分離された正極辺部および負極辺部を設けた5極Ref付きリチウムイオン電池セルの 電位挙動解析および交流インピーダンス試験

光田 憲朗,* 原 聡, 竹村 大吾

三菱電機株式会社 先端技術総合研究所 (〒661-8661 兵庫県尼崎市塚口本町 8-1-1)

Polarization Study and AC-Impedance Measurement of a Lithium-ion Battery with a Separated Extra Positive-side and a Separated Extra Negative-one Using Five Reference Electrodes

Kenro MITSUDA,* Satoshi HARA, and Daigo TAKEMURA

Advanced Technology R&D Center, Mitsubishi Electric Corporation,
8-1-1, Tsukaguchi-Honmachi, Amagasaki City Hyogo 661-8661, Japan

* Corresponding author: Mitsuda.Kenro@cs.MitsubishiElectric.co.jp

ABSTRACT

Five reference electrodes (Li/Li⁺) were embedded around a square lithium-ion battery (LIB) cell equipped with a separated Extra Positive-side (XP) and a separated Extra Negative-side (XN), and electrical potential changes of the positive (P and XP) and negative (N and XN) electrodes against the reference electrodes (Rx; x=1–5) during charge and discharge with connect or disconnect ammeters (between P and XP and between N and XN) were studied. AC impedance measurement also was conducted with the cell. It confirmed that electric current (CP and CN) flowed with the charge and discharge in the direction to ease the state of charge (SOC) level between P and XP and between N and XN. During charge and discharge of the cell, the positive electrode potential at the separated Extra Positive-side (XP-R2(+)) was reached to that at the positive electrode (P-R1), and that at the separated Extra Negative-side (XN-R3(-)) was reached to that at the negative electrode (N-R1). AC impedance spectra (Nyquist plots) of the positive electrode (P-Rx) or the negative one (N-Rx) against the five reference electrodes were quite different with each other. However, the Nyquist plots of P-N and sum of P-Rx and N-Rx were almost identical whether the positive (P and XP) and negative (N and XN) electrodes were connected with ammeters or not.

© The Electrochemical Society of Japan, All rights reserved.

Keywords : Lithium-ion Battery, Reference Electrode, AC Impedance, Separated Extra Positive-side

1. 緒 言

リチウムイオン電池では、充放電を繰り返した場合の劣化挙動を正極と負極の電位変化で解析したり、交流インピーダンス測定で正極と負極の素反応を分離したりする目的で、実用電池に近いラミネートセルで金属リチウム等を参照電極として挿入する試みが行われている¹⁻¹⁰。電解質を含む有機溶液に浸漬したハーフセルにおいて参照電極を挿入する場合には、作用極（正極もしくは負極）と対極との間に参照電極を設置するのが一般的であるが、ラミネートセルでは困難を伴う。まず第1に、正極と負極の間に設置するには、セパレータに比べて参照電極が分厚過ぎて、セパレータへの挿入が困難な点である。電子絶縁と対称性を保つためには、2枚以上のセパレータを用いて、その間に参照電極を挿入する必要がある、セパレータでの溶液抵抗が実用電池よりも大きくなる。第2に、近接した正極と負極の間に、物理的に大きな参照電極を挿入すると、その存在によって、電流密度分布やリチウムイオンの流れが通常と異なる恐れがある。これらの理由によりリチウムイオン電池の研究者は、参照電極を挿入する際に数々の工夫をしている。

例えば、Mickael Dolle ら¹は、ポリイミドで絶縁コーティングされた直径0.2 mmのCuワイヤーの先端の絶縁

を剥がした上でフラットにして金属Liを付着させてセル内挿入型参照電極とし、これを25 mm × 25 mmの正極LiCoO₂/負極グラファイト系のラミネートセルの2枚のセパレータの間に挟んでセルの中央部に設置し、交流インピーダンス測定を実施している。

Daniel P. Abraham ら²は、エナメルで絶縁コーティングされた直径25 μmのSnメッキされた極細のCuワイヤーの先端の絶縁を剥がした上で金属Liを付着させてLi-Snのセル内挿入型参照電極としこれを32 cm²の円形のセルの2枚のセパレータの間に挟んで中央部に設置して交流インピーダンスによる解析を行っている。

Mao-Sung Wu ら³もセル内挿入型参照電極で、Cuワイヤーの先端に金属Liを付着させて参照電極とし、これを長方形のラミネートセルの2枚のセパレータの間に挟んで設置し、充放電や交流インピーダンスによる解析を行っている。

一方、C. Delacourt ら⁴は、リチウムイオン電池について、作用極と対極を同じ直径の円形とした上で、対極の中央部にドーナツ状の穴をあけ、その外側に参照電極（金属Li電極）を配置して、交流インピーダンス測定と等価回路の検討を行っている。

また、Moses Ender ら⁵は、参照電極を円形の正負極の外周部に設置したT字型の3極式セルを用いて、リチウ

ムイオン電池についての交流インピーダンス測定と等価回路の検討を行っている。

さらに, Mendoza-Hernandez ら⁶は, 円形の電極で, 負極の外形を正極よりも 1 mm 大きくして参照電極を正極の内側に設置して交流インピーダンス測定を行っている。

一方, Dennis W. Dees ら⁷は, リチウムイオン電池について, 参照電極をセル内に設置する場合とセル外 (周辺部) に設置する場合の測定誤差への影響について検討し, セル外に設置する場合には, 正極と負極が 0.4 mm 程度の小さなずれを生じた場合でも交流インピーダンス測定に誤差を生じる可能性を示唆している。ただし, ずれが生じていたとしても, 経時的な交流インピーダンスの変化を観察するのであれば問題ないとしている。

