価な代替材料としてマンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) やリン酸鉄リチウム ( $\text{LiFePO}_4$ ) が用いられてきたが、高エネルギー密度化のため、現在はニッケル・マンガン・コバルトの三元系正極（NMC）が EV 向け蓄電池用正極材料の主流となっている。

1.2 項で述べたように、EV の普及には二次電池の技術革新が必須となる。日本の新エネルギー産業技術開発機構（New Energy and Industrial Technology Development Organization: NEDO）は、2030 年に実用化を目指す EV 及び電池パックの性能目標を、1 回充電あたりの車両走行距 500 km、重量当たりのエネルギー密度 500 Wh/kg とし、この目標を達成するための開発項目を、革新型蓄電池開発、および高度解析技術開発と定めている（図 1.4）。すなわち、リチウムイオン電池を超えるエネルギー密度の革新型蓄電池の開発だけでなく、その場分析や放射光等の高度分析を用いた反応・メカニズムの解明といった基盤技術の強化も重要視されており、様々な大学・研究機関でこれらに紐づく研究開発が進められている。

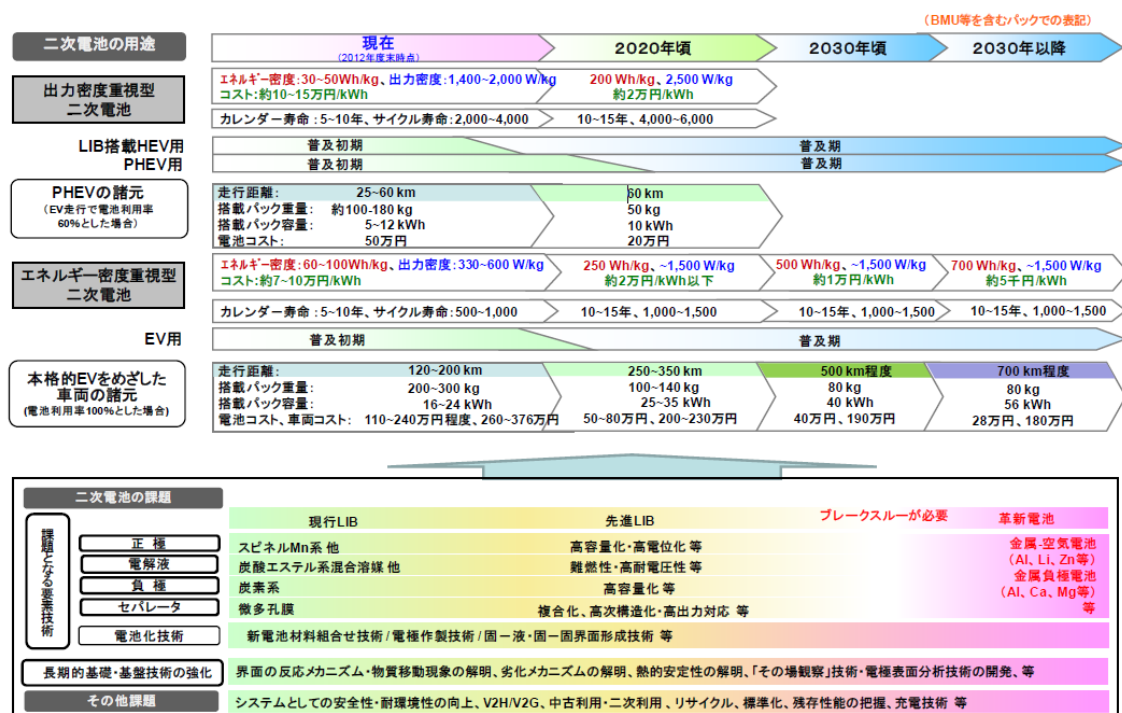


図 1.4 NEDO 自動車用二次電池ロードマップ [9]

## 1.4 リチウムイオン電池の抵抗解析

1.3 項で述べたように、EV の普及に対して電池のその場分析や放射光等の高度分析を用いた反応・メカニズムの解明が重要視されている。特に、車載用電池では10年以上の耐久年数が求められるため、電池容量や内部抵抗の劣化機構の把握が不可欠である。

現在の車載用途のリチウムイオン電池は、層状岩塩型構造を有する三元系正極 (NCM) と黒鉛負極を組み合わせた電池が最も主流であり、劣化機構についても多くの研究が行われてきた。容量劣化は、電解液の分解反応により負極表面に生成する表面被膜 (Solid Electrolyte Interphase: SEI) にリチウムイオンが不可逆的に取り込まれることによって、電池内の正負極間を移動可能なリチウムイオンの量が減少することが主要因と知られている (図 1.5)。SEI はリチウムイオンを伝導しつつ、それ以上の電解液の還元分解を抑制する不働態膜としても機能するため、劣化の進行に伴い SEI 厚みが増すほど SEI の成長速度、すなわち劣化速度は低下する<sup>[10-12]</sup>。さらに、SEI 生成は、黒鉛の体積膨張に伴う新生面の露出<sup>[13]</sup>、正極で溶出した遷移金属イオンの取り込み<sup>[14]</sup>、負極上での Li 析出<sup>[15]</sup>といった種々の要因で促進されることが報告されている。

一方、抵抗劣化については、前述の負極上での SEI 成長による被膜抵抗の増加<sup>[16]</sup>に加えて、正極側の劣化が大きな影響を及ぼすことが知られている。三元系正極の劣化機構は、表面の構造変化、電解液の分解による被膜形成、および膨張収縮による電極・粒子の割れが主要因とされている<sup>[17]</sup>。表面の構造変化については、正極表面が還元分解され、酸素脱離やカチオンの移動を伴い岩塩型構造に変化することで、Li 挿入サイトの低減や格子ひずみを発生させ、電荷移動抵抗の大幅な増加を引き起こすことが様々な研究で明らかにされている<sup>[18-21]</sup>。この現象は、充電により Li 空孔が増加するほど表面構造が不安定になり遷移金属イオンが Li 層に移動しやすくなるため、高電圧下でのサイクルにおいて顕著に発生する。被膜形成に関しては、高電位での電解液の酸化分解によって  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  等の表面被膜が形成されることが知られている<sup>[22]</sup>。しかしながら、負極側の SEI 形成と比較すると、被膜厚みは数 nm と薄く、電池特性に対する影響も負極側に対して小さいと考えられている<sup>[23]</sup>。また、膨張収縮による電極や粒子の割れについても抵抗劣化に影響する。層状岩塩型正極では、Li 脱離に伴い、層間のクーロン反発が増加するため、*c* 軸長の増加を引き起こし、材料に機械的応力が発生する<sup>[24]</sup>。発生した応力は、充放電の繰り返しにより集電箔-合材間や活物質間の導電パスの切断、あるいは粒子割れに伴う新生面露出により前述の表面の構造変化や被膜形成の促進を引き起こす<sup>[25]</sup>。上記のように抵抗劣化に関する定性的な現象解明について多くの研究が報告されているが、被膜形成や結晶構造変化といった材料側の変化が抵抗劣化に及ぼす定量的な影響については不明な点が多く残されており、いまだ研究の余地があるといえる。

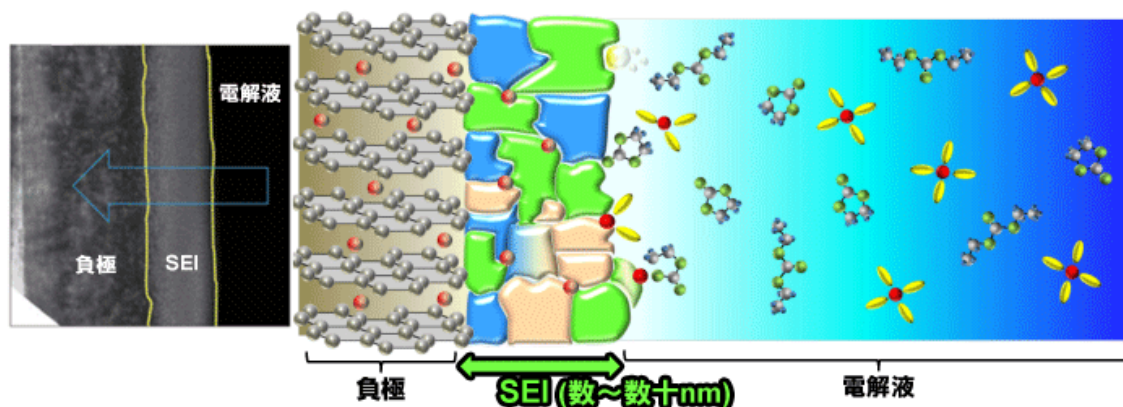


図 1.5 負極上に形成される SEI 被膜 <sup>[26]</sup>

電池の内部抵抗には平衡状態における「静的抵抗」と非平衡状態の過渡応答を表す「動的抵抗」がある。一般に、抵抗劣化に関する研究では、交流インピーダンス法を用いた静的抵抗解析が多くを占めている。交流インピーダンス法は各抵抗成分を分離して解析することが可能なことから、種々の抵抗成分が含まれるフルセルの劣化解析に用いられることが多い<sup>[27]</sup>。だが、実際には各抵抗成分の応答時間が近い場合が多く、等価回路モデルの成分数やパラメータの初期値を一義的に決定することが困難である。そのため、近年ではインピーダンススペクトルの抵抗成分分離をより良く実施できる可能性がある手法として緩和時間分布 (Distribution of Relaxation Times: DRT) を用いた新規な解析手法も注目されている<sup>[28, 29]</sup>。しかしながら、DRT 解析をリチウムイオン電池に適用した研究例が少ないため、分離した抵抗成分に対して電気化学的な意味づけを検証した事例はほとんどなく、多くの研究で経験的な抵抗帰属にとどまっている。一方、動的抵抗の解析では、複数の電流値パターン (例: 1 A、5 A、10 A など) で通電させた際の電圧変化を測定し、横軸に電流値、縦軸に電圧をとった際の傾きから算出される直流抵抗 (Direct Current - Resistance: DC-R) が用いられる。DC-R には全ての抵抗成分が含まれるため、内部抵抗の詳細解析には不向きであるが、車両の入出力性能に直接寄与するため、抵抗劣化の研究において重要な特性である。車両では、充電抵抗は急速充電や回生、放電抵抗は高速走行に影響するため、車載用電池の抵抗解析では充電と放電双方の理解が必要となるが、放電側の DC-R のみがフォーカスされることが多い<sup>[30]</sup>。実際には充電抵抗と放電抵抗は常に同じではなく、充電状態 (State of Charge: SOC) や劣化状態によって両者の大小関係が変化することが実測で確認されている<sup>[31]</sup>、そのメカニズムにまで言及した研究例は知られていない。

このように現行のリチウムイオン電池においても抵抗解析に関する課題はいまだ残されており、これらの課題解決に向けた研究が求められている。さらに、20 年代前半の市場投入に向けて開発が進められている全固体電池では、固体-固体の界面抵抗低減が大きな課題となるため、現行のリチウムイオン電池以上に抵抗解析が重要になることが予期される。

## 1.5 本論文の構成

本学位論文では、地球温暖化の要因とされる CO<sub>2</sub> 削減に貢献するため、二次電池の技術革新に必要な抵抗解析に着目し、現状の抵抗解析の取り組みや課題を明確にし、それら課題の解決に関する議論を行った。

### 第 1 章

1 章では、現在のカーボンニュートラル宣言に至るまでの地球温暖化と CO<sub>2</sub> 排出規制に関する世界的な議論と取り組みについて振り返り、カーボンニュートラル実現へのカギを握る産業である自動車業界を取り巻く状況と電動化に向けた二次電池の技術革新の必要性に

ついて述べた。そして、二次電池の技術革新には反応・メカニズム解明といった基盤技術の強化が重要であることを示した。その中で、特に車載用電池において重要視される劣化機構の解明に向けた抵抗解析の取り組みについて述べ、現状の技術課題を挙げ、本研究の背景および意義を示した。

## 第2章

2章では、車載用電池において重要な特性である充電抵抗と放電抵抗の関係性に着目し、劣化による正極表面構造の変化が充電抵抗と放電抵抗の差に与える影響を議論し、抵抗差が発生するメカニズムを提案した。

## 第3章

3章では、新たな内部抵抗の分離技術として期待されている緩和時間分布（DRT）解析に着目し、DRT解析を用いてフルセルの正負極抵抗成分への分離を行い、各抵抗成分に対する電気化学的な帰属を検討し、本解析手法の有用性について調査した。

## 第4章

4章では、第1章での本研究の目的に対し、第2章、第3章で得られた結果および議論をまとめ、車載用電池への適用に向けた展望を述べた。

## 参考文献

- [1] “COP21 の概要と評価”, 環境省 (2015), <http://www.env.go.jp/earth/cop/cop21/>.
- [2] “IPCC 「1.5°C特別報告書」の概要”, 環境省 (2019), [http://www.env.go.jp/earth/ipcc/6th/ar6\\_sr1.5\\_overview\\_presentation.pdf](http://www.env.go.jp/earth/ipcc/6th/ar6_sr1.5_overview_presentation.pdf).
- [3] “2050 年カーボンニュートラルの実現に向けた検討”, 経済産業省資源エネルギー庁 (2020), [https://www.enecho.meti.go.jp/committee/council/basic\\_policy\\_subcommittee/033/033\\_004.pdf](https://www.enecho.meti.go.jp/committee/council/basic_policy_subcommittee/033/033_004.pdf).
- [4] “日本の温室効果ガス排出量データ (1990~2018 年度) 確報値”, 国立研究開発法人 国立環境研究所 (2020), <https://www.nies.go.jp/gio/archive/ghgdata/index.html>.
- [5] “Ricardo EMLEG”, [https://www.marklines.com/ja/regulation/environment/co2\\_usca](https://www.marklines.com/ja/regulation/environment/co2_usca).
- [6] “乗用車の 2030 年度燃費基準“, 経済産業省 (2020), <https://www.meti.go.jp/press/2019/03/20200331013/20200331013.html>.
- [7] “自動車新時代戦略会議 (第 1 回) 資料”, 経済産業省 (2018), [https://www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/seizou/jidousha\\_shinjidai/pdf/001\\_01\\_00.pdf](https://www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/seizou/jidousha_shinjidai/pdf/001_01_00.pdf).
- [8] “自動車を取り巻く現状と電動化の推進について”, 経済産業省 税増産業局自動車課 (2020), <https://www.esisyab.iis.u-tokyo.ac.jp/symposium/20200804/20200804-01.pdf>.
- [9] “二次電池技術開発ロードマップ 2013 (BatteryRM2013)”, 国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術開発機構 (2013), [https://www.nedo.go.jp/library/battery\\_rm.html](https://www.nedo.go.jp/library/battery_rm.html).
- [10] M. Lu, H. Cheng, Y. Yang, *Electrochim. Acta*, 53, 3539 (2008).
- [11] P. Keil, S. F. Schuster, J. Wilhelm, J. Travi, A. Hauser, R. C. Karl, and A. Jossena, *J. Electrochem. Soc.*, 163, A1872 (2016).
- [12] M. B. Pinson and M. Z. Bazant, *J. Electrochem. Soc.*, 160, A 243 (2013).

- [13] D. Li, D. L. Danilov, L. Gao, Y. Yang, and P. H. L. Notten, *J. Electrochem. Soc.*, 163, A3016 (2016).
- [14] A. Blyr, C. Sigala, G. Amatucci, D. Guyonard, Y. Chabre, J-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 1 (1998).
- [15] T. Waldmann, B. Hogg, M. Wohlfahrt-Mehrens, *J. Power Sources*, 384, 107 (2018).
- [16] V. A. Sethuraman, L. J. Hardwick, V. Srinivasan, and R. Kostecki, *J. Power Sources*, 195, 3655 (2010).
- [17] M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, J. Garche, *J. Power Sources*, 127, 58 (2004).
- [18] S. K. Jung, H. Gwon, J. Hong, K. Y. Park, D. H. Seo, H. Kim, J. Hyun, W. Yang, K. Kang, *Adv. Energy Mater.*, 4, 1300787 (2014).
- [19] A. Yano, S. Aoyama, M. Shikano, H. Sakaebe, K. Tatsumi, Z. Ogumib, *J. Electrochem. Soc.*, 162, A3137 (2015).
- [20] D.P. Abraham, R.D. Twisten, M. Balasubramanian, I. Petrov, J. McBreen, K. Amine, *Electrochem. Commun.*, 4, 620 (2002).
- [21] L. Mu, R. Lin, R. Xu, L. Han, S. Xia, D. Sokaras, J. D. Steiner, T. C. Weng, D. Nordlund, M. M. Doeff, Y. Liu, K. Zhao, H. L. Xin, T. C. Weng, and F. Li, *ACS Nano Lett.*, 18, 3241 (2018).
- [22] D. Aurbach, *J. Power Sources*, 89, 206 (2000).
- [23] Q. Li, Y. Wang, X. Wang, X. Sun, J. Zhang, X. Yu, H. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12, 2319 (2020).
- [24] Q. Wu, S. Mao, Z. Wang, Y. Tong, Y. Lu, *Nano Select*, 1, 111 (2020).
- [25] S. Watanabe, M. Kinoshita, T. Hosokawa, K. Morigaki, K. Nakura, *J. Power Sources*, 258, 210 (2014).

