

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K12467

研究課題名(和文) バッテリーセキュリティ社会のための電池内部の見える化技術基盤創成

研究課題名(英文) Development of visualization technologies for battery security society

研究代表者

橋田 俊之 (Hashida, Toshiyuki)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：40180814

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：Liイオン2次電池ならびに固体酸化物燃料電池(SOFC)を対象とし、アコースティックエミッション(AE)計測およびレーザー顕微鏡を用いた作動に伴う機械的損傷の非破壊計測に関する研究を行い、バッテリーセキュリティ社会構築のための電池における劣化損傷の見える化技術の構築を行った。Liイオン2次電池においては、充放電に伴うLiイオンとの合金化によるSi負極の寸法変化、ならびにこれによるSi負極とCu基盤のはく離損傷の検出技術を開発した。また、SOFCにおいては、作動環境における電気化学的酸化による機械的損傷の検出に成功し、損傷の自己組織化マップを提案した。

研究成果の概要(英文)：This study presents technologies of visualizing the mechanical damage in Li ion secondary cells and solid oxide fuel cells (SOFCs) using acoustic emission (AE) method and laser microscope technique. For Li ion secondary cells, we have developed an AE/laser microscope technique for monitoring the dimensional change in Si-electrodes due to Li ion migration and the associated delamination of the Si-electrode from the substrate. Three stages in the Li ion migration process has been newly discovered in this study. We have also succeeded to detect the mechanical damages such as vertical cracking and delamination induced by the electro-chemical oxidation in the operation of SOFCs, and proposed a self-organization map of the mechanical damages on the basis of the AE monitoring. The above-mentioned technologies are expected to provide a viable foundation for the development of battery security society.

研究分野：材料強度学

キーワード：バッテリー Liイオン電池 固体酸化物燃料電池 機械的損傷 アコースティックエミッション 自己組織化マップ 見える化

### 1. 研究開始当初の背景

バッテリーの安全・安心、すなわちバッテリーセキュリティの確保なくして現在の社会は成立しないのが現状である。Li イオン2次電池や固体酸化燃料電池(SOFC)をはじめとする高性能電池に対する社会からの期待は極めて高く、携帯電話・ノートPCなどのIT機器から、自動車(HV, PHV, EV)へと利用範囲は拡大している。蓄電池においては、風力・太陽光などの自然エネルギー利用における電力平準化システムなどへの期待も高まってきている。さらに水素社会実現に向けた燃料電池の高信頼性化に対する期待も大きい状況にある。

これらの社会的要請に応えるためには、電池の電気的性能・効率のさらなる向上と同時に、開発する電池の機械的信頼性ならびに耐久性を確保することが安全・安心なバッテリー社会において極めて重要な課題になっている。

### 2. 研究の目的

電池の機械的信頼性ならびに耐久性を確保するためには、電池内部で発生する損傷劣化の事象を解明すること、ならびに非破壊評価法等に基づく損傷劣化の見える化技術の開発が重要な課題になる。

近年、電池内部の変化挙動を追跡する方法として、放射光やX線を用いたCT・MRI(NMR)、ラマン分光、和周波発生(SFG)分光などの非破壊手法が考案され、世界的に活発な研究が展開されている。一方、Li イオン2次電池は電池内部が大気に晒される事で発火や、組成・構造変化が起こるため、“その場”観察が容易ではない。また、2次電池は充放電によるイオンの移動による電位変化が、電池の構造や応力に大きく影響を及ぼし、劣化事象がいつ、どこで、どのように起きているのか、分からないのが現状である。同様に燃料電池においても原位置での劣化現象解明と評価においては今後の課題とされている。しかしながら、上述した非破壊手法は充放電中のその場観察や実電池などへの適用は困難である。

本研究では、Li イオン2次電池ならびに燃料電池としてSOFCを取り上げ、作動条件における機械的損傷劣化を原位置でモニタリングし、非破壊的に信頼性および耐久性を評価するための手法を開発することを目的とする。

