

LiB 正極合材層における電解液の濡れによる電子抵抗増加

岡村 陸矢 (山形大学 大学院理工学研究科, t241902m@st.yamagata-u.ac.jp)

立花 和宏 (山形大学 大学院理工学研究科, h9rbvq3x@yz.yamagata-u.ac.jp)

高橋 俊亮 (山形大学 大学院理工学研究科, tyx91453@st.yamagata-u.ac.jp)

秋葉 章太 (山形大学 工学部, t222054@st.yamagata-u.ac.jp)

伊藤 智博 (山形大学 大学院理工学研究科, tomohiro@yz.yamagata-u.ac.jp)

Increase in electronic resistance due to electrolyte wetting in LiB composite layer

Rikuya Okamura (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)

Kazuhiro Tachibana (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)

Shunsuke Takahashi (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)

Shota Akiba (Department of Faculty of Engineering, Yamagata University, Japan)

Tomohiro Ito (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)

要約

リチウムイオン電池の正極合材層の電子抵抗の測定は、電解液に濡らす前の状態で測定されている。そのため手間をかけて電池としてセルを作製し、電解液に濡れた後の電子抵抗との関連について知見がない。また、リチウムイオン電池の正極合材に導電助剤として使用されているアセチレンブラック (AB) の AB 粒子間の電子伝達について議論が少ない。加えて電解液に濡れる前と濡れた後の比較についての議論も少ない。そこで、電解液に濡れる前と濡れた後で AB の電子抵抗の変化を調べた。AB の形態としては、AB 粉体そのものの電子抵抗・AB を使用した合材電極の電子抵抗・その合材電極を使用して作製した電池の 3 つを作製した。その結果、3 つの形態全てにおいて電解液に濡れた時の AB 粉体・合材電極の電子抵抗が増加した。すなわち、実用的な電池では、電解液に濡れる前よりも濡れた後で電子抵抗を評価すべきと考えられる。これらの議論は、電池の設計に役立てられる可能性がある。

Abstract

The electronic resistance of the cathode composite layer in lithium-ion batteries is measured before wetting with an electrolyte. Therefore, there is no knowledge of the relationship between the electronic resistance after the cell is laboriously prepared as a battery and wetted with the electrolyte. In addition, There is little discussion of electron transfer between particles of acetylene black (AB), which is used as a conductivity aid in the cathode compound of lithium-ion batteries. The comparison between before and after wetting with an electrolyte has also only been discussed a little. Therefore, this study investigated the change in electronic resistance of AB before and after wetting with the electrolyte, and created three forms of AB: the electronic resistance of the AB powder itself, the electronic resistance of a composite electrode using AB, and a battery made using the composite electrode. As a result, in all three forms, the electronic resistance of the AB powder and the composite electrode increased when wetted with the electrolyte. In other words, in practical batteries, the electronic resistance should be evaluated after wetting rather than before wetting with the electrolyte. These findings could be useful for battery design.

キーワード

電子抵抗, アセチレンブラック, リチウムイオン電池, 電解液濡れ, 抵抗率

1. 緒言

電池の内部抵抗の低減は、化学エネルギーから電気エネルギーの変換損失を低減させる。またそれだけでなく、電池の発熱の低減にもつながり、電池の熱暴走による発火や爆発の抑止も期待できる。

図1に電池の内部抵抗の内訳を示す。電池の内部抵抗は、電解液のイオン伝導に伴う溶液抵抗 (図1(e)) と、電極内の炭素導電助剤や集電体の電子伝導に伴う電子移動抵抗からなる。また、その電子移動抵抗は導電助剤間の抵抗 (図1(a))・導電助剤バルクの抵抗 (図1(b))・炭素導電助剤と集電体間の抵抗 (図1(c))・集電体バルクの抵抗 (図1(d))に分けられる。