- [26] SPring8, HP  
[http://www.spring8.or.jp/ja/news\\_publications/research\\_highlights/no\\_76/](http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/research_highlights/no_76/).
- [27] H. Nara, D. Mukoyama, T. Yokoshima, T. Momma, T. Osaka, *J. Electrochem. Soc.*, 163, 3 (2016).
- [28] J. P. Schmidt, P. Berg, M. Schönleber, A. Weber, E. I. Tiffée, *J. Power Sources*, 221, 70 (2013).
- [29] J. P. Schmidt, T. Chrobak, M. Ender, J. Illig, D. Klotz, E. I. Tiffée, *J. Power Sources*, 196, 5342 (2011).
- [30] Y. Gao, J. Jiang, C. Zhang, W. Zhang, Z. Ma, Y. Jiang, *J. Power Sources*, 356, 103 (2017).
- [31] D. Anseán, M. González, J. C. Viera, J. C. Álvarez, C. Blanco, Meeting abstract of *IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, pp.0-5 (2014).



## 2 章 正極表面構造が充放電抵抗差に及ぼす影響

### 2.1 緒言

1 章で述べた通り、電気自動車の普及に向けて、電池のその場分析や放射光等の高度分析を用いた反応・メカニズムの解明が重要視されている。特に、車載用電池では 10 年以上の耐久年数が求められるため、電池容量や内部抵抗の劣化機構の把握が不可欠である。電池の内部抵抗には平衡状態での「静的抵抗」と非平衡状態の過渡応答を表す「動的抵抗」がある。一般に、内部抵抗の劣化機構に関する研究では、交流インピーダンス法を用いた静的解析が多くを占めている。その理由は、交流インピーダンス法では各抵抗成分を分離し、電極材料の劣化と結び付けて議論することが可能なためである。一方で、動的抵抗解析には、複数の電流値で定電流通電させた際の電圧変化を測定し、横軸に電流値、縦軸に電圧をとった際の傾きから算出される直流抵抗 (DC-R) が用いられる。DC-R には通電時間における全ての抵抗成分が含まれるため、内部抵抗の詳細解析には不向きであるが、車両への入出力性能に直接寄与するパラメータであるため、抵抗劣化の研究において重要な特性である。したがって、抵抗解析においては、交流インピーダンスによる静的な解析と DC-R による動的な解析の両方の観点から総合的にメカニズムを議論することが有効であるといえる。

また、動的抵抗は、静的抵抗とは異なり、正極から負極にリチウムイオンが移動する「充電抵抗」と、負極から正極にリチウムイオンが移動する「放電抵抗」に区別される。車両において、充電抵抗は急速充電や回生に寄与し、放電抵抗は走行時の出力に影響するため、車載用電池の抵抗解析では充電抵抗と放電抵抗双方の理解が必要となる。しかしながら、リチウムイオン電池の内部抵抗解析に関する研究では、放電側の DC-R のみがフォーカスされることが多い<sup>[1]</sup>。実際、充電抵抗と放電抵抗は常に同じではなく、SOC や劣化状態によって両者の大小関係が変化することが、マンガン酸リチウム (LMO) /黒鉛、リン酸鉄リチウム (LFP) /黒鉛、およびニッケル-コバルト-マンガン酸リチウム (NCM) /黒鉛といった様々な電池系で確認されている<sup>[2-4]</sup>。しかしながら、そのメカニズムにまで言及した研究例は見られない。

1 章でも述べた通り、劣化に伴う電池の内部抵抗増加には正極が大きな影響を及ぼすことが知られているため<sup>[5]</sup>、劣化による充電抵抗と放電抵抗の変動も正極に起因する可能性が高い。本研究では、過去の研究例の少ない充電抵抗と放電抵抗の関係性（充電抵抗と放電抵抗の差）に着目し、正極が及ぼす影響について調査した。サイクル試験により準備した種々の劣化状態の NCM 正極に対し、DC-R 測定、交流インピーダンス測定、および走査型透過電子顕微鏡-電子エネルギー損失分光法 (Scanning Transmission Electron Microscopy - Electron Energy Loss Spectroscopy: STEM-EELS)、軟 X 線を用いた X 線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure: XAFS) 分析、およびシンクロトロン X 線回折 (X-ray

Diffraction: XRD) 測定を行い、正極の電気化学特性および表面構造を明らかにした。そして、正極の表面構造の変化が充電抵抗と放電抵抗の差に与える影響を議論し、抵抗差が発生するメカニズムを考察した

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 NCM 正極の作製

$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  (NCM) 粉末をクエン酸法<sup>[6]</sup>により酸素雰囲気下 800 °C、12 h 焼成で合成した。正極活物質に NCM 粉末、導電助剤にアセチレンブラック (AB) (デンカ HS-100)、バインダーにポリフッ化ビニリデン (PVdF) (クレハ #1300) を用い、重量比 80 : 10 : 10 で混合、N-メチルピロリドン (NMP) を溶媒として混錬し、正極合材スラリーを作製した。得られた正極合材スラリーをアプリケーションターによりアルミニウム箔 (厚さ 15  $\mu\text{m}$ ) に塗布後、70 °C で 40 分乾燥させ、担持量 4.5  $\text{mg cm}^{-2}$  の合材電極を作製した。合材電極を  $\phi$  14 mm に打ち抜いた後、密度 2.0  $\text{mg cm}^{-3}$  にプレスして使用した。

### 2.2.2 電気化学測定セルの作製

正極に 2.2.1 項の手順で作製した合材電極 ( $\phi$  14 mm)、負極に厚さ 200  $\mu\text{m}$  の金属 Li 箔 ( $\phi$  15 mm)、セパレータにポリエチレン微多孔膜 (宇部興産 UP3085) を用い、図 2.1 に示した構成の 2032 型コインセルをアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で作製した。このとき、電解液にはエチレンカーボネート (EC)、ジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC) を体積比 3 : 4 : 3 で混合した溶媒に、ヘキサフルオロリン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を 1 M になるよう溶解させた電解液を用いた。

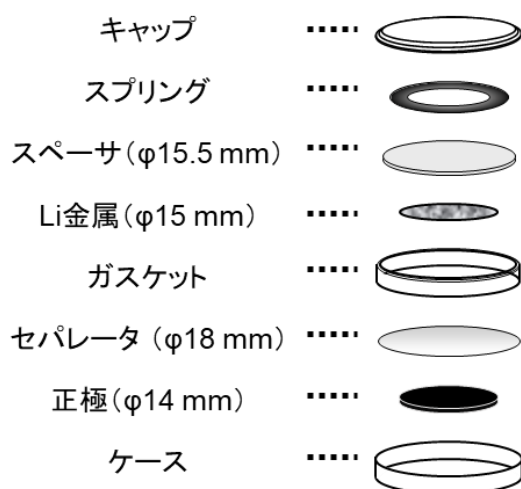


図 2.1 コイン電池の構成

### 2.2.3 電気化学測定

2.2.2 項の手順で作製したコインセルに対し、HJ1001SM8A 充放電装置（北斗電工製）を用いて充放電を行った。セル作製後のコンディショニングとして、25 °C、0.2C レート（1C = 140 mAh g<sup>-1</sup>, 0.39 mA cm<sup>-2</sup>）の電流値、2.7-4.2 V vs. Li/Li<sup>+</sup>の電位範囲にて、定電流方式（CC モード）で充放電を 3 サイクル行った。以下、コンディショニング後のセルを「サイクル前」と定義する。サイクル試験は、コンディショニング後の各セルに対し、25 °C、2C レートの電流値、3.6-4.2 V vs. Li/Li<sup>+</sup>の電位範囲で所定回数の充放電を CC モードで実施した。サイクル前後に容量測定、DC-R 測定、および交流インピーダンス測定を実施した。容量測定は 25 °C、0.04C レートの電流値、2.7-4.2 V vs. Li/Li<sup>+</sup>の電位範囲にて、CC モードで充放電を行った。DC-R 測定は、25 °C、2C レートの電流値で、2 秒間の充電および放電を行い、その間の電圧変化量に基づき抵抗を算出した。交流インピーダンス測定は、インピーダンス装置（AUTOLAB 製）を用いて、25 °C、10<sup>-6</sup>~0.02 Hz の周波数帯で測定した。抵抗測定前の SOC 調整は、0.2C レートの電流値で、SOC 50 % (3.787 V) まで CC モードで充電したのち、定電圧方式（CV モード）で 1 h 充電を行った（CC-CV モード）。

### 2.2.4 STEM-EELS 測定

各劣化状態のコインセルを 2.2.3 項と同様の手順で任意の SOC に調整後、アルゴン雰囲気グローブボックス内で解体し、正極を取り出した。取り出した正極を DMC で洗浄後、

数分間自然乾燥させた。乾燥させた正極をグローブボックスから取り出したのちに樹脂包埋させ、集束イオンビーム（Focused Ion Beam: FIB）を用いて厚さ約 100 nm まで薄片化した。STEM-EELS 測定は、プローブサイズ 0.2 nm、スキャンステップ 1 nm とし、Ni, Co, Mn - L<sub>II, III</sub> 端、O -K 端を含む 460~960 eV のエネルギー領域のデータを取得した。

## 2.2.5 軟 X 線吸収微細構造解析（軟 X 線 XAFS）

2.2.4 項の手順で解体して取り出した正極について、立命館大学 SR センターの BL-11 にて Ni, Co, Mn- L<sub>II, III</sub> 端、O-K 端の吸収端近傍微細構造（X-ray Absorption Near Edge Structure : XANES）スペクトルを取得した。XANES スペクトルは 510~690, 760~920 eV のエネルギー範囲、0.1 eV のステップ幅で、蛍光 X 線収量法（Partial Fluorescence Yield: PFY）、全電子収量法（Total Electron Yield: TEY）の同時測定にて収集した。

## 2.2.6 XRD 測定

2.2.4 項の手順で解体して取り出した正極を用いて、あいちシンクロトロン光センターの BL5S2 で測定を実施した。4 連装配置した半導体検出器 (PILATUS100K、リガク株式会社) を用いて、0~95° の範囲、波長 1.0 Å、露光時間 3 分で XRD パターンを取得し、得られた回折データを用いて格子定数を算出した。

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 電気化学特性

25 °C で所定回数の充放電サイクル試験を行った後、0.04C で容量測定を行った。図 2.2 に各セルの容量測定時の放電曲線を示す。サイクルが進むにつれて、容量低下および分極増加（内部抵抗による放電電位の低下）が認められた。また、サイクル試験後の各セルを SOC 50% に調整後、2C レートで 2 秒間の充電時および放電時の DC-R を測定した。図 2.3 に各セルの充電時と放電時の DC-R 測定結果、および放電抵抗から充電抵抗を差し引いた抵抗差（以後、充放電抵抗差）を示す。サイクル前の時点から、放電抵抗が充電抵抗より大きく、劣化とともに充放電抵抗差が拡大することが確認された。

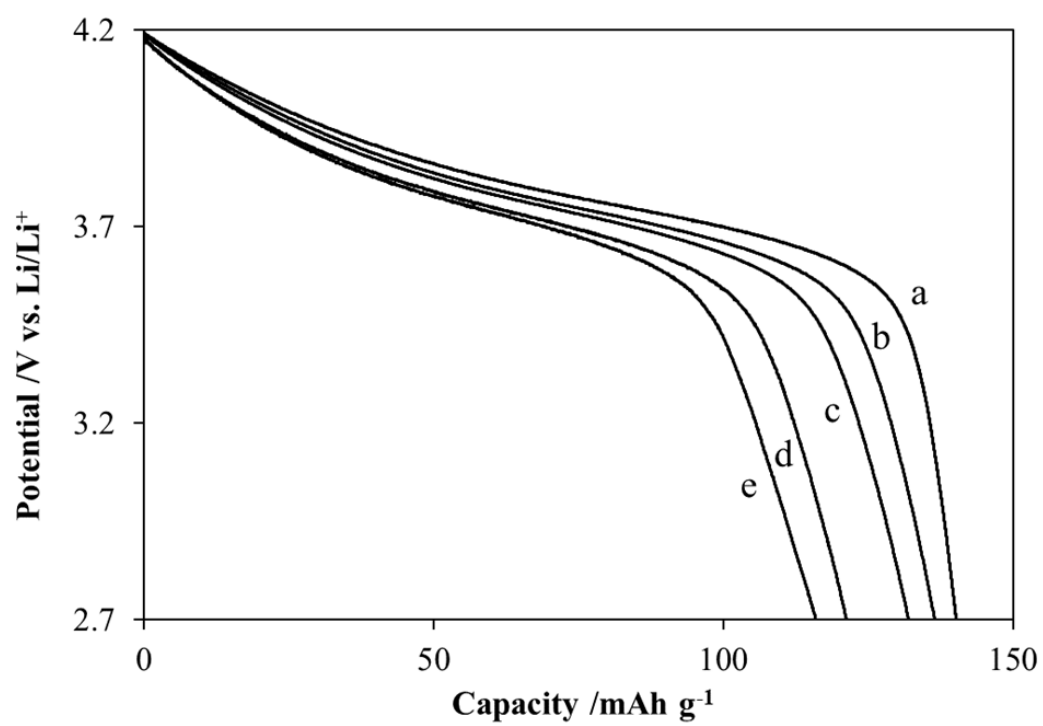


図 2.2 NCM 正極ハーフセルにおける 0.04C での容量測定時の放電曲線  
a) サイクル前, b) 200 cycle, c) 300 cycle, d) 540 cycle, e) 780 cycle

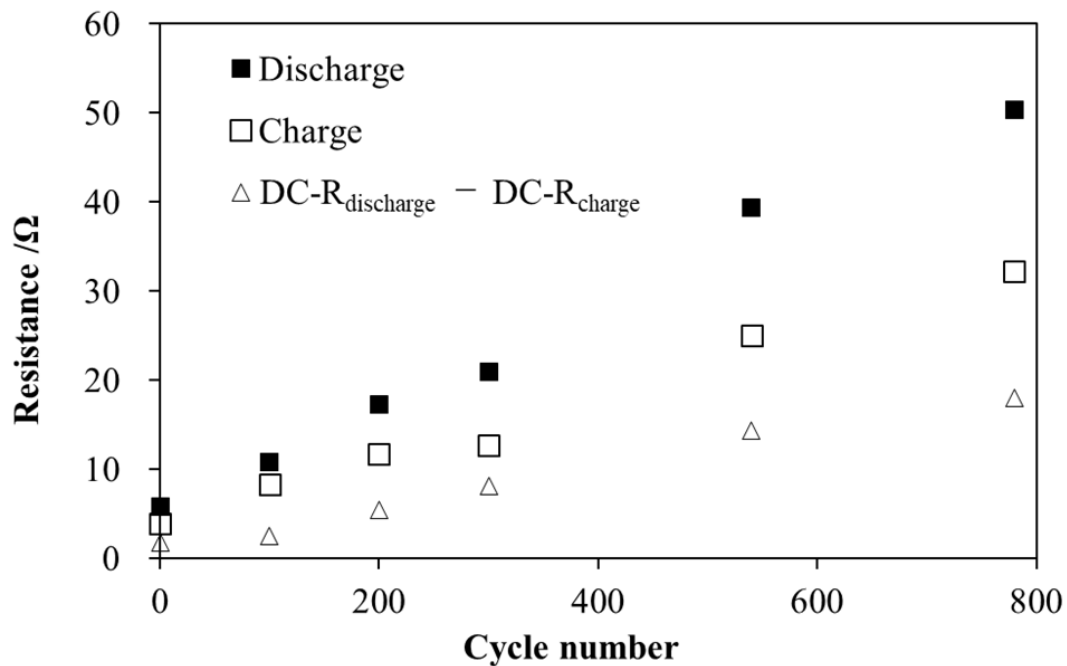


図 2.3 サイクルに伴う DC-R および充放電抵抗差の変化

前述の抵抗差を発生させた抵抗成分を明確にするため、交流インピーダンス測定を実施した。図 2.4 はサイクル前後のナイキスト線図と等価回路モデルを示している。先行研究より、 $R_0$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  はそれぞれ、端子・配線・電解液に起因するオーミック成分、正極表面被膜中の Li 移動または正極活物質間の接触抵抗、Li 金属負極の電荷移動抵抗、および正極の電荷移動抵抗に対応すると考えられる<sup>[7-9]</sup>。正極材料において最も低周波に発現する円弧成分（10~0.01 Hz）は正極表面での格子内挿入に起因することが報告されている<sup>[10]</sup>。周波数帯が  $R_3$  とおおよそ一致することから、電荷移動抵抗  $R_3$  は正極表面での格子内挿入による抵抗成分であると考えられる。図 2.5 に等価回路モデルフィッティングにより求めた各抵抗成分のサイクル依存性を示す。サイクルが進行しても、 $R_0$ 、 $R_1$ 、および  $R_2$  はほとんど変化しない一方で、 $R_3$  が顕著に増加した。各抵抗成分と充放電抵抗差の相関を確認した結果、 $R_0$ 、 $R_3$  には充放電抵抗差との高い相関（ $R^2 = 0.94, 0.90$ ）が認められた（図 2.6）。しかしながら、 $R_0$  は主に電解質由来であり、絶対値も小さいことから DC-R 全体に及ぼす影響はわずかであるため、 $R_0$  が充放電抵抗差に関係しているとは考え難い。一方、 $R_1$  と  $R_2$  は充放電抵抗差との相関を示さなかった（ $R^2 = 0.30, 0.14$ ）。 $R_1$  と  $R_2$  に対応する抵抗成分