### 3. 研究の方法

Li イオン2次電池においては、電極としてリチウム(Li)正極とシリコン(Si)負極ならびに電解液溶液からなる電池を取り上げる。そして、作製したセル電池を用いて、充放電過程で生じる機械的損傷劣化を詳細に検討するための評価装置を新たに開発する。さらに、この評価装置を用いて電気的性能に関する特性評価を行うとともに、アコースティックエミッション(AE)計測ならびにレーザー顕微鏡による機械的損傷劣化のその場観察を行う。

SOFCとしては、ニッケルとイットリア添加ジルコニアサーメット(Ni-YSZサーメット)を燃料極、ランタン・ストロンチウム・コバルト・フェライト(LSCF)を空気極、YSZを電解質とする燃料電池を研究対象として取り上げる。作動環境を模擬したセルの電気的特性評価に加えて、AE計測に基づく機械的損傷劣化のモニタリングを行う。これらの検討を通して、Li イオン2次電池ならびにSOFCの機械的損傷劣化の見える化を図るための方法を開拓する。

### 4. 研究成果

(1) Li イオン2次電池の充放電サイクル試験と同時にAE計測およびレーザー顕微鏡観察ができる評価装置を新たに作製した。実験中にLiが大気に晒されると、急激な反応が生じ電池としての機能が消失するため、大気と作製したセル電池を遮断するように設計・試作したものである。これにより、Li正極、電解液を含浸したセパレータならびにCu基盤上に形成したSi負極からなるハーフセルを用い、レーザー顕微鏡によるその場観察を行った結果、充電におけるLiイオンの移行プロセスには異なる3段階の膨張過程からなっていることを明らかにし、さらにAE計測との比較検討により、見出した3段階のLiイオンの移行プロセスをAE法によってもモニタリングすることが可能であることを示唆している(図1)。

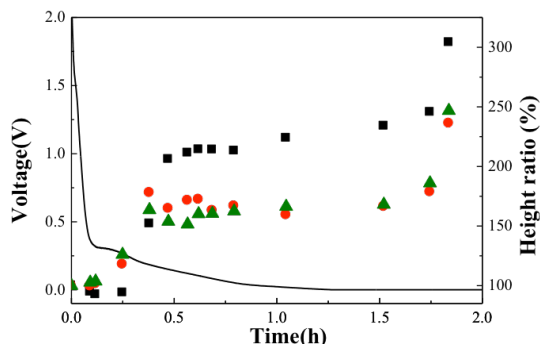


図1 充電過程での電位変化とLiイオン移行に伴うSi負極の膨張挙動; 3段階の膨張過程が観察される。

(2) また、AE計測により、充放電サイクルにおける主たる機械的損傷劣化は第1回目の充電過程で発生し、それ以降のサイクルに対して支配的な劣化が発生することを示している(図2)。なお、この機械的損傷劣化はSi負極の膨張によるCu基盤からのはく離ならびに脱落に起因していることを明らかにしている(図3)。この機械的損傷劣化に伴い、電気的性能の低下が主として第1回目の充電サイクルで誘起されていることを確認している。さらに、第2回目以降のサイクルでは、第1回目と比較して損傷劣化の程度は小さいものの、放電過程で一定のAE活性度が観察され続けることを見出し、電池性

