

# 研 究 報 告 書

## 「カーボン導電剤とバインダーの構造制御による電子物質輸送界面の高効率化」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成25年10月～平成29年3月

研 究 者: 井上 元

### 1. 研究のねらい

リチウムイオンバッテリー(LiB)などの二次電池、固体高分子形燃料電池(PEFC)などの燃料電池、空気電池や全固体電池などの各種電池技術は、省エネルギー技術・高効率エネルギー貯蔵技術・負荷平準化技術として非常に有用であり、より一層の低コスト化、高出力密度化、高エネルギー容量化が望まれている。特に昨今の外国諸国の電池開発技術の躍進もあり、更なる産業競争力の強化が必要不可欠となっている。一方、乗用車や航空機などの可搬型電源や住宅用蓄電設備などの用途拡大に伴い電池技術の信頼性・安全性の向上がより一層求められている。なお現在の国内の消費エネルギーのうち運輸部門は 23%を占め、現状の各種自動車のエネルギー効率(Well to Wheel 効率)から計算される値として、電気自動車の代替により 5～7%の削減効果が期待でき、「科学技術イノベーション総合戦略 2015」においても新車販売台数に占める次世代自動車の割合を 2～5 割、国内企業の先端蓄電池市場獲得規模を年間 5000 億円(シェア5割)とすることが目標とされている。

二次電池や燃料電池は多孔質電極を有し、反応点となる電極触媒や活物質、カーボンブラック等の導電性材料、イオン輸送経路となる電解液や固体電解質などで構成され、その数 nm ～数  $\mu\text{m}$  の複雑な構造の中を、反応種、電子、イオンが移動し、すなわち多相多成分の反応輸送現象が内部で生じている。これら各種電池および電気化学システムの高出力密度化、低コスト化、長寿命化を図るためには、反応界面に反応種を如何に円滑に、迅速に、広範囲に供給するかが重要であり、そしてそれを考慮した電極構造の設計および製造が課題となっている。しかしながら現状は製造プロセスの経験的な試行錯誤に依っており、電極構造と電池性能の相関および理想構造の設計指針に関して未だ明らかにされていない。

そこで本研究では実際の複雑構造を考慮した数値シミュレーションと実測評価との比較検証、理論モデルの構築と可視化試験による妥当性の検証を行い、さらに逆問題解析により高エネルギー密度・高出力密度を実現する電極構造設計に関わる技術確立をめざした。

## 2. 研究成果

### (1) 概要

分散型エネルギーシステム、住宅・自動車用蓄電デバイスの導入促進に寄与するリチウムイオン二次電池の性能向上を、エネルギー高効率利用として目指す解決課題とした。そして本さがけ研究として物質・電子輸送相界面の最適構造化、高機能相界面の創成、不可逆損失低減に寄与する、新たな最適設計指針の獲得を目標とした。本研究により現状部材の理論限界性能の極限に迫る電子物質輸送の最適環境と均一反応場を形成し、成り行き任せ、試行錯誤の構造作製の現状を打破し多孔質電極構造を”設計”する学理創出を目指した。

本研究では以下3つの研究項目を設定した。

#### 研究項目A 電極反応・物質輸送に及ぼす空隙構造の影響評価と高効率化

##### A-1 実多孔質電極の反応輸送解析技術の構築

- ・多孔質構造と伝導度の相関、物理限界の提示
- ・導電助剤とバルク伝導性相関把握
- ・実用電極による検証
- ・セパレータ構造の特性評価
- ・In-situ 測定との比較検証
- ・体積膨張収縮の影響
- ・劣化解析評価

##### A-2 計算による構造設計支援技術の構築

- ・計算スクリーニングによる検討
- ・構造設計のための理論構築
- ・最適構造設計支援技術とその活用による実電池評価

#### 研究項目B 他電池への応用、全固体電池の電極層の構造評価と高効率化

#### 研究項目C 電極作製プロセスによる構造形成の理論評価と直接計測

なお当初提案項目の優先事項の見直しにより研究項目B、Cは第2年次で中断し、研究項目Aを進めることとした。このうち「体積膨張収縮の影響」と「劣化解析評価」「最適構造設計支援技術とその活用による実電池評価」に関しては未完了であり、その他は完了している。体積変化や劣化といった経時変化を考慮した構造設計の理論構築は未だ不十分であるが、初期特性としての構造設計は数値計算、実測、理論を連成させ、概ね技術確立できたと言える。なお、実際の多孔質電極構造の再構築とその特性評価や、モデル構造による検証に関する本技術は他電池にも応用可能であり、燃料電池や全固体電池にも適用し、多孔質構造として有効伝導度や有効拡散係数の低下要因を明らかにし、理論限界との差異を示すことができた。次に各研究項目の詳細を示す。