のうち、被膜中の Li 移動や活物質間の接触抵抗は、原理的に充放電抵抗差をほとんど発生しないと考えられる。また、Li 金属負極の電荷移動抵抗については充電と放電で抵抗が異なる可能性はあるが、 $R1$  と  $R2$  がサイクルでほとんど変化していないこと、および充放電抵抗差との相関が認められないことから、充放電抵抗差には寄与していないと考えられる。したがって、充放電抵抗差は  $R3$  に対応する正極表面における Li の格子内挿入、すなわち表面の結晶構造変化に起因していると考えられる。

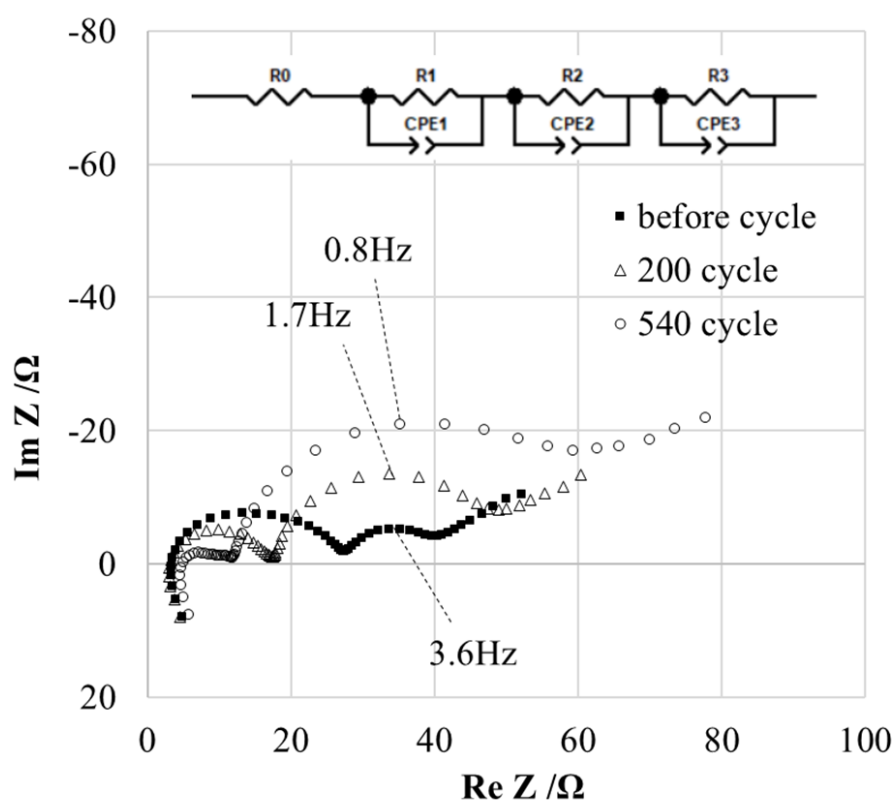


図 2.4 代表的なナイキスト線図および等価回路モデル

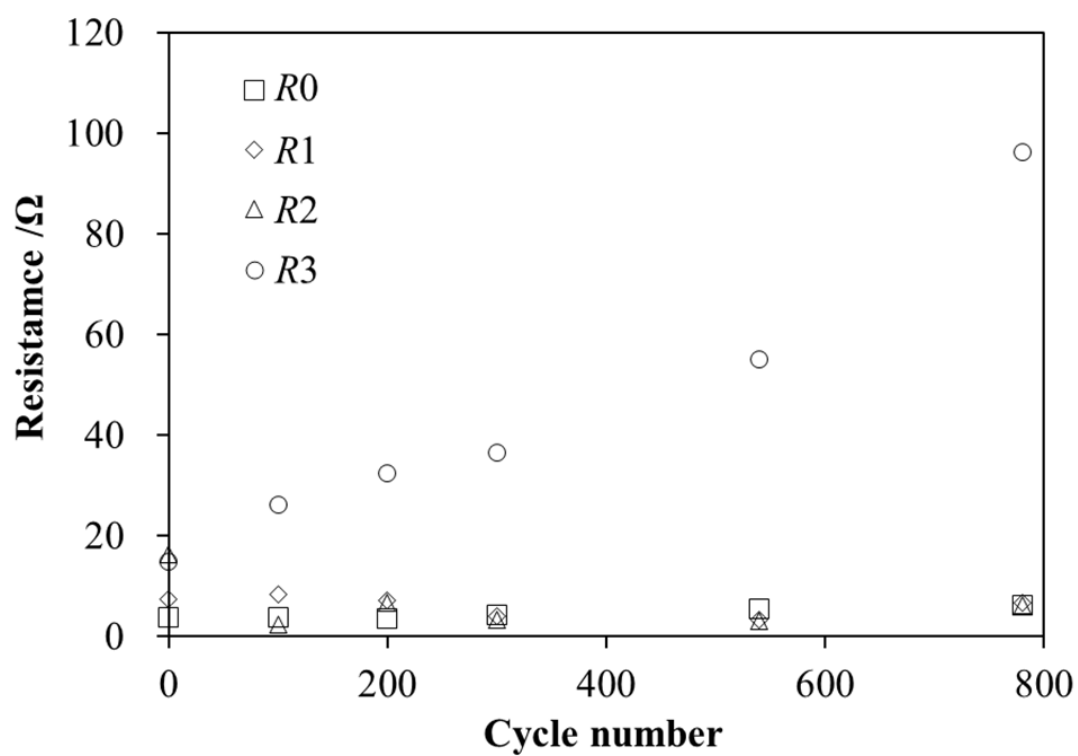


図 2.5 サイクルに伴う各抵抗成分の変化

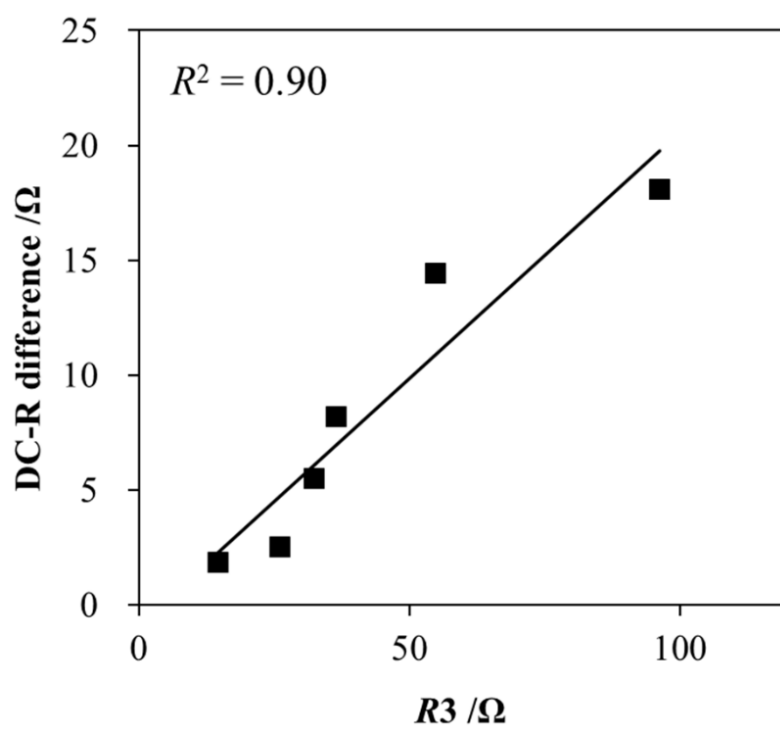


図 2.6  $R_3$  と充放電抵抗差の相関



### 2.3.2 STEM-EELS 解析

充放電抵抗差の要因と推定された正極表面の結晶構造変化を調べるため、放電状態（2.7 V）で解体した各劣化状態の正極に対して酸素と遷移金属のエネルギー損失吸収端微細構造（ELNES）を測定し、武藤らによって提案された STEM-EELS データセットを用いた多変量スペクトル分解法（Multivariate Curve Resolution: MCR）<sup>[11,12]</sup>を適用することで、粒子スケールでの結晶構造変化およびその空間分布を調べた。

図 2.7 に構成成分数を 2 と仮定した場合の、未処理およびサイクル前の正極に対する MCR 解析により抽出された成分、comp.1 と comp.2 のスペクトル成分および空間分布を示す。本解析において、残留成分は全試料に対し、ほぼランダムな空間分布パターンを示したので成分数をこれ以上増やす必要はないと判断した。未処理の正極では、層状岩塩型に対応する comp.1 が検出され、comp.2 は有意な成分ではないと考えられるため、未処理正極は単相の層状岩塩型構造を有しているといえる（図 2.7 (a),(e)）。一方、コンディショニングのみを実施したサイクル前の正極においては、成分 1、2 のピークトップが、Co-L<sub>II,III</sub> 端では 780 eV、778 eV 近傍、Mn-L<sub>II,III</sub> 端では 643 eV、640 eV 近傍にそれぞれ確認された（図 2.7 (b),(c)）。したがって、comp.1、comp.2 はそれぞれ Co<sup>3+</sup>, Mn<sup>4+</sup>、Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>に対応していると考えられる<sup>[13]</sup>。過去に報告されている O-K 端スペクトルの形状<sup>[14,15]</sup>も踏まえると、comp.1 が層状岩塩型構造、comp.2 が、遷移金属が Li 層に移動した岩塩構造と推定される。図 2.7 (f), (g), (h) に示した各成分の空間分布から、コンディショニング後の時点で、comp.1 が粒子内部に分布し、comp.1 が構造変化した comp.2 が粒子表面約 10 nm の領域に存在していることがわかった。

また、図 2.8 に O-K 端のサイクル後の空間分布を示す。サイクル前と同様に comp.1 と comp.2 が検出された。comp.1, 2 とともにサイクル前とスペクトルは同等であるとともに、サイクルが進行しても comp.2 が存在する領域は表面約 10 nm であり、サイクル前からほとんど変化していないことが確認された。本現象は、従来の NCA 系で報告されているサイクル劣化が進むほど表面の岩塩構造領域が粒子内部に進行する劣化挙動と異なっており、電池の劣化状態を正確に把握する上で重要な知見が得られた<sup>[16]</sup>。

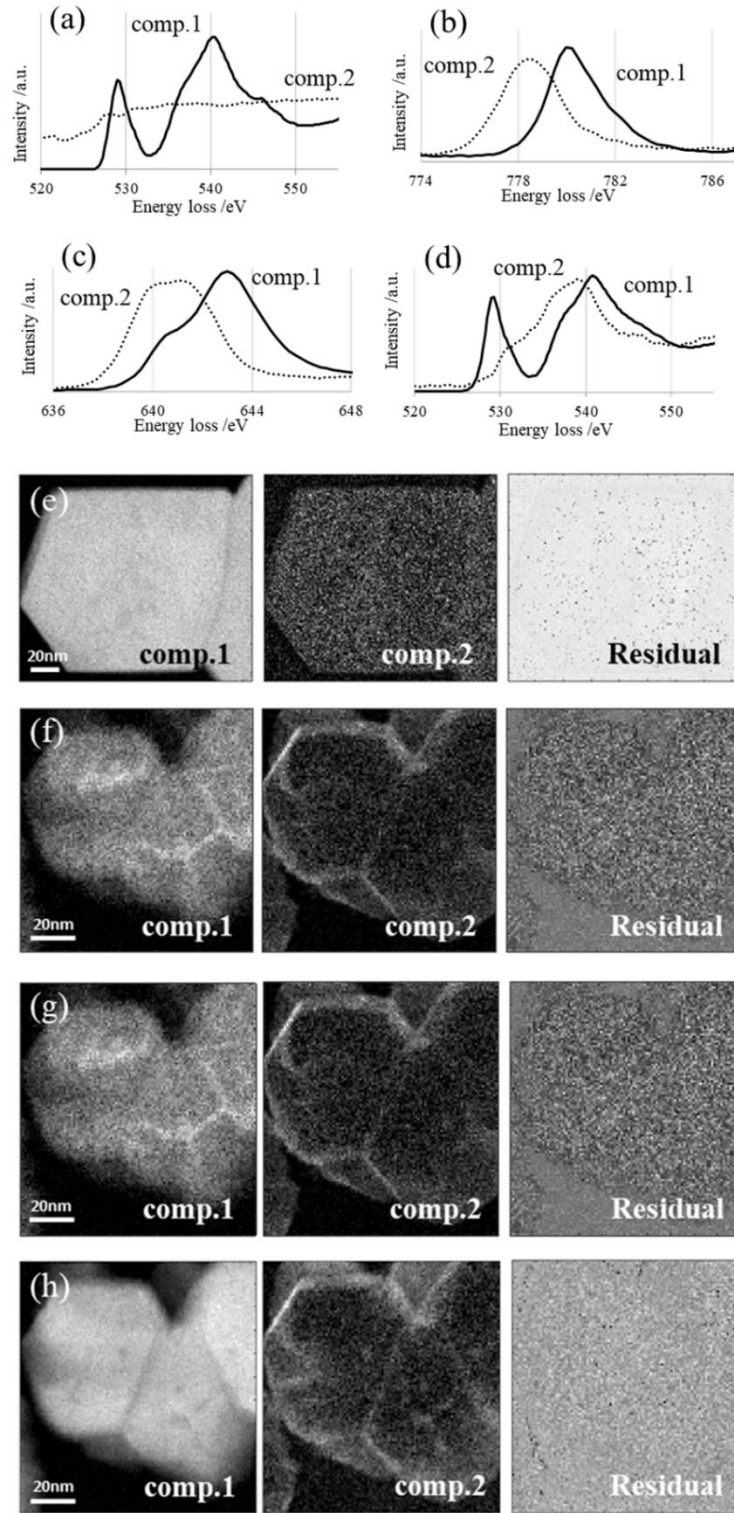


図 2.7 MCR 解析により抽出したスペクトル成分および空間分布  
 (a),(e): 未処理 O- K 端; (b),(f): サイクル前 Co -L<sub>II, III</sub> 端;  
 (c),(g): サイクル前 Mn -L<sub>II, III</sub> 端; (d),(h): サイクル前 O- K 端

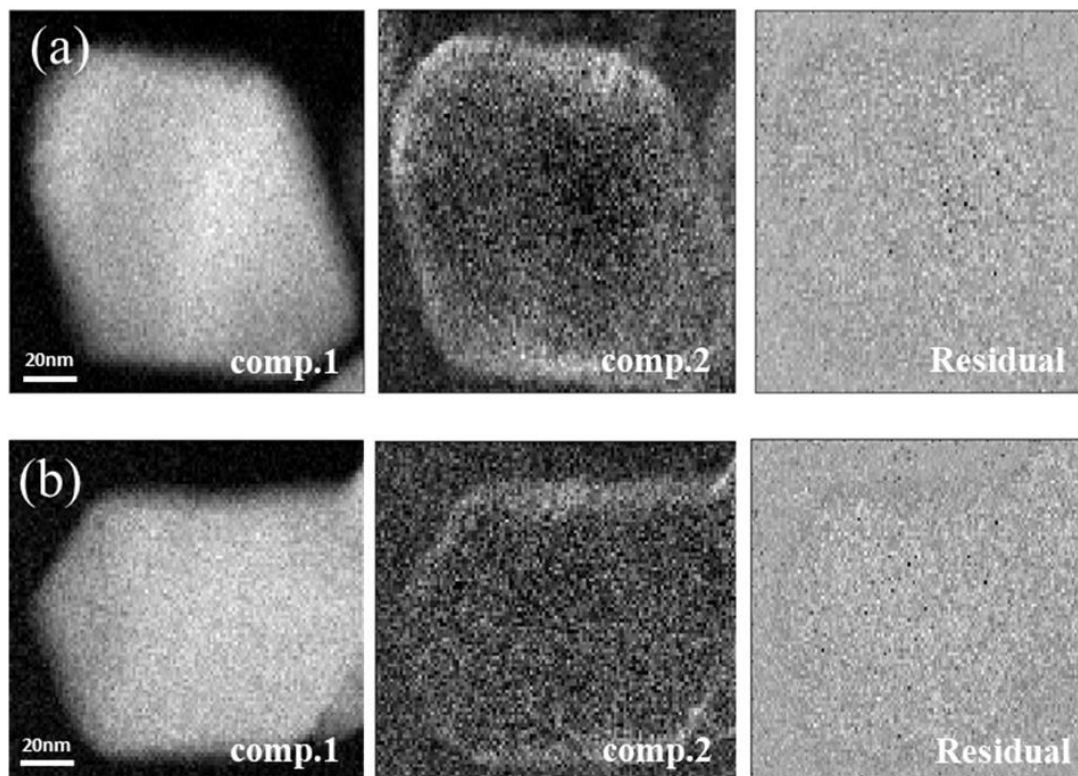


図 2.8 MCR 解析により抽出したサイクル後の O-K 端空間分布  
(a): 200 サイクル後; (b): 780 サイクル後

### 2.3.3 軟 X 線 XAFS 分析

STEM-EELS により表面領域で検出された構造変化を詳細に調べるため、放電状態 (2.7 V) で解体した各劣化状態の正極に対し、Ni, Co, Mn-  $L_{II, III}$  端および O- K 端 XANES 測定を行った。スペクトルは軟 X 線を用いて TEY、PFY モードで収集した。TEY、PFY モードで測定した XANES スペクトルはそれぞれ、表面約 10nm、粒子全体の情報を与えるため、EELS の MCR 解析で検出した成分 comp.1, 2 の情報を得るのに適している。図 2.9 に TEY モードで測定した Ni, Co, Mn-  $L_{II, III}$  端および O- K 端 XANES スペクトルを示す。Ni- $L_{II, III}$  端ではスペクトルに大きな変化は認められず、Ni は粒子表面、内部ともに  $Ni^{2+}$  の状態であることがわかった。Co, Mn-  $L_{II, III}$  端においてはサイクルの進行とともに  $Co^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  由来と推定される低エネルギー側のピークが徐々に増加する傾向が確認された<sup>[13]</sup>。また、O- K 端スペクトルにおいては層状岩塩型構造特有の  $1s \rightarrow 2p-3d$  遷移に由来する 529 eV 近傍のピーク

