

## 2021 年度 若手・女性研究者奨励金 レポート

研究課題	<b>リチウムイオン電池用複合電極の電気化学インピーダンス解析</b>
キーワード	①電気化学、②リチウムイオン電池、③交流インピーダンス法

### 研究者の所属・氏名等

フリガナ 氏名	タタラ リョウイチ 多々良 涼一
配付時の所属先・職位等 (令和3年4月1日現在)	東京理科大学 理学部第一部 応用化学科 助教
現在の所属先・職位等 (令和4年7月1日現在)	同上
プロフィール	2017年 横浜国立大学大学院博士後期課程修了・博士(工学) -2019年 マサチューセッツ工科大学 博士研究員 -2020年 横浜国立大学 特任教員(助教) 2020年- 東京理科大学 助教(現職) 研究対象：蓄電池、燃料電池、電解質溶液

### 1. 研究の概要

電気化学インピーダンス法は、交流信号の周波数応答を解析することで電池を解体することなく正負極での抵抗成分を定量的に分離評価できるため、高性能電池の材料開発において充電・放電中の反応素過程を理解する測定法として広く利用されてきた。しかし、リチウムイオン電池で使用される複合電極は、活物質粉末、導電剤や高分子結着剤の混合物層からできているため、交流インピーダンススペクトルは多種の抵抗成分が複雑に重なり合い、経験的かつ半定量的な評価に留まっている。特に最近の学術論文でさえも、異なる帰属を元に議論を進める論文が多数出版される状況にある。本研究では精密な3極式測定と緩和時間分布解析、X線光電子分光測定を組み合わせ、複合電極中における交流インピーダンススペクトルの帰属を正確に解明することを目指した。

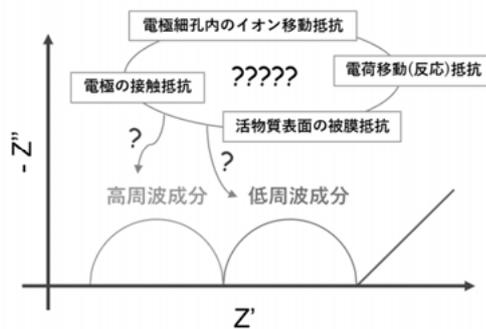
### 2. 研究の動機、目的

リチウムイオン電池において、活物質、導電剤、結着剤を含む複合電極のインピーダンス解析はその複雑さから長きにわたり各抵抗成分の帰属が議論されてきた。一般に、複合電極のインピーダンススペクトルにおいては、少なくとも2つの抵抗成分が時定数の違いで分離できる。2019年のノーベル化学賞を吉野博士と分け合った Goodenough 博士らが、1985年の論文で高周波成分を界面被膜抵抗と帰属してから、現在に至るまで多くの研究者が高周波成分を被膜抵抗として報告している(*JES*, 132, 1521 (1985).)。一方、複合電極内の粒子間接触抵抗や、複合電極細孔中のイオン移動の抵抗に帰属する報告もなされている。1980年代より、当該分野の各研究者らが独自の方法で作製した複合電極を評価する際の単なるツールとして電気化学インピーダンス法が利用された結果、単に既報の文献の帰属例を引用して議論するだけの状況が続いている。そのため、帰属の真偽について見過ごされたまま電池の高性能化のみが優先されてきた。例えば、高周波数で分離した抵抗成分を界面被膜に帰属する論文、一方で粒子間接触抵抗に帰属する論文など、矛盾する解釈の論文が数多く出版されているのが現状である。上述した界面被膜抵抗は、活物質中へのリチウムイオンの脱挿入を伴う電極反応を高速化

するための重要なパラメーターであり、間違った帰属は新規材料の特性評価において議論全体の崩壊を招くことは想像に難くない。複合電極において複数現れる抵抗成分を正確に理解しその帰属を明確化することは、化学反応を理解する学術的価値を有するだけでなく、電池の高速充放電を可能とする実用性能にとっても必要な研究である。

