

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05258

研究課題名（和文）超高压下における電気化学測定法の開発と電池電極反応解析への応用

研究課題名（英文）Development of electrochemical measurement method under ultra-high pressure and application to battery reaction analysis

研究代表者

石井 陽祐 (Ishii, Yosuke)

名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：80752914

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：リチウムイオン電池反応におよぼす圧力の影響を明らかにすることを目的として、大気圧～400 MPaの圧力範囲で電気化学測定を行うための実験技術開発を実施した。この装置を用いて、リチウムイオン電池の正極材料として使われるLiMnO₄の充放電実験を行ったところ、100 MPaの静水圧環境下では、大気圧（0.1 MPa）環境下に比べてマンガンイオンの電解液（1 mol/L LiPF₆/EC+DEC）への溶け出しが抑制され、サイクル特性が向上することが明らかになった。圧力印加に伴う電解液の誘電率変化等に起因すると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

圧力は温度とともに熱力学を支配する重要なパラメータであるが、電気化学反応に与える圧力の効果については、現状ではほとんど明らかになっていない。電気化学は蓄電・発電・センサーなど、実用デバイスの開発との結びつきが強い学問であり、特殊環境下における基礎研究があまり注目されてこなかったからである。しかし、近年開発が活発化している全固体電池においては、電池内の電極活物質や固体電解質の粒子間において、数百メガパスカルを超える超高压力が発生している可能性も指摘され始めており、本研究で開発した高圧力下での電気化学測定技術は全固体電池の特性向上に役立てられる可能性がある。

研究成果の概要（英文）：To clarify the effect of pressure on lithium-ion battery reactions, experimental techniques were developed to perform electrochemical measurements in the pressure range of atmospheric pressure to 400 MPa. Using this apparatus, charge-discharge experiments were conducted on LiMnO₄, which is used as a cathode material in lithium-ion batteries. The results showed that under hydrostatic pressure of 100 MPa, the dissolution of manganese ions into the electrolyte (1 mol/L LiPF₆/EC+DEC) was suppressed compared to that under atmospheric pressure (0.1 MPa). The cycle characteristic was found to be improved. This may be attributed to the dielectric constant change of the electrolyte due to pressure application.

研究分野：電気化学

キーワード：高圧力 電気化学 リチウムイオン電池 電解液

1. 研究開始当初の背景

「圧力」は温度とともに熱力学を支配する重要なパラメータであるが、電気化学反応に与える圧力の効果については、現状ではほとんど明らかになっていない。電気化学は蓄電・発電・センサーなど、実用デバイスの開発との結びつきが強い学問であり、特殊環境下における基礎研究があまり注目されてこなかったからである。

しかしながら、近年開発が活発化している全固体電池においては、電池内の電極活物質 - 電極活物質、固体電解質 - 固体電解質、電極活物質 - 固体電解質の粒子間において、数百メガパスカルを超える超高压力が発生している可能性も指摘され始めており、「電池反応におよぼす圧力の影響」を解明する必要性が生じてきた。

高压力下での電気化学がほとんど行われていない理由として、実験技術の難しさも挙げられる。電気化学分野における高压実験の歴史は、1931年にAdamsが行った「NaCl水溶液の高压イオン伝導度測定」までさかのぼる。しかし、Adamsらの研究以降は高压力下での電気化学実験はほとんど行われていない。高压実験は技術的に難しく、再現性のある研究が困難だからである。電池反応を含め、高压力下での電気化学の理解を深めるためには、高压力下での電気化学測定を行うための技術開発が必要である。

2. 研究の目的

上述の研究背景を踏まえ、本研究では電池反応におよぼす圧力の影響の解明を目指した。しかしながら、現時点ではメガパスカル(MPa)を超える超高压力環境で電気化学実験を行うための実験装置は市販されておらず、装置や測定法の開発から検討が必要である。本研究ではそのような技術開発を行うことも目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、「アンビルセルを用いた加圧方法」と「高压流体ポンプを用いた加圧方法」という2種類のアプローチで高压力下での電気化学実験の実現を目指した。