クが減少するとともに、岩塩構造由来の 532 eV 近傍のピーク強度が増加した<sup>[13]</sup>。これらの結果は、サイクルが進むにつれて、粒子表面 10nm の領域において Li 層へ  $\text{Co}^{2+}$  と  $\text{Mn}^{2+}$  が移動（カチオンミキシング）し、岩塩構造に構造変化したことを示している。さらに、Li 層への Ni のカチオンミキシングは NCA 正極だけでなく、NCM 正極でも発生しうる。NCM 正極においては、Ni が岩塩相と同様に八面体配位で  $\text{Ni}^{2+}$  の電子状態であるため、Ni-  $L_{II, III}$  端スペクトルにおいて違いが検出できなかったと考えられる。以上より、NCM のサイクル劣化は、岩塩相の内部への進行でなく、約 10 nm の表面領域におけるカチオンミキシング度合いの増加に起因すると推察される。

図 2.10 に PFY モードで測定した同一試料の Ni, Co, Mn -  $L_{II, III}$  端および O- K 端 XANES スペクトルを示す。すべてのスペクトルにおいて、TEY モードで得られたスペクトルと比較して、サイクルに伴うスペクトルの顕著な変化は観察されなかった。Mn, Co, O のわずかなスペクトル変化はカチオンミキシングが生じた表面相の影響と考えられる。したがって、粒子内部では構造変化は起こっていないと言える。この結果は STEM - EELS 解析の結果とも一致する。

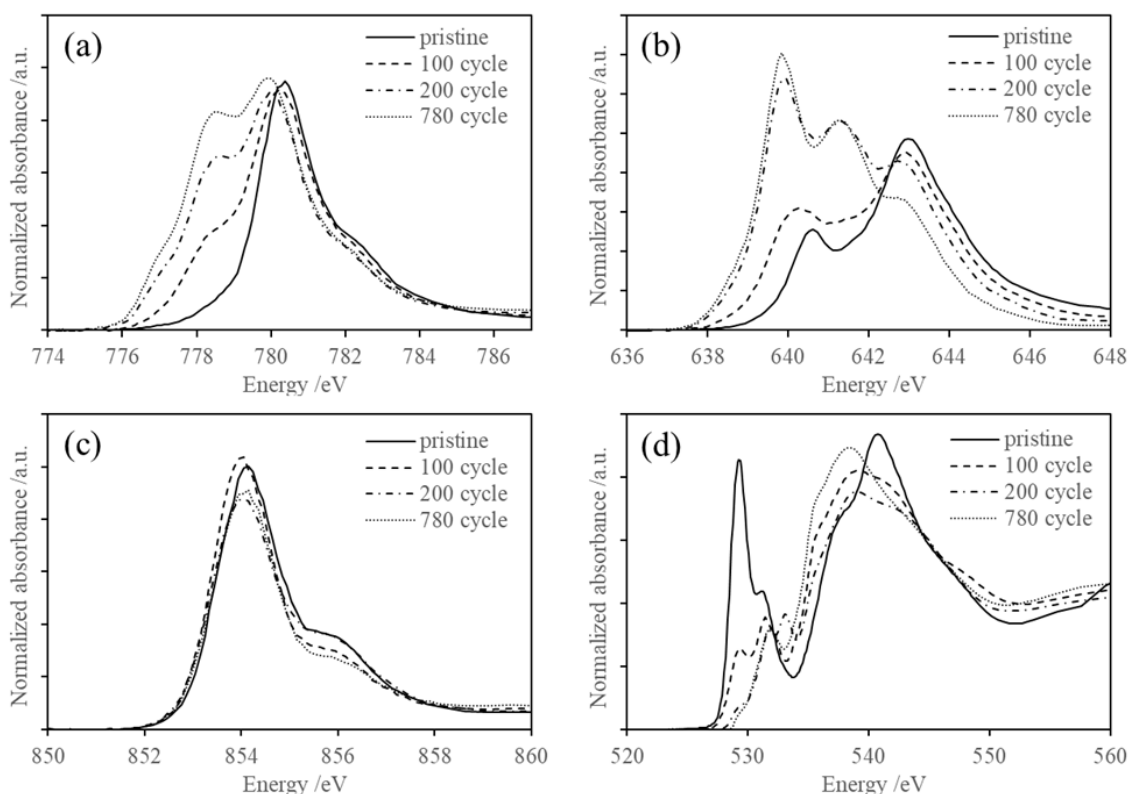


図 2.9 TEY モードで測定したサイクル前後の Co (a) ,Mn (b) Ni (c)  $L_{II, III}$  端、および O-K 端 XANES スペクトル (d)

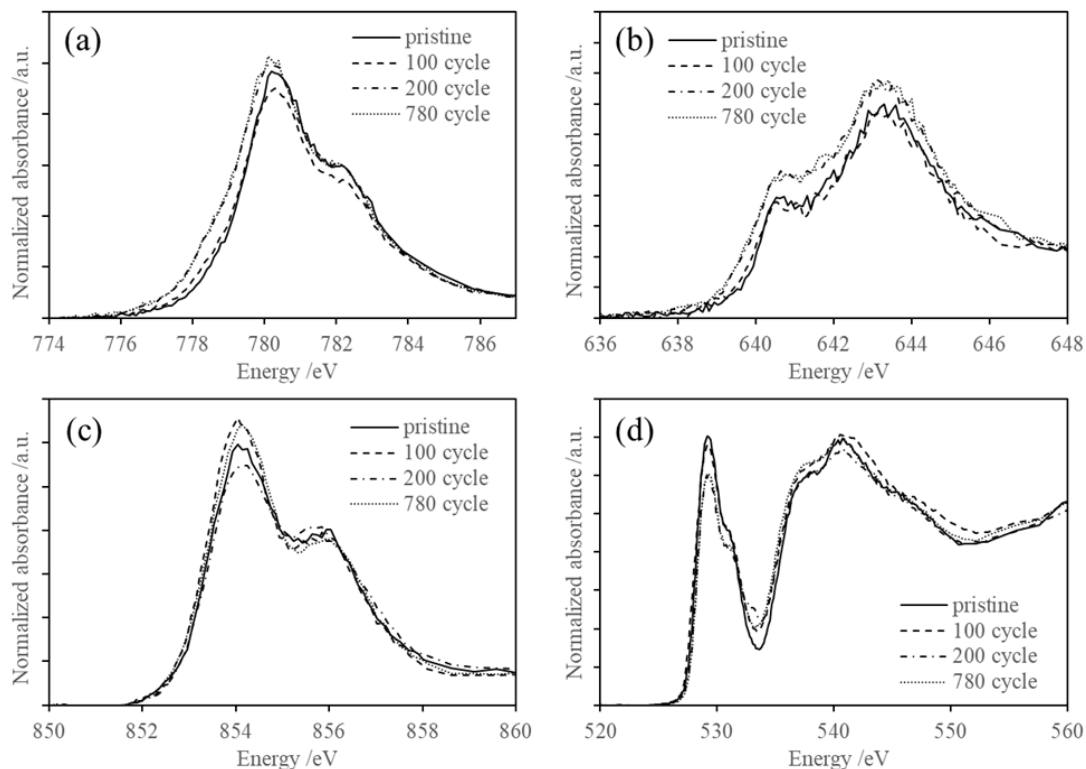


図 2.10 PFY モードで測定したサイクル前後の Co (a) ,Mn (b)  
Ni (c)  $L_{2,3}$  端、および O-K 端 XANES スペクトル (d)

### 2.3.4 充放電抵抗差の発生メカニズムの考察

前項までの結果を基に、本研究で着目した劣化に伴う充放電抵抗差増大のメカニズムを考察する。2.3.1 項でも述べたように、正極の主要な抵抗成分のうち、活物質間の接触抵抗や表面被膜中の Li 拡散に関しては、充電過程と放電過程で違いがあるとは考え難い。したがって、劣化時に充放電抵抗差とともに増大する表面のカチオンミキシングの影響と考えるのが妥当である。カチオンミキシングに伴う充放電抵抗差の増大について、以下の二つの影響が大きいと考えられる。一つは、Li サイトに移動した遷移金属による  $Li^+$  へのクーロン反発である。Li サイトに遷移金属が存在するほど  $Li^+$  に対するクーロン反発が大きくなるため、 $Li^+$  が挿入される放電時の抵抗が充電時に対して大きくなると考えられる。STEM-EELS

および XAFS の結果において、劣化が進むほど、表面約 10 nm の領域の  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、および岩塩型構造の割合が増加することが確認されている。このことは表面領域において、Li サイトに移動した遷移金属量が増加したことを示唆しており、上述の見解に対して矛盾しない。もう一つが、酸素層間距離の低減である。カチオンミキシングに伴い Li 層中のカチオン全体の価数が増加すると、カチオン-アニオン間のクーロン相互作用が大きくなり、酸素層間距離が低減する。そのため、層間を  $\text{Li}^+$  が拡散し挿入する際に、酸素を変位し格子を広げるためのエネルギーが大きくなる、すなわち放電時の抵抗が大きくなると考えられる。この考察の傍証を得るため、充電状態（4.2 V）で解体した正極に対し、XRD 測定を行った。図 2.11 に XRD 測定から求めたサイクル前後の NCM 正極の格子定数（ $c$  軸長）を示した。サイクルに伴いカチオンミキシングが進行するほど  $c$  軸長が低下する傾向が認められた。層状岩塩型の結晶構造において、 $c$  軸長は層間距離に関連したパラメータであるため、本結果はサイクル劣化が進むほど層間距離が低減することを示唆しており、推測したメカニズムを支持する結果である。以上より、充放電抵抗差は、Li 層に移動した遷移金属による  $\text{Li}^+$  へのクーロン反発や酸素層間距離の低減が要因で発生したと考えるのが妥当である。

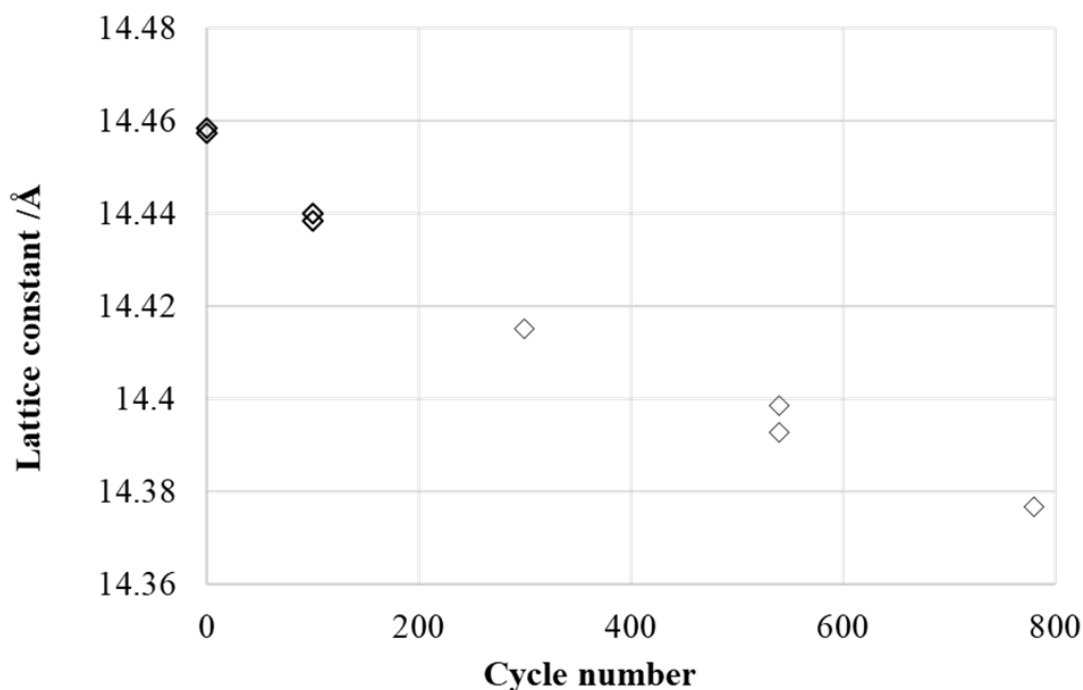


図 2.11 充電状態（4.2 V）における正極の格子定数（ $c$  軸長）

## 2.4 結言

サイクル試験により、種々の状態まで劣化させた NCM 正極に対し、電気化学解析、材料分析を実施した。DC-R 測定と交流インピーダンス測定により、充放電抵抗差が劣化に伴い増大することと、結晶構造に由来する抵抗成分に相関することを見出した。STEM-EELS 解析と XANES 分析により、サイクル劣化後に正極表面でカチオンミキシングが発生することを示した。サイクル劣化は、カチオンミキシングの粒子内部への進行ではなく、同領域内でのカチオンミキシング度合いの増加により生じることを明らかにした。以上の解析結果に基づき、カチオンミキシングした Li 層中の遷移金属が、 $\text{Li}^+$ へのクーロン反発や酸素層間距離の低減を引き起こしたことが、充放電抵抗差の増大の要因であると推察した。本研究で明らかにした充電抵抗と放電抵抗の関係性は、内部抵抗の劣化機構における新規な知見であり、車載用電池の材料改良指針や車両の電池制御設計や電池劣化予測を行う上で重要な情報である。

## 参考文献

- [1] Y. Gao, J. Jiang, C. Zhang, W. Zhang, Z. Ma, Y. Jiang, *J. Power Sources*, 356, 103 (2017).
- [2] D. Anseán, M. González, J. C. Viera, J. C. Álvarez, C. Blanco, Meeting abstract on *IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, pp.0-5 (2014).
- [3] G. Liu, M. Ouyang, L. Lu, J. Li, X. Han, *J Therm. Anal. Calorim.*, 116, 1001 (2014).
- [4] M. Klein, S. Tong, J.W. Park, *Appl. Energy*, 165, 639 (2016).
- [5] K. Jalkanen, J. Karppinen, L. Skogström, T. Laurila, M. Nisula, K. Vuorilehto, *Appl. Energy*, 154, 160 (2015).
- [6] C. Deng, S. Zhang, B.L. Fu, S.Y. Yang, L. Ma, *Mater. Chem. and Phys.*, 120, 14 (2010).
- [7] A. Yano, S. Aoyama, M. Shikano, H. Sakaebe, K. Tatsumi, Z. Ogumib, *J. Electrochem. Soc.*, 162, A3137 (2015).
- [8] X. Qiu, Q. Zhuang, Q. Zhang, R. Cao, Y. Qiang, P. Ying, S. Sun, *J. Electroanal. Chem.*, 687, 35 (2012).
- [9] M. D. Levi, G. Salitra, B. Markovsky, H. Teller, D. Aurbach, U. Heider, and L. Heider, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 1279 (1999).
- [10] M. Nakayama, H. Taki, T. Nakamura, S. Tokuda, R. Jalem, and T. Kasuga, *J. Phys. Chem. C*, 118, 27245 (2014).
- [11] S. Muto, Y. Sasano, K. Tatsumi, T. Sasaki, K. Horibuchi, Y. Takeuchi, and Y. Ukyo, *J. Electrochem. Soc.*, 156, A371 (2009).
- [12] S. Muto, K. Tatsumi, T. Sasaki, H. Kondo, T. Ohsuna, K. Horibuchi, and Y. Takeuchi, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 13, A115 (2010).
- [13] F. Lin, I. M. Markus, D. Nordlund, T. C. Weng, M. D. Asta, H. L. Xin, and M. M. Doeff,



*Nat. Commun.*, 5, 3529 (2014).

