

令和 2 年 6 月 5 日現在

機関番号：32678

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05989

研究課題名（和文）高容量二次電池における微視的な熱サイクル疲労損傷メカニズムの解明

研究課題名（英文）Microscopic mechanism of thermal cycle fatigue damage in high capacitance batteries

研究代表者

大塚 年久（OHTSUKA, Toshihisa）

東京都市大学・工学部・教授

研究者番号：40233176

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、高容量二次電池の熱サイクル疲労損傷の本質である電極材のき裂の発生について、その微視的なメカニズムならびにき裂の発生条件、マルチスケール解析による解析結果と実際の挙動との整合性を、静的引張試験と平面曲げ疲労試験を通じて調査した。顕微鏡観察によって、微視的にはバインダーが電極材の構造を支えており、電極材における巨視的なき裂の発生は、微視的にはバインダーの破断であることがわかった。静的引張試験および平面曲げ疲労試験の結果を踏まえて、電極材の微視的な構造を単純な結晶格子で近似した解析手法によって電極材のき裂発生条件に相当する引張強度およびS-N線図を予測できる可能性のあることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

我が国の送電インフラを維持するには発電した電気を効率良く運用できるようにすることが喫緊の課題であり、国内の使用電力に相当するエネルギーを一時的に蓄電できる電池が必須である。このような高容量の電池の十分な耐久性と安全性を確保する際、蓄電性能の劣化や電池の故障の起点となる電極材の疲労損傷に対する理解が不可欠であり、本研究ではその微視的なメカニズムを解明するとともに予測方法を構築できた。今後、電場および伝熱場と連成するマルチフィジックス解析を導入すれば、電極材の実環境下での劣化予測が可能になるになるとともに、電池の内部構造を最適化することによって、発電特性や放熱特性の経時劣化の緩和を実現できる。

研究成果の概要（英文）：This study has revealed microscopic mechanism and criterion of crack initiation at electrode material that causes thermal cycle fatigue damage in high capacitance batteries. A series of static tensile tests and bending fatigue tests, multiscale analyses have been conducted and the followings are summarized. (1) The microscopic observation has clarified that binder supports microscopic structure of the electrode material. The macroscopic crack initiation at the electrode material is microscopic fracture of the binder. (2) The tensile strength and the S-N curve of the electrode material that is equivalent to the criterion of crack initiation at the electrode material can be estimated by the analysis technique in which the microscopic structure of the electrode material is approximated by simple crystal lattices.

研究分野：機械材料・材料力学

キーワード：機械材料・材料力学 損傷力学 熱サイクル疲労 マルチフィジックス マルチスケール 積層構造  
薄板構造 二次電池

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池をはじめとするエネルギー密度の高い二次電池は、蓄電容量の増加と充電速度の向上に伴い、スマートフォンなどの携帯機器だけでなく、電気自動車や緊急用の蓄電池、太陽光・風力発電のバックアップ用電源等への応用が期待されている。一方、急速な充電は電池の構成部材となる電極やセパレータに大きな電流が流れることになるため、電極およびセパレータには通電加熱に起因する温度上昇とともに熱応力が生じる。特に、大電流を取り扱う電池の長期運用に対する信頼性を確実なものとするには、繰り返し熱応力が負荷された際の電極の機械的な経時劣化すなわち熱サイクル疲労損傷のメカニズムを解明する必要がある。

先行研究においても、リチウムイオン電池を代表として、電極に生じた機械的損傷が電池全体の発電性能や発熱挙動に与える影響について報告されている。しかしながら、先行研究では電極が巨視的に損傷するほどの荷重を一時的に負荷し、その後の電池の温度変化や発電性能を評価していた。金属疲労に代表されるように、一時的には巨視的破壊に至らない荷重であっても、繰り返し負荷されることで微視的なき裂の発生を起点として、やがて破壊に至ることがあるが、電池ならびに電極材料に対して疲労試験を実施した例は極めて少なく、電極に機械的かつ微視的な損傷が発生するまでの過程に対する力学的理解が不十分であった。

### 2. 研究の目的

本研究では電池を構成する部材のうち、充放電を担う電極に生じる微視的な熱サイクル疲労損傷メカニズムを解明することを目的とした。電極の巨視的な構造は基板となる金属箔に、電解質と電気化学反応をする電極材を塗工したものである。電極に生じる熱応力はこの金属箔と電極材の線膨張係数の違いによって生じるものと考えられる。本研究の予備実験により、電極材の線膨張係数は、電極材を構成するバインダーの配合量に大きく依存し、実環境においても熱応力の生じる可能性があると考えられた。しかしながら、前述したように電極材の機械的かつ微視的な疲労について、基礎的な知見が無いのが研究開始当初の状況であった。