前者はダイヤモンドやサファイアなどの高硬度の結晶材料をアンビルとして上下から試料を挟み込み、上下のアンビル間距離を縮めていくことで試料を加圧するものである(Fig. 1)。この方法では、1000 MPa (1 GPa) を超える圧力を比較的容易に発生させることができ、光学的に透明なアンビルを使用すれば、高压力下の試料をラマン分光法、赤外分光法、紫外可視吸収分光法などで分析することが可能である。また、アンビルとしてX線透過率の高いダイヤモンドを用いたセルを放射光実験施設に持ち込めば、高压力下でのX線吸収分光測定(XAFS)や粉末X線回折測定も可能である。しかしながら、アンビル装置はアンビルの結晶サイズの制約から大型化が難しく、試料スペースのサイズが100~300 μmに制限されてしまうことが問題である。

一方で後者の装置は、Fig. 2(右)に示すようにシリコンオイルやケロシンなどの絶縁性の液体(圧媒体)を充填した耐圧容器を用意し、加圧ポンプを用いてこの容器内に圧媒体を送液していくことで耐圧容器内の圧力を上昇させる。耐圧性の高い容器・ポンプを使用すれば、最大1000 MPa (1GPa) 程度の圧力まで生成することが可能である。本研究では最大400 MPaの圧力を発生可能な装置(Fig. 2(右))を用いて実験を実施した。高压流体ポンプを用いた方法は、アンビルセルに比べて最大生成圧力が低いが、数cmオーダーの大きな試料を使用することが可能であり、測定方法についての自由度が高い利点を有する。本研究では、Fig. 2(左)に示すように、耐圧容器内に可動式のピストン(フリーピストン)を有するインナーセルを設置して実験を行った。加圧ポンプによって耐圧容器に圧媒体送り込まれ、耐圧容器の圧力が上昇すると、フリーピストンが移動してインナーセル内の電解液が加圧される仕組みである。インナーセルには2~3本の電極を取り付けることが可能であり、サイクリックボルタメトリ、定電流充放電、交流インピーダンス測定などの各種電気化学実験が可能である。

