

令和元年6月10日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K17603

研究課題名(和文) リチウムイオン電池正極材料の弾性定数のLi量依存性評価

研究課題名(英文) Evaluation of elastic constants of the positive electrode materials for lithium-ion battery

研究代表者

木村 勇太 (Kimura, Yuta)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：60774081

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)：本研究では、応力負荷に伴うリチウムイオン電池正極材料のLiの化学ポテンシャル変化を、応力下における起電力測定により実験的に評価した。白金によりコーティングされたSiO₂基板上に成膜したLiCoO₂薄膜、および電解液を用いて電気化学ポテンシャルプローブを作製した。この電気化学ポテンシャルプローブを、応力が印加された正極材料に接触させることで、応力印加時のLiの化学ポテンシャル変化を、正極材料-プローブ間の起電力として測定した。測定された起電力は、熱力学理論より導いた起電力の理論値と概ね一致しており、応力印加に伴う正極材料の化学ポテンシャル変化を正確かつ定量的に評価できたといえる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

全固体リチウムイオン二次電池では、リチウムイオンの挿入脱離に伴う材料の体積変化などに起因して、電池内に応力が発生することが想定される。材料中に生じた応力は、電気化学的特性や熱力学的特性といった、材料自体の特性を大きく変化させることも知られている。しかしながら、機械的応力が材料特性に及ぼす影響を定量的に評価した研究例も少なかった。本研究では、機械的応力が、特定の材料特性にどの程度影響を及ぼすかを定量的に評価することに成功した。本研究の成果は、応力による物性変化を考慮した全固体Liイオン電池の設計を行う上で重要であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we experimentally evaluated the change in Li chemical potential of a positive electrode material for lithium-ion battery under mechanical stress by using an electrochemical potential probe. We prepared the electrochemical potential probe using liquid electrolyte and a LiCoO₂ thin film which was deposited on the Pt-coated SiO₂ substrate. This potential probe was brought into contact with the mechanically-stressed positive electrode material and the electromotive force between the positive electrode material and the potential probe was measured. The observed electromotive force was in good agreement with the values which were theoretically estimated based on thermodynamics. Thus we concluded that the change in Li chemical potential of a positive electrode material under mechanical stress was correctly and qualitatively measured by using our electrochemical potential probe.

研究分野：電気化学

キーワード：応力 Li化学ポテンシャル

1. 研究開始当初の背景

全固体リチウムイオン二次電池は、小型化による高エネルギー密度化、難燃性の固体電解質を用いることによる安全性の向上が期待される、次世代型蓄電池の一つである。全固体リチウムイオン二次電池を実用化する上で、考慮しなければならない課題の一つとして、全固体リチウムイオン二次電池の機械的安定性の向上が挙げられる。全固体電池には、電極/電解質界面といった、材料が機械的に拘束された箇所が存在する。そのため、電池の製造・加工過程において材料に加えられたひずみや、リチウムイオンの挿入脱離に伴う材料の体積変化などに起因して、電池内に応力が発生することが想定される。電池材料が応力にさらされることにより、電池内に剥離やき裂といった機械的劣化が生じ、それにより電池の機械的安定性が低下することが懸念される。また、材料中に生じた応力は、電気化学的特性や熱力学的特性といった、材料自体の特性を変化させることも知られている。例えば、市坪らは、機械的に拘束されたスズ負極の充電容量が、理論容量の約1%に低下することを報告している〔①〕。また、舟山らは、リチウムイオン電池の代表的正極材料である、コバルト酸リチウムのリチウムの化学ポテンシャルが、応力印加により変調することを報告している〔②〕。したがって、電池のどこに、どの程度の応力が発生しうるかを知り、さらに機械的応力が材料特性に及ぼす影響を正しく理解することは全固体Liイオン電池の設計を行う上で重要であると考えられる。しかしながら、全固体リチウムイオン二次電池材料の機械的特性に関する報告は少なく、また機械的応力が材料特性に及ぼす影響を定量的に評価した研究例も少なかった。

2. 研究の目的

上記のような背景のもと、本研究では、電池のどこに、どの程度の応力が発生しうるかを知り、さらに機械的応力が材料特性に及ぼす影響を正しく理解することを目的に、(i)全固体リチウムイオン二次電池正極材料の機械的特性を実験的に評価することを試みるとともに、(ii)応力により引き起こされる物性変化の大きさを定量的に見積もる手法の開発を行った。

