

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04229

研究課題名(和文) 全固体電池における力学・電気・化学的因子相互作用機構の解明とその応用

研究課題名(英文) Elucidation of mechanical, electrical and chemical factor interaction mechanism in all solid state battery and its application

研究代表者

佐藤 一永 (SATO, Kazuhisa)

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：50422077

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、燃料電池ならびに2次電池をセラミックス・金属で創成し、性能ならびに耐久性・信頼性を飛躍的に向上することを目指した基礎/応用研究である。固体電池の商用化を阻んでいるのは機械的信頼性が極めて低いセラミックス部材を中心に構成されていることに起因する。そこで、本研究では電池構成材の一部をナノポーラス構造を有した金属を組み合わせることで性能・耐久性・信頼性を両立した電池の開発に成功した。加えて、界面構造の安定性を迅速に評価できる非破壊評価手法を世界に先駆けて開発することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

全固体電池を創成する上で最も重要なことは新規な材料開発に加えて材料同士の組み合わせ方や構造最適化である。本研究では組み合わせる金属部材の構造をナノポーラス化することでセラミックスとの最適界面の創成に成功した。また、その界面の安定性を迅速に評価できる手法を開発した。本成果は全固体電池のみならず、様々な積層デバイスに応用できることが期待できる。

研究成果の概要(英文)：This research is basic/applied research aiming to dramatically improve performance, durability and reliability by creating fuel cells and secondary batteries from ceramics and metals. The obstacle to the commercialization of solid state batteries is due to the fact that they are mainly composed of ceramic members with extremely low mechanical reliability. Therefore, in this research, we have succeeded in developing a battery that combines performance, durability, and reliability by combining some of the battery components with a metal having a nano-porous structure. In addition, we succeeded in developing the world's first non-destructive evaluation method that can quickly evaluate the stability of the interface structure.

研究分野：材料力学・エネルギー環境

キーワード：全固体電池 燃料電池 2次電池 信頼性 耐久性 ナノポーラス金属 テラヘルツ波 機械学習

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

電気エネルギーの製造・貯蔵技術開発は世界の緊急解決課題であり、様々な方法が提案されている。中でも燃料電池や2次電池をはじめとする電気化学デバイスは、エネルギー損失が最も少ない電気エネルギー製造・貯蔵方法としてよく知られている。近年、10年を超える電気化学デバイスの開発を目指して全固体電池の研究開発が世界的に盛んに進んでいる。一方、全て脆弱な酸化物を中心に構成される全固体電池を実用化するためには性能のみならず信頼度・耐久度を飛躍的に高めることが望まれる。このため、構造担体は信頼性が高い金属もしくはセラミックスとの複合体を用いることで信頼度を向上させることが必要不可欠である。これまでに、触媒機能や電子伝導を考慮してNiやセラミックスを複合したサーメットを構造担体にする場合がほとんどであるが、長期使用による疲労サイクルにより構造が大きく変化し、機械的特性や電気的特性が劇的に変わることが知られており、新たな構造コンセプトや新規材料開発をする必要がある。加えて構造体にした場合の反応界面の安定性を定量的に評価している例はほとんどない。

2. 研究の目的

燃料電池や2次電池をはじめとする電気化学デバイスは電気エネルギーを極めて効率良く製造・貯蔵できるシステムである。機能性酸化物を用いてデバイスを完全な固体化することで、従来の電気化学デバイスの欠点であった耐久性の課題を克服できる。さらなるデバイスの発展には、構造担体として信頼性の高い金属とのハイブリット化が望まれる。そこで本研究では、ナノ構造を制御した金属を構造担体として全固体電池を創成する。その際、電気化学反応が行われる界面の安定性や反応性の解明に向けた迅速評価手法の開発を行い、力学・電気・化学反応の連成効果の解明に向けた方法論を提案することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、目的を達成するために以下の4つの研究課題を重点的に進める。初年度は主に科研費（挑戦的萌芽研究：信頼性・耐久性向上に向けた完全固体セラミックス/金属ハイブリット電池の創成(26550073)(2014-2016年度)やこれまでの科研費で開発した試験装置を用いて、様々な酸化物の電気・化学・機械的評価を行い、データベース構築を行う。その結果に基づき全固体電池の最適構造設計ならびに積層界面の安定性に関して迅速評価手法の開発を行うために各研究テーマを推進する。