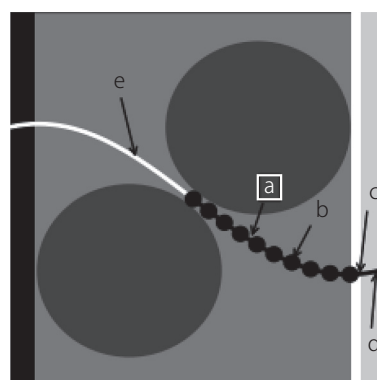


図1：電池の内部抵抗の内訳

本論文では、この炭素導電助剤間の抵抗を電子抵抗 R_e (図1(a))と定義した。リチウムイオン電池の炭素導電助剤につ

いての研究は粒子径や表面積に注目したものが多い（和田，2012）。また、炭素導電助剤内部の電子抵抗 R_e について記述した論文もある（金村，2011）。しかし、実際に電池として使用する時は合材層が電解液に濡れた状態であり、その状態の電子抵抗 R_e を評価した研究は少ない（Mai et al., 2024）。

そこで本研究では、炭素導電助剤粉末・炭素導電助剤粉末を使用した合材電極および合材電極を使用した電池の3つの対象を評価した。そして、電解液に濡れた時の電子抵抗 R_e がどのように変化するかを明らかにし、リチウムイオン電池正極合材の最適設計をするための知見を得ることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 粉体抵抗測定セル

図2に粉体抵抗測定セルを示す。一般的な電極合材の厚みが100 μm 程度であるのに対し、厚みを10 mmと極端に大きくして、導電経路を確保し、粉体抵抗測定の精度を向上させた。AB粉体はデンカHS-100とデンカLi-400を用いた。 $\phi 6$ （面積 $S = 3 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ ）のアルミニウム棒2本と、 $\phi 7$ の亚克力パイプ1本を長さ100 mmに弓鋸で切った。それらを組み合わせ、亚克力パイプの中にAB粉体を押し固めて厚み $d = 10 \text{ mm}$ になるように0.1 g詰めた。そしてアルミニウム棒で挟んだ状態で抵抗を測定した。

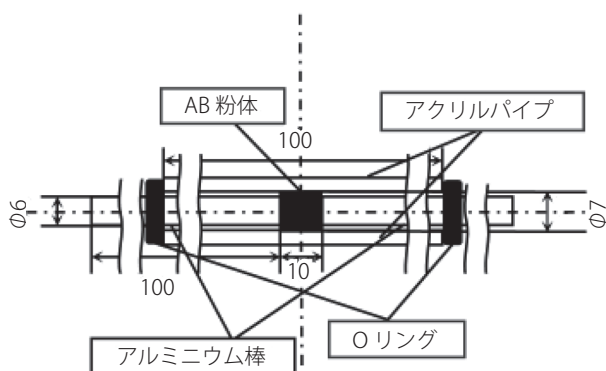


図2：粉体抵抗測定セル

また、AB粉体を電解液に濡らしたセルも作製した。スラリーの調製はAB粉体0.15 gと4M 硝酸アンモニウム水溶液0.23 g（以降硝安と略す）と界面活性剤0.19 gを混合することにより行った。そのスラリーを粉体抵抗測定セルに詰めて抵抗を測定した。硝安を水に変えた場合でも同様に行った。スラリー内の余計な水分を絞るため、集電棒で5分間圧力をかけた。スラリーが漏れないよう集電棒の先端に4.6 cmの長さのビニールテープを巻いた。

圧力を $3.43 \times 10^5 \text{ Pa}$ かけた粉体抵抗測定セルに、デジタルマルチメーター（Linkman: LDM-81B）とLCRメーター（日置電機：IM3590）を四端子法で接続し、直流抵抗 R とインピーダンス Z を測定した。周波数は、100 Hzから200 kHzまで変化させた。印加電圧は電圧規制モードで、振幅0.05 V（実効値）とした。厚み d は、圧力をかけている状態でノギスを当て、目視で測定した。

