

令和 6 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：2019～2023

課題番号：19K04078

研究課題名（和文）マルチスケールモデリングに基づく高容量二次電池電極の超高サイクル疲労損傷予測

研究課題名（英文）Damage prediction of very high cycle fatigue of high-capacity battery electrodes based on multi-scale modeling

研究代表者

小林 志好（Kobayashi, Yukiyoishi）

東京都市大学・理工学部・准教授

研究者番号：90295014

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：リチウムイオンバッテリーをはじめとする高容量二次電池を構成する部材の中で、特に脆弱な電極材に対し、マルチスケールモデリングに基づいた超高サイクル疲労損傷予測手法の開発を試みた。具体的には、平面曲げ疲労試験を実施して、電極材に損傷が生じるまでの繰返し数が百万回を超える低い応力を繰返し与えたときのミリメートルオーダーの電極材の変形とマイクロメートルオーダーの微視的な疲労損傷の過程を関連付ける数理モデルを構築した。各種の疲労試験との比較から低～高サイクルの疲労はエネルギー散逸によって生じること、ならびに超高サイクルにおける疲労は応力振幅が下限値を下回ったときの疲労であると定義できることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

リチウムイオン二次電池をはじめとする高容量の二次電池を長期間に渡って運用する場合、機械振動による外荷重や充放電時の発熱によって生じる熱応力が繰返し生じることによって、電極材を支えるバインダーが機械的に疲労し、やがて破断に至る。本研究で提案した力学モデルを用いて種々のバインダー濃度の電極材に巨視的な損傷が生じるまでの繰返し数を予測したところ、良好な予測精度を示した。これは電極材を構成する活物質とバインダーの配合比を変更した場合であっても同様であったことから、本研究の成果は振動や熱変形に長時間晒される機械構造物の動力源として運用する際、構造物全体と電極の相互作用に基づいた安全寿命設計に貢献できる。

研究成果の概要（英文）：This study attempted to develop a method for predicting ultra-high cycle fatigue damage based on multi-scale modeling for electrode materials, which are particularly vulnerable components of high-capacity secondary batteries such as lithium-ion batteries. Specifically, a plane-bending fatigue test was conducted to construct a mathematical model that relates the microscopic fatigue damage process on the order of micrometers to the deformation of the electrode material on the order of millimeters when the electrode material is repeatedly subjected to low stresses for more than one million cycles before damage occurs. Comparison with various fatigue tests shows that low to high cycle fatigue is caused by energy dissipation and that very high cycle fatigue can be defined as fatigue when the stress amplitude is below the lower limit.

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 疲労 二次電池 マルチスケール マルチフィジックス

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン二次電池をはじめとする高容量の二次電池を長期間に渡って運用する場合、機械振動による外荷重や充放電時の発熱によって生じる熱応力が繰返し生じることによって、電極材を支えるバインダーが機械的に疲労し、やがて破断に至る。バインダーには電解反応に影響しない高分子材料が好まれるが、少なからず電気抵抗を有する。バインダーが破断すると局部的に電気抵抗が下がり、損傷部には電流が集中する。電流集中部以外には通電しにくくなることで電極材全体としての発電効率が低下する。また、電流集中部ではリチウムイオンのデンドライトが成長しやすく、やがて短絡となって火災を伴う事故につながる恐れが指摘されていた。

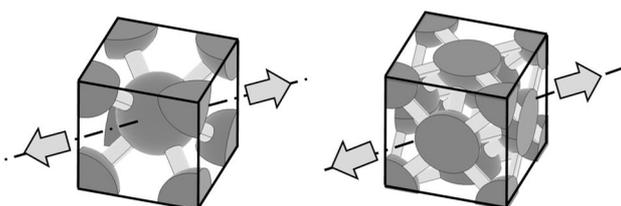
2. 研究の目的

リチウムイオンバッテリーをはじめとする高容量二次電池を構成する部材の中で、特に脆弱な電極材に対し、マルチスケールモデリングに基づいた超高サイクル疲労損傷予測手法を開発する。具体的には、平面曲げ疲労試験を実施して、電極材に損傷が生じるまでの繰返し数が百万回を超える低い応力を繰返し与えたときのミリメートルオーダの電極材の変形とマイクロメートルオーダの微視的な疲労損傷の過程を関連付ける数理モデルを構築する。