研究（1）

セリア、Ni-YSZ、コバルト酸リチウム、Ni-Feを対象に欠陥（酸素・格子）の精密測定ならびに弾性特性の評価ならびにデータベースの構築を行う。

研究（2）

複合環境下における（酸素圧・温度・電位・外力）クリープ・サイクル特性を含めた機械的・電気化学的特性評価を行い、組成、微細構造を含めたデータベースの構築を行う。

研究（3）

結晶構造ならびに電子構造を様々な分光法を用いて評価する。研究室および他の施設施設で有するIn-situ分光技術を用いて結晶構造ならびに電子構造ならびに積層化した電池のはく離挙動を評価する。また、研究(1)で得られた欠陥・結晶構造等の情報データベースから様々な物性の予測手法の開発を行う。

研究（4）

電池内部の化学状態をパラメータとして電池の運転状態を模擬したシミュレーションコードならびに機械学習による電池最適構造の設計方法の開発に向けた電池性能・応力・変形データベースの構築を行う。最終的には動的応力・変形予測ならびに電気化学的解析モデルを構築する。

4. 研究成果

本研究では世界で研究開発が盛んに進む全固体電池を対象に、主に4つの課題に関して系統的に研究を遂行した。まず、初年度に研究（1）を中心に構成材料候補の欠陥（酸素・格子）の精密測定ならびに弾性特性の評価ならびにデータベースの構築に成功した。加えて研究材料であるナノポーラスNi-Feが従来の常識では全く説明できないナノ構造欠陥に由来する特異的な振る舞いを示すことが明らかとなった。熱や酸化・還元サイクル特性が良好で、通常のナノ構造とは異なり、長時間かつ温度・雰囲気サイクルがかかった状態でも構造が安定することがわかった。低廉な材料を構造で特性を制御することが可能であることを明らかにすれば様々な材料で同様に応用される可能性を秘めている。本研究課題に関し、6件の国際査読付き論文を発表した。

続いて研究（2）に関しては、YSZ や Ni-Fe 材料を中心に様々視点からの実験的・計算化学的アプローチから研究を行い、原子レベルの結合強度や変形挙動機構の解明に成功した。研究成果を基に試験法の国際規格化委員会も設立され、本研究成果がベースになっている。（図1）本研究課題に関し、2件の国際査読付き論文と国際口頭発表を行った。

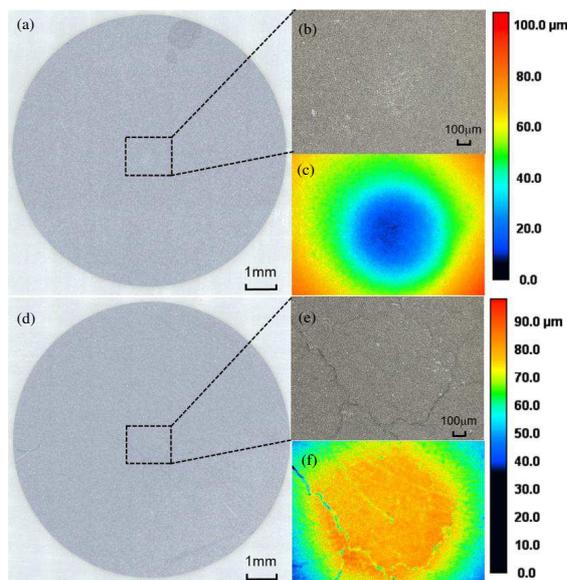


図1 セラミックスのマクロなクリープ変形挙動

研究（3）に関しては、特にテラヘルツ波を用いてセル積層構造体の反応界面の安定性を定量的かつ迅速に評価できる方法論の開発に成功した。目視や接触では全く分からないはく離面積を機械学習と併用することで定量的かつ迅速に可視化することに成功した（図2）。また、界面の応力状態変化も X 線残留応力装置を用いて極短時間に評価することに成功した。本研究課題に関し、2件の国際査読付き論文と2件の国際口頭発表を行った。