また, Y. Hoshi ら⁸は, 有限要素法シミュレーションを用いて, セル内の電流線分布を乱さないよう参照電極を正極および負極の外に配置することを提案している。

さらに, T. Momma ら⁹は, 正極と正極, 負極と負極を対峙させたシンメトリセルで, 2 極式の交流インピーダンス測定を行っている。なお, T. Momma ら¹⁰は, 別の論文でリチウムイオン電池の Nyquist プロットの二重円弧について高周波側が負極で低周波側が正極に基づく分極であると述べている。

一方, リチウムイオン電池では, 負極が対峙しない余剰正極部があると, 近傍の負極端部で浮遊状の金属リチウムが析出して短絡を起こしやすくなることが知られている¹¹。このため, リチウムイオン電池では, 必ず正極よりも負極の面積が大きくなるように構成されている。しかしながらその劣化メカニズムや電位挙動について調べた文献は少ない。

著者らは, 余剰正極部を模擬した 8 極 Ref 付きリチウムイオン電池を用いて, そのメカニズムの解明を試み¹², リチウムイオン電池に正極余剰部があって電子的に接続されている場合には, 正極から正極余剰部に電流が流れ, セル面内に大きな電位分布が生じることを明らかにし, 正極と正極余剰部との電位差もしくは Li イオンの濃度差を駆動力として, 正極余剰部に接する負極端部で遊離 Li 金属を生成する原因になるのではないかと推察した。

また, 実際に正極張り出し辺および負極張り出し辺を備えた 3 極 Ref 付きリチウムイオン電池を用いて, 充放電および交流インピーダンスについて, 正極と負極の端面が揃った辺, 正極張り出し辺および負極張り出し辺に設置した 3 つの参照電極 (金属 Li) から正極および負極の電位を観測した¹³。その結果, 正極張り出し辺の負極端部で金属リチウムの析出するリスクが高いことを電気化学電位で確認すると共に, 充放電を停止した後も, 正極張り出し辺および負極張り出し辺の電位が徐々に変化し, 正極張り出し辺および負極張り出し辺において, SOC レベルの差異に基づく緩和電流が流れることを示唆する結果を得た。さらに, 正極張り出し辺および負極張り出し辺に参照電極を設置した場合には, P-N 間の交流インピーダンスの測定結果 (Nyquist プロット) とは大きく異なり, 正極張り出し辺および負極張り出し辺で流れる緩和電流の影響を受けていることを示唆する結果を得た。

本報告では, 先の報告¹³で, 充放電を停止した後も, 正極張り出し辺および負極張り出し辺の電位が徐々に変化し, 正極張り出し辺および負極張り出し辺において, SOC レ

ベルの差異に基づく緩和電流が流れることを示唆する結果を得たことを受けて, 正極張り出し辺および負極張り出し辺を正極 (P), 負極 (N) とは別の電極 (正極辺部 (XP) と負極辺部 (XN)) とし, P-XP 間および N-XN 間に電流計で接続して充放電時にこの間に流れる電流を観測できるようにした。また, 参照電極の数を 5 つに増やし, 交流インピーダンスの測定結果の違いをより詳細に調べた。

2. 実験方法

2.1 5 極 Ref 付き正負極辺部分離型 LIB セルの構成

Figure 1 に 5 極 Ref 付き正負極辺部分離型 LIB セルの平面構成図を示す。正極 (P) 30 mm × 30 mm (タブ部を除く) および正極辺部 (XP) 5 mm × 30 mm (タブ部を除く) には, コバルト酸リチウム (LiCoO₂) (厚さ 12 μm の銅箔上に片面のみ厚さ約 45 μm), 負極 (N) 30 mm × 30 mm (タブ部を除く) および負極辺部 (XN) 5 mm × 30 mm (タブ部を除く) には, 黒鉛系電極 (厚さ 17 μm のアルミ箔上に片面のみ厚さ約 45 μm) を使用した。正極, 負極とも, 電流端子部を含めて, 金型でロール状の電極を切断し, タブ部の電極層を NMP (N-methylpyrrolidone) を含浸した綿棒とピンセットを用いて除去して電極面積を 30 mm × 30 mm とした。また, 正極辺部および負極辺部については, さらにタブ部を含めて切断し, 同様にタブ部の電極層を除去して電極面積を 5 mm × 30 mm とした。正極タブと正極辺部タブにはそれぞれ厚さ 0.1 mm のアルミ板を超音波溶接によって電流端子として接続し, 負極タブと負極辺部タブにはそれぞれ厚さ 0.3 mm の Ni 板を超音波溶接によって電流端子として接続した。アルミラミネート容器でシールする関係で, 正極辺部端子と負極辺部端子については, それぞれ正極端子と負極端子との距離を広げるために, L 字型にした。その後, 正極と正極辺部および負極と負極辺部は 90°C で 18 時間真空乾燥した。

セパレータには厚さ 20 μm のポリプロピレン製セパレータ (50 mm × 70 mm) を 2 枚用い, 正極および正極辺部と負極および負極辺部とで挟み, 5 本の参照電極 (R1–R5)

Figure 1. (Color online) Plane view of a LIB cell with a separated Extra Positive-side, a separated Extra Negative-side and five reference electrodes.