また、集電棒などの抵抗を0とみなしたうえで、以下の式(1)

により直流抵抗 R から抵抗率 ρ を求めた。

$$\rho = R \cdot S / d \quad (1)$$

2.2 電子抵抗評価用セル

図3に電子抵抗評価用セルを示す。スライドガラスに両面テープを貼り、そこに作製した合材電極を貼り合わせた。この時貼り合わせた合材電極の面積 S が60 mm^2 になるようにした。これを二つ作り（①および②）、アルミニウム板に合材電極付きスライドガラスが対向するように挟み込み、四隅をダブルクリップで挟み圧力をかけてセルとした。

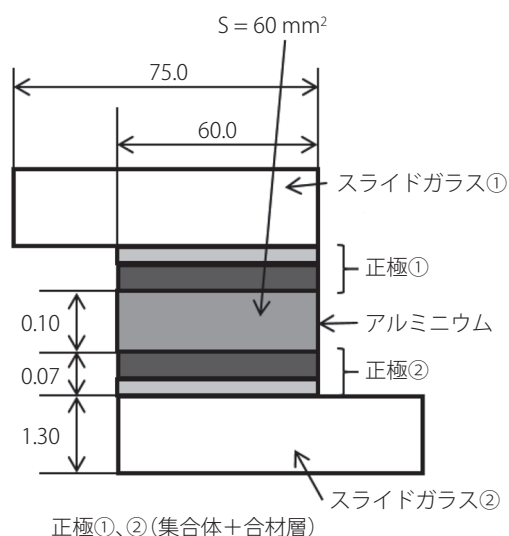


図3：電子抵抗評価用セル

正極活物質材料（以下活物質と略す）は3種類使用した。1つ目はニッケルコバルトアルミン酸リチウム（以下NCAと略す）、2つ目はコバルト酸リチウム（以下LCOと略す）、3つ目はマンガン酸リチウム（以下LMOと略す）である。導電助剤として2.1のAB粉体を使用し、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVDF）を使用した。作製したスラリーをアルミニウム集電体に塗布し、乾燥させて合材電極とした。

電解液による内部抵抗の変化を見るために、合材電極を濡らした。合材電極を貼り合わせたスライドガラスをシャーレに置き、そこに4 Mの硝安を流し込み1時間置いた。そして、取り出した濡れた合材電極をセルの形に組みなおした。

測定には2.1のLCRメーターを使用した。LCRメーターで両端の集電体のリード部分に4端子法で接続し、周波数1 kHzの時の電子抵抗 R_e を読み取った。また、抵抗率は2.1の式(1)で求めた。

2.3 微小電極セル

図4に微小電極セルを示す。厚み1 mmの亚克力板を60 mm \times 20 mmに切り、亚克力板の中心に $\phi 0.6$ の穴を開けた。そこに2.2で示した合材電極を両面テープで合材層が穴から見える向きで貼り合わせた。その合材電極付き亚克力板を $\phi 50$ のステンレスのピーカーにダブルクリップで挟んだ。電解液は、1 M硝酸リチウム水溶液を使用した。ステン