## (2) 詳細

研究テーマA「リチウムイオン二次電池の物質輸送と界面反応に及ぼす空隙構造の影響評価と高効率化」

集束イオンビーム走査型電子顕微鏡(FIB-SEM)によりコバルト酸リチウム正極層、黒鉛負極層の立体再構築を行い、その多孔構造を基にしたランダムウォーク計算により有効イオン伝導度を求め、またインピーダンス計測によりその妥当性を確認した。さらにモデル構造や理論値との差異を示し、活物質粒子の幾何形状やバインダーのモルフォロジーを考慮し、空隙率やバインダー量を変数とした有効イオン伝導度の相関式を得た。本研究で対象とした電極層の有効イオン伝導度は物理限界と比較して3倍程度向上の余地があることが分かり、バインダーの偏析改善により向上できることがわかった。(図1)

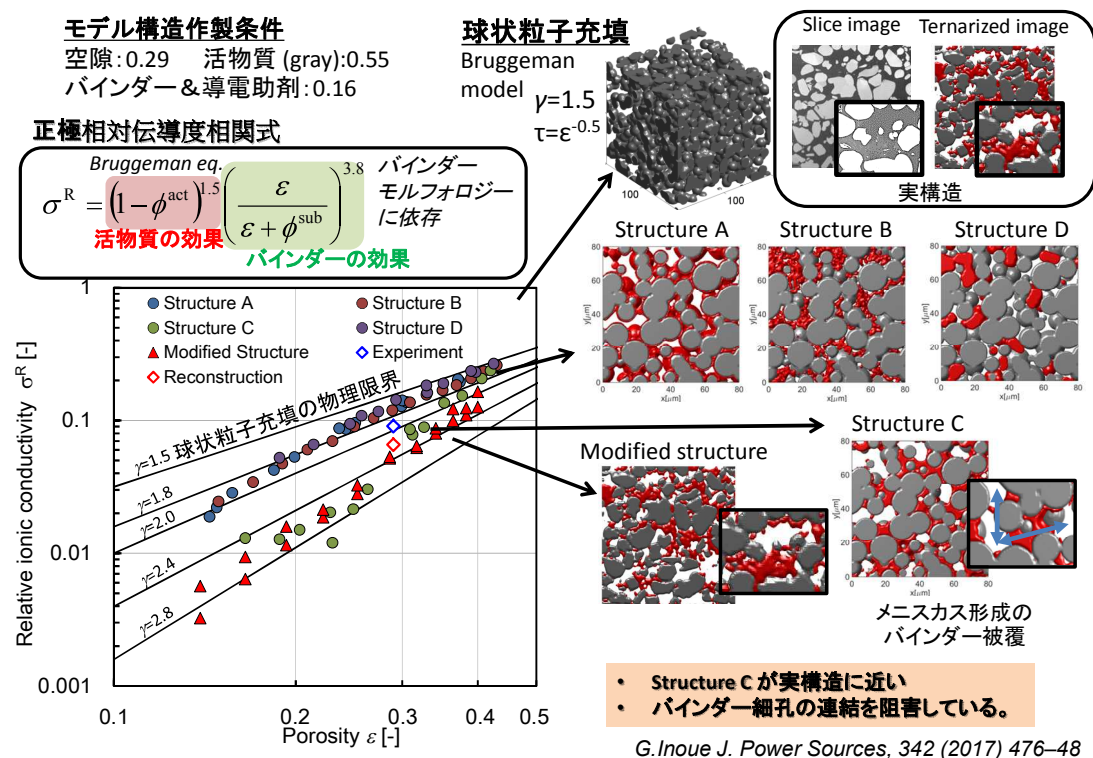


図1 実電極構造、理論モデル、モデル構造の比較による正極相対伝導度相関式の導出

次にこれら電極構造を基に三次元反応輸送解析モデルを開発し、実構造内のリチウムイオン濃度や固液界面反応分布を得ることが可能となった。本計算は材料固有の特性(反応速度定数、拡散係数等)と実構造に起因する有効反応界面積や有効イオン伝導度の効果を反映させることができ、かつ実験への合わせこみのパラメータを一切用いないものである。同条件の放電レート特性と比較して大凡一致し、本計算の妥当性を確認した(図2)。そして活物質粒子形状、粒径分布、体積割合、バインダー付着形状、偏析などを考慮した種々のモデル構造を対象に解析を行い、計算による構造スクリーニング技術を確立した。活物質情報から多孔電極の特性予測が可能となり、構造設計支援技術になると考える(図3)。

