

令和 3 年 6 月 15 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H02075

研究課題名(和文)単粒子計測技術を用いた多孔質電極の速度論的解析と設計

研究課題名(英文)Kinetic analysis and design of porous electrodes with single particle measurement techniques

研究代表者

棟方 裕一 (Munakata, Hirokazu)

東京都立大学・都市環境科学研究科・助教

研究者番号：00457821

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 9,400,000円

研究成果の概要(和文)：エネルギー密度と出力密度に優れ、かつ高い安全性を有する次世代二次電池の実現には、これまでの平衡論を主体とした検討に速度論的な議論を加えた高精度な電極設計が求められる。本研究では、電極の劣化に関係する重要な速度論的パラメータである充放電に伴う電極活物質粒子の膨張収縮および発生応力を明らかにすることを目的とし、それらを正確に評価するための単粒子計測システムの開発に取り組んだ。計算機シミュレーションを駆使しながら集電プローブの設計試作を進め、各パラメータを高感度かつ高い応答性で評価することに成功した。また、電極活物質の特性をより簡便に評価するために、マイクロキャビティ集電体を用いた手法も確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電極活物質の体積変化とそれに伴う発生応力は電池の劣化を招く大きな要因である。これらの正確な評価が可能になったことで、より長寿命で安全な電池の設計が可能になる。本成果はリチウム二次電池に限らず、他の電池系の電極設計にも展開できることから、電池開発における幅広い波及効果が期待される。

研究成果の概要(英文)：In order to realize next-generation rechargeable batteries with excellent energy and power density as well as high safety, a more precise electrode design based on kinetic parameters in addition to conventionally discussed equilibrium ones is required. In this study, we have developed a new single particle measurement system for the accurate evaluation of volume changes and resulting mechanical stress of electrode active material particles during charge and discharge processes. Those important kinetic parameters related to electrode deterioration were detected with high sensitivity and responsiveness by designing current collector probes. We have also developed a new method using micro-cavity current collectors as a more simplified one to evaluate electrode active materials.

研究分野：電気化学

キーワード：蓄電池 単粒子評価 応力測定 電極設計

1. 研究開始当初の背景

リチウム二次電池の用途は年々拡大しており、それに伴って高エネルギー密度で安全であることはもちろん、出力特性に優れることや不燃性であることなど電池に対する要求も多様化している。しかし、これまでの電池設計は経験則を主体に進められてきたため、高容量電極活物質の利用を前提とした今後の電池設計に十分に対応できる学理がない。その結果、電池の発火や爆発という事故が近年多発している。電池の特性を決定する最も重要な部材は、電池反応を担う電極活物質である。電極活物質にリチウムイオンが挿入あるいは脱離することで、電池の充電あるいは放電が進行する。このとき、電極活物質は少なからず膨張、収縮する。どの程度の体積変化が起こるかを理論的に見積もることは可能であるが、これはあくまで単結晶ベースの議論である。実際に電池に用いられる粒子は多結晶粒子や二次粒子であるため、それらの体積変化は予測とは必ずしも一致しない。このことが電池の精密な設計を困難にしている。例えば、次世代の高容量負極材料として期待されているシリコン系負極材料は、充電時のリチウムイオン挿入で理論的には300%に膨張する。しかし、実際の粒子は理論値のおよそ2倍に膨張する。また、放電時にリチウムイオンが脱離することで本来は元の体積に戻るはずであるが、実際の粒子は不可逆に変形したままである。理論値との大幅な違いや不可逆な粒子の変形は、粒子が多結晶であることやリチウムイオンの挿入時に結晶がアモルファス化することが原因と推察されているが、その詳しい説明には至っていない。この問題は、電池が主に速度論に基づいて動作するにもかかわらず、設計の議論が平衡論でなされていることにある。例えば、充電の電流値を大きくすれば、反応分布が生じて電極活物質粒子の膨張も不均一になる。しかし、そのような速度論的観点から電極活物質や電池の議論は十分になされていない。

2. 研究の目的

これまで不明瞭であった充放電に伴う電極活物質粒子の体積変化および応力をリアルタイムに計測し、電極活物質の変化を速度論的に解析することを目的とした。それにより、速度論的思考に基づく次世代の電池設計手法の確立を目指した。電極活物質の電気化学特性は一般に、シート状の多孔質電極を作製して評価される。電極活物質、導電助剤、バインダーを含む電極スラリーを集電箔上に塗工し、乾燥した後、所望の密度になるようプレスして得られる電極である。この電極は電池で実際に使用される電極であるため、その電気化学応答を知ることは大変重要である。しかし、得られる電気化学応答には、電極活物質の応答だけでなく、電極の厚みや多孔度、さらには導電助剤やバインダーの影響が含まれるため、電極活物質の特性を正しく理解する上では必ずしも好ましいものではない。そこで本研究では、電極活物質の粒子1つを評価対象とした。

3. 研究の方法

電極活物質粒子1つの特性を安定に評価するために必要な集電プローブの開発に取り組んだ。充放電反応に伴って電極活物質粒子の体積が変化しても電気的接触を確保するため、集電プローブをピンセット型とした。また、体積変化に伴う発生応力を検出するために、ひずみゲージを備えた集電プローブを開発した。本集電プローブをコンピュータに接続し、光学顕微鏡で観察しながら、電解液中に分散された電極活物質粒子1つを挟持した。集電プローブに電気化学アナライザーを接続し、活物質粒子の充放電試験を実施した。また、単粒子測定に準ずる簡便な電極活物質の評価方法として、マイクロキャピティ集電体の応用も検討した。金細線をガラスで封じ、その先端を平滑に研磨した後、電気化学的にエッチングすることで本集電体を得た。電極活物質をマイクロキャピティ内へ充填し、電気化学アナライザーを用いてその電気化学特性を評価した。