そこで本研究では、高容量二次電池の熱サイクル疲労損傷の本質である電極材のき裂の発生について、その微視的なメカニズムならびにき裂の発生条件、マルチスケール解析による解析結果と実際の挙動との整合性を、静的引張試験と平面曲げ疲労試験を通じて調査することにした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 静的引張試験

図1に本研究で製作した試験片の写真を示す。リチウムイオン電池の負極を参考に、活物質に炭素粉末を、バインダーにポリフッ化ビニリデン (PVDF) を用いた。試験片の製作工程は以下のようにした。まず、粉末状のPVDFを希釈溶剤N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に溶解した後、炭素粉末に対するPVDFの体積比が既定値になるように、炭素粉末を加えて混練した。このようにしてできあがった負極スラリーを基板となる銅箔に塗布し、加熱乾燥させた。加熱乾燥後、銅箔部分には試験片に生じるひずみを測定するためのひずみゲージを貼付した。一部の試験片は銅箔をはがし、電極材だけの試験片とした(図1右)。また、完成した試験片をナイフで切り出すことで、試験片に種々の形状を与えた。

図2に引張試験機に取り付けられた試験片の写真を示す。引張試験機に試験片を取り付けた後、変位を制御しながら、試験片を一方向に引っ張った。ここで、電極材だけの試験片は極めて脆弱であったので、取り付け時に損傷しないようにスポンジを介して試験機に取り付けた。試験中、引張試験機により試験片に負荷されている荷重を、ひずみゲージにより銅箔部分のひずみを、デジタルビデオカメラにより電極材部分の様相をそれぞれ記録した。

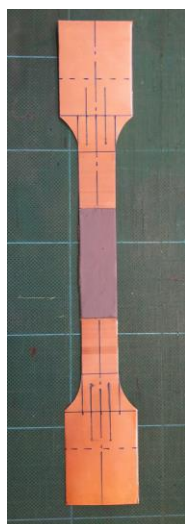


図1 試験片

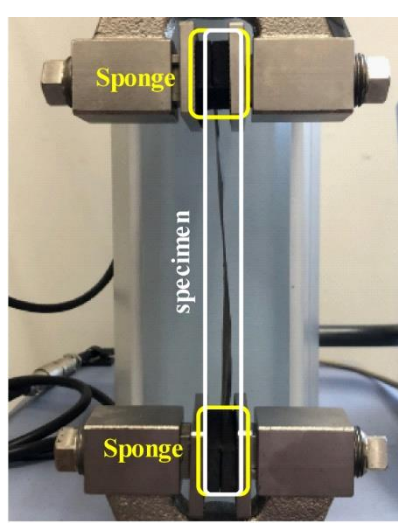
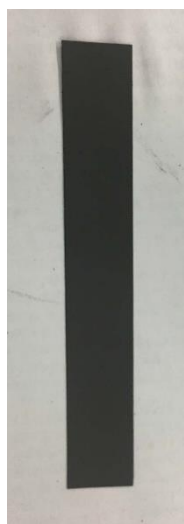


図2 引張試験機に取り付けられた試験片



## (2) 平面曲げ疲労試験

図3に本研究で製作した平面曲げ疲労試験機を示す。後述の静的引張試験の結果を踏まえて、ひずみ制御を念頭においた疲労試験装置を設計・製作した。具体的には平板曲げ疲労試験機を参考に、一定の曲率を持たせた曲面板に試験片を繰返しあてがい、試験片に曲げによるひずみを繰返し与える機構とした。試験片は静的引張試験と同様に製作し、銅箔部分にひずみゲージを貼付した後、疲労試験機に取り付けた。疲労試験中は電極材にき裂が生ずるまでの様相を観察した。また、試験後には電極材に生じたき裂の破面を詳細に観察した。

