

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26550073

研究課題名(和文)信頼性・耐久性向上に向けた完全固体セラミックス/金属ハイブリッド電池の創成

研究課題名(英文)Creation of Solid State Ceramics/Metal Hybrid Electrochemical Devices

研究代表者

佐藤 一永 (Kazuhisa, SATO)

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：従来のリチウムイオン電池は電解質に液体を利用しており、安全性・信頼性・耐久性を考えると全て固体で構成されることが望まれている。一方で、構成材料の成膜法や金属とセラミックスの接着に関する知見は極めて少なく、新たな成膜手法の確立が急務であった。そこで、本研究では高速衝突成膜法を用いて従来のセラミックス成膜のための高温プロセスを用いない新規な方法で構成材料の成膜に挑戦し成功した。また、電池としての性能も出ており、70サイクルまでの充放電試験では若干の性能低下があったものの、それ以降ではほとんど性能低下が見られない安定的な性能を発揮できた。今後、初期劣化予防ならびに成膜法の確立に注力したい。

研究成果の概要(英文)：Compared with liquid organic electrolytes, lithium ion conductive solid electrolytes offer improved safety, reliability and leakage-free properties, as well as the advantageous wider electrochemical voltage ranges and the possibility for structural batteries. For this reason, all-solid-state Lithium-Ion Batteries (LIBs) have attracted great interest in recent years. In this regard, electrode deposition technology is expected to play an important role in the development of all-solid-state LIBs. We propose a new method for preparing a ceramics film using a high speed impact technique. In this study, ceramics films were deposited using a high speed impact technique. While the electric properties of the cell decreased monotonically until 70th cycle, it tended to give a relatively constant value after the 70th cycle. The high speed impact method may provide a useful route for the development of all-solid-state LIBs.

研究分野：材料力学

キーワード：完全固体セラミックス/金属ハイブリッド電池 2次電池 信頼性 耐久性 成膜法 サイクル特性

### 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、様々な方法が盛んに研究されている。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が、エネルギー損失の最も少ない電気エネルギー製造・貯蔵方法である。従来の電気化学デバイスはイオン・電子伝導キャリアとして液体を用いることで構成されている。そのため、十年を超える大幅な長期寿命化は期待できない。一方、イオン伝導キャリアに原子欠陥を用いる固体イオニクスの出現によりデバイスの長寿命化は原理的には可能となった。しかしながら、固体イオニクスデバイスは構造担体も含め、全て脆性的なセラミクスで構成されるため、信頼性が低いのが広範な実用化へのボトルネックとなっている。このため、構造担体は信頼性が高い金属を用いることで信頼度を高めることが必要不可欠である。これまでに、ゾルゲル法を用いたセラミクス/金属ハイブリット燃料電池の開発例がある。しかしながら、既存の成膜方法では高性能化や信頼性の点で行き詰まっている。それは、焼成プロセス必要なため、イオン・電子伝導パスも兼ねる金属担体の酸化、ならびに膜/基板界面の低密着性に起因している。一方、コーティング分野では近年、成膜する粒子を基板に高速衝突させ、成膜する手法が次々開発されている。ただし、用途は耐熱等のコーティングを中心としたもので機能性デバイスへの応用はあまり進んでいない。

### 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効率良く製造・貯蔵できるデバイスである。機能性酸化物を用いて完全固体化することで、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、高温焼成プロセス不要な低エネルギー環境調和型プロセスを用いることで酸化物と金属の特性を生かしながらハイブリット化する。また、金属/セラミクス界面におけるイオン・電子流動ダイナミクス機構解明と高い界面強度を確保し、高性能かつ高信頼性を担保できるハイブリット固体イオニクスデバイスを創成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(若手B:化学ポテンシャル下における機能性酸化物の酸素欠陥とその機械的特性(20760061)(2012-~2014年度)ならびに若手A:水素環境誘起ナノ欠陥の材料強度学的評価の体系化と燃料電池の信頼性向上に関する研究(24686017)(2012-~2014年度))で開発した装置を用いて、粒子に対し

て様々な外部負荷(酸素圧・温度・電位・外力)を与え機械的特性(膨張率・弾性・強度)の評価を行う。実験条件とモデル化に向けた欠陥量の精密測定ならびに化学拡散係数の導出を行う。リチウムイオン電池の構成材料であるCo, Li系化合物を対象に研究を進める。続いて、準備が整い次第、各研究テーマを進める。

#### 研究(1)

欠陥,過剰量(Li)の精密測定ならびに化学拡散係数(化学緩和速度)の導出(a)微小重量天秤を用いたLi欠陥量の精密測定(Co, Li系化合物)を行う。また、複合環境下における(酸素圧・温度・電位・外力)金属酸化物粒子の機械的特性評価を行う。