は、2枚のセパレータの間に設置した。参照電極は、厚さ0.3 mmのNi板の先端に、200メッシュのNi金網を超音波溶接によって溶接し、ドライルームの中で、金属Liを切断してNi金網に巻きつけて金属Li極とした。アルミミネート容器に、Fig. 1のように正極–正極辺部間、負極–負極辺部間、および参照電極–(正負)電極間を全て2 mmに設定して精密に配置し、必要に応じて、カプトンテープ(スリーエム社製)を用いて、正極と負極にずれが生じないように注意して電流端子部やセパレータをアルミミネート容器に固定し、正極、負極端子部および参照電極を、変性ポリプロピレンフィルム(大日本印刷DNP製)を介してアルミミネート容器のシール部に融着した後、70°Cで18時間真空乾燥した。ドライルームの中で、1.2モルのLiPF₆を電解質とするエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の混合有機溶媒の電解液を1.4 g添加して、真空引きシール部融着をして封止した。

2.2 充放電測定

ステンレス製の押さえ治具に5極Ref付き正負極辺部分離型LIBセルをセットし、コイルばねを用いて0.2 kgf/cm²の面圧をかけて、温度を25°Cに保った恒温低湿槽(ADVANTEC)の中で、充放電試験を実施した。充放電試験は、充電の上限電圧を4.2 V、下限電圧を2.5 Vとした。充電は定電流(CC)–定電圧(CV)、放電は主にCCで行い、例えば1 C充放電では、CC充電(4.2 V上限)、CV充電2 hr、休止10分、CC放電(2.5 V下限)休止10分のサイクルとした。

充放電試験には電池充放電装置(北斗電工HJ1001SD8)を用いた。セルの定格容量は30 mm × 30 mmだと15 mAhであるが、正極辺部と負極辺部を含めると30 mm × 35 mmになるので17.5 mAhとなる。正極辺部と負極辺部の接続の有無に関係なく、充放電試験は、7.5 mA、15 mA、30 mAの3つで行った。これらの充放電電流は、30 mm × 30 mmであれば、それぞれ、0.5 C、1 C、2 Cに相当する(以降は簡単のためこれらCレート表記を用いる)。正極辺部と負極辺部を接続しない場合(Disconnect)の1 Cでの放電容量は初期値で約16 mAh、正極辺部と負極辺部を、電流計を介してそれぞれ正極および負極に接続した場合(Connect)の1 Cでの放電容量は初期値で約17 mAhであった。

なお、5つの参照電極を含めた電圧測定には、ロガー(GRAPHTEC midi LOGGER GL220)を用い、電圧計測用ケーブルを使用して、正極–負極間(P-N)、正極–R1間(P-R1)、正極–R4間(P-R4(+))、正極–R5間(P-R5(-))、負極–R1間(N-R1)、負極–R4間(N-R4(+))、負極–R5間(N-R5(-))、正極辺部–R2間(XP-R2(+))、負極辺部–R3間(XN-R3(-))の合計9の電圧を同時に1秒ごとに測定した。充放電は、4端子法にて、ロガーで9個の電圧を測定しながら実施した。電流は4端子シャント抵抗器(アルファ・エレクトロニクス社製)を用いて測定した。シャント抵抗の値はカタログ値で10 Ωである。電流計を介してそれぞれ正極および負極に接続した場合には、4端子シャント抵抗器の電圧端子をロガーに接続して測定した。なお、Rx(x = 1–5)を基準に測定された正極および負極の電圧は基準電位(Li/Li⁺)に基づく電気化学電位なので、以下電圧ではなく電位と表現する。

2.3 交流インピーダンス測定

交流インピーダンス測定には、ポテンショ/ガルバノスタット(Solartron SI1287)を用い、得られた波形の解析にはSolartron FRA(1255B)を用いた。交流インピーダンス試験は全て温度を25°Cに保った恒温低湿槽(ADVANTEC)の中で、5 mA(0.3 C相当)の電流制御で、4端子法にて100 kHzから0.1 Hzまで実施した。その際に、例えば正極–R1間(P-R1)の交流インピーダンスを測定する場合は、電流端子を正極と負極に取り付け、電圧端子を正極とR1に取り付けて測定した。交流インピーダンス測定では10 mVの電圧制御が用いられることが多いが、参照電極を用いた測定では、電流端子と電圧端子の取り付け位置が異なるので、正負極間に制御範囲を超えて異常な電流が流れないように、5 mAの電流制御とした。交流インピーダンス測定は、全てSOC100%に充電した後に実施した。ただし、電流計を接続して充電した場合と接続せずに充電した場合とがあり、正極辺部と負極辺部については、SOCレベルは不明である。

3. 結果と考察

3.1 充放電試験

正負極辺部を接続した状態、すなわちPとXP、NとXNとを電流計(シャント抵抗)を介して接続した状態で、1 Cで6回、0.5 Cで2回、2 Cで3回の連続の充放電試験を行った。その間にP–XP間を流れた電流(CP)をFig. 2(a)に、XN–N間を流れた電流(CN)をFig. 2(b)に示す。電流の向きは、PからXPに流れる方向およびXNからNに流れる方向をプラスにとった。いずれも、充電時にプラス、放電時にマイナスに振れている。充電時にはPおよびXPから電子とリチウムイオンが放出され、NおよびXNで電子とリチウムイオンが消費され、電流はNから外部回路を通してPに流れる。従って、Fig. 1の構成では、電流はXNからNに流れて外部回路を通り、PからXPに流れることになる。すなわち充電時に電流の向きがプラスとなり、放電時には、この逆になって電流の向きがマイナスになる。Fig. 2(a)(b)のCPとCNの電流変化はこれと矛盾しない。なお、電流計測は1秒ごとに行っているが、Fig. 2では10秒ごとのデータをプロットしている。

参照電極(Rx; x = 1–5)から見た正極、負極、正極辺部、負極辺部について、正負極共に、電極辺部との間に電流計を接続していない状態(Disconnect)での1 C充放電時の

Figure 2. (Color online) Changes of the CP (a) and CN (b) currents during and after charge and discharge.

