

令和 2 年 5 月 26 日現在

機関番号：13903

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19129

研究課題名（和文）リチウムイオン電池における非対称な充電・放電反応経路と最適設計

研究課題名（英文）Asymmetry and optimization of charge-discharge reaction for rechargeable Li ion battery

研究代表者

中山 将伸（Nakayama, Masanobu）

名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：10401530

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,300,000円

研究成果の概要（和文）：蓄電池の充電・放電過程における抵抗をラプラス変換インピーダンス法により分離し、電池電極反応の最適化指針を提案した。特に金属Li負極の実用化を妨げる大きな要因であるデンドライトが関係する脱溶媒抵抗について検証した。直流分極法に更にラプラス変換インピーダンス法により実験的に脱溶媒抵抗と溶媒抵抗には非対称性が存在することを示した。実験結果の解析により一般的に大きなエネルギーロスを生じると考えられている脱溶媒抵抗より、溶媒抵抗の方が大きな抵抗を有することを明らかにした。また、充電時のみ起こるデンドライトは、充電時の脱溶媒抵抗が大きい程抑制されることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

環境・エネルギー問題の解決に結びつく高性能蓄電池の製作のために、これまでほとんど研究の行われて来なかった、充電と放電の抵抗分離を実施した。実用電池に用いられているLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>正極材料や、次世代電池の候補である金属リチウム負極材料に対して、特に検証を行った。特にリチウム金属負極では、これまで直感的に脱溶媒反応が律速と考えられてきたが、今回の測定では逆反応の溶媒反応が律速となることが示された。以上から、金属リチウム負極の利用には脱溶媒抵抗の増加と溶媒抵抗の減少という非対称な反応制御をする指針を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：In this research, we suggest design principles for the optimization of electrode reaction by separating charge/discharge polarization using Laplace transform impedance (LTI). In particular, the desolvation resistance of the Li metal electrode, which is strongly related to the inhibition of Li dendrite formation, is investigated by applying a LTI technique. The analysis revealed asymmetry in the desolvation/solvation resistances of Li metal electrodes. The desolvation resistances, which supposedly require large amounts of energy derived from the strong interaction between Li<sup>+</sup> ion and solvents, were smaller than the solvation resistances. It has also been revealed that the larger resistance in the desolvation process is effective for suppressing Li dendrite formation further.

研究分野：無機固体化学、固体イオニクス

キーワード：ラプラス変換インピーダンス法 充放電非対称性 リチウムイオン電池 Li金属電極 抵抗解析 脱溶媒抵抗

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン二次電池は安全で軽量・高エネルギー密度を有し、小型電子機器のバッテリーとして幅広く用いられてきた。最近では大型用途への応用も進められており、更なる性能や安全性の向上のための研究が盛んに行われている。代表的なリチウムイオン電池負極材料である金属 Li 負極は、電池のエネルギー密度を向上させる上で最も有望な材料<sup>1</sup>であるが、充電時の Li デンドライトの析出が実用化の障害となっている。Tao ら<sup>2</sup>は Li デンドライトの生成は電解液の濃度勾配と相関があり、電極・電解液の界面抵抗を大きくすることでデンドライトを抑制できることを報告している。電解液の濃度勾配が影響する Li 金属・電解液界面抵抗は放電時の溶媒和抵抗、および充電時の脱溶媒和抵抗であるが、従来の脱溶媒和抵抗に関する研究<sup>3</sup>は交流インピーダンス測定を用いて行われており、溶媒和抵抗と脱溶媒和抵抗の平均の情報でしか議論できていない。しかし、電極・電解液界面での反応である溶媒和・脱溶媒和反応は、もう一つの界面抵抗である電荷移動抵抗と同じく、充電時と放電時で非対称性が存在すると考えられる<sup>4</sup>。そのため、抵抗機構を詳細に解析するために、充電過程と放電過程を分離して解析する必要がある。