3. 研究の方法

(1) 全固体リチウムイオン二次電池正極材料の機械的特性評価

リチウムイオン二次電池の典型的な正極材料であるコバルト酸リチウムを対象とし、その単結晶試料の作製、および一軸圧縮試験による機械的特性評価を試みた。単結晶試料の作製は、フローティングゾーン法で行った。単結晶作製中におけるLiの蒸発分を補うために、炭酸リチウムとコバルト酸リチウムの混合粉を原料粉に用い、各粉末の混合割合、温度、移動速度等の育成条件を検討した。また、万能試験装置 INSTRON 5565 に取り付け可能な、一軸圧縮試験用の治具を作製した。一軸圧縮試験は、ロードセルを用いて試料に荷重を負荷し、試料と平行に設置した変位棒の変位を、レーザー変位計で読み取ることによって行う機構とした。アルミナ、SUS304、およびジルコニアの標準試料を作製し、それらの応力ひずみ曲線の測定を行うことで、同装置を用いて正しく弾性率を測定できることを確認した。

(2) 応力により引き起こされる Li 化学ポテンシャル変化の定量的評価手法の開発

応力により引き起こされる Li 化学ポテンシャル変化を定量的に評価するための、電気化学ポテンシャルプローブの開発を行った。このプローブを、応力が印加された電極材料に接触させ、参照電極と電極材料間の起電力を測定することにより、応力印加時の電極材料の Li 化学ポテンシャル変化量を定量評価できると考えた。そこで、電解質、参照電極、集電体等の構成材料を検討し、電気化学ポテンシャルプローブとして適切に動作する構成を検討した。

4. 研究成果

フローティング法により正極材料の単結晶試料の作製を試みたものの、機械的特性が未報告の材料の、単結晶試料を作製する事ができなかった。そこで、二年目以降は、電気化学ポテンシャルプローブの開発に注力した。当初は、電気化学ポテンシャルプローブとして、矩形状に切り出した無機固体電解質上に、 LiCoO_2 の薄膜を成膜し、そこに集電体として白金メッシュを取り付けたものを検討した。本プローブを、応力が印加された電極材料に接触させたが、接触抵抗が大きく、起電力を測定することができなかった。そこで次に、接触抵抗を減らすことを考え、白金によりコーティングされた SiO_2 基板上に、 LiCoO_2 の薄膜を成膜したものを作製した。これを参照電極及び集電体

とし、応力が印加された電極材料との間にポリマー電解質を挟んで起電力を測定することを試みた。しかしながら、この場合も接触抵抗が大きく、起電力を測定できなかった。そこで、さらに接触抵抗を低減するために、ポリマー電解質の代わりに水系電解液を用いたところ、起電力が観測されたが、測定された値は、理論的に予測される値から大きく異なった。そこで、水系電解液の代わりに、有機電解液を用いた。さらに、有機電解液が空気と触れないようにするため、測定系全体をアルミラミフィルムで覆った。この実験系において、応力印加時に測定された起電力を、印加した応力の関数としてプロットした結果を図 1 に示す。同図中に、熱力学理論より導いた応力印加時の起電力の理論値を点線で示す。生じた起電力は、 LiCoO_2 薄膜の Li 化学ポテンシャルの変化量に対応する。この図に示したとおり、実験的に観察された応力印加時の Li 化学ポテンシャルの変化量は理論値と近く、応力印加に伴う正極材料の化学ポテンシャル変化を正確かつ定量的に評価できたといえる。

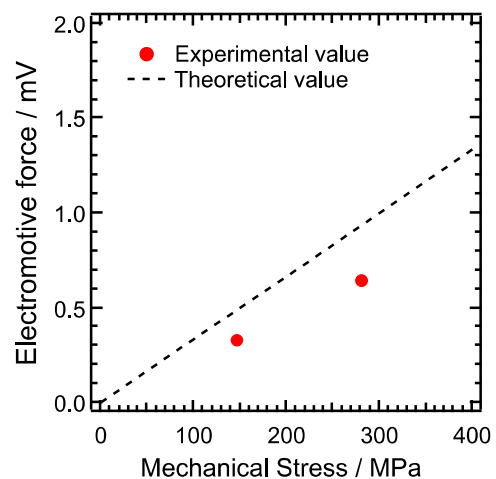


図 1: SiO_2 基板上に成膜した LiCoO_2 薄膜、および有機電解液により構成された電気化学プローブを用いて測定した、応力印加時に発生した起電力(赤点)。点線は熱力学理論より導いた応力印加時の起電力の理論値を示す。

<引用文献> T. Ichitsubo *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 2701-2708. ②K. Funayama *et al.*, *Electrochem.*, 83(10) (2015) 894-897.

5 . 主な発表論文等

〔学会発表〕（計2件）

木村勇太、大出喬也、Mahunnop Fakkao、中村崇司、桑原彰秀、雨澤浩史、Li イオン電池正極材料の機械的特性と Chemo-mechanical coupling 効果、第13回固体イオニクスセミナー、2017年

大出喬也、木村勇太、Mahunnop Fakkao、中村崇司、桑田直明、川田達也、河村純一、雨澤浩史、Li 電池用正極材料における Li 化学ポテンシャルと機械的応力の関係、第18回東北大学多元物質科学研究所研究発表会、2018年