

Waters™ | TA<sup>®</sup>  
Instruments

## 電池開発におけるレオ・インピーダンス測定

Episode 1. リン酸鉄リチウム(LFP)正極への  
カーボンナノチューブ添加量最適化検討

～レオロジー(構造)が変われば電気の流れも変わる～

# Rheo-IS

## Rheo-Impedance Spectroscopy

レオ・インピーダンス/誘電センサー



レオ・インピーダンスは、レオロジーと電気化学インピーダンスの同時測定手法であり、スラリーやクリームなどの分散系材料の新しい特性解析法として現在注目を集めている。本シリーズでは、リチウムイオン二次電池(LIB)の電極スラリーの特性解析事例を取り上げる。市場拡大から今後さらなる進展が期待される電池技術開発において、レオ・インピーダンスはスラリー特性評価の深化という点から貢献できると考えている。

## Episode 1. リン酸鉄リチウム(LFP)正極へのカーボンナノチューブ添加量最適化検討

Keywords: レオロジー, 交流インピーダンス, リチウムイオン電池, 正極, カーボンナノチューブ, リン酸鉄リチウム

### 電池材料として注目のカーボンナノチューブ

カーボンナノチューブ(CNT)は、リチウム電池の開発における次世代導電助剤として近年注目を集めている。CNTは炭素原子が管状の面に並んでおり、直径がナノメートルスケールでありながら、長さはマイクロメートルにも及ぶ品種もある繊維状の導電助剤である。この特異な構造と高い電子伝導性により少量の添加で充放電効率やサイクル寿命の改善が期待されている。本記事では、熱安定性の高さやコストパフォーマンスの良さから採用が進んでいるリン酸鉄リチウム(LFP)と多層CNTを用いたLFP正極スラリーを測定対象として、CNT添加量の異なるスラリーのレオ・インピーダンス測定、および、そのスラリーを用いた電極ならびに電池性能について検討した結果について紹介する。

### 正極スラリー特性評価手法

#### スラリー作製とスラリー特性評価

LFP, CNT, バインダー(ポリフッ化ビニリデン(PVDF)), 溶媒(N-メチルピロリドン(NMP))を用いてTable 1の組成で自転公転攪拌機を用いて混合してスラリーを作製した。

レオ・インピーダンスの測定はTA Instruments製回転型レオメータDiscovery HR-20, レオ・インピーダンスアクセサリ(下部:電極プレート, 上部:40 mmφパラレルプレート), および日置電機製LCRメータIM3536を用いて実施した。温度25℃一定にて、静置時インピーダンス, せん断速度0.01 ~ 100 s<sup>-1</sup>の各4せん断速度ステップでのレオ・インピーダンス, 流動後の静置時インピーダンスをそれぞれ測定した。交流インピーダンスは印加電圧0.1 V, 交流周波数4 Hz ~ 8 MHzの条件で測定した。

Table 1. LFP 正極スラリーの固形分組成 (wt%)

	LFP	CNT	PVDF
CNT0.2 wt%	96	0.2	3.8
CNT0.5 wt%	96	0.5	3.5
CNT1.0 wt%	96	1.0	3
CNT2.0 wt%	96	2.0	2

スラリーの固形分率は52~54%

#### 電池作製と性能評価

4種の正極スラリーをそれぞれ塗工乾燥後、ロールプレスにより電極シート(塗工重量15 mg/cm<sup>2</sup>, 体積密度2.1 g/cm<sup>3</sup>)を作製し、電極貫通抵抗を測定した。黒鉛系負極,

セパレータ(アルミナコーティングポリエチレン), 電解質(1.0M LiPF<sub>6</sub> in EC/EMC/DMC = 3/3/4 + VC)を用いてフルミネートセル(Figure 1)を作製し、初期充放電特性およびレート特性評価をおこなった。