3. 研究の方法

(1) マルチスケールモデリング

電極材が活物質とバインダーからなる複合構造であることに着目し、図1に示すような電極材の微視的な構造を近似した力学モデルを提案した。図中の球は電極材内部の活物質粒子を、支柱は粒子間をつなぐバインダーを表している。現実の活物質粒子はランダムに配置されており、そのつながり方は無数に存在するが、それらを近似するモデルとして体心立方格子 (bcc) モデルと面心立方格子 (fcc) モデルの二通りを提案した。一般的な活物質の材料がバインダーの材料のヤング率よりも非常に大きいため、電極材の変形のほとんどはバインダーによるものと考え、図中の球はすべて剛体球とした。



(a) bcc<110> model (b) fcc<110> model

図1 電極材の力学モデル

表1 モデルの定数

Model	$\beta_\sigma$	$\beta_\varepsilon$	$N$	$\eta$	$n$
bcc<110>	1	1/2	8	$\sqrt{3}$	2
fcc<110>	5/4	1/2	24	$\sqrt{2}$	4

図1において、電極材を構成している活物質の体積率  $\alpha_a$  とバインダーの体積率  $\alpha_b$  が与えられると、電極材のバルクとしての垂直応力  $\sigma$  とバインダーに生じる垂直応力  $\sigma_t$  の関係は式(i)で、電極材のバルクとしての垂直ひずみ  $\varepsilon$  とバインダーに生じる垂直ひずみ  $\varepsilon_t$  の関係は式(ii)でそれぞれ表せる。

$$\sigma = \beta_\sigma \cdot \frac{8\alpha_b}{\zeta N} \sigma_t \quad (i)$$

$$\varepsilon = \beta_\varepsilon \cdot \zeta \varepsilon_t \quad (ii)$$

$$\zeta = \eta \left( \eta - 4 \sqrt{\frac{3\alpha_a}{4\pi n}} \right) \quad (iii)$$

ここで、 $\beta_\sigma$  および  $\beta_\varepsilon$  は格子に対する荷重方向で決まる係数、 $N$  は格子の内部で構造を支えるバインダーの本数、 $\eta$  は格子の幾何学的な関係で決まる定数、 $n$  は格子内の活物質の粒子数である。表1に代表的な引張方向における各定数の値を示す。

(2) 平面曲げ疲労試験

図2に示す専用の試験機と電極材を製作して、電極材に繰返し曲げ変形を与えた。試験中、ひ

ずみゲージで基板のひずみを、カメラで図3に示すような電極材の巨視的な損傷過程をそれぞれ得た。試験後、走査型電子顕微鏡で破面を観察し、電極材の微視的な構造と損傷過程を記録した。電極材の厚さや曲面板の曲率を変えて試験を行い、種々の応力レベルに対する電極材の変形と損傷過程を得た。

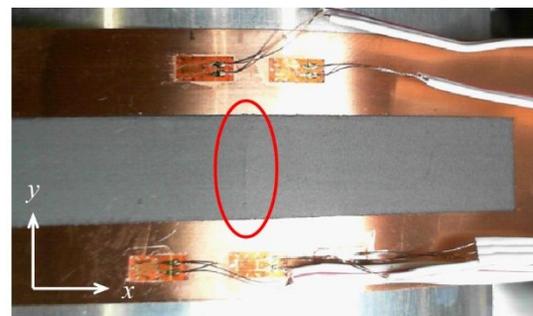
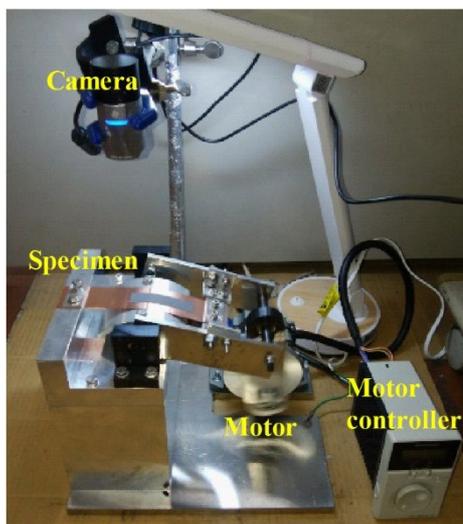


