

平成 29 年 3 月 29 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25709007

研究課題名（和文）次世代蓄電技術における界面および多孔体内輸送特性最適化のための基盤構築

研究課題名（英文）Development of Methodology for Optimizing Transport in Porous Electrode for Next Generation Storage Devices

研究代表者

古山 通久 (Koyama, Michihisa)

九州大学・稲盛フロンティア研究センター・教授

研究者番号：60372306

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 18,300,000円

研究成果の概要（和文）：再生可能エネルギーの大規模導入に向けて、蓄電・周波数変動対応の観点から蓄電池の高性能化・低コスト化が重要である。本研究では、特に複雑構造の最適化の観点から蓄電池の電極の高性能化のための基盤技術の開発に取り組んだ。具体的には、合理的電極構造設計のための基盤技術を確立するとともに、基盤技術を活用し、液系リチウムイオン二次電池の電極における輸送・界面電荷移動反応を考慮した充放電シミュレーションを実現することができた。

研究成果の概要（英文）：To support a large-scale penetration of intermittent renewable energy systems, it is important to develop a highly advanced and cost-competitive battery. In this study, a methodology for optimizing the microstructure of battery electrodes is developed. Prototype system for rational design of complex electrode microstructure is established and the simulation of charge-discharge properties of complex electrode considering both ion transport and interfacial charge-transfer reaction is realized.

研究分野：次世代エネルギー技術へのシミュレーション技術の応用

キーワード：蓄電池 有限要素法 連成シミュレーション イオン輸送 微構造

### 1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池 (LIB) など蓄電デバイス、多元材料系からなり複雑微構造を有する電極が用いられる。高性能・低コストの蓄電技術の実現には、高容量・高活性材料の設計、高活性な界面の設計、電極微構造の設計の3つのアプローチが考えられる。前二者は化学的アプローチで、高度な解析技術も数多く存在するが、電極構造の設計のための工学的的方法論は未確立である。微構造の最適化を謳う研究に見られるのは、作製条件をパラメータとして特性との相関を調べる実験研究である。それらは、現象はブラックボックスでもどの手順で行えばよいかという「手続き知」を蓄積するもので、有用ではあるが、電極構造の設計に資する本質的知見を得ることとはまったく異なるものである。

複雑微構造を有する電極の合理的設計の実現には、電極構造を3次的に明らかにし電極構造と電極特性との関係を定量化する技術が必須である。近年、集束イオンビーム-電子顕微鏡 (FIB-SEM) や X 線 CT を活用した3次的観察構造を、計算機上で再構築する研究が活発化している。それら実構造観察における重要な点は、異種材料や空隙の十分なコントラスト・解像度での観察であるが、LIB 応用には限界が顕在化している。正極応用では、物質とそれ以外の領域を区別することは容易であるが ( *Electrochim. Acta*, **75**, 279, 2012, *ibid*, **88**, 580, 2013, *ibid*, **115**, 131, 2014 )、導電助剤、バインダー、空隙を十分なコントラスト・解像度で区別し観察することは現状の延長では困難である。これに起因し、実構造の輸送・反応連成解析や構造変化の解析は限定的である。設計に資する知見を与える、もしくは電極構造内における現象解明や多孔構造の最適化を実現するためには、さらなるブレイクスルーが必須である。

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、液系電解質の LIB を中心とし、界面反応・電極内輸送に関する連成解析手法を構築することを目的として研究に取り組んだ。

### 3. 研究の方法

#### 3 - 1. 構造モデル構築手法の開発

本研究では、1)複雑な微構造のモデル化および2)電極内の輸送現象・界面電荷移動を考慮した電極特性シミュレータの開発の課題に中心的に取り組んだ。

複雑微構造のモデル化は、実験と検証可能な「実構造様モデル化」と様々な微細構造パラメータと特性の相関関係を得るための「仮想モデル化」の両面が必要と考えられる。仮想モデル化技術は、代表者が開発済みの三次元多孔質シミュレータへのモデル化および微構造定量評価機能の追加により行ったが、その際、実構造様モデル化への拡張性を考慮した。実構造様モデル化は、FIB-SEM に基