Figure 3. (Color online) Changes of the cell voltages (P-N), the positive electrode or the XP potentials (P-R1, P-R4(+), P-R5(-) and XP-R2(+)) during and after 1C charge and discharge with disconnect the ammeters.

Figure 4. (Color online) Changes of the negative electrode or the XN potentials (N-R1, N-R4(+), N-R5(-) and XN-R3(-)) during and after 1C charge and discharge with disconnect the ammeters.

変化を Fig. 3 (PN および P-R1, XP-R2(+), P-R4(+), P-R5(-)) と Fig. 4 (N-R1, XN-R3(-), N-R4(+), N-R5(-)) に示す。データのプロットは480秒(8分)間隔である。

1C 充放電の間, Fig. 3 の XP-R2(+) および Fig. 4 の XN-R3(-) の値はほぼ一定であり, 正極負極間の充放電の影響を受けず, 正極辺部と負極辺部の SOC レベルが一定に保たれていることを示している。一方, Fig. 3 の P-R1, P-R4(+) と P-R5(-) との間, および Fig. 4 の N-R1, N-R4(+) と N-R5(-) との間には差異が見られる。これは, 正極辺部に近い正極と負極辺部に近い正極とで SOC レベルが同じではなく, また, 正極辺部に近い負極と負極辺部に近い負極とで SOC レベルが同じではないためであると考えが, 詳しくは後ほど Fig. 10 を用いて考察する。

正負極共に, 電極辺部との間に電流計を接続した状態 (Connect) での 1C 充放電時の変化を Fig. 5 (P-N および P-R1, XP-R2(+), P-R4(+), P-R5(-)) と Fig. 6 (N-R1, XN-R3(-), N-R4(+), N-R5(-)) に示す。データのプロットは 480 秒 (8 分) 間隔である。

まず, 正極側の電位について, Fig. 3 (接続なし) と Fig. 5 (接続あり) とを比較すると, 正極辺部の電位 XP-R2(+) が, 接続なしではほとんど変化しなかったのに対して, 接続ありでは充放電に伴って大きく変化し, 充電時に徐々に電位が上がり (貴な電位にシフト), 放電時に徐々に電位が下がっている (卑な電位にシフト) 様子が

Figure 5. (Color online) Changes of the cell voltages (P-N), the positive electrode or the XP potentials (P-R1, P-R4(+), P-R5(-) and XP-R2(+)) during and after 1C charge and discharge with connect the ammeters.

Figure 6. (Color online) Changes of the negative electrode or the XN potentials (N-R1, N-R4(+), N-R5(-) and XN-R3(-)) during and after 1C charge and discharge with connect the ammeters.

分かる。充電により XP の SOC レベルが徐々に上昇し, 放電によって XP の SOC レベルが徐々に低下しているためである。しかし, CC 充電開始から 2 時間経っても, XP の電位が P の電位 (P-R1) に到達せずに上がり続けていることから, P に比べて XP の充放電が大きく遅れていることが分かる。また, 正極電位については, P-R1 と P-R4(+) と P-R5(-) が, 接続なしに比べて, 接続ありでは大きな差異が生じている。しかも, CC 充電開始から 2 時間経ってもその差異が解消されていない。

次に, 負極側の電位について, Fig. 4 (接続なし) と Fig. 6 (接続あり) とを比較すると, 負極辺部の電位 XN-R3(-) が, 接続なしではほとんど変化しなかったのに対して, 接続ありでは充放電に伴って大きく変化し, 放電時に徐々に電位が上がり, 充電時に徐々に電位が下がっている様子が分かる。放電により XN の SOC レベルが徐々に低下し, 充電によって XP の SOC レベルが徐々に上昇しているためである。しかし, XN の電位が N の電位 (N-R1) よりも高い電位にあることから, N に比べて XN の SOC レベルが低い状態にあることが分かる。

また, N-R1 と N-R4(+) が, 接続なしに比べて, 接続ありでは大きな差異が生じ, CC 充電開始から 2 時間経ってもその差異が解消されていない。すなわち, Fig. 4 (接続なし) の N-R4(+) は, C(CV) の間に N-R1 の電位には近づいているが, Fig. 6 (接続あり) の N-R4(+) は, N-R1 の電

Figure 7. (Color online) Changes of the XP(R2)-P(R1) and XN(R3)-N(R1) voltages during and after 2C charge and discharge.

位には近づいていないように見える。これは、負極の直上にあるXPと正極側に原因があり、XPが接続されているP-R4(+)では、リチウムイオンが正極内部で正極端部から正極中央部に移動しP-R1の電位には近づくために、直下のN-R4(+)の電位もN-R1の電位に近づくが、XPが接続されていないP-R4(+)では、リチウムイオンが正極内部でXPに近い側から中央部に移動するものの、緩和電流に伴ってXPからリチウムイオンが2mmの間隙を通過して正極に供給されるためにP-R4(+)の電位が維持されP-R1の電位に近づくのに時間がかかっているために、直下のN-R4(+)の電位もN-R1の電位に近づくのに時間がかかっていると推察される。