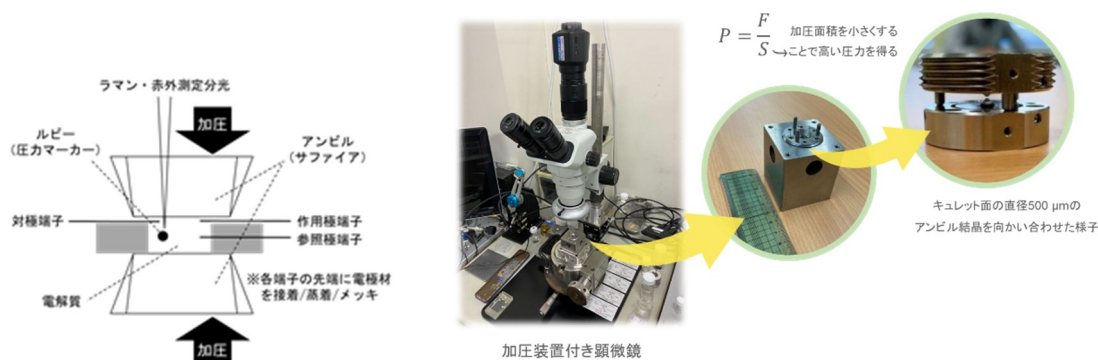


Fig. 1 アンビルセルを用いたアプローチ。(左)構造模式図、(右)実際の装置の写真。

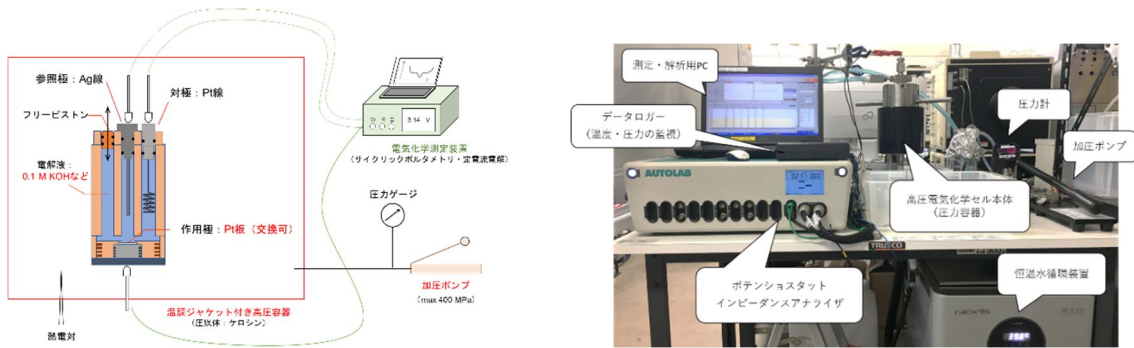


Fig. 2 高圧流体ポンプを用いたアプローチ。(左) 構造模式図、(右) 実際の装置の写真。

4. 研究成果

本研究ではまず、アンビルセルを用いた超高压力電気化学実験の技術開発についての検討を実施した。電気化学実験を実施するには、試料スペース内に最低 2 つの電極（作用電極、対電極）可能であれば 3 つの電極（作用電極、対電極、参照電極）を、距離を置いて設置する必要があるため、アンビル結晶は可能な限り大きなサイズのものを使用したほうが有利である。アンビル材料としては、硬度の点からはダイヤモンドが最も優れているが、粒形の大きなダイヤモンドは調達が困難なため、本研究ではサファイアの人工結晶（結晶全体の直径：3 mm、アンビル面（試料を加圧する部分）の直径：1.2 mm）を用いた実験を行った。

アンビルセルを用いた高圧実験では、Fig. 1 に示すように穴を開けた金属板（ガスケット）内に加圧試料を設置し、これをアンビル結晶で挟み込んで上下から圧縮することで高圧力を発生させる。このガスケットは加圧時に変形・割れが起こりにくい金属材料を用いることが一般的であるが、電気化学実験においては、このガスケットとセル内の電極とを絶縁する必要がある。ダイヤモンドアンビルを用いた電気伝導度測定などの先行研究においては、ガスケットに電極の細線を通すための溝を掘り、ガスケット 電極間に Al_2O_3 などの絶縁体粉末を混合した接着剤を塗布して絶縁することが行われてきた。本研究でも、まずはこの方法によるガスケット内への電極導入を試みたが、このような絶縁方法には絶縁層の厚み制御や塗布の均一化などに対して作業者の熟練が必要であり、再現性のある実験が困難であった。これを踏まえ、本研究では、スパッタリング法を用いて、ガスケット表面に絶縁性の窒化ケイ素膜を物理蒸着する工夫を行った。窒化ケイ素を蒸着したガスケットの表面に更に Al_2O_3 含有接着剤を塗布するという 2 重の絶縁処理を施すことで、絶縁性の再現性向上に成功した。加圧時にガスケットの変形が生じることを考慮し、ガスケットへの窒化ケイ素膜形成は、あらかじめ中心部に試料スペースとなる穴をあけるとともに、予備加圧で少し変形させた金属板を対象に行うことがポイントである。

電線の絶縁に関する課題を克服できたので、試料スペース内に液体電解質を挿入し、加圧実験を試みた。本研究では、リチウムイオン電池に使われる有機系電解液（ LiPF_6 などのリチウム塩をエチレンカーボネートとジエチルカーボネートに溶解させたもの）に加え、 KCl 水溶液や KOH 水溶液などの水系電解液を用いた実験を行ったが、いずれの電解液も 1 GPa 以下の圧力で液体から固体への相転移が起こり、イオン伝導率が、電気化学実験が不可能なほど急落してしまうことが明らかとなった。アンビルセルを用いた加圧では、1 GPa 以下の圧力を精密に制御することが困難であり、本研究が目的とするリチウムイオン電池系の電池実験を実施することはできなかった。