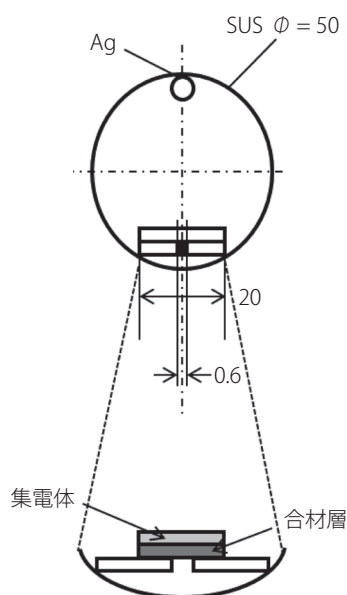


図4：微小電極セル

レス（以降SUSと略す）のビーカーに電解液を注ぎ、微小電極セルとした。

測定はガルバノスタット（明電北斗：HA-151B）を使用して、3端子法で行った。SUSビーカーの縁部分に対極端子、銀電極に参照極端子をつけ、合材電極の集電体リードに作用極端子を接続した。そして、最初に作用極がアノード、次にカソードになるように5 μ A ずつ25 μ A まで電流を通電した。そして得られたクロノポテンシオグラムから電位-電流曲線を作成し、曲線に対する傾きを求めて抵抗過電圧 η_{IR} を出した。この抵抗過電圧 η_{IR} から電解液による溶液抵抗 R_{sol} を差し引くことで電子抵抗 R_e を求めた。

2.4 水銀セル

図5に、水銀セルの模式図を示す。セロハンテープ（ニチバン：CT-18）を10枚貼り合わせ、皮パンチでφ12の円形の穴をあけ、スペーサー（図5(a)）とした。図5(b)のスライドガラスに、合材電極（図5(c)）を両面テープで貼り、合材面にスペーサーを貼った。スペーサーの穴に、スポイトで3滴の水銀を滴下し、水銀（図5(e)）の上に、φ11の画鋸（図5(f)、面積 $S = 9.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ ）を置いた。

テスター（Fluke: 83 III）を用いて、テスターリードをショートし、ブランク抵抗 R_0 を測定した。水銀セルの集電体（図5(g)）と画鋸にテスターリードを接続し、抵抗 R_1 を測定した。 R_1 から R_0 を引いた抵抗値を抵抗 R として、式(1) で抵抗率 ρ を求めた。

3. 結果

3.1 濡れる前の炭素粉体の見かけの抵抗率

表1に各AB粉体の見かけの抵抗率 ρ を示す。AB粉体の直流抵抗を図2に示した方法で測定後、式(1)で見かけの抵抗率 ρ を求めた。デンカ Li-400 では0.006 $\Omega \text{ m}$ 、デンカ HS-100 では0.008 $\Omega \text{ m}$ であった。デンカ Li-400 とデンカ HS-100 の見かけの抵抗率 ρ は、データの値が小さいため誤差とみなした。

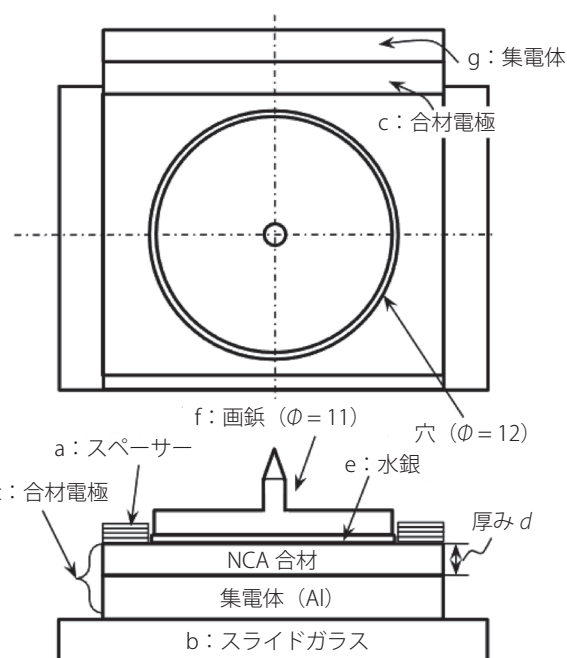


図5：水銀セル

表1：AB粉体の見かけの抵抗率 ρ

粉体の種類	見かけの抵抗率 ρ ($\Omega \text{ m}$)
デンカ Li-400	0.006
デンカ HS-100	0.008
平均 (AB粉体の見かけの抵抗率)	0.007

以降、デンカ Li-400 とデンカ HS-100 は同じAB粉体として扱った。得られたAB粉体の見かけの抵抗率 ρ の平均を求めると、0.007 $\Omega \text{ m}$ であった。この値を、AB粉体の粉体状態での抵抗率 ρ とした。