[14] Y. Koyama, T. Mizoguchi, H. Ikeno, and I. Tanaka, *J. Phys. Chem. B*, 109, 10749 (2005).

[15] D. Mori, H. Kobayashi, M. Shikano, H. Nitani, H. Kagemaya, S. Koike, H. Sakaebe, K. Tatsumi, *J. Power Sources*, 189, 676 (2009).

[16] S. Watanabe, M. Kinoshita, T. Hosokawa, K. Morigaki, K. Nakura, *J. Power Sources*, 258, 210 (2014).

### 3 章 DRT 解析によるセル抵抗の分離および帰属

#### 3.1 緒言

アイドリングストップシステム (Idling Stop System: ISS) やハイブリッド自動車 (HEV) 用途の高出力型電池では、入出力性能の低下によって電池寿命が決定される。また、電気自動車 (EV) やプラグインハイブリッド自動車 (PHEV) 用途では、寿命末期までの入出力性能の確保に加えて、急速充電時の通電発熱が課題となる<sup>[1,2]</sup>。入出力性能や通電発熱は電池の内部抵抗に起因するため、車載用電池の更なる高性能化を図るには、内部抵抗の増加メカニズムを解明することが極めて重要になる。電池の内部抵抗には電極端子・電解液に起因するオーミック抵抗、正負極の反応抵抗、および活物質中の拡散抵抗など多くの成分が含まれており、異なる電池負荷に対して各成分がどのように変化するかを把握することが必要である。

一般的に、車載用電池の内部抵抗測定には、複数の電流値パターン (例: 1 A、5 A、10 A など) で通電させた際の電圧変化を測定し、横軸に電流値、縦軸に電圧をとった際の傾きから算出する直流抵抗 (DC-R) が用いられることが多い。しかしながら、直流抵抗には前述の抵抗成分全てが含まれるため、内部抵抗の詳細解析には不向きである。そのため、リチウムイオン電池の抵抗解析には、周波数応答の違いを利用することで、電池を破壊することなく各抵抗成分を分離することが可能な交流インピーダンス測定が有効である。交流インピーダンス測定結果の解析では、RC 回路を組み合わせた等価回路モデルを用いたフィッティングにより各抵抗成分の値を求めることが一般的である<sup>[3,4]</sup>。しかしながら、実際には各抵抗成分の応答時間が近い場合が多く、等価回路モデルの成分数やパラメータの初期値を一義的に決定することが困難である。

前述の課題に対し、近年、周波数場のインピーダンススペクトルを逆フーリエ変換することにより求められる緩和時間分布関数を用いて抵抗成分を分離する緩和時間分布 (DRT) 解析が注目されている。元々は燃料電池で用いられた手法であるが、近年リチウムイオン電池に適用した研究報告が増えてきている<sup>[5-7]</sup>。しかしながら、研究報告はいまだ少なく、解析結果に対して電気化学的な妥当性を検証した研究例はほとんどない。

第 3 章では、三元系正極 (NCM) /黒鉛系のフルセルに対して DRT 解析を適用し、分離した抵抗成分の電気化学的な帰属を検討した。さらに、実用化に向けて、市場で搭載されている車載電池の電極を用いたモデル電池について、同様に帰属を検討した。

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 NCM 正極の作製

活物質として  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  (NCM、日下レアメタル社、酸素雰囲気下 800 °C、12 h 焼成)、導電助剤にアセチレンブラック (AB, デンカ HS-100)、バインダーにポリフッ化ビニリデン (PVdF、クレハ(株) #1300) を用いた。活物質、導電助剤、バインダーを 80 : 10 : 10 の重量比で混合し、N-メチルピロリドン (NMP) を溶媒として混練し、正極合材スラリーを作製した。正極合材スラリーをアプリケーションターによりアルミニウム箔(厚さ 15  $\mu\text{m}$ ) に塗布後、70 °Cで 40 分乾燥させ、合材電極を作製した。

### 3.2.2 黒鉛負極の作製

活物質として天然黒鉛 (ユニオンカーボン社、WF-025)、増粘剤にカルボキシメチルセルロース (CMC)、バインダーにスチレンブタジエンゴム (SBR) を用いた。活物質、増粘剤、バインダーを 98 : 1 : 1 の重量比で混合し、超純水を溶媒として混練し、負極合材スラリーを作製した。負極合材スラリーを卓上塗工機により銅箔(厚さ 20  $\mu\text{m}$ ) に塗布・乾燥を行い、担持量 4.2  $\text{mg cm}^{-2}$  の合材電極を作製した。

### 3.2.3 電気化学測定セルの作製

#### a) フルセルの作製

3.2.1 項の手順で作製した担持量 7.8  $\text{mg cm}^{-2}$  の合材正極 ( $\phi$  14 mm) を正極、3.2.2 項の手順で作製した担持量 4.2  $\text{mg cm}^{-2}$  の合材負極 ( $\phi$  15 mm) を負極、セパレータにポリエチレン微多孔膜 (宇部興産 UP3085) を用い、2032 型コインセルをアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で作製した。このとき、電解液にはエチレンカーボネート (EC)、ジエチルカーボネート (DEC) を体積比 1 : 1 で混合した溶媒に、ヘキサフルオロリン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を 1 M になるよう溶解させた電解液を用いた。

#### b) 正極対称セルの作製

3.2.1 項の手順で作製した担持量 4.5  $\text{mg cm}^{-2}$  の合材正極 ( $\phi$  14 mm) を正極、金属 Li 箔 ( $\phi$  15 mm、厚さ 200  $\mu\text{m}$ ) を負極に用い、その他はフルセルと同様の材料・手順で正極ハーフセルを作製した。正極ハーフセルに対し、後述するコンディショニングを行ったのち、任意の充電状態 (SOC) に CC-CV モードで調整後 (2.2.3 項と同様)、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で解体し、正極を取り出した。取り出した正極を DEC で洗浄後、数分間自然乾燥させた。同様の手順で準備した正極 2 枚をそれぞれ正極、負極に用い、フルセルと

同じセパレータ、電解液を用いて対称セルを作製した。

#### c) 負極対称セルの作製

前述の正極対称セルと同様に、**3.2.2** 項の手順で作製した担持量  $4.2 \text{ mg cm}^{-2}$  の合材負極を用いて、負極対称セルを作製した。

#### d) 実機セル電極を用いたコインセルの作製

現行の PHEV 車両に搭載されている 25Ah セルを SOC 0% (3.0 V) に調整したのちにアルゴン雰囲気グローブボックス内で解体し、電極を取り出した。取り出した正極および負極の片面剥離を行い、DEC にて洗浄後、電極を乾燥し、コインセル用の電極とした(**表 3.1**)。

フルセルでは正極を  $\phi 14 \text{ mm}$ 、負極を  $\phi 15 \text{ mm}$ 、ハーフセルでは正負極を  $\phi 14 \text{ mm}$  に打ち抜き、対極に Li 金属箔 ( $\phi 15 \text{ mm}$ 、厚さ  $200 \mu\text{m}$ ) を用い、上記と同じセパレータ、電解液を用いてコインセルを作製した。正負極の対称セルについては、上記と同様の手順でハーフセルを作製後に、SOC 調整・解体・洗浄・再組付けを行い、作製した。

表 3.1 実機セルの電極諸元

	正極( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ )	負極(天然黒鉛)
合材重量 / $\text{mg cm}^{-2}$	17.5	8.5
電極厚み / $\mu\text{m}$	73	68
電極密度 / $\text{g cm}^{-3}$	2.4	1.25

### 3.2.4 電気化学測定

**3.2.3** 項で述べた手順で作製したすべてのフルセル・ハーフセルに対し、**表 3.2** の条件で HJ1001SM8A 充放電装置（北斗電工製）を用いてコンディショニングを実施した。保存試験は、コンディショニング後の正極ハーフセルに対して、 $60^\circ\text{C}$ 、SOC 100%にて実施した（1週間ごとに SOC を再調整）。保存試験前、インピーダンス測定前、および対称セル作製前の SOC 調整は、 $0.2\text{C}$  レートの電流値にて所定の SOC まで定電流方式（CC モード）で充電したのち、定電圧方式（CV モード）で 1 h 充電を行った（CC-CV モード）。交流インピーダンス測定は、AUTOLAB 製インピーダンス装置を用いて、 $25^\circ\text{C}$ 、 $10^6\sim 0.02 \text{ Hz}$  の周波数帯で測定した。

表 3.2 各セルのコンディショニング条件

	フルセル	正極ハーフセル	負極ハーフセル
電圧範囲	4.1-3.0 V	4.2-2.7 V	1.5-0.02 V
電流レート	0.2 (1C = 140 mAh g <sup>-1</sup> )	0.2C (1C = 140 mAh g <sup>-1</sup> )	0.2C (1C = 360 mAh g <sup>-1</sup> )
回数	3	3	3
モード	CC	CC	CC-CV

### 3.2.5 DRT 解析

3.2.4 項で測定した各インピーダンススペクトルに対し、東陽テクニカ製の解析ソフト Z-ASSIST (Ver.3.1.1) を用いて DRT 解析を実施した。すべての解析は、高周波側のインピーダンスの虚数成分 Zimage の値が正になるインダクタンス領域、および低周波側のナイキストプロットが 45° に立ち上がる拡散領域を除いて実施した。

## 3.3 結果と考察

### 3.3.1 DRT 解析によるフルセル抵抗の分離

図 3.1 に SOC 50%の NCM/黒鉛セルの-10, 10, 25 °Cでのインピーダンススペクトルおよび DRT 解析結果を示す。すべての温度で 4 つの円弧が検出され、高周波側からそれぞれ  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  とした。各成分ともに測定温度が低下するにしたがい、抵抗値は増加し、ピーク周波数が低周波側にシフトした。各円弧の抵抗値の逆数から算出した導電率を温度の逆数 ( $1/T$ ) に対してプロットし、その傾きから活性化エネルギーを求めた。各成分の活性化エネルギーとアレニウスプロットにおける相関係数 ( $R^2$ ) を表 3.3 に示す。DRT 解析はあくまで数学的に抵抗成分および時定数を決定する手法であるため、電気化学的に意味のない成分が抽出される可能性もある。今回の解析では全ての成分のアレニウスプロットにおいて 0.88 以上の高い相関係数を示したことから、電気化学的に有意な成分を抽出できたと考えられる。

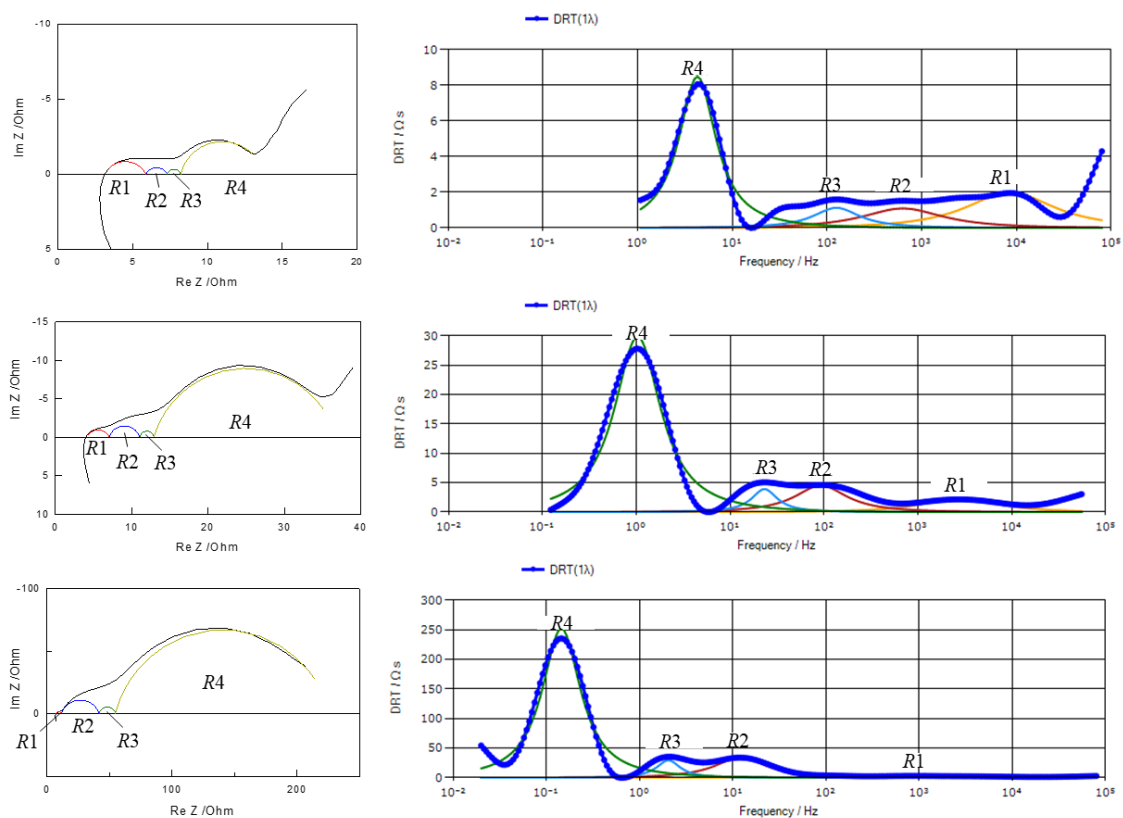


図 3.1 NCM/黒鉛フルセルの DRT 解析スペクトル  
(上 : 25 °C, 中 : 10 °C, 下 : -10 °C)

表 3.3 DRT 解析で算出した各抵抗成分の活性化エネルギー

		<i>R</i> 1	<i>R</i> 2	<i>R</i> 3	<i>R</i> 4
<i>R</i> / Ω	-10 °C	4.5	30.2	13.0	171.9
	10 °C	2.9	4.0	1.8	23.9
	25 °C	2.8	1.4	0.9	5.6
<i>E<sub>a</sub></i> / kJ mol <sup>-1</sup>		<b>9.3</b>	<b>57.4</b>	<b>50.4</b>	<b>63.7</b>
<i>R</i> <sup>2</sup>		0.88	1.00	0.98	1.00

### 3.3.2 対称セルによる正負極抵抗への帰属

3.3.1 項において、フルセルの DRT 解析から抽出した各抵抗成分に対し、正極/正極および負極/負極の対称セルを用いて、正負極抵抗成分への帰属を試みた。図 3.2 に SOC 50%での正極/正極対称セル、および SOC 40%での負極/負極対称セルのインピーダンスプロットを示す。正極、負極対称セルそれぞれで主に 2 つの円弧が認められたため、2RC の等価回路モデルによりフィッティングを行い、各円弧のパラメータを算出した（正極、負極の円弧をそれぞれ高周波成分から  $C1$ ,  $C2$  および  $A1$ ,  $A2$  とする）。そして、3.3.1 項と同様に、-10, 10, 25 °Cの各抵抗値の逆数から算出した導電率を温度の逆数 ( $1/T$ ) に対してプロットし、その傾きから活性化エネルギーを求めた (表 3.4)。すべてのアレニウスプロットにおいて高い相関係数が得られたため、電気化学的に妥当なフィッティングができたと考えられる。

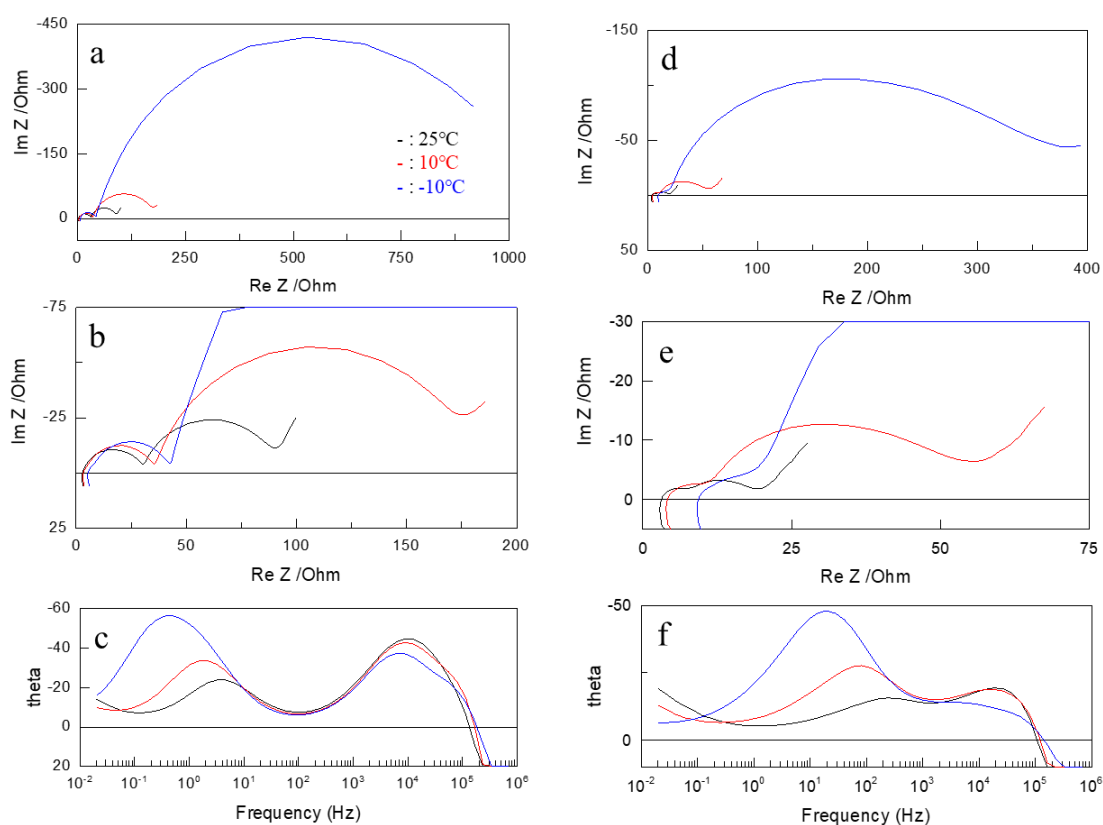


図 3.2 NCM 正極および黒鉛負極対称セルの各温度におけるインピーダンスプロット

a : 正極対称セルのナイキスト線図、b : a の拡大図、c : 正極対称セルのボード線図  
d : 負極対称セルのナイキスト線図、e : d の拡大図、f : 正極対称セルのボード線図