Figure 1の位置関係から見て、Fig. 5の正極辺部の電位(XP-R2(+))と正極の電位(P-R1)のLi電位から見た電気化学電位の差異がP-XP間を流れた電流(CP)の駆動力となり、Fig. 6の負極辺部の電位(XN-R3(-))と負極の電位(N-R1)のLi電位から見た電気化学電位の差異がXN-N間を流れた電流(CN)の駆動力となっていると考えられる。そこで、Li電位基準の正極辺部の電位(XP-R2(+))と正極の電位(P-R1)の差異((XP-R2(+))-(P-R1):XP(R2)-P(R1)と略記)と負極辺部の電位(XN-R3(-))と負極の電位(N-R1)の差異((XN-R3(-))-(N-R1):XN(R3)-N(R1)と略記)を、2Cで40回連続充放電した場合の電位変化で調べた。なお、2CでのCC放電と2CでのCC充電との間に1時間の休止(Rest)を設けた充放電パターンで試験を行った。Time = 10–16 hrsの間での変化をFig. 7に示す。正極辺部側(XP(R2)-P(R1))と負極辺部側(XN(R3)-N(R1))の電位変化を比較すると、負極辺部側(XN(R3)-N(R1))の電位変化が圧倒的に小さい。これは、負極にSOCレベルによる電位変化が小さい黒鉛を用いているため、負極と負極辺部でSOCレベルが異なっても電位差が小さく、一方、正極にはSOCレベルによる電位変化が大きいコバルト酸リチウムを用いているので、正極と正極辺部とでSOCレベルによって電位差が大きく差が出るためと考えられる。

連続40回の2C充放電を行った時の、電流CPとXP(R2)-P(R1)との関係をFig. 8に、また、電流CNとXN(R3)-N(R1)との関係をFig. 9に示す。プロットは240秒間隔になっている。Figure 8とFig. 9を直線近似した傾きは抵抗値になる。正極辺部側の抵抗値(R_p)は1.9k Ω 、負極辺部側の抵抗値(R_n)は230 Ω となった。これらの値には、電流計のシャント抵抗10 Ω が含まれる。

Figure 8. (Color online) Changes of the XP(R2)-P(R1) voltages with the CP currents during and after 40 times 2C charge and discharge.

Figure 9. (Color online) Changes of the XN(R3)-N(R1) voltages with the CN currents during and after 40 times 2C charge and discharge.

支配的な抵抗は、緩和電流に伴って電極端部と電極端部との2mmの間隙を移動するリチウムイオン及びそのカウンターイオンの移動抵抗であると考えられる。これに正極と負極でのリチウムイオンの挿入・脱離に伴う過電圧が抵抗として加わると思われ、リチウムイオンの挿入・脱離に伴う過電圧が負極よりも正極の方が大きいため、負極側の抵抗値よりも正極側の抵抗値が大きくなっていると考えられる。

データにかなり大きなばらつきが見られることから、これら以外にも R_p および R_n には、様々な分極抵抗が含まれ、充放電によってそれぞれ大きく変化していて、CPやCNや抵抗に与える影響が異なっていると推察される。例えば、電極内での電解質の濃度変化の影響が大きく、イオン濃度が過剰になる場合と希薄になる場合とでは抵抗値に与える影響が異なると考えられる。しかし、今回の実験結果ではデータのばらつきが大きすぎて考察が難しく、Fig. 8とFig. 9において充電過程から放電過程までを一直線に引いて抵抗値の値を求めた。

以上の結果について模式図を用いて考察する。Figure 10は、正極と正極辺部および負極と負極辺部との間に電流計を接続して充電した場合の5極Ref付き正負極辺部分離型LIBセルの充電時の反応を想定した断面模式図である。

Figure 10. (Color online) Cross sectional view of a test cell showing reactions during charge.

PN間を充電した場合（反応(a)）に、正極辺部では、対極の負極が存在せず、リチウムイオンの受け取り手が近傍に無いので、正極辺部のリチウムイオンを十分に放出することができず、リチウムイオンが数多く存在する正極辺部と充電反応でリチウムイオンが少なくなった正極との間で、緩和電流（SOCレベルを揃えるべく同じ種類の電極内を流れる電流と定義する）が流れる（反応(b)）。電気化学的電位差、すなわち正極辺部と正極とのSOCレベルの差異によって、正極から正極辺部へ電子とリチウムイオンが移動しSOCレベルの差異が徐々に解消される。これにより電流CPが正極から正極辺部に流れる。単なる正極張り出し辺であれば、共通の集電箔を通じて緩和電流が流れるので実験的にこの電流を測定することができない。Figure 2では、正極辺部と正極との間を予想通りの向きに電流CPが流れている。その駆動力が電気化学的電位差（SOCレベルの差異）にあることは、Fig. 8の電流CPとXP(R2)-P(R1)との関係から明らかである。また、Fig. 5で、XP-R2(+)の電位がP-R1よりも低く、CV充電時に徐々に近づいていることから明らかである。Figure 5で見られたP-R1、P-R4(+)とP-R5(-)との大きな差異は、電気化学的電位差（SOCレベルの差異）の存在を示している。ただし、正極辺部と正極とを接続していないFig. 3の場合にも、P-R1、P-R4(+)とP-R5(-)とにわずかに差異が見られた。これは、正極辺部の影響を受けて正極内部にもSOCレベルの差異が存在し、短時間では解消しきれないことを示しており、Fig. 10の（反応(c)）の緩和電流が僅かながら流れていると推定される。ちなみに、電流計を接続した充放電と電流計を接続しない充放電を数日単位で繰り返していた。