3.2 濡れた後の炭素粉末の見かけの抵抗率

図6に、炭素粉体と濡らした炭素粉体を比較したコールコールプロットを示す。図6(a)がAB粉体、図6(b)が水とAB粉体の混合物、図6(c)が硝安とAB粉体の混合物である。

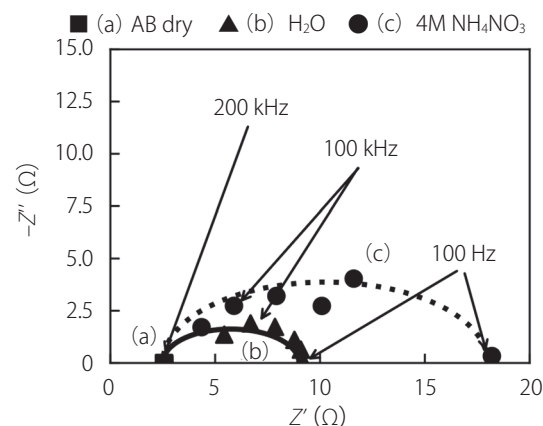


図6：炭素粉体と濡らした炭素粉体を比較したコールコールプロット

図6(a)、(b)、(c) すべての試料で、高周波側 $f = 200$ kHzのインピーダンスは、絶対値 $|Z| = 2.5 \Omega$ 、位相角 $\varphi = 0^\circ$ に収束した。図6(a)は、インピーダンスの周波数依存性は認められなかった。周波数 $f = 100$ kHzにおいて、図6(b)では、位相角 $\varphi = -16^\circ$ 、図6(c)では、位相角 $\varphi = -25^\circ$ の最大値を示した。硝酸イオンとアンモニウムイオンの存在下では、位相角が極大となる周波数が低下し、位相角は大きくなった。

低周波側の周波数 $f = 100$ Hzでは、インピーダンスの実部 Z' は、図6(a)で $Z' = 2.6 \Omega$ 、図6(b)で $Z' = 9.2 \Omega$ 、図6(c)で $Z' = 18 \Omega$ であった。図6(a)、(b)、(c)の順番でインピーダンスの実部 Z' が増加した。

直流抵抗計で測定した直流抵抗は、図6(a)で $R = 2.9 \Omega$ 、図6(b)で $R = 11.2 \Omega$ 、図6(c)で $R = 20.3 \Omega$ であった。式(1)で抵抗率に換算すると図6(a)で $\rho = 0.007 \Omega\text{m}$ 、図6(b)で $\rho = 0.03 \Omega\text{m}$ 、図6(c)で $\rho = 0.05 \Omega\text{m}$ であった。この結果は、LCRメーターで得られた低周波側の周波数 $f = 100$ Hzの図6(a)で $Z' = 2.6 \Omega$ 、図6(b)で $Z' = 9.2 \Omega$ 、図6(c)で $Z' = 18 \Omega$ と対応した。

3.3 合材電極の見かけの抵抗率

図7に活物質ごとの濡らす前と水・硝酸に濡らした後の電子抵抗の増加を示す。縦軸は抵抗率 (Ωm) である。NCAの濡らす前の抵抗率 ρ は、 $10 \Omega\text{m}$ 、水に濡らした後は $40 \Omega\text{m}$ 、硝酸に濡らした後は $130 \Omega\text{m}$ であった。溶液の存在によって抵抗率が増加した。このことは、LCO、LMOなどの異なる活物質を使用した合材電極の場合でも同様だった。