### 2. 研究の目的

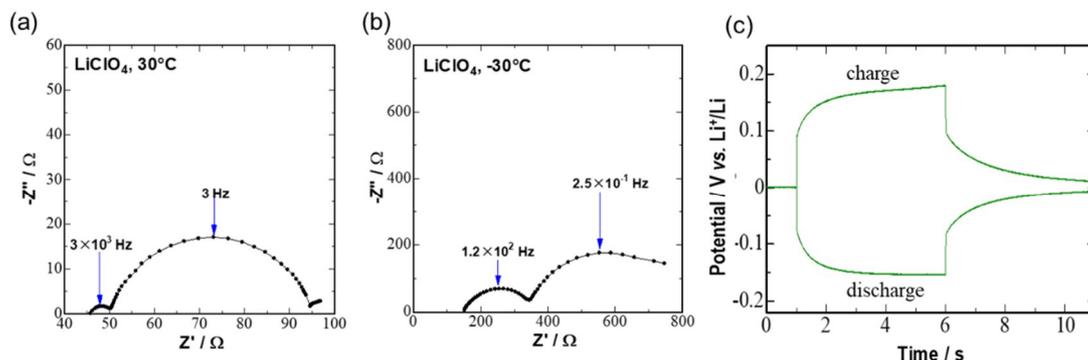
本研究では、ラプラス変換インピーダンス法を用いて溶媒和・脱溶媒和抵抗の分離および解析を試みた。そして、充電時の脱溶媒和抵抗と Li デンドライトの生成の相関について調査した。

### 3. 研究の方法

ラプラス変換インピーダンス法では、入力信号である電流パルスと応答信号である応答電圧をラプラス変換することでインピーダンススペクトルを得ることができる。電流値と充電・放電を選択できるので充放電時の非対称な反応の解析と高電流密度での測定が可能となる。本研究では作用極、対極、参照極に Li 金属を用いた三極式対称セルに対し解析を行った。直流を用いるラプラス変換インピーダンス法では、 $10^3 \sim 10^2$  Hz 以上の周波数帯でノイズの影響を受ける。しかし脱溶媒和抵抗は  $10^3$  Hz 程度で現れることが報告されているため、抵抗の時定数を上げるために低温測定が必要である。そのため、他の溶媒に比べ -48℃ と低い凝固点をもつ PC (propylene carbonate) を溶媒として選択した。また、Li 塩依存性を評価するため、PC に  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiTFSI}$  ( $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ) を 1 mol/L 溶かした電解液を用いて測定を行った。一方、ラプラス変換インピーダンス法を適用する前に抵抗成分の時定数を測定するために交流インピーダンス測定を行った。印加電圧は 10 mV とした。また、ラプラス変換インピーダンス法では、印加電流値を、S/N 比と副反応のバランスにより、 $200 \mu\text{A}$  ( $177 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) とした。また、パルス時間を 5 秒とし、1 秒あたり 10,000 点のプロット間隔で測定した。また、マイクロ電極を用いて、それぞれの電解液を用いたセルの Li 析出形態を SEM 観察し、脱溶媒和抵抗と Li デンドライトの程度についての相関を調べた。

