

補助事業番号 2020M-155

補助事業名 2020年度全固体電池の機械力学現象と電気化学現象の相関解明と高性能化補助事業

補助事業者名 東京工業大学 児玉学

1 研究の概要

既存のリチウムイオン二次電池と比較して高い安全性、蓄電性能が期待される全固体電池の高精度性能予測手法の確立を目的として、実験並びにシミュレーションを実施した。本研究では、既存の電気化学的理論に機械力学的な理論を統合させることで全固体リチウムイオン電池の実用たり得る高精度なイオン輸送理論の構築を行った。理論構築は実験と提案理論を適用したシミュレーションの比較検討により行った。実験ではイオン伝導計測を行い、これを実測値とする。それと、同時にX線CT撮影を行い、シミュレーションに適用する構造データを取得した。CT撮影により得られた3次元データを対象に応力-イオン輸送連成解析を行い、全固体電池内部のイオン輸送を高精度で説明できる理論構築を行った。また、得られた理論を元に全固体電池の高性能化の指針を得ると共に、高性能電池の製作と実証を行った。

2 研究の目的と背景

化石資源の有効利用とCO₂排出量の削減の観点から、石油燃料からの脱却が求められている。特に石油消費で大きな割合を示すガソリン自動車について、電気自動車(EV)への転換は喫緊に実現すべき社会的課題である。既存のEVの航続可能距離はバッテリー容量のから400km程度であり、ガソリン自動車の航続可能距離800kmと比較して十分とはいえない。エネルギー補給についても、ガソリン自動車は10分程度だが、EVでは高速充電の限界から30分～1時間以上要する。つまりEVへの転換にはバッテリー性能の向上が必須である。本事業では、最終的に目指す電気自動車への転換の促進に向け、自動車用大容量・高速充放電可能な全固体リチウムイオン二次電池の高精度性能予測手法の確立を大目的とした。2019年度JKA補助事業より、硬い物質が固体電解質に混合されていると、固体電解質のイオン輸送能力が既存理論より極めて低いことが明らかとなっている。そこで本研究では、機械力学的観点を用いて既存理論を大幅拡張した全固体電池内部のイオン輸送特性理論の構築と当該理論を用いた高性能全固体電池の実現を小目的として設定した。

3 研究内容

(1)イオン輸送抵抗計測とX線CT撮影実験

ナノスケールX線CT構造撮影と、電気化学インピーダンス計測装置による交流インピーダンス計測に両対応したセルを製作し、X線撮影セル内の微小サンプルを対象としたインピーダンス計測とX線CT撮像実験を実施した。機械学習を用いた新しい放射光CT像の画像処理方法を提案した。

(2) 全固体電池電極層内シミュレーション研究

X線CT像を用いたシミュレーションプログラムを構築した。このプログラムを用いて解析を行ったところ、全固体電池を構成する材料の一つである、固体電解質の力学的非線形性が重要であることが明らかとなったことから、非線形有限要素法をプログラムに組み込み、実験結果と比較検討を行った。その結果、非線形有限要素法を利用することで、高精度にシミュレーションできる事が明らかとなった。

(3) 高性能電極に求められる内部構造の提案

実験ならびにシミュレーション結果を踏まえた高性能電池の提案を行った。

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

X線CT撮影について…従来では低S/N比故に部材識別ができず、放射光を用いた40nm分解能CT撮像は全固体電池研究への活用が困難であった。本事業により開発した機械学習による部材識別手法により、低S/N比でも部材識別が可能となり、高解像度CT像を用いた電池微細構造計測と、それを用いた高性能電池の実現が期待される。

応力-イオン輸送連成解析について…本事業より、非線形応力解析と有限体積法による電場解析を連成することで、高精度に全固体電池電極層のイオン輸送特性を解析することが示された。今後の全固体電池に於いて、高性能電池を実現するための内部構造デザイン手法への活用が期待される。

高性能電極に求められる内部構造について…活物質と固体電解質の硬さの組み合わせが重要である事が本研究から示された。今後、各種活物質の開発に於いて、そのヤング率にも注目した研究が行われ、力学構造と親和性の高い、高性能な活物質の開発が期待される。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

これまでエネルギー問題を解決する手段として、次世代大型発電機における超音速流-プラズマ反応-電磁気の連成問題について取り組んできた。今回の研究では対象とするのは電池であり、大きく異なるが、同じくエネルギー問題を解決する手段であり、また内部現象はイオン伝導-構造の連成問題である。全く異なる対象を連成問題という同じ視点で眺めることでエネルギー変換ならびに貯蔵への新しい視点を導入する研究である。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

国内学会(8件)