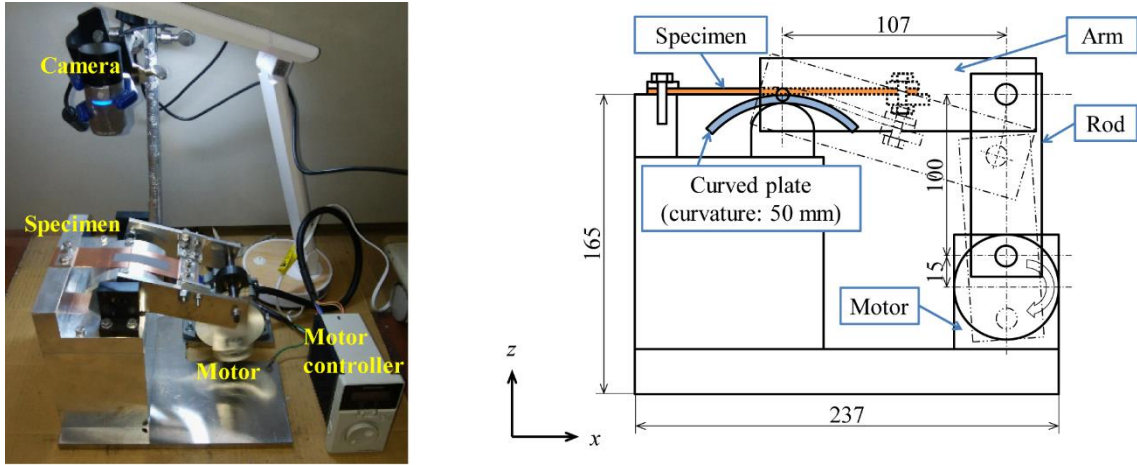


図3 平面曲げ疲労試験機

## 4. 研究成果

### (1) 静的引張試験

図4に試験片の電極材部分に生じるき裂発生前後の様子を示す。ほとんどの試験片において、電極材部分にき裂が発生する前に銅箔が破断することは無かった。また、このときに得られた試験片の応力ひずみ線図は基板である銅の応力ひずみ線図と一致していた。このことから、電極材部分は荷重をほとんど受け持たず、銅箔の変形に合わせて変形し、電極材にき裂の生じるひずみまで銅箔が変形すると、電極材にき裂が入ることがわかった。したがって、疲労試験は荷重制御ではなく、ひずみ制御で実施するほうが良いと判断した。

図5に電極材だけの試験片の試験後の様子と、破面の顕微鏡画像を示す。電極材は巨視的には脆性的に破断した。顕微鏡画像においては、図中の白矢印で示したように破断したPVDFバインダーが無数に確認された。このことから、電極材は直径数マイクロメートルの炭素粒子をPVDFバインダーでつなぎとめている架橋構造をなしていること、および電極材における巨視的なき裂の発生は微視的にはバインダーの破断であることがわかった。これらをさらに詳細に調べるために、バインダーの体積比を種々に変えた試験片に対して静的引張試験を実施した。試験結果より、電極材の引張強度はPVDFバインダーの体積比に対して単調に増加した。PVDFバインダーの体積比が50%を超える試験片は延性的に破断し、その破面はPVDFバインダーが繊維状に伸びた様相を示した。したがって、電極材の構造はPVDFバインダーによって支えられていることが明確になった。