図3 電極材の巨視的な損傷

図2 平面曲げ疲労試験機

また、予測のための基礎データを得るために単軸引張による疲労試験と荷重保持試験を実施した。引張疲労試験では電極材の構造を支えるバインダーの巨視的な破断のクライテリオンを調べるために、種々の応力振幅を与えたときの応力ひずみ線図の変化を調べた。荷重保持試験では一定の引張荷重を与えたときにバインダー特有の粘弾性特性によって電極材にクリープ変形を生じるが、その粘性係数とひずみ時間線図を調べた。ここで、これら二つの試験において、電極材のバインダーの濃度を種々に変えた。

#### 4. 研究成果

図4に引張疲労試験から得られた応力ひずみ線図の一例を示す。図に示すように応力ひずみ線図はループを描いた。このことから、繰り返し荷重を与えると電極材はエネルギー散逸を起こし、そのエネルギーが累積すると電極材は巨視的な破断に至るようであった。

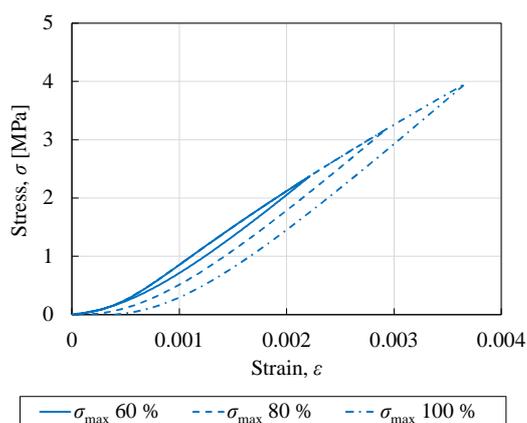


図4 引張疲労試験結果

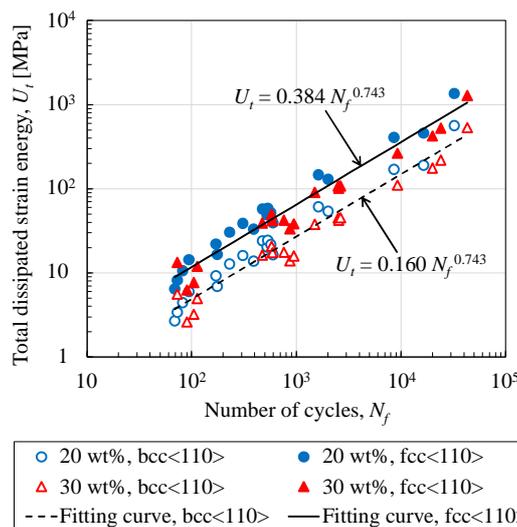


図5 累積散逸ひずみエネルギー

引張疲労試験中においては巨視的なき裂の進展は見られず、1サイクル内で破断した。変位制御での疲労試験では、繰返し数に対して、1サイクルごとに最大応力が低下する傾向がみられた。荷重制御での疲労試験では、繰返し数に対して、1サイクルごとに除荷直後の残留変位が増加する傾向がみられた。残留変位は繰返し数がおおよそ100回以下の間に急峻に増加していた。このことから、電極材において、初期段階で比較的大きな塑性変形が生じ、その後、微視的な疲労損傷が進むと考えられる。また、引張疲労試験後の電極材の組織観察写真からは、試験前には見られなかったバインダーが疲労損傷している様子が確認された。したがって、繰返し荷重を与えた際にバインダーが破断していくことがわかった。一方で、バインダーが明確に塑性変形してい

る様子を確認するには至らなかった。以上を踏まえると、疲労の初期段階で活物質をつないでいるバインダーの中でも、特に弱い部分が先に破断し、その後、残ったバインダーが荷重を支えるが、やがてそのバインダーも疲労損傷していき、ある段階で荷重を支えきれなくなると、巨視的な破断に至ると考えられる。