づく画像処理により正極活物質構造を三次元再構築することで行うことを想定した。活物質以外の多孔体構成部は画像処理が困難と想定し、FIB-SEM 画像を参照しながら、活物質マトリックス中に導電助剤であるカーボン粒子等を挿入する機能を実装することで、実構造様のモデルと考えた。仮想モデル化技術も同様のプロセスで構築していくことで、将来の拡張性を担保可能と考え、図1のモデル化手順を構築した。現実的導電助剤構造のモデル化のため、球形粒子だけでなく薄片状粒子のモデル化機能も実装した。構築した複雑三次元微構造モデルを有限要素法への入力とするプレ処理ツールを開発し、複雑微構造を考慮した電極特性シミュレーションを可能とした。

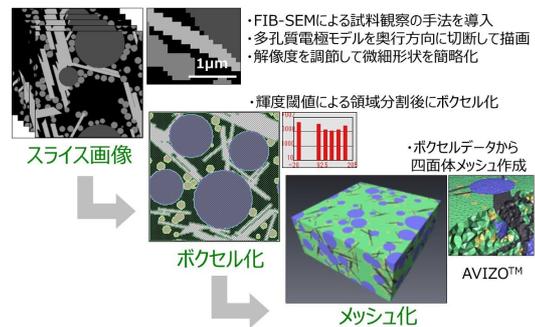


図1 モデル構築の模式図

### 3 - 2. 物理モデル

物理モデルは、Goldin ら ( *Electrochim. Acta*, **64** (2012), 118 ) の文献を参考にした。活物質内は Li および電子が移動し、導電助剤の中は電子のみ、電解質内は Li イオンのみが移動することとし、対応する支配方程式を用いた。バインダーは不活性な領域であり物理的な障害として取り扱った。活物質と電解質の界面のみで電荷移動が起きるものとし、Butler-Volmer 式を用いて表現した。活物質の平衡電位には Redlich-Kister 式を用いた。活物質粒子と活物質粒子の間には粒界抵抗が設定できるようにした一方、導電助剤と導電助剤の間には粒界抵抗が考慮できる機能は実装しなかった。物性値は各種文献を調査するとともに、信頼できる実測を再現する物性を定めるというアプローチもとった。

### 4. 研究成果

#### 4 - 1. 単粒子特性

まず、単粒子において観測されたレート特性について再現シミュレーションを行った。Dokko ら ( *J. Power Sources*, **189** (2009), 783 ) の報告を参照し、図2に示す単純なモデルを用いたシミュレーションを行った。

実測される特性を再現するよう物性を変化させた結果の例を図3に示す。Dokko らの結果 ( *J. Power Sources*, **189** (2009) ) に対して、20nA 程度までの放電特性を良好に再現していることがわかる。実測とのギャップに

については、活物質電位の充電状態依存性の改善や、界面抵抗の考慮の仕方などが考えられ、今後の課題として同定することができた。ここで決定された活物質中のリチウム拡散係数は、Goldin ら (Electrochim. Acta, 64 (2012), 118) など既報において汎用される値よりはるかに大きい。これは、既報においては、合材電極の複雑な微細構造などに由来する様々なファクターを拡散係数などに押し込められてしまっていることが理由として考えられた。