能の長期信頼性・耐久性を向上させるための有用な知見を提供している。

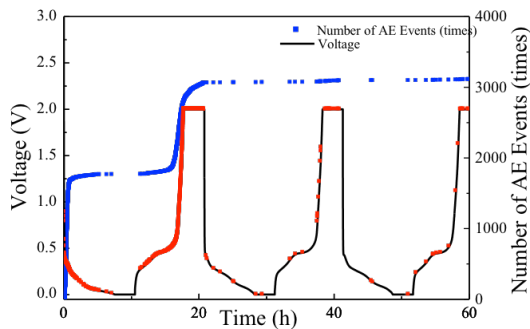


図2 充放電サイクルに伴うセル電圧変化とAE活性度

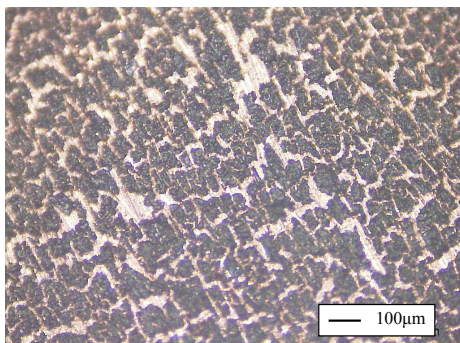


図3 充放電サイクル後の Si 負極の損傷挙動；Si 負極の膨張現象による Cu 基盤からはく離・脱落が発生している。

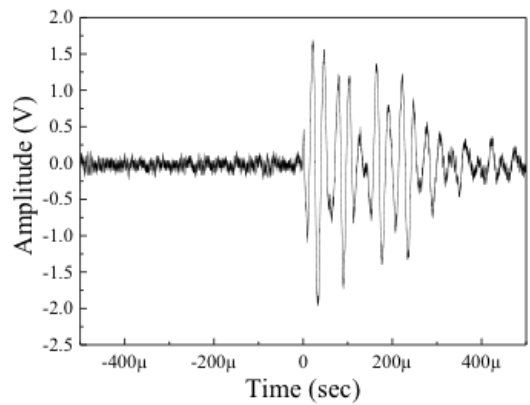
(3) ディスク形状のアノード支持型 SOFC を対象に、環境制御型特性評価装置を用い AE 計測を併用した発電試験を行うことにより、特に主要な劣化要因である電気化学的酸化による機械的損傷の検出に成功している。燃料枯れに伴う電気化学的酸化によりアノードである Ni-YSZ が膨張し、電解質である YSZ の縦割れあるいはアノードと電解質界面ではく離が生じることを示している。さらに、検出された AE 信号の周波数解析に基づき、上記の縦割れあるいは界面はく離を同定できることを示し、その場での SOFC の機械的損傷劣化の評価が可能であることを示している。

(4) また、Ni-Fe のアノード支持材料について、高温酸化特性の第一原理計算に基づく数値解析を行い、焼結処理法で作製したものは真空溶解処理で作製したものより耐酸化性に優れることを世界に先駆けて見出し、発電に伴う高温酸化劣化を抑制するための方法を提供しているとともに、計算化学による機械的損傷発生予測の見通しを得ている。

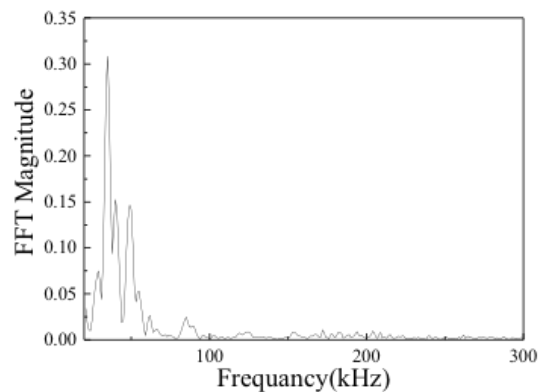
(5) さらに、ディスク形状に加えて円筒形状の SOFC に対して、レーザ変位法を応用した手法を考案し、発電に伴うセルの変形挙動を原位置で計測する方法を開発している。開

発した装置を用いることにより、単一セルのみならずセルスタックに対して全体の変形挙動と機械的損傷挙動を計測できる方法を提供できている。

(6) また、AE 信号の周波数特性を解析することにより、電池プロセスならびに機械的損傷劣化の見える化が可能であることを示した(図4, 図5)。さらに、以上の実験結果と自己組織化マップを組み合わせた情報科学に基づくデータ解析を展開することにより、Li イオン電池や SOFC の電池を対象とした機械的損傷を原位置で検出し、それが見える化する手法を構築した。