申請者の先行研究において、 $\text{LiCoO}_2$  複合正極の充放電時のインピーダンススペクトルについて、高周波側成分を「接触抵抗と複合電極細孔内のイオン移動抵抗の和=細孔由来抵抗」、低周波成分を「電荷移動反応抵抗と被膜抵抗の和」とであると実験的に明らかにした(*JES, 166, A5090 (2019).*)。しかし、負極での詳細な知見が得られていない。正極上の被膜と負極上の被膜では形態や化学組成が大きく異なるため、抵抗成分が3つに分かれることが予備実験により分かっている。リチウムイオン電池は4ボルトの高電位差で作動するため、正極と負極の作動電位が大きく異なり、正極の帰属をそのまま負極に適用することはできない。本研究では、この複合電極インピーダンススペクトルの帰属を負極側で明らかにした上で、蓄電池研究への更なる応用の足がかりとすることを目指した。

複合電極のインピーダンススペクトル



① 帰属に対する統一見解がない

② 高周波側を被膜抵抗・低周波側を電荷移動抵抗とする帰属が多い→測定結果との矛盾が散見される

複合電極 = 活物質(灰) + 導電性炭素(黒) + 高分子バインダー(白)

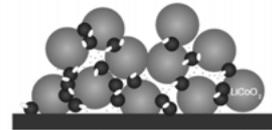


図1 これまで報告されてきたインピーダンススペクトル帰属の問題点

### 3. 研究の結果

データの掲載は論文投稿のため差し控えるが、申請者の先行研究で行った  $\text{LiCoO}_2$  電極での検討を発展させ、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  スピネル型正極及びシリコン系負極において検討を行った。申請者の先行研究にて設計した対称3極セル(図2)には、参照極としてこれまで金属メッシュ上に塗布した  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  電極を用いてきたが、リチウム金属や  $\text{LiFePO}_4$  をメッシュ上に析出又は塗布することで同様の測定が可能であることを確認し、電解液中に存在する溶存物質の酸化還元電位によって参照極を適宜選択可能であることが見出された。

また、シリコン系負極のインピーダンススペクトルを緩和時間分布解析したところ(図3)、3成分以上の抵抗成分の存在が示唆される結果が得られ、現在、反応の各素過程がどの抵抗成分に対応するかを詳細に調査している。

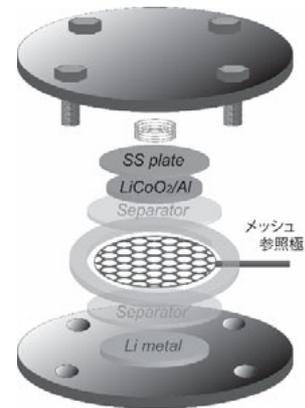
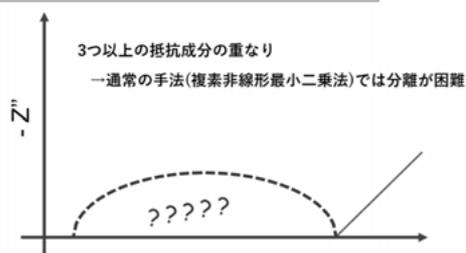


図2 設計した対称3極セル

負極複合電極のインピーダンススペクトル



緩和時間分布(DRT)解析法を利用

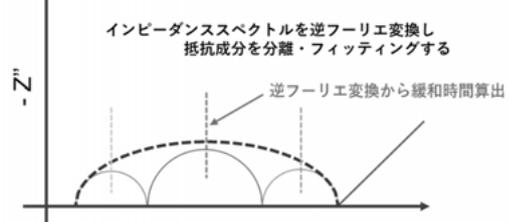


図3 緩和時間分布(DRT)解析法の模式図

一方で、得られたインピーダンススペクトルの経時変化(繰り返し充放電に伴う抵抗増大)を観察すると、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ スピネル型正極及びシリコン系負極のどちらに於いてもサイクル経過に伴い抵抗成分は増大していった。これは大型放射光施設Spring-8にて行った硬X線光電子分光測定から見積もった、電極活物質の表面皮膜厚の傾向とも一致する。繰り返し充放電に伴う高電位・低電位への曝露によって電池セル内の電解液が電気分解し、その分解物が電極表面を被覆することによって抵抗成分となり、電池性能が劣化していくと考えられる。