アンビルセルでうまく高圧力下の電池実験が行えなかったため、2 つ目のアプローチである高圧流体ポンプを用いた加圧実験に移行した。流体ポンプを用いた加圧では、最高発生圧力が数百 MPa（本実験で用いた装置では最大 400 MPa）に制限されるものの、5 MPa 程度の細かな刻み幅で圧力制御をすることが可能である。アンビルセルでは一瞬の加圧操作で急激な圧力変化（200 MPa ~ 500 MPa 程度）が起こってしまうために電解液の固体化が発生しやすいことが問題であったが、高圧流体ポンプを用いた加圧では、注意深く操作を行えば 10 MPa/分よりもゆっくりとした速度での昇圧が可能であり、電解液の加圧にも適している。

Fig. 3 は、高圧流体ポンプを用いた実験系で、1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ （リチウムイオン電解液として良く使用されるもの。EC: エチレンカーボネート、DEC: ジエチルカーボネート）の高圧力下電気伝導度測定を実施した結果である。圧力の上昇とともにイオン伝導率が低下してしまうが、少なくとも 100 MPa まではリチウムイオン電池測定に支障のない程度の十分なイオン伝導率を維持できていることがわかる。このような高圧力の電解液中におけるリチウムイオン電池電極反応について理解を深めるため、代表的な正極材料である LiMn_2O_4 の定電流充放電実験を実施した。 LiMn_2O_4 は、電解液へのマンガンイオンの溶解が起こりやすく、特に高温環境での使用が難しいことが課題の正極材料であるが、100 MPa の高圧力環境下ではこのような溶出は抑制され、充放電サイクル時の容量低下が起こりにくくなることが明らかになった（Fig. 4）。電解液の誘電率の圧力変化を測定したところ、100 MPa の電解液の誘電率は大気圧（0.1 MPa）よりも低下していることが明らかとなった。高圧力下では電解液の誘電率が低下することにより、