Figure 1. 作製した電極スラリーとラミネートセル写真

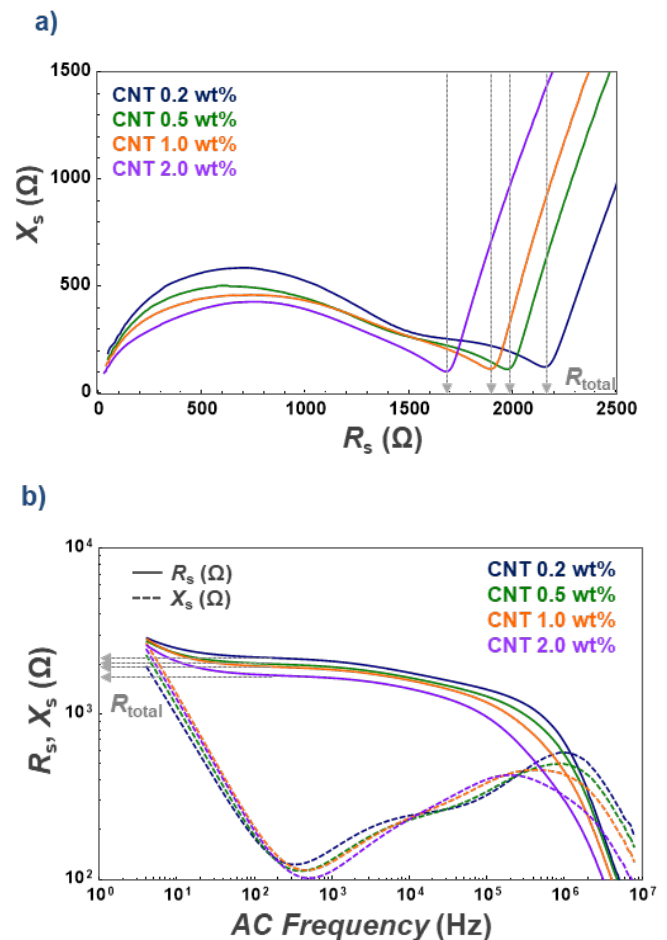


Figure 2. CNT 添加量の異なる LFP 正極スラリーの静置時インピーダンス: a) ナイキストプロット, b) ボードプロット

## スラリーインピーダンスと電極抵抗

CNT添加量の異なるLFP正極スラリーの静置時インピーダンス測定結果をFigure 2に示す。ナイキストプロットでの複数の円弧の組み合わせからなるインピーダンスカーブが得られた。原点に近い円弧はより高周波数での応答が反映されており、より導電性の高い成分に由来すると考えられる。また、それぞれの円弧の大きさ(径)は各応答の電気抵抗の大きさを表している。CNT添加量が多いスラリーほどナイキストプロットの円弧が小さく、抵抗がより低いことが分かる。ナイキストプロットの円弧右端極小でのレジスタンス $R_s$ をスラリー抵抗( $R_{total}$ )とした。 $R_{total}$ はボードプロットでは $R_s$ の低周波数平坦部であり、スラリー中の全成分の応答が反映されている。本記事では主にスラリー抵抗 $R_{total}$ と電極および電池性能との相関を確認していく。

静置時のスラリー抵抗 $R_{total}$  (Figure 2のデータから決定) および塗工乾燥プレス後の電極貫通抵抗をCNT添加量に対してプロットした(Figure 3)。 $R_{total}$ と電極貫通抵抗の傾向はよく一致しており、導電性の高いCNTをより多く添加するほど、 $R_{total}$ および電極の貫通抵抗ともにより低い値を示している。CNT0.2wt%では電極抵抗が著しく高く、添加量が不十分であることが示唆される。