### 4. 研究成果

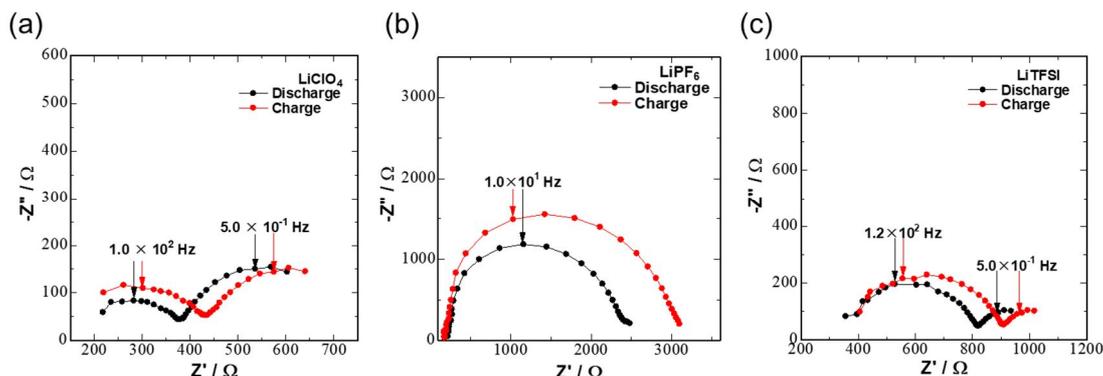
Li 塩に  $\text{LiClO}_4$  を用いた場合の Li 対称セルの電気化学測定結果を Figure 1 に示す。Figure 1 (a) に示すように、30℃ における交流インピーダンス測定では、2 つの円弧成分を確認することが出来た。adoatom モデルを用いた報告では、電極・電解液界面の交流インピーダンス測定で現れた 2 つの円弧成分を高周波側 ( $10^3 \sim 10^2$  Hz) が脱溶媒和、低周波側 ( $10^2 \sim 10^1$  Hz) が電荷移動抵抗と考察している<sup>5</sup>。本研究で得られた円弧成分と過去の報告と時定数がよく一致しているため、高周波側の円弧が溶媒和・脱溶媒和抵抗、低周波側の円弧が電荷移動抵抗に起因すると考察した。しかし、直流を用いたラプラス変換インピーダンス法では、高周波でのノイズが測定する際に課題となっている。そこで本研究では、抵抗の時定数を上げるために -30℃ で測定を行った。Figure



**Figure 1.** Electrochemical measurement results of three-electrode Li cells with a liquid electrolyte containing  $\text{LiClO}_4$  salt. AC impedance measurement results obtained (a) at 30 °C and (b) at -30 °C. (c) Time dependence of the response potential to the current pulse of the charge and discharge processes with a current density of  $200 \mu\text{A}$  at -30 °C.

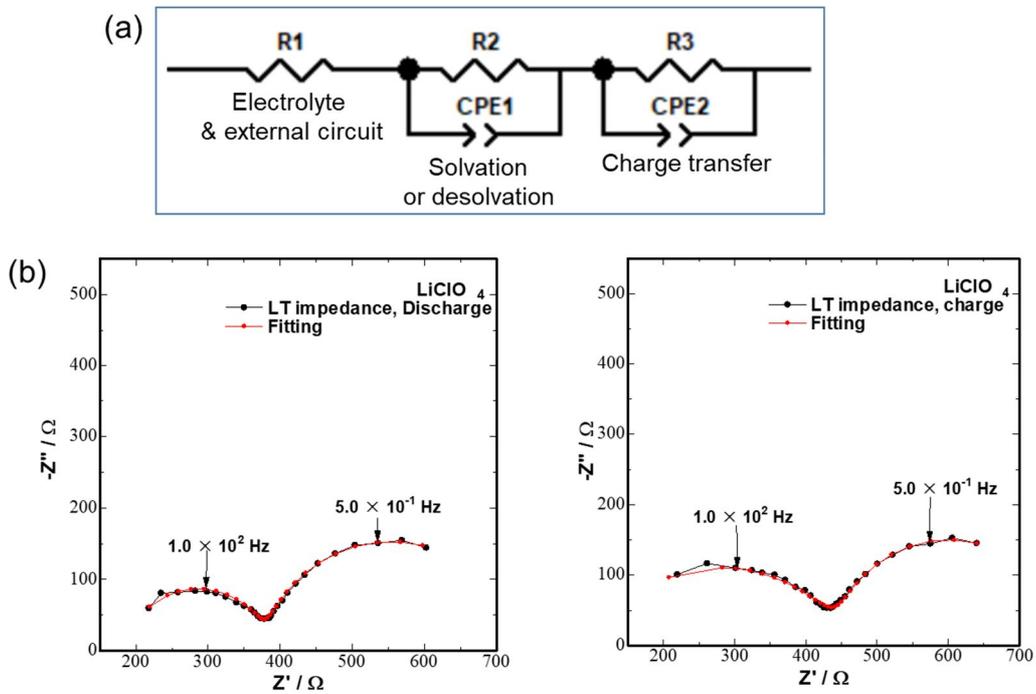
1(b) に-30 °Cにおける交流インピーダンス測定結果を示す。高周波側の円弧成分の時定数に着目すると、30 °Cでの測定に比べ溶媒和・脱溶媒和抵抗の時定数が増加したことを確認することができた。したがって、-30 °Cのセルに対して、ラプラス変換インピーダンス法を適用し、溶媒和抵抗と脱溶媒和抵抗の分離を目指した。Figure 1(c) に充電方向および放電方向のパルス電流に対する、電圧変化の結果を示す。充放電曲線においても非対称性が見られるが、本研究では、このデータに対して、ラプラス変換を行うことによって、インピーダンスプロットを取得し、詳細に抵抗解析を行った。