別途実施した静的引張試験とクリープ試験の結果によれば、応力ひずみ線図の上限が<110>方向の荷重を受ける bcc モデル（以下、bcc<110>モデルと称す）による計算値と、応力ひずみ線図の下限および引張強度が<110>方向の荷重を受ける fcc モデル（以下、fcc<110>モデルと称す）による計算値とそれぞれよく合うことがわかった。したがって、図 1 に示した bcc<110>モデルと fcc<110>モデルの二つを用いることにした。この結果をもとに応力ひずみ線図から算出した電極材が破断するまでのバインダーに生じる累積散逸ひずみエネルギーを図 5 に示す。図に示すように、破断までの繰返し数の増加に伴って累積散逸ひずみエネルギーは増加した。

以上の結果と前述の力学モデルを用いて種々のバインダー濃度の電極材に巨視的な損傷が生じるまでの繰返し数を予測した。図 6 にその予測結果と平面曲げ疲労試験から得られた実測値を示す。図より、予測値は実測値よりもやや寿命を短く、安全側に見積もっており、傾向は良い一致を示した。一般的に、引張試験では最小断面に一樣な応力が生じるため、構造的に弱い部分から破断しやすいが、曲げ試験では最大曲げ応力が生じる部分にき裂が発生しやすいので、引張試験のほうが曲げ試験よりも強度が低く出やすい。したがって、引張疲労試験の結果から予測した S - N 線図のほうが平面曲げ疲労試験よりも破断繰返し数がやや小さく、安全側の評価となったので、本予測結果は妥当であると考えられる。これは電極材を構成する活物質とバインダーの配合比を変更した場合であっても同様で、予測の精度も良好であった。