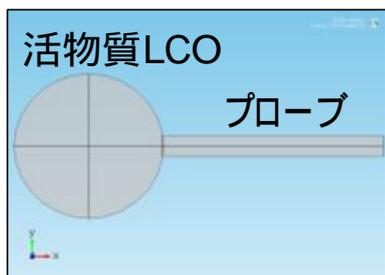


図 2 単粒子モデル

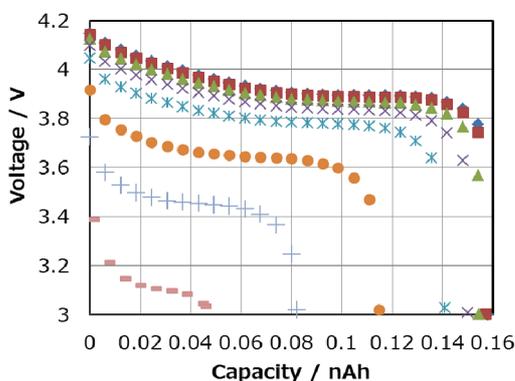


図 3 シミュレーションによる単粒子のレート特性の例

#### 4 - 2 . 合材正極特性

合材正極のレート特性のシミュレーションのため、図 4 に示すような合材正極モデルを作成した。ここで、合材電極は活物質・導

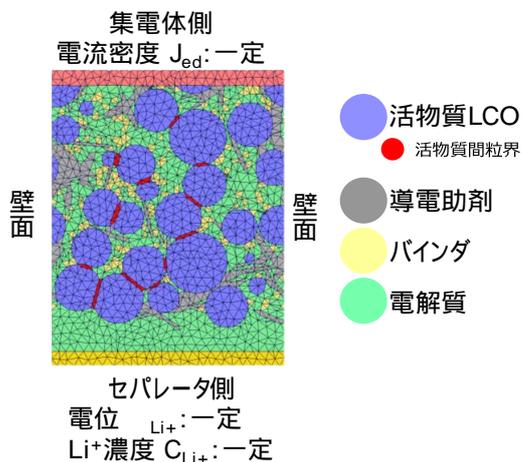


図 4 計算に用いた合材電極モデルの断面模式図

電助剤・バインダー・電解質からなるものとした。また活物質と活物質の間には粒界を設定し、必要に応じて粒界抵抗値を設定できるようにした。

図 4 には、開発手法を用いたシミュレーションの例を示す。異なる膜厚の正極に対するシミュレーション結果から、異なるレート特性が得られていることがわかる。

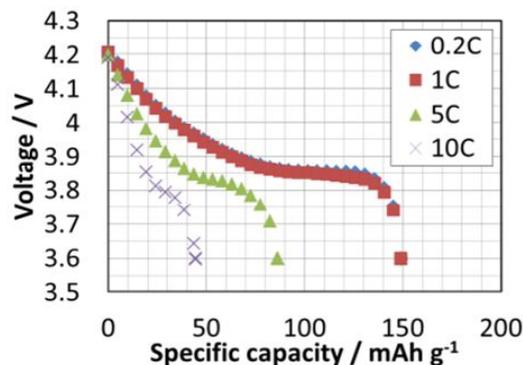
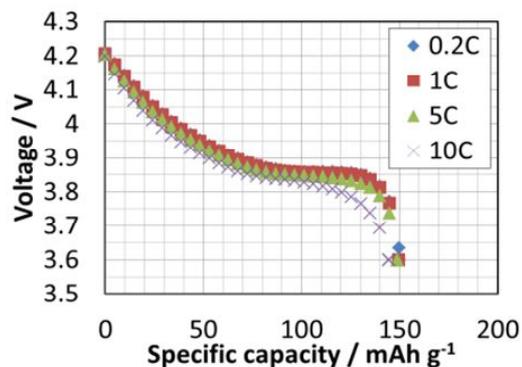


図 4 電極レート特性のシミュレーション例 (上: 電極厚さ 40  $\mu\text{m}$  の合材電極、下: 電極厚さ 70  $\mu\text{m}$  の合材電極)

#### 4 - 3 . 今後の展望

本研究では、下記を行った。

- ・合材電極の複雑構造モデル化手法の開発
- ・単粒子の特性を再現する物性の決定
- ・単粒子物性を用いた合材電極シミュレーション

今後、本研究を実用電極系に本格展開し、シミュレーションにより再現されるレート特性と物性、粒界抵抗、材料構成比、各種構造因子などとの関係を明らかにしていくことで、合材電極の合理的設計に資する知見を得ることができると期待される。