1. 兒玉学, 大谷和史, 幸琢寛, 蕪木智裕, 平井秀一郎. 機械学習による硫化物系全固体電池X線CT像ならびにFIB-SEM像の3次元部材識別, 電気化学会第88回大会, 1H11, Mar. 2021.
2. 兒玉学, 平井秀一郎. 磁場印加型アルカリ水電解実験, 令和3年電気学会全国大会, Mar. 2021.
3. 高嶋快, 兒玉学, 平井秀一郎. リチウム金属全固体電池絶縁特性とX線CT/窒素吸着構造計測, 電気化学会第88回大会, 1H12, Mar. 2021.
4. 兒玉学. 全固体電池のX線CT3次元構造計測, アドバンスト・バッテリー技術研究会 第188回定例研究会, Feb. 2021.
5. 堀川尚輝, 大橋 諒斉, 兒玉学, 平井秀一郎. 応力-電界練成による全固体電池電極層内イオン伝導の非線形高精度解析, 第61回電池討論会, Nov. 2020.
6. 堀川 尚輝, 大橋 諒斉, 兒玉 学, 平井 秀一郎. 全固体リチウムイオン電池の非線形応力解析によるイオン伝導性解明, 第61回電池討論会, Nov. 2020.
7. 横倉 智也, 兒玉 学, 平井 秀一郎. X線CTによる全固体リチウム硫黄電池の充放電に伴う3次元構造変化計測, 第61回電池討論会, Nov. 2020.
8. 兒玉学, 大橋 諒斉, 平井秀一郎. 高圧In-situ X線CT計測による加圧条件下硫化物系固体電解質の挙動解明, 第61回電池討論会, Nov. 2020.

国際学会(5件)

1. N. Murakami, T. Kiuchi, M. Kodama, S. Hirai. Large-Scale Coupling Numerical Simulation of Two-Phase Flow and Electrochemical Phenomena in Alkaline Water Electrolysis, PRiME 2020, Oct. 2020.
2. M. Kodama, A. Ohashi, N. Horikawa, K. Kawamura, S. Hirai. High Pressure in-Situ X-Ray CT Measurement of Sulfide Solid Electrolyte for All-Solid-State Lithium Ion Battery, PRiME 2020, Oct. 2020.
3. N. Horikawa, A. Ohashi, M. Kodama, S. Hirai. Nonlinear Stress Analysis of Compressed Composite Electrode in Sulfide All-Solid-State Lithium-Ion Battery with X-Ray CT, PRiME 2020, Oct. 2020.
4. M. Kodama, Takehiro Komiyama, S. Hori, K. Suzuki, Ryoji KANNO, Shuichiro

- hirai. X-Ray CT 3D Structure Measurement and Performance Evaluation of All Solid-State Lithium-Ion Battery Anode, 237th ECS Meeting, May 2020.
5. A. Ohashi, M. Kodama, T. Yasuda, S. Hori, K. Suzuki, Ryoji KANNO, S. Hirai. Influence of Stress Distribution on the Ionic Conductivity of a Sulfide All-Solid-State Lithium-Ion Battery, 237th ECS Meeting, May 2020.

査読付論文誌(7件)

1. M. Kodama, N. Horikawa, A. Ohashi, S. Hirai. Coupled nonlinear stress and electric field numerical simulation for all-solid-state lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources Advances*, Vol. 8, 100049, Apr. 2021.
2. M. Kodama, A. Ohashi, H. Adachi, T. Miyuki, A. Takeuchi, M. Yasutake, K. Uesugi, T. Kaburagi, S. Hirai. Three-dimensional structural measurement and material identification of an all-solid-state lithium-ion battery by X-Ray nanotomography and deep learning, *Journal of Power Sources Advances*, Vol. 8, 100048, Apr. 2021.
3. A. Ohashi, M. Kodama, N. Horikawa, S. Hirai. Effect of Young's modulus of active materials on ion transport through solid electrolyte in all-solid-state lithium-ion battery, *Journal of Power Sources*, Vol. 483, Jan. 2021.
4. Akinari Ohashi, Manabu Kodama, Sun Xueying, Satoshi Hori, Kota Suzuki, Ryoji Kanno, Shuichiro Hirai. Stress distribution in the composite electrodes of sulfide all-solid-state lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, Vol. 470, Sept. 2020.
5. M. Kodama, Akinari Ohashi, S. Hirai. In situ X-ray computational tomography measurement of single particle behavior of sulfide solid electrolyte under high-pressure compression, *Journal of Power Sources Advances*, Vol. 4, p. 100019, July 2020.
6. Manabu Kodama, Shohei Komiyama, Satoshi Hori, Kota Suzuki, Ryoji Kanno, Shuichiro Hirai. X-Ray CT 3D Structure Measurement and Performance Evaluation of All Solid-State Lithium-Ion Battery Anode, *ECS Transactions*, Vol. 97, No. 7, pp. 127, July 2020.
7. Manabu Kodama, Takehiro Komiyama, Akinari Ohashi, Naoki Horikawa,

Katsuyuki KAWAMURA, Shuichiro hirai. High-pressure in situ X-ray computed tomography and numerical simulation of sulfide solid electrolyte, Journal of Power Sources, Vol. 462, 228160, June 2020.

7 補助事業に係る成果物

なし(上記論文発表)

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 東京工業大学工学院(トウキョウコウギョウダイガク コウガクイン)

住 所: 〒152-8550

東京都目黒区大岡山2-12-1東京工業大学NE-8

担 当 者: 助教 兒玉学(コダマ マナブ)

担 当 部 署: 平井笹部研究室(ヒライササベケンキュウシツ)

E - m a i l: tanaka.m.ay@m.titech.ac.jp

U R L: <http://www.tanso.mech.e.titech.ac.jp/H&T/index.html>