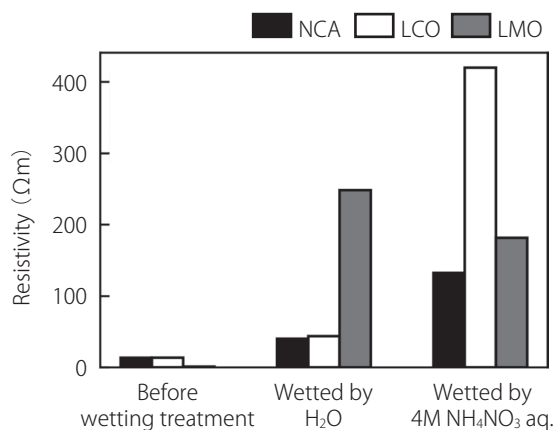


図7：活物質ごとの濡らす前と水・硝酸に濡らした後の電子抵抗の増加

3.4 電池の見かけの抵抗率

図8にクロノポテンシオグラムから得られた微小電極セルの電位-電流曲線（アノード）、図9にクロノポテンシオグラムから得られた微小電極セルの電位-電流曲線（カソード）を示す。酸素の理論発生電位は 0.8 V vs. NHE で、水素の理論発生電位は -0.4 V vs. NHE である。

合材電極の活物質によらず、電流を流し始めると、電流増加（減少）に伴い急激に電位が上昇（下降）した。さらに、電流を増加（減少）させると、電位は電流に対して直線的に増加（減

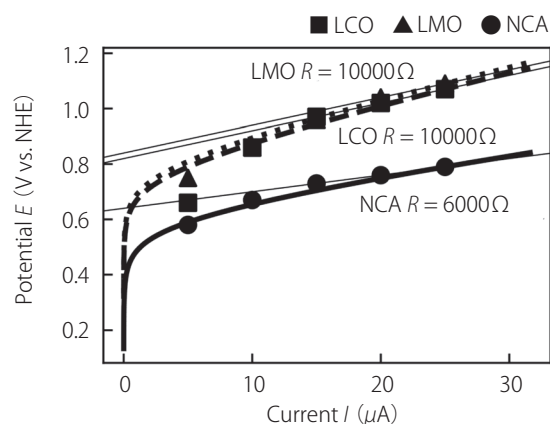


図8：微小電極セルの電位-電流曲線（アノード）

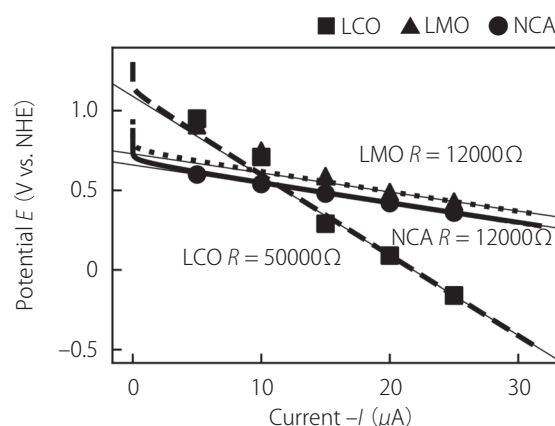


図9：微小電極セルの電位-電流曲線（カソード）

少）した。この直線部分の電位勾配を抵抗過電圧 η_{IR} として電池の内部抵抗とみなした。

アノードのNCAの内部抵抗 R は 6000Ω 、LCOが 10000Ω 、LMOが 10000Ω であった。カソードのNCAの内部抵抗 R は 12000Ω 、LCOが 50000Ω 、LMOが 12000Ω であった。使用した電解液の導電率は 0.07 S/cm であるので、セル定数から電解液の溶液抵抗 R_{sol} は 10Ω と推定される。よって電池の内部抵抗に占める電解液の溶液抵抗 R_{sol} はほとんど無視でき、電極の電子抵抗 R_e は、電池の内部抵抗 R とみなしてよい。

また、微小電極セルの内部抵抗 R の値を式(1)で抵抗率 ρ に換算すると $80 \sim 700 \Omega\text{m}$ となった。この抵抗率 ρ は、先に述べた電極を電解液に濡らした時の抵抗率 ρ の値 $130 \Omega\text{m}$ と対応した。