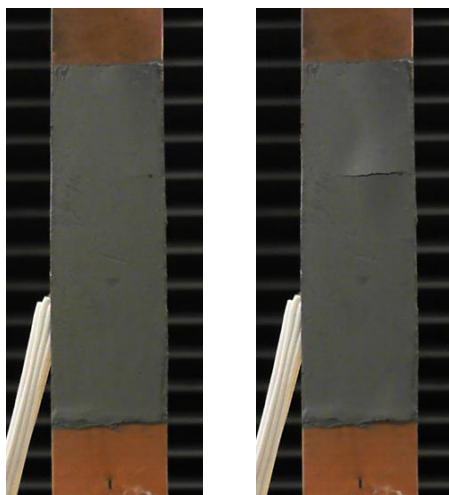


図4 き裂発生前後の様子

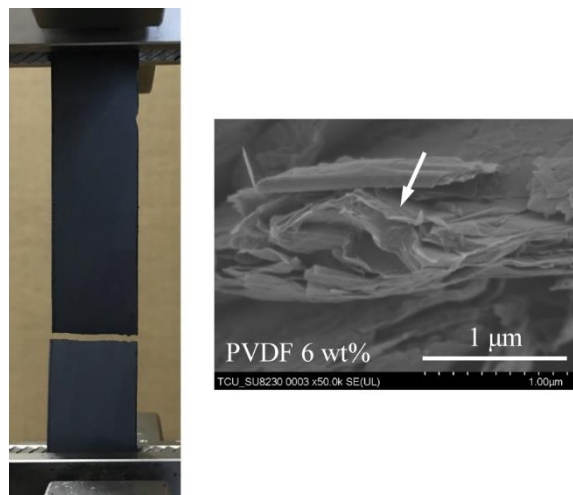


図5 破面とその顕微鏡画像



(2) 平面曲げ疲労試験

平面曲げ疲労試験においても試験片にひずみ振幅を繰返し与えると、電極材部分にき裂が発生した。ここで、他の材料でも見られる一般的な傾向と同様に、ひずみ振幅が小さくなると電極材にき裂の生じるまでの繰返し数が大きくなることがわかった。引張試験および疲労試験の結果を踏まえて、電極材の巨視的な挙動を再現するために電極材の微視的な構造に基づいたマルチスケールな解析手法の開発を試みた。顕微鏡観察において、実際の炭素粒子はランダムに配置されていたが、本解析手法では炭素粒子の配置を、図6に示すような体心立方格子 (bcc) および面心立方格子 (fcc) で近似した。これらのモデルにおいて、負荷される外部荷重は炭素粒子間をつなぐ PVDF バインダーで支持される。PVDF バインダーの引張強度などの機械的性質は別途引張試験を実施して取得した。

図7に電極材の S-N 線図 (応力振幅に対するき裂発生までの繰返し数) を示す。図中の縦軸は、疲労試験時にひずみゲージで測定した巨視的なひずみ振幅のデータを図6に示した解析モデルに適用し、PVDF バインダーに生じる微視的な応力振幅にしたものである。図より、繰返し数1回の際の応力振幅は PVDF バインダーの静的引張強度と一致した。また、 $10^6$  時間強度は静的引張強度の 1/2 となり、他の材料でも見られる一般的な傾向と一致した。

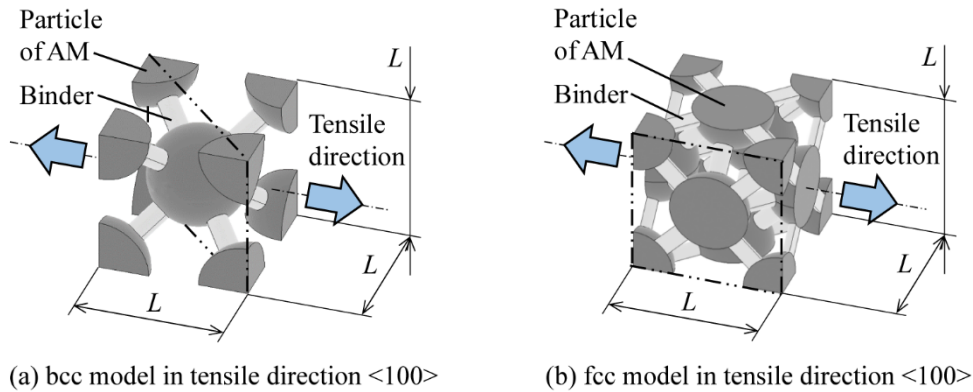


図6 体心立方格子 (bcc) および面心立方格子 (fcc) による電極材の微視構造の近似

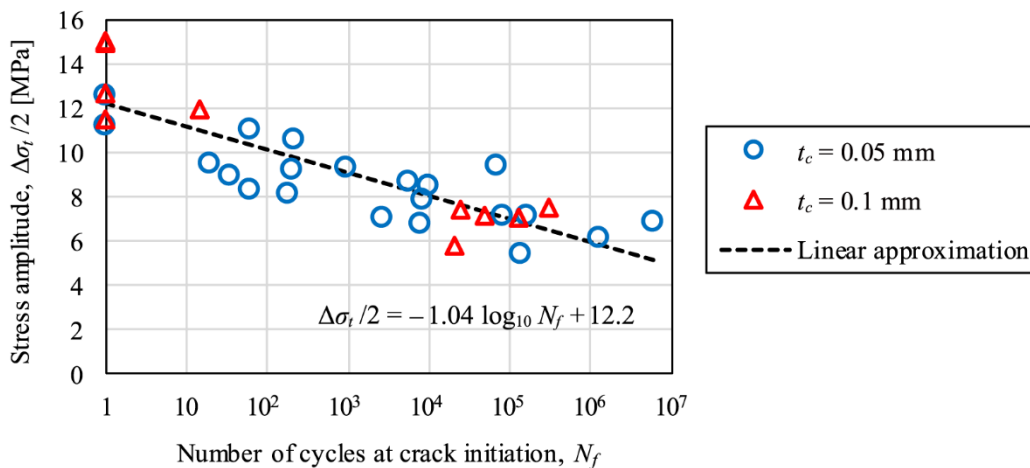


図7 電極材の S-N 線図 (応力振幅に対するき裂発生までの繰返し数,  $t_c$  は銅箔の厚さ)