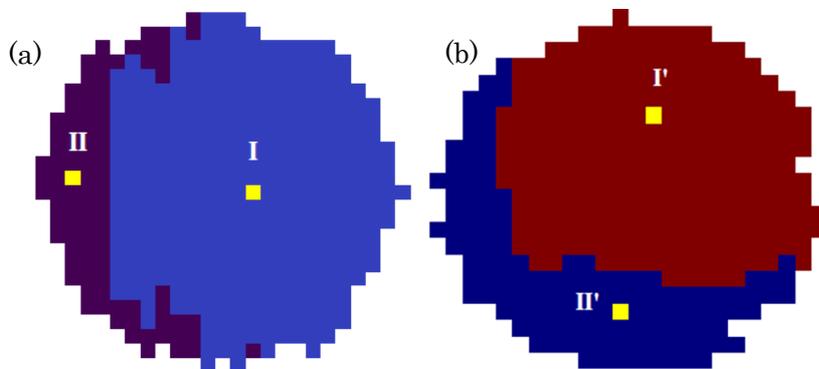


図2 テラヘルツ波をクラスタ分類したカソードの画像(a) 健全セル, (b) 性能低下セル

最後に研究（4）に関しては、電池内部の化学状態をパラメータとして電池の運転状態を模擬したシミュレーションコードならびに機械学習による電池最適構造の設計方法の開発に向けた電池性能・応力・変形データベースの構築に成功した。電池開発企業にシミュレーションコードを提供し、有用性の検証を行っている。本研究課題に関しては、現在、2件の国際査読付き論文を投稿しており、近日公開予定である。1件の国際招待講演を行い、その国際会議において表彰された。

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 1件）

1. 著者名 Hideaki Ito, Kazuhisa Sato, Atsushi Unemoto, Shin-ichi Hashimoto, Koji Amezawa, Tatsuya Kawada	4. 巻 59
2. 論文標題 Anisotropy of Fracture Toughness of Stabilized Zirconia Investigated by Nano-Indentation Method	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 23-26
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MB201705	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -
1. 著者名 Naoki Yoshida, Tadashi Sakamoto, Naoaki Kuwata, Junichi Kawamura, Kazuhisa Sato, Toshiyuki Hashida	4. 巻 75
2. 論文標題 Electrochemical Degradation Caused by Mechanical Damage in Silicon Negative Electrodes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 31-37
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/07520.0031ecst	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -
1. 著者名 Kumada Keigo, Sato Kazuhisa, Hashida Toshiyuki	4. 巻 78
2. 論文標題 Evaluation of Mechanical Damages in SOFCs during Start/Stop Operation by Using Acoustic Emission Technique	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 2355 ~ 2363
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/07801.2355ecst	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -
1. 著者名 Yashiro Keiji, Kawada Tatsuya, Watanabe Satoshi, Muramatsu Mayu, Sakamoto Tadashi, Hashimoto Shin-ichi, Terada Kenjiro, Sato Masami, Hashida Toshiyuki, Sato Kazuhisa, Iguchi Fumitada, Yugami Hiroo, Amezawa Koji, Nakamura Takashi, Kimura Yuta, Unemoto Atsushi	4. 巻 78
2. 論文標題 Materials Properties for the Simulation of Electro-Chemo-Mechanical Coupling Behavior of SOFC	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 2309 ~ 2316
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/07801.2309ecst	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -

1. 著者名 Watanabe Satoshi, Sato Kazuhisa, Iguchi Fumitada, Yashiro Keiji, Hashida Toshiyuki, Kawada Tatsuya	4. 巻 78
2. 論文標題 Mechanical Strength Evaluation of YSZ, GDC and LSCF under SOFC Operating Conditions	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 2181 ~ 2190
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/07801.2181ecst	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -