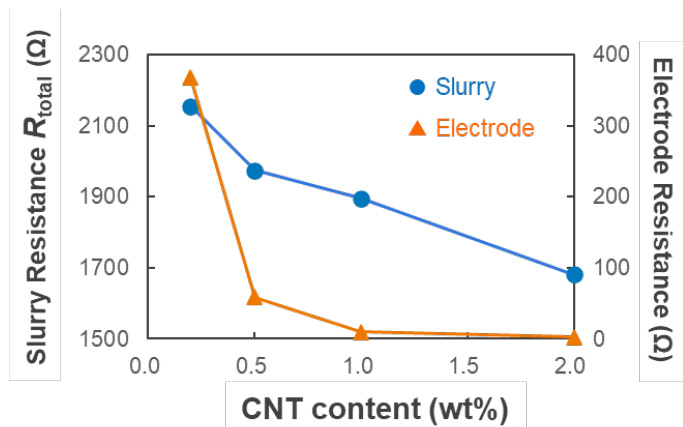


Figure 3. スラリー抵抗  $R_{total}$  および電極貫通抵抗におけるCNT添加量の影響

## レオ・インピーダンスによるロバスト性評価

次に、せん断流動下でのレオ・インピーダンス測定結果を示す。フロー測定モードのレオ・インピーダンス測定では、スラリーの定常流粘度(Figure 4a)と流動下のインピーダンスデータ(Figure 4b, 4c)を同時に確認できる。Figure 4aでは全てのスラリーサンプルにてせん断速度上昇による粘度低下の傾向(流動による固形成分やポリマーの構造の崩れに由来)が観測されている。CNT添加量が多いほど低せん断速度での粘度が高い値を示しており、CNTを介してより発達した構造が形成されていることが示唆される。一方で、流動下のスラリーインピーダンスではレオロジーほど劇的なプロットの変化は起こっていない(Figure 4b, 4c)。流動により部分的な構造の崩れはあるものの、常に代替の効率的な電子パスを見つけられる良好で平均