表 3.4 対称セルの等価回路モデルフィッティングにより得られた各成分の抵抗値  
および活性化エネルギー

		正極/正極対称セル		負極/負極対称セル	
		<i>C1</i>	<i>C2</i>	<i>A1</i>	<i>A2</i>
<i>R</i> / $\Omega$	-10 °C	37.4	1029	5.8	367.6
	10 °C	31.8	147.1	2.0	50.2
	25 °C	29.3	47.2	0.8	14.6
<i>E<sub>a</sub></i> / $\text{kJ mol}^{-1}$		4.6	57.6	35.7	60.1
<i>R</i> <sup>2</sup>		1.00	1.00	1.00	1.00

本結果を用いて、DRT 解析で抽出した抵抗成分を正負極抵抗に帰属する。表 3.5 に DRT 解析によって得られた抵抗成分について、フルセル、正極/正極および負極/負極対称セルの特性周波数および活性化エネルギーを示す。特性周波数、および活性化エネルギーの値に基づくと、フルセルの抵抗成分 *R1*, *R2*, *R3*, *R4* はそれぞれ、正極 *C1*, 負極 *A1*, 正極 *C2*, 負極 *A2* に対応していると考えられる。高周波成分 *R1*, *R2* において、周波数帯や活性化エネルギーにズレが生じているが、コンディショニング時のフルセルとハーフセルでの電圧範囲の違いや、対称セル作製時の解体・洗浄により電極状態が変化した影響と考えられる。

表 3.5 フルセル（上）と対称セル（下）の特性周波数および活性化エネルギー

フルセル	<i>R1</i>	<i>R2</i>	<i>R3</i>	<i>R4</i>
特性周波数 / Hz @25 °C	$2.1 \times 10^5$	$1.0 \times 10^4$	$6.3 \times 10^2$	$1.0 \times 10^1$
<i>E<sub>a</sub></i> / $\text{kJ mol}^{-1}$	9.3	57.4	50.4	63.7

対称セル	<i>C1</i>	<i>A1</i>	<i>A2</i>	<i>C2</i>
特性周波数 / Hz @25 °C	$2.5 \times 10^4$	$8.9 \times 10^3$	$8.4 \times 10^1$	$2.7 \times 10^0$
<i>E<sub>a</sub></i> / $\text{kJ mol}^{-1}$	4.6	35.7	60.1	57.6



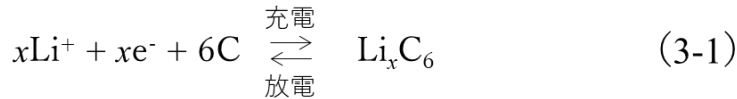
### 3.3.3 各抵抗成分の同定

本項では、3.3.2 項で抽出した正負極の各成分 ( $A1, A2, C1, C2$ ) について、電気化学的な帰属を検討する。

#### a) 負極成分 ( $A1, A2$ ) の帰属

黒鉛負極の先行研究では、被膜中の Li イオン移動、活物質間の接触抵抗、脱溶媒和を律速過程とする電荷移動抵抗が主要な抵抗成分として報告されている<sup>[8, 9]</sup>。

黒鉛負極の電気化学反応は以下の式 (3-1) で表され、このときの Li 量 (SOC、電位) に対する電荷移動抵抗  $R_{ct}$  は Butler-Volmer 式を変形した古典的な式 (3-2) で表現することができる<sup>[10]</sup>。



$$R_{ct} = \frac{1}{fFAk_s x^{0.5}(1-x)^{0.5}} \quad (3-2)$$

ここで、 $f$  は電気化学定数 ( $= F/RT$ ,  $F$ : ファラデー定数、 $R$ : 気体定数、 $T$ : 絶対温度) であり、 $k_s$  は速度定数、 $A$  は反応面積を表している。(3-2) 式は、Li 量  $x$  が 0.5 で最小となり、 $x$  が 0 または 1 に近づくにつれて抵抗が急増することを示している。この関係に基づき、負極抵抗  $A1, A2$  の SOC 依存性を調べることで、電荷移動抵抗の帰属を試みた。図 3.3 に各 SOC で作製した対称セルのインピーダンス測定結果から算出した  $A1, A2$  の SOC に対する抵抗値を示す。高周波成分  $A1$  では SOC が変化しても抵抗がほとんど増減しないのに対して、低周波成分  $A2$  では SOC が 0% ( $x$  が 0) または SOC が 100% ( $x$  が 1) に近づくにつれて抵抗が増加しており、式 (3-2) で示した電荷移動抵抗特有の傾向が認められた。さらに、表 3.5 に示したように、 $A2$  の活性化エネルギーは  $60.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  と、過去の文献値 ( $50 \sim 70 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) に近い値を示した<sup>[11]</sup>。このことから  $A2$  は電荷移動抵抗に由来すると考えられる。

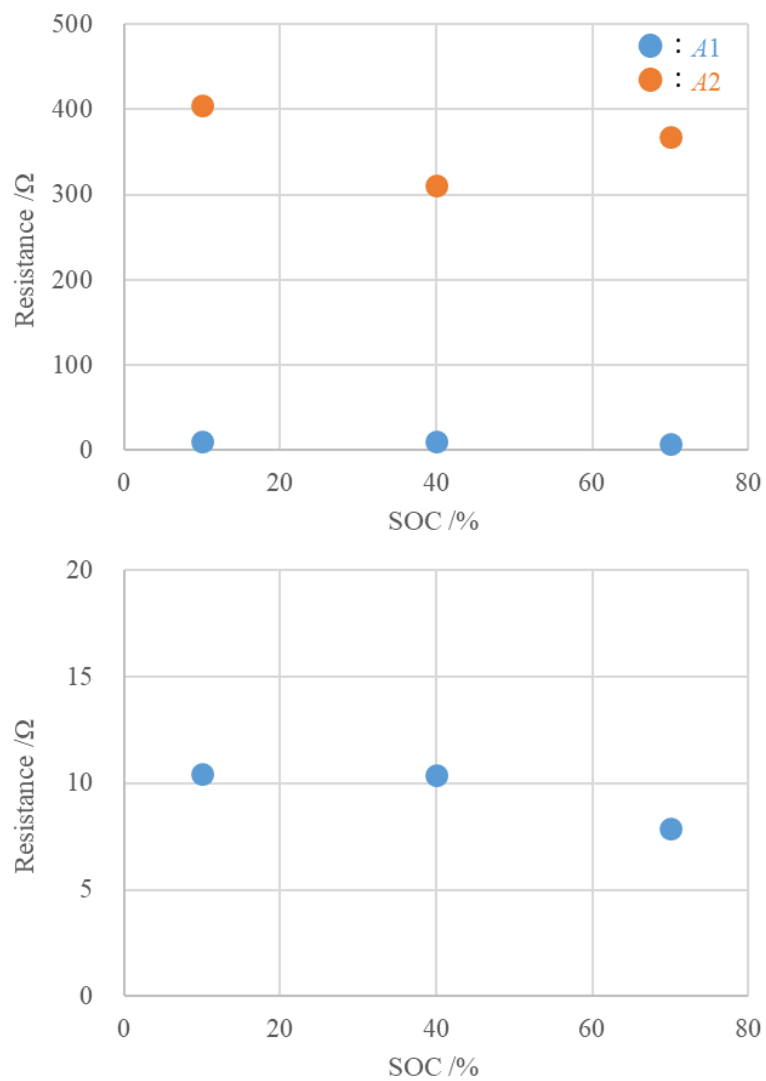


図 3.3 負極抵抗  $A1$ ,  $A2$  の SOC 依存性 (対称セル)  
(上 : 全体図、下 : 拡大図)

一方で、高周波側成分  $A1$  の帰属について、活物質間の接触抵抗由来である可能性を検討するため、標準の電極密度  $1.4 \text{ g cm}^{-3}$  に対して電極密度を  $1.0$  および  $1.7 \text{ g cm}^{-3}$  に変化させた際の抵抗挙動を調べた (図 3.4)。接触抵抗由来であれば電極密度の増加に伴い高周波側の円弧  $A1$  は低減すると考えられるが、いずれの密度においてもほとんど変化は認められなかった。一方で、電極密度とともに低周波側円弧  $A2$  の増大が認められたが、これは電極密度の増加に伴い電極中の空隙が減少し、電解液と接触する反応面積が低減することで見かけ上の抵抗が増加したためと考えられる。したがって、 $A1$  は活物質間の接触抵抗由来ではなく、被膜抵抗の可能性が高いと考えられる。被膜抵抗とは被膜中の  $\text{Li}$  拡散抵抗を表しているため、イオン伝導キャリアである電解液中の  $\text{Li}$  濃度に対して顕著に変化すると推定される。そのため、電解液中の  $\text{Li}$  塩濃度を変えた場合の変化を調べるのが有効と考えられる。

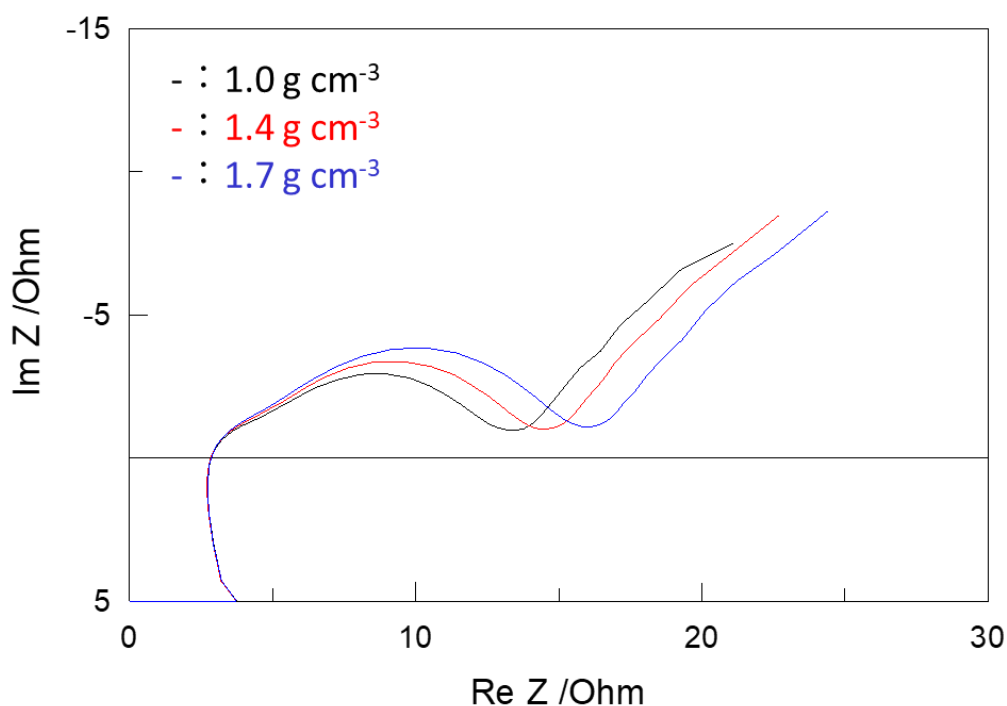


図 3.4 負極密度変化時のインピーダンススペクトル (ハーフセル)

#### b) 正極成分 ( $C1$ , $C2$ ) の帰属

層状岩塩型正極の先行研究では、被膜中の Li イオン移動、活物質間の接触抵抗、格子内挿入を律速過程とする電荷移動抵抗が主要な抵抗成分として報告されている<sup>[12, 13]</sup>。まず、負極の場合と同様に式 (3.2) の関係を用いて、正極抵抗  $C1$ ,  $C2$  の SOC 依存性を調べ、電荷移動抵抗の帰属を試みた。各 SOC に調整した正極ハーフセルのインピーダンス測定結果を用いて等価回路フィッティングを行い、 $C1$ ,  $C2$  の抵抗値を算出し、SOC に対してプロットした (図 3.5)。高周波成分  $C1$  では SOC が変化しても抵抗値がほとんど増減しないのに対して、低周波成分  $C2$  では SOC が 0% ( $x$  が 0) に近づくにつれて抵抗が急増する電荷移動抵抗特有の傾向が認められた。負極の場合とは異なり、本研究では正極の SOC 100% を 4.2 V (Li 量としては  $x=0.5$  程度) と定義しているため、SOC 100%において抵抗増加挙動が認められないのは妥当である。以上より、低周波成分  $C2$  は電荷移動抵抗に帰属され、2 章でも述べた通り、その律速過程は正極表面での格子内挿入であると考えられる。

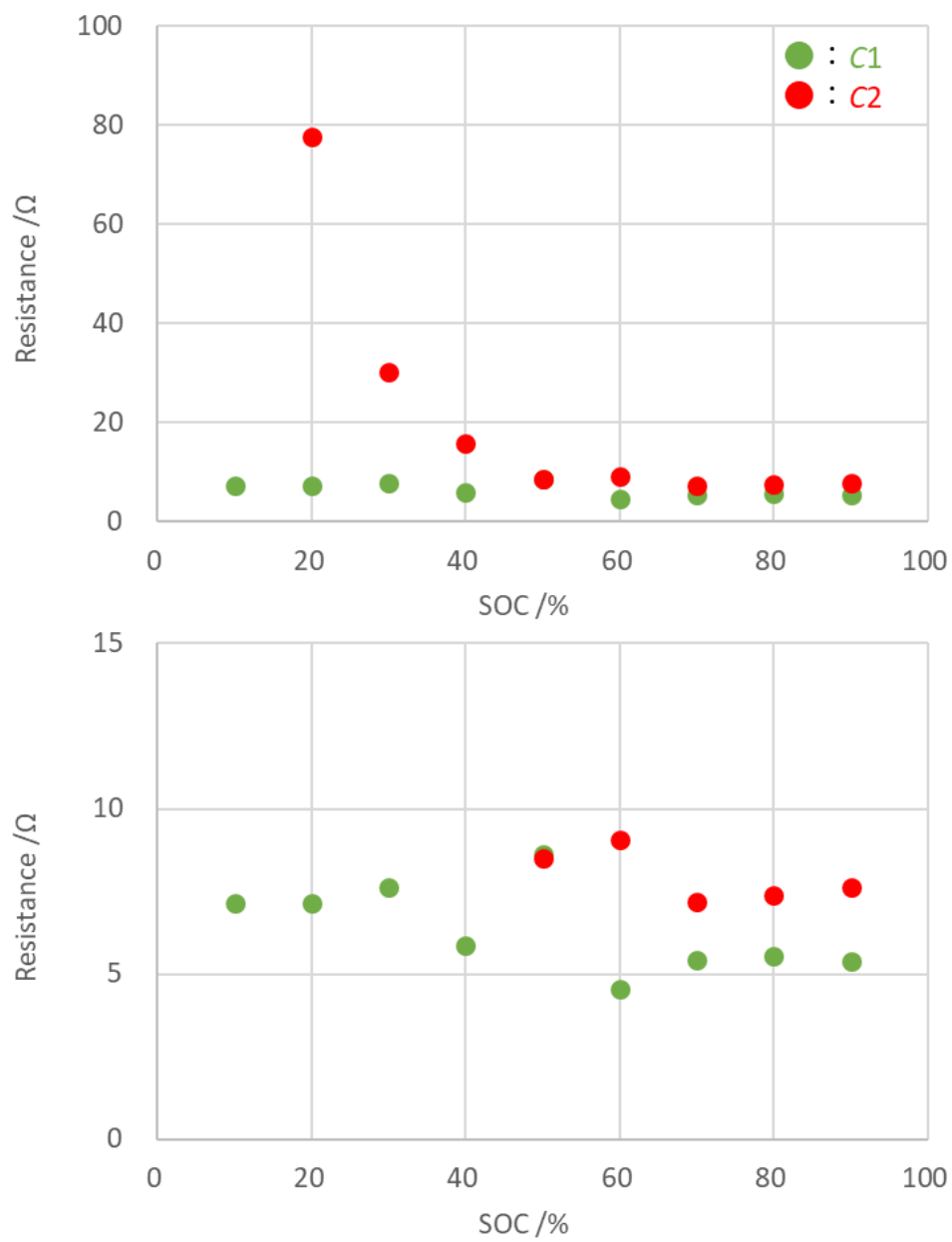


図 3.5 正極抵抗  $C1$ ,  $C2$  の SOC 依存性 (ハーフセル)  
(上 : 全体、下 : 拡大図)