Figure 2 に、各塩を用いた Li 対称セルの入力電流値 200  $\mu$ A における応答電圧から得られたインピーダンススペクトルを示す。LiClO<sub>4</sub> と LiTFSI を用いた場合は充放電時でそれぞれ 2 つの円弧成分が現れた。これらの半円は交流インピーダンス測定の結果と時定数が良く一致しているため、高周波側が溶媒和・脱溶媒和、低周波側が電荷移動に起因すると考えられる。LiPF<sub>6</sub> を用いた場合は充放電時共にナイキストプロット上では半円が 1 つに見える。これは溶媒和・脱溶媒和過程と電荷移動過程の活性化エネルギーの差が大きく、低温にしたことで両抵抗の時定数の差が縮まったためであると考えられる。

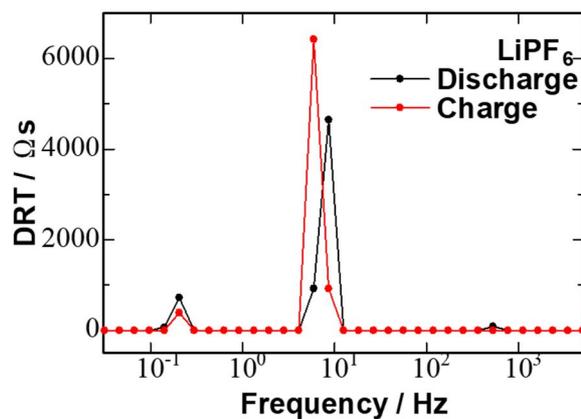


**Figure 2.** Laplace transform impedance results of three-electrode Li cells with electrolyte using salts of (a) LiClO<sub>4</sub>, (b) LiPF<sub>6</sub>, and (c) LiTFSI at -30 °C. Black and red dots indicate the results of the discharging and charging process, respectively.

次に、等価回路を用いてインピーダンススペクトルのフィッティングを行った。用いた等価回路を Figure 3 (a) に示す。R1 には電解液抵抗、充電時の R2 には溶媒和抵抗、放電時の R2 には脱溶媒和抵抗、R3 には電荷移動抵抗を設けた。LiPF<sub>6</sub> を用いた場合のインピーダンススペクトルの円弧成分はナイキストプロット上では 1 つに見えるので、Figure 4 に示す DRT 分布<sup>1</sup>を用いて異なる時定数をもつ円弧成分が 2 つ存在することを確認した。また、これら 2 つの抵抗成分の時定数が、高周波側が溶媒和・脱溶媒和抵抗、低周波側が電荷移動抵抗に対応していることを確認した。作成した等価回路を用いてラプラス変換インピーダンス法で得られたインピーダンススペクトルを non-linear least square (CNLS) 法でフィッティングを行った。LiPF<sub>6</sub> を用いた場合も DRT 分布の結果から、2 つの抵抗成分が存在すると考えられるので、同様の等価回路を用いてフィッティングを行った。Figure 3 (b) および (c) に LiClO<sub>4</sub> を用いた場合のフィッティング結果を例として示す。他のすべてのフィッティングにおいて、 $\chi^2$  値も 10<sup>-4</sup> 以下となっている。Table 1 に各 Li 塩の脱溶媒和・溶媒和抵抗の値を示した。全ての Li 塩を用いた場合に溶媒和抵抗が脱溶媒和抵抗より大きい抵抗値を示した。LiPF<sub>6</sub> は DRT 分布の結果からも充電時の方が抵抗が大きいことが示されているため、妥当な結果であると考えられる。従来、脱溶媒和過程において溶媒分子を解離するために大きなエネルギーが必要であると考えられていたが、ラプラス変換インピーダンス法を用いて充放電時の抵抗分離を行ったところ溶媒和抵抗が脱溶媒和抵抗より大きいことが示唆された。