負極辺部側でも同様のメカニズムによって負極辺部と負極との間に流れる電流CNを伴う反応(d)と負極辺部（近傍の負極で流れる（反応(e)）緩和電流の影響を受ける。負極辺部のSOCレベルが負極よりも高いことは、Fig. 6でXN(R3)-N(R1)の電位がN-R1よりも高い電位にあることから明らかである。Figure 6で見られたN-R1、N-R4(+)とN-R5(-)との大きな差異は、電気化学的電位差（SOCレベルの差異）の存在を示している。ただし、負極辺部と負極とを接続していないFig. 4の場合にも、N-R1、N-R4(+)とN-R5(-)とにわずかに差異が見られた。これは、負極辺部の影響を受けて負極内部にもSOCレベルの差異が存在することを示しており、Fig. 10の（反応(e)）の緩和電流が僅かながら流れていると推定される。

正極内部および負極内部でもSOCレベルがすぐに解消されない理由として、リチウムイオン濃度の差異が考えられる。正極辺部近傍の正極では、正極辺部からのリチウムイオンの供給過多でリチウムイオン濃度が高く、負極辺部近傍の負極では、負極辺部へのリチウムイオンの吸収過多でリチウムイオン濃度が低いと考えられ、リチウムイオン自体がセル中央部へ移動しないと電気化学的な電位差が解消されない。このような状況は、正極と負極に張り出し辺がなければ起こらない現象であり、張り出し辺がある場合の特異な現象と考えられる。リチウムイオンの濃度差がすぐに解消されない理由は、セパレータが0.04 mmと薄いのにに対して、正負極の幅が30 mmと3ケタ違っていて、面方向に拡散しにくいためで、実用電池に近いラミネートセルならではの現象であり、ハーフセルなどの溶液系では溶液の攪拌等によってすぐに解消される。

なお、先の報告¹³で、充放電を停止した後も、正極張り出し辺および負極張り出し辺の電位が徐々に変化し、正極張り出し辺および負極張り出し辺において、SOCレベルの差異に基づく緩和電流が流れることを示唆する結果を得たことを受けて、今回、正極張り出し辺および負極張り出し辺を正極(P)、負極(N)とは別の電極（正極辺部(XP)と負極辺部(XN)）とし、P-XP間およびN-XN間に電流計で接続して充放電時にこの間に流れる電流を観測できるようにして、実際に緩和電流の存在を実測したのであるが、実電池ではそれぞれ集電箔を介して正極張り出し辺および負極張り出し辺が正極および負極に接続されているので、緩和電流の流れ（電子抵抗）は異なっている。すなわち、外部配線と電流計の抵抗を通らずに、近傍の集電箔を通るため、今回観測された緩和電流の抵抗よりも小さいと予想される。さらに、電極辺部と電極（正負極）との間に2 mmの隙間が設けてあり、緩和電流に伴ってこの間を移動するリチウムイオンおよびカウンターイオンの移動抵抗が大きいと推定されるが、正極張り出し辺および負極張り出し辺の場合には2 mmの隙間が無いので、イオンの移動抵抗も小さいと考えられる。

一方、同じFig. 6でN-R4(-)の電位はN-R1よりもかなり低く、0 Vを下回っていることから、負極辺部の近傍の負極でLi金属が析出する恐れがあることが分かる。これは、Fig. 10の反応(f)によるもので、負極が対峙していない正極に張り出し辺があると、一部は、負極に取り込ま

れずに、近傍の負極端部で金属リチウムの析出が起こる恐れがあることを示唆している。このことは、正極張り出し辺および負極張り出し辺を備えた3極Ref付きLIBで報告した結果¹³と一致する。

3.2 交流インピーダンス試験

交流インピーダンス測定は、接続なし、接続ありの順番でFig. 3の充放電試験の直前に行った。正極辺部と負極辺部を正極と負極に接続せずに交流インピーダンス測定を行った結果（Nyquistプロット）をFig. 11に示す。図には、特徴的な点での周波数を記した。

なお、接続なしと接続ありでは、単純に辺部と電氣的につながることによる電極面積の変化（約17%の電極面積の増加）が生じるが同じ5 mA（0.3 C相当）の電流制御で交流インピーダンス試験を行った。

P-N1とP-N2は、P-Rx（ $x=1-5$ ）とN-Rx（ $x=1-5$ ）を測定する前後の正負極間のNyquistプロットで、この2つがほぼ一致していることから、参照電極と正負極間の交流インピーダンスを測定している間にセルに大きな変化がなかったことを示唆している。P-N1およびP-N2では、2つの大きな容量性半円が得られた。これはコバルト酸リチウム正極と黒鉛系負極などのリチウムイオン電池で報告されている典型的なNyquistプロット¹⁰の形状である。

P-Rx（ $x=1-5$ ）とN-Rx（ $x=1-5$ ）は Z' 値と Z'' 値がそれぞれ似た領域に集まっており、P-Rx（ $x=1-5$ ）はいずれも $Z'=3$ 前後で $Z''=0$ の軸と交わり、N-Rx（ $x=1-5$ ）はいずれも $Z'=0.5$ 前後にピークを持つ容量性円弧を描いた。N-Rx（ $x=1-5$ ）では高周波側で誘導性挙動が観測された。

M. Itagakiは著書¹⁴の中で、高周波領域での誘導性挙動の原因として、①ポテンショガルバナスタットの応答の遅れ、②作用力の配線のよれ、③作用極の形状（電流がらせん状に流れる場合）の3つを挙げている。今回観測された誘導性挙動について原因は定かではないが、正極、負極、正極辺部、負極辺部および参照電極の端子や配置や空間配線や緩和電流の存在などが関係している可能性が考えられる。

Figure 12に、Fig. 11のP-Rx（ $x=1-5$ ）とN-Rx（ $x=1-5$ ）の Z' 値と Z'' 値をそれぞれ足し算したNyquistプロット

Figure 11. (Color online) Nyquist plots of P-N, P-Rx and N-Rx with disconnect the ammeters.