(3) 得られた成果の国内外における位置づけとインパクト、今後の展望

本研究によって、電極材における巨視的なき裂の発生は、微視的にはバインダーの破断であることがわかった。引張試験および疲労試験の結果を踏まえて、電極材の微視的な構造を単純な結晶格子で近似した解析手法によって電極材の引張強度および S-N 線図を予測できる可能性のあることがわかった。これによって、電極材のき裂発生条件のほか、余寿命の予測が可能になり、経験的に行われている電池設計に対して理論に基づいた指標を与えられると考えられる。

今後、電場および伝熱場と連成するマルチフィジックス解析を導入すれば、電極内の電流密度分布や温度分布も見積もれるので、熱サイクル疲労損傷による電極材の劣化予測が可能になる。また、この劣化予測を応用し、電池の内部構造を最適化することによって、発電特性や放熱特性の経時劣化の緩和を実現できると期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Yoshinao Kishimoto, Yuki Yoshi Kobayashi, Toshihisa Ohtsuka, Shota Ono, Hiroshi Yamazaki, Yuki Tsukagoshi, Kyohei Nakamura	4. 巻 7
2. 論文標題 Simple evaluation method of mechanical strength and mechanical fatigue of negative electrode for lithium-ion battery	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Mechanical Engineering Journal	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1299/mej.19-00545	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 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 塚越祐貴, 中村恭平, 岸本喜直, 小林志好, 大塚年久
2. 発表標題 リチウムイオン電池負極材の破壊メカニズムに関する研究
3. 学会等名 日本機械学会 第27回機械材料・材料加工技術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村恭平, 塚越祐貴, 岸本喜直, 小林志好, 大塚年久
2. 発表標題 リチウムイオン電池負極板の機械的性質に関する研究
3. 学会等名 日本機械学会 第27回機械材料・材料加工技術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岸本喜直, 小林志好, 大塚年久, 中村恭平, 塚越祐貴, 鶴田龍也
2. 発表標題 リチウムイオン電池負極材の機械的疲労のマルチスケールモデリング
3. 学会等名 日本機械学会 材料力学部門若手シンポジウム2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鶴田龍也, 岸本喜直, 小林志好, 大塚年久, 塚越祐貴, 中村恭平
2. 発表標題 リチウムイオン電池負極材の機械的疲労損傷の評価方法に関する研究
3. 学会等名 日本機械学会 第26回機械材料・材料加工技術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yoshinao Kishimoto, Yukiyoshi Kobayashi, Toshihisa Ohtsuka, Tatsuya Tsuruta, Kyohei Nakamura, Yuki Tsukagoshi
2. 発表標題 Computational evaluation of bending fatigue test on electrode of lithium-ion battery
3. 学会等名 The 6th European Conference on Computational Mechanics and the 7th European Conference on Computational Fluid Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yoshinao Kishimoto, Yukiyoshi Kobayashi, Toshihisa Ohtsuka, Tatsuya Tsuruta, Kyohei Nakamura, Yuki Tsukagoshi
2. 発表標題 Basic study on mechanical property of electrode in lithium-ion battery
3. 学会等名 Joint-Symposium on Mechanics of Advanced Materials & Structures 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yukiyoshi Kobayashi, Yoshinao Kishimoto, Toshihisa Ohtsuka
2. 発表標題 Fatigue Life Prediction Based on Fatigue Mechanism (in the Case of Stress Ratio: $R = -1$ )
3. 学会等名 Asia-Pacific Conference on Fracture and Strength 2016 (国際学会)
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計0件

〔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	岸本 喜直  (KISHIMOTO Yoshinao)  (20581789)	東京都市大学・工学部・准教授   (32678)	
研究 分担者	小林 志好  (KOBAYASHI Yuki-yoshi)  (90295014)	東京都市大学・工学部・准教授   (32678)	