**Figure 3.** Equivalent circuit fitting for three-electrode Li cells at  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (a) Equivalent circuit, where R1 is the sum of the resistances of the electrolyte and the external circuit, R2 is the solvation resistance (during charging) or desolvation resistance (during discharging), and R3 is the charge transfer resistance. (b) Fitting results for the Laplace transformation impedance of the cell using  $\text{LiClO}_4$  salt as an example (left: discharge process, right: charge process).

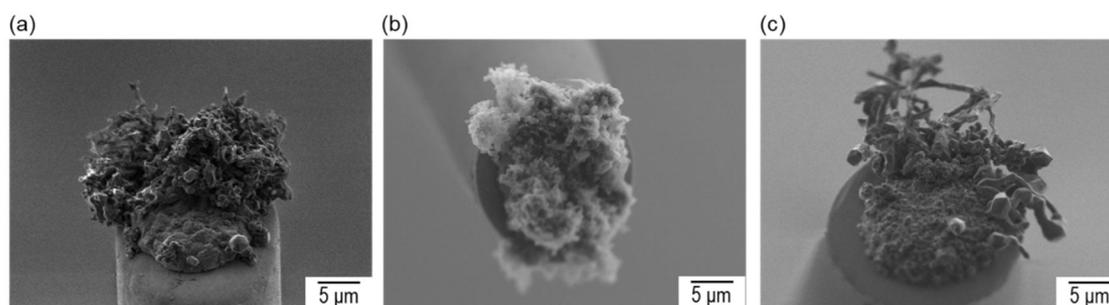


**Figure 4.** Distribution of relaxation times (DRT) in a three-electrode Li cell using  $\text{LiPF}_6$  salt at  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Black and red plots indicate the data in the discharge and charge processes, respectively.

**Table 1.** Desolvation and solvation resistance values of three-electrode cells using each Li salt at  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

| Li salt          | Desolvation resistance / $\Omega$ | Solvation resistance / $\Omega$ |
|------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| $\text{LiClO}_4$ | 194                               | 351                             |
| $\text{LiPF}_6$  | 1925                              | 2680                            |
| $\text{LiTFSI}$  | 473                               | 559                             |

また、Figure 5 に示す、各電解液を用いた場合の Li 析出形態の SEM 像から、脱溶媒和抵抗が大きい  $\text{LiPF}_6$  を用いたセルにおいて、Li デンドライトが抑制されていることがわかった。本研究により、デンドライト抑制に関係するとされる電極/電解液界面の抵抗の分離と、その抵抗におけるデンドライト抑制の程度との相関を示すことに成功した。



**Figure 5.** SEM images of the Li metal electrodes charged in the cells using propylene carbonate electrolytes with salts of (a)  $\text{LiClO}_4$ , (b)  $\text{LiPF}_6$ , and (c)  $\text{LiTFSI}$  salts.