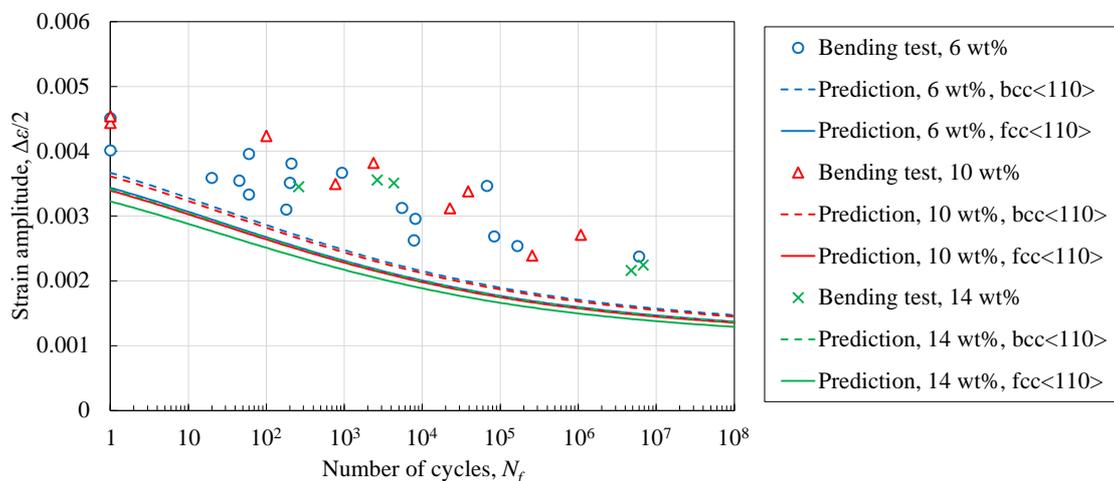


図 6 電極材の S - N 線図

また、ひずみ振幅が下限界値以下になると散逸エネルギーが急激に減少し、S - N 線図に描画した予測線はほぼ横ばいとなった。すなわち、低～高サイクルの疲労はエネルギー散逸によって生じること、ならびに超高サイクルにおける疲労は応力振幅が下限界値を下回ったときの疲労であると定義できることがわかった。なお、荷重保持試験の結果から、本研究の範囲内では電極材のクリープ変形が疲労試験に与える影響は小さく、無視できることがわかった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 野元天洋, 山崎博司, 菊地鴻太, 岸本喜直, 小林志好, 小野奨太, 白石海里	4. 巻 73
2. 論文標題 リチウムイオン電池負極材の機械的疲労寿命の簡便予測	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 材料	6. 最初と最後の頁 610-617
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 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 Shota Ono, Kairi Shiraishi, Yoshinao Kishimoto, Yuki Yoshi Kobayashi, Hiroshi Yamazaki, Takahiro Nomoto	4. 巻 64
2. 論文標題 Simple estimation of creep properties of negative electrode for lithium-ion battery	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 1614-1621
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-Z2023003	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 小野奨太, 白石海里, 岸本喜直, 小林志好, 山崎博司, 野元天洋	4. 巻 71
2. 論文標題 リチウムイオン電池負極材のクリープ特性の簡便予測	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 材料	6. 最初と最後の頁 989-996
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2472/jsms.71.989	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 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 1-16
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15件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Masaya Ueda, Kohta Kikuchi, Shiori Tagai, Kairi Shiraishi, Atsuki Takeuchi, Yoshinao Kishimoto, Yuki-yoshi Kobayashi
2. 発表標題 Investigation of simple mechanical model for fatigue life prediction of anode material for lithium-ion batteries
3. 学会等名 13th International Fatigue Congress (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shoma Ueda, Yuki-yoshi Kobayashi, Yoshinao Kishimoto
2. 発表標題 A simple and accurate fatigue life prediction method under variable loading
3. 学会等名 13th International Fatigue Congress (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岸本喜直, 菊地鴻太, 植田雅也, 互詩織, 白石海里, 小林志好
2. 発表標題 リチウムイオン二次電池用電極材における高分子バインダーの機械的疲労特性に関する研究
3. 学会等名 日本機械学会 第30回機械材料・材料加工技術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kairi Shiraishi, Takahiro Nomoto, Masaya Ueda, Yoshinao Kishimoto, Yuki-yoshi Kobayashi
2. 発表標題 Creep rate and creep rupture time of negative electrode for lithium-ion batteries with different composition ratios of PVDF binder
3. 学会等名 International Conference on Materials & Processing 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takihiro Nomoto, Kairi Shiraishi, Kouta Kikuchi, Yoshinao Kishimoto, Yuki Yoshi Kobayashi
2. 発表標題 Study on simple prediction of fatigue life of anode materials for lithium-ion batteries
3. 学会等名 International Conference on Materials & Processing 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yoshinao Kishimoto, Yuki Yoshi Kobayashi, Toshihisa Ohtsuka, Kyohei Nakamura, Yuki Tsukagoshi, Shota Ono, Hiroshi Yamazaki
2. 発表標題 Macroscopic Fracture Criterion of Lithium-ion Battery Electrode
3. 学会等名 25th International Congress of Theoretical and Applied Mechanics (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岸本喜直, 小野奨太, 白石海里, 小林志好, 山崎博司, 野元天洋
2. 発表標題 リチウムイオン電池負極材におけるクリープ変形予測のための粘弾性モデルに関する研究
3. 学会等名 日本機械学会 第29回機械材料・材料加工技術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小野奨太, 岸本喜直, 小林志好, 大塚年久, 山崎博司
2. 発表標題 リチウムイオン電池負極材のクリープ変形メカニズム
3. 学会等名 日本機械学会 2021年度年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山崎博司, 野元天洋, 岸本喜直, 小林志好, 大塚年久, 小野奨太
2. 発表標題 リチウムイオン電池負極材の疲労破壊メカニズム
3. 学会等名 日本機械学会 2021年度年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岸本喜直
2. 発表標題 リチウムイオン電池電極の機械的性質の評価
3. 学会等名 第9回超異分野学会本大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小野奨太, 岸本喜直, 小林志好, 大塚年久, 山崎博司
2. 発表標題 リチウムイオン電池負極材の変形挙動に関する研究
3. 学会等名 日本機械学会関東学生会第59回学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山崎博司, 岸本喜直, 小林志好, 大塚年久, 小野奨太
2. 発表標題 リチウムイオン電池負極材の機械的疲労特性に関する研究
3. 学会等名 日本機械学会関東学生会第59回学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2020年

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

〔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・理工学部・准教授    (32678)	

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
---------	---------