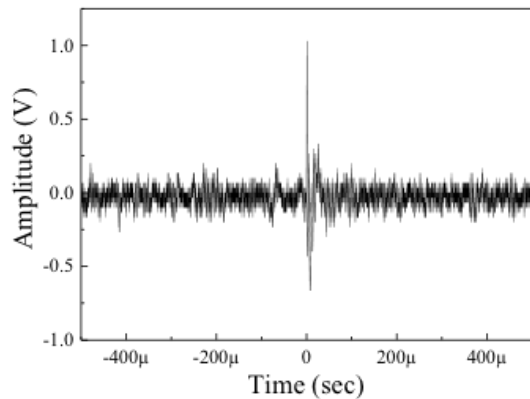


(a) 波形

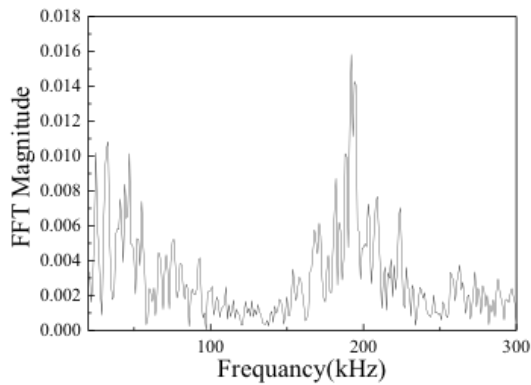


(b) 周波数特性

図4 Li イオン電池の充放電に伴う AE 挙動：反応ガス生成に伴う AE 信号



(a) 波形



(b) 周波数特性

図5 Li イオン電池の充放電に伴う AE 挙動：Si 負極の割れに伴う AE 信号

## 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4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, 査読有, Vol.75, No. 20 (2017), pp. 31-37.  
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, 査読有, Vol.75, No. 20 (2017), pp. 191-199.  
DOI:10.1149/07520.0191ecst
- (3) 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, Vol. 68, No. 1 (2015), pp. 375-385.  
DOI:10.1149/06801.0375ecst
- (4) 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, Journal of Materials Chemistry A, 査読有, Vol. 3 (2015), pp. 21518-21527.  
DOI: 10.1039/C5TA05575J

[学会発表] (計8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, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME 2016), October 2<sup>nd</sup>, 2016, Honolulu, Hawaii, USA.
- (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, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME 2016), October 2<sup>nd</sup>, 2016, Honolulu, Hawaii, USA
- (3) Keigo Kumada, Kazuhisa Sato and Toshiyuki Hashida, Investigation of Mechanical Damage of SOFC caused by Electrochemical Oxidation Using In-Situ Acoustic Emission and Electrochemical Technique, The 16th International Conference on Nanotechnology (IEEE Nano 2016), August 22<sup>nd</sup>, 2016, Sendai, Japan.
- (4) 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, The 16th International Conference on Nanotechnology (IEEE Nano 2016), August 22<sup>nd</sup>, 2016, Sendai, Japan.
- (5) 吉田尚生, 坂本正, 桑田直明, 河村純一, 佐藤一永, 橋田俊之, リチウムイオン二次電池用負極材料における機械的損傷のその場評価と電気化学的劣化に関する研究, 日本機械学会東北支部 第51期総会・講演会 (2016), 東北大学青葉山キャンパス, 仙台, 2016年3月11日.
- (6) 吉田尚生, 坂本正, 桑田直明, 河村純一, 佐藤一永, 橋田俊之, リチウムイオン二次電池電極材料の機械的損傷に伴う電気化学的劣化の評価, 日本機械学会 M&M2015 材料力学カンファレンス (2015). 慶応義塾大学矢上キャンパス, 東京, 2015年11月21日.
- (7) (招待講演) 佐藤一永, 橋田俊之, 燃料電池における高温強度研究の必要性, 第63期材料学会高温強度部門講演会, 山形大学米沢キャンパス, 米沢, 2015年5月22日.

- (8) (基調講演) 佐藤一永, 橋田俊之, 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, 非破壊検査協会、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, 沖縄県青年会館, 那覇市, 2015年3月16日.

[図書] (計0件)  
該当なし

[産業財産権]  
該当なし

[その他]  
ホームページ等  
<http://www.rpip.tohoku.ac.jp/seeds/profile/31/language.jp/>: 東北大学研究活動紹介のホームページで本研究内容を公表

パンフレット等  
東北大学研究シーズ集に本研究課題の内容を記載している.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

橋田 俊之 (HASHIDA, Toshiyuki)  
東北大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 40180814

### (2) 研究分担者

該当なし

### (3) 連携研究者

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

鈴木 研 (SUZUKI, Ken)  
東北大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 40396461

福井 健一 (FUKUI, Ken-ichi)  
大阪大学・産業科学研究所・准教授  
研究者番号: 80418772

### (4) 研究協力者

該当なし