#### 【References】

- 1 Y. Li, K. Leung and Y. Qi, *Acc. Chem. Res.*, 2016, **49**, 2363–2370.
- 2 R. Tao, X. Bi, S. Li, Y. Yao, F. Wu, Q. Wang, C. Zhang and J. Lu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 7003–7008.
- 3 T. Abe, H. Fukuda, Y. Iriyama and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**, A1120.
- 4 M. Nakayama, N. Nishimura, Y. Kondo, H. Takeda and T. Kasuga, *J. Solid State Electrochem.*, 2017, **21**, 1137–1143.
- 5 N. Masanobu, I. Hiromasa, U. Yoshiharu and M. Wakihara, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 10603–10607.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 7件）

|   |                             |
|---|-----------------------------|
| 1. 著者名<br>Nakayama Masanobu, Kanamori Kenta, Nakano Koki, Jalem Randy, Takeuchi Ichiro, Yamasaki Hisatsugu  | 4. 巻<br>19                  |
| 2. 論文標題<br>Data Driven Materials Exploration for Li Ion Conductive Ceramics by Exhaustive and Informatics Aided Computations  | 5. 発行年<br>2018年             |
| 3. 雑誌名<br>The Chemical Record   | 6. 最初と最後の頁<br>771 ~ 778     |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>doi.org/10.1002/tcr.201800129   | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-                   |
| 1. 著者名<br>Nakano Koki, Noda Yusuke, Tanibata Naoto, Nakayama Masanobu, Kajihara Koichi, Kanamura Kiyoshi  | 4. 巻<br>9                   |
| 2. 論文標題<br>Computational investigation of the Mg-ion conductivity and phase stability of MgZr4(P04)6  | 5. 発行年<br>2019年             |
| 3. 雑誌名<br>RSC Advances  | 6. 最初と最後の頁<br>12590 ~ 12595 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>DOI: 10.1039/c9ra00513g   | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)  | 国際共著<br>-                   |
| 1. 著者名<br>Shimokawa Kohei, Atsumi Taruto, Harada Maho, Ward Robyn E., Nakayama Masanobu, Kumagai Yu, Oba Fumiyasu, Okamoto Norihiko L., Kanamura Kiyoshi, Ichitsubo Tetsu | 4. 巻<br>7                   |
| 2. 論文標題<br>Zinc-based spinel cathode materials for magnesium rechargeable batteries: toward the reversible spinel?rocksalt transition                                     | 5. 発行年<br>2019年             |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Materials Chemistry A  | 6. 最初と最後の頁<br>12225-12235   |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1039/c9ta02281c  | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-                   |
| 1. 著者名<br>Noda Yusuke, Otake Masanari, Nakayama Masanobu  | 4. 巻<br>21                  |
| 2. 論文標題<br>Descriptors for dielectric constants of perovskite-type oxides by materials informatics with first-principles density functional theory                        | 5. 発行年<br>2020年             |
| 3. 雑誌名<br>Science and Technology of Advanced Materials  | 6. 最初と最後の頁<br>92-99         |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1080/14686996.2020.1724824   | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)  | 国際共著<br>-                   |

|   |                           |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Nakayama Masanobu, Ishida Kunihiro, Watanabe Kentaro, Tanibata Naoto, Takeda Hayami, Maeda Hirota, Kasuga Toshihiro | 4. 巻<br>5                 |
| 2. 論文標題<br>First-Principles Density Functional Theory Calculations for Formic Acid Adsorption onto Hydro-Garnet Compounds     | 5. 発行年<br>2020年           |
| 3. 雑誌名<br>ACS Omega   | 6. 最初と最後の頁<br>4083 ~ 4089 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acsomega.9b03746  | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)  | 国際共著<br>-                 |

|  |                         |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Tanibata Naoto, Morimoto Riku, Nishikawa Kei, Takeda Hayami, Nakayama Masanobu | 4. 巻<br>92              |
| 2. 論文標題<br>Asymmetry in the Solvation/Desolvation Resistance for Li Metal Batteries      | 5. 発行年<br>2020年         |
| 3. 雑誌名<br>Analytical Chemistry   | 6. 最初と最後の頁<br>3499-3502 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acs.analchem.9b05321                                 | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-               |