#### 4. 研究者としてのこれからの展望

申請者の先行研究で報告した $\text{LiCoO}_2$ 複合正極のインピーダンススペクトルについての帰属提案(*JES, 166, A5090 (2019).*)は既に120回以上引用されている。一方で、黒鉛やシリコン等の負極材料の帰属は、正極とは明確に異なることが予想されていたものの、詳細な帰属が不明であった。本研究で得られた $\text{LiCoO}_2$ 複合正極以外の正極材料についての知見、また負極材料についての知見は、申請者の先行研究で行った提案を更に一般化する上で極めて有用であった。これらの結果についてはそれぞれ論文として発表する準備を行っており、蓄電池の内部抵抗の定量評価手法について本研究分野への更なる貢献を行っていく。

#### 5. 支援者（寄付企業等や社会一般）等へのメッセージ

交流インピーダンス法は電気化学を扱う大学研究室・企業で広く用いられる手法である。手法自体は一般的であっても、こと複合電極の測定、特に3極式測定にはその複雑さから大きな困難があった。このような測定系で、より明快かつ厳密な帰属を解明する本研究は電気化学インピーダンス法の進歩及び普及といった面からも大きく貢献できると考える。また、産業で電池セルに実際に使用される電極は「複合電極」であり、これまで厄介な解析として知られていた複合電極のインピーダンス解析をより明瞭な帰属モデルで解明することは、産業レベルでの作製電極診断においても大きく貢献できると言える。今後はさらに、リチウムイオン電池用の機能性バインダー、さらには次世代蓄電池であるナトリウムイオン電池、カリウムイオン電池の評価にも応用し、更なる発展的研究へ繋げたい。

XPS(X線光電子分光)による被膜厚評価

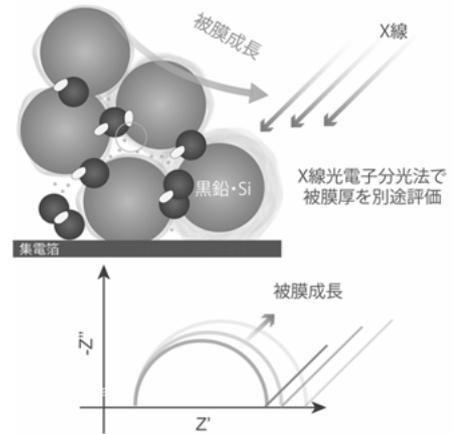


図4 被膜厚評価の概要

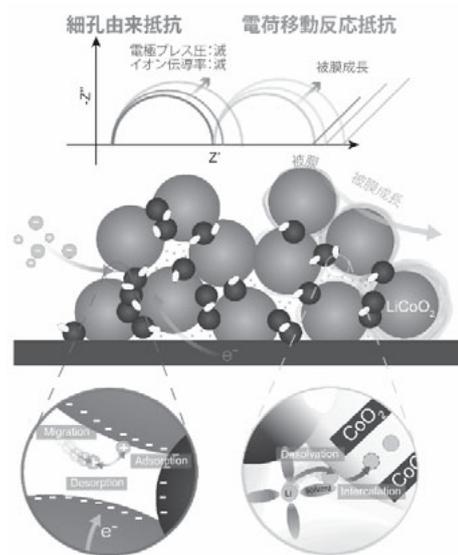


図5  $\text{LiCoO}_2$  複合電極の抵抗成分の帰属