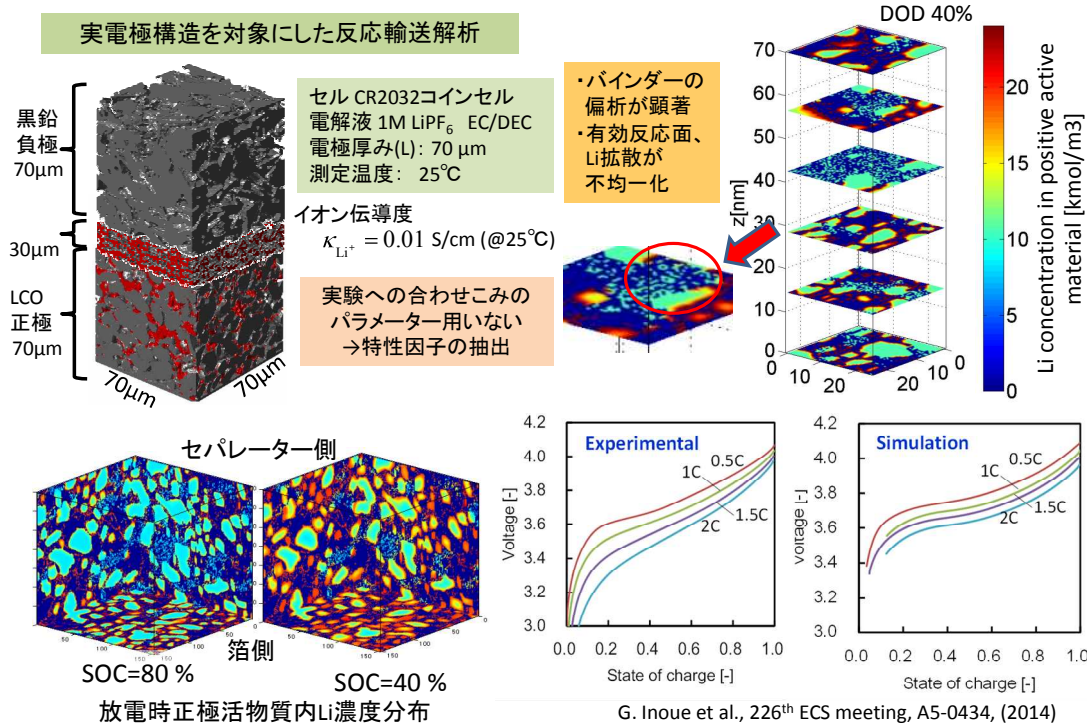


図2 LiB 実電極構造内の反応物質輸送シミュレーション

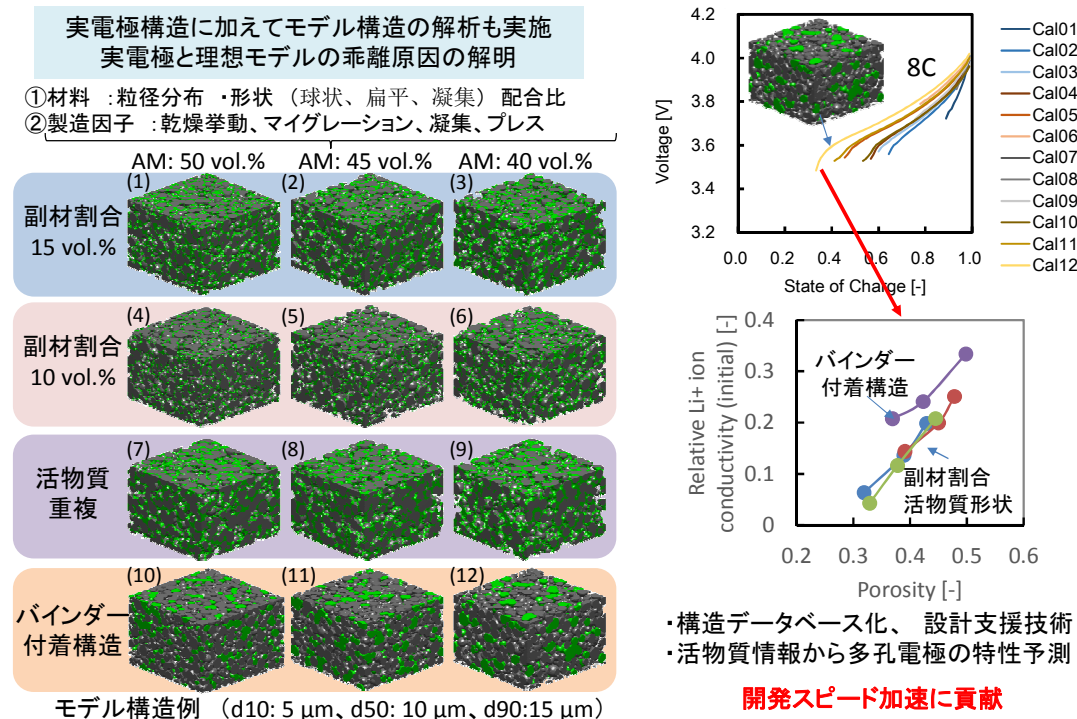


図3 スクリーニング計算による最適電極構造の探索



さらに、いくつかの近似を与えて電極層内の反応輸送現象の理論モデルを導出し、有効イオン伝導度と反応速度と電極厚さを関数とした設計パラメータをと放電深度の相関式を得た(図4)。数値計算と実測の両データを再現できており、本取組により実電極層において抵抗要因が反応律速と物質輸送律速のどちらに由来するものかを推定することが可能となった。そして本理論モデルの妥当性を検証するために、充放電時の黒鉛インターカレーションに伴う色相変化をコンフォーカル共焦点顕微鏡によりその場観察し、厚さ方向の反応速度分布と理論モデルが良好に一致することを確認した(図5)。

