

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：33302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05958

研究課題名(和文) 電極-電解液系における高電圧パルス印加時の現象解析

研究課題名(英文) Analysis of phenomena during application of high voltage pulse in electrode-electrolyte system

研究代表者

藤田 洋司 (FUJITA, YOJI)

金沢工業大学・工学部・教授

研究者番号：40720222

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：(1)多孔質電極-電解液系における高電圧印加時の現象を解析するために電極面積を極端に小さくした高インピーダンスセルを開発した。

(2)高インピーダンスセル(電極間距離40 μm)に対する高電圧パルス印加時の現象を回路シュミレータにより解析した。パルス印加時の電流は電気二重層の充電電流に相当すること、インピーダンスのナイキストプロットにおける円弧が変化することがわかった。多孔質電極-イオン性キャリアを含む電解液系では高電圧パルス侵入により、電極構造の変化を招く可能性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：(1) A high impedance cell with extremely small electrode area was developed to analyze the phenomenon at the time of applying a high voltage in the porous Electrode/electrolytic solution system.

(2) Phenomena at high voltage pulse application for high impedance cell (distance between electrodes 40 μm) was analyzed by a circuit simulator. It was found that the current at the time of pulse application corresponds to the charging current of the electric double layer and the arc of the high frequency side in the Nyquist plot of the impedance becomes smaller after applying the pulse. In the electrolyte system containing porous electrode - ionic carrier, it was suggested that the electrode structure could be changed by high voltage pulse intrusion.

研究分野：電気工学 材料科学 電気化学

キーワード：高電圧 パルス 電極 リチウム電池 電解液

1. 研究開始当初の背景

鉛蓄電池、リチウムイオン電池 (LIB) 等蓄電デバイスの用途が自動車、電力平準化へと拡大し、数百、数千 V 級のシステム中での電池制御法を研究することが重要となっている。蓄電デバイスは電力変換器を介し系統や架線に接続される。そのため、直撃・誘導雷等に由来する高電圧パルスの影響をあらかじめ評価する必要がある。しかし、電力変換器由来のリップルを想定した交流電流印加時の電池の発熱やインピーダンス測定例があるが、高電圧パルスを LIB に印加しその影響を学術的に解析した例はない。殺菌やコンクリート破砕を目的とし、絶縁性液体に対するパルス印加を研究した例が散見されるが、電池の電解液のようにキャリアを含む液体に対しての放電研究は大電流、過大な発熱を伴う困難さがあり研究対象とされてこなかった。さらに、LIB を想定する実験には極低水分環境が必要であり学術的検討が困難であった。

2. 研究の目的

リチウムイオン電池 (LIB) 等が自動車、電力平準化といった、数百、数千 V 級の電源に適用されつつあり、直撃雷等の短時間高電圧パルス影響についての検討も必要となっている。しかし、電極 - 電解液系に対する高電圧パルス印加実験は電界液がイオン性導体であるため、絶縁破壊現象研究の対象外であった。また瞬間的な大電流・発熱現象を極低水分下で遂行することが実験上困難であることもあり、学術的検討がなされてこなかった。企業で燃料電池・放電応用デバイス開発、絶縁破壊の原因究明さらに LIB を用いたシステムの安全性向上に携わった提案者の実績を生かし、電極 - 電解質系に対する高電圧パルス印加時の現象解明という新たな分野に挑む。実験系構築し、過渡現象を解明し、LIB システムの安全性向上に貢献する。

3. 研究の方法

1MHz 以上の高周波領域では実験系のインピーダンスが 400 程度、不可避に存在することが判明した。そのため数 KV の電圧パルスを印加してもインピーダンスが 0.1 といった電極 - 電解液系として想定される実電池にはほとんど電圧がかからない。そこで、本実験では電極面積を小さくし高インピーダンスが期待できる二極セル (正極 3mm, 負極 3mm, 放電容量: 76 μ Ah) を新たに設計試作した。この試作セルに高電圧パルスを印加し、その際の電圧、電流応答を測定した。実験系のインピーダンスを考慮して電流応答を解析する必要が生じたため別途実験系の等価回路を推定し、試作セルの電圧電流応答を回路シミュレータ (LTspice) を用いて解析した。図 1 に二極セルの断面構造を示す。

3.1 高電圧パルス印加実験

図 2 に高電圧パルス印加実験の実験系を示す。インパルスノイズ試験器 ((株)ノイズ研究所: INS-4020) から電圧 1kV, パルス幅 0.4 μ s の電圧パルスを出力する。セル電圧 2.98V の二極セルを試験器と直列に接続し、高電圧パルスを 10 回印加する。その際の二極セルの端子間電圧と電流を計測する。さらに、高電圧パルス印加前後のインピーダンスのナイキストプロットを比較する。