#### 研究(2)

セラミクス粒子・金属基板の化学結合性の最適化計算ならびに粒子の破壊計算

セラミクス粒子と金属基板の化学結合性を計算し、粒子ならびに金属基板材料組合せの最適化を図る。その際、分子動力学ならびに第一原理計算を用いて材料間の結合力計算を行う。また、粒子の付着機構を解明するために、粒子が基板に衝突した際の粒子の破壊挙動ならびに金属基板の塑性変形挙動の解析を行い、(1)で求めた原子欠陥結果も踏まえた粒子形状の最適化を図る。その際の計算は、市販の粒子法解析ソフトを活用する。

#### 研究(3)

無焼結プロセスを用いたセラミクス/金属ハイブリット薄膜の創成

(1),(2)の結果を連携させて、無焼結プロセスを用いてセラミクス薄膜を金属基板に成膜する。対象となる金属にセラミクス粉末を噴射することで成膜する。

#### 研究(4)

プロトタイプハイブリットリチウムイオン電池の創成と性能実験

研究(3)で成膜した機能性をベースにプロトタイプの電池を創成する。創成したプロトタイプの電池を用いて、充放電サイクル試験をおこなう。研究の進展状況によっては、性能評価だけでなく安定性についても検討を行う。特に、アコースティックエミッション法(AE)などのその場観察を併用した接合界面の機械的安定性の評価を重点的に行う。

### 4. 研究成果

本研究では全固体リチウムイオン電池を対象に、主に4つの研究に関して系統的に研究を遂行した。まず、初年度に研究(1)を中心に欠陥,過剰量(Li)の精密測定ならびに化学拡散係数(化学緩和速度)の導出や熱・化学特性の評価に成功した。また、複合環境下における(酸素圧・温度・電位・外力)金属酸化物粒子の機械的特性評価にも成功

し、データベース作成を行った。本研究課題に関し、1件の招待講演を発表した。

続いて研究(2)に関しては、セラミックス粒子と金属基板の化学結合性を計算し、粒子ならびに金属基板材料組合せの最適化を行った。特に、分子動力学計算を用いて材料間の結合変形挙動を明らかにした。特に、Ni-FeO について中心に行い、FeO 状態の方が Fe 状態に比べて大きな延性挙動を示すことが実験ならびに計算より明らかになった。(図1)また、酸化・還元サイクル特性に対しても有効な挙動を示すことがわかった。本研究課題に関し、1件の査読付き論文と2件の招待講演を発表した。

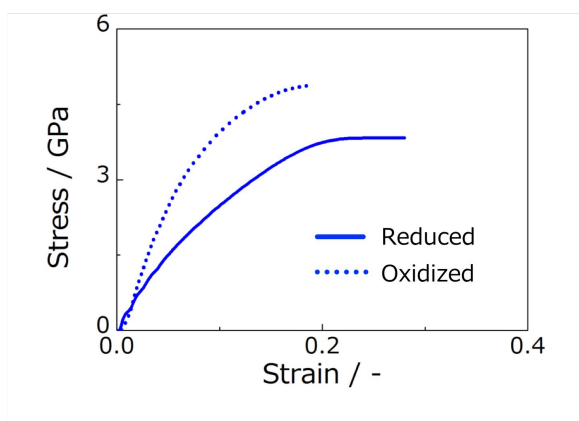
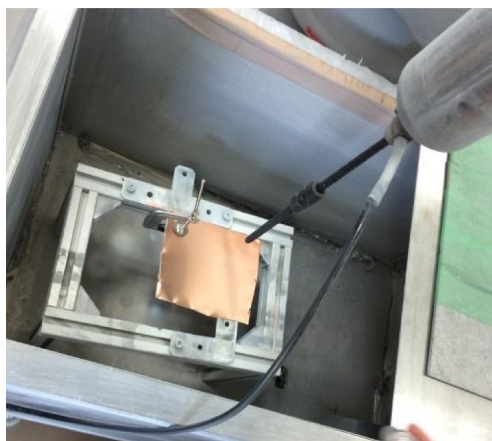
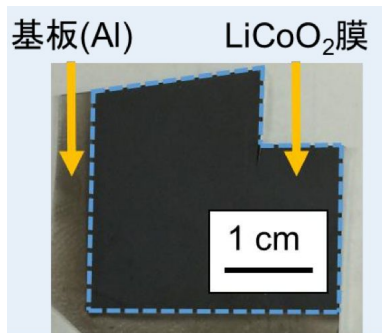


図1 Ni-Fe と Ni-FeO の応力歪み線図 (MD)

続いて研究(3)に関しては、高速衝突法の一つであるコールドスプレー法(図2)を用いてこれまで、難しかった無焼結プロセスを用いてセラミックス薄膜を金属基板に成膜することに成功した。また、X線回折結果や微細構造観察結果から良好な機能性酸化物膜が形成されていることがわかった。(図3)本研究課題に関し、2件の査読付き論文と2件の国際学会発表を行った。