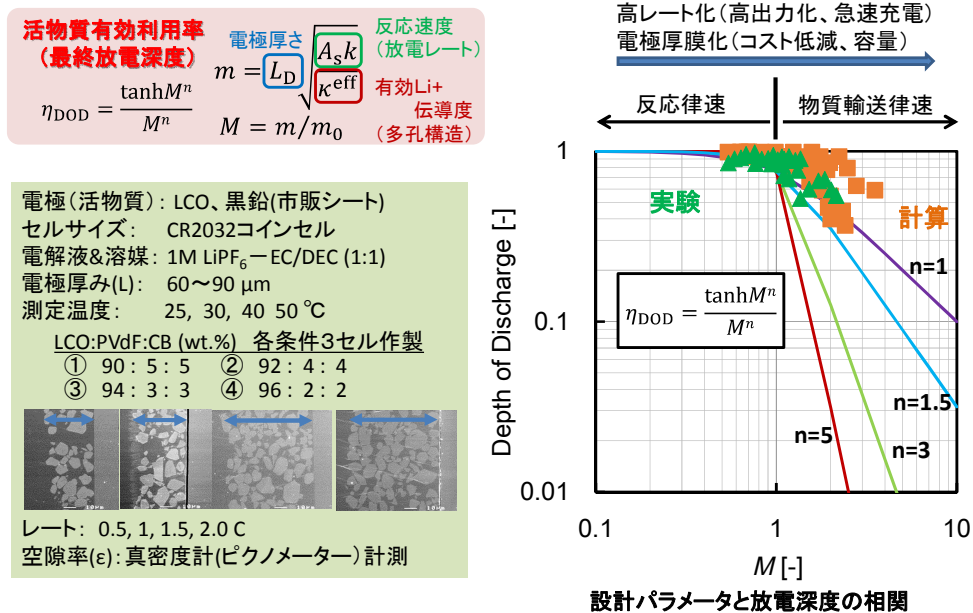


図4 設計パラメータと放電深度の相関

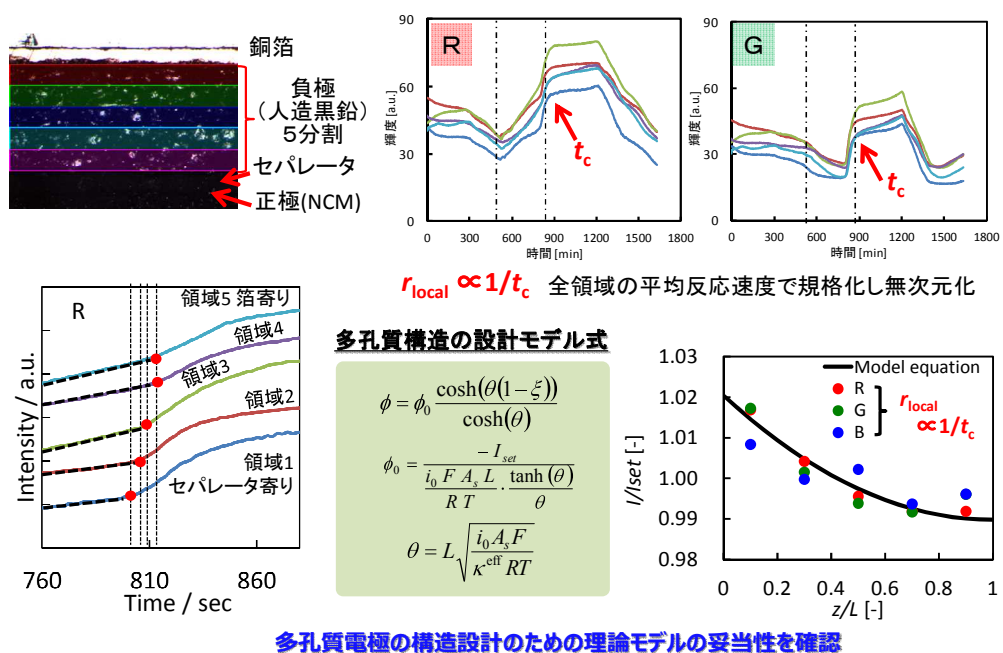
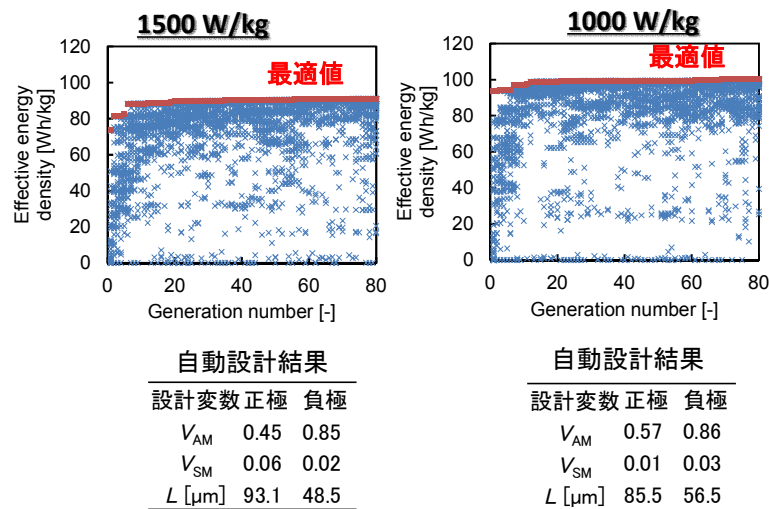


図5 可視化観察結果からの反応分布推算と理論モデルとの比較

またモデル構造を対象にしたスクリーニング計算ではなく、遺伝的アルゴリズムと並列計算を導入し、任意の重量出力密度のもと実効エネルギー密度が最大になる構造を自動探索する解析手法を開発した。なお計算量の都合、擬一次元モデル（多孔質電極理論）として行った（図6）。設計変数として活物質や導電助剤の体積割合と電極層合厚さを与え、これにより電極材料の特性を最大限発揮できる構造の設計が可能となった。さらにラゴンプロット上に多孔質電極層としての限界線を示すことができ、各種電池の開発指針の検討にも応用可能となった。