|  |                       |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名<br>Takeda Hayami, Nakano Koki, Tanibata Naoto, Nakayama Masanobu  | 4. 巻<br>21            |
| 2. 論文標題<br>Novel Mg-ion conductive oxide of $\mu$ -cordierite Mg <sub>0.6</sub> Al <sub>1.2</sub> Si <sub>1.8</sub> O <sub>6</sub> | 5. 発行年<br>2020年       |
| 3. 雑誌名<br>Science and Technology of Advanced Materials   | 6. 最初と最後の頁<br>131~138 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1080/14686996.2020.1730237  | 査読の有無<br>有            |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)   | 国際共著<br>-             |

|   |                        |
|---|------------------------|
| 1. 著者名<br>Kobayashi Yuki, Sawamura Miho, Kondo Sayaka, Harada Maho, Noda Yusuke, Nakayama Masanobu, Kobayakawa Sho, Zhao Wenwen, Nakao Aiko, Yasui Akira, Rajendra Hongahally Basappa, Yamanaka Keisuke, Ohta Toshiaki, Yabuuchi Naoaki | 4. 巻<br>in press       |
| 2. 論文標題<br>Activation and stabilization mechanisms of anionic redox for Li storage applications: Joint experimental and theoretical study on Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> /LiMnO <sub>2</sub> binary system                         | 5. 発行年<br>2020年        |
| 3. 雑誌名<br>Materials Today in press  | 6. 最初と最後の頁<br>in press |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.mattod.2020.03.002  | 査読の有無<br>有             |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)  | 国際共著<br>-              |

|  |                     |
|--|---------------------|
| 1. 著者名<br>Nakano Koki, Noda Yusuke, Tanibata Naoto, Takeda Hayami, Nakayama Masanobu, Kobayashi Ryo, Takeuchi Ichiro   | 4. 巻<br>8           |
| 2. 論文標題<br>Exhaustive and informatics-aided search for fast Li-ion conductor with NASICON-type structure using material simulation and Bayesian optimization | 5. 発行年<br>2020年     |
| 3. 雑誌名<br>APL Materials  | 6. 最初と最後の頁<br>41112 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1063/5.0007414  | 査読の有無<br>有          |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)   | 国際共著<br>-           |

|  |                         |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Zijian Yang, Robyn E Ward, Naoto Tanibata, Hayami Takeda, Masanobu Nakayama, Toru Asaka  | 4. 巻<br>124             |
| 2. 論文標題<br>Arrangement in La1/3NbO3 Obtained by First-Principles Density Functional Theory with Cluster Expansion and Monte Carlo Simulation | 5. 発行年<br>2020年         |
| 3. 雑誌名<br>The Journal of Physical Chemistry C  | 6. 最初と最後の頁<br>9746-9754 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acs.jpcc.0c01350   | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)   | 国際共著<br>-               |

〔学会発表〕 計3件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>谷端直人・森本陸・中野高毅・西村哲光・中山将伸                      |
| 2. 発表標題<br>ラプラス変換インピーダンス法を用いたLiMn2O4電極における 充放電反応の過渡過程解析 |
| 3. 学会等名<br>日本セラミックス協会2019 年年会、2019年3月25日、東京             |
| 4. 発表年<br>2019年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>森本陸・西村哲光・谷端直人・中山将伸                   |
| 2. 発表標題<br>ラプラス変換インピーダンス法を用いたLiMn2O4における抵抗機構の解明 |
| 3. 学会等名<br>第59回電池討論会、2018年11月28日、大阪             |
| 4. 発表年<br>2018年                                 |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>中山将伸、中野高毅、小林亮、竹内一郎                          |
| 2. 発表標題<br>データ科学と材料計算によるエネルギー変換セラミックスの最適化              |
| 3. 学会等名<br>日本セラミックス協会、第31回秋季シンポジウム、2018年9月5日、名古屋（招待講演） |
| 4. 発表年<br>2018年  |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|  | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|