表2に粉体・合材電極の見かけの抵抗率 ρ を示す。2.4で示した水銀セルでのNCA合材電極の抵抗率 ρ は、合材厚みに依存しなく $3 \sim 5 \Omega\text{m}$ であった。水銀セルの抵抗 R_1 は、合材厚さ d が $30 \mu\text{m}$ のときに $2.4 \sim 3.1 \Omega$ であった。また、合材厚さ d が $60 \mu\text{m}$ のときに $3.3 \sim 4.6 \Omega$ であった。ブランクの抵抗 R_0 は 1.5Ω であったので、電極の抵抗 R は、合材厚さが $30 \mu\text{m}$ のときに $0.8 \sim 1.6 \Omega$ であった。また、合材厚さが $60 \mu\text{m}$ のときに $1.8 \sim 3.1 \Omega$ となった。電極面積 S が 95 mm^2 として、抵抗率 ρ を計算すると合材厚みが $30 \mu\text{m}$ または $60 \mu\text{m}$ の場合でも抵抗率 ρ は $2.9 \sim 5 \Omega\text{m}$ となった。

表2：粉体・合材電極の見かけの抵抗率 ρ (Ωm)

No.	名前	セル	濡らした溶液	見かけの抵抗率 ρ (Ωm)
1	AB 粉体	粉体抵抗測定セル	なし	0.007
2	AB 粉体	粉体抵抗測定セル	水	0.03
3	AB 粉体	粉体抵抗測定セル	硝酸	0.05
4	AB/NCA 粉体 = (1:30) wt%	粉体抵抗測定セル	なし	3
5	NCA 粉末	粉体抵抗測定セル	なし	9
6	合材電極 (NCA)	電子抵抗評価用セル	なし	10
7	合材電極 (NCA)	電子抵抗評価用セル	水	40
8	合材電極 (NCA)	電子抵抗評価用セル	硝酸	130
9	合材電極 (NCA $d = 30\ \mu\text{m}$)	水銀セル	なし	3
10	合材電極 (NCA $d = 60\ \mu\text{m}$)	水銀セル	なし	3

厚みが変化した場合でも抵抗率 ρ に変化が見られなかったため、合材電極の集電体の抵抗率 ρ_c は無視できるとした。3.2 で述べたように抵抗率 ρ は濡れる前、水に濡れた後、硝酸に濡れた後の順に大きくなった。このことから、粉体の場合だけでなく、合材電極の場合でも抵抗率 ρ の関係は同じだった。

4. 考察

図6から 100 kHz の周波数において、全ての場合で 2.5 Ω で収束しているので、2.5 Ω は、AB のバルクの抵抗 (図1(b)) であると考えられる。濡らさない場合の図6(a) では、周波数依存性が見られず、濡らした場合の図6(b) と図6(c) では、100 Hz でそれぞれ、9.2 Ω 、18 Ω となっており、これらの抵抗増加は、AB 間の接触抵抗 (導電助剤間の抵抗) (図1(b)) によると考えられる。また図6(b) と図6(c) では、周波数に応じて位相角の極大が観察されており、これは AB 間の接触抵抗に並列して存在する静電容量と考えられる。周波数が 100 kHz 以上で位相角の極大が顕著であることから、イオンの存在による電気二重層による静電容量は考えづらい。しかしながら、静電容量が存在するということは、電子的な静電容量であり、AB 間の接触部分に空乏層が存在していると考えられる。

図10に以上の考察を踏まえた電解液の濡れによる炭素-炭素粒子間の接触モデルを示す。グラフェン内では伝導帯と価電子帯のバンドギャップは 0 eV であり、グラフェンの端面は