電極材料の特性を最大限発揮する構造の自動設計

図6 最適構造設計支援技術（遺伝的アルゴリズム）

一方で、今後利用が想定される高膨張率の活物質材料も対象とした計算モデルの開発に取り組んだ。膨張に伴う表面積変化、厚さ変化、空隙変化をモデルとして組み込み、これに伴う反応界面積、物質輸送距離、有効伝導度の動的変化、さらに空隙減少に伴う対流効果が充放電特性に及ぼす影響を明らかにした。これにより実効エネルギー密度向上のために許容される膨張率を定量的に把握することができ、膨張率に合わせた構造設計が可能となった。

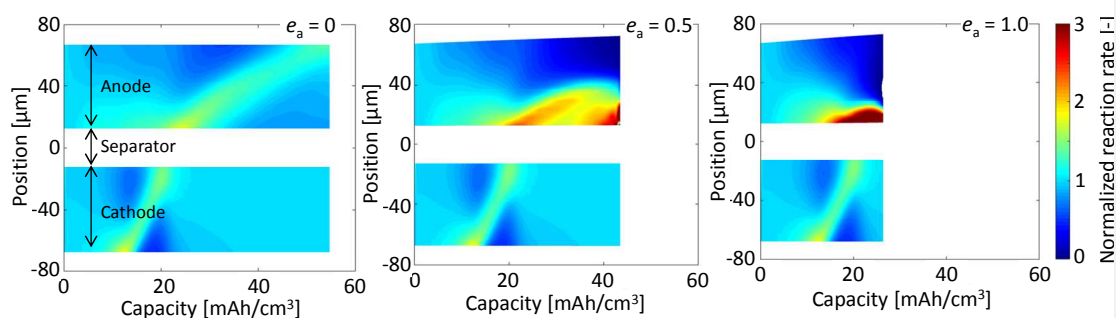


図7 活物質体積変化を考慮した充電解析結果  
（各膨張率、各充電容量における反応分布）

研究テーマB「他電池への応用、全固体電池の輸送反応場に及ぼす電極層の影響評価と高効率化」

研究テーマAの取り組みを、他の電池にも応用しその適用可能性を検証した。燃料電池触媒層を対象に電解質ポリマーや凝集形状を考慮したモデル構造を計算機上に再現し、その構造と有効拡散係数の相関を明らかにした。また粒界抵抗を含む無機固体電解質の伝導度を実測により取得し、これを用いて全固体電池も対象に構造と電池性能の相関評価を行った。なお優先事項の見直しにより本研究項目は第2年次で中断した。

研究テーマ C「塗布乾燥プロセスによる電極層内の偏在化の理論評価と直接測定」

電極構造の形成に繋がる塗布乾燥プロセスを対象に、乾燥過程のその場観察により電池性能に強く影響する粒子やバインダーの偏析の要因の解明に取り組んだ。全焦点顕微鏡を用いて乾燥期間毎の凝集形状の形成過程の観察に成功した。なお優先事項の見直しにより本研究項目は第2年次で中断した。

### 3. 今後の展開

本研究により確立した計算技術は、各種電極材料を電極構造化する際の橋渡し技術であるが、社会実装までには、耐久性やサイクル特性などより経時的な特性を反映させた計算が必要である。これらを踏まえ電池特性評価技術として有用なものになるよう研究を引き続き進める予定である。また従来の電池シミュレーションと異なり、本計算技術は実材料の特性や構造を反映させたものであり、単純なシステム特性予測のみならず材料開発の支援技術としても活用できると考える。そこでより多くの材料を対象にその有用性を検証する必要がある。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

(研究者)

##### ・研究目的の達成状況

従来想定されてきた単純な均質構造電極の有効イオン伝導度よりも、実電極内では複雑構造、特にバインダーのモルフォロジーに依存して、その値が約1桁低いことを、実電極構造観察・電気化学手法を用いた実計測・複雑多孔体内数値解析の融合により明らかにした。またその影響を考慮した新規相対伝導度式を取得し、さらに実構造を考慮した三次元充放電シミュレーションのモデルを完成させ、過電圧の主要因を特定することが可能となった。本技術を実電池にも応用し、実測のフィッティングパラメータは用いずに、実材料の物性や構造を反映させて電池特性を良好に再現することができた。そして本手法を活用し、遺伝的アルゴリズムによる自動構造設計や、反応律速と物質輸送律速の評価パラメータの理論導出を行い、高出力高エネルギー密度化に繋がる電極構造の最適設計手法を確立した。加えて、本シミュレーションは単純なシステム特性予測のみならず、材料開発の支援技術としても活用でき、電池特性向上のための材料の必要特性を定量的に提示することも可能である。以上より、