#### 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 20 件)

- [1] 古山通久, 統合型材料開発の視点 ~ トップダウン型基礎科学は可能か?, 理事長

- 主催勉強会：統合型材料開発の新展開，つくば，2016.7.25
- [2] M. Koyama, Toward better interplay between experiment and simulation in catalysis, DECHEMA-SCEJ Joint Session, 81<sup>st</sup> Annual Meeting of the Society of Chemical Engineers, Japan, Osaka, Japan, 2016.3.14
- [3] M. Koyama, Multi-Physics Simulation of Porous Electrode for Lithium Ion Battery, The Japanese Swiss Energy Materials Workshop, Dubendorf, Switzerland, 2016.3.8
- [4] 古山通久, 不均質系触媒および電極触媒における実測 - 計算協働：構造の観点からの一考察, 分子研研究会「触媒の分子科学：理論と実験のインタープレイ最前線」, 岡崎, 2016.3.9-10
- [5] 古山通久, 次世代エネルギー分野における計算化学の実践応用, 近畿化学協会コンピュータ化学部会公開講演会（第95回例会）「触媒設計を目指した理論計算化学」, 大阪, 2016.1.29
- [6] M. Koyama, Multi-Physics Simulation of Porous Materials in Energy Devices, EMN Meeting on Ceramics 2016, Hong-Kong, China, 2016.1.25-28
- [7] 古山通久, 次世代エネルギー社会を支える機能性材料への計算化学の応用, 日立製作所大塚日立研究所講演会（化学工学研究会・電気化学研究会）, 日立, 2016.1.18
- [8] M. Koyama, Computational Chemistry Study on Functional Materials for Future Energy Systems, International Conference on Small Science, Phuket, Thailand, 2015.11.4
- [9] 菊川英樹, 本蔵耕平, 古山通久, 三次元多孔構造モデルを用いたリチウムイオン二次電池の充放電シミュレーション, 第56回電池討論会, 名古屋, 2015.11.
- [10] M. Koyama, Multi-Physics Simulation of Porous Electrodes in Functional Energy Devices, IUPAC 11<sup>th</sup> International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XI), Qinhuangdao, China, 2015.10.12
- [11] 菊川英樹, 本蔵耕平, 古山通久, 蓄電池用多孔質電極における連成現象解析手法の開発と応用, 化学工学会第47回秋季大会, 東京, 2015.9.
- [12] 古山通久, 次世代エネルギー分野における計算化学の応用, 第28期CAMMフォーラム 第5回例会, 東京, 2015.2.6
- [13] 古山通久, 電極機能の評価と設計, 日本物理学会, 2014.9.7-9
- [14] 古山通久, 電池技術におけるシミュレーションの活用, 化学工学会関東支部・第21回旬の技術見学・講演会, 東京, 2014.10.17
- [15] 菊川英樹, 古山通久, 本蔵耕平, 多孔質電極の連成現象解析手法の開発, 第55回電池討論会, 京都, 2014年11月
- [16] M. Koyama, Computational chemistry for functional material systems, IUPAC 10th International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-IX), Zhengzhou, China, 2014.10.10-15
- [17] 内野宏章, 石元孝佳, 古山通久, リチウムイオン二次電池の負極電解質界面解析, 電気化学会第81回大会, 大阪, 2014.3.29-31
- [18] H. Uchino, T. Ishimoto and M. Koyama, Interfacial Phenomena Analysis of Lithium-Ion Secondary Battery, International Conference on Hydrogen Production-2014 (ICH2P-2014), Fukuoka, Japan, 2014.2
- [19] 内野宏章, 石元孝佳, 古山通久, リチウムイオン二次電池の界面現象解析, 日本コンピュータ化学会2013秋季年会, 福岡, 2013.10.18-19
- [20] 内野宏章, 石元孝佳, 古山通久, リチウムイオン二次電池の界面現象解析, 第112回触媒討論会, 秋田, 2013.9.18-20
- 〔図書〕(計 0 件)
- 〔産業財産権〕
- 出願状況(計 0 件)
- 取得状況(計 0 件)
- 〔その他〕
- ホームページ等  
<http://inamori-frontier.kyushu-u.ac.jp/energy/index-j.html>
6. 研究組織
- (1)研究代表者  
 古山 通久 (KOYAMA MICHIHISA)  
 九州大学・稲盛フロンティア研究センター・教授  
 研究者番号：60372306
- (2)研究分担者  
 該当なし
- (3)連携研究者  
 石元 孝佳 (ISHIMOTO TAKAYOSHI)  
 九州大学・稲盛フロンティア研究センター・特任助教(現：広島大学大学院工学研究院・特任准教授)  
 研究者番号：50543435