LiMn₂O₄ 正極からのマンガンイオンの溶出が起こりにくくなったことが、サイクル特性の変化に影響を与えたのだと考えられる。

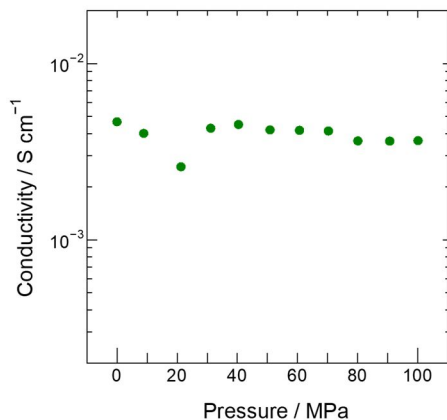


Fig. 3 1 mol/L LiPF₆/EC+DEC (1:1 vol.) のイオン伝導率の圧力変化

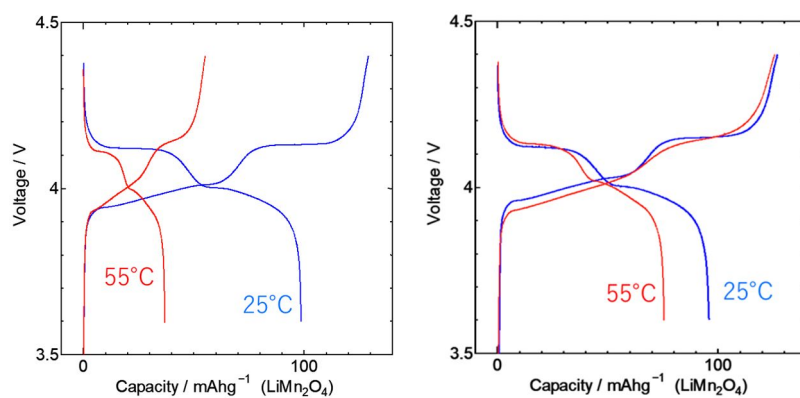


Fig. 4 LiMn₂O₄ を正極、金属リチウムを負極、1 mol/L LiPF₆/EC+DEC (1:1 vol.) を電解液としたリチウムイオン電池の充放電曲線。(左) 大気圧下 (0.1 MPa) (右) 高圧力下 (100 MPa) で測定。各圧力下における 25 と 55 の測定結果を比較した。100 MPa の方が大気圧条件に比べて温度上昇に伴う容量低下が少ないことが確認できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ishii Yosuke, Kondo Shunsuke, Kondo Kohei, Kawasaki Shinji, Kishi Naoki, Hattori Yoshiyuki	4. 巻 127
2. 論文標題 Carrier Doping into Single-Walled Carbon Nanotubes through Encapsulation of Fluorinated Fullerenes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 24274 ~ 24280
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c06501	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akiyama Tatsuya, Ohshima Mei, Yokoya Yuna, Ishii Yosuke, Kawasaki Shinji	4. 巻 127
2. 論文標題 Two-Step Redox Reactions of Iodine Molecules in Single-Walled Carbon Nanotubes for High Capacity and High Energy Batteries	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 23586 ~ 23591
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c05948	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akiyama Tatsuya, Ukai Marina, Ishii Yosuke, Kawasaki Shinji, Hattori Yoshiyuki	4. 巻 26
2. 論文標題 Lithium-ion battery electrode properties of hydrogen boride	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 12738 ~ 12744
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D4CP00450G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 倉知 杏名, 島本 龍馬, 石井 陽祐, 川崎 晋司
2. 発表標題 リチウム金属電析に対する圧力の影響
3. 学会等名 第53回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 横谷 優奈, 石井 陽祐, 川崎 晋司
2. 発表標題 単層カーボンナノチューブの内包特性を利用した高起電力リチウムヨウ素電池
3. 学会等名 第49回炭素材料学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Marina Ukai, Shinya Jindo, Yosuke Ishii, Shinji Kawasaki
2. 発表標題 Battery electrode properties of HB sheets
3. 学会等名 第62回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石井陽祐, 岡村卓実, 川崎晋司
2. 発表標題 水の電気分解反応に与える圧力の影響
3. 学会等名 2021年度日本化学会東海支部先端化学セミナー（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 掛橋 雄太, 石井 陽祐, 川崎 晋司
2. 発表標題 酸化還元電位に及ぼす圧力の影響
3. 学会等名 第52回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高圧力下での水の電気分解反応
2. 発表標題 岡村 卓実, 木村 一希, 石井 陽祐, 川崎 晋司
3. 学会等名 第52回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 島本 龍馬, 石井 陽祐, 亀岡 真祐子, 川崎 晋司
2. 発表標題 LiMn2O4のリチウムイオン電池正極反応に及ぼす圧力の影響
3. 学会等名 第64回高圧討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石井 陽祐, 島本 龍馬, 岡村 卓実, 川崎 晋司
2. 発表標題 電気分解による水素発生反応におよぼす圧力の影響
3. 学会等名 第64回高圧討論会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

名古屋工業大学 川崎・石井研究室ホームページ http://kawasaki.web.nitech.ac.jp/jp/ 名古屋工業大学 川崎・石井研究室ホームページ ~ 「最近の研究から」 Vol. 58 ~ http://kawasaki.web.nitech.ac.jp/jp/topics/topic58.shtml 名古屋工業大学 川崎・石井研究室ホームページ http://kawasaki.web.nitech.ac.jp/jp/

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

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