4. 研究成果

4.1 実験系・二極セルの構築と等価回路導出

図 3 に実験系及び、二極セルの等価回路を示す。この実験系において電池の代わりに抵抗を負荷として接続し高電圧パルスを印加したときの電圧・電流応答を再現できる、等価回路及び回路定数を推定した。本実験系では、線路の R, L 成分, 対地 C 成分を考慮する必要があることが分かった。

二極セルは、溶液抵抗 R_0 , 皮膜と電極反応に関する抵抗 R_1, R_2 ・容量 C_1, C_2 からなる等価回路を仮定した。

4.2 高電圧パルス印加試験実施

図 4 に作成した二極セルに高電圧パルスを印加した際の電圧・電流挙動を示す。0.4 μ s 後の電池端子間電圧は、充電上限電圧 4.1V を上回る 11V となり、0-0.4 μ s までの平均電流が約 2.58A (16600C) と非常に大きい。その間の移動電荷量 Q_0 は 1.03 μ C であることが分かった。

4.3 LiB への影響解析

高周波の電圧パルスに対し、LiB のインピーダンスは小さく、絶縁破壊が起こるような高電圧は印加されないが、大電流が流れることが分かった。図 3 の C_0 と C_1 の合成容量 C_{12} は、2.16 μ F である。本実験では、二極セルに 2.58A の電流が流れたため、 R_0 にかかる電圧が 7.5V, C_{12} にかかる電圧 V_C が 3.5V である。よって、 C_{12} に充電可能な電荷量 Q_C は $Q_C=C_{12}V_C=7.56\mu$ C となり、流れた電荷量に比べて大きい。したがって、電荷移動抵抗 R_2 にほとんど電流が流れないと推定される。しかし、図 5 に示すように電荷移動抵抗 R_2 は大きくなった。今後、この原因の解明に注力する。

4.4 本研究で得られた知見

(1) LiB に高電圧パルスを印加するには LiB のインピーダンスが実験系のインピーダンスに近い必要があり電極面積を小さくする等の工夫が必要である。

(2) 高電圧パルスを LiB に印加すると瞬間的な大電流が流れた。ただし、400ns の短時間パルス印加時の大電流は電気二重層の充電電流であり、電化移動抵抗 (電極反応) を流れる電流は小さいと推定される。ただし、インピーダンスへの影響が見出され、今後さらに解析する必要があると考えられる。