構造変形や副反応を伴わない条件においては、当初の研究目標はおおむね達成できたと言える。

しかし今後の新規材料や新規電池システムへの適用を踏まえると、耐久性(デンドライト形成)やサイクル特性(膨張収縮による経時的な構造変形)など新たな影響を踏まえた解析技術の構築が必要である。デンドライト形成に関しては、電位分布と連成させた固体析出モデルを一部進め、また一般的にデンドライト生成の主要因とされるセパレータ内のイオン流束分布についても、クライオ FIB-SEM により、各種セパレータ構造を対象にした解析技術を構築した。今後は活物質界面での反応素過程を考慮した析出計算を進める必要がある。一方サイクル特性に関して、電極層をマクロに扱った場合にその厚さ変化、体積変化、表面積、電解液の対流効果を考慮した解析モデルは完成し、充放電時のその場断面計測より、厚さ変化や反応分布の妥当性も確認している。今後不可逆的な構造変形を考慮するために、活物質粒子間の応力分布の解析を進める必要がある。以上より、耐久性やサイクル特性に関しては、現時点で達成度は 50%程度であると認識している。今後引き続きその解析技術の向上に取り組んでいく予定である。

・研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)

本研究により、従来成り行き任せの多孔質電極構造を理論的に設計し、膨大なスクリーニングにより行われている電極作製を短縮できると考えている。また従来の電池シミュレーションと異なり、本計算技術は実材料の特性や構造を反映させたものであり、単純なシステム特性予測のみならず材料開発の支援技術としても活用できると考える。特に民間企業との共同研究や情報交換を多く実施し、新規材料開発と電池性能の橋渡し技術として、本解析技術を本分野の多数の研究者が注目して下さり、本技術の可能性を認識している。近年盛んに研究が進められているマテリアルインフォマティクスの研究とも連動し、探索計算によって候補として挙げられる各種材料を電池に組んだ場合に、その電池特性予測と律速要因を明らかにすることにも応用でき、また実電池作製においても、予め計算により求まる理論限界値を示すことも可能と考える。これらは研究開発と電池製作のコストダウンやスピードアップにもつながるものであり、近隣諸国との競争が激しい電池業界において我が国のシェア拡大にも貢献できると考える。さらにこの研究コンセプトは電池のみならず他の多孔質構造を有するシステムにも応用できると考えている。

・その他領域独自の評価項目に基づいて、研究者自身の評価を簡潔にまとめてください。

領域内で積極的に意見を述べ、領域全体の活性化に貢献できたと考える。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究は、リチウムイオン二次電池に関し、電極反応・物質輸送に及ぼす空隙構造の影



響を理論計算、及び実験の両面から評価し、その高効率に繋がる電極構造の最適設計手法を確立し、さらに、他の電池や全固体電池への展開、および電極作製プロセスへの展開を意図したものである。これらのうち、さがけ研究期間においては、電極構造の最適設計手法に向けて、空隙構造の影響を理論計算中心に進め、その結果を実験と合わせることで、個別の現象の解明を進め、基礎的な最適構造への指針を示せたことを評価する。併せて、固体電池や電極作製プロセスへの展開に関しても、研究の進展が認められる。

今後は、活物質の体積膨張収縮の影響や劣化解析等を含めた総合的な特性評価により、実用電池に向けての設計指針の提示し、また更なるサイエンスの深化を進めることで、エネルギーの高効率利用に具体的に寄与することを期待する。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. G. Inoue and M. Kawase, "Numerical and Experimental Evaluation of Relationship between Porous Electrode Structure and Effective Conductivity of Ion and Electron in Lithium-ion Battery", *Journal of Power Sources*, 342 (2017) 476-488
2. K. Ikeshita, G. Inoue, and M. Kawase, "Electrode Designs of Lithium Ion Batteries Utilizing the Simulation of Porous Structures", ECS Transaction, "PRiME 2016/230th ECS Meeting (October 2-7, 2016)" 75 (20), (2017) 165-172