Figure 12. (Color online) Nyquist plots of P-N and sum of P-Rx and N-Rx impedance measurements with disconnect the ammeters.

を示す。P-N間のNyquistプロット（P-N1）と、P（R1）+N（R1）、P（R2）+N（R2）、P（R3）+N（R3）、P（R4）+N（R4）およびP（R5）+N（R5）の6つのNyquistプロットがどの程度の一致を見せるのかを調べた。P（R1）+N（R1）は、P-R1のNyquistプロットとN-R1のNyquistプロットの Z' 値と Z'' 値をそれぞれ足したものであり、間接的にP-N間のNyquistプロットを見ていることになる。

Mendoza-Hernandezら⁶は、円形の電極で、負極の外形を正極よりも1 mm大きく、また参照電極を正極の内側に設置して交流インピーダンス測定を行い、参照電極から測定した正極（P-R）のNyquistプロットと参照電極から測定した負極（N-R）のNyquistプロットを足し合わせると、正極-負極間のNyquistプロット（P-N）と一致したと報告している。Mickael Dolleら¹、Daniel P. Abrahamら²やM. Itagakiら¹⁵も、同様に、参照電極から測定した正極（P-R）のNyquistプロットと参照電極から測定した負極（N-R）のNyquistプロットを足し合わせて正極-負極間のNyquistプロット（P-N）と一致するかどうかを確認している。従って、P-N間のNyquistプロットとのずれがあれば、参照電極の位置の影響や正極辺部および負極辺部の影響との関連が疑われる。

Figure 12の結果は、高周波側を除いて、P-N1と、P（Rx）+N（Rx）が驚くほどよく一致している。特に、P（R2）+N（R2）、P（R3）+N（R3）については、それぞれ正極と負極から正極辺部と負極辺部を介して9 mmも離れた位置に参照電極があり、これが、正極辺部や負極辺部の影響を受けず、正極と負極から10 mm近くも離れていても、トータルとして、正極と負極の交流インピーダンス挙動を観測できている。

正極辺部と負極辺部を正極と負極にそれぞれ電流計を介して接続した状態で交流インピーダンス測定を行った結果（Nyquistプロット）をFig. 13に示す。Figure 11と比べるとP-N1とP-N2については、ほとんど変化が見られなかった。また、P-R1とN-R1についてもほとんど変化が見られなかった。一方、P-Rx（ $x=2-4$ ）とN-Rx（ $x=2-4$ ）については大きな変化が見られ、特にP-R2（+）とN-R2（+）およびP-R3（-）とN-R3（-）の位置関係や円弧の大きさが、Fig. 11（接続なし）とFig. 13（接続あり）とで逆転した。

Figure 14に、Fig. 13のP-Rx（ $x=1-5$ ）とN-Rx（ $x=1-5$ ）の Z' 値と Z'' 値をそれぞれ足し算したNyquistプロットを示す。Figure 14の結果は、Fig. 12の接続なしの場合の結果と同様に、高周波側を除いて、P-N1と、P（Rx）+N

Figure 13. (Color online) Nyquist plots of P-N and P-Rx plus N-Rx with connect the ammeters.

Figure 14. (Color online) Nyquist plots of P-N and sum of P-Rx and N-Rx impedance measurements with connect the ammeters.

(Rx)が驚くほどよく一致した。特に、Fig. 14では、正極辺部と負極辺部をそれぞれ正極と負極に接続していて、この間に緩和電流が流れているにもかかわらず、その影響をほとんど受けることなくトータルとして、正極と負極の交流インピーダンス挙動を観測できている。

接続なしと接続ありの差異をより分かりやすく解析するために、Fig. 15に、Fig. 13（接続あり）のP-Rx ($x = 2-5$)とN-Rx ($x = 2-5$)の Z' 値と Z'' 値から、Fig. 11（接続なし）のP-Rx ($x = 2-5$)とN-Rx ($x = 2-5$)の Z' 値と Z'' 値を差し引いた図を示す。P-Rx ($x = 1-5$)とN-Rx ($x = 1-5$)が、 $Z' = 0$ と $Z'' = 0$ の原点を軸に点対象のNyquistプロットになりそれぞれ扁平な容量性円弧を描いた。これらの円弧は、正極辺部と正極および負極辺部と負極との間の充放電反応に関係しているのではないかと推察する。円弧のピークの周波数がP-N1のNyquistプロットの円弧のピークの周波数と似ており、コバルト酸リチウムと黒鉛系のリチウムイオン電池の充放電反応に起因していると思われるからである。正極辺部と正極および負極辺部と負極との間の充放電反応も正極と負極で起こる充放電反応と基本的には同じ反応である。しかし、正極辺部および負極辺部の存在によって隠れていた正極と負極の充放電反応が見えているだけなのかも知れない。

Figure 15. (Color online) Subtraction Nyquist plots of P-Rx [Connect] minus P-Rx [Disconnect] and N-Rx [Connect] minus N-Rx [Disconnect].