一方で、高周波円弧  $C1$  の帰属のために、被膜抵抗および活物質の接触抵抗に由来する可能性を検討した。正極の表面被膜は電解液の酸化分解によって生成し、高温・高 SOC 環境で被膜成長が促進されることが知られている<sup>[14]</sup>。また、活物質の接触抵抗については、充放電による膨張収縮で活物質間の接触が悪化し、抵抗が増加することが想定される。したがって、充放電による膨張収縮が起こらない高温・高 SOC 環境での保存試験を行うことで被膜抵抗由来の変化のみを抽出することが出来ると考えられる。

図 3.6 に 60 °C、SOC 100%でのハーフセルの保存試験結果を示す。保存期間とともに高周波成分  $C1$  の増加が認められたため、この増加した抵抗成分は被膜抵抗由来の可能性が高いと考えられる。ここで、保存試験で増加した抵抗成分と初期の抵抗成分が同一かを確認するためにそれぞれの活性化エネルギーを比較した(表 3.6)。保存試験後の  $C1$  の特性周波数および活性化エネルギーが初期と近い値を示していることから、初期の  $C1$  には少なくとも被膜由来の抵抗成分が含まれていると考えられる。

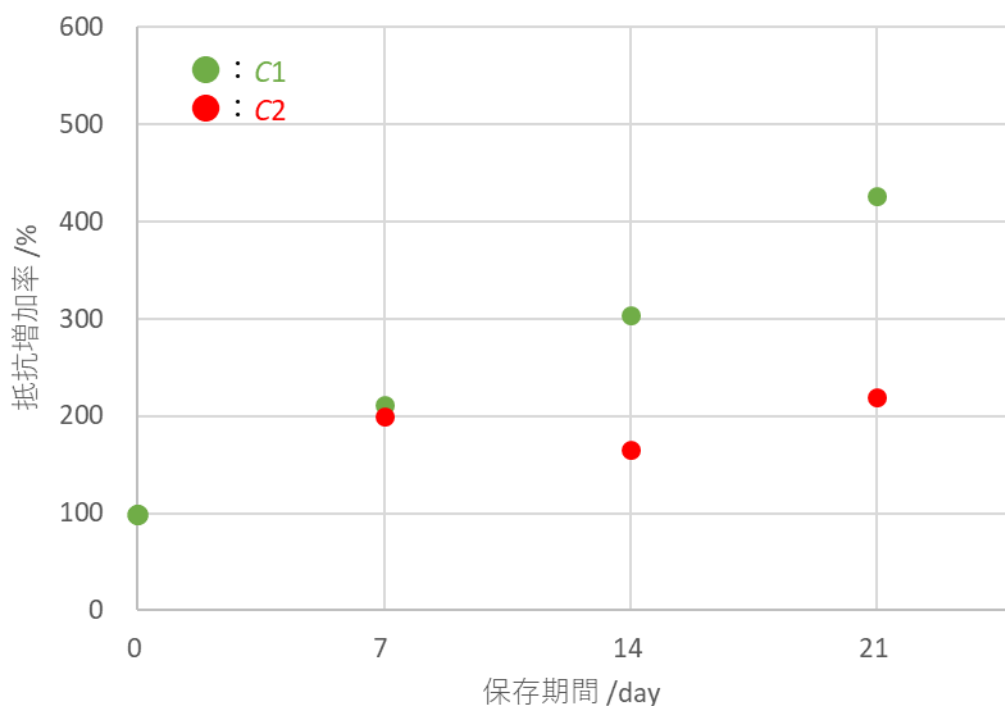


図 3.6 保存試験時の正極抵抗  $C1$ ,  $C2$  の抵抗増加率 (ハーフセル)

表 3.6 保存試験時の高周波成分 C1 の活性化エネルギー（ハーフセル）

	初期	1週間後	2週間後	3週間後
特性周波数 / Hz @25 °C	$1.5 \times 10^4$	$1.2 \times 10^4$	$1.2 \times 10^4$	$1.2 \times 10^4$
$E_a$ / kJ mol <sup>-1</sup>	14.1	8.7	8.9	10.5

さらに、接触抵抗由来の可能性を検討するため、標準の電極密度  $2.0 \text{ g cm}^{-3}$  に対して電極密度を  $0.9$  および  $2.4 \text{ g cm}^{-3}$  に変化させた際の抵抗挙動および活性化エネルギーを調べた（図 3.7、表 3.7）。電極密度が増加するにしたがって高周波側円弧 C1 が低減する挙動が認められた。このことから C1 には前述の被膜抵抗に加えて接触抵抗も含まれていると考えられる。この中で接触抵抗が最小と推定される密度  $2.4 \text{ g cm}^{-3}$  の電極において、表 3.6 と比較すると、特性周波数と活性化エネルギーが被膜抵抗由来と同等の値であり、密度が低下するにつれて両者ともに値が変化することが確認された。これは低密度電極では接触抵抗が支配的であることを示唆している。以上をまとめると、正極の高周波成分 C1 には、被膜抵抗と接触抵抗の両方が含まれており、高密度では被膜抵抗、低密度では接触抵抗が支配的になると考えられる。なお、電極密度  $2.4 \text{ g cm}^{-3}$  では接触抵抗の影響がほぼゼロで、C1 が被膜由来の抵抗値であると仮定した場合、今回の標準密度  $2.0 \text{ mg cm}^{-3}$  の正極における C1 の内訳は被膜抵抗が約 3 割、接触抵抗が約 7 割と推察される。

表 3.7 各正極密度における C1 の活性化エネルギー

	電極密度 / $\text{mg cm}^{-3}$		
	0.9	2.0	2.4
特性周波数 / Hz @25 °C	$1.2 \times 10^3$	$3.8 \times 10^3$	$1.0 \times 10^4$
$E_a$ / kJ mol <sup>-1</sup>	25.9	14.1	7.3

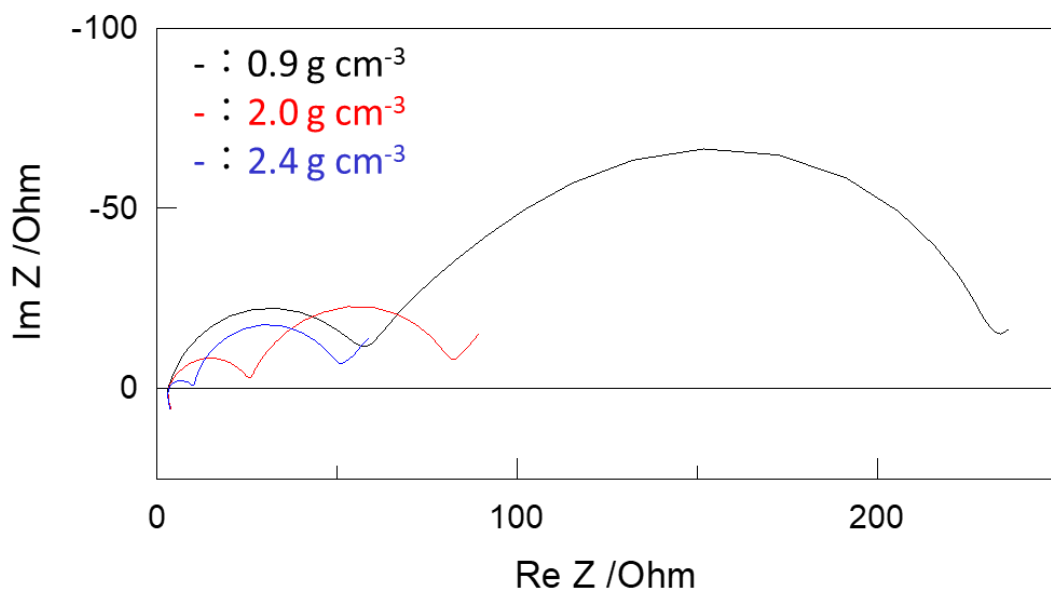


図 3.7 正極密度変化時のインピーダンススペクトル（対称セル）

3.3.1 項~3.3.3 項の検討結果をまとめると表 3.8 となる。DRT 解析を用いることでフルセル抵抗を正負極の抵抗成分に分離することができ、各成分を電気化学的に帰属することが可能であることを実証することができた。

表 3.8 フルセルの DRT 解析結果に対する成分帰属

フルセルのDRT解析結果			成分帰属
成分	特性周波数 / Hz @25 °C	活性化エネルギー / kJ mol <sup>-1</sup>	
R1	$2.1 \times 10^5$	9.3	正極：被膜抵抗 + 接触抵抗
R2	$1.0 \times 10^4$	57.4	負極：被膜抵抗
R3	$6.3 \times 10^2$	50.4	負極：電荷移動抵抗（脱溶媒和）
R4	$1.0 \times 10^1$	63.7	正極：電荷移動抵抗（格子内挿入）



### 3.3.4 実機セル電極への適用

3.3.3 項までは研究用として作製した NCM 正極および黒鉛負極を用いたフルセルを対象に、DRT 解析によって正負極抵抗成分への分離と電気化学的な帰属が可能であることを実証した。本項では、DRT 解析の実用化検討に向けて、市場投入された車載電池の電極（以下、実機セル電極）を用いたフルセルに対しても同様の解析が可能かどうかを検討した。

図 3.8 に SOC 50%における NCM/黒鉛セルの-10, 10, 25 °Cのインピーダンススペクトルおよび DRT 解析結果を示す。DRT 解析により、25 °Cでは 5 成分（高周波側から順に  $R1$ ,  $R2$ ,  $R3$ ,  $R4$ ,  $R5$ ）、10 °Cおよび-10 °Cでは 6 成分（高周波側から順に  $R1'$ ,  $R1''$ ,  $R2$ ,  $R3$ ,  $R4$ ,  $R5$ ）の抵抗成分が検出された。温度が高くなるほど各抵抗は小さくなるため、-10 °Cおよび-10 °Cでは検出された高周波側の 2 つの抵抗成分（ $R1'$ ,  $R1''$ ）が 25 °Cでは分離できず 1 成分（ $R1$ ）しか検出できなかったと考えられる。そのため、今回は  $R1'$ と  $R1''$ の和を  $R1$ として以降の計算を行った。各成分ともに測定温度が低下するにしたがい、抵抗値は増加し、ピーク周波数が低周波側にシフトした。各円弧の抵抗値の逆数から算出した導電率を温度

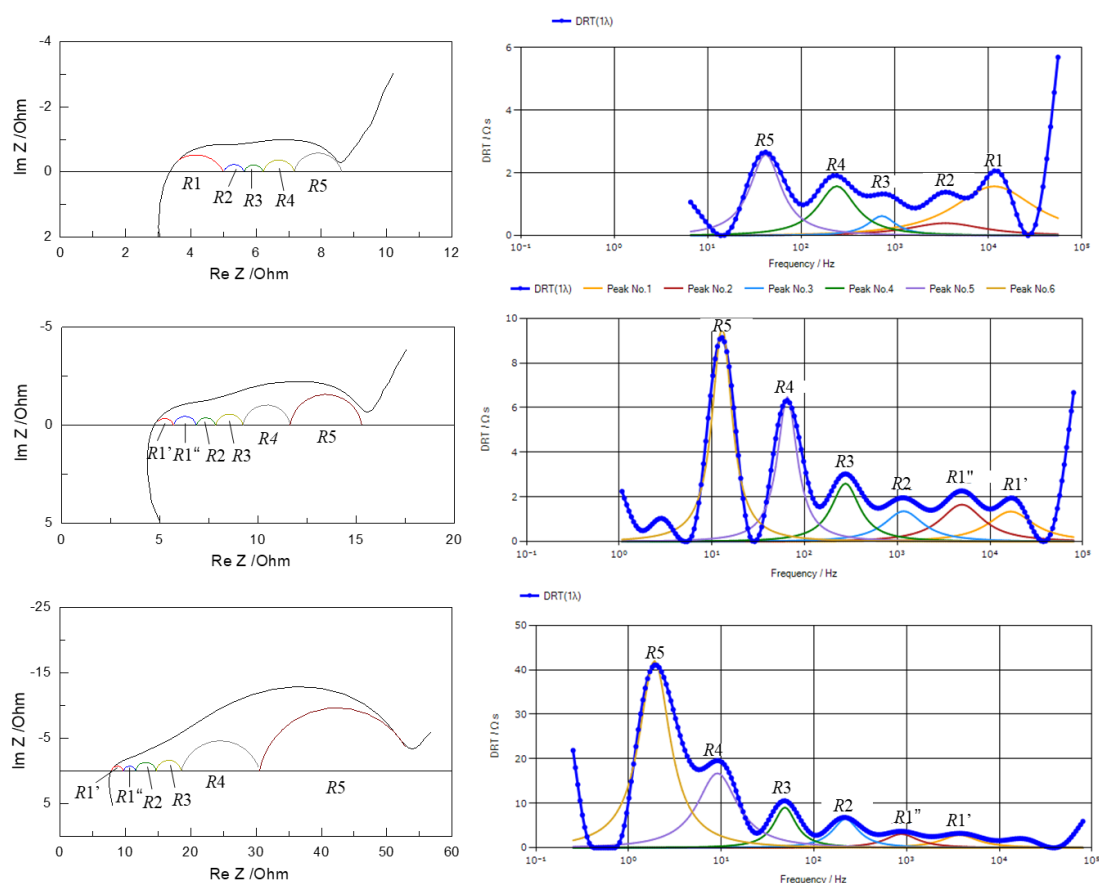


図 3.8 実機セル電極を用いた NCM/黒鉛フルセルの DRT 解析スペクトル  
(上 : 25 °C, 中 : 10 °C, 下 : -10 °C)

の逆数 ( $1/T$ ) に対してプロットし、その傾きから活性化エネルギーを求めた。各成分の活性化エネルギーとアレニウスプロットにおける相関係数 ( $R^2$ ) を表 3.9 に示す。本解析においても全ての抵抗成分のアレニウスプロットが 0.96 以上の高い相関係数を示したことから、電気化学的に有意な成分を抽出できたと考えられる。

表 3.9 フルセルの DRT 解析結果に対する成分帰属

		<b><math>R1</math> (<math>R1'+R''</math>)</b>	<b><math>R2</math></b>	<b><math>R3</math></b>	<b><math>R4</math></b>	<b><math>R5</math></b>
<b><math>R / \Omega</math></b>	<b>-10 °C</b>	3.8	3.2	4.4	10.5	25.7
	<b>10 °C</b>	2.3	1.0	1.4	2.4	3.6
	<b>25 °C</b>	2.2	0.5	0.3	1.1	1.5
<b><math>E_a / \text{kJ mol}^{-1}</math></b>		<b>11.3</b>	<b>35.1</b>	<b>47.6</b>	<b>42.9</b>	<b>53.8</b>
<b><math>R^2</math></b>		0.96	1.00	0.97	1.00	0.99

次に、3.3.2 と同様、フルセルの DRT 解析から抽出した各抵抗成分に対し、正極/正極および負極/負極の対称セルを用いて、正負極抵抗成分への帰属を試みた。図 3.9 にそれぞれ SOC 50%における正極/正極対称セル、SOC 40%における負極/負極対称セルのインピーダンス測定結果を示す。正極対称セルでは 4 つ、負極対称セルでは 2 つの円弧が認められたため、それぞれ等価回路モデルフィッティングを行い、各円弧のパラメータを算出した（正極、負極の円弧をそれぞれ高周波成分から  $C1$ ,  $C2$ ,  $C3$ ,  $C4$  および  $A1$ ,  $A2$  とする）。そして、3.3.1 の DRT 解析結果解析と同様に、-10, 10, 25 °C の各抵抗値の逆数から算出した導電率を温度の逆数 ( $1/T$ ) に対してプロットし、その傾きから活性化エネルギーを求めた (表 3.10)。すべてのアレニウスプロットにおいて高い相関係数が得られたため、電気化学的に妥当なフィッティングができたと考えられる。