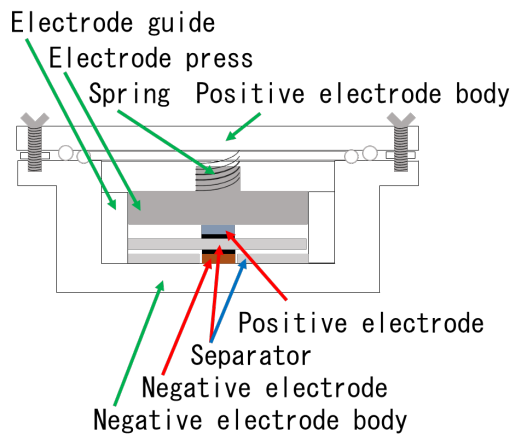


図1 二極セルの断面構造

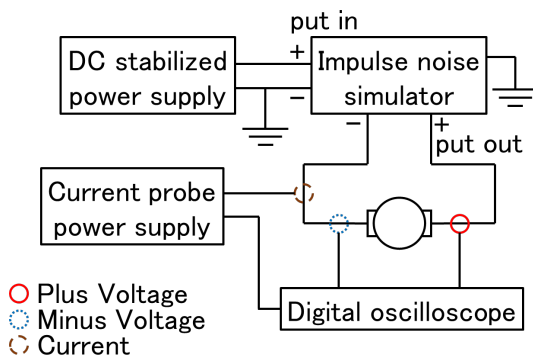


図2 実験系ブロック図

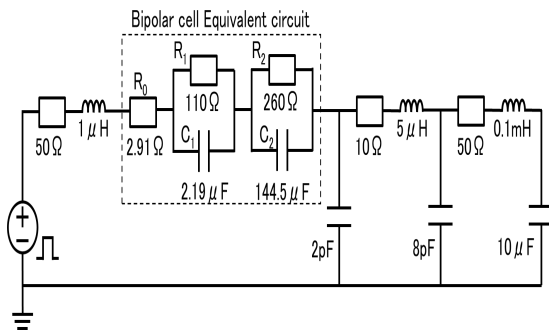


図3 実験系及び二極セルの等価回路

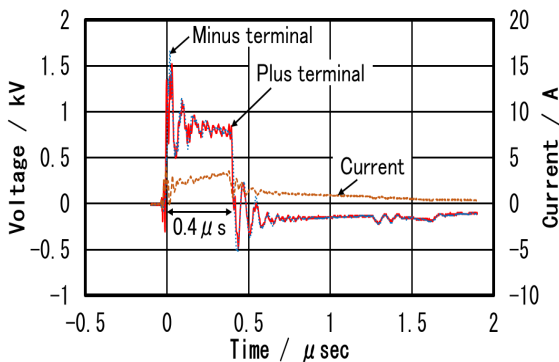


図4 高電圧パルス印加時のV-I挙動

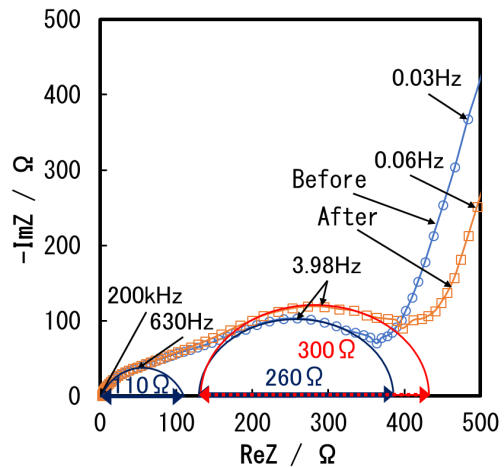


図5 Libのインピーダンスの
ナイキストプロット

<引用文献>

J. O. Bockris, and A.K.N.Reddy : Modern Electrochemistry volume 2, p. 1190, Plenum Press, New York (1970)

美馬圭介, 引原隆士, IEICE Technical Report, EE2010-23 (2010-11)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 0 件)

[学会発表](計 5 件)

高橋拓夢・藤田洋司・河野昭彦・漆畑広明・小山正人・花岡良一
平成 28 年度電気関係学会北陸支部連合大会
2015/09/13 福井工業大学(福井市)
アルミ電解コンデンサ, 電気二重層キャパシタのインピーダンスの周波数依存性

羽田拓馬・藤田洋司・河野昭彦・漆畑広明・小山正人・花岡良一
平成 28 年度電気関係学会北陸支部連合大会
2015/09/13 福井工業大学(福井市)
高電界中における蓄電デバイスの充電レベル変化に関する研究

石黒豪・藤田洋司・河野昭彦・漆畑広明・小山正人・花岡良一
平成 29 年度電気関係学会北陸支部連合大会
2017/9/11 富山大学(富山市)
高電圧パルス印加が蓄電デバイスに及ぼす影響

T. Hata, Y. Fujita, H. Urushibata, A. Kono, M. Koyama and R. Hanaoka,
The 20th International Symposium on High Voltage Engineering,

Buenos Aires, Argentina, August 30, 2017
“ EFFECT OF HIGH ELECTRIC FIELD ON
CHARGING LEVEL OF POWER STORAGE DEVICE
WITH SPHERICAL ELECTRODES ” ,

羽田 拓馬, 石黒 豪, 藤田洋司・河野昭
彦・漆畑広明・小山正人・花岡良一

第 58 回電池討論会

2017/11/15

高電界中におけるリチウムイオン電池の充
放電現象

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

[http://urushibata_fujita_kono.kit.labos
.ac/](http://urushibata_fujita_kono.kit.labos.ac/)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤田 洋司 (FUJITA, Yoji)
金沢工業大学・工学部・教授
研究者番号: 40720222

(2) 研究分担者

花岡 良一 (HANAOKA, Ryoichi)
金沢工業大学・工学部・教授
研究者番号: 90148148

漆畑 広明 (HIROAKI, Urushibata)
金沢工業大学・工学部・教授
研究者番号: 40723367

小山 正人 (KOYAMA, Masato)
金沢工業大学・工学部・教授
研究者番号: 30748744

河野 昭彦 (KONO, Akihiko)
金沢工業大学・工学部・准教授
研究者番号: 40597689

(3) 連携研究者

仁科 辰夫 (NISHINA, Tatsuo)
山形大学・工学部・教授
研究者番号: 60172673