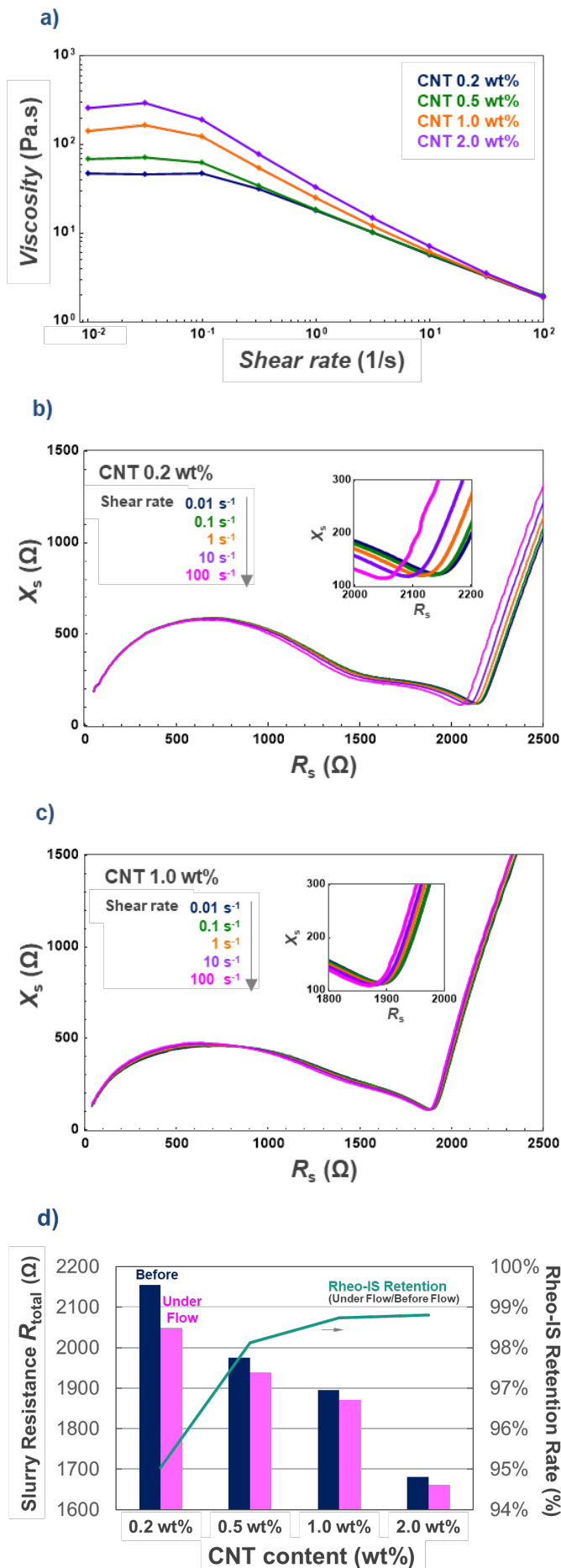


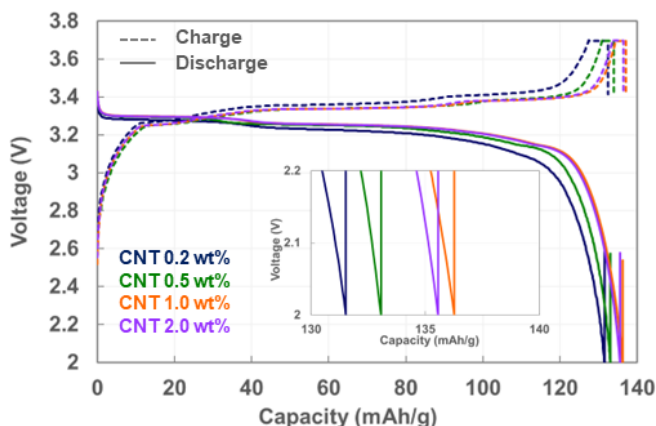
Figure 4. レオ・インピーダンス測定結果 a) 粘度のせん断速度依存性, b, c) せん断流動下でのインピーダンス(CNT0.2 wt%および 1.0 wt%), d) 流動による  $R_{total}$  の変化とレオ・インピーダンス維持率(100 s<sup>-1</sup>流動下  $R_{total}$ /静置時  $R_{total}$ )

的なCNT分散状態であることが推測される。

Figure 4bおよび4cのプロットの円弧右端(つまり,  $R_{total}$ )に注目すると, CNT添加量1.0 wt%のLFPスラリーではせん断速度が上昇しても $R_{total}$ がほとんど変化しない一方, CNT添加量0.2 wt%のスラリーではせん断速度が上昇するにつれて $R_{total}$ が小さくなる方向に変化していることが分かる。静置時および $100 \text{ s}^{-1}$ でのせん断流動下の $R_{total}$ , レオ・インピーダンス維持率( $100 \text{ s}^{-1}$ 流動下の $R_{total}$  / 静置時 $R_{total}$ )をFigure 3dに示した。CNT添加量の最も少ない0.2 wt%はせん断流動による $R_{total}$ の変化が最も著しく, 塗工や攪拌によるせん断により電気特性が変わりやすい, つまり, ロバスト性に劣るスラリーだと言える。

## レオ・インピーダンスと電池性能

CNT添加量の異なるLFP正極スラリーを用いたフルラミネートセルの初期充放電特性結果を示す (Figure 5)。25 °C 0.2Cの放電容量を比較すると, CNT1.0 wt%セルは136 mAh/gであったのに対してCNT0.2 wt%セルは131 mAh/gとより低い値を示すだけでなく, 過電圧の高さを示すカーブ形状を示す。CNT0.2 wt%は正極スラリー抵抗および電極貫通抵抗の値が著しく高いことが前述の検討より明らかになっていることから (Figure 3), 正極の電子伝導性の低さが初期放電性能に影響していると考えられる。



**Figure 5.** CNT 添加量の異なる LFP 電極を用いたフルラミネートセルの初期充放電特性: 25 °C, 3<sup>rd</sup> 充放電サイクル, Charge 0.2C 3.7V<sub>CC</sub>/CV<sub>0.05C</sub> cut, Discharge 0.2C CC<sub>2.0</sub> Vcut.