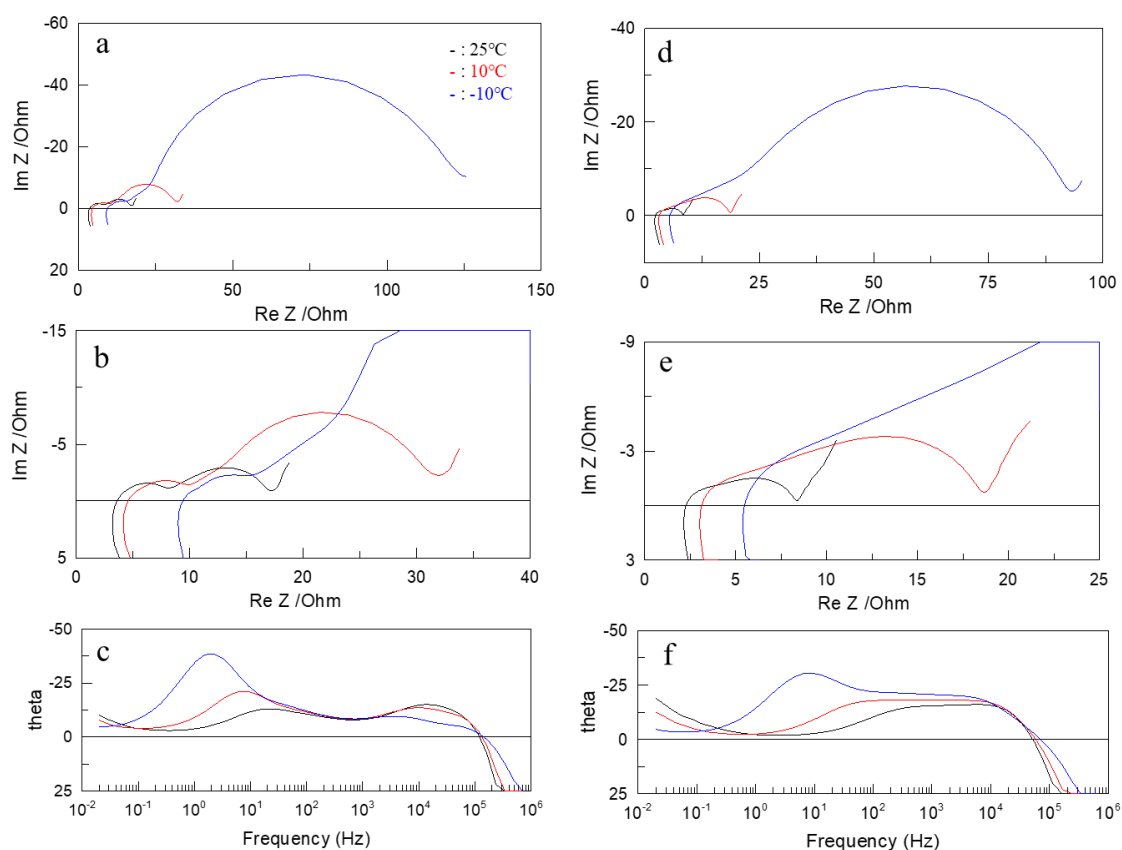


図 3.9 NCM 正極および黒鉛負極対称セルの各温度におけるインピーダンスプロット

a : 正極対称セルのナイキスト線図、b : a の拡大図、c : 正極対称セルのボード線図

d : 負極対称セルのナイキスト線図、e : d の拡大図、f : 正極対称セルのボード線図

表 3.10 実機セル電極を用いた対称セルの等価回路モデルフィッティングにより得られた各成分の抵抗値および活性化エネルギー

		正極/正極対称セル				負極/負極対称セル	
		C1	C2	C3	C4	A1	A2
$R / \Omega$	-10 °C	1.3	6.2	7.3	97.3	18.4	71.5
	10 °C	0.9	5.7	1.9	19.5	3.9	12.5
	25 °C	0.6	4.8	0.7	8.4	1.6	4.8
$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$		15.8	4.7	43.5	45.9	45.5	50.5
$R^2$		0.98	0.92	1.0	1.0	1.0	1.0

本結果を用いて、DRT 解析で抽出した抵抗成分を正負極抵抗に帰属する。表 3.11 に DRT 解析によって得られた抵抗成分について、フルセル、正極/正極および負極/負極対称セルの特性周波数および活性化エネルギーを示す。特性周波数、および活性化エネルギーの値に基づくと、フルセルの抵抗成分  $R1$ ,  $R5$  がそれぞれ、正極  $C1$ , 正極  $C4$  に対応していると考えられる。フルセル抵抗  $R4$  については、負極  $A2$  と正極  $C3$  とともに特性周波数や活性化エネルギーが近い値を示しているため両方が含まれていると考えられる。フルセル抵抗  $R2$ ,  $R3$  については、 $A1$ ,  $C2$  が近いパラメータであるが、この情報のみでは帰属することが困難である。

3.3.1 項~3.3.3 項で用いた研究用の電極に対し、実機セル電極では多くの抵抗成分が検出されたため、初期状態の電極に対する解析のみではすべての抵抗成分を正負極に帰属することは困難であった。これらの成分を帰属し、電気化学的な意味づけをするためには、サイクル試験や保存試験などの耐久後の電極情報も加えて総合的に判断する必要がある、今後の課題である。

表 3.11 実機セル電極を用いたフルセル（上）と対称セル（下）の特性周波数および活性化エネルギー

	$R1$	$R2$	$R3$	$R4$	$R5$
特性周波数 / Hz @25 °C	$3.7 \times 10^5$	$3.8 \times 10^4$	$8.1 \times 10^3$	$8.4 \times 10^2$	$6.1 \times 10^1$
$E_a$ / kJ mol <sup>-1</sup>	11.3	35.1	47.6	42.9	53.8

	$C1$	$A1$	$C2$	$A2$	$C3$	$C4$
特性周波数 / Hz @25 °C	$1.1 \times 10^5$	$1.0 \times 10^4$	$9.6 \times 10^3$	$2.8 \times 10^2$	$2.1 \times 10^2$	$1.3 \times 10^1$
$E_a$ / kJ mol <sup>-1</sup>	15.8	45.5	4.7	50.5	43.5	45.9

### 3.4 結言

インピーダンススペクトルを逆フーリエ変換することにより求められる緩和時間分布関数を用いて抵抗成分を分離する DRT 解析に着目し、NCM/黒鉛系のフルセルにおいて、DRT 解析で分離した抵抗成分の正負極への帰属、および各抵抗成分を電気化学的に同定することを検討した。さらに、本手法の実用化に向けて、市場投入された車載電池の電極を用いたフルセルに対して、同様に帰属を検討した。

研究用として作製した NCM 正極および黒鉛負極を用いたフルセルを対象に、DRT 解析による抵抗分離を実施した。分離した 4 成分に対し、SOC 依存性、電極密度依存性、および保存試験時の変動を調べ、高周波側成分からそれぞれ、正極の被膜抵抗+接触抵抗、負極の被膜抵抗、負極の電荷移動抵抗、正極の電荷移動抵抗に帰属することができた。

さらに、DRT 解析の実用化検討として、市場投入された車載電池の電極を用いたフルセルに対しても同様の解析を実施した。実機セル電極では研究用の電極に対して、より多くの抵抗成分が検出され、初期状態の電極に対する解析のみではすべての抵抗成分を帰属することは困難であった。実機セルの帰属には、サイクル試験や保存試験などの耐久後の電極情報も加えて総合的に判断する必要がある。

## 参考文献

- [1] 米澤正智, 雨宮千夏, *Electrochemistry*, 74, 240 (2006).
- [2] “超急速充電対応電気自動車用電池パック冷却技術”, 自動車技術会論文集, Vol51, No.1 (2020).
- [3] 逢坂哲彌, 門間聰之, 横島時彦, 向山大吉, 奈良洋希, *Electrochemistry*, 84, 979 (2016).
- [4] H. Nara, D. Mukoyama, T. Yokoshima, T. Momma, T. Osaka, *J. Electrochem. Soc.*, 163, 3 (2016).
- [5] V. Sonn, A. Leonide, E. Ivers-Tiffée, *J. Electrochem. Soc.*, 155, B675 (2008).
- [6] J. P. Schmidt, P. Berg, M. Schönleber, A. Weber, E. I. Tiffée, *J. Power Sources*, 221, 70 (2013).
- [7] J. P. Schmidt, T. Chrobak, M. Ender, J. Illig, D. Klotz, E. I. Tiffée, *J. Power Sources*, 196, 5342 (2011).
- [8] V. J. Ovejas, A. Cuadras, *Batteries*, 4, 43 (2018).
- [9] M. Steinhauera, S. Risseb, N. Wagnera, K. A. Friedricha, *Electrochim. Acta*, 228, 652 (2017).
- [10] M.D. Levi, K. Gamolsky, D. Aurbach, U. Heider, R. Oesten, *Electrochim. Acta*, 45, 1781 (2000).
- [11] T. Abe, H. Fukuda, Y. Iriyama, Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, 151, 8 (2004).
- [12] X. Qiu, Q. Zhuang, Q. Zhang, R. Cao, Y. Qiang, P. Ying, S. Sun, *J. Electroanal. Chem.*, 687, 35 (2012).
- [13] H. Nara, K. Morita, D. Mukoyama, T. Yokoshima, T. Momma, T. Osaka, *Electrochim. Acta*, 241, 323 (2017).

[14] D. Aurbach, *J. Power Sources*, 89, 206 (2000).

## 第4章 総括

近年、温暖化の原因となる CO<sub>2</sub> 削減に向けた「カーボンニュートラル」という概念が注目され、各国で CO<sub>2</sub> 削減の動きが活発化している。自動車業界においても、各国の燃費・排ガス規制強化に対応するため、EV シフトに向けた取組みが加速されている。EV 普及の問題点の多くは蓄電池に起因するため、蓄電池の技術革新が求められており、そのためには革新的な蓄電池開発に加えて、電池容量や内部抵抗の劣化機構解明といった基礎研究が不可欠である。電池の内部抵抗解析には、交流インピーダンス法を用いた静的解析、直流抵抗による動的解析が用いられる。交流インピーダンス法は抵抗成分の分離解析が可能な手法であるが、各成分の数やパラメータの初期値を一義的に決定することが困難である。一方、直流抵抗は車両の入出力性能に直接関連するパラメータであり、急速充電や回生に影響する充電抵抗、走行時の出力に寄与する放電抵抗ともに重要であるが、放電側の抵抗のみがフォーカスされることが多い。実際の電池では充電抵抗と放電抵抗の大小関係は電池の状態で異なるが、そのメカニズムに関しては未解明である。上記のように抵抗解析に関する課題はいまだ残されており、これらの課題解決に向けた研究が求められている。

第2章では、充電抵抗と放電抵抗の関係性に関して、電池の内部抵抗に対する寄与の大きい正極に着目し、劣化に伴う正極材料の変化が充電抵抗と放電抵抗に及ぼす影響について検討した。サイクル試験により、種々の状態まで劣化させた NCM 正極に対し、電気化学解析と材料分析を実施した。電気化学解析では、DC-R 測定により充放電抵抗差が劣化に伴い増大することを確認した。また、交流インピーダンス測定により、サイクルで顕著に増加する抵抗成分が結晶構造に由来する成分であることを特定した。これらの結果に基づき、充放電抵抗差が正極表面の結晶構造変化に起因することを見出した。そこで、材料分析を行い、STEM-EELS 解析と XANES 分析により、サイクル劣化後に正極表面でカチオンミキシングが発生することを示した。また、サイクル劣化は、表面のカチオンミキシング領域が粒子内部に広がることが要因ではなく、表面 10nm 領域におけるカチオンミキシング度合いの増加により生じることを明らかにした。以上の解析結果より、サイクル劣化によって Li 層中に移動した遷移金属が、Li<sup>+</sup>へのクーロン反発や酸素層間距離の低減を引き起こしたことが、充放電抵抗差を増大させた要因であると推察し、XRD 測定による結晶構造解析によりその傍証も得た。

第3章では、内部抵抗を分離解析する手法として注目が高まっている緩和時間分布 (DRT) 解析に着目し、三元系正極 (NCM) /黒鉛系のフルセルに対して、分離した抵抗成分の電気化学的な帰属を検討した。研究用として作製した NCM 正極と黒鉛負極を用いたフルセルに対して DRT 解析による抵抗分離を実施し、電気化学的に有意な 4 成分に分離することが



できた。各成分の電気化学的な帰属に向けて、各成分の SOC 依存性から電荷移動抵抗を判別し、電極密度依存性や保存試験時の抵抗変動に基づき、接触抵抗と被膜抵抗を切り分けた。その結果、分離した抵抗成分はそれぞれ高周波側から、正極の被膜抵抗+接触抵抗、負極の被膜抵抗、負極の電荷移動抵抗、正極の電荷移動抵抗、に帰属されることを明らかにした。さらに、DRT 解析の実用的な運用に向けて、市場に流通している車載電池の電極を用いたフルセルに対しても同様に分離・帰属を検討した。車載電池の電極では研究用の電極に比べて多くの抵抗成分が検出され、電気化学的に有意な 5 成分に分離することができた。しかしながら、研究用電極に対して実施した初期状態における電極解析のみではすべての抵抗成分を帰属することは困難であった。車載電池の抵抗成分帰属には、種々のサイクル試験や保存試験による各成分の変化などの情報も加えて総合的に判断する必要がある。

上述の通り、本研究では車両の入出力特性に寄与する動的抵抗の劣化挙動解明として、劣化に伴う充放電抵抗差発生のメカニズム解明に取り組んだ。この取り組みでは、直流抵抗解析から得られた充放電抵抗差に対して、インピーダンス測定を用いた抵抗分離結果や材料劣化挙動と紐づけて考察することでメカニズムを明らかにすることができた。この事例で示したように、内部抵抗のメカニズム解明には抵抗分離が必須であるといえる。本事例はハーフセルを対象とした解析であったため、従来の等価回路モデルフィッティングを用いた抵抗分離のみで解析することができたが、フルセルが対象となった場合には抵抗分離がより困難になるため、DRT 解析技術が必要になる。3 章では、研究用のフルセルに対して DRT 解析技術を適用検討し、従来手法では困難であった抵抗成分の分離および電気化学的な帰属が可能なことを確認した。また、車載電池の電極を用いた場合においても同様に電気化学的に有意な成分に分離可能なことを確認でき、本手法のリチウムイオン電池の解析に対する有用性を示すことができた。

近年、高エネルギー密度化が可能な次世代電池である全固体 LIB の開発が加速されているが、この電池系は固体-固体界面を有することから、従来の液系 LIB に比べて内部抵抗解析や劣化機構がさらに複雑になることが想定される。本研究で明らかにした充放電抵抗差は全固体 LIB でも同様に発生すると考えられるため、全固体 LIB における材料改良指針や車両の入出力制御、劣化予測にそのまま活用可能な知見であるといえる。また、抵抗分離や劣化機構解明もより困難になることから DRT 解析技術の需要が高まることが予測される。したがって、本研究は現行の液系 LIB だけでなく、次世代の全固体 LIB 開発にも貢献できる重要な知見を提供することができたといえる。本研究成果を基に、蓄電池の内部抵抗や劣化機構解析といった基礎・基盤研究が加速され、革新的な蓄電池が実現することを期待したい。

## 発表リスト

### 関連論文

1. **Yuta Shimonishi**, Daisuke Mori, Yuki Maeda, Sou Taminato, Nobuyuki Imanishi, Shuhei Yoshida,  
“Investigation of the Difference in Charge/Discharge Resistance for Cathode Materials after Cycle Test Combined with STEM -EELS and XAFS Analysis”,  
*J. Electrochem. Soc.*, 168 (4) 040533 (2021), <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abf506>

### 参考論文

1. Yoshinori Satou, **Yuta Shimonishi**, Shigeki Komine, Sumera Shimizu, Shinich Itou, Hideo Asai,  
“Hysteretic Phenomena between Charging and Discharging in  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-\sigma}$ ”,  
*J. Electrochem. Soc.*, 164 (12) A2790-A2793 (2017)
2. Satoko Abe, Shoko Iwasaki, **Yuta Shimonishi**, Shigeki Komine, Fumio Munakata,  
“Effect of Ni and Ti substitutions on  $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  electrical conductivities at high temperature”,  
*Solid State Commun.*, 244, 64 ( 2016)

### プレゼンテーション \* 発表者

1. 下西 裕太\*, 児玉 幸男, 山本 信雄, 森 大輔, 今西 誠之, 吉田 周平  
“NCM 正極の表面構造変化が電池特性に及ぼす影響”,  
第 60 回電池討論会, 1A25, 京都

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、多くの方々のご指導ならびにご支援ご協力を頂き、ここに深く感謝申し上げます。特に、終始懇切なるご指導とご鞭撻を頂きました三重大学工学研究科 エネルギー変換化学講座 教授 今西誠之先生、准教授 森大輔先生、助教 田港聡先生に厚く御礼申し上げます。また、有用な御助言、御議論を賜りました三重大学工学研究科 教授 石原篤先生、同教授 金子 聡先生に厚く御礼申し上げます。

また、実験データ取得などにおいてご協力を頂きましたエネルギー変換化学研究室の皆様にも深く感謝致します。中でも、前田祥希君には多数のサポートを頂きましたので、感謝申し上げます。大学での事務手続きでご協力を頂きました西川香代様に感謝致します。

本研究の機会を与えて頂いた株式会社デンソー 八束真一様、柴田大輔様、吉田周平様に心より感謝申し上げます。社内での実験データ取得においてご尽力頂いた浅井英雄様、児玉幸男様、渡辺正規様、榊原弘一朗様に深く感謝申し上げます。また、同僚の皆様には、会社での業務に対して特段のご配慮を頂き、感謝致します。