4. 研究成果

高容量負極活物質の1つであるシリコン材料を対象とし、充電や放電に伴う電極活物質粒子の膨張収縮応力を計測するシステムの構築に取り組んだ。単純なピンセット型の集電プローブでは微少な膨張収縮応力を高感度で検出することが難しかったため、発生応力を応力検出部となるひずみゲージへ集中させるプローブ設計に取り組んだ(図1)。本設計により、応力検出の応答性が劇的に高まり、よりリアルタイムに充放電の電流密度と発生応力の相関を明確にすることが可能となった(バックグラウンドノイズ50 μN 以下)。粒子内にクラックが生じたと判断される応答が電流密度の大きな領域で検出されるなど、電極活物質の変化を速度論で議論することにおいて有効な多くの知見が得られた。集電プローブの改良をさらに進め、最終的に電子伝導性の評価も可能とした。正極材料の評価にも適用し、充放電特性、発生応力、電子伝導性、リチウムイオンの拡散係数などの電極活物質の物性値を正確に評価できる新しい計測システムとしての有効性を示した。

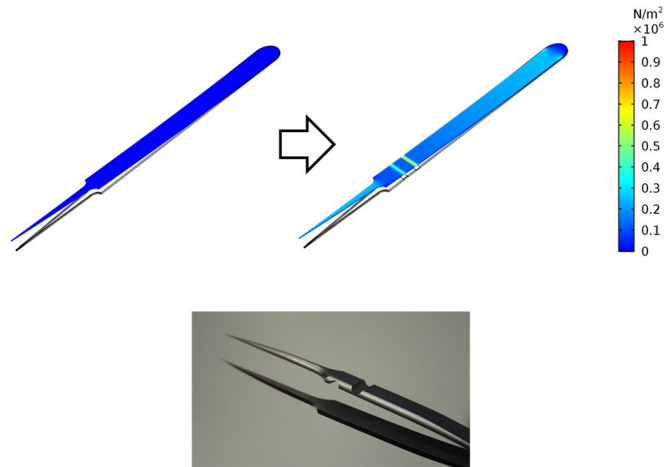


図1 応力検出の高感度化のための集電プローブの設計
 上段: 計算機シミュレーションによる応力分布の可視化
 下段: 試作した応力検出用集電プローブの例

また、より簡便な電極活物質の評価技術として、マイクロキャピティ集電体の応用を検討した。図2は正極材料 LiCoO_2 を深さ $10\ \mu\text{m}$ 、直径 $25\ \mu\text{m}$ のマイクロキャピティへ充填して得た電極のレート特性である。2 nA の電流値で $4.2\ \text{V vs. Li/Li}^+$ の電位まで充電を行った後に各電流値(Cレート)で放電を行った結果である。1 C とは 1 時間で放電が完了する電流値を意味しており、10 C とはその 10 倍の電流値を意味する。C レートが大きくなるとリチウムイオンの拡散が追いつかず、充電された容量を完全に放電できなくなる。本結果でも C レートの増加に伴い放電容量の減少が認められるが、1000 C という非常に速い速度(大きな電流値)であっても充電容量の 30% 程度の放電が可能であった。1000 C とは 3.6 秒で放電が完了する速度であり、本結果は LiCoO_2 が非常に優れたレート特性を有することを示している。一方、マイクロキャピティの深さを反映して $10\ \mu\text{m}$ の厚みで作製した多孔質電極では、C レートが 200 C を超えると放電容量がほぼ得られなくなった。この応答性の違いは多孔質電極ではリチウムイオンの拡散が遅く、電極活物質が本来有する特性を正確に評価できないことを示している。計算機シミュレーションからもマイクロキャピティ集電体の有効性を確認できており、コンピュータや顕微鏡といった設備がなくとも、単粒子測定に準じる精度で電極活物質を評価できる手法の確立に成功した。

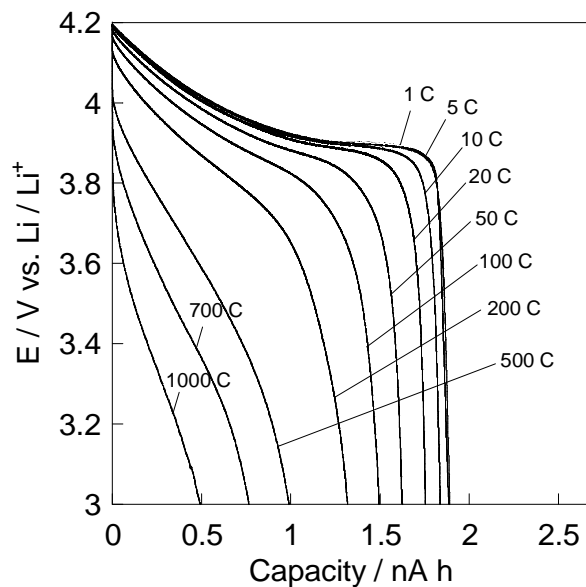


図2 LiCoO_2 が充填されたマイクロキャピティ集電体の応答
 電解液に $1\ \text{mol dm}^{-3}\ \text{LiClO}_4 / \text{ethylene carbonate} : \text{ethylmethyl carbonate} = 3 : 7$ in vol.
 対極に Li 金属を用いて測定(充電電流値: 2 nA (~ 1 C rate))

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 棟方裕一	4. 巻 4
2. 論文標題 マイクロ集電体を用いた電池活物質の評価技術開発	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 計算工学	6. 最初と最後の頁 4165-4168
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 棟方裕一, 長堀大和, 金村聖志
2. 発表標題 μキャビティ集電体を用いたリチウムイオン電池用正極活物質の電気化学特性評価
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2021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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
ドイツ	Karlsruhe Institute of Technology		