1. 著者名 Xu Jingxiang, Higuchi Yuji, Ozawa Nobuki, Sato Kazuhisa, Hashida Toshiyuki, Kubo Momoji	4. 巻 9
2. 論文標題 Parallel Large-Scale Molecular Dynamics Simulation Opens New Perspective to Clarify the Effect of a Porous Structure on the Sintering Process of Ni/YSZ Multiparticles	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 31816 ~ 31824
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.7b07737	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -

1. 著者名 Kumada Keigo, Sato Kazuhisa, Asoh Yuki, Hashida Toshiyuki	4. 巻 91
2. 論文標題 Proposal of a Modified Four-Point Bending Method for Determining Interfacial Fracture Energy at Electrode/Electrolyte Interfaces in SOFCs	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 825 ~ 835
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/09101.0825ecst	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -

1. 著者名 Huang Yihui, Sato Kazuhisa, Kumada Keigo, Hashida Toshiyuki	4. 巻 91
2. 論文標題 Evaluation of Creep Properties in Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells by Using Small Punch Testing Method	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 761 ~ 769
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/09101.0761ecst	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -

1. 著者名 Fukuhara Mikio, Kuroda Tomoyuki, Hasegawa Fumihiko, Takahashi Masayoshi, Suwa Tomoyuki, Hashida Toshiyuki, Sato Kazuhisa, Nishijima Masahiko, Konno K.	4. 巻 9
2. 論文標題 Effects of temperatures and carbon dioxide nanobubbles on superior electric storage for anodically oxidized films of AlY10 amorphous alloy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 095202 ~ 095202
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5102082	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -

1. 著者名 Tsuchikura Takashi, Sakamoto Tadashi, Zukawa Tenyo, Sumi Hirofumi, Sato Kazuhisa, Yashiro Keiji, Hashida Toshiyuki, Kawada Tatsuya	4. 巻 91
2. 論文標題 Evaluation Method of Current Distribution in SOFC in Operation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 579 ~ 588
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/09101.0579ecst	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -

[学会発表] 計5件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 K. Kumada, K. Sato, T. Hashida
2. 発表標題 Investigation of mechanical damage of SOFC caused by electrochemical oxidation using in-situ acoustic emission and electrochemical technique
3. 学会等名 First International Conference on 4D Materials (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazuhisa SATO
2. 発表標題 Classification of mechanical damages of solid state electrochemical devices and strategy for in situ evaluation
3. 学会等名 1st CUHK-TU Joint Workshop on Advanced Materials and Manufacture (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村岡 諒, 渡辺 智, 石原 達己, 佐藤 一永, 橋田 俊之
2. 発表標題 中温作動型固体酸化燃料電池用Ni-Feアノード材料の機械的特性評価に関する研究
3. 学会等名 日本機械学会 2016年度年次大会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Naoki Yoshida, Tadashi Sakamoto, Naoaki Kuwata, Junichi Kawamura, Kazuhisa Sato, Toshiyuki Hashida
2. 発表標題 Electrochemical Degradation Caused by Mechanical Damage in Silicon Negative Electrodes
3. 学会等名 Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science(PRIME 2016) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Kazuhisa SATO
2. 発表標題 Mechano-Electro-Chemical Design to Improve Reliability and Durability of Solid Oxide Fuel Cells
3. 学会等名 APSMR 2019 Annual Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 佐藤一永他	4. 発行年 2020年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 490
3. 書名 全固体電池の界面抵抗低減と作製プロセス、評価技術	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	荒木 稚子 (ARAKI Wakako) (40359691)	埼玉大学・理工学研究科・准教授 (12401)	
研究分担者	鈴木 研 (SUZUKI Ken) (40396461)	東北大学・工学研究科・准教授 (11301)	
研究分担者	鷲見 裕史 (SUMI Hirofumi) (80613257)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員 (82626)	