### (2) 特許出願

研究期間累積件数: 1 件

### (3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

#### 学会発表(一般):

- G. Inoue, S. Yatabe, and M. Kawase, "Simulation of Lithium-Ion Conduction and Deposition with Heterogeneous Porous Structure of Electrode Layers and Separators", PRiME 2016, (2016) A03-365
- G. Inoue "Evaluation of Relationship between Dynamic Structural Deformation and Output Performance in Lithium-Ion Battery By Numerical Simulation", 228<sup>th</sup> ECS meeting (2015), A02-164
- G. Inoue, J. Ikishima, S. Baba, H. Ohtsu, M. Kawase, "Evaluation of Structural Properties of Porous Electrode in Fuel Cell and Secondary Battery by Collaboration between Simulation and Observation", 6th International Conference on Porous Media (InterPore), その他: 20 件、うち国際シンポ招待講演: 2 件、国内招待講演: 10 件

#### 受賞:

電気化学会 電池技術委員会賞 (2016 年 11 月 30 日、内定)



著作物:

Gen Inoue, Energy Technology Roadmaps of Japan -Future Energy Systems Based on Feasible Technologies Beyond 2030- “Secondary Batteries and Fuel Cell Systems for Next-Generation Vehicles”, Springer, pp.537-547, 2016

## 6. その他関連の情報

(1)新たに構築した研究ネットワーク:

相手先分類	相手先名称	形態	概要
さががけ	同志社大学 竹中 栄 先生	共同研究	シリカ被覆 Pt 触媒を用いた PEFC 触媒層構造作成に関して NEDO 受託研究の基、共同研究を実施(非公開)
CREST	東京大学 鹿園 直毅 先生	共同研究	非公開
さががけ	九州大学 伊藤 衡平 先生	情報交換	二相流計算手法の一つであるポアネットワークモデルに関して、計算手法とその課題の情報を提供
さががけ	同志社大学 平山 朋子 先生	機器融通	多孔質電極構造の立体構築を目的として、平山先生が所有する。X線CT装置を利用させていただいた。
さががけ	名古屋大学 長野 方星 先生	情報交換	二相流計算手法の一つであるポアネットワークモデルに関して、計算手法とその課題の情報を提供
さががけ	岡山大学 狩野 旬 先生	情報交換	排ガス浄化触媒の反応速度解析に関して、情報交換を行った。
企業	A社	情報交換	非公開
企業	B社	共同研究	非公開
企業	C社	共同研究	非公開
企業	D社	共同研究	非公開
企業	E社	情報交換	非公開
企業	F社	情報交換	非公開
企業	G社	情報交換	非公開

(2)研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について

科学、工学、物理、化学、理論、実測、解析など幅広い分野から、貴重なご意見ご助言をいただく機会を得たことに大変感謝している。その中で特にニーズや量的貢献といった出口戦略と、

学理創出といった基礎科学の両立を意識した課題設定の重要性を理解することができた。研究の方向修正に関して、当初の設定課題からの多少の修正はあったものの、研究会・領域会議でのご意見のみならず、関連企業や研究者との接点形成のアドバイスをいただき、常に本分野の動向やニーズに則した研究を遂行することができた。

### (3) さきがけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取組み方で学んだこと

二次電池研究は自身にとって新規分野であったため、とにかく積極的に関連研究者や企業の方と情報交換するように心がけ、常にニーズに則した研究を進めることができたと考えている。また本研究は電極材料と電池デバイスを繋ぐ橋渡し研究であるため、材料研究者やデバイス設計や制御の企業とも相互に情報交換を行い、幅広い視点での課題を知ることができた。さらに本研究は数値計算技術を軸としているが、常に実材料計測と可視化計測も並行して進めるように心がけ、また計算も新たな手法を積極的に導入していくようにし、自身の専門領域の枠を限定せずにチャレンジすることができた。なお自身の専門分野が化学工学であり、化学工学関連の研究者が領域内に少ないこともあり、研究会や領域会議を通じて意識してその専門知識や考えを述べるように努めた。そこから他研究者と技術交流まで発展できたので、本領域のように多くの分野を含む研究コミュニティの形成とその中でのマッチングに関して、非常に貴重な経験ができたと考えている。