水素などが終端していると言われている (榎他, 2008)。従ってグラフェン端面では伝導帯と価電子帯のバンドギャップは、0 eV より大きい。よって LUMO は、フェルミ準位置 E_f より高くなり、そこにはキャリアが存在しない空乏層ができていると考えられる。しかしながら図1(a) は、電池内部で電気が流れており、その導電メカニズムは、ツェナー降伏やトンネル電流によると考えられる。

表3に微小電極セルの抵抗率 (アノード・カソード) を示す。水素の理論分解電圧を超えていないカソード側の活物質ごとの抵抗率は LCO > LMO・NCA となり、3.3 の硝酸に濡らした時の活物質ごとの内部抵抗 R の大きさと一致した。よって電池の電極設計において、その電子抵抗 R_e は乾燥時の抵抗率 ρ ではなく、電解液に濡れた時の抵抗率 ρ を使う方が、より正確に電池性能を予測できる可能性がある。

表3：微小電極セルの抵抗率 ρ (アノード・カソード)

活物質	抵抗率 ρ (Ωm)	
	アノード	カソード
LCO	140	700
NCA	84	168
LMO	140	168

5. 結論

電解液に濡らした時の炭素導電助剤・合材電極・電池いずれの場合でも、水・硝酸アンモニウム・硝酸リチウムの濡れによってみかけの抵抗率 ρ は増大する。よって、電池設計における合材電極の評価は、電解液に濡らした時の抵抗率 ρ で評価するのが望ましい。また、電池を組んで合材層の抵抗率 ρ について評価せずとも合材層を濡らした状態の抵抗率 ρ を評価することで電池の設計に役立てられる可能性がある。

謝辞

本論文は山形大学工学部の石川翔一さん、渡辺亮介さん、早坂夏希さんにもデータ提供・サポートをしていただきました。皆様のご協力により完成させることができました。心より感謝申し上げます。

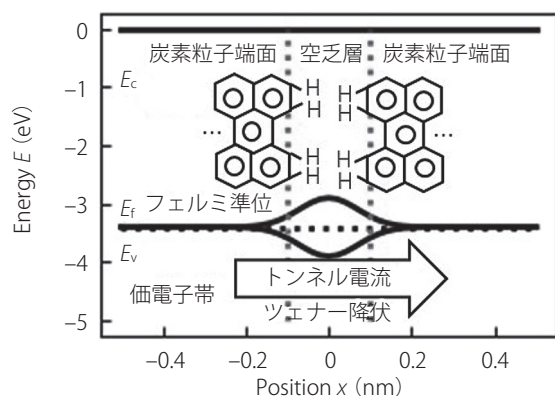


図10：電解液の濡れによる炭素-炭素粒子間の接触モデル

引用文献

榎敏明・小林陽介・福井賢一(2008). STM/STSによるグラフェン端の電子状態の観測. 表面技術, No. 5, pp. 304-309.

金村聖志(2011). 電池性能向上に果たす粒子構造制御の役割. 粉砕, No. 54, pp. 3-7.

Mai, J., Xia, S., Wang, N., Fu, L., Liu, L., Yu, N., Wu, Y., and Holze, R. (2024). Adding CNTs into anthracite towards high performance anode materials for lithium ion batteries. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Vol. 650, No. 15.

和田徹也(2012). 二次電池導電材としてのカーボンの材料設計. 粉砕, No. 55, pp. 58-62.

付録：Nomenclature

名称	記号	単位
面積	S	mm^2
長さ・厚み	d	mm
抵抗過電圧	η_{IR}	Ω
溶液抵抗	R_{sol}	Ω
電子抵抗	R_{e}	Ω
抵抗率	ρ	$\Omega \cdot \text{m}$
濃度	M	mol/L
インピーダンス	Z	Ω

受稿日：2025年7月8日
受理日：2025年9月1日
発行日：2025年12月25日

Copyright © 2025 Society for Science and Technology



This article is licensed under a Creative Commons [Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International] license.

 <https://doi.org/10.11425/sst.14.117>