一方、図には示していないが、P-N1, P-N2, P-R1およびN-R1のNyquistプロットは、Fig. 15の原点近くにあった。このことから、P-N1, P-N2, P-R1およびN-R1については、正極辺部および負極辺部の接続の有無の影響をほとんど受けていないことが示される。これは重要な知見であり、正極張り出し部や負極張り出し部があっても、P-N間のNyquistプロットにはほとんど影響がないこと、および参照電極が正負極の対象位置にあれば、正極張り出し部や負極張り出し部があってもほとんど影響を受けないことを示唆している。参照電極の適正な配置について、平面方向の対称性が極めて重要であることが分かった。

交流インピーダンス試験時に観測される反応について考察する。XPとXNを接続せずに交流インピーダンス試験した場合の断面模式図をFig. 16に示す。

①と②の反応は、正極と負極で起こる通常の充放電反応である。③と④の反応は、正極辺部と正極を接続していた時の影響で、正極辺部近くの正極端部に溜まったリチウムイオンが正極内部へ運ばれる緩和電流による反応である。一方、⑤と⑥の反応は、負極辺部近くの負極端部に不足しているリチウムイオンが負極内部から供給される緩和電流による反応である。正極辺部と正極および負極辺部と負極を接続した場合には、これらに加えて、正極辺部と正極とで③と④の同様の反応が、負極辺部と負極とで⑤と⑥の同様の反応が起こると考えられる。これらはいずれも基本的には、正極と負極で起こる充放電反応である。従って、SOCレベルはそれぞれ異なるものの、Nyquistプロットでは、Fig. 11–Fig. 15で見られたように、正極と負極で起こる通常の充放電反応と似た形状の容量性円弧を描いたのではないかと推察する。

4. 結 論

正極辺部および負極辺部を備えた5極Ref付き正負極辺部分離型LIBセルを用いて、電流計を介して正極辺部および負極辺部をそれぞれ正極および負極に接続した場合と接続しない場合での、25°Cでの充放電試験および交流インピーダンスの結果から、以下の事が明らかになった。

Figure 16. (Color online) Cross sectional view of a test cell showing reactions during AC impedance measurement with disconnect the ammeters.

(1) 充放電に伴って、正極辺部と正極および負極辺部と負極との間に SOC レベルを緩和する向きに電流 (CP と CN) が流れることを確認した。

(2) CP と XP(R2)-P(R1) 間の電位差との関係および CN と XN(R3)-N(R1) 間の電位差との関係の直線近似から、正極辺部と正極との間の反応抵抗が $1.9\text{ k}\Omega$ で、負極辺部と負極との間の反応抵抗が $230\ \Omega$ であると計算された。

(3) 正極辺部および負極辺部を接続していない時の充放電では、R2(+) および R3(-) から観測される電位はほぼ一定であったが、接続した場合の充放電では、徐々に正極および負極の電位に近づく動きが観測された。また、正極辺部と正極の中間に位置する R4(+) および負極辺部と負極の中間に位置する R5(-) でも XP と XN に影響を受けた電位挙動が観測された。

(4) P-N と参照電極が正負極の対称位置にある P-R1 と N-R1 の Nyquist プロットは、正極辺部および負極辺部の接続の有無の影響をほとんど受けなかった。また、高周波側を除いて、P-N と P (Rx) + N (Rx) ($x = 1-5$) の Nyquist プロットの形状がよく一致した。

(5) 正極辺部近傍の R2(+) と R4(+) および負極辺部近傍の R3(-) と R5(-) から観測された Nyquist プロットは、参照電極が正負極の対称位置にある P-R1 と N-R1 とは大きく異なっており、XP と XN の接続の有無の差をとった Nyquist プロットでは P-Rx ($x = 1-5$) と N-Rx ($x = 1-5$) が $Z' = 0$ と $Z'' = 0$ の原点に点対称の容量性円弧を描いた。一方、P-R1 と N-R1 は接続の有無による差異がほとんど見られなかった。

以上の事実から今回得られた新たな知見として、充放電中に余剰電極と正(負)極間に電位分布ならびにイオンの偏りを解消するために緩和電流が流れること、および平面上の対称性が電気化学挙動の解析に大きな影響を及ぼすことが明らかになった。

文 献

1. M. Dolle, F. Orsini, A. S. Gozdz, and J. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A851 (2001).
2. D. P. Abraham, S. D. Poppen, A. N. Jansen, J. Liu, and D. W. Dees, *Electrochim. Acta*, **49**, 4763 (2004).
3. M. S. Wu, P. J. Chiang, and J. Lin, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A47 (2005).
4. C. Delacourt, P. L. Ridgway, V. Srinivasan, and V. Battaglia, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, A1253 (2014).
5. M. Ender, A. Weber, and E. I. Tiffee, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A128 (2012).
6. O. S. Mendoza-Hernandez, H. Ishikawa, Y. Nishikawa, Y. Maruyama, Y. Sone, and M. Umeda, *Electrochim. Acta*, **131**, 168 (2014).
7. D. W. Dees, A. N. Jansen, and D. P. Abraham, *J. Power Sources*, **174**, 1001 (2007).
8. Y. Hoshi, Y. Narita, K. Honda, T. Ohtaki, I. Shitanda, and M. Itagaki, *J. Power Sources*, **288**, 168 (2015).
9. T. Momma, T. Yokoshima, H. Nara, Y. Gima, and T. Osaka, *Electrochim. Acta*, **131**, 195 (2014).
10. T. Momma, M. Matsunaga, D. Mukoyama, and T. Osaka, *J. Power Sources*, **216**, 304 (2012).
11. J. Yamaki, Y. Sakurai, S. Yamada, and T. Osaki, Japanese Patent No.2674651 (1987). [in Japanese]
12. K. Mitsuda and D. Takemura, *Electrochemistry*, **76**, 880 (2008). [in Japanese]
13. K. Mitsuda and S. Hara, *Electrochemistry*, **84**, 79 (2016). [in Japanese]
14. M. Itagaki, *Electrochemical Impedance Spectroscopy Method*, the second edition, Maruzen Shuppan, p. 96 and p. 108 (2011). [in Japanese]
15. M. Itagaki, K. Honda, Y. Hoshi, and I. Shitanda, *J. Electroanal. Chem.*, **737**, 78 (2015).