(図2) 高速衝突法による金属基板へのセラミックス薄膜の成膜



(図3) 高速衝突法により成膜に成功した LiCoO<sub>2</sub> セラミックス薄膜

最後に研究(4)に関しては、上述の研究成果を踏まえ、機能性酸化物をベースにプロトタイプタイプの電池を創成することに成功した。当初の計画では明記しなかった充放電サイクル試験も行うことで性能だけでなく耐久性への考察も進展し、想定以上の成果を挙げた。70 サイクルまでの充放電試験では若干の性能低下があったものの、それ以降ではほとんど性能低下が見られない安定的な性能を発揮できた。(図4)今後、初期劣化予防ならびに成膜法の確立に注力したい研究の進展状況によっては、性能評価だけでなく安定性についても検討を行う。特に、アコースティックエミッション法(AE)などのその場観察を併用した接合界面の機械的安定性の評価を重点的に行う。これまで、電池性能を含めた機能性に関しては研究されていないが、今回、電池性能ならびに耐久性が評価でき、本手法がセル作製に有効であることが証明できた。本研究課題に関し、1件の国際学会発表ができた。また、論文化されていない部分も現在、執筆中もしくは投稿中であり、近々、公開できる見込みである。

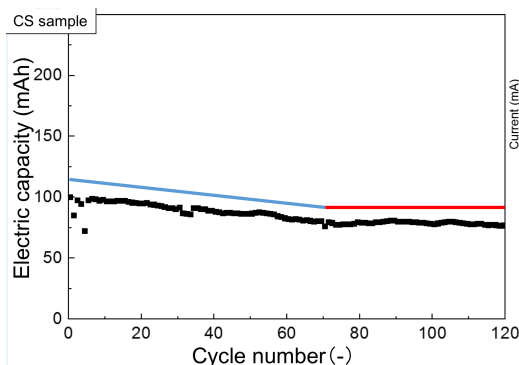


図4 充放電サイクルによる電気容量の変化挙動

5. 主な発表論文等  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計5件)

1. Naoki Yoshida, Tadashi Sakamoto, Naoaki Kuwata, Junichi Kawamura, Kazuhisa Sato and Toshiyuki Hashida, Electrochemical Degradation Caused by Mechanical Damage in Silicon Negative Electrodes, ECS Transactions, Vol.75, No. 20 (2017), pp31-37. DOI:10.1149/07520.0031ecst
2. Kohei Okuyama, Naoki Yoshida, Kazuhisa Sato and Toshiyuki Hashida, Preparation and Electrochemical Evaluation of LiCoO<sub>2</sub> Film Prepared with Cold Spraying for Development of Lithium-Ion Battery, ECS Transactions, Vol.75, No. 20 (2017), pp191-199. DOI:10.1149/07520.0191ecst
3. Naoki Yoshida, Tadashi Sakamoto, Naoaki Kuwata, Junichi Kawamura, Kazuhisa Sato and Toshiyuki Hashida, In situ evaluation of mechanical and electrochemical degradation in silicon negative electrode for lithium-ion secondary batteries, Proceedings of the 16th International Conference on Nanotechnology, 査読有 (2016), pp. 974-977 DOI:10.1109/NANO.2016.7751563
4. T. Taguchi, S. Watanabe, K. Sato, T. Hashida, High Temperature Strength and Elastic Properties of Doped Ceria under Various Oxygen Partial Pressures Electrolyte Materials, Fabrication and Performance, ECS Transactions, 査読有 (68)375-385(2015)
5. J. Xu, S. Bai, Y. Higuchi, N. Ozawa, K. Sato, T. Hashida, M. Kubo, Multi nanoparticle model simulations of the porosity effect on sintering processes in Ni/YSZ and Ni/ScSZ by the molecular dynamics method, J. Mater. Chem. 査読有, 321518-21527 (2015) DOI: 10.1039/c5ta05575j

[学会発表](計3件)

1. K. Sato, Mechanical and Thermal Properties of Anode Materials for SOFCs under Redox Cycle Conditions, 13<sup>th</sup> International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells: Materials, Science and Technology, 2016/1/24-26(USA, デイトナビーチ)招待講演
2. 佐藤一永, 燃料電池における高温強度研究の必要性, 材料学会高温強度部門委員会, 2015/5/22(米沢, 山形大学)招待講演
3. 佐藤一永, 固体電池開発における高温その場観察と情報処理技術の必要性, 安全安心な社会を築く先進材料非破壊計測技術シ

ンポジウム, 2015/3/16(那覇, 沖縄県青年会館)基調講演

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

[その他]  
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者  
佐藤一永 (SATO, Kazuhisa)  
東北大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 50422077

(2)研究分担者  
( )

研究者番号:

(3)連携研究者  
( )

研究者番号:

(4)研究協力者  
( )