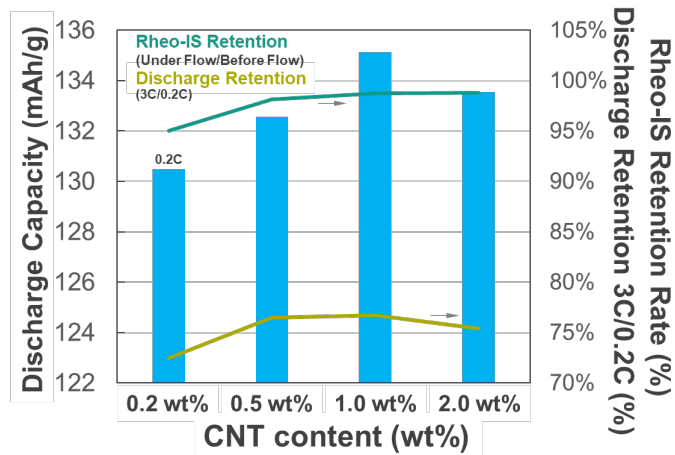
次に, 出力特性評価結果を示す。放電レートを0.2Cから3Cまで順に負荷をかけながら充放電を繰り返した。0.2Cでの放電容量および3Cにおける容量維持率(0.2C放電容量を100%としたときの3C放電容量比), 並びにレオ・インピーダンス維持率(静置時の $R_{total}$ を100%としたときの流動下の $R_{total}$ )をFigure 6に示す。CNT0.2 wt%のセルは放電容量および3C容量維持率が低く, 不十分と考えられる。この結果はレオ・インピーダンスの測定結果においても同様の傾向性を示しており (Figure 6図中緑), 本成果は正極スラリーから直接電池性能を推定できた一例と言える。



お問い合わせリンク



YouTubeリンク



**Figure 6.** CNT 添加量の異なる LFP 電極を用いたフルラミネートセルの電池特性(放電容量, レート維持率)とレオ・インピーダンス維持率: レート特性評価 25 °C, Charge 0.2C 3.7V<sub>CC</sub>/CV<sub>0.05C</sub> cut, Discharge 0.2C ~ 3C CC<sub>2.0</sub> Vcut.

## おわりに

CNT添加量の異なるLFP正極スラリーのレオ・インピーダンス評価, スラリーから作製した電極およびフルセルの電池性能評価を実施した。インピーダンス測定から決定したスラリー抵抗は塗工後の電極貫通抵抗とよく一致し, スラリーのレオ・インピーダンス測定はよりプロセス上流での分析手法として適用可能であることが示された。また, 流動下でのインピーダンス変化がより大きかった最も低いCNT添加量の電池では, 放電容量やハイレート放電性能が低い結果となり, 電極貫通抵抗と共にレオ・インピーダンスとの相関がある結果が得られた。レオ・インピーダンスは次世代電池開発の肝となる次世代電極開発に対し, 活物質種や電極組成の最適化検討での適用が期待されることから, 今後測定事例を積み重ね, 電極スラリーの高精度分析法として活用すべく, 更なる研究を進める。

## References

1. A. Helal, T. Divoux, and G. H. McKinley, " Simultaneous Rheoelectric Measurements of Strongly Conductive Complex Fluids" Phys. Rev. Applied, 6, 064004, 2016.
2. A. C. Lazanas, et.al," Electrochemical Impedance Spectroscopy A Tutorial", ACS Meas. Sci. Au 2023, 3, 162–193
3. Z. Wang, T. Zhao, J. Yao, Y. Kishikawa, and M. Takei, "Evaluation of the Electrochemical Characterizations of Lithium-Ion Battery (LIB) Slurry with 10-Parameter Electrical Equivalent Circuit (EEC)," J. Electrochem., 164 (2), A8-A17, 2017.
4. TA Instruments Application Note RH-137," Characterization of LIB Cathode Slurries Using Simultaneous Measurements of Rheology and Impedance Spectroscopy".

## Acknowledgments

本解説記事はうるたま株式会社と TA Instruments との共同研究成果です。

ティー・エイ・インストルメント・ジャパン株式会社

東京都品川区西五反田 5-2-4 レキシントンプラザ西五反田 6F

Tel:03-57598500

